

TRABALHO APRESENTADO NO XVI CONGRESSO LATINO-AMERICANO DE QUÍMICA, DE 14
A 20 DE OUTUBRO DE 1984, NO RIO DE JANEIRO.

EXTRACTION OF LANTHANUM AND ^{ytterbium} YTERBIUM WITH THENOYL-TRIFLUOROACETONE AND
TRI-N-OCTYLPHOSPHINE OXIDE MIXTURE IN CYCLOHEXANE. STUDY OF THE COMPOSITION
OF THE EXTRACTED COMPLEXES.

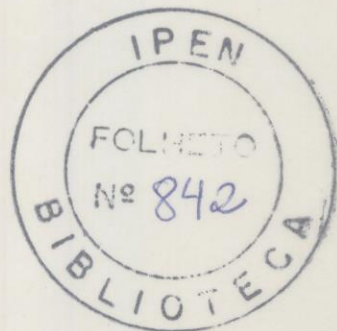
DÉBORAH I.T.FÁVARO E LAURA T.ATALLA

Divisão de Radioquímica

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN/SP
Caixa Postal 11049 (Pinheiros) - São Paulo-SP - Brasil

ABSTRACT

By means of spectrophotometric measurements of the concentration of
thenoyltrifluoroacetone (HTTA) in the aqueous phase, the distribution
constant, $K_{D(TTA)}$, of HTTA between diluted HNO_3 and cyclohexane was
determined. The distribution ratio, D' , of HTTA, when tri-n-octylphosphine
oxide (TOPO) was added to the system, was also established. By using the
known $K_{D(TTA)}$ and D' values, the equilibrium constant, K , of the HTTA.n TOPO
species was calculated. The composition of the extracted lanthanide
complexes was deduced by applying the slope method with the aid of the
 $K_{D(TTA)}$ and K values previously determined. Assuming that the interaction
between HTTA and TOPO occurs, two synergic species, $Ln (TTA)_3 \cdot TOPO$ and
 $Ln (TTA)_3 \cdot 2 TOPO$, were detected in the organic phase for La and Yb.



EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO E YTÉRBIO COM MISTURA DE TENOILTRIFLUOROACETONA E ÓXIDO DE TRI-N-OCTILFOSFINA EM CICLOHEXANO. ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DOS COMPLEXOS EXTRAÍDOS.

DÉBORAH I.T.FÁVARO E LAURA T. ATALLA

Divisão de Radioquímica

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN/SP

Caixa Postal 11049 (Pinheiros) - São Paulo - SP-Brasil

Determinou-se, inicialmente, a constante de distribuição, $K_{(TTA)}$, do HTTA (tenoiltrifluoroacetona) entre a fase aquosa e o ciclohexano por meio de medidas da concentração do HTTA na fase aquosa por espectrofotometria. Em seguida, determinou-se a razão de distribuição, D' , do HTTA em presença do TOPO (óxido de tri-n-octilfosfina). Com o auxílio dos valores de D' e de $K_{(TTA)}$ calculou-se a constante de equilíbrio, K , da espécie ... (HTTA.n.TOPO). Aplicou-se o método da inclinação para a determinação da composição dos complexos de lantanídeos extraídos, introduzindo-se os valores de $K_{(TTA)}$ e K determinados experimentalmente. Levando-se em conta a interação entre os dois extratores, foi possível concluir que existem duas espécies sinérgicas na fase orgânica, $Ln(TTA)_3 \cdot TOPO$ e $Ln(TTA)_3 \cdot 2 TOPO$, sendo Ln os elementos La ou Yb.

INTRODUÇÃO:

Marcus e Kertes⁽¹⁾ definem o efeito sinérgico ou sinergismo como sendo o resultado da ação conjunta de dois extratores A e B cuja mistura, sob condições experimentais bem definidas, provoca um aumento, ΔD , na razão de distribuição de alguns metais em relação ao valor esperado que é a soma das razões de distribuição, D_A e D_B , de cada um dos extratores, quando usados separadamente. O efeito sinérgico pode ser expresso pela seguinte equação⁽²⁾:

$$D_{(A+B)} = D_A + D_B + \Delta D$$

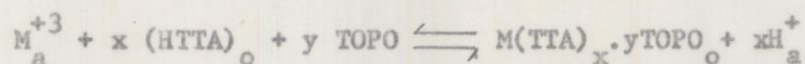
onde $D_{(A+B)}$ é a razão de distribuição obtida com a mistura de A e B.

A mistura de extratores usada no presente trabalho, constituída

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

de um agente quelante, tenoiltrifluoroacetona (HTTA), e um ligante neutro, óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), apresenta um efeito sinérgico muito pronunciado na extração dos lantanídeos, conforme foi verificado num trabalho anterior⁽³⁾.

A relação sinérgica que envolve o íon metálico M^{+3} , o agente quelante e o ligante neutro é a seguinte:



onde os índices a e o indicam fase aquosa e orgânica, respectivamente.

Há vários métodos para determinar a composição do aduto sinérgico formado. Um dos mais usados é o método da inclinação que se baseia na técnica convencional de fazer uma série de extrações, variando-se um só parâmetro em cada conjunto de experimentos. Quando se usam traçadores radioativos, o metal pode estar presente no nível de traços e, assim sendo, as variáveis do sistema ficam reduzidas a três: concentração do íon hidrogênio na fase aquosa, concentração do agente quelante e concentração do ligante neutro, ambas na fase orgânica. A escolha das condições experimentais deve ser feita de modo a evitar interferências de outras reações tais como hidrólise do metal na fase aquosa e formação de espécies polinucleares em ambas as fases.

