

INSTITUTO DE QUÍMICA

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO POR FASE ÚNICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE Y, La, Pr,
Eu e Gd NO SISTEMA ÁGUA-ETANOL-METILISO-
BUTILCETONA COM TENOILTRIFLUOROACETONA.

EFRAIM LÁZARO REIS - TESE DE MESTRADO

ORIENTADOR: Prof. Dr. Walter Martins

"Opera-se, sob o nosso olhar, uma revolução, e há de novo um casamento inesperado da razão, no auge das suas conquistas, com a intuição espiritual."

Do prefácio da obra : "O
Despertar dos mágicos."
Louis Pauwels e Jacques
Bergier.

A meus pais e sogros,
pelas lições de amor
e perseverança.

A minha esposa, Lúcia
e meus filhos Clausius
e Marcela, como uma prova
de dedicação e carinho.

A meus irmãos,
pela amizade.

AGRADEÇO

Ao Departamento de Química da Universidade Federal de Viçosa e à própria Universidade por proporcionarem minha manutenção durante a realização deste trabalho.

A Universidade Estadual de Campinas, em especial à Diretoria do Instituto de Química, pelas facilidades concedidas para a realização deste trabalho.

Ao Centro de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida para a realização deste curso.

A Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP) pelo apoio concedido através do Instituto de Química (UNICAMP).

Aos professores, funcionários e colegas do Instituto de Química da UNICAMP que, direta ou indiretamente colaboraram no decorrer deste trabalho, em especial aos amigos Paulo, Aparecido, Iraídes e Fontana.

Aos meus amigos de trabalho agradeço de uma maneira muito especial pela amizade e participação durante todo esse período: Eliana, Chagas, Rosa, Benjamim, Júlio, Solange, Ernesto, Ângelo e Lúcia.

Em especial, à Efigênia e Sebastião, pelo apoio, incentivo e principalmente amizade durante a realização deste trabalho.

A todos os meus amigos do Distrito de Barão Geraldo.

A todas pessoas que não são citadas nominalmente, mas que me incentivaram no decorrer deste curso.

Ao Prof. Dr. Walter Martins, agradeço de maneira muito especial pela orientação e amizade durante a realização deste trabalho.

INDICE

	Página
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS	xvi
CAPÍTULO I.....	1
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
CAPÍTULO II.....	4
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	4
II.1 - Extração líquido-líquido convencional	4
II.2 - Extração por separação de fases	9
II.2.1 - Extração homogênea	9
II.2.2 - Extração FU	10
II.2.2.1 - Extração FU preparati- va	10
II.2.2.2 - Extração FU analítica.	11
II.3 - Tenoiltrifluoroacetona	23
II.4 - Extrações de Y, La, Pr, Eu e Gd	26
II.4.1 - Extrações com complexantes diver sos	26
II.4.2 - Extrações com TTA	28
CAPÍTULO III.....	35
PARTE EXPERIMENTAL	35
III.1 - Material utilizado	35

	Página
III.1.1 - Instrumentação	35
III.1.1.1 - Medidas expectrofotométricas..	35
III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU	35
III.1.1.3 - Medidas de volume	35
III.1.2 - Material de vidro	36
III.1.3 - Reagentes	36
III.1.4 - Soluções	37
III.2 - Metodologia	38
III.2.1 - Medida de pHFU	38
III.2.2 - Curvas de complexação	39
III.2.3 - Extração FU	39
III.2.4 - Método analítico padrão	43
III.2.5 - Método de tratamento das fases	44
III.2.6 - Métodos de determinação.....	45
CAPÍTULO IV	46
RESULTADOS E DISCUSSÃO	46
IV.1 - Estudo da complexação e extração de Y, La, Pr, Eu e Gd com TTA em fase única....	46
IV.1.1 - Extração de Y, La, Pr, Eu e Gd com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	46
IV.1.2 - Extração de Y, La, Pr, Eu e Gd com TTA $3,44 \times 10^{-3}$ M em FU	54
IV.1.3 - Efeito da relação molar TTA/La. Extração de La com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	60

IV.1.4 - Efeito de NaNO_3 na água de separação Extração de La com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	62
IV.1.5 - A complexação de Eu com TTA	65
IV.1.5.1. Fluorescência do quelato Eu - TTA	65
IV.1.5.2. Curva de complexação de Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	67
IV.1.6 - Efeito do tempo de repouso após o a- certo do pHFU Extração de Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	70
IV.1.7 - Efeito do emprego de TEA no acerto do pHFU, Extração de La, Pr e Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	72
IV.1.8 - Enriquecimento de terras raras pela extração FU	77
IV.1.8.1. Extração dos pares de íons Eu - La e Eu - Pr com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M	78
CAPÍTULO V	87
CONCLUSÕES	87
CAPÍTULO VI	88
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	88

FIGURAS

	Página
I.1 - Diagrama de blocos: Extração convencional e Extração FU	2
II.1 - Diagrama de blocos: Extrações FU sucessivas na fase orgânica	12
II.2 - Diagrama de fases para o sistema: água-etanol-MIC (I)	19
II.3 - Diagrama de fases para o sistema: água-etanol-MIC (II)	20
II.4 - Formas enol, ceto e cetohidrato de TTA.	24
II.5 - Ionização do TTA e quelação do íon metálico M^{n+}	25
II.6 - Curvas de distribuição para Pr, Eu e Yb depois de 23 estágios de extração em contra-corrente	27
II.7 - Efeito da concentração do íon acetato na extração de Lantânio por uma solução 0,1 M de TTA em MIC	29
II.8 - Espectros de absorção de Pr na forma de cloreto em solução aquosa e na forma de quelato com TTA em benzeno	30
II.9 - o-dihidroxicromenóis	32
II.10 - Absorbância do extrato benzênico dos complexos de terras raras depois da lavagem com ácido nitrilotriacético (NTA)..	33
II.11 - Efeito do pH na extração de Np (IV),	

	Página
Sc (III), Y (III), La (III), Eu (III), Pr (III) e In (III), por TTA 0,05 M em benzeno	34
III.1 - Fluxograma do método analítico padrão.	43
III.2 - Funil de extração ou funil extrator...	40
III.3 - Funil de filtração com haste longa es- treitada	40
III.4 - Extração FU: esquema de uma separação de fases	41
IV.1 - Curva de extração FU para Y com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	48
IV.2 - Curva de extração FU para La com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	49
IV.3 - Curva de extração FU para Pr com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	50
IV.4 - Curva de extração FU para Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	51
IV.5 - Curva de extração FU para Gd com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU	52
IV.6 - Expectro de fluorescência do quelato Eu-TTA em FU	66
IV.7 - Curva de complexação de Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU.....	68
IV.8 - Curva de extração FU para Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU. Efeito da TEA no acerto do pHFU	74

IV.9 -	Curva de extração FU para Pr com TTA 1,72 x 10 ⁻² M em FU. Efeito da TEA no acerto do pHFU	75
IV.10 -	Curva de extração FU para La com TTA 1,72 x 10 ⁻² M em FU. Efeito da TEA no acerto do pHFU	76
IV.11 -	Curvas de extração FU de Eu, La e Pr, com TTA 1,72 x 10 ⁻² M em FU	79

TABELAS

	Página
II.1 - Distribuição de Pr, Y e La entre uma solução aquosa de cloreto e TTA 0,1 M em MIC	31
IV.1 - Extração FU de Y. Efeito da concentração do quelante TTA	55
IV.2 - Extração FU de La. Efeito da concentração do quelante TTA	56
IV.3 - Extração FU de Pr. Efeito da concentração do quelante TTA	57
IV.4 - Extração FU de Eu. Efeito da concentração do quelante TTA	58
IV.5 - Extração FU de Gd. Efeito da concentração do quelante TTA	59
IV.6 - Extração FU de La com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU. Efeito da relação molar TTA/La	61
IV.7 - Extração FU de La com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU. Efeito de NaNO_3 $1,0 \times 10^{-3}$ M na água de separação	64
IV.8 - Extração FU de Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU. Efeito do tempo de repouso após o acerto do pHFU	71
IV.9 - Extração FU sucessiva na fase orgânica do par Eu - La, utilizando-se TEA como base de acerto do pHFU	81

IV.10 -	Extração FU sucessiva na fase orgânica do par Eu - Pr, utilizando-se TEA como base de acerto do p ^H FU	82
IV.11 -	Extração líquido-líquido: Comparação <u>en</u> tre variáveis da técnica convencional e técnica de FU	84

RESUMO

Estuda-se no presente trabalho o comportamento do sistema água/etanol/metilsobutilcetona (2 : 7,5 : 5 v/v) com respeito a extração FU de Y(III), La (III), Pr (III), Gd (III) e Eu (III) em meio nítrico com o quelante tenoiltrifluoroacetona (TTA), recorrendo-se ao fenômeno da separação de fases pela adição da FU à um excesso de água.

Todos os íons apresentam percentuais de extração superiores a 99% quando se utiliza tenoiltrifluoroacetona $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU.

Reduzindo-se a concentração de tenoiltrifluoroacetona, para $3,44 \times 10^{-3}$ M em FU a porcentagem de extração diminui, obtendo-se em média uma extração da ordem de 60%, no pHFU de máxima extração.

As curvas de extração situam-se quase todas numa mesma região de pHFU.

A utilização de trietanolamina (TEA) como base de acerto de pHFU para Eu, La e Pr mostrou que numa faixa de pHFU relativamente pequena passa-se de percentagem de extração nula à uma extração quantitativa. Baseado neste fenômeno executou-se a extração conjunta de Eu (III) e La (III) e também de Eu (III) e Pr (III), obtendo-se ao final do processo enriquecimento de mais de 98% em Eu (III) nas fases orgânicas, depois de quatro extrações sucessivas.

ABSTRACT

The system water/etanol/metylisobutylketone (2,0 : 7,5 : 5,0, v/v) is studied with respect to the single-phase extraction of Y (III), La (III), Pr (III), Gd (III) and Eu (III), in nitric acid media, with tenoyl-trifluoroacetone. Phase separation, of the single phase solution, by addition of excess of water brings up the extraction of the chelates.

All ions studied showed extraction yields higher than 99 % with TTA concentration of $1,72 \times 10^{-2}$ M in FU. Reducing this concentration to $3,44 \times 10^{-3}$ M, the percentage of extraction is also reduced to the order of 60%.

The extraction curves lie all on the same pHFU region.

When triethanolamine (TEA) is added to the single phase solution to adjust the pHFU, the curves for Eu, La and Pr are shipped toward a higher vertical position.

Based on this fact, extraction of the pairs Eu-La and Eu-Pr were performed and after four successive extractions the Eu was enriched in more than 98 % in both cases.

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

Solução em fase única

Por definição neste trabalho, uma solução líquida ternária em uma só fase líquida, composta de uma solução aquosa, um solvente orgânico imiscível em água e um terceiro solvente orgânico mutuamente miscível em água e no primeiro solvente orgânico.

Solução FU

Visando maior clareza do texto, e evitando uma cansativa repetição da expressão fase única, essa abreviação será empregada tendo sempre o sentido de solução em fase única.

Consoluto

Por definição neste trabalho, qualquer solvente que, sendo miscível com dois outros, imiscíveis entre si, adicionado em excesso, leva o sistema líquido ternário a uma só fase líquida.

pHFU

Por definição neste trabalho, a escala arbitrária de leitura em pHmetro, com eletrodos de vidro e calomelano, relativa às soluções em fase única.

Água (ou solução) de separação

Refere-se sempre à solução aquosa (ou sim-

plesmente água) usada para romper o equilíbrio de uma solução FU, separando-a em duas fases líquidas.

Fase orgânica (FO)

Após a separação de fases, é a fase contendo o solvente orgânico extrator (solvente orgânico não miscível em água).

Fase aquosa (FA)

Após a separação de fases, é a fase não-orgânica; ela não contém apenas água, mas a maior parte do conssoluto e provavelmente quantidades pequenas do solvente orgânico extrator; o termo será empregado em analogia ao termo fase aquosa da extração convencional.

Extração FU

Essa abreviação, empregada também para maior clareza do texto, terá sempre o sentido de extração efetuada a partir de uma solução FU, pela separação de fases com adição da solução de separação; será usada em contra posição à expressão "extração (líquido-líquido) convencional".

TEA - trietanolamina.

TTA - tenoiltrifluoroacetona.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A extração por solventes, ou extração líquido-líquido /11, 36, 57, 91, 101/ é um processo onde ocorre uma partição de um ou mais constituintes entre duas fases líquidas de miscibilidade limitada. No presente estudo nos referiremos a esse tipo de extração como extração líquido-líquido convencional, em contraposição à extração líquido-líquido por fase única /38/, onde a diferença fundamental prende-se ao fato de que na extração líquido-líquido convencional utiliza-se, ao longo de toda a separação, de um sistema heterogêneo composto de duas fases líquidas idealmente imiscíveis entre si; na extração líquido-líquido por fase única, obtém-se de início um sistema homogêneo, de uma só fase líquida, e a seguir rompe-se o equilíbrio existente, resultando um sistema heterogêneo de duas fases líquidas, com a conseqüente separação do constituinte de interesse.

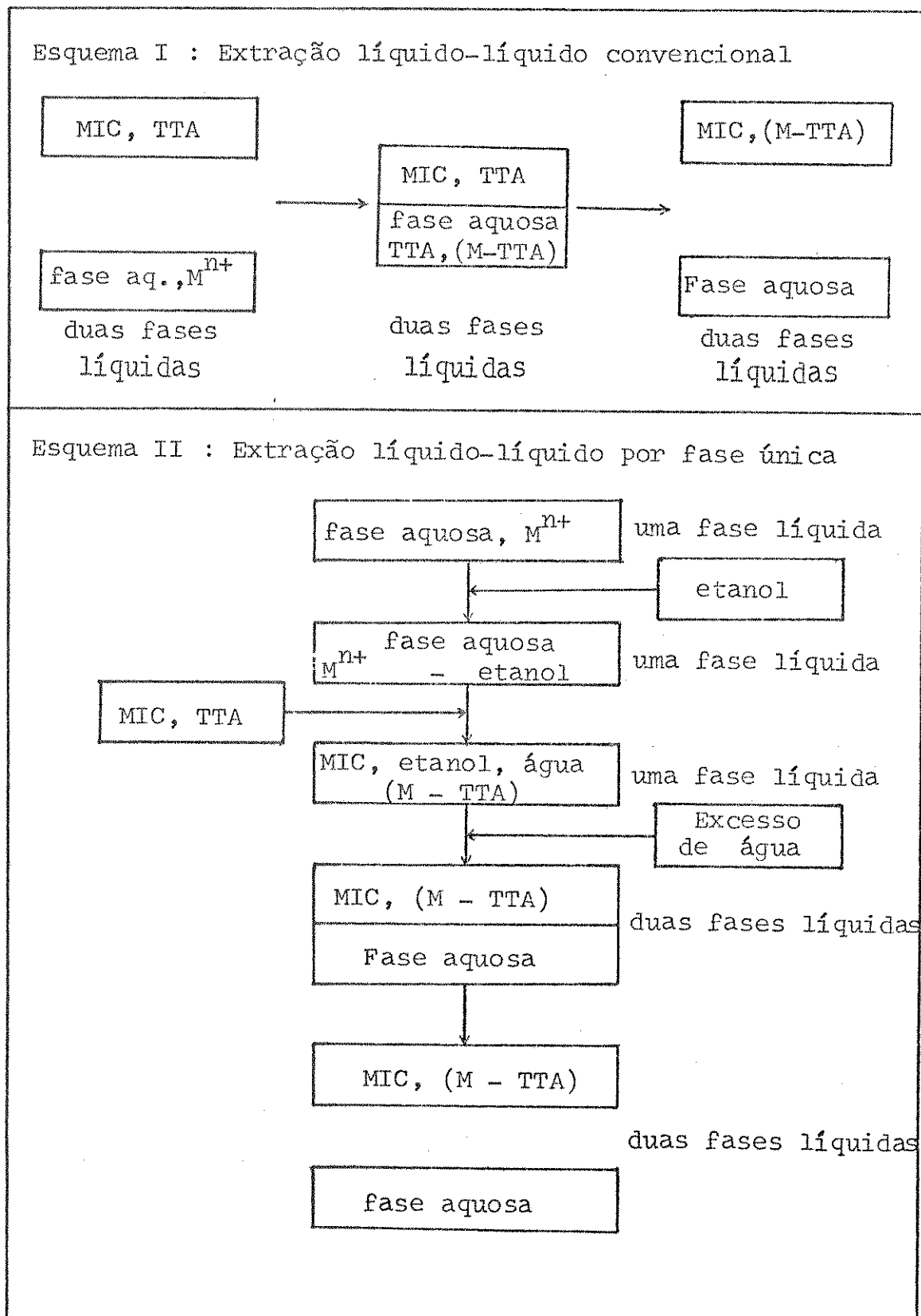
A viabilidade da técnica já foi comprovada /16, 35, 37, 38, 73, 77, 78/.

Os diagramas apresentados na figura I.1 esquematizam a sequência das duas técnicas mencionadas.

Assim como na investigação inicial /38/ sobre a extração por fase única, este trabalho tem também um cunho eminentemente exploratório, visto que pela primeira vez se trabalhará com metais de família dos lantanídeos ou as chamadas terras raras.

O presente trabalho somar-se-á à uma série de outros /16, 35, 37, 38, 73, 77, 78/ que investigam as potencialidades da técnica de extração por fase única como

Extração convencional e extração por fase única



técnica analítica.

O sistema água-etanol-metilisobutilcetona, com tenoiltrifluoroacetona (TTA) como complexante, é o que usaremos para o desenvolvimento deste trabalho; sistema este que já foi explorado /78/ e utilizado /16, 78/ e mostrou ser o mais eficiente.

Para o estudo a ser feito, selecionamos um grupo de metais que deveriam ser representativos para uma comparação entre a técnica de FU e a extração convencional.

Os metais escolhidos foram ítrio (Y), lantânio (La), praseodímio (Pr), európio (Eu) e gadolínio (Gd).

O trabalho aqui apresentado encontra-se assim dividido:

No Capítulo I, introdução ao assunto e objetivos.

A seguir no Capítulo II, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre a extração líquido-líquido convencional, técnica de extração líquido-líquido por separação de fases e extração por fase única, destacando o sistema água-etanol-metilisobutilcetona escolhido para esta trabalho.

A parte experimental é apresentada ao longo do Capítulo III.

No Capítulo IV apresentamos os resultados obtidos com a discussão dos mesmos e finalmente no Capítulo V nossas conclusões.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1. Extração líquido - líquido convencional

Sob o ponto de vista da análise química, a extração por solventes tem uma vasta aplicabilidade e, dentro deste contexto, a separação de metais é um dos exemplos mais significativos da aplicação desta técnica.

Uma descrição geral do processo de extração líquido-líquido convencional e os princípios em que se baseia podem ser encontrados na literatura especializada/57, 91, 101/.

O processo de extração em si é caracterizado pela existência de um sistema binário, composto de uma fase líquida aquosa e uma fase líquida orgânica que, na prática, devem apresentar uma miscibilidade o mais limitada possível /11, 57/.

Os íons metálicos a serem extraídos, encontram-se na fase aquosa e o agente quelante na fase orgânica. Ao se colocar as duas fases em contato, ocorre na fase aquosa a reação entre o íon metálico e o agente quelante, formando-se o quelato que é mais solúvel, que o íon metálico livre, na fase orgânica.

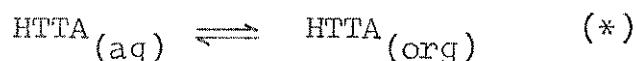
Além do sistema de extração mencionado acima, cite-se também um outro denominado sistema de extração por associação iônica em que íons são associados para formarem espécies neutras simples ou complexas as quais podem ser extraídas /57/.

A extração de um íon metálico com emprego de um agente quelante ácido apresenta o seguinte tratamento

quantitativo /36, 57/:

1. Distribuição do agente quelante

(ex.: tenoiltrifluoracetona) entre as duas fases.



$$K_D = \frac{[\text{HTTA}]_{\text{org}}}{[\text{HTTA}]_{\text{aq}}}$$

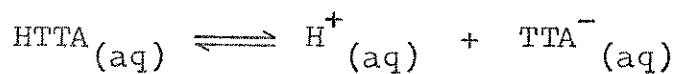
O agente quelante está em equilíbrio dinâmico entre as duas fases, e temos:

K_D = Constante de distribuição

$[\text{HTTA}]_{\text{aq}}$ = concentração de tenoiltrifluoracetona na fase aquosa.

$[\text{HTTA}]_{\text{org}}$ = concentração de tenoiltrifluoracetona na fase orgânica.

2. Ionização do agente quelante na fase aquosa:



$$K_i = \frac{[\text{H}^+]_{\text{aq}} \cdot [\text{TTA}^-]_{\text{aq}}}{[\text{HTTA}]_{\text{aq}}}$$

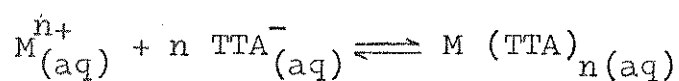
(*) Em equações, utilizaremos a fórmula HTTA para tenoiltrifluoracetona, salientando desta maneira a forma não ionizada deste composto.

K_i = constante de ionização da tenoiltrifluoracetona.

$[H^+]_{aq}$ e $[TTA^-]_{aq}$ = concentração das espécies iônicas do agente quelante

$[HTTA]_{aq}$ = concentração do agente quelante não ionizado.

3. Formação do quelato, na fase aquosa, pela reação do íon TTA^- c/ o íon metálico M^{n+}



$$K_f = \frac{[M(TTA)_n]_{aq}}{[M^{n+}]_{aq} \cdot [TTA^-]_{aq}^n}$$

Aqui mostra-se apenas a expressão da constante de formação global, mas, como na formação de outros complexos, a quelação também pode se dar por etapas.

4. Distribuição do quelato, $M(TTA)_n$, entre as duas fases:



$$K_D = \frac{[M(TTA)_n]_{org}}{[M(TTA)_n]_{aq}}$$

Onde:

K_D = constante de distribuição do quelato,

$M(TTA)_n$, entre as duas fases.

$[M(TTA)_n]_{aq}$ = concentração do quelato na fase aquosa.

$[M(TTA)_n]_{org}$ = concentração do quelato na fase orgânica.

A avaliação da eficiência da extração de um íon metálico pode ser expressa de duas maneiras /11, 57/.

1 - Coeficiente de distribuição, D :

$$D = \frac{\text{concentração total de } M \text{ na fase orgânica}}{\text{concentração total de } M \text{ na fase aquosa}}$$

este parâmetro indica a relação entre a concentração total de M na fase orgânica e a sua concentração na fase aquosa, isto é, considera apenas a quantidade analítica do metal entre as duas fases, não levando em consideração a forma em que o metal se encontra presente.

2 - Porcentagem de extração, E :

$$E, \text{ ou } \% E = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq} + [M]_{org}} \cdot 100$$

A porcentagem de extração E ou % E, é um termo de aplicação muito prático que permite uma interpretação mais cômoda da extração /57/, indicando a relação percentual do metal na fase orgânica em relação à quantidade total inicial na fase aquosa.

Um gráfico de % E versus pH gerará um grupo de curvas sigmóides cujas posições em relação ao valor do pH dependerá da constante de extração para um dado sistema, mantendo-se fixos a razão entre os volumes das duas fases /91/.

De uma maneira geral, para extrações com agentes quelantes, as seguintes variáveis podem ser usadas:

- modificação do pH /5/
- uso de outros agentes complexantes /57/.
- variação do estado de oxidação do íon metálico /57/
- variação do solvente /26/
- concentração do quelante /4/
- uso de aditivos orgânicos à fase aquosa /12, 13, 32/
- agentes salificadores /57/
- efeitos sinérgicos pela adição de outros complexantes /29, 98/.

