

## 7. BIBLIOGRAFIA

- YUAN, C., YE, W., MA, E., WU, F., YAN, X. Structure-Reactivity Studies on the Extraction of Lanthanides by Dialkyl Isopropylphosphonates, in *The Rare Earths in Modern Science and Technology*. Ed. McCarthy, G. J., Silber H. B., Rhyne, J., vol. 3, Plenum Press, New York, 1978.
- KAPLAN, S. *Rare Earths: Worldwide Markets, Applications, Technologies*. Business Communications Company, Norwalk, USA, 1989.
- ABRÃO, A. *Química e Tecnologia das Terras-Raras*. Série Tecnologia Mineral nº 66, CETEM-CNPq, Rio de Janeiro, 1994
- KUZNIK, B., CZAKIS-SULIKOWSKA, D. M. Solvent Extraction of Lanthanide Ions with 1-Phenil-3-methyl-4-benzoyl-pyrazolone-5 (HPMBP) 1. Extraction of Erbium(III), Ytterbium(III) and Lutetium(III) by HPMBP from Aqueous Solutions. *Monatshefte für Chemie*, 119, p. 389-396, 1988.
- SCARGILL, D., ALCOCK, K., FLETCHER, J. M., HESFORD, E., MCKAY, H. A. C. Tri-n-Butyl Phosphate as an Extracting Solvent for Inorganic Nitrates-II; Yttrium and the Lower Lanthanide Nitrates. *J. Inorg. Nucl. Chem.* Vol. 4, p. 304-314, 1957.
- BRIL, K. J., FEDERGRÜN, L., LOURENÇO, A. S. Obtenção de Ítrio, Európio e Terras-Raras Pesadas a Partir da Monazita. 1. Composição das Terras-Raras na Monazita. *Publicação Inst. de Energia Atômica nº 116*, São Paulo-SP, 1965.
- HEDRICK, J. B. *Rare Earth Elements and Yttrium*. Bulletin 675, U.S. Bureau of Mines, 1985.
- MARCUS, Y., KERTES, A. S. *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexs*. p. 539-544, Wiley-Interscience, London, 1969.
- GUPTA, C. K., KRISHNAMURTHY, N. *Rare-Earths - Their Preparation and Applications*, *Indian Journal of Technology*. Vol.28, p. 247-258, 1990.

## Estudos Preliminares Sobre a Vinculação da Técnica de Fotorredução do Európio e a Extração Líquido-líquido

Flávia Carvalho do Carmo

Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Maurício Moutinho da Silva

Orientador, Químico Industrial, M.Sc.

### RESUMO

*Com os recentes avanços nas técnicas de espectroscopia e fotoquímicas várias áreas até então inacessíveis mostraram-se promissoras, sobretudo aquelas nas quais as técnicas são consorciadas de forma a tornar possível a obtenção de produtos quimicamente puros. Desta forma, perclorato de európio foi fotorreduzido em solução aquosa contendo sulfato de amônio em isopropanol, e 90,1% recuperado na forma de sulfato. A extração do cloreto de európio para os extratantes orgânicos utilizados (Ionquest e D2EHPA) foi obtida com mais de 99% de eficiência. A substituição de cloretos por percloratos resultou no decréscimo da extração para 7,1 e 12,0%, respectivamente. Entretanto, o estudo preliminar da reextração fotoquímica do európio com utilização dos parâmetros atuais utilizados na planta piloto de extração por solventes mostrou a baixa eficiência quando combinadas ambas as técnicas.*

### 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a fotoquímica tem sido objeto de estudos bem sucedidos em várias vertentes tecnológicas, de forma que utilizações dessa técnica foram aperfeiçoadas e aplicadas comercialmente numa grande variedade de áreas; algumas com grande valor comercial, como, por exemplo, na mineralização de poluentes orgânicos, purificação da água, interpolação e clivagem de DNA, sínteses orgânicas em larga escala (halogenações, oxidações), fotografia, reprografia, catálises, química de polímeros, entre outros. (1)

