

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ALGUNS LANTANÍDIOS NAS
EXTRAÇÕES COM MISTURAS BINÁRIAS DE ÁCIDO DI-(2-ETILHEXIL)
FOSFÓRICO (HDEHP), TENOILTRIFLUOROACETONA (HTTA), FOSFATO DE
TRI-*n*-BUTILA (TBP) E ÓXIDO DE TRI-*n*-OCTILFOSFINA (TOPO), EM
CICLOHEXANO. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS COMPLEXOS
EXTRAÍDOS PELA MISTURA HTTA-TOPO**

DÉBORAH INÉS TEIXEIRA FÁVARO

Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
"Doutor na Área de Concentração em
Tecnologia Nuclear Básica".

Orientador: Dra. Laura Tognoli Atalla

São Paulo
1985

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ALGUNS LANTANÍDIOS NAS EXTRAÇÕES COM MISTURAS BINÁRIAS DE ÁCIDO DI-(2-ETILHEXIL) FOSFÓRICO (HDEHP), TENOILTRIFLUOROACETONA (HTTA), FOSFATO DE TRI-n-BUTILA (TBP) E ÓXIDO DE TRI-n-OCTILFOSFINA (TOPO), EM CICLOHEXANO. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS COMPLEXOS EXTRAÍDOS PELA MISTURA HTTA-TOPO.

Déborah Inês Teixeira Fávaro

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Doutor na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

Orientadora: Dra. Laura Tognoli Atalla



SÃO PAULO

1985

Aos meus filhos ,

Ao meu marido e

Aos meus pais

A G R A D E C I M E N T O S

Desejo expressar os meus agradecimentos a

Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/São Paulo

Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Diretor de Aplicações de Técnicas Nucleares

Integrantes das Divisões de Reatores e Experimentação Nucleares; de Proteção Radiológica e de Informação e Documentação Científica

Em particular,

À Mery P. Zamudio Igami pela pronta colaboração sempre que solicitada

À Ana Maria de Almeida pelo excelente trabalho de datilografia

A Sérgio Petrauskas pelo esmero na realização das figuras

À Dra. Antonia do Amaral do Instituto de Química da USP pela obtenção e interpretação dos espectros de NMR

À Dra. Mitiko Saiki pela valiosa colaboração no decorrer deste trabalho

Ao Dr. Jadhish N. Mathur da Divisão de Radioquímica do Bhabha Atomic Research Centre, Índia, pela colaboração científica tão gentilmente prestada

Em especial,

À Dra. Laura Tognoli Atalla, orientadora da Tese, pela colaboração, dedicação, interesse e amizade demonstrados durante a realização deste trabalho

Ao meu marido Valter pelo apoio à minha carreira científica e aos meus queridos filhos, Nathália e Thomaz, por todas as horas que deixamos de compartilhar juntos para que esse trabalho se concretizasse

Aos colegas da Divisão de Radioquímica pelo apoio e amizade

E a todos que contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

O trabalho intitulado "ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE AL
GUNS LANTANÍDIOS NAS EXTRAÇÕES COM MISTURAS BINÁRIAS
DE ÁCIDO DI(2-ETILHEXIL) FOSFÓRICO (HDEHP), TENOILTRI
FLUOROACETONA (HTTA), FOSFATO DE TRI-n-BUTILA (TBP) E
ÓXIDO DE TRI-n-OCTILFOSFINA (TOPO), EM CICLOHEXANO. DE
TERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS COMPLEXOS EXTRAÍDOS PELA
MISTURA HTTA-TOPO" que se constitui na Tese de Doutor
amento de Déborah Inês Teixeira Fávoro, foi parcial
mente financiado pela Comissão Nacional de Energia Nu
clear. Por este motivo o autor apresenta os seus agr
decimentos a essa Comissão.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE ALGUNS LANTANÍDIOS NAS EXTRAÇÕES
COM MISTURAS BINÁRIAS DE ÁCIDO DI(2-ETILHEXIL)FOSFÓRICO (HDEHP),
TENOILTRIFLUOROACETONA (HTTA), FOSFATO DE TRI-n-BUTILA (TBP)
E ÓXIDO DE TRI-n-OCTILFOSFINA (TOPO), EM CICLOHEXANO. DETERMI-
NAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS COMPLEXOS EXTRAÍDOS PELA MISTURA
HTTA-TOPO

DÉBORAH INÊS TEIXEIRA FÁVARO

R E S U M O

Apresenta-se o estudo da extração do lantânio e do itérbio, em meio nítrico, com misturas binárias de ácido di(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP), tenoiltrifluoroacetona (HTTA), fosfato de tri-n-butila (TBP) e óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO), em ciclohexano. A distribuição dos lantanídeos entre as duas fases foi avaliada por meio de traçadores radioativos.

Nas extrações dos dois lantanídeos com as misturas HTTA-TBP e HTTA-TOPO, observou-se um efeito sinérgico bastante pronunciado. A mistura HDEHP-HTTA mostrou a ocorrência de efeito sinérgico na extração do lantânio e de efeito antagônico na extração do itérbio. Um efeito sinérgico fraco foi observado nas extrações dos dois elementos com a mistura HDEHP-TOPO. A concentração de TBP na mistura HDEHP-TBP não alterou a extração do lantânio, ao passo que, nas extrações de itérbio com esta mistura, ocorreu o efeito antagônico. As extra

ções dos dois lantanídeos com a mistura TOPO-TBP apresentaram o efeito antagônico.

Examinou-se a possibilidade de aplicar o efeito sinérgico na separação entre os elementos tórbio e itórbio. Verificou-se, porém, que os valores dos fatores de separação obtidos são mais baixos do que aqueles que se obtêm quando se usam os extratores isolados.

Determinou-se a composição das espécies extraídas com a mistura HTTA-TOPO, verificando-se a formação dos seguintes compostos: $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{TOPO})$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{TOPO})$ tanto para o lantânio como para o itórbio.

Calcularam-se as constantes de equilíbrio das reações que dão origem a essas espécies e compararam-se os valores achados com aqueles encontrados na literatura.

BEHAVIOUR OF SOME LANTHANIDES IN THE EXTRACTIONS WITH BINARY MIXTURES OF DI(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIC ACID (HDEHP) THENOYL-TRIFLUOROACETONE (HTTA), TRIBUTYLPHOSPHATE (TBP) AND TRI-n-OCTYLPHOSPHINE OXIDE (TOPO), IN CYCLOHEXANE. DETERMINATION OF THE COMPOSITION OF THE COMPLEXES EXTRACTED BY THE MIXTURE HTTA-TOPO

DÉBORAH INÊS TEIXERA FÁVARO

A B S T R A C T

The extraction of lanthanum and ytterbium, in nitric medium, by using binary mixtures of di(2-ethylhexyl) phosphoric acid (HDEHP), thenoyltrifluoroacetone (HTTA), tributylphosphate (TBP) and tri-n-octylphosphine oxide (TOPO), in cyclohexane, was studied. The lanthanides distribution between the two phases was measured by means of radioactive tracers.

For both lanthanides, a pronounced synergistic effect was observed when the HTTA-TBP and HTTA-TOPO mixtures were used as extractants. The extractions with the HDEHP-HTTA mixture presented a synergistic effect for lanthanum and an antagonistic effect for ytterbium. A weak synergistic effect was observed in the extraction of both elements with the HDEHP-TOPO mixture. The addition of TBP to HDEHP did not affect the lanthanum extraction, whereas it yielded an antagonistic effect for the lanthanum extraction. Similarly, an antagonistic effect was shown for both elements when the extraction was carried out with the TOPO-TBP mixture.

The possibility of applying the synergistic effect for the terbium and ytterbium separation was studied. The separation factors observed for these elements proved, however, to be smaller than those obtained when each extractant was used separately.

The composition of the extracted species formed in the system HTTA-TOPO was determined and the formation of the $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot (\text{TOPO})$ and $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{TOPO})$ species was observed for both lanthanum and ytterbium.

The equilibrium constants for the reactions originig these species were evaluated and the results obtained were compared with those found in the literature.

S U M Á R I O

	<u>PÁGINA</u>
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE O SINER GISMO	9
II.1. Classificação dos Sistemas Sinérgicos.	11
II.2. Generalidades sobre os Extratores Usa dos	12
II.2.1. Tenoiltrifluoroacetona (HTTA)	12
II.2.2. Ácido di(2-etilhexil) Fósfori co (HDEHP)	18
II.2.3. Fosfato de Tri-n-butila (TBP) e Óxido de Tri-n-octilfosfina (TOPO)	19
II.3. Mecanismo do Sinergismo	20
II.3.1. Sistemas Constituídos por um Agente Quelante e um Ligante Neutro	21
II.3.2. Sistemas Constituídos por um Ácido Alquilfosfórico e um Li gante Neutro	23
II.3.3. Sistemas com Dois Ligantes Neutros	25
II.3.4. Sistemas com Dois Ligantes Ácidos	25

S U M Á R I O

	<u>PÁGINA</u>
II.4. Composição das Espécies Extraídas ...	26
II.4.1. Complexos Mono e Polinucleares	27
II.4.2. Método do Coeficiente Angular.	30
II.4.2.1. Determinação da Constante de Distribuição do HTTA e a Constante de Equilíbrio da Espécie (HTTA.nS) ..	31
II.4.2.2. Determinação de \underline{x} na Fórmula do Composto $\text{Ln}(\text{TTA})_{\underline{x}}.\text{y}(\text{TOPO})$...	33
II.4.2.3. Correção Devida à Interação HTTA-TOPO ..	36
II.4.2.4. Cálculo das Constantes de Equilíbrio (β_1 , β_2 e K_2) para as Relações de Adição da Fase Orgânica	37
 <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
CAPÍTULO III - PARTE GERAL	40
III.1. Equipamentos e Material de Laboratório	40
III.2. Reagentes	41
III.3. Soluções Utilizadas	47
III.4. Procedimento para a Realização dos Experimentos de Extração	48
III.5. Determinação do Fator Sinérgico (F) .	51

S U M Á R I O

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO IV - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CADA EXTRA TOR ISOLADO	52
IV.1. Verificação do Comportamento do Ciclo hexano nas Extrações de Lantânio e Itérbio	52
IV.2. Determinação do Tempo de Equilíbrio .	53
IV.3. Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Elementos La e Yb, em Fun ção do pH	57
IV.4. Discussão	70
 CAPÍTULO V - ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS MISTURAS BINÁRIAS DE EXTRATORES	 73
V.1. Resultados	73
V.2. Discussão	105
 CAPÍTULO VI - DETERMINAÇÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO EN TRE TÉRBIO E ITÉRBIO COM MISTURAS BI NÁRIAS DE EXTRATORES	 114
VI.1. Procedimento para os Experimentos de Extração	114
VI.2. Cálculo do Fator de Separação (α) ..	116
VI.3. Resultados	116
VI.4. Discussão	122

S U M Á R I O

	<u>PÁGINA</u>
CAPÍTULO VII - ESTUDO DA COMPOSIÇÃO DOS COMPLEXOS DE LANTÂNIO E ITÉRBIO EXTRAÍDOS PELA MISTURA HTTA-TOPO	125
VII.1. Determinação da Constante de Equilíbrio do HTTA ($K_D(TTA)$)	125
VII.2. Determinação da Constante de Formação, β_n , da espécie (HTTA.n.TOPO)	128
VII.3. Verificação do Tipo de Complexo que se forma entre um Lantanídeo e o HTTA	131
VII.4. Estudo da Variação da Razão de Distribuição do Lantânio e do Itérbio em Função da Concentração de HTTA	136
VII.5. Método da Inclinação	141
VII.5.1. Estudo da Variação de $\log D_{sin}$ em Função de \log HTTA	141
VII.5.2. Estudo da Variação de $\log D_{sin}$ em Função do pH	145
VII.5.3. Estudo da Variação de $\log D_{sin}$ em Função da Concentração de TOPO livre na Fase Orgânica.	149
VII.6. Cálculo de $\log D^*$, Considerando a Interação HTTA-TOPO	155
VII.7. Determinação do Valor de y no Complexo $Ln(TTA)_x \cdot y(TOPO)$	160

S U M Á R I O

	<u>PÁGINA</u>
VII.8. Características das Espécies Extraí das	165
VII.8.1. Correção do pH Medido	165
VII.8.2. Cálculo de $K_{\text{sin},1}$ e $K_{\text{sin},2}$.	167
VII.8.3. Cálculo de β_1 , β_2 e K_2	167
VII.9. Discussão	170
CONCLUSÕES GERAIS	177
APÊNDICE I - Dedução da Expressão (II.31) para o Cálculo da Concentração de S_{livre} na Fase Orgânica	181
APÊNDICE II - Lista dos Principais Símbolos Usados nesta Tese	183
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	186

C A P Í T U L O 1

I N T R O D U Ç Ã O

O efeito sinérgico que ocorre nas extrações realizadas com misturas de dois extratores é conhecido desde 1954, quando Cunningham e colaboradores⁽¹⁴⁾, estudando a extração de neodímio e praseodímio com HTTA (tenciltrifluoroacetona), observaram um aumento na extração desses elementos quando TBP (fosfato de tri-n-butila) era adicionado à fase orgânica.

Posteriormente, Blake e colaboradores⁽⁷⁾ observaram o mesmo efeito, em relação à extração do urânio-VI, quando reagentes fosforo-orgânicos neutros eram adicionados a ácidos dialquilsfosfóricos.

Muito rapidamente verificou-se que tanto o sinérgico como o efeito oposto, o antagonismo, são fenômenos bastante gerais e podem ser observados com misturas binárias de uma grande variedade de extratores.

Uma revisão dos trabalhos relacionados com a extração sinérgica dos lantanídeos mostrou que vários tipos de misturas de extratores já foram usadas para a extração desses elementos. Healy⁽²²⁾, estudando o comportamento de misturas de HTTA com esteres fosforo-orgânicos neutros, observou a ocorrência do sinérgico na extração de vários íons metálicos entre os quais alguns lantanídeos. Em trabalho posterior⁽²³⁾, o mesmo autor estudou a influência dos diluentes e verificou que a extração dos íons metálicos com uma mesma mistura diminui à

medida que aumenta a característica polar do solvente usado; este comportamento foi relacionado com a solubilidade do diluente puro em água.

Irving e Edgington⁽²⁹⁾, trabalhando com misturas de HTTA-TBP e HTTA-TBPO (óxido de tri-n-butil fosfina) em ciclohexano, observaram a ocorrência do efeito sinérgico na extração de plutônio-III, amerício-III e európio-III.

Zangen⁽⁷⁷⁾ verificou a ocorrência de sinergismo, quando estudou a extração de alguns lantanídeos e actinídeos trivalentes, elementos alcalino-terrosos e tório a partir de soluções clorídricas, usando misturas de ésteres do ácido fóscico ou do ácido fosfônico (agentes quelantes) com um composto fosforo-orgânico neutro, dissolvidos em ciclohexano em várias concentrações.

Taketatsu e Banks⁽⁷²⁾ fizeram uma investigação sistemática da extração de samário com misturas de HTTA - TPPO (óxido de trifenilfosfina) e de HTTA-TOPO (óxido de tri-n-octil fosfina) e determinaram a composição dos complexos extraídos.

Sekine e Dyrssen⁽⁶⁷⁾ estudaram a extração de európio-III por meio de misturas de HTTA e diferentes ligantes(S) dentre eles o TOPO e o TBP, usando cloroformio e tetracloreto de carbono como diluentes. Apresentaram os valores das constantes de formação dos complexos $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{S}$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{S}$ para os diferentes ligantes e constataram que esses valores são maiores quando o diluente é tetracloreto de carbono.

Kolarik⁽³⁹⁾ verificou a ocorrência de efeito antagônico quando usou a mistura TBP-HDEHP (ácido di(2-etilhexil) fosfórico) em n-hexano para a extração de európio-III, amerício-III, zircônio-IV e nióbio-V de soluções aquosas que continham íons perclorato, citrato e nitriloacetato.

Tournier e Davis⁽⁷⁴⁾ estudaram o comportamento do sistema HNO_3 diluído/HTTA/TBP/ querosene na extração de samário e verificaram a ocorrência do efeito sinérgico para concentrações baixas de TBP; verificaram que este efeito diminui com o aumento da concentração do TBP e se transforma em efeito antagônico quando esta concentração é superior a 0,1 M. Além desses resultados experimentais, apresentaram um estudo teórico do equilíbrio envolvido no sistema, objetivando o cálculo das concentrações de HTTA na forma enólica e de TBP livre na fase orgânica.

Cox e Davis⁽¹³⁾, usando o mesmo sistema adotado por Tournier e Davis⁽⁷⁴⁾, estudaram a extração do disprósio, holmio, túlio e cúrio e desenvolveram uma teoria para explicar a extração e a composição dos complexos extraídos.

Aly e El-Naggar⁽⁴⁾ observaram a ocorrência de efeito sinérgico na extração de samário com misturas HTTA-TPPO e HTTA-TOPO. A partir dos resultados obtidos nas extrações, deduziram as fórmulas dos complexos extraídos e determinaram graficamente suas constantes de formação.

Farbu e colaboradores⁽¹⁵⁾ estudaram o comporta

Kolarik⁽³⁹⁾ verificou a ocorrência de efeito antagônico quando usou a mistura TBP-HDEHP (ácido di(2-etilhexil) fosfórico) em n-hexano para a extração de európio-III, amerício-III, zircônio-IV e nióbio-V de soluções aquosas que continham íons perclorato, citrato e nitriloacetato.

Tournier e Davis⁽⁷⁴⁾ estudaram o comportamento do sistema HNO_3 diluído/HTTA/TBP/ querosene na extração de samário e verificaram a ocorrência do efeito sinérgico para concentrações baixas de TBP; verificaram que este efeito diminui com o aumento da concentração do TBP e se transforma em efeito antagônico quando esta concentração é superior a 0,1 M. Além desses resultados experimentais, apresentaram um estudo teórico do equilíbrio envolvido no sistema, objetivando o cálculo das concentrações de HTTA na forma enólica e de TBP livre na fase orgânica.

Cox e Davis⁽¹³⁾, usando o mesmo sistema adotado por Tournier e Davis⁽⁷⁴⁾, estudaram a extração do disprósio, holmio, túlio e cúrio e desenvolveram uma teoria para explicar a extração e a composição dos complexos extraídos.

Aly e El-Naggar⁽⁴⁾ observaram a ocorrência de efeito sinérgico na extração de samário com misturas HTTA-TPPO e HTTA-TOPO. A partir dos resultados obtidos nas extrações, deduziram as fórmulas dos complexos extraídos e determinaram graficamente suas constantes de formação.

Farbu e colaboradores⁽¹⁵⁾ estudaram o comporta

mento da mistura HTTA-TBP em tetracloreto de carbono na extração de íons lantanídicos e ítrio dissolvidos num meio perclórico em que a força iônica era mantida constante (IM) por meio da adição de perclorato de sódio. Apresentaram os valores das constantes de extração e das constantes de formação dos adutos formados.

Nos últimos 10 anos, deu-se maior atenção aos fatores que tem influência no efeito sinérgico entre os quais a interação entre os extratores e a natureza do diluente. Desenvolveram-se teorias para explicar o mecanismo desse efeito e estabeleceram-se métodos para determinar a composição das espécies sinérgicas extraídas. Com relação a esses métodos, o que tem sido mais utilizado é o do coeficiente angular, embora com limitações provenientes da interpretação dos resultados, quando são encontrados valores não inteiros para os coeficientes angulares das retas obtidas experimentalmente. Esses números fracionários podem ser devidos, entre outras razões, à interação entre os extratores e à extração de diferentes espécies no sistema sinérgico em estudo. Sendo assim, quando se empregam misturas de extratores, é essencial o conhecimento das interações que podem ocorrer entre eles e com o próprio diluente. Embora sejam importantes, esses fatores foram ignorados até há bem pouco tempo.

Cox e Davis⁽¹³⁾ foram dos primeiros pesquisadores a considerar a interação entre HTTA e TBP, quando estudaram a extração de alguns lantanídeos por essa mistura de extratores.

Gerow e colaboradores⁽¹⁹⁾ comprovaram, mais recentemente, a teoria desenvolvida por Cox e Davis⁽¹³⁾ usando o mesmo sistema, isto é, HNO_3 diluído/HTTA/TBP/querosene, para a extração de térbio, érbio, itérbio e lutécio.

Ramakrishna e Patil⁽⁵⁶⁾ estudaram a extração sinérgica de plutônio-IV por misturas de HTTA e TBP em benzeno e determinaram a composição do complexo extraído, usando o método do coeficiente angular. Consideraram a interação entre HTTA e TBP e concluíram que, embora fraca, essa interação não pode ser desprezada. Verificaram um decréscimo nos valores dos coeficientes angulares das retas obtidas com o aumento da concentração de TBP; atribuíram este fato principalmente à interação entre os extratores e consequente destruição do sinergismo.

Khopkar e Mathur⁽³⁷⁾ estudaram a extração de alguns actinídeos trivalentes com a mistura HTTA e TBP, em xileno. A partir dos resultados obtidos, verificaram que é importante a correção devida à interação HTTA-TBP, no cálculo da concentração de TBP livre na fase orgânica, para poder determinar o número de moléculas de TBP e de HTTA presentes no complexo sinérgico extraído.

O efeito da natureza do solvente foi estudado por Kandil e Farah⁽³¹⁾, quando extraíram európio e térbio com misturas de HTTA e TOPO diluídas em vários solventes. Verificaram que, quanto maior for a constante dielétrica do solvente, menor é a constante de formação das espécies $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{TOPO}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{TOPO}$, como também do quelato $\text{Ln}(\text{TTA})_3$ que se forma

na ausência de TOPO. Num trabalho posterior⁽³³⁾, Kandil e Farah estudaram o mesmo sistema usando benzeno como diluente, em diferentes temperaturas. A partir dos resultados obtidos, explicaram o mecanismo de formação das espécies extraídas. Kandil e Farah⁽³⁴⁾ repetiram o estudo termodinâmico anterior para a extração de túlio com HTTA e TOPO em 8 solventes diferentes, em várias temperaturas. Os resultados foram usados para elucidar o mecanismo do sinergismo e o papel do solvente no processo de extração.

Akiba e colaboradores⁽¹⁾ também estudaram o efeito do diluente na extração do európio com a mistura HTTA-TOPO. Verificaram a formação de duas espécies sinérgicas $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot \text{TOPO}$ e $\text{Eu}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{TOPO}$. Determinaram as constantes de formação dessas espécies e concluíram que essas constantes são fortemente dependentes do diluente.

No presente trabalho estudou-se o comportamento dos íons La^{+3} e Yb^{+3} , em meio nítrico, nas extrações com misturas binárias de HDEHP, HTTA, TBP e TOPO, usando ciclohexano como diluente e os traçadores radioativos ^{140}La e ^{169}Yb . Escolheram-se os extratores citados devido à sua grande aplicação nesse campo e também por causa de sua disponibilidade, quando do início deste trabalho. Achou-se conveniente usar o lantânio e o itérbio para esse estudo por causa da diferença entre seus números atômicos (57 e 70, respectivamente) e poder assim tornar mais evidente qualquer diferença de comportamento entre os elementos do grupo das terras raras.

O trabalho foi desenvolvido com a finalidade de

verificar qual ou quais misturas de extratores apresentam um efeito sinérgico mais pronunciado e quais as condições mais favoráveis para a manifestação desse efeito, visando uma separação dos lantanídeos. Por este motivo, uma vez estabelecidas as melhores condições para a separação entre lantânio e itérbio, essas condições foram aplicadas na extração de térbio e itérbio usando ^{160}Tb e ^{169}Yb como traçadores, por serem esses dois elementos bem mais próximos ($Z = 65$ e $Z = 70$, respectivamente) dentro desse grupo. A escolha desses dois elementos também foi motivada pelo fato dos radioisótopos ^{160}Tb e ^{169}Yb apresentarem espectros de raios gama com picos em energias bem diferentes. Isso permitiu determinar a concentração do térbio e do itérbio nas duas fases de um mesmo experimento, garantindo assim as mesmas condições de extração e o cálculo do fator de separação com um erro menor do que se tivesse sido calculado com os resultados obtidos em extrações de térbio e de itérbio isoladamente.

Para concluir o trabalho, estabeleceu-se a composição das espécies sinérgicas formadas com lantânio e itérbio e a mistura HTTA-TOPO. Mathur e Khopkar⁽⁴⁶⁾ estudaram a interação entre HTTA e alguns oxo-doadores neutros em xileno, na extração sinérgica de actinídeos trivalentes. Em outro trabalho⁽³⁸⁾, os mesmos autores determinaram a composição das espécies sinérgicas formadas na extração de actinídeos por misturas de HTTA-TOPO e HTTA-DOSO (di-n-octilsulfóxido) em xileno. Para determinar o número de moléculas de HTTA e de TOPO ou DOSO nas moléculas dos complexos extraídos, os autores consideraram a interação entre os extratores. Determinaram também as cons

tantes de equilíbrio das espécies sinérgicas presentes na fase orgânica.

Tomando como base esses dois trabalhos, estudou-se a interação entre HTTA e TOPO, em ciclohexano. Estabeleceram-se as fórmulas das espécies $Ln(TTA)_x \cdot y(TOPO)$ para os elementos lantânio e itérbio e verificou-se a importância de considerar a interação entre os extratores na determinação do número de moléculas de HTTA envolvidas na formação das espécies extraídas. Calcularam-se também as constantes de equilíbrio desses compostos.

A seguir, no Capítulo II, apresentam-se considerações teóricas sobre o sinergismo e sobre as técnicas usadas na parte experimental deste trabalho.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES TEÓRICAS SOBRE

O SINERGISMO

Cunningham e colaboradores⁽¹⁴⁾ verificaram que o uso conjunto de dois extratores A e B, sob condições experimentais bem definidas, pode provocar uma variação, ΔD , no valor da razão de distribuição de alguns metais, em comparação com o valor esperado que deveria ser a soma das razões de distribuição D_A e D_B obtidas com cada extrator isoladamente.

A maneira mais frequentemente usada para exprimir o fenômeno que ocorre nesses processos foi sugerida por Patil e Ramakrishna⁽⁵⁰⁾ e consiste na seguinte equação:

$$D_{(A+B)} = D_A + D_B + \Delta D \quad (\text{II.1})$$

onde $D_{(A+B)}$ é a razão de distribuição do íon metálico com a mistura dos dois extratores, nas mesmas condições experimentais em que se obtiveram D_A e D_B . Um valor positivo de ΔD indica a ocorrência de sinergismo e o efeito contrário, o antagonismo, é indicado por um valor negativo de ΔD cujo valor absoluto é a medida da extensão desses efeitos.

A medida de ΔD , de acordo com a equação (II.1), não é conveniente para os casos em que a soma de D_A e D_B é desprezível; quando isto ocorre, torna-se difícil a comparação da extensão de ΔD com o valor correspondente à soma dos efeitos dos extratores isolados.

Taube e Siekierski⁽⁷³⁾ introduziram o coeficiente sinérgico, definido pela seguinte expressão:

$$SC = \log \frac{D_{(A+B)}}{D_A + D_B} \quad (\text{II.2})$$

como uma medida do sinergismo. Com a mesma finalidade, Chmutova e Myasoedov⁽¹¹⁾ introduziram o fator sinérgico, definido pela equação:

$$F = \frac{D_{(A+B)}}{D_A + D_B} \quad (\text{II.3})$$

Newman⁽⁴⁹⁾ sugeriu o uso das constantes de formação do aduto na fase orgânica, representadas por β_{AB} , como uma medida do sinergismo nas extrações de íons metálicos com misturas de ácidos quelantes e extratores neutros. Esta maneira de medir o sinergismo tem sido aplicada com sucesso para esses tipos de misturas e tem proporcionado uma base para o entendimento desse fenômeno. Quando, porém, se pretende estender o uso dos valores de β_{AB} para a medida do sinergismo que ocorre com outros tipos de misturas, os resultados não são satisfatórios, em razão de muitas outras reações competitivas na fase orgânica.

Assim sendo, vê-se que não há uma medida universal satisfatória para o sinergismo e um entendimento desse efeito implica em conhecer todos os equilíbrios simultâneos possíveis que estão envolvidos nesses sistemas.

No presente trabalho, adotou-se o fator sinérgico para exprimir o sinergismo ou antagonismo observados.

II.1. CLASSIFICAÇÃO DOS SISTEMAS SINÉRGICOS

A diversidade dos sistemas onde o sinergismo tem sido observado indica que o mecanismo do fenômeno não pode ser idêntico em todos os casos. De acordo com Marcus e Kertes⁽⁴⁴⁾, o sinergismo decorre, essencialmente, de uma reação na fase orgânica e é devido a pelo menos um dos dois fatores fundamentais seguintes:

- a) o poder de extração de um extrator muda na presença de um outro ou, em termos termodinâmicos, a atividade de um extrator é afetada pela presença de um segundo;
- b) quando estão presentes dois extratores na fase orgânica, a composição das espécies que contêm o metal é diferente daquela que se forma no sistema com apenas um extrator.

Ainda segundo Marcus e Kertes⁽⁴⁴⁾, há 4 grupos diferentes de combinações sinérgicas que são:

- 1) agente quelante e ligante neutro. Ex.: HTTA-TOPO ,
HTTA-TBP
- 2) ácido alquilfosfórico e ligante neutro. Ex.: HDEHP-
-TBP, HDEHP-TOPO
- 3) dois agentes quelantes. Ex.: HTTA-HDEHP
- 4) dois ligantes neutros. Ex.: TBP-TOPO

O primeiro grupo, constituído de agente quelante e ligante neutro, é o mais simples e o mais estudado. Aplica-se na extração de um grande número de metais em diferentes estados de oxidação.

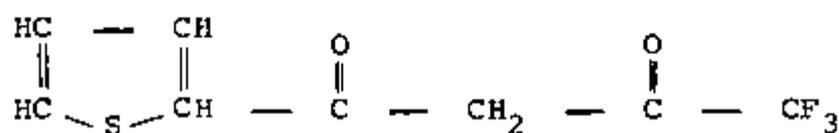
As misturas que pertencem ao segundo grupo, provocam um efeito sinérgico menor e o número de metais que apresentam esse efeito nas extrações é aparentemente mais limitado. A principal diferença no comportamento desses dois tipos de combinações decorre da composição do aduto sinérgico formado e da sua estabilidade.

O efeito sinérgico produzido pelas combinações de extratores que constituem o terceiro e quarto grupos, é fraco. Há poucos trabalhos experimentais sobre o assunto e os mecanismos envolvidos nas extrações não são bem entendidos. No caso de dois quelantes ácidos participando do complexo, a reação é essencialmente a de formação de um complexo misto que pode ou não levar a um aumento na extração do metal.

II.2. GENERALIDADES SOBRE OS EXTRATORES USADOS

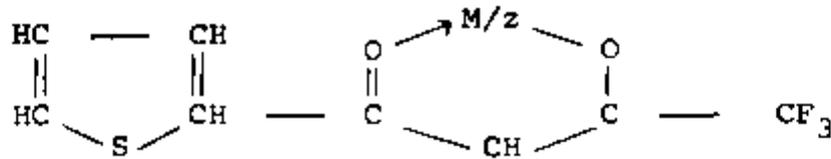
II.2.1. Tenoiltrifluoroacetona (HTTA)

O HTTA é uma β -dicetona e existe nas três formas seguintes ⁽⁵⁴⁾:



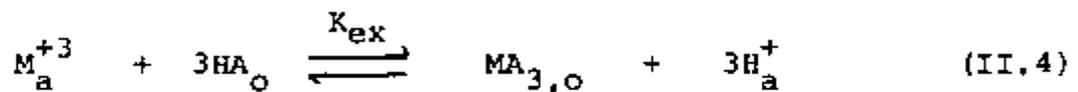
(forma cetônica)

latos metálicos altamente extraíveis, com a seguinte estrutura:



onde z é a carga do íon metálico não complexado.

Segundo Bronaugh e colaboradores⁽⁹⁾, o equilíbrio global envolvido na distribuição de um íon lantanídico entre a fase aquosa e a solução de HTTA num solvente orgânico pode ser representada pela equação:



onde HA é a forma enólica do HTTA e os índices a e o indicam fases aquosa e orgânica, respectivamente.

Para a equação (II.4) ser válida, devem ser admitidas as seguintes condições:

- (1) a probabilidade de existir um quelato metálico na fase aquosa é desprezível;
- (2) MA_3 é o único complexo importante existente na fase orgânica;
- (3) não ocorrem reações paralelas que diminuam a carga do íon lantanídico trivalente, tais como a complexação por íons presentes na fase aquosa ou a hidrólise.

Se essas condições forem satisfeitas, a constante de equilíbrio da reação (II.4), é dada por:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{MA}_3]_{\text{o}} [\text{H}^+]_{\text{a}}^3}{[\text{M}^{+3}]_{\text{a}} [\text{HA}]_{\text{o}}^3} \quad (\text{II.5})$$

onde os colchetes indicam atividades termodinâmicas. Da equação (II.5), tem-se:

$$\frac{[\text{MA}_3]_{\text{o}}}{[\text{M}^{+3}]_{\text{a}}} = K_{\text{ex}} \frac{[\text{HA}]_{\text{o}}^3}{[\text{H}^+]_{\text{a}}^3} \quad (\text{II.6})$$

em que o primeiro membro corresponde à razão de distribuição D. A equação (II.6) pode então ser escrita da seguinte forma:

$$D = K_{\text{ex}} \frac{[\text{HA}]_{\text{o}}^3}{[\text{H}^+]_{\text{a}}^3} \quad (\text{II.7})$$

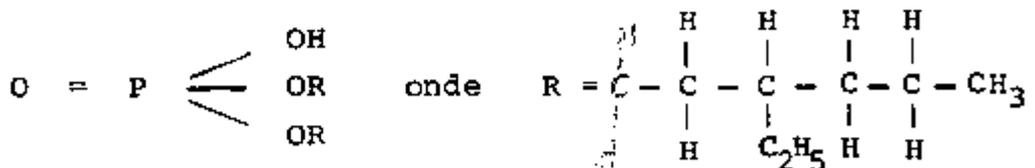
A equação (II.7) mostra que a razão de distribuição, num dado pH, aumenta com a terceira potência da concentração de HTTA e que, para uma concentração constante de HTTA, D diminui com a terceira potência da concentração de H^+ na fase aquosa. Portanto, a relação dos lantanídeos deve aumentar com o aumento do pH e da concentração do HTTA.

II.2.2. Ácido di (2-etilhexil) fosfórico (HDEHP)

Os ácidos fósforo-orgânicos associam-se facilmente formando dímeros ou agregados maiores. Além disso, apresentam o fenômeno da solvatação do complexo formado entre o metal e o extrator por adição de uma ou mais moléculas de extrator.

Pode-se dizer que ambos, a extensão da polimerização do extrator e o grau de solvatação das espécies metálicas, são, geralmente, sensíveis a vários parâmetros experimentais, entre os quais a natureza do diluente (aumento da agregação em hidrocarbonetos alifáticos), a concentração do extrator e a quantidade de metal presente na fase orgânica. De acordo com Marcus e Kertes⁽⁴⁴⁾, a saturação resulta no abaixamento da solvatação do complexo e mesmo na desagregação do extrator.

O HDEHP apresenta a seguinte fórmula estrutural⁽⁴⁰⁾:



É um líquido viscoso e incolor quando puro. Sua solubilidade em água é 0,14 gramas/litro e diminui acentuadamente em soluções aquosas ácidas⁽⁸⁾.

O HDEHP contém um átomo de hidrogênio ácido substituível e um átomo de oxigênio doador de elétrons. Em soluções orgânicas de HDEHP, ocorrem ligações intermoleculares fortes por meio de átomos de hidrogênio, tanto nos compostos hidratados como nos não hidratados e formam-se dímeros na maioria dos diluentes.

O mecanismo de extração pelo HDEHP (HX), como dímero monoionizável, é dado por:



com formação de um complexo contendo $2z$ moléculas do fosfato e somente a metade dos hidrogênios ácidos substituída.

II.2.3. Fosfato de tri-n-butila (TBP) e Óxido de tri-n-octil fosfina (TOPO)

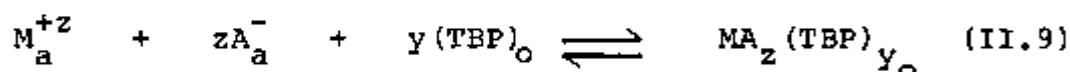
Segundo Braun e Ghersini⁽⁸⁾, os compostos fosforo-orgânicos neutros, como o TBP e o TOPO, extraem íons metálicos por substituição da água existente nas espécies neutras solvatadas. Sob certas condições, pode ocorrer a extração pelo mecanismo de associação iônica.

A extração do cátion metálico resulta, normalmente, da competição entre o extrator, a água e o ânion ou outro ligante presente na solução aquosa em solva

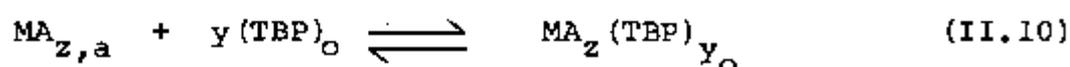
tar o próprio cátion. A espécie extraída é um complexo neutro, formado pelo cátion e o ligante aniônico, não necessariamente na sua forma predominante.

O papel da água é muito importante no processo global, porque ela compete na solvatação das espécies extraíveis. Somente com soluções fortemente iônicas, onde a atividade ou o efeito competitivo da água são diminuídos, se obtêm valores altos para a razão de distribuição do metal. Uma força iônica alta também favorece a formação de complexos metálicos não-ionizados, condição essencial para a extração.

A extração, tomando o TBP como representante dos extratores neutros, pode ser descrita pelas seguintes equações:



ou



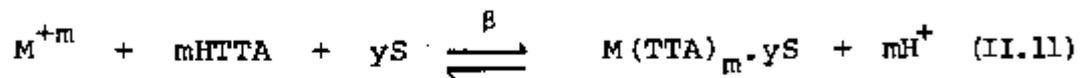
onde A^- é o ânion do ligante presente na fase aquosa.

II.3. MECANISMO DO SINERGISMO

Segundo Marcus e Kertes⁽⁴⁴⁾, o mecanismo do sinergismo, como será visto a seguir, difere um pouco nos vários tipos de misturas de extratores.

II.3.1. Sistemas Constituídos por um Agente Quelante e um Ligante Neutro

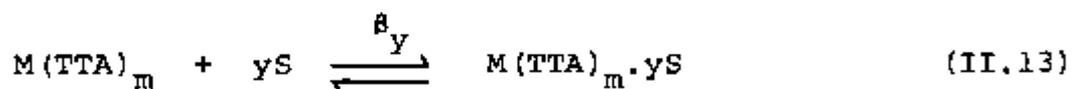
A reação sinérgica que envolve o metal (M^{+m}), o agente quelante (HTTA) e o ligante neutro (S) é a seguinte:



e a sua constante de equilíbrio é definida pela relação:

$$\beta = \frac{[M(TTA)_m \cdot yS] [H^+]^m}{[M^{+m}] [HTTA]^m [S]^y} \quad (II.12)$$

Na fase orgânica, ocorre a seguinte reação, responsável pelo sinergismo:



e a sua constante de equilíbrio é dada pela seguinte expressão:

$$\beta_y = \frac{[M(TTA)_m \cdot yS]}{[M(TTA)_m] [S]^y} \quad (II.14)$$

Os fatores que afetam o equilíbrio sinérgico e a estabilidade dos adutos formados são os seguintes:

- a) basicidade e estrutura do ligante neutro
- b) natureza do diluente
- c) habilidade de coordenação do metal
- d) poder de complexação do agente quelante

Com relação ao fator "a", o aumento do efeito sinérgico provocado por compostos fosforo-orgânicos se relaciona com o aumento da basicidade desses compostos, isto é:

fosfato < fosfonato < fosfinato < óxido de fosfina

Fazendo-se restrições aos fatores estéricos, a estabilidade dos adutos aumenta com o aumento das propriedades doadoras da molécula.

A influência do fator "b" se relaciona com a polaridade do diluente. Comparando o efeito de vários diluentes, observou-se que, quanto menor a sua polaridade, maior é o efeito sinérgico provocado pela mistura dos extratores. Embora ocorram diferenças acentuadas no sinergismo com o tipo de diluente, a composição do aduto permanece inalterada.

Quanto à habilidade de coordenação do metal, fator "c", foi observado que, entre metais de um mesmo grupo para os quais a composição estequiométrica dos adutos é semelhante, há um decréscimo pequeno mas finito do sinergismo com o decréscimo do raio iônico do metal. Embora a estabilidade do quelato metal-TTA seja

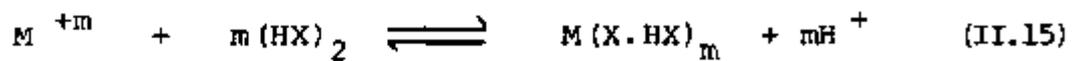
geralmente maior quanto menor o raio iônico do íon metálico, o fator preponderante para o valor da constante de equilíbrio K_y é a estabilidade do aduto formado. O fenômeno pode ser atribuído, em parte, à energia mínima necessária para acomodar o ligante neutro a qual varia com o aumento do raio iônico do átomo metálico central.

Em relação ao poder de complexação do agente quelante, fator "d", muitos estudos comparativos indicam que, quanto mais estável for o complexo metálico formado pelo agente quelante, menor será a facilidade do ligante neutro se ligar ao metal.