Na aplicação da extração líquido - líquido , várias técnicas são empregadas, dentre as quais destacaremos algumas para fins de comparação:

a - Extração em vários estágios:

Se o coeficiente de distribuição para uma da espécie não é favorável pode-se repetir a extração com a fase aquosa original, empregando-se uma nova fase orgânica. A operação poderá ser repetida várias vezes, combinando-se depois as fases orgânicas dos diversos estágios.

b - Reextração : ("Back extraction")

É a remoção, da fase orgânica das espécies extraídas com vista à etapa seguinte da marcha analítica. Um dos métodos mais usados consiste na agitação da fase orgânica com um volume de água contendo ácidos ou outros reag

gentes, com os quais os complexos são destruídos e os íons metálicos voltam à fase aquosa /57/.

A espécie removida pode ser a substância de interesse, ou pode ser uma substância estranha. Quando a remoção envolve a substância de interesse e a intenção é removê-la inteiramente da fase orgânica, a operação é conhecida como "stripping".

c - Lavagem da fase orgânica ("back-washing")

É uma técnica empregada em extrações descontínuas, visando separações quantitativas de elementos. As várias fases orgânicas são combinadas, agitadas com uma nova fase aquosa contendo a concentração ótima de reagentes, agentes salificadores, etc.; ocorrendo uma distribuição das impurezas bem como dos constituintes de interesse entre as duas fases. Em condições otimizadas a maior parte dos elementos de interesse permanecerá na fase orgânica e as impurezas passarão à fase aquosa /57/.

II.2 - Extração por separação de fases

II.2.1 - Extração homogênea

Murata e Ikeda /60/ investigaram um processo de extração que foi denominado extração homogênea líquido-líquido, obtendo resultados satisfatórios na extração de molibdênio (VI) com um procedimento simples. Este método é baseado na alta solubilidade de solventes orgânicos em água a temperaturas mais altas e é caracterizado pela formação imediata do complexo pela obtenção de um estado de solução

homogênea, formado pela água e o solvente orgânico.

No processo de Murata e Ikeda, uma mistura de água e carbonato de propileno imiscíveis à temperatura ambiente, passam a uma fase homogênea quando aquecido à temperatura de 70°C. A solução a seguir é resfriada novamente à temperatura ambiente e centrifugada para se obter a total separação das fases. Durante esta sequência de procedimentos, as espécies presentes na fase aquosa se transferem para a fase orgânica, isto é, a extração é obtida.

Os autores relatam a extração de molibdênio (VI) /59/, e num segundo trabalho /61/ mostram os resultados obtidos na extração do quelato de Fe (III) com tenoil-trifluoracetona (TTA), utilizando o sistema água-carbonato de propileno como descrito.

II.2.2 - Extração FU .

II.2.2.1 - Extração FU preparativa

Uden e Colab. /2/ empregaram a técnica de separar uma solução líquida ternária, composta de água, metanol e benzeno, pela adição de excesso de água ou pela lenta evaporação do solvente orgânico até que o excesso de água provoque a separação das fases.

Neste trabalho contudo não havia o interesse analítico de se obter separações pelo processo em si, mas apenas obter os quelatos na fase orgânica para posterior separação por cromatografia gasosa.

II.2.2.2 - Extração FU analítica

a - Introdução

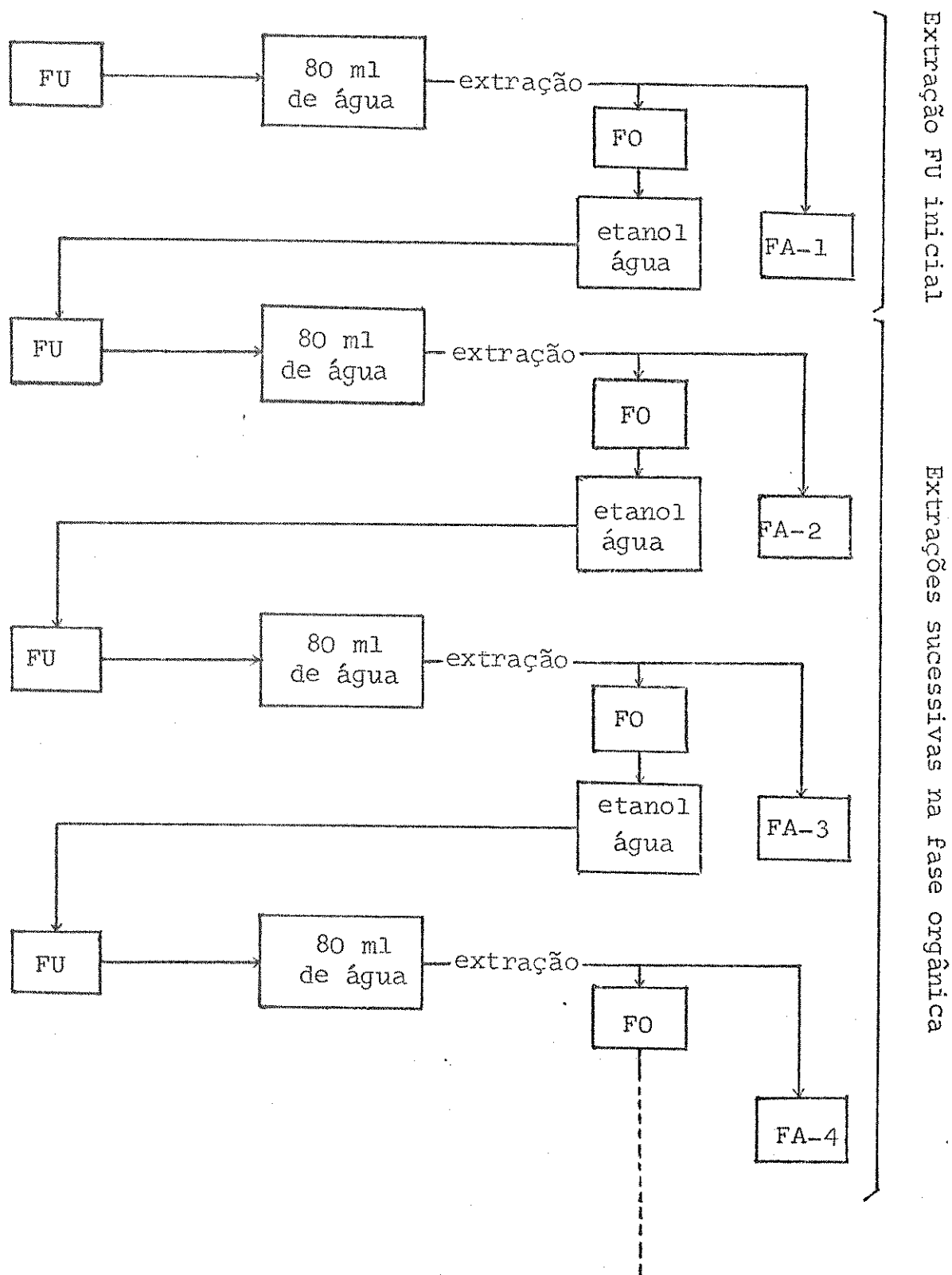
Martins /38/ demonstrou que esse processo de extração pode ser usado como uma técnica analítica para a separação de íons metálicos. O sistema FU utilizado inicialmente era composto de água - acetona - benzeno (ou ciclohexano) numa relação em volume de 10 : 100 : 25, respectivamente. O agente quelante empregado foi tenoiltrifluoroacetona e os íons estudados foram Fe (III), Cu (II) e Co(II).

Verificou-se /39/ que a complexação dos íons metálicos é função da concentração hidrogeniônica da solução FU, podendo-se com a adição de ácidos ou de bases à solução complexar ou evitar a complexação. Dessa maneira foi feito um estudo da complexação dos íons metálicos Fe (III), Cu (II) e Co (II) com o quelante TTA. Esta complexação foi acompanhada por intermédio de curvas denominadas curvas de complexação /40/ tomando-se a absorbância da solução FU em função do pHFU.

Após a complexação dos íons metálicos, a adição de excesso de água rompe o equilíbrio da solução FU, promovendo a separação desta em duas fases líquidas, uma essencialmente orgânica (benzeno ou ciclohexano) e outra contendo água e acetona. Na separação das fases, os quelatos metálicos formados são arrastados para a fase orgânica, promovendo dessa forma a extração.

A possibilidade de se executar extrações sucessivas na fase orgânica /41/ foi demonstrada e tornou-se um recurso de interesse com relação à separação. O diagrama de blocos esclarece melhor a execução desta técnica. (fig. II.1).

Figura II.1 - Diagrama de blocos de extrações FU sucessivas na fase orgânica



No diagrama é indicado claramente que as diversas fases aquosas são postas de lado após cada extração FU, e apenas as fases orgânicas continuam no processo.

É possível verificar para cada etapa a % E da seguinte maneira:

$$\% E = \frac{(\text{teor da espécie na FO})}{(\text{teor da espécie na FU})} \times 100$$

mas como a fase orgânica será utilizada na extração seguinte, esse mesmo cálculo pode ser feito determinando-se a espécie na fase aquosa:

$$\% E = \frac{(\text{teor da espécie na FU}) - (\text{teor da espécie na FA})}{(\text{teor da espécie na FU})} \times 100$$

Finalmente, após várias extrações sucessivas na fase orgânica, a porcentagem de extração total será:

$$\% E = \frac{(\text{teor da espécie na FO final})}{(\text{teor da espécie na FU inicial})} \times 100$$

A importância desta técnica, reside na possibilidade de enriquecimento de uma espécie em relação a outra e mesmo na separação completa uma da outra.

A complexação dos íons Fe (III), Co (II), Ni (II), Cu (II) e Pb (II), foi executada por Silva, J. F. /78/ no sistema FU água - MIC - etanol na proporção de 2: 5 : 7,5 respectivamente. Usando TTA como quelante, todos esses íons são extraídos quantitativamente em meio alcalino e concentração de TTA em FU da ordem de 10^{-2} M. Em meio moderadamente ácido apenas Fe (III) é extraído quantitativamente.

vamente; Cu (II) é apenas parcialmente extraído e os íons restantes não são extraídos.

Silva /77/ efetuou extrações FU no sistema água - acetona - benzeno, na proporção de 10 : 100 : 25 respectivamente, com TTA e TBP como complexantes, para os metais Fe (III), Cu (II), Ni (II), Zn (II) e U (VI).

As extrações de Fe (III) e Cu (II) são quantitativas. Não foi evidenciado sinergismo para Co (II), Ni (II), Zn (II) e U(VI).

Manzano /37/ verificou extrações FU em meio nítrico no sistema água - acetona - benzeno (10 : 100 : 25) e acetilacetona (ACAC) como complexante para os seguintes íons: Cr (III), Mn (II), Fe (III), Co (II), Ni (II) e Cu (II). O rendimento de extração para Fe (III) situa-se ao redor de 98%. Cu (II), Ni (II), Co (II) e Mn (II) são extraídos parcialmente.

Leygue /35/ estudou extrações do complexo de Mo (VI) com tiocianato em FU, no sistema água - etanol - álcool amílico em diferentes proporções (4 : 8 : 10 e 6 : 8,5 : 10), obtendo rendimento de extração da ordem de 70 - 90%; este é um exemplo de extração de complexos por associação iônica em fase única.

Seron /73/ efetuou extrações FU no sistema água - etanol - clorofórmio, na proporção de 3 : 6 : 2 respectivamente com 8 - hidroxiquinolina como agente complexante, para os íons metálicos Al (III), Fe (III), Cu (II) e Zn (II). Os íons metálicos Al (III), Fe (III) e Cu (II) são extraídos quantitativamente, enquanto que para o Zn (II) é observado um comportamento anômalo, pois, diminuindo-se a concentração do agente quelante, a porcentagem de extração aumenta.

Eiras /16/ estudou a complexação e efetuou extrações FU no sistema água - etanol - metilisobutilceto na na proporção de 4 : 15 : 10 respectivamente, com TEA como agente quelante, para os íons Cr (III), Mn (II), Cu (II) e Pb (II). Pela primeira vez, de acordo com a literatura, é conseguida a extração quantitativa para Cr (III), utilizando-se independentemente três variáveis : adição de TEA (como base de acerto do pHFU) à FU, adição de NaNO_3 à água de separação, ou elevando-se o pH da água de separação a 8,0.

Eiras verificou que a adição de TEA à FU modifica sensivelmente o comportamento da extração.

b - Escala de pHFU

O estudo com vista a transformar em técnica analítica de separação, a extração FU, levou Martins /42/ a propor uma escala de trabalho de pH arbitrária, que permite avaliar o grau de acidez sem que se necessite conhecer seu valor real.

A escala consiste em se acertar o pHmetro diretamente com dois padrões aquosos.

Martins /38/ utilizou para esta operação dois tampões, um de solução de biftalato de potássio a pH igual a 4,0 e outro de solução de bórax à pH igual a 9,0.

A leitura, denominada pHFU, foi tomada com os eletrodos de vidro e calomelano, conjugados, imersos diretamente em FU.

Como observado pelas curvas /43/ de titulação ácido-base, conclui-se que o eletrodo de vidro responde apenas ao íon H^+ , e não aos íons dos ácidos.

Silva, J.F. /79/ verificou a validade da escala arbitrária de pHFU no sistema água-etanol-MIC, concluindo que para uso estritamente analítico, ela é perfeita - mente aplicável.

c - Temperatura da água de separação

Martins /44/ inicialmente notou que usando água à temperatura ambiente, na maioria das vezes apareciam gotas da fase orgânica aderidas às paredes do frasco de separação, após o rompimento da fase única. Com um pequeno movimento rotatório do frasco de extração, estas gotas poderiam ser coletadas à fase orgânica. Mas em virtude de se estar estudando a viabilidade da extração unicamente pelo rompimento da fase única, este movimento rotatório, por mais brando que fosse, poderia alterar o resultado da extração, visto que se poderia recair no processo de extração líquido-líquido convencional.

Tanto Martins /44/ como Silva, J.F. /80/ efetuando testes verificaram que utilizando água a 40°C a separação é mais favorecida, desaparecendo o problema das gotas aderidas às paredes do frasco de separação. A temperaturas maiores que 40°C surgia outro problema que é o da evaporação bastante rápida do solvente, chegando a aparecer bolhas de vapor no seio da solução, entre 55-60°C.

Saliente-se o fato de que utilizando-se água de separação a 40°C, a reprodutibilidade dos resultados é melhor em virtude da padronização desta variável.

d - Sistema FU : MIC / ETOH / H₂O

d.1 - Introdução

- Solvente extrator : metilisobutilcetona

Metilisobutilcetona (MIC) ou 4-metil-2-pentanona é um solvente orgânico polar, parcialmente solúvel em água (2,15 ml/100 ml de água a 25°C) /19, 24, 42/.

Várias são suas características quando empregado em extrações por solventes.

Devido à sua polaridade, tanto pode participar do mecanismo da extração /1/ como pode facilitar a extração de quelatos polares, pois a presença do oxigênio da carbonila causa uma interação entre o complexo e o solvente pela formação de uma coordenação, aumentando assim a eficiência da extração /3/. Este solvente pode, inclusive, coordenar íons de metais alcalino-terrosos como um ligante monodentado /1/.

Outra característica importante é a de facilitar a formação de quelatos metálicos e promover a extração desses quelatos na qualidade de agente solvatador polar /5/. Além disto, MIC apresenta a ação de retardar a decomposição de TTA /9 /, o que é sumamente importante em extração, visto que, acima de certos valores de pH o TTA é decomposto em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno.

Em suma, quando se trata de extração líquido-líquido convencional e extração líquido - líquido por fase única, essas características são de grande importância e devem ser observadas.

Consoluto, etanol :

Testes preliminares efetuados por Silva J. F. /81/ indicam que o etanol poderia ser empregado como um

bom consoluto para o sistema heterogêneo água - MIC.

Em consequência, o uso do etanol como consoluto para o sistema água - MIC, foi adotado por Silva J. /78/, por Eiras /16/, e também por Leygue /35/ no sistema água-álcool amílico e por Seron /73/ no sistema água-clorofórmio, pois espera-se de um bom consolutos que ao rompermos o equilíbrio da FU com a adição de um excesso de água, a fase orgânica possa separar-se praticamente com o mesmo volume inicial. Fatos que também contribuíram para a adoção de etanol como consolutos do sistema água - MIC foram a sua completa solubilidade em água e o seu baixo custo.

d. 2 - Composição do sistema FU

A razão de se trabalhar com o sistema água-etanol - MIC, deve-se ao fato do mesmo apresentar facilidade em formar solução de uma só fase líquida, observando-se que não há a necessidade da adição de grandes volumes de etanol para levar o par água - MIC ao estado de miscibilidade total, e este fato é uma vantagem para as extrações FU /82/.

No estudo de sistemas líquidos ternários, emprega-se geralmente a técnica da titulação de fases /76/, que foi utilizada por Silva J.F. /83/ no sistema FU : água-etanol-MIC, titulando o par miscível água - etanol com MIC e o outro par miscível, MIC - etanol, com água. A figura II.2, apresenta o resultado deste estudo na forma de um diagrama ternário, onde se verifica a presença de duas regiões: uma monofásica e outra bifásica de acordo com a composição do sistema.

Na figura II.2 é apresentada uma relação em

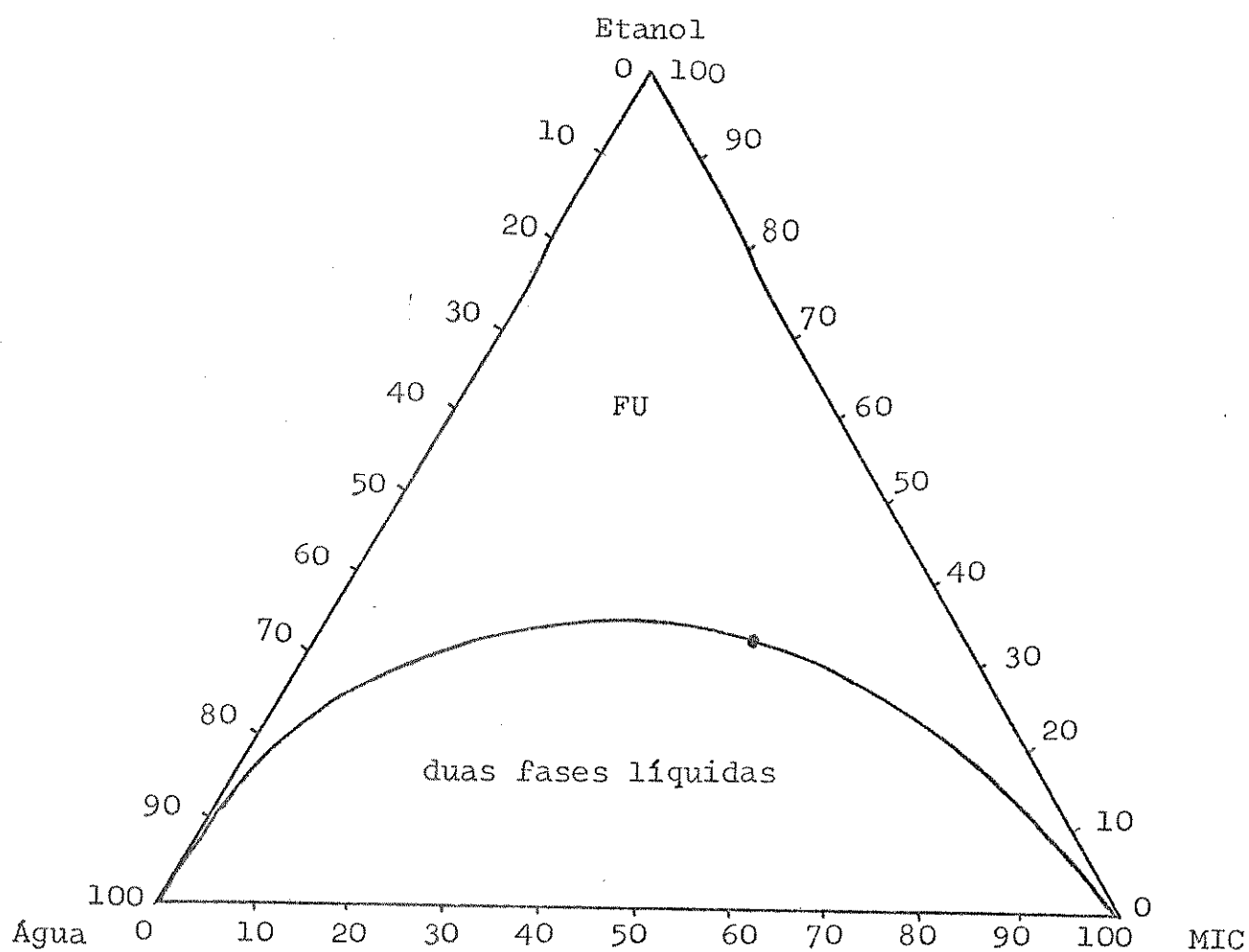


Figura II.2 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol (composição em peso) /83/.

• - Ponto de opalescência (obtido com 7,2 ml de etanol).

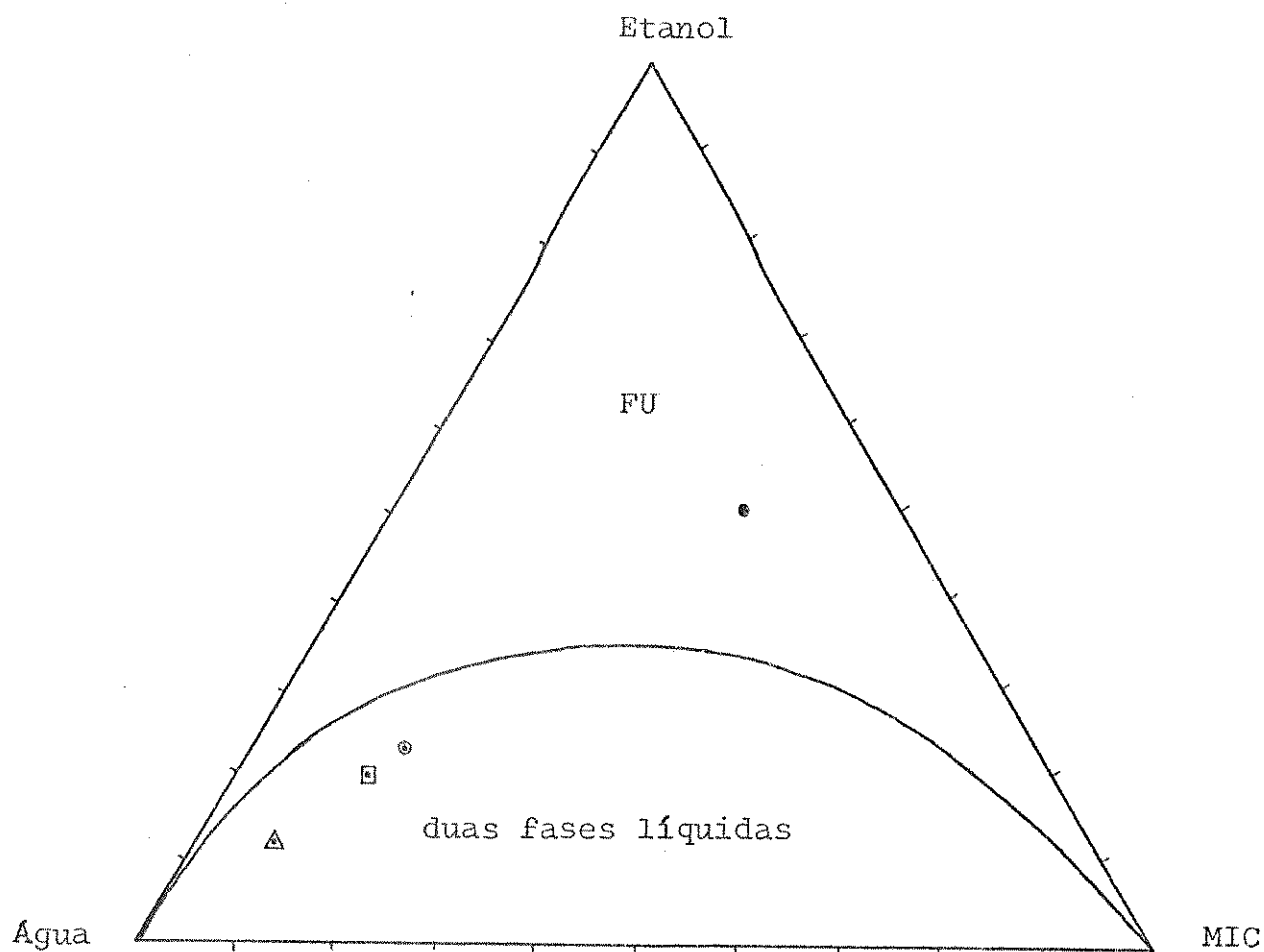


Figura II.3. Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol (composição em peso) /83/.