Nesse contexto desenvolvem-se os atuais trabalhos sobre a fotoquímica dos lantanídeos, que, embora tenham sido iniciados já no final da década de 40, possibilitaram a obtenção de resultados consistentes com o avanço da tecnologia eletro-eletrônica ocorrido durante a década de 70 e seu conseqüente aperfeiçoamento das técnicas de análises. (2)

Dentre os lantanídeos destaca-se o európio como principal alvo de estudos. Isso se deve, em parte, ao fato de que é utilizado em *headphones*, lâmpadas coloridas, tubos de raios catódicos, televisores, monitores de computador,

magnetos e na indústria automotiva (3), e em parte devido ao fato de que apresenta valências II e III estáveis, permitindo grande variação nas técnicas fotoquímicas de separação e purificação. Pode-se assim associá-las ao processo tradicional de extração por solventes, onde a presença dos demais lantanídeos no meio dificulta sua purificação.

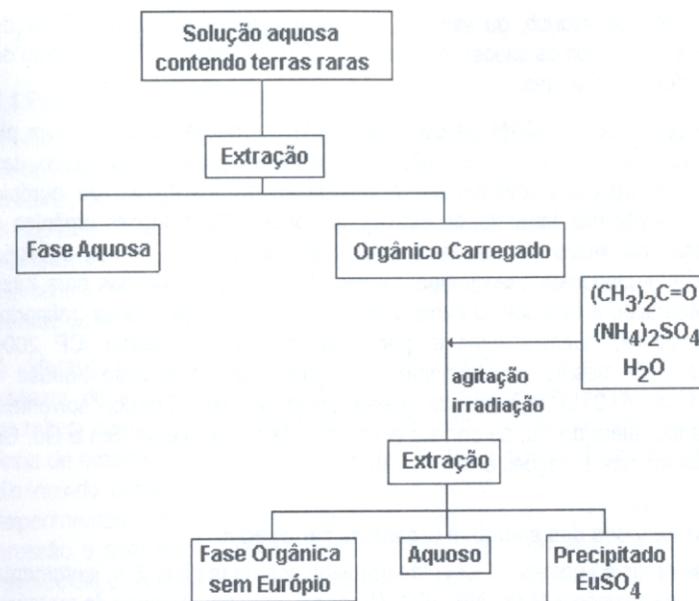
Para os elementos de terras-raras, o método de extração por solventes é amplamente usado para a separação em escala industrial. O processo tradicional consiste em três estágios: extração, redução e reextração (4). Normalmente, o európio é reduzido com amálgama de Cr/Zn antes da extração, o qual mantém o európio na fase aquosa. Entretanto, essa técnica apresenta algumas dificuldades, principalmente quando se deseja a separação com alta pureza, sendo comum haver contaminação com outros lantanídeos e a redução incompleta de todo o európio presente, quando em baixas concentrações.

## 2. OBJETIVO

O presente trabalho tem por objetivo a fotorredução e a precipitação do európio em meio aquoso, e o estudo preliminar da vinculação dessa técnica à reextração fotorredutiva do európio com a técnica de extração por solventes.

## 3. MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia de trabalho no projeto pode ser sumarizada e ilustrada conforme o fluxograma que segue:



### 3.1 Precipitação do európio em meio aquoso

Preliminarmente, para verificar a factibilidade da precipitação do európio em meio aquoso, o seguinte experimento foi realizado: alíquotas de 6 mL de uma solução contendo 0,01 M de  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  e 0,05 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  foram colocadas em tubos de ensaio de quartzo e irradiadas por 30 minutos com lâmpada de mercúrio de 1000 W de alta pressão. Observou-se a formação de precipitado branco, separado por filtração, cuja análise revelou ser sulfato de európio. O rendimento foi de 8%. Repetiu-se o procedimento, com a adição de 10% v/v de isopropanol. Após 30 minutos de irradiação nas mesmas condições, 90,1% de Eu foram recuperados na forma de precipitado.

