

## 5. COMENTÁRIOS GERAIS

Os resultados obtidos confirmam a eficiência da precipitação homogênea com a decomposição térmica da uréia para a síntese de partículas ultrafinas de ítria. Resultados preliminares parecem indicar que a adição de carbono no precipitado, antes da calcinação, pode ser uma boa técnica para minimizar a colagem das partículas, que, devido a alta área superficial, aumenta com a elevação de temperatura. Obteve-se, nesse caso, partículas melhor definidas, mais uniformes e com menor presença de aglomerados do que as partículas preparadas sem a adição de carbono.

## BIBLIOGRAFIA

1. RASMUDSSEN, M.D., ALKIC, M., HUNTER JR., O. Processing of yttria powders derived from hydroxide precursors. *Ceramics International*, v.11, n.2, 1995.
2. RHODES, W.H. Agglomerate and particle size on sintering yttria-stabilized zirconia. *J. Amer. Ceram. Soc.*, v.64, n.1, 1981.
3. SORDELET, D., AKINC, M. Preparation of spherical monosized Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> precursors particles. *J. Colloids and Int. Sci.* v.122, n.1, p.47-59, 1988.
4. UMEDA, K., ABRÃO, A. Obtenção de óxido de cério puro a partir dos cloretos de terras raras: precipitação homogênea com uréia-água oxigenada. Rio de Janeiro: IEN, 1975. (Instituto de Energia Atômica, 382).
5. CORNILSEN, B., REED, J. Sintering of monosized, spherical yttria powders. *J. Amer. Ceram. Soc. Bull.*, v.63, 1989, p.1199.
6. AKING, M., SORDELET, D. Preparation of yttrium, lanthanum, cerium, and neodymium basic carbonate particles by homogeneous precipitation. *Advanced Ceramics Materials*, v.2, n.3A, p.232-38, 1987.

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

Flavia Carvalho do Carmo  
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UFF  
Maurício Moutinho da Silva  
Orientador, Químico Industrial, M.Sc.

## RESUMO

A purificação do európio foi estudada por técnicas fotoquímicas isoladas ou combinadas com extração líquido-líquido. Na fotorredução direta de európio em meio aquoso, foi obtido um rendimento de 8%. Com adição de acetona, o rendimento aumentou para 90,1%. Com a vinculação desta técnica à extração por solventes, a eficiência de extração foi superior a 99%. Na reextração fotorredutiva, a eficiência foi de 2,4%. Além do európio, (NH<sub>4</sub>)ClO<sub>4</sub> e (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>7</sub> foram identificados.

## 1. INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, a fotoquímica tem sido objeto de estudos bem sucedidos em várias vertentes tecnológicas, de forma que suas utilizações foram aperfeiçoadas e aplicadas numa grande variedade de áreas. Algumas dessas áreas têm grande valor comercial, como, por exemplo, a mineralização de poluentes orgânicos, purificação da água, interpolação e clivagem de DNA; sínteses orgânicas em larga escala (halogenações, oxidações), fotografia, reprografia, catálises (oxigenação heterogênea, hidrogenação, oxidações homogêneas), em 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, só permitiram 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 vice versa) 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. METODOLOGIA

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

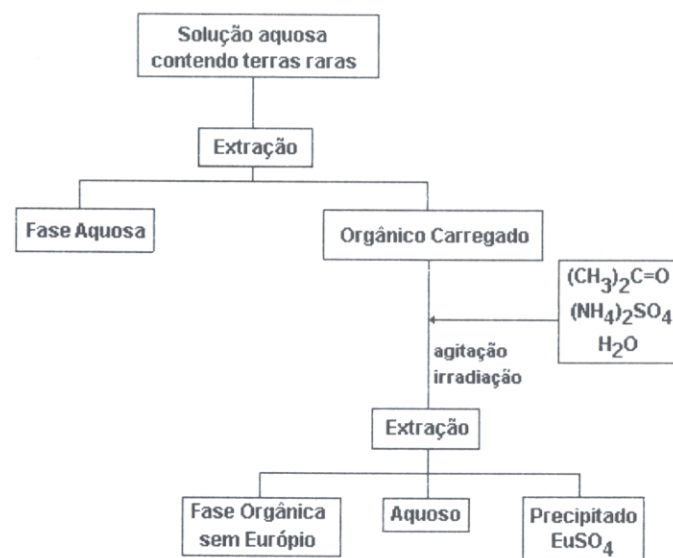


Figura 1 - Fluxograma ilustrativo do método

### 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 foi recuperado na forma de precipitado.

### 3.2 Extração do európio por D2EHPA e Ionquest

Duas soluções de Ion Quest (ácido di-etil-hexil-fosfônico) e D2EHPA (ácido 2-di-etil-hexil-fosfórico) foram previamente preparadas. O Ionquest 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 este 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 (51 CTL), 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 1M 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	Ion Quest	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	12,00
5	$\text{Eu}(\text{ClO}_4)_3$	0,5	Ion Quest /Hexano	7,10
6	51 CTL	1,1	Ion Quest	99,80
7	51 CTL	6,0	D2EHPA	99,55