- FU (água - 4 ml, MIC - 10 ml, Etanol - 15ml)
- ⊙ Separação de fases com 30 ml de água.
- ⊠ Separação de fases com 40 ml de água.
- △ Separação de fases com 80 ml de água.

volumes que leva o sistema a um ponto de miscibilidade total. A adição de etanol, proposta por Silva /84/, levou à utilização de uma relação em volumes de 4 : 15 : 10 (água-etanol-MIC), visto que a utilização do ponto proposto anteriormente torna-se difícil devido à facilidade de deslocamento do equilíbrio tanto para a região monofásica quanto para a região bifásica. Foi verificado também, que, é possível trabalhar-se com os volumes de 2,0 ml de água, 7,5 ml de etanol e 5,0 ml de MIC;

Pela observação do diagrama de fases apresentado na figura II.3 verifica-se a possibilidade do rompimento da FU, pela adição de um excesso de água. Por uma questão de conveniência, não há nenhum interesse em se obter a separação das fases pela adição do solvente extrator.

Conseguindo-se a extração de um íon metálico, é vantajoso obtê-lo concentrado em um pequeno volume. Assim o rompimento da fase única foi obtida com a adição de excesso de água. Baseando-se neste fato, foram efetuadas /85/ separações com 80 ml de água, entre outras, como pode ser visto na figura II.3, verificando-se que esta é a melhor quantidade de água para o que se propunha.

Rompimento da FU

As técnicas de rompimento da fase única propostas por Martins /45/, que são a adição da FU à água, simbolizada por $FU \longrightarrow H_2O$ e a adição de água à fase única, com notação $H_2O \longrightarrow FU$, foram verificadas por Silva, J.F. /86/.

No primeiro caso, ao funil de separação, contendo água de separação, foi vertida a solução FU através de um funil de filtração de haste longa e ponta estreitada, que encontra-se mergulhada profundamente na água, de acordo com a figura III.4.

Esta técnica é altamente reprodutível, e a solução FU, separa-se entrando em contato contínuo com a água de separação, visto que a solução FU é vertida na água em forma de um fino jorro através da ponta do funil de filtração.

A outra técnica, adição de água à solução FU, pode ser executado de duas maneiras : adicionando água à solução FU com uma proveta ou adicionando água através de um funil de filtração de haste longa que se encontra mergulhada na fase única. No primeiro caso a técnica separa as fases instantaneamente, mas é de difícil reprodução, quanto aos resultados. No segundo caso a técnica, apesar de apresentar uma boa reprodutibilidade, não apresenta bom rendimento, visto que após a adição de alguns mililitros de água, já não teremos a fase única, mas um sistema bifásico.

Características da FU

As soluções FU apresentam características de alguns solventes orgânicos, pois dissolvem substâncias insolúveis em água, e características de soluções aquosas por dissolverem eletrólitos /46, 87/.

Na solução FU, proposta por Silva /87/, onde temos uma pequena quantidade de água (~14% V/V), a contribuição desta é grande visto que a água apresenta uma alta constante dielétrica. Assim consegue-se dissolver nesta fase única, certos reagentes inorgânicos devido à presença da água e também se consegue dissolver compostos orgânicos e complexos quelatos, sem cargas, devido à presença do solvente extrator e do etanol.

Outra característica da solução FU é o seu

comportamento frente à titulação ácido-base. As curvas de pHFU versus mililitros de base adicionada apresentam o aspecto de curvas de titulação ácido forte - base forte, mesmo para o caso de titulação com uma base considerada fraca, NH_4OH /88/.

Outra observação é que o eletrodo de vidro responde à concentração do íon hidrogênio sem a interferência de outros íons presentes.

II.3 - Tenoiltrifluoracetona

Tenoiltrifluoracetona (TTA) também conhecida como 2-tenoil-trifluoracetona, cujo nome sistemático é 4-4-4(trifluoro)-1-(tiofuril)butano-1,3-diona, faz parte de um grupo de β -dicetonas fluoradas sintetizadas por Reid e Calvin /67/, com o propósito de obterem quelantes de alta eficiência em extrações líquido-líquido de íons metálicos. Nas extrações em que se utilizou β -dicetonas como agentes quelantes, observou-se que a tenoiltrifluoracetona é a mais versátil das β -dicetonas /36/.

O grupo trifluorometil foi introduzido na molécula para aumentar a acidez da forma enólica, podendo então serem efetuadas extrações de soluções com pH bastante baixos; isto permite que um grande número de íons metálicos seja extraído sem interferência de hidrólise. Por outro lado, a introdução do grupo tenoil faz com que a solubilidade da tenoiltrifluoracetona em água seja diminuída /58/.

Este agente quelante, apresenta-se em solução, sob três formas em equilíbrio /100/, de acordo com a figura II.4.

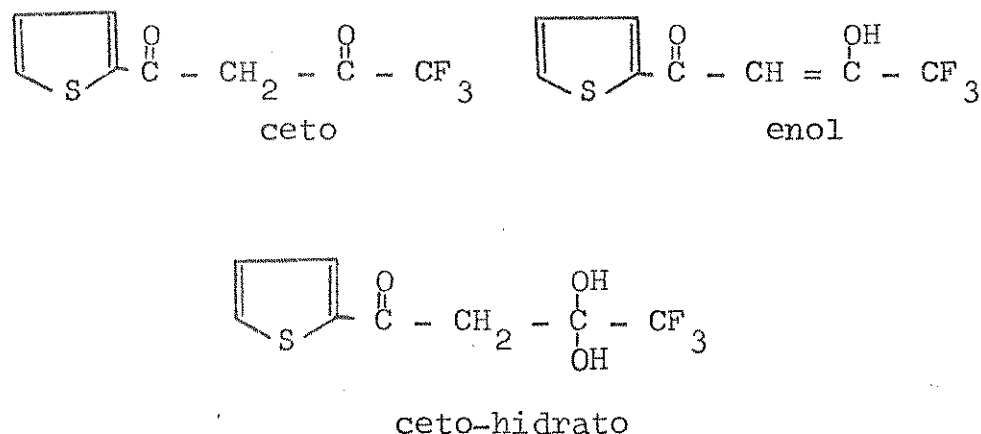


Fig. II.4 - Formas enol, ceto e ceto-hidrato de TTA

Normalmente, a ocorrência de quantidade significativa da forma enólica, na mistura cetoenólica em equilíbrio, requer a presença de um grupo ou grupos capazes de estabilizar o enol. No caso de TTA o enol apresenta-se como a espécie principal, visto que o grupo tenoil e o grupo trifluorometil são capazes de efetuar tal estabilização /97/.

Em solução a forma enólica, ioniza-se produzindo o íon enolato, que por sua vez reage com o íon metálico produzindo o quelato, como representado pela figura II.5 /64, 100/.

TTA é um composto cristalino amarelado, de massa molecular igual a $222,19 \text{ g} \times \text{mol}^{-1}$ (ponto de fusão $42,5 - 43,2^\circ\text{C}$) pouco solúvel em água e bastante solúvel em solventes orgânicos como benzeno, xileno, ciclohexano e metilisobutilcetona /10, 55, 65/.

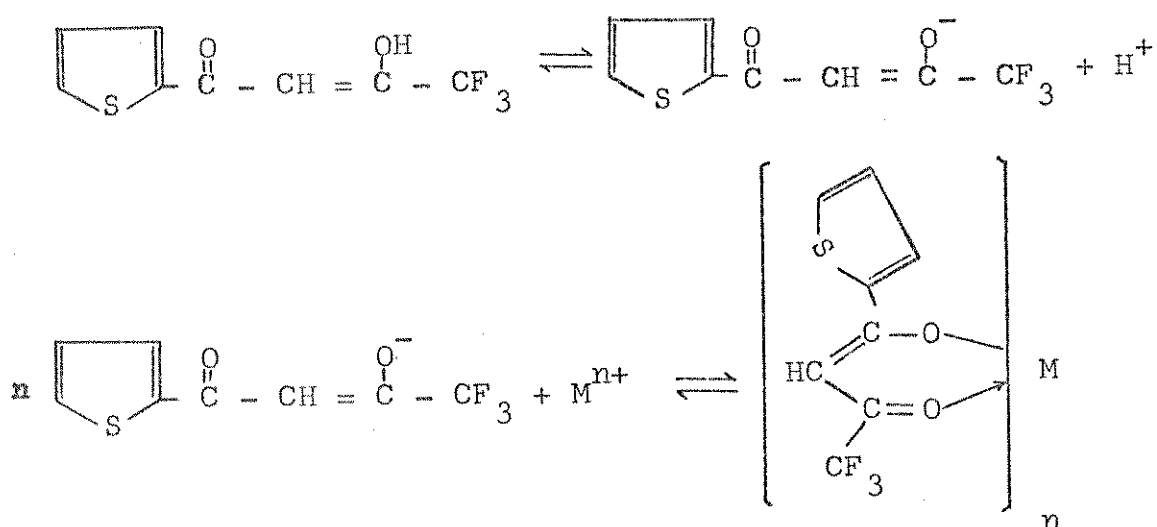


Fig. II.5 - Ionização do TTA e quelação do íon M^{n+}

Com o aumento do pH da solução é possível aumentar grandemente o número de íons metálicos extraídos; contudo se o pH ultrapassar o valor 9, TTA sofre decomposição em ácido trifluoroacético e acetiltiofeno /8/. Assim sendo é necessário ajustar muito cuidadosamente o pH da solução, não podendo ultrapassar 9, nem mesmo momentaneamente, pois a velocidade de ruptura do TTA é muito maior que a velocidade de enolização /64/.

Este quelante tem sido amplamente utilizado em extração líquido - líquido /5, 9, 26, 31/ e a versatilidade desse emprego mostra, pelo grande número de trabalhos realizados, que sua aplicação não se restringe apenas à extrações, podendo ser aplicada em cromatografia em coluna, cromatografia gasosa, cromatografia de troca iônica e polarografia /2, 10, 23/.

II.4 - Extrações de Y, La, Pr, Eu e Gd

II.4.1 - Extrações com complexantes diversos

Uma revisão de métodos de separação, concentração e determinação de terras raras foi efetuada por Kharlamova /34/.

Utilizando benzeno como solvente extrator Stáry /90, 92, 94/ observou que uma solução 0,1 M em benzoilacetona extrai quantitativamente ítrio, lantânio e európio em pH maior que oito (8).

Uma solução de 8-hidroxiquinolina 0,1 M em clorofórmio extrai quantitativamente na faixa de pH 7-10 Pr, Eu, Gd /28/ e La /89/; os complexos assim obtidos apresentam um máximo de absorção no comprimento de onda igual a 370 nm. Aumentando-se a concentração do quelante para 0,2 M extrai-se quantitativamente o ítrio /69/ na mesma região de pH.

Utilizando-se de outro agente quelante, a β -isopropiltropolona na concentração de 0,1 M em clorofórmio e em pH acima de quatro (4), Dyrsem /15/ conseguiu extrações quantitativas para Eu, La, Pr e Y.

Acetilacetona pura extrai Gd /6/ numa porcentagem de 40% a pH igual a 6; e Y /56/ numa porcentagem de 50% na faixa de pH 5,5 - 10. Quando se utiliza uma solução de acetilacetona 0,1 M em benzeno consegue-se 20% de extração para La /93/ na faixa de pH 6-10.

Ítrio e Lantânio são extraídos com cupferrom em clorofórmio /95/.

A extração de La situa-se na faixa de 90% quando se utiliza cupferron 0,05 M e o pH da fase aquosa

entre quatro (4) e dez (10); quanto a ítrio extração de 75% é conseguida com cupferron 0,005 M e pH acima de cinco(5).

Dibenzoilmetano extrai quantitativamente La /94/ quando se utiliza este complexante na concentração de 0,1 M em benzeno e pH da fase aquosa acima de nove (9).

Através de tropolona 0,05 M em clorofórmio conseguem-se extração quantitativa de Y /14/ a pH maior que cinco (5); nesta concentração do agente quelante e na mesma faixa de pH, La /14/ é apenas parcialmente extraído.

Extrações quantitativas de Y, La, Pr, Gd e Eu /62/ são obtidas com o quelante tetraciclina 0,01 M em álcool benzílico. A curva de extração para Gadolínio coincide com a curva de extração para európio. A força iônica da fase aquosa, é mantida em 0,9 com auxílio de uma solução de NaCl.

Utilizando-se o processo de extração em contra-corrente /62/, observa-se após 23 estágios o resultado que ora se apresenta na Figura II.6.

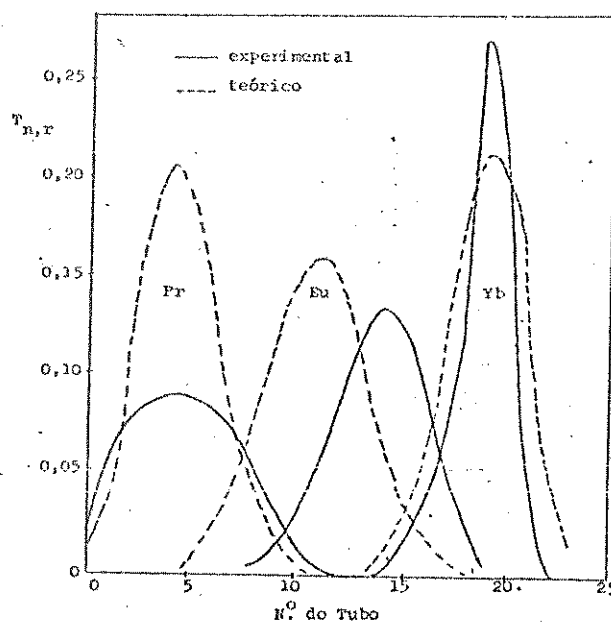


Fig. II.6 - Curvas de distribuição para Pr (III), Eu (III) e Yb (III) depois de um processo de extração em contracorrente com 23 estágios.

Serdyuk /72/ verificou que lantânio pode ser extraído com n-butanol na forma de um complexo com alisarina e 8-hidroxiquinolina e posteriormente determinado fotometricamente.

A presença de Ce (III) na solução não interfere na determinação, pois o mesmo é oxidado a Ce (IV) com peróxido de hidrogênio; ítrio também não causará interferência, visto que é mascarado com salicilato de sódio.

O pH da fase aquosa é mantido estável e igual a nove(9) com auxílio de tetraborato de sódio. A leitura espectrofotométrica é feita no comprimento de onda de 530 nm.

II.4.2 - Extrações com TTA

Lantânio é seletivamente extraído por uma solução de TTA 0,1 M em metilisobutilcetona de uma solução aquosa tamponada a pH 5 com acetato. Posteriormente Lantânio é então determinado por fotometria de chama. A intensidade de emissão do lantânio em metilisobutilcetona é dez (10) vezes maior que em soluções aquosas. A concentração do íon acetato na fase aquosa tem um efeito marcante no grau de extração do lantânio. Assim aumentando-se a concentração do íon acetato, o pH em que se consegue máxima extração desloca-se para valores mais altos /53/ Fig. II.7.

Keenan /33/ trabalhando com TTA 0,5 M e 0,2 M em benzeno, observou extração quantitativa de praseodímio. A distribuição deste íon entre as fases aquosa e orgânica foi estabelecida com o uso de isótopo radioativo Pr^{142} .

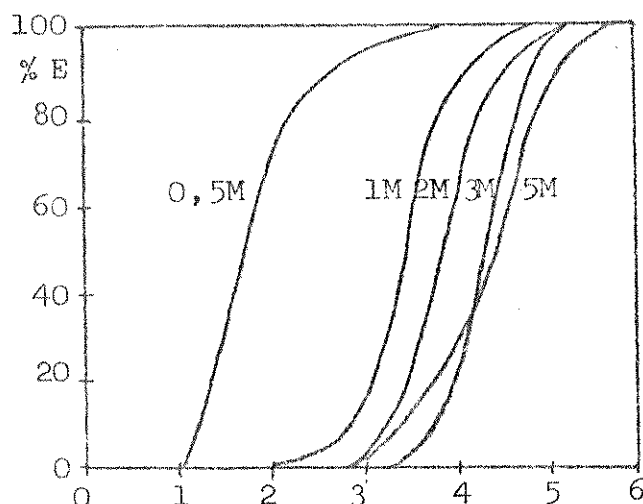


Fig. II.7 - Efeito da concentração do íon acetato na extração de lantânio com TTA 0,1 M em MIC

A extração de Y /70, 71/ por solventes orgânicos contendo TTA a várias concentrações foi estudada para se determinar a espécie predominante na fase aquosa. Diversos solventes orgânicos e misturas de solventes foram empregados, tais como, clorofórmio, benzeno, metilisobutilcetona, mistura de metilisobutilcetona com benzeno, MIC com clorofórmio, benzeno com clorofórmio.

Os resultados deste estudo indicaram que MIC é o melhor solvente dos três estudados para a extração do quelato Y - TTA.

Neste mesmo trabalho é feita a adição de n-butilamina à algumas das fases orgânicas antes da extração e o que se observa é uma inclinação da curva de extração, ou seja numa pequena faixa de pH passa-se de extração nula à extração quantitativa.

Sob condições padronizadas /30, 31/, La^{140} , Y^{88} e Pr^{142} foram distribuídos entre uma fase aquosa e uma fase orgânica constituída de TTA 0,1 M em MIC.

Tabela II.1 - Distribuição de Pr (III), Y (III) e La (III) entre água e MIC/TTA 0,1 M

Praseodímio			Ítrio			Lantânio		
PH	D	PH	D	PH	D	PH	D	D
2,02	9,5 ± 3,6 x 10 ⁻⁴	2,15	6,40 ± 0,20 x 10 ⁻³	1,48	8,0 ± 0,0 x 10 ⁻			
2,33	6,67 ± 0,60 x 10 ⁻³	2,40	1,85 ± 0,04 x 10 ⁻²	2,26	1,0 ± 0,0 x 10 ⁻			
2,62	3,39 ± 0,12 x 10 ⁻²	2,65	6,30 ± 0,07 x 10 ⁻²	2,92	2,05 ± 0,01 x 10 ⁻			
2,90	1,94 ± 0,03 x 10 ⁻¹	2,80	2,14 ± 0,02 x 10 ⁻¹	3,15	1,03 ± 0,01 x 10 ⁻			
3,04	2,98 ± 0,04 x 10 ⁻¹	3,02	1,15 ± 0,01 x 10 ⁰	3,38	7,66 ± 0,04 x 10 ⁻			
3,16	1,10 ± 0,01 x 10 ⁰	3,20	3,15 ± 0,03 x 10 ⁰	3,61	6,50 ± 0,05 x 10 ⁰			
3,32	1,88 ± 0,02 x 10 ⁰	3,48	1,26 ± 0,01 x 10 ¹	3,75	1,96 ± 0,01 x 10 ¹			
3,42	3,20 ± 0,05 x 10 ⁰	3,70	5,90 ± 0,11 x 10 ¹	4,20	8,17 ± 0,08 x 10 ¹			
3,57	5,57 ± 0,10 x 10 ⁰	4,02	2,23 ± 0,09 x 10 ²	4,33	1,26 ± 0,02 x 10 ²			
3,82	2,90 ± 0,10 x 10 ¹	4,20	3,16 ± 0,14 x 10 ²	4,68	7,92 ± 0,33 x 10 ²			
4,26	3,08 ± 0,49 x 10 ²	4,42	6,55 ± 0,34 x 10 ²	4,92	9,33 ± 0,44 x 10 ²			
4,40	6,81 ± 1,86 x 10 ²							
4,90	2,89 ± 3,12 x 10 ³							

Os coeficientes de distribuição para La, Y e Pr são apresentados na tabela II.1.

Traçando uma curva do $\log D$ versus pH para La, Y e Pr observa-se que a curva de Pr situa-se entre a curva de Y e a de La, e cruzando esta última em pH aproximadamente igual a 3,7.

Complexos de terras raras com TTA têm sido utilizados para suas determinações fotométricas após extração com benzeno /54/. Os complexos foram extraídos de soluções aquosas a pH igual a 6,5 regulado com tampão de acetato.

Durante o estudo /54/ dos espectros de absorção dos complexos em benzeno foi verificado que a altura dos picos de muitas bandas de absorção das terras raras aumenta em comparação com os picos em solução de seus cloretos por um fator de 1 a 10 vezes, dependendo do íon em estudo. No caso de Pr o aumento foi de 1,25 vezes, como pode ser visto na figura II.8.

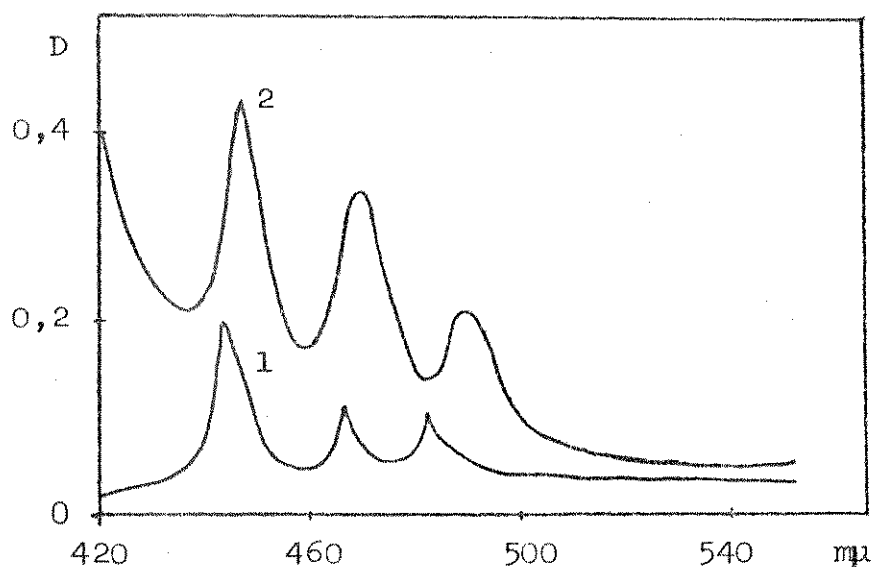


Fig. II. 8 - Espectro de absorção de soluções de cloreto de praseodímio (1) e de seu complexo com TTA em benzeno (2); $l = 10$ mm.

Verificou-se que o limite de detecção para Pr no comprimento de onda de 444 nm é (na forma de óxido) de 13 µg/ml, quando se utiliza cela de 5 cm.

Pelo uso de um meio orgânico, no caso benzeno, Rains /66/, observou que a emissividade é grandemente aumentada, chegando mesmo a cerca de 100 vezes o valor da emissividade em solução aquosa.

Espectros de chama são apresentados para La, Eu, Pr, Gd e Y entre outros. Estes elementos foram extraídos com uma solução de TTA 0,1 M em benzeno, mantendo-se o pH da fase aquosa em 5,5 com tampão de NH_4OAc .

Na presença de TTA, os complexos catiônicos de terras raras com dihidroxicromenóis (fig. II.9) são extraídos por solventes não polares, como benzeno /63/.