### 3.2 Extração do európio por D2EHPA e lonquest

Duas soluções de lonquest (ácido di-etil-hexil-fosfônico) e D2EHPA (ácido 2-di-etil-hexil-fosfórico) foram previamente preparadas. O lonquest foi preparado em concentração de 1M, mediante diluição em querosene comercial desaromatizado, e o D2EHPA a 20% em Exsol. Os reagentes utilizados para a preparação da solução de alimentação na extração foram

adquiridos da *Aldrich*, ou sintetizados a partir de seus óxidos (99,9% de pureza em ambos os casos). A amostra 51 CTL foi obtida na planta piloto de extração por solventes.

Soluções aquosas 0,01M de  $\text{EuCl}_3$  (alimentação) ou de  $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$  com pH mantido entre 0,5 e 1,5 ou 6,0 foram utilizadas para carregamento das soluções orgânicas (extratantes) acima descritas. A extração do európio propriamente dita foi efetuada através de contato das soluções orgânica e aquosa, na razão 1:1, a temperatura ambiente, com 1h de agitação constante. Decorrido esse tempo, as soluções foram transferidas para funis de separação e isoladas. O európio remanescente na fase aquosa (refinado) foi analisado quantitativamente por titulação e/ou no plasma ICP 2000 (Varian). O mesmo procedimento foi seguido para a solução aquosa e clorídrica (51CTL), oriunda da planta piloto de extração por solventes, contendo, além do Eu, os demais elementos da fração média, Sm e Gd. Os resultados das extrações estão na Tabela I.

### 3.3 Irradiações das soluções orgânicas carregadas

A fase orgânica carregada foi então irradiada por, no mínimo, 5 h, juntamente com uma solução 1 M de  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  (*Reagen*), por uma lâmpada de mercúrio de baixa pressão de 450 W. A influência do pH da solução aquosa amoniacal foi verificada. Foi adicionado 10% v/v de isopropanol ou acetona como sensibilizador.

Outros testes foram realizados, substituindo a solução de cloreto de európio por uma solução de perclorato de európio ( $\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$ ). O pH desta solução foi mantido menor que 2,0.

**Tabela 1 - Melhores resultados de extrações de soluções artificiais e típicas da planta-piloto**

Ensaio	Solução ALIMENTAÇÃO	Ph	Extratante	% Ext.
1	$\text{EuCl}_3$	1,5	lonquest	99,98
2	$\text{EuCl}_3$	1,5	D2EHPA	99,90
3	$\text{EuCl}_3$	6,0	D2EHPA	99,99
4	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	0,5	D2EHPA	7,10
5	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	0,5	lonquest /Hexano	12,00
6	51CTL	1,1	lonquest	99,80
7	51CTL	6,0	D2EHPA	99,55

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Precipitação direta de európio

A utilização de perclorato de európio em meio aquoso permitiu a precipitação de apenas 8% de európio. Quando foi adicionado 10% v/v de isopropanol ou acetona, 90,1% de európio na solução foram recuperados sob a forma de precipitado. Nos trabalhos de Shastri *et al* (5) este percentual só é ultrapassado com adição de acetona. No entanto, a presença de outros elementos de terras-raras na precipitação direta, diminui consideravelmente a pureza do európio obtido.

A diferença de resultado deve-se a dois fatores: 1) Shastri utilizou um sistema de irradiação com lâmpadas de baixa pressão, com filtros que permitem apenas a irradiação com comprimento igual a 253,7 nm. Assim, a linha de emissão de mercúrio em  $\lambda = 184,9; 313$  e 405 nm foram excluídas, diminuindo consideravelmente a energia irradiada ao sistema. Em nossos experimentos, utilizamos lâmpada muito mais potente (1000 W), de alta pressão e sem filtros. Logo, é de se esperar que a formação de  $\text{Eu}^{2+}$  seja favorecida; 2) A adição de pequenas quantidades de acetona ou isopropanol favorece a fotorredução do európio pelo aumento da geração de isopropil-radicaís, resultando em maior quantidade de precipitado. O esquema reacional, a seguir, exemplifica essa afirmativa:



Na presença de acetona, temos a geração de maior número de isopropil-radicaís e a prevenção da reoxidação do európio:



#### 4.2 Extração do európio por D2EHPA e Ionquest

Na Tabela 1, observa-se que a extração dos elementos de terras raras é facilmente obtida nos extratantes utilizados (ionquest ou D2EHPA) em pH na faixa de 0,5 a 6,0. No entanto, a substituição de cloreto por percloratos, mantidas as demais condições, reduz a extração de percentuais acima de 99% para valores medíocres, na faixa de 7 a 12%. Esses resultados inviabilizam a utilização de percloratos, embora mais fáceis de reagir no meio utilizado.