A composição do aduto é estabelecida a partir do coeficiente angular da reta que se obtém fazendo-se um gráfico do logaritmo de D em função do logaritmo da variável.

As limitações do método provêm da dificuldade na interpretação dos resultados, quando são obtidos valores não inteiros para o coeficiente angular da reta; várias razões podem motivar a ocorrência desses números fracionários, entre as quais a interação entre os extratores e a extração simultânea de espécies com composições diferentes.

Vários pesquisadores estudaram a composição das espécies sinérgicas extraídas em misturas de um agente quelante e um ligante neutro. De acordo com alguns, (4-7) a interação entre os dois extratores é desprezível, enquanto que outros (8, 9, 12, 13) admitem a existência dessa interação e afirmam que deve ser levada em conta quando se quer estabelecer a composição dos adutos. Diante dessa divergência de opiniões desenvolveu-se o presente

trabalho com o objetivo de dar uma contribuição para o esclarecimento dos fenômenos que ocorrem quando se usa uma mistura de extratores do tipo agente quelante-ligante neutro.

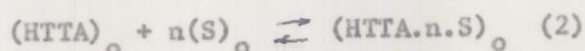
Método da Inclinação

Para aplicar o método da inclinação é preciso conhecer a constante de distribuição do HTTA e a constante de equilíbrio da espécie HTTA.n.TOPO.

A constante de distribuição do HTTA é definida pela relação:

$$K_{HTTA} = \frac{[HTTA]_o}{[HTTA]_a} \quad (1)$$

O equilíbrio entre HTTA e TOPO é expresso genericamente pela seguinte equação:



onde S é um oxo-doador neutro, TOPO no caso.

A constante de equilíbrio K é definida por:

$$K = \frac{[HTTA.n.S]_o}{[HTTA]_o [S]_o^n} \quad (3)$$

Na presença de S, a razão de distribuição do HTTA é dada pela relação:

$$D' = \frac{[HTTA]_o + [HTTA.n.S]_o}{[HTTA]_a} \quad (4)$$

Combinando as expressões (3) e (4), chega-se à seguinte equação:

$$D' = K_{HTTA} (1 + K [S]_o^n) \quad (5)$$

A concentração de S livre na fase orgânica é dada pela expressão:

$$[S]_o = C_s - [HTTA.n.S]_o \quad (6)$$

onde C_s é a concentração inicial de S na fase orgânica.

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

Por meio das equações (3), (5) e (6) chega-se à expressão que dá a concentração de S livre na fase orgânica em função de $\frac{K}{D}(\text{TTA})$ e D' . A expressão é a seguinte:

$$[S]_o = C_s - (D' - \frac{K}{D}(\text{TTA})) \frac{C_{\text{HTTA}}}{D' + 1} \quad (7)$$

onde se admitiu $n=1$ e onde C_{HTTA} é a concentração inicial do HTTA na fase orgânica.

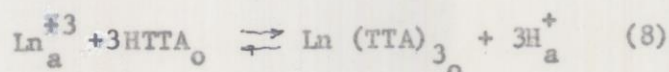
De acordo com a equação (5), um gráfico de D' , em função da concentração de S livre na fase orgânica, deve dar uma reta, se $n=1$ no sistema em estudo.

Na dedução feita, ignoraram-se as formas hidratadas de HTTA, de S e de HTTA.S e considerou-se também que a variação das concentrações dos extratores, quando estas concentrações são baixas, tem influência desprezível nos coeficientes de atividade.

A partir dos parâmetros da reta, obtida ao fazer um gráfico de D' em função da concentração de S livre na fase orgânica, calcula-se a constante de equilíbrio da espécie HTTA.S.

Para estabelecer a composição dos complexos lantanídicos extraídos pela mistura de HTTA e TOPO, devem ser feitas as considerações que seguem.

A complexação de um íon lantanídeo trivalente (Ln^{+3}) com HTTA ocorre de acordo com a reação:



cuja constante de equilíbrio é expressa pela relação:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{Ln}(\text{TTA})_3]_o [\text{H}^+]_a^3}{[\text{Ln}^{+3}]_a [\text{HTTA}]_o^3} \quad (9)$$

A razão de distribuição do lantanídeo, na presença de HTTA é de finida por:

$$D = \frac{[\text{Ln}(\text{TTA})_3]_o}{[\text{Ln}^{+3}]_a} \quad (10)$$

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

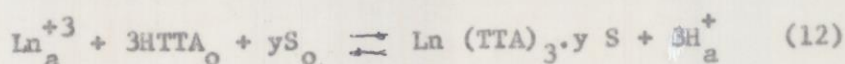
onde se considerou desprezível a concentração de formas complexas na fase aquosa em comparação com a concentração do lantanídeo não complexado.

A partir das equações (9) e (10), pode-se deduzir a seguinte expressão para a razão de distribuição do lantanídeo:

$$D = K_{\text{ex}} \frac{[\text{HTTA}]_o^3}{[\text{H}^+]_a^3} \quad (11)$$

De acordo com a equação (11), um gráfico de $\log D$ em função de $\log \text{HTTA}$ deve dar uma reta, se o pH da fase aquosa for mantido constante. O coeficiente angular da reta indica o número de moléculas de HTTA que reagiram com o lantanídeo para dar o complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x$, onde x deve ser igual a 3 para lantanídeos trivalentes.

