

GÊIS DE POLIACRILAMIDAS COM ÍONS TERRAS RARAS: FORMAÇÃO, CARAC  
TERIZAÇÃO E USOS

CLAUDIA CHRISTINA BRAVO E SÁ CARNEIRO

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA À COORDENAÇÃO DO CURSO DE  
PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA INORGÂNICA, COMO REQUISITO  
NECESSÁRIO A OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE

UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ

FORTALEZA - 1983

Esta Dissertação foi submetida como parte dos requisitos necessários à obtenção do Grau de Mestre em Química Inorgânica, outorgado pela Universidade Federal do Ceará e encontra-se à disposição dos interessados na Biblioteca Central da referida Universidade.

Cláudia Christina Bravo e Sá Carneiro

DISSERTAÇÃO APROVADA EM \_\_\_\_\_

Dra. Judith Feitosa Rodrigues  
Orientadora da Dissertação

Dr. Antonio Carlos Massabni

Dra. Glaucione Gomes de Barros

Dr. Augusto Leite Coelho  
Coordenador

O presente trabalho foi realizado sob a orientação da Profa. Dra. JUDITH FEITOSA RODRIGUES do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica da Universidade Federal do Ceará.

À Emelvira e Edmar, meus pais, que me ensinaram a admirar e respeitar o saber.

Ao Neto, pelo carinho e paciência.

À Karina e Ravenna, pela mãe tão dis-  
tante e impaciente durante esta Tese.

Aos meus irmãos, Pat e Tertu.

## MEUS AGRADECIMENTOS

À Profa. JUDITH FEITOSA RODRIGUES, pela orientação segura e precisa.

À Profa. Glaucione Gomes de Barros, pela ajuda e co-orientação no final desta Dissertação.

Aos colegas e funcionários do Departamento de Química Orgânica e Inorgânica, em especial minhas companheiras de gabinete, Deana, Zilmar e Alcione pelo incentivo constante e amizade.

Ao Prof. Gilberto Fernandes de Sá, pela minha introdução à pesquisa e a Profa. Letícia Tarquínio de Souza Parente, pelas orientações dadas ao longo de minha vida universitária.

Ao Prof. Fernando Galembeck da UNICAMP pela doação das poliacrilamidas.

À Maria Olinda Pinho de Paiva Timbó, pelo trabalho de liofilização dos géis.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida.

À Coordenação do Curso de Pós-Graduação em Química Inorgânica pela ajuda financeira na impressão deste trabalho.

A todos que de modo direto ou indireto contribuíram para a realização desta Dissertação.

" A perfeição é atingida não quando não há mais nada a se acrescentar, mas quando não há mais nada a tirar"

*Antoine de Saint-Exupery - Terre des Hommes*

## SUMÁRIO

	Página
RESUMO.....	i
ABSTRACT.....	iii
1. INTRODUÇÃO.....	1
2. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	4
2.1. POLIACRILAMIDAS.....	4
2.2. CARBOXILATO COMPLEXOS DE ÍONS TERRAS RARAS..	8
2.3. HIDRÓXIDOS DE TERRAS RARAS.....	11
2.4. SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS.....	16
2.4.1. Separação de terras raras por oxidação e redução seletiva.....	17
2.4.2. Separação de terras raras utilizando as di- ferenças em basicidade no mesmo estado de oxidação.....	20
2.4.2.1. Cristalização e precipitação fracionada, precipitação homogênea e decomposição térmica.....	20
2.4.2.2. Troca iônica e extração por solventes...	22
2.4.3. Técnicas baseadas em diferenças das proprie- dades físicas.....	25
3. PARTE EXPERIMENTAL.....	27
3.1. MATERIAIS.....	27
3.1.1. Poliacrilamidas.....	27
3.1.2. Terras raras.....	27
3.1.3. Géis de HPAM.....	28

3.2. MÉTODOS.....	29
3.2.1. Condutância.....	29
3.2.2. Potenciometria.....	29
3.2.3. Absorção no Infravermelho.....	29
3.2.4. Métodos Analíticos.....	30
3.2.4.1. Determinação de Tb e terras raras totais.	30
3.2.4.2. Determinação de Nd e Pr .....	31
3.2.4.3. Determinação de Ce .....	31
3.2.4.4. Determinação de C,N,Cl e Na.....	31
3.2.5. Métodos de separação de terras raras com HPAM.	32
3.2.5.1. Preparação fracionada dos géis.....	32
3.2.5.2. Precipitação e floculação fracionada.....	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	34
4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA.....	34
4.2. GÉIS DE HPAM-Tb <sup>3+</sup> -FORMAÇÃO.....	34
4.2.1. Determinação dos pHs mínimos de formação e separação.....	34
4.2.2. Efeito da concentração de Tb <sup>3+</sup> sobre a forma ção dos géis.....	40
4.2.3. Efeito do pH na formação do gel.....	42
4.2.4. Efeito da diluição na formação dos géis.....	45
4.2.5. Dependência do íon T.R. na formação do gel...	47



	Página
4.3. GÊIS DE HPAM-Tb <sup>3+</sup> -CARACTERIZAÇÃO.....	49
4.3.1. Determinação da composição dos géis.....	49
4.3.2. Espectros de absorção na região do infraver <u>el</u> melho de HPAM e HPAM-Tb <sup>3+</sup> .....	55
4.4. TENTATIVA DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS UTILI- ZANDO HPAM.....	60
4.4.1. Por preparação fracionada dos géis.....	60
4.4.2. Por precipitação e floculação fracionada...	63
5. CONCLUSÕES.....	72
6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	75
7. APÊNDICE.....	82

## RESUMO

Este trabalho teve como objetivo a determinação das condições de preparação e caracterização de géis de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (HPAM) com  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ . Com os dados obtidos estudamos a possibilidade de separação de íons terras raras usando estas HPAM.

A formação e a separação dos diversos géis dependem do pH do meio e do grau de hidrólise da HPAM utilizada. Para HPAM de grau de hidrólise 1,1 e 3,1 (CFN<sub>10</sub> e CFN<sub>20</sub>), o gel forma-se com a adição de base, o que caracteriza a presença de hidróxido de térbio no processo. Para grau de hidrólise 10,1 e 14,4 (CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub>), a ligação cruzada dos géis é formada diretamente em meio ácido, através da troca catiônica entre  $Tb^{3+}$  e  $H^+$  do carboxilato protonado.

A concentração de  $Tb^{3+}$ , a concentração de HPAM e o pH são muito importantes na formação dos géis e no percentual de térbio retido nestes.

Os resultados analíticos mostraram a presença de hidroxotérbio nos géis formados a pH em torno de 7,0 e os dados de infravermelho confirmaram que o único grupo do copolímero envolvido na formação dos géis com Tb é o carboxilato.

Os géis de CFN<sub>10</sub>, com  $Yb^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Pr^{3+}$  seguem a mesma tendência de precipitação dos hidróxidos de terras raras, pois

o pH de precipitação diminui com o aumento do número atômico.

Com base em todas as informações obtidas, verificamos que elementos terras raras podem ser separados parcialmente através de precipitação e floculação fracionada, utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  e HPAM.

## ABSTRACT

This work has dealt with studies of the preparation conditions and characterization of hydrolyzed polyacrylamide gels with  $Tb^{3+}$ ,  $Pr^{3+}$  and  $Yb^{3+}$  ions. Also the possibility of rare earth ions separation using hydrolyzed polyacrylamide (HPAM) was studied.

The gels formation and separation depend on the pH and on the HPAM hydrolysis degree. For HPAM with 1,1 and 3,1 of hydrolysis degree ( $CFN_{10}$  and  $CFN_{20}$ ), the gel is formed by addition of base characterizing the terbium hydroxide yield. Mean while, for HPAM of 10,1 and 14.4 hydrolysis degree ( $CFA_{40}$  and  $CFA_{50}$ ) the gels crosslinks are directly formed in acid medium through the cationic exchange between  $Tb^{3+}$  and  $H^+$  of the acid carboxylate.

The  $Tb^{3+}$  and HPAM concentrations and the pH play a fundamental role on the gels formation and in the percent of  $Tb^{3+}$  ion retained.

Analytical determinations indicated the presence of terbium hydroxide in the gels produced at pH c.a.7,0 and IR data confirmed the carboxylate as the main group of the copolymer involved on the gels formation with  $Tb^{3+}$  ion.

$CFN_{10}$  gels with  $Yb^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  and  $Pr^{3+}$  ions follow the same behavior of rare earth hydroxide precipitation since the pH of precipitation decreases as the rare earth atomic number

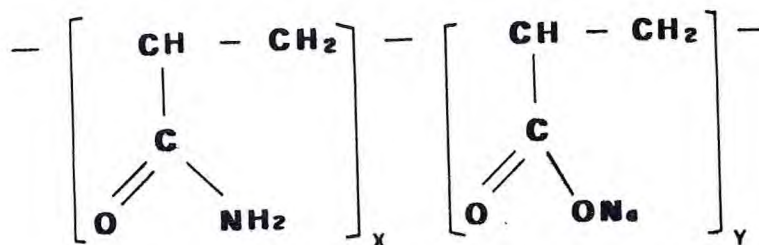
increases.