→ II.3.2. Sistemas Constituídos por um Ácido Alquilfosfórico e um Ligante Neutro

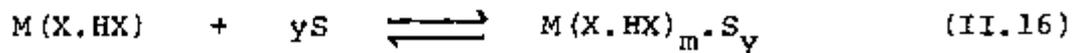
Há duas teorias que procuram explicar o mecanismo do efeito sinérgico na extração de um metal por sistemas deste tipo. Uma admite que o aduto se forme por adição do ligante neutro S ao complexo metal-HX formado entre o metal e o componente ácido HX e a outra postula a substituição de uma ou mais moléculas do extrator ácido HX na espécie metal-HX por um número igual de moléculas do ligante neutro. Os resultados experimentais encontrados na literatura indicam que a formação de um produto de adição é a causa mais provável do aumento da transferência do metal para a fase orgânica.

Os ácidos dialquilfosfóricos que se apresentam como dímeros, na maioria dos diluentes, extraem os metais essencialmente de dois modos diferentes. Sob condições em que a quantidade de metal na fase orgânica é pequena, a extração é dada pela reação:

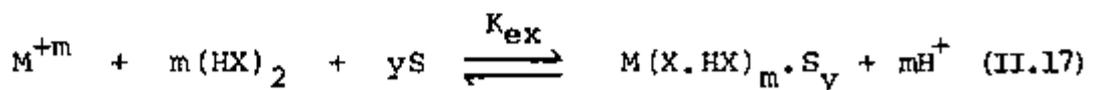


Em diluentes polares que minimizam ou mesmo evitam a monomerização dos ácidos HX, a composição dos complexos metálicos na fase orgânica é do tipo MX_m ao invés de $M(X.HX)$.

Quando, porém, um extrator neutro é adicionado a um sistema que contém quantidades ao nível de traços de metal, a razão de distribuição do metal aumenta devido à maior facilidade de extração do aduto que se forma na fase orgânica, de acordo com a seguinte reação:



A reação global que ocorre no sistema é representada pela seguinte equação:



e a sua constante de equilíbrio é dada pela relação:

$$K_{\text{ex}} = \frac{[M(X.HX)_m \cdot S_y] [H^+]^m}{[M^{+m}] [(HX)_2]^m [S]^y} \quad (\text{II.18})$$

II.3.3. Sistemas com dois ligantes neutros

Para tais sistemas, dispõe-se de pouca informação e o mecanismo do efeito sinérgico é pouco entendido.

A escola russa admite a formação de solvatos mistos para explicar a extração sinérgica, quando estão presentes dois componentes neutros. Um efeito sinérgico pode ocorrer sempre que o número de solvatação das espécies inorgânicas for maior do que a unidade e também quando as propriedades químicas e as dimensões das moléculas dos componentes não diferirem muito entre si.

II.3.4. Sistemas com dois ligantes ácidos

O efeito sinérgico foi observado na extração de vários metais com uma grande variedade de misturas binárias de β -dicetonas. Marcus e colaboradores (42, 43) sugerem que somente a combinação de uma β -dicetona fraca e outra forte, em relação à capacidade de complexação, leva à formação de complexos de grande estabilidade. Quanto maior a diferença entre as constantes de estabilidade dos complexos binários originais, maior será a estabilidade do complexo misto.

Na extração de um metal trivalente por duas β -dicetonas (HA e HB), o processo sinérgico pode envolver a formação de vários complexos, por exemplo: MA_3 , MA_2B , MAB_2 e MB_3 e, também, dos adutos $MA_3.HA$ ou $MB_3.HB$, conforme observado por Sekine e Dryrssen⁽⁶⁶⁾.

II.4. COMPOSIÇÃO DAS ESPÉCIES EXTRAÍDAS

Vários métodos são usados para estabelecer a composição dos adutos extraídos em sistemas sinérgicos e para determinar as constantes de equilíbrio desses adutos.

No presente trabalho, usou-se o método do coeficiente angular para estudar a composição dos adutos formados com a mistura HTTA-TOPO. A aplicação deste método pode ser estendida a outros sistemas desde que se escolham as condições experimentais apropriadas e se façam modificações convenientes nos cálculos.

O uso de íons metálicos radioativos, na concentração de traçadores, permite trabalhar em condições tais que:

$$C_M \ll C_{HA} \text{ e } C_S$$

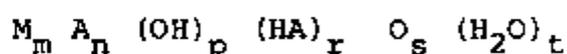
onde C_M , C_{HA} e C_S são, respectivamente, a concentração inicial do metal na fase aquosa e as concentrações iniciais do agente quelante e do ligante neutro na fase orgânica.

Como o HTTA e o TOPO são praticamente insolú-

veis na fase aquosa, admiti-se, com boa aproximação, que a concentração de equilíbrio de ambos seja igual à concentração inicial.

II.4.1. Complexos Mono e Polinucleares

De acordo com Stary⁽⁷¹⁾, o complexo de um metal M de carga z que se distribui entre o diluente orgânico (O) e a água, na presença do ligante HA, pode ser representado pela seguinte fórmula geral, na qual a carga elétrica foi omitida para efeito de simplificação:



Se os experimentos de extração forem realizados mantendo-se a força iônica constante, a constante de estabilidade estequiométrica do complexo citado é definida pela equação:

$$\beta_{m,n,p,r,s,t} = \frac{[M_m A_n (OH)_p (HA)_r O_s (H_2O)_t]}{[M]^m [A]^n [OH]^p [HA]^r [O]^s [H_2O]^t} \quad (II.19)$$

e a sua constante de distribuição é definida por:

$$K_{D,m,n,p,r,s,t} = \frac{[M_m A_n (OH)_p (HA)_r O_s (H_2O)_t]_O}{[M_m A_n (OH)_p (HA)_r O_s (H_2O)_t]_a} \quad (II.20)$$

Introduzindo as quantidades x , y e z definidas por

$$n + r = x$$

$$n + p = y$$

$$p + t = z$$

e adotando a notação de Stary⁽⁷¹⁾ e Rydberg⁽⁶¹⁾, a fórmula do complexo $M_m A_n (OH)_p (HA)_r O_s (H_2O)_t$ pode ser escrita como sendo:

$$M_m (HA)_x (H)_{-y} (H_2O)_z O_s$$

pois

$$\begin{aligned} A_n (HA)_r &= (H)_{-n} H_n A_n (HA)_r = (H)_{-n} (HA)_n (HA)_r \\ &= H_{-n} (HA)_{n+r} = H_{-n} (HA)_x \end{aligned}$$

e

$$\begin{aligned} (OH)_p (H_2O)_t &= (H_2O)_p (H)_{-p} (H_2O)_t = H_{-p} (H_2O)_{p+t} \\ &= (H)_{-p} (H_2O)_z \end{aligned}$$

logo

$$\begin{aligned} M_m A_n (OH)_p (HA)_r O_s (H_2O)_t &= M_m (H)_{-n} (HA)_x (H)_{-p} (H_2O)_z O_s \\ &= M_m (H)_{-y} (HA)_x (H_2O)_z O_s \end{aligned}$$

Uma vez que se mantenha constante a força iônica

ca, a concentração das moléculas de água fica praticamente constante e o efeito de hidratação $(H_2O)_z$ pode ser incluído nas constantes de estabilidade. Portanto a equação (II.19) se torna:

$$\beta_{m,x,y,s} = \frac{[M_m (HA)_x (H)_{-y} O_s]}{[M]^m [HA]^x [H]^{-y} [O]^s} \quad (II.21)$$

ou seja

$$[M_m (HA)_x (H)_{-y} O_s] = \beta_{m,x,y,s} \cdot [M]^m [HA]^x [H]^{-y} [O]^s \quad (II.22)$$

A extração do complexo neutro ocorre, principalmente, com solventes orgânicos de baixa constante dielétrica e, assim sendo, pode-se admitir que somente a espécie $M_m (HA)_x (H)_{-mN} O_s$ é extraída na fase orgânica. Desse modo, a equação (II.22) fica sendo:

$$[M_m (HA)_x (H)_{-mN} O_s]_o = K_{D,m,x,mN,s} [M_m (HA)_x (H)_{-mN} O_s]_a \quad (II.23)$$

Pela definição da razão de distribuição, D, de um metal que se distribui entre uma fase orgânica e uma fase aquosa, pode-se escrever:

$$D = \frac{\sum_{m=1}^m \sum_{x=0}^x \sum_{s=0}^s m \beta_{m,x,mN,s} K_{D,m,x,mN,s} [M]^m [HA]^x [H]^{-mN} [O]^s}{\sum_{m=1}^m \sum_{y=0}^y \sum_{x=0}^x \sum_{s=0}^s m \beta_{m,x,y,s} [M]^m [HA]^x [H]^{-y} [S]^s} \quad (II.24)$$

onde a concentração total do metal na fase orgânica corresponde à concentração do metal no complexo sem carga que foi extraído pelo solvente orgânico. O índice \underline{m} pode variar de um a \underline{m} ; \underline{x} e \underline{s} podem variar de zero a \underline{x} e \underline{s} , respectivamente. A concentração total de metal na fase aquosa é a soma das concentrações do metal nas formas $M_m (HA)_x (H)_{-y} O_s$, cujas cargas são $mN-y$.

Se são formados somente complexos mononucleares, m é igual à unidade e a equação (II.24) se torna:

$$D = \frac{\sum_{x=0}^{\underline{x}} \sum_{s=0}^{\underline{s}} \beta_{x,N,s} [HA]^x [H]^{-N} [O]^s}{\sum_{x=0}^{\underline{x}} \sum_{y=0}^{\underline{y}} \sum_{s=0}^{\underline{s}} \beta_{x,Y,s} [HA]^x [H]^{-Y} [O]^s} \quad (II.25)$$

Quando a razão de distribuição varia com a concentração do metal, conforme a equação (II.24), há formação de complexos polinucleares; caso contrário formam-se complexos mononucleares. Desse modo, se forem realizados experimentos em que se mantém fixa a concentração do ligante e se varia a concentração do metal, é possível verificar qual o tipo de complexo formado.

II.4.2. Método do Coeficiente Angular

A composição do aduto sinérgico é determinada pelo estudo da variação de um dos parâmetros, mantendo-se todos os outros constantes. Como o metal está presente em quantidades ao nível de traços, os parâmetros

sinérgicos ficam sendo três: concentração do íon hidrogênio na fase aquosa, concentração do agente quelante e concentração do ligante neutro, ambas na fase orgânica.

Obtém-se, assim, a razão de distribuição, D_{sin} , em função de uma das variáveis, $[H^+]$, $[HA]$ ou $[S]$, mantendo-se as outras duas constantes. A composição do aduto pode então ser estabelecida a partir do coeficiente angular da reta que se obtém ao fazer um gráfico da variação de $\log D_{\text{sin}}$ em função do logaritmo da concentração de cada um dos extratores, mantendo-se constantes todas as outras variáveis. Os dados obtidos podem ser usados para o cálculo das constantes de equilíbrio das reações sinérgicas.

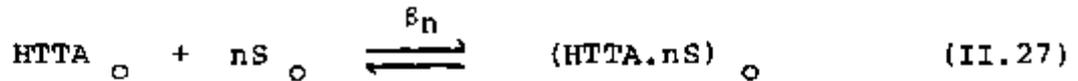
O desenvolvimento do método envolve várias etapas que serão descritas a seguir para o caso de HTTA e um ligante neutro S.

II.4.2.1. Determinação da constante de distribuição do HTTA e da constante de equilíbrio da espécie (HTTA, nS)

A constante de distribuição do HTTA é dada pela relação:

$$K_{D(TTA)} = \frac{[HTTA]_o}{[HTTA]_a} \quad (II.26)$$

A interação entre o HTTA e S, TOPO no caso, é expressa pela seguinte reação:



cuja constante de equilíbrio é dada por:

$$\beta_n = \frac{[\text{HTTA.nS}]_o}{[\text{HTTA}]_o [\text{S}]_o^n} \quad (\text{II.28})$$

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

$$D' = \frac{[\text{HTTA}]_o + [\text{HTTA.nS}]_o}{[\text{HTTA}]_a} \quad (\text{II.29})$$

Combinando (II.28) e (II.29), tem-se:

$$D' = K_{TTA} (1 + \beta_n [\text{S}]_o^n) \quad (\text{II.30})$$

Admitindo $n=1$ em (II.27), é possível calcular a concentração do oxidoador livre $[\text{S}]_o$ pela seguinte equação:

$$[\text{S}]_o = C_S - (D' - K_{D(TTA)}) \frac{C_{\text{HTTA}}}{D' + 1} \quad (\text{II.31})$$

que se deduz combinando (II.26), (II.28) e (II.29) e onde C_S é a concentração inicial de S e C_{HTTA} a concen

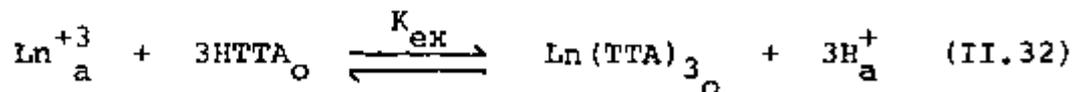
tração inicial do HTTA. No Apêndice I encontra-se a dedução completa da equação (II.31).

De acordo com (II.30), um gráfico de D' em função da concentração de equilíbrio de S livre na fase orgânica deve dar uma reta se $n=1$ no sistema em estudo. A partir do gráfico, determina-se a constante de distribuição do HTTA (coeficiente linear) e a constante de formação β da espécie HTTA.S, pois o coeficiente angular da reta corresponde ao produto $(K_{D(TTA)} \cdot \beta)$.

Na dedução feita acima, ignoraram-se as formas hidratadas do HTTA, de S e de HTTA.S e considerou-se desprezível a influência da variação das concentrações nos valores dos coeficientes de atividade.

II.4.2.2. Determinação de x na fórmula do composto $\text{Ln}(\text{TTA})_x \cdot y(\text{TOPO})$

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



cuja constante de equilíbrio é expressa pela relação:

$$K_{ex} = \frac{[\text{Ln}(\text{TTA})_3]_o [\text{H}^+]_a^3}{[\text{Ln}^{+3}]_a [\text{HTTA}]_o^3} \quad (\text{II.33})$$

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

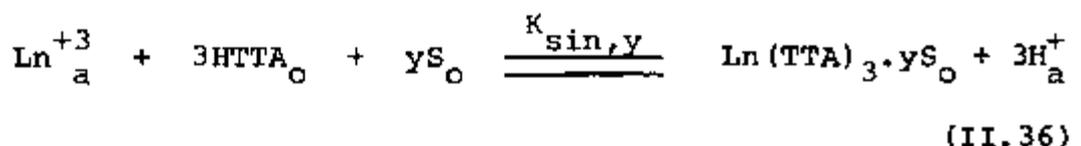
$$D = \frac{[\text{Ln}(\text{TTA})_3]_o}{[\text{Ln}^{+3}]_a} \quad (\text{II.34})$$

Na equação (II.34) considerou-se desprezível a concentração de complexos do lantanídeo na fase aquosa em comparação com a concentração do lantanídeo não complexado. A partir das equações (II.33) e (II.34), pode-se deduzir a seguinte expressão para a razão de distribuição do lantanídeo:

$$D = K_{\text{ex}} \frac{[\text{HTTA}]_o^3}{[\text{H}^+]_a^3} \quad (\text{II.35})$$

De acordo com a equação (II.35), 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. O valor de x para os lantanídeos trivalentes deve ser 3.

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:

$$K_{\text{sin},y} = \frac{[\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot y\text{S}]_o}{[\text{Ln}^{+3}]_a} \cdot \frac{[\text{H}^+]_a^3}{[\text{HTTA}]_o^3 [\text{S}]_o^y} \quad (\text{II.37})$$

A razão de distribuição do lantanídeo é dada por:

$$D_{\text{sin},y} = \frac{[\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot y\text{S}]_o}{[\text{Ln}^{+3}]_a} \quad (\text{II.38})$$

que, em função da constante de equilíbrio da extração, se torna:

$$D_{\text{sin},y} = K_{\text{sin},y} \frac{[\text{HTTA}]_o^3 \cdot [\text{S}]_o^y}{[\text{H}^+]_a^3} \quad (\text{II.39})$$

Admitindo-se que $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{S}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{S}$ 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:

$$D_T = D + D_{\text{sin},1} + D_{\text{sin},2} \quad (\text{II.40})$$

Substituindo-se em (II.40) o valor de $D_{\text{sin},y}$ da equação (II.39) para $y = 1$ e 2 tem-se:

$$\frac{D_T - D}{[\text{S}]_o} = K_{\text{sin},1} \frac{[\text{HTTA}]_o^3}{[\text{H}^+]_a^3} + K_{\text{sin},2} \frac{[\text{HTTA}]_o^3}{[\text{H}^+]_a^3} \cdot [\text{S}]_o \quad (\text{II.41})$$

Se a concentração do HTTA na fase orgânica e a concentração do íon hidrogênio na fase aquosa forem mantidas constantes, um gráfico de $(D_T - D) / [S]_0$ em função de $[S]_0$ dará uma reta somente se as duas únicas espécies sinérgicas presentes na fase orgânica forem $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{S}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{S}$.

O coeficiente angular (m) dessa reta e o valor da intersecção da reta na origem (c) são definidos pelas seguintes equações:

$$m = K_{\text{sin},2} \cdot \frac{[\text{HTTA}]_0^3}{[\text{H}^+]_a} \quad (\text{II.42})$$

$$c = K_{\text{sin},1} \cdot \frac{[\text{HTTA}]_0^3}{[\text{H}^+]_a^3} \quad (\text{II.43})$$

Conhecendo-se os valores da concentração de equilíbrio do HTTA na fase orgânica e o pH da fase aquosa no equilíbrio, determinam-se os valores de $K_{\text{sin},1}$ e $K_{\text{sin},2}$ a partir das relações (II.43) e (II.42), respectivamente.

II.4.2.3. Correção devida à interação HTTA.TOPO

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

$$\text{Log } D_{\text{II}} = \text{log } D_{\text{I}} - x (\text{log } [\text{TOPO}]_{\text{I}} - \text{log } [\text{TOPO}]_{\text{II}}) \quad (\text{II.44})$$

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

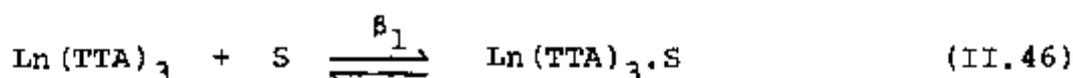
Introduzindo-se o valor de x achado nos resultados obtidos para $\text{log } D_{\text{sin}}$ em função do logaritmo da concentração de HTTA (item II.4.2.2), Khopkar e Mathur⁽³⁸⁾ propuseram a seguinte equação empírica que permite corrigir o valor de $\text{log } D_{\text{sin}}$ levando-se em conta, simultaneamente, a variação da concentração de TOPO livre na fase orgânica:

$$\text{Log } D^* = \text{log } D_{\text{sin}} - x (\text{log } [\text{TOPO}]_{\text{I}} - \text{log } [\text{TOPO}]_{\text{II}}) \quad (\text{II.45})$$

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

II.4.2.4. Cálculo das constantes de equilíbrio (β_1 , β_2 e K_2) para as reações de adição da fase orgânica

As reações de adição que ocorrem na fase orgânica são as seguintes:



$$\text{Ln (TTA)}_3 + 2S \xrightleftharpoons{\beta_2} \text{Ln (TTA)}_3 \cdot 2S \quad (\text{II.47})$$

$$\text{Ln (TTA)}_3 \cdot S + S \xrightleftharpoons{K_2} \text{Ln (TTA)}_3 \cdot 2S \quad (\text{II.48})$$

onde β_1 , β_2 e K_2 são as respectivas constantes de equilíbrio dadas pelas seguintes equações:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Ln (TTA)}_3 \cdot S]_0}{[\text{Ln (TTA)}_3]_0 \cdot [S]_0} \quad (\text{II.49})$$

$$\beta_2 = \frac{[\text{Ln (TTA)}_3 \cdot 2S]_0}{[\text{Ln (TTA)}_3]_0 \cdot [S]_0} \quad (\text{II.50})$$

$$K_2 = \frac{[\text{Ln (TTA)}_3 \cdot 2S]_0}{[\text{Ln (TTA)}_3 \cdot S]_0 \cdot [S]_0} \quad (\text{II.51})$$

Combinando a equação (II.49) com (II.34), (II.43) e (II.37) para $n=1$; a equação (II.50), com (II.34), (II.42) e (II.37) para $n=2$ e a equação (II.51) com (II.49) e (II.50) chega-se, respectivamente, aos valores de β_1 , β_2 e K_2 em função de c , m e D , conforme as seguintes expressões:

$$\beta_1 = \frac{c}{D} \quad (\text{II.52})$$

$$\beta_2 = \frac{m}{D} \quad (\text{II.53})$$

$$K_2 = \frac{\beta_2}{\beta_1} \quad (\text{II.54})$$

Todos os símbolos usados nesta tese se encontram mencionados no Apêndice II.

P A R T E E X P E R I M E N T A L

C A P Í T U L O I I I - P A R T E G E R A L

Descrevem-se, neste Capítulo, os equipamentos, reagentes, soluções e o procedimento experimental usado nos experimentos de extração apresentados nos Capítulos IV a VII.

III.1. EQUIPAMENTOS E MATERIAL DE LABORATÓRIO

- Espectrômetro de raios gama, constituído de um analisador monocanal "Nuclear Chicago", modelo 8753, acoplado a um detetor de cintilação de NaI(Tl), tipo poço, de 5,1 por 4,4 centímetros.
- Espectrômetro de raios gama "Hewlett-Packard" constituído de um analisador de 4096 canais, acoplado a um detetor de Ge-Li com 27 cm³ de volume ativo e resolução de 3,4 keV no pico em 1,33 MeV do espectro de raios gama do ⁶⁰Co, acoplado a um mini-computador "Hewlett-Packard", modelo 2100 A.
- Espectrômetro de raios gama "ORTEC" constituído de um analisador de 4096 canais, modelo 6240 B acoplado a um detetor de Ge(Li) ORTEC, modelo 8001-1521W com resolução de 2,45 keV no pico em 1,33 MeV do espectro de raios gama do ⁶⁰Co ligado a um mini-computador PDP-11 da Digital.

- Espectrômetro Beckman Modelo DB e cubetas de quartzo de 10 mm de caminho ótico.
- Espectrômetro de NMR, marca Varian, Modelo T-60, usado para obter os espectros de ressonância magnética protônica da tenciltrifluoroacetona (HTTA).
- Medidor de pH marca Methrohm Modelo E-350B, com escala de leitura com divisões de 0,1 unidades de pH e eletrodo combinado de vidro tipo EA-120 da Methrohm.
- Agitador Mecânico Termostatizado a 25°C, marca B.T.L. "Unitemp".
- Funis de separação cilíndricos, com 13 centímetros de comprimento e 1,8 centímetros de diâmetro interno, usados nos experimentos de extração.
- Material de uso comum em laboratório: Balões volumétricos, Pipetas, Micropipetas, Copos, etc.

III.2. REAGENTES

- Ácido Nítrico, densidade: 1,41, Carlo Erba
- Nitrato de Sódio p.a., Baker & Adamson
- Ciclohexano, densidade: 0,772 - 0,776 g/ml, BDH Laboratory Reagents, usado como diluente
- Acetato de Sódio p.a., Carlo Erba
- Ácido Acético Glacial, densidade: 1,051, Carlo Erba
- Pentóxido de Fósforo (P_2O_5), E. Merck

- Carbonato de Sódio Anidro p.a., Baker & Adamson
- Óxido de Itérbio (Yb_2O_3) p.a., Johnson Matthey Chemicals Limited
- Óxido de Lantânio (La_2O_3) p.a., BDH Laboratory Chemicals Division
- Óxido de Térbio (Tb_2O_3) p.a., BDH Laboratory Chemicals Division
- Fosfato de tri-n-butila (TBP) comercial. Procedência norte americana e sem indicação de marca. Foi purificado pelo método de Rolf⁽⁶⁰⁾, com a finalidade de remover os produtos de degradação que são o ácido mono-butilfosfórico (H_2MBP) e o ácido dibutilfosfórico (HDBP). Esta purificação foi realizada agitando-se volumes iguais de TBP e solução aquosa de carbonato de sódio a 10%. Uma vez que o H_2MBP e o HDBP são solúveis na solução alcalina, eles podem ser separados do TBP que permanece na fase orgânica. Após a operação de lavagem com a solução de carbonato de sódio, o TBP foi lavado diversas vezes com igual volume de água destilada até que esta apresentasse pH neutro . Em seguida, o TBP foi centrifugado e colocado num dessecador sob vácuo por 8 horas, para eliminação completa da água.
- Ácido di(2-etilhexil) fosfórico (HDEHP) da Consolidated Midland Corporation. Este ácido pode conter ácido mono (2-etilhexil) fosfórico (H_2MEHP) e traços de piro-ésteres que, se presentes, aumentam o poder

de extração tanto do HDEHP como do H_2MEHP . Para verificar o grau de pureza de HDEHP, adotou-se o método de purificação proposto por Peppard e colaboradores (53). Adicionaram-se 25 ml de HCl 6N a 100 ml de HDEHP e a mistura foi mantida em agitação durante 16 horas à temperatura de $60^{\circ}C$. Com este procedimento, destroem-se os piro-ésteres por hidrólise. Separou-se a fase orgânica que foi lavada, em seguida, 5 vezes com 50 ml de água destilada. Após centrifugação para eliminação total da água, adicionaram-se 50 ml de etileno-glicol e 50 ml de éter etílico aos 100 ml de HDEHP. Agitou-se a mistura e separou-se a fase etérea. Este procedimento foi repetido mais duas vezes com novas porções de 50 ml de etileno-glicol. A fase etérea livre de H_2MEHP , foi deixada algumas horas exposta ao ar à temperatura ambiente para a evaporação do éter etílico, obtendo-se, como produto final, o HDEHP puro.

Para verificar se o processo de purificação era necessário, compararam-se o HDEHP original com o HDEHP purificado. Prepararam-se soluções de um grama de cada um dos produtos em 25 ml de uma mistura contendo 75% de álcool etílico e 25% de água. Titularam-se potenciométricamente essas soluções com solução de NaOH 0,2N padronizada. Verificou-se que os volumes de NaOH 0,2N gastos nas titulações eram praticamente iguais. Concluiu-se assim que o HDEHP origi

nal era suficientemente puro e passou a ser usado em todos os experimentos sem purificação prévia.

- Tenoiltrifluoroacetona (HTTA) da Aldrich Chemical Co Inc. O HTTA sofre degradação quando exposto à luz e por se tratar de reagente estocado há vários anos, achou-se conveniente verificar a sua pureza. Para tal, destilaram-se 5 gramas de HTTA em banho-maria, sob pressão reduzida. O HTTA destilou a uma temperatura de 59°C e o processo total durou cerca de 7 horas. Em seguida, colocou-se o HTTA destilado e o original (sem purificação), num dessecador sob atmosfera de P_2O_5 , durante 4 horas. Após o procedimento de secagem, obtiveram-se os espectros de ressonância magnética protônica, usando como solvente o CDCl_3 e o tetrametilsilano como referência interna. Os espectros obtidos são mostrados nas Figuras III.1 e III.2. Uma comparação entre os dois espectros permitiu concluir que não havia presença de impurezas na amostra original de HTTA. Posteriormente, os espectros foram comparados com o espectro obtido com um padrão de HTTA da Sadtler⁽⁶²⁾, confirmando-se a pureza do HTTA original e destilado.

O HTTA foi então utilizado sem purificação prévia, tomando-se o cuidado de mantê-lo sob atmosfera de P_2O_5 , num dessecador a vácuo, antes de seu uso e também de mantê-lo sempre protegido da luz para evitar sua decomposição.

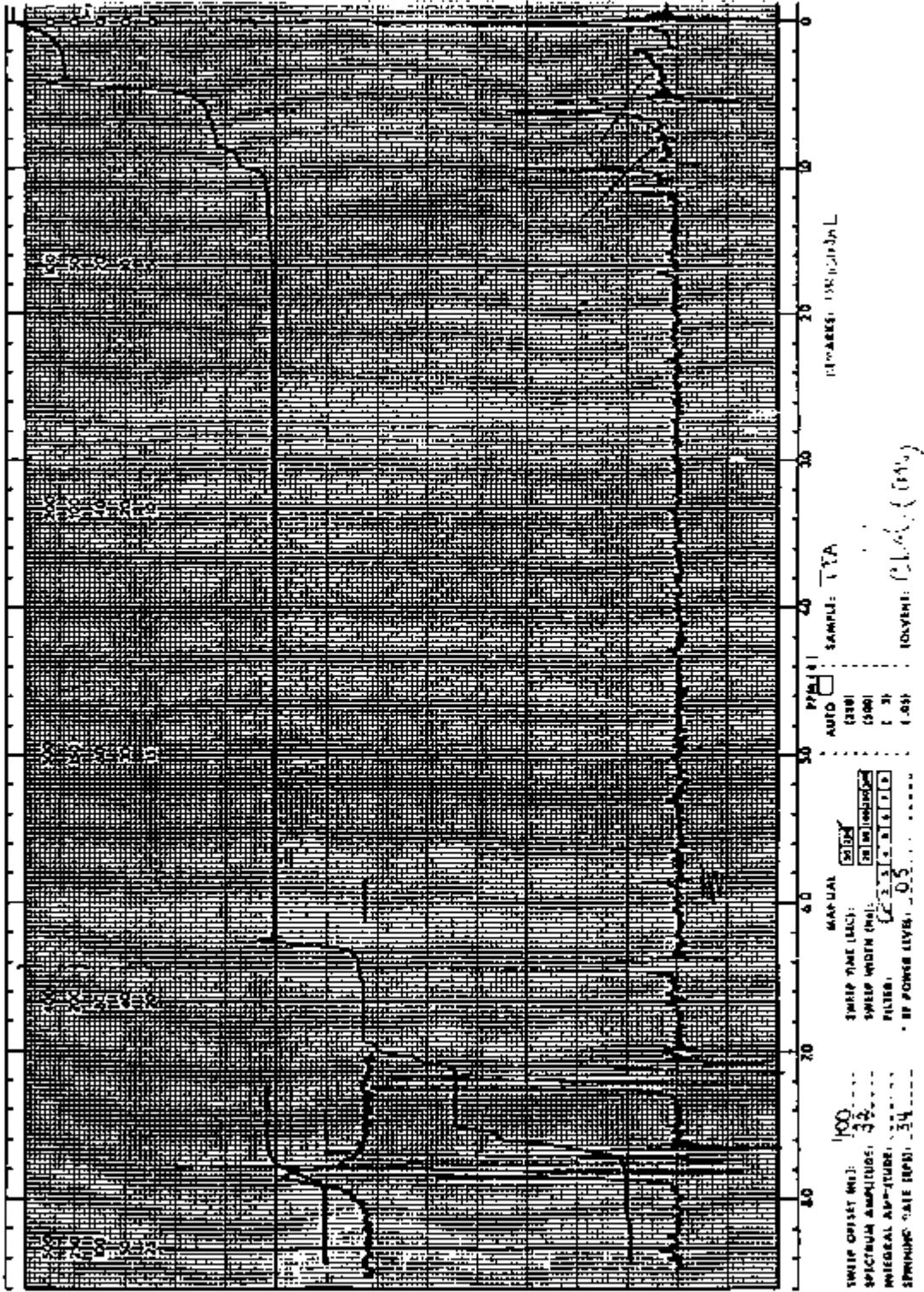


FIGURA III.1 - Espectro NMR do HTTA Sem Purificação.

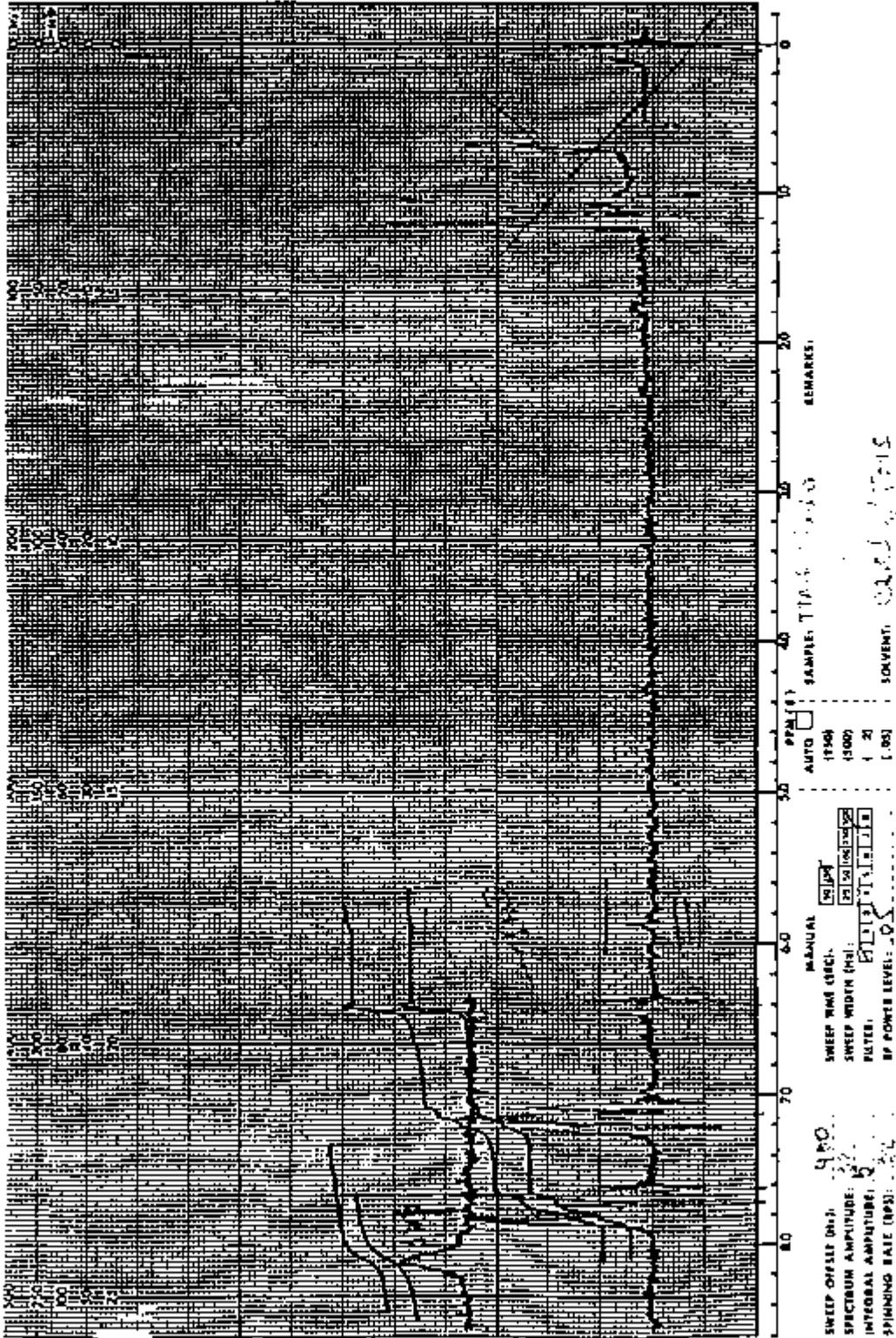


FIGURA III.2 - Espectro NMR do HTA Destilado (Purificado).

- Óxido de tri-n-octilfosfina (TOPO) da Polysciences Inc. de grau analítico e portanto usado sem purificação prévia.

III.3. SOLUÇÕES UTILIZADAS

- a) Soluções dos elementos lantanídicos. Foram preparadas por dissolução dos seus respectivos óxidos em ácido nítrico e o excesso de ácido foi eliminado por evaporação da solução até secura. Os resíduos foram retomados em HNO_3 $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$ e as soluções foram diluídas com este ácido até se obter uma concentração dos lantanídios $1,0 \times 10^{-2} \text{M}$. Estas soluções foram usadas nos experimentos de extração, quando era necessário aumentar a concentração dos lantaní nas soluções dos traçadores radioativos.
- b) Traçadores Radioativos: ^{140}La , ^{160}Tb e ^{169}Yb . Os traçadores radioativos utilizados foram preparados por irradiação de cerca de dois miligramas de seus respectivos óxidos durante 8 horas, sob um fluxo térmico de aproximadamente $10^{12} \text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$, no reator IEA-R1, e dissolução em ácido nítrico. O excesso de ácido foi eliminado por evaporação. O resíduo foi retomado em 10 ml de HNO_3 10^{-2}M . Usaram-se aliquotas convenientes dessas soluções de radioisótopos para o estudo do comportamento dos respectivos elementos.

- c) Solução de Nitrato de Sódio 5,0M. Foi preparada por dissolução de 425 gramas do sal em 1 litro de água. Esta solução foi usada para manter a força iônica da fase aquosa nos experimentos de extração.
- d) Soluções Tampão de Ácido Acético-Acetato de Sódio. Foram preparadas soluções estoque de ácido acético 1,0M por diluição conveniente do ácido acético glacial e soluções de acetato de sódio 1,0M por dissolução do sal em água. Por meio dessas soluções prepararam-se outras de menor concentração por diluições convenientes, de modo a se obter o pH desejado.

A água utilizada no preparo das soluções foi desionizada e destilada em destilador de quartzo.

III.4. PROCEDIMENTO PARA A REALIZAÇÃO DOS EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO

Prepararam-se as fases aquosas fixando-se a concentração desejada dos íons metálicos e respectivos traçadores radioativos e a concentração de NaNO_3 (1,0M) para manter constante a força iônica. Por meio de adição de HNO_3 , variou-se o valor do pH da solução dentro de uma faixa conveniente para que a porcentagem de extração dos elementos cobrisse o intervalo de 0 a 100 por cento, quando possível.

Nos experimentos em que foi usado um só extrator, as fase orgânicas foram preparadas por dissolução de mas

sas convenientes do extrator em ciclohexano, usado como diluente, de modo a se obter a concentração desejada. Estas soluções foram preparadas diariamente para evitar o perigo de envelhecimento e conseqüente degradação do extrator. Antes do experimento, as fases orgânicas foram pré-equilibradas por agitação manual, durante um minuto, com uma solução de nitrato de sódio com a mesma concentração e o mesmo pH das fases aquosas que seriam usadas posteriormente nos experimentos para evitar uma variação de volume e de pH durante a extração. Este procedimento foi adotado por não ser possível o ajuste do pH da fase aquosa no próprio recipiente de extração, uma vez que a densidade do ciclohexano é menor do que a da água.

Para o estudo do comportamento das misturas de extratores, prepararam-se soluções de cada extrator em ciclohexano com uma concentração duas vezes maior do que aquela desejada. Em seguida, misturaram-se volumes iguais das duas soluções num funil de separação e fêz-se o pré-equilíbrio desta mistura de extratores conforme já foi descrito para o caso de um único extrator. Após a separação da fase aquosa que foi descartada, a solução dos dois extratores estava pronta para ser usada nos experimentos de extração.

Depois da agitação e separação das fases mediu-se o pH da fase aquosa (pH de equilíbrio). Transferiu-se um mililitro de cada fase para tubos de contagem e mediu-se a atividade do radioisótopo presente.

Nos experimentos de extração em que era adicio

nado um s \tilde{o} traçador radioativo, foi medida a atividade total por meio de um monoanalizador. Quando o objetivo era determinar o fator de separação entre t \tilde{e} rbio e it \tilde{e} rbio, adicionaram-se ^{160}Tb e ^{169}Yb no mesmo experimento e usaram-se os multianalisadores descritos no item III.1.

Os espectros de raios gama foram analisados por meio do programa "FALA" (41), desenvolvido na Divisão de Radioquímica do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares-CNEN, ou pela rotina "GAMMA 2" do programa "Geligam", fornecido pela ORTEC. Por meio desses programas, obtém-se a energia do fotopico e o número total de contagens nos canais que o definem (área), já subtraída a contagem de fundo.

Considerando-se que não ocorrem perdas durante a extração, admitiu-se que:

$$C = S (C_o + C_a)$$

onde

C = taxa de contagem do traçador usado no experimento

C_a = taxa de contagem de um mililitro da fase aquosa após o equilíbrio

C_o = taxa de contagem de um mililitro da fase orgânica, após o equilíbrio.

O cálculo da porcentagem de extração foi feito usando-se a relação seguinte:

$$\%E = \frac{C_o}{C_o + C_a} \times 100 \quad (\text{III.1})$$

A razão de distribuição (D) dos íons metálicos foi calculada pela relação:

$$D = \frac{C_o}{C_a} \quad (\text{III.2})$$

uma vez que os volumes das fases eram iguais.

III.5. DETERMINAÇÃO DO FATOR SINÉRGICO (F)

A observação do efeito sinérgico foi feita por meio do cálculo do fator sinérgico (F), conforme descrito no Capítulo II, equação (II.3).

CAPÍTULO IV

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE CADA EXTRATOR ISOLADO

A finalidade dos experimentos descritos neste Capítulo foi estabelecer o comportamento de cada extrator em relação aos elementos lantânio e itérbio para depois ser comparado com o das misturas. Verificou-se, primeiramente, se o ciclohexano extrae esses elementos, na ausência dos agentes extratores. Em seguida, determinou-se o tempo de agitação necessário para se obter o equilíbrio com cada extrator. Uma vez estabelecido este parâmetro, estudou-se a variação da porcentagem de extração do lantânio e do itérbio em função do pH.

A partir dos resultados obtidos nestes experimentos, estabeleceram-se as melhores condições para o estudo do comportamento das misturas binárias de extratores.

