

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da tese
defendida por PATRICIO GUILLERMO PERALTA ZAMORA
e aprovado pela Comissão Julgadora"

Campinas, 19 de novembro de 1990



Prof. Dr. Walter Martins

Extração Líquido-Líquido por Fase Única de
Ce, La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Dy e Y e
Estudo de Separação de Terras Raras
de Monazita Brasileira. Sistema
Água-Etanol-MIC e HTTA

PATRICIO PERALTA ZAMORA
Tese de Mestrado

Orientador: Prof. Dr. WALTER MARTINS

Campinas - SP

À Lorena, maravilhosa
companheira de tantas
jornadas.

A

Lina, minha mãe,
Marisol, minha irmã,
como prova de dedicação
e carinho;

Aos meus amigos, pelos
incentivos;

Ao bom Deus, por isso e tudo
mais.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas durante a consecução deste trabalho.

Ao CNPq pela Bolsa de estudos concedida.

Ao Benjamin, Bonani, Cidão, Efraim, Eludi, Iraídes, João, Paulo e Sebastião; amigos que fizeram grata a minha estada no Brasil.

Ao Professor Nivaldo Baccan pela amizade e pelas provei-
tosas discussões sobre espectroscopia de emissão.

À Sílvia pela paciência e pelo excelente trabalho datilográfico.

À Nilde pela dedicação na realização dos desenhos.

À Eliete, Eliene e Elenice, amigas que de muitas maneiras facilitaram a realização deste trabalho.

Ao Dr. José Walter Martins pela orientação, apoio, incentivo e, mais do que tudo, pela amizade durante todo este tempo.

RESUMO

Descreve-se no presente trabalho o comportamento de Ce, Nd, Sm e Dy, com respeito à extração por fase única, utilizando o sistema constituído por água-etanol-metilisobutilcetona (2:7,5:5 v/v) e HTTA como agente extrator. Todos os íons apresentam percentuais de extração superiores a 99% quando se utiliza tenoiltrifluoroacetona em concentração $1,7 \times 10^{-2} M$ em FU. Todas as curvas de extração situam-se numa mesma região de pHFU, observando-se diferenças significativas apenas para os íons que situam-se em extremos opostos da série lantanídica (ex.: Ce^{3+} - Dy^{3+}).

Utilizando quantidades subestequiométricas de agente quelante (HTTA), executou-se o procedimento de extração FU numa mistura de terras raras distribuída comercialmente como "Cloreto de terras raras". Verificou-se que a realização da extração FU em valores de pHFU inferiores a 2,5, permite enriquecimento significativo dos componentes minoritários (Sm^{3+} , Dy^{3+} , etc.), efeito que é propiciado pelo fato de que componentes mais abundantes (Ce^{3+} , La^{3+} , etc.) são pouco extraídos nestas condições de trabalho.

ALUNO: PATRICIO PERALTA ZAMORA

ENDEREÇO: Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

13.083 Campinas-SP

ORIENTADOR: Prof. Dr. WALTER MARTINS

ENDEREÇO: Instituto de Química

Universidade Estadual de Campinas

13.083 Campinas-SP

ABSTRACT

By the use of thenoyltrifluoroacetone in the system water-ethanol-MIBK, the single-phase extraction of Ce, Nd, Sm and Dy has been studied.

All of these ions showed extraction yields higher than 99% with HTTA concentration of $1,7 \times 10^{-2}$ M. All extraction curves lie on the same pHFU region, significant difference being observed only for the metallic ions placed on the opposite extremes of the lanthanidic series (i.e.: Ce - Dy).

By using substequiometric amount of the chelating agent, single-phase extraction were performed in a comercial grade R.E. mixture, so called "Rare Earths Chloride". When single-phase extractions are performed in pHFU's lower than 2,5, the heavy R.E. are significantly enriched, since under these same conditions the extraction of the light R.E. is very small.

AUTHOR: PATRICIO PERALTA ZAMORA

ADDRESS: Instituto de Química Caixa Postal 6154
Universidade Estadual de Campinas
13.083 - Campinas-SP

ADVISER: WALTER MARTINS

ADDRESS: Instituto de Química Caixa Postal 6154
Universidade Estadual de Campinas
13.083 - Campinas-SP

NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS

SOLUÇÃO EM FASE ÚNICA ou, simplesmente, **SOLUÇÃO FU** é, por definição, um sistema líquido ternário homogêneo, composto de água ou solução aquosa, um solvente orgânico de miscibilidade limitada com água e um solvente orgânico miscível em todas as proporções com água e com o primeiro solvente orgânico.

CONSOLUTO é qualquer solvente orgânico que, quando adicionado em excesso, permite total miscibilidade de dois solventes naturalmente imiscíveis.

SOLUÇÃO DE SEPARAÇÃO é uma solução aquosa, as vezes simplesmente água, utilizada para romper o equilíbrio das soluções FU, permitindo a separação de fases.

FASE ORGÂNICA e **FASE AQUOSA**, correspondem a cada uma das fases obtidas após o rompimento do equilíbrio das soluções FU. A primeira contém grande parte do solvente extrator, enquanto que a segunda contém água, grande parte do consoluto e, provavelmente, pequenas quantidades do solvente extrator. Estes termos também serão utilizados para referirmos às frações análogas da extração líquido-líquido convencional.

EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL é, por definição neste trabalho, a técnica de extração por solventes que envolve participação de um sistema heterogêneo de solventes, implicando,

portanto, operações de agitação de fases.

EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA ou **EXTRAÇÃO FU** são termos utilizados para identificar a técnica de extração efetuada a partir de soluções FU, nas quais a separação de fases é induzida, no final do procedimento, por adição da solução FU à solução de separação.

pHFU é, por definição neste trabalho, uma função de acidez medida diretamente nas soluções FU com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado, prévia calibração do peagâmetro com soluções tampão aquosas.

TTA : ternoiltrifluoroacetona.

TEA : Trietanolamina.

ÍNDICE

	Página
RESUMO.....	<i>i</i>
ABSTRACT.....	<i>ii</i>
NOTAÇÃO E DEFINIÇÃO DE TERMOS.....	<i>iii</i>
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS.....	01
CAPÍTULO II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	05
II.1 - Extração Líquido-Líquido Convencional.....	05
II.2 - Extração por Separação de Fases.....	13
II.2.1 - Extração homogênea.....	13
II.2.2 - Extração com efeito salino ("salting-out")	14
II.2.3 - Extração por fase única.....	16
II.2.3.1 - Extração FU preparativa.....	16
II.2.3.2 - Extração FU analítica.....	17
II.3 - Alguns Comentários sobre a Química Analítica das Terras Raras.....	30
II.4 - Separação das Terras Raras.....	32
II.4.1 - Separação por oxidação-redução seletiva...	32
II.4.2 - Separação baseada em diferenças de basici- dade.....	34
II.4.2.1 - Cristalização ou precipitação fracionada.....	37
II.4.2.2 - Separação por troca iônica.....	38

II.4.2.3 - Extração líquido-líquido com complexantes diversos.....	41
II.4.2.4 - Extração líquido-líquido utilizando HTTA como complexante....	47
CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL.....	59
III.1 - Material Utilizado.....	59
III.1.1 - Instrumentação.....	59
III.1.1.1 - Medidas de volume.....	59
III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU.....	59
III.1.1.3 - Medidas espectrofotométricas	59
III.1.2 - Material de vidro.....	60
III.1.3 - Reagentes.....	61
III.1.4 - Soluções.....	61
III.1.5 - Amostra estudada.....	64
III.2 - Metodologia.....	66
III.2.1 - Medidas de pH e pHFU.....	66
III.2.2 - Curvas de extração.....	66
III.2.2.1 - Método de tratamento de fases	69
III.2.2.2 - Controle analítico.....	70
III.2.2.3 - Procedimento de reextração..	70
III.2.3 - Extração com amostra estudada.....	71
III.2.3.1 - Obtenção da amostra de trabalho.....	71
III.2.3.2 - Determinação da composição da amostra de trabalho.....	73

III.2.3.3 - Extrações com amostra de tra <u>ba</u> balho.....	75
III.2.3.4 - Tratamento de fases.....	75
III.2.3.5 - Controle analítico.....	76
CAPÍTULO IV - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	78
IV.1 - Avaliação dos Métodos de Controle e Análise de Amos <u>tr</u> tra de Trabalho.....	78
IV.1.1 - Métodos colorimétricos.....	78
IV.1.2 - Espectroscopia de absorção atômica.....	87
IV.1.3 - Espectroscopia de emissão atômica.....	87
IV.1.4 - Comentários finais com respeito aos méto <u>do</u> dos de controle.....	92
IV.1.5 - Determinação de óxidos totais na amostra de trabalho.....	93
IV.1.6 - Determinação da massa atômica média das ter <u>ra</u> ras raras contidas na amostra de trabalho.	93
IV.2 - Avaliação do Procedimento de Reextração.....	97
IV.3 - Estudo de Extração por Fase Única de Ce, La, Pr, Nd, Sm, Y, Gd e Dy.....	97
IV.4 - Estudos de Extração FU com amostra de Trabalho.....	119
CAPÍTULO V - CONCLUSÕES.....	130
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	132

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura I.1 - Diagrama de blocos da extração líquido - líquido convencional.....	03
Figura I.2 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido por fase única.....	04
Figura II.1 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol.....	22
Figura II.2 - Efeito das bases na extração FU de Eu e La com HTTA.....	27
Figura II.3 - Variação do raio cristalino em função do número atômico.....	35
Figura II.4 - Variação típica da primeira constante de formação em função do inverso do raio cristalino.....	36
Figura II.5 - Disposição gráfica da eluição das terras raras em coluna de troca iônica.....	40
Figura II.6 - Coeficientes de partição em função do número atômico.....	42

Figura II.7 - Extração de íons lantanídeos em tetraciclina - álcool benzílico, em função do pH.....	44
Figura II.8 - Curvas de distribuição para Pr, Eu e Yb após procedimento de extração contracorrente de 23 estágios.....	45
Figura II.9 - Formas tautômeras do HTTA.....	52
Figura II.10 - Ionização do HTTA e quelação do íon M^{+n}	52
Figura II.11 - Coeficientes de distribuição das terras raras tripositivas.....	57
Figura III.1 - Aparelhagem comum usada em extração por FU.	68
Figura III.2 - Fluxograma do procedimento padrão para elaboração de curvas de extração.....	72
Figura III.3 - Fluxograma do procedimento padrão de extração com amostra de trabalho.....	77
Figura IV.1 - Efeito do volume de tampão na complexação de La^{3+}	79
Figura IV.2 - Efeito salino na complexação de La^{3+}	80
Figura IV.3 - Curva de calibração La^{3+} . Método colorimétrico com alaranjado de xilenol.....	82

Figura IV.4 - Varreduras espectrais para complexo La^{III} alaranjado de xilenol.....	83
Figura IV.5 - Curva de extração FU de európio (III).....	100
Figura IV.6 - Curva de extração FU de gadolínio (III)....	101
Figura IV.7 - Curva de extração FU de disprósio (III)....	102
Figura IV.8 - Curva de extração FU de ítrio (III).....	103
Figura IV.9 - Curva de extração FU de samário (III).....	104
Figura IV.10 - Curva de extração FU de neodímio (III).....	105
Figura IV.11 - Curva de extração FU de praseodímio (III)..	107
Figura IV.12 - Curva de extração FU de cério (III).....	108
Figura IV.13 - Curva de extração FU de lantânio (III).....	109
Figura IV.14 - Curvas de extração FU das terras raras com HTTA.....	110
Figura IV.15 - Curvas de distribuição das terras raras no sistema de extração FU com HTTA.....	111
Figura IV.16 - Efeito do número atômico nos parâmetros de extração FU.....	115
Figura IV.17 - Efeito do inverso do raio cristalino em constantes de formação e constantes de extração de lantanídeos tripositivos.....	116

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela II.1 - Fatores de separação para vários sistemas..	46
Tabela II.2 - Efeito do solvente na extração de Nd ³⁺ com 15-coroa-5.....	48
Tabela II.3 - Efeito do tamanho dos íons lantanídeos na extração com éteres-coroa.....	49
Tabela II.4 - Separação de cério desde misturas ternárias	50
Tabela II.5 - Efeito da natureza do solvente e da concen- tração do ligante na extração de ítrio.....	54
Tabela II.6 - Distribuição de Sc, Y, La e Pr entre solu- ção aquosa (cloretos) e HTTA 0,1M em MIC...	55
Tabela III.1 - Distribuição das terras raras na amostra es- tudada.....	65
Tabela IV.1 - Quantificação de Ce, Pr, Nd e Sm através de registro de picos de absorção dos respecti- vos cloretos, na região UV-VIS.....	85
Tabela IV.2 - Percentuais de extração mínimos detectados através de técnica espectrofotométrica.....	86

Tabela IV.3 - Quantificação de Y(III), Gd(III), Sm(III) e Dy(III) em amostra de trabalho, através de espectroscopia de emissão atômica.....	88
Tabela IV.4 - Massa atômica média das terras raras presentes na amostra de trabalho.....	95
Tabela IV.5 - Quantificação de terras raras na amostra de trabalho.....	96
Tabela IV.6 - Avaliação da reextração.....	98
Tabela IV.7 - Quadro resumo dos parâmetros obtidos no estudo de extração.....	118
Tabela IV.8 - Extrações com amostra de trabalho. Influência do pHFU.....	121
Tabela IV.9 - Extrações com amostra de trabalho. Influência do pHFU.....	122
Tabela IV.10 - Porcentagem relativa das terras raras no extrato orgânico após extração FU.....	124
Tabela IV.11 - Fatores de enriquecimento das terras raras.	126
Tabela IV.12 - Fatores de separação das terras raras.....	127

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

Com o nome de Terras Raras identifica-se a família de elementos de números atômicos 57 a 71, entre os quais se inclui ítrio, de número atômico 39. As espécies que compõem esta família apresentam propriedades físicas e químicas extremamente semelhantes, fator que origina grandes dificuldades quando pretende-se a obtenção dos elementos relativamente puros.

A vasta aplicabilidade desses elementos ³ tem propiciado, nestes últimos anos, o desenvolvimento de muitos trabalhos experimentais tendentes a avaliar o comportamento de variadas técnicas químicas, quanto a separação das mesmas. A extração por solventes é uma delas. Grandes esforços tem sido dedicados para solucionar tão complicado problema, através desta técnica, esforços que geralmente não são compensados com grande sucesso.

Reis ⁸⁰ trabalhando com a técnica de extração líquido-líquido por fase única - técnica inicialmente proposta por Martins ⁵² - verificou que íons tripositivos de terras raras são susceptíveis de extração quantitativa, quando submetidos a dita metodologia de extração. Aproveitando as vantagens proporcionadas pela utilização de TEA como base de acerto do pHFU ^{7, 24, 80}, Reis conseguiu eficiente separação dos pares Eu - La e Eu - Pr, separação que mostrou efetividade superior à reportada por outros autores que aplicaram técnicas de extração convencional ^{11, 109}.

É objetivo fundamental do presente trabalho, estender o estudo de extração FU a outras terras raras trivalentes (Ce(III), Sm(III), Nd(III) e Dy(III)) para, junto com os resultados obtidos por Reis, elaborar uma metodologia que permita estudar a separação das terras raras contidas numa amostra de origem natural. Saliente-se que a aplicação da técnica de extração FU em amostra de origem natural, constitui, até agora, um fato inédito.

Sendo o Brasil um grande produtor de "Clóreto de Terras Raras", produto obtido por tratamentos físicos e químicos de areias monazíticas, nos pareceu lógico voltar nossa atenção para esse produto, de maneira que este trabalho possa, modestamente, contribuir para o desenvolvimento da tecnologia que é necessária para a separação de tão estratégicos elementos químicos.

A extração por fase única é uma técnica relativamente nova, cuja viabilidade foi demonstrada através de vários estudos experimentais^{7, 24, 47, 51, 52, 64, 80, 87, 90, 93, 94}. Nas Figuras I.1 e I.2 apresentam-se os diagramas que esquematizam os procedimentos de extração líquido-líquido convencional e extração FU. Os princípios que fundamentam ambas as técnicas e as principais diferenças existentes entre elas, serão apresentadas no capítulo destinado à revisão bibliográfica.

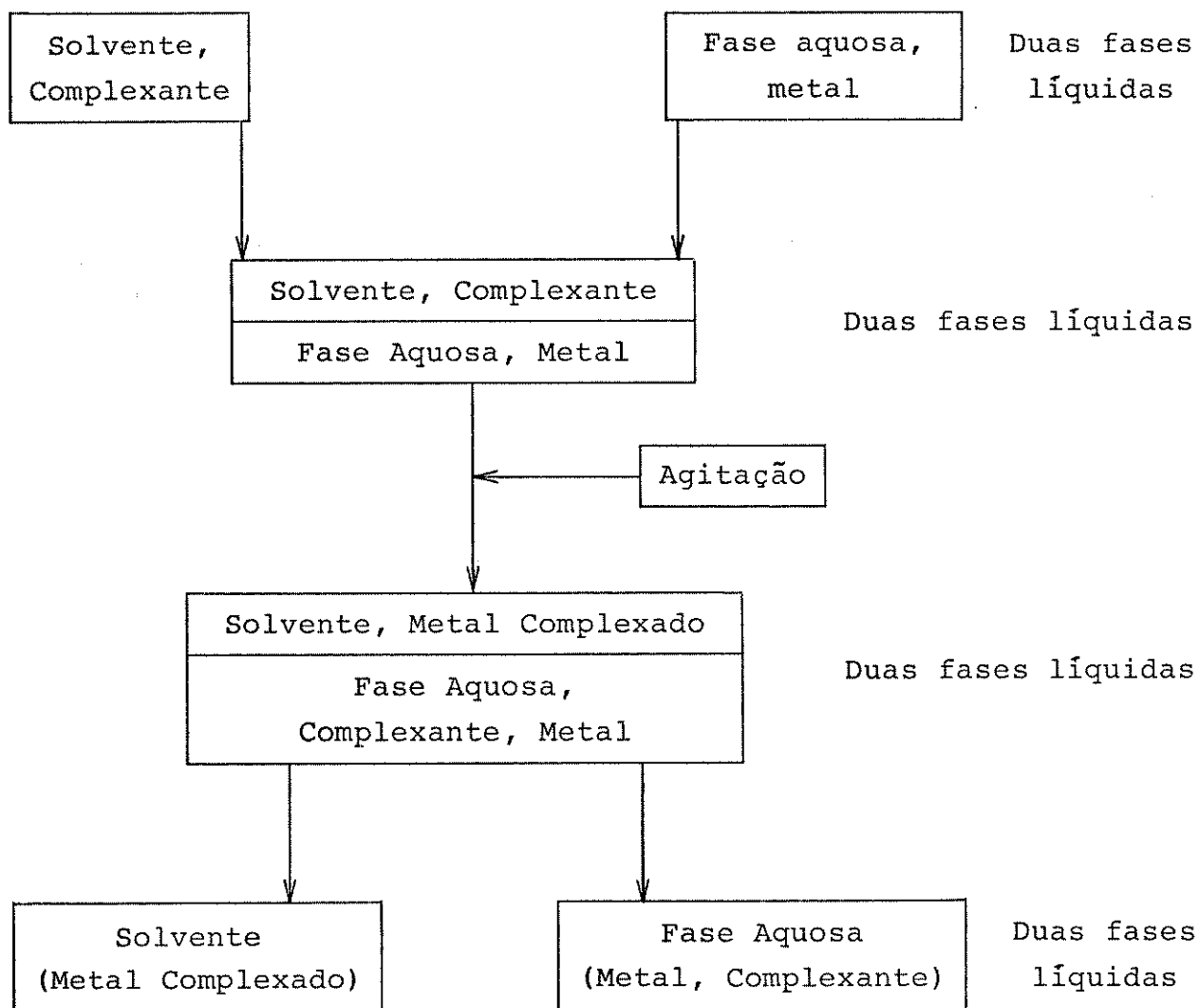


Figura I.1 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido convencional.

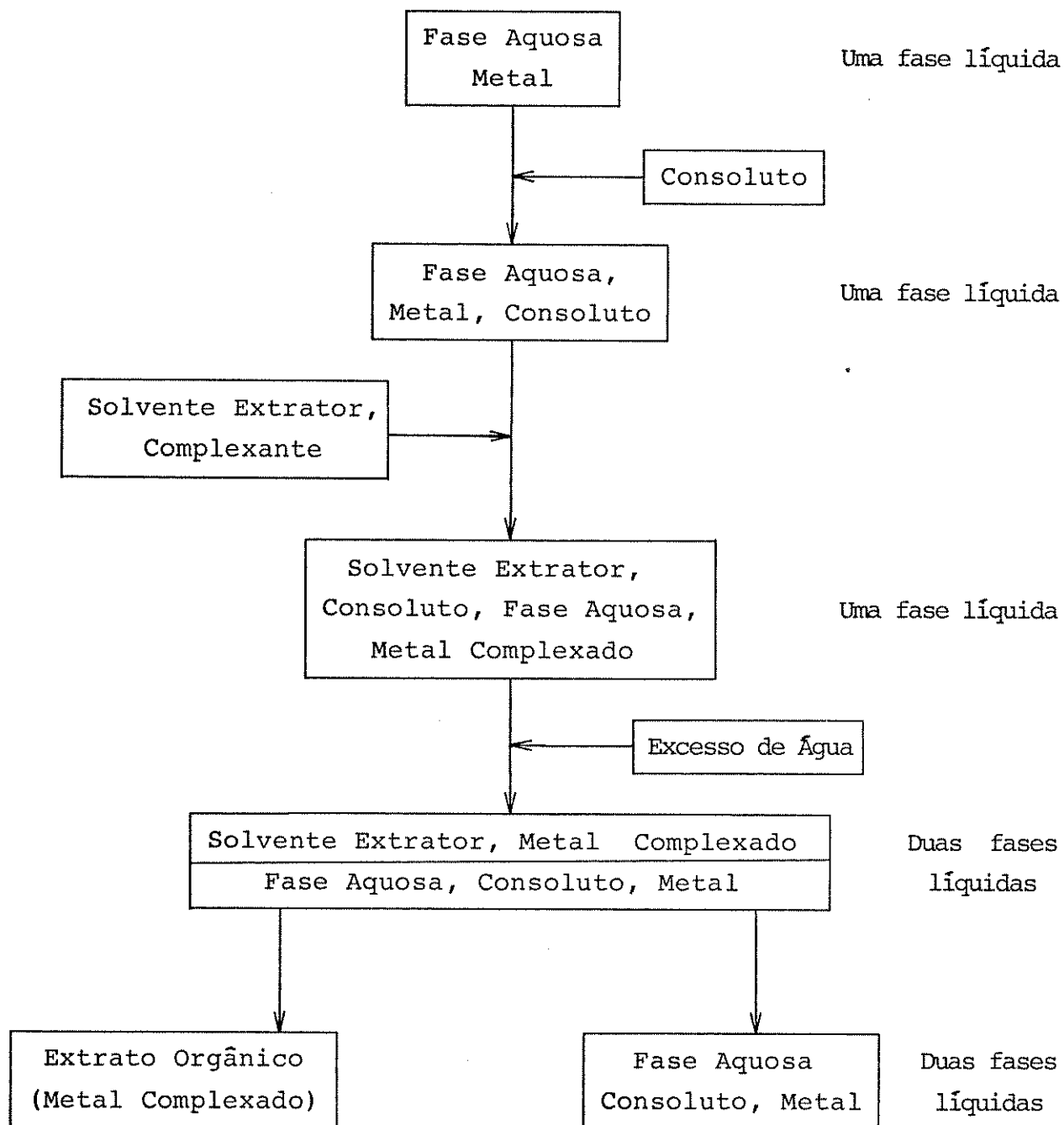


Figura I.2 - Diagrama de blocos da extração líquido-líquido por fase única.

CAPÍTULO II

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 - EXTRAÇÃO LÍQUIDO-LÍQUIDO CONVENCIONAL

Em termos gerais, a extração líquido-líquido corresponde a um processo de transferência de uma espécie química desde uma fase líquida a outra, necessariamente de miscibilidade limitada com a primeira. Comumente, uma das fases corresponde a uma solução aquosa da espécie de interesse, enquanto que a outra corresponde a um solvente orgânico de características convenientes, no qual está contido, quando for o caso, o agente extratante.

A extração líquido-líquido é, segundo Zolotov¹¹³, um processo auxiliar essencial para a separação e/ou préconcentração de espécies que, por um ou outro motivo, não podem ser analisadas diretamente.

Sob o ponto de vista da análise química, a técnica apresenta uma vasta aplicabilidade e, dentro deste contexto, a separação de metais é uma das suas acepções mais significativas. Embora a extração líquido-líquido seja um conjunto de processos físico-químicos não muito simples, a sua implementação é relativamente simples¹¹³.

Descrições gerais do processo de extração líquido-líquido e dos princípios que o fundamentam, podem ser encontrados na literatura especializada^{17, 65, 69, 102, 113}.

Dependendo do tipo de espécie química a ser extraída, o processo de extração líquido-líquido pode diferenciar-se em dois grupos^{17, 69}: Extração de espécies eletrovalentes ou espécies covalentes, não carregadas. No primeiro grupo, tratam-se de espécies formadas por associação iônica (ex: ácidos halometálicos $[\text{HFeCl}_4]$, complexos amino-aniônicos $[\text{R}_3\text{NH}^+ \cdot \text{FeCl}_4^-]$, complexos metal-éster ácido $[\text{La}(\text{DEHP})_3]$ ⁽¹⁾, ácidos e sais salvatados $[\text{HNO}_3 \cdot \text{TBP}]$ ⁽²⁾ e sais não salvatados $[(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}^+ \cdot \text{FeCl}_4^-]$).

No segundo caso, tratam-se de moléculas simples (ex: halogênios, haletos de Hg(II), etc.) e de complexos tipo quelato.

A extração de complexos quelato, tipo de extração envolvida neste trabalho, é um dos casos mais comuns desta técnica. O procedimento tipicamente adotado consiste em colocar em contato a fase aquosa, que contém o elemento de interesse, com a fase orgânica, que contém o agente extratante (quelante), por meio de agitação mecânica. Nestas condições forma-se na fase aquosa o quelato, que por ser mais solúvel na fase orgânica, nela se difunde.

A extração de um íon metálico, com emprego de um agente quelante com características ácidas, apresenta o tratamento quantitativo descrito a seguir^{65, 69}:

1 - Distribuição do agente quelante entre as fases



(1) DEHP = ácido-2-etilexilfosfórico

(2) TBP = fosfato de tri-N-butilo

$$K_D = \frac{[HA]_{\text{org.}}}{[HA]_{\text{aq.}}} ,$$

onde: K_D = constante de distribuição do quelante, e

$[HA]_{\text{aq}}$ e $[HA]_{\text{org}}$ = concentração do quelante (HA), nas fases aquosa e orgânica, respectivamente.

2 - Ionização do agente quelante, na fase aquosa, para dar a forma aniônica ativa



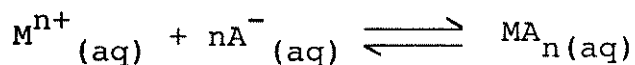
$$K_i = \frac{[H^+] [A^-]}{[HA]} ,$$

onde: K_i = constante de ionização do quelante

$[H^+]$ e $[A^-]$ = concentração das espécies iônicas do quelante, e

$[HA]$ = concentração do quelante não ionizado.

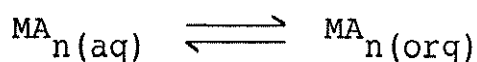
3 - Formação do quelato na fase aquosa



$$K_F = \frac{[MA_n]_{\text{aq}}}{[M^{n+}]_{\text{aq}} [A^-]_{\text{aq}}^n}$$

Tanto a reação de complexação, como a expressão de constante de formação, correspondem ao processo global. A existência de reações laterais (ex: hidrólise do íon metálico, protonação do ligante, formação de outros complexos, etc.) ou ainda, formação do quelato em várias etapas, obrigam a um tratamento mais detalhado e complicado.

4 - Distribuição do quelato entre as fases

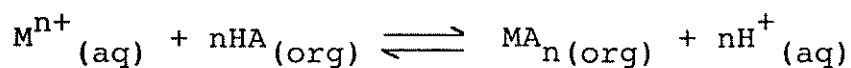


$$K_D = \frac{[MA_n]_{org}}{[MA_n]_{aq}},$$

onde: K_D = constante de distribuição do quelato entre as duas fases, e

$[MA_n]_{org}$ e $[MA_n]_{aq}$ = concentração do quelato nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

Considerando a não existência de reações laterais e a formação do quelato numa única etapa, pode-se assumir - para a extração de um íon metálico M^{n+} , com um ligante HA num dado solvente - a expressão geral seguinte ¹⁷:



$$K_{EX} = \frac{[MA_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M^{n+}]_{aq} [HA]_{org}^n}$$

Na prática, são muitas as espécies que podem produzir-se (M , MA , MA_n , MX , HA , MXA , etc.), por isso resulta mais conveniente definir uma constante de extração condicional, K'_{EX} dada por:

$$K'_{EX} = \frac{[MA'_n]_{org} [H^+]_{aq}^n}{[M']_{aq} [HA']_{org}^n}$$

onde: $[MA'_n]_{org}$, representa a concentração total do metal na fase orgânica, não importando a forma,

$[M']_{aq}$, a concentração total de todas as formas do metal na fase aquosa, e

$[HA']_{org}$, a concentração global do ligante na fase orgânica.

Para avaliar a eficiência do processo de extração, costuma-se utilizar os parâmetros seguintes^{17, 38, 69}:

1 - Coeficiente de distribuição, D

$$D = \frac{\text{Conc. total do metal na fase orgânica}}{\text{Conc. total do metal na fase aquosa}}$$

Este parâmetro relaciona as concentrações totais do metal, em ambas as fases, não levando em consideração a forma em que o metal se encontra.

2 - Porcentagem de extração, %E

$$\%E = \frac{Q_A}{(Q_A)_O} \times 100$$

Porcentagem de extração é um termo que relaciona a quantidade de substância extraída (Q_A), usualmente na fase orgânica, com a quantidade original de substância ($(Q_A)_O$), presente na fase aquosa.

A alta sensibilidade de E, com respeito à mudanças de pH, faz com que as curvas de extração (%E v/s pH) sejam um recurso prático utilizado universalmente nos estudos de extração.

3 - Fator de enriquecimento, S

$$S_{B/A} = \frac{Q_B / Q_A}{(Q_B)_O / (Q_A)_O} = \frac{E_B}{E_A}$$

O parâmetro relaciona a quantidade de uma espécie (B), com a quantidade de outra (A), antes e depois de aplicado o processo de extração. Valores elevados de S, indicam sucesso na separação de duas espécies.

As extrações que envolvem a participação de complexos tipo quelato, são afetadas por fatores tais como: modificações de pH^{6, 12, 43}, variações do solvente extrator^{1, 50, 88}, participação de agentes salificadores⁶⁹, sinergismo^{17, 39, 107}, concentração do quelante^{17, 65, 69}, variação do estado de oxidação do íon metálico⁶⁹ e uso de aditivos orgânicos na fase aquosa⁴².

A cinética deste processo é governada por fatores como: natureza do quelato metálico, concentração, coeficiente de partição e constante de ionização do agente quelante, pH e presença de agentes mascarantes.

Estudos realizados neste campo, parecem indicar que a formação do complexo metálico, na fase aquosa, corresponde a etapa determinante da velocidade de extração¹⁷.

No caso particular das extrações em que participa HTTA, a cinética, segundo estudos realizados por Danesi¹⁴, estaria controlada por reações produzidas na fase aquosa, sendo a primeira etapa de formação do complexo, a principal responsável. O autor conclui que quando a concentração do agente extratante (HTTA) na fase aquosa aumenta, a velocidade do processo de complexação-extração também aumenta.

Estas observações são similares às reportadas por Taft¹⁰⁶ e Komatzu⁴⁵.

A técnica de extração líquido-líquido, é comumente acompanhada de procedimentos "auxiliares", que contribuem para o êxito da sua aplicação. Os mais utilizados são⁶⁹:

1 - Extração em vários estádios

Este sistema, particularmente útil nos casos em que o coeficiente de distribuição da espécie é relativamente pequeno, consiste em repetir a extração com uma nova porção de fase orgânica, na fase aquosa original. As fases orgânicas provenientes dos diversos estádios são, obviamente, combinadas.

2 - Reversão ("back extraction")

O procedimento consiste em remover as espécies que por processo de extração anterior, encontram-se na fase orgânica.

Quando o procedimento é aplicado com o propósito de re mover totalmente a espécie de interesse, recebe o nome de "strip ping".

Usualmente, esta operação é efetuada por agitação da fase orgânica com soluções aquosas que contém ácidos ou outros reagentes, capazes de destruir os complexos, permitindo a volta dos íons metálicos à fase aquosa.