These informations lead to the conclusion that rare earths ions can be partially separated through fractional precipitation and flocculation using  $\text{NH}_4\text{OH}$  and HPAM.

## 1. INTRODUÇÃO

Poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas são polímeros sintéticos bastante versáteis e frequentemente utilizados na indústria. São usadas em tratamento de águas e efluentes como floculantes, em indústrias de papel como auxiliares na retenção de resíduos, como adesivos, resinas de poder secante, etc. (1)

São macromoléculas carregadas de fórmula geral:



e como tal apresentam tendência a formar géis. A formação destes, depende do tipo de ligação existente entre as partículas do soluto para que possam formar uma estrutura contínua em solução. Estudos foram feitos mostrando a formação de géis através da ligação com íons metálicos como  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Al}^{3+}$  (1),  $\text{Cr}^{3+}$  (2,3).

Poliacrilamidas com peso molecular médio C.A.  $7 \times 10^6$  e graus de hidrólise variados formam géis com  $\text{Tb}^{3+}$  (4). O presente trabalho dá prosseguimento ao estudo, determinando as condições de preparação (pH e concentração de reagentes) e as ca-

racterísticas destes géis e de outros com  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$ .

Os elementos terras raras, grupo de 17 elementos constituído dos lantanídeos, Ítrio e Escândio, apresentam propriedades óticas e magnéticas especiais, sendo por isso amplamente utilizados industrialmente, onde são requeridos com um elevado grau de pureza.

Entre os três minerais mais ricos em terras raras, a monazita é o de maior incidência no Brasil. A monazita brasileira contém cerca de 60% de óxido de terra rara do grupo cérico com uma elevada proporção de Ce, La, Nd, Pr e Sm. <sup>(5)</sup>

Devido à grande semelhança química dos elementos terras raras, a sua separação torna-se difícil, sendo o problema agravado em solução aquosa, pois a contração lantanídica que acompanha a série, provoca aumento na densidade de carga e no raio catiônico hidratado.

Vários são os métodos empregados na separação de terras raras. Os mais importantes são: cristalização e precipitação fracionada, troca iônica e extração por solventes. São técnicas de separação fracionada e requerem repetição das etapas individuais até uma separação completa.

Os processos de troca iônica são os mais utilizados atualmente <sup>(6)</sup>, mas há um interesse contínuo em se estudar outros métodos ou variantes destes, de modo a se obter maior eficiência e rapidez nas separações.

A partir dos dados obtidos sobre a formação e as características dos géis de  $\text{Pr}^{3+}$ ,  $\text{Tb}^{3+}$  e  $\text{Yb}^{3+}$  com poliacrilamidas e das informações de KOJIMA et al. (7) sobre a separação de  $\text{Ce}^{4+}$  em misturas de íons terras raras, verificamos a possibilidade de separar terras raras usando poliacrilamidas.

Esperamos, deste modo, estar contribuindo para o desenvolvimento da química de separação de elementos terras raras, tão complexa e importante.



## 2. CONSIDERAÇÕES GERAIS

### 2.1. POLIACRILAMIDAS

Polimerizando-se a acrilamida ( $\text{CH}_2=\text{CHCONH}_2$ ), podemos obter uma variedade de homopolímeros e copolímeros, um deles é a poliacrilamida.

Poliacrilamidas, devido à função amida, são facilmente hidrolisáveis quando aquecidas em soluções aquosas de ácidos e bases.<sup>(8)</sup> Dependendo das condições empregadas, esta hidrólise pode ser total, com obtenção de ácido poliacrílico, ou parcial, fornecendo um copolímero de acrilamida e ácido acrílico.

A hidrólise alcalina fornece uma cadeia polimérica de carga negativa e a poliacrilamida é denominada aniônica. Acidificando-se os grupamentos  $\text{NH}_2$ , temos a formação de uma cadeia polimérica de carga positiva, tendo-se portanto a poliacrilamida catiônica.

Com a hidrólise, as poliacrilamidas adquirem um caráter de polieletrólito<sup>(9)</sup>, e devido à ionização pronunciada, são solúveis em água em todas as proporções. O peso molecular parece não afetar esta solubilidade, embora polímeros com pesos moleculares muito altos, apresentem forma de géis em concentrações acima de 10%.<sup>(1)</sup>

São insolúveis na maioria dos solventes orgânicos, com exceção de alguns como ácido acético, ácido acrílico, ácido

cloroacético, etilenoglicol, glicerina, formamida e uréia fundida<sup>(1)</sup>.

Embora estes polímeros tenham crescido em importância nos últimos anos, as propriedades de suas soluções não são suficientemente conhecidas.

Um dos grandes problemas no estudo das soluções de poliacrilamidas, é a sua instabilidade, conhecida como envelhecimento<sup>(10,11,12)</sup>. Esta instabilidade provoca normalmente um decréscimo na viscosidade da solução e deteriorização das suas propriedades flocculantes quando a estocagem é feita por longos períodos de tempo (2 a 3 semanas). A solução torna-se opaca em cerca de 30 dias e às vezes nota-se pequena quantidade de precipitado depois de várias semanas ou meses de estocagem.<sup>(12)</sup>

A perda de viscosidade é mais drástica em presença de cátions como  $\text{Ca}^{2+}$ <sup>(13)</sup> e  $\text{Al}^{3+}$ <sup>(12)</sup>, não havendo até o momento informação suficiente para decidir sobre como isso ocorre. Também a temperatura causa um grande problema sobre a estabilidade de de poliacrilamidas quando suas soluções são estocadas em longos períodos de tempo e a temperaturas elevadas.<sup>(13)</sup>

Em 1980, MULLER et. al.<sup>(13)</sup> estudaram o efeito da temperatura sobre as propriedades físico-químicas de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas de altos pesos moleculares. Concluíram que após um período de 16 dias de aquecimento da solução a 100°C, havia um aumento na extensão da hidrólise de cer

ca de 90%.

Em 1981, MULLER<sup>(14)</sup> concluiu que a temperatura afeta a estabilidade da solução de HPAM por dois meios diferentes: processo de hidrólise dos grupos amida que dependem do pH e da temperatura e processo de degenerescência do peso molecular que é fortemente dependente da presença de oxigênio e impurezas residuais.

Segundo HAAS e McDONALD<sup>(15)</sup>, o envelhecimento das soluções aquosas de poliacrilamidas, provém da presença de microorganismos, o que pode ser prevenido com a adição de agentes antimicrobiais<sup>(12,16)</sup> (sendo recomendado 3% de 2-propanol). A explicação do fenômeno é dado por KULICKE e KNIEWSKE<sup>(11)</sup>, que consideram a quebra gradativa das pontes de hidrogênio intermoleculares, como a única causa do envelhecimento. Os autores afirmam tratar-se de uma modificação conformacional e não de ruptura das cadeias. CHMELIR et al.<sup>(12)</sup> por outro lado, não acham o assunto suficientemente esclarecido quanto à ruptura ou não da cadeia principal da macromolécula.

Solventes não aquosos, como formamida ou etilenoglicol, formam soluções mais estáveis do que as aquosas.<sup>(16)</sup> Soluções de poliacrilamidas em formamida no período de 30 dias não mostraram mudanças na viscosidade e isto está de acordo com o fato de que microorganismos praticamente não existem quando formamida é usada como solvente.<sup>(12)</sup>

Poliacrilamidas são importantes em diversos setores industriais, onde desempenham várias funções. Na tabela 1, encontram-se resumidas algumas destas funções e as indústrias que as utilizam.

Tabela 1 - Aplicações das poliacrilamidas <sup>(1)</sup>

Função	Aplicação	Indústria
Floculação	Recuperação de sólidos	Extração de minérios
	Remoção de dejetos	dejetos
	Clarificação de água	geral
	Auxiliar de retenção	papel
	Auxiliar de drenagem	papel
Controle		
Reológico	Fluxo de água	petróleo
	Redução de arraste viscoso	petróleo
Adesão	Poder de secagem	papel
	Aditivos em cimentos	construção

Observamos portanto, uma variedade bastante ampla de usos das poliacrilamidas tanto como floculantes, como adesivos e em controle reológico.

## 2.2. CARBOXILATO COMPLEXOS DE ÍONS TERRAS RARAS

Com o desenvolvimento dos estudos de métodos de separação de elementos terras raras, a complexação destes elementos tornou-se uma área de grande interesse em química inorgânica.