IV.1. VERIFICAÇÃO DO COMPORTAMENTO DO CICLOHEXANO NAS EXTRAÇÕES DO LANTÂNIO E DO ITÉRBIO

Para verificar se o ciclohexano extrae os elementos em estudo, foram feitos experimentos seguindo-se o procedimento descrito no item III.4, mas sem a presença dos extratores na fase orgânica.

Foi verificado que, para ambos os elementos, a

extração pelo ciclohexano aumenta com o pH da fase aquosa, mas atinge um máximo de 2% na extração de lantânio. Os resultados se encontram na Tabela IV.1.

TABELA IV.1 - Porcentagem de Extração dos Elementos La e Yb por Ciclohexano, na Faixa de pH de 1 a 4

$$[La] = 1,0 \times 10^{-4}M, [Yb] = 2,0 \times 10^{-4}M, \\ [NaNO_3] = 1,0M$$

Tempo de Agitação = 30 minutos

La		Yb	
pH	%E	pH	%E
0,95	0,20	1,35	0,05
1,05	0,25	2,15	0,05
1,20	0,80	2,75	0,07
1,70	0,70	3,15	0,10
1,90	0,20	3,55	0,15
2,25	0,80	3,95	0,18
2,40	0,85		
3,50	1,70		
4,00	2,05		

IV.2. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EQUILÍBRIO

Com esta finalidade, realizaram-se experimentos de extração, nos quais ambas as fases, aquosa e orgânica, foram postas em contacto, sob agitação constante, durante intervalos de tempo de 5 a 120 minutos.

Nos experimentos, usou-se o traçador radioativo disponível no momento (^{140}La ou ^{169}Yb) e o pH da solução aquosa foi mantido constante em cada série de experimentos. As Tabelas IV.2 a IV.5 apresentam os resultados obtidos. Observou-se que, nas extrações de lantânio e itérbio com HTTA (Tabela IV.4), a porcentagem de extração diminui com o tempo de contato. A variação não é grande e os resultados indicam que não ocorre nos primeiros 15 minutos de agitação. Por este motivo, adotou-se esse tempo de agitação em todos os experimentos realizados.

TABELA IV.2 - Variação da Porcentagem de Extração do Yb por meio de HDEHP $5,0 \times 10^{-3}\text{M}$, em Ciclohexano, em Função do Tempo de Agitação.

pH da fase aquosa = 1,10 ; $[\text{Yb}] = 9,0 \times 10^{-4}\text{M}$;

$[\text{NaNO}_3] = 1,0\text{M}$

Tempo de Agitação (minutos)	%E
5	44,8
10	44,4
15	45,0
30	46,1
60	46,5
120	46,2

TABELA IV.3 - Variação da Porcentagem de Extração de La por TBP 1M, em Ciclohexano, em Função do Tempo de Agitação.

pH da fase aquosa = 4,20 ; [La] = $1,0 \times 10^{-4}M$;
[NaNO₃] = 1,0M

Tempo de Agitação (minutos)	%E
5	3,2
10	3,4
15	3,8
30	3,7
45	3,6
60	4,1
90	4,5
120	3,9

TABELA IV.4 - Variação da Porcentagem de Extração do La e do Yb por HTTA, em Ciclohexano, em Função do Tempo de Agitação.

pH da fase aquosa = 4,00 ; $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4} M$;

$[NaNO_3] = 1,0M$

La		Yb	
$[HTTA] = 0,10M$		$[HTTA] = 5,0 \times 10^{-2}M$	
Tempo de Agitação (min)	%E	Tempo de Agitação (min)	%E
5	2,2	5	72,5
10	2,7	15	73,1
15	2,3	30	73,6
30	2,5	45	70,1
60	1,8	60	65,1
120	1,6	120	69,4

TABELA IV.5 - Variação da Porcentagem de Extração do Yb por TOPO $5,0 \times 10^{-2}M$, em Ciclohexano, em Função do Tempo de Agitação.

pH da fase aquosa = 1,15 , $[Yb] = 2,0 \times 10^{-4}M$;
 $[NaNO_3] = 1,0M$; $[TOPO] = 5,0 \times 10^{-2}M$

Tempo de Agitação (minutos)	%E
5	75,3
15	75,1
30	76,4
60	75,2
90	76,8
120	76,1

IV.3. ESTUDO DA VARIACÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS La E Yb, EM FUNÇÃO DO pH

Seguindo o procedimento descrito no item III.4, obtiveram-se as curvas de extração do lantânio e do itêrbio, em função do pH, para cada agente extrator, em várias concentrações no ciclohexano. Os resultados encontram-se nas Tabelas (IV.6) a (IV.11) e as Figuras IV.1 a IV.6 apresentam as curvas de extração obtidas.

Nas extrações com HTTA, verificou-se que, para

valores de pH maiores que 3,8 , havia perda de atividade do ^{169}Yb e o mesmo foi observado para o ^{140}La em pH maior do que 4,0. Para completar a curva de extração, o pH da fase aquosa foi acertado com a adição de tampão ácido acético/acetato de sódio. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela IV.10 e com eles foram construídos os gráficos da Figura IV.5.

TABELA IV.6 - Variação da Porcentagem de Extração do La por HDEHP, em Ciclohexano, em Função do pH.

$$[\text{La}] = 1,0 \times 10^{-4}\text{M} ; [\text{NaNO}_3] = 1,0\text{M}$$

[HDEHP]									
$2,6 \times 10^{-3}\text{M}$		$3,5 \times 10^{-3}\text{M}$		$5,0 \times 10^{-3}\text{M}$		$1,0 \times 10^{-2}\text{M}$		$5,0 \times 10^{-2}\text{M}$	
pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E
1,05	0,08	1,05	0,04	1,05	0,04	1,05	0,06	1,05	1,8
1,25	0,21	1,80	0,09	1,75	0,50	1,75	1,90	1,25	5,1
								1,50	30,3
1,55	0,31	2,10	0,60	2,05	1,50	2,05	8,60	1,75	80,2
1,80	0,43	2,65	12,1	2,65	30,5	2,30	28,50	2,15	96,3
2,20	0,55	2,85	30,0	2,75	53,9	2,50	59,50	2,35	99,2
2,60	5,8	3,05	56,5	2,95	83,1	2,80	91,70	2,50	99,6
2,85	26,6	3,20	78,0	3,15	95,1	3,10	98,40	2,65	99,8
3,35	80,1	3,30	87,0	3,25	96,4				
3,40	86,8	3,40	94,0	3,50	99,3				
3,65	98,1	3,65	99,0						
3,85	99,4	3,95	99,5						

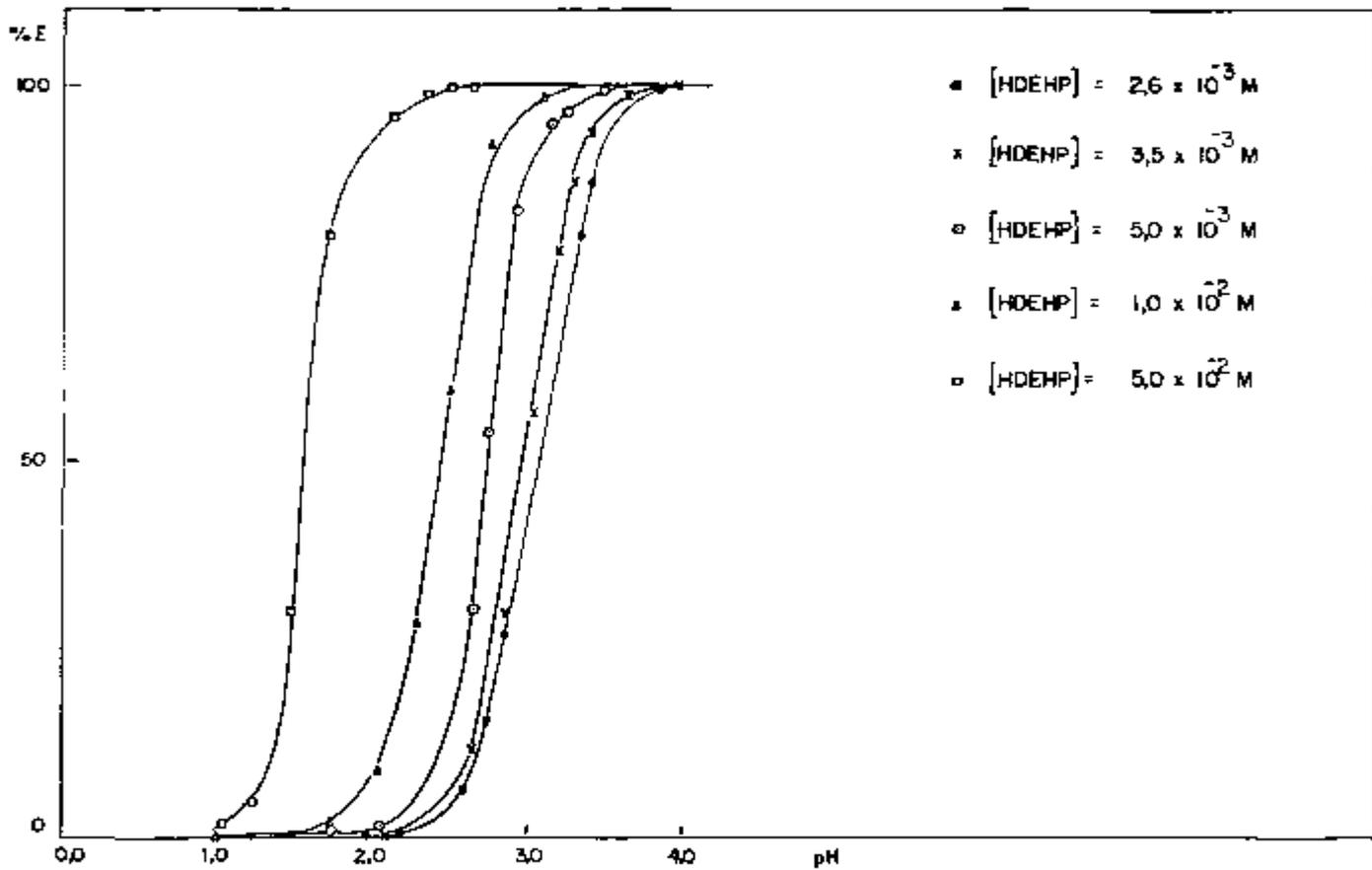


FIGURA IV.1 - Curvas de extração do elemento La, em meio nítrico, por meio de HDEHP nas concentrações indicadas, em ciclohexano.

$$[La] = 1,0 \times 10^{-4} M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

TABELA IV.7 - Variação da Porcentagem de Extração do Yb por HDEHP, em Ciclohexano, em Função do pH.

$$[\text{Yb}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{M} ; [\text{NaNO}_3] = 1,0 \text{M}$$

[HDEHP]									
$2,6 \times 10^{-3} \text{M}$		$3,5 \times 10^{-3} \text{M}$		$5,0 \times 10^{-3} \text{M}$		$1,0 \times 10^{-2} \text{M}$		$5,0 \times 10^{-2} \text{M}$	
pH	%E								
0,50	0,05	0,50	0,20	0,50	0,10	0,50	0,40	0,50	13,8
0,75	0,90	0,60	0,40	0,60	1,1	0,60	3,1	0,60	72,1
0,85	3,7	0,75	1,9	0,75	4,5	0,65	5,3	0,65	87,2
1,10	15,0	0,85	7,9	0,85	17,4	0,85	35,1	0,75	95,3
2,05	69,8	1,05	28,0	1,10	45,0	1,00	60,2	0,85	99,2
2,15	75,1	1,30	43,1	1,35	66,7	1,15	88,8	1,05	99,8
2,40	87,3	1,65	70,1	1,65	91,1	1,30	97,2		
		1,80	79,4	1,85	96,6	1,70	99,4		
		2,45	99,3	2,45	99,7				

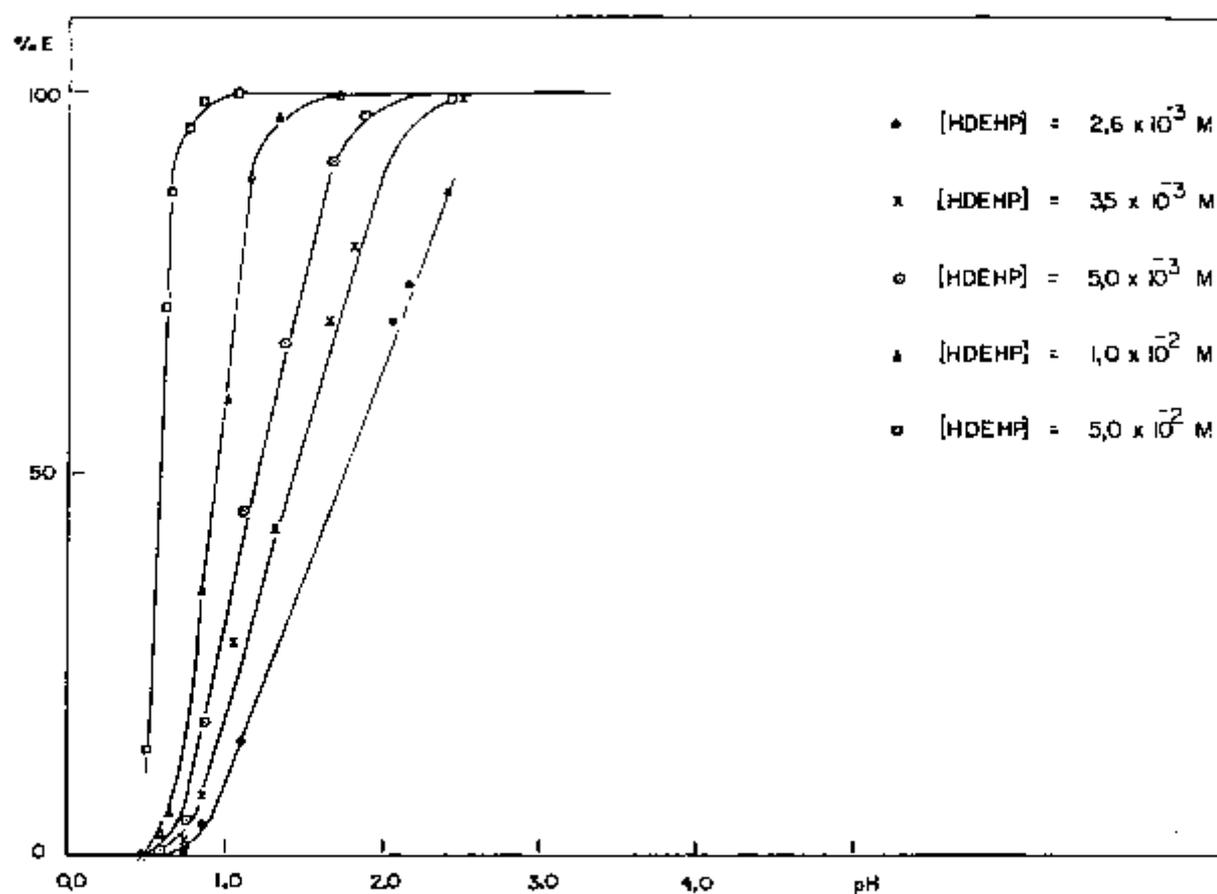


FIGURA IV.2 - Curvas de extração do elemento Yb, em meio nítrico, por meio de HDEHP nas concentrações indicadas, em ciclohexano.

$$[\text{Yb}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M} ; [\text{NaNO}_3] = 1,0 \text{ M}$$

TABELA IV.8 - Variação da Porcentagem de Extração do La e do Yb por TBP 1,0M, em Ciclohexano, em Função do pH.

$$[La] = [Yb] = 1,0 \times 10^{-4} M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

La		Yb	
pH	%E	pH	%E
2,00	2,1	1,35	0,30
2,85	2,2	2,10	0,35
3,35	2,3	3,15	0,45
3,65	3,2	3,60	0,60
3,95	4,5	4,10	2,0
4,00	4,7	4,70	6,5
4,45	7,7	5,15	10,5
4,75	10,2		

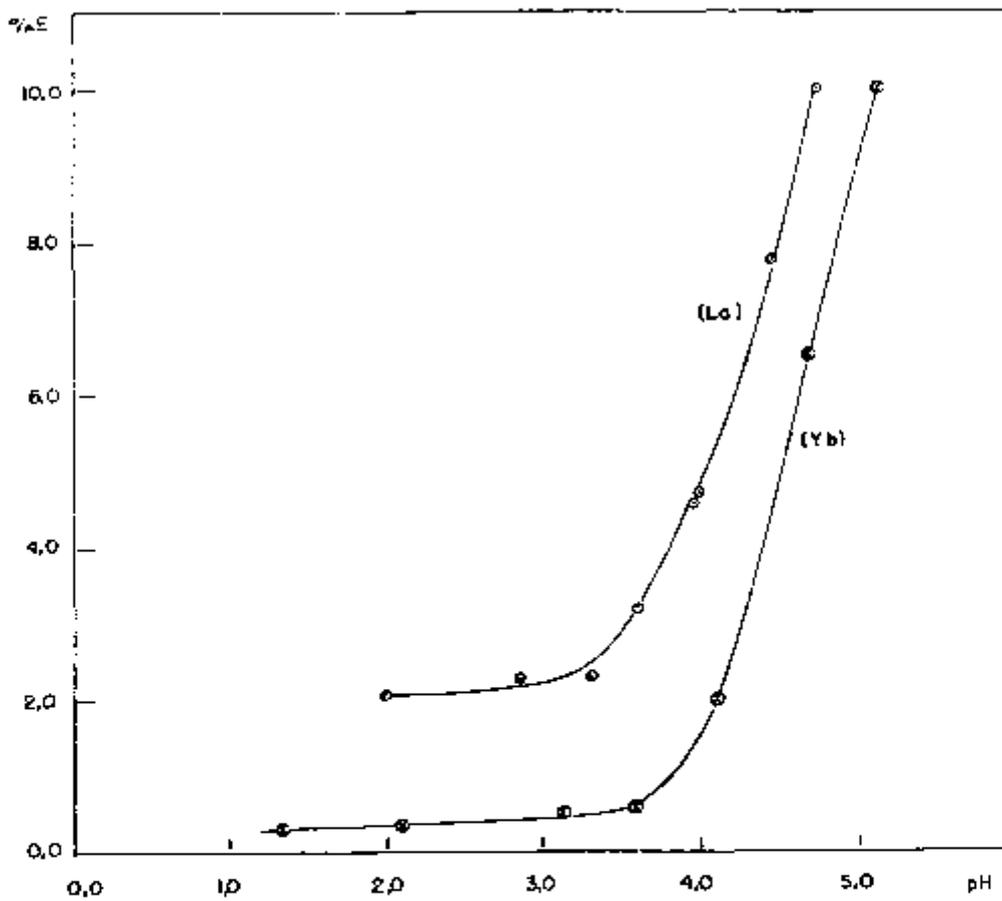


FIGURA IV.3 - Curvas de extração dos elementos La e Yb, em meio nítrico, com TBP 1,0M em ciclohexano.

$$[\text{La}] = [\text{Yb}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{M} ; [\text{NaNO}_3] = 1,0\text{M}$$

TABELA IV.9 - Variação da Porcentagem de Extração do La e do Yb com HTTA 0,10M, em Ciclohexano, em Função do pH.

$$[La] = [Yb] = 1,0 \times 10^{-4}M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

La		Yb	
pH	%E	pH	%E
2,75	0,05	2,10	0,20
3,25	0,10	2,40	1,2
3,75	1,5	2,75	4,1
3,95	3,4	3,10	10,0
4,20	5,7	3,40	25,0
4,25	7,9	3,60	54,0
4,35	8,0	3,70	67,0
		3,75	76,4

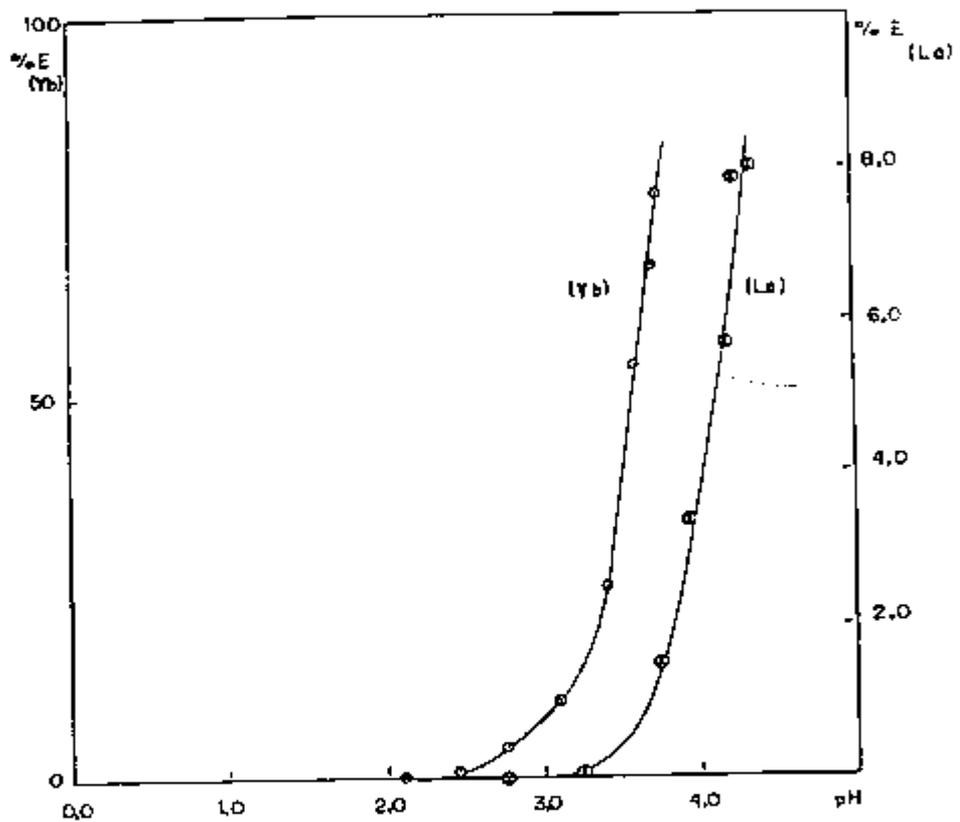


FIGURA IV.4 - Curvas de extração dos elementos La e Yb, em meio nítrico, com HTTA 0,10M em ciclohexano.

$$[La] = [Yb] = 1,0 \times 10^{-4} M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

TABELA IV.10 - Variação da Porcentagem de Extração do La e do Yb, por HTTA 0,20 e 0,10M respectivamente, em Ciclohexano, em Presença de Tampão de NaAc/HAc, em Função do pH.

$$[La] = [Yb] = 1,0 \times 10^{-4}M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

La		Yb	
pH	%E	pH	%E
2,50	< 0,10	2,45	0,75
3,25	4,2	3,10	10,2
3,40	5,0	3,30	35,9
3,55	9,0	3,40	45,0
3,90	23,8	3,50	62,2
4,05	37,9	3,65	76,1
4,40	79,4	3,95	93,7
		4,35	98,7

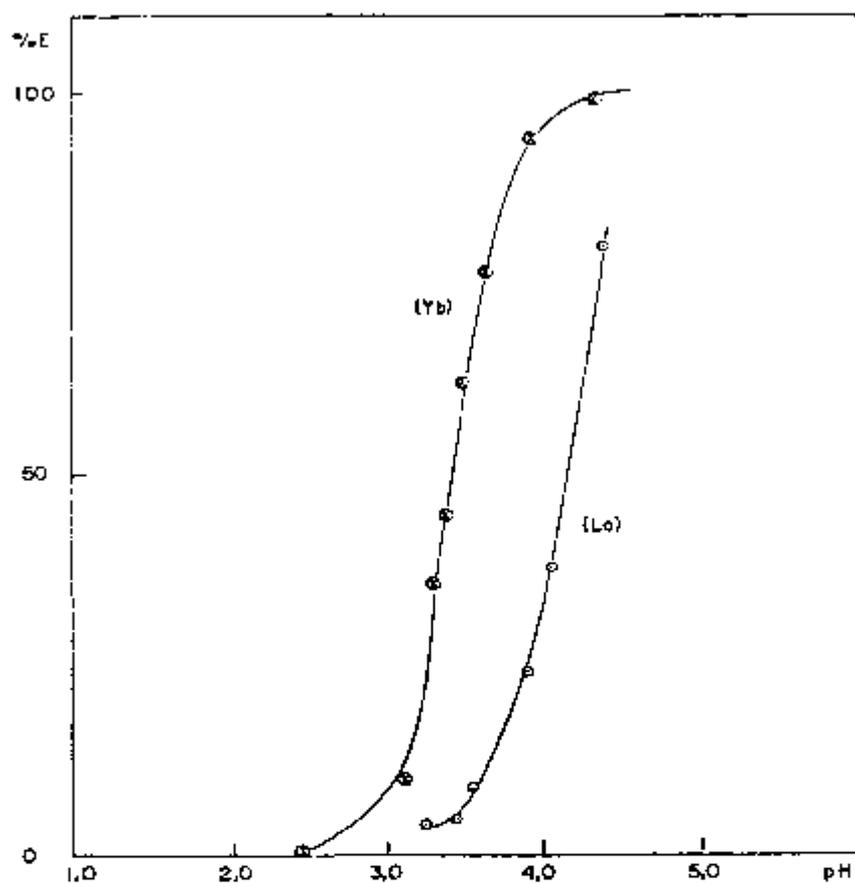


FIGURA IV.5 - Curvas de extração dos elementos La e Yb, com HTTA 0,20 e 0,10M respectivamente, em ciclohexano, em presença de tampão de NaAc/HAc.

$$[La] = [Yb] = 1,0 \times 10^{-4}M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

TABELA IV.11 - Variação da Porcentagem de Extração do La e do Yb com TOPO $5,0 \times 10^{-2}M$, em Ciclohexano, em Função do pH.

$$[La] = [Yb] = 1,0 \times 10^{-4}M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

La		Yb	
pH	%E	pH	%E
1,00	10,0	0,50	4,9
1,15	58,1	0,90	28,2
1,55	83,7	1,15	75,1
2,00	90,6	1,55	89,6
2,55	93,3	2,00	94,2
2,95	95,5	3,00	97,1
3,50	98,3	3,50	99,8

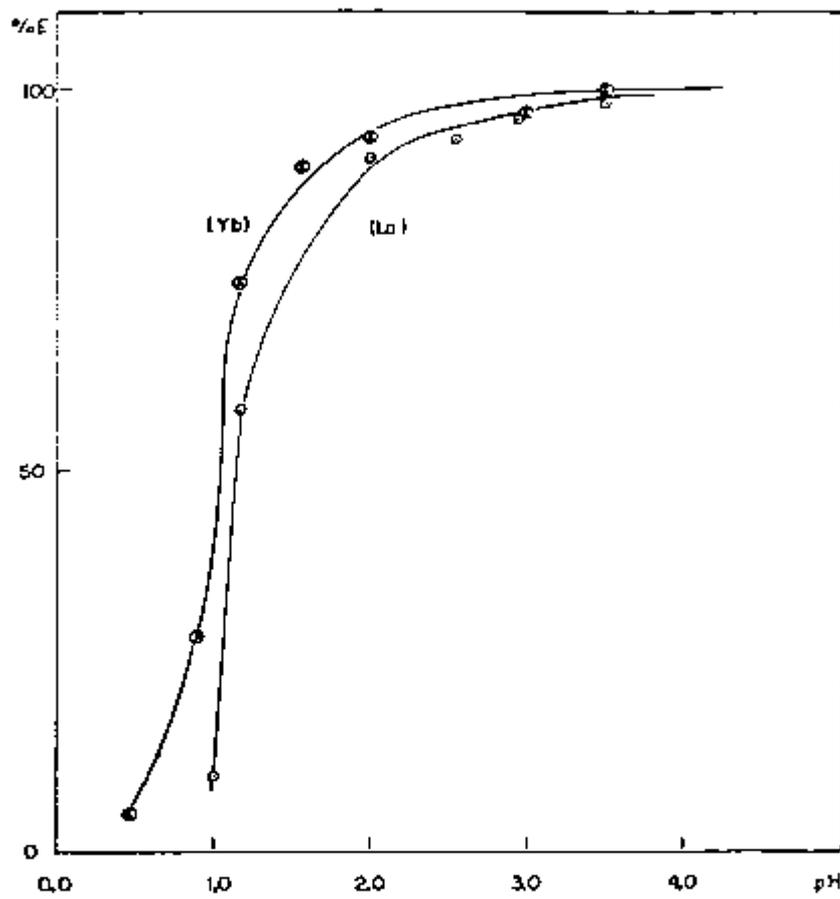


FIGURA IV.6 - Curvas de extração dos elementos La e Yb, em meio nítrico, com TOPO $5,0 \times 10^{-2} M$ em ciclohexano

$$[La] = [Yb] = 1,0 \times 10^{-4} M \quad ; \quad [NaNO_3] = 1,0 M$$

IV.4. DISCUSSÃO

Examinando as Figuras IV.1 a IV.6, observa-se que, para o La, o poder de extração dos extratores decresce se gundo a ordem:

TOPO > HDEHP > HTTA > TBP

e para o Yb, na ordem:

HDEHP > TOPO > HTTA > TBP

Comportamento do HDEHP

Segundo Mikhailichenko e Pimenova⁽⁴⁷⁾, o meca nismo de extração dos elementos lantanídicos pelo HDEHP depen de substancialmente da acidez da fase aquosa. Na região de bai xa concentração de íons hidrogênio, a extração ocorre de acor do com o mecanismo típico dos extratores ácidos. Por outro la do, na região de altas concentrações de íons hidrogênio, as propriedades de extração do HDEHP são determinadas pelas pro priedades doadoras do átomo de oxigênio do grupo fosforila, co mo no caso da extração por compostos fosforo-orgânicos neutros.

Tomando como base essas observações, acredita -se que os lantanídios, nas condições adotadas no presente tra balho, tenham sido extraídos na forma de complexos do tipo $M(HA_2)_3$, onde HA_2 é o dímero do HDEHP. Esta suposição é confir mada pelo fato do HDEHP nos solventes não polares, como é o ca

so do ciclohexano, se encontrar dimerizado, conforme foi verificado por Ferraro e Peppard⁽¹⁷⁾ que, examinando o grau de agregação do HDEHP a 25°C em vários solventes, confirmaram o estado dimérico desse extrator em ciclohexano.

Comportamento do TBP e do TOPO

Nas condições experimentais descritas, observou-se que o TBP é um agente extrator fraco para os lantanídeos, enquanto que o TOPO é um excelente extrator.

Este comportamento foi verificado também por Patrusheva e colaboradores⁽⁵¹⁾ que examinaram o comportamento da extração de európio em meio nítrico por extratores fosforo-orgânicos neutros.

De acordo com a literatura^(51,52,53,63,64), o poder de extração do TBP, em meio nítrico, aumenta com a concentração do íon nitrato e com a concentração do TBP e, para concentrações de HNO_3 maiores do que 5M, o poder de extração do TBP aumenta com o aumento do número atômico, na série lantanídica.

Burger⁽¹⁰⁾ observou que a ligação de um grupo fenila a um átomo de oxigênio é mais efetiva na redução da capacidade de extração do que a ligação de um grupo fenila diretamente ao P, o que justifica o fato dos óxidos de fosfinas, fosfinatos e fosfonatos neutros serem extratores melhores do que os fosfatos.

Comportamento do HTTA

Conforme esperado, verificou-se que a quelação dos íons lantanídicos pelo HTTA aumenta com o aumento do pH e com o aumento da concentração de HTTA. Acima de um certo pH, conforme já foi citado, observou-se perda de lantânio e de itêrbio. Julgou-se que devia estar ocorrendo hidrólise e, para evitar as perdas, adicionou-se tampão de ácido acético/acetato de sódio à fase aquosa. Com isso foi possível prolongar a curva de extração, sem alterar os resultados, conforme os gráficos da Figura IV.5.

Observou-se também que o Yb é extraído preferencialmente ao La, indicando então a formação de um quelato mais estável com os elementos pesados do que com os leves, dentro da série lantanídica.

Observações análogas foram feitas por Alstad e colaboradores⁽³⁾ que estudaram a extração de íons lantanídicos e ítrio com HTTA em tetracloreto de carbono, mantendo constante a força iônica da fase aquosa. Esses autores apresentaram os valores das constantes de extração (K_{ex}) de todos os elementos citados e verificaram que esses valores aumentam com o aumento do número atômico do lantanídeo.

CAPÍTULO V

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS MISTURAS BINÁRIAS DE EXTRATORES

Uma vez estabelecidas as condições de extração de cada extrator isoladamente, passou-se ao estudo do comportamento das misturas binárias na extração do La e do Yb.

Fizeram-se duas séries de experimentos:

1. experimentos em que a soma das concentrações dos extratores foi mantida constante;
2. experimentos em que se fixou a concentração de um extrator e se variou a concentração do segundo.

Nas misturas em que um dos extratores era HDEHP ou HTTA, manteve-se constante só a concentração destes complexantes e variou-se a concentração do segundo. As concentrações desses dois extratores foram mantidas bem baixas para evitar que a extração fosse total e provocada exclusivamente pela presença deles nas misturas.

O procedimento experimental utilizado neste estudo já foi descrito no item III.4.

V.1. RESULTADOS

Os resultados obtidos são apresentados em termos da razão de distribuição dos elementos La e Yb ao invés da porcentagem de extração para melhor expressar a diferença de comportamento das misturas de extratores em relação ao comportamento dos extratores isolados.

As Tabelas V.1 a V.18 e as Figuras V.1 a V.12 apresentam os resultados obtidos com as misturas de extratores. Convém lembrar aqui que $D_1 + D_2$ refere-se à soma das razões de distribuição dos lantanídeos com os extratores isolados e $D_{1,2}$ é a razão de distribuição com a mistura de extratores. As condições experimentais são descritas nas Tabelas e Figuras; não consta, porém, a concentração do NaNO_3 que foi 1,0M em todos os experimentos.

TABELA V.1 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Yb em Função da Concentração dos Extra-
tores HDEHP e HTTA

Para o La e Yb FA: $[Ln] = 1,0 \times 10^{-4} M$

FO: $[HDEHP] + [HTTA] = 1,0 \times 10^{-2} M$

Experi- mento	La (pH = 2,50)					Yb (pH = 1,00)					
	[HDEHP] M x 10 ³	[HTTA] M x 10 ³	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F	Experi- mento	[HDEHP] M x 10 ³	[HTTA] M x 10 ³	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F
1	10,0	---	0,73			1	10,0	---	5,90		
2	8,0	2,0	0,43	0,47	1,1	2	8,0	2,0	3,10	1,98	0,6
3	6,0	4,0	0,21	0,33	1,6	3	6,0	4,0	1,55	0,91	0,6
4	5,0	5,0	0,11	0,20	1,8	4	5,0	5,0	1,00	0,84	0,8
5	4,0	6,0	0,08	0,15	1,9	5	4,0	6,0	0,56	0,54	1,0
6	2,0	8,0	0,008	0,03	3,7	6	2,0	8,0	0,07	0,10	1,4
7	---	10,0	0,0001			7	---	10,0	0,0001		

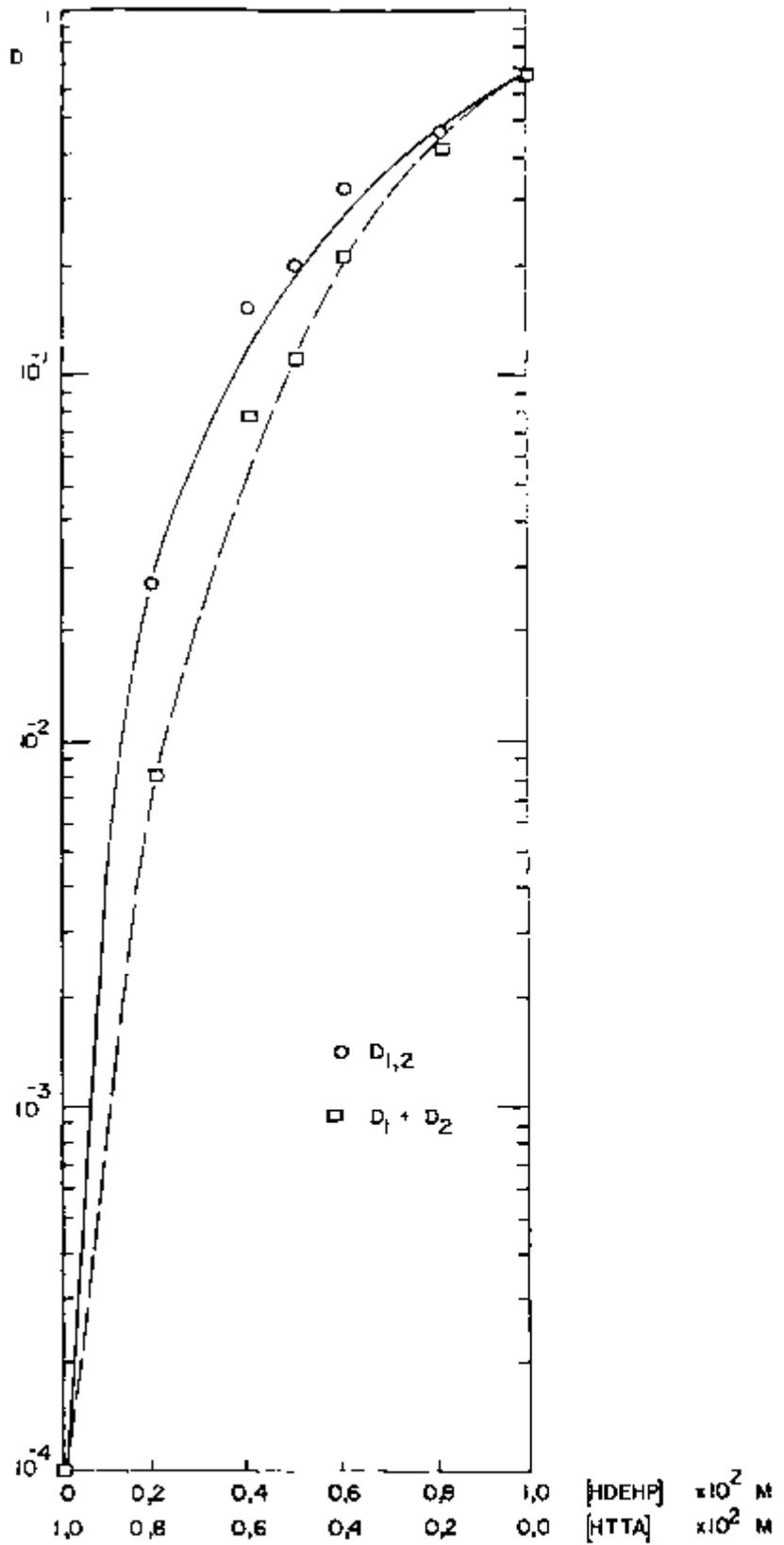


FIGURA V.1 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do La em função da concentração dos extratores HDEHP e HTTA

Fase Aquosa: pH = 2,50
 [La] = $1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: [HDEHP] + [HTTA] = $1,0 \times 10^{-2} M$

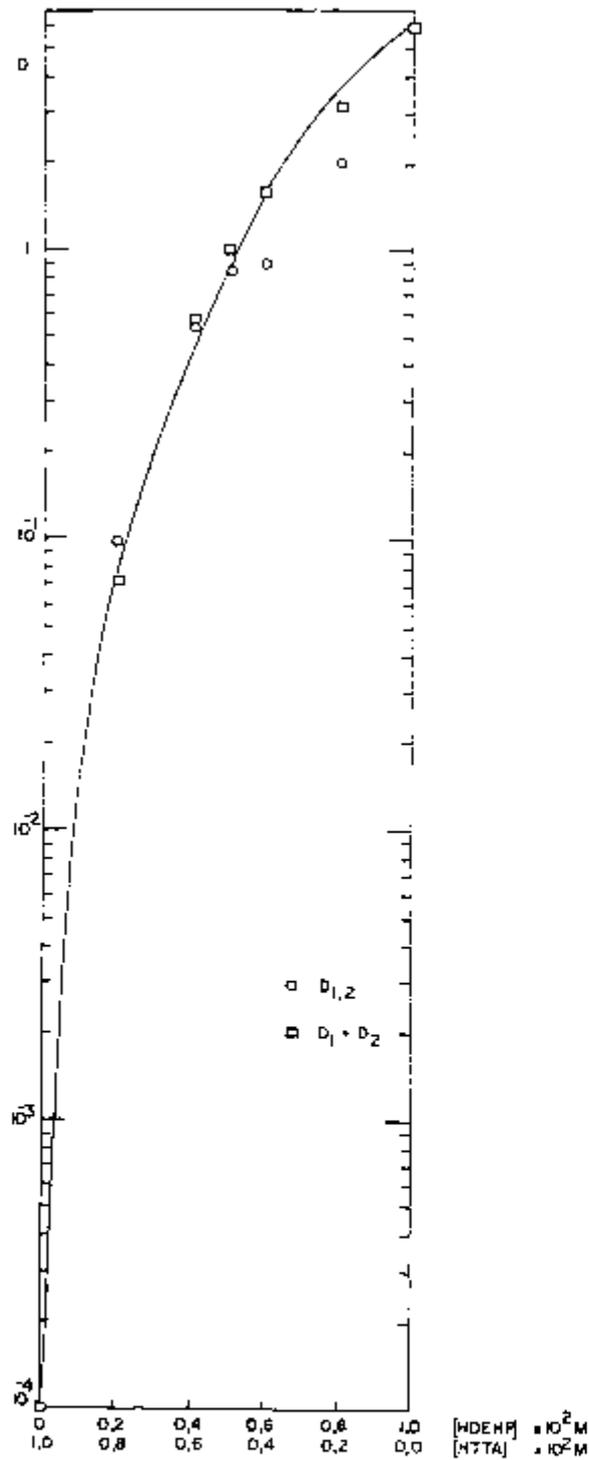


FIGURA V.2 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do Yb em função da concentração dos extratores HDEHP e HTTA