#### 4.3 Irradiações das soluções orgânicas carregadas

A Figura 2 mostra o espectro de absorção para soluções aquosas do  $\text{EuCl}_3$ . Na solução contendo  $\text{Eu}^{3+}$  e  $\text{SO}_4^{2-}$ , uma banda adicional de absorção em torno de 235 nm aparece, correspondendo à banda de transferência de carga do  $\text{SO}_4^{2-}$  para o  $\text{Eu}^{3+}$ .(6)

As irradiações das soluções de cloretos, percloratos e da solução 51CTL não produziram os resultados esperados. A reextração atingiu o máximo de 2,40%, 1,93% e 0,50%, respectivamente, do európio originalmente contido no extratante carregado. A análise por DR-X dos produtos precipitados sugere a presença de  $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_7$ , além do európio, cuja estrutura química não foi determinada. Nas irradiações com európio na forma de perclorato, observou-se também a formação de  $(\text{NH}_4)\text{ClO}_4$

Esses resultados sugerem a existência de um mecanismo reacional colateral ao desejado, resultando na formação daquelas espécies indesejadas.

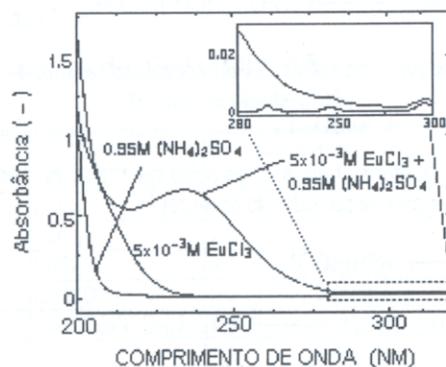


Figura 2 - Espectro de absorção da solução aquosa (ref.: ar)

#### 5. CONCLUSÕES

Perclorato de európio foi fotorreduzido em solução aquosa contendo sulfato de amônio e isopropanol e 90,10%, recuperados na forma de sulfato precipitado.

A extração do cloreto európio para os extratantes orgânicos utilizados foi obtida com mais de 99% de eficiência. A substituição de cloretos por percloratos resultou no decréscimo da extração para 7,10 e 12,00%, respectivamente.

O estudo preliminar da reextração fotoquímica do európio com utilização dos parâmetros atuais utilizados na planta piloto de extração por solventes mostrou a baixa eficiência quando combinadas ambas as técnicas. No entanto a continuidade dos atuais estudos sobre outras variáveis, tais como o tipo de solvente utilizado, poderá aperfeiçoar a metodologia e, por fim, possibilitar o aumento da concentração do európio em soluções, ou mesmo viabilizar aplicações técnicas comerciais.

#### AGRADECIMENTOS

Ao CETEM, pelo apoio material, e ao PIBIC/CNPq, pelo suporte financeiro.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BALZANI, V; SCANDOLA, F; *Química Nova*; v.19(5); p.542-548; (1996).
2. DONOHUE, T.; *J. Chem Phys.* v.67, n.11, p.5402 (1977)
3. DOUGLAS, D.C.; YOST, M; *J. Chem Phys.* p.1345 (1949)- ver errata na página 1687.
4. HIRAI, T.; KOMASAWA, I.; *American Chemical Society*; v.34(1); p.237-243; (1995).
5. O'DRISCOLL, M.; *Industrial Minerals*; p.21-55; (1988)
6. SHASTRI ET ALL, *Mat.Sci. Forum*, v. 30; p.57-60; (1998).