Estudos efetuados por MOELLER<sup>(17,18)</sup>, MOELLER et al.<sup>(19)</sup>, KARRAKER<sup>(20)</sup> e THOMPSON<sup>(21)</sup> nos dão informações bastante extensas sobre a formação de compostos de coordenação com íons terras raras.

Como característica geral, os íons terras raras apresentam orbitais 4f parcialmente cheios. Estes orbitais são blindados suficientemente, não sendo portanto sujeitos a interações diretas com moléculas do ligante e solvente. Por esta razão a estabilização dos efeitos de campo cristalino é somente da ordem de  $100\text{cm}^{-1}$ <sup>(21a)</sup> quando os íons metálicos da série d apresentam um valor da ordem de  $30.000\text{cm}^{-1}$ .

Em consequência disso e reforçado pela existência de raios iônicos grandes, baixos potenciais iônicos e baixa capacidade polarizante, a ligação metal-ligante é de caráter predominantemente iônico.

Espécies complexas apreciavelmente estáveis em termos de resistência à hidrólise, são obtidas quando ligantes fortemente quelantes são usados, e em especial, contendo átomos doadores fortemente eletronegativos como por exemplo o oxigênio<sup>(17a,18a)</sup>.

Dentre estes ligantes encontram-se os que contêm o ânion carboxilato e os  $\beta$ -dicetonatos. A importância destes ligantes está diretamente ligada ao desenvolvimento de métodos de troca iônica em separação de terras raras.

Recentemente foram preparados e caracterizados muitos complexos desse tipo, sendo que no estado sólido a maior parte é hidratada e apresenta forma estrutural um tanto complexa. (21b)

Na tabela 2 são citadas algumas espécies complexas formadas por íons terras raras usando ligantes que contêm carboxilato, incluindo a poliacrilamida hidrolisada CFN<sub>20</sub>, que apresenta como possíveis grupos coordenantes, a amida e o carboxilato. A coordenação através do grupamento amida é impossível, pois esse grupo não é capaz de deslocar a água de coordenação do íon metálico em meio aquoso. De fato, RODRIGUES e GALEMBECK<sup>(4)</sup>, através de estudos de espectrofotometria de I.V., evidenciaram que poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas coordenam-se a íons terras raras em meio aquoso, em especial Tb<sup>3+</sup>, através do grupamento carboxilato e não do grupamento amida.

Tabela 2 - Compostos de coordenação de  $\text{Ln}^{3+}$  com ligantes que contêm carboxilato.

Complexos	$\text{Ln}^{3+}$	Ref.
$\text{CFN}_{20}^{-}\text{Ln}$	Tb	4
$\text{Ln}(\text{gliconato})_3$	Gd-Lu	22,23
$\text{Ln}(\text{pya})_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	La, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho, Tm, Lu	24
$\text{Ln}(\text{acetato})_3 \cdot \text{Ur} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	La, Ce, Pr, Nd, Sm	25
$\text{Ln}(\text{oxalato})_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$	Sm-Lu	26
$\text{Ln}(\text{oxalato})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ho-Lu	26
$\text{Ln}(\text{malonato})_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$	Ce-Gd	26
$\text{Ln}(\text{malonato})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Ce-Eu	26
$\text{Ln}(\text{acetato})_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Sm-Lu	27,28
$\text{Ln}(\text{acetato})_3 \cdot \text{o-fen}$	Ce-Eu	27,28
$\text{Ln}(\text{tartarato})\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Ce-Eu	27,28
$\text{Ln}(\text{citrato}) \cdot x\text{H}_2\text{O}$	Ce-Eu	27,28
$\text{K}_3\text{Ln}(\text{citrato})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	Ce-Eu	27,28

### 2.3. HIDRÓXIDOS DE TERRAS RARAS

Soluções aquosas de sais de terras raras reagem com a adição de bases e formam precipitados gelatinosos fracamente solúveis ou insolúveis em excesso de bases.

O grau de basicidade de um modo geral é especificado através da reatividade de óxidos ou hidróxidos com ácidos ou da dissociação em solução aquosa.

As basicidades relativas dos elementos terras raras são de importância fundamental devido à grande quantidade de métodos de fracionamento baseados nesta característica.

As determinações das basicidades de sais de terras raras foram sujeitas a muitas investigações. SHERWOOD, HOPKINS e HUGHES<sup>(29,30)</sup> em 1933, estabeleceram que um aumento no número atômico dos elementos terras raras indica um decréscimo correspondente na basicidade através da série. Infelizmente muitos dos métodos utilizados em seus estudos eram indiretos.

MOELLER e KREMERS em 1944<sup>(31)</sup> através de métodos eletrométricos, observaram em hidróxidos de terras raras, os efeitos dos ânions presentes, avaliados pelos valores dos pHs de precipitação e constantes do produto de solubilidade, ordem de basicidade e basicidades relativas. Nestes estudos eles utilizaram soluções de nitrato, sulfato e acetato de vários elementos terras raras incluindo Y.



Concluíram que em consequência da diminuição do raio iônico cristalino com o aumento do número atômico, as basicidades e solubilidades dos hidróxidos de terras raras diminuem no mesmo sentido. Como exemplo podemos citar os pHs de precipitação dos hidróxidos de  $\text{La}^{3+}$  e  $\text{Lu}^{3+}$  que são respectivamente 7, 8 e 6,3 a partir de soluções de nitrato a concentrações aproximadamente 0,1M em T R.

Produtos de solubilidade ( $K_s$ ) dos hidróxidos de terras raras a 25°C através de dados de pH das soluções salinas no instante da precipitação ou em uma determinada razão  $\text{OH}^-:\text{TR}^{+++}$ , também foram calculados. Estes dados mostram que há diferenças marcantes quando obtidos em soluções de nitrato, cloreto, sulfato e acetato a concentrações semelhantes, o que mostra a importância das interações ânions-cátions.

Em 1951, MOELLER e FOGEL,<sup>(32)</sup> estenderam seus estudos a soluções contendo o íon perclorato não complexante, e mostraram que os valores de  $K_s$  são mais baixos e que as basicidades entre os íons de elementos adjacentes são melhores definidas. Também notaram que a excessivamente alta basicidade do  $\text{La}^{3+}$  torna-se mais aparente.

Posteriormente TOBIAS e GARRETT em 1958<sup>(33)</sup> determinaram o produto de solubilidade termodinâmica do  $\text{Nd}(\text{OH})_3$  a 25°C, através de medidas de solubilidade em HCl. O valor encontrado foi  $K_s = 8,7 \pm 4,7 \times 10^{-24}$ , apresentando uma diferença da ordem de  $10^2$  do valor apresentado por MOELLER e KREMERS.<sup>(31)</sup>

Como foi reportado anteriormente, as interações ânions-cátions são importantes, pois mesmo quando é usado um ânion não complexante,  $\text{ClO}_4^-$  por exemplo, a fase sólida não é constituída somente de hidróxido puro, mas sim de um hidróxido misto com o respectivo ânion. (32)

Vários estudos foram feitos por TANANAIEV et al. (34,35) e AKSEL'RUD e SPIVAROVSKII (36,37,38) a respeito da formação, composição e solubilidade destes sais básicos de terras raras.

Mostraram que soluções clorídricas de terras raras quando precipitadas com bases, produzem em primeiro estágio, precipitados do tipo  $\text{Ln}(\text{OH})_2\text{Cl}$  ( $\text{Ln}=\text{La}, \text{Sm}, \text{Er}, \text{Yb}$ ) ou  $\text{Ln}(\text{OH})_{1,75}\text{Cl}_{1,25}$  ( $\text{Ln}=\text{Y}, \text{Dy}$ ). Após um período de envelhecimento (acima de 40 dias) os produtos tomam a forma de  $\text{Ln}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$  e nos casos de Sm e Dy transformam-se em hidróxidos puros.

Para o Tb, a composição do hidróxido misto formado a partir de uma solução  $0,3-2 \times 10^{-3} \text{M}$  em  $\text{Tb}^{3+}$  e 4M em Cl, recentemente preparado, é  $\text{Tb}(\text{OH})_2\text{Cl}$  e  $\text{Tb}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$ . Após 50 dias,  $\text{Tb}(\text{OH})_{2,5}\text{Cl}_{0,5}$  e  $\text{Tb}(\text{OH})_3$  e no período de 150 dias, somente  $\text{Tb}(\text{OH})_3$ . (39)

A composição exata dos cloretos mistos depende apreciaavelmente das atividades dos metais, do cloreto e tempo de envelhecimento. A composição do precipitado torna-se mais próxima à do hidróxido puro quando a atividade do metal é pequena e o tempo de envelhecimento grande. (40) Foram encontrados sais básicos semelhantes quando as soluções eram de sulfatos e nitrato-

tos.

A dependência das constantes do produto de solubilidade com a temperatura para hidróxidos de terras raras recentemente precipitados, foi reportada por MELOCHE e VRA'TNY,<sup>(41)</sup>.