Fase Aquosa: pH = 1,00
 $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[HDEHP] + [HTTA] = 1,0 \times 10^{-2} M$

TABELA V.2 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Fa
tor Sinérgico (F) em Função da Variação da Con
centração de HTTA, para duas Concentrações Fi
xas de HDEHP na Fase Orgânica

pH da fase aquosa = 2,45

[HTTA] (M)	[HDEHP] = $4,0 \times 10^{-3}$ M			[HDEHP] = $2,0 \times 10^{-2}$ M		
	D _{1,2}	D ₁ + D ₂	F	D _{1,2}	D ₁ + D ₂	F
--		0,06			2,1	
$1,0 \times 10^{-4}$	0,07	0,06	1,2	2,3	2,1	1,1
$5,0 \times 10^{-4}$	0,08	0,06	1,3	2,4	2,1	1,1
$1,0 \times 10^{-3}$	0,08	0,06	1,3	2,4	2,1	1,1
$5,0 \times 10^{-3}$	0,11	0,06	1,8	2,9	2,1	1,4
$1,0 \times 10^{-2}$	0,20	0,06	3,3	3,8	2,1	1,8
$5,0 \times 10^{-2}$	0,60	0,06	10	9,2	2,1	4,4
$1,0 \times 10^{-1}$	1,1	0,06	18	17,4	2,1	8,3

TABELA V.3 - Valores da Razão de Distribuição do Yb e do Fa
tor Sinérgico (F) em Função da Variação da Con
centração de HTTA, para duas Concentrações Fi
xas de HDEHP na Fase Orgânica

pH da fase aquosa = 1,00

[HTTA] (M)	[HDEHP] = $2,0 \times 10^{-3}$ M			[HDEHP] = $8,0 \times 10^{-3}$ M		
	$D_{1,2} \times 10^2$	$(D_1 + D_2) \times 10^2$	F	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
--		4,3			1,7	
$1,0 \times 10^{-4}$	4,6	4,3	1,1	1,8	1,7	1,1
$5,0 \times 10^{-4}$	4,5	4,3	1,0	2,1	1,7	1,2
$1,0 \times 10^{-3}$	4,9	4,3	1,1	1,5	1,7	0,9
$5,0 \times 10^{-3}$	4,8	4,3	1,1	1,7	1,7	1,0
$1,0 \times 10^{-2}$	5,1	4,3	1,2	1,4	1,7	0,8
$5,0 \times 10^{-2}$	5,0	4,3	1,2	2,0	1,7	1,2
$2,5 \times 10^{-1}$	4,2	4,3	1,0	2,0	1,7	1,2

TABELA V.4 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Yb em Função da Concentração dos Extratores HDEHP e TBP

Para o La FA: $[La] = 1,0 \times 10^{-4}M$
 FO: $[HDEHP] + [TBP] = 1,0 \times 10^{-2}M$

Para o Yb FA: $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4}M$
 FO: $[HDEHP] + [TBP] = 8,0 \times 10^{-3}M$

Experi- mento	La (pH = 2,50)					Yb (pH = 1,00)					
	[HDEHP] M x 10 ³	[TBP] M x 10 ³	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F	Experi- mento	[HDEHP] M x 10 ³	[TBP] M x 10 ³	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F
1	10,0	--	0,34			1	8,0	--	2,40		
2	8,0	2,0	0,18	0,20	1,1	2	6,0	2,0	1,90	1,05	0,5
3	6,0	4,0	0,07	0,08	1,1	3	4,0	4,0	1,10	0,50	0,4
4	5,0	5,0	0,05	0,06	1,2	4	2,0	6,0	0,17	0,13	0,8
5	4,0	6,0	0,03	0,03	1,0	5	---	8,0	0,0004		
6	2,0	8,0	0,001	0,002	2,0						
7	---	10,0	0,0001								

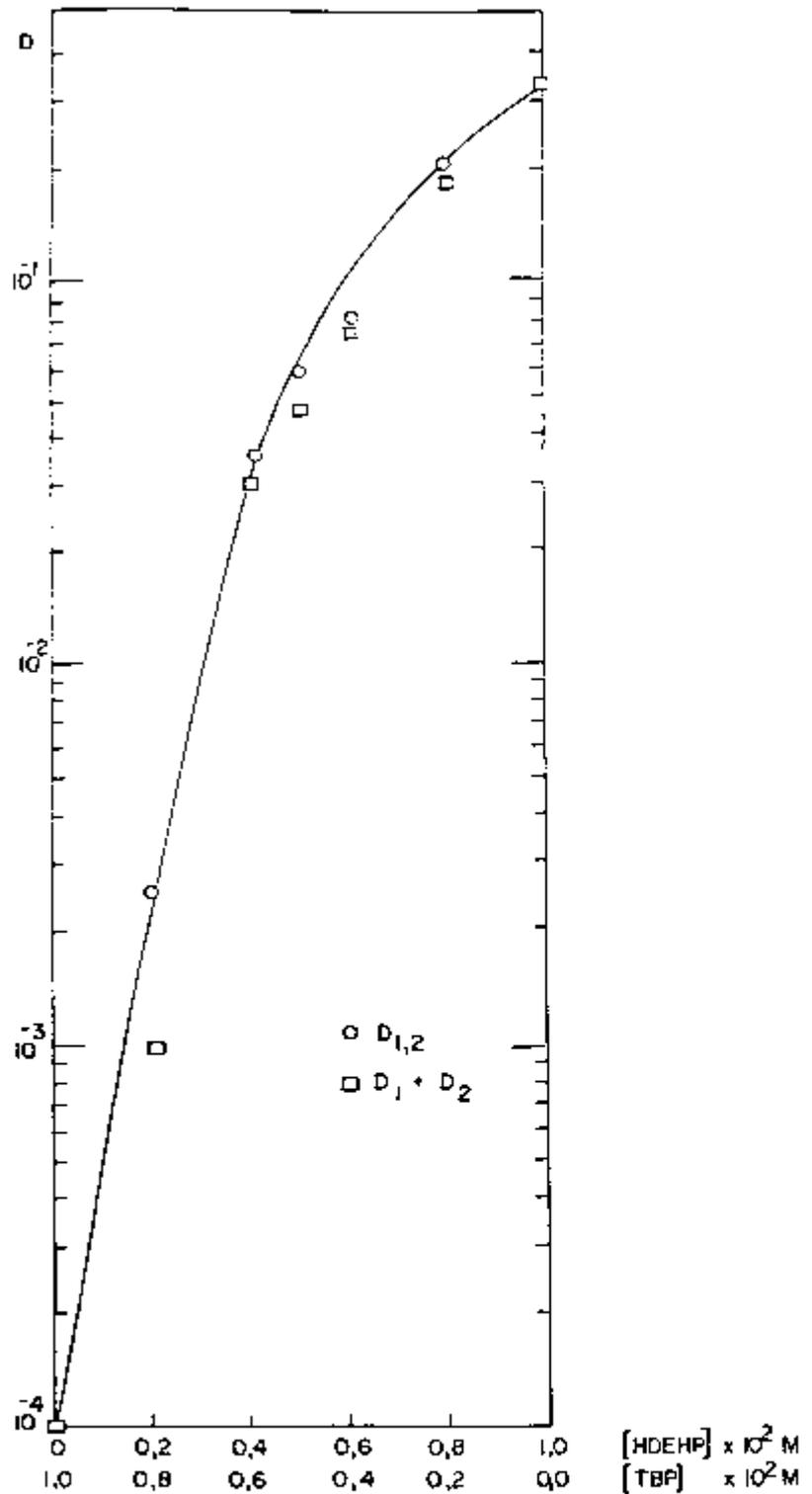


FIGURA V.3 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do La em função da concentração dos extratores HDEHP e TBP

Fase Aquosa: pH = 2,50
 $[La] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[HDEHP] + [TBP] = 1,0 \times 10^{-2} M$

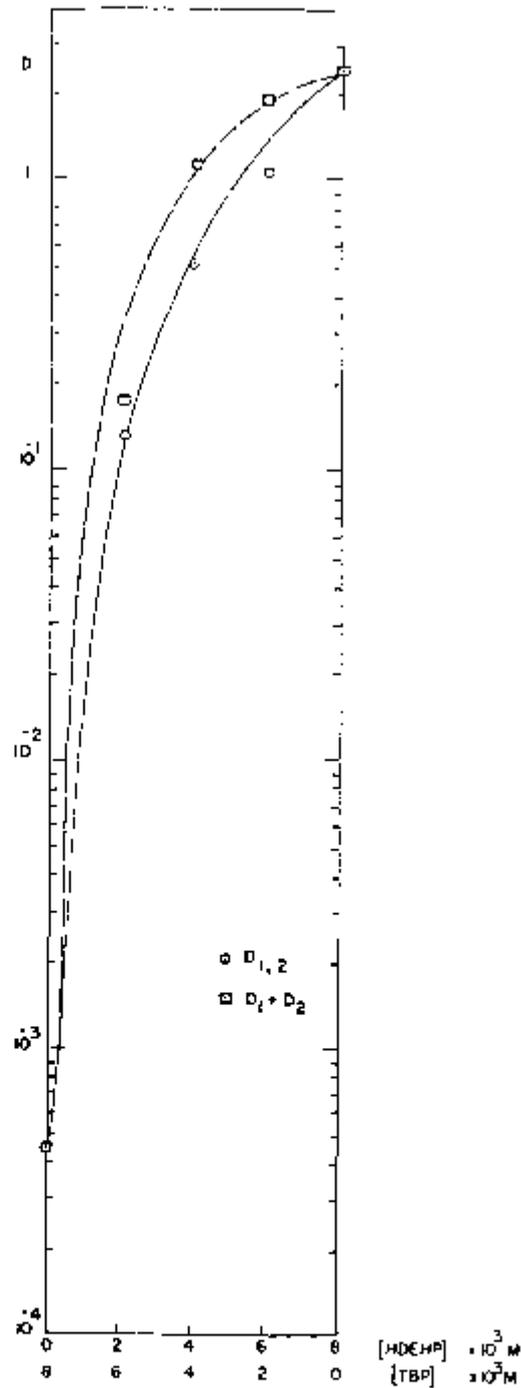


FIGURA V.4 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do Yb em função da concentração dos extratores HDEHP e TBP

Fase Aquosa: pH = 1,00
 [Yb] = 1,0 × 10⁻⁴ M

Fase Orgânica: [HDEHP] + [TBP] = 8,0 × 10⁻³ M

TABELA V.5 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Fator Sinérgico (F) em Função da Variação da Concentração de TBP, para duas Concentrações Fixas de HDEHP na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 2,45

[TBP] (M)	[HDEHP] = $5,0 \times 10^{-3} M$			[HDEHP] = $2,0 \times 10^{-2} M$		
	$D_{1,2} \times 10^2$	$(D_1 + D_2) \times 10^2$	F	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
$2,0 \times 10^{-4}$				1,8	1,9	1,0
$5,0 \times 10^{-4}$	5,5	5,8	1,0			
$2,0 \times 10^{-3}$				1,9	1,9	1,0
$5,0 \times 10^{-3}$	6,1	5,8	1,0			
$2,0 \times 10^{-2}$				2,0	1,9	1,0
$2,5 \times 10^{-2}$	6,1	5,8	1,0			
$5,0 \times 10^{-2}$	8,3	5,8	1,4			
$1,0 \times 10^{-1}$	9,8	5,8	1,6	2,2	1,9	1,1
$2,0 \times 10^{-1}$				2,2	1,9	1,1
$2,5 \times 10^{-1}$	10,7	5,8	1,8			
$5,0 \times 10^{-1}$	10,5	5,8	1,7			
1,0				2,1	1,9	1,1
1,8				2,3	1,9	1,2
---		5,8			1,9	

TABELA V.6 - Valores da Razão de Distribuição do Yb e do Fator Sinérgico (F) em Função da Variação da Concentração de TBP, para duas Concentrações Fixas de HDEHP na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 1,05

[TBP] (M)	[HDEHP] = $6,0 \times 10^{-3}M$			[HDEHP] = $1,0 \times 10^{-2}M$		
	D _{1,2}	D ₁ + D ₂	F	D _{1,2}	D ₁ + D ₂	F
---		0,4			1,8	
$1,0 \times 10^{-4}$	0,6	0,4	1,5	4,0	1,8	2,2
$5,0 \times 10^{-4}$				3,5	1,8	1,9
$1,0 \times 10^{-3}$	0,6	0,4	1,5	3,4	1,8	1,9
$1,0 \times 10^{-2}$	0,6	0,4	1,5	2,8	1,8	1,5
$5,0 \times 10^{-2}$	0,4	0,4	1,0	2,0	1,8	1,1
$1,0 \times 10^{-1}$	0,2	0,4	0,50	0,9	1,8	0,5
$5,0 \times 10^{-1}$	0,03	0,4	0,07	0,07	1,8	0,04
1,0	0,02	0,4	0,05	0,04	1,8	0,02
1,8	0,03	0,4	0,07	0,04	1,8	0,02

TABELA V.7 - Variação da Razão de Distribuição do La e do Yb em Função da Concentração dos Extratores HDEHP e TOPO

Para o La FA: $[La] = 1,0 \times 10^{-4}M$
 FO: $[HDEHP] + [TOPO] = 5,0 \times 10^{-2}M$

Para o Yb FA: $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4}M$
 FO: $[HDEHP] + [TOPO] = 6,0 \times 10^{-3}M$

Experi- mento	La (pH = 1,00)					Yb (pH = 1,00)					
	[HDEHP] M x 10 ²	[TOPO] M x 10 ²	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F	Experi- mento	[HDEHP] M x 10 ³	[TOPO] M x 10 ³	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F
1	5,0	---	0,01			1	6,0	---	5,05		
2	4,0	1,0	0,02	0,070	3,0	2	5,0	1,0	2,75	3,49	1,3
3	3,0	2,0	0,14	0,25	1,8	3	4,0	2,0	1,32	1,56	1,2
4	2,0	3,0	0,36	0,52	1,4	4	3,0	3,0	0,51	0,78	1,5
5	1,0	4,0	0,74	0,74	1,0	5	2,0	4,0	0,24	0,44	1,8
6	---	5,0	1,35			6	1,0	5,0	0,04	0,14	3,5
						7	---	6,0	0,01		

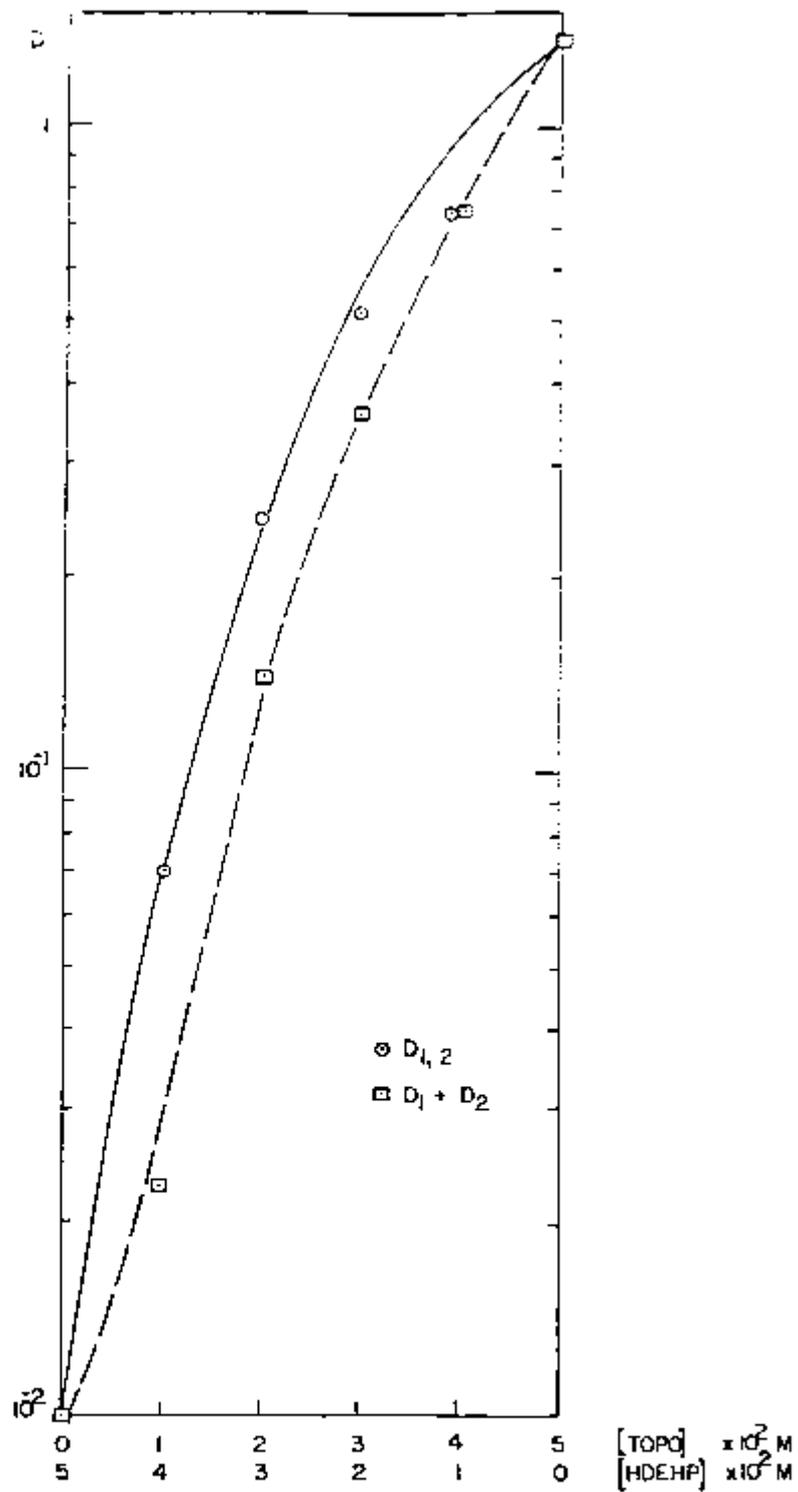


FIGURA V.5 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do La em função da concentração dos extratores HDEHP e TOPO

Fase Aquosa: pH = 1,00
 $[\text{La}] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

Fase Orgânica: $[\text{HDEHP}] + [\text{TOPO}] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$

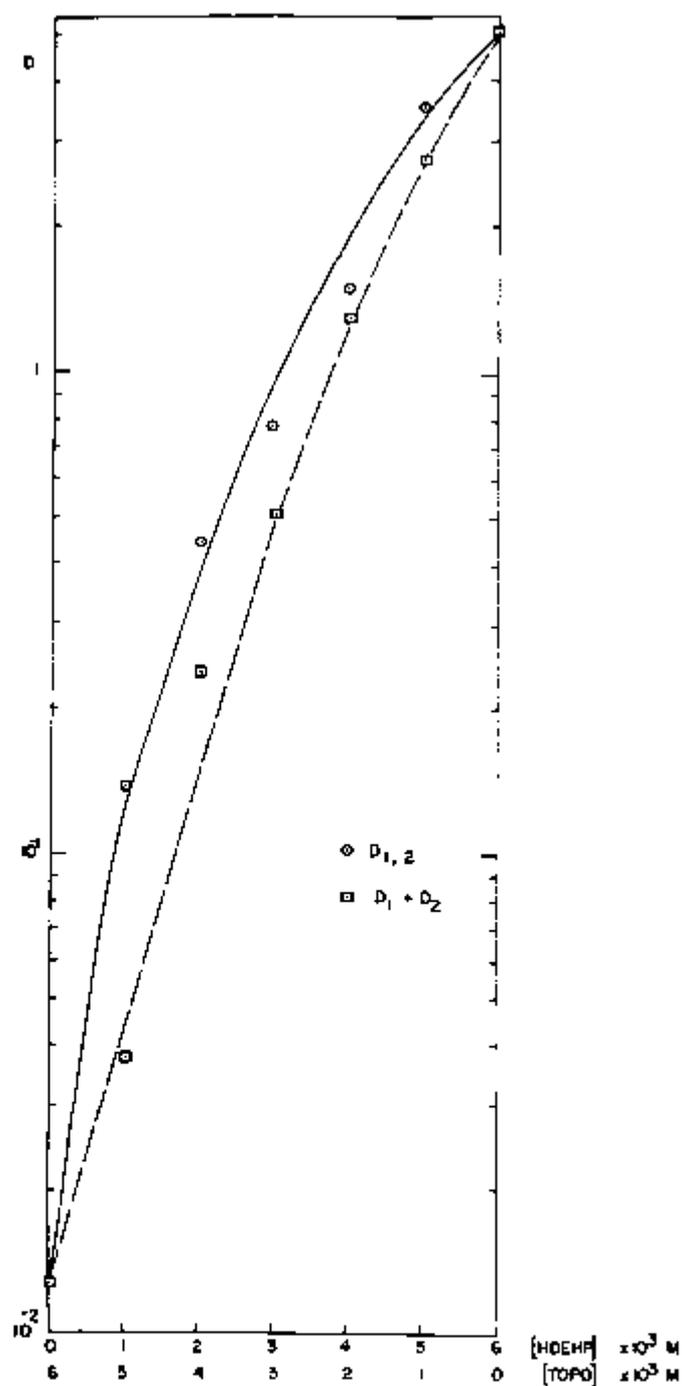


FIGURA V.6 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do Yb em função da concentração dos extratores HDEHP e TOPO

Fase Aquosa: pH = 1,00
 $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[HDEHP] + [TOPO] = 6,0 \times 10^{-3} M$

TABELA V.8 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Fa
tor Sinérgico (F) em Função da Variação da Con
centração de TOPO, para uma Concentração Fixa
de HDEHP na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 1,00

[TOPO] (M)	[HDEHP] = $8,0 \times 10^{-2} M$		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
---		0,05	
$8,0 \times 10^{-5}$	0,05	0,05	1,0
$8,0 \times 10^{-4}$	0,06	0,05	1,2
$2,0 \times 10^{-3}$	0,09	0,05	1,8
$8,0 \times 10^{-3}$	0,11	0,07	1,6
$2,0 \times 10^{-2}$	0,29	0,15	1,9
$8,0 \times 10^{-2}$	5,12	4,05	1,3

TABELA V.9 - Valores da Razão de Distribuição do Yb e do Fator Sinérgico (F) em Função da Variação da Concentração de TOPO, para uma Concentração Fixa de HDEHP na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 1,00

[TOPO] (M)	[HDEHP] = $2,0 \times 10^{-3}M$		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
--		0,19	
$2,0 \times 10^{-5}$	0,19	0,19	1,0
$2,0 \times 10^{-4}$	0,19	0,19	1,0
$2,0 \times 10^{-3}$	0,24	0,19	1,3
$1,0 \times 10^{-2}$	0,61	0,22	2,8
$2,0 \times 10^{-2}$	0,97	0,46	2,1

TABELA V.10 - Variação da Razão de Distribuição do La e do Yb em Função da Concentração dos Extratores HTTA e TBP

Para o La e o Yb FA: $[La] = 1,0 \times 10^{-4} M$
 FO: $[HTTA] + [TBP] = 1,0 \times 10^{-1} M$

La (pH = 3,50)						Yb (pH = 3,50)					
Experl- mento	[HTTA] M x 10 ²	[TBP] M x 10 ²	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F	Experl- mento	[HTTA] M x 10 ²	[TBP] M x 10 ²	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F
1	10,0	--	0,047			1	10,0	--	0,56		
2	8,0	2,0	0,032	572	17875	2	8,0	2	0,42	148	352
3	6,0	4,0	0,029	810	27931	3	6,0	4	0,35	391	1117
4	5,0	5,0	0,022	714	32454	4	5,0	5	0,31	409	1319
5	4,0	6,0	0,018	571	31722	5	4,0	6	0,25	191	764
6	2,0	8,0	0,013	370	28461	6	2,0	8	0,20	60	300
						7	---	10	0,06		

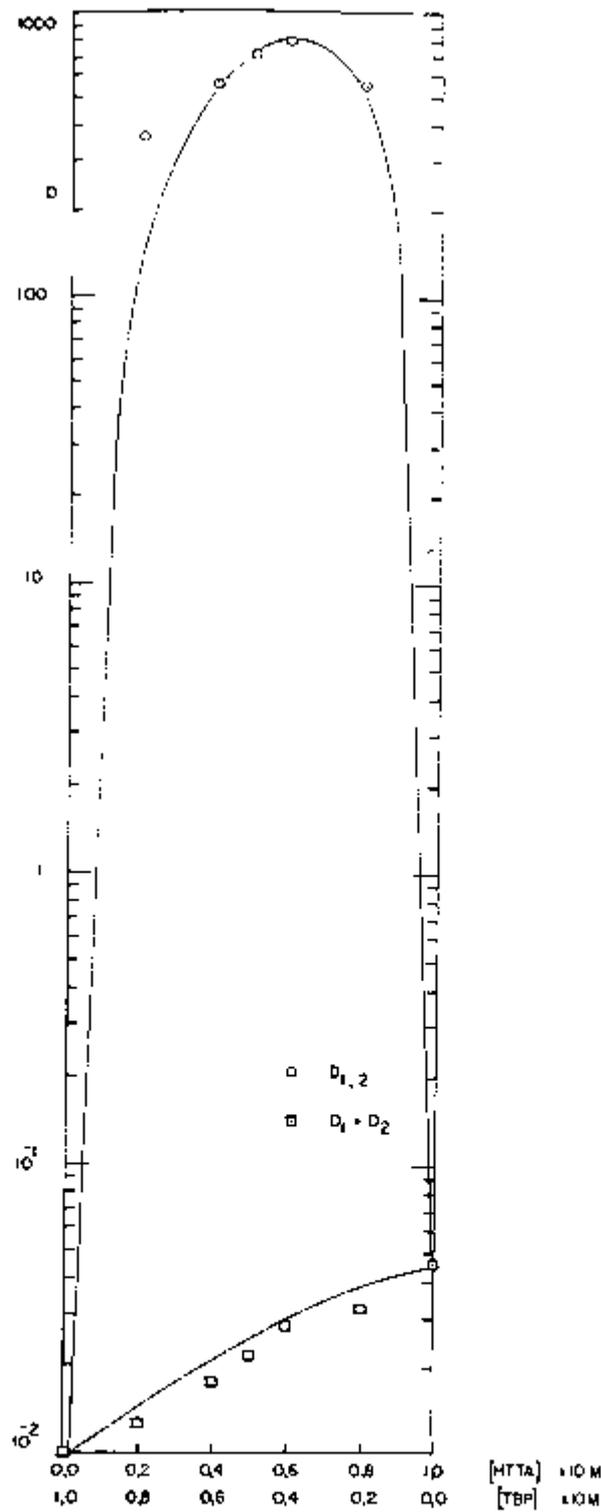


FIGURA V.7 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do La em função da concentração dos extratores HTTA e TBP

Fase Aquosa: pH = 3,50
 $[La] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[HTTA] + [TBP] = 1,0 \times 10^{-1} M$

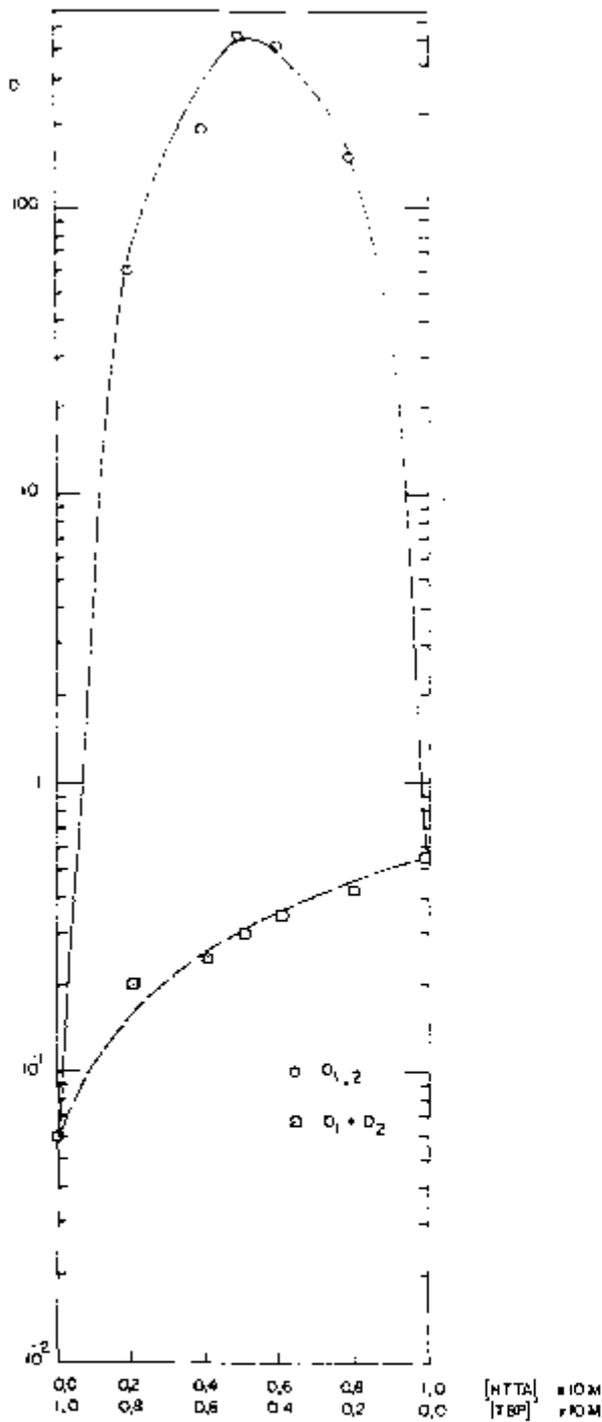


FIGURA V.8 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do Yb em função da concentração dos extratores HTTA e TBP

Fase Aquosa: pH = 3,50
 $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[HTTA] + [TBP] = 1,0 \times 10^{-1} M$

TABELA V.11 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Fa
tor Sinérgico (F) em Função da Variação da Con-
centração de TBP, para duas Concentrações Fi-
xas de HTTA na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 3,40

[TBP] (M)	[HTTA] = $1,0 \times 10^{-1}M$			[HTTA] = $1,6 \times 10^{-1}M$		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
-		0,03			1,0	
$1,0 \times 10^{-3}$	15	0,03	500			
$2,0 \times 10^{-3}$				28	1,0	28
$1,0 \times 10^{-2}$	340	0,03	11333			
$2,0 \times 10^{-2}$				453	1,0	453
$5,0 \times 10^{-2}$	1485	0,03	49500			
$1,0 \times 10^{-1}$	2574	0,03	85800			
$2,0 \times 10^{-1}$				617	1,0	617
$5,0 \times 10^{-1}$	2305	0,03	76833			
$8,0 \times 10^{-1}$				961	1,0	961
1,0	1935	0,10	19350			
1,6				1008	1,2	840
1,8	1800	0,20	9000	651	1,2	542

TABELA V.12 - Valores da Razão de Distribuição do Yb e do Fator Sinérgico (F) em Função da Variação da Concentração de TBP, para duas Concentrações Fixas de HTTA na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 3,40

[TBP] (M)	[HTTA] = $1,0 \times 10^{-2}M$			[HTTA] = $4,0 \times 10^{-2}M$		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
-		0,2			0,5	
$1,0 \times 10^{-4}$	1,2	0,2	6			
$4,0 \times 10^{-4}$				22	0,5	44
$1,0 \times 10^{-3}$	4,7	0,2	23			
$4,0 \times 10^{-3}$				67	0,5	134
$1,0 \times 10^{-2}$	103	0,2	515			
$2,0 \times 10^{-2}$	346	0,2	1730			
$4,0 \times 10^{-2}$				1545	0,5	3090
$5,0 \times 10^{-2}$	394	0,2	1970			
$2,0 \times 10^{-1}$				2067	0,5	4134
$4,0 \times 10^{-1}$	345	0,2	1725	2345	0,5	4690
$8,0 \times 10^{-1}$				2837	0,5	5674
1,0	146	0,2	730			
1,2				1048	0,5	2096

TABELA V.13 - Variação da Razão de Distribuição do La e do Yb em Função da Concentração dos Extratores HTTA e TOPO

Para o La FA: $[La] = 1,0 \times 10^{-4}M$
 FO: $[HTTA] + [TOPO] = 1,0 \times 10^{-2}M$

Para o Yb FA: $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4}M$
 FO: $[HTTA] + [TOPO] = 5,0 \times 10^{-3}M$

La (pH= 3,50)							Yb (pH = 3,50)						
Experi- mento	[HTTA] M x 10 ³	[TOPO] M x 10 ³	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F	Experi- mento	[HTTA] M x 10 ³	[TOPO] M x 10 ³	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F		
1	10,0	--	0,07			1	5,0	--	0,07				
2	8,0	2,0	0,01	90	9000	2	4,0	1,0	0,06	1701	28350		
3	6,0	4,0	0,02	325	16150	3	3,0	2,0	0,13	1914	14723		
4	5,0	5,0	0,03	524	17466	4	2,0	3,0	0,17	704	4141		
5	4,0	6,0	0,05	445	8900	5	1,0	4,0	0,14	140	1000		
6	2,0	8,0	0,11	162	1473	6	---	5,0	0,06				
7	---	10,0	0,14										

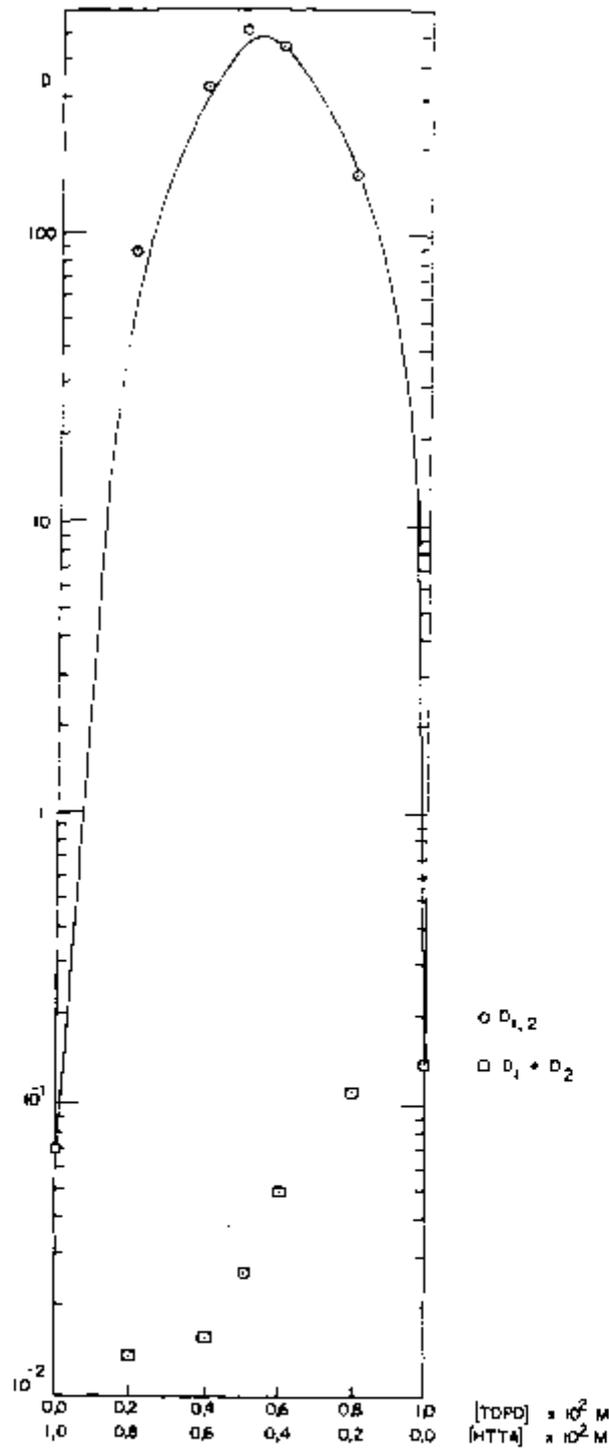


FIGURA V.9 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do La em função da concentração dos extratores HTTA e TOPO

Fase Aquosa: pH = 3,50
 $[La] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[HTTA] + [TOPO] = 1,0 \times 10^{-2} M$

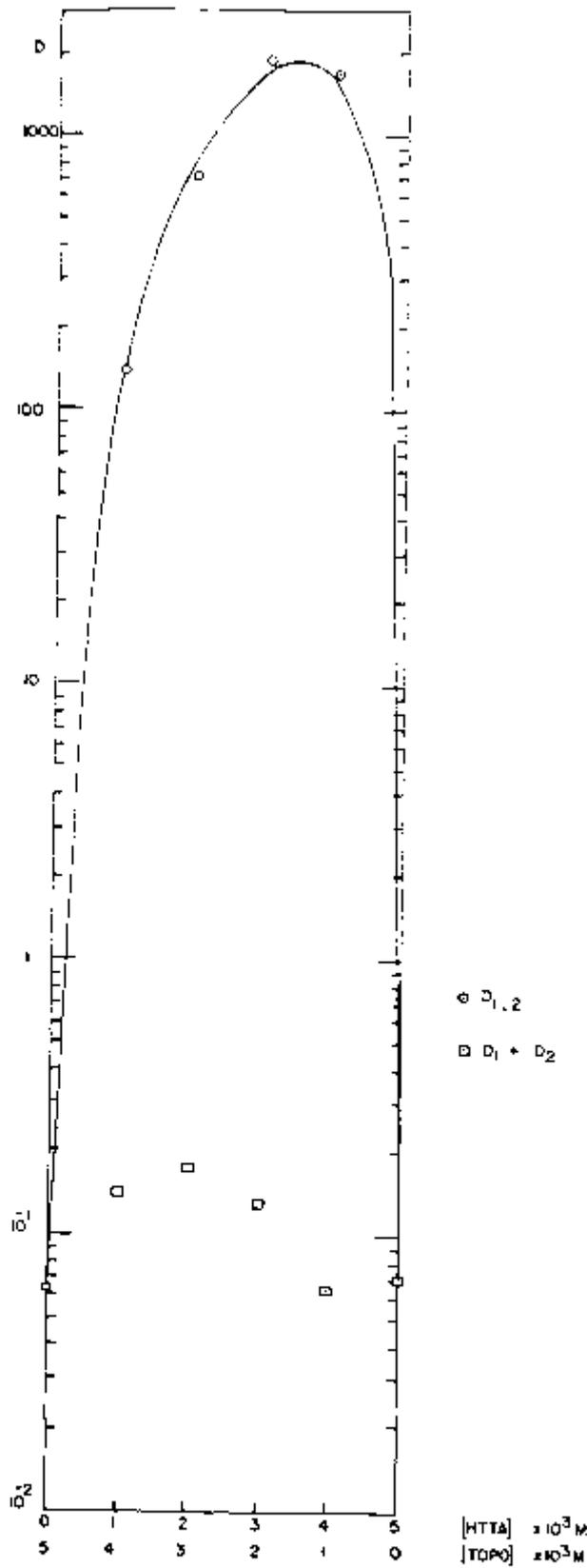


FIGURA V.10 - Variação do logaritmo da razão de distribuição D de Yb em função da concentração dos extratores HTTA e TOPO

Fase Aquosa: pH = 3,50

$[La] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[HTTA] + [TOPO] = 5,0 \times 10^{-3} M$

TABELA V.14 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Fa tor Sinérgico (F) em Função da Variação da Con centração de TOPO, para uma Concentração Fixa de HTTA na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 3,50

[TOPO] (M)	[HTTA] = $5,0 \times 10^{-2} M$		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
-		0,12	-
$1,0 \times 10^{-5}$	0,12	0,12	1
$5,0 \times 10^{-5}$	0,39	0,12	3,2
$1,0 \times 10^{-4}$	1,20	0,12	10
$5,0 \times 10^{-4}$	2702	0,12	22517
$1,0 \times 10^{-3}$	> 2702	0,20	-
$5,0 \times 10^{-3}$	> 2702	0,81	-

TABELA V.15 - Valores da Razão de Distribuição do Yb e do Fator Sinérgico (F) em Função da Variação da Concentração de TOPO, para uma Concentração Fixa de HTTA na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 3,50

[TOPO] (M)	[HTTA] = $5,0 \times 10^{-2}$ M		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
-		0,39	
$5,0 \times 10^{-6}$	0,41	0,39	1,0
$1,0 \times 10^{-5}$	0,47	0,39	1,2
$5,0 \times 10^{-5}$	1,18	0,39	3,0
$1,0 \times 10^{-4}$	3,09	0,39	7,9
$5,0 \times 10^{-4}$	1550	0,39	3974
$1,0 \times 10^{-3}$	3615	0,40	9037
$5,0 \times 10^{-3}$	> 3615	0,46	-

TABELA V.16 - Variação da Razão de Distribuição do La e do Yb em Função da Concentração dos Extratores

Para o La e Yb FA: $[Ln] = 1,0 \times 10^{-4}M$
 FO: $[TBP] + [TOPO] = 5,0 \times 10^{-2}M$

