

UTILIZAÇÃO DE MATERIAIS CROMATOGRÁFICOS CONTENDO DICICLOHEXANO-18-CROWN-6 COMO AGENTE EXTRATOR PARA SEPARAÇÃO DE LANTANÍDEOS

Maria Claudia França da Cunha Felinto (PQ)*, Daniel Ortiz Martinz (IC)* e Cristiano Camargo Favatto (IC)*

*Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Departamento de Engenharia Química e Ambiental
E-mail: mfelinto@net.ipen.br

"palavras - chave": cromatografia de extração, lantanídeos, éteres-coroa

Introdução

A consolidação do uso de terras-raras em várias aplicações comerciais associadas à tecnologias de ponta de supercondutores, materiais cerâmicos, raios laser, ligas especiais e catalisadores tem despertado especial interesse da comunidade científica, particularmente no que concerne às técnicas relacionadas à sua obtenção e purificação (extração por solventes e cromatografia de extração). É dentro desse contexto de aplicabilidade e separação de lantanídeos que assumem enorme destaque compostos como os éteres-coroa (crown-ethers), dotados de alto grau de seletividade, grande estabilidade e capacidade de complexação com metais específicos.

Poliéteres macrocíclicos, portadores de uma cavidade (ou anel) em seu interior, estes compostos são sistemas monocíclicos onde os átomos ligados à função éter são exclusivamente oxigênicos, cujos pares eletrônicos mais externos apontam para o centro do anel. A seletividade dos complexos formados com os éteres-coroa depende de fatores como a carga do íon e basicidade do meio de extração¹ (para actinídeos), relação entre a cavidade do crown/ diâmetro do cátion que nele se hospeda (para alcalinos), contra-íon (ânion) e flexibilidade do ligante empregado². Estes compostos têm se mostrado bastante efetivos na separação de metais alcalinos², alcalino-terrosos² e, quando combinados com β -dicetonas, terras-raras² e actinídeos^{1,3}.

Objetivo

O principal objetivo deste trabalho, dentro dos projetos do grupo de separação de elementos f do IPEN - CNEN/SP, é estudar o comportamento de extração de materiais cromatográficos impregnados com agentes extratores macrocíclicos na separação e purificação de lantanídeos. Neste trabalho enfocou-se a extração de európio, neodímio e praseodímio com di-ciclohexano-18-crown-6 e uma β -dicetona (HTTA), utilizando-se a técnica de cromatografia de extração.

Método

Prepararam-se os materiais cromatográficos segundo a técnica de evaporação do solvente, na proporção de 50% em massa da solução 0,1M de di-ciclohexano-18-crown-6 (em n-octanol)/ 50% XAD#7. Utilizou-se a mesma proporção para a solução mista 0,1M di-ciclohexano-18-crown-6 (DCH18C6) + 0,1M de HTTA (n-octanol). Pesaram-se uma série de amostras (de cerca de 50 mg) de cada um desses materiais, contactando-as com 1,0mL das soluções de európio, neodímio e praseodímio (Nd, Pr e Eu ca 0,1 g/L) em meio ácido nítrico e clorídrico. Os sistemas assim preparados foram submetidos à velocidade constante em agitador Donner. As fases aquosas, foram submetidas à análise espectrofotométrica na região do visível segundo o método da Alizarina-Red S⁴. As principais variáveis de extração estudadas foram a cinética de formação dos complexos extraídos pelo material, a variação da acidez e do contra-íon empregados (meio de extração) e a inclusão do HTTA como co-extrator na resina cromatográfica para avaliação do sinergismo. As medidas foram obtidas num espectrofotômetro da marca Cary I, dentro de uma concordância de $\pm 5\%$.

Resultados

De acordo com os resultados obtidos, a cinética de extração dos complexos de európio com éteres-coroa (em combinação ou não com uma β -dicetona) demonstrou uma eficiente remoção desse metal da fase aquosa, atingindo cerca de 80% da concentração de equilíbrio em menos de 5 minutos, com razões de distribuição (D_w) da ordem de 7 ml g⁻¹. Esse comportamento foi modelado segundo uma hipótese de Michaelis-Menten ($D_w = D_{wmax} \cdot (VK + I)$) dentro de um intervalo de confiança de 95%.

A extração comparativa de európio, neodímio e praseodímio utilizando-se os sistemas DCH18C6/XAD#7 e DCH18C6/HTTA/XAD#7 apresentou razões de distribuição variando de 20 a 80 mL.g⁻¹ para ambos os contra-íons estudados (NO₃⁻ e Cl⁻). Quanto à ação resultante da combinação do di-ciclohexano-18-crown-6 com a β -dicetona (HTTA), pôde-se verificar sinergismo na extração de Pr e Nd (coeficiente de sinergismo (SC) ~ 0,2 a 1,7) em meio nítrico e antagonismo para o európio em meio clorídrico (SC ~ -0,1 a -0,8). Os dados também apontam um ganho de seletividade dos pares Pr/Nd (fator de separação (SF) ~2,7) e Pr/Eu (SF ~ 9) em meio clorídrico quando da presença de HTTA juntamente com DCH18C6, potencializando sua aplicação em termos de separação de um efluente contendo mistura desses lantanídeos.

Referências Bibliográficas

- 1) Thakur, P. et al.; Radiochimica Acta, **80**, 155-161 (1.998);
- 2) Thakur, P. et al.; Radiochimica Acta, **75**, 11-16 (1.996).
- 3) Mohite, B. S. et al.; Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry; **230**, 1-2, 311-314 (1.998);
- 4) Marczenko, Z.; "Separation and Spectrophotometric Determination of Elements". John Wiley & Son, 1986NY, 1986.