Os valores determinados mostraram variações consideráveis com a temperatura, ou seja, a solubilidade é maior para maiores raios iônicos e menores temperaturas.

Estudos posteriormente realizados por ORHANOVIC' et al. (42), indicaram que a basicidade dos elementos terras raras decresce na ordem La, Pr, Nd, Sm, Er, Gd, Yb, Lu e Y. Os produtos de solubilidade destes hidróxidos apresentam valores que variam na faixa de  $10^{-25,7}$  a  $10^{-19,9}$ .

Neste estudo, eles mostraram-se contrários ao fato de que Gd é mais básico que Dy e que Y é mais básico que Er. Na realidade Dy seria mais básico que Gd e Y seria o elemento menos básico.

A tabela 3 apresenta os produtos de solubilidade para hidróxidos de TR a 25°C.

Tabela 3 - Produtos de solubilidade para hidróxidos de terras raras a 25°C (31,32,42\*)

Terra rara	Solução nitrato	Solução sulfato	Solução acetato	Solução perclorato
Ia	$1,1 \times 10^{-19}$ * $6,3 \times 10^{-19}$	$7,7 \times 10^{-20}$	$1,1 \times 10^{-19}$	$1,7 \times 10^{-19}$
Ce	$7,0 \times 10^{-21}$	$2,2 \times 10^{-20}$	$1,8 \times 10^{-20}$	-
Pr	$8,4 \times 10^{-21}$ * $1,0 \times 10^{-20}$	$3,0 \times 10^{-20}$	$4,3 \times 10^{-20}$	$6,7 \times 10^{-22}$
Nd	$3,1 \times 10^{-22}$ * $6,3 \times 10^{-23}$	$2,6 \times 10^{-21}$	$2,8 \times 10^{-21}$	$3,2 \times 10^{-22}$
Sm	$4,6 \times 10^{-23}$ * $2,0 \times 10^{-24}$	$6,0 \times 10^{-22}$	$1,4 \times 10^{-21}$	$8,4 \times 10^{-23}$
Eu	$1,3 \times 10^{-23}$	$2,9 \times 10^{-23}$	$1,0 \times 10^{-21}$	$0,9 \times 10^{-23}$
Gd	$1,8 \times 10^{-23}$ * $1,3 \times 10^{-24}$	$7,8 \times 10^{-23}$	$5,4 \times 10^{-22}$	$1,8 \times 10^{-23}$
Y	$1,4 \times 10^{-23}$ * $5,0 \times 10^{-25}$	$3,8 \times 10^{-23}$	$1,9 \times 10^{-22}$	$1,6 \times 10^{-23}$
Er	$7,5 \times 10^{-24}$ * $5,0 \times 10^{-23}$	$2,4 \times 10^{-24}$	$3,0 \times 10^{-23}$	$4,1 \times 10^{-24}$
Tm	$3,0 \times 10^{-24}$	$8,3 \times 10^{-25}$	$6,2 \times 10^{-24}$	-
Yb	$2,2 \times 10^{-24}$ * $6,3 \times 10^{-24}$	$3,0 \times 10^{-25}$	$6,2 \times 10^{-24}$	$2,5 \times 10^{-24}$
Lu	$3,9 \times 10^{-24}$ * $1,3 \times 10^{-25}$	$3,1 \times 10^{-25}$	$3,4 \times 10^{-24}$	$1,9 \times 10^{-24}$

## 2.4. SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS

A separação de elementos terras raras é um problema considerado difícil na química clássica e a obtenção de terras raras puras requer um processo normalmente trabalhoso e de alto custo.

Os elementos terras raras apresentam tendência a formar séries isomorfas de compostos, sendo sempre encontradas como misturas complexas de composição nem sempre igual em rochas e minerais. (6a)

Os íons terras raras trivalentes são fortemente atacados pela água e as propriedades em solução ou nos cristais hidratados são muito semelhantes. Como consequência, os sais formam soluções sólidas uns com os outros e quando precipitados tendem a formar cristais mistos. (43,44)

Portanto, operações químicas simples são insuficientes para separá-los. Na melhor das hipóteses o elemento desejado é somente fracamente enriquecido em frações isoladas. Para separar compostos puros de elementos individuais, o processo deve ser repetido várias vezes.

MOELLER (17b), POWELL, (6) HULET et al. (45) RYABCHIKOW et al. (46) e outros, revisaram de maneira ampla o estudo de separação de íons terras raras.

A separação destes elementos pode ser efetuada por

várias técnicas ou associação destas, da seguinte maneira: (17)

- 1) Técnicas baseadas em oxidação e redução seletiva.
- 2) Mudança em basicidade do mesmo estado de oxidação.

2.1. Cristalização fracionada

2.2. Precipitação fracionada

2.3. Decomposição térmica fracionada

2.4. Troca iônica

2.5. Extração por solventes

3) Diferenças em propriedades físicas para um tipo particular de composto .

#### 2.4.1. SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS POR OXIDAÇÃO E REDUÇÃO SELETIVA

Embora os elementos terras raras apresentem frequentemente o estado de oxidação + 3, especialmente em meio aquoso, é necessário às vezes, explorar outros estados também estáveis. A separação de elementos terras raras usando a diferença de estados de oxidação está praticamente limitada à remoção de cério tetravalente e európio divalente.

Cério apresenta um estado tetrapositivo bastante estável em sistemas aquosos. Este elemento é o mais abundante entre os terras raras, e de maneira frequente causa problemas nos processos de separação devido à formação de precipitados indesejáveis.

Os sais de cério IV são mais facilmente hidrolisáveis

em relação aos sais de outras terras raras trivalentes e Cério III apresenta a propriedade de ser facilmente oxidado.

Devido a estas razões, de um modo geral, todos os métodos de separação de cério são baseados na variação do estado de oxidação. Os métodos mais utilizados em escala industrial são: oxidação de hidróxidos a 100-150°C, cloração de suspensão aquosa de hidróxido e oxidação eletrolítica.

Em nível de laboratório, oxidação com permanganato, bromato, persulfato, bismutato, água oxigenada, dicromato e oxigênio são utilizados. (6) Alguns dos métodos de separação desenvolvidos em laboratório são: oxidação do cério com ozônio à temperatura de 23°C a 85°C, (47) separação de cério por precipitação com  $\text{NH}_3$ -ar ou  $\text{NH}_3$ -água oxigenada à temperatura de 98°C (48) e separação do cério das terras céricas no sistema uréia -  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -ácido fórmico à temperatura de 90-95°C. (49)

MOELLER (17b) cita vários métodos efetivos de separação de cério: hidrólise de  $\text{Ce}^{4+}$  a um nitrato ou sulfato básico quando uma solução aquosa contendo também íons  $\text{Ln}^{3+}$  está em ebulição, precipitação seletiva de uma solução tampão (pH 3-4) após uma oxidação química ou eletroquímica, cristalização seletiva do composto  $(\text{NH}_4)_2 [\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$  a partir de uma solução nítrica fortemente ácida e extração seletiva em meio não aquoso.

UMEDA e ABRÃO (50) desenvolveram um método de precipitação homogênea fracionada para separar cério de uma solução

de cloreto de terras raras provenientes do processo da monazita. No processo, usaramo sistema uréia -  $H_2O_2$ , explorando o fato da uréia ser um reagente facilmente hidrolisável e a água oxigenada um bom oxidante para o cério. A temperatura de operação era em torno de  $90^{\circ}C$ .

KOJIMA et al. (7) desenvolveram um método de eliminação de  $Ce^{4+}$  de uma solução aquosa de ítrio e outros elementos terras raras que contêm  $Ce^{4+}$  como impureza.

Resumidamente o método consiste em dissolver a solução que contém  $Ce^{4+}$  em  $HCl$ ,  $HNO_3$  ou  $H_2SO_4$ , manter o pH entre 2 e 6 e posteriormente adicionar poliacrilamida para ajudar a precipitação. O sólido precipitado é então retirado por filtração, eliminando impureza de  $Ce^{4+}$  abaixo de 5-6ppm.

Európio (III) deve ser separado de misturas de terras raras pela sua facilidade de redução a Európio(II) por zinco elementar. O produto dipositivo é precipitado como sulfato pela adição de cloreto de bário e ácido sulfúrico. O sulfato de Európio (II) pode ser recuperado como precipitado isomorfo com  $BaSO_4$ . (6b,17b,51)

Eu, Sm e Yb podem ser removidos de misturas com amálgamas metálicas. (6b,17b,52) O Európio pode ser obtido puro pelo tratamento com  $HCl$  concentrado frio, que permite a precipitação de  $EuCl_2 \cdot 2H_2O$ , pelo efeito do íon comum. (45) Sm(II) e Yb(II) são oxidados pelo íon hidrônio rapidamente, a trihaletos muito solúveis, mas a oxidação de Eu (II) na presença de oxigênio é



um processo bem vagaroso.