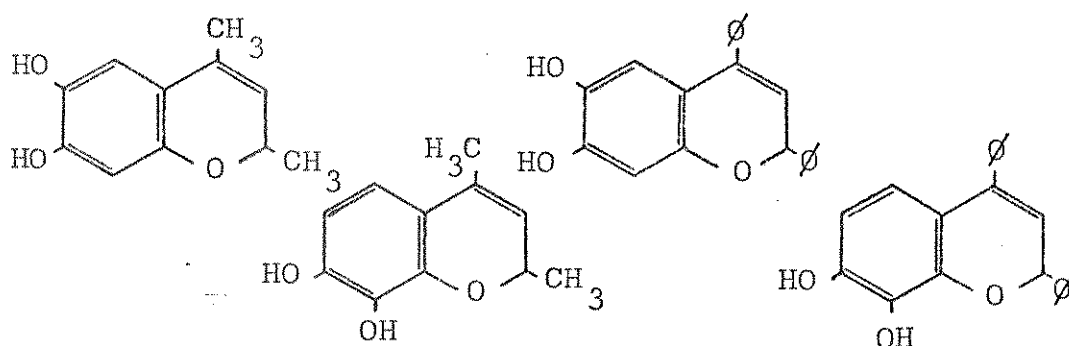


Fig. II.9 - O-dihidroxicromenóis

Os complexos são extraídos na faixa de pH 5,5-11,0 sendo o pH ajustado com tampão de hexametilenotetramina 40% ou uma solução de NH_4OH 0,1%.

A reação provavelmente ocorre de acordo com:



onde HL — O-cromenóis

HTTA — tenoiltrifluoracetona

Utilizando-se ácido nitrilotriacético (NTA)

na fase aquosa verificou-se a possibilidade de se extrair ítrio na presença de lantânio, devido à quebra do complexo deste último de acordo com a figura II.10.

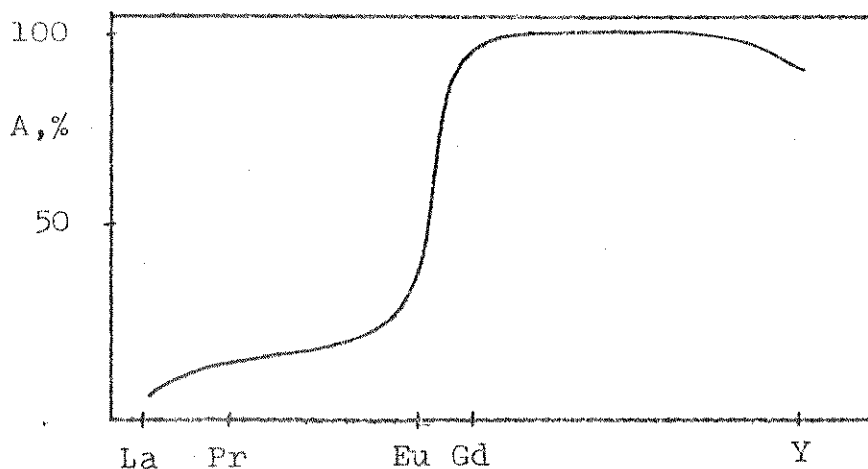


Fig. II.10 - Absorvância do extrato benzênico dos complexos de terras raras depois da lavagem com NTA (como a % da absorvância sem tratamento com NTA)

$$|M^{n+}| = 1 \times 10^{-4} \text{ M} ; |NTA| = 3 \times 10^{-4} \text{ M} \\ l = 10 \text{ mm} ; \lambda = 410 \text{ nm}$$

Sheperd e Meinke /74/ obtiveram curvas de extração de vários metais com TTA 0,5 M em benzeno. O efeito do pH na extração de Y, Eu, Pr e La é mostrado na figura II.11.

Bronaugh /5/ trabalhando com um aparato de extração contínua, verificou a extração de La, Eu, Gd, Pr e Y entre outros através de soluções de TTA 0,1 M; 0,05 M; 0,5 M e 0,2 M em benzeno, observando que num pH fixo a extração aumenta com o aumento da concentração do quelante na fase orgânica. O controle do pH foi feito com tampão de ácido acético/acetato de sódio.

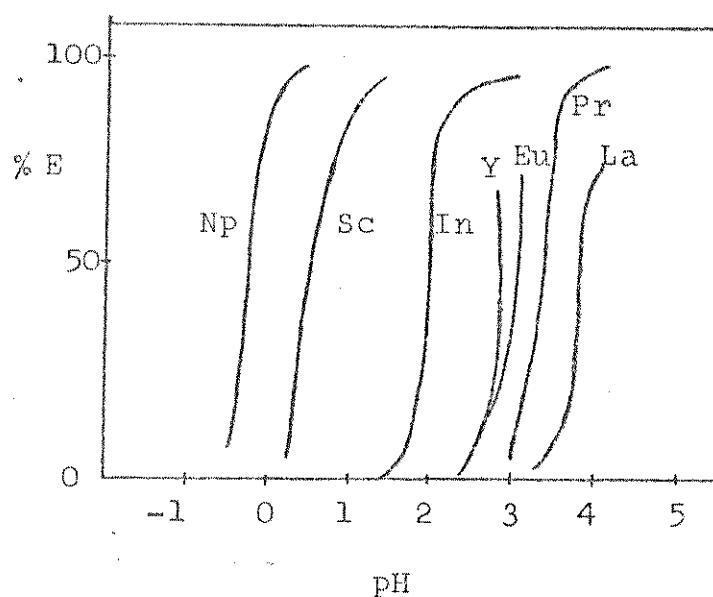


Fig. II.11. Efeito do pH na extração de Np (IV), Sc (III), Y (III), La (III), Eu (III), Pr (III) e In (III) por TTA 0,5 M em benzeno /74/.

O fator de separação entre pares aumenta com a diminuição da concentração do quelante na fase orgânica. Assim as melhores concentrações de TTA em benzeno, para a separação dos pares Ce - La, Gd - Sm e Y - Ce são respectivamente 0,2 M; 0,05 M e 0,5 M.

Outra informação obtida com base nos dados experimentais é a de que a extensão de quelação dos íons, a um dado pH, aumenta com o aumento do número atômico.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - Material utilizadoIII.1.1 - InstrumentaçãoIII.1.1.1 - Medidas espectrofotométricas

A obtenção de espectros de absorção óptica foi realizada em um espectrofotômetro Zeiss DMR-21, com células de quartzo de 10,0 mm.

As leituras de absorção óptica em comprimento de onda fixo, foram efetuadas em um espectrofotômetro Zeiss PMQ-2, com células de quartzo de 10 mm. As células foram sistematicamente aferidas entre si para cada série de medidas.

Medidas de fluorescência foram obtidas em um espectrofluorímetro, modelo MPF-44B, com células de quartzo de 10 mm.

III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU

As medidas de pH e de pHFU das soluções foram levadas a efeito em pHmetro METROHM modelo E 512 com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

III.1.1.3 - Medidas de volume

Os volumes das soluções padrão foram tomados

através de uma microcubeta METROHM, utilizando-se pontei-
ras de 0,5000 ml.

As medidas foram superiores a 0,1 ml com ex-
ceção de alguns pontos das curvas de calibração.

III.1.2 - Material de vidro

Pipetas de transferência e balões volumétricos foram aferidos em temperatura entre 20 e 25°C, enquanto que pipetas graduadas foram utilizadas sem aferimento.

Frascos de separação utilizados para a técnica de extração por fase única foram obtidos de funis de separação de 250 ml com torneira de teflon, cortados na parte superior e portanto ficando com forma cônica sem tampas.

Os funis utilizados para adicionar a solução FU à água de separação eram funis de filtração de vidro, de haste longa, com ponta estreitada ao fogo de maneira a permitir a saída de um pequeno fluxo de solução FU para o interior da água de separação.

Os funis utilizados tinham um tempo de escoamento livre de 30 segundos, para uma quantidade de 50 ml de água.

III.1.3 - Reagentes

Ácidos e bases que empregamos neste trabalho foram todos de grau analítico.

Empregamos o quelante tenoiltrifluoroacetona (TTA) da Carlo Erba, sem purificação anterior.

Etanol utilizado para a preparação das soluções foi MERCK e, para as lavagens de material, empregamos

o etanol comum (comercial).

Metilisobutilcetona (MIC), alisarina e trietanolamina (TEA) também foram de procedência da Carlo Erba (RPE).

III.1.4 - Soluções

Solução estoque de lantânio :

Preparada a partir de 1,17394 g de óxido de lantânio, La_2O_3 99,9% (Carlo Erba) dissolvidos em 20 ml de HNO_3 (1:1 em volume) sob aquecimento em banho-maria até a secura. Dissolvemos o resíduo sólido em 20 ml de HNO_3 (1:1 em volume) para manter o meio ácido (aproximadamente 0,1M); transferimos para balão volumétrico de 500 ml. A concentração final de íon lantânio (III) é de 2000 $\mu\text{g/ml}$.

Solução estoque de európio :

Idem ao procedimento para o lantânio, pesando-se 1,15910 g de óxido de európio, Eu_2O_3 99,9% (Kock Light). A concentração final de íon európio (III) é de 2000 $\mu\text{g/ml}$.

Solução estoque de gadolínio :

Idem ao procedimento para o lantânio, pesando-se 1,15378 g de óxido de gadolínio, Gd_2O_3 99,9% (Fluka A. G., Bucks S.G.). A concentração final de íon gadolínio (III) é de 2000 $\mu\text{g/ml}$.

Solução estoque de ítrio :

Idem ao procedimento para o lantânio pesando-se 1,28278 g de óxido de ítrio, Y_2O_3 99% (Carlo Erba). A concentração final de íon ítrio (III) é de 2000 $\mu\text{g/ml}$.

Solução estoque de praseodímio :

Idem ao procedimento para o lantânio, pesando-se 1,17620 g de óxido de praseodímio, Pr_2O_3 99,5% (Kock-Light). A concentração final de íon praseodímio (III) é de 2000 $\mu\text{g/ml}$.

III.2. Metodologia

III.2.1. Medida do pHFU

Em todos os casos foi usado um eletrodo de vidro combinado com um eletrodo de calomelano cheio com solução saturada de KCl. Para evitar uma possível contaminação da solução de KCl pela solução FU a solução saturada foi trocada constantemente.

O pHmetro foi acertado com dois tampões aquosos : um de biftalato de potássio a pH 4,02 e outro de bórax a pH 9,18, garantindo com este procedimento a reprodutibilidade das medidas.

Após esta operação, o eletrodo combinado foi lavado com solução FU pura e em seguida executamos as leituras de pHFU.

III.2.2. Curvas de complexação

As curvas de complexação, pHFU x intensidade de complexação são obtidas comumente nos estudos relativos à fase única medindo-se a absorbância dos quelatos, em FU, o que dá uma indicação da intensidade de complexação.

No caso dos elementos estudados, devido à baixa absortividade molar dos quelatos /54/ não foi possível a obtenção de curvas de complexação por este processo.

A fluorescência pode ser utilizada na confecção de curva de complexação. A obtenção desta referida curva no caso de európio com o quelante TTA, foi executada nos comprimentos de onda de excitação igual a 390nm e emissão igual a 612 nm.

III.2.3. Extração FU

Para a extração FU tomamos uma determinada quantidade de água e adicionamos x ml de solução estoque do íon metálico, com microbureta (perfazendo um volume de 2 ml); 7,5 ml de etanol com bureta e 5 ml de MIC/TTA também com bureta, obtendo-se assim a FU. Esta sequência de adição dos componentes foi rigorosamente seguida de maneira que o sistema apresentasse sempre uma única fase.

Em seguida, ajustamos o pHFU para o valor desejado e em funil de extração (figura III.2) com 80 ml de água pura, a uma temperatura de 40°C, através de um funil de filtração de haste longa e ponta afilada (figura III.3) imerso na massa líquida, adicionamos a solução FU à água ($FU \rightarrow H_2O$), rompendo o equilíbrio da fase única, separando as fases. A partir do momento em que acertamos o pHFU até

Figura III.2 - Funil de Extração
ou funil extrator.

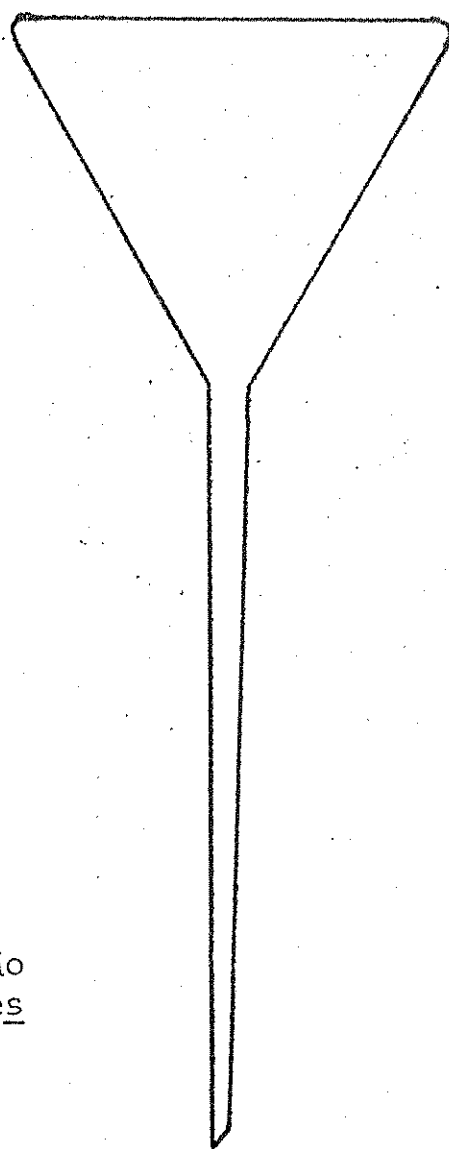
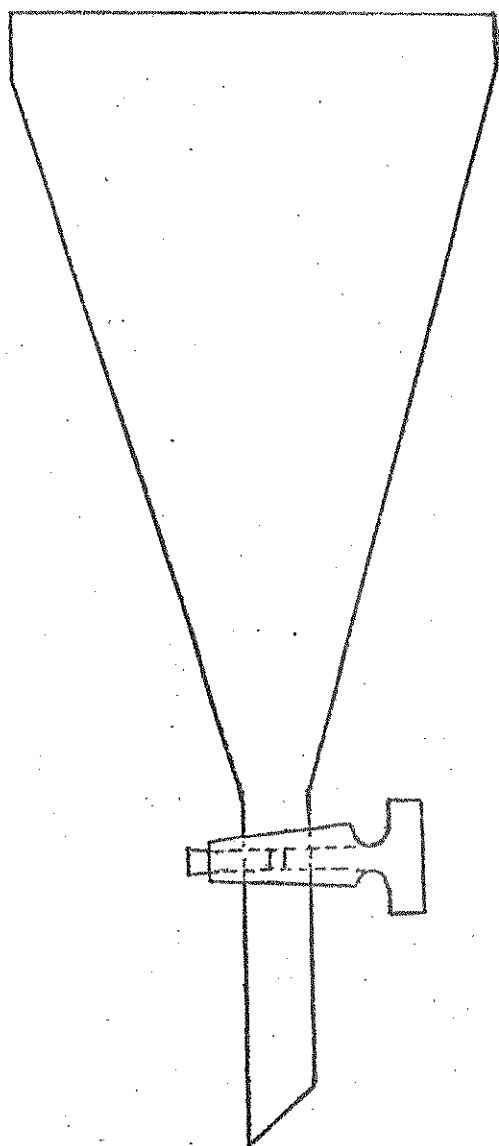


Figura III.3 - Funil de filtração
com haste longa e es
treitada.

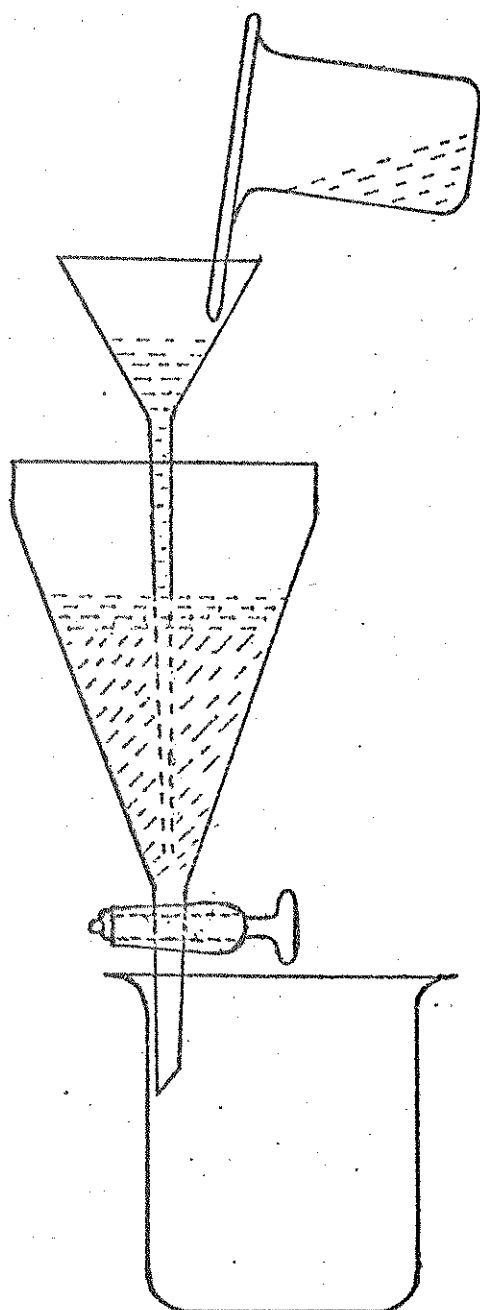


Figura III.4 - Extração FU: esquema de uma separação de fases

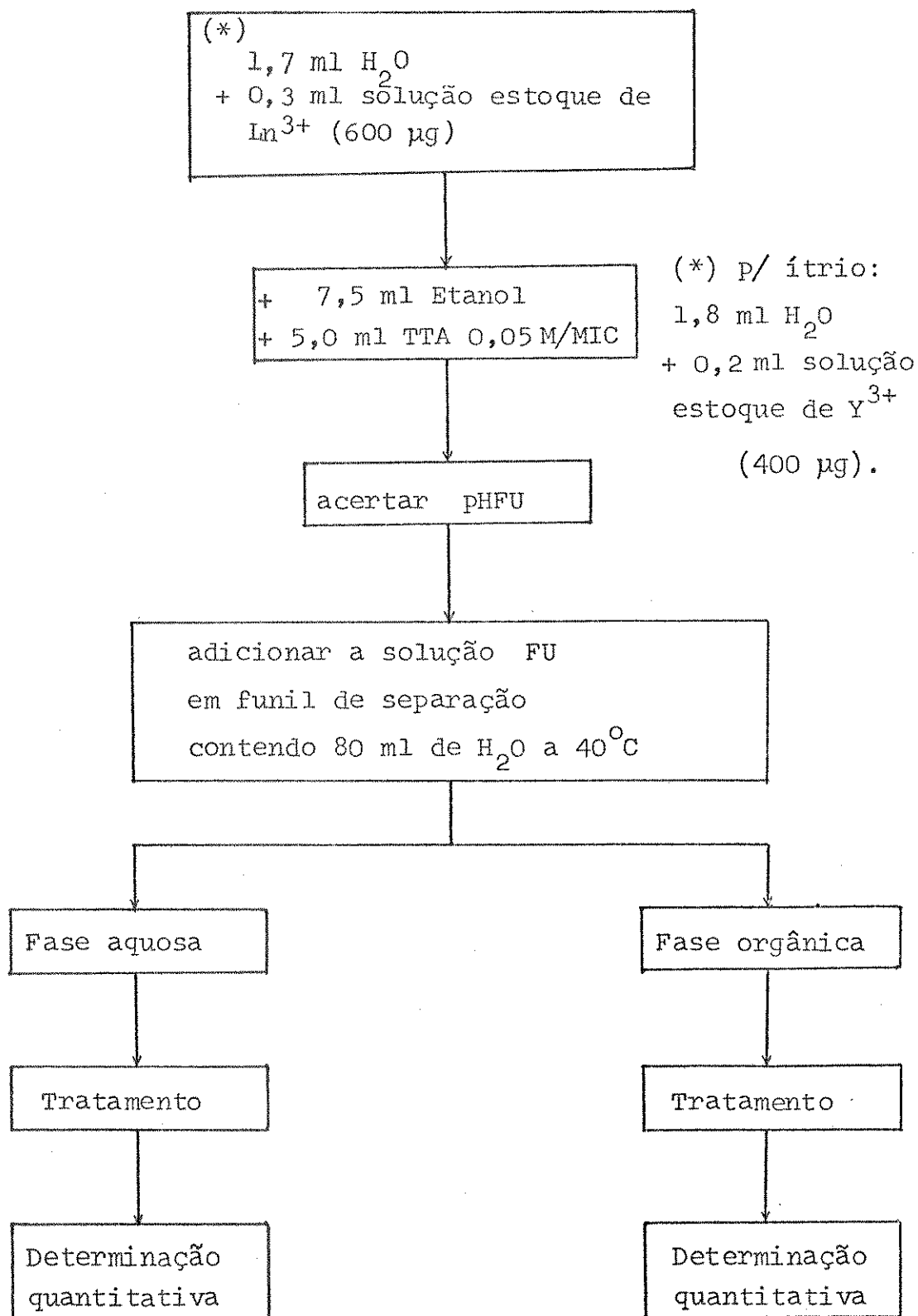
o instante da separação das fases, consumimos um tempo máximo de 2 minutos.

A fase aquosa foi escoada para um bequer de 250 ml; lavamos as paredes do funil de extração com um pouco de água ($\pm$ 5 ml) e escoamos novamente para o bequer. A fase orgânica também foi escoada para um outro bequer de 250 ml e o funil de extração desta vez lavado com etanol ($\pm$ 30 ml).

No caso de extrações sucessivas, após escoarmos a fase aquosa para bequer de 250 ml e a fase orgânica para um frasco menor, fizemos a recomposição da FU adicionando 7,5 ml de etanol e 2 ml de H_2O , nesta ordem, ao funil de separação e escoamos para o frasco onde se apresentava a fase orgânica da extração anterior.

Procedendo desta maneira garantimos a total transferência da fase orgânica.

III.2.4. Método analítico padrão (Fluxograma)



III.2.5. Método de tratamento das fases

Para a determinação da eficiência da extração dos metais estudados, procedemos à destruição da matéria orgânica segundo procedimentos descritos por Gorsuch /27/.

Após a separação as fases são igualmente tratados até o final do processo: inicialmente acidificadas com 5 ml de HNO_3 1:1 e levadas à secura em banho-maria para liberar os íons metálicos dos quelatos formados.

As fases orgânicas quando submetidas a este tratamento produziram pequenos estampidos no final do processo, ocasionando frequentemente perda de material.

Uma pequena modificação foi executada adicionando-se um pouco de água à fase orgânica, produzindo-se uma nova FU, já que o bequer onde recolhemos a fase orgânica continha também etanol proveniente da lavagem do funil de extração.

Após a secura em banho-maria por este processo modificado adicionamos 5 ml de HNO_3 e 1 ml de HClO_4 concentrados em cada bequer e levamos à secura em chapa quente.

Dissolvemos o resíduo em 10 ml de HNO_3 0,01M, aquecemos ligeiramente e transferimos para balão de 50 ml.

Lavamos o bequer duas vezes com porções de 10 ml de água e transferimos para o balão de 50 ml. Finalmente procedemos à determinação do metal.

III.2.6. Métodos de determinação

Determinações colorimétricas

Para determinarmos Y, La, Gd, Eu e Pr depois da extração escolhemos o método espectrofotométrico com alisarina, proposto por RINEHART /68/. A medida espectrofotométrica é feita para todos os íons em pH 4,75 na presença de uma solução tampão de ácido acético-acetado de amônio e a leitura realizada em 550 nm contra um branco de alisarina e tampão.

Determinações fluorimétricas

A determinação de Eu após a extração foi feita através de um método espectrofluorimétrico /99/ utilizando-se como quelante hexafluoracetilacetona (HFA). A medida espectrofluorimétrica é feita em pH 5 e a leitura realizada em 612 nm com um $\lambda_{exc.} = 390$ nm.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1. Estudo da extração e complexação de Y, La, Pr, Eu e Gd com TTA

Utilizando o processo de extração por solventes e aplicando a técnica de extração FU, estudaremos, neste capítulo, a extração dos íons trivalentes de Y, La, Pr, Eu e Gd, quando complexados com TTA em fase única.