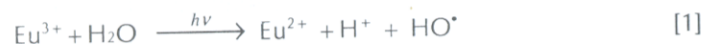
## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Precipitação direta de európio

A utilização de perclorato de európio em meio aquoso permitiu a precipitação de apenas 8% de európio. Quando foram adicionados 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 resultados 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-radicais 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 (Ion Quest 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 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.

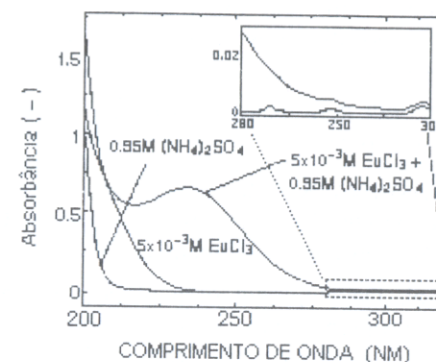


Figura 2 - Espectro de absorção da solução aquosa (referência, ar)

#### 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 de európio para os extratantes orgânicos utilizados (Ion quest e D2EHPA) 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.

#### BIBLIOGRAFIA

1. BALZANI, V., SCANDOLA, F. Chemistry and light. Part I: photochemistry, a new dimension of chemistry. *Química Nova*, V.19, n.5, 1996, p.542-548.
2. DOUGLAS, D.C., YOST, M. Photochemical reduction of water by Europium(II) ion, and the magnetic susceptibilities of Europium(II) and (III) ions. *Journal of Chemical Physics*, 1949. p.1345.
3. O'DRISCOLL, M. Rare earths: enter the dragon. *Industrial Minerals*. 1988. p.21-55.
4. HIRAI, T., KOMASAWA, I. Separation of Eu from Sm/Eu/Gd mixture by photoreductive stripping in solvent extraction process. *American Chemical Society*, v.34, 1995. p.237-243.
5. SHASTRI et al. Development of a photochemical route for upgrading Europium from aqueous lanthanide mixtures. *Materials Science Forum*, v.30, 1988. p.37-50
6. DONOHUE, T. Photochemical separation of Europium from lanthanide mixtures in aqueous solution. *Journal of Chemical Physics*, v.67, n.11, 1977. p.5402-5404.

## Extração por Solventes de Érbio

Alexandra Lauro de Paiva  
Bolsista de Iniciação Científica, Engenharia Química, UERJ  
Paulo Sergio Moreira Soares  
Orientador, Engenheiro Metalúrgico, M.Sc.

#### RESUMO

É notável o crescente interesse por elementos terras-raras (ETR) nos últimos anos; sempre associado a aplicações de última geração. A separação individual dos ETR é bastante dificultada devido à grande similaridade das estruturas atômicas e conseqüentemente de suas propriedades químicas. Este trabalho apresenta um estudo preliminar, buscando a definição do extratante mais adequado para a separação do érbio, envolvendo a extração por solventes.

#### 1. INTRODUÇÃO

O érbio está localizado na série dos lantanídeos, elementos de número atômico entre 57 e 71, também denominados elementos de terras-raras (ETR), na Classificação Periódica dos Elementos. Com número atômico igual a 68, o érbio apresenta o orbital *4f* semipreenchido com 12 elétrons.

Assim como os outros ETR, a ocorrência do érbio na natureza se dá sob a forma de diversos minerais, como a euxenita, a monazita (0,05%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), a gadolinita (4%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ) e a xenotima (5,9%  $\text{Er}_2\text{O}_3$ ), sendo estas duas últimas, do ponto de vista econômico, suas mais importantes fontes (1).

Dentre as várias aplicações desse elemento, pode-se destacar sua utilização como corante em materiais ópticos e de revestimento cerâmico, devido à coloração avermelhada de seu óxido, em equipamentos de *lasers* para uso médico e em telecomunicações no aumento da capacidade de transmissão de sinais através de fibras ópticas (2).