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

Esta técnica auxiliar é utilizada com o propósito de remover, desde a fase orgânica, impurezas incorporadas na extração anterior. Consiste em reextrair a fase orgânica com uma nova fase aquosa, que contém os reagentes em concentrações ótimas. Nestas condições, o elemento de interesse, dado seu alto coeficiente de distribuição, permanecerá na fase orgânica, enquanto que as impurezas, devido a seu pequeno coeficiente de distribuição, serão extraídos na nova fase aquosa.

A total extração de uma espécie requer a utilização de uma quantidade de agente extratante superior à estequiométrica. Nestas condições as extrações comumente carecem de seletividade.

Ružička e Starý^{85, 86} propuseram uma técnica de extração com quantidades subestequiométricas de agente extrator. Esta

técnica tem sido muito utilizada na determinação de metais através de análise por ativação e diluição isotópica, apresentando-se altamente seletiva¹⁷.

Utilizando quantidades subestequiométricas invariáveis, consegue-se, sempre, extração de uma mesma quantidade do elemento em questão, não importando a quantidade presente na amostra. Em condições subestequiométricas, a extração se faz independente do pH e da concentração de agente extratante, sendo influenciada exclusivamente pelas constantes de formação dos compostos extraídos.

II.2 - EXTRAÇÃO POR SEPARAÇÃO DE FASES

Neste tipo de extração, todas as reações envolvidas procedem num meio homogêneo, isto é, de apenas uma fase líquida. A separação de fases, e em consequência a extração da espécie de interesse, é induzida por meio de operações adequadas no final do procedimento. Dentro deste grupo de extrações temos:

II.2.1 - Extração Homogênea

Murata e Ikeda⁷¹ propuseram e investigaram um sistema de extração líquido-líquido, que denominaram "homogênea", baseado na completa miscibilidade de fases aquosa e orgânica, a elevadas temperaturas, e na posterior separação de duas fases quando o sistema é resfriado até temperatura ambiente. Operando nestas

condições, os autores reportam extração quantitativa de ferro (III) desde soluções aquosas, utilizando carbonato de propileno como solvente extrator, e HTTA como agente extratante. A total miscibilidade das fases foi conseguida a 80°C e a extração do tenoiltrifluoroacetato de ferro (III) foi quantitativa após 5 minutos de contato de fases.

Hong et al.³⁷, utilizando o mesmo sistema descrito por Murata e Ikeda, conseguiram extração quantitativa de Fe(III), num pH superior a 2,5, e Cu(II), em pH superior a 3,0. Enquanto que Ni(II) e Zn(II) só foram extraídos parcialmente (80 e 30%, respectivamente).

II.2.2 - Extração com Efeito Salino ("salting-out")

Matkovich e Christian⁶⁰ estudaram a influência de 69 compostos, muitos deles sais inorgânicos, na separação de acetona desde soluções aquosas.

Os autores demonstraram que a adição de solução saturada de cloreto de cálcio permite, após duas horas de equilíbrio, a separação de acetona com alto grau de pureza, desde suas soluções aquosas. Utilizando tal metodologia, conseguiram extração quantitativa de pirrolidincarboditionato de cobalto (II) em acetona.

O maior inconveniente da técnica, segundo os próprios autores, é dado pela inclusão de impurezas metálicas, presentes no sal de cálcio.

Nagaosa ^{72, 73, 74} conseguiu separação de fases de acetoneitrilo, desde soluções aquosas, através de efeito "salting-out". Estas separações foram acompanhadas de extrações completas de índio (III), como complexo de brometo, cobre (II) e níquel (II), como tiocianatos, e cobalto (II) e níquel (II), como complexos com 2,2'-Bipyridina. Utilizando como agentes salificadores, brometo de sódio, sulfato de amônio e mistura carbonato de sódio - acetato de sódio, respectivamente.

Fujinaga e Nagaosa ³⁰ extraíram cádmio (II) em acetoneitrila, utilizando iodeto de tetrabutílamônio como extratante e sulfato de amônio como agente salificador.

Hori e Fujinaga ³⁶ tentando encontrar um sistema que permitisse a utilização de solventes completamente miscíveis em água, como solventes extratores, encontraram que a adição de um solvente "auxiliar" permite a separação de uma fase orgânica, abundante no componente antes solúvel. Utilizando acetoneitrila como solvente extrator e HTTA como extratante, conseguiram extração quantitativa de ferro (III), induzindo a separação de fases com clorofórmio. Resultados similares foram obtidos por utilização de cicloexano, como solvente "auxiliar", na separação do sistema 1-propanol-água.

Irving, no seu relato sobre nomenclatura recomendada nos processos de distribuição líquido-líquido ³⁸, define o efeito "salting out" como: "melhoramento da extração de uma substância, por adição de um eletrólito na fase aquosa". O trabalho de Hori e Fujinaga ³⁶, de acordo com a definição de Irving, não poderia ser classificada dentro deste contexto. A inclusão dentro

desta categoria, deve-se à própria interpretação dos autores, do efeito "salting out": "... sais inorgânicos e compostos orgânicos hidrofílicos, são usados para separar fases orgânicas desde misturas de solventes miscíveis".

Nas técnicas descritas neste ponto, as fases, logo após separação por efeito "salting out", são agitadas. Desde este ponto de vista o processo de extração poderia ser classificado como "convencional". No entanto, em essência, o sistema opera como um sistema de extração por separação de fases - e já que reações procedem num meio homogêneo - fez-se a classificação dentro desta categoria.

II.2.3 - Extração por Fase Única

Com este nome identificam-se as extrações líquido-líquido nas quais a separação de fases é produzida por adição de um excesso de água, a um sistema líquido constituído por três componentes que misturados em proporções adequadas apresentam-se como um sistema homogêneo.

II.2.3.1 - Extração FU preparativa

Uden et al.¹¹⁰ visando apenas obter quelatos de alguns íons metálicos com β -cetoaminas para análise posterior via cromatografia gasosa, utilizaram uma técnica do tipo fase única.

O sistema líquido ternário foi formado com solução aquosa do íon metálico, etanol e uma solução do ligante em clorofór-

mio. As proporções em que os componentes formam um sistema homogêneo, foram investigadas qualitativamente e para um caso pontual.

A separação de fases foi induzida por adição de um excesso de água e o extrato foi medido diretamente por cromatografia gasosa.

É importante reiterar que neste trabalho¹¹⁰ não havia interesse analítico, isto é, o procedimento não foi desenvolvido com o objetivo de permitir separação de íons metálicos, o interesse reside, apenas, na obtenção dos quelatos em fase orgânica.

II.2.3.2 - Extração FU analítica

1 - Histórico

Martins⁵² demonstrou que o processo de extração, realizado nas condições gerais já descritas (II.2.3), é um recurso eficiente para a separação de íons metálicos.

Utilizando um sistema FU composto por água-acetona-benzeno (ou cicloexano), nas proporções 10:100:25, Martins deu início aos estudos de extração por fase única. Empregando HTTA como agente extratante, estudou o comportamento dos íons Fe(III), Cu(II) e Co(II).

Acompanhando a complexação dos íons metálicos através de curvas de complexação⁵⁵, verificou que o pH da fase única é um importante parâmetro de controle, podendo permitir complexações quantitativas ou, ainda, evitar completamente a reação de complexação.

Martins⁵⁷ demonstrou a possibilidade de executar ex-

trações sucessivas, numa mesma fase orgânica. Este recurso mostrou-se de grande utilidade, quanto a enriquecimento ou mesmo à separação de espécies metálicas relacionadas.

Silva, J.F.⁹⁴ estudou a complexação e extração de Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) e Pb(II), utilizando HTTA como agente extratante e um sistema de fase única constituído por água-etanol-MIC, nas proporções 2:7,5:5, respectivamente. Empregando HTTA em concentração, em FU, cerca de $10^{-2}M$, conseguiu extração quantitativa de todos os íons estudados, em valores de pHFU superiores a 6,0. Em meio moderadamente ácido (pHFU 2,0), apenas Fe(III) é extraído quantitativamente.

Silva⁹³ realizou estudos de extração por FU de Co(II), Fe(III), Cu(II), Ni(II), Zn(II) e U(VI). Utilizando HTTA e fosfato de tri-n-butilo, como agentes extratantes, e um sistema FU formado por água-acetona-benzeno, nas proporções 10:100:25, conseguiu extrações quantitativas de Fe(III) e Cu(II). Para Co(II), Ni(II), Zn(II) e U(VI), não foi evidenciado sinergismo devido ao emprego da mistura de complexantes.

Manzano⁵¹ efetuou extrações por fase única em meio nítrico, dos íons Cr(III), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II). Empregando acetilacetona como extrator e o sistema de FU água-acetona-benzeno (10:100:25), conseguiu extração de Fe(III) da ordem de 98%; os íons restantes só foram extraídos parcialmente.

Leygue⁴⁷ estudou a extração de Mo(VI), na forma de um complexo de associação iônica com tiocianato. O estudo foi realizado com um sistema FU constituído de água-etanol-álcool amí

lico, em proporções diferentes (4:8:10 e 6:8,5:10). As extrações conseguidas foram da ordem de 70 - 90%.

Seron⁹⁰ estudou o comportamento de Al(III), Fe(III), Cu(II) e Zn(II), no sistema água-etanol-clorofórmio, nas proporções 3:6:2, utilizando 8-hidroxiquinolina como agente extratante. Os íons Al(III), Fe(III) e Cu(II) foram quantitativamente extraídos, enquanto que Zn(II) mostrou um comportamento anômalo, consistente em aumento da extração com a diminuição da concentração do extratante.

Santos⁸⁷ trabalhando com o sistema água-etanol-metil isobutilcetona e HTTA como agente extrator, realizou uma série de extrações para Fe(III), Co(II), Ni(II) e Cu(II) utilizando diversas soluções de separação de várias composições e concentrações. A autora reporta que o pH e os ânions presentes na solução de separação influem na extração dos diferentes metais, com exceção do Fe(III).

Eiras²⁴ realizou estudos de complexação e extração em FU, para os íons Cr(III), Mn(II), Cu(II) e Pb(II). Trabalhando com o sistema FU composto de água-etanol-MIC, nas proporções 4:15:10, e utilizando HTTA como extratante, ele conseguiu extração quantitativa de Cr(III), fato importante considerando as características inertes de Cr(III) com respeito à extração convencional.

Eiras verificou, também, que a adição de TEA à FU modifica sensivelmente o comportamento de extração. Tal efeito, denominado "efeito TEA", será explicado posteriormente.

Reis⁸⁰ utilizando o sistema FU constituído de água-

-etanol-MIC, nas proporções 4:15:10, estudou o comportamento dos íons Y(III), La(III), Pr(III), Gd(III) e Eu(III), com respeito à extração por FU, utilizando HTTA como agente extrator.

Todos os íons apresentaram percentuais de extração superiores a 99%. Utilizando TEA como base de acerto do pHFU, Reis conseguiu enriquecimento de Eu(III) superior a 98%, aplicando quatro extrações sucessivas a misturas Eu - La e Eu - Pr.

Milagres ⁶⁴ demonstrou a viabilidade do processo de reextração ("back extraction"), nas fases orgânicas provenientes de uma extração por FU. Utilizando solução aquosa de HNO_3 (pH 0,5), Milagres conseguiu reextrações quantitativas de Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II) e Pb(II), desde as fases orgânicas que provinham de extrações por fase única, no sistema água-etanol-MIC e HTTA.

Fe(III) só foi quantitativamente reextraído com solução 3M de HNO_3 .

Milagres demonstrou que Fe(III) pode ser completamente separado de Cu(II), por aplicação seqüencial de extração por FU e reextração do extrato orgânico.

Capri ⁷ estudou o efeito produzido por bases diversas na enolização de HTTA e a conseqüente variação na extração de níquel (II), no sistema água-etanol-MIC (ou cicloexano). Seus resultados serão comentados no ponto referente a "efeito TEA".

2 - Composição do sistema FU

No estudo de sistemas líquidos ternários, geralmente emprega-se a técnica de titulação de fases, proposta por Siggia et al. ⁹². A técnica foi utilizada por Silva, J.F. ⁹⁷, para a preparação do diagrama de fases do sistema água-etanol-MIC.

O diagrama (Figura II.1) caracteriza-se por apresentar uma região monofásica, desde onde se eleje a composição do sistema FU de trabalho, e outra bifásica, aonde se ubica o sistema após adição de água de separação. Silva verificou que este sistema de fase única, constituído nas proporções 2:7,5:5 (proporções em volume de água-etanol-MIC), apresenta boas qualidades para ser utilizado nas extrações por fase única, isto é, apresenta-se inalterável com respeito à adição de soluções aquosas (bases para acerto de pHFU) e separa-se eficientemente em duas fases quando adicionado a 80, 40 e inclusive a 30 mL de água.

É importante salientar que as soluções FU, por estarem constituídas de água e uma mistura de dois solventes orgânicos, apresentam características híbridas, isto é, atuam como solvente orgânico, dissolvendo substâncias insolúveis em água, e também como solvente aquoso, dissolvendo eletrólitos ^{53, 98}.

3 - Sistema FU: água-etanol-MIC

Este sistema FU, tem sido o mais utilizado nos estudos de extração por fase única ^{7, 24, 64, 80, 94}. Sua singularidade é dada pelas características próprias de cada um dos constituintes.

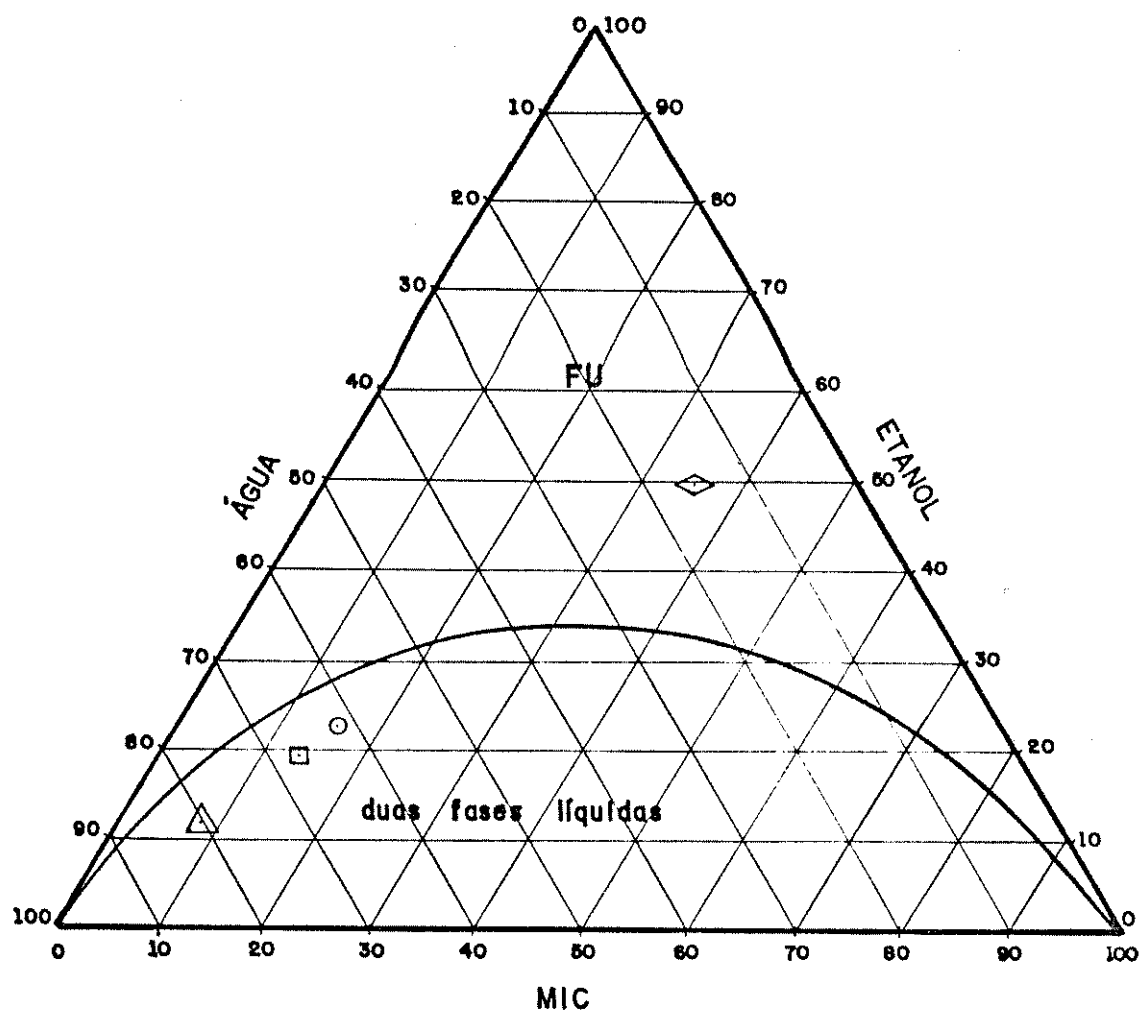


Figura II.1 - Diagrama de fases para o sistema FU água-MIC-etanol (composição em peso) ⁹⁴.

- ◇ FU (água - 4 mL, MIC - 10 mL, etanol - 15 mL)
- Separação de fases com 30 mL de água
- Separação de fases com 40 mL de água
- △ Separação de fases com 80 mL de água

Metilisobutilcetona (MIC) é um solvente orgânico polar, ligeiramente solúvel em água ⁹⁵. Devido à sua polaridade, originada pela presença de oxigênio carbonílico, este solvente pode aumentar a eficiência da extração atuando como agente sinérgico. Existe farta informação que confirma uma influência positiva do MIC, nas extrações onde participa o quelante HTTA. A influência explica-se em termos de formação de adutos ^{17, 88}.

Atuando como agente solvatador polar, MIC favorece a extração de complexos metálicos de coordenação insaturada, deslocando molécula de água e coordenando-se através de oxigênio ¹.

A utilização de MIC como solvente extrator, também oferece importantes vantagens de ordem prática. As mais importantes são: permitir estabilidade de soluções de HTTA em meio alcalino, apresentar-se relativamente livre de problemas de emulsão ⁴¹ e aumentar significativamente a sensibilidade das técnicas espectroscópicas da chama ⁶³.

Etanol, testado como consoluta do sistema água-MIC por Silva, J.F. ⁹⁶ apresenta duas importantes características. Primeiro, a quantidade requerida para levar o par água-MIC, a um estado de miscibilidade total, é relativamente pequena. Segundo, permite que o volume de extrato orgânico, conseguido após o rompimento do sistema FU, seja praticamente igual ao volume inicialmente adicionado de solvente extrator. Esta última característica tem grande importância nas extrações realizadas em pHFU ácido, nestas condições, a solubilidade de MIC em água aumenta de maneira dramática ⁷⁰.

Jurriaanse e Moore ⁴² estudaram a extração de nióbio

desde soluções aquo-orgânicas, empregando solução de HTTA em xileno. Os autores verificaram que a extração se faz muito mais eficiente quando à fase aquosa é adicionado n-butanol. Provavelmente o álcool favorece o deslocamento de moléculas de água desde o quelato, formando-se um solvato menos hidrofílico e, portanto, mais facilmente extraível num solvente apolar como xileno. Este fato constitui mais um fator favorável a ser considerado, com respeito a utilização de etanol como consoluto deste sistema de fase única.

4 - Separação de fases

Em princípio, o rompimento do sistema de fase única pode ser conseguido por adição de um excesso de qualquer um dos dois componentes imiscíveis, isto é, água ou solvente extrator. Por razões óbvias, não é de nosso interesse provocar a separação de fases adicionando excesso de solvente extrator; por este motivo, prefere-se utilizar água como solução de separação.

Silva, J.F.¹⁰⁰ verificou duas alternativas capazes de produzir o rompimento de fases com utilização de água: adição de um excesso de água à solução fase única ($H_2O \rightarrow FU$) e adição de solução fase única a um excesso de água ($FU \rightarrow H_2O$). O autor mostrou que a segunda alternativa ($FU \rightarrow H_2O$) conduz à obtenção de resultados muito mais reprodutíveis, sendo, portanto, adotada nos posteriores estudos de extração FU. Observou-se, além disso, que tanto a altura como a vazão do funil de filtração, através do qual realiza-se a operação de ruptura da fase única, são fatores

de grande importância na reprodutibilidade dos resultados, observações que foram confirmadas posteriormente por Capri ⁷, Santos ⁸⁷ e Milagres ⁶⁴.

5 - Temperatura da água de separação

Martins ⁵⁶ observou a presença de gotas de fase orgânica aderidas às paredes do funil de separação quando o rompimento da FU era realizado com água a temperatura ambiente. Estas gotículas poderiam ser facilmente coletadas na fase orgânica com um pequeno movimento rotatório do funil de extração, mas, por mais brando que fosse, este movimento poderia alterar o curso normal da extração, podendo recair, no caso extremo, no processo de extração convencional.

Tanto Martins ⁵⁶ como Silva, J.F. ⁹⁴ verificaram que o problema era eliminado utilizando a água de separação a uma temperatura de 40°C. Temperaturas maiores mostraram-se igualmente efetivas na solução do problema, contudo, produziram um inconveniente adicional, consistindo na rápida evaporação do solvente.

6 - Efeito TEA

Eiras ²⁴ observou que a adição de TEA à solução FU, modifica sensivelmente o comportamento da extração. Em alguns casos a eficiência da extração aumenta ^{25, 26}, em outros as curvas de extração têm suas posições alteradas, em relação aos resultados obtidos com a utilização de outras bases.

Reis ⁸² observou o mesmo efeito nas extrações de európio e lantânio (Figura II.2). Neste caso, as variações apresentaram-se como aumento na inclinação das curvas, fato que possibilitou uma separação mais efetiva do par Eu - La.

Martins e Capri ⁵⁹ postularam que tal efeito, denominado "Efeito TEA", poderia ser explicado através das causas seguintes:

- a) variação no grau de hidrólise;
- b) formação de adutos (ex: metal/TTA/base)
- c) formação de um complexo intermediário, que poderia reagir mais facilmente com TTA;
- d) formação de espécies extraíveis que envolvem diretamente a base.

Estudos experimentais ⁸ mostraram que TEA, em ausência de TTA, não produz extração, fato que negaria esta última possibilidade (D). De acordo com as possibilidades b e c, um excesso de solução neutralizada de TEA provocaria aumentos na porcentagem de extração; experimentalmente ⁸ demonstrou-se que tal fato não acontece, o que indica que tais possibilidades não são as responsáveis pelo efeito estudado.

Finalmente, a adição da espécie metálica após o ajuste de pHFU originou, igualmente, maiores extrações com utilização de TEA que com NH_4OH ⁹. Isto demonstra que os problemas de hidrólises não são de grande importância na explicação do efeito TEA.

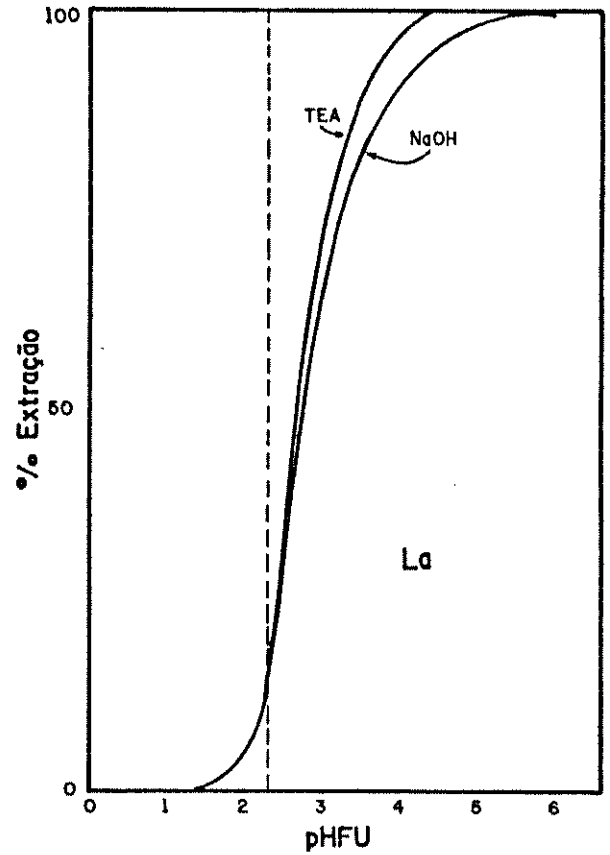
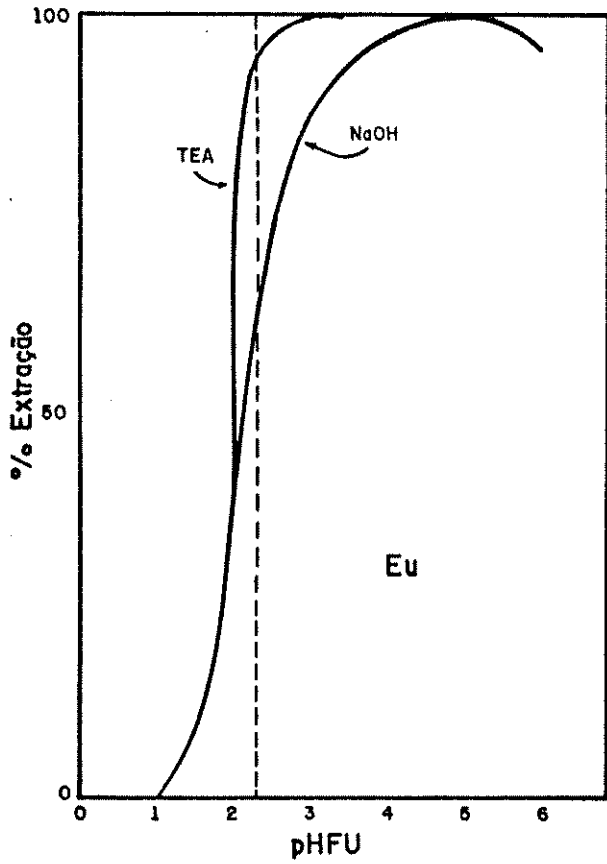
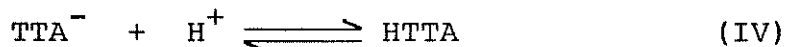
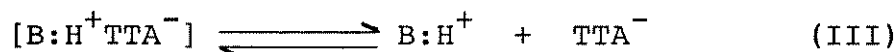
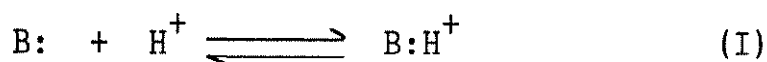


Figura II.2 - Efeito das bases na extração FU de Eu e La com HTTA
(Reis⁸²).

Estudos espectrais posteriores levaram Martins e Capri a postular uma teoria baseada na existência de uma reação paralela, entre a base nitrogenada e o ligante na forma de hidrato, a qual possibilita a formação de quantidades adicionais de agente extrator na sua forma ativa.

Denotando como B: qualquer base nitrogenada, como HTTA a forma protonada do TTA e como $\text{HTTA} \cdot \text{H}_2\text{O}$ a forma hidrato do que lante, os autores formularam as equações seguintes:



De acordo com estas equações, a formação de quantidades adicionais de agente quelante na sua forma ativa (TTA^-), seria diretamente influenciada pela constante de basicidade da base nitrogenada. Pode-se esperar, portanto, que bases diferentes mostrem efeitos deste tipo em faixas diferentes de pHFU.

7 - Escala de pHFU

Dada a grande influência do pH na eficiência desta técnica analítica de separação, precisou-se eleger uma função de

acidez que pudesse ser facilmente medida ou calculada. Para fins puramente analíticos, interessaria saber se uma solução FU está com acidez maior, menor ou igual a outra, sem que se necessite conhecer a concentração hidrogeniônica real.

Martins ⁵⁸ propôs a medição direta do pH das soluções FU, utilizando uma escala de referência conseguida com soluções aquosas de tampão. Deste modo, as leituras, denominadas pHFU, foram tomadas com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado, imersos diretamente na solução FU, após calibração do pHmetro com tampão aquoso de hidrógeno fatalato de potássio (pH 4,01 a 25°C) e tampão aquoso de metaborato sódico decahidratado (pH 9,18 a 25°C).

O estudo de curvas de titulação ácido-base em FU ⁵⁴, levam a concluir que a escala arbitrária comporta-se de maneira coerente, isto é, o eletrodo responde apenas à concentração hidrogeniônica, e não à concentração de outras espécies iônicas.

Silva, J.F. ⁹⁹ verificou a validade desta escala arbitrária, concluindo que para uso estritamente analítico, ela é perfeitamente aplicável.

II.3 - ALGUNS COMENTÁRIOS SOBRE A QUÍMICA ANALÍTICA DAS TERRAS RARAS

O desenvolvimento tecnológico e industrial dos últimos anos, tem produzido um grande aumento na demanda de elementos da família das terras raras. Variados são os campos onde estes elementos são requeridos, entre os mais importantes temos: indústrias de vidro e cerâmicas, metalurgia, química nuclear, medicina, eletrônica, etc. ^{3, 66, 67}.

Esta grande demanda, tem propiciado o desenvolvimento de muitos estudos, tendentes a investigar novas alternativas que permitam a quantificação das espécies em questão.

A estreita similitude de propriedades químicas entre os elementos que compõem esta família, faz praticamente impossível a utilização de técnicas clássicas para a análise quantitativa de suas misturas ^{27, 78}.

Métodos relativamente específicos e sensíveis, encontram-se unicamente dentro das técnicas instrumentais de análise, entre as quais temos: espectroscopia de absorção atômica de chama e forno ^{46, 63}, espectroscopia de emissão atômica de chama e plasma ^{21, 23, 46, 61, 78}, espectroscopia de fluorescência nas regiões ótica e de raio X ^{28, 31, 34}, espectroscopia ótica ^{2, 105}, técnicas radioquímicas ^{13,40,41,112}, técnicas cromatográficas ⁸⁴, etc.

A técnica de absorção atômica de chama, geralmente oferece pouca sensibilidade, devido ao efeito combinado de três fatores: formação de óxidos refratários, grande tendência à ioniza

ção em chamas mais quentes e complexidade do espectro de absorção de muitas terras raras ⁴⁶.

A análise via espectroscopia de emissão atômica de chama, também está sujeito a muitas dificuldades, derivadas da extrema complexidade do espectro de emissão para os elementos que compõem esta família ¹¹² e da radiação de fundo produzida pela chama.

A técnica colorimétrica apresenta-se de grande utilidade para a quantificação do total de elementos deste grupo. A utilização de reagentes cromogênicos permite grande sensibilidade das análises, mas a seletividade fica reduzida à quantificação de um elemento presente numa mistura de apenas dois ou três componentes ^{4, 49, 76, 83, 89, 101}.

Em termos gerais, é possível concluir que as técnicas mais acessíveis, dentro do nosso contexto de trabalho (absorção e emissão de chama e espectrofotometria ótica), apresentam utilidade limitada, ainda mais quando a análise envolve todos os elementos da família das terras raras. Nestas condições, a análise dos componentes minoritários se faz muito imprecisa, mesmo utilizando métodos de correção recomendados na literatura ^{61, 105}.

II.4 - SEPARAÇÃO DAS TERRAS RARAS

A separação destes elementos desde suas misturas, constitui um problema clássico dentro da química de separação. A origem das dificuldades reside nos mesmos fatos que dificultam a quantificação específica de cada espécie.

Os processos de separação usualmente testados baseiam-se na diferença de algumas propriedades químicas dos elementos, em estados de oxidação diferentes, em ligeiras diferenças na basicidade, dentro do mesmo estado de oxidação, e diferença de algumas propriedades físicas para um tipo particular de composto⁶⁷. Em muitos casos, separações satisfatórias são possíveis, somente, por aplicação de processos que envolvem a combinação de várias técnicas.

II.4.1 - Separação por Oxidação-Redução Seletiva

Este tipo de separação praticamente está limitado à remoção de cério, num estado tetrapositivo, e európio, num estado dipositivo.

Cério pode ser isolado da mistura de terras raras, explorando-se a facilidade com que pode ser oxidado ao estado tetravalente. Sendo facilmente hidrolisável, Ce(IV) pode ser removido por precipitação.

Da Silva et al.¹⁵ conseguiram separação de cério com 95% de pureza, utilizando peróxido de hidrogênio, como oxidante, e amônia como precipitante. O elevado teor de cério foi consegui

do por lixiviação seletiva do precipitado, com HNO_3 de pH 2,5.

Carvalho¹⁰ obteve separação de 65% de cério, realizando a precipitação dos hidróxidos com solução aquosa de amônia e submetendo o precipitado, contendo cério no estado tripositivo, a oxidação por aquecimento a 120°C durante 15 horas. O cério (IV) foi separado por dissolução seletiva do precipitado, utilizando HNO_3 de pH 3,4.

Umeda¹¹¹ consegue eficiente separação de cério, associando técnicas de oxidação, com peróxido de hidrogênio, e precipitação homogênea, utilizando uréia. A separação de cério foi superior a 95%, na primeira etapa de precipitação.

Todas as técnicas mencionadas anteriormente foram testadas com solução concentrada de "cloreto de terras raras". A separação de cério visa a redução da quantidade de material, que é processada posteriormente com o intuito de separar outros componentes; tudo isso visando uma aplicação industrial ou semi-industrial da técnica.