#### 2.4.2. SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS UTILIZANDO AS DIFERENÇAS EM BASICIDADE NO MESMO ESTADO DE OXIDAÇÃO.

##### 2.4.2.1. Cristalização e precipitação fracionada, precipitação homogênea e decomposição térmica.

Entre os métodos mais antigos de separação de terras raras, temos a cristalização e precipitação fracionada, precipitação homogênea e decomposição térmica. Estas técnicas continuam sendo usadas e são muito importantes para a produção de terras raras em escala comercial.

A cristalização fracionada é bastante efetiva para os elementos do início e fim da série lantanídica, onde ocorre a maior diferença de raio catiônico. Segundo KREMERS<sup>(53)</sup>, a maior parte de La produzido comercialmente até 1967, era obtido por cristalização fracionada de sais duplos de nitrato de amônia  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 2\text{NH}_4\text{NO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ .<sup>(6,17b,51)</sup>

A técnica de precipitação fracionada, é muito utilizada principalmente na separação de elementos semelhantes quimicamente. É um processo baseado em diferenças de basicidade, sendo muito utilizado em fases preliminares de separação.

Como exemplos de precipitação fracionada podemos citar a separação de La de outras terras raras, concentração de ter-

ras raras menos solúveis do grupo ítrico e purificação de Y de concentrados ítricos, separados como hidróxidos e sais básicos. (51) Entre os precipitantes utilizados podemos enumerar os hidróxidos, cromatos, ferrocianetos, fosfatos, fluoretos, oxalatos, carbonatos, iodatos etc. (46)

Entretanto, este é um método demorado, trabalhoso, e muito pouco eficiente, sendo necessárias muitas operações de precipitação e dissolução para obter-se um produto final puro.

Modificando-se o processo de cristalização fracionada pela adição de um agente precipitante a uma velocidade controlada, temos a técnica de precipitação homogênea. (5,51) Este é um método mais eficiente e econômico. Os reagentes mais utilizados no processo são: oxalato de dimetila, uréia, tricloroacetato e ácido sulfâmico.

Utilizando-se este método, obtem-se produtos de fácil filtração, empregando equipamentos simples e um controle de operação também simples. O seu principal problema, no entanto, é o fato das frações separadas serem enriquecidas conjuntamente em grupos de terras raras, sendo o grau de enriquecimento dependente do número de fracionamentos.

O método de decomposição térmica fracionada, (17b,46,51) baseia-se no fato de que a temperatura na qual um sal puro contendo um oxoânion como sulfato, acetato ou nitrato, é convertido em um óxido ou sal básico de solubilidade menor, decresce com o decréscimo de solubilidade do cátion.

Quando lantanídeos estão envolvidos, a temperatura de decomposição é diferente do sal puro, devido a deslocamentos isomorfos na rede cristalina. Como por exemplo podemos citar a concentração de Ítrio em fração mais básica, sendo separado de lantanídeos mais pesados pela formação de nitratos mistos e lixiviado com água. Obtem-se um processo mais efetivo quando ocorre oxidação, como no caso de Ce, Pr e Tb, pois a decomposição térmica de um sal de um dos íons metálicos, se dá a uma temperatura menor que a esperada.

#### 2.4.2.2. Troca iônica e extração por solventes

Entre as técnicas mais modernas aplicadas à separação de terras raras, estão a troca iônica e a extração por solventes.

O método de separação de terras raras por cromatografia de troca iônica é relativamente recente, a primeira série de trabalhos a respeito data de 1942.<sup>(17b)</sup> A partir daí então, esta técnica tem sido bastante empregada e uma série de agentes complexantes utilizados.<sup>(19)</sup>

Baseia-se na afinidade de resinas catiônicas ou aniônicas pelos íons terras raras, usando complexantes na eluição seletiva. Entretanto, resinas aniônicas são menos satisfatórias no processo que as catiônicas, sendo portanto, menos empregadas e estudadas.

A separação por troca iônica pode ser feita de dois mo

dos: cromatografia de eluição e cromatografia de deslocamento. A primeira é melhor para propósitos analíticos, e a segunda para uma maior produção de TR.

Na cromatografia de eluição, o íon adsorvido e o eluente são os mesmos. O eluente tem menor afinidade pela resina de troca iônica que os íons TR a serem separados. Nesta técnica a concentração da amostra é muito menor que a concentração do eluente.

A cromatografia de deslocamento faz uso de um terceiro íon (íon retentor), com o qual a coluna de troca iônica é impregnada. Este íon deve ter menor afinidade para as resinas que os íons TR, formando também complexos mais estáveis que estes TR, utilizando o mesmo eluente.

Resinas de troca catiônica fortemente básicas com maior capacidade de troca, são exclusivamente usadas para separar elementos terras raras. As mais utilizadas são: cationite KU-2, Dowex-50, Zeocarb-223, <sup>(46)</sup> Dowex-50W e Nalcite HCl. <sup>(5)</sup> Entre as resinas aniônicas temos: Dowex 1, Amberlite IRA 400, Dowex-2 e anionite. <sup>(6,46)</sup>

A escolha dos agentes empregados na eluição é de extrema importância, sendo o fator decisivo, a diferença em estabilidade dos complexos formados. Estes eluentes, devem ter maior afinidade com os TR de modo que haja eluição seletiva com formação de complexos não fixados pela resina. Os cátions que formam complexos mais estáveis, aparecem nas primeiras frações e os menos estáveis nas últimas.

Podemos citar entre os principais eluentes: ácido trihidroxi-glutárico, ácido glicólico, ácido malônico, ácido cítrico, ácido nitrilotriacético (NTA), ácido hidroxietilenodiaminotetraacético (HEDTA).

O método de separação de terras raras por troca iônica, é bastante eficiente, embora lento e caro, mas possibilita a obtenção de produtos bastante puros.

A separação de terras raras empregando a técnica de extração por solventes iniciou-se cerca de 1937. <sup>(5,17b)</sup> RYABCHIKOV et al. em 1970, <sup>(46)</sup> HULLET et al. <sup>(45)</sup> em 1972 e vários outros autores, <sup>(6,17b,51)</sup> revisaram este processo de separação de maneira extensa.

O método baseia-se nas diferenças de solubilidade entre os constituintes da mistura de terras raras. Explora a distribuição destes elementos entre dois líquidos imiscíveis em contato. Devido ao caráter marcadamente iônico dos lantanídeos, um dos líquidos imiscíveis é normalmente uma solução aquosa, e o outro uma fase orgânica contendo o extratante.

Entre as características necessárias à escolha do extratante estão: capacidade de formar complexos com os íons terras raras, imiscibilidade com a fase aquosa, volatilidade baixa e bom fator de separação.

Um grande número de extratantes tem sido estudados, <sup>(45,46)</sup> entre eles, álcoois, éteres, ésteres, cetonas e aminas, mas so

mente éter dietílico e metilpropilcetona apresentam habilidade apreciável de extrair os elementos terras raras mais leves. Também os elementos quelantes como "Cupferron" e 8-hidroxiquinolina são extratantes muito efetivos apesar de requererem um controle rígido de pH, desde que os quelatos só se formam em meio neutro.

Entretanto, novas possibilidades de separação de terras raras apareceram quando extratantes organofosforados foram utilizados. Entre estes os mais empregados são: fosfato de tri-n-butila (TBP), ácido di-(2-etil-hexil) fosfórico (D-2EHD), ácido dibutilfosfórico (HDBP) e ácido diamilfosfórico (HDAmP). (6,46)

Esta é uma técnica mais eficiente no que diz respeito à separação de terras raras em grupos. Para a obtenção de produtos altamente puros, vários estágios de equilíbrio são necessários, de modo que não se torna competitiva com a troca iônica.

#### 2.4.3. Técnicas baseadas em diferenças das propriedades físicas.

As técnicas baseadas nas diferenças de propriedades físicas, têm sido bastante sugeridas como bases para separações fracionadas. (17b)

Entre os vários métodos físicos podemos citar as diferenças em volatilidade de cloretos anidros a temperaturas ele-

vadas e pressões reduzidas, em migrações iônicas, em processos térmicos, etc. Entretanto, somente as diferenças em volatilidade mostram algum potencial em termos de separação.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1. MATERIAIS

##### 3.1.1. Poliacrilamidas

Os copolímeros de acrilato de sódio e acrilamida usualmente denominados como poliacrilamidas hidrolisadas (HPAM), de peso molecular médio c.a.  $7 \times 10^6$  e designados  $CFN_{10}$ ,  $CFN_{20}$ ,  $CFA_{40}$  e  $CFA_{50}$ , foram obtidos da J. Crosfield.

Não foram feitas purificações dos copolímeros usados.