La (pH = 1,00)						Yb (pH = 1,10)					
Experi- mento	[TOPO] M x 10 ²	[TBP] M x 10 ²	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F	Experi- mento	[TOPO] M x 10 ²	[TBP] M x 10 ²	D ₁ +D ₂	D _{1,2}	F
1	5,0	--	1,31			1	5,0	--	3,47		
2	4,0	1,0	0,69	0,60	0,9	2	4,0	1,0	1,69	1,69	1,0
3	3,0	2,0	0,35	0,31	0,9	3	3,0	2,0	0,80	0,78	1,0
4	2,0	3,0	0,20	0,10	0,5	4	2,0	3,0	0,24	0,25	1,0
5	1,0	4,0	0,021	0,016	0,8	5	1,0	4,0	0,04	0,04	1,0
6	-	5,0	0,001			6	-	5,0	0,002		

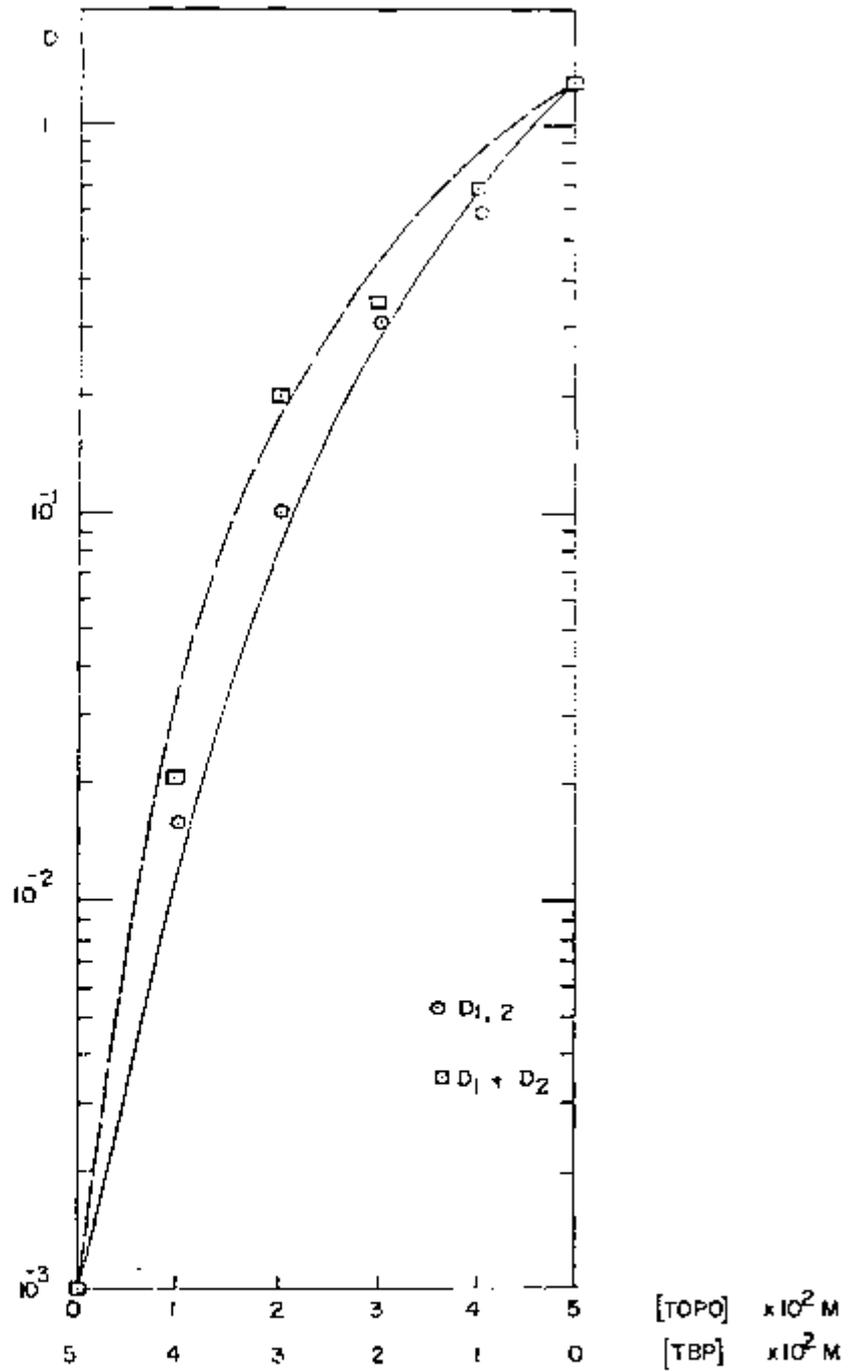


FIGURA V.11 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do La em função da concentração dos extratores TOPO e TBP

Fase Aquosa: pH = 1,00
 $[La] = 1,0 \times 10^{-4} M$

Fase Orgânica: $[TOPO] + [TBP] = 5,0 \times 10^{-2} M$

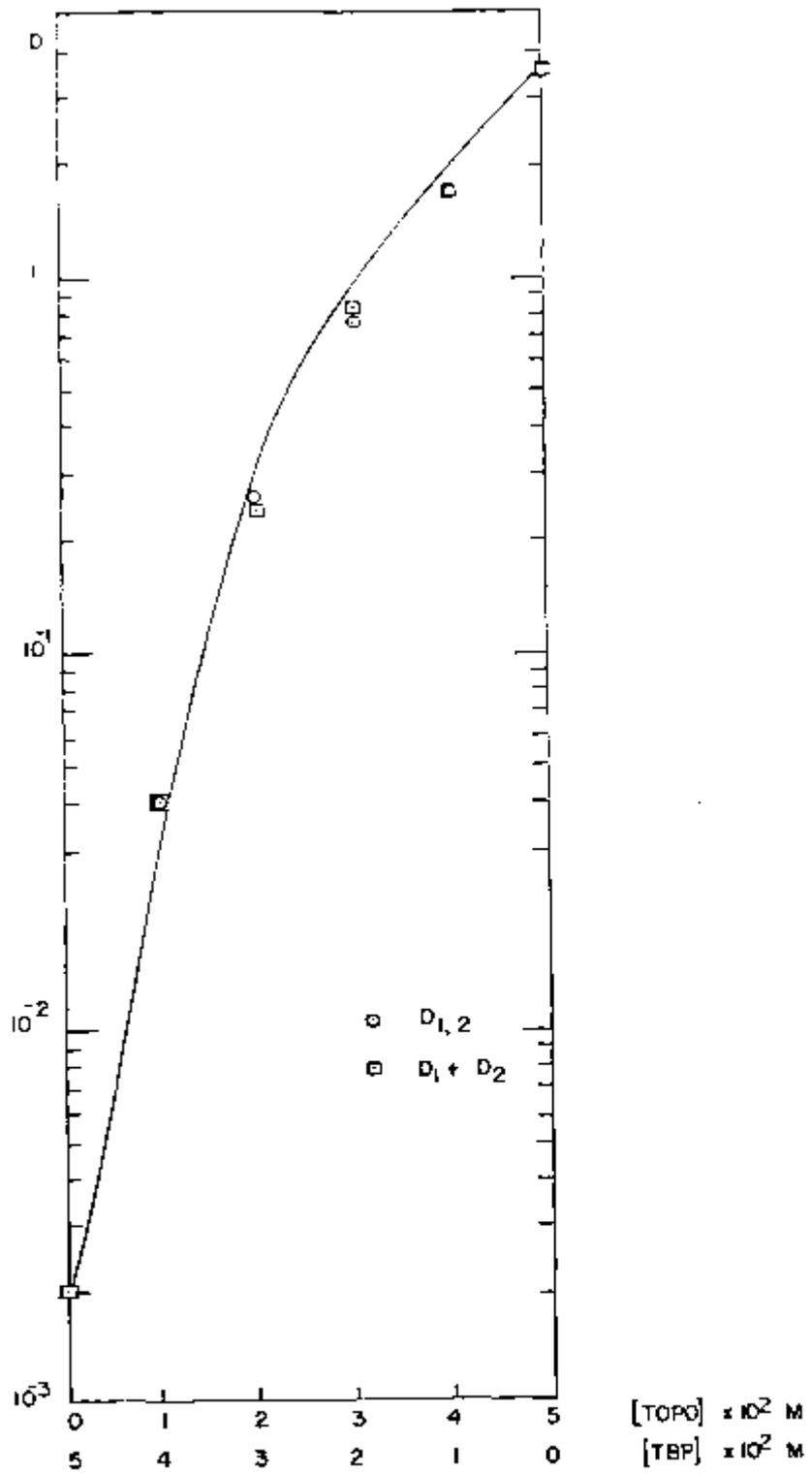


FIGURA V.12 - Variação do logaritmo da razão de distribuição do Yb em função da concentração dos extratores TOPO e TBP

Fase Aquosa: pH = 1,00
 $[Yb] = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$

Fase Orgânica: $[TOPO] + [TBP] = 5,0 \times 10^{-2} \text{ M}$

TABELA V.17 - Valores da Razão de Distribuição do La e do Fa
tor Sinérgico (F) em Função da Variação da Con
centração de TBP, para uma Concentração Fixa
de TOPO na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 1,00

[TBP] (M)	[TOPO] = $5,0 \times 10^{-2} M$		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
-	1,17	1,17	-
$5,0 \times 10^{-4}$	1,23	1,17	1,0
$5,0 \times 10^{-3}$	1,26	1,17	1,1
$5,0 \times 10^{-2}$	1,07	1,17	0,9
$1,0 \times 10^{-1}$	0,98	1,17	0,8
$5,0 \times 10^{-1}$	0,50	1,18	0,4
1	0,50	1,20	0,4

TABELA V.18 - Valores da Razão de Distribuição do Yb e do Fa
tor Sinérgico (F) em Função da Variação da Con
centração de TBP, para uma Concentração Fixa
de TOPO na Fase Orgânica

pH da Fase Aquosa = 1,00

[TBP] (M)	[TOPO] = $2,0 \times 10^{-2}M$		
	$D_{1,2}$	$D_1 + D_2$	F
-		0,31	
$2,0 \times 10^{-4}$	0,27	0,31	0,9
$2,0 \times 10^{-3}$	0,26	0,31	0,8
$2,0 \times 10^{-2}$	0,24	0,31	0,8
$6,0 \times 10^{-2}$	0,22	0,31	0,7
$2,0 \times 10^{-1}$	0,17	0,31	0,5
$6,0 \times 10^{-1}$	0,12	0,31	0,4

V.2. DISCUSSÃO

A escolha das condições experimentais para o estudo do comportamento das misturas de extratores teve como base os resultados apresentados no Capítulo IV e foi feita de modo a evidenciar qualquer efeito sinérgico ou antagônico que pudesse ocorrer.

Mistura HDEHP-HTTA

As Figuras V.1 e V.2 e os resultados das Tabelas V.2 e V.3 mostram um efeito sinérgico pouco pronunciado nas extrações de La pela mistura HDEHP-HTTA, enquanto que nas extrações de Yb esse efeito não se verifica.

O mesmo resultado foi observado por Hirashima e colaboradores⁽²⁶⁾ em relação aos lantanídeos leves e pesados e esses autores atribuíram esse comportamento à diferença de raio iônico entre os elementos desse grupo. Estudando a contribuição do HTTA e do HDEHP na extração sinérgica, concluíram que uma molécula de HTTA e quatro moléculas de HDEHP participam da extração sinérgica de acordo com a reação:



onde HX é o HDEHP.

Considerando, porém, que as espécies $\text{Ln}(\text{HX}_2)_3$

se formam entre os lantanídeos e o HDEHP, concluíram que a reação sinérgica deve ser a seguinte:



A carga e o número de coordenação do lantanídeo não são alterados pela substituição do HDEHP pelo HTTA, uma vez que os ânions TTA e HX_2 são monovalentes e bidentados.

Mistura HDEHP-TBP

A presença de TBP nessa mistura, em concentrações até 1,8M, não altera a extração do La pelo HDEHP, conforme o gráfico da Figura V.3 e os resultados apresentados na Tabela V.5. Os resultados para a extração do Yb, de acordo com a Tabela V.6, mostram um efeito antagônico que aumenta com a concentração de TBP na mistura. Esse efeito é visualizado com maior clareza na Figura V.4 que mostra a variação da razão de distribuição do Yb em função da concentração dos dois extratores.

O efeito antagônico também foi observado por Kolarik⁽³⁹⁾, quando estudou a distribuição de Eu(III), Am(III), Zr(IV) e Nb(V) entre n-hexano, contendo HDEHP e TBP, e soluções aquosas com os íons perclorato, citrato ou nitrilotriacetato.

Esse efeito foi explicado por Ferraro e Peppard⁽¹⁶⁾ que admitiram uma interação direta entre o HDEHP e o

TBP com a formação de um produto de associação e consequente remoção dos extratores do sistema.

De acordo com Liem⁽⁴⁰⁾, esse produto de associação é do tipo $HX.S$, onde HX é o HDEHP e S é o TBP. Conclui-se que a ausência das espécies $H_2X_2 \cdot S$ no sistema pode ser devida, em parte, ao impedimento estérico apresentado pela estrutura do dímero HDEHP.

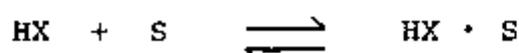
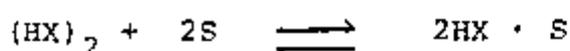
Kandil e Farah⁽³²⁾ também observaram o efeito antagônico quando estudaram a extração de Tb e Eu pela mistura HDEHP-TBP e também admitem a formação das espécies $HX.S$ em altas concentrações de TBP. Dessa forma, há uma diminuição da concentração do ligante livre, HDEHP, provocando os efeitos antagônicos observados.

Mistura HDEHP-TOPO

Os resultados obtidos com a mistura HDEHP-TOPO (Tabelas V.8 e V.9 e Figuras V.5 e V.6) mostram um efeito sinérgico pouco significativo nas extrações de La e Yb, confirmando o que já havia sido observado por Kandil e Farah⁽³¹⁾ em relação ao Tb e ao Eu.

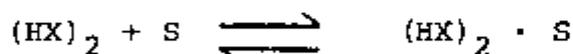
Segundo Marcus e Kertes⁽⁴⁴⁾, o fato do TOPO estar ligado ao complexo metálico, $Ln-HDEHP$, por ponte de hidrogênio e não coordenado diretamente ao metal é o responsável por esse comportamento. Acreditam que existe uma associação relativamente forte entre os componentes ácido e neutro, uma vez

que ela pode ocorrer pela monomerização do ácido alquifosfórico dimérico, de acordo com uma das seguintes reações:



A primeira reação envolve a ruptura de duas ligações de hidrogênio quando se dá a monomerização do ácido dimérico e a formação de duas novas ligações entre dois pares de moléculas de $HX \cdot S$.

A associação entre HX e S pode também não envolver a monomerização do ácido, segundo a reação:



Marcus e Kertes⁽⁴⁴⁾ admitem, neste caso, que a interação ocorre por meio da ligação de hidrogênio entre um grupo P-OH e o oxigênio do grupo fosforila do ligante neutro. Quando o ligante neutro S é adicionado a um sistema em que a concentração do componente ácido é mantida constante, ocorre a destruição do sinergismo após ter sido alcançado um máximo na razão de distribuição do metal. Esse efeito de um excesso de S é explicado em termos da reação de competição entre os componentes, levando à formação de adutos mistos $HX \cdot S$ e $(HX)_2 \cdot S$.

Mistura HTTA-TBP

Observou-se um efeito sinérgico pronunciado na

extração de La e Yb com a mistura HTTA-TBP, conforme os resultados apresentados nas Tabelas V.11 e V.12 e os gráficos das Figuras V.7 e V.8. Esse efeito é muito evidente porque ambos, quando usados separadamente, não são bons extratores para os lantanídeos (Figuras IV.3 e IV.4 e 5). É interessante observar que o HTTA isolado extrai melhor o Yb ($Z=70$) do que o La ($Z=57$) e, quando se usa a mistura HTTA-TBP, observa-se o contrário, isto é, a porcentagem de extração do La é maior do que a do Yb. Observa-se também que, após ter sido atingido um máximo no valor da razão de distribuição com a adição de TBP ao HTTA, esta adição começa a provocar um efeito antagônico na extração dos dois elementos.

Segundo Healy⁽²¹⁾, quanto mais estável for o quelato formado, menor será a tendência de formar um aduto. Em relação ao comportamento do HTTA, do TBP e da mistura de ambos, salientou os seguintes aspectos importantes:

- a) o agente quelante, na ausência do ligante neutro, forma complexos mais estáveis com os lantanídeos pesados do que com os leves;
- b) o aduto que contém uma molécula de doador neutro forte ($\text{Ln}(\text{A}_3)\cdot\text{S}$) é mais estável para os lantanídeos pesados do que para os leves; o contrário se observa com os adutos que contêm um doador fraco;
- c) o aduto que contém duas moléculas de doador neutro, seja ele forte ou fraco, é mais es

tável para os lantanídeos leves do que para os pesados.

Tournier e Davis⁽⁷⁴⁾ estudaram a extração do Sm, dissolvido em ácido nítrico diluído, no sistema HTTA-TBP em querosene. Observaram o efeito antagônico quando a concentração do TBP é superior a 0,1M. Segundo esses autores, o antagonismo é devido principalmente à grande redução do HTTA livre na fase orgânica por causa da formação de HTTA . H₂O; acreditam que esse efeito é devido também, mas em menor extensão, à redução da concentração do TBP livre na fase orgânica por causa da formação de HTTA . H₂O . TBP.

Healy e colaboradores⁽²⁵⁾, trabalhando com a mistura HTTA/S onde S é um ester neutro, verificaram que um excesso de S adicionado ao sistema sinérgico provoca um efeito antagônico nas extrações de cátions di, tri e tetravalentes e a extensão deste efeito depende da quantidade e da natureza do ester neutro adicionado. Concluíram que a causa do efeito antagônico está ligada à solubilidade da água na mistura e no diluente.

Mistura HTTA-TOPO

As Figuras V.9 e V.10 indicam um aumento no valor da razão de distribuição do La da ordem de 10⁴ e para o Yb esse aumento é da ordem de 10⁵. Esses resultados, porém, não são comparáveis porque a soma das concentrações dos extratores é menor no estudo do comportamento do Yb do que no do La.

As Tabelas V.14 e V.15, onde os resultados se referem ao estudo do efeito sinérgico nas mesmas condições experimentais, indicam um efeito sinérgico mais pronunciado para o La do que para o Yb.

Segundo Healy⁽²¹⁾, no sistema HTTA-TOPO, onde o TOPO é classificado como um doador forte, o aduto sinérgico com apenas uma molécula de TOPO é mais estável para os lantanídeos pesados do que para os leves, observando-se o contrário para o aduto sinérgico que contém duas moléculas de TOPO.

Choppin⁽¹²⁾ sugere os três mecanismos seguintes para explicar o sinergismo em sistemas desse tipo:

- 1º) Envolve a abertura de um ou mais anéis quelatos e a ocupação de uma ou mais posições de coordenação livre do metal por moléculas do ligante.
- 2º) Admite que os anéis quelatos não saturam completamente o íon metálico e uma ou mais moléculas de água residual que ocupam as posições de coordenação remanescentes são substituídas pelas moléculas do ligante.
- 3º) Envolve a expansão da esfera de coordenação na adição das moléculas do ligante, mas sem substituição de moléculas de água.

Segundo Choppin⁽¹²⁾ é difícil definir, a partir

das constantes de extração, qual o mecanismo que rege o sistema e afirma que as variações de entalpia e entropia das reações sinérgicas proporcionam, geralmente, argumentos mais definitivos.

Mistura TBP-TOPO

Os gráficos das Figuras V.11 e V.12 mostram um pequeno efeito antagônico para o La, enquanto que a presença de TBP na mistura não tem nenhuma influência na extração do Yb. Contudo, ao analisar os resultados apresentados nas Tabelas V.17 e V.18, verifica-se que a presença do TBP, mesmo em baixa concentração (aproximadamente $10^{-4}M$), causa um efeito antagônico nas extrações dos dois elementos, sendo um pouco mais pronunciado na extração do Yb.

Procurou-se na literatura uma explicação para esse comportamento, mas há poucos estudos com esse tipo de mistura. Rhee⁽⁵⁸⁾, trabalhando com um sistema semelhante, TBPO (óxido de tributilfosfina) e TOPO em tolueno, observou um efeito sinérgico na extração de nitratos de lantanídeos trivalentes. Segundo esse autor, o sinergismo ocorre devido à formação das espécies $M(NO_3)_3 \cdot (TBPO)_2 \cdot (TOPO)$, $M(NO_3)_3 \cdot (TBPO)_3$ e $M(NO_3)_3 \cdot (TOPO)_3$, encontradas na fase orgânica.

Como no presente trabalho não se observou o efeito sinérgico e sim uma tendência para o efeito antagônico, acredita-se que não haja formação de complexos mistos com a participação do TOPO e do TBP na molécula mas sim uma intera

ção entre o TOPO e o TBP a qual remove parcialmente os reagentes livres do sistema.

CAPÍTULO VI

DETERMINAÇÃO DO FATOR DE SEPARAÇÃO ENTRE TÉRBIO E ITÉRBIO COM MISTURAS BINÁRIAS DE EXTRATORES

Como a finalidade do trabalho era verificar a possibilidade da aplicação do sinergismo na separação entre lantanídeos de números atômicos próximos, aplicaram-se as condições estabelecidas no Capítulo anterior para a separação de térbio ($Z = 65$) do itérbio ($Z = 70$).

Escolheram-se o térbio e o itérbio, porque, conforme já foi mencionado na introdução deste trabalho, os radioisótopos que se formam por irradiação desses dois elementos com nêutrons térmicos apresentam espectros de raios gama bem distintos, o que torna possível a determinação simultânea da concentração de ambos nas duas fases, por meio de medidas radiométricas. As características nucleares do térbio e do itérbio encontram-se na Tabela VI.1. Usaram-se os picos em 879 e 177 keV, respectivamente nos espectros de raios gama do ^{160}Tb e ^{169}Yb , para as medidas da atividade que foram realizadas com um detector de Ge-Li, acoplado a um multianalisador.

VI.1. PROCEDIMENTO PARA OS EXPERIMENTOS DE EXTRAÇÃO

Utilizou-se o procedimento já descrito (item

TABELA VI.1 - Características Nucleares do Tb e do Yb para Irradiações com Nêutrons Térmicos (28,76)

Elemento	% Isotópica	Radioisótopo	σ (barns)	$T_{1/2}$ (dias)	E_{γ} (keV)
Tb	100	^{160}Tb	25 ± 5	72,1	87, 298, 879, 962, 966, 1178, 1272
Yb	0,135	^{169}Yb	3200 ± 400	31,8	63, 110, 131, 177, 198
	31,84	^{175}Yb	65 ± 5	4,21	114, 283, 396
	12,73	^{177}Yb	$5,5 \pm 1,0$	0,08	53, 54, 150, 1080, 1241

III.4) para o estudo do comportamento das misturas. Neste caso, porém, usaram-se os dois radioisótopos simultaneamente nas extrações e mediu-se a atividade contida em dois mililitros de cada fase depois de estabelecido o equilíbrio. Usaram-se dois mililitros para diminuir o erro experimental, porque, como já foi dito, não se mediu a atividade total e sim a atividade nos picos de interesse do espectro de raios gama.

O cálculo da razão de distribuição (D) de cada elemento foi feito conforme mencionado no Ítem III.4.

VI.2. CÁLCULO DO FATOR DE SEPARAÇÃO (α)

O cálculo do fator de separação (α) entre os elementos tório e itório, foi feito por meio da seguinte relação:

$$\alpha = \frac{D_{Yb}}{D_{Tb}}$$

onde as razões de distribuição dos dois elementos devem ser obtidas nas mesmas condições experimentais. Para esse cálculo é conveniente que as atividades dos traçadores radioativos, inicialmente presentes na fase aquosa, sejam da mesma ordem de grandeza.

VI.3. RESULTADOS

Utilizando o procedimento descrito no Ítem III.4,

obtiveram-se os resultados apresentados nas Tabelas VI.2 a VI.9, onde se encontram as condições experimentais adotadas. Em todos os experimentos, a fase aquosa continha NaNO_3 na concentração 1,0M.

Como o estudo do comportamento das misturas HTTA-TBP e HTTA-TOPO para as extrações dos elementos lantânio e itérbio foi feito no mesmo pH e foi usada a mesma concentração dos extratores, foi possível calcular o fator de separação entre esses dois elementos por meio dos valores D_{La} e D_{Yb} , apresentados no Capítulo anterior (Tabelas V.10, V.14 e V.15). Os resultados obtidos para os fatores de separação entre lantânio e itérbio com misturas de HTTA-TBP e HTTA-TOPO encontram-se nas Tabelas VI.6 e VI.8, respectivamente.

TABELA VI.2 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com a Mistura HDEHP-HTTA, em pH = 1,10, para Têrbio e Itêrbio

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

Experimento	[HTTA] (M)	D		Yb α_{Tb}
		Tb	Yb	
1	---	0,031	5,92	191
2	$6,0 \times 10^{-5}$	0,030	6,44	215
3	$6,0 \times 10^{-4}$	0,026	6,70	258
4	$6,0 \times 10^{-3}$	0,025	6,26	250
5	$6,0 \times 10^{-2}$	0,024	4,46	186
6	$2,0 \times 10^{-1}$	0,032	3,43	107
7 (*)	$2,0 \times 10^{-1}$	0,000	0,00	---

(*) Na ausência de HDEHP

TABELA VI.3 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com a Mistura HDEHP-TBP, em pH = 1,05, para Têrbio e Itêrbio

$$[\text{HDEHP}] = 5,0 \times 10^{-3}$$

Experimento	[TBP] M	D		Yb α_{Tb}
		Tb	Yb	
1	---	0,007	2,10	299
2	$5,0 \times 10^{-5}$	0,007	2,25	321
3	$5,0 \times 10^{-4}$	0,006	1,78	297
4	$5,0 \times 10^{-3}$	0,008	1,93	241
5	$5,0 \times 10^{-2}$	0,007	0,94	134
6	$5,0 \times 10^{-1}$	0,011	0,030	2,6

TABELA VI.4 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com a Mistura HDEHP-TOPO, em pH = 1,05, para Têrbio e Itêrbio

$$[\text{HDEHP}] = 5,0 \times 10^{-3}$$

Experimento	[TOPO] (M)	D		a Yb Tb
		Tb	Yb	
1	--	0,01	2,28	228
2	$5,0 \times 10^{-5}$	0,01	2,16	216
3	$5,0 \times 10^{-4}$	0,02	2,62	131
4	$5,0 \times 10^{-3}$	0,19	2,47	13
5(*)	$5,0 \times 10^{-3}$	0,05	0,06	1,2

(*) Na ausência de HDEHP

TABELA VI.5 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com a Mistura HTTA-TBP em pH = 3,50, para os Elementos Têrbio e Itêrbio

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

Experimento	[TBP] M	D		Yb a Tb
		Tb	Yb	
1	---	0,015	0,33	22
2	5×10^{-5}	0,056	0,59	10,5
3	1×10^{-4}	0,75	1,68	2,2
4	5×10^{-3}	37,1	35,0	0,94
5	5×10^{-2}	570	250	0,44
6	5×10^{-1}	389	268	0,69
7	1,83	273	45,9	0,17

TABELA VI.6 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com Misturas de HTTA-TBP em pH = 3,50, para os Elementos Lantânio e Itérbio

Experimento	[HTTA] M x 10 ²	D _(HTTA)		[TBP] M x 10 ²	D _(mistura)		α_{La}^{Yb} (HTTA)	α_{Yb}^{La} (mistura)
		La	Yb		La	Yb		
1	8,0	0,03	0,42	2,0	572	148	14	3,9
2	6,0	0,03	0,35	4,0	810	391	12	2,1
3	5,0	0,02	0,31	5,0	714	409	15	1,7
4	4,0	0,02	0,25	6,0	571	191	12	3,0
5	2,0	0,01	0,20	8,0	370	60	20	6,2

TABELA VI.7 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com a Mistura HTTA-TOPO, em pH = 3,50, para os Elementos Têrbio e Itérbio

$$[HTTA] = 2,0 \times 10^{-3} M$$

Experimento	[TOPO] (M)	D		α_{Tb}^{Yb}
		Tb	Yb	
1	--	0,000	0,007	
2	$2,0 \times 10^{-6}$	0,002	0,02	10
3	$2,0 \times 10^{-5}$	0,02	0,15	7,5
4	$2,0 \times 10^{-4}$	0,60	0,69	1,1
5	$2,0 \times 10^{-3}$	93,8	72,8	0,8
6	$2,0 \times 10^{-2}$	> 93,8	> 72,8	
7 (*)	$2,0 \times 10^{-3}$	0,011	0,02	0,55
8 (*)	$2,0 \times 10^{-2}$	2,95	1,26	2,3

(*) Na ausência de HTTA

TABELA VI.8 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com a Mistura HTTA-TOPO em pH = 3,5, para os Elementos Lantânio e Itêrbio

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

Experimento	[TOPO] (M)	D		α Yb La
		La	Yb	
1	--	0,12	0,39	3,2
2	$5,0 \times 10^{-5}$	0,39	1,2	3,1
3	$1,0 \times 10^{-4}$	1,2	3,1	2,6
4	$5,0 \times 10^{-4}$	2702	1550	0,6
5	$1,0 \times 10^{-3}$	> 2702	3615	
6	$5,0 \times 10^{-3}$	> 2702	> 3615	

TABELA VI.9 - Valores dos Fatores de Separação Obtidos com a Mistura TBP-TOPO, em pH = 1,05, para os Elementos Têrbio e Itêrbio

$$[\text{TOPO}] = 2,0 \times 10^{-2} \text{M}$$

Experimento	[TBP] M	D		α Tb Yb
		La	Yb	
1	---	0,79	0,21	3,8
2	$2,0 \times 10^{-5}$	0,79	0,23	3,4
3	$2,0 \times 10^{-4}$	0,83	0,21	3,9
4	$2,0 \times 10^{-3}$	0,94	0,26	3,6
5	$2,0 \times 10^{-2}$	0,73	0,20	3,6
6	$2,0 \times 10^{-1}$	0,53	0,15	3,5
7	1,33	0,63	0,17	3,7

VI.4. DISCUSSÃOMistura HDEHP-HTTA

Observa-se, pelos resultados apresentados na Tabela VI.2, que a presença de HTTA na mistura não melhora o fator de separação em relação ao valor que se obtém quando se usa só o HDEHP como extrator. Para concentrações de HTTA superiores a 10^{-2} M na mistura, verifica-se uma diminuição no valor do fator de separação.

Mistura HDEHP-TBP

Os resultados apresentados na Tabela VI.3 indicam para o TBP um comportamento semelhante ao do HTTA nas misturas com o HDEHP, isto é, até concentrações de TBP correspondentes a $5,0 \times 10^{-2}$ M não se observa alteração no fator de separação. Acima dessa concentração, observa-se uma diminuição no valor do fator de separação.

Mistura HDEHP-TOPO

O TOPO, nas misturas com HDEHP, apresenta um comportamento bem diferentes daquele observado quando HTTA ou TBP são misturados com HDEHP. De acordo com a Tabela VI.4, a razão de distribuição do térbio tende a aumentar com o aumento da concentração de TOPO na mistura enquanto que a razão de distribuição do itérbio se mantém praticamente cons

tante. Conseqüentemente, o fator de separação tende a diminuir com o aumento da concentração de TOPO na mistura.

Mistura HTTA-TBP

Os experimentos com lantânio e itérbio foram feitos com misturas em que se variou simultaneamente a concentração de HTTA e TBP (Tabela VI.6) e, dessa forma, a variação do fator de separação não permitiu uma conclusão definitiva com relação ao comportamento do TBP nessa mistura.

Já nos experimentos com térbio e itérbio (Tabela VI.5), pode-se verificar com clareza, que a presença de TBP tem o efeito de diminuir o fator de separação entre os dois elementos, uma vez que a concentração do HTTA foi mantida constante.

Mistura HTTA-TOPO

Os resultados apresentados na Tabela VI.7 para térbio e itérbio mostram que o efeito sinérgico provocado pela adição de TOPO ao HTTA aumenta com a concentração de TOPO na mistura. Observa-se que os dois extratores isolados (experimentos 1, 7 e 8) não são ideais para a extração de lantanídeos enquanto que, nas misturas em que a concentração de TOPO é 10 vezes maior do que a do HTTA (experimento 6), a extração é completa. O fator de separação porém tende a diminuir com a concentração de TOPO na mistura. As mesmas observações são válidas em relação ao lantânio e itérbio (Tabela VI.8).

Mistura TBP-TOPO

Conforme os resultados apresentados na Tabela VI.9, a presença de TBP na mistura, na faixa de concentração de $2,0 \times 10^{-5}M$ a $1,33M$, não afeta o valor do fator de separação que se obtém só com TOPO (experimento 1).

Em vista dos resultados, concluiu-se que não é possível obter a separação individual dos lantanídeos por meio das misturas de extratores estudadas.

O comportamento da mistura HTTA-TBP já foi estudado por Genov e Georgiev⁽¹⁸⁾ em relação ao praseodímio e itérbio. Verificaram a formação do complexo $Ln(TTA)_3 \cdot 2TBP$ que leva à ocorrência de um forte efeito sinérgico, mas concluíram que o uso da mistura de extratores diminui a possibilidade de separação dos lantanídeos. Segundo os autores, a relação entre as constantes de extração dos elementos praseodímio e itérbio, quando o HTTA é usado como extrator é $1,5 \times 10^2$ e para a mistura HTTA-TBP é cerca de 3, sendo esse resultado indicativo da redução da possibilidade de separação desses elementos.

C A P Í T U L O V I I

E S T U D O D A C O M P O S I Ç Ã O D O S C O M P L E X O S D E L A N T Ã N I O E I T Ê R B I O E X T R A Í D O S P E L A M I S T U R A H T T A - T O P O

Escolheu-se a mistura HTTA-TOPO por ter apresentado um efeito sinérgico mais pronunciado na extração do lantânio e do itêrbio do que as outras misturas estudadas.

Conforme já foi visto no Capítulo II, o método da inclinação usado para esse estudo requer o conhecimento da constante de equilíbrio do HTTA e da constante de formação da espécie (HTTA.n.TOPO). Os primeiros experimentos relacionados com esta parte do trabalho foram feitos, portanto, para determinar esses parâmetros.

VII.1. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE EQUILÍBRIO DO HTTA ($K_D(TTA)$)

Prepararam-se soluções de HTTA em ciclohexano na faixa de concentração de $5,0 \times 10^{-3}M$ a $0,10M$. Equilibraram-se estas soluções com HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}M$ durante 5 horas, num agitador termostatizado a $25^{\circ}C$. Separaram-se as fases e pipetou-se uma alíquota de cada fase aquosa. As alíquotas foram levadas a volumes convenientes de maneira a ter uma concentração de HTTA

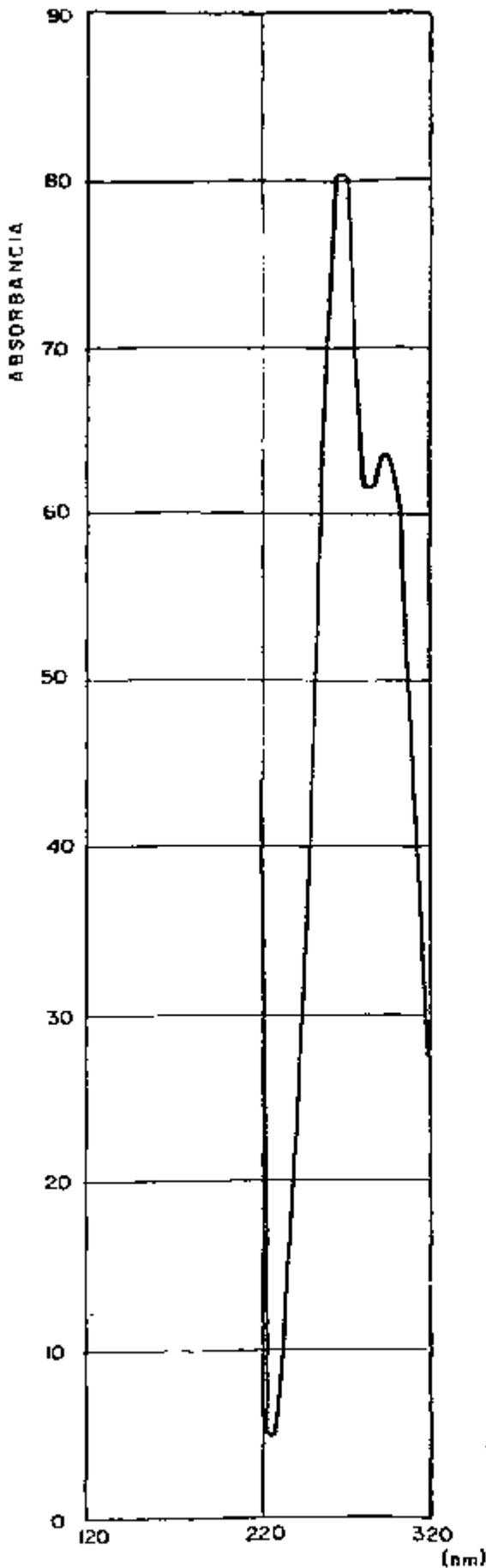
que pudesse ser medida no espectrofotômetro. Fêz-se a medida em 292 nm que corresponde ao pico de absorção do HTTA na forma cetônica hidratada. Usou-se HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ como solução de referência. A Figura VII.1 mostra o espectro do HTTA em solução aquosa, na região de 220 a 320 nm.

A partir do valor do coeficiente de absorvidade de molar conhecido, $\epsilon = 7880 \text{ l mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ (35), determinou-se a concentração do HTTA em todas as fases aquosas. O valor da constante de equilíbrio $K_D(\text{TTA})$ foi calculado por meio da equação (II.26).

Os resultados são apresentados na Tabela VII.1.

TABELA VII.1 - Valores da Constante de Distribuição, $K_D(\text{TTA})$, do HTTA entre Ciclohexano e HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}\text{M}$

[HTTA] inicial $\text{M} \times 10^3$	[HTTA] _{FA} $\text{M} \times 10$	$K_D(\text{TTA})$
5,0	0,81	5,17
7,5	1,24	5,05
10	1,67	4,99
20	3,38	4,92
70	11,68	4,99
100	16,75	4,97
Média = $5,01 \pm 0,8$		



Região: UV

Branco: HNO_3 $1,0 \times 10^{-3} \text{M}$

Velocidade = 0,25 cm/min

A (292 nm) = 0,640

$[\text{HTTA}]_{0,\text{inicial}} = 5,0 \times 10^{-3} \text{M}$

$[\text{HTTA}]_a = 8,1 \times 10^{-4} \text{M}$

FIGURA VII.1 - Espectro de Absorção do HTTA na Forma Cetônica Hidratada em Solução Aquosa.

VII.2. DETERMINAÇÃO DA CONSTANTE DE FORMAÇÃO, β_n , DA ESPÉCIE
(HTTA.n.TOPO)

Prepararam-se soluções de HTTA e TOPO em ciclo hexano contendo uma concentração fixa (0,020M) de HTTA e concentrações de TOPO numa faixa de $5,0 \times 10^{-4}$ M a 0,25M. Equilibraram-se estas soluções com HNO_3 $1,0 \times 10^{-3}$ M e pipetaram-se alíquotas das fases aquosas. Mediu-se a absorvância em 292nm para determinar a concentração do HTTA. Com os valores achados, calculou-se a razão de distribuição D' do HTTA em presença de TOPO, aplicando a equação (II.29).

Os resultados obtidos para D' encontram-se na Tabela VII.2 onde se apresentam também os valores das concentrações de TOPO livre na fase orgânica, calculados por meio da equação (II.31).

Com os valores de D' em função da concentração de TOPO livre na fase orgânica, construiu-se o gráfico da Figura VII.2, onde se observa a linearidade dos pontos experimentais até uma concentração de TOPO 0,13M. Acima desta concentração, o valor de D' aumenta não linearmente o que indica um comportamento anômalo das soluções mais concentradas em TOPO. A linearidade dos pontos para concentrações de TOPO livre até 0,13M indica que $n = 1$ na espécie (HTTA.n.TOPO).

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados⁽⁴⁸⁾ aos resultados obtidos para concentrações de TOPO até 0,13M, obteve-se a equação de uma reta cujos parâmetros são:

coeficiente linear : 4 ± 1

coeficiente angular: 433 ± 13

Pela equação (II.30), o valor do coeficiente linear corresponde a $K_D(TTA)$ e concorda, dentro do erro experimental, com o valor $5,0 \pm 0,8$ obtido anteriormente. Para os cálculos posteriores, adotou-se $K_D(TTA) = 5$.

Ainda pela equação (II.30), o valor do coeficiente angular corresponde ao produto de $K_D(TTA)$ por β_n de onde se deduz que β_n , constante de formação do composto HTTA.TOPO, é 87 ± 3 .