Antes de apresentarmos nossos resultados e discussão, chamamos a atenção para o fato que nos gráficos e tabelas deste capítulo as concentrações de TTA e de íons metálicos são apresentados sempre em fase única e de duas maneiras: massa por volume e concentração molar.

IV.1.1. Extração de Y, La, Pr, Gd e Eu com TTA, $1,72 \times 10^{-2} M$

Executamos extrações dos íons trivalentes de Y, La, Pr, Gd e Eu a vários pHFU para estudarmos o efeito da variação da acidez na % E, fazendo-se o acerto do pHFU da solução FU com hidróxido de sódio e ácido nítrico diluído.

Fixamos o tempo, desde o acerto do pHFU até o momento do rompimento da fase única, em 2 minutos, tendo a água de separação um volume de 80 ml, a uma temperatura de 40°C.

Em nosso sistema FU, utilizando o quelante TTA a uma concentração $1,72 \times 10^{-2} M$, não obtivemos extra -

ção de Y, La, Pr, Eu e Gd a pHFU igual a 1,0. Com a diminuição da acidez obtivemos extração quantitativa a pHFU aproximadamente igual a 5,0.

O efeito da diminuição na porcentagem de extração a pHFU acima de 5, poderia ser explicado em termos de competição entre os íons TTA^- e os íons OH^- na solução FU, que, dificultando a aproximação dos íons TTA^- da esfera da coordenação do metal, impediria sua complexação e conseqüente extração.

Pelas curvas de extração podemos supor que até pHFU aproximadamente 5,0 a formação parcial do complexo é o principal fator responsável pela diminuição da porcentagem de extração, sendo que a partir daí a hidrólise é que torna-se responsável, por este fato.

a - Extração de Ítrio

Como podemos observar pela figura IV.1, ítrio não é extraído em soluções FU bastante ácidas (pHFU = 1,0), mas, com a diminuição da acidez, consegue-se extração quantitativa a pHFU 4,0, sendo que a pHFU igual a 6,0 volta-se a observar um decréscimo bem acentuado na extração.

b - Extração de Lantânio

Pela figura IV.2 podemos verificar que em pHFU igual a 1,0 não se consegue extração de lantânio. Aumentando-se o pHFU a extração aumenta gradativamente, mas num grau menor que ítrio, atingindo a extração quantitativa por volta de pHFU 5,0. Um fato interessante é que para lantânio, ao contrário dos outros íons estudados, não observamos

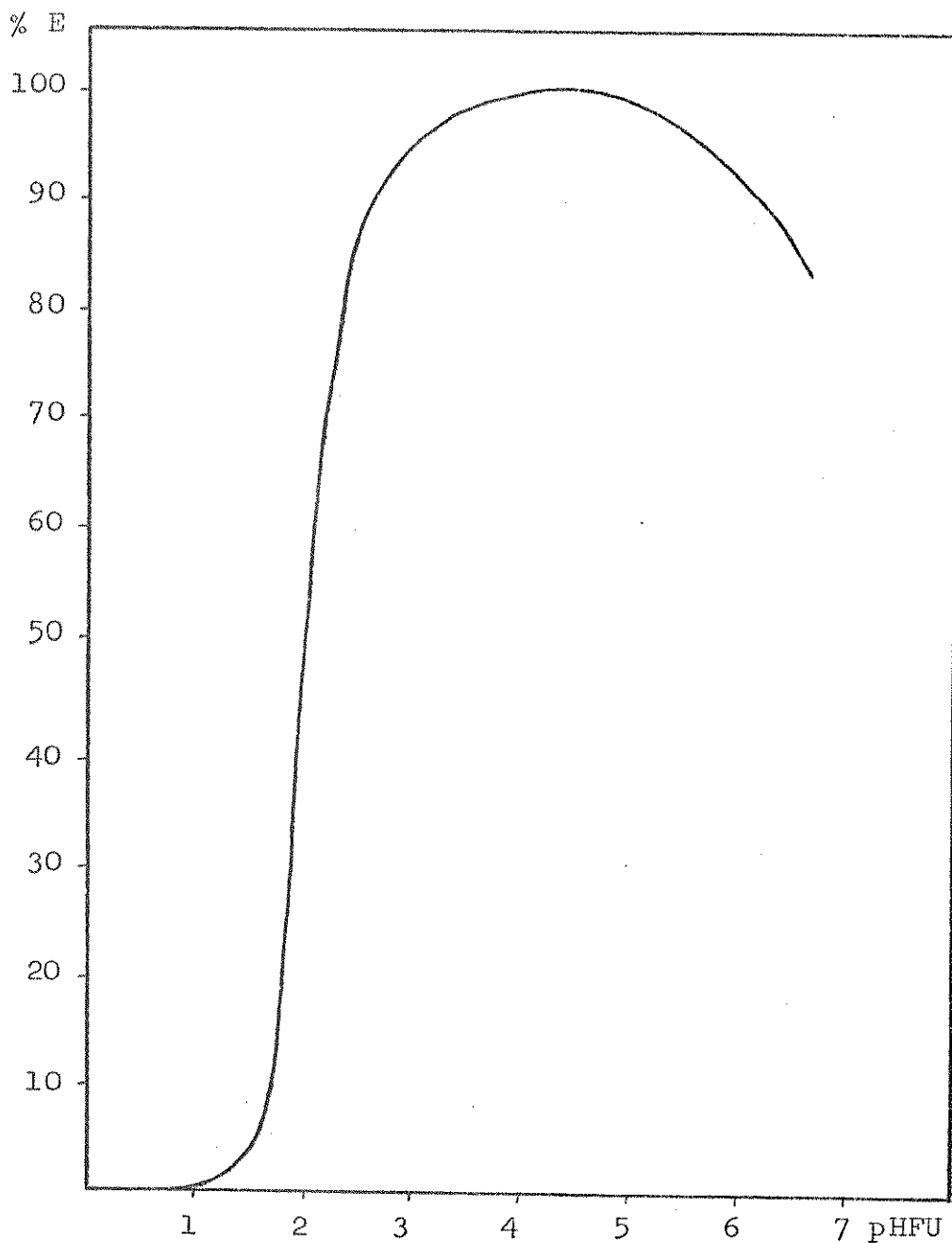


Figura IV.1 - Curva de extração FU de Y - TTA

- $[Y \text{ (III)}] = 27,6 \text{ } \mu\text{g/ml}$ ($3,10 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$)
- $[TTA] = 1,72 \times 10^{-2} \text{ moles/l}$
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Técnica utilizada - $FU \longrightarrow H_2O$
- Temperatura da água de separação = 40°C
- Volume da fase única = 14,5 ml

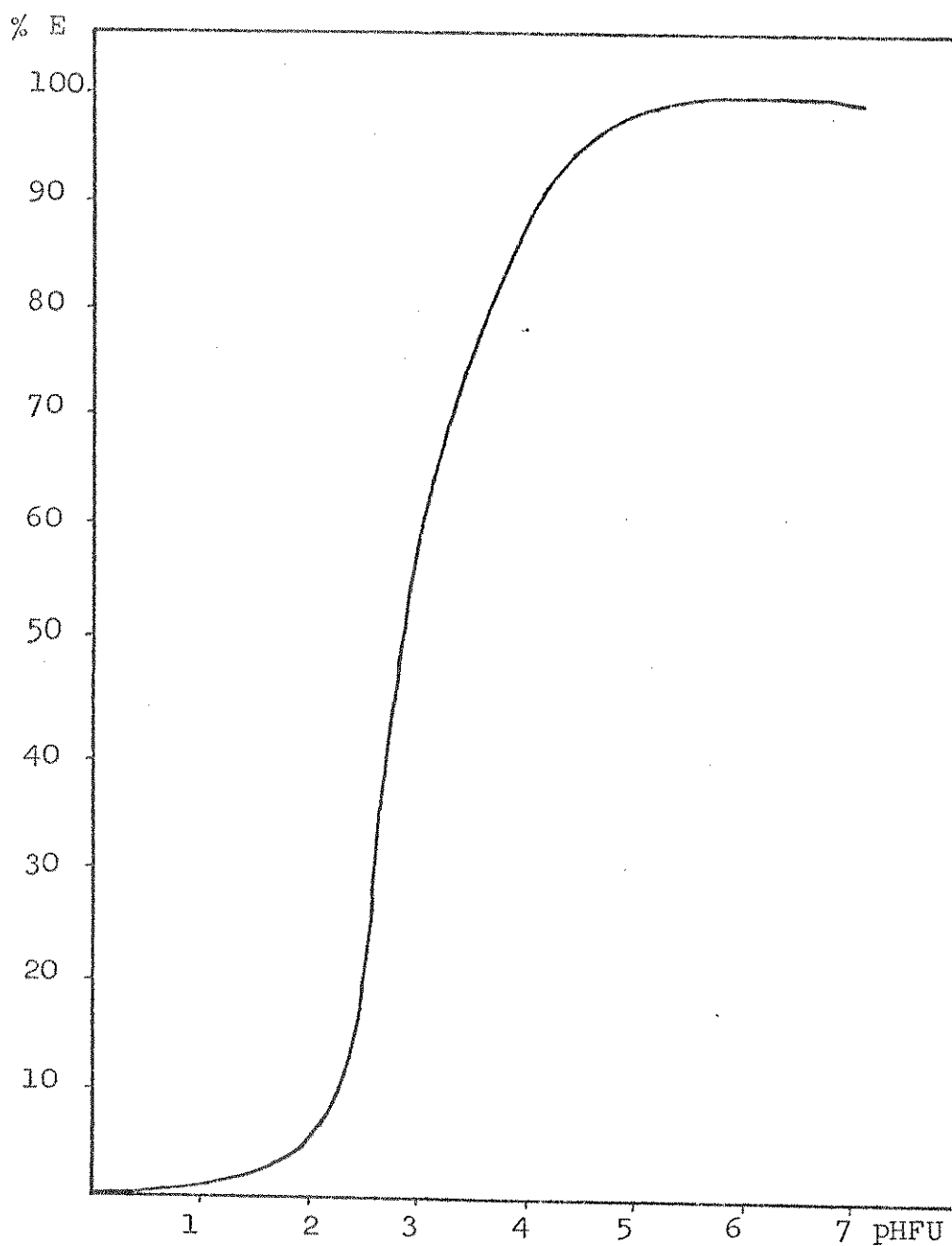


Figura IV.2 - Curva de extração FU de La - TTA

- $[La(III)] = 41,3 \mu\text{g/ml}$ ($2,98 \times 10^{-4}$ moles/l)
- $[TTA] = 1,72 \times 10^{-2}$ moles/l
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Técnica utilizada - $FU \longrightarrow H_2O$
- Temperatura da água de separação = 40°C
- Volume da fase única = 14,5 ml

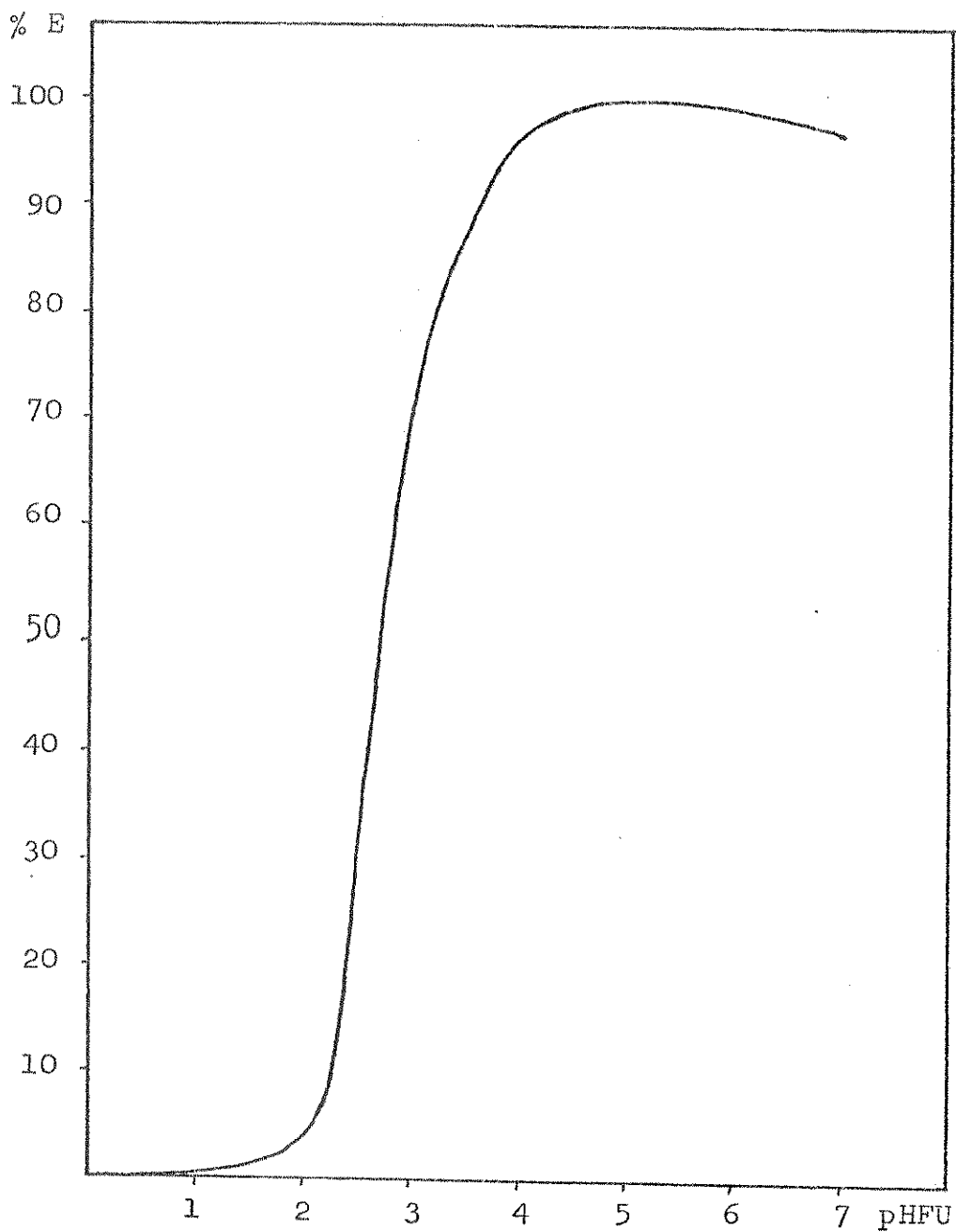


Figura IV.3.- Curva de extração FU de Pr - TTA

- [Pr (III)] = 41,3 $\mu\text{g/ml}$ ($2,94 \times 10^{-4}$ moles/l).
- [TTA] = $1,72 \times 10^{-2}$ moles/l.
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Técnica utilizada - $\text{FU} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Temperatura da água de separação = 40°C
- Volume da fase única = 14,5 ml

5204/BC

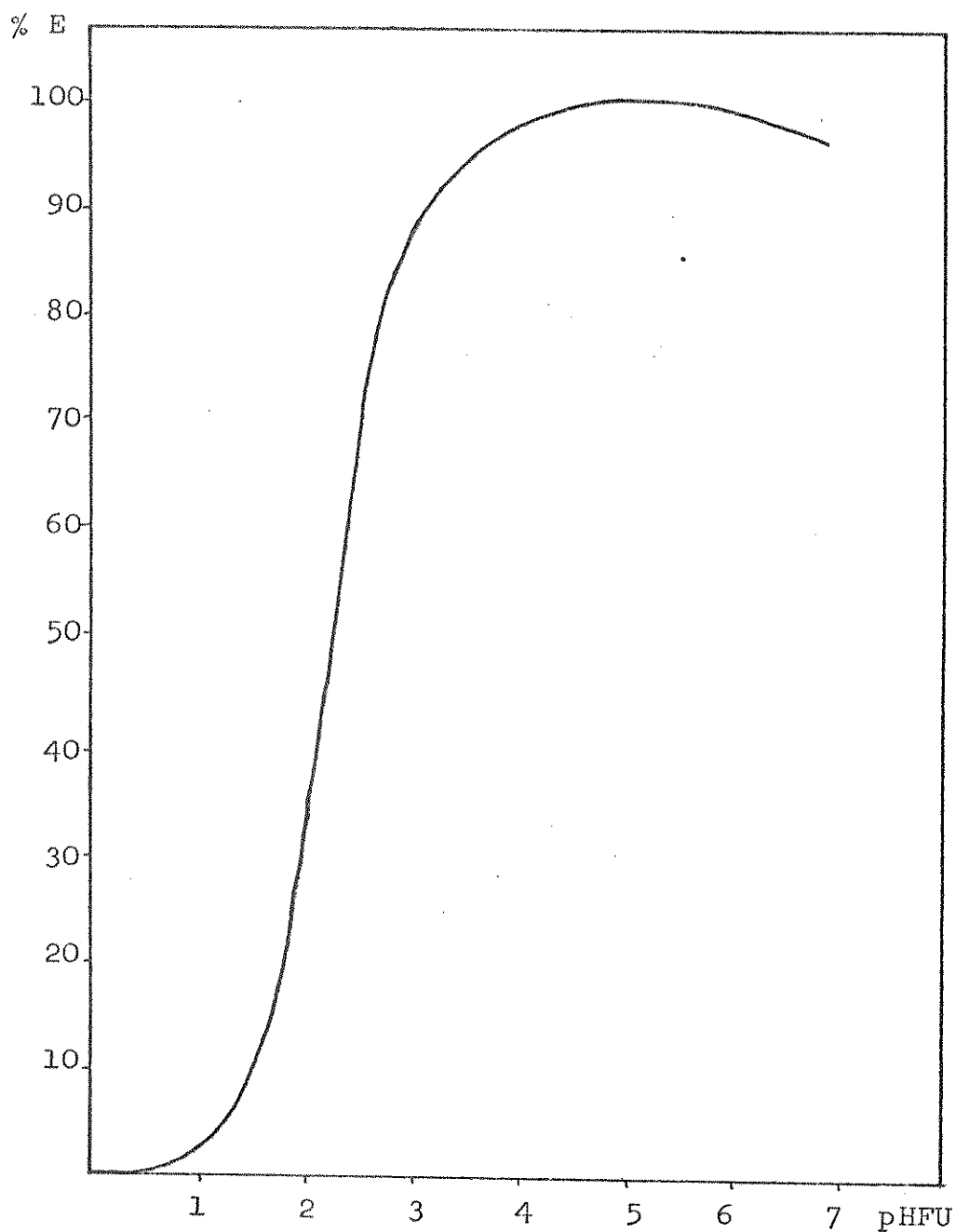


Figura IV.4 - Curva de extração FU de Eu - TTA

- [Eu (III)] = 41,3 $\mu\text{g/ml}$ ($2,72 \times 10^{-4}$ moles/l).
- [TTA] = $1,72 \times 10^{-2}$ moles/l.
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Técnica utilizada - $\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Temperatura da água de separação = 40°C
- Volume da fase única = 14,5 ml

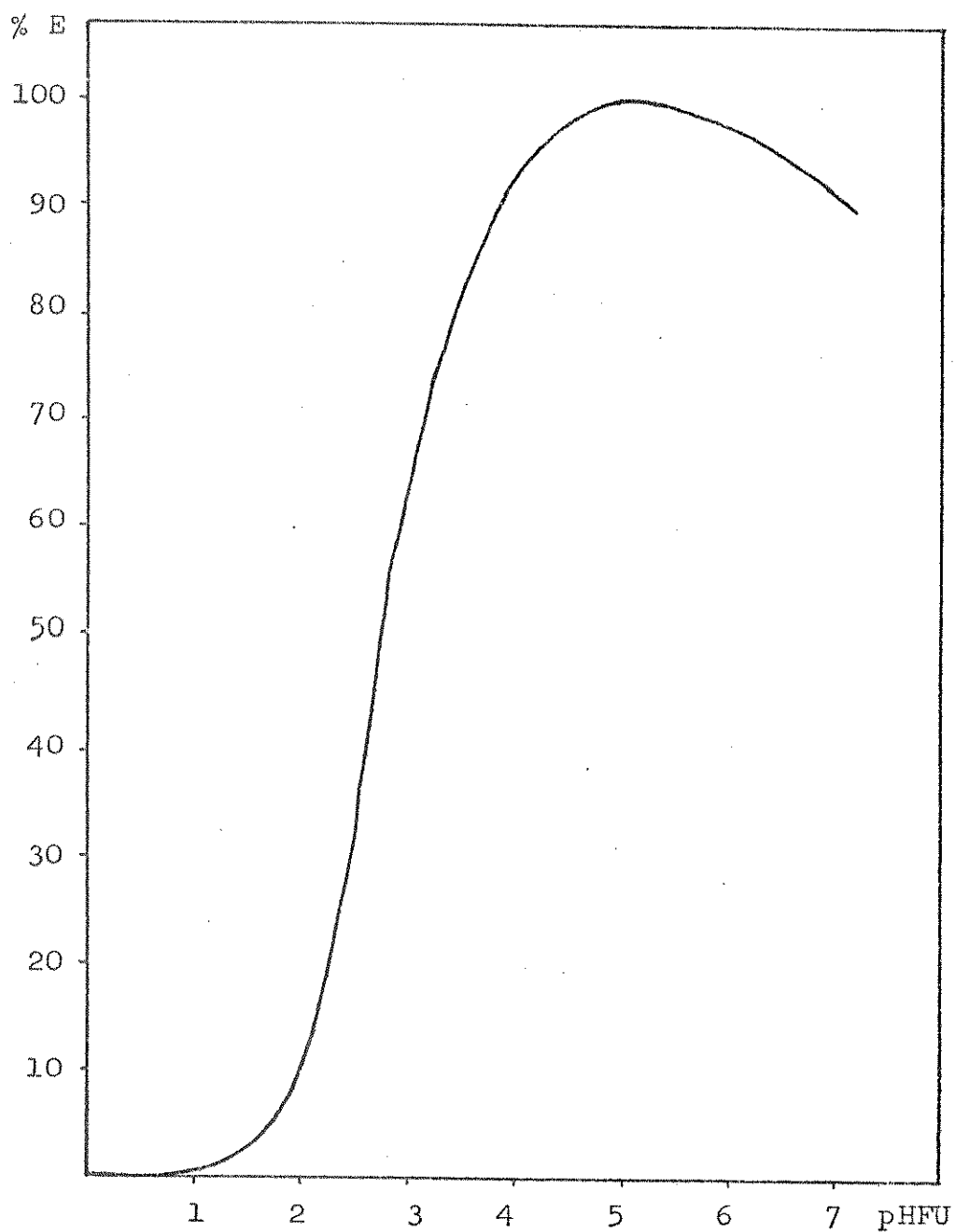


Figura IV.5 - Curva de extração FU de Gd - TTA

- $[Gd(III)] = 41,3 \mu g/ml$ ($2,63 \times 10^{-4}$ moles/l).
- $[TTA] = 1,72 \times 10^{-2}$ moles/l.
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Técnica utilizada - $FU \longrightarrow H_2O$
- Temperatura da água de separação = $40^\circ C$
- Volume da fase única = 14,5 ml

um decréscimo na porcentagem de extração em razão da hidrólise e assim a pHFU igual a 7,0 ainda obtemos extração quantitativa.

c - Extração de Praseodímio

A figura IV.3 nos mostra que praseodímio é extraído quantitativamente a pHFU igual a 5,0, sofrendo um decréscimo bem menos acentuado que o ítrio a pHFU igual a 6,0. O comportamento de praseodímio assemelha-se muito com o do lantânio no que se refere a extração com TTA nesta concentração.

d - Extração de Európio

Pela figura IV.4, vemos que európio apresenta um comportamento que mais se assemelha ao ítrio, apesar da relativa diferença entre os dois quanto a, por exemplo, número atômico. Observa-se apenas uma maior diferenciação a pHFU igual a 6,0, onde a curva de extração para európio mostra um decréscimo bem menos acentuado que ítrio, ou seja, neste valor de pHFU o efeito da hidrólise se faz sentir em maior grau no caso do ítrio. Aqui também se consegue extração quantitativa por volta de pHFU 5,0.

e - Extração de Gadolínio

De acordo com a figura IV.5. o comportamento do gadolínio é semelhante ao do európio. No entanto, em função dos resultados obtidos para o conjunto dos íons estudados neste trabalho, esta semelhança deveria ser mais acen-

tuada como demonstram trabalhos de extração /5, 61/, onde as curvas de európio e gadolínio praticamente coincidem uma com a outra. Este fato parece estar relacionado com a posição vizinha destes dois elementos na tabela periódica.