Os graus de hidrólise (conteúdos de acrilato) de  $CFN_{10}$ ,  $CFN_{20}$  e  $CFA_{50}$  apresentados na literatura<sup>(4)</sup>, são respectivamente 1,1%, 3,1% e 14,4%. Para  $CFA_{40}$ , o valor determinado por condutometria foi 10,1%.

Para evitar possível decomposição dos copolímeros, foram usadas soluções recém preparadas ou estocadas a frio (10°C) por no máximo quinze dias.

##### 3.1.2. Terras raras

$Tb_4O_7$ ,  $PrCl_3$  e  $YbCl_3$  foram obtidos da Ventron Corporation Alfa Products.

$Tb_4O_7$  foi purificado por precipitações sucessivas com  $NH_4OH$  /ácido oxálico e calcinação, sendo a seguir dissolvido em  $HCl$  para a obtenção de  $TbCl_3$ . O processo de purificação foi feito



segundo o método de KOLTHOFF e ELVIN, descrito por RODRIGUES .<sup>(54)</sup>

A mistura de cloretos hidratados contendo 47,0% em óxido de Ce, 24,0% de La, 18,5% de Nd, 4,5% de Pr, 3,0% de Sm e o restante em óxidos de Y, Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd e Eu,<sup>(5)</sup> foi procedente da "Nuclemon" (Santo Amaro-SP).

### 3.1.3. Géis de HPAM

Os géis de CFN<sub>10</sub> e CFN<sub>20</sub> foram preparados segundo RODRIGUES e GALEMBECK<sup>(4)</sup> usando-se também alíquotas de 3ml de HPAM nas quais era adicionado o cloreto de terra rara seguido de NH<sub>4</sub>OH (concentração variando entre  $6 \times 10^{-3}$ M e 6M), a fim de obter-se o pH de formação e/ou de separação dos géis.

O termo pH de formação dos géis refere-se ao pH em que o gel começa a se formar, o que é notado de forma visual pela turbidez e floculação da solução. Quanto ao termo pH de separação, é o pH onde todo o gel formado aglutina-se, separando -se espontaneamente da solução.

No caso dos géis de CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub>, foi necessária a adição de HCl 0,1M antes da mistura do cloreto de terra rara com a HPAM.

## 3.2. MÉTODOS

### 3.2.1. CONDUTÂNCIA

As medidas de condutância foram feitas em um condutômetro de origem alemã de marca WISS-TECHN. WERKSTATEN-D812 WEILHEIM, acoplado a uma célula com  $Kc = 0,58\text{cm}^{-1}$ , contendo eletrodos de platina não platinizados (para impedir uma possível adsorção do copolímero).

Os copolímeros foram titulados com HCl 0,1M, com a temperatura mantida em  $25,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$  por imersão em banho de água.

### 3.2.2. POTENCIOMETRIA

Para as medidas de pH das soluções, foi usado um potenciômetro de marca "KNICK" e eletrodo de vidro, a uma temperatura média de operação de  $27^\circ\text{C}$ .

O aparelho foi calibrado previamente usando-se soluções tampão Normex (Carlo Erba) de pH 2 (cloreto de potássio-ácido clorídrico) e pH 6 (fosfato de potássio monobásico-hidróxido de sódio). A incerteza nas determinações é de  $\pm 0,1$  de pH.

### 3.2.3. ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO

Utilizamos um espectrofotômetro PERKIN-ELMER, modelo 283B, na região de  $4000$  a  $200\text{cm}^{-1}$  para registrar os espectros.

O material empregado estava na forma de filmes finos ,

que foram obtidos pela prensagem e secagem dos géis entre folhas de polietileno.

### 3.2.4. MÉTODOS ANALÍTICOS

#### 3.2.4.1. Determinação de Tb e terras raras totais

As concentrações de Tb<sup>3+</sup> e terras raras totais nos géis e soluções remanescentes foram determinadas por titulação com plexiométrica com EDTA 0,01M. Utilizamos nas titulações 3ml de tampão acetato de sódio-ácido acético a pH 5,8 e alaranjado de ortoxilenol como indicador.

Tornou-se entretanto necessária a remoção do ligante antes da titulação por calcinação do material e dissolução do calcinado em HCl. Esta etapa do trabalho foi feita para evitar a interferência da HPAM na titulação pois esta compete com o EDTA. Por outro lado, CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub> formam géis no pH utilizado na titulação (5,8).

As concentrações totais de terras raras no procedimento de separação de terras raras também foram determinadas por EDTA do mesmo modo descrito anteriormente. A fim de se analisar o teor de T.R. nas soluções remanescentes, depois de evaporadas, elas foram submetidas ao mesmo processo descrito para análise dos géis.

#### 3.2.4.2. Determinação de Nd e Pr

As determinações de Nd e Pr foram feitas por espectroscopia de absorção na região do visível, usando um espectrofotômetro CARY modelo 17D e células de quartzo de caminho ótico variando de 1 a 5cm e leituras nos comprimentos de onda  $5700 \text{ \AA}$  ( $\epsilon=6,34$ ) para Nd e  $4400 \text{ \AA}$  ( $\epsilon=10,1$ ) para o Pr. <sup>(55)</sup>

#### 3.2.4.3. Determinação de Ce

Ce foi determinado por iodometria, titulando o iodo liberado com tiosulfato de sódio <sup>(56)</sup> e por espectroscopia de absorção no UV utilizando célula de quartzo de caminho ótico 5cm e fazendo-se as leituras no comprimento de onda  $2530 \text{ \AA}$  ( $\epsilon=755$ ). <sup>(55)</sup>

#### 3.2.4.4. Determinação de C, N, Cl e Na

Os conteúdos de C, N, Cl e Na, foram determinados pela "Service Central D'Analyse"- CNRS (França), por microanálise.

### 3.2.5. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS COM HPAM

#### 3.2.5.1. Preparação fracionada dos géis

Conhecendo-se a capacidade do íon  $Ce^{3+}$  ser facilmente oxidado a  $Ce^{4+}$  e que o hidróxido de  $Ce^{4+}$  precipita numa faixa de pH inferior aos outros hidróxidos de íons terras raras tri-valentes, <sup>(31)</sup> fizemos sua separação.

Partindo de 100ml de uma solução 0,06M da mistura de  $TRCl_3$ , ajustamos o pH para 2,0 com  $H_2SO_4$ , aquecemos a solução a 70°C quando então adicionamos  $H_2O_2$  20% (20ml). A temperatura foi mantida por aproximadamente 1h, e observamos o aparecimento do precipitado alaranjado característico do  $Ce^{4+}$ .

Adicionamos a seguir 50ml de  $CFN_{10}$  0,04M e o pH da mistura foi aumentado progressivamente dando-se a formação dos diversos géis nos diferentes pHs.

#### 3.2.5.2. Precipitação e floculação fracionada

A mistura de  $TRCl_3$  proveniente da "Nuclemon" foi submetida a um segundo processo, iniciado também pela oxidação do cério. Utilizamos 100ml da solução 0,06M da mistura de  $TRCl_3$  e empregamos o método já descrito no ítem 3.2.5.1. A seguir o pH foi ajustado em 5,5 com  $NH_4OH$  e observamos a formação do primeiro precipitado (provavelmente hidróxido de  $Ce^{4+}$ ).

O sistema ficou em repouso por 24 horas quando adicio-

namos 5ml de  $\text{CFN}_{10}$  0,04M gota a gota até a floculação completa. O floculado foi retirado da solução por filtração, lavado com água, seco e calcinado para ser submetido à análise.

Procedemos de modo análogo para a precipitação e floculação das outras frações cujas condições estão na tabela 4.

Tabela 4 - Condições de precipitação e floculação fracionadas com  $\text{NH}_4\text{OH}$  e HPAM.

Floculado nº	pH	$\text{CFN}_{10}$ 0,04M adicio_ nado (ml)	Tempo de pre- cipitação (h)
1	5,5	5,0	24
2	6,8	1,5	18
3	7,2	0,5	3
4	7,5	1,5	24
5	8,1	1,5	6
6	8,5	1,5	65

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Não foram feitas caracterizações mais detalhadas do material utilizado, Tb e HPAM.  $Tb_4O_7$ , que possui uma pureza nominal de 99,9%, foi ainda submetido a um tratamento de purificação, anteriormente comprovado como suficiente. <sup>(54)</sup>

A poliacrilamida também já havia sido caracterizada por microanálise, absorção na região do infravermelho e condutância, <sup>(54)</sup> sendo necessário somente determinar-se o grau de hidrólise do  $CFA_{40}$ . Esta determinação foi feita por repetidas titulações condutométricas com HCl 0,1N (Figura 1) obtendo-se o mesmo valor de 10,1%.