Nas extrações de um lantanídeo pela mistura de HTTA e o ligante neutro S, ocorre a seguinte reação sinérgica:



cuja constante de equilíbrio, $K_{\text{sin}, y}$, é definida pela relação:

$$K_{\text{sin}, y} = \frac{[\text{Ln}(\text{TTA})_{3,y}\text{S}]_o \cdot [\text{H}^+]_a^3}{[\text{Ln}^{+3}]_a \cdot [\text{HTTA}]_o^3 \cdot [\text{S}]_o^y} \quad (13)$$

A razão de distribuição do lantanídeo no sistema é então expressa por:

$$D_{\text{sin}, y} = K_{\text{sin}, y} \frac{[\text{HTTA}]_o^3 \cdot [\text{S}]_o^y}{[\text{H}^+]_a^3}$$

Admitindo-se que $\text{Ln}(\text{TTA})_{3,y}\text{S}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_{3,2}\text{S}$ sejam as únicas espécies sinérgicas presentes na fase orgânica, isto é, que $y = 1$ e 2 , a razão de distribuição total D_T , é dada pela equação:

$$D_T = D + D_{\text{sin}, 1} + D_{\text{sin}, 2} \quad (15)$$

EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO E YTÉRBIO COM...

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

Substituindo-se a equação (14) com $y=1$ e 2 na equação (15), tem-se:

$$\frac{D_T - D}{[S]_o} = K_{\text{sin}, 1} \frac{[HTTA]_o^3}{[H^+]_a^3} + K_{\text{sin}, 2} \frac{[HTTA]_o^3}{[H^+]_a^3} [S]_o \quad (16)$$

Se a concentração de HTTA na fase orgânica e a concentração do íon hidrogênio na fase aquosa forem mantidas constantes, um gráfico de $(D_T - D)/[S]_o$ em função de $[S]_o$ dará uma reta somente se as únicas espécies sinérgicas presentes na fase orgânica forem $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{S}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{S}$.

Correção devida à interação HTTA-TOPO

Considerando-se a relação linear que deve existir entre o logaritmo de D e o logaritmo da concentração de TOPO livre na fase orgânica, é válida a seguinte equação:

$$\log D_{\text{II}} = \log D_{\text{I}} - x \{ \log [\text{TOPO}]_{\text{I}} - \log [\text{TOPO}]_{\text{II}} \} \quad (17)$$

onde os índices (I) e (II) referem-se a duas concentrações experimentais de TOPO livre.

Introduzindo-se este valor de x nos resultados obtidos para $\log D$ em função do logaritmo da concentração do HTTA, Mathur e Khopkar⁽⁹⁾ propuseram a seguinte equação empírica que permite corrigir o valor de $\log D$, levando-se em conta a variação simultânea da concentração de TOPO livre na fase orgânica:

$$\log D^* = \log D_{\text{exp}} - x \{ \log [\text{TOPO}]_{\text{I}} - \log [\text{TOPO}]_{\text{II}} \} \quad (18)$$

onde D^* é a razão de distribuição do lantanídeo corrigida.

PARTE EXPERIMENTALEquipamento

- Analisador de raios gama monocanal "Nuclear Chicago", modelo 8775, acoplado a um cristal de NaI(Tl), Harshaw, tipo poço com 5, 1 por 4,4 cm.
- Espectrofotômetro "Beckmann", modelo DB e cubetas de quartzo com 10 mm de caminho ótico.

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

- Agitador mecânico termostatizado a 25°C.
- Funis de separação cilíndricos com capacidade para 20 mL.

Reagentes

HTTA - "Aldrich Chemical Co Inc", usado sem purificação prévia, Antes de sua utilização, foi deixado sob atmosfera de P_2O_5 , durante 24 horas.

TOPO - "Polysciences Inc", usado sem purificação prévia.

Ciclohexano - "BDH Laboratory Reagentes", usado como diluente.

Todos os demais reagentes usados (La_2O_3 , Yb_2O_3 , HNO_3 , $NaNO_3$, CH_3COONa e CH_3COOH) eram de grau analítico.

Traçadores Radioativos

Os traçadores ^{169}Yb e ^{140}La foram obtidos por irradiação, no Reator IEA-R1, de cerca 2 mg dos respectivos óxidos sob um fluxo térmico de $10^{12} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ durante 8 horas. Os óxidos irradiados foram dissolvidos, separadamente, em cerca de 1 ml de HNO_3 5N e as soluções foram evaporadas à secura. Os resíduos foram retomados em 10 ml de HNO_3 $10^{-2}M$.

Procedimento

1) Para a determinação da constante de distribuição do HTTA. ($K_{D(TTA)}$)

Prepararam-se soluções de HTTA em ciclohexano, na faixa de concentração $5 \times 10^{-3}M$ a $10^{-1}M$. Equilibraram-se essas soluções com HNO_3 $10^{-3}M$, durante 5 horas, num agitador mecânico termostatizado a 25°C. Depois da separação das fases, pipetou-se uma alíquota de cada fase aquosa, diluiu-se a um volume conveniente e fez-se a medida da absorvância em 292 nm. Usou-se HNO_3 $10^{-3}M$ como solução de referência.

A partir do valor conhecido do coeficiente de absorvidade molar em 292 nm ($7880 \text{ l cm}^{-1} \text{ ml}^{-1}$)^(10,11) determinou-se a concentração do HTTA em todas as fases aquosas.

Calculou-se o valor de $K_{D(TTA)}$ pela equação (1).

Dêborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

2) Para a determinação da constante de equilíbrio K

O procedimento foi o mesmo descrito em 1) com a diferença que, neste caso, as fases orgânicas foram preparadas com uma concentração de HTTA 0,020 M fixa e concentração variáveis de TOPO, na faixa 0,0005 M a 0,250 M. Determinou-se a concentração do HTTA nas fases aquosas, como foi indicado no item anterior e, em seguida, calculou-se D' pela equação (4).

A partir dos valores conhecidos de D' e $K_{D(TTA)}$ calculou-se a concentração de TOPO livre na fase orgânica por meio da equação (7).

3) Para a determinação da composição dos complexos $Ln(TTA)_x$ y TOPO.

São necessárias 3 séries de experimentos onde são mantidas constantes duas variáveis e se varia a terceira.

a) Concentração de HTTA variável

Prepararam-se soluções de nitratos de lantanídeos e respectivos traçadores numa concentração de Ln entre 10^{-5} e 10^{-4} M. Manteve-se constante (1M) a força iônica dessas soluções pela adição de $NaNO_3$. Fixou-se a concentração de TOPO e o pH. Adotou-se $[TOPO] = 3,0 \times 10^{-4}$ M e $pH = 2,90$ nos experimentos com La e $pH = 2,80$ nos experimentos com Yb. A concentração de HTTA variou de $1,0 \times 10^{-3}$ a $5,0 \times 10^{-2}$ M nos experimentos com La e de $1,0 \times 10^{-3}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ M nos experimentos com Yb.

Agitaram-se 5 ml de cada solução com igual volume de solução de extrator em ciclohexano, durante 15 minutos. Separaram-se as fases e mediu-se a atividade contida em alíquotas de 1 ml de cada fase.

a A razão de distribuição de íons metálicos é dada pela relação:

$$D = \frac{Co}{Ca}$$

onde:

Co = taxa de contagem em 1 ml da fase orgânica

Ca = taxa de contagem em 1 ml da fase aquosa

b) pH variável

Dêborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

O procedimento foi o mesmo descrito em a). Variou-se o pH da solução aquosa de 2,85 a 3,65 pela adição de volumes convenientes de tampão ácido acético-acetato de sódio.

Outras condições:

$$\text{Para o La} \begin{cases} [\text{TOPO}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{HTTA}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ M} \end{cases}$$

$$\text{Para o Yb} \begin{cases} [\text{TOPO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ M} \\ [\text{HTTA}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ M} \end{cases}$$

c) Concentração de TOPO variável

O procedimento foi o mesmo descrito em a). Condições adotadas:

$$\text{Para o La} \begin{cases} \text{pH} = 2,90 \\ [\text{HTTA}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{ M} \\ [\text{TOPO}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{ a } 2,0 \times 10^{-4} \text{ M} \end{cases}$$

$$\text{Para o Yb} \begin{cases} \text{pH} = 2,75 \\ [\text{HTTA}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ M} \\ [\text{TOPO}] = 3,0 \times 10^{-5} \text{ a } 3,0 \times 10^{-4} \text{ M} \end{cases}$$

RESULTADOS

Os resultados obtidos para a constante de distribuição $K_{D(\text{HTTA})}$ encontram-se na Tabela 1 e o valor médio é $5,0 \pm 0,8$.

Tabela 1

Os valores achados para a razão de distribuição D' do HTTA em função da concentração de TOPO são apresentados na Tabela 2. Com estes valores construiu-se o gráfico da Figura I, onde se observa a linearidade dos pontos para concentração de TOPO até 0,15 M o que indica que $n = 1$, na reação (2), até essa concentração de TOPO.

Tab. 2
Fig. I

O método dos mínimos quadrados foi aplicado aos valores de D' para concentrações de TOPO até 0,15 M e obteve-se a equação de uma reta cujos parâmetros são:

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

Coeficiente linear: $4 \pm 1 \left(\frac{K}{D(\text{HTA})} \right)$ Coeficiente angular: $433 \pm \sqrt[13]{K \cdot K \left(\frac{K}{D(\text{HTA})} \right)}$

O valor de $\frac{K}{D(\text{HTA})} = 5$ satisfaz os dois métodos de determinação e foi introduzido na equação (5) para calcular a constante de equilíbrio K da espécie HTTA.n.TOPO. O valor achado foi: $K = 87 \pm 3$.

a) Variação de $\log D_{\text{sin}}$ em função de $\log \text{HTTA}$

Aplicando a equação (14), obtiveram-se os resultados apresentados na Tabela 3. Designando por x o valor de $\log \text{HTTA}$ e por y o valor de $\log D_{\text{sin}}$, aplicou-se o método dos mínimos quadrados aos resultados e obtiveram-se retas cujas equações são:

Tabela 3

$y = 2,1x + 4,1$ (coeficiente de correlação = 0,998), para os resultados obtidos com La; e

$y = 2,7x + 7,2$ (coeficiente de correlação = 0,994), para os resultados obtidos com Yb.

b) Variação de $\log D_{\text{sin}}$ em função do pH

Para calcular os resultados foi usada a equação (14).