Estas diferenças nas curvas talvez mostre que a fase única, como solvente com propriedades bem especiais, provavelmente faça aparecer, ou apenas aumente, diferenças químicas não observáveis quando água é empregado como solvente. Só estudos futuros poderão esclarecer esse fato.

IV. 1.2. Extração de Y, La, Pr, Eu e Gd com TTA $3,44 \times 10^{-3}M$

Fizemos extrações de um mesmo metal utilizando TTA $3,44 \times 10^{-3}$ em FU, para que pudéssemos verificar o efeito de diminuir-se a quantidade de TTA disponível na FU, já que utilizando TTA $1,72 \times 10^{-2}M$ em FU obtivemos extração quantitativa no pHFU de máxima extração.

Para efeito de comparação adicionamos às tabelas dados das figuras anteriores onde se utiliza TTA $1,72 \times 10^{-2}M$ em FU.

Pelas tabelas IV.1, 2, 3, 4, 5, podemos verificar que para todos os cinco íons há uma diminuição da porcentagem de extração, observando-se o fato de que a extração de praseodímio no pHFU de máxima extração foi da ordem de 80%, fugindo portanto um pouco dos valores médios conseguidos para os outros íons.

Os dados obtidos com uma menor concentração de quelante nos mostra, como em trabalhos anteriores /38, 78/, que há um deslocamento das curvas de extração para valores maiores de pHFU.

Notamos que em uma menor concentração do que

Tabela IV. 1 - Extração FU de ítrio. Efeito da concentração do quelante.

- $[Y] = 27,6 \mu\text{g/ml}$ ($3,10 \times 10^{-4}$ moles/l)
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Temperatura da água de separação: 40°C
- Técnica utilizada: $\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$

pHFU	% E	
	[TTA]	
	$1,72 \times 10^{-2}\text{M}$	$3,44 \times 10^{-3}\text{M}$
1,0	0,5	0,0
3,0	95,0	10,0
5,0	98,5	59,0
7,0	87,0	55,0

Tabela IV.2 - Extração FU de lantânio. Efeito da concentração do quelante.

- [La] = 41,4 µg/ml ($2,98 \times 10^{-4}$ moles/l)
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Temperatura da água de separação: 40°C
- Técnica utilizada: FU $\longrightarrow$ H₂O

pHFU	% E	
	[TTA]	
	$1,72 \times 10^{-2}M$	$3,44 \times 10^{-2}M$
1,0	0,5	0,0
3,0	60,0	8,5
5,0	99,5	65,5
7,0	99,9	60,5

Tabela IV. 3 - Extração FU de praseodímio. Efeito da concentração do quelante.

- $[Pr] = 41,4 \mu\text{g/ml}$ ($2,94 \times 10^{-4}$ moles/l)
- pHFU acertado com NaOH diluído
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Temperatura da água de separação: 40°C
- Técnica utilizada: $\text{FU} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

pHFU	% E	
	[TTA]	
	$1,72 \times 10^{-2}\text{M}$	$3,44 \times 10^{-2}\text{M}$
1,0	0,0	0,0
3,0	69,5	19,0
5,0	99,0	77,5
7,0	96,5	66,5

Tabela IV. 4 - Extração FU de európio. Efeito da concentração do quelante.

- [Eu] = 41,4 µg/ml ($2,72 \times 10^{-4}$ moles/l)
- pHFU acertado com NaOH diluído.
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Temperatura da água de separação: 40°C.
- Técnica utilizada: FU $\longrightarrow$ H₂O

pHFU	% E	
	[TTA]	
	$1,72 \times 10^{-2}M$	$3,44 \times 10^{-3}M$
1,0	1,5	0,0
3,0	88,0	13,0
5,0	99,5	68,0
7,0	97,0	67,0

Tabela IV. 5 - Extração FU de gadolínio. Efeito da concentração do quelante.

- $[\text{Gd}] = 41,4 \text{ } \mu\text{g/ml}$ ($2,63 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$)
- pHFU acertado com NaOH diluído.
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Temperatura da água de separação: 40°C
- Técnica utilizada: $\text{FU} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

pHFU	% E	
	[TTA]	
	$1,72 \times 10^{-2}\text{M}$	$3,44 \times 10^{-3}\text{M}$
1,0	0,0	0,0
3,0	64,5	14,0
5,0	99,9	69,0
7,0	91,0	65,0

lante, o fenômeno da hidrólise se faz sentir com maior intensidade, como demonstram os valores de extração a pHFU maior que 5,0.

De acordo com Martins /47/, concentrações diferentes de quelante para um mesmo íon, ocasionam um deslocamento das curvas de extração, como pode ser observado pelos dados obtidos. Parece que tal fenômeno está ligado à competição de íons hidrogênio e íons metálicos em relação ao íons enolato (TTA^-).

IV. 1.3. Efeito da relação molar TTA/La

Extração de La com TTA $1,72 \times 10^{-2}\text{M}$

O fato de quando utilizamos TTA nas concentrações $1,72 \times 10^{-2}\text{M}$ e $3,44 \times 10^{-3}\text{M}$ em FU e 600 μg de La, termos conseguido extrações de 100% e 66%, respectivamente, levou-nos a indagação de quanto seria, a porcentagem de extração, mantendo-se a relação molar igual a 11,6 (experiência IV.1.2), mas aumentando a quantidade de La. Para isto utilizamos nesta experiência uma quantidade de TTA idêntica a experiência onde conseguimos extração quantitativa. Quanto à quantidade de lantânio, a adição se fez com um valor cinco vezes maior que a normalmente utilizada, ou seja 3000 μg .

A razão da execução desta experiência está ligada às experiências que executaremos de extração conjunta onde aumentaremos a quantidade de metais, em termos de massa, mantendo fixa a quantidade de TTA.

O pHFU escolhido para esta experiência é aquele onde ocorre o máximo de extração quanto das experiências anteriores, acertado com NaOH diluído.

Tabela IV. 6 - Extração FU de lantânio. Efeito da relação molar TTA/La.

- pHFU = 6,0, acertado com NaOH diluído
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Temperatura da água de separação: 40°C
- Técnica utilizada: FU $\longrightarrow$ H₂O

[TTA] (moles/l)	La (µg)	relação molar	
		TTA/La	% E
3,44 x 10 ⁻³	600	11,6	67,0
			66,0
1,72 x 10 ⁻²	3000	11,6	85,0
			86,0
1,7 x 10 ⁻²	600	58,1	>99,0
			>99,0

Apenas para efeito de comparação são apresentados alguns dados referentes à experiências passadas.

A boa reprodutibilidade dos dados é função da região de acidez (pHFU) em que trabalhamos, pois a pHFU igual a 6,0 temos um patamar nas curvas de extração FU para lantânio.

Como se pode observar pelos dados constantes na tabela IV.6, quando utilizamos uma quantidade de lantânio igual a 3000 µg e mantivemos a concentração de TTA em FU igual a $1,72 \times 10^{-2} \text{M}$, obtivemos percentual de extração da ordem de 85%, o qual é superior ao percentual conseguido quando utilizamos uma quantidade de lantânio igual a 600 µg e TTA na ordem de $3,4 \times 10^{-3}$ moles/l, donde concluímos que em extração FU uma variável que também influencia na porcentagem de extração é a concentração do íon metálico. É evidente que não teremos um aumento constante na porcentagem de extração; a razão de tal fato se deve ao excesso de TTA que deixará de existir após certo aumento na concentração do íon metálico.

IV. 1.4 - Efeito de NaNO_3 na água de separação. Extração de La com TTA $1,72 \times 10^{-2} \text{M}$.

O rompimento da fase única pela adição de água, não exclui a possibilidade de, em lugar de água pura, empregarmos uma solução aquosa, contendo sais, ácidos ou bases.

Um fator novo a ser estudado, pode surgir desta modificação, pois a adição de reagentes à água de separação pode alterar os equilíbrios existentes entre os íons metálicos e o quelante /48/. Assim como uma solução de

separação pode promover a complexação durante o estágio de separação de fases, aumentando a porcentagem de extração, po de também impedir esta complexação diminuindo a porcentagem de extração. É o caso por exemplo de se utilizar soluções básicas ou ácidas /16, 37/.

Quanto ao efeito de NaNO_3 , Martins /49/ observou que em fase única o mesmo exerce efeito tampão, podendo servir, portanto, de controle do pHFU nas experiências de complexação e extração. Parece que o efeito tampão encontra-se ligado diretamente à manutenção da força iônica da solução /49/.

Sabemos que na extração líquido-líquido convencional /101/ e também na extração líquido-líquido por fase única /16/ que realmente o efeito de se adicionar sal a fase aquosa, é um recurso utilizado que pode melhorar a eficiência da extração.

No caso da extração líquido-líquido por fase única a adição de sal pode se processar tanto na solução de separação quanto na água que compõe o sistema FU. O fato da solução FU não apresentar uma grande capacidade na dissolução de eletrólitos levou-nos a optarmos pela primeira hipótese, tal como executado por Eiras /16/.

Pela tabela IV.7 podemos observar a boa reprodutibilidade nas duplicatas, mostrando que de acordo com Eiras /16/, ocorre uma estabilização nas extrações.

Pela faixa de pHFU que escolhemos para esta experiência fica claro que uma pequena modificação na acidez durante o processo de extração causará uma apreciável modificação na extração. Mas os dados obtidos parecem não demonstrar que tal fato esteja ocorrendo.

De acordo com Zolotov /101/ a adição de eletrólitos na fase aquosa, provoca uma mudança na constante

Tabela IV.7 - Extração FU de La com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU. Efeito de NaNO_3 na água de separação.

- $[\text{La}] = 41,4 \mu\text{g/ml}$ ($2,98 \times 10^{-4}$ moles/l)
- pHFU acertado com NaOH diluído.
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Temperatura da água de separação
- Técnica utilizada: $\text{FU} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

pHFU	% E	
	[NaNO_3]	
	$1,0 \times 10^{-3}\text{M}$	ausente
2,5	15,0	15,0
	17,0	25,0
3,5	53,0	76,0
	55,0	86,0

dielétrica e na força iônica desta fase, e como consequência ocorrem mudanças na constante de equilíbrio, de dissociação do complexante, estabilidade do complexo, distribuição do complexo e do reagente. Talvez a estabilização observada se deva ao exposto acima.

Em relação aos dados obtidos sem a adição de NaNO_3 à água de separação, observamos um deslocamento da curva de extração no sentido de maiores valores de pHFU, quando utilizamos NaNO_3 . Talvez a própria zona de pHFU em que ocorre a ação estabilizadora do NaNO_3 esteja um pouco acima da região onde se situa a curva de extração sem a presença de NaNO_3 . Concluimos que a água de separação estaria provocando a descomplexação até um valor limite onde ocorreria a estabilização observada pelos dados da tabela IV.7.

IV. 1.5. A complexação de EU com TTA

IV. 1.5.1. Fluorescência do quelato Eu - TTA

Em fase única a complexação pode ser estudada da mesma forma como se procede para o estudo da complexação em meio aquoso.

É possível construirmos curvas de absorbância versus pHFU desde que os complexos apresentem um relativo valor no coeficiente de absortividade molar, suficiente para uma leitura apreciável de absorbância dos mesmos /50/.

Como observado /54/ anteriormente, os quelatos dos metais ora estudados apresentam baixo coeficiente de absortividade molar. Assim sendo não é possível obter-se curvas de absorbância versus pHFU, para as concentrações que foram utilizadas.

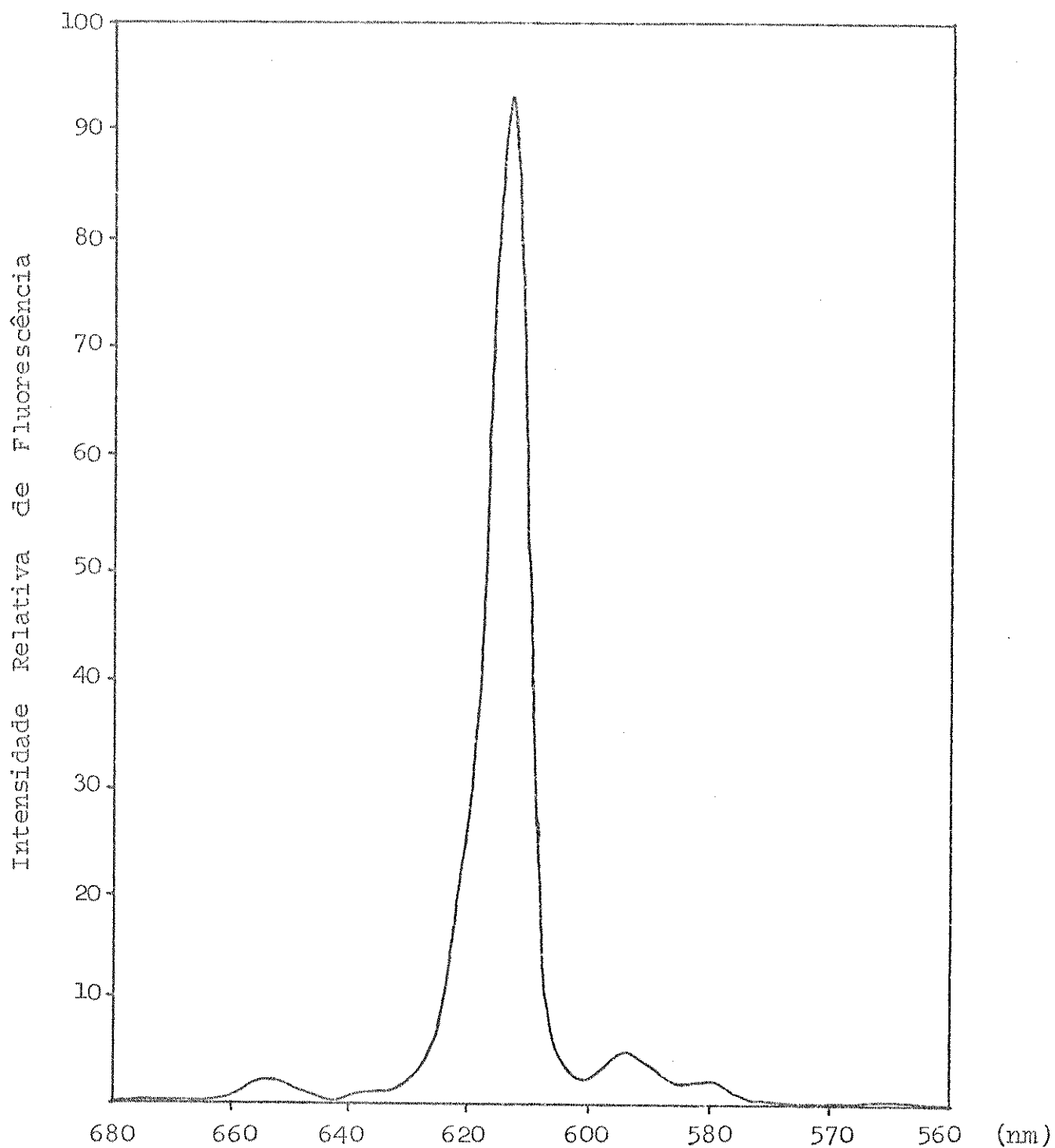


Figura IV.6 - Espectro de fluorescência de Eu - TTA em FU

- [Eu] = 41,4 $\mu\text{g/ml}$ ($2,72 \times 10^{-4}$ moles/l)
- [TTA] = $1,72 \times 10^{-2}$ moles/l
- $\lambda_{\text{exc.}}$ = 390 nm
- $\lambda_{\text{emis.}}$ = 613 nm
- pHFU = 6,0 , acertado com NaOH diluído.

Em vista de tal fato, optamos por medir uma outra propriedade característica dos quelatos presentes em fase única.

Escolhemos a fluorescência, pois é bem conhecido que alguns quelatos de lantanídeos trivalentes, com β -dicetonas, fluorescem sob luz ultravioleta /75/ e o fenômeno ter sido utilizado para a determinação de quantidades traços lantanídeos /25, 99/.

Como primeiro passo no estudo da complexação de európio com TTA em nosso sistema em fase única, obtivemos o espectro de fluorescência do quelato formado, que apresentou, sob um $\lambda_{exc.} = 390 \text{ nm}$, uma emissão máxima a $\lambda_{emis.} = 612 \text{ nm}$, como mostra o espectro na figura IV.6.

Utilizando o espectrofluorímetro em sua sensibilidade mínima obtivemos deflexão máxima no pHFU de complexação máxima, isto vem demonstrar que a determinação de európio em fase única apresenta considerável sensibilidade, quando se compara com dados da literatura /96 /, onde se consegue dosar európio sob a forma de um quelato com TTA, desde a concentração de 10^{-6} M até 10^{-9} M em dimetilformamida com excitação a 390 nm e emissão a 615 nm.

IV. 1.5.2. Curva de complexação de Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Pela curva de complexação de európio apresentada na figura IV.7 nota-se que a complexação máxima encontra-se a pHFU $\approx 8,0$, sofrendo além deste ponto uma queda.

O aspecto da curva mostra que o comportamento da complexação, em meio nítrico, acompanha o comportamento da curva de extração, aumentando com o aumento do pHFU.

A curva de complexação obtida representa uma

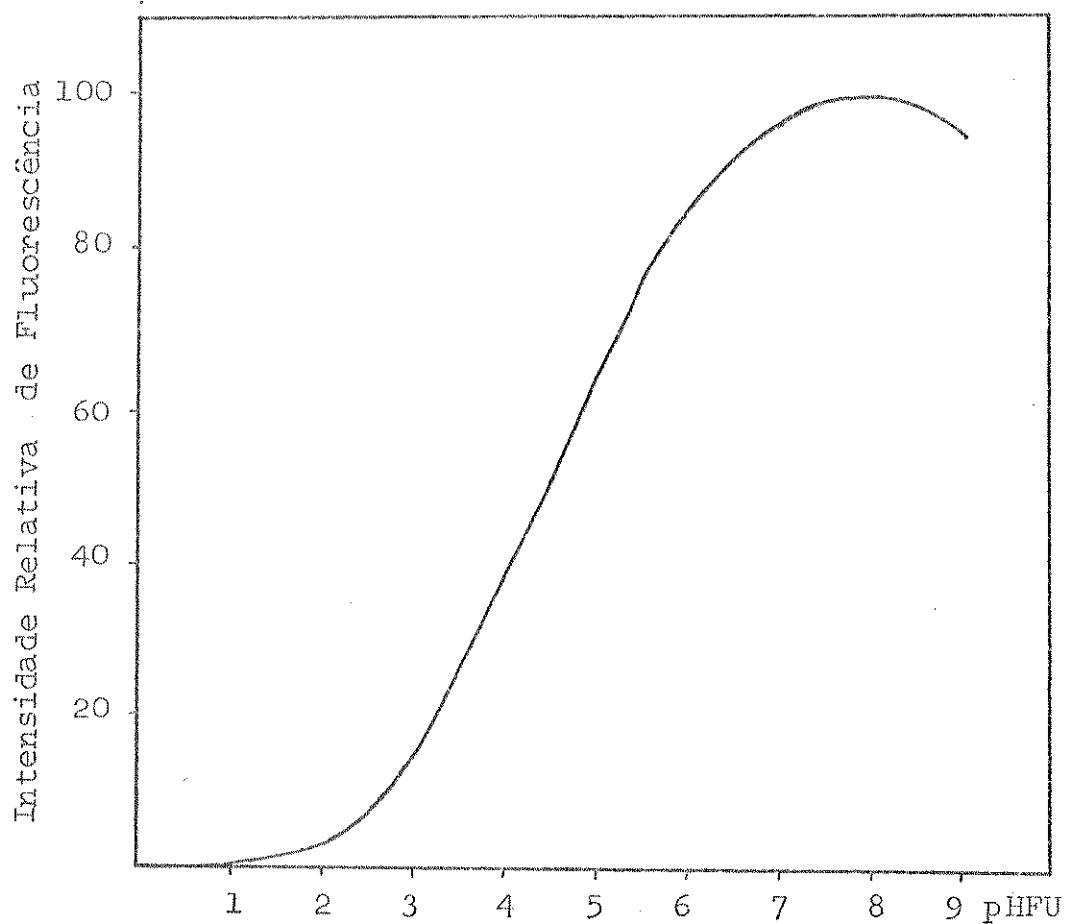


Figura IV.7 - Curva de complexação de Eu - TTA em FU.

- $[Eu] = 41,4 \mu\text{g/ml}$ ($2,72 \times 10^{-4}$ moles/l).
- $[TTA] = 1,72 \times 10^{-2}$ moles/l.
- pHFU ajustado com NaOH diluído.
- Volume da fase única = 14,5 ml.

curva de extração ideal, ou teórica, ou seja, há uma correlação entre as duas, desde que se possa separar as fases sem variar a quantidade de íon complexado /51/.

Experimentalmente, a possibilidade de se obter curvas de complexação que representem curvas de extração, apresenta sua validade: em tempo relativamente curto consegue-se uma curva com elevado número de pontos, enquanto, para a obtenção da curva de extração, o tempo e o trabalho são de uma grandeza bem maior /52/.

Como a curva de complexação representa uma curva de extração teórica, deveríamos observar um máximo de complexação ao redor de pHFU 5,0, mas tal fato não ocorre, e pela curva podemos observar que a complexação continua a aumentar até pHFU 8,0, decaindo após este valor.

A obtenção dos pontos da curva de complexação foi feita após um tempo de uma hora, decorrido desde o acerto do pHFU até a medida da fluorescência, poderíamos inferir que após este tempo de complexação ocorreria mudanças no sistema FU. Mas executando extração (item IV.1.6) no mesmo tempo observado para o experimento em curso, não verificamos variações significativas no conjunto.

Parece que ocorre uma associação de fenômenos que leva à obtenção destes resultados. Uma associação do fator competição entre os íons presentes na fase única e as mudanças na acidez que ocorre no momento do rompimento da mesma.

Sendo assim podemos supor que modificações na água de separação, tais como adição de base ou ácido levariam a uma modificação na posição da curva de extração.

IV. 1.6. Efeito do tempo de repouso após o acerto do pHFU.
Extração de Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M.

Pela curva de complexação obtida no item anterior (IV. 1.5.2), nota-se um deslocamento, para valores maiores de pHFU, desta em relação à curva de extração de európio obtida no item VI. 1.1. Tendo gasto uma hora desde o acerto do pHFU até a medida da fluorescência, decidimos executar extrações após um tempo de repouso também igual a uma hora, com a finalidade de verificarmos o comportamento da complexação de európio com TTA em função do tempo.

Com os mesmos critérios utilizados no experimento de controle ($t \approx 0$) efetuamos extrações, considerando o tempo de repouso, desde o acerto do pHFU até o rompimento da fase única.

Como podemos verificar pela tabela IV. 8 apenas a extração executada a pHFU igual a 2,0 sofreu uma diminuição significativa. Convém lembrar que esta extração foi executada na região de maior inclinação da curva de extração. Quanto às outras extrações a alteração não é tão significativa quanto aquela ocorrida na extração a pHFU 2,0.