### 4.2. GÉIS DE HPAM-Tb<sup>3+</sup>-FORMAÇÃO

#### 4.2.1. Determinação dos pHs mínimos de formação e separação

Na etapa inicial do trabalho, determinamos os pHs mínimos de formação e separação dos géis de  $CFN_{10}$ ,  $CFN_{20}$ ,  $CFA_{40}$  e  $CFA_{50}$  com  $Tb^{3+}$ . A relação de concentração HPAM/ $Tb^{3+}$  foi de 0,01/0,007.

Alguns destes pHs já haviam sido determinados anteriormente, <sup>(54)</sup> mas como os autores não especificaram se trata-se na realidade do pH de formação ou separação, achamos por bem repetí-los introduzindo esta diferenciação. Os resultados estão na tabela 5.

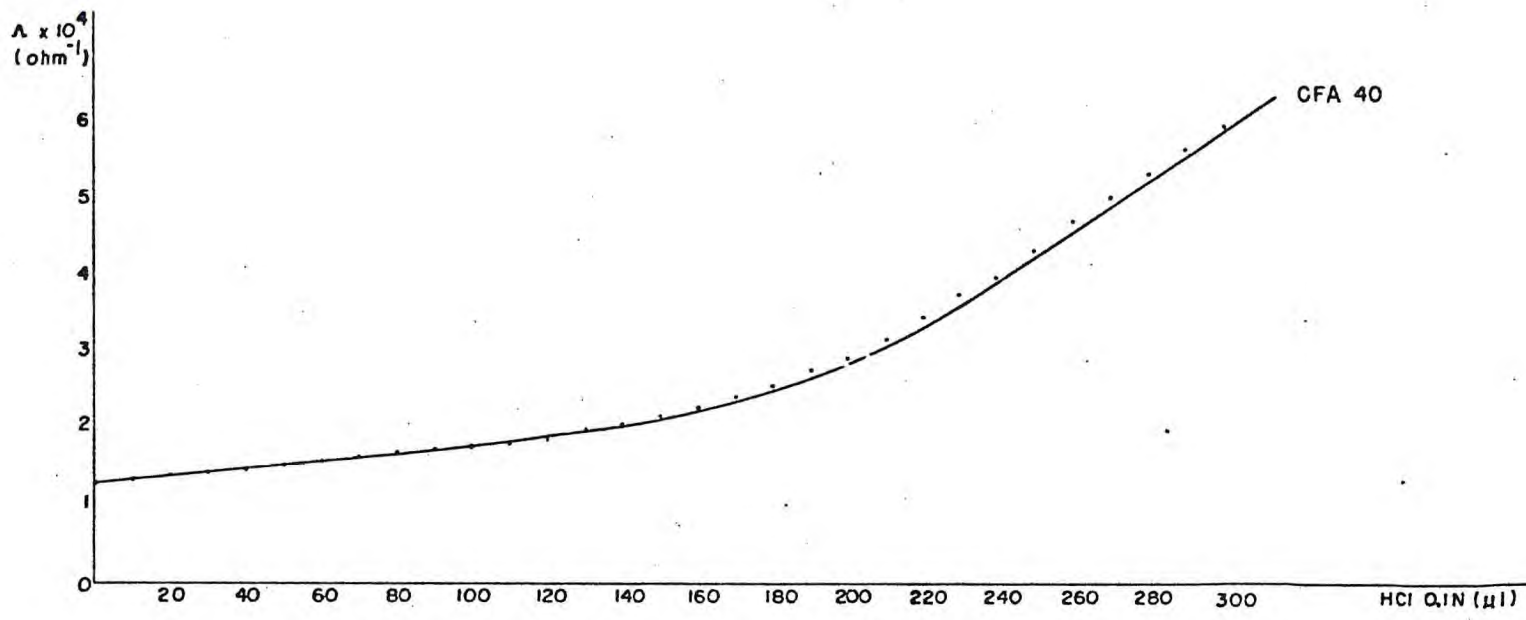


Figura 1 - Titulação condutométrica de 13mg de CFA<sub>40</sub> com HCl 0,1N



Tabela 5 - pHs mínimos de formação e separação dos géis de soluções de HPAM-TbCl<sub>3</sub>.

$[HPAM] = 0,01M$		$[TbCl_3] = 0,007M$		
HPAM	Grau de hidrólise	pH de formação	pH de separação	pH de preparação <sup>(4)</sup>
CFN <sub>10</sub>	1,1	6,5	6,9	>7,0
CFN <sub>20</sub>	3,1	6,3	6,7	>6,3
CFA <sub>40</sub>	10,1	3,2	3,3	-
CFA <sub>50</sub>	14,4	3,2	3,3	>3,3

Os dados para o CFN<sub>10</sub>, CFN<sub>20</sub> e CFA<sub>50</sub> são concordantes com os da literatura, consideradas as diferenças já especificadas e o erro experimental. Os pHs para o CFA<sub>40</sub>, podem se enquadrar dentro da tendência geral observada pelos autores: maior o grau de hidrólise do copolímero, menor o pH de formação do gel.<sup>(4)</sup>

Não está descartada no entanto a possibilidade de que esta tendência seja obedecida até determinado valor de grau de hidrólise, a partir do qual os géis se formariam no mesmo valor de pH. Somente estudos com poliacrilamidas de graus de hidrólise entre 3 e 10 e maiores do que 15, poderiam esclarecer este fato.

Por outro lado, tanto o gel do CFN<sub>10</sub> como o do CFN<sub>20</sub>, se formam em meio mais básico do que o da própria solução de TbCl<sub>3</sub> (pH≈5). Estes pHs estão próximos daquele necessário para a precipitação do Tb(OH)<sub>3</sub> (pH≈7), pois Eu(OH)<sub>3</sub> precipita a pH 7,6<sup>(31)</sup> e Dy(OH)<sub>3</sub> a pH 6,9<sup>(42)</sup>, ou mesmo de hidróxidos mistos, tipo Tb(OH)<sub>x</sub>Cl<sub>y</sub>.<sup>(36,37,38)</sup>

Isto nos parece indicativo de que o gel do CFN<sub>10</sub>, a exemplo do já caracterizado gel do CFN<sub>20</sub>, deve se formar com a participação de partículas de hidroxotérbio.<sup>(4)</sup>

VOLK e FRIEDRICH<sup>(1)</sup> descrevem comportamento semelhante observado quando aluminato de sódio é adicionado a soluções de poliacrilamidas parcialmente hidrolisadas (grau de hidrólise 0,8% e 3%). Variando o pH ocorre a formação de gel, com a adsorção dos sítios aniônicos do copolímero nos sítios catiônicos do hidróxido de alumínio.

A formação e separação de géis com os copolímeros de maior percentagem de acrilato, CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub>, dá-se em meio ácido (pH≈3). Isto nos leva a crer que deve haver uma forte interação entre o copolímero e o íon metálico.

Considerando que neste pH a maioria dos grupamentos carboxilatos dos copolímeros está protonada e que o pK do ácido poliacrílico com grau de ionização de 10-15% se encontra entre 4,5 e 5,0,<sup>(57)</sup> podemos supor então que nestes casos, o íon térbio compete de modo efetivo com o H<sup>+</sup> do carboxilato protonado.

Levando em consideração que o gel de CFA<sub>50</sub> com Tb<sup>3+</sup> obtido a pH 5,4 apresenta como elemento de ligação entre as cadeias, o próprio íon Tb<sup>3+</sup> (4), o mesmo deve acontecer com os géis de CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub> obtidos em pHs mais baixos.

A partir dos géis obtidos nos respectivos pHs de separação, determinamos os percentuais de Tb<sup>3+</sup> nos seus resíduos após secagem. Com estes percentuais e as massas médias destes resíduos por cada 3 ml de solução utilizada, calculamos a % máxima de Tb<sup>3+</sup> remanescente na solução (Tabela 6).

Nos referimos à percentagem máxima, pois uma pequena parte do gel obtido permanece agregada nas paredes do tubo de ensaio diminuindo a massa média do resíduo do gel e consequentemente a de Tb remanescente na solução, que foi calculada por diferença.

Evidentemente como os percentuais se referem a totais diferentes, o primeiro ao total de constituintes do gel (HPAM, Tb e outros) e o segundo ao total apenas de Tb inicialmente adicionado à solução, não poderíamos totalizar 100%, como a primeira vista somos levados a pensar.

Tabela 6 - Percentuais de Tb nos resíduos dos géis após secagem e nas soluções remanescentes.

HPAM	pH de obtenção dos géis	% Tb no resíduo do gel após secagem	Massa média do resíduo por cada 3 ml de solução (mg)	% Tb remanescente na solução
CFN <sub>10</sub>	6,9	35,6	3,8	≤59
CFN <sub>20</sub>	6,7	14,2	1,8	≤92
CFA <sub>40</sub>	3,3	7,7	1,2	≤97
CFA <sub>50</sub>	3,3	5,3	1,1	≤98

Os valores da tabela 6 nos mostram que o gel formado entre CFN<sub>10</sub> e Tb<sup>3+</sup> é aquele que apresenta um maior percentual de Tb<sup>3+</sup> e no total é também aquele que retira a maior quantidade de íon terra rara da solução. Este fato está de acordo com o estabelecido sobre a participação de hidroxotérbio no gel de CFN<sub>10</sub>, visto que o seu pH de formação é o mais alto, o que provocará vitalmente, um aumento no número e/ou tamanho das partículas coloidais de hidróxido de térbio e logicamente na quantidade de térbio retirada da solução.