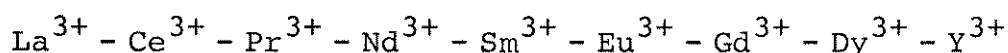
Separações tecnológicas que permitem o isolamento de pequenas quantidades de cério, têm sido conseguidas por utilização dos seguintes agentes oxidantes: dicromato, bismutato, permanganato, persulfato, iodato, bromato, etc.^{67, 112}.

Európio (III) é efetivamente reduzido em meio ácido, com zinco elementar⁶⁸. McCoy⁶² reporta uma rápida metodologia para separação de pequenas quantidades de európio, desde misturas de terras raras. Európio é reduzido ao estado divalente, por reação numa coluna carregada com amálgama de zinco, e precipitado na forma de sulfato. Total separação de európio é conseguida com uma ou duas repetições do processo.

II.4.2 - Separação Baseada em Diferenças de Basicidade

A basicidade é uma propriedade grandemente influenciada pela relação carga-raio. Na família das terras raras, o raio iônico diminui conforme aumenta o número atômico. Este fenômeno, denominado "contração lantanídica", permite que a basicidade dos íons tripositivos também diminua com o aumento do número atômico ⁶⁷.

Através da análise de antecedentes teóricos e experimentais, Moeller ⁶⁸ faz um ordenamento das terras raras, de acordo com as suas basicidades relativas. A ordem decrescente fica configurada da seguinte maneira:



Como seria de esperar, esta ordem decrescente de basicidade é análoga à ordem decrescente dos raios cristalinos dos íons tripositivos (Figura II.3).

A diminuição da basicidade conforme se avança no período, é responsável por fenômenos tais como: aumento da tendência à hidrólise, aumento na estabilidade de um certo tipo de complexo, diminuição da temperatura de decomposição de alguns compostos sólidos, alterações na solubilidade, etc. (um exemplo típico pode ser observado na Figura II.4).

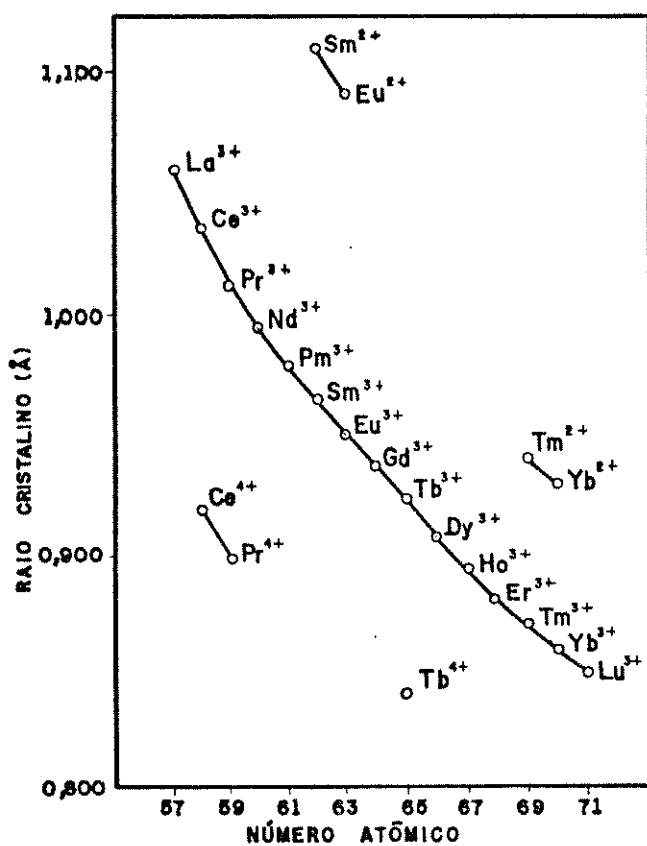


Figura II.3 - Variação do raio cristalino em função do número atômico (Moeller⁶⁷).

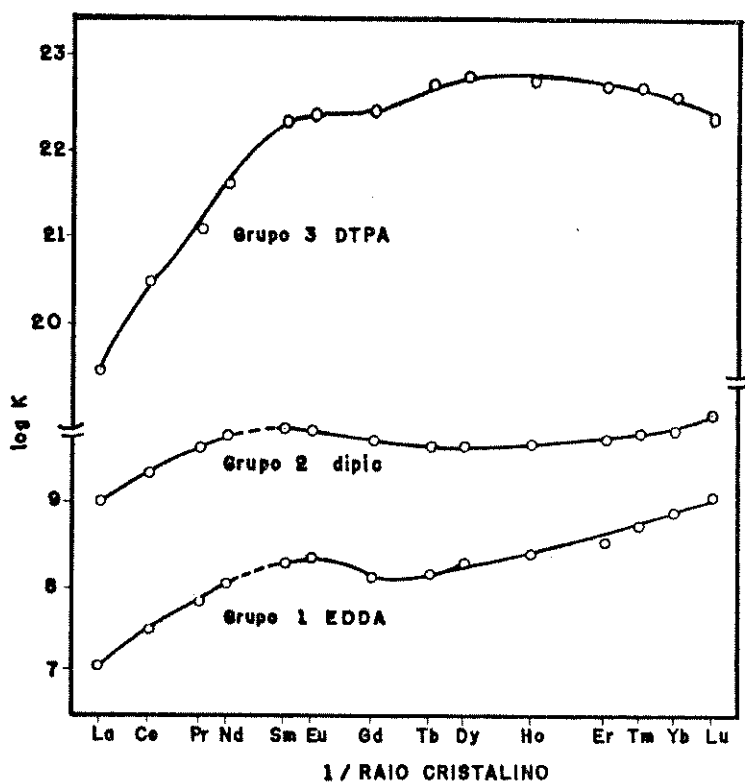


Figura II.4 - Variação típica da primeira constante de formação em função do inverso do raio cristalino (Moeller⁶⁷).

DTPA = Dietilenotriamina-N,N,N',N',N'-pentaacetato

DIPIC = Dipicolinato

EDDA = Etilenodiamina-N,N'-diacetato

II.4.2.1 - Cristalização ou precipitação fracionada

Estes procedimentos experimentais consistem na repetição de várias etapas de precipitação e/ou dissolução, através das quais o teor dos elementos menos solúveis cresce na fase sólida.

A precipitação na forma de nitratos duplos de amônio e terras raras têm-se mostrado rápida e efetiva para a separação de lantânio ³, ⁶⁷.

Terras raras leves (La - Nd), são separadas com mais sucesso na forma de nitratos duplos de magnésio e terras raras. Elementos mais pesados (Gd - Lu) são separados na forma de bromatos ou etilsulfatos ⁶⁷.

A precipitação de oxalatos, carbonatos e hidróxidos, conduzida na forma de precipitação homogênea, pode produzir certos graus de separação. O inconveniente reside no fato de que, mesmo trabalhando cuidadosamente, é quase impossível obter resultados reprodutíveis ¹¹².

Na opinião de Vickery ¹¹², a precipitação de mandalatos constitui o método mais seletivo para a separação de terras raras, dentro do contexto de precipitação fracionada.

Os processos de precipitação e cristalização fracionada, podem se tornar mais efetivos por utilização de agentes complexantes, o que permite um controle adicional da concentração de alguns íons desta família ⁶⁷.

As muitas operações de precipitação, dissolução ou cristalização, comumente envolvidas neste tipo de processos, faz com

que a técnica seja demorada, muitas vezes tediosa e ineficiente
67 .

II.4.2.2 - Separação por troca iônica

Este tipo de técnica baseia-se na adsorção seletiva das terras raras, na sua forma tripositiva, em resinas de troca iônica, geralmente do tipo catiônica forte.

Os eluentes mais freqüentemente utilizados são: ácido cítrico e quelantes orgânicos do tipo EDTA⁽¹⁾, NTA⁽²⁾, DCTA⁽³⁾, HEDTA⁽⁴⁾ e DTPA⁽⁵⁾ 10 .

Da Silva et al.¹⁵ utilizaram técnica de fracionamento por troca iônica para separação das terras raras contidas em solução concentrada de "Cloreto de Terras Raras", após separação de cério através de processo de oxidação-precipitação. Utilizando como eluente solução de EDTA de concentração crescente, conseguiram obtenção de frações de elevada pureza para neodímio e lantânio. O enriquecimento dos elementos pesados foi de um fator de 20 a 50.

Carvalho¹⁰ trabalhando com solução diluída de "Cloreto de Terras Raras", testou a eficiência da técnica de troca iônica na separação das espécies presentes. Com o objetivo de não sobrecarregar o processo, cério foi separado previamente através da técnica de precipitação-oxidação.

(1) EDTA = ácido etilenodiamino - N,N',N',N - tetraacético; (2) NTA = ácido nitriloacético; (3) DCTA = ácido trans-1,2-diamino cicloexano - N,N',N',N - tetraacético; (4) HEDTA = ácido N'-(2-hidroxi-1-etil)-etileno diamino - N,N,N' - triacético; (5) DTPA = ácido dietilenotriamino - N,N,N',N',N' - pentaacético.

Utilizou-se solução de EDTA como eluente e cobre (II) como íon retentor, deste modo obteve-se frações com elevado teor de lantânio, cério, praseodímio, samário e, em especial, neodímio (Figura II.5).

Bril et al.⁵ associando técnicas de extração por sol^uventes e troca iônica, estudaram a separação de ítrio, európio e terras raras pesadas, desde solução concentrada de "cloretos de terras raras". 8,65%, da quantidade original de óxidos de terras raras, foram extraídos com solução de H-DEHP em dodecano. As espécies contidas no extrato orgânico foram reextraídas em H₂SO₄, precipitadas como hidróxidos, dissolvidas em HCl e fracionadas numa coluna de troca iônica, utilizando EDTA como eluente e cobre (II) como íon retentor. Através desta metodologia, obteve-se frações de elevada pureza para ítrio (99%), gadolínio (92%) e samário (98%).

Embora este tipo de técnica ofereça vantagens na separação de terras raras, apresenta sérios inconvenientes com respeito à sua aplicação em níveis industriais ou semi-industriais. Grande investimento em equipamento e resinas, necessidade de rigoroso controle operacional, elevado consumo de eluente e características descontínuas do processo, são fatores que limitam a sua aplicabilidade³.

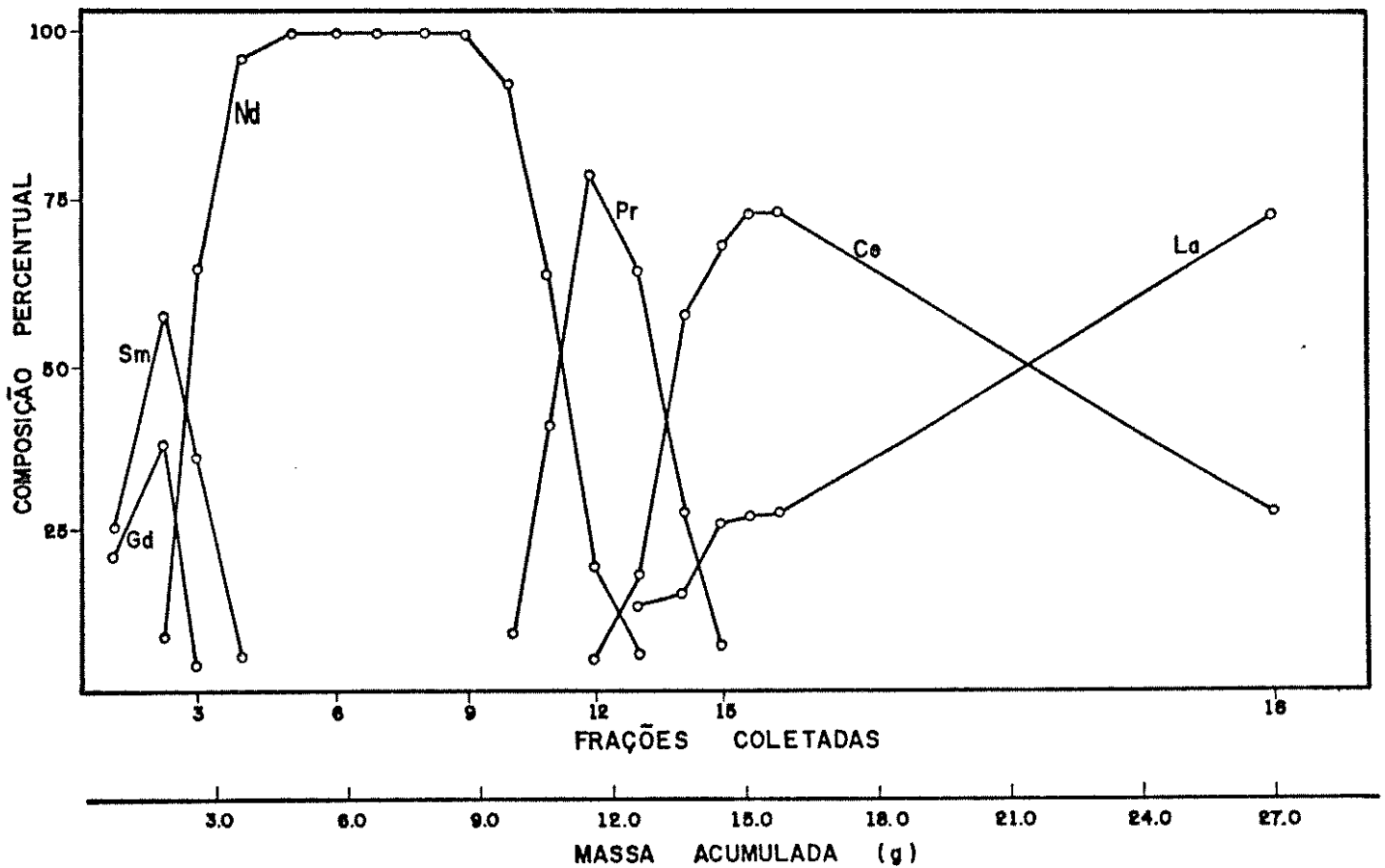


Figura II.5 - Disposição gráfica da eluição das terras raras em coluna de troca iônica (Carvalho¹⁰),

* Terras raras: 29,2 g de óxidos, eluente: EDTA 9,0 g/L, vazão: 2 mL/cm²/min.

II.4.2.3 - Extração líquido-líquido com complexantes diversos

Karlamova⁴⁴ faz uma revisão das publicações que envolvem separação, concentração e determinação de terras raras.

Trabalhos pioneiros no campo da extração líquido-líquido de terras raras, foram realizados com solventes extratores parcialmente miscíveis em água (álcoois, cetonas e éteres) e soluções aquosas de tricloreto de terras raras. Estes trabalhos demonstram a existência de pequenas diferenças na distribuição dos elementos desta família⁶⁷.

Maior seletividade na extração, é conseguida com solventes fosforados (ex: TBP) em meio nítrico concentrado^{35, 67}. Na maioria dos casos, extrações deste tipo são úteis, somente para fracionar as terras raras em dois grupos, cada um dos quais é enriquecido em elementos que se localizam em posições extremas da série. Este fato pode ser mais facilmente visualizado na Figura II.6.

A utilização de agentes complexantes é um recurso bastante difundido nos estudos de extração líquido-líquido das terras raras. Extrações quantitativas de muitos destes elementos têm sido conseguidas utilizando-se tri-n-octilfosfina em clorofórmio¹¹, tetraciclina em álcool benzílico¹³, éteres coroa em diversos solventes^{20, 109}, tropolona em clorofórmio²³, dibenzoilmetano em benzeno¹⁰³, cupferron em clorofórmio¹⁰⁴, β -isopropiltropolona em clorofórmio²², 8-hidroxiquinolina em clorofórmio³³, mistura alizarina-8-hidroxiquinolina em n-butanol⁸⁹, etc. Não obstante, estes procedimentos de extração carecem de se

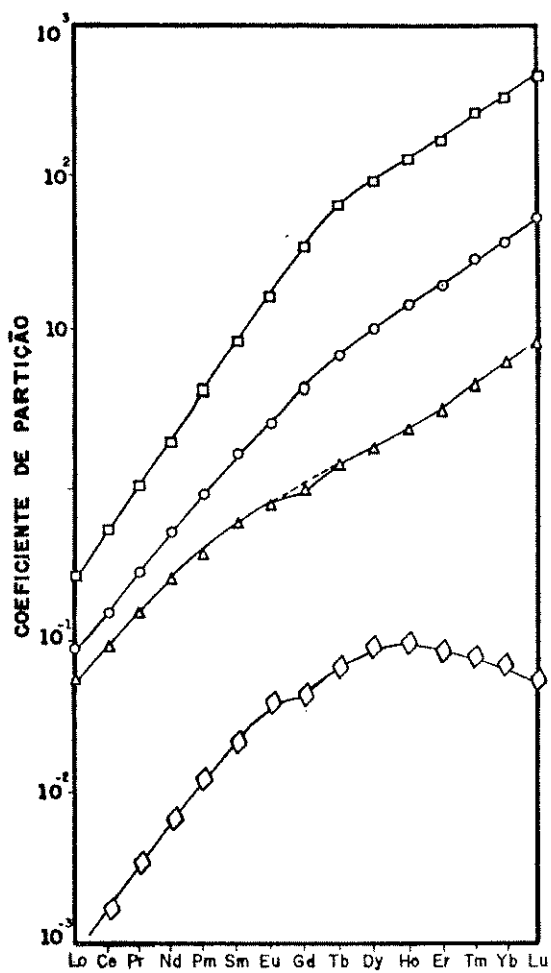


Figura II.6 - Coeficientes de partição em função do número atômico (Hesford³⁵).

- ▣ HNO_3 15,6M em tributilfosfato (TBP)
- HNO_3 12,0M em TBP
- △ HNO_3 9,0M em TBP
- ◇ HNO_3 15,6M em solução 5% de TBP em querosene.

letividade suficiente para permitir separação com êxito de terras raras desde suas misturas.

Coutinho e Lima ¹³ estudaram a extração de 15 elementos da família das terras raras, com solução $1 \times 10^{-4}M$ de tetraciclina em álcool benzílico. A distribuição das espécies em função do pH da fase aquosa é mostrada na Figura II.7. Utilizando um sistema de múltiplas extrações, os autores conseguiram fatores de separação de 4,05, 5,38 e 21,77 para os pares Pr - Eu, Eu - Yb e Pr - Yb, respectivamente, após 23 estágios de extração. O resultado é apresentado na Figura II.8.

Serdyuk e Lazorina ⁸⁹ conseguiram extração total e seletiva de lantânio (III), desde misturas com cério (III) ou ítrio (III), na forma de alizarinhidroxiquinolato em n-butanol. A interferência de ítrio (III) foi eliminada por mascaramento com salicilato de sódio, enquanto que cério (III) foi oxidado a seu estado tetravalente com peróxido de hidrogênio, estado de oxidação em que não apresenta interferência.

Cecconie e Freiser ¹¹ estudaram o comportamento de La (III), Pr(III), Eu(III), Tb(III), Ho(III) e Yb(III), quanto à extração líquido-líquido, utilizando Tri-n-octilfosfina (TOPO) em clorofórmio. Os autores, que consideram este sistema de extração como o mais seletivo para a separação de lantanídeos, reportam os fatores de separação obtidos através deste e outros sistemas de extração. Os resultados apresentam-se na Tabela II.1.

Tran e Zhang ¹⁰⁹ examinaram através de técnica termoquímica o comportamento de alguns elementos da família das terras raras, com respeito à extração líquido-líquido utilizando éteres

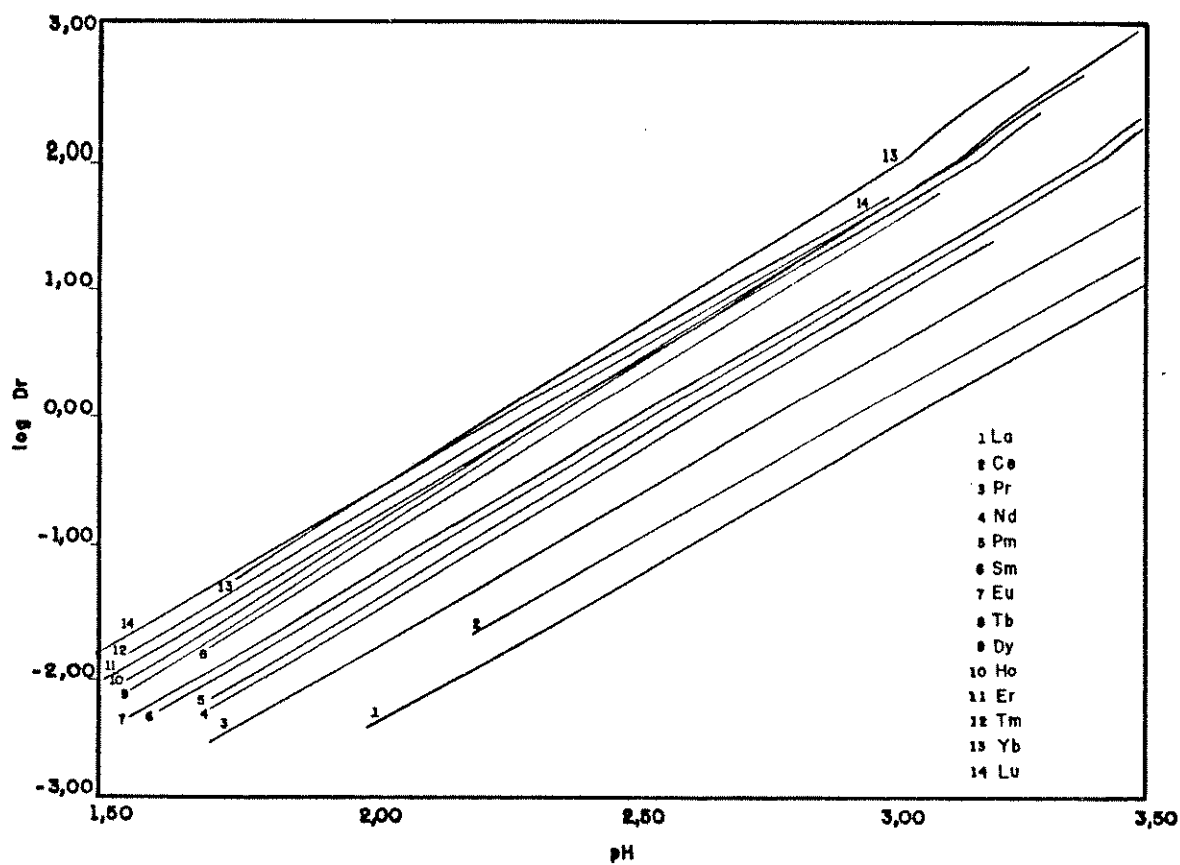


Figura II.7 - Extração de íons lantanídios em tetraciclina-álcool benzílico, em função do pH (Coutinho¹³).

* Tetraciclina: $10^{-2}M$, íons Ln^{3+} : $10^{-5}M$

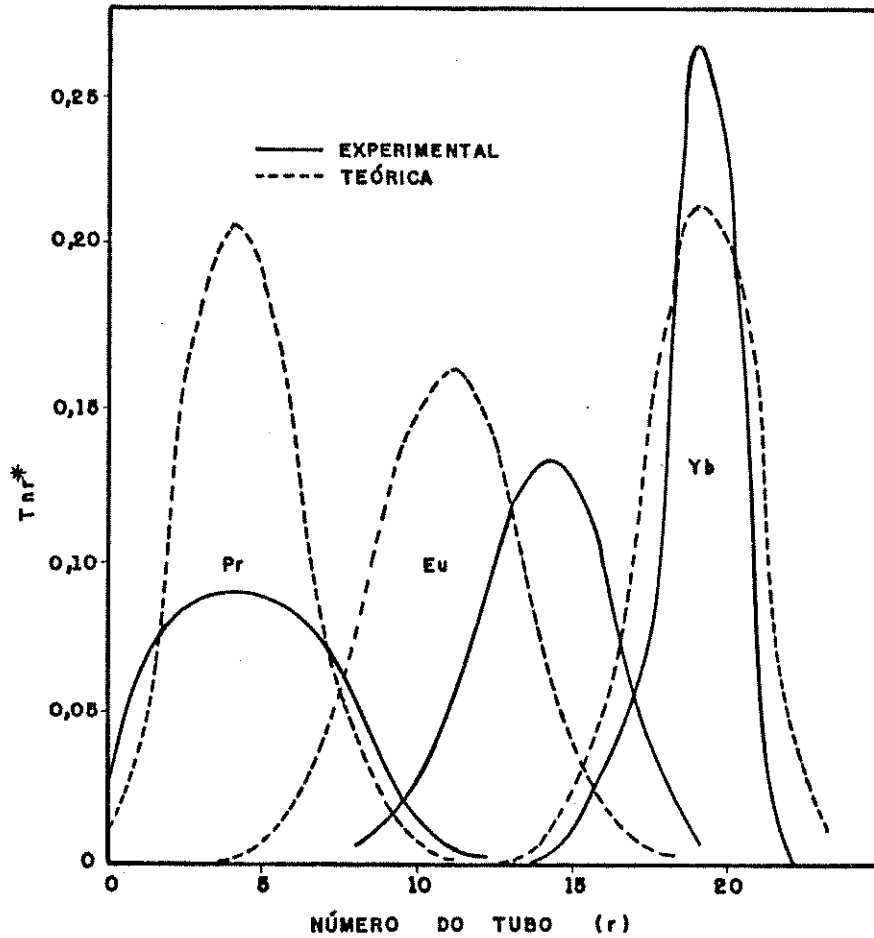


Figura II.8 - Curvas de distribuição para Pr, Eu e Yb após procedimento de extração contracorrente de 23 estágios (Coutinho¹³).

* Distribuição do elemento M, no tubo r.

Tabela II.1 - Fatores de separação para vários sistemas (Cecconie e Freiser ¹¹)

Extrator	La/Pr	Pr/Eu	Eu/HO	Ho/Yb	Eu/Yb	La/Yb
DEHPA (1)	0,76	1,19	1,67	1,43	3,10	5,05
BTMPA (2)	1,78	1,50	1,46	1,24	2,70	5,98
DPPA (3)	1,38	2,01	1,48	1,34	2,82	6,21
TOPO(0,100M) (4)	-	-	1,36	1,65	3,01	-
TOPO (0,500M)	1,51	1,91	2,01	1,78	3,79	7,21

(1), (2) e (3) : significado das siglas não especificado no artigo.

(4) : tri-N-octilfosfina óxido.

-coroa em solventes diversos. Os autores encontraram que o par iônico, formado pelo íon metálico e a molécula da éter-coroa, é extraído mais eficientemente por solventes de maior capacidade doadora, conforme é mostrado na Tabela II.2.

Utilizando 18-Coroa-6, conseguiu-se 41% de extração para Er(III) e apenas 28% de extração para Pr(III). Os autores assumem que a origem da seletividade, conseguida através deste sistema, é dada pela complexação seletiva de íons metálicos que apresentam tamanho compatível com as bem definidas cavidades existentes nas moléculas do éter-coroa. Os resultados que confirmam esta assunção são mostrados na Tabela II.3.

Deorkar e Khopkar²⁰ reportam extração seletiva de cério (III), desde misturas com urânio (VI), escândio (III) e ítrio (III), utilizando um procedimento de extração com 15-coroa-5 0,05M em diclorometano, seguido de reextração da fase orgânica com solução aquosa 1M de ácido perclórico. O procedimento adotado para a separação de Ce(III) desde esta e outras misturas é mostrado na Tabela II.4.

II.4.2.4 - Extração líquido-líquido utilizando HTTA como complexante

Tenoiltrifluoroacetona (HTTA), reagente analítico sintetizado por Raid e Calvin⁷⁹, é uma das β -dicetonas mais amplamente utilizadas como agente quelante¹⁷. Dependendo do pH e da natureza do meio, o reagente pode apresentar-se majoritariamente numa das três formas tautômeras mostradas na Figura II.9. Em

Tabela II.2 - Efeito do solvente na extração de Nd³⁺ com 15-coroa-5
(Tran e Zhang 109)

Solvente	Capacidade doadora (1)	%E
Heptanol	31	43
Octanol	32	40
Acetato de etilo	17	29
Cloroeto de metileno	2	24
Clorofórmio	4	13
1,2-dicloroetano	0	9

(1) Capacidade doadora do solvente expressada através do número de Gutmann.

Tabela II.3 - Efeito do tamanho dos íons lantanídeos na extração com éteres corôa (Tran e Zhang ¹⁰⁹)

íon metálico	% Extração		
	12-Corôa-4	15-Corôa-5	18-Corôa-6
Er ³⁺	12	39	41
Ho ³⁺	11	31	38
Dy ³⁺	ND	33	37
Tb ³⁺	ND	30	35
Eu ³⁺	ND	25	31
Sm ³⁺	8	20	30
Nd ³⁺	6	14	29
Pr ³⁺	6	10	28

ND = Não detectável

Tabela II.4 - Separação de cério (III) desde misturas ternárias (Deorkar e Khopkar 20)

Mistura Nº	Componentes	Quantidade Tomada (µg)	Extractor	Meio	Agente de Reextração
1	Ce ³⁺	30	15C5 (1) 0,05M	Ácido pícrico 0,01M	HClO ₄ 1M
	U ⁶⁺	100	DC18C6 (2) 0,02M	HCl 6M	HCl 0,5M
	Sc ³⁺ ou Y ³⁺	200	Fase aquosa	-	-
2	Ce ³⁺	30	15C5 0,05M	Ácido pícrico 0,01M	HClO ₄ 1M
	U ⁶⁺	100	DC18C6 0,02M	HCl 6M	HCl 0,5M
	Th ⁴⁺	200	Fase aquosa	-	-
3	Ce ³⁺	30	15C5 0,05M	Ácido pícrico 0,01M	HClO ₄ 1M
	U ⁶⁺	100	DC18C6 0,02M	HCl 6M	HCl 0,5M
	Ca ²⁺ ou Sr ²⁺	100	Fase aquosa	-	-

(1) 15-corrão-5

(2) Diciclohexil-18-corrão-6

solução aquosa é predominante a forma de hidrato, enquanto que em benzeno, 85% do reagente encontra-se na forma enólica ¹⁷. Em baixas concentrações apresenta um coeficiente de partição próximo de 40, entre benzeno e solução aquosa ácida ^{17, 71}. Acima de pH 8, o reagente é completamente convertido à forma enólica ¹⁷, mas sem embargo, acima de pH 9 as suas soluções aquosas decompõem-se com formação de ácido trifluoroacético e acetiltiofeno. Sendo assim, recomenda-se não ultrapassar dito valor do pH, nem mesmo momentaneamente ⁷⁷.

A presença do grupo trifluorometil aumenta a acidez da forma enólica e contribui para a estabilização da sua forma iônica ⁷⁹, isto permite que o reagente possa ser utilizado em sistemas de extração em baixos valores de pH ¹⁷, fato que adquire grande importância quando as espécies metálicas envolvidas apresentam tendência à hidrólise.

Tenoiltrifluoroacetona forma quelatos metálicos de acordo com o mostrado na Figura II.10. Estes quelatos são estáveis em meio ácido, não voláteis a temperatura ambiente e solúveis em solventes orgânicos de diversas naturezas ¹⁷. Valendo-se do fato de que seus quelatos metálicos geralmente são intensamente coloridos, muito investigadores têm desenvolvido sistemas de extração que envolvem determinação direta da espécie metálica no extrato orgânico, via colorimetria ^{16, 18, 19}.

O reagente apresenta-se na forma de um composto cristalino pouco solúvel em água e bastante solúvel em solventes orgânicos tais como benzeno, xileno, cicloexano, hexano, MIC, etc ¹⁷.

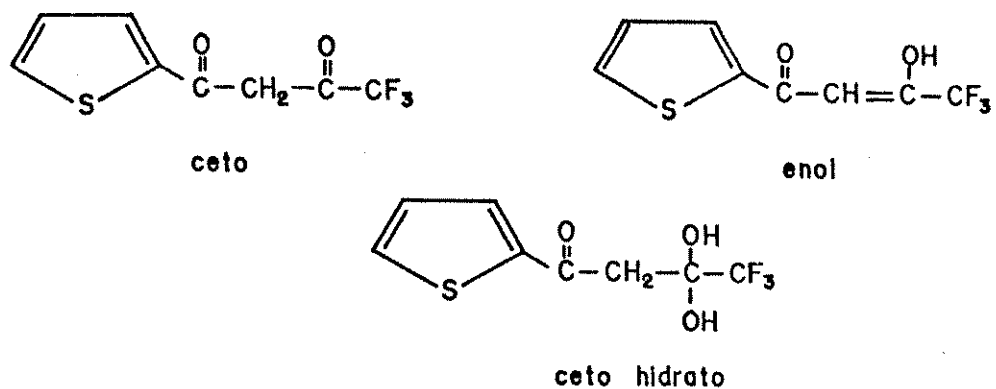


Figura II.9 - Formas tautômeras do HTTA.