TABELA VII.2 - Variação da Razão de Distribuição, D' , do HTTA em Presença de Diferentes Concentrações de TOPO
 $C_{HTTA} = 0,02M$

$[HTTA]_a$ $M \times 10^4$	$[TOPO]$ inicial $M \times 10^2$	$[TOPO]_{o, livre}$ M	D'
32,7	0,05	0,0001	5,1 (*)
29,2	0,50	0,0025	5,8
27,6	1,0	0,0065	6,2
17,1	2,5	0,015	10,7
9,8	5,0	0,036	19,3
7,0	7,5	0,059	28
4,9	10,0	0,083	40
3,7	12,5	0,107	53
3,3	15,0	0,132	60
2,5	17,5	0,156	80
2,2	20,0	0,181	91
1,7	25,0	0,231	118

(*) Não consta da Figura VII.2

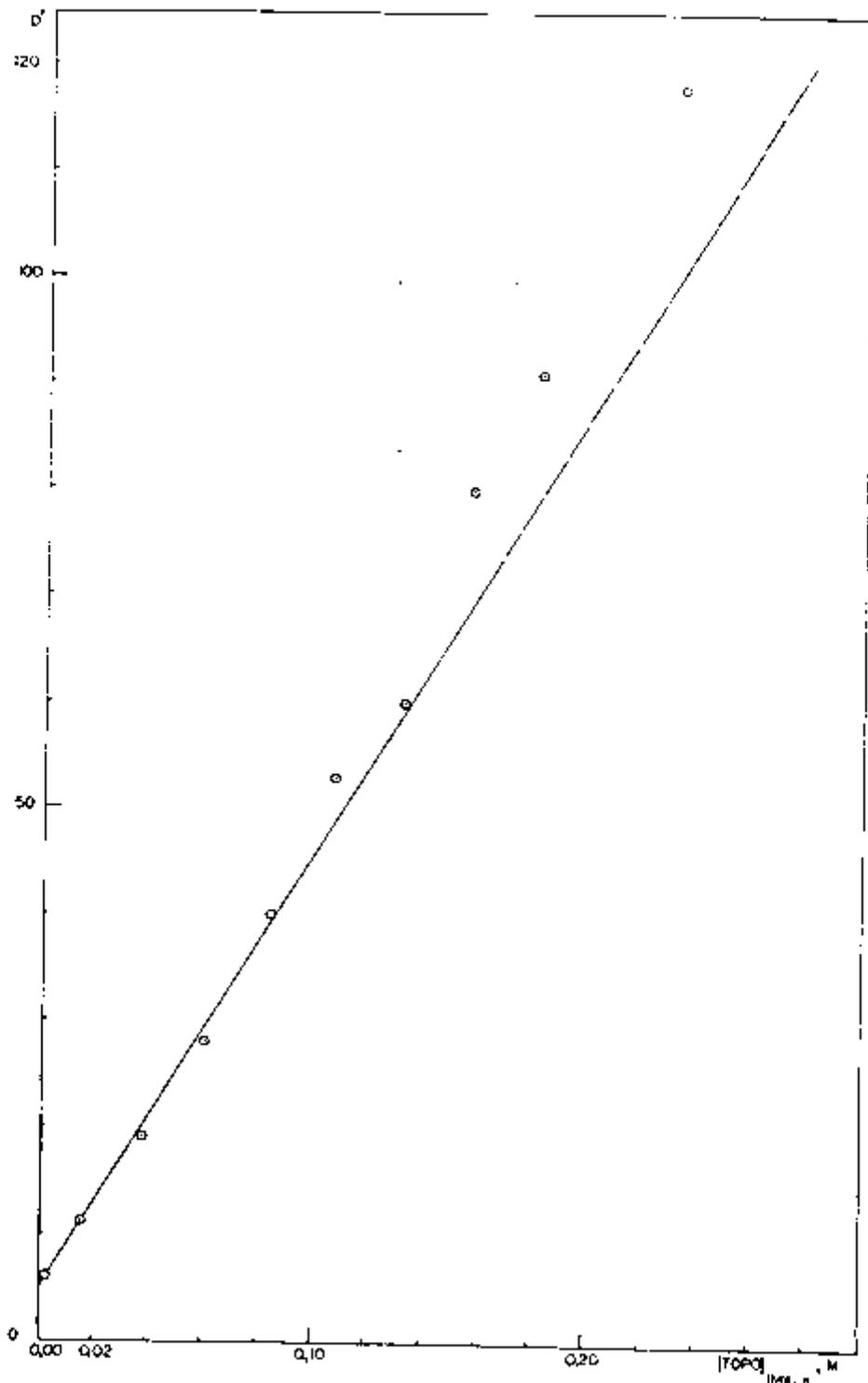


FIGURA VII.2 - Variação da Razão de Distribuição do HTTA em Função da Concentração de TOPO Livre na Fase Orgânica

$$C_{\text{HTTA}} = 0,02\text{M} , [\text{HNO}_3] = 1,0 \times 10^{-3}\text{M}$$

VII.3. VERIFICAÇÃO DO TIPO DE COMPLEXO QUE SE FORMA ENTRE UM LANTANÍDIO E O HTTA

Mantiveram-se constantes as concentrações de HTTA na fase orgânica e de NaNO_3 1,0M na fase aquosa. Fizeram-se experimentos com 3 concentrações diferentes de íons metálicos e variou-se o pH da fase aquosa pela adição de volumes convenientes de tampão constituído de ácido acético e acetato de sódio.

Usaram-se 5 mililitros de cada fase e todas foram equilibradas durante 15 minutos. Mediu-se a atividade contida em cada fase e calculou-se o logaritmo do coeficiente de distribuição em função do pH. Os resultados obtidos nos experimentos com lantânio encontram-se na Tabela VII.3 e com itérbio na Tabela VII.4; com os resultados construíram-se os gráficos das Figuras VII.3 e VII.4 respectivamente.

O método dos mínimos quadrados⁽⁴⁸⁾ foi aplicado aos 3 conjuntos de resultados obtidos com o lantânio e aos 3 conjuntos obtidos com o itérbio. Obtiveram-se retas cujos parâmetros e coeficiente de correlação, r , encontram-se na Tabela VII.5.

Aplicou-se o teste t ⁽⁴⁸⁾ aos 2 conjuntos de retas para verificar o paralelismo e a coincidência entre elas. Verificou-se que, num nível de significância 0,05, a hipótese do paralelismo e da coincidência entre as 3 retas obtidas com a extração do lantânio deve ser aceita e o mesmo foi observado para as 3 retas obtidas com a extração do itérbio.

Esses resultados para os 2 lantanídeos indicam que no sistema estudado há formação somente de complexos mono nucleares.

TABELA VII.3 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do La em Função do pH, para Diferentes Concentrações de La na Fase Aquosa.

$$[\text{NaNO}_3] = 1,0\text{M} \quad , \quad [\text{HTTA}] = 0,20\text{M}$$

[La]					
$1,0 \times 10^{-5}\text{M}$		$5,0 \times 10^{-5}\text{M}$		$1,0 \times 10^{-4}\text{M}$	
pH	log D	pH	log D	pH	log D
3,25	- 1,859	3,25	- 1,986	3,25	- 1,845
3,55	- 1,317	3,35	- 1,563	3,40	- 1,589
3,75	- 0,846	3,50	- 1,440	3,75	- 1,096
3,90	- 0,504	3,70	- 0,942	3,90	- 0,630
4,05	- 0,215	4,00	- 0,410	4,00	- 0,528
4,20	- 0,058	4,15	- 0,220	4,15	- 0,086
4,30	0,067	4,30	0,122	4,30	0,090
		4,45	0,587		

TABELA VII.4 - Variação do Logaritmo da Razão de Distribuição do Yb em Função do pH, para Diferentes Concentrações de Yb na Fase Aquosa

$$[\text{NaNO}_3] = 1,0\text{M} \quad , \quad [\text{HTTA}] = 5,0 \times 10^{-2}\text{M}$$

[Yb]					
$2,7 \times 10^{-5}\text{M}$		$1,2 \times 10^{-4}\text{M}$		$4,5 \times 10^{-4}\text{M}$	
pH	log D	pH	log D	pH	log D
3,35	- 0,89	3,25	- 1,10	3,20	- 1,41
3,70	- 0,19	3,40	- 1,01	3,35	- 1,07
3,95	0,55	3,55	- 0,62	3,60	- 0,46
4,15	0,83	3,75	- 0,27	3,75	- 0,027
4,35	1,23	3,85	0,17	3,85	0,19
		3,95	0,48	4,25	1,10
		4,15	0,83		
		4,40	1,18		

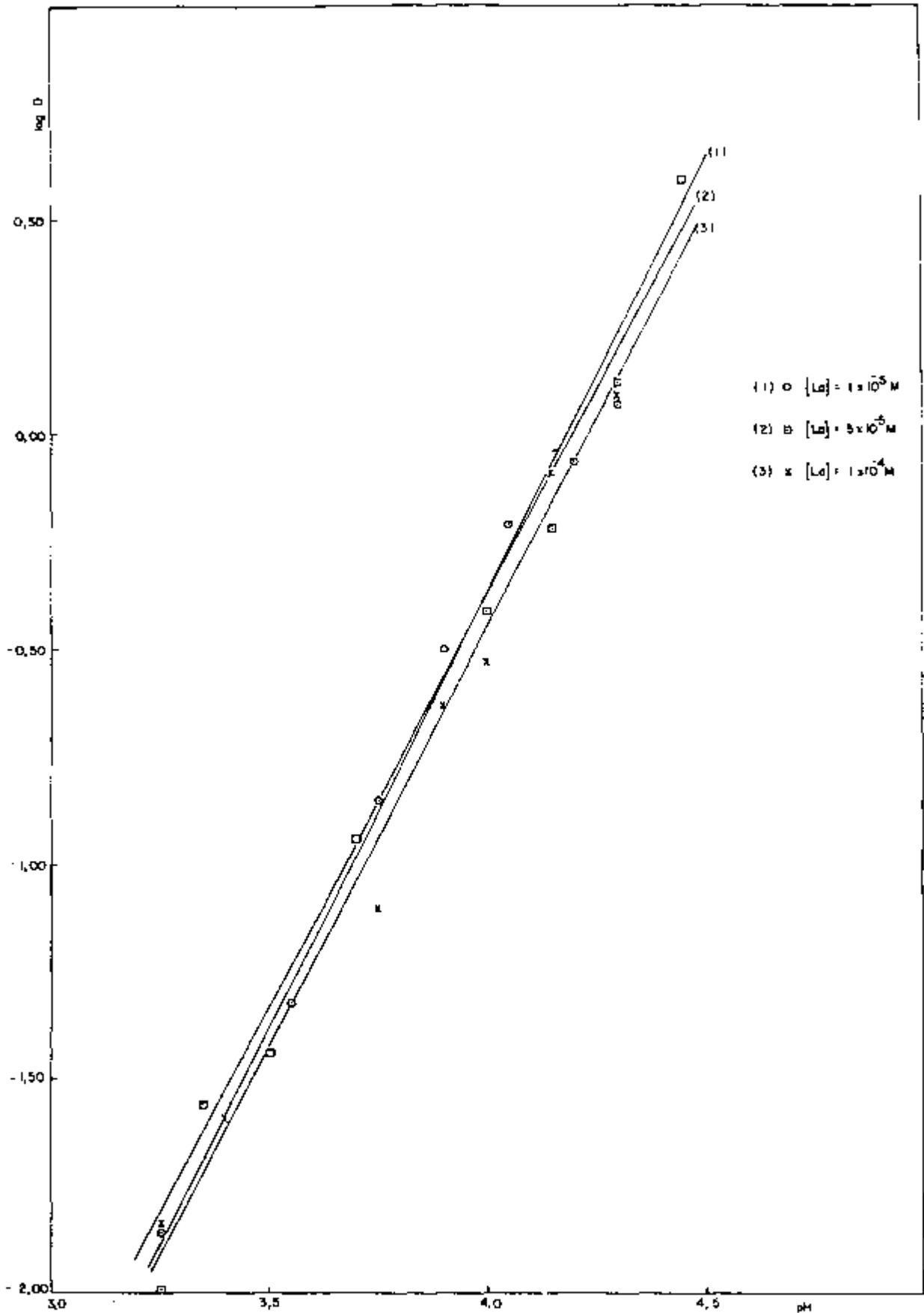


FIGURA VII.3 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do La em Função do pH, para Diversas Concentrações de Metal na Fase Aquosa.

[HTTA⁻] = 0,20M , [NaNO₃] = 1,0M

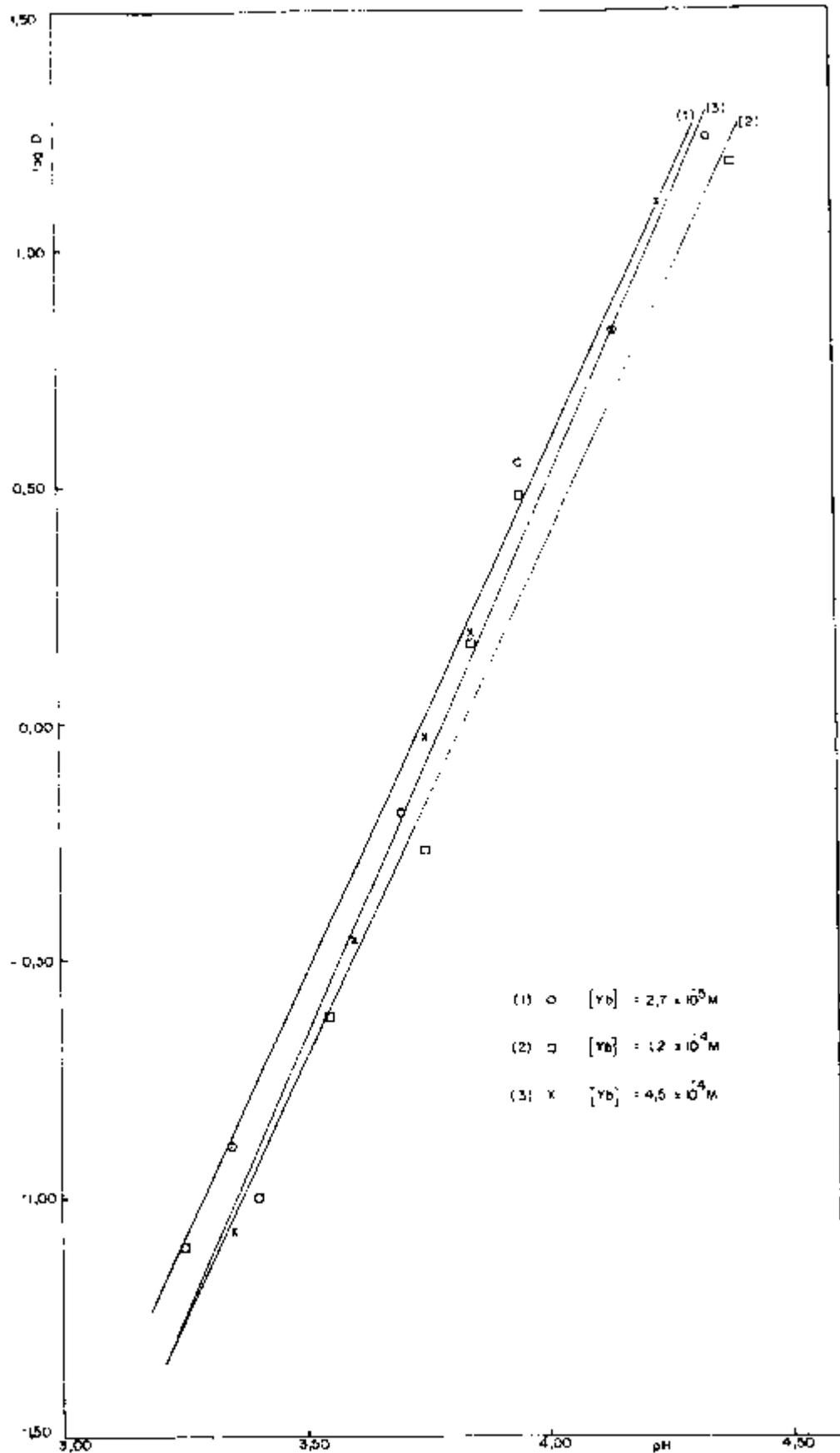


FIGURA VII.4 - Variação do Logaritmo da Razão de Distribuição do Yb em Função do pH, para Diversas Concentrações de Metal na Fase Aquosa.

$$[HTTA] = 5,0 \times 10^{-2} M \quad , \quad [NaNO_3] = 1,0 M$$

TABELA VII.5 - Parâmetros e Coeficiente de Correlação (r) das Retas Obtidas com os Valores de D em Função do pH

$[Ln]$, M	a	b	r
$La = 1,0 \times 10^{-5}$	- 8,00	1,90	0,994
$La = 5,0 \times 10^{-5}$	- 8,32	1,94	0,995
$La = 1,0 \times 10^{-4}$	- 8,04	1,89	0,994
$Yb = 2,7 \times 10^{-5}$	- 8,11	2,16	0,996
$Yb = 1,2 \times 10^{-4}$	- 8,33	2,19	0,989
$Yb = 4,5 \times 10^{-4}$	- 9,15	2,42	0,999

VII.4. ESTUDO DA VARIAÇÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO DO LANTÂNIO E DO ITÉRBIO EM FUNÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DE HTTA

De acordo com a equação (II.35), um gráfico de log D em função do logaritmo da concentração de HTTA, mantendo-se constantes o pH e a concentração do metal na fase aquosa, deve dar uma reta cujo coeficiente angular corresponde ao número de moléculas de HTTA envolvidas na formação do complexo $Ln(TTA)_x$.

O procedimento adotado nesta série de experimentos é o mesmo descrito no item III.4. Os resultados obtidos em

contram-se na Tabela VII.6 onde são apresentadas também as condições experimentais. Com os resultados construíram-se os gráficos das Figuras VII.5 e VII.6.

Pelo método dos mínimos quadrados⁽⁴⁸⁾, aplicado aos valores de $\log D$ em função de $\log [HTTA]$, obtiveram-se as seguintes equações:

1) Para os resultados com Lantânio

$$y = 1,9x + 1,0 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,960)$$

2) Para os resultados com itérbio

$$y = 2,0x + 2,3 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,998)$$

O coeficiente angular dessas retas indica que $x = 2$ no complexo $\ln (TTA)_x$.

TABELA VII.6 - variação da Razão de Distribuição ϵ_c La e do Yb em Função da Concentração do HTTA

$$[La] = 8,0 \times 10^{-5}M ; [Yb] = 2,7 \times 10^{-4}M ; [NaNO_3] = 1,0M$$

La (pH = 4,20)			Yb (pH = 3,60)				
$[HTTA]$ M	$\log [HTTA]$	D	$\log D$	$[HTTA]$ M	$\log [HTTA]$	D	$\log D$
0,20	- 0,700	0,484	- 0,315	0,100	- 1,000	2,048	0,311
0,18	- 0,745	0,321	- 0,493	0,090	- 1,046	1,639	0,215
0,16	- 0,796	0,300	- 0,523	0,080	- 1,097	1,153	0,062
0,14	- 0,854	0,360	- 0,444	0,070	- 1,155	1,080	0,033
0,12	- 0,921	0,146	- 0,835	0,060	- 1,222	0,728	- 0,138
0,10	- 1,000	0,137	- 0,864	0,050	- 1,301	0,444	- 0,353
				0,040	- 1,398	0,313	- 0,505
				0,030	- 1,523	0,191	- 0,720
				0,020	- 1,699	0,072	- 1,145
				0,010	- 2,000	0,023	- 1,636

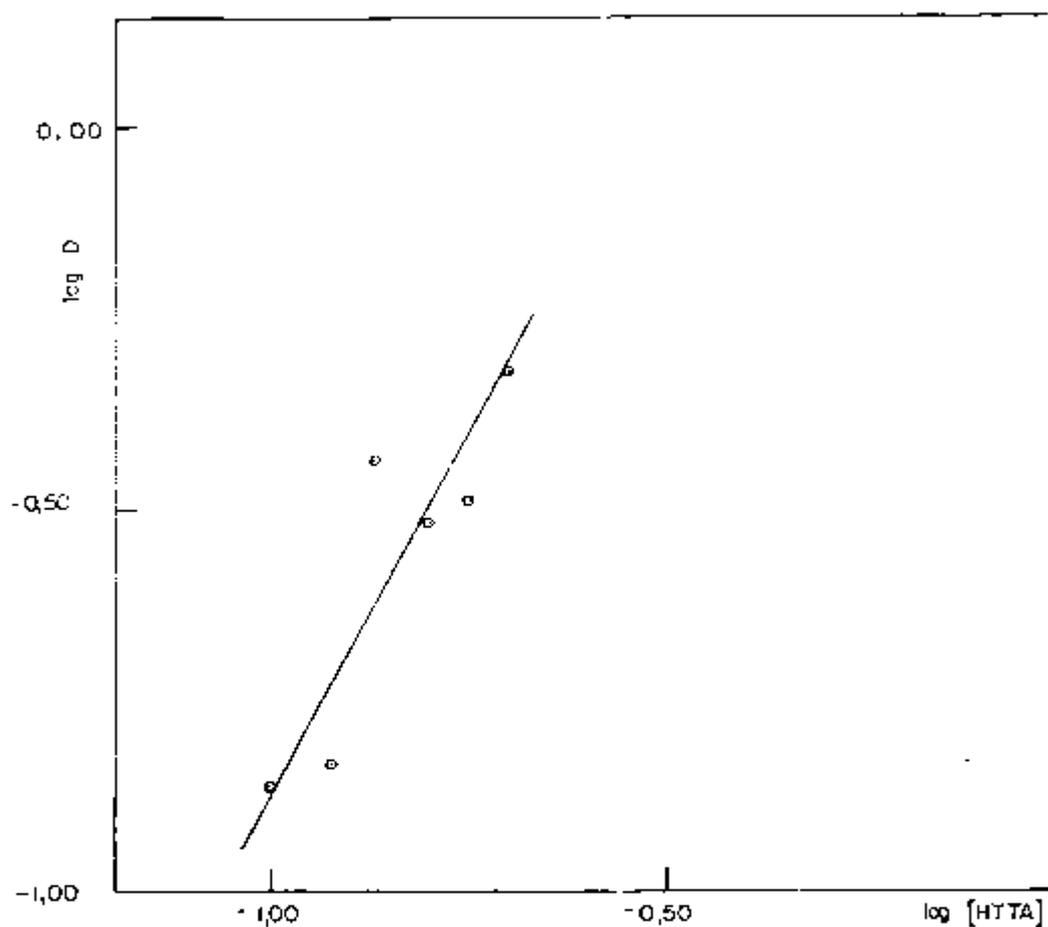


FIGURA VII.5 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do La em Função do Logarítmo da Concentração de HTTA

$$[\text{La}] = 8,0 \times 10^{-5} \text{M} \quad , \quad [\text{NaNO}_3] = 1,0 \text{M} \quad , \\ \text{pH} = 4,20$$

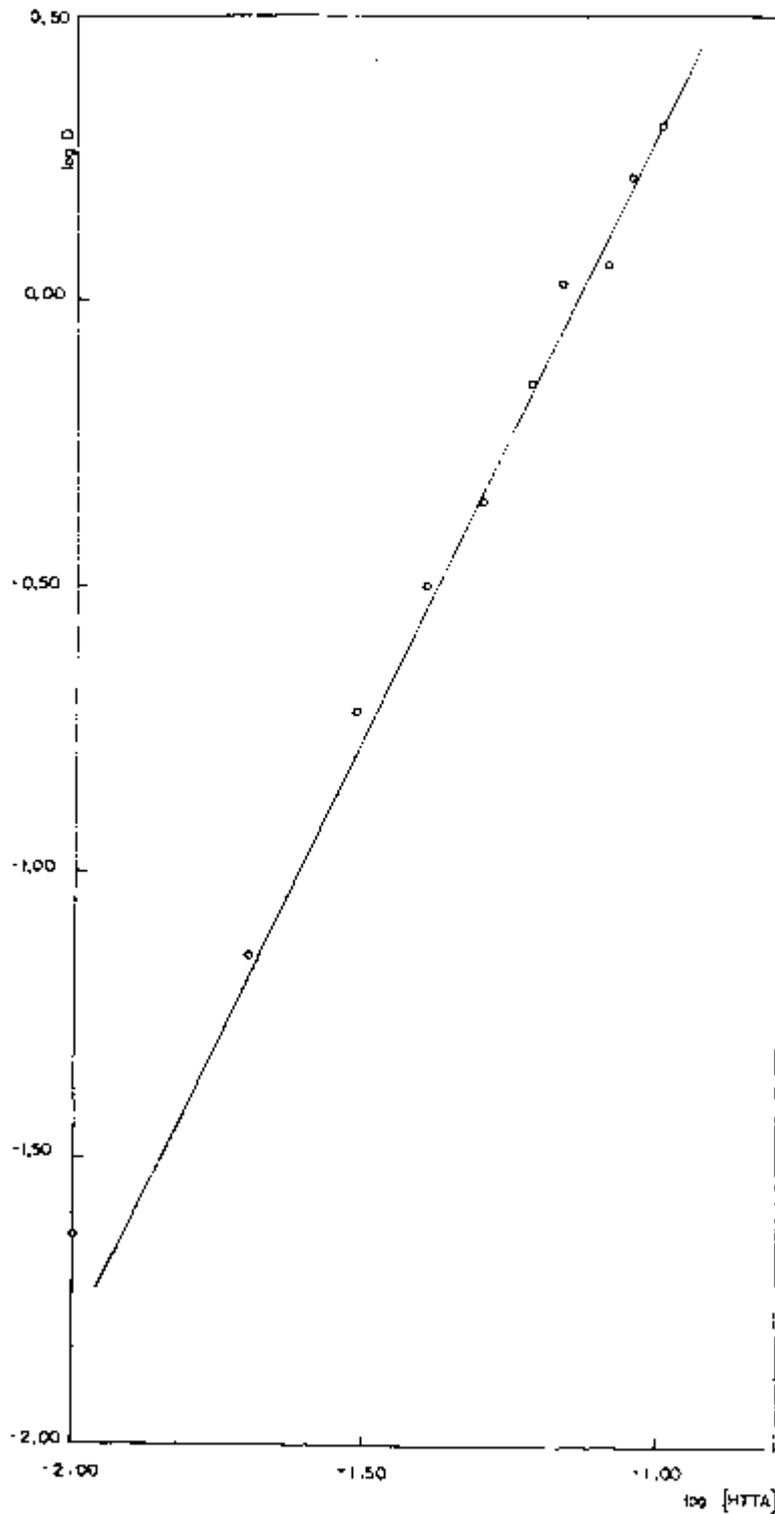


FIGURA VII.6 - Variação do Logaritmo da Razão de Distribuição do Yb em Função do Logaritmo da Concentração do HTTA

$$[\text{Yb}] = 2,7 \times 10^{-4} \text{M} ; \quad [\text{NaNO}_3] = 1,0\text{M} ;$$

$$\text{pH} = 3,60$$

VII.5. MÉTODO DA INCLINAÇÃO

Para a aplicação do método, determinou-se o logaritmo da razão de distribuição, D_{sin} , do lantânio e do itérbio em função de uma variável, mantendo as outras duas constantes.

VII.5.1. Estudo da Variação de $\log D_{\text{sin}}$ em Função de $\log [\text{HTTA}]$

Mantendo-se constantes o pH e a concentração dos íons metálicos na fase aquosa e a concentração de TOPO na fase orgânica, mediu-se a razão de distribuição dos lantanídeos em função da concentração inicial de HTTA na fase orgânica.

O procedimento foi o mesmo já descrito no item III.4. Os resultados obtidos e as condições experimentais adotadas encontram-se na Tabela VII.7. Com os resultados construíram-se os gráficos das Figuras VII.7 e VII.8.

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados⁽⁴⁸⁾, obtiveram-se as seguintes retas e respectivos coeficientes de correlação:

1) Para os experimentos com lantânio:

$$y = 2,1x + 4,1 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,998)$$

TABELA VII.7 - Valores da Razão de Distribuição dos Elementos La e Yb em Função da Concentração de HHTA, na Presença de uma Concentração Fixa de TOPO

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

La (pH = 2,90)		Yb (pH = 2,80)	
$[HHTA]$ $M \times 10^3$	$\log [HHTA]$ D_{sin} $\log D_{sin}$	$[HHTA]$ $M \times 10^3$	$\log [HHTA]$ D_{sin} $\log D_{sin}$
2,0	- 2,700 0,019 - 1,720	1,0	- 3,000 0,116 - 0,934
3,0	- 2,523 0,049 - 1,313	1,5	- 2,824 0,353 - 0,452
4,0	- 2,398 0,100 - 1,001	2,0	- 2,700 0,856 - 0,067
5,0	- 2,301 0,161 - 0,793	2,5	- 2,602 2,100 0,322
6,0	- 2,222 0,258 - 0,588	3,0	- 2,523 2,314 0,364
7,0	- 2,155 0,355 - 0,450	3,5	- 2,456 4,154 0,618
8,0	- 2,096 0,519 - 0,285	4,0	- 2,398 6,800 0,832
10	- 2,000 0,780 - 0,108	4,5	- 2,347 6,915 0,840
12	- 1,921 1,011 0,005	5,0	- 2,301 8,896 0,949
14	- 1,854 1,486 0,172	6,0	- 2,222 13,209 1,121
17	- 1,769 2,323 0,366		
20	- 1,700 2,876 0,459		
50	- 1,301 17,692 1,248		

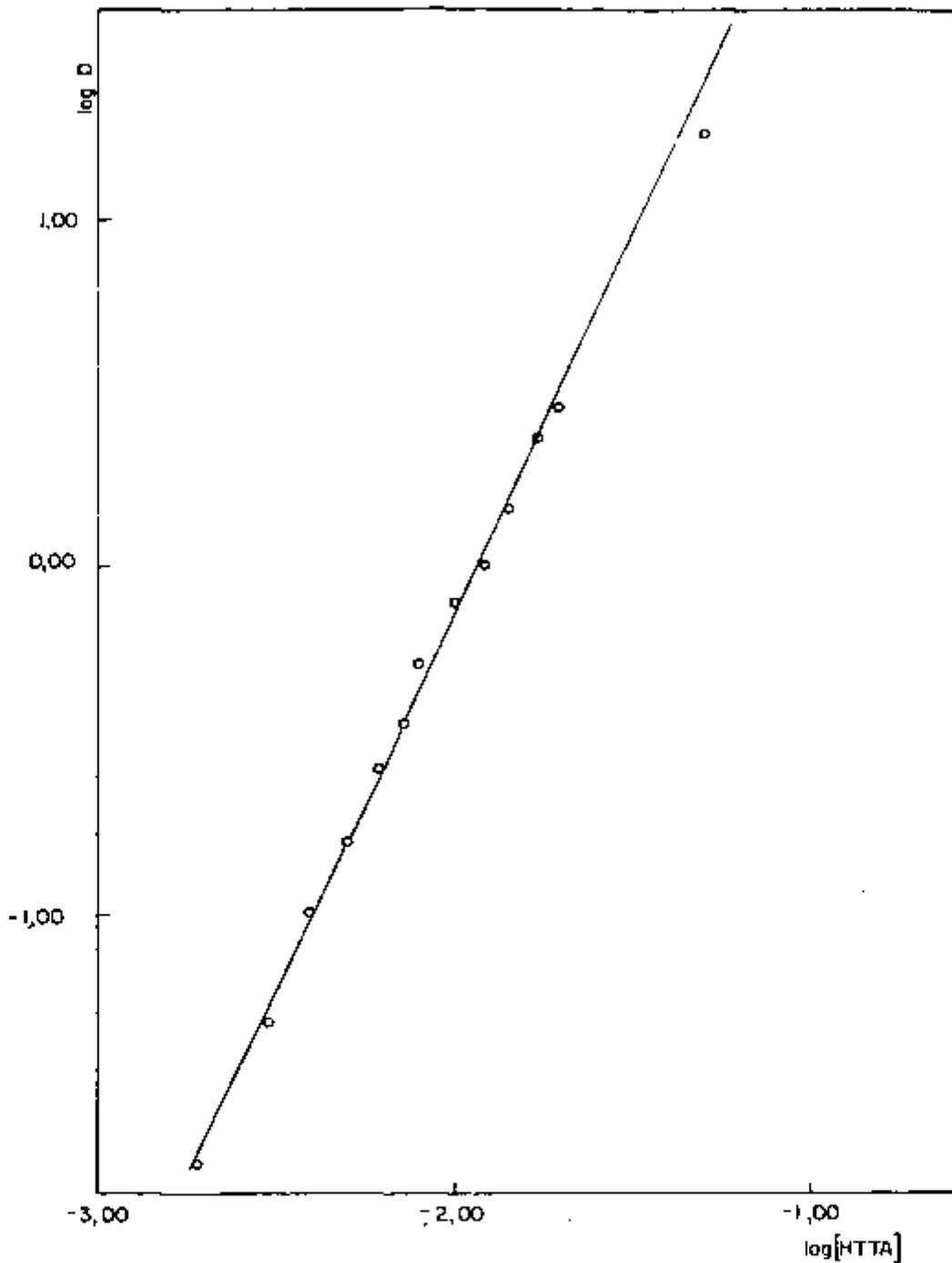


FIGURA VII.7 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do La em Função do Logarítmo da Concentração de HTTA, na Presença de uma Concentração Fixa de TOPO

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

$$[NaNO_3] = 1,0 M ; pH = 2,90$$

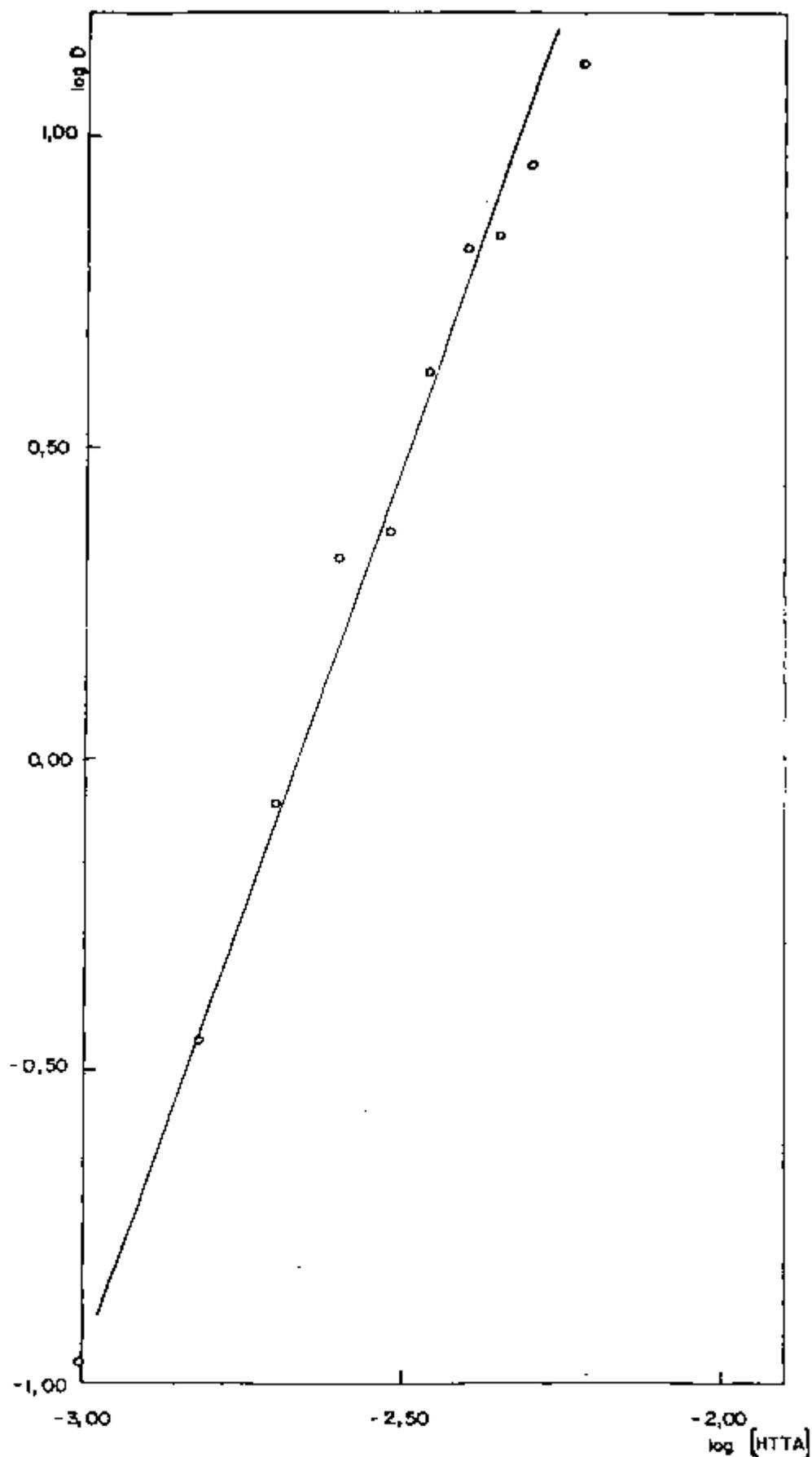


FIGURA VII.8 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do Yb em Função do Logarítmo da Concentração de HTTA, na Presença de uma Concentração Fixa de TOPO

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

2) Para os experimentos com itêrbio:

$$y = 2,7x + 7,2 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,994)$$

O valor do coeficiente angular das retas, de acordo com a equação (II.39) deve dar o número de moléculas de HTTA envolvidas na formação do complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x \cdot y(\text{TOPO})$, admitindo-se que a interação HTTA-TOPO seja desprezível.

VII.5.2. Estudo da Variação de $\log D_{\text{sin}}$ em Função do pH

Mantiveram-se constantes as concentrações iniciais de HTTA e TOPO na fase orgânica e a concentração do lantanídeo e a força iônica da fase aquosa. Variou-se o pH da fase aquosa por meio da adição de tampão de ácido acético-acetato de sódio.

As extrações foram executadas de acordo com o procedimento descrito no ítem III.4. Os resultados e as condições experimentais encontram-se na Tabela VII.8.