Observe-se o fato de que nesta região embora seja crítico o controle do pHFU, as extrações em duplicata apresentaram, para nossa surpresa, uma ótima reprodutibilidade, demonstrando a estabilidade do sistema, após um tempo de repouso de uma hora. Isto talvez se dê devido ao fato de que após este período o equilíbrio tenha sido atingido.

Estes resultados vêm corroborar uma vez mais, que a extração FU processa-se em um ponto de não-equilí-

Tabela IV. 8 - Extração FU de európio com TTA $1,7 \times 10^{-2}$ M em FU. Efeito do tempo de repouso após o acerto do pHFU.

- $[\text{Eu}] = 41,4 \mu\text{g/ml}$ ($2,72 \times 10^{-4}$ moles/l).
- pHFU acertado com NaOH diluído.
- Volume da fase única: 14,5 ml
- Técnica utilizada: $\text{FU} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

pHFU	% E	
	Separação $t \approx 0$	Separação $t = 1$ hora
2,0	30,0	25,0
	40,0	26,0
3,0	87,0	86,0
	89,0	89,0
4,0	94,0	94,0
	98,0	96,0
5,0	99,9	98,0
	99,0	96,0

brio, mas, do ponto de vista analítico, vantajoso, pois o equilíbrio está deslocado para uma maior complexação, e por tanto maior extração.

IV. 1.7. Efeito do emprego de TEA no acerto do pHFU. Extração de La, Pr e Eu com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M.

Os resultados obtidos por Eiras /16/, utilizando como base de acerto do pHFU, uma amina terciária, a trietanolamina, demonstraram a eficiência desta técnica.

Analisando os dados obtidos por Eiras /16/ nas extrações de Mn, Cr, Cu e Pb, observamos que numa faixa relativamente pequena de pHFU, passa-se de extração praticamente nula à uma extração quantitativa.

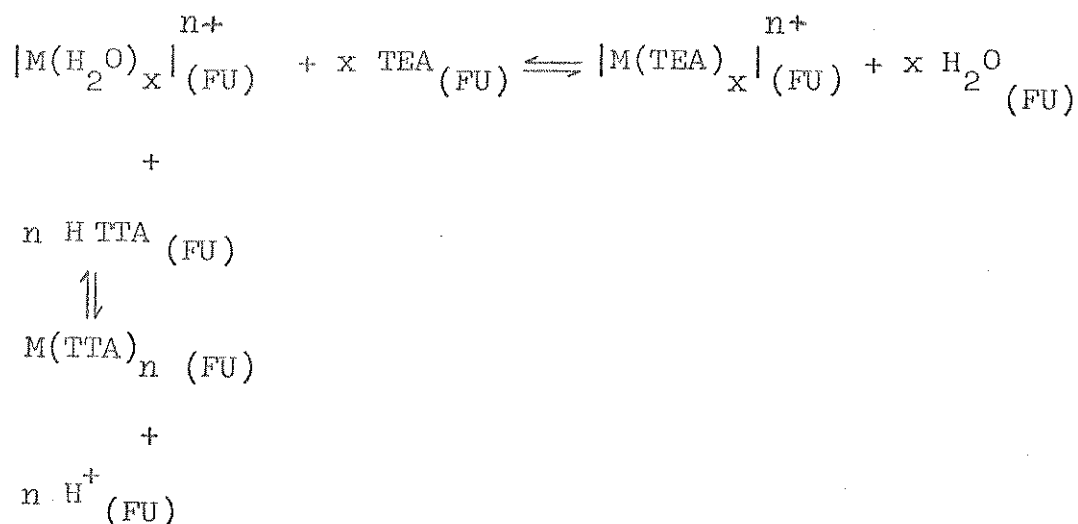
Este efeito pode ter sua utilidade quando se tenta a separação de íons metálicos cujas curvas de extração estejam muito próximas. É o caso dos íons os quais estamos trabalhando.

Eiras observou que utilizando-se TEA como base de acerto do pHFU, mas na ausência do quelante TTA, ocorria uma extração da ordem de 1%. Mas a utilização de TEA como base de acerto do pHFU na presença do quelante TTA elevou a extração, em certos casos, em cerca de 10% sobre o percentual de extração quando se utiliza TTA e como base de acerto do pHFU o NaOH diluído.

Em função destas observações, Eiras /16/ propõe que esteja sendo extraído um aduto tipo $(TEA)_M(TTA)_2$ que talvez seja mais extraído do que o quelato na ausência de TEA.

Como proposta, sugerimos que a trietanolamina (TEA) formaria um complexo praticamente não extraível, com

o íon metálico mantendo-o em solução, evitando a hidrólise e ao mesmo tempo, dependendo do pHFU, liberaria tal íon que seria complexado pelo TTA, como representado:



O enriquecimento de um íon metálico em relação a outro, ou mesmo a sua completa separação, poderia ser conseguida com a utilização de TEA como base de acerto do pHFU, pois a situação das curvas de extração em posição quase vertical é um efeito que permite tal procedimento /16/.

Em nosso caso, executando extrações de Eu, La e Pr e acertando o pHFU com TEA 1 M e 0,1M, obtivemos os resultados apresentados nas figuras IV.8, IV.9 e IV.10.

Na primeira figura podemos observar que o efeito produzido pela TEA aparece a pHFU 2,0 elevando rapidamente a extração de tal maneira que a pHFU igual a 3,0 temos praticamente extração quantitativa para európio.

Como podemos observar a adição de TEA como base de acerto do pHFU, realmente, coloca as curvas de extração em posição praticamente vertical.

Este é um fato que deve ser levado em consideração, já que não poderemos executar extrações exatamente

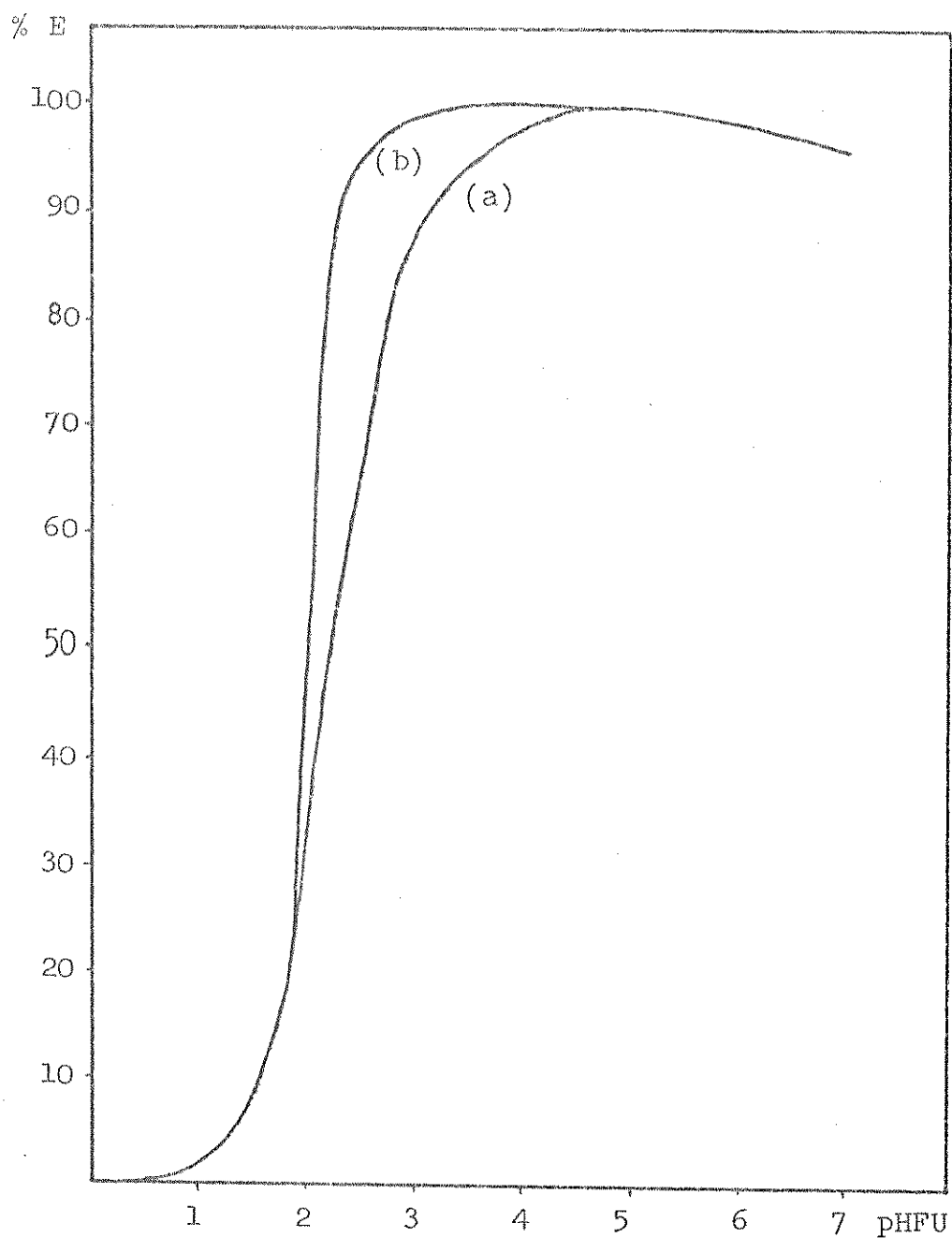


Figura IV.8 - Curva de extração FU de Eu - TTA

Efeito de TEA no acerto do pHFU

- $[\text{Eu (III)}] = 41,3 \text{ } \mu\text{g/ml}$ ($2,72 \times 10^{-4} \text{ moles/l}$)
- $[\text{TTA}] = 1,72 \times 10^{-2} \text{ moles/l}$
- Técnica utilizada - $\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Temperatura da água de separação = 40°C
- Volume da fase única = 14,5 ml
- (a) pHFU acertado com NaOH diluído
- (b) pHFU acertado com trietanolamina(TEA)

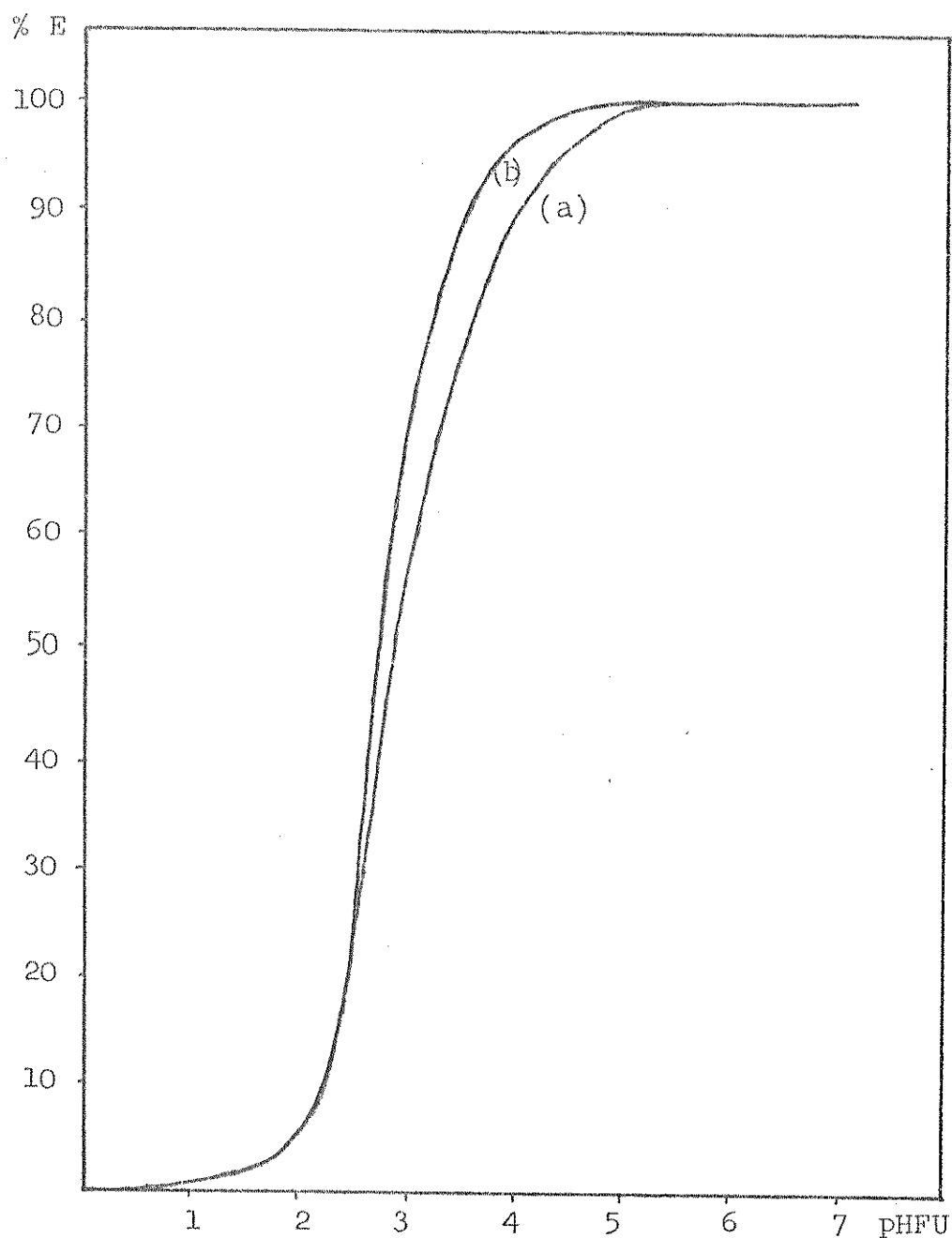


Figura IV.9 - Curva de extração FU de La - TTA.

Efeito de TEA no acerto do pHFU

- $[La(III)] = 41,3 \mu\text{g/ml} (2,98 \times 10^{-4} \text{ moles/l})$
- $[TTA] = 1,72 \times 10^{-2} \text{ moles/l.}$
- técnica utilizada $FU \rightarrow H_2O$
- temperatura da água de separação = 40°C
- volume da fase única = 14,5 ml
- (a) pHFU acertado com NaOH diluído
- (b) pHFU acertado com trietanolamina(TEA)

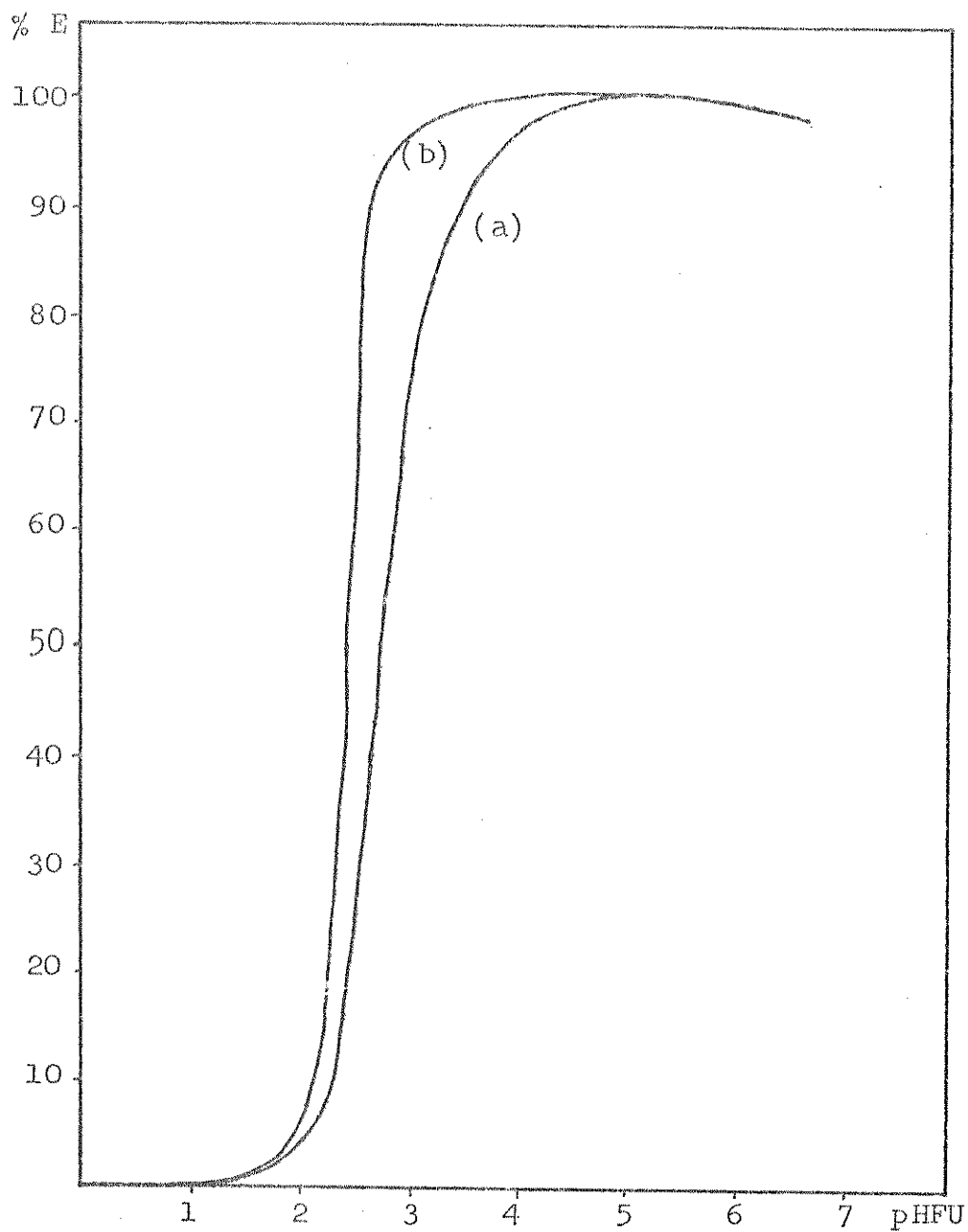


Figura IV.10 - Curva de extração FU de Pr - TTA

Efeito de TEA no acerto do pHFU

- $[\text{Pr (III)}] = 41,3 \mu\text{g/ml}$ ($2,94 \times 10^{-4}$ moles/l)
- $[\text{TTA}] = 1,72 \times 10^{-2}$ moles/l
- Técnica utilizada - $\text{FU} \rightarrow \text{H}_2\text{O}$
- Temperatura da água de separação = 40°C
- Volume da fase única = 14,5 ml
- (a) pHFU acertado com NaOH diluído
- (b) pHFU acertado com Trietanolamina (TEA)

na região de máxima inclinação pois isto causaria problemas na reprodutibilidade das extrações.

No segundo caso, figura IV.9, o efeito é menos acentuado, mas mesmo assim, tal como para európio, ocorre um aumento na inclinação da curva. Neste caso o íon estudado é La (III). É interessante observar que a adição de TEA como base de acerto do pHFU para lantânio não modifica a curva de extração na mesma ordem de grandeza que para o európio; este fato poderá ser útil no momento em que se desejar enriquecer uma mistura de európio e lantânio em relação ao primeiro componente.

Finalmente executamos extrações FU utilizando também TEA como base de acerto do pHFU, para praseodímio. Aqui também ocorre um pronunciado efeito na curva de extração.

A modificação ocorre em toda a extensão da curva como podemos verificar. Mas, por comparação com a curva de európio, parece possível conseguir-se um relativo enriquecimento de európio a partir de uma mistura de európio e praseodímio, simplesmente mantendo a acidez em um valor fixo e próximo da região de maior inclinação das curvas e executando a extração.

IV. 1.8 - Enriquecimento de terras raras pela extração FU

A extração por solventes é hoje um dos métodos mais efetivos para se concentrar e também para se separar elementos, estendendo-se a quase todos eles.

Com o objetivo de enriquecer uma determinada espécie em relação a uma outra presente em solução, executaremos neste ítem extrações FU de pares de íons, aprovei-

tando o conhecimento obtido com as experiências dos itens anteriores.

IV. 1.8.1 - Extração dos pares de íons Eu - La e Eu - Pr
com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M

Pelos estudos anteriores observamos um efeito altamente favorável nas curvas de extração dos íons metálicos, quando utilizamos trietanolamina (TEA) como base de a certo do pHFU.

Aparentemente, o esperado quando se trabalha com misturas desses íons é o que apresentamos na figura IV.11, construída com base nos dados de extrações individuais, expostos nas figuras IV.8, 9 e 10.

Podemos observar que a pHFU igual a 2,35 a relação entre európio na fase orgânica e európio na fase aquosa é muito maior que aquelas para lantânio e para praseodímio.

Notamos que não será possível extrair quantitativamente európio sem extrair lantânio ou praseodímio, mas a possibilidade de enriquecimento de uma espécie em relação à outra existe, desde que a porcentagem de extração, embora diferente para cada espécie, mantenha-se a mesma nas várias etapas de extrações sucessivas.

Sendo assim, efetuando extrações FU sucessivas na fase orgânica poderemos enriquecer o európio até uma pureza desejada, pelo menos no caso da extração do par Eu - La.

Correlacionar o efeito observado sobre o comportamento dos íons metálicos individualmente, com o efei-

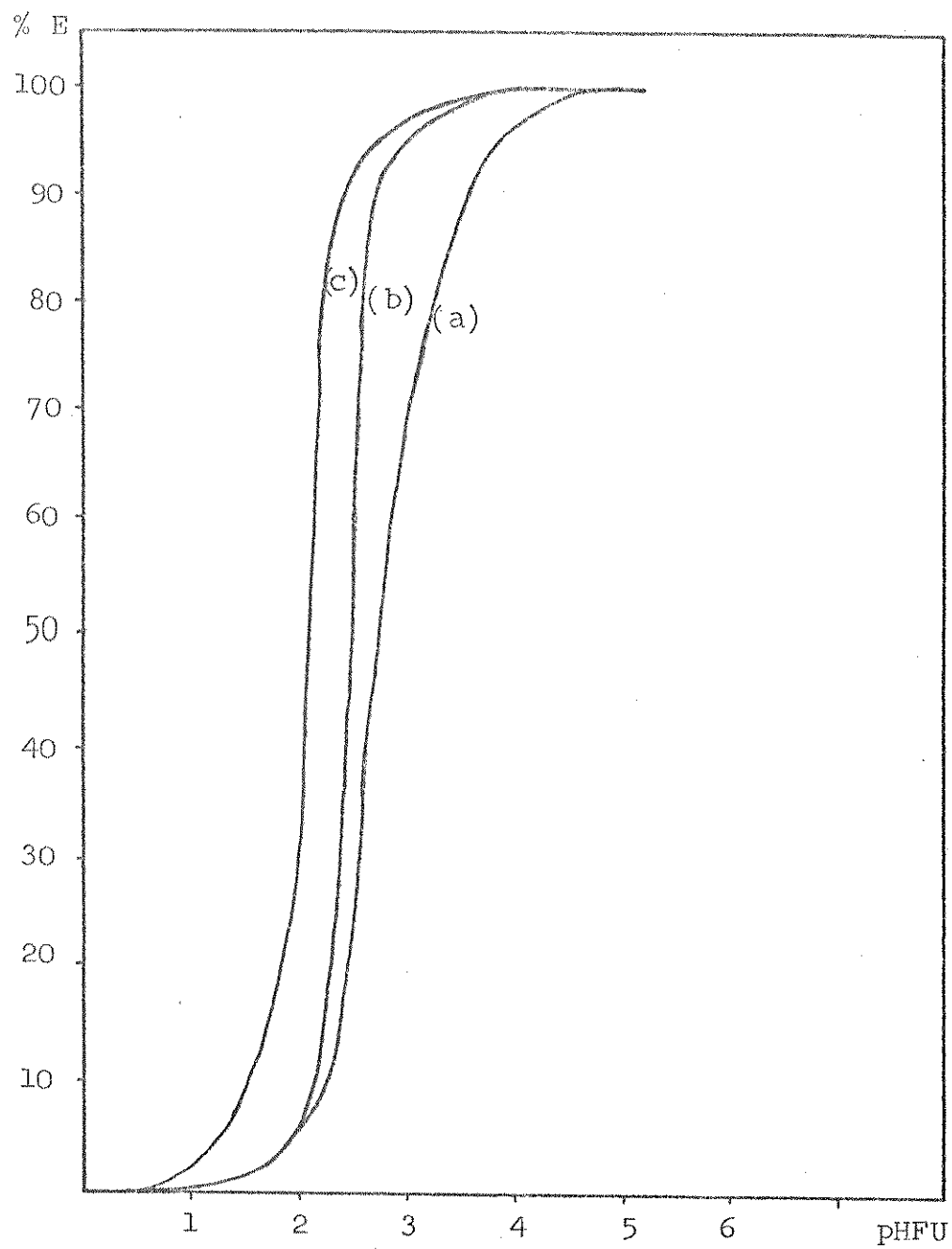


Figura IV.11 - Curvas de extração FU de La(a),₂ Pr(b) e Eu(c) com TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU.

to observado quando presentes em misturas, é difícil. Isto porque, mantendo-se constante a concentração do quelante e trabalhando-se com misturas de íons, teremos uma relação molar entre TTA e cada íon metálico, diferente daquela observada para os íons individualmente. É importante que se note, também, que se as constantes de formação dos quelatos forem diferentes, o íon com constante menor terá à sua disposição, para complexação, não o valor nominal da concentração do TTA na solução, mas o valor efetivo descontado o que já foi gasto com a complexação do outro íon com constante de formação maior.