A Tabela 4 apresenta os resultados obtidos nesta série de experimentos; fazendo $\text{pH} = x$ e $\log D_{\text{sin}} = y$, obtiveram-se, pelo método dos mínimos quadrados, as seguintes equações que correspondem a retas cujos coeficientes angulares indicam o número de átomos de hidrogênio liberados na formação do complexo:

Tabela 4

$y = 2,9x - 8,4$ (coeficiente de correlação = 0,996), para os resultados com La; e

$y = 2,6x - 7,9$ (coeficiente de correlação = 0,996), para os resultados obtidos com Yb.

c) Variação de $\log D_{\text{sin}}$ em função de $\log [\text{TOPO}]$ livre na fase orgânica

Nesses experimentos, escolheu-se uma concentração de HTTA que não fosse afetada sensivelmente pela interação HTTA-TOPO. Para calcular a

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

concentração de TOPO livre na fase orgânica, usaram-se as equações (5) e (6) e os valores $K_{(TTA)}^e = 5$ e $K = 87$. Os resultados encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5

Pelo método dos mínimos quadrados aplicado aos resultados, obtiveram-se as equações das seguintes retas onde x é $\log [\text{TOPO}]_{\text{livre}}$ e y é o $\log D_{\text{sin}}$.

$y = 1,65x + 7,7$ (coeficiente de correlação = 0,992), para os resultados obtidos com o La; e

$y = 1,60x + 7,0$ (coeficiente de correlação = 0,995), para os resultados obtidos com o Yb.

d) Introdução da correção devida à interação entre HTTA e TOPO

Para achar o valor de D_{sin} corrigido, D^* , usaram-se os valores obtidos para o $\log D_{\text{sin}}$ em função de $\log [\text{TOPO}]_{\text{livre}}$, apresentados na Tabela 6 e 7 onde constam também os valores de D^* . Estes valores foram calculados por meio da equação (18), fixando duas concentrações de TOPO, sendo TOPO_{II} a maior concentração de TOPO livre, obtida experimentalmente. O método dos mínimos quadrados foi aplicado aos novos resultados e foram obtidas as seguintes equações para os valores corrigidos:

$y = 2,9x + 6,0$ (coeficiente correlação = 0,997), para os resultados obtidos com La; e

$y = 2,9x + 7,9$ (coeficiente correlação = 0,996), para os resultados obtidos com Yb.

Nas equações destas retas, x corresponde a $\log [\text{HTTA}]$ e y é $\log D^*$.

e) Determinação do valor de y no complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot y(\text{TOPO})$

Com os resultados apresentados na Tabela 5, calculou-se a relação $(D_T - D) / [\text{TOPO}]_{\text{livre}}$ para cada valor de $[\text{TOPO}]_{\text{livre}}$ relacionado nas Tabelas 6 e 7.

O método dos mínimos quadrados aplicado aos resultados relacionados nas Tabelas 8 e 9 confirmou a linearidade dos pontos, obtendo-se re-

tas com coeficientes de correlação 0,987 e 0,993, respectivamente para o La e para o Yb.

Tabelas 8 e 9

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A rigor, a constante de distribuição do HTTA deveria ser definida pela relação:

$$K_{\text{HTTA}} = \frac{[\text{HTTA}_{\text{enol}}]_o + [\text{HTTA} \cdot \text{H}_2\text{O}]_o}{[\text{HTTA} \cdot \text{H}_2\text{O}]_a + [\text{HTTA} \cdot \text{enol}]_a}$$

levando-se em conta a forma cetohidrato do HTTA. Tournier e Davis⁽¹²⁾, ao estudarem o sistema Kerosene - HTTA-TBP-HNO₃, admitiram que HTTA_{enol} na fase aquosa é desprezível, uma vez que o diluente era o kerosene. Posteriormente, Cox e Davis⁽¹³⁾ consideraram desprezível a concentração de HTTA na forma cetohidrato na fase orgânica, na ausência de um ligante neutro, quando a solubilidade da água no solvente é baixa. Por este motivo, no presente trabalho, fizeram-se as mesmas aproximações, visto que a solubilidade da água em ciclohexano é de somente 0,04 g/L.

A determinação de K_{HTTA} por meio da razão de distribuição D' do HTTA em presença de TOPO (equação (4)) deu o valor $5,0 \pm 0,8$ em pH = 3,0, bastante concordante com o primeiro valor achado, se for considerado o erro experimental e também com o valor $K = 5,5$ achado por Tournier e Davis⁽¹²⁾ que usaram ciclohexano como diluente e trabalharam em pH = 2,0.

Para a constante de equilíbrio K do HTTA em presença do TOPO, foi achado o valor 87. Não foi encontrada na literatura uma confirmação para esse valor. Tudo indica que o diluente tem uma importância significativa no valor de K , visto que Mathur e Khopkar⁽⁹⁾, usando xileno em lugar de ciclohexano, acharam $K = 17,4$. Todavia, como os resultados obtidos para a composição do complexo extraído, usando $K = 87$, estão de acordo com a literatura, acredita-se que esse valor esteja correto, dentro do erro experimental.

Com relação à composição do complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x$ y TOPO, observou-se que, quando não se leva em conta a interação entre os dois extratores, $x = 2,1$ para o composto com La e $x = 2,7$ para o complexo com Yb, de acordo com os coeficientes angulares das retas obtidas com os resultados da Ta-

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

bela 3.

Os coeficientes angulares das retas obtidas com os valores de $\log D_{\text{sin}}$ em função do pH, sendo estes coeficientes 2,9 e 2,6 respectivamente para o La e o Yb, dão uma indicação de que 3 átomos de hidrogênio são liberados na formação do complexo.

Na terceira série de experimentos, quando D_{sin} foi obtido em função da concentração de TOPO livre na fase orgânica, obtiveram-se retas cujos coeficientes angulares, 1,65 para o La e 1,60 para o Yb, são valores entre 1 e 2 e não permitiram definir o número de moléculas de TOPO presentes no complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x \cdot \text{TOPO}_y$.