O método dos mínimos quadrados⁽⁴⁸⁾ aplicado aos valores de $\log D_{\text{sin}}$ em função do pH comprovou a linearidade dos pontos e forneceu as seguintes equações para as retas:

TABELA VII.8 - Valores da Razão de Distribuição dos Elementos La e Yb em Função do pH, na Presença de uma Concentração Fixa de HTTA e de TOPO

$$[\text{NaNO}_3] = 1,0\text{M}$$

La			Yb		
pH	D_{sin}	$\log D_{\text{sin}}$	pH	D_{sin}	$\log D_{\text{sin}}$
2,85	0,724	- 0,140	2,85	0,360	- 0,443
2,90	1,018	- 0,008	2,95	0,687	- 0,163
3,00	2,104	0,323	3,05	1,002	0,001
3,10	2,852	0,455	3,30	6,052	0,782
3,25	9,245	0,966	3,40	10,530	1,022
3,35	19,015	1,279	3,55	18,257	1,261
3,50	69,782	1,844	3,65	50,819	1,706
3,65	124,471	2,095			

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

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

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

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

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

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

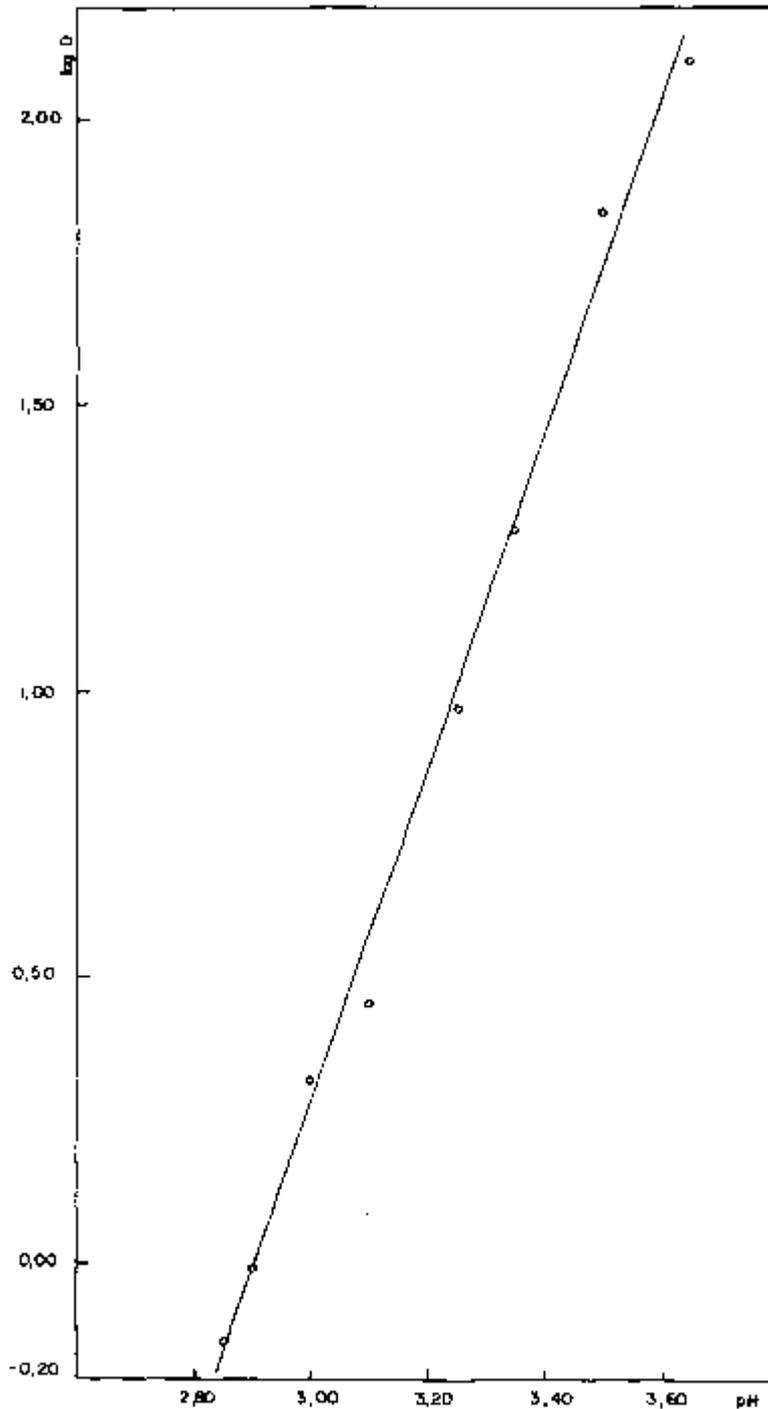


FIGURA VII.9 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do La em Função do pH, para uma Concentração Fixa de HTTA e de TOPO

$$[\text{HTTA}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{M} ; [\text{TOPO}] = 6,0 \times 10^{-5} \text{M};$$

$$[\text{La}] = 5,0 \times 10^{-5} \text{M} ; [\text{NaNO}_3] = 1,0 \text{M}$$

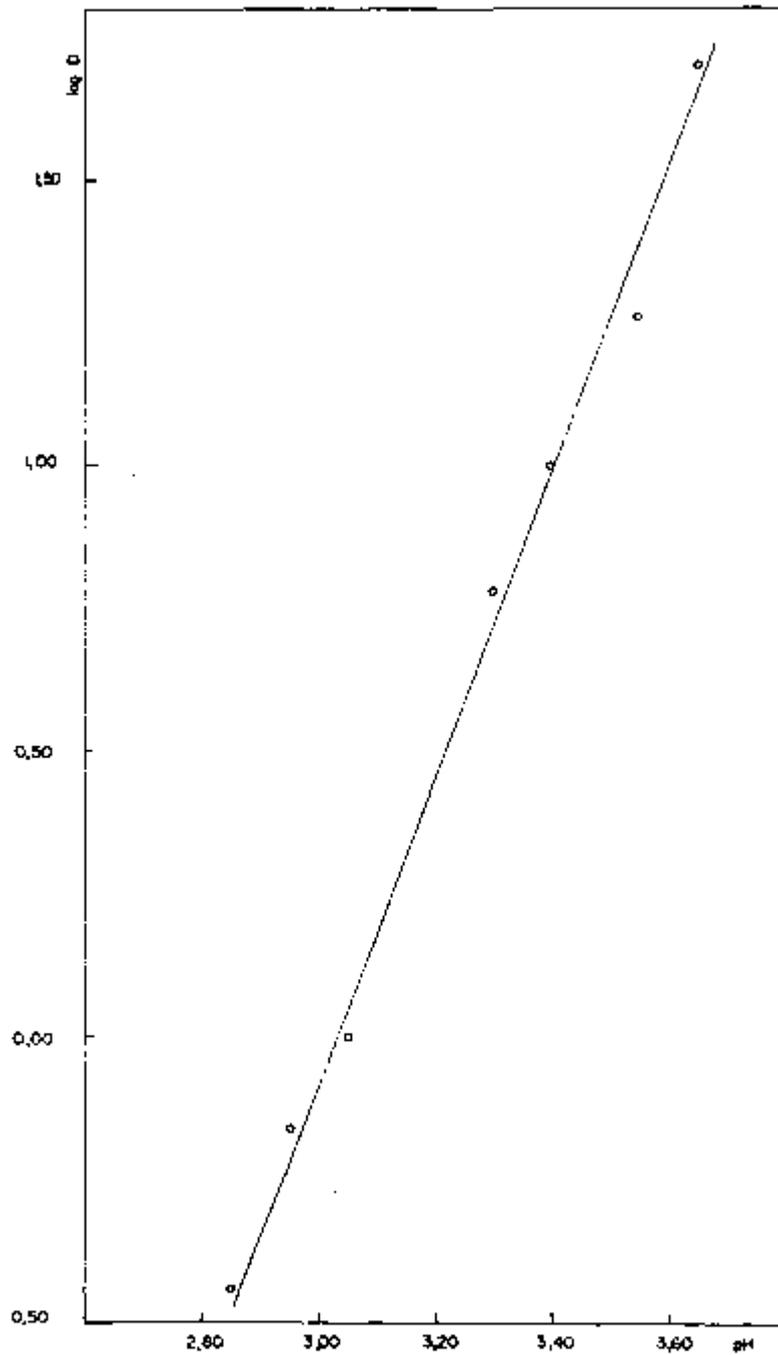


FIGURA VII.10 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do Yb em Função do pH, para uma Concentração Fixa de HTTA e de TOPO

$$\begin{aligned}
 [\text{HTTA}] &= 6,0 \times 10^{-3} \text{M} ; & [\text{TOPO}] &= 3,0 \times 10^{-5} \text{M} ; \\
 [\text{Yb}] &= 2,0 \times 10^{-5} \text{M} ; & [\text{NaNO}_3] &= 1,0 \text{M}
 \end{aligned}$$

1) Para os experimentos com lantânio

$$y = 2,9x - 8,4 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,996)$$

2) Para os experimentos com itêrbio

$$y = 2,6x - 7,9 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,996)$$

Nas Figuras VII.9 e VII.10 apresentam-se as retas obtidas. De acordo com a equação (II.39), o coeficiente angular destas retas deve dar o número de átomos de hidrogênio liberados na formação do complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x \cdot y(\text{TOPO})$.

VII.5.3. Estudo da Variação do $\text{Log } D_{\text{sin}}$ em Função da Concentração de TOPO Livre na Fase Orgânica

Para calcular a concentração de TOPO livre na fase orgânica utilizaram-se as equações (II.30) e (II.31) e os valores de $K_D(\text{TTA})$ e β_n determinados experimentalmente.

A concentração do HTTA inicial na fase orgânica foi a mesma em todos os experimentos e a concentração de metal e o pH da fase aquosa também foram mantidos constantes. O procedimento usado nas extrações foi o mesmo descrito no item III.4.

Escolheu-se uma concentração de HTTA suficientemente alta para não ser afetada sensivelmente pela interação entre os dois extratores. Os resultados obtidos e as condições experimentais encontram-se nas Tabelas VII.9 e VII.10, respectivamente para lantânio e itérbio.

Os gráficos de $\log D_{\text{sin}}$ em função do logaritmo da concentração de TOPO livre encontram-se nas Figuras VII.11 e VII.12.

Aplicando-se o método dos mínimos quadrados aos resultados obtidos para $\log D_{\text{sin}}$ em função de $\log [\text{TOPO}]$ livre obtiveram-se retas cujas equações são as seguintes:

1) Para os experimentos com lantânio

$$y = 1,65x + 7,7 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,992)$$

2) Para os experimentos com itérbio

$$y = 1,60x + 7,0 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,995)$$

O coeficiente angular destas retas, de acordo com a equação (II.39), deve dar o número de moléculas de TOPO presentes no complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x \cdot y(\text{TOPO})$.

TABELA VII.9 - Valores da Razão de Distribuição do La em Função da Concentração de TOPO Livre, para uma Concentração Fixa de HTTA

$$[La] = 8,0 \times 10^{-5} M ; [HTTA] = 4,0 \times 10^{-2} M ;$$

$$pH = 2,90 ; [NaNO_3] = 1,0M$$

[TOPO] _{inicial} M x 10 ⁴	[TOPO] _{livre} M x 10 ⁵	log [TOPO] _{livre}	D _{sin}	log D _{sin}
0,5	1,0	- 5,000	0,291	- 0,537
0,6	1,3	- 4,886	0,437	- 0,359
0,7	1,7	- 4,770	0,530	- 0,275
0,8	2,0	- 4,700	0,690	- 0,161
0,9	2,3	- 4,638	0,990	- 0,040
1,0	2,7	- 4,569	1,233	0,091
1,1	3,0	- 4,523	1,561	0,193
1,2	3,3	- 4,482	1,998	0,300
1,4	3,4	- 4,468	2,232	0,349
1,6	4,0	- 4,398	3,370	0,408
1,8	4,7	- 4,328	3,119	0,494
2,0	5,4	- 4,267	4,390	0,643

TABELA VII.10 - Valores da Razão de Distribuição do Yb em Função da Concentração de TOPO Livre, para uma Concentração Fixa de HTTA

$$[Yb] = 1,0 \times 10^{-5} M ; [HTTA] = 6,0 \times 10^{-3} M;$$

$$[NaNO_3] = 1,0 M ; pH = 2,75$$

$[TOPO]_{inicial}$ $M \times 10^4$	$[TOPO]_{livre}$ $M \times 10^5$	$\log [TOPO]_{livre}$	D_{sin}	$\log D_{sin}$
0,3	2,1	- 4,678	0,334	- 0,476
0,6	4,2	- 4,378	0,869	- 0,061
0,8	5,6	- 4,252	1,458	0,164
0,9	6,3	- 4,201	2,078	0,318
1,0	7,0	- 4,155	2,248	0,352
2,0	14,0	- 3,854	5,578	0,746
3,0	21,0	- 3,678	14,420	1,159

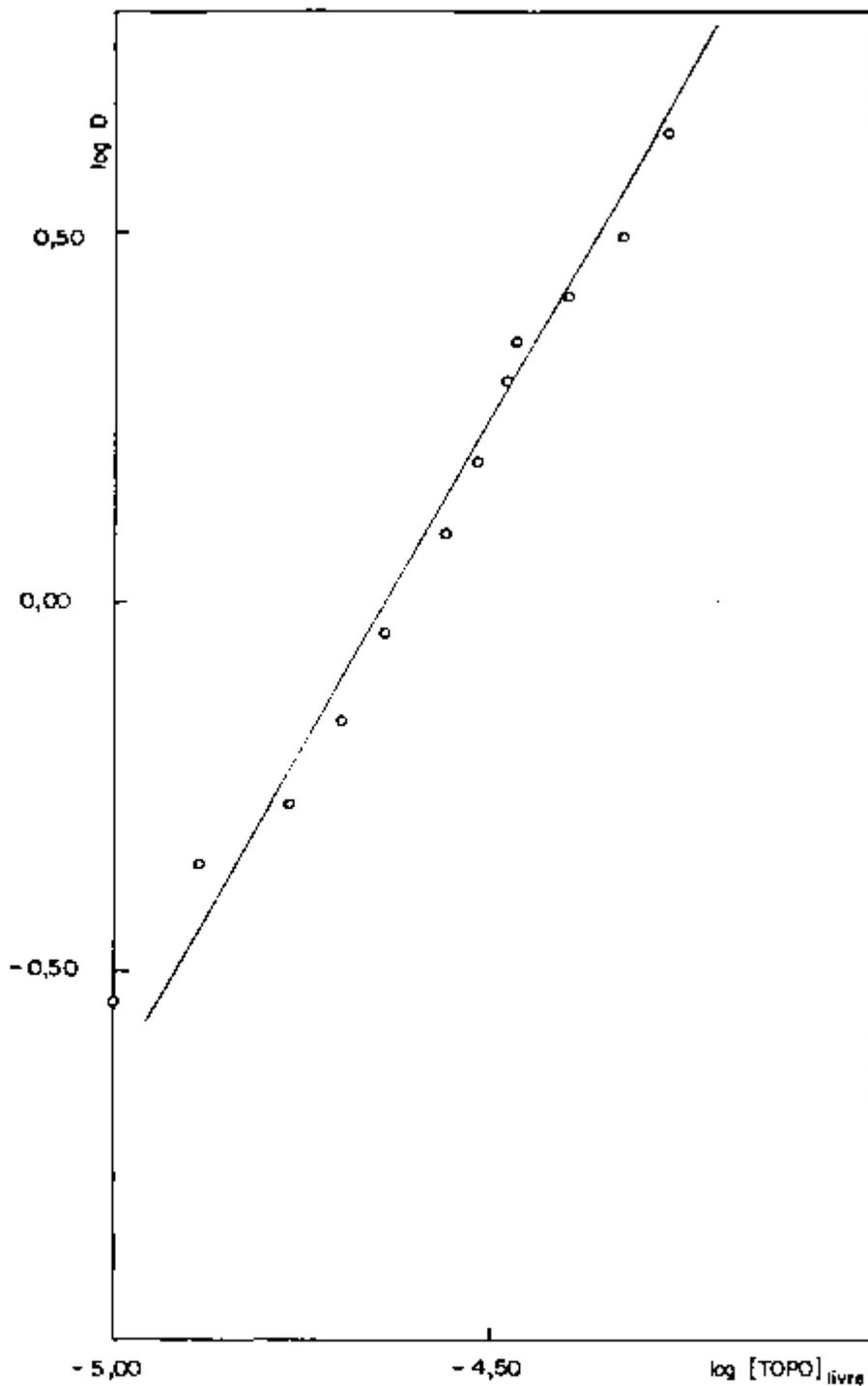


FIGURA VII.11 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do La em Função do Logarítmo da Concentração de TOPO Livre na Fase Orgânica, para uma Concentração Fixa de HTTA

$$[\text{HTTA}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{M} ; [\text{La}] = 8,0 \times 10^{-5} \text{M} ;$$

$$[\text{NaNO}_3] = 1,0 \text{M} ; \text{pH} = 2,90$$

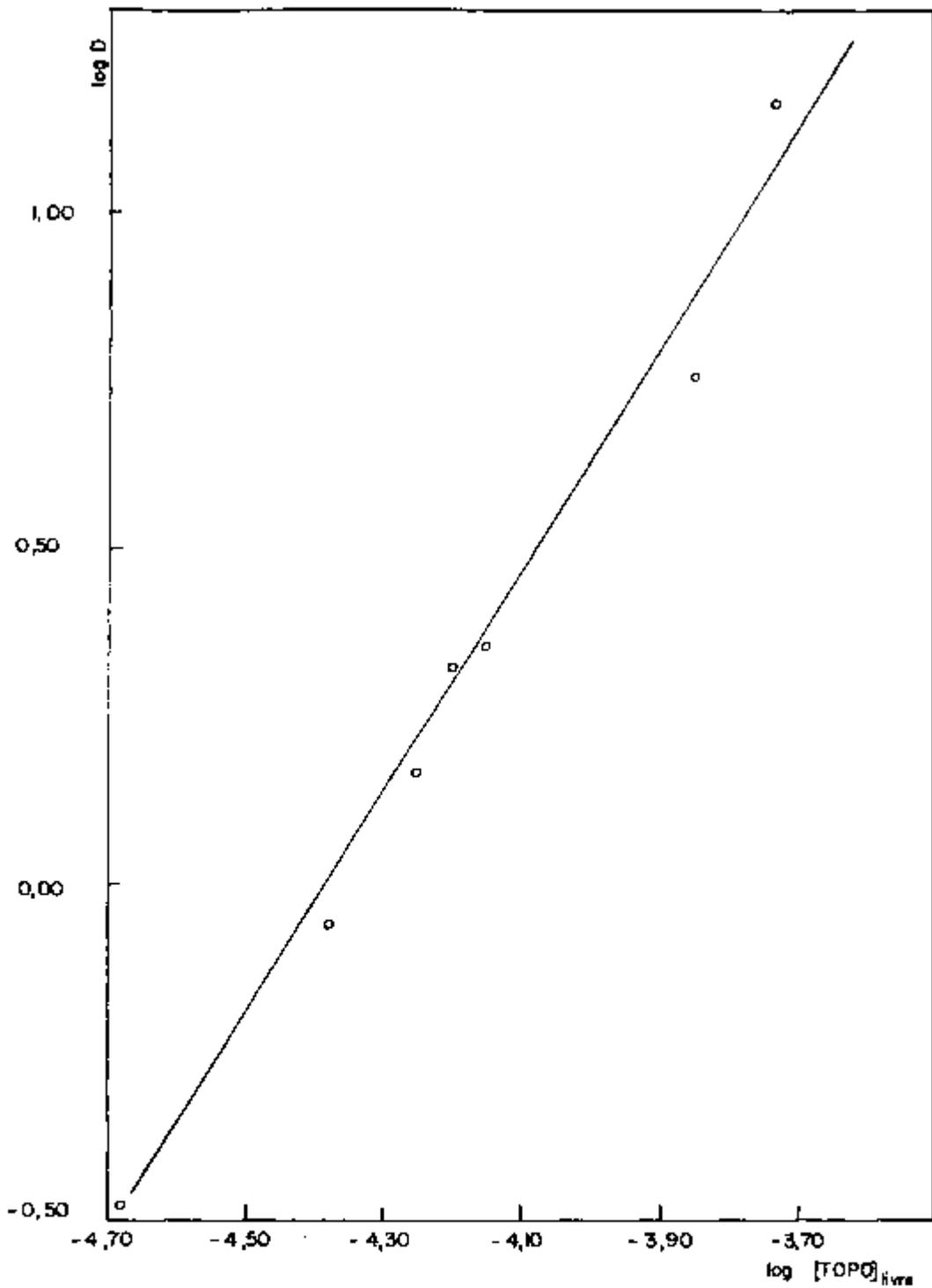


FIGURA VII.12 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição do Yb em Função do Logarítmo da Concentração de TOPO Livre na Fase Orgânica, para uma Concentração Fixa de HTTA

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

$$[\text{NaNO}_3] = 1,0 \text{M} ; \text{pH} = 2,75$$

VII.6. CÁLCULO DE LOG D*, CONSIDERANDO A INTERAÇÃO HTTA-TOPO

Para correção do valor de $\log D_{\text{sin}}$ utilizaram-se os resultados obtidos nos experimentos de extração de lantânio e itêrbio, nos quais se variou somente a concentração do HTTA (item VII.5.1). Levando-se em conta a interação HTTA-TOPO, calculou-se a concentração de TOPO livre na fase orgânica e a razão de distribuição D_{sin} em cada experimento. Para o cálculo de $\log D^*$ os valores de $\log D_{\text{sin}}$ foram normalizados em relação à maior concentração experimental de TOPO livre, de acordo com a equação (II.43). Os resultados obtidos para lantânio e itêrbio encontram-se nas Tabelas VII.11 e VII.12, respectivamente, e com eles foram construídos os gráficos das Figuras VII.13 e VII.14. Aplicando-se o método dos mínimos quadrados⁽⁴⁸⁾ aos valores de $\log D^*$ em função de $\log [\text{HTTA}]$, obtiveram-se as seguintes retas:

1) Para os experimentos com lantânio

$$y = 2,9x + 6,0 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,997)$$

2) Para os experimentos com itêrbio

$$y = 2,9x + 7,9 \quad (\text{coeficiente de correlação} = 0,996)$$

TABELA VII.11 - Valores do Logaritmo da Razão de Distribuição Corrigida (D^*) do La em Função da Concentração de HTTA

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

$[HTTA]$ $M \times 10^3$	$\log [HTTA]$	$\log D_{\text{sin}}$	$[TOPO]_{\text{livre}}$ $M \times 10^4$	$\log [TOPO]_{\text{livre}}$	$\log D^*$
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	- 2,398	- 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	- 2,000	- 0,108	1,70	- 3,769	0,206
12	- 1,921	0,047	1,60	- 3,796	0,394
14	- 1,854	0,172	1,50	- 3,824	0,568
17	- 1,770	0,366	1,35	- 3,870	0,845
20	- 1,700	0,459	1,30	- 3,886	0,971
50	- 1,301	1,248	0,50	- 4,301	2,436

TABELA VII.12 - Valores do Logaritmo da Razão de Distribuição Corrigida (D^*) do Yb em Função da Concentração de HTTA

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

$[HTTA]$ $M \times 10^3$	$\log [HTTA]$	$\log D_{sin}$	$[TOPO]_{livre}$ $M \times 10^4$	$\log [TOPO]_{livre}$	$\log D^*$
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

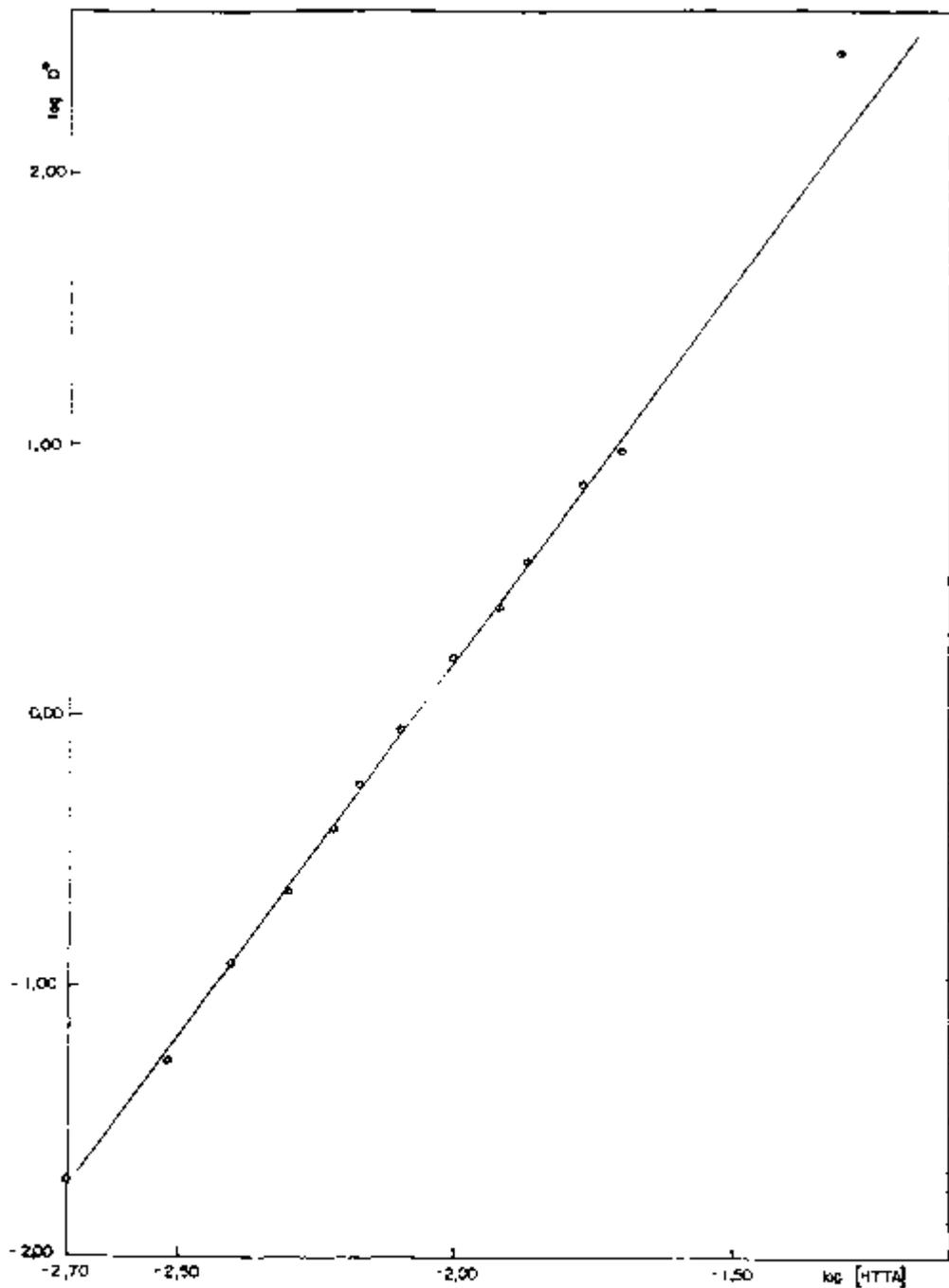


FIGURA VII.13 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição Corrigida do La em Função do Logarítmo da Concentração de HTTA

$$[La] = 9,0 \times 10^{-5} M ; [NaNO_3] = 1,0 M ;$$

$$[TOPO] = 3,0 \times 10^{-4} M ; \text{pH} = 2,90$$

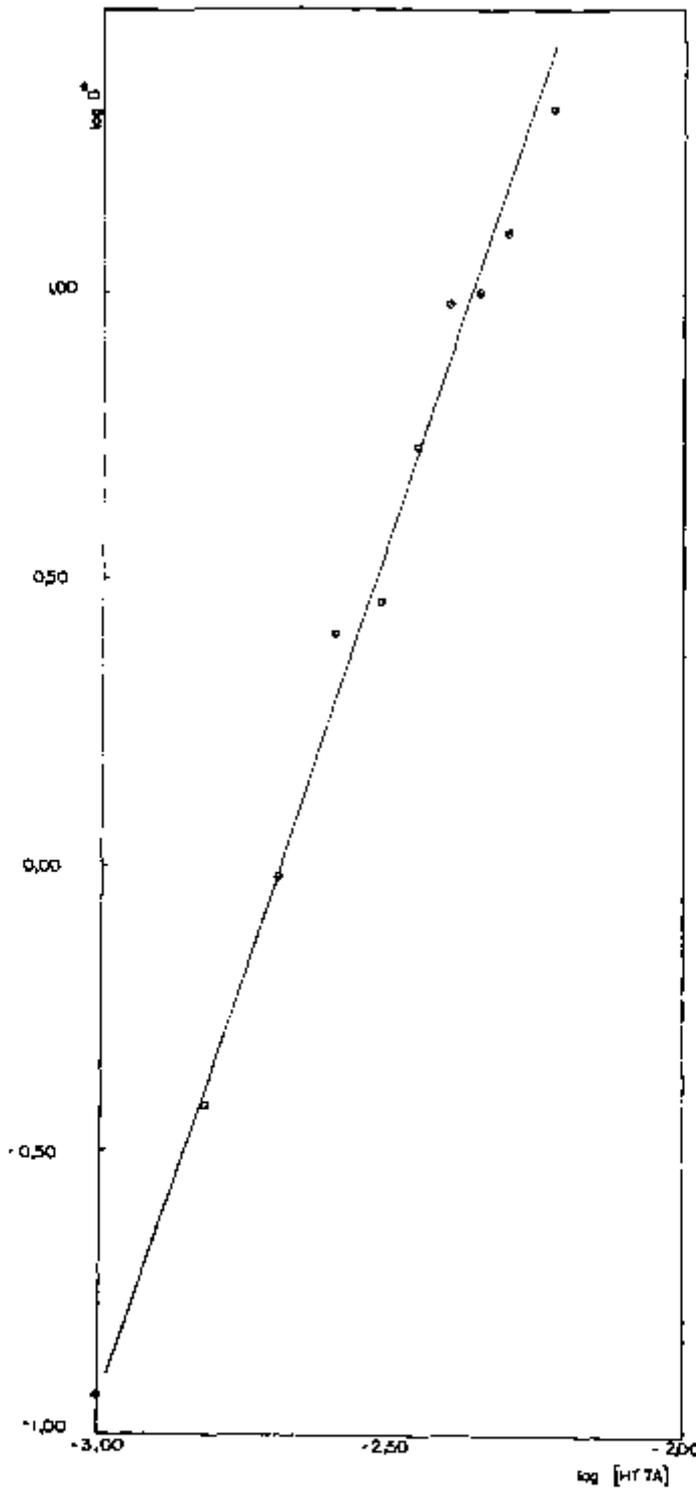


FIGURA VII.14 - Variação do Logarítmo da Razão de Distribuição Corrigida do Yb em Função do Logarítmo da Concentração de HTTA

$$[Yb] = 1,0 \times 10^{-5}M ; [NaNO_3] = 1,0M ;$$

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

VII.7. DETERMINAÇÃO DO VALOR DE y NO COMPLEXO $\text{Ln}(\text{TFA})_x \cdot y(\text{TOPO})$

Com os resultados obtidos no experimento VII.5.3 calcularam-se os valores D_T e $(D_T - D)/[\text{TOPO}]_{\text{livre}}$, aplicando as equações (II.30) e (II.31) para o cálculo da concentração de TOPO livre. Os valores calculados encontram-se nas Tabelas VII.13 e VII.14 e com eles foram construídos os gráficos das Figuras VII.15 e VII.16.

Pelo método dos mínimos quadrados, aplicando o valor de $(D_T - D)/[\text{TOPO}]_{\text{livre}}$ em função da concentração de TOPO livre, obtiveram-se retas cujos parâmetros são:

	Coef. Linear	Coef. Angular	Coef. Correlação
Para o Lantânio:	$1,3 \times 10^4$	$1,36 \times 10^{10}$	0,987
Para o Itérbio :	$9,0 \times 10^3$	$2,80 \times 10^9$	0,993

TABELA VII.13 - Valor da Razão de Distribuição Total (D_T) do La em Função da Concentração de TOPO livre

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

$$pH = 2,90 ; D = 3,7 \times 10^{-3} ; [NaNO_3] = 1,0M$$

$[TOPO]_{inicial}$ $M \times 10^5$	$[TOPO]_{livre}$ $M \times 10^5$	D_T	$(D_T - D) / [TOPO]_{livre}$ $(M \times 10^{-3})$
5,0	1,0	0,291	28,7
6,0	1,3	0,437	33,3
9,0	2,3	0,990	42,9
10	2,7	1,233	45,5
11	3,0	1,561	51,9
12	3,3	1,998	60,4
16	4,0	2,557	63,8
20	5,4	4,884	90,4

TABELA VII.14 - Valor da Razão de Distribuição Total (D_T) do Yb em Função da Concentração de TOPO livre

$$[Yb] = 1,0 \times 10^{-5} M ; [HTTA] = 6,0 \times 10^{-3} M ;$$

$$pH = 2,75 ; D = 4,3 \times 10^{-3} ; [NaNO_3] = 1,0 M$$

$[TOPO]_{inicial}$ M x 10 ⁵	$[TOPO]_{livre}$ M x 10 ⁵	D_T	$(D_T - D) / [TOPO]_{livre}$ (x 10 ⁻³)
3,0	2,1	0,325	15,3
4,0	2,8	0,516	18,3
5,0	3,5	0,702	19,9
6,0	4,2	0,884	20,9
8,0	5,6	1,458	26,0
10,0	7,0	1,946	27,7
15,0	10,5	3,535	33,6
20,0	14,0	6,818	48,7
30,0	21,0	14,739	70,2

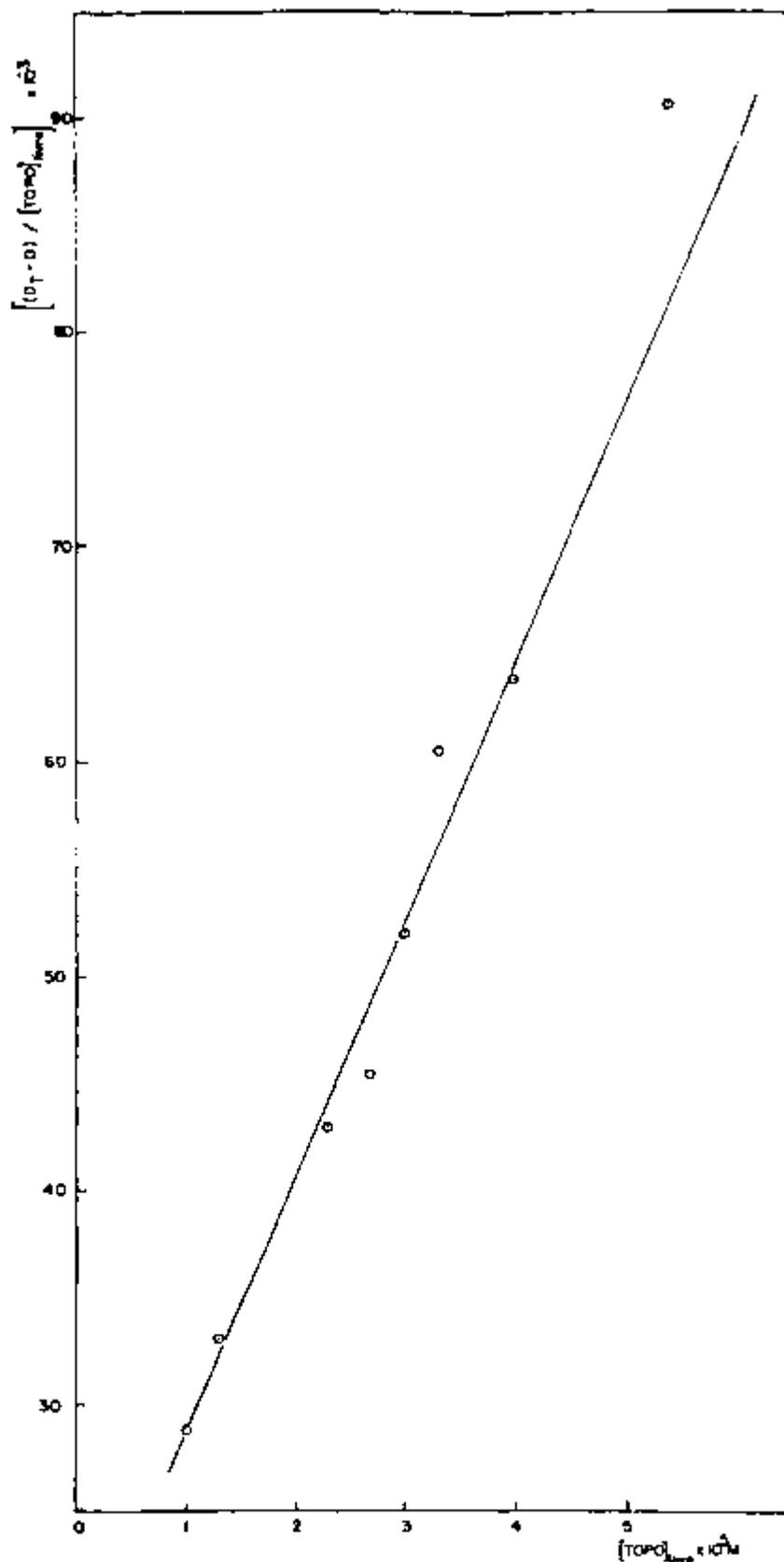


FIGURA VII.15 - Variação da Relação $(D_T - D) / [\text{TOPO}]_{\text{livre}}$ em Função da Concentração de TOPO livre, Obtida nos Experimentos com La.

$$[\text{La}] = 9,0 \times 10^{-5} \text{M} ; [\text{HTTA}] = 4,0 \times 10^{-2} \text{M} ;$$

$$\text{pH} = 2,90 ; [\text{NaNO}_3] = 1,0 \text{M}$$

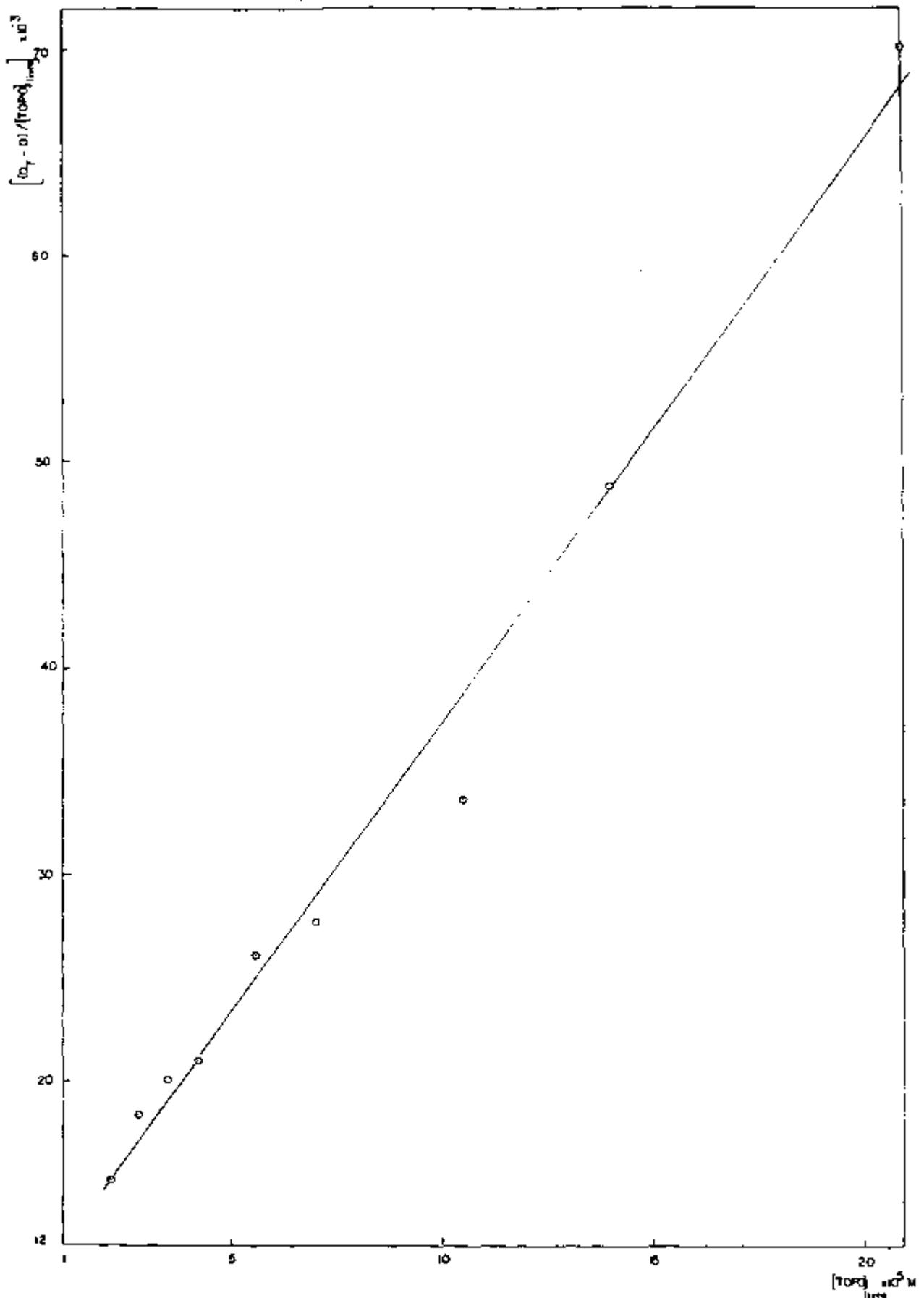


FIGURA VII.16 - Variação da Relação $(D_T - D)/[TOPO]_{\text{livre}}$ em Função da Concentração de TOPO livre, Obtida nos Experimentos com Yb.

$[Yb] = 1,0 \times 10^{-5} M$; $[HTTA] = 6,0 \times 10^{-3} M$;
 $pH = 2,75$; $[NaNO_3] = 1,0 M$

VII.8. CARACTERÍSTICAS DAS ESPÉCIES EXTRAÍDASVII.8.1. Correção do pH Medido

Como o cálculo das constantes de equilíbrio envolve o conhecimento da concentração hidrogeniônica da fase aquosa, de acordo com as equações (II.42) e (II.43), o valor do pH operacional, dado pelo medidor de pH, foi corrigido para soluções que contêm NaNO_3 1,0M.

Esta correção foi feita por meio de soluções padronizadas de HCl e essas mesmas soluções na presença de NaNO_3 . Mediu-se o pH das soluções e construiu-se o gráfico da Figura VII.17. Por meio das retas obtidas, foram calculadas as concentrações hidrogeniônicas nas fases aquosas usadas nos experimentos com lantânio e com itérbio. Os valores achados encontram-se na Tabela VII.15.

TABELA VII.15 - Valores de pH em Função da Concentração de Hidrogênio Corrigida para uma Fase Aquosa de Força Iônica 1,0M

	pH medido	$[\text{H}^+]$ M x 10 ³	$[\text{H}^+]$ corrigido M x 10 ³
La	2,90	2,0	2,8
Yb	2,75	3,3	4,1

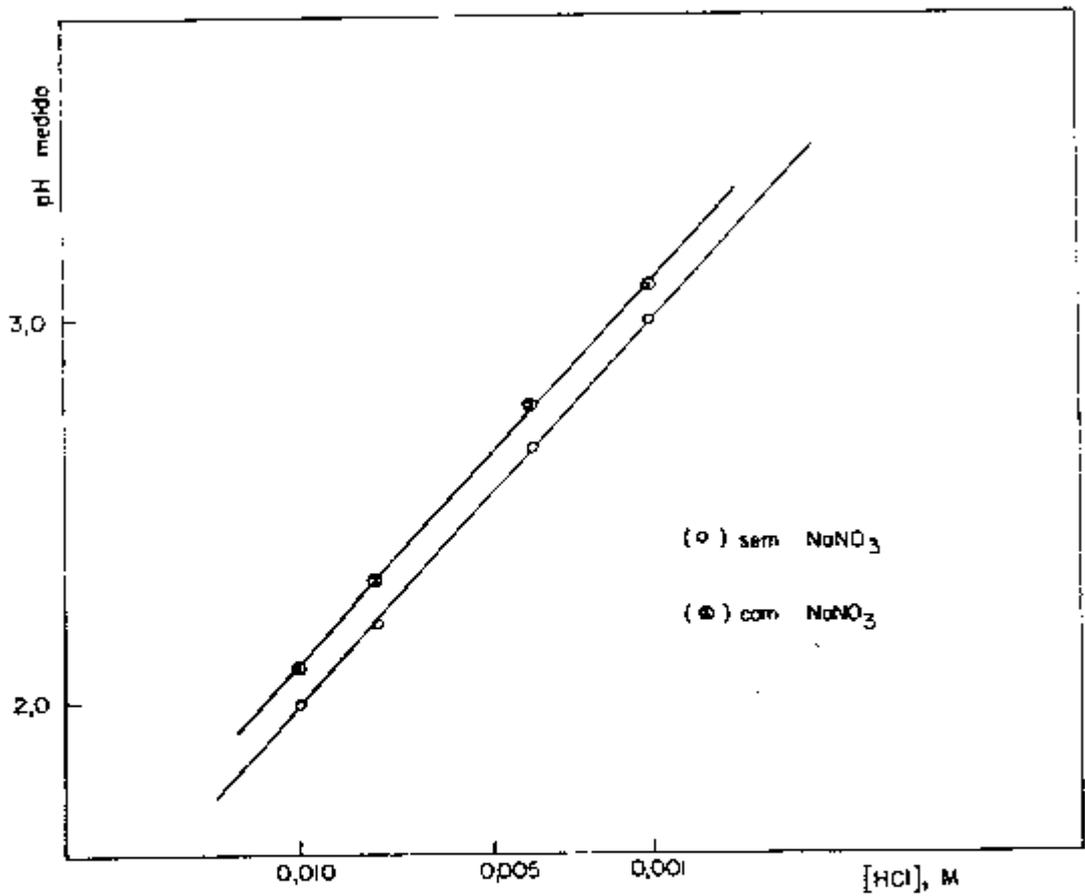


FIGURA VII.17 - Variação do Valor do pH de Soluções de HCl, na Presença e na Ausência de NaNO₃ 1,0M

VII.8.2. Cálculo de $K_{\text{sin},1}$ e $K_{\text{sin},2}$

As retas apresentadas nas Figuras VII.15 e VII.16 indicam que as únicas espécies sinérgicas extraídas são $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{TOPO}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2(\text{TOPO})$. Os valores do coeficiente linear (c) e do coeficiente angular (m) dessas retas, introduzidos nas equações (II.43) e (II.42) permitem o cálculo de $K_{\text{sin},1}$ e $K_{\text{sin},2}$ desde que a concentração hidrogeniônica seja conhecida.