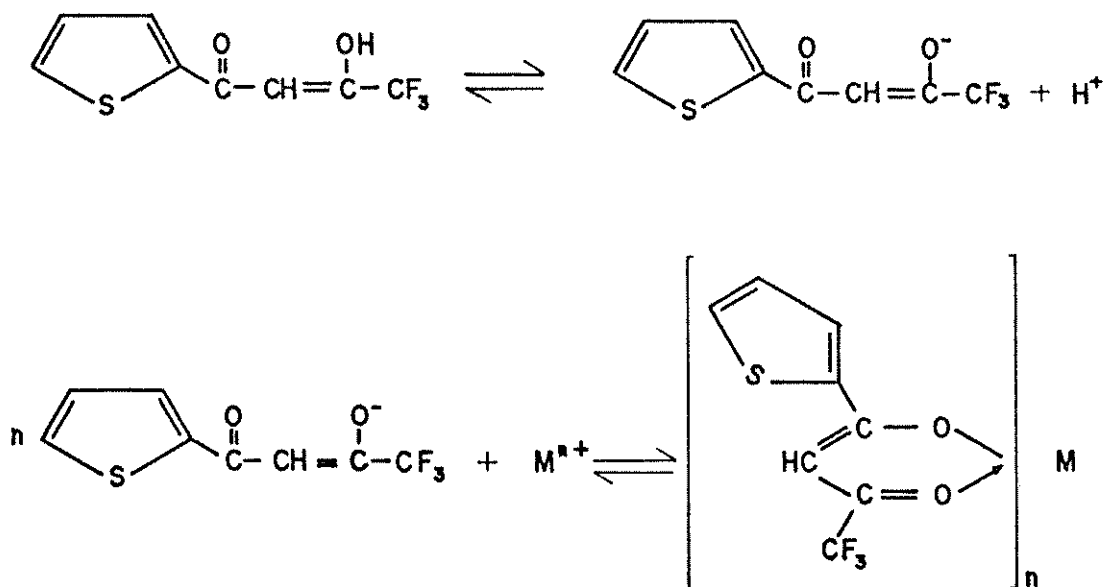


Figura II.10 - Ionização do HTTA e quelação do íon M^{n+} .

Uma completa revisão de métodos de extração líquido-líquido em que participa o quelante HTTA, foi realizada por Poskanzer e Foreman⁷⁷ e De e Khopkar¹⁷.

Muitas são as publicações científicas que reportam procedimentos de extração de terras raras, utilizando o quelante tenoiltrifluoroacetona. Menis e Rains⁶³ reportam extração completa de lantânio (III), com solução de HTTA 0,1M em metilisobutilcetona, desde solução aquosa tamponada em pH 5. Keenan e Suttle⁴³ conseguiram extração quantitativa de praseodímio (III) em pH superiores a 4,21 e 3,92, utilizando solução de HTTA em benzeno de concentrações 0,2 e 0,5M, respectivamente. Schweitzer e Wayne⁸⁸ mostraram que a extração de ítrio (III) com HTTA, se faz mais eficiente utilizando metilisobutilcetona como solvente extrator. Os resultados, apresentados na Tabela II.5, mostram ademais que a extração é satisfatória inclusive utilizando baixas concentrações do quelante, embora o pH de máxima extração se desloque nestas condições, a valores de maior magnitude. Alimarin e Zolotov¹ mostram que o complexo tenoiltrifluoroacetonato de cério (III) pode ser eficientemente extraído por solventes de diversas naturezas, inclusive, solventes de baixa polaridade que não contém oxigênio. Jackson e Gleason^{40,41} estudaram a distribuição de tenoiltrifluoroacetatos metálicos entre soluções aquosas e metilisobutilcetona, utilizando isótopos radioativos. Os resultados obtidos após equilibrar volumes iguais de solução aquosa do traçador radioativo e solução orgânica contendo HTTA 0,1M em MIC, são resumidos na Tabela II.6. Os autores indicam que só para a mistura Y(III) - Sc(III) é possível conseguir um fator de separação su

Tabela II.5 - Efeito da natureza do solvente e da concentração do ligante na extração de ítrio (Schweitzer 88)

Solvente	HTTA Mol/l	pH	%E	pH _{1/2}
Clorofórmio	0,1	4,6	97	3,8
Benzeno	0,1	4,3	97	3,3
MIC	0,1	3,3	96	2,8
MIC	0,03	3,9	96	3,3
MIC	0,01	4,4	98	3,8
MIC	0,001	5,7	97	4,9

Tabela II.6 - Distribuição de Sc, Y, La e Pr entre solução aquosa (cloretos) e HTTA 0,1M em MIC (Jackson, 40,41)

Scândio		Ítrio		Lantânio		Praseodímio	
pH	Coef. dist.	pH	Coef. dist.	pH	Coef. dist.	pH	Coef. dist.
0,0	$1,71 \times 10^{-3}$	2,15	$6,4 \times 10^{-3}$	1,48	$8,00 \times 10^{-4}$	2,02	$9,50 \times 10^{-4}$
0,3	4,53	2,40	$1,85 \times 10^{-2}$	2,26	$1,00 \times 10^{-3}$	2,33	$6,67 \times 10^{-3}$
0,42	$1,67 \times 10^{-2}$	2,65	6,30	2,92	$2,05 \times 10^{-2}$	2,62	$3,39 \times 10^{-2}$
0,69	3,10	2,80	$2,14 \times 10^{-1}$	3,15	$1,03 \times 10^{-1}$	2,90	$1,94 \times 10^{-1}$
0,70	6,39	3,02	$1,15 \times 10^0$	3,38	7,66	3,04	2,98
1,25	$7,18 \times 10^{-1}$	3,20	3,15	3,61	$6,50 \times 10^0$	3,16	$1,10 \times 10^0$
1,50	$4,19 \times 10^0$	3,48	$1,26 \times 10^1$	3,75	$1,96 \times 10^1$	3,32	1,88
1,75	$2,56 \times 10^1$	3,70	5,90	4,20	8,17	3,42	3,20
2,10	$1,39 \times 10^2$	4,02	$2,23 \times 10^2$	4,33	$1,26 \times 10^2$	3,57	5,57
2,40	3,17	4,20	3,16	4,68	7,92	3,82	$2,90 \times 10^1$
2,57	4,24	4,42	6,55	4,92	9,33	4,26	$3,08 \times 10^2$
3,12	5,86					4,40	$6,81 \times 10^3$
3,60	7,88					4,90	$2,89 \times 10^3$

perior a 1000, por aplicação deste procedimento numa única etapa. Poluektov et al.⁷⁵ reportam um procedimento de extração seletivo para qualquer componente do subgrupo do ítrio, em presença de lantânio. O método baseia-se na formação de um complexo ternário entre o íon metálico, tenciltrifluoroacetona e 7,8-dihidroxí-2,4-difenilbenzopiranol (DHCh), expresso pela equação:



O complexo de lantânio e, em geral os complexos formados por elementos da série La - Sm, são quebrados pela adição de ácido nitriloacético, enquanto que os complexos formados por elementos do subgrupo do ítrio permanecem inalterados e podem, portanto, serem extraídos em benzeno. A complexação dá-se na faixa de pH 5,5 - 11,0, valores que são ajustados com solução de hexametenotetramina a 40%.

Bronaugh e Suttle⁶ estudaram o efeito do pH e da concentração do quelante (HTTA) na extração dos elementos da família das terras raras, utilizando benzeno como solvente extrator. Os autores encontraram que num determinado valor de pH, a extração aumenta com o aumento do número atômico e da concentração de HTTA. Alguns desvios negativos da inclinação das curvas de log D_r v/s PH, com respeito ao valor teórico 3+, são explicados em termos de reações paralelas, isto é, hidrólise de íon metálico em valores elevados de pH e complexação com íons cloreto presentes no meio. As curvas de distribuição versus pH são mostrados na Figura II.11. Encontrou-se que o fator de separação entre pares

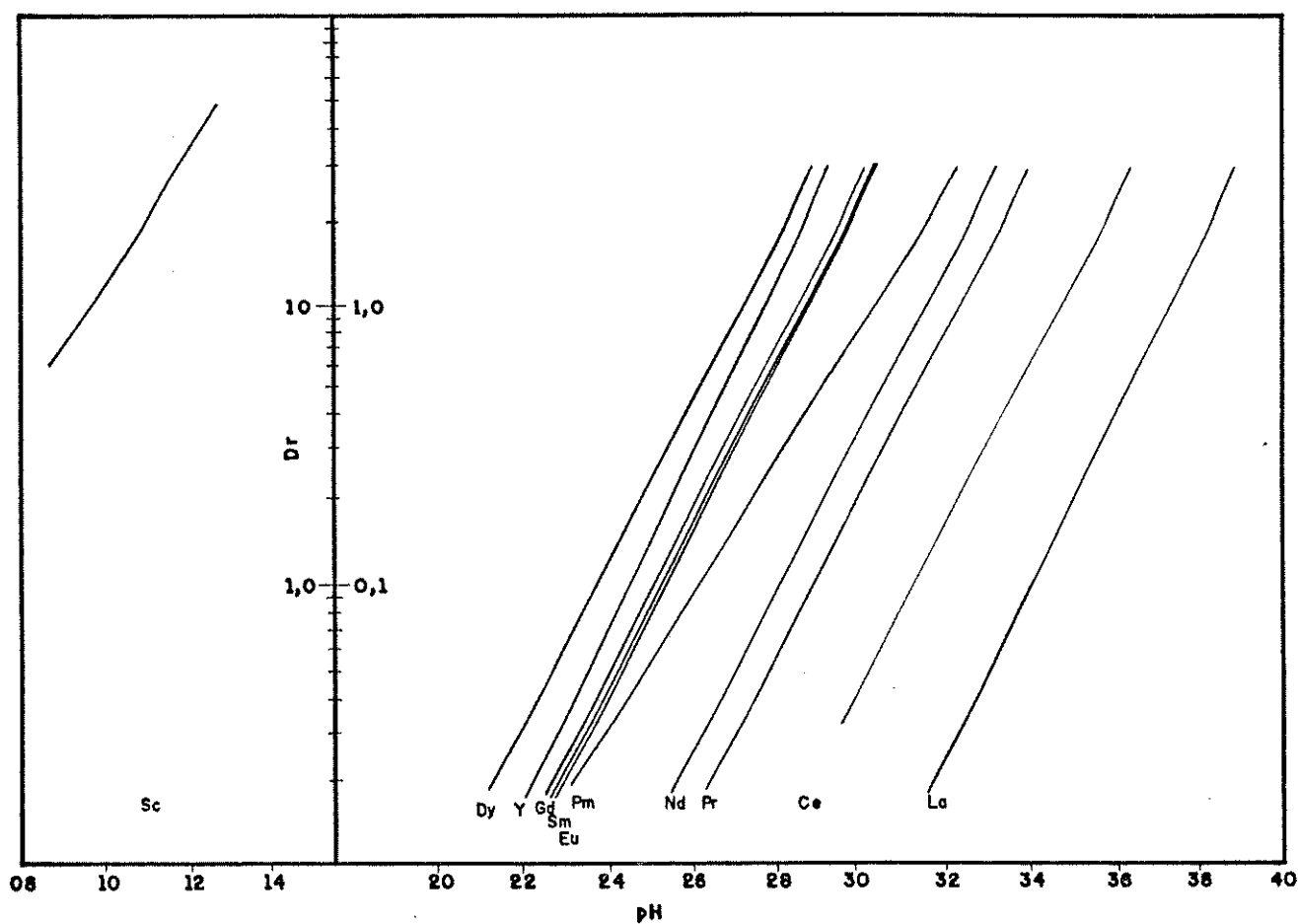


Figura II.11 - Coeficientes de distribuição das terras raras tri-valentes, em função do pH (Bronaugh⁶).

* Extração com solução 0,5M de TTA em benzeno.

de elementos, aumenta com a diminuição da concentração do quelante na fase orgânica. Deste modo, a separação do par Y - Ce, elementos que se acham em extremos opostos da série, pode ser conseguida utilizando HTTA 0,5M, enquanto que a separação dos pares Ce - La e Gd - Sm, formada por elementos adjacentes de difícil separação, é mais efetiva quando o quelante é usada em concentrações menores (0,2 e 0,05M, respectivamente).

Reis⁸⁰ trabalhando com o sistema de fase única constituído de água-etanol-MIC, nas proporções em volume 2:7,5:5, e empregando HTTA como agente extratante, conseguiu notável enriquecimento de európio (III) desde misturas com lantânio (III) ou praseodímio (III). Utilizando um sistema de quatro extrações sucessivas, levadas a efeito em pHFU 2,35 (valor ajustado com solução aquosa de TEA), Reis obteve európio (III) com 99,5% de pureza, no caso do par Eu - La, e 98,5% de pureza, no caso do par Eu - Pr, começando em ambos os casos com quantidades iguais de cada espécie.

Como pode ser visto, a extração quantitativa de um elemento pertencente à família das terras raras, pode ser conseguida através de muitos procedimentos experimentais. Infelizmente, estas técnicas não oferecem condições como para ser consideradas uma ferramenta eficiente quanto à separação destas espécies químicas. Nas opiniões de Barbieri³ e Vickery¹¹², as técnicas de extração por solvente apresentam-se úteis somente no fracionamento de terras raras. Produtos de elevada pureza só podem ser obtidos por aplicação de sistemas de múltiplos estádios³.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

III.1 - MATERIAL UTILIZADO

III.1.1 - Instrumentação

III.1.1.1 - Medidas de volume

Os volumes de soluções padrão foram tomados através de uma microbureta Metrohm, utilizando-se ponteiras de 0,5000 mL.

Com exceção de alguns pontos das curvas de calibração, as tomadas foram superiores a 0,1 mL.

III.1.1.2 - Medidas de pH e pHFU

A medição de tais parâmetros foi levada a efeito num pHmetro Metrohm modelo E-512, com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

III.1.1.3 - Medidas espectrofotométricas

Espectros de absorção óptica foram realizados num espectrofotômetro Micronal B-382, utilizando celas de quartzo de 2,0 mm, as quais foram sistematicamente aferidas entre si, para cada série de medidas.

Leituras de absorção e emissão atômica foram realizadas num espectrofotômetro de absorção atômica Perkin-Elmer modelo 5000.

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 e buretas foram utilizadas sem aferimento prévio.

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. Estes funis foram cortados na parte superior e, portanto, ficaram com forma cônica e sem tampas.

Para adicionar a solução FU à água de separação, utilizou-se funis de filtração de haste longa com ponta estreitada, 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.

Para efetuar as reextrações, utilizaram-se funis de separação de 250 mL com torneira de Teflon e tampa esmerilhada.

A preparação das soluções FU, para extração posterior, foi realizada em frascos cilíndricos de aproximadamente 35 mL de capacidade, 2 cm de diâmetro e 8 cm de altura, providos de tampa plástica de pressão (disponíveis no mercado como embalagens de medicamentos).

III.1.3 - Reagentes

Todos os reagentes empregados neste trabalho foram de grau analítico.

O quelante tenoiltrifluoroacetona, Aldrich (99%), foi utilizado sem purificação prévia.

Etanol, utilizado para a preparação das soluções FU, foi Merck. Para lavagens de material empregou-se etanol comercial.

Alaranjado de xilenol foi de procedência da Fluka A. G., Bucks S.G.

Metilisobutilcetona, denominada P.A., foi de procedência da Rhodia.

III.1.4 - Soluções

- Solução estoque de ítrio

A solução foi preparada a partir de 1,28278 g de Óxido de ítrio - Y_2O_3 99% (Carlo Erba) - os quais foram dissolvidos em 20 mL de HNO_3 (1:1) e levados à secura por aquecimento em banho-maria. O resíduo sólido foi redissolvido em 20 mL de HNO_3 (1:1), o que permite manter o meio ácido (aproximadamente 0,1 M em HNO_3), e transferido para balão volumétrico de 500 mL.

A concentração final da solução foi de 2000 μg de Y/mL.

- Solução estoque de lantânio

A solução foi preparada a partir de 1,17394 g de óxido de lantânio, La_2O_3 99,9% (Carlo Erba). O procedimento foi idêntico ao adotado na preparação da solução estoque de ítrio.

A concentração final da solução foi de 2000 μg de La/mL.

- Solução estoque de praseodímio

No preparo desta solução utilizou-se 1,17620 g de óxido de praseodímio, Pr_2O_3 99,5% (Koch-Light). O procedimento foi idêntico ao adotado para ítrio.

A concentração final da solução foi de 2000 μg de Pr/mL.

- Solução estoque de neodímio

A solução foi preparada a partir de carbonato de neodímio, $\text{Nd}_2(\text{CO}_3)_3$, reagente fornecido pela Receita Federal, do qual não se tem antecedentes de pureza. O procedimento foi idêntico ao adotado para ítrio.

A concentração final da solução foi determinada através de técnica de titulação complexométrica, utilizando solução padrão de EDTA como titulante e alaranjado de xilenol como indicador ⁴⁸, resultando ser de 2023 μg Nd/mL.

- Solução estoque de gadolínio

A solução foi preparada a partir de 1,15378 g de óxido de gadolínio, Gd_2O_3 99,9% (Fluka A.G., Bucks S.G.). O procedimento foi idêntico ao adotado para ítrio.

A concentração final desta solução foi de 2000 μg de Gd/mL.

- Solução estoque de európio

A solução foi preparada a partir de 1,15910 g de óxido de európio, Eu_2O_3 99,9% (Koch-Light). O procedimento foi idêntico ao adotado para ítrio.

A concentração final da solução foi de 2000 μg de Eu/mL.

- Solução estoque de disprósio

A solução foi preparada a partir de 1,14884 g de óxido de disprósio, $D_{Y_2}O_3$ 99,9% (Koch-Light). O procedimento foi idêntico ao descrito para ítrio.

A concentração final da solução foi de 2000 μg de Dy/mL.

- Solução estoque de cério

A solução foi preparada a partir de cloreto de cério, $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ 98,5% (Merck). O procedimento foi idêntico ao adotado para ítrio.

A concentração final da solução foi determinada da mesma forma que para neodímio. O resultado foi 1071 μg de Ce/mL.

- Solução estoque de samário

A solução foi preparada a partir de 1,16078 g de óxido de samário, Sm_2O_3 99,9% (Aldrich). O procedimento foi idêntico ao adotado para ítrio.

A concentração final da solução foi de 2000 μg de Sm/mL. Dada a alta higroscopicidade e reatividade do reagente com CO_2 , a sua manipulação teve de ser feita numa atmosfera inerte. Utilizou-se, nesta oportunidade, uma câmara plástica cheia com nitrogênio.

III.1.5 - Amostra Estudada

A amostra que foi objeto de pesquisa neste trabalho é distribuída comercialmente pela NUCLEMON com o nome de "Cloreto de Terras Raras", e corresponde a um concentrado obtido por tratamento químico da Monazita - Espécie mineral predominante nas areias monazíticas que abundam no litoral brasileiro.

A monazita sofre vários processos físicos e químicos que visam a separação de tório, urânio, chumbo e demais espécies radioativas, das terras raras. O cloreto de terras raras resultante, é concentrado e embalado como produto final, apresentando cerca de 250 g de óxidos de terras raras por litro de solução.

A distribuição das terras raras neste produto é apresentada na Tabela III.1.

Tabela III.1 - Distribuição das terras raras na amostra estudada²⁹

ELEMENTO	% COMO ÓXIDO*
La	22,0
Ce	47,5
Pr	5,5
Nd	18,5
Sm	2,5
Eu	0,04
Gd	1,5
Y	1,3
Dy	0,7
Restantes	0,46

* Distribuição dos óxidos sobre 100% dos óxidos totais

III.2 - METODOLOGIA

III.2.1 - Medidas de pH e pHFU

Todas as medições de pH e pHFU foram feitas com eletrodo combinado de vidro e calomelano saturado.

Para evitar possíveis contaminações da solução de recheio do eletrodo (KCl saturado) com solução FU, tomou-se a precaução de trocá-la periodicamente.

Para garantir a reprodutibilidade das medidas, o pHmetro foi calibrado com duas soluções tampão aquosas: uma de hidrogênio ftalato de potássio (pH 4,01 a 25°C) e outro de metaborato de sódio decahidratado (pH 9,18 a 25°C).

Leituras de pHFU foram realizadas após lavar convenientemente o eletrodo com solução FU pura.

III.2.2 - Curvas de Extração

A seguir descreve-se a metodologia utilizada para a obtenção das curvas de extração. É importante salientar que a sequência de adição dos reagentes foi sempre rigorosamente seguida, de maneira que o sistema se apresentasse em todo momento na forma de uma única fase líquida.

Tomou-se com microbureta 0,2000 mL de solução estoque do elemento de interesse e adicionou-se, através de bureta, 1,8 mL de água deionizada. À solução foi adicionada 7,5 mL de etanol e 5 mL de solução de TTA 0,05M em MIC, obtendo-se assim a so

lução FU. Em seguida, ajustou-se o pHFU em valores desejados, utilizando soluções aquosas de TEA e/ou HNO_3 .

A extração por FU foi conseguida adicionando-se a solução FU, através de um funil de filtração de haste longa imersa na massa líquida, a 40 mL de água a uma temperatura de 40°C , contidos num funil de extração. Com esta operação, rompe-se o equilíbrio da fase única, produzindo-se a separação de fases.

O frasco que continha a solução FU foi lavado duas vezes com porções de aproximadamente 2 mL de FU pura, porções que foram adicionadas à água de separação do mesmo modo anterior.

A fase aquosa foi escoada para um bēquer de 250 mL. Lavou-se as paredes do funil de extração com água - duas porções de aproximadamente 5 mL - escoando-se também para o bēquer.

A fase orgânica foi escoada para outro bēquer de 250 mL. O funil de extração foi lavado desta vez com aproximadamente 20 mL de etanol.

A operação completa demora, para uma determinação individual, aproximadamente 10 minutos. Uma série de 8 determinações é realizada em aproximadamente 1 hora.

Capri⁸ observou que tanto a vazão do funil como a altura em que está imerso na água, são fatores importantes na reprodutibilidade das extrações. Sendo assim, utilizou-se no decorrer de todo nosso trabalho experimental, um funil de filtração com haste de 16 cm e vazão de 1,7 mL/s. Na Figura III.1 apresenta-se o esquema da aparelhagem utilizada nos estudos de extração FU.

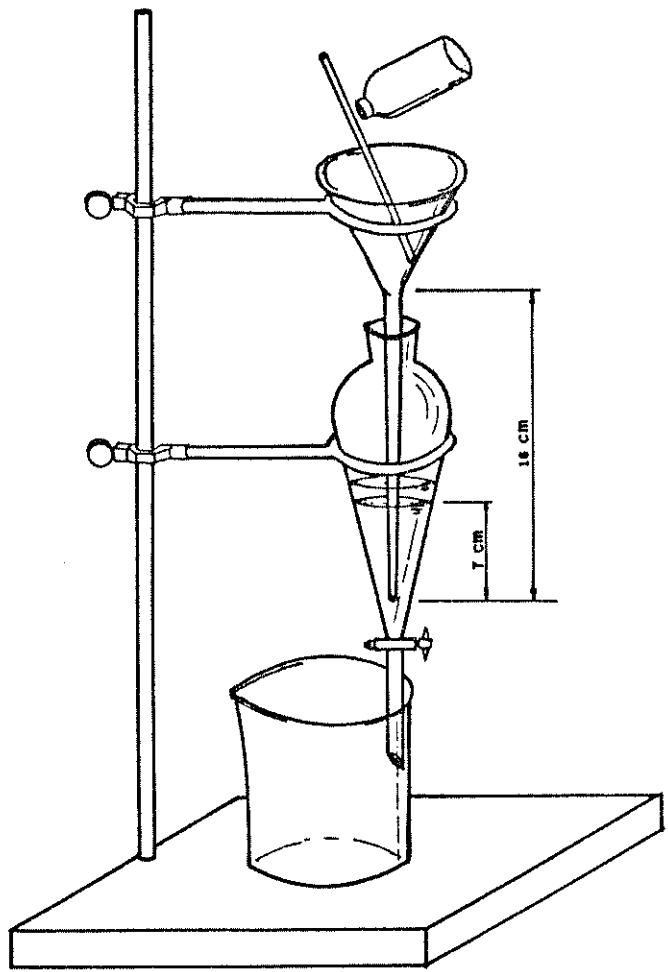


Figura III.1 - Aparelhagem comum utilizada nas extrações FU.

III.2.2.1 - Método de tratamento de fases

Para avaliar a eficiência da extração é necessário quantificar a espécie de interesse, em cada uma das fases obtidas no processo de extração. Para evitar possíveis interferências em posteriores etapas de quantificação, resulta necessária a aplicação de procedimentos que permitam a destruição da matéria orgânica, procedimentos que neste caso são realizados segundo recomendações descritas por Gorsuch³².

Após separação, as fases são igualmente tratadas até o final do processo. Inicialmente adiciona-se 5 mL de HNO_3 (1:1) e leva-se à secura em banho-maria. Nesta etapa consegue-se a liberação dos íons metálicos desde os quelatos formados. É importante salientar que quando as frações orgânicas alcançam o estágio final do processo, produzem-se pequenos estampidos que, geralmente, ocasionam perdas de material. Para evitar tal fato, executou-se uma pequena modificação, recomendada por Reis⁸¹, consistente em reconstituição da FU por adição de pequenas quantidades de água. Nestas condições, os estampidos desaparecem ou ficam reduzidos a uma mínima expressão.

Ao resíduo sólido, obtido através deste processo modificado, foram adicionados 5 mL de HNO_3 e 1 mL de HClO_4 , ambos concentrados, levando-o novamente à secura em chapa quente.

O resíduo foi dissolvido num volume conveniente de HNO_3 0,01M, com ajuda de ligeiro aquecimento, e transferido quantitativamente para balão volumétrico, na espera de procedimentos para quantificação final.

III.2.2.2 - Controle analítico

A análise quantitativa das espécies estudadas foi realizada através do método colorimétrico proposto por Tonosaki e Otomo¹⁰⁸.

Em meio tamponado (acético-acetato, pH 6), as espécies metálicas são complexadas por adição de alaranjado de xilenol. A absorbância do complexo é medida em 580 nm, contra branco de reagentes, em celas de 0,2 cm.

A concentração do elemento de interesse é calculada por interpolação na curva de calibração respectiva, elaborada em condições previamente padronizadas.

III.2.2.3 - Procedimento de reextração

No decorrer do trabalho experimental observou-se que o tempo requerido para completar o processo de destruição da matéria orgânica era excessivo, aproximadamente 24 horas em condições de trabalho otimizadas. Procurou-se alguma alternativa e, com base nos bons resultados obtidos por Milagres⁶⁴, decidiu-se contornar o problema por aplicação de uma metodologia de reextração.

A fase orgânica proveniente da extração por fase única foi reextraída da maneira convencional, isto é, por agitação, com duas porções de 10 mL de HNO₃ 3M, cada vez durante 3 minutos. Estas novas fases aquosas foram reunidas num béquer de 250 mL e levadas à secura por aquecimento em banho-maria. O resíduo sólido

foi dissolvido em HNO_3 0,01M e quantitativamente transferido ao balão volumétrico respectivo.

Este procedimento de reextração foi avaliado, utilizando o ítrio como padrão de calibração. A extração por fase única foi conduzida da maneira já descrita, em pHFU 5 (antecedentes experimentais prévios mostraram que neste valor de pHFU, a extração de ítrio é completa). O extrato orgânico foi reextraído da maneira descrita anteriormente, procedendo-se, finalmente, à quantificação do teor de ítrio na fase aquosa, através da metodologia usual.

É importante salientar que quando este procedimento alternativo foi utilizado, a quantificação da espécie de interesse foi realizada somente no extrato aquoso final, descartando-se portanto, o extrato aquoso proveniente da extração por fase única realizada anteriormente.

O procedimento padrão para a elaboração das curvas de extração é apresentado na Figura III.2.

III.2.3 - Extração com Amostra Estudada

III.2.3.1 - Obtenção da Amostra de Trabalho

As curvas de extração foram obtidas com soluções padrão na forma de nitrato. Para evitar possíveis efeitos anômalos, produzidos pela condição própria da amostra (terras raras na forma de cloretos), fez-se uma transformação dela para a forma de nitratos. O procedimento utilizado descreve-se a seguir:

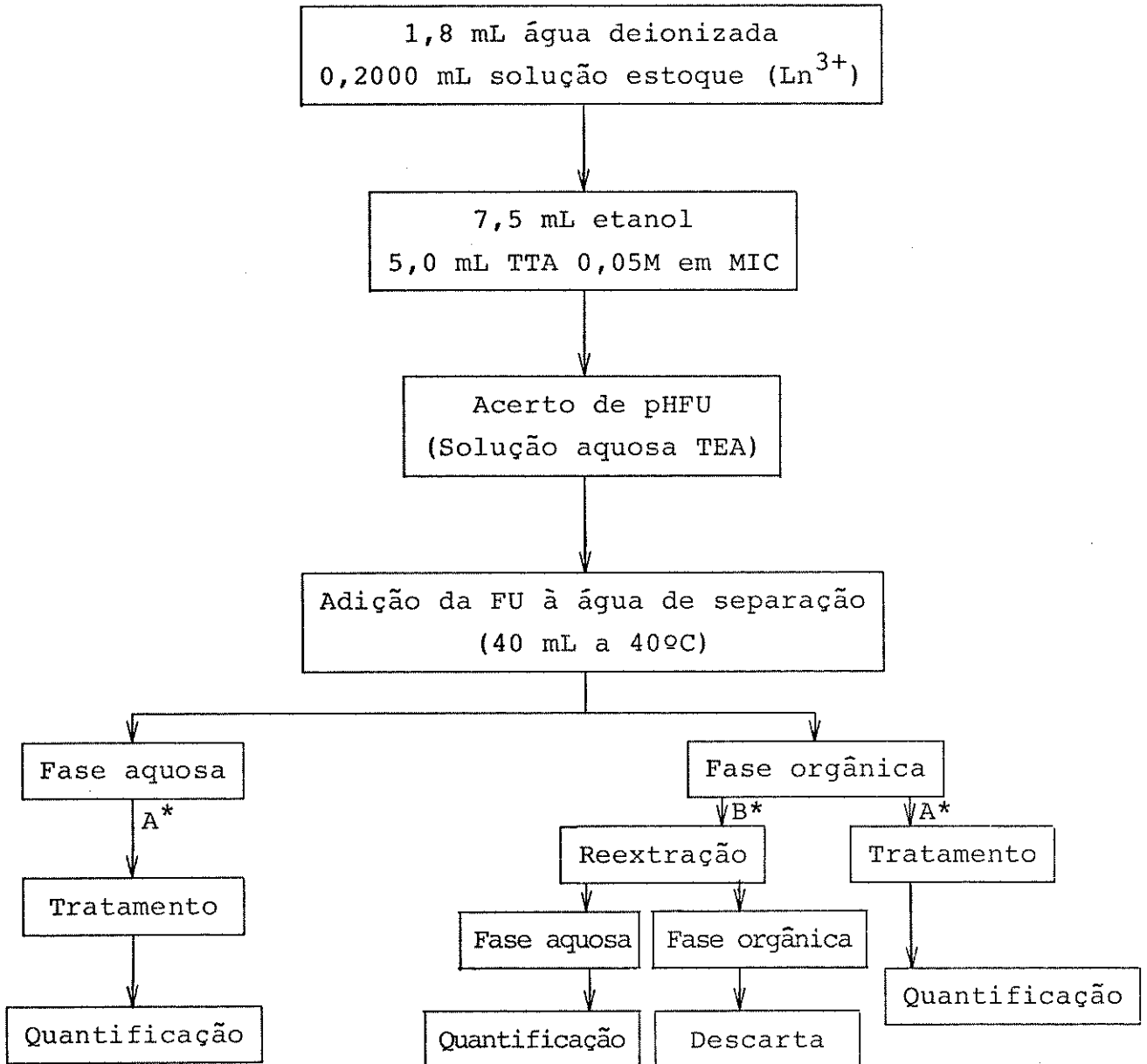


Figura III.2 - Fluxograma do procedimento padrão para elaboração de curvas de extração.

* Procedimentos A e B são alternativos.

Uma alíquota de 100 mL da amostra estudada foi levada à secura por aquecimento em banho-maria, dissolvendo-se o resíduo com 5 mL de HNO_3 concentrado. Tal procedimento foi repetido duas vezes, depois do qual a solução foi quantitativamente transferida para balão volumétrico de 250 mL, levando-se a volume com água deionizada. A solução resultante corresponde, então, a uma diluição 2,5 da amostra original.

Todas as extrações foram diretamente realizadas em alíquotas convenientes desta amostra, denominada a partir de agora "amostra de trabalho".

III.2.3.2 - Determinação da composição da amostra de trabalho

1 - Óxidos totais de terras raras

Os óxidos totais de terras raras foram analisados gravimetricamente, através do procedimento de precipitação descrito por Carvalho¹⁰.

2 - Massa atômica média

Este parâmetro foi calculado, determinando-se o equivalente molar de EDTA para uma massa conhecida de óxidos. A titulação foi levada a efeito utilizando alaranjado de xilenol como indicador. Os cálculos envolvidos na determinação deste parâmetro serão mostrados posteriormente, no capítulo destinado a apresentação e discussão dos resultados.