Os valores experimentais foram então corrigidos, levando-se em consideração a interação entre o HTTA e o TOPO. Com esses novos valores obteve-se $x = 2,9$ tanto para o La como para o Yb, de acordo com os resultados apresentados nas Tabelas 5 e 7. Estes novos resultados, bem mais próximo de 3 do que aqueles obtidos sem levar em conta a interação entre os extratores, permite concluir com maior certeza que 3 moléculas de HTTA participam da formação do complexo.

O número de moléculas de TOPO no complexo foi determinado admitindo que esse número é 1 e 2, isto é, que existem dois tipos de espécies sinérgicas extraídas. O fato de terem sido obtidas retas nos experimentos com La e Yb, quando se estudou o comportamento da equação (16), indica que a hipótese para $y = 1$ e $\frac{2}{3}$ estava correta e que realmente as formas \dots $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{TOPO}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2 \text{TOPO}$ são extraídas no sistema estudado.

Com os resultados apresentados mostra-se que a interação entre os extratores existe e que, quando ela é levada em consideração, acham-se valores bem mais próximos dos reais para estabelecer a composição do complexo extraído.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) MARCUS, Y. e KERTES, A.S.; London, Wiley-Interscience, 1969.
- (2) PATIL, S.K. e RAMAKRISHMA, V.V.; BARC 1090, 59 p, 1980.
- (3) FÁVARO, D.I.T. e ATALLA, L.T.; "Efeito Sinérgico na Extração com Solvente de Alguns Lantanídeos Trivalentes. II. Comportamento dos Elementos La e Yb nos sistemas HTTA-TOPO, HDEHP-TOPO e TBP-TOPO". A ser publicado pelo IPEN/CNEN-São Paulo.
- (4) IRVING, H. e EDGINGTON, D.N.; J.Inorg.Nucl. Chem. 21, 169-80, 1961
- (5) TAKETATSU, T. e BANKS, C.V.; Anal.Chem. 38 (11), 1524-8, 1966.
- (6) SEKINE, T. e DYRSSEN, D.; J.Inorg. Nucl.Chem. 29, 1475-80, 1967.
- (7) ALY, H.F. e EL-NAGGAR, H.; Microchemical Journal, 18, 405-11, 1973.
- (8) KHOPKAR, P.K. e MATHUR, J.N.; Sep. Sci.Technol. 16(8), 957-69, 1981.
- (9) MATHUR, J.N. e KHOPKAR, P.K.; Talanta, 29, 633-6, 1982.
- (10) KING, E.L. e REAS, W.H.; J.Amer. Chem. Soc. 73, 1804-5, 1951.
- (11) BAGAWDE, S.V.; J.Inorg.Nucl.Chem. 38, 1339-1343, 1976.
- (12) TOURNIER, R.A. e DAVIS JR, M.W.; Sep.Sci. 7(2), 159-86, 1972.
- (13) COX JR, E.C. e DAVIS JR, M.W.; Sep.Sci. 8 (2), 205-43, 1973.