Os valores achados para $K_{\text{sin},1}$ e $K_{\text{sin},2}$ encontram-se na Tabela VII.16.

VII.8.3. Cálculo de β_1 , β_2 e K_2

As constantes de equilíbrio das reações sinérgicas (II.46), (II.47) e (II.48) foram calculadas por meio das equações (II.52), (II.53) e (II.54). Os resultados obtidos estão relacionados na Tabela VII.16.

TABELA VII.16 - Constantes de Equilíbrio dos Adutos Ln(TTA)₃·(TOPO) e Ln(TTA)₃·2(TOPO)

Elemento	$\log K_{\text{sin } 1}$	$\log K_{\text{sin } 2}$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log K_2$	Diluyente	Fase Aquosa	Referência
La	$0,6 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,1$	$6,5 \pm 0,2$	$11,6 \pm 0,1$	$5,0 \pm 0,2$	Ciclohexano	1M (H,Na)NO ₃	Presente trabalho
Ce	$-1,91 \pm 0,03$	$4,41 \pm 0,02$	$7,34 \pm 0,04$	$13,66 \pm 0,04$		Ciclohexano	0,1M (H,Na)ClO ₄	30
Ce	$-1,84 \pm 0,02$	$3,64 \pm 0,04$	$7,19 \pm 0,04$	$12,67 \pm 0,06$		Benzeno	0,1M (H,Na)ClO ₄	30
Pm		5,0		12,0		Ciclohexano	—	24
Pm		2,43		10,2		Benzeno	—	49
Eu			$5,56 \pm 0,02$	$8,60 \pm 0,03$	$3,03 \pm 0,04$	Xileno	0,1M ClAC	38
Eu	$-0,67 \pm 0,01$	$5,10 \pm 0,03$	$6,89 \pm 0,08$	$12,45 \pm 0,07$		Ciclohexano	0,1M (H,Na)ClO ₄	31
Eu	$-0,63 \pm 0,02$	$4,74 \pm 0,02$	$6,59 \pm 0,05$	$11,96 \pm 0,05$		Benzeno	0,1M (H,Na)ClO ₄	31
Eu		6,54	8,40	14,46	6,06	Ciclohexano	0,1M (H,Na)ClO ₄	1

continua

TABELA VII.16 - (Continuação)

Elemento	$\log K_{\sin 1}$	$\log K_{\sin 2}$	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log K_2$	Diluyente	Fase Aquosa	Referência
Eu		4,10	7,19	11,78	4,59	Benzeno	0,1M(H,Na) ClO ₄	1
Eu		-0,74	4,95	7,68	2,73	CHCl ₃	0,1M(H,Na) ClO ₄	1
Tb	$-0,93 \pm 0,03$	$4,32 \pm 0,02$	$6,32 \pm 0,06$	$11,57 \pm 0,05$		Benzeno	0,1M(H,Na) ClO ₄	31
Tb	$-1,24 \pm 0,02$	$4,16 \pm 0,03$	$6,35 \pm 0,07$	$11,75 \pm 0,03$		Ciclohexano	0,1M(H,Na) ClO ₄	31
Tm	1,24	5,72	6,84	11,32		Ciclohexano	---	24
Tm	-0,33	5,59	6,91	12,83		Ciclohexano	0,1M(H,Na) ClO ₄	34
Tm	-0,21	5,22	6,74	12,20		Benzeno	0,1M(H,Na) ClO ₄	34
Tm	-0,01		6,95			Benzeno		21
Yb	$3,5 \pm 0,1$	$7,95 \pm 0,04$	$6,3 \pm 0,1$	$10,82 \pm 0,04$	$4,5 \pm 0,1$	Ciclohexano	1M(H,Na)NO ₃	Presente trabalho
Lu			7,25			Benzeno	0,1M(H,Na) ClO ₄	27

VII.9. DISCUSSÃO

O valor achado para a constante de distribuição do HTTA, ($K_D(\text{TTA}) = 5,0$), concorda com aquele obtido por Tournier e Davis⁽⁷⁴⁾ que determinaram o valor de $K_D(\text{TTA})$, usando vários diluentes e soluções aquosas constituídas de HNO_3 diluído, com $\text{pH} = 2$. Esses autores, quando usaram ciclohexano, acharam $K_D(\text{TTA}) = 5,5$, valor bem próximo ao obtido no presente trabalho, quando a fase aquosa apresentava $\text{pH} = 3$.

Verificou-se, também, que o TOPO não absorve na região de 320 a 240 nm, mas quando a fase aquosa continha tampão de HAc e NaAc, além do nitrato de sódio para manter a força iônica, observou-se forte absorção nessa região. Por esse motivo, o $K_D(\text{TTA})$ foi determinado no sistema que continha apenas HNO_3 na fase aquosa.

Uma vez conhecido o valor de $K_D(\text{TTA})$, determinou-se o valor da constante de formação β_n da espécie $\text{HTTA} \cdot n\text{TOPO}$, verificando-se que $n = 1$, no sistema estudado.

Para a determinação de β_n , usou-se a razão de distribuição D' do HTTA na presença de TOPO, definida pela expressão (II.29) onde se levou em conta somente a forma enólica do HTTA. A presença da forma cetônica hidratada foi considerada desprezível, visto que as concentrações de TOPO usadas eram baixas. Segundo Healy⁽²⁴⁾, a adição de TBP ao sistema, até uma concentração 0,1M não afeta a forma enólica do HTTA e observa-se um efeito semelhante em relação ao TOPO, sendo que este

efeito pode ser verificado com concentrações mais baixas de TOPO do que de TBP, indicando uma forte interação entre TOPO e HTTA, na ausência de água.

Comparando-se o valor de $\beta_n = 87$, achado neste trabalho, com os valores $\beta_n = 17,4$ e $\beta_n = 14,1$, determinados por Mathur e Khopkar⁽⁴⁶⁾ e Khopkar e Mathur⁽³⁸⁾, respectivamente, chama a atenção a grande diferença entre eles. A única explicação para justificar esta diferença é a influência que o diluente pode exercer no sistema, porque, nos trabalhos citados, foi usado xileno em vez de ciclohexano.

As medidas de D' foram feitas na presença de concentrações crescentes de TOPO e observou-se que o valor de D' aumenta linearmente até a concentração de TOPO 0,13M. Acima dessa concentração, há uma mudança de comportamento do sistema HTTA-TOPO.

Uma possível explicação para o comportamento da mistura HTTA-TOPO, observado no presente trabalho, quando a concentração de TOPO é superior a 0,13M, é a transformação gradativa da forma enólica de HTTA em cetônica hidratada e a interação desta forma com o TOPO, além da própria interação da forma enólica do HTTA com o TOPO, embora a solubilidade da água no TOPO (1,5 mg/l)⁽⁸⁾ seja bem menor do que no TBP (400 g/l)⁽⁸⁾.

Quanto ao tipo de complexos formados no sistema Ln/HTTA/HNO₃ foi possível observar que não há formação de complexos polinucleares nesse sistema para os elementos lantânio e

itêrbio, pois a razão de distribuição do metal (D) independe da sua concentração.

Os gráficos obtidos com a variação de $\log D$ em função da concentração de HTTA, mantendo-se constantes o pH e a concentração do metal na fase aquosa (Figuras VII.5 e VII.6), apresentam retas cujo coeficiente angular é aproximadamente dois, indicando dessa forma a contribuição de duas moléculas de HTTA na formação do complexo. Esse resultado foi confirmado, quando se estudou a variação da razão de distribuição em função do pH para uma concentração fixa de HTTA, (item VII.3). O valor do coeficiente angular (2,2 nos experimentos com lantânio e 2,4 nos experimentos com itêrbio) indica que dois átomos de hidrogênio são liberados na formação do quelato.

Pelos resultados encontrados na literatura (1, 3, 30, 31), o valor três é o mais observado na quelação de íons lantanídicos pelo HTTA.

Alstad e colaboradores (3) estudaram o comportamento do HTTA diluído em tetracloreto de carbono, na extração de lantanídios dissolvidos em meio perclórico onde a força iônica foi mantida constante (1,0M) por meio de NaClO_4 . No estudo de $\log D$ em função de $\log [H^+]$, mantendo fixa a concentração do HTTA, esses autores encontraram o valor -3 para o coeficiente angular, indicando que 3 hidrogênios são liberados na reação de quelação desses elementos com o HTTA.

Kandil e Farah (31) estudaram a extração dos ele

mentos európio e térbio pelo HTTA dissolvido em 8 tipos de sol_uventes com constantes dielétricas diferentes e encontraram que 3 moléculas de TTA estão presentes no quelato $\text{Ln}(\text{TTA})_3$, indepen_dentemente do solvente usado. O mesmo resultado foi obtido por esses autores em outro trabalho⁽³⁰⁾ quando estudaram a distri_buição de Ce^{+3} em diferentes condições de pH, mantendo fixa a concentração de HTTA.

Entretanto, Hayden e colaboradores⁽²⁰⁾, estudan_do a distribuição do disprósio no sistema querosene /HTTA/TBP/ HNO_3 diluído, verificaram que o disprósio se encontra na fase aquosa preferencialmente como $\text{Dy}(\text{NO}_3)_2^{+1}$. Os autores concluíram então que o complexo extraído na fase orgânica deve ter a fó_rmula $\text{DyNO}_3(\text{TTA})_2(\text{TBP})_2$.

Cox e Davis⁽¹³⁾ chegaram à mesma conclusão quan_do estudaram a extração de lantanídeos trivalentes e curio com o mesmo sistema.

Gerow e colaboradores⁽¹⁹⁾, quando estudaram a extração dos elementos térbio, érbio, itérbio e lutécio, utili_zando o sistema querosene /HTTA/TBP/ HNO_3 diluído, concluíram também que os complexos metálicos extraídos na fase orgânica tem a fórmula geral $\text{M}(\text{NO}_3)(\text{TTA})_2(\text{TBP})_2$.

Para confirmar os resultados obtidos no presen_te trabalho, estudou-se também a distribuição do itérbio em meio perclórico, em função da concentração de HTTA, mantendo a força iônica constante com $(\text{H},\text{Na})\text{ClO}_4$ 1,0M. Aos resultados ob_o

tidos aplicou-se o método dos mínimos quadrados e obteve-se a equação de uma reta cujo coeficiente angular, 2,2, indica a presença de 2 moléculas de TTA, no complexo.

Quando se estudou a distribuição de lantânio e do itérbio, em função da concentração de HTTA, na presença de uma concentração fixa de TOPO, obtiveram-se retas cujos coeficientes angulares foram 2,1 e 2,7 respectivamente para o lantânio e para o itérbio, valores abaixo do esperado que é 3. Atribuiu-se essa discrepância ao fato de não ter sido feita a correção devida à interação HTTA-TOPO.

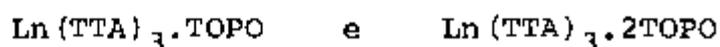
Em seguida estudou-se a variação da razão de distribuição em função do pH, mantendo-se fixos os outros parâmetros. Nessas condições, conforme a equação (II.39), deve-se obter uma reta cujo coeficiente angular representa o número de átomos de hidrogênio liberados na reação de formação do complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x \cdot y(\text{TOPO})$. Conforme as Figuras VII-9 e VII.10, obtiveram-se retas cujos coeficientes angulares (2,9 e 2,6 para o lantânio e itérbio, respectivamente) confirmam a suposição de que três moléculas de hidrogênio são liberadas e portanto de que três moléculas de HTTA estão presentes no complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot y(\text{TOPO})$.

No estudo da variação da razão de distribuição em função da concentração de TOPO livre, mantendo-se fixa a concentração de HTTA, obtiveram-se retas com coeficiente angular igual a 1,65 nos experimentos com lantânio e igual a 1,60 nos experimentos com itérbio (item VII.5.3). Esses valores in

intermediários entre 1 e 2 não permitiram definir qual o valor de y no complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot y(\text{TOPO})$. Esses valores foram utilizados no cálculo de $\log D$ considerando-se a interação HTTA-TOPO. Para esse cálculo usou-se a equação empírica (II.45), descrita no ítem VII.6.

Fazendo-se um gráfico com os valores do logaritmo de D^* em função do logaritmo da concentração do HTTA, obtiveram-se as retas apresentadas nas Figuras VII.13 e VII.14. O coeficiente angular 2,9 obtido para as duas retas confirma a hipótese de que três moléculas de HTTA estão envolvidas na formação do complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_x \cdot y(\text{TOPO})$.

Para a determinação do valor de y neste complexo, isto é, o número de moléculas de TOPO envolvidas, considerou-se apenas a contribuição das espécies sinérgicas presentes na fase orgânica no valor da razão de distribuição, isto é, $D_T - D$, onde D_T é a razão de distribuição total e D é a razão de distribuição do complexo $\text{Ln}(\text{TTA})_3$ de acordo com as equações (II.40) e (II.35). Para ambos os elementos lantânio e itérbio, obtiveram-se retas quando se construiu um gráfico de $(D_T - D)/[\text{TOPO}]_{\text{livre},o}$ em função da concentração de TOPO livre, conforme as Figuras VII-15 e VII.16, confirmando então a suposição inicial de que as únicas espécies sinérgicas presentes na fase orgânica são:



e portanto $y = 1$ e 2 , no sistema $\text{Ln}/\text{HNO}_3/\text{HTTA}/\text{TOPO}/\text{ciclohexano}$.

Taketatsu e Banks⁽⁷²⁾ estudaram a extração dos lantanídeos dissolvidos em HCl diluído por meio de misturas de HTTA e TOPO em tolueno. Determinaram a fórmula dos complexos extraídos, por meio da espectrofotometria e também concluíram que as fórmulas genéricas desses complexos são $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{TOPO}$ e $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{TOPO}$.

Muitos outros pesquisadores^(4,31,34,45,67) chegaram à mesma conclusão quando estudaram a extração de lantanídeos com a mistura HTTA-TOPO, embora o diluente e o meio da fase aquosa fossem diferentes.

No presente trabalho, calcularam-se também as constantes de equilíbrio $K_{\text{sin},1}$ e $K_{\text{sin},2}$ dos dois tipos de complexos formados e também as constantes de equilíbrio β_1 , β_2 e K_2 das reações que ocorrem na fase orgânica.

Procurou-se na literatura a possibilidade de comparar os valores achados no presente trabalho com aqueles obtidos por outros pesquisadores^(24,27,30,31,33,34,38). De um modo geral, como pode ser visto na Tabela VII.16 os valores achados para $K_{\text{sin},1}$ e $K_{\text{sin},2}$ são mais altos do que os encontrados em outros trabalhos, embora as condições de pH, os diluentes e os meios da fase aquosa não sejam os mesmos. Os valores de β_1 e β_2 se aproximam bastante daqueles achados pelos pesquisadores citados.

CONCLUSÕES GERAIS

Com relação ao comportamento dos extratores isolados, concluiu-se que com quase todos eles a ordem de extração dos elementos lantanídicos cresce com o aumento do número atômico, ou seja, os lantanídios pesados são extraídos preferencialmente aos leves. Isso não ocorre, nas condições do presente trabalho com o TBP, contrariamente ao que foi observado por Scargill e colaboradores⁽⁶³⁾ quando usaram o TBP para extrair os lantanídios em condições de alta concentração de HNO_3 (acima de 1,0M).

Com relação às misturas de extratores fizeram-se as seguintes observações:

Todas as misturas em que o HDEHP é um dos extratores apresentam efeito sinérgico fraco ou mesmo efeito antagônico. O efeito sinérgico que se obtém com a mistura HDEHP-HTTA é um pouco mais pronunciado no caso dos lantanídios leves e esse comportamento pode ser atribuído ao impedimento estérico resultante do aumento da obstrução geométrica causada pela adição de moléculas de HTTA ao complexo $\text{Ln}(\text{HX}_2)_3$, com decréscimo do raio iônico central.

No caso da mistura HDEHP-TOPO observou-se, para ambos os elementos, um efeito sinérgico fraco. A mistura HDEHP-TBP apresentou, um efeito antagônico nas extrações do itérbio, mas a presença de TBP na mistura não causou nenhuma alteração na extração do lantânio pelo HDEHP. Em misturas desse tipo, além

do equilíbrio entre o metal, o ácido (HX) e o extrator neutro (S) para dar um aduto sinérgico, deve-se considerar a interação entre HX e S além do fator impedimento estérico por parte do complexo $M(HX_2)_z$.

De acordo com Liem⁽⁴⁰⁾ forma-se um produto de associação do tipo HX.S entre HDEHP e TBP e, segundo Baker e Baes⁽⁶⁾, há formação de duas espécies HX.S e $HX_2.S$ entre HDEHP e TOPO.

Com relação às misturas HTTA-TBP e HTTA-TOPO observou-se um efeito sinérgico bastante pronunciado para ambos os elementos.

Baes⁽⁵⁾, comparando o efeito da mistura HTTA-TBP e HDEHP-TBP nas extrações dos lantanídeos, atribuiu essa diferença a dois fatores principais:

- 1) os complexos formados entre $M(HX_2)_z$ e TBP são menos estáveis do que aqueles formados entre $M(TTA)_z$ e TBP, onde z é a carga do metal.
- 2) a interação entre HDEHP e TBP é muito mais forte do que entre HTTA e TBP, porque a ligação por ponte de hidrogênio entre dois grupos fosforilas (HDEHP e TBP) é mais forte do que a ligação entre um grupo fosforila (TBP) e um grupo carboxílico (HTTA).

Uma análise dos valores dos fatores de separação obtidos com as misturas de extratores estudadas (Capítulo

VI), permite concluir que a ocorrência do efeito sinérgico, ao contrário do que se esperava, causa um decréscimo no fator de separação em relação àquele que se obtém com os extratores isolados.

Observa-se que o valor mais alto para o fator de separação entre itérbio e térbio é aproximadamente 300, quando se usa só HDEHP na extração. Embora este seja um valor bastante alto, Silva⁽⁷⁰⁾ verificou, em trabalho anterior, a impossibilidade de separar individualmente os elementos lantanídicos pesados, usando o HDEHP como fase estacionária e HNO_3 em várias concentrações como fase móvel, pela técnica da cromatografia de extração. Deve-se concluir, portanto, que as misturas binárias estudadas neste trabalho não favorecem a separação individual dos lantanídios.

Para completar o trabalho, fez-se o estudo da composição dos complexos extraídos com o sistema HTTA/TOPO/ciclohexano, visto que não se encontrou na literatura um estudo completo para os elementos lantânio e itérbio, relacionado com este sistema.

Os resultados obtidos, de acordo com a Tabela VII.16 aproximam-se daqueles apresentados por Healy⁽²⁴⁾ e por Kandil e Farah⁽³⁴⁾, quando estudaram a extração do túlio com um sistema semelhante.

Deve-se ressaltar a importância da consideração da interação entre os extratores na determinação da fórmula

dos complexos extraídos, embora essa interação não seja levada em conta em alguns trabalhos ^(67,72).

Para finalizar é importante salientar a utilidade dos traçadores radioativos em trabalhos de extração, quanto à rapidez das medidas. Embora essas medidas sejam bastante precisas e exatas, os resultados são afetados por erros que decorrem principalmente da complexidade dos sistemas estudados em vista do número de parâmetros envolvidos.

A P Ê N D I C E I

Dedução da expressão (II.31) para o cálculo da concentração de S_{livre} na fase orgânica.

Das expressões (II.26) e (II.29) tem-se, respectivamente:

$$[\text{HTTA}]_o = K_{D_{\text{TTA}}} \cdot [\text{HTTA}]_a \quad (1)$$

$$[\text{HTTA} \cdot nS]_o = D' [\text{HTTA}]_a - [\text{HTTA}]_o \quad (2)$$

Considerando-se que S é praticamente insolúvel em água, a sua concentração na fase orgânica é a mesma, antes e depois da formação do aduto. É válida então a seguinte expressão:

$$C_s = [S]_o + [\text{HTTA} \cdot nS]_o \quad (3)$$

Combinando as expressões (2) e (3) tem-se:

$$C_s = [S]_o + D' [\text{HTTA}]_a - [\text{HTTA}]_o \quad (4)$$

Substituindo-se $[\text{HTTA}]_o$ de (1) em (4), a expressão de C_s se torna:

$$C_s = [S]_o + (D' - K_{D_{\text{TTA}}}) \cdot [\text{HTTA}]_a \quad (5)$$

Para o HTTA que é solúvel na fase aquosa, tem-

-se a seguinte expressão quando as duas fases são iguais em volume:

$$C_{HTTA} = [HTTA]_o + [HTTA.nS]_o + [HTTA]_a \quad (6)$$

Combinando as expressões (2) e (6), tem-se:

$$C_{HTTA} = (D' + 1) \cdot [HTTA]_a \quad (7)$$

de onde:

$$[HTTA]_a = \frac{C_{HTTA}}{D' + 1} \quad (8)$$

Combinando as expressões (8) e (5), tem-se:

$$[S]_{o,livre} = C_s - (D' - K_{D_{TTA}}) \frac{C_{HTTA}}{D' + 1} \quad (9)$$

A P Ê N D I C E I I

LISTA DOS PRINCIPAIS SÍMBOLOS USADOS NESTA TESE

- α - fator de separação
- $\beta_{m,n,p,r,s,t}$ - constante de estabilidade do complexo
- $$M_m A_n (OH)_p (HA)_r O_s (H_2O)_t$$
- β_1 - constante de equilíbrio da reação sinérgica de adição na fase orgânica para a formação de $Ln(TTA)_3.S$ a partir de $Ln(TTA)_3$
- β_2 - constante de equilíbrio da reação sinérgica de adição na fase orgânica para a formação de $Ln(TTA)_3.2S$ a partir de $Ln(TTA)_3$
- β_n - constante de equilíbrio da reação de interação entre HTTA e S, para a formação da espécie $(HTTA.nS)$
- C_A - taxa de contagem do traçador na fase aquosa, após o equilíbrio
- C_O - taxa de contagem do traçador na fase orgânica, após o equilíbrio
- C_{HTTA} - concentração inicial de HTTA na fase orgânica
- C_S - concentração inicial de S na fase orgânica
- D - razão de distribuição do metal na presença de um so extrator

- D' - razão de distribuição do HTTA na presença de S
- DOSO - di-n-octilsulfóxido
- D_{sin} - razão de distribuição do lantanídeo na presença de dois extratores
- $D_{sin,1}$ - razão de distribuição do lantanídeo na extração de $Ln(TTA)_3.S$
- $D_{sin,2}$ - razão de distribuição do lantanídeo na extração de $Ln(TTA)_3.2S$
- D_T - razão de distribuição total ($D_T = D_{sin,1} + D_{sin,2} + D$)
- F - fator sinérgico
- HA - símbolo genérico de um agente quelante
- HTTA - tenoiltrifluoroacetona
- HDEHP - ácido di (2-etilhexil) fosfórico
- HX - símbolo genérico de um ácido alquilfosfórico
- $K_{D(TTA)}$ - constante de distribuição do HTTA
- $K_{D_{m,n,p,r,s,t}}$ - constante de distribuição do complexo
- $$M_m A_n (OH)_p (HA)_r O_s (H_2O)_t$$
- K_2 - constante de equilíbrio da reação para a formação de $Ln(TTA)_3.2S$ a partir de $Ln(TTA)_3.S$

$K_{\text{sin},1}$ - constante de equilíbrio da reação sinérgica de for
mação do aduto $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot \text{S}$

$K_{\text{sin},2}$ - constante de equilíbrio da reação sinérgica de for
mação do aduto $\text{Ln}(\text{TTA})_3 \cdot 2\text{S}$

TBP - fosfato de tri-n-butila

TBPO - óxido de tri-n-butilfosfina

TOPO - óxido de tri-n-octilfosfina

TPPO - óxido de trifenilfosfina

S - símbolo genérico de um ligante neutro

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKIBA, K.; WADA, M.; KANNO, T. Effect of diluent on synergic extraction of Europium by Thenoyltrifluoro acetone and Tri-n-octyl Phosphine Oxide. J. Inorg. Nucl. Chem., 43(5): 1031-4, 1981.
2. ALCOCK, K.; GRIMLEY, S.S.; HEALY, T.V.; KENNEDY, J.; MCKAY, H.A.C. The extraction of nitrates by TBP I. The systems TBP + diluent + H₂O + HNO₃. Trans. Faraday Soc., 52: 39-47, 1956.
3. ALSTAD, J.; AUGUSTSON, J.H.; FARBU, L. Solvent extraction of rare earth metal ions with Thenoyltrifluoroacetone in carbon Tetrachloride. J. Inorg. Nucl. Chem., 36(4):899-903, 1974.
4. ALY, H.F. & EL-NAGGAR, H.A. Synergism in the solvent extraction of Samarium by Thenoyltrifluoroacetone and Triphenyl or Trioctyl Phosphine Oxide mixture. Microchem. J., 18:405-11, 1973.
5. BAES JR, C.F. Synergistic effects in organophosphate extraction systems. Nucl. Sci. Engng., 16:405-12, 1963.
6. BAKER, H.T. & BAES JR, C.F. An infra-red and isopiestic investigation of the interaction between Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and Tri-n-Octyl Phosphine Oxide in Octane. J. Inorg. Nucl. Chem., 24:1277-86, 1962.

7. BLAKE JR, C.A.; BAES JR, C.F.; BROWN, K.B.; COLEMAN, C.F.; WHITE, J.C. Solvent extraction of Uranium and other metals by acidic and neutral organo phosphorus compounds. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy : proceedings of the 2nd international conference on ... , held in Geneva, 1-13 September 1958. v.28. Basic chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p.289-98.
8. BRAUN, T. & GHERSINI, G. Extraction chromatography. Amsterdam, Elsevier, 1975. (Journal of Chromatography Library, 2).
9. BRONAUGH, H.J. & SUTTLE, J.F. Chelation of the rare earth elements as a function of pH using HTTA. New Mexico, Los Alamos Scientific Lab., 1953. (LA-1561).
10. BURGER, L.L. U and Pu extraction by organophosphorus compounds. J. Phys. Chem., 62(5):590-3, 1958.
11. CHMUTOVA, M.K.; MYASOEDOV, B.F.; SPIVAKOV, B.Ya.; KOCHETKOVA, N.E.; ZOLOTOV, Yu.A. Solvent extraction of transplutonium elements by the mixtures of TOA with neutral extractants from nitrate solutions. J. Inorg. Nucl. Chem., 35(4):1317-26, 1973.
12. CHOPPIN, G.R. Studies of the synergistic effect. Sep. Sci. Technol., 16(9):1113-26, 1981.
13. COX JR., E.C. & DAVIS JR., M.W. Extraction theory and form of the extraction complex for the metals Dysprosium,

- Holmium, Thulium and Curium in the synergistic system kerosene/HTTA/TBP/dilute HNO_3 . Sep. Sci., 8(2):205-43, 1973.
14. CUNNINGHAM, J.G.; SCARGILL, D.; WILLIS, H.H. The solvent extraction of Praseodymium and Neodymium. Harwell, UKAEA- Research Group, 1954. (AERE-C/M215).
15. FARBU, L.; ALSTAD, J.; AUGUSTSON, J.H. Synergistic solvent extraction of rare-earth metal ions with Thenoyltrifluoroacetone admixed with Tributylphosphate. J. Inorg. Nucl. Chem., 36(9):2091-5, 1974.
16. FERRARO, J.R. & PEPPARD, D.F. An infrared and isopiestic investigation of the interactions between TBP and Mono (2-ethylhexyl) phosphoric acid. J. Phys. Chem., 65(3): 539-41, 1961.
17. FERRARO, J.R. & PEPPARD, D.F. Structural aspects of organophosphorus extractants and their metallic complexes as deduced from spectral and molecular weight studies. Nucl. Sci. Engng., 16:389-400, 1963.
18. GENOV, L. & GEORGIEV, G. Extraktion von lanthaniden mit einer mischung von Thenoyltrifluoraceton and Tributylphosphat. Monatsh. Chem., 98:2214-8, 1967.
19. GEROW, I.H.; HAYDEN, J.G.; GAGGAR, K.; DAVIS JR., M.W. Extraction theory and form of the extraction complex of Terbium, Erbium, Ytterbium and Lutecium in the synergistic

- system kerosene/HTTA/TBP/dilute HNO_3 . Sep. Sci., 12(5): 511-27, 1977.
20. HAYDEN, J.G.; GEROW, I.H.; DAVIS, JR. M.W. The nitrate dependence of the Dysprosium distribution coefficient at constant ionic strength in the synergistic system kerosene/HTTA/TBP/dilute HNO_3 . Sep. Sci., 9(4):337-50, 1974.
21. HEALY, T.V. Synergistic adducts as coordination compounds, apud KERTES, A.S. & MARCUS, Y. Solvent extraction research. London, Wiley-Interscience, 1969. p.257-79.
22. HEALY, T.V. Synergism in the solvent extraction of Di, Tri and Tetravalent metal ions. I. Synergic effects of different phosphate esters. J. Inorg. Nucl. Chem., 19(4):314-27, 1961.
23. HEALY, T.V. Synergism in the solvent extraction of Di, Tri and Tetravalent metal ions. II. Synergic effects in so-called inert diluents. J. Inorg. Nucl. Chem., 19(4):328-39, 1961.
24. HEALY, T.V. Synergism with Thenoyltrifluoroacetone in the solvent extraction of metallic species. Nucl. Sci. Engng., 16:413-20, 1963.
25. HEALY, T.V.; PEPPARD, D.F.; MASON, G.W. Synergism in the solvent extraction of Di, Tri and Tetravalent metal ions. III. Antisynergism with Thenoyltrifluoroacetone. J. Inorg. Nucl. Chem., 24(12):1429-48, 1962.

26. HIRASHIMA, Y.; MUGITA, M.; SHIOKAWA, J. Synergistic extraction of lanthanoids with Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and some reagents. J. Inorg. Nucl. Chem., 38(6): 1199-202, 1976.
27. HONJYO, T. The synergistic effect in solvent extraction. The effect the chelating ligands on the stability constant of Lu β -diketone adducts with TOPO. Bull. Chem. Soc. Japan, 42:995-9, 1969.
28. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Handbook on nuclear activation cross-sections. 1974. (TRS-156).
29. IRVING, H. & EDGINGTON, D.N. Synergic effects in the solvent extraction of the actinides. IV. Trivalent Plutonium, Americium and Europium. J. Inorg. Nucl. Chem., 21(1/2):169-80, 1961.
30. KANDIL, A.T. & FARAH, K. Mutual solubility effects in the synergic extraction of Ce^{+3} . Radiochim. Acta, 29:149-52, 1981.
31. KANDIL, A.T. & FARAH, K. Solvent effects in the formation of TOPO adducts of Europium and Terbium tris-TTA-chelates. Radiochim. Acta., 26:123-6, 1979.
32. KANDIL, A.T. & FARAH, K. The solvent extraction of Tb and Eu by Di(2-ethylhexyl) phosphoric acid and various organo phosphorus compounds. J. Inorg. Nucl. Chem., 42(2):277-80, 1980.

33. KANDIL, A.T. & FARAH, K. Thermodynamic studies of TOPO adducts of Europium and Terbium Tris-TTA chelates. J. Inorg. Nucl. Chem., 42(10):1491-4, 1980.
34. KANDIL, A.T. & FARAH, K. Thermodynamic studies of TOPO adducts of Thullium Tris-TTA chelates in various solvents. Radiochim. Acta., 28(3):165-8, 1981.
35. KING, E.L. & REAS, W.H. The activity coefficient of Thenoyltrifluoroacetone in Benzene solution. J. Am. Chem. Soc., 73:1804-6, 1951.
36. KING, E.L. & REAS, W.H. The hydration of Thenoyltrifluoroacetone in Benzene solution. J. Am. Chem. Soc., 73:1086-8, 1951.
37. KHOPKAR, P.K. & MATHUR, J.N. Synergistic extraction of trivalent Am, Cm, Bk and Cf with HTTA+FBP in Xylene. J. Radioanal. Chem., 60(1):131-40, 1980.
38. KHOPKAR, P.K. & MATHUR, J.N. Synergistic extraction of trivalent actinides by mixtures of Thenoyltrifluoroacetone and neutral Oxo-Donors. Sep. Sci. Technol., 16(8):957-69, 1981.
39. KOLARIK, Z. Acidic organophosphorus extractants. XVI. Effect of Tri-n-butyl phosphate on the extraction of some metals by Di(2-ethylhexyl) Phosphoric Acid in n-hexane. J. Inorg. Nucl. Chem., 34(9):2911-20, 1972.
40. LIEM, D.H. Studies of the complex formation between Di-

- 2-Ethylhexylphosphate (HDEHP) and TBP or TOA in Toluene. Acta. Chem. Scand., 26:191-204, 1972.
41. LIMA, F.W. & ATALLA, L.T. A program in BASIC language for analysis of gamma spectra, using on-line minicomputers. J. Radioanal. Chem., 20:769-77, 1974.
42. MARCUS, Y. Solvent extraction of inorganic species. Chem. Rev., 63:139-70, 1963.
43. MARCUS, Y. & ELIEZER, I. Mercury (II) halide mixed complexes in solution V. Comparison of calculated and experimental stability constants. J. Phys. Chem., 66:1661-3, 1962.
44. MARCUS, Y. & KERTES, A.S. Ion exchange and solvent extraction of metal complexes. London, Wiley-Interscience, 1969.
45. MATHUR, J.N.; PAI, S.A.; KHOPKAR, P.K.; SUBRAMANIAN, M.S. Thermodynamics of synergistic extraction of Eu(III) by mixtures of HPTA and some neutral Oxo-Donors. J. Inorg. Nucl. Chem., 39(4):653-7, 1977.
46. MATHUR, J.N. & KHOPKAR, P.K. Effect of interaction of Thenoyltrifluoroacetone with neutral Oxo-Donors in the synergistic extraction of trivalent actinides. Talanta, 29:633-6, 1982.

47. MIKHAILICHENKO, A.I. & PIMENOVA, M.R. Extraction of rare earth elements with Di-(2-ethylhexyl) orthophosphoric acid from Nitric Acid solution. Sov. Radiochem., 11(1): 6-10, 1969.
48. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. Reading, Mass., Addison-Wesley, 1963.
49. NEWMAN, L. On the synergistic effect in solvent extraction. J. Inorg. Nucl. Chem., 25(3):304-6, 1963.
50. PATIL, S.K. & RAMAKRISHNA, V.V. Synergistic extraction of actinides. I. Hexa and Pentavalent actinides. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1980. (BARC-1090).
51. PATRUSHEVA, E.N.; BREZHNEVA, N.E.; KORPUSOV, G.V. Principles of the distribution of Eu between nitric acid and certain organophosphorus compounds. Sov. Radiochem., 6:266-70, 1964.
52. PEPPARD, D.F.; DRISCOLL, W.J.; SIRONEN, R.J.; McCARTY, S. Nonmonotonic ordering of lanthanides in Tributylphosphate-nitric acid extraction systems. J. Inorg. Nucl. Chem., 4(3/4):326-33, 1957.
53. PEPPARD, D.F.; MASON, G.W.; MAIER, J.L.; DRISCOLL, W.J. Fractional extraction of the lanthanides as their dialkylorthophosphates. J. Inorg. Nucl. Chem., 4(3/4): 334-43, 1957.

54. POSKANZER, A.M. & FOREMAN JR., B.M. A summary of TTA extraction coefficients. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 16(3/4): 323-36, 1961.
55. PUKANIC, G.; LI, N.C.; BREY JR., W.S.; SAVITSKY, G.B. Nuclear magnetic resonance studies of complexes involving β -diketones and some neutral organophosphorus esters. *J. Phys. Chem.*, 70(9):2899-905, 1966.
56. RAMAKRISHNA, V.V. & PATIL, S.K. Solvent extraction and spectrophotometric studies on synergistic extraction of Plutonium (IV) by mixtures of Thenoyltrifluoroacetone (HTTA) and Tri-n-butylphosphate (TBP) in Benzene. *Sep. Sci. Technol.*, 14(7):571-89, 1979.
57. REID, J.C. & CALVIN, M. Some new β -diketones containing the Trifluoromethyl group. *J. Am. Chem. Soc.*, 72:2948-52, 1950.
58. RHEE, C.T. Synergistic effect in the solvent extraction of trivalent lanthanides by neutral Phosphine Oxides. *Chem. Abs.*, 61:7766, 1964.
59. ROGERS, M.T. & BURDETT, J.L. Keto-enol tautomerism in β -dicarbonyls studied nuclear magnetic resonance spectroscopy. II. Solvent effects on proton chemical shifts and on equilibrium constants. *Can. J. Chem.*, 43:1516-26, 1965.
60. ROLF, R.F. Extraction of Zirconium with Tri-n-butylphosphate. *Anal. Chem.*, 33(1):149-50, 1961.

61. RYDBERG, J. Studies on the extraction of metal complexes. Arkiv. Kemi, 8:101, 1955.
62. SADTLER Standard Spectra: nuclear magnetic resonance. Philadelphia, Sadtler Research Laboratories, 1970. v.15, 9465M.
63. SCARGILL, D.; ALCOCK, K.; FLETCHER, J.M.; HESFORD, E.; MCKAY, H.A.C. TBP as an extracting solvent for inorganic nitrates. II. Yttrium and the lower lanthanides nitrates. J. Inorg. Nucl. Chem., 4(3/4):304-14, 1957.
64. SCARGILL, D.; ALCOCK, K.; FLETCHER, J.M.; HESFORD, E.; MCKAY, H.A.C. TBP as an extracting solvent for inorganic nitrates. VI. Further results for the rare earth nitrates. J. Inorg. Nucl. Chem., 9(3/4):279-89, 1959.
65. SCRUGGS, R.L.; KIM, T.; LI, N.C. Nuclear magnetic resonance and solvent extraction studies. I. Complexes involving TTA and some neutral organophosphorus esters. J. Phys. Chem., 67:2194-9, 1963.
66. SEKINE, T. & DYRSSEN, D. Solvent extraction of metal ions with mixed ligands. III Adduct formation of Eu(II) and Th(IV) chelates with TTA and IPT. J. Inorg. Nucl. Chem., 29(6):1457-73, 1967.
67. SEKINE, T. & DYRSSEN, D. Solvent extraction of metal ions with mixed ligands. IV Extraction of Eu(III) with chelating acids and neutral adducts forming ligands. J. Inorg. Nucl. Chem., 29(6):1457-80, 1967.

68. SEKINE, T. & DYRSSEN, D. Solvent extraction of metal ions with mixed ligands. V Adduct formation of some tris-TTA complexes. J. Inorg. Nucl. Chem., 29(6):1481-7, 1967.
69. SEKINE, T. & DYRSSEN, D. Solvent extraction of metal ions with mixed ligands. VI Extraction of In(III) and Eu(III) with mixtures of HTTA and β -isopropyltropolone, (IPT). J. Inorg. Nucl. Chem., 29(6):1489-98, 1967.
70. SILVA, D.I.T. Estudos para a determinação de Ítrio, por análise por ativação em presença de lantanídeos. Aplicação da técnica de substequiometria. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, Instituto de Energia Atômica). (IEA-DT-113).
71. STARY, J. The solvent extraction of metal chelates. Oxford, Pergamon, 1964.
72. TAKETATSU, T. & 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., 38(11):1524-8, 1966.
73. TAUBE, M. & SIEKIERSKI, S. General remarks on synergistic effects in the extraction of U and Pu compounds. Nukleonika, 6:489-501, 1961.

74. TOURNIER, R.A. & DAVIS JR., M.W. Distribution rate of extraction and complexing action of Thionyltrifluoroacetone in the synergistic system kerosene/Thionyltrifluoroacetone/Tributylphosphate/dilute HNO_3 . Sep. Sci., 7(2):159-86, 1972.
75. WANG, S.M.; PARK, D.Y.; LI, N.C. Synergism and destruction of synergism with several β -diketones and neutral adducts. In: DYRSSEN, D.; LILJENZIN, J.O.; RYDBERG, J. Solvent extraction chemistry. Amsterdam, North Holland, 1967. p.111-8.
76. ZADDACH, G. Katalog von Ge(Li)-Gamma Spektren. Julich, Kernforschungsanlage, 1973. (JUL-914-DE).
77. ZANGEN, M. Some aspects of synergism in solvent extraction. II. Some Di, Tri and Tetravalent metal ions. J. Inorg. Nucl. Chem., 25(8):1051-63, 1963.