3 - Conteúdo de praseodímio, neodímio e cério

Os elementos, em meio clorídrico 0,2M, foram analisados espectrofotometricamente, de acordo com a técnica recomendada por Stewart¹⁰⁵. Os máximos de absorção utilizados nas medições foram: 444,7 nm para praseodímio, 793,9 nm para neodímio e 396 nm para cério.

4 - Conteúdo de lantânio

Lantânio foi determinado por espectroscopia de absorção atômica, utilizando íon sódio como tampão de ionização. As condições instrumentais foram as recomendadas no catálogo operacional do instrumento utilizado.

5 - Conteúdo de disprósio, ítrio, gadolínio e samário

Os elementos em meio nítrico 0,2M, foram analisados através de espectroscopia de emissão de chama, utilizando-se íon sódio como tampão de ionização. As condições instrumentais foram as recomendadas por Mauri⁶¹ e os comprimentos de onda de medição foram escolhidos a partir dos antecedentes reportados por D' Silva²¹, eles foram: 421,2 nm para disprósio, 359,3 nm para ítrio, 405,8 nm para gadolínio e 478,3 nm para samário.

III.2.3.3 - Extrações com amostra de trabalho

A uma alíquota de 4,00 mL de amostra de trabalho foram adicionados 15 mL de etanol e 10 mL de solução de TTA em MIC. O pHFU desta solução foi ajustado nos valores desejados com solução aquosa de TEA e HNO_3 , quando necessário.

A extração por fase única foi realizada de acordo com o procedimento já descrito para confecção de curvas de extração (item III.2.2).

Fizeram-se 4 extrações separadas, para cada valor de pHFU e concentração de TTA estudados, acompanhando-se cada uma destas séries, com duas extrações com branco de reagentes.

III.2.3.4 - Tratamento de fases

Cada uma das fases foi inicialmente tratada de acordo com o procedimento descrito no item III.2.2.1.

O resíduo obtido das fases destinadas à análise de cério, praseodímio e neodímio, foi dissolvido com HCl concentrado, levado à secura em banho-maria, dissolvido e transferido a balão volumétrico de 25 mL, com solução 0,2M de HCl.

As frações destinadas à análise de gadolínio, disprósio, ítrio e samário foram dissolvidas com HNO_3 0,2M e transferidas para balão volumétrico de 25 mL. Adicionou-se suficiente quantidade de solução de NaCl para dar concentração final de 0,1% e levou-se a volume com solução 0,2M de HNO_3 . As frações reservadas para análise de lantânio tiveram o mesmo tratamento.

As frações correspondentes à quarta extração foram dissolvidas com HNO_3 0,2M e quantitativamente transferidas a erlenmeyer, para proceder à determinação da porcentagem de extração total.

III.2.3.5 - Controle analítico

A quantificação de todas as espécies metálicas estudadas foi realizada através das técnicas analíticas descritas no item III.2.3.2.

A porcentagem de extração total foi determinada por avaliação das terras raras totais, nas fases aquosa e orgânica, através de titulação complexométrica, utilizando EDTA como titulante e alaranjado de xilenol como indicador⁴⁸.

O procedimento padrão utilizado nos estudos de extração com amostra de trabalho é esquematizado na Figura III.3.

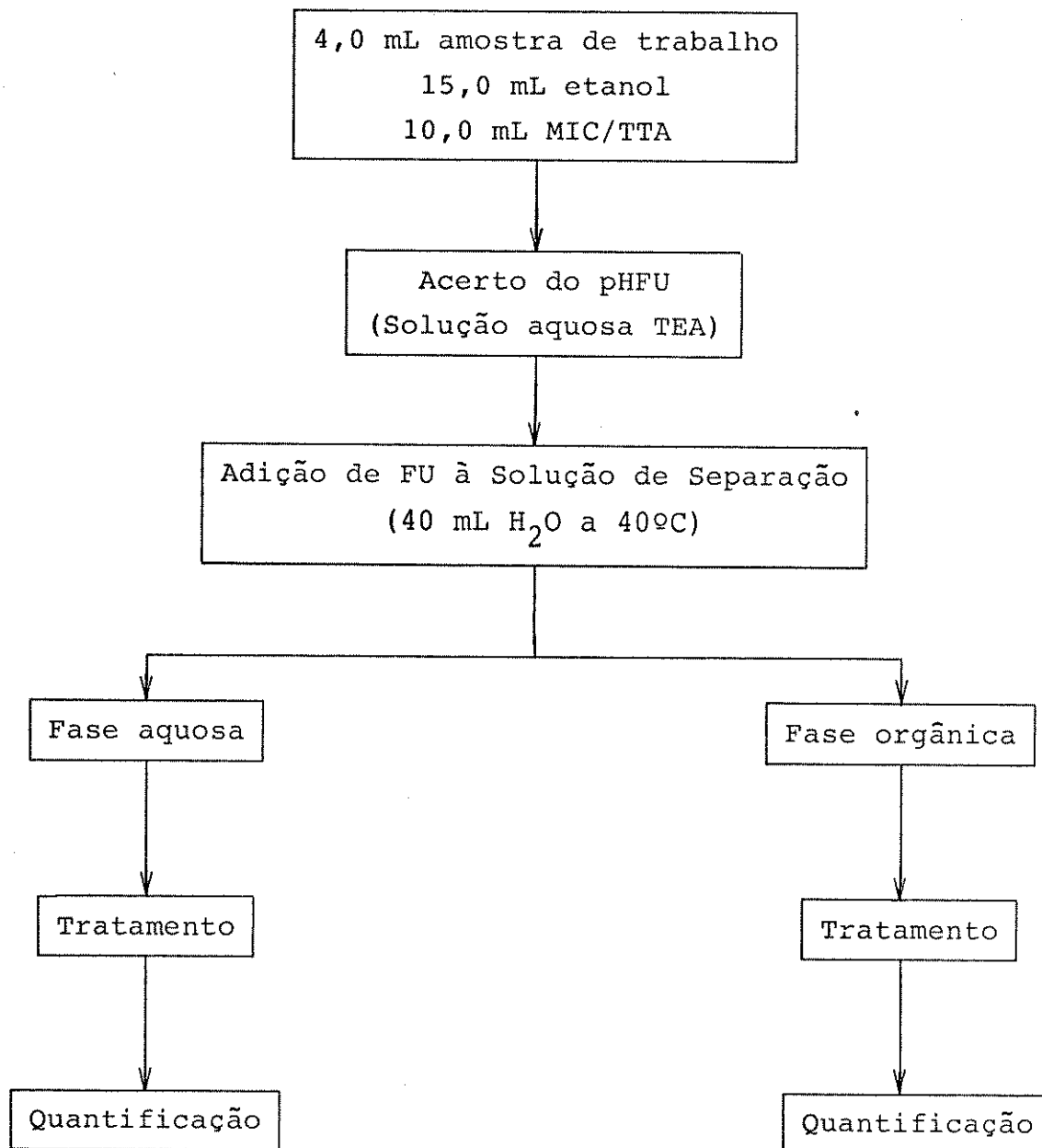


Figura III.3 - Fluxograma do procedimento padrão de extração com amostra de trabalho.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

IV.1 - AVALIAÇÃO DOS MÉTODOS DE CONTROLE E ANÁLISE DE AMOSTRA DE AMOSTRA DE TRABALHO

IV.1.1 - Métodos Colorimétricos

A quantificação das espécies estudadas, após extração por fase única, foi realizada através da aplicação de uma técnica colorimétrica. Inicialmente estudou-se a técnica proposta por Rinehart⁸³, baseada na reação produzida entre o íon metálico e alizarina Red S. Estudos preliminares mostraram uma grande dependência da complexação com a quantidade de solução tampão adicionada para ajustar o pH em valores desejados, fator que muitas vezes manifestou-se na forma de perda de reprodutibilidade nas análises.

Procurando uma técnica menos dependente deste tipo de parâmetros, estudou-se a reação entre o íon metálico e o agente cromogênico alaranjado de xilenol, base da técnica colorimétrica descrita por Tonosaki e Otomo¹⁰⁸. Dita técnica foi padronizada, dando especial realce ao estudo da influência produzida por variações na quantidade de solução tampão e no conteúdo de sais inorgânicos inertes. Os resultados, mostrados nas Figuras IV.1 e IV.2, indicam que a complexação não é significativamente alterada pela presença de sais inorgânicos, numa faixa relativamente

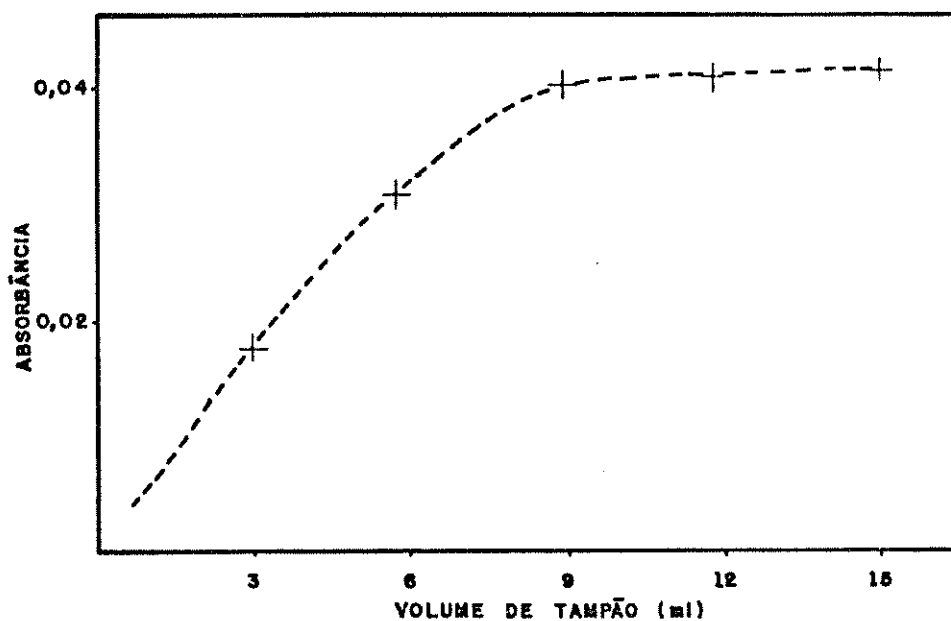


Figura IV.1 - Efeito do volume de tampão na complexação de La^{3+} .

Lantânio = $4 \mu\text{g mL}^{-1}$

Alaranjado de xilenol = $4 \text{ mL} - 1 \times 10^{-3} \text{ M}$

Volume final = 25 mL

$\lambda = 580 \text{ nm}$

Celas = $0,2 \text{ cm}$

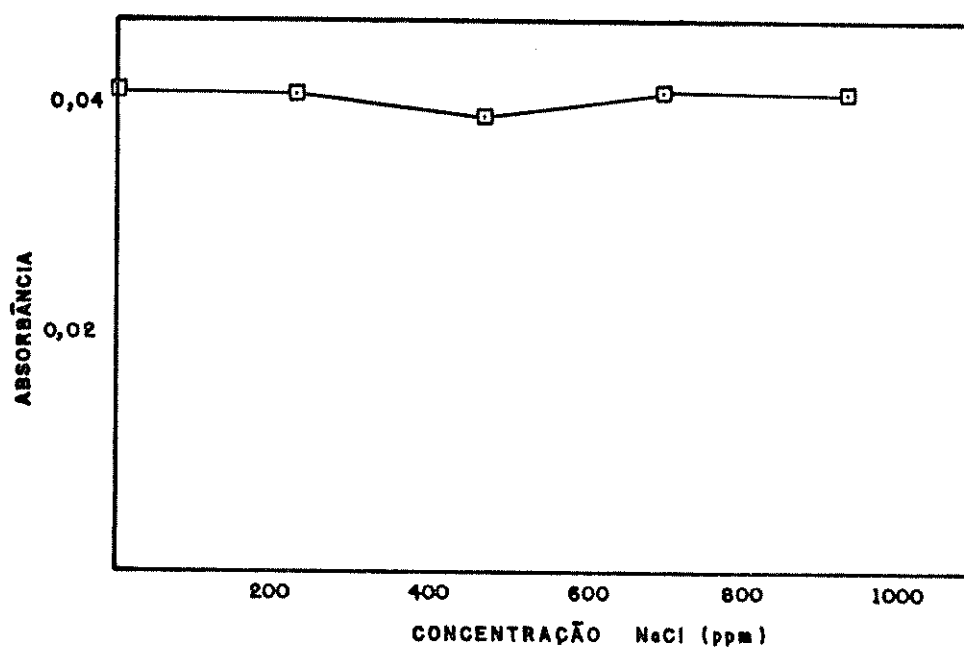


Figura IV.2 - Efeito salino na complexação de La^{3+} .

Lantânio = $4 \mu\text{g mL}^{-1}$

Alaranjado de xilenol = $4 \text{ mL} - 1 \times 10^{-3} \text{ M}$

Volume final = 25 mL

$\lambda = 580 \text{ nm}$

Celas = $0,2 \text{ cm}$

ampla de concentração (0 - 1000 $\mu\text{g NaCl/mL}$), apresentando-se como máxima e inalterável, utilizando volumes de solução tampão bem menores que os recomendados pela literatura¹⁰⁸. Utilizando 20 mL de tampão HAc/NaAc de pH 6, conseguiu-se resultados altamente reprodutíveis para todas as espécies metálicas estudadas.

Uma curva de calibração típica é mostrada na Figura IV.3; através dela é possível verificar a grande sensibilidade apresentada por esta técnica, assim como a amplitude da faixa em que a relação Absorbância-Concentração é linear (1 - 5 $\mu\text{g La}^{3+}/\text{mL}$).

Os comprimentos de onda de máxima absorção, mostrados pelos complexos formados entre alaranjado de xilenol e as espécies estudadas, oscilam entre 576 e 580 nm. Por questão de comodidade elegeu-se este último valor como comprimento de onda padrão. A Figura IV.4 mostra o comportamento espectral típico destes complexos.

É importante salientar que, por recomendação dos próprios autores, introduziu-se uma pequena modificação no método padrão quando o objeto de análise foi a espécie cério (III). Esta modificação, consistente na adição de ácido ascórbico, tem por objetivo manter este íon metálico no seu estado trivalente evitando assim, possíveis interferências da espécie tetravalente.

O método colorimétrico proposto por Stewart e Kato¹⁰⁵, que se baseia no registro de picos de absorção apresentados pelos íons trivalentes das terras raras na forma de cloretos, na região ultravioleta-visível, mostrou-se eficiente, nas nossas condições de trabalho, apenas para cério, praseodímio e neodímio. Por apresentar baixos valores do coeficiente de absorvidade mo

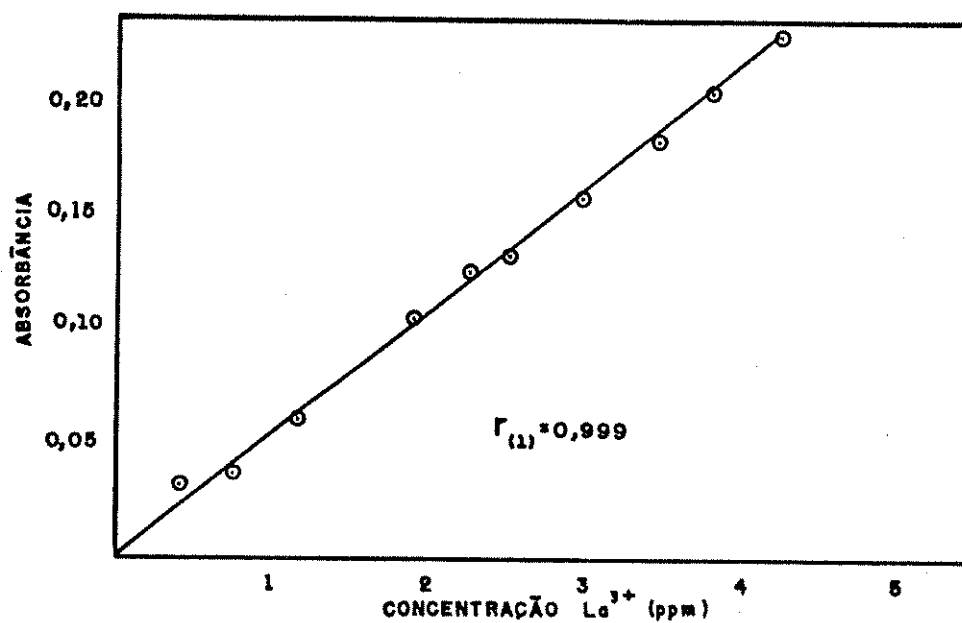


Figura IV.3 - Curva de calibração La^{3+} . Método colorimétrico com alaranjado de xilenol.

Alaranjado de xilenol = 4 mL - $1 \times 10^{-3}\text{M}$

Tampão (HAc/ Ac^- pH 6) = 10 mL

Volume final = 25 mL

$\lambda = 580 \text{ nm}$

Celas = 1 cm

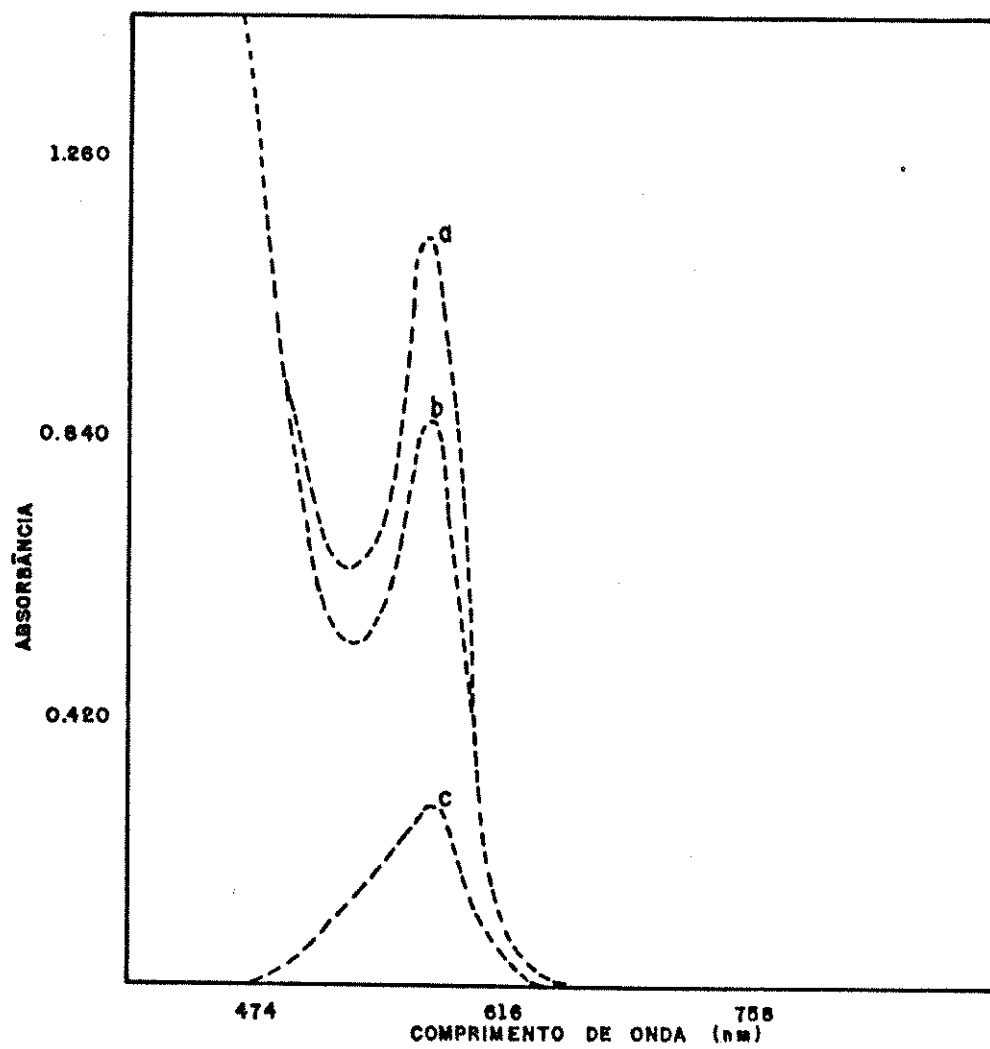


Figura IV.4 - Varreduras espectrais para complexo La-alaranjado de xilenol.

a: complexo v/s água

b: branco v/s água

c: complexo v/s branco

lar (E), baixa concentração nas amostras analisadas e diversos graus de interferência a análise de samário, gadolínio, európio e disprósio, se fez impraticável, através desta metodologia.

A Tabela IV.1 sumariza os resultados obtidos na análise da amostra de trabalho. Considerando como verdadeiros os valores proporcionados pelos fornecedores da nossa amostra de trabalho, calculou-se o erro relativo apresentado pelos resultados obtidos. Com exceção de samário, todos os resultados apresentam um grau de concordância relativamente grande, com respeito aos valores considerados verdadeiros.

Baseados nos coeficientes de absorvidade molar e considerando uma absorbância mínima detectável de 0,003 unidades, calcularam-se as concentrações mínimas de cério, neodímio e praseodímio detectáveis através desta metodologia analítica. Referindo estas concentrações ao volume final utilizado na análise (25 mL), determinou-se as quantidades mínimas detectáveis, as quais, relacionadas com as quantidades originalmente presentes na alíquota de amostra de trabalho utilizada no estudo de extração (4 mL), originam os percentuais de extração mínimos detectáveis, apresentados na Tabela IV.2. É importante salientar que, naqueles casos em que a extração alcança valores menores que os mínimos detectáveis, considera-se este valor como percentual de extração; logicamente, esta consideração constitui o caso mais desfavorável, com respeito aos fins perseguidos neste trabalho.

Tabela IV.1 - Quantificação de Ce, Pr, Nd e Sm, através de registro de picos de absorção dos respectivos cloretos na região UV-VIS.

Espécie	Conc. amostra (g . l ⁻¹)	Pico (nm)	E(1) (l . mol ⁻¹ . cm ⁻¹)	Absorbância (2)	Conc. encontrada (g . l ⁻¹)	Erro (%)
Sm ³⁺	2,16	401,1	3,05	0,050	2,5	+ 14
Nd ³⁺	15,86	793,9	11,59	1,220	15,2	- 4,3
Pr ³⁺	4,55	444,7	10,07	0,315	4,4	- 3,1
Ce ³⁺	38,67	296,6	20,49	0,279(3)	38,2	- 1,3

(1) Coeficiente de absortividade molar, obtido através da análise em triplicata de soluções padrão.

(2) Absorbância média de três determinações contra branco de HCl 0,2M, medidas em celas de 1 cm.

(3) Absorbância registrada para solução diluída 20 vezes.

Tabela IV.2 - Percentuais de extração mínimos detectados através da técnica espectrofotométrica.

Espécie	mg Amostra (1)	$E(l.mol^{-1}.cm^{-1})$	μg Mínimo (2)	% Ext. Mínimo
Ce ³⁺	154,7	20,49	513	0,33
Pr ³⁺	18,2	10,07	1050	5,77
Nd ³⁺	63,4	11,59	933	1,47

(1) Miligramas da espécie, presentes em 4 mL de amostra de trabalho.

(2) Quantidade mínima de microgramas detectáveis, considerando volume final de 25 mL e absorvância de 0,003 unidades.

IV.1.2 - Espectroscopia de Absorção Atômica

A determinação de lantânio na amostra de trabalho foi realizada através de espectroscopia de absorção atômica, de acordo com o descrito no item pertinente.

O íon de interesse, na forma de perclorato, foi analisado em etanol 80% (v/v), utilizando-se Na^+ em concentração 0,1% (m/m) como tampão de ionização. Verificou-se que procedendo desta maneira, a técnica mostra elevada sensibilidade; contudo, a análise não foi possível, em virtude das grandes flutuações observadas nas leituras (muitas vezes superiores a 25% da magnitude do sinal). Mesmo perdendo sensibilidade, preferiu realizar-se as medições em meio aquoso, condição que permite a obtenção de leituras muito mais estáveis. Utilizando uma solução padrão de 166 μg de La^{3+} /mL e calibrando o aparelho diretamente no modo de concentração, determinou-se a concentração de lantânio (III) na amostra de trabalho obtendo-se, após correção com o respectivo fator de diluição, o resultado 19,2 g/L, valor que difere 2,4% da concentração considerada verdadeira.

IV.1.3 - Espectroscopia de Emissão Atômica

Conforme descrito em itens anteriores, a quantificação de ítrio, gadolínio, samário e disprósio foi realizada através de técnica espectroscópica de emissão atômica, utilizando chama de óxidonitrosoacetileno como fonte de excitação. A análise da amostra de trabalho originou os resultados sumarizados na Tabela IV.3,

Tabela IV.3 - Quantificação de Y(III), Gd(III), Sm(III) e Dy(III) em amostra de trabalho, através de espectroscopia de emissão atômica.

Elemento	Conc. Amostra (1) (gL^{-1})	λ (nm)	Conc. Padrão (2) (gL^{-1})	Conc. Encontrada (gL^{-1})	Erro (%)
Y	1,02	359,3	0,35	1,54 (3)	+ 51
DY	0,61	421,2	0,65	0,92	+ 51
Gd	1,30	405,8	0,52	1,65 (3)	+ 27
Sm	2,16	478,3	0,50	2,70 (3)	+ 25

(1) Concentração calculada com base nos antecedentes proporcionados pelos fornecedores da amostra estudada.

(2) Concentração de solução padrão utilizada para calibração do aparelho no modo concentração.

(3) Análise efetuada com solução de amostra de trabalho diluída 5 vezes.

a qual inclui também o erro relativo destes resultados, com respeito aos valores aceitos como verdadeiros.

Desvios positivos de tal magnitude só podem ser explicados em termos de interferências mútuas entre as espécies que compõem a amostra de trabalho. Como já foi comentado, alguns trabalhos experimentais desenvolvidos neste campo^{21, 78} reportam comprimentos de onda em que os problemas de interferência não são significativos para estes elementos. Presumivelmente as interferências carecem de significado só naqueles casos em que a amostra apresenta uma constituição balanceada de cada um dos seus componentes. No nosso caso particular, os elementos analisados através desta técnica constituem componentes minoritários, o que possibilita grande interferência por parte de componentes mais abundantes. É lógico supor que o grau de interferência dependerá grandemente da composição da amostra analisada e, sendo assim, frações provenientes de extrações diferentes estarão sujeitas a diferentes tipos e graus de interferência, dependendo das espécies que estejam sendo extraídas majoritariamente. De maneira geral, podemos presumir que espécies menos abundantes (Y^{3+} e Dy^{3+}) estão sujeitas a maiores interferências do que componentes relativamente mais abundantes (Gd^{3+} e Sm^{3+}), sendo que, em geral, as interferências se manifestarão em termos de desvios positivos com respeito ao valor real. Esta hipótese fica confirmada com os resultados mostrados na Tabela IV.3, isto é, samário por apresentar-se em maior concentração que disprósio, é afetado em menor grau pelas interferências devidas a outros constituintes, embora nos dois casos a interferência seja dramática.

Os estudos de separação de terras raras foram levadas a efeito em condições que restringem a extração das espécies mais básicas (ex.: lantânio e cério), isto é, pHFU baixo e quantidades subestequiométricas de agente extrator. Se, nestas condições, a extração de ditas espécies é efetivamente baixa, sua concentração diminuirá significativamente, com respeito à composição original da amostra de trabalho. Neste caso, as interferências dadas na análise de fases orgânicas deverão ser menores, enquanto que na análise de fases aquosas deverão se manter tão graves quanto na análise da amostra de trabalho original. Com base em todos estes argumentos, presumimos que as interferências se manifestarão, nos casos mais extremos, na forma de desvios positivos alcançando valores máximos similares aos encontrados na análise da amostra de trabalho.

Mesmo carecendo de significado analítico desejável, consideramos que os resultados conseguidos através da aplicação desta técnica poderão indicar, ao menos de uma maneira semi-quantitativa, o grau de fracionamento conseguido após aplicado cada processo de extração.

Os resultados que serão apresentados posteriormente, derivam das considerações indicadas a seguir:

- Mesmo admitindo que frações orgânicas e aquosas apresentem diferentes graus de interferência, originados por composições diferentes, os cálculos serão feitos considerando que ambas as amostras estão sujeitas a interferências similares.

- Considerando que nas condições de trabalho a extração

alcança valores pequenos, assumiremos que a concentração da espécie analisada em fase aquosa será aproximadamente igual à concentração analítica da espécie, referida a idêntico volume.

Dados:

Concentração padrão = C_p

Emissão do padrão = E_p

Emissão da amostra de fração orgânica = E_o

Emissão da amostra de fração aquosa = E_a

Concentração da fração aquosa = C_a

Concentração analítica referida ao mesmo volume das frações = C_r

Define-se:

Emissão máxima (E_{\max}) = $C_r \times \frac{E_p}{C_p}$

Como: $C_r = C_a \longrightarrow E_{\max} = E_A$

Sendo assim, calcula-se um fator de aumento (F_n) dado por:

$$F_n = \frac{E_A}{E_{\max}}$$

A concentração da espécie na amostra proveniente da fração orgânica (C_o), fica definida por:

$$C_o = E_o \times \frac{1}{F_n} \times \frac{C_p}{E_p}$$

Finalmente, obtêm-se a porcentagem de extração (%E) de acordo com a equação seguinte:

$$\%E = \frac{C_o \times 100}{C_T}$$

Obviamente, o resultado obtido através deste tratamento corresponde a uma expressão relativa. Embora com um certo grau de incerteza, consideramos que estes resultados possibilitarão um estudo aproximado do comportamento da amostra de trabalho, com respeito à extração por fase única.

IV.1.4 - Comentários Finais com Respeito aos Métodos de Controle

Curvas de extração são confeccionadas recorrendo a uma técnica colorimétrica de grande sensibilidade que, por não ser significativamente afetada pela variação de parâmetros experimentais do tipo volume de solução tampão, concentração salina, concentração de reagente cromogênico ⁴⁴, permite a obtenção de resultados altamente reprodutíveis.

A quantificação das espécies presentes na amostra de trabalho demonstrou que a técnica de absorção atômica, utilizada para a quantificação de lantânio, e a técnica espectrofotométrica, utilizada na quantificação de cério, praseodímio e neodímio, comportam-se adequadamente para os fins que foram escolhidos, mostrando pequenos desvios nos resultados, com respeito aos valores reais.

A técnica espectroscópica de emissão atômica, no entanto, apresenta graves problemas de exatidão, os quais se manifestam através de erros relativos positivos de grande porte. Com o propósito de extrair alguma informação destes resultados, utili-

zar-se-á um tratamento matemático que permite a obtenção de um resultado final de caráter relativo. Presumimos que estes resultados, embora inexatos, permitirão, junto aos resultados obtidos através das outras técnicas de controle utilizadas, esboçar algumas conclusões com respeito ao fracionamento de terras raras, através da técnica de extração por fase única.

IV.1.5 - Determinação de Óxidos Totais na Amostra de Trabalho

O conteúdo de óxidos totais de terras raras foi determinado por precipitação das terras raras na forma de oxalatos, de acordo a condições descritas no item III.2.3.2. Realizamos três de terminações separadas com alíquotas de 10,00 mL de amostra de trabalho, encontrando-se como resultado o valor médio $96,74 \text{ gL}^{-1}$. Levando em conta a variação natural de lote para lote, consideramos que o resultado apresenta boa concordância com o conteúdo teórico (100 g/L), certificado pelos fornecedores da amostra estudada.

IV.1.6 - Determinação da Massa Atômica Média das Terras Raras Contidas na Amostra de Trabalho

Este parâmetro foi determinado associando-se a uma dada massa de óxidos, um número equivalente de moles de EDTA, determinados por titulação complexométrica, utilizando alaranjado de xilenol como indicador.

A massa atômica média (M_{med}) e a massa de terras raras contidas na amostra (M_{TR}), foram calculadas de acordo as expres-

sões seguintes:

$$M_{\text{med}} = \frac{\frac{\text{massa de Óxidos}}{\text{nº de moles de Óxidos}} - 3_{(1)} \times M_{\text{Ox}}}{2_{(1)}}$$

onde:

M_{Ox} = massa atômica de oxigênio

(1) = índices que satisfazem uma relação atômica dada pela fórmula Tr_2O_3 .

$$M_{\text{TR}} = \text{Massa de óxidos} \times \frac{2 M_{\text{med}}}{M_{\text{molec. Óxidos (1)}}$$

(1) massa molecular dos óxidos de terras raras, calculada como: $\frac{\text{massa de Óxidos}}{\text{Nº de moles de Óxido}}$

Os resultados destes cálculos são mostrados na Tabela IV.4. O conteúdo de terras raras calculado ($82,92 \text{ gL}^{-1}$) mostra-se altamente concordante com o valor teórico calculado com os dados proporcionados pelos fornecedores da amostra de trabalho ($83,36 \text{ gL}^{-1}$).

Um resumo comparativo entre valores encontrados e valores teóricos, referidos à composição da amostra de trabalho, é mostrado na Tabela IV.5.