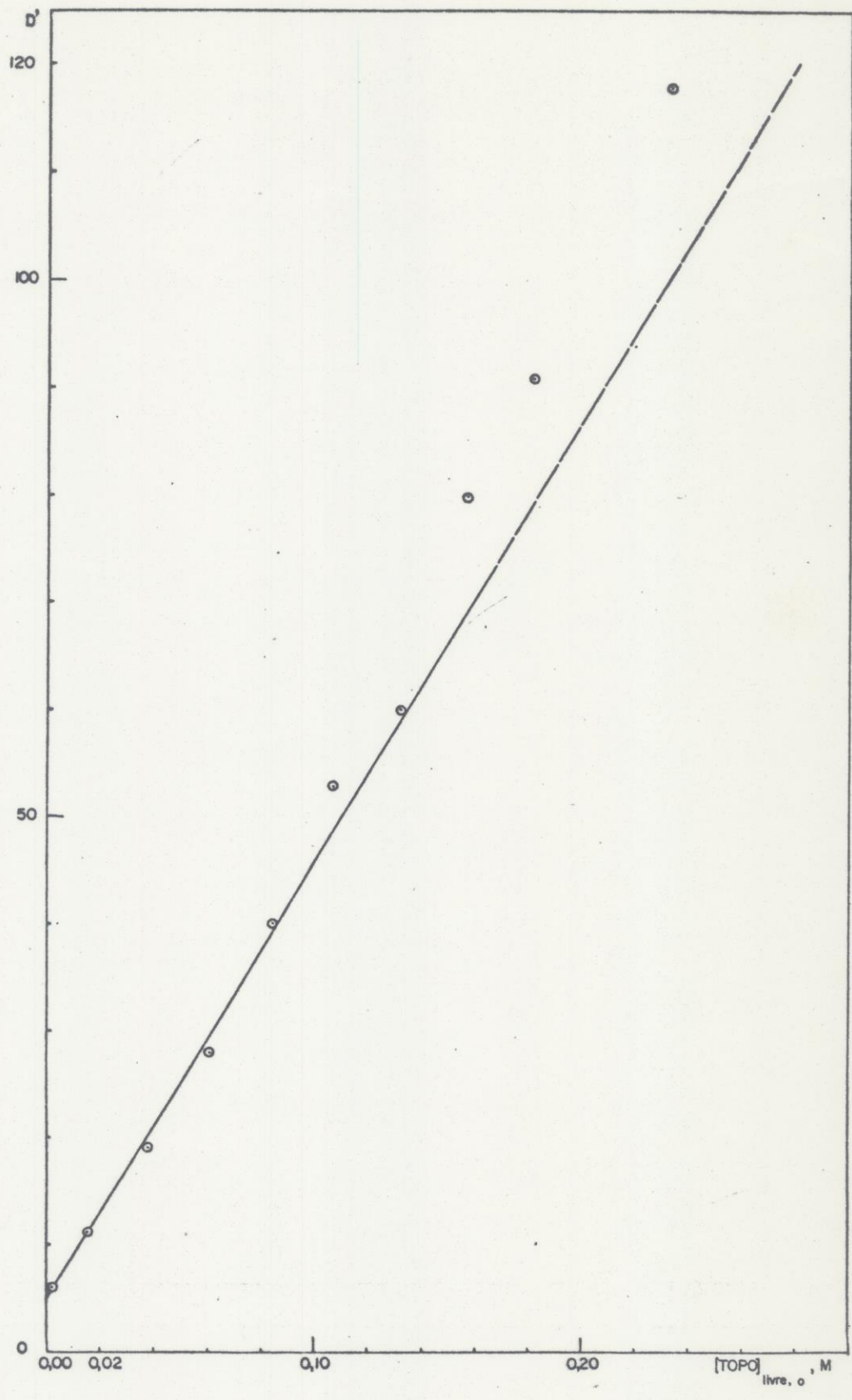


FIGURA 1 - Variação da Razão de Distribuição do HTTA (D') na Presença de Diferentes Concentrações de TOPO.

$$[\text{HTTA}]_{0, \text{inicial}} = 0,020\text{M} \quad [\text{HNO}_3] = 10^{-3}\text{M}$$

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 1

Valor da Constante de Distribuição, $K_{D(TTA)}$ do HTTA entre Ciclohexano e HNO_3
 $10^{-3}M$

C_{HTTA} $M \times 10^3$	$[HTTA]_a$ $M \times 10^3$	K_{TTA}
5,0	0,81	5,17
7,5	1,24	5,05
10,0	1,67	4,99
20,0	3,38	4,92
70,0	11,68	4,99
100,0	16,75	4,97

Valor médio de $K_{D(TTA)} = 5,0 \pm 0,8$

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 2

Variação da Razão de Distribuição D' , do HTTA na Presença de Diferentes Concentrações de TOPO.

$$C_{HTTA} = 0,020M ; \frac{K_{HTTA}}{D_{HTTA}} = 5,0$$

$[TOPO]_{inicial}$ $M \times 10^2$	$[TOPO]_{livre}$ $M \times 10^3$	D'
0,05	0,1	5,1
0,5	2,5	5,8
1,0	6,5	6,2
2,5	15	10,7
5,0	36	19,3
7,5	59	28
10,0	83	40
12,5	107	53
15,0	132	60
17,5	156	80
20,0	181	91
25,0	231	118

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 3

Valores do Logarítmo da Razão de Distribuição dos Elementos La e Yb em Função da Concentração de HTTA.

$$[La] = 9,0 \times 10^{-5}$$

$$pH = 2,90$$

$$[Yb] = 1,0 \times 10^{-5}M$$

$$pH = 2,80$$

$$[NaNO_3] = 1,0M$$

$$[TOPO] = 3,0 \times 10^{-4}M$$

La			Yb		
[HTTA] M x 10 ³	log [HTTA]	log D _{sin}	[HTTA] M x 10 ³	log [HTTA]	log D _{sin}
2,0	- 2,700	- 1,720	1,0	- 3,000	- 0,934
3,0	- 2,523	- 1,313	1,5	- 2,824	- 0,452
4,0	- 2,398	- 1,001	2,0	- 2,700	- 0,067
5,0	- 2,301	- 0,793	2,5	- 2,602	0,322
6,0	- 2,222	- 0,588	3,0	- 2,523	0,364
7,0	- 2,155	- 0,450	3,5	- 2,456	0,618
8,0	- 2,096	- 0,285	4,0	- 2,398	0,832
10,0	- 2,000	- 0,108	4,5	- 2,347	0,840
12,0	- 1,921	0,047	5,0	- 2,301	0,949
14,0	- 1,854	0,172	6,0	- 2,222	1,121
17,0	- 1,769	0,366			
20,0	- 1,700	0,459			
50,0	- 1,301	1,248			

Extração de Lantânio

Dêborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 4

Valores do Logaritmo da Razão de Distribuição dos Elementos La e Yb, em Função do pH

$$[La] = 5,0 \times 10^{-5} M$$

$$[Yb] = 2,0 \times 10^{-5} M$$

$$[HTTA] = 4,0 \times 10^{-2} M$$

$$[HTTA] = 6,0 \times 10^{-3} M$$

$$[TOPO] = 6,0 \times 10^{-5} M$$

$$[TOPO] = 3,0 \times 10^{-5} M$$

$$[NaNO_3] = 1,0M$$

La		Yb	
pH	Log D _{sin}	pH	Log D _{sin}
2,85	- 0,140	2,85	- 0,443
2,90	- 0,008	2,95	- 0,163
3,00	0,323	3,05	0,001
3,10	0,455	3,30	0,782
3,25	0,966	3,40	1,022
3,35	1,279	3,55	1,261
3,50	1,844	3,65	1,706
3,65	2,095		