As determinações da mistura Eu - La e Eu - Pr foram feitas segundo o método da alisarina e as determinações de európio através do método fluorimétrico /99/. Por diferença determinamos lantânio, ou no caso, praseodímio.

Efetuando extrações FU sucessivas na fase orgânica, dos pares Eu - La e Eu - Pr, obtivemos os resultados apresentados nas tabelas IV.9 e IV.10.

A análise dos resultados obtidos mostra que realmente ocorre um enriquecimento de um íon em relação ao outro, em acordo com o que se pôde concluir em relação às curvas individuais.

Mas, em contraposição a massa de európio que permanece na fase orgânica final representa apenas 60% do total, razão da distribuição entre as fases que ocorre durante as várias extrações.

Como observado anteriormente, o acerto do pHFU na região de máxima inclinação da curva de extração é um fator crítico, pois um deslocamento de $\pm 0,2$ unidades na medida do pHFU, leva a variações apreciáveis para mais ou para menos nos valores de extração dos íons considerados.

Tabela IV. 9 - Extrações FU sucessivas na fase orgânica do par Eu - La.

- Concentrações iniciais:

- [Eu] = 41,4 µg/ml ($2,72 \times 10^{-4}$ moles/l)

- [La] = 41,4 µg/ml ($2,98 \times 10^{-4}$ moles/l)

- [TTA] = $1,72 \times 10^{-2}$ moles/l

- Volume da FU = 14,5 ml

- pHFU = 2,35 acertado com TEA 0,1M e 1 M

- Temperatura da água de separação: 40°C

- Técnica utilizada: $FU \longrightarrow H_2O$

Extração	% E	
	Eu	La
1. ^a	90,0	13,3
2. ^a	90,0	13,3
3. ^a	90,1	13,3
4. ^a	90,3	12,7

Tabela IV. 10 - Extrações FU sucessivas na fase orgânica do par Eu - Pr.

- Concentrações iniciais:

$$-[\text{Eu}] = 41,4 \text{ } \mu\text{g/ml} (2,72 \times 10^{-4} \text{ moles/l})$$

$$-[\text{Pr}] = 41,4 \text{ } \mu\text{g/ml} (2,94 \times 10^{-4} \text{ moles/l})$$

$$-[\text{TTA}] = 1,72 \times 10^{-2} \text{ moles/l}$$

- Volume da FU = 14,5 ml

- pHFU = 2,35 acertado com TEA 0,1M e 1 M

- Temperatura da água de separação: 40°C

- Técnica utilizada: $\text{FU} \longrightarrow \text{H}_2\text{O}$

Extração	% E	
	Eu	Pr
1. ^a	90,0	31,0
2. ^a	90,0	30,6
3. ^a	90,1	31,6
4. ^a	90,4	33,3

Para o par Eu - La este fator é menor que para o par Eu - Pr, e isto pode ser observado pela reprodutibilidade dos resultados nas tabelas IV.9 e IV.10. A razão da reprodutibilidade no caso do par Eu - La ser melhor que no caso do par Eu - Pr, decorre do fato de que para este último par o PHFU em que trabalhamos se situa numa região de máxima inclinação, para o praseodímio, decorrendo daí as variações nos resultados. Tal fato é menos acentuado para o par Eu - La, como já salientado, visto que a separação entre as curvas individuais de európio e lantânio é maior, e portanto a extração se processará quase que num patamar tanto para európio quanto lantânio, como se observa pela figura IV.11.

Pela tabela IV. 9 podemos calcular que na fase orgânica final európio aparece numa porcentagem de 64% e lantânio numa porcentagem de 0,03%, e relacionando estas frações de európio e lantânio encontramos o valor de 99,95% de pureza para Eu.

No caso do par Eu - Pr os resultados são menos favoráveis quanto ao enriquecimento, quando comparados ao par Eu - La, verificando-se que, ao final do processo, európio se apresenta na fase orgânica com pureza de 98,5%. Este dado pode ser confirmado, de acordo com o cálculo feito para o par Eu - La, comparando as porcentagens de európio e praseodímio presentes na fase orgânica final, que são 64% e 1%, respectivamente.

As experiências realizadas oferecem dados suficientes para qualificarmos esta técnica como um bom método de enriquecimento de uma espécie em relação a outra, principalmente em se tratando destes íons.

Esta afirmação pode ser realmente assim consi

Tabela IV. 11 - "Extração líquido-líquido: comparação entre variáveis da técnica convencional /5/ e da técnica de Fase Única".

Variável	Extração Convencional (Ce-La)	Extração por Fase Única (Eu-La)
Solvente	benzeno	metil-isobutil-cetona (MIC)
pH	3,25	2,35 (escala arbitrária)
Concentração de TTA (moles/l)	$2,0 \times 10^{-1}$	$1,7 \times 10^{-2}$
Razão molar TTA/metal	623	29
Excesso de TTA	207 vezes	8,5 vezes
Coeficiente de distribuição		
do cério	1,15	-
do lantânio	0,18	0,18
do európio	-	13,3
Fator de Separação - teórico	11	74
- obtido	6,4	60
volume (mililitros)	400	14,5
Tempo para a extração (minutos)	60	menos de 5

derada quando comparamos a técnica utilizada neste trabalho com a técnica utilizada por Bronaugh /5/ em um trabalho bastante significativo de extração convencional de terras raras. Pela tabela IV.11 podemos verificar os argumentos que vem corroborar a afirmativa do parágrafo anterior e concluir que:

- A concentração do agente quelante é um dado importante quando pensamos em termos de separações e purificações em escala industrial. No caso a relação entre as concentrações mostra que de fato a extração convencional emprega uma concentração da ordem de 10 vezes maior. Para um reagente caro, isto pode significar a viabilidade ou não de um processo.
- Quanto ao excesso de TTA, por razões de equilíbrio químico, é muitas vezes necessário que adicionemos um excesso de um reagente para se obter um rendimento desejado numa reação. A extração convencional emprega aqui um excesso de 207 vezes de TTA, enquanto que na extração FU o excesso é de apenas 8,5 vezes. Essa é uma característica da extração FU: conseguir extrações quantitativas com um mínimo de agente quelante. Com os dados apresentados na tabela IV. 11 podemos calcular que a extração FU está extraindo uma quantidade de elementos quase duas vezes maior, com uma quantidade de agente quelante da ordem de dez vezes menor.

- A relação entre os coeficientes de distribuição é um número que dá uma idéia de eficiência do processo de separação. O importante aqui não é tanto o valor apresentado para cada uma das técnicas de extração, mas as diferenças entre os valores teóricos e os valores obtidos. Na extração convencional o valor obtido é pouco acima da metade do valor teórico, evidenciando que uma série de problemas experimentais reduziu a eficiência do processo; já para a extração FU, o fator de separação obtido é menos do que 20% do valor teórico.

Esta técnica poderá, provavelmente, ser aplicada no sentido de se conseguir enriquecimento de íons de terras raras vizinhas, pois os resultados obtidos são altamente significativos e alentadores. O fato de termos conseguido enriquecimento da ordem de 99,95% para o európio na presença de lantânio demonstra que o processo de extração por fase única, no caso das terras raras, compete favoravelmente com a técnica de extração convencional e isto nos leva a admitir que um interessante campo de estudos pode eventualmente aparecer.

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

De acordo com os resultados obtidos, concluímos que, no sistema FU água-etanol-metilisobutilcetona(MIC):

- é possível se extrair quantitativamente os íons Y(III), La(III), Pr(III), Eu(III) e Gd(III), quando se utiliza TTA $1,72 \times 10^{-2}$ M em FU;

- a complexação de Eu(III) é imediata e os resultados de extração em tempos diferentes não apresentam diferenças significativas, na faixa de pHFU em estudo;

- a adição de NaNO_3 à água de separação, no caso da extração de La(III), leva à uma melhor reprodutibilidade nas extrações;

- a utilização de TEA como base de acerto de pHFU aumenta a inclinação das curvas de extração;

- é possível executar um enriquecimento significativo de európio em mistura com lantânio ou praseodímio.

CAPÍTULO VI

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKAZA, I. "The liquid - liquid extraction of alkaline earth metals with 2-thenoyl-trifluoroacetone"; *bull. Chem. Soc. Japan*, 39, 971-980 (1966).
2. BELCHER, R.; MARTIN, R.J.; STEPHEN, W.I.; HENDERSON, D. E.; KAMALIZAD, A. and UDEN, P.C.; "gas chromatography of divalent transition metal chelates"; *Anal. Chem.* 45, 1197-1203 (1973).
3. BERGER, S.A. "Solvent extraction of copper (II) with chlorendic acid"; *Talanta* 23, 475-477 (1976).
4. BOLOMEY, R.; WISH, L.; "Thenoyltrifluoroacetone as a complexing agent for the isolation and purification of carrier - free radioberyllium"; *J. Am. Chem. Soc.* 72:4483-4486 (1955).
5. BRONAUGH, H.J.; SUTTLE, J.F.; "Chelation of the rare earth elements as a function of pH using thenoyltrifluoroacetone"; *Report LA - 1561* (1953).
6. BROWN, W.B.; STEINBACK, J.F.; WAGNER, W.F.; *J. Inorg. Nuclear Chem.* 13, 661 (1945).
7. CEFOLA, M.; ANDRUS, W.S.; MICCIOLI, B.R.; YANOWSKI, L. K.; "A study of the color reaction of iron with TTA"; *Mikrochemie* 35, 439-442 (1950).
8. COOK, E.H.; TALF, R.W. "Concerning the behavior of aqueous thenoyltrifluoroacetone"; *J. Am. Chem. Soc.* 74, 6103-6104 (1952).

9. CROWTHER, P. and MOORE, F.L.; "Liquid-liquid extraction of cesium with 2-thenoyltrifluoroacetone"; Anal. Chem. 13, 2081-2085 (1963).
10. DE, A.K. and KHOPKAR, S.M. "Analytical applications of thenoyltrifluoroacetone"; J. Sci. Industr. Res. 21A, 131-135 (1962).
11. DE, A.K.; KHOPKAR, S.M. and CHALMERS, R.A. "Solvent extraction of metals"; London, Van Nostrand Reinhold Company, 1970.
12. DE, A.K.; MAJUMBAR, S.K.; "Extraction and spectrophotometric determination of cobalt (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone"; Anal. Chim. Acta 27:153-157(1962).
13. DE, A.K. and RAHAMAN, M.S. "Rapid extraction of manganese (II) with 2-thenoyltrifluoroacetone. Spectrophotometric determination in the organic phase"; Anal. Chem. 35, 159-161 (1963).
14. DYRSSEN, D. "Studies on the extraction of metal chelates XXI. The complex formation of thorium with tropolone"; Acta Chem. Scand. 9, 1567 (1955).
15. DYRSSEN, D.; "Extraction of metal ions with β -isopropyl-tropolone", Trans. Roy. Inst. Technol. n° 188, Stockholm (1962).
16. EIRAS, S.P. "Extração líquido-líquido por fase única de Cr (III) e Mn (II) e influência de trietanolamina na extração. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona". Campinas, 1982 (Tese de Mestrado, UNICAMP).
17. _____. *ibid.*, p. 67.
18. _____. *ibid.*, p. 71.

19. _____. *ibid.*, p. 72
20. _____. *ibid.*, p. 45
21. _____. *ibid.*, p. 50
22. _____. *ibid.*, p. 50
23. ELVING, P.J. and CALLAHAN, C.M.; "Polarographic behavior of thenoyltrifluoroacetone (TTA) and related compounds, Alkaline cleavage of TTA. Complexation of TTA with borate." Analytical determination of TTA". J. Am. Chem. Soc. 77:2077-2082 (1955).
24. EVERSON, R.J. and PARKER, H.F.; "3-Heptanone V.S. 4-methyl-2-pentanone as extracting solvents in atomic absorption spectrophotometry". Anal. Chem. 46, 2040-2042 (1974).
25. FISHER, R.P. and WINEFORDNER, J.D.; "Optimization of experimental conditions for spectrofluorimetric determination of Europium, samarium and terbium as their hexafluoroacetylacetone-triethylphosphine oxide complexes". Anal. Chem., 43, 454-455 (1971).
26. GOLDSTEIN, G.; MENIS, O. and MANNING, D.L.; "Extraction of thorium with thenoyltrifluoroacetone". Anal. Chem. 32, 400-404 (1960).
27. GORSUCH, T.T.; "The destruction of organic Matter". Oxford, Pergamon Press LTD (1970).
28. HAAR, R.; UMLAND, F.Z.; "Untersuchung von absorptions- und fluoreszenzeigenschaften der 8-hydroxychinolinverbindungen einiger elemente der 2., 3. und 4. gruppe des periodensystems". Z. Anal. Chem. 191, 81 (1962).

29. IRVING, H. and EDGINGTON, D.N.; "Synergic effects in solvent extraction." *Chem. and Ind.* Jan. 21:77-78 (1961).
30. JACKSON, W.M. and GLEASON, G.I.; "Distribution Studies of radium and other metallic elements between thenoyltrifluoroacetone in methylisobutylketone and aqueous solutions". *Anal. Chem.* 45, 2125-2129 (1973).
31. JACKSON, W.M.; GLEASON, G.I. and HAMMONS, P.J.; "Distribution studies between thenoyltrifluoroacetone (TTA) in methyl isobutyl ketone (MIBK) and aqueous solutions using radiotracers of group II and group IV elements." *Anal. Chem.* 42, 1243-1246 (1970).
32. JURRIAANSE, A. and MOORE, F.L.; "Use of organic additives to induce selective extraction of niobium with thenoyltrifluoroacetone." *Anal. Chem.* 39:494-496 (1962).
33. KEENAN, T.K. and SUTTLE, J.F.; "The chelation of praseodymium by thenoyltrifluoroacetone." *J. Am. Chem. Soc.* 76, 2184-2185 (1954).
34. KHARLAMOVA, L.I.; BORCHEVA, T.A. and SOLOMANTIN, V.T. "Chemical methods of separating, concentrating and determining the rare earths". *Journal of Analytical Chemistry of the USSR* 31, 118-133 (1976).
35. LEYGUE, N.M.R.A.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água - etanol - álcool amílico". Campinas, (1980), (Tese de mestrado, Instituto de Química, UNICAMP).

36. MARKUS, Y. and KERTES, A.S.; "Ion exchange and solvent extraction of metal complexes"; London, Wiley-Interscience, (1969).
37. MANZANO, M.F.F.L.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetilacetona". Campinas, 1978 (Tese de mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).
38. MARTINS, J.W.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe - Cu - Co com tenoil trifluoroacetona e água - acetona - ciclohexano (ou benzeno)". Campinas, 1974 (Tese de doutoramento, Instituto de Química, UNICAMP).
39. _____. *ibid.*, p. 43.
40. _____. *ibid.*, p. 43.
41. _____. *ibid.*, p. 95.
42. _____. *ibid.*, p. 134.
43. _____. *ibid.*, p. 33.
44. _____. *ibid.*, p. 81.
45. _____. *ibid.*, p. 79.
46. _____. *ibid.*, p. 32.
47. _____. *ibid.*, p. 46.
48. _____. *ibid.*, p. 82.
49. _____. *ibid.*, p. 39.
50. _____. *ibid.*, p. 27.
51. _____. *ibid.*, p. 43.

52. _____. *ibid.*, 44.
53. MENIS, O. and RAIMS, T.C.; "Extraction and flame spectrophotometric determination of lanthanum". *Anal. Chem.* 31:187-191 (1959).
54. MISHCHENKO, V.T.; LAYER, R.S.; EFRYUSHINA, N.P. and POLUEKTOV, S.S.; "Extraction and photometric determination of certain rare earths by means of thenoyltrifluoroacetone". *Journal of Analytical Chemistry of USSR*.
55. MIZUKAME, S.; KIBA, T. "Rapid separation of radioactive strontium by solvent extraction with TTA - hexone". *Bull. Chem. Soc. Japan* 31, 1007-1013 (1958).
56. MOORE, F.L.; "Metals analysis with thenoyltrifluoroacetone", in symposium on solvent extraction in the analysis of metals". Special Technical Publication. n.^o 238 ASTM: 13-26 (1958).
57. MORRISON, G.H. and FREISER, H.; "Solvent extraction in analytical chemistry". New York, John Wiley e Son., Inc (1957).
58. MUNRO, D.C.; "Effects of acidity and extraction ratio in a solvent - extraction procedure for atomic absorption flame spectrophotometry". *Appl. Spectrosc.*, 22: 199-200 (1968).
59. MURATA, K. and IKEDA, S.; "Extraction of Mo (VI) by propylene carbonate"; *J. Inorg. Nucl. Chem.* 32, 267-275 (1970).
60. MURATA, K. and IKEDA, S.; "Homogeneous liquid-liquid extraction method". *Bunseki Kagaku (Japan Analyst)*. 18: 1137 (1969).

61. MURATA, K.; YOKOYAMA, Y. and IKEDA, S. "Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of iron(III) thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate." Anal. Chem. 44:805-810 (1972).
62. NASTASI, M.J.O.; LIMA, F.W.; "Study of the solvent extraction of the lanthanide elements, scandium, uranium, and thorium using tetracycline as the complexing agent." Publicação do IEA (SP) 17 p. (1971).
63. POLUEKTOV, N.S.; SANDU, M.A.; LANER, R.S.; "Mixed complexes of the rare earth ions with o-dihydroxychromones and 2-thenoyltrifluoroacetone and their use in analysis". Journal of analytical chemistry of the USSR 25, 776-779 (1970).
64. POSKANZER, A.M. and FOREMAN, B.M.; "Extraction coefficients". J. Inorg. Nucl. Chem. 16:323-336. (1961).
65. RAINS, T.C.; FERGUSON, M. and HOUSE, H.P.; "Separation of macro quantities of thorium with 2-thenoyltrifluoroacetone." Anal. Chem. 33: 1645-1647 (1961).
66. RAINS, T.C.; HOUSE, H.P.; MENIS, O. "Flame Spectra of Sc, Y and rare earth elements". Anal. Chim. Acta, 22: 315-327 (1960).
67. REID, J.C. and CALVIM, M.; "Some new β -diketones containing the trifluoromethyl group". J. Am. Chem. Soc. 72, 2948-2952 (1950).
68. RINEHART, R. W.; "Spectrophotometric determination of some rare earths and yttrium ^{with} alizarin Red S." Anal. Chem. 26, 11, 1820-1822 (1954).
69. RUDENKO, N.P.; "Russian Journal of Inorganic Chemistry. 1, 1091 (1956).

70. SCHWEITZER, G.K. and McCARTY, S.W. "Studies on the solvent extraction of yttrium thenoyltrifluoroacetone". Anal. Chim. Acta, 29, 56-60 (1963).
71. SCHWEITZER, G.K.; SCOTT, H.E.; "Studies in low concentration chemistry. X. Further observation on yttrium." J. Amer. Chem. Soc. 77, 2753 (1955).
72. SERDYUK, L.S.; LAZORINA, S.M.; "Extraction-photometric determination of lanthanum as its alizarinhydroxyquinolate complex". Journal of Analytical Chemistry of the USSR. 21, 181-183 (1966).
73. SERON, L.H.; "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo no sistema água-etanol-clorofórmio com 8-hidroxiquinolina e Al, Fe, Cu e Zn". Campinas, 1981 (Tese de mestrado, Inst. de Química, UNICAMP).
74. SHEPERD, E.; MEINKE, W.W.; U.S. atomic Energy comm. Report. AECU - 3879.
75. SHIGEMATSU, T.; MATUSI, M.; WAKE, R.; "Spectrofluorimetric determination of europium and samarium as their 2-naphthoyltrifluoroacetone - trioctylphosphine oxide complexes." Anal. Chim. Acta, 46, 101-106 (1969).
76. SIGGIA, S. and HANNA, J.G.; "Analysis of three components systems containing two mutually immiscible components"; Anal. Chem. 21, 1086-1089 (1949).
77. SILVA, J. ; "Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu e estudo do sinergismo para Co, Ni, Zn e U; Sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tri - n - butila", Campinas, 1978. (Tese de mestrado - Instituto de Química, UNICAMP).

78. SILVA, J.F.; "Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona, no estudo da separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona"; Campinas, 1978 (Tese de Mestrado, Inst. de Química, UNICAMP).
79. _____. *ibid.*, p. 60.
80. _____. *ibid.*, p. 66.
81. _____. *ibid.*, p. 29.
82. _____. *ibid.*, p. 47.
83. _____. *ibid.*, p. 47.
84. _____. *ibid.*, p. 52.
85. _____. *ibid.*, p. 54.
86. _____. *ibid.*, p. 63.
87. _____. *ibid.*, p. 55.
88. _____. *ibid.*, p. 58.
89. STARY, J.; "Systematic study of the solvent extraction of metal oxinates". *Anal. Chim. Acta*, 28, 132 (1963)
90. STARY, J.; "Untersuchungen über die extraktion des U(VI) komplexes mit benzoylacetone". *Coll. Czech. Chem. Comm.* 25, 890 (1960).
91. STARY, J. "The solvent extraction of metal chelates." London, Pergamon Press Ltd. (1964).
92. STARY, J.; *Russian journal of inorganic chemistry*, 4, 1105 (1959).
93. STARY, J.; HLADKY, E.; "Systematic study of the solvent extraction of metal β -diketonates". *Anal. Chim. Acta* 28, 227 (1963).

94. STARY, J.; RUDENKO, N.P.; Russian journal of inorganic chemistry, 4, 1100 (1959).
95. STARY, J.; SMIBANSKA, J.; "A systematic study of the solvent extraction of metal cupferrates". Anal. Chim. Acta 29, 546 (1963).
96. STEPHEN, W.I.; BELCHER, R. and PERRY, R.; "The spectrofluorimetric determination of europium and Terbium" Analyst, 1969, 94.
97. SYKES, P.; Guia de mecanismos da Química Orgânica, 2ª edição, ao livro técnico S.A. Rio de Janeiro (1969).
98. TAKETATSU, T. and BANKS, C.V.; "Spectrophotometric investigation and analytical application of the synergic solvent extraction of rare earths with mixtures of 2-thenoyltrifluoroacetone and tri-n-octyl phosphine oxide". Anal. Chem. 38, 1524-1528 (1966).
99. WILLIAMS, D.F. and GUYON, J.C.; "Fluorimetric methods for determination of europium and terbium". Anal. Chem. 43, 139-140 (1971).
100. ZEBROSKI, E.L.; "Chelate chemistry of the thenoyltrifluoroacetone and acetylacetone and hydrolysis phenomena of thenoyltrifluoroacetone". (Thesis University of Califórnia), Report AEC BC - 63, Part. II. p. 21, 48 (1947).
101. ZOLOTOV, Y.A.; "Extraction of chelate compounds". Ann. Arbor.. London 56, (1970).