Tabela IV.4 - Massa atômica média das terras raras presentes na amostra de trabalho.

Massa de Óxidos	Volume EDTA (1)	Moles EDTA	Moles Óxido (2)	M_{med} (3)	$M_{\text{T.R.}}$ (4)
0,96742 g	41,85 mL	$5,76 \times 10^{-3}$	$2,88 \times 10^{-3}$	144,0	0,8292 g

(1) Volume de EDTA 0,1376M gasto na titulação da massa indicada de óxidos.

(2) Moles de óxido, calculados como sendo a metade dos moles de EDTA (Moles EDTA = moles de terras raras, logo: moles de óxido = $\frac{1}{2}$ dos moles de EDTA, segundo a fórmula geral Tr_2O_3).

(3) Massa atômica média, calculada de acordo com a expressão já descrita.

(4) Massa de terras raras na amostra de trabalho, calculada de acordo com a expressão já descrita.

Tabela IV.5 - Quantificação de terras raras na amostra de trabalho.

Espécie	Conteúdo Teórico (gL^{-1})	Conteúdo Encontrado (gL^{-1})	Diferença (1) (%)	Técnica
Ce	38,67	38,16	- 1,3	I
La	18,76	19,37	+ 3,2	II
Pr	4,55	4,41	- 3,1	I
Nd	15,86	15,18	- 4,3	I
Sm	2,16	2,70	+ 25	III
Gd	1,30	1,65	+ 27	III
Y	1,02	1,54	+ 51	III
Dy	0,61	0,92	+ 51	III
Eu	0,034	-	-	-
Resto	0,40	-	-	-
Total T. Raras	83,36	82,92	- 0,5	IV
Total Óxidos	100,00	96,74	- 3,3	V

(1) = Diferença porcentual entre valores teórico e encontrado.

I = Registro de picos de absorção na região UV-VIS, das espécies na forma de cloretos.

II = Espectroscopia de absorção atômica

III = Espectroscopia de emissão atômica

IV = Precipitação-titulação complexométrica

V = Precipitação como oxalatos.

IV.2 - AVALIAÇÃO DO PROCEDIMENTO DE REEXTRAÇÃO

Como já foi comentado o procedimento de tratamento de fases utilizado com o objetivo de destruir a matéria orgânica, apresentou complicações que produziram notórias perdas de reprodutibilidade nos estudos de extração. Em virtude dos bons resultados conseguidos por Milagres ⁶⁴, decidiu-se adotar um procedimento de reextração que permitisse abreviar a etapa de destruição da matéria orgânica. A metodologia adotada consistiu de duas extrações sucessivas da fase orgânica proveniente da extração por fase única, com porções de 10 mL de solução de HCl 3M. Utilizando ítrio (III) como padrão de calibração, obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela IV.6. Estes resultados mostram que conforme aumenta a quantidade de íon metálico tomada, aumenta a eficiência da reextração, fazendo-se praticamente completa com quantidades próximas a 200 µg. Considerando que os estudos de extração seriam feitos com quantidades similares de íon metálico, presumimos que o procedimento de reextração oferecia bons resultados para ser adotado como parte da metodologia padrão.

IV.3 - ESTUDO DE EXTRAÇÃO POR FASE ÚNICA DE Ce, La, Pr, Nd, Sm, Y, Gd e Dy

O comportamento de cada um dos íons trivalentes estudados, com respeito à extração por fase única, foi avaliado através da confecção de curvas de extração. As extrações foram realizadas de acordo com o procedimento padrão descrito no item III.2.2, uti

Tabela IV.6 - Avaliação da reextração.

Massa de Y^{3+} (μg)	Tomada	Massa de Y^{3+} (μg)	Encontrada	Diferença (1)
10,0		9,7		- 3,0%
40,6		39,5		- 2,7%
60,9		58,6		- 3,8%
81,2		80,0		- 1,5%
121,8		120,7		- 0,9%
203,0		203,5		0,25%

pHFU de extração = 5,0

Volume de solução reextratora = 10 mL

Tempo de reextração = 3 e 2 minutos

Controle analítico = técnica colorimétrica com alaranjado de
xilenol

(1) Diferença porcentual entre quantidades tomadas e encontra
das

lizando sempre o agente extrator em concentração $1,7 \times 10^{-2}M$ em fase única. Com exceção de lantânio e ítrio, a quantificação das espécies foi precedida do procedimento de reextração, aplicado segundo descrito no item III.2.2.3. No caso de La e Y, a quantificação foi realizada em ambas as fases, após aplicação do procedimento de destruição de matéria orgânica conforme descrito no item III.2.2.1.

A extração de európio em função do pHFU é mostrada na Figura IV.5. Observa-se que a extração de Eu começa em pHFU próximo a 2, aumentando claramente em valores de pHFU maiores. Em pHFU próximo a 3 e até aproximadamente 4, a extração se faz quantitativa.

Gadolínio e disprósio, cujas curvas de extração são mostradas nas Figuras IV.6 e IV.7, respectivamente; mostram um comportamento muito similar. A extração se inicia em pHFU cerca de 2, fazendo-se total na faixa compreendida entre pHFU 4 e 5.

De acordo com a Figura IV.8, a extração de ítrio tem começo em pHFU cerca de 2. Sobre este valor de pHFU a extração aumenta consideravelmente, alcançando grau máximo em pHFU superior a 4.

A extração de samário, de acordo com a Figura IV.9, inicia-se em valores de pHFU próximos a 2 e a extração quantitativa só é observada em pHFU 4,5.

De acordo com a Figura IV.10, a extração de neodímio se inicia em pHFU cerca de 2, sendo que alcança magnitude quantitativa em valores próximos a pHFU 5.

A extração de praseodímio, de acordo ao observado na Fi

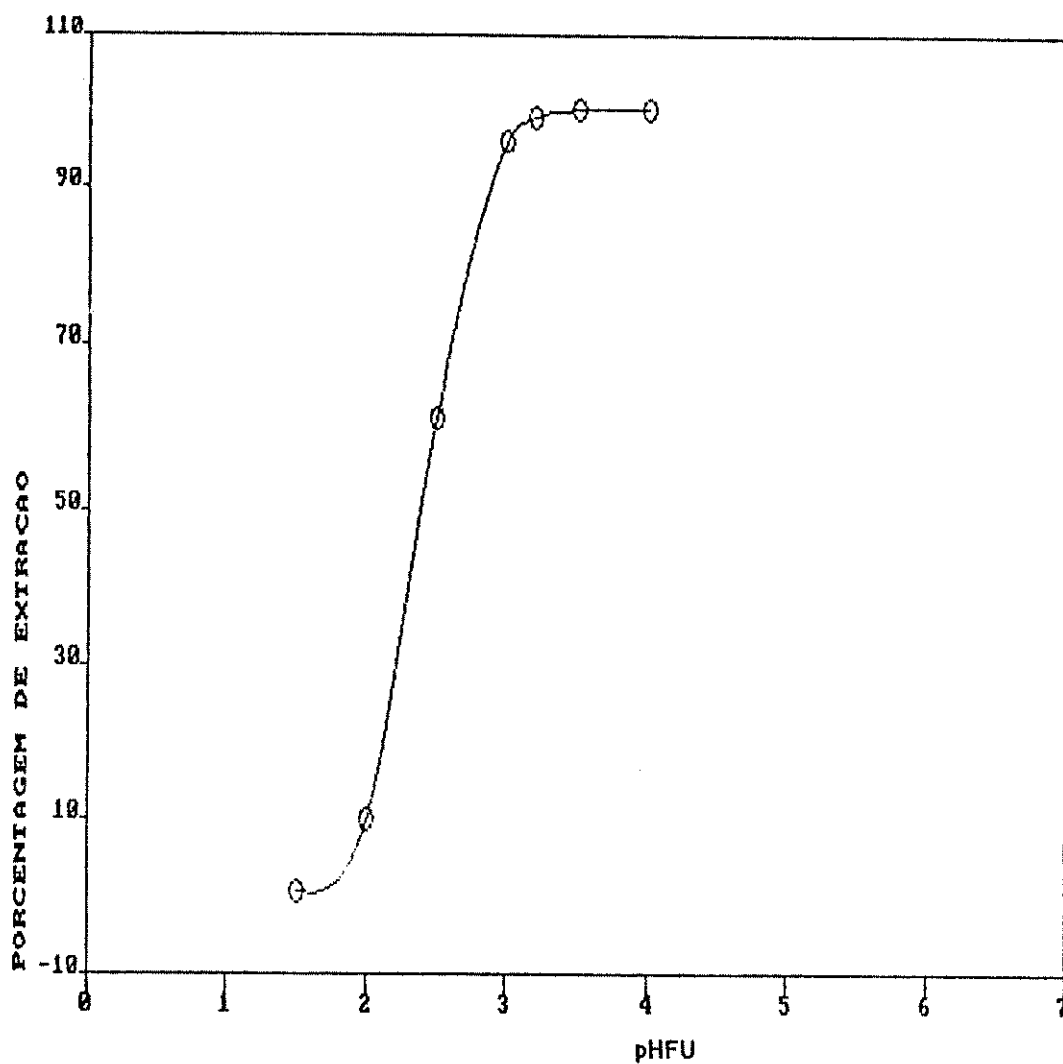


Figura IV.5 - Curva de extração FU de európio (III).

$\text{Eu}^{3+} = 190 \mu\text{g}$

$\text{HTTA} = 1,7 \times 10^{-2} \text{M em FU}$

Base = TEA

Controle analítico = reextração - colorimetria

(alaranjado de xilenol)

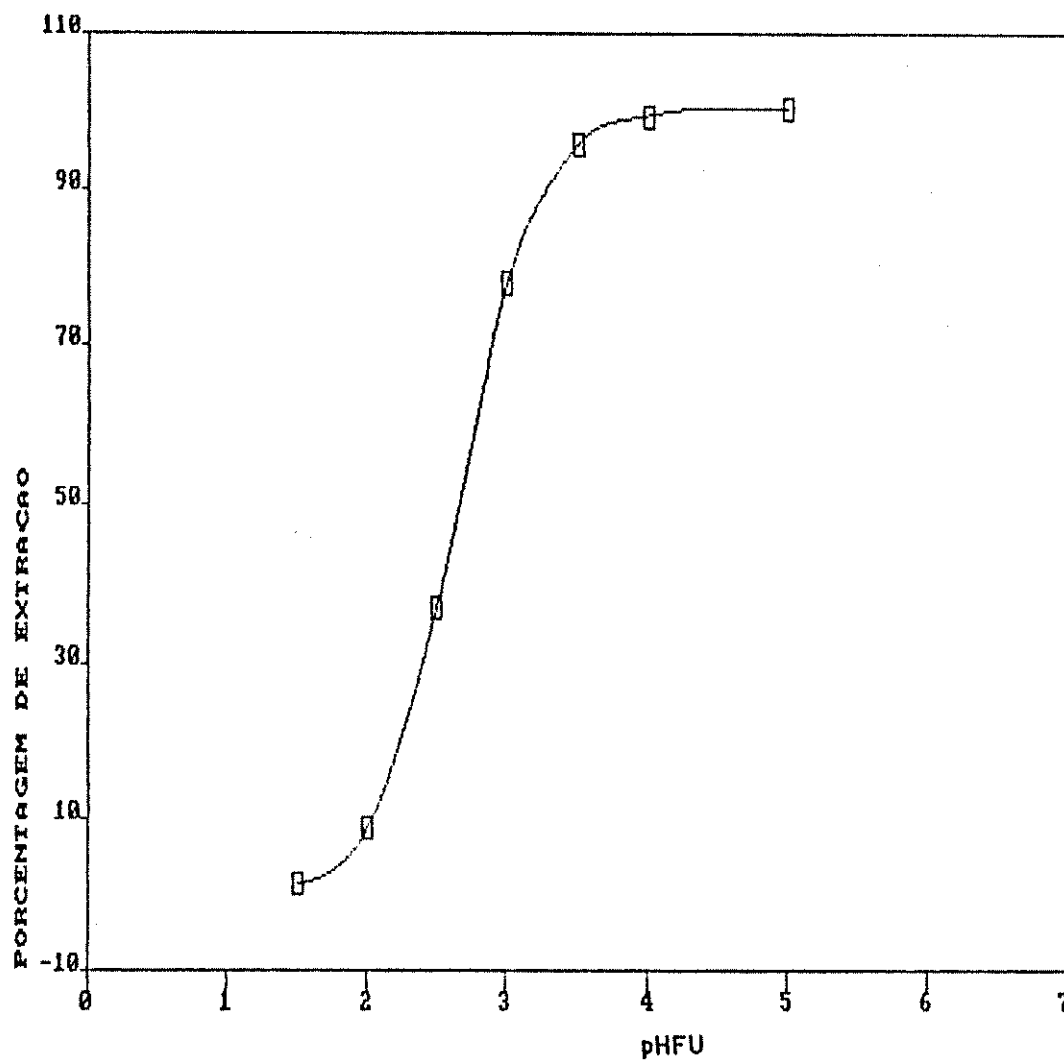


Figura IV.6 - Curva de extração FU de gadolínio (III).

$Gd^{3+} = 200 \mu g$

HTTA = $1,7 \times 10^{-2} M$ em FU

Base = TEA

Controle analítico = reextração - colorimetria

(alaranjado de xilenol)

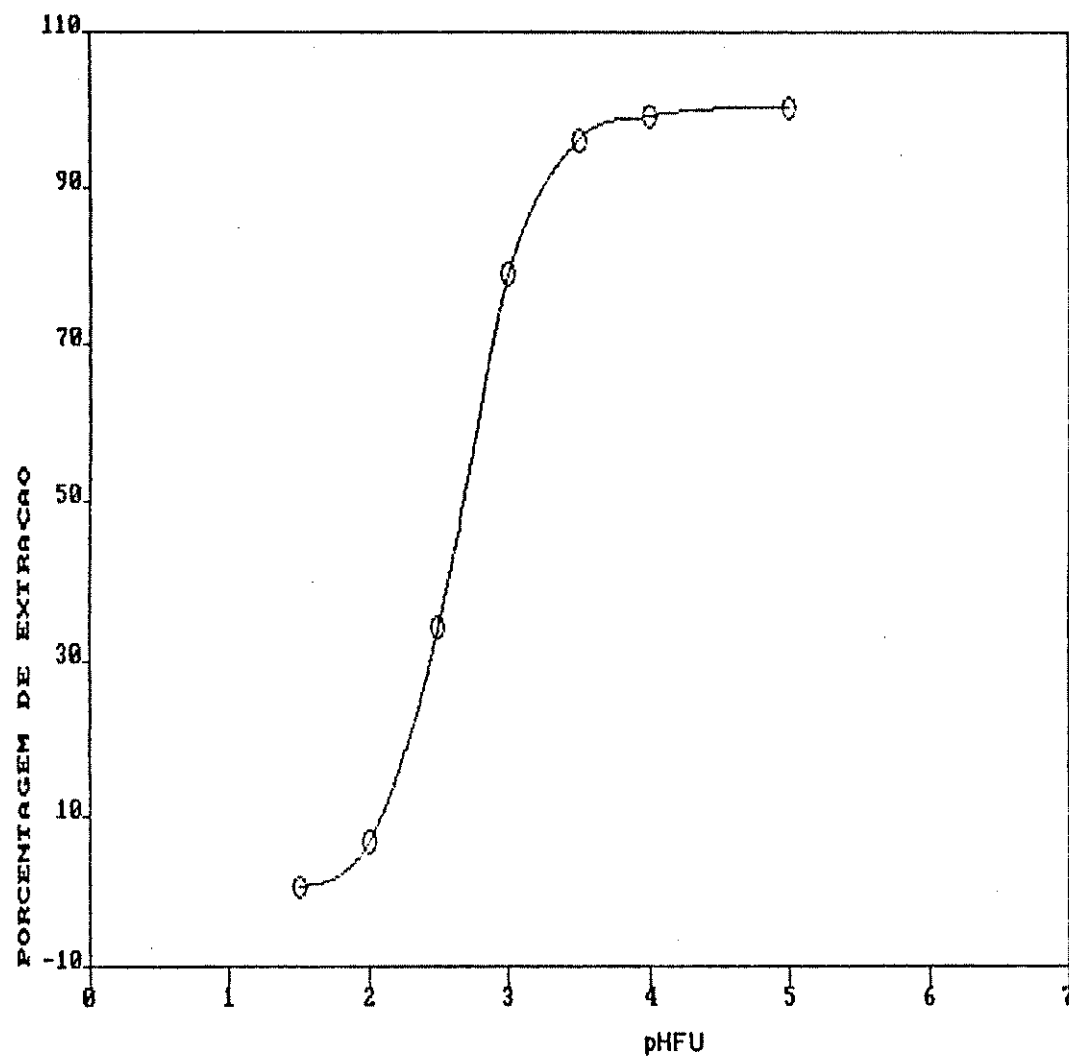


Figura IV.7 - Curva de extração FU de disprósio (III).

$Dy^{3+} = 208 \mu g$

HTTA = $1,7 \times 10^{-2} M$ em FU

Base = TEA

Controle analítico = reextração - colorimetria

(alaranjado de xilenol)

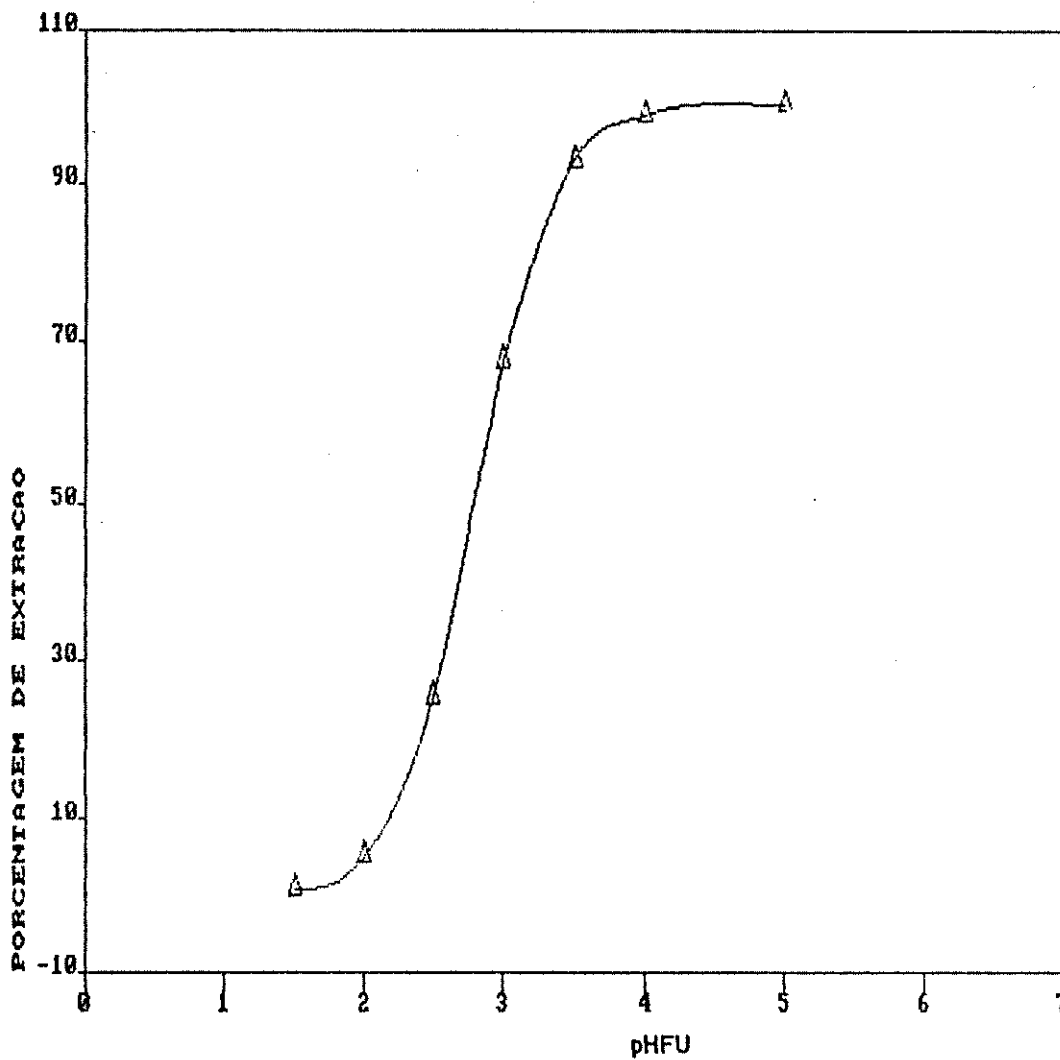


Figura IV.8 - Curva de extração FU de ítrio (III).

$Y^{3+} = 301 \mu g$

HTTA = $1,7 \times 10^{-2} M$ em FU

Base = TEA

Controle analítico = tratamento de fases - colorimetria (alaranjado de xilenol)

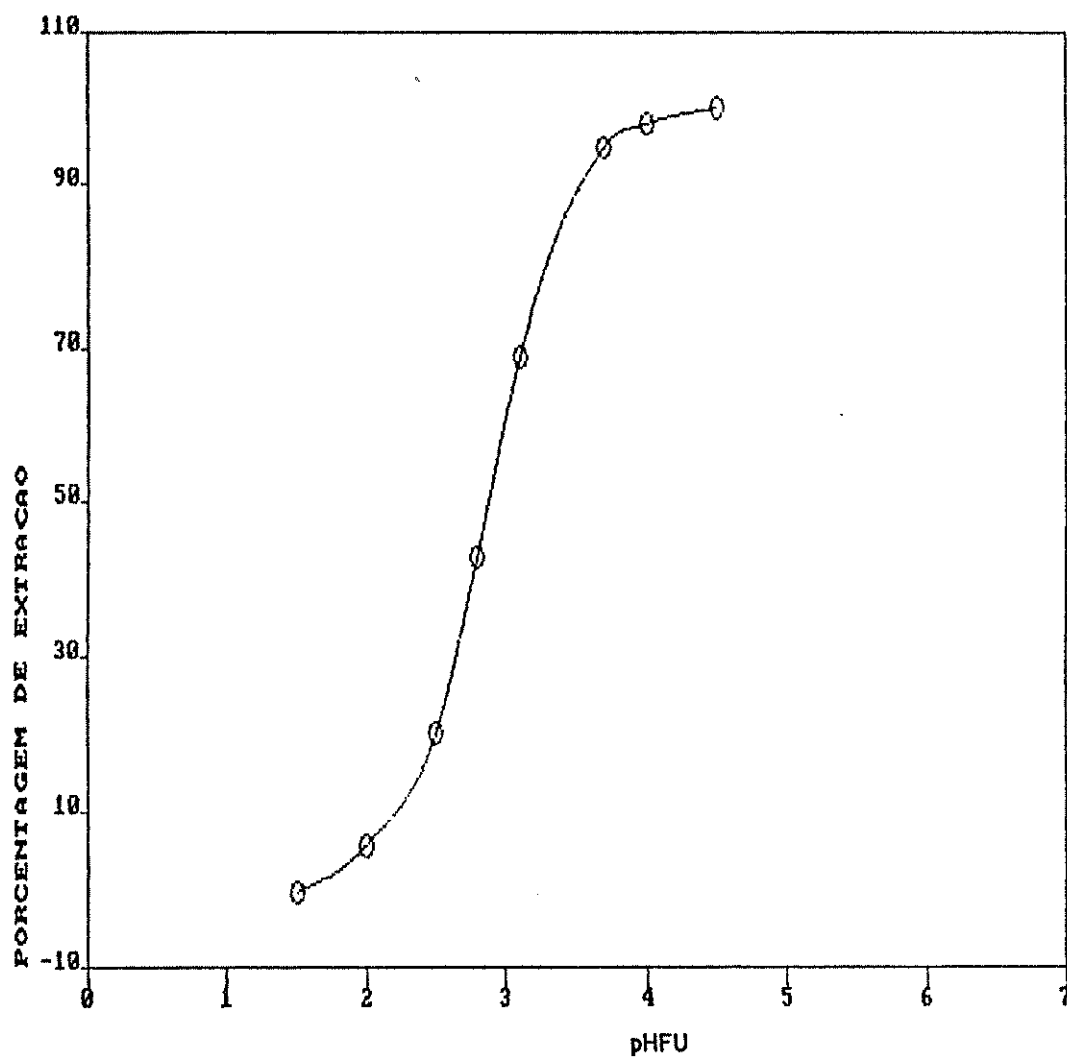


Figura IV.9 - Curva de extração FU de samário (III).

$\text{Sm}^{3+} = 252 \mu\text{g}$

$\text{HTTA} = 1,7 \times 10^{-2} \text{M em FU}$

Base = TEA

Controle analítico = reextração - colorimetria

(alaranjado de xilenol)

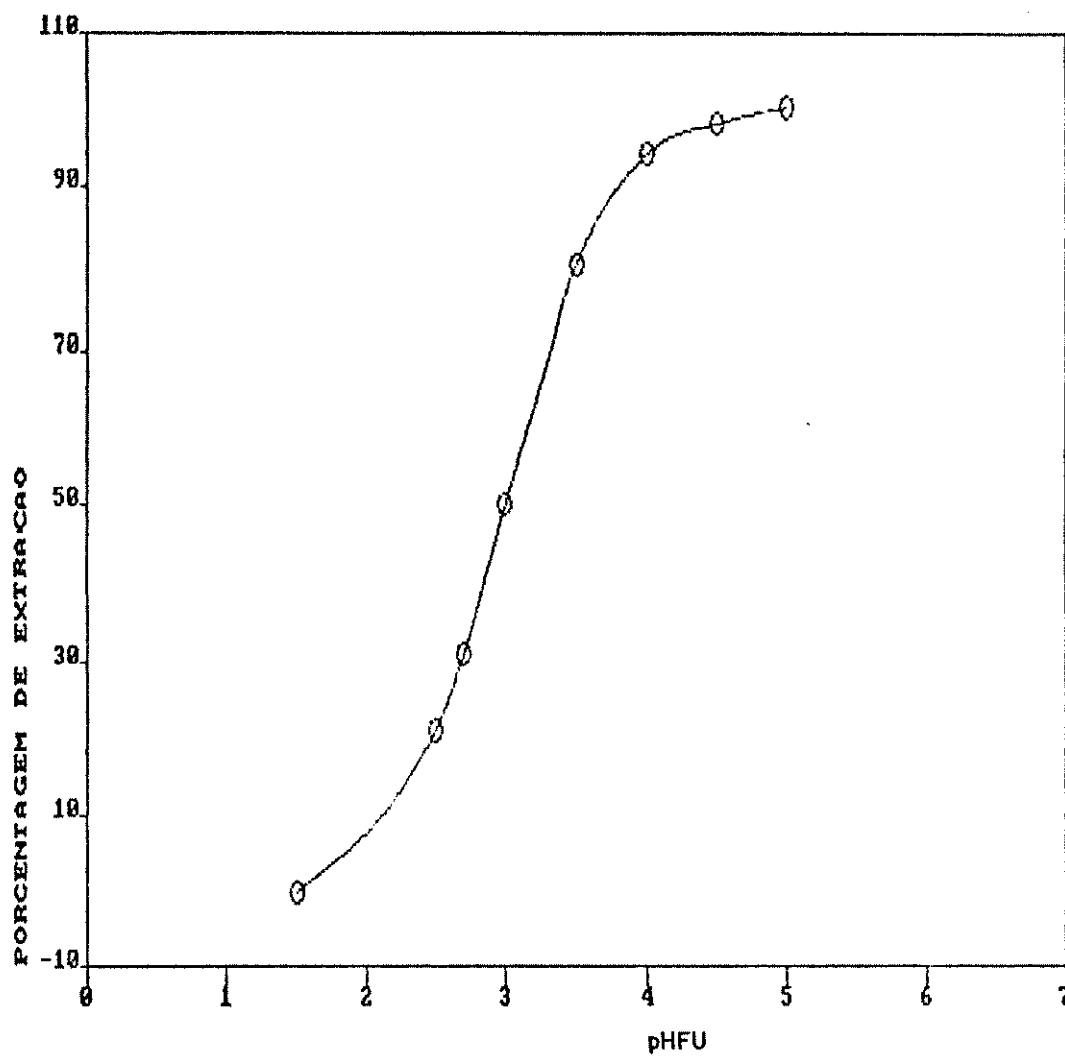


Figura IV.10 - Curva de extração FU de neodímio (III).

$\text{Nd}^{3+} = 202 \mu\text{g}$

$\text{HTTA} = 1,7 \times 10^{-2} \text{M em FU}$

Base = TEA

Controle analítico = reextração - colorimetria
(alaranjado de xilenol)

gura IV.11, começa em pHFU superior a 2. A extração total só é conseguida em valores de pHFU superiores a 5.

A Figura IV.12 mostra que a extração de cério é iniciada em valores de pHFU superiores a 2,5. A extração quantitativa só é conseguida em valores de pHFU superiores a 5.

A Figura IV.13 mostra a curva de extração obtida para lantânio. Pode-se observar que a extração desta espécie começa em pHFU próximo a 2,5, sobre este valor a extração aumenta rapidamente, atingindo sua máxima expressão em pHFU 6.

As Figuras IV.14 e IV.15 mostram as curvas de extração e distribuição de todos os íons metálicos estudados. Observa-se que, com exceção de lantânio, todas as espécies são susceptíveis de extração quantitativa, embora, esta condição seja alcançada em valores diferentes de pHFU. A tendência mostrada por cada um destes íons trivalentes, isto é, aumento da extração com o aumento do pHFU, está de acordo com o comportamento esperado para um sistema de extração que utiliza um composto ácido como agente extrator. Nestes casos, o aumento do pH desloca o equilíbrio de ionização do ligante no sentido da formação da espécie aniônica ativa (íon enolato), produzindo, deste modo, aumento na complexação e, portanto, na extração dos elementos estudados.

Teoricamente, a inclinação das curvas resultantes num gráfico de $\log D_r$ v/s pH deveria corresponder ao valor +3, desvios negativos, com respeito a este valor, são explicados por Bronaugh⁶ em termos de reações competitivas, isto é, hidrólise dos íons metálicos em elevados valores de pH e/ou complexação por haletos. Logicamente que, por utilizar uma função de acidez diferen

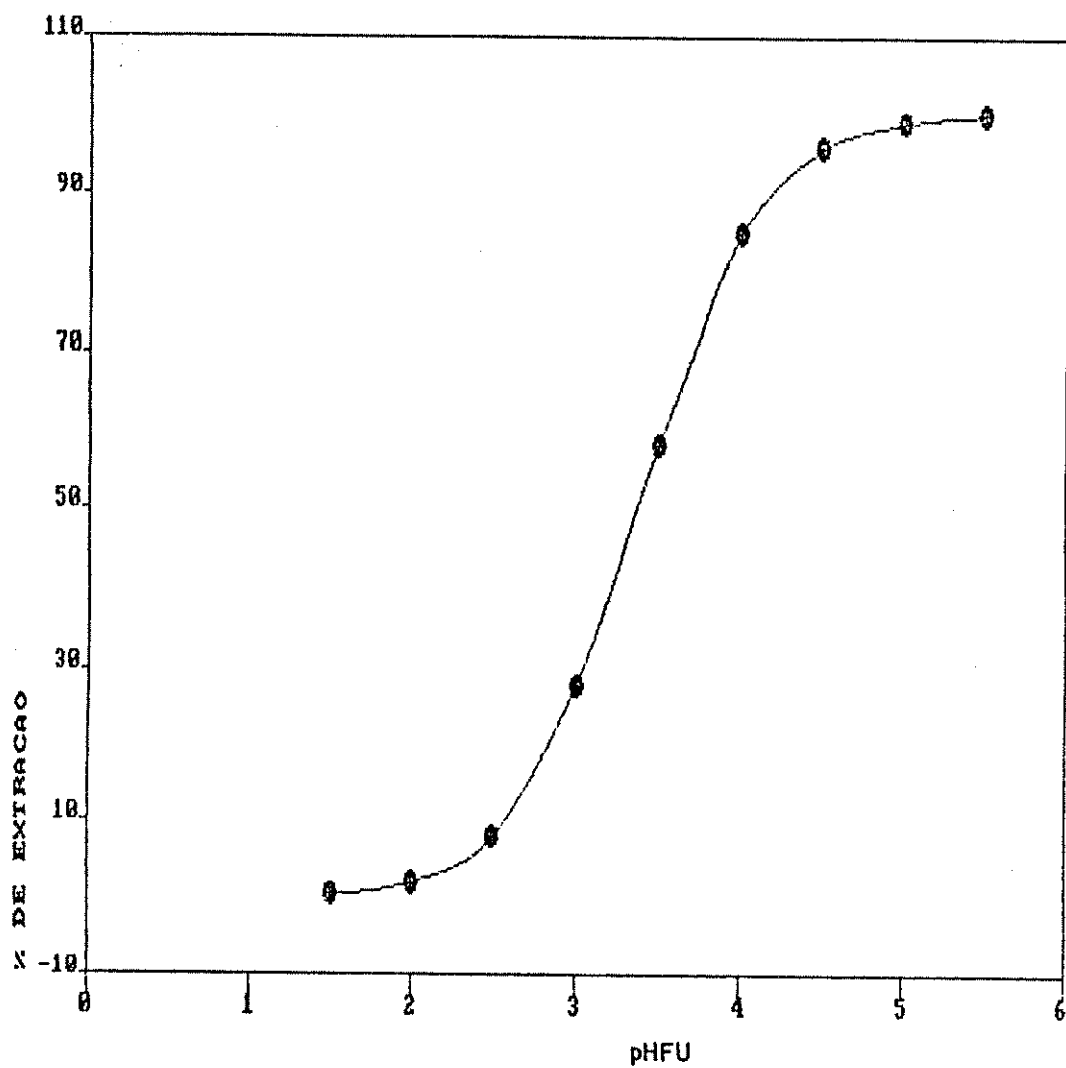


Figura IV.11 - Curva de extração FU de praseodímio (III).