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 5

Valores do Logarítmo da Razão de Distribuição dos Elementos La e Yb em Função da Concentração de TOPO livre

$$[La] = 8,0 \times 10^{-5} M$$

$$[Yb] = 1,0 \times 10^{-5} M$$

$$[HTTA] = 4,0 \times 10^{-2} M$$

$$[HTTA] = 6,0 \times 10^{-3} M$$

$$pH = 2,90$$

$$pH = 2,75$$

$$[NaNO_3] = 1,0M$$

La			Yb		
[TOPO] livre M x 10 ⁵	log [TOPO] livre	log D _{sin}	[TOPO] livre M x 10 ⁵	log [TOPO] livre	log D _{sin}
1,0	- 5,000	- 0,537	2,1	- 4,677	- 0,476
1,3	- 4,886	- 0,359	4,2	- 4,377	- 0,061
1,7	- 4,770	- 0,275	5,6	- 4,252	0,164
2,0	- 4,700	- 0,161	6,3	- 4,201	0,318
2,3	- 4,638	- 0,040	7,0	- 4,155	0,352
2,7	- 4,569	0,091	14,0	- 3,854	0,746
3,0	- 4,523	0,193	21,0	- 3,678	1,159
3,4	- 4,468	0,349			
4,0	- 4,398	0,528			
4,7	- 4,328	0,494			
5,4	- 4,267	0,643			

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 6

Valores do Logarítmo da Razão de Distribuição Corrigida (D*) do La em Função da Concentração de HTTA.

$$[La] = 9,0 \times 10^{-5}M ; pH = 2,90 ; [NaNO_3] = 1,0M ; [TOPO] = 3,0 \times 10^{-4}M$$

$[HTTA]$ M x 10 ³	log[HTTA]	log D _{sin}	$[TOPO]_{livre}$ M x 10 ⁴	log $[TOPO]_{livre}$	log D*
2,0	- 2,700	- 1,720	2,60	- 3,585	- 1,720
3,0	- 2,523	- 1,313	2,50	- 3,602	- 1,280
4,0	- 2,798	- 1,001	2,30	- 3,638	- 0,919
5,0	- 2,301	- 0,793	2,20	- 3,657	- 0,661
6,0	- 2,222	- 0,588	2,10	- 3,678	- 0,423
7,0	- 2,155	- 0,450	2,00	- 3,700	- 0,252
8,0	- 2,097	- 0,285	1,90	- 3,721	- 0,054
10,0	- 2,000	- 0,108	1,70	- 3,769	0,206
12,0	- 1,921	0,047	1,60	- 3,796	0,394
14,0	- 1,854	0,172	1,50	- 3,824	0,568
17,0	- 1,770	0,366	1,35	- 3,870	0,845
20,0	- 1,700	0,459	1,30	- 3,886	0,971
50,0	- 1,301	1,248	0,50	- 4,301	2,436

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 7

Valores do Logarítmo da Razão de Distribuição Corrigida (D^*) do Yb em Função da Concentração de HTTA

$$[Yb] = 1,0 \times 10^{-5} M, \text{ pH} = 2,80 ; [NaNO_3] = 1,0M ; [TOPO] = 3,0 \times 10^{-4} M$$

$[HTTA]$ $M \times 10^3$	$\log [HTTA]$	$\log D_{sin}$	$[TOPO]_{livre}$ $M \times 10^4$	$\log [TOPO]_{livre}$	$\log D_{sin}$
1,0	- 3,000	- 0,934	2,80	- 3,553	- 0,934
1,5	- 2,824	- 0,452	2,70	- 3,569	- 0,420
2,0	- 2,700	- 0,067	2,60	- 3,585	- 0,019
2,5	- 2,602	0,322	2,50	- 3,602	0,402
3,0	- 2,523	0,364	2,47	- 3,607	0,460
3,5	- 2,456	0,618	2,40	- 3,620	0,730
4,0	- 2,398	0,832	2,30	- 3,638	0,960
4,5	- 2,347	0,840	2,27	- 3,644	0,990
5,0	- 2,301	0,949	2,20	- 3,657	1,109
6,0	- 2,222	1,121	2,10	- 3,678	1,329

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 8

Valor da Razão de Distribuição Total (D_T) do La em Função da Concentração de TOPO livre

$[TOPO]_{\text{livre}}$ $M \times 10^5$	D_T	$(D_T - D) / [TOPO]_{\text{livre}}$ ($\times 10^{-3}$)
1,0	0,291	28,7
1,3	0,437	33,3
2,3	0,990	42,9
2,7	1,233	45,5
3,0	1,561	51,9
3,3	1,998	60,4
4,0	2,557	63,8
5,4	4,884	90,4

$$[La] = 9,0 \times 10^{-5} M ; [HTTA] = 4,0 \times 10^{-2} M ; pH = 2,90 ; D = 3,7 \times 10^{-3}$$

Extração de Lantânio

Déborah I.T.Fávaro e Laura T.Atalla

TABELA 9

Valor da Razão de Distribuição Total (D_T) do Yb em Função da Concentração de TOPO livre

$(\text{TOPO})_{\text{livre}}$ $M \times 10^5$	D_T	$(D_T - D) / (\text{TOPO})_{\text{livre}}$ $(\times 10^{-3})$
2,1	0,325	15,3
2,8	0,516	18,3
3,5	0,702	19,9
4,2	0,884	20,9
5,6	1,458	26,0
7,0	1,946	27,7
10,5	3,535	33,6
14,0	6,818	48,7
21,0	14,739	70,2

$$[\text{Yb}] = 1,0 \times 10^{-5} \text{ M} ; [\text{HTTA}] = 6,0 \times 10^{-3} \text{ M} ; \text{pH} = 2,75 ; D = 4,3 \times 10^{-3}$$