#### 4.2.2. Efeito da concentração de $Tb^{3+}$ sobre a formação dos géis

Com intuito de determinar o efeito da concentração de tório sobre os pHs de formação e separação dos géis, mantivemos constante a concentração da HPAM em 0,01M e variamos a concentração de  $TbCl_3$ .

Determinamos também a concentração mínima de  $Tb^{3+}$  necessária à formação dos géis e a % $Tb^{3+}$  nos resíduos após secagem dos géis obtidos nos respectivos pHs de separação.

Tabela 7 - Determinação da concentração mínima de  $TbCl_3$  necessária à formação do gel com HPAM

HPAM	$TbCl_3$ ( $M \times 10^3$ )	pH de formação	pH de separação	% Tb no resíduo do gel após secagem
CFN <sub>10</sub>	7,0	≥6,5	≥6,9	35,6
	3,5	≥6,8	≥7,0	22,2
	1,75	≥6,9	≥7,2	a
	<0,44	b	b	-
CFN <sub>20</sub>	7,0	≥6,3	≥6,7	14,2
	3,5	≥6,4	≥6,8	13,3
	1,75	≥6,6	≥6,9	8,9
	<0,20	b	b	-
CFA <sub>40</sub>	7,0	≥3,2	≥3,3	7,7
	3,5	≥3,3	≥3,4	6,6
	2,1	≥3,4	≥3,5	a
	<0,02	b	b	-
CFA <sub>50</sub>	7,0	≥3,2	≥3,3	5,3
	3,5	≥3,3	≥3,4	5,0
	2,1	≥3,5	≥3,8	4,8
	<0,02	b	b	-

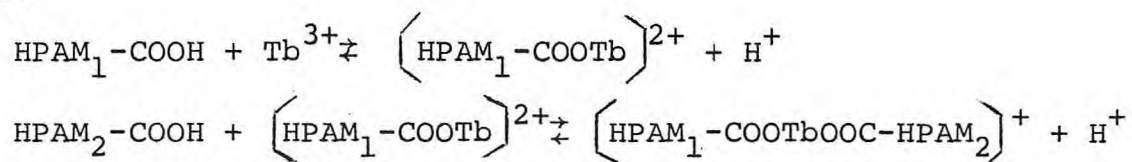
a) não determinado

b) não há formação detectável de gel a  $pH \approx 7,0$

Pelos dados obtidos verificamos que os pHs de formação e de separação dos géis para cada HPAM tendem a aumentar com a diminuição da concentração do íon metálico.

No caso do CFN<sub>10</sub> e CFN<sub>20</sub>, a formação dos géis é feita através da adsorção de partículas de hidróxido de térbio nos carboxilatos já desprotonados da poliacrilamida. A diminuição da concentração de térbio refletirá na diminuição do número destas partículas, agora insuficientes para formar o gel. Há necessidade de deslocar o equilíbrio, a fim de aumentar o número e/ou o tamanho das partículas de hidróxido de térbio, para possibilitar novamente a formação do gel.

Nos géis de CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub>, que são preparados em meio ácido, a ligação é direta entre os íons Tb<sup>3+</sup> e os carboxilatos do copolímero que são na sua maioria desprotonados pelos próprios íons Tb<sup>3+</sup>. O processo é equacionado a seguir, onde HPAM<sub>1</sub>-COOH é o segmento da poliacrilamida que contém um grupamento -COOH e HPAM<sub>2</sub>-COOH é o segmento de outra molécula de poliacrilamida.



O mínimo necessário para a formação do gel é a ligação entre 2HPAM-COO<sup>-</sup> pertencentes a moléculas diferentes. Isto não quer dizer que (HPAM<sub>1</sub>-COOTbOOC-HPAM<sub>2</sub>)<sup>+</sup> não possa se ligar a ou

tro segmento destas ou de outras moléculas do copolímero, ou mesmo parcialmente a outras espécies aniônicas da solução,  $\text{Cl}^-$  por exemplo.

A diminuição da concentração de  $\text{Tb}^{3+}$  faz com que os equilíbrios se desloquem para a esquerda, e o gel não se forme. O aumento do pH, desloca o equilíbrio em sentido contrário, criando novas condições para a formação do gel.

A concentração mínima de  $\text{TbCl}_3$  necessária à formação dos vários géis também varia com o grau de hidrólise, diminuindo quando este aumenta. Isto é perfeitamente compreendido, pois no  $\text{CFA}_{40}$  e  $\text{CFA}_{50}$  os pontos de ligação entre as cadeias das HPAM são simples íons  $\text{Tb}^{3+}$ , enquanto que no  $\text{CFN}_{10}$  e  $\text{CFN}_{20}$  são partículas coloidais de hidróxido de térbio contendo vários íons  $\text{Tb}^{3+}$  <sup>(4)</sup>.

Os géis obtidos a partir de soluções mais diluídas de  $\text{Tb}^{3+}$  apresentam um percentual menor deste íon, embora tenham sido preparados em pHs maiores. Como um aumento de pH provoca, em geral, um aumento no teor de  $\text{Tb}^{3+}$  <sup>(54)</sup>, a concentração de  $\text{Tb}^{3+}$  parece ser um fator muito importante na determinação do teor deste íon no gel.

#### 4.2.3. Efeito do pH na formação do gel

De modo a estudar o efeito do pH na formação dos géis de HPAM com  $\text{Tb}^{3+}$ , mantivemos constante a relação de concentração  $\frac{[\text{HPAM}]}{[\text{Tb}^{3+}]}$  e variamos os pHs, aumentando-os a partir do

pH de separação dos respectivos géis.

Determinamos para os vários pHs a massa média dos resíduos dos géis após secagem, obtidos a partir de 3ml da solução (HPAM 0,01M e  $TbCl_3$  0,007M), o teor de  $Tb^{3+}$  nestes resíduos e o percentual máximo de  $Tb^{3+}$  remanescente na solução. Os resultados estão apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 - Efeito do pH na formação dos géis

HPAM	pH depre- paração	%Tb remanescen- te em solução	Massa média do resíduo por cada 3ml de so- lução (mg)	% Tb no resí- duo do gel a- pós secagem
CFN <sub>10</sub>	6,9	≤59	3,8	35,6
	7,0	≤47	4,9	36,0
	7,5	≤39	5,3	38,0
CFN <sub>20</sub>	6,7	≤92	1,8	14,2
	7,0	≤86	2,1	22,7
	7,1	≤73	3,2	27,6
CFA <sub>40</sub>	3,3	≤97	1,2	7,7
	4,0	≤95	2,0	8,6
	5,0	≤94	2,2	9,0
CFA <sub>50</sub>	3,3	≤98	1,1	5,3
	4,0	≤96	2,0	5,9
	5,0	≤95	2,1	7,2

Nas experiências descritas no item 4.2.1., havia a influência de dois fatores que eram: pH e  $(TbCl_3)$ , que atuaram em sentidos contrários dificultando a interpretação dos dados.



Nas experiências relatadas neste ítem mantivemos constante a  $\left(\text{TbCl}_3\right)$ , o que nos possibilita o estudo do efeito somente do pH.

Observa-se para todas HPAM, que o percentual de Tb no gel e a própria quantidade de gel aumenta com o aumento de pH, acarretando uma diminuição no percentual de Tb remanescente na solução. O efeito porém é mais acentuado nos casos de CFN<sub>10</sub> e CFN<sub>20</sub> do que nos casos de CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub>.

O aumento do pH nos géis de CFN<sub>10</sub> e CFN<sub>20</sub> provoca um aumento no número e no tamanho das partículas de hidróxido de térbio que se ligam à cadeia polimérica. Estas partículas foram descritas por RODRIGUES e GALEMBECK,<sup>(4)</sup> para géis de CFN<sub>20</sub>-Tb, como  $(\text{Tb}(\text{OH})_x\text{Cl}_y)_n$  onde  $x \gg y$ , e n crescia muito com pequenas variações no pH de obtenção do gel (pH=6,7, n=6 e pH=6,9, n=23).

Considerando que os sítios de ligação da HPAM não são alterados com a variação de pH, o aumento no tamanho das partículas, como relatado pelos autores, causará um concomitante aumento no percentual de Tb no gel, também observado por eles. Por outro lado, o aumento no número destas partículas, possibilitará a ligação entre um número maior de cadeias poliméricas, crescendo também a massa do gel obtido. Pequenas alterações no