$\text{Pr}^{3+} = 200 \mu\text{g}$

$\text{HTTA} = 1,7 \times 10^{-2} \text{M}$ em FU

Base = TEA

Controle analítico = reextração - colorimetria

(alaranjado de xilenol)

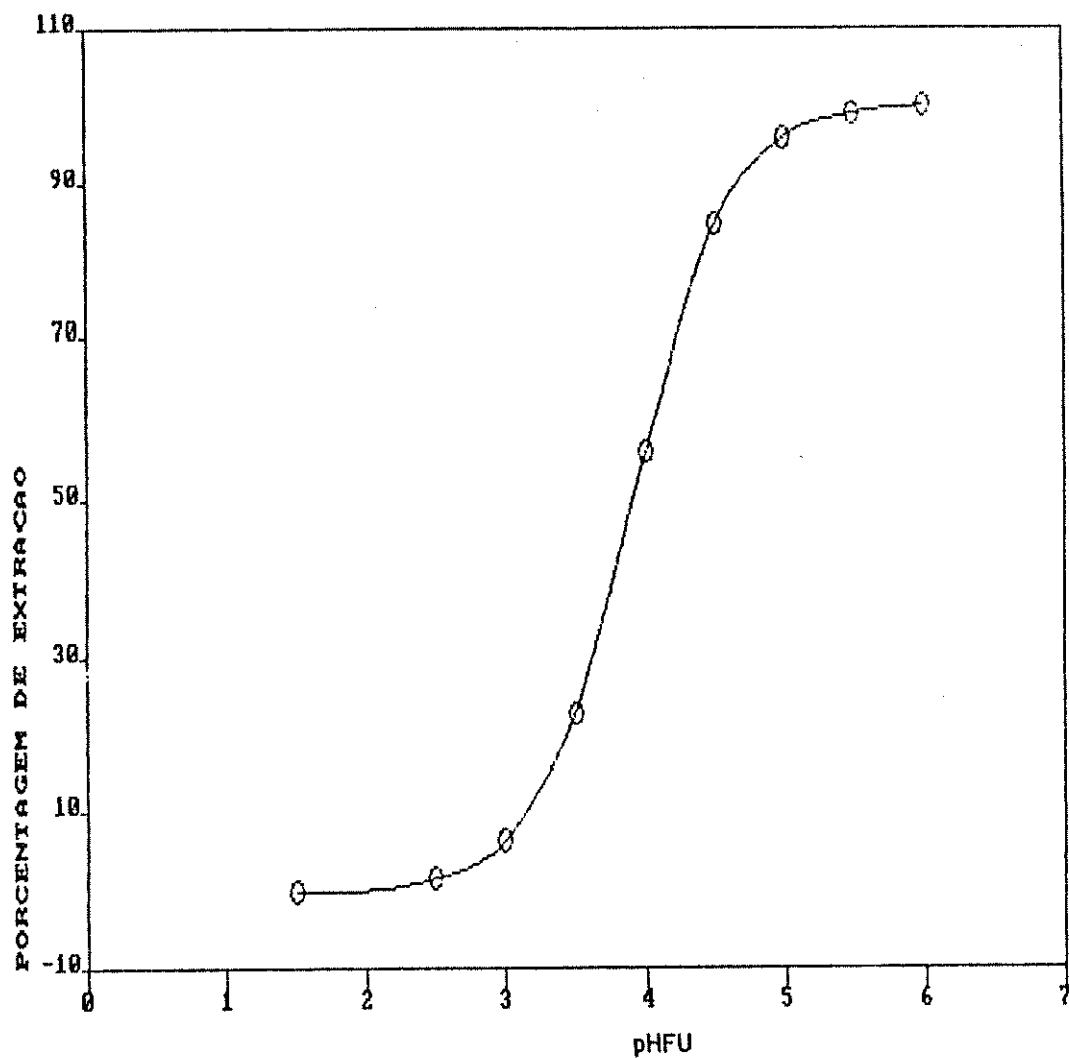


Figura IV.12 - Curva de extração FU de cério (III).

$Ce^{3+} = 321 \mu g$

HTTA = $1,7 \times 10^{-2} M$ em FU

Base = TEA

Controle analítico = reextração - colorimetria
(alaranjado de xilenol)

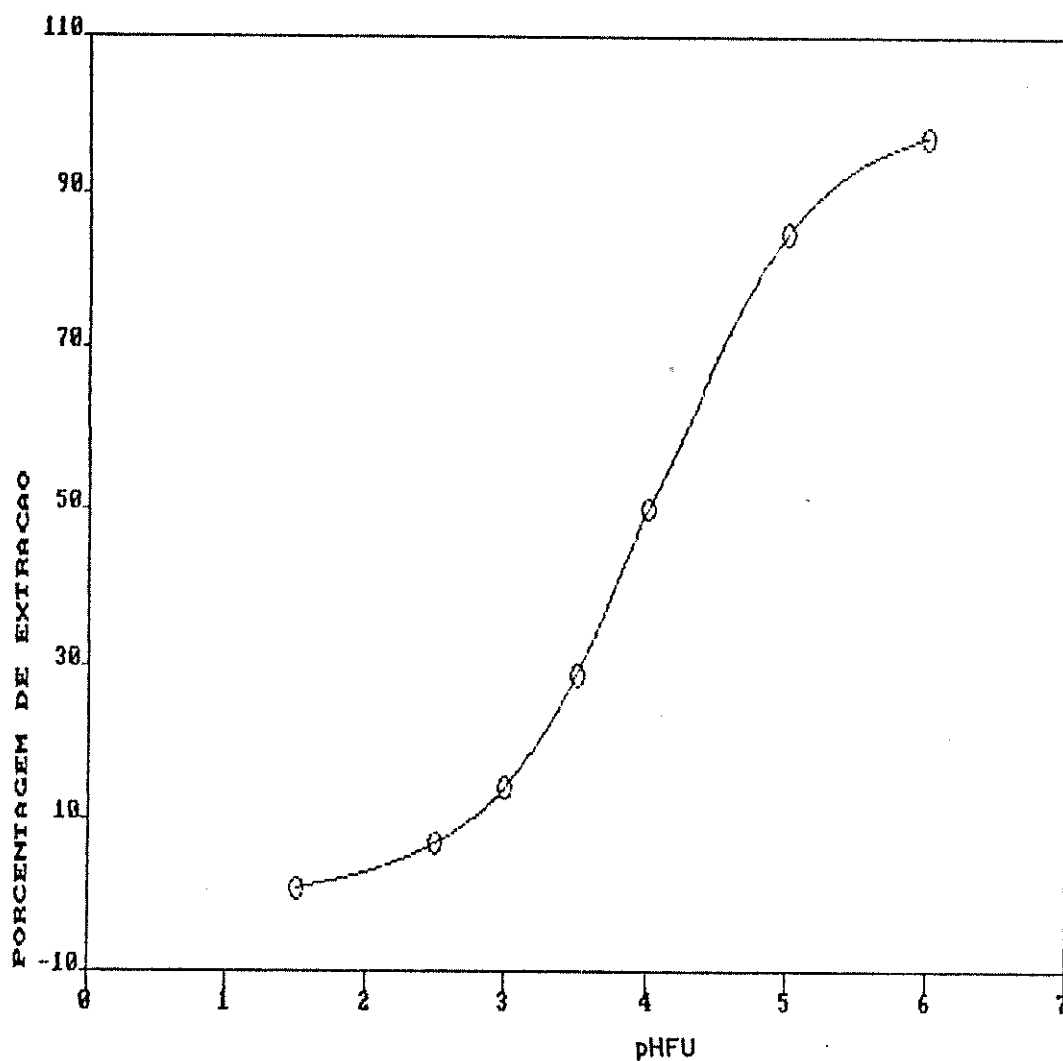


Figura IV.13 - Curva de extração FU de lantânio (III).

$\text{La}^{3+} = 252 \mu\text{g}$

$\text{HTTA} = 1,7 \times 10^{-2} \text{M}$ em FU

Base = TEA

Controle analítico = tratamento de fases - colorimetria (alaranjado de xilenol)

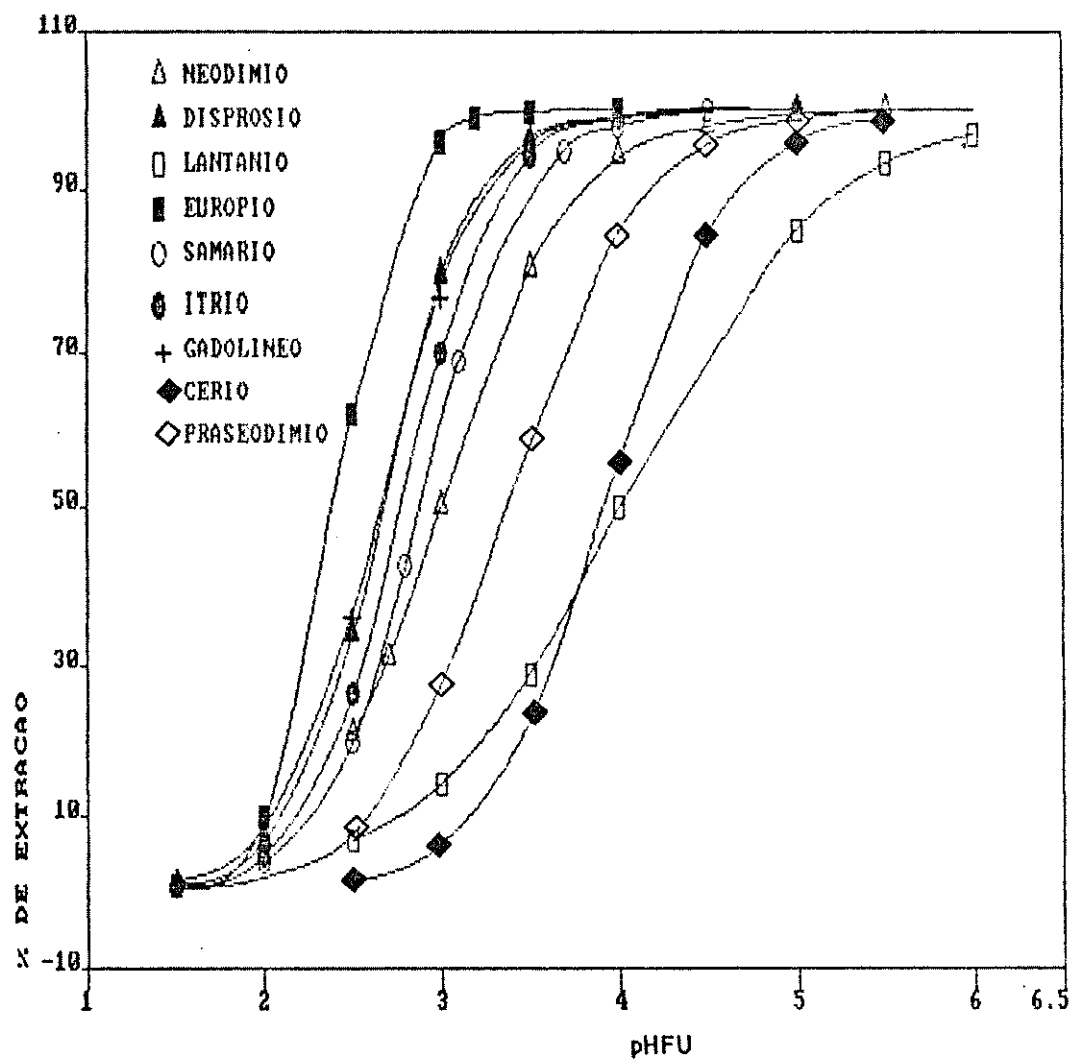


Figura IV.14 - Curvas de extração FU das terras raras com HTTA.

$$\text{HTTA} = 1,7 \times 10^{-2} \text{M em FU}$$

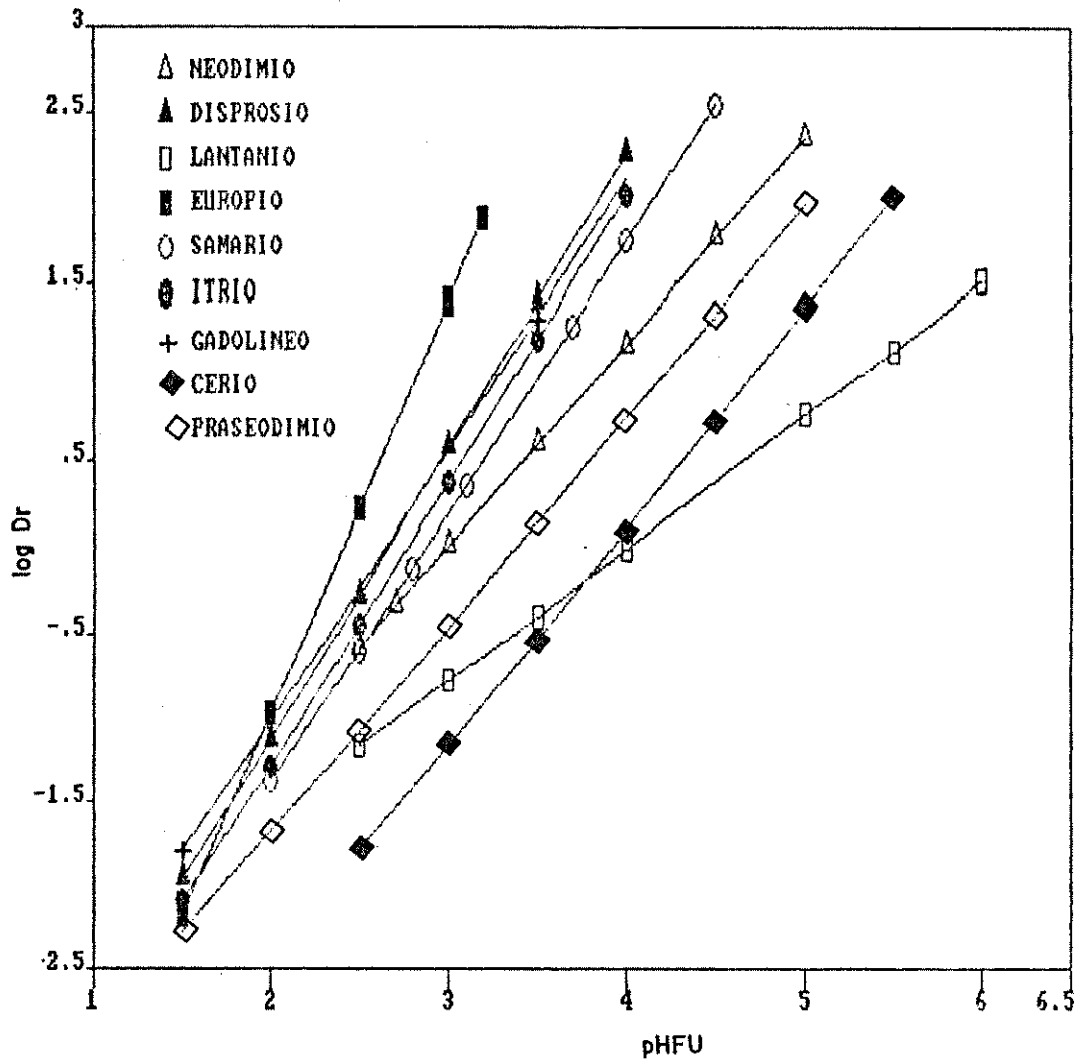


Figura IV.15 - Curvas de distribuição das terras raras no sistema de extração FU com HTTA.

$$\text{HTTA} = 1,7 \times 10^{-2} \text{M em FU}$$

te (pHFU), a inclinação das nossas curvas não necessariamente deve corresponder ao valor +3. Agora, se mesmo assim assume-se que ambas as funções de acidez são comparáveis, o que levaria-nos a aceitar um valor próximo de +3 como inclinação teórica, pode-se descartar a hidrólise como principal responsável dos desvios observados com respeito a esse valor; toda vez que observa-se (vide Figura IV.15) um aumento progressivo deles, conforme se avança na direção das espécies de maior basicidade, espécies que, obviamente, são menos propensas à hidrólise. Deste modo, supomos que os desvios observados na inclinação das curvas, com respeito a um valor teórico próximo de +3, são principalmente devidos a reações paralelas de complexação com outros agentes presentes no meio (ex.: NO_3^- , TEA, etc.).

Com exceção de lantânio (III), todas as curvas de extração elaboradas no decorrer deste trabalho, apresentam um alto grau de concordância com suas análogas reportadas por Reis⁸⁰. Para lantânio, no entanto, Reis reporta extração quantitativa na faixa compreendida entre pHFU 5 e 7, extração quantitativa que não observada neste trabalho. Esta diferença possivelmente seja devida às diferentes condições em que ambos estudos foram realizados; por exemplo, base utilizada no acerto de pHFU (NaOH e TEA) e quantidade do íon metálico (600 μg e 250 μg).

Com os dados obtidos neste estudo de extração e de acordo com as equações e considerações apresentadas a continuação, calcularam-se as constantes de extração condicionais (K''_{EX}) para cada íon metálico estudado.

Representando o processo de extração de acordo com a

equação:



define-se K'_{EX} como:

$$K'_{\text{EX}} = \frac{[M(\text{TTA})_3]_{\text{org}} [H^+]_{\text{aq}}^3}{[M^+]_{\text{aq}}^3 [\text{HTTA}]_{\text{org}}^3} \quad (\text{I})$$

Considerando que:

$$D_r = \frac{[M^{+3}]_{\text{org}}}{[M^{+3}]_{\text{aq}}}$$

A equação (I) pode ser ajeitada como:

$$K'_{\text{EX}} = D_r \frac{[H^+]_{\text{aq}}^3}{[\text{HTTA}]_{\text{org}}^3}$$

Quando a extração atinge os 50% da espécie metálica,

$D_r = 1$, logo:

$$K'_{\text{EX}} = \frac{[H^+]_{\text{aq}}^3}{[\text{HTTA}]_{\text{org}}^3}$$

Sendo que $[H^+]_{\text{aq}}$ corresponde à concentração hidrogeniônica para a qual verifica-se extração de 50%.

O cálculo deste parâmetro foi realizado, apenas com o intuito de permitir estudar a tendência relativa à extração, apresentada pelos componentes da família das terras raras. Baseados

nesta premissa, e na impossibilidade de quantificar concentração hidrogeniônica e concentração do quelante na condição de meia extração (Extração = 50%), define-se uma segunda constante de extração condicional como:

$$K''_{EX} = \frac{10^{-3pHFU}}{[HTTA]^3},$$

Sendo que [HTTA] corresponde à concentração inicial do quelante em fase única ($1,7 \times 10^{-2}M$).

A variação nos valores de constante de extração condicional (K''_{EX}), pHFU de máxima extração ($pHFU_{(max)}$) e pHFU de meia extração ($pHFU_{(1/2)}$), produzida com a variação do número atômico, é mostrada na Figura IV.16. Avaliando a extração através destes três parâmetros, confirma-se a tendência reportada por Moeller⁶⁷ e reafirmada por Coutinho¹³ e Bronaugh⁶, isto é, aumentando o número atômico dos íons tripositivos das terras raras, diminui a basicidade, fato que pode se manifestar como aumento na tendência à formação de certo tipo de compostos (ex.: quelatos), o que acarreta aumentos nas extrações aonde tais compostos participam. Como a basicidade é grandemente influenciada pelo raio iônico, geralmente prefere-se estudar a variação destes parâmetros como uma função do raio cristalino. Na Figura IV.17 apresenta-se a influência do raio cristalino nos valores das constantes de formação dos complexos terras raras-EDTA, constantes de extração das terras raras utilizando HTTA/benzeno e constantes de extração condicionais (K''_{EX}) calculadas de acordo com procedimentos já descritos. Observa-se que os dois parâmetros de comparação seguem uma tendência

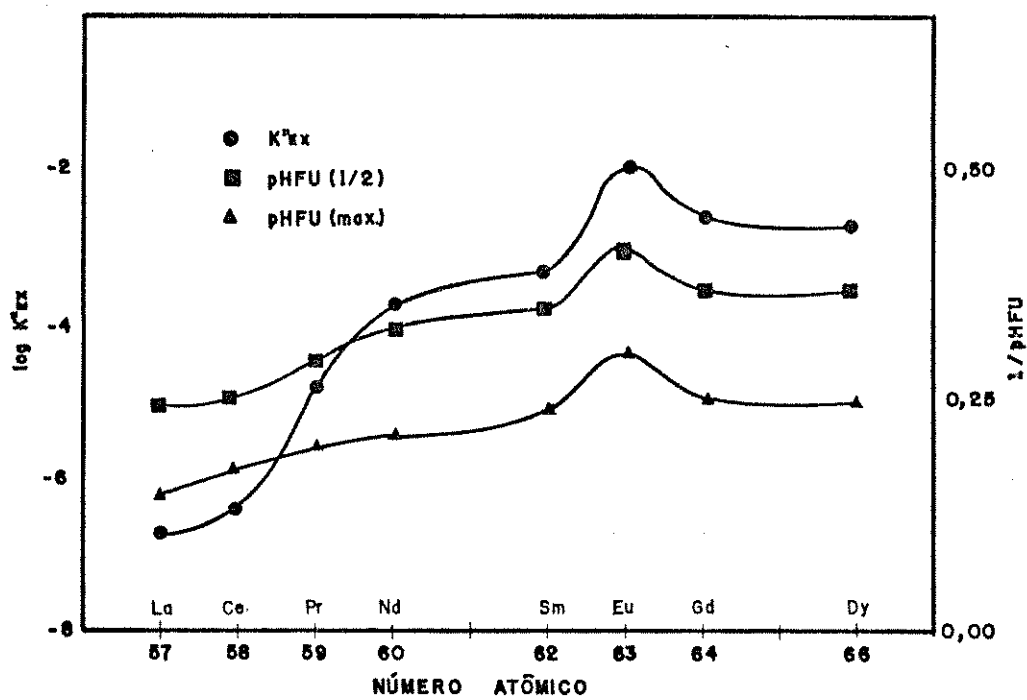


Figura IV.16 - Efeito do número atômico nos parâmetros de extração FU.

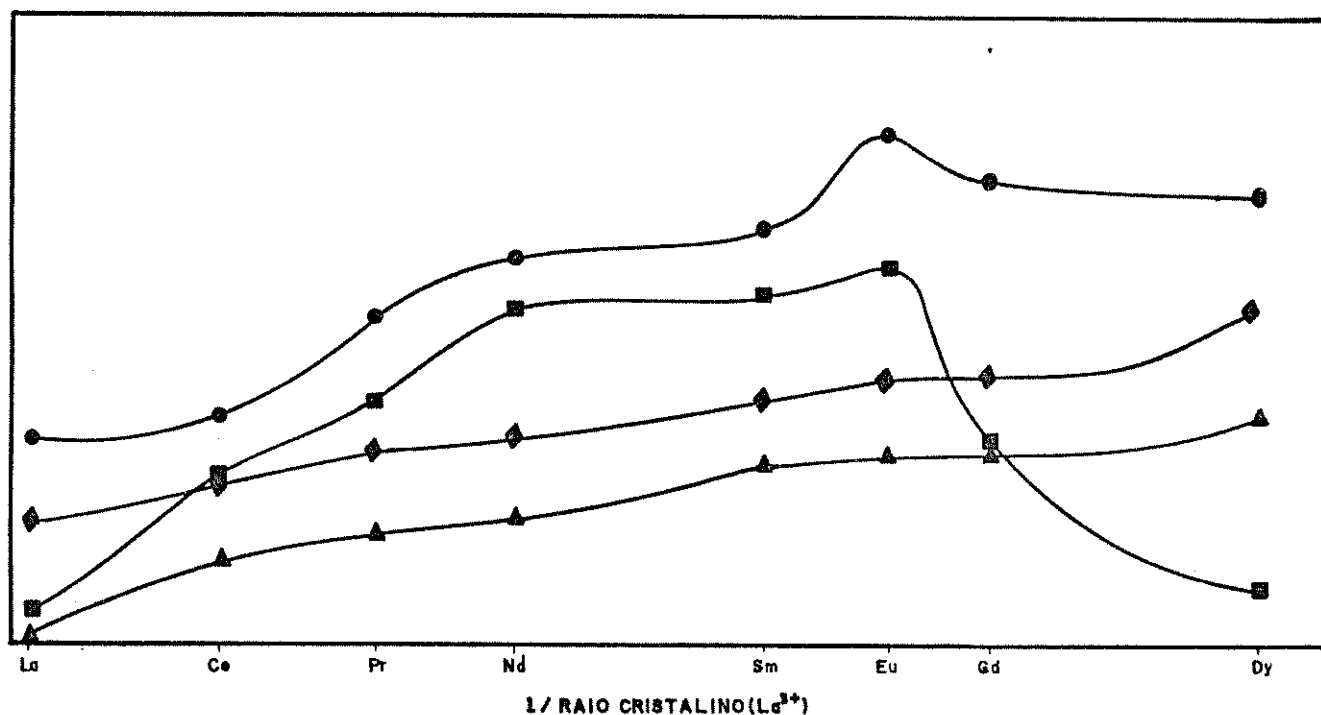


Figura IV.17 - Efeito do inverso do raio cristalino em constantes de formação e constantes de extração de lantanídeos tripositivos.

● Constante de extração condicional (K^{EX}) calculada com resultados deste trabalho.

Constante de formação dos complexos com propionato (Shyama ⁹¹).

Constantes de formação dos complexos com EDTA (Moeller ⁶⁷).

Constantes de extração com TTA-Benzeno (Bronaugh ⁶).

perfeitamente sincrônica, enquanto que o parâmetro calculado com base nos nossos resultados experimentais, mostra uma significativa descontinuidade na tendência geral a partir do gadolínio, fenômeno que também é observado nas constantes de estabilidade de complexos de lantanídeos trivalentes, com complexantes do tipo acetato, propionato, gluconato, glicolato, glioxalatos, etc. ⁹¹.

Na Figura IV.17 mostra-se também, a influência do raio cristalino na constante de estabilidade dos complexos Ln^{3+} - propionato. A curva resultante mostra uma tendência bastante similar à apresentada pelos parâmetros calculados a partir dos resultados obtidos neste trabalho.

Segundo Moeller ⁶⁷, verifica-se uma ligeira descontinuidade no fenômeno de contração lantanídica para o íon Gd^{3+} , fato que é devido, indubitavelmente, à configuração eletrônica apresentada por esta espécie. ($4f^7$). Admitindo que as diferenças de basicidade são influenciadas fundamentalmente pelo fenômeno de contração lantanídica, assumiremos que a descontinuidade observada a partir de gadolínio, é propriada pelo fenômeno descrito por Moeller ⁶⁷. De modo geral, observa-se que as constantes de extração (K_{EX}) reportadas por Bronaugh ⁶ e as constantes de extração condicionais (K''_{EX}) calculadas com base nos nossos resultados, mostram uma tendência análoga com respeito a variações no raio cristalino das terras raras trivalentes, fato que confirmaria, definitivamente, a estreita similitude existente entre as funções pH e pHFU.

Na Tabela IV.7 apresenta-se um quadro resumo que mostra os parâmetros mais significativos obtidos nesta etapa experimental.

Tabela IV.7 - Quadro resumo dos parâmetros obtidos no estudo de extração.

Espécie	PHFU (1/2)	PHFU (max)	% Ex. Máxima	P K ^{EX}	Correlação (1)
La ³⁺	4,0	6,0	97	6,7	0,99
Ce ³⁺	3,9	> 5,0	> 99	6,4	0,98
Pr ³⁺	3,4	5,0	> 99	4,8	0,99
Nd ³⁺	3,0	> 4,5	> 99	3,7	0,98
Sm ³⁺	2,9	> 4,0	> 99	9,3	0,97
Y ³⁺	2,8	> 4,0	> 99	3,1	0,99
Dy ³⁺	2,7	4,0	> 99	2,7	0,99
Gd ³⁺	2,6	4,0	> 99	2,6	0,99
Eu ³⁺	2,4	3,0	> 99	1,9	0,97

(1) Coeficiente de correlação, calculado através do método dos mínimos quadrados, entre $\log Dr$ e PHFU.

IV.4 - ESTUDOS DE EXTRAÇÃO FU COM AMOSTRA DE TRABALHO

Analisando o comportamento dos íons metálicos estudados com respeito à extração FU, nas condições em que as curvas de extração foram obtidas, pode-se observar que separações relativamente eficientes poderiam ser conseguidas, apenas quando as espécies envolvidas localizam-se em extremos opostos da série (ex.: Gd-La).

Se considerarmos que nossa amostra de trabalho está constituída majoritariamente pelas espécies mais leves (Ce, La, Nd e Pr), espécies que são eficientemente extraídas em elevados valores de pHFU, podemos supor que a realização do procedimento de extração em baixos valores de pHFU permitirá, pelo simples fato de não favorecer a extração destas espécies, um significativo enriquecimento dos componentes minoritários, mais pesados. Sabe-se, por outro lado, que os procedimentos de extração líquido-líquido não oferecem boa seletividade quando efetuados com quantidades de agente extrator superiores à razão estequiométrica ¹⁷, fator que torna-se mais crítico quando espécies de interesse encontram-se em baixas concentrações, com respeito ao resto dos componentes. Nestes casos resulta mais recomendável a utilização de quantidades subestequiométricas de agente extrator, condição que permite o favorecimento na extração de espécies que apresentam constantes de extração mais elevadas ^{17, 85, 102}.

Baseados nestes argumentos decidiu-se realizar os estudos de extração com a amostra de trabalho em baixos valores de pHFU e em condições subestequiométricas, dadas pela utilização de 4 mL de amostra de trabalho ($2,4 \times 10^3$ moles) e HTTA em concentrações 3,4

$\times 10^{-2}M$ e $1,7 \times 10^{-2}M$ em FU, o que corresponde a relações molares (HTTA/La³⁺) de 0,4 e 0,2, respectivamente. Cálculos teóricos permitem-nos estimar os percentuais máximos de extração nas condições acima descritas; estes são: 6,9% para HTTA $1,7 \times 10^{-2}M$ e 13,8% para HTTA $3,4 \times 10^{-2}M$.

Na Tabela IV.8 apresentam-se os resultados de extração conseguidos com HTTA em concentração $1,7 \times 10^{-2}M$ em FU. Observa-se que, tal como esperado, a extração das espécies menos favorecidas nestas condições (Ce³⁺, Nd³⁺, Pr³⁺ e La³⁺), apresentam-se em valores muito baixos, sendo que para as três primeiras, verificam-se extrações inferiores ao mínimo detectável. A extração das espécies restantes (Sm³⁺, Y³⁺, Gd³⁺ e Dy³⁺), que também atingem valores baixos em pHFU 1,5, aumenta consideravelmente em pHFU 2,0, fato que permitiria substancial enriquecimento destas espécies.

Nas extrações realizadas utilizando maior concentração de agente quelante ($3,4 \times 10^{-2}M$ em FU), obtiveram-se os resultados mostrados na Tabela IV.9. Observa-se que nestas condições, a extração de Ce³⁺ é ainda desfavorecida, enquanto que Nd³⁺ e Pr³⁺ são extraídos com rendimentos relativamente altos, para ambos os valores de pHFU. Para as espécies restantes verificam-se percentuais de extração relativamente altos em pHFU 2,0, sendo que para Y³⁺ observa-se o valor mais elevado.

Comparando os valores de porcentagem de extração total, obtidos através dos dois procedimentos indicados, verifica-se um alto grau de concordância, ainda mais quando leva-se em consideração que o cálculo baseado nas quantidades extraídas não considera

Tabela IV.8 - Extrações com amostra de trabalho. Influência do pHFU.

Volume de trabalho = 4 mL

Volume FU = 29 mL

Concentração HTTA em FU = $1,7 \times 10^{-2} M$

Base de ajuste pHFU = TEA

Espécie	µg Amostra (1)	pHFU 1,5		pHFU 2,0	
		µg Extraídos	% Ext.	µg Extraídos	% Ext.
Ce	$1,5 \times 10^5$	$5,1 \times 10^2$ (4)	0,3	$5,1 \times 10^2$ (4)	0,3 A
La	$7,5 \times 10^4$	$5,2 \times 10^1$	0,07	$2,5 \times 10^2$	0,3 B
Nd	$6,3 \times 10^4$	$9,3 \times 10^2$ (4)	1,5	$9,3 \times 10^2$ (4)	1,5 A
Pr	$1,8 \times 10^4$	$1,1 \times 10^3$ (4)	6,1	$1,1 \times 10^3$ (4)	6,1 A
Sm	$8,6 \times 10^3$	$5,2 \times 10^1$	0,6	$3,8 \times 10^2$	4,4 C
Y	$4,1 \times 10^3$	$1,6 \times 10^1$	0,4	$8,1 \times 10^1$	2,0 C
Gd	$5,2 \times 10^3$	$2,4 \times 10^1$	0,5	$9,3 \times 10^1$	1,8 C
Dy	$2,4 \times 10^3$	-	-	$7,8 \times 10^1$	3,2 C
Total	$3,3 \times 10^5$ (5)	$2,6 \times 10^3$	-	$3,4 \times 10^3$	-
% Ext. (2)	-	-	0,8	-	1,0
% Ext. (3)	-	-	-	-	-

(1) µg contidos em 4 mL de amostra de trabalho.

(2) % Ext. calculado em base a total de µg extraídos e total de µg presentes em 4 mL de amostra de trabalho.

(3) % Ext. determinado por titulação complexométrica (EDTA/X. orange).

(4) Extração não detectada. µg calculados considerando extração mínima detectável.

(5) Total que considera conteúdo de európio e terras raras restantes.

A: Registro de picos dos cloretos (Região UV-VIS); B: Absorção atômica;
C: Emissão atômica.

Tabela IV.9 - Extrações com amostra de trabalho. Influência do pHFU.

Volume de trabalho = 4 mL

Volume FU = 29 mL

Concentração HTTA em FU = $3,4 \times 10^{-2}M$

Base de ajuste pHFU = TEA

Espécie	µg Amostra (1)	pHFU 1,5		pHFU 2,0	
		µg Extraídos	% Ext.	µg Extraídos	% Ext.
Ce	$1,5 \times 10^5$	$5,1 \times 10^2$ (4)	0,3	$5,1 \times 10^2$ (4)	0,3 A
La	$7,5 \times 10^4$	$1,3 \times 10^2$	0,2	$3,8 \times 10^2$	0,5 B
Nd	$6,3 \times 10^4$	$2,1 \times 10^3$	3,3	$6,0 \times 10^3$	9,5 A
Pr	$1,8 \times 10^4$	$1,1 \times 10^3$	6,1	$1,3 \times 10^3$	7,2 A
Sm	$8,6 \times 10^3$	$7,0 \times 10^1$	0,8	$1,1 \times 10^2$	1,3 C
Y	$4,1 \times 10^3$	$1,5 \times 10^2$	3,7	$5,5 \times 10^2$	13,4 C
Gd	$5,2 \times 10^3$	$1,0 \times 10^2$	1,9	$3,4 \times 10^2$	6,5 C
Dy	$2,4 \times 10^3$	$8,5 \times 10^1$	3,5	$1,7 \times 10^2$	7,1 C
Total	$3,3 \times 10^5$ (5)	$4,2 \times 10^3$	-	$9,4 \times 10^3$	-
% Ext. (2)	-	-	1,3	-	2,8
% Ext. (3)	-	-	1,4	-	3,2

(1) µg contidos em 4 mL de amostra de trabalho.

(2) % Ext. calculado em base a total de µg extraídos e total de µg presentes em 4 mL de amostra de trabalho.

(3) % Ext. determinado por titulação complexométrica (EDTA/X. orange).

(4) Extração não detectada. µg calculados considerando extração mínima detectável.

(5) Total que considera conteúdo de európio e terras raras restantes.

A: Registro de picos dos cloretos (Região UV-VIS); B: Absorção atômica;
C: Emissão atômica.

as espécies Eu^{3+} e "restantes". Com base nesta observação, pode-se presumir, em primeira instância, um razoável grau de confiabilidade nos resultados experimentais, contudo, resulta preciso reiterar que os resultados emanados da técnica espectroscópica de emissão atômica, derivam de um tratamento matemático que pretende extrair informações aproximadas, a partir de resultados que arrastam um considerável grau de incerteza.

Na opinião de Ruzicka e Stary⁸⁵ as extrações convencionais realizadas em condições subestequiométricas se fazem independentes da quantidade da espécie de interesse, sendo significativamente influenciadas apenas pelos valores das constantes de extração. Significativa extração de espécies não favorecidas nas nossas condições de trabalho (ex.: Pr^{3+}) nos faz supor que mesmo em condições subestequiométricas a favorabilidade da extração é uma função, tanto da concentração da espécie de interesse, como do valor da constante de extração respectiva.

Na Tabela IV.10 apresenta-se a concentração percentual de cada um dos íons metálicos estudados, nas frações orgânicas obtidas no processo de extração FU, para valores de pHFU e concentração de HTTA utilizados.

Se considerarmos que os valores apresentados para Ce^{3+} , Nd^{3+} e Pr^{3+} - indicados como inferiores ao mínimo detectável - correspondem a valores máximos possíveis, podemos prever que o percentual indicado para o resto das espécies, constitui um valor mínimo. Se, junto com isto, considerarmos que as espécies primeiramente nomeadas apresentam-se como os componentes mais abundantes, resulta lógico supor que a concentração real destas últimas

Tabela IV.10 - Porcentagem relativa das terras raras no extrato orgânico após extração FU.

Espécie	% Amostra (1)	% na Fração Orgânica (2)					
		[HTTA] = $1,7 \times 10^{-2}M$ em FU		[HTTA] = $3,4 \times 10^{-2}M$ em FU			
		pHFU 1,5	pHFU 2,0	pHFU 1,5	pHFU 2,0	pHFU 1,5	pHFU 2,0
Ce	46,0	*19,6	*15,0	*12,1	*5,4		
La	23,0	2,0	7,4	3,1	4,0		
Nd	19,3	*35,8	*27,4	50,0	63,8		
Pr	5,5	*42,3	*32,4	*26,2	13,8		
Sm	2,6	2,0	11,2	1,7	1,2		
Y	1,2	0,6	2,4	3,6	5,8		
Gd	1,6	0,9	2,7	2,4	3,6		
Dy	0,7	0	2,3	2,0	1,8		

(1) % Calculada sem considerar o conteúdo de európio e terras raras restantes.

(2) % Calculada com iguais condições que (1).

* Extração abaixo do limite de detecção.

espécies deve alcançar valores bem superiores aos indicados. Sendo assim, pode-se considerar altamente significativo o aumento verificado na concentração de Sm^{3+} , Y^{3+} , Gd^{3+} e Dy^{3+} , nas fases orgânicas obtidas com HTTA $1,7 \times 10^{-2}\text{M}$ em FU e em pHFU 2,0. Para a maior concentração de agente quelante, e em ambos valores de pHFU verifica-se importante aumento na concentração relativa de Nd^{3+} , elemento que por apresentar-se em alta concentração na amostra de trabalho, impede maior aumento da concentração relativa das espécies menos abundantes, mesmo quando nestas condições se favorece a extração delas. Similares observações podem ser feitas a partir dos resultados mostrados na Tabela IV.11. Destaque-se que, neste caso, os fatores de enriquecimento foram calculados relacionando as concentrações relativas dos íons metálicos na fase orgânica, com idênticos parâmetros da amostra de trabalho, não considerando em nenhum dos casos o conteúdo de Eu^{3+} e terras raras "restantes".

Com base nestes antecedentes, pode-se observar que as condições que permitem a obtenção de enriquecimentos mais significativos, estão constituídas por pHFU 2,0 e concentração de quelante $3,4 \times 10^{-2}\text{M}$ em FU. Na Tabela IV.12 apresentam-se os fatores de separação conseguidos nestas condições operacionais. Observa-se que a técnica de extração FU permite separações relativamente eficientes das terras raras pesadas das espécies Ce^{3+} e La^{3+} . Considerando, novamente, que o percentual de extração real de Ce^{3+} deve corresponder a um valor menor que o considerado neste cálculo, pode-se prever que o valor real deste parâmetro (S) alcance cifras significativamente maiores.

Em termos gerais, verificou-se que o procedimento de ex

Tabela IV.11 - Fatores de enriquecimento das terras raras.

Elemento	Fator de Enriquecimento (FE)					
	HTTA $1,7 \times 10^{-2}$		HTTA $3,4 \times 10^{-2}$			
	PHFU 1,5	PHFU 2,0	PHFU 1,5	PHFU 1,5	PHFU 2,0	PHFU 2,0
Ce	*	*	*	*	*	*
La	*	*	*	*	*	*
Nd	2 (*)	1 (*)	3	3	3	3
Pr	8 (*)	6 (*)	5 (*)	5 (*)	2	2
Sm	*	4	*	*	*	*
Y	*	2	3	3	5	5
Gd	*	2	2	2	2	2
DY	*	3	3	3	3	3

FE = % Ln³⁺ fase orgânica / % Ln³⁺ amostra de trabalho.

* = FE < 1

(*) = Extração inferior ao mínimo detectável.

Tabela IV.12 - Fatores de separação das terras raras.

Elemento	S (1)	S (2)	S (3)	S (4)
Ce	-	-	-	-
La	1,7	-	*	*
Nd	32	19	-	1,3
Pr	2,4	14	*	-
Sm	4,3	2,6	*	*
Y	45	27	1,4	1,9
Gd	22	13	*	*
Dy	24	14	*	*

HTTA = $3,4 \times 10^{-2}$ M em FU

pHFU = 2,0

S = Fator de separação ($\% E_{Ln^{3+}} / \% E_{ref}$)

(1) = Referência Ce^{3+}

(2) = Referência La^{3+}

(3) = Referência Nd^{3+}

(4) = Referência Pr^{3+}

* = $S < 1$

tração FU permite importantes graus de separação, apenas em relação a espécies que se localizam em posições distantes da série lantanídica. Para espécies próximas, a extração não é significativamente diferenciada, e por esta razão a separação resulta impraticável.

Comparando nossos resultados com os conseguidos através de técnicas de extração líquido-líquido convencional, podemos notar que, embora a extração FU mostre maior eficiência na separação das terras raras, ambas técnicas são essencialmente fracionantes, permitindo separações eficientes somente quando aplicadas na forma de múltiplos estádios.

Cecconie e Freiser¹¹, por exemplo, trabalhando no sistema que segundo eles é o mais seletivo para a separação de terras raras (topo-clorofórmio) conseguiram um fator de separação de 1,51 para o par La - Pr. O fator de separação por nós conseguido para este par de elementos - 14 - dá uma clara idéia da eficiência do sistema de extração FU. Agora, considerando que Reis⁸⁰, trabalhando no mesmo sistema FU utilizado por nós, obteve um fator de separação de 3 para estes elementos, podemos observar que mencionada eficiência deve-se, em parte, às características próprias da técnica e, em parte, às vantagens propriamente dadas pela condição subestequiométrica em que a extração foi levada a efeito.

Resultados obtidos através de técnicas de troca iônica^{10, 15}, mostram que quanto à eficiência, as técnicas de extração líquido-líquido dificilmente podem competir com elas. Porém, é conveniente destacar as importantes vantagens práticas que derivam da utilização do sistema de extração FU:

- O fato da extração FU se produzir num meio homogêneo faz com que se abreviem operações de agitação, fator que permite diminuição do tempo de operação e minimização de fenômenos de emulsificação;

- Não existindo a limitação de duas fases, o agente que lante distribui-se homogeneamente na solução FU, favorecendo-se a extração ainda com quantidades muito próximas a da razão estequiométrica;

- Finalmente, a execução do procedimento de extração FU é conseguida através de operações muito simples, fator que apresenta grande importância quando pretende-se aplicar um sistema em níveis industriais ou semi-industriais.

O fato das terras raras pesadas não poderem ser mais significativamente enriquecidas, nem mesmo nas condições que para elas são favoráveis (devido à presença de neodímio (III)) levam-nos a sugerir a utilização da técnica de bloqueio. Teoricamente, inibindo a extração deste íon metálico, seria possível obter interessantes graus de enriquecimento das terras raras pesadas.

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

Baseados nos resultados obtidos no decorrer deste trabalho, podemos concluir que:

- os íons metálicos cério (III), samário (III), gadolínio (III) e disprósio (III) são espécies susceptíveis de extração quantitativa, quando submetidos ao procedimento de extração FU;

- através da série lantanídica verifica-se uma tendência de aumento da extratibilidade, conforme diminui o raio iônico dos íons trivalentes, tendência geral que mostra discontinuidade a partir de Gd^{3+} ;

- as diferenças em basicidade apresentadas pelas terras raras trivalentes, não são suficientemente grandes como para permitir separações eficientes através da técnica de extração FU;

- quando conduzida em condições subestequiométricas, a técnica de extração FU mostra-se muito mais eficiente que sua análoga convencional, com respeito à separação de terras raras; contudo, ambas as técnicas são essencialmente fracionantes;

- a presença de grandes quantidades de neodímio impede significativo enriquecimento das terras raras pesadas, principal-

mente quando estas últimas constituem componentes minoritários;

- o efeito acima mencionado sugere uma interessante linha de pesquisa, consistente na utilização de técnica de bloqueio.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - ALIMARIN, I.P. e ZOLOTOV, Y.A. "The influence of the nature of the organic solvent on the extraction of chelate compounds". *Talanta*, 1962, 891-899.
- 2 - BANKS, C.V. e KLINGMAN, D.W. "Spectrophotometric determinations of rare earth mixtures". *Anal. Chim. Acta.* 1956, 15, 356-363.
- 3 - BARBIERI, Z.L. "Produção e aplicações das terras raras. Um campo pouco explorado no Brasil". *Anais do VI Simpósio Anual da ACIESP*, 1982, 1, 110.
- 4 - BHATTACHARYA, S.; LYLE, S. e MAGHZIAN, R. "A spectrophotometric determination of Eu in lanthanide and other mixtures by use of methylene blue". *Talanta*, 1980, 27, 59-60.
- 5 - BRIL, K.J.; FEDERGRÜN, L. e LOURENÇO, A.S. "Obtenção de ytrio, európio e terras raras pesadas a partir da monazita". *Publicação IEA*, 1965, 116.
- 6 - BRONAUGH, H.J. e SUTTLE, J.F. "Chelation of the rare earth elements as a function of pH using tenoytrifluoroacetone". *Unclassified Report, La-1561*, 1953.

- 7 - CAPRI NETTO, A. "Extração por fase única. Ação de diferentes bases sobre a enolização da tenoiltrifluoroacetona (TTA) e a consequente variação na extração de Ni. Sistema: água-etanol-metilisobutilcetona (ou cicloexano)", Campinas, SP, UNICAMP, 1987. 181p. (Tese de Mestrado).
- 8 - ———, *ibid.*, p.29.
- 9 - ———, *ibid.*, p.65.
- 10 - CARVALHO, R. "Separação de terras raras. Alguns fatores que influem no fracionamento por troca iônica", São Paulo, 1980 (Tese de Mestrado, Instituto de Química, USP).
- 11 - CECCONIE, T. e FREISER, H. "Extraction of tervalent lanthanides as hydroxide complexes with tri-n-octylphosphine oxide". *Anal. Chem.*, 1990, 62, 622-625.
- 12 - CEFOLA, M. e MICCIOLI, B. "A study of the extraction of iron with tenoultrifluoroacetone as a function of pH". Unclassified report, NYO-721, 1951.
- 13 - COUTINHO, N.M.J. e LIMA, F.W. "Study on the solvent extraction of the lanthanide elements, scandium, uranium and thorium using tetracycline as the complexing agent. Publicações IEA, 1974, 356.

- 14 - DANESI, P.R. e CHIARIZIA, R. "The kinetics of metal solvent extraction". CRC critical reviews in analytical chemistry. November 1980, 10, 1.
- 15 - DA SILVA, Q.C.A.; PALL, S.S. e ABRÃO, A. "Separação de cério e fraccionamento de terras raras a partir dos cloretos mistos". Anais do VI Simpósio anual da ACIESP. 1982, 1, 200.
- 16 - DE, A.K. e KHOPKAR, S.M. "Rapid extraction of iron (III) with 2-TTA. Direct colorimetric determination in the organic phase". Anal. Chim. Acta, 1960, 22, 223-228.
- 17 - DE, A.K.; KHOPKAR, S.M. e CHALMERS, R.A. *Solvent extraction of metals*. London, Van Nostrand Reinhold Company Co. Ltd., 1970, Cap. 2, 47-75.
- 18 - DE, A.K. e RAHAMAN, M.S. "Extraction and spectrophotometric determination of Co with 2-TTA". Anal. Chim. Acta, 1966, 34, 233-234.
- 19 - DE, A.K. e RAHAMAN, M.S. "Rapid extraction of nickel with 2-thenoultrifluoroacetone. Spectrophotometric determination in the organic phase". Anal. Chim. Acta, 1962, 27, 591-594.
- 20 - DEORKAR, N.V. e KHOPKAR, S.M. "Solvent extraction separation of cerium (III) from transition elements with 15-Crown - 5 with picrate as the counter ion", Analyst, 1989, 114, 1, 105-107.

- 21 - D'SILVA, A.P.; KNISELEY, R.N.; FASSEC, V.A.; CURRY, R.H. e MYERS, R.B. "Analytical applications of the flame spectra of the rare earths elements and scandium". *Anal. Chem.*, 1964, 36, 3, 532-536.
- 22 - DYRSSEN, D. "Extraction of metal ions with β -isopropyl-tropolone". *Trans. Roy. Inst. Technol., Stockholm*, 1962, 188.
- 23 - DYRSSEN, D. "Studies on the extraction of metal chelates XXI. The complex formation of thorium with tropolone". *Acta. Chem. Scand.*, 1955, 9, 1567.
- 24 - 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, SP, UNICAMP, 1982. 105p. (Tese de Mestrado).
- 25 - ———, *ibid.*, p.45.
- 26 - ———, *ibid.*, p. 67.
- 27 - FASSEL, V.A.; CURRY, R.H. e KNISELEY, R.N. "Flame spectra of the rare earth elements". *Spectrochimica Acta*, 1962, 18, 1127-1153.

- 28 - FISHER, R.P. e WINEFORDNER, J.D. "Optimization of experimental conditions for spectrofluorimetric determination of Eu, Sm and Tb as their hexafluoroacetylacetonate-tri-n-octylphosphine oxide complexes". Anal. Chem., 1971, 43, 3, 454.
- 29 - FOLHETO DE CARACTERIZAÇÃO DO CONCENTRADO DE TERRAS RARAS. NUCLEMON.
- 30 - FUJINAGA, T. e NAGAOSA, Y. "Polarographic trace analysis of cadmium (II) after solvent extraction using the salting-out method". Bull. Chem. Soc. Jpn., 1980, 53, 416-420.
- 31 - GAO, J.; HE, J.; WANE, X.; WANE, Z. e BAI, E. "Studies on derivative fluorimetry Part I. Determination of trace amounts of Sm, Eu and Tb". Analyst, 1987, 112, 1081-1083.
- 32 - GORSUCH, T. "The destruction of organic matter". Oxford, Pergamon Press Ltd., 1970.
- 33 - HAARD, R. e UMLAND, F.Z. Z. Anal. Chem., 1962, 191, 81.
- 34 - HEIDEL, R.H. e FASSEL, V.A. "X-Ray fluorescent spectrometric determination of yttrium in rare earth mixtures". Anal. Chem., 1958, 30, 2, 176-178.
- 35 - HESFORD, E.; JACKSON, E.E. e MCKAY, H.A.C. "Tri-n-butyl phosphate as an extracting agent for inorganic nitrates-VI". J. Inorg. Nucl. Chem., 1959, 9, 279.

- 36 - HORI, T. e FUJINAGA, T. "Analytical use of solvent extraction with acetonitrile/water/chloroform and 1-propanol/water/cyclohexane mixtures". *Talanta*, 1985, 32, 8B, 735-743.
- 37 - HONG, C.S.; FINSTON, H.C.; WILLIAMS, E.T. e KERTES, A.S. "Homogeneous liquid-liquid extraction of metal thenoyltrifluoroacetone". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1979, 41, 420-421.
- 38 - IRVING, H. Recommended nomenclature for liquid-liquid distribution. *Pure and applied chemistry*, 1970, 21, 111.
- 39 - IRVING, H. e EDGINGTON, D.N. "Synergic effects in solvent extraction". *Chem. and Ind. Jan.*, 1961, 21, 77-78.
- 40 - JACKSON, W.M. e GLEASON, G.I. "Distribution studies of radium and other metallic elements between TTA in MIC and aqueous solutions". *Anal. Chem.*, 1973, 45, 12, 2125-2129.
- 41 - JACKSON, W.M.; GLEASON, G.I. e HAMMONS, P.J. "Distribution studies between thenoyltrifluoroacetone (TTA) in methylisobutylketone (MIBK) and aqueous solutions using radio-tracers of group II and IV elements. *Anal. Chem.*, 1970, 42, 11, 1243-1246.
- 42 - JURRIAANSE, A. e MOORE, F.L. "Use of organic additives to selective extraction of niobium with TTA. *Anal. Chem.*, 1967, 39, 494-496.

- 43 - KEENAN, T.K. e SUTTLE, J.F. "The chelation of praseodymium by thenoyltrifluoroacetone". J. Amer. Chem. Soc., 1954, 76, 2184.
- 44 - KHARLAMOVA, L.I.; BORCHEVA, T.A. e SOLOMATIN, V.T. "Chemical methods of separating, concentrating and determining the rare earths". Journal of Analytical Chemistry of the USSR, 1976, 31, 118-133.
- 45 - KOMATSU, Y.; HONDA, H. e SEKINE, T. "Kinetics studies of the solvent extractions of metal complexes". J. Inorg. Nucl. Chem., 1976, 38, 1861-1864.
- 46 - LAJUNEN, L.H.J. e CHOPPIN, G.R. "Analytical Chemistry of the lantharrides part 1. Atomic absorption and plasma atomic emission spectroscopic methods". Reviews in Analytical Chemistry, 1989, 9, 3.
- 47 - LEYGUE, N.M.R.A. "*Extração líquido-líquido por fase única. Estudo da separação de molibdênio com tiocianato e água-etanol-álcool amílico*". Campinas, SP, UNICAMP, 1980. 128p (Tese de Mestrado).
- 48 - LYLE, S.J. e RAHMAN, M. "Complexometric titrations of yttrium and the lanthanous - I". Talanta, 1963, 10, 1177-1182.
- 49 - LYLE, S.J. e Zatar, N.A. "A selective spectrophotometric determination of Eu in mixtures with other lanthanides, yttrium and scandium". Anal. Chim. Acta, 1982, 135, 327-332.

- 50 - MADHURI, K. e MELOAN, C.E. "Some correlation between extraction distribution ratios, bond types and solvent physical properties". *Analytical Letters*, 1981, 14 (A 12), 995-1001.
- 51 - MANZANO, M.F.F.L. "Extração líquido-líquido por FU. Estudo do comportamento de Cr, Mn, Fe, Co, Ni e Cu no sistema água-acetona-benzeno com acetilacetona". Campinas, SP, UNICAMP, 1978 (Tese de Mestrado).
- 52 - MARTINS, J.W. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo de separação no sistema Fe - Cu - Co com tenoiltrifluoroacetona e água-acetona-cicloexano (ou benzeno)". Campinas, SP, UNICAMP, 1974. 141p. (Tese de Doutorado).
- 53 - ———, *ibid.*, p.32.
- 54 - ———, *ibid.*, p.33.
- 55 - ———, *ibid.*, p.43.
- 56 - ———, *ibid.*, p.81.
- 57 - ———, *ibid.*, p.95.
- 58 - ———, *ibid.*, p. 134.

- 59 - MARTINS, J.W. e NETO, A.C. Influence of NaOH or TEA on the enolization of tenoiltrifluoroacetone (TTA) in single-phase extraction. Conference papers. International Solvent Extraction Conference. Moscow, USSR, 1988, Vol. I, 233-236.
- 60 - MATKOVICH, C.E. e CHRISTIAN, G.D. "Salting-out of acetona from water-basis of a new solvent ex. system". Anal. Chem. 1973, 45, 11, 1915.
- 61 - MAURI, A.R. e DE LA GUARDIA, M. "Multi-component determination of lanthanum, cerium, praseodymium and neodymium by flame atomic emission". Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 1988, 3, 1111-1114.
- 62 - McCOY, H.N. "The separation of europium from other rare earths". J. Am. Chem. Soc., 1956, 57, 1756.
- 63 - MENIS, O. e RAINS, T.C. "Extraction and flame spectrophotometric determination of lanthanum". Anal. Chem., 1959, 31, 2, 187-191.
- 64 - MILAGRES, G.B. "Reextração líquido-líquido convencional de Fe, Co, Ni, Cu, Zn e Pb do extrato orgânico de uma extração por fase única". Campinas, SP, UNICAMP, 1990 (Tese de Mestrado).

- 65 - MINCZEWSKI, J.; CHWASTOWSKA, J.E. e DYBCZYŃSKI, R. "Separation and preconcentration methods in inorganic trace analysis". New York, John Wiley & Sons, 1982.
- 66 - MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1963.
- 67 - MOELLER, T. *The chemistry of the lanthanides*. Pergamon texts in inorganic chemistry, 1975, Vol. 26.
- 68 - MOELLER, T. e KREMERS, H.E. "The basicity characteristics of scandium, yttrium and the rare earths elements". *Chem. Rev.*, 1945, 37, 97-159.
- 69 - MORRISON, G.H. e FREISER, H. *Solvent extraction in analytical chemistry*. New York, John Wiley & Sons, Inc., 1957.
- 70 - MURAKAMI, M. e TAKADA, T. "Comparative study of IBMK and DIBK as extraction solvents in strongly acidic media: extraction behavior and kinetic stability of $\text{Cu}(\text{PCD})_2$ in these solvents". *Talanta*, 1990, 37, 2, 229-232.
- 71 - MURATA, K.; YOKOYAMA, Y. e IKEDA, S. "Homogeneous liquid-liquid extraction method. Extraction of iron (III) thenoyltrifluoroacetone by propylene carbonate". *Anal. Chem.*, 44(4):805-10, 1972.

- 72 - NAGAOSA, Y. "Extraction-polarographic determination of cobalt (II) and nickel (II) as 2,2'-Bipyridine complexes in acetonitrile. Anal. Chim. Acta, 1980, 115, 81-88.
- 73 - NAGAOSA, Y. "Polarographic determination of copper (II) after salting-out extraction as thiocyanate in acetonitrile". *Mikrochimica Acta*, 1979 I, 495-502.
- 74 - NAGAOSA, Y. "Polarographic determination of indium (III) after salting-out extraction of the bromide complex into acetonitrile". *Talanta*, 1979, 26, 987-990.
- 75 - POLVÉKTOV, N.S.; SANDU, M.A. e LAVÉR, R.S. "Mixed complexes of the R.E. ions with o-dihydroxychromenols and 2-tenoyl-trifluoroacetone and their use in analysis". *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, 1970, 25, 5, 776-779.
- 76 - POLVÉKTOV, N.S. e SANDU, M.A. "Photometric determination of some rare earths by means of 1,10-phenanthroline and tetrabromofluorescein". *Journal of Analytical Chemistry of the USSR*, 1970, 25, 8, 1302-1305.
- 77 - POSKANZER, A.M. e FOREMAN Jr., B.M. "A summary of TTA extraction coefficients". *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16: 323-36, 1961.
- 78 - RAINS, T.C.; HOUSE, H.P. e MENIS, D. "Flame spectra of Sc, Y, and rare earth elements". *Anal. Chim. Acta*, 1960, 22, 315-327.

- 79 - REID, J.C. e CALVIN, M.J. "Some new β -diketones containing the trifluoromethyl group". J. Am. Chem. Soc., 1950, 72, 2948-2952.
- 80 - REIS, E.L. "Extração líquido por fase única. Estudo do comportamento de Y, La, Pr, Eu e Gd no sistema água-etanol-metilisobutilcetona. Campinas, SP, UNICAMP, 1983. 97p. (Tese de Mestrado).
- 81 - ———, *ibid.*, p.44.
- 82 - ———, *ibid.*, p.78.
- 83 - RINEHART, R.W. "Spectrophotometric determination of some rare earths and yttrium with alizarin red S". Anal. Chem. 1954, 26, 11, 1820-1822.
- 84 - ROBARDS, K.; CLARKE, S. e PATSALIDES, E. "Advances in the analytical chromatography of the lanthanides a review". Analyst, 1988, 113.
- 85 - RUZICKA, J. e STARY, J. "A new principle of activation analysis separations-I". Talanta, 1963, 10, 287-293.
- 86 - RUZICKA, J. e STARY, J. "Isotopic dilution analysis by solvent extraction-I". Talanta, 1961, 228-234.

- 87 - SANTOS FILHA, M.M. "Extração líquido-líquido por fase única. Estudo do comportamento de Fe, Co, Ni e Cu com soluções de separação de diferentes composições. Sistema: água-etanol-metilisobutilcetona com tenoiltrifluoroacetona". Campinas, SP, UNICAMP, 1987. 129p. (Tese de Mestrado).
- 88 - SCHWEITZER, G.K. e McCARTY, S.W. "Studies on the solvent extraction of yttrium tenoyltrifluoroacetate". Anal. Chem. Acta, 1963, 29, 56-60.
- 89 - SERDYUK, L.S. e LAZORINA, S.M. "Extraction-photometric determination of lanthanum and its alizarinhydroxyquinolate complex". Journal of analytical Chemistry of the U.S.S.R., 1966, 21, 5, 181-183.
- 90 - 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, SP, UNICAMP, 1981 (Tese de Mestrado).
- 91 - SHYAMA, P.S. *Complex of the rare earths*. Pergamon Press, 1966.
- 92 - SIGGIA, S. e HANNA, J.G. "Analysis of three components systems containing two mutually immiscible components". Anal. Chem., 1949, 21, 9, 1086-1089.
- 93 - SILVA, J. "Extração líquido-líquido por fase única de Fe, Cu, e estudo de sinergismo para Co, Ni, Zn e U. Sistema água-acetona-benzeno com tenoiltrifluoroacetona e fosfato de tributila". Campinas, SP, UNICAMP, 1978. 225 p.

- 94 - SILVA, J.F. "Extração líquido-líquido por fase única. Sistema água-etanol-metilisobutilcetona no estudo de separação de Fe, Co, Ni, Cu e Pb com tenoiltrifluoroacetona". Campinas, SP, UNICAMP, 1978, 212p. (Tese de Mestrado).
- 95 - ———, *ibid.*, p.27.
- 96 - ———, *ibid.*, p.29.
- 97 - ———, *ibid.*, p.47.
- 98 - ———, *ibid.*, p.55.
- 99 - ———, *ibid.*, p.60.
- 100 - ———, *ibid.*, p.63.
- 101 - SPITSYN, P.K. e SHVAREV, V.S. "Spectrophotometric study of Arsenazo (III) and PTS complexes with the rare earths". *Journal of Analytical Chemistry of the U.S.S.R.*, 1970, 25, 8, 1297-1301.
- 102 - STARY, J. *The solvent extraction of metal chelates*. London, Pergamon Press Ltd., 1964.
- 103 - STARY, J. e RUDENKO, N.P. "Ytrium and strontium benzoylacetates and the separation of ytrium by extraction with benzylacetone". *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, 1958, 3, 1100.

- 104 - STARY, J. e SMIBANSKA, J. "A systematic study of the solvent extraction of metal cupferrates". Anal. Chim. Acta, 1963, 29, 546,
- 105 - STEWART, D.C. e KATO, D. "Analysis of rare earth mixtures by a recording spectrophotometer". Anal. Chem., 1958, 30, 2, 164-178.
- 106 - TAFT, R.W. e COOK, E.H. "Rate and equilibrium studies. J. First-complex formation of thenoyltrifluoroacetone with aqueous metal ions". Report USAEC NYO-6587, 1954.
- 107 - TAKETATSU, T. e 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., 1966, 38, 1524-1528.
- 108 - TONOSAKI, K. e OTOMO, M. "Spectrophotometric determination of cerium (III) and some rare earths with xylenol orange". Bulletin of Japan Chem. Soc., 1962, 35, 10, 1683-1686.
- 109 - TRAN, C.D. e ZHANG, W. "Thermal lensing detection of lanthanide ions by solvent extraction using crown others". Anal. Chem., 1990, 62, 830-834.

- 110 - UDEN, P.C.; HENDERSON, D.E. e KAMALIZAD, A. "Gas chromatography of divalent transition metal chelates". *Anal. Chem.*, 1973, 45, 7, 1197-1203.
- 111 - UMEDA, K. Tese de Mestrado. Escola Politécnica da USP, 1973.
- 112 - VICKERY, R.C. *Analytical Chemistry of the rare earths*. Pergamon Press, 1961.
- 113 - ZOLOTOV, Y.A.; KUZ'MIN, N.M.; PETRUKHIN, O.M. e SPIVAKOV, B. Y. "Liquid-liquid extraction inorganic analysis: current status and prospects. *Anal. Chim. Acta*, 1986, 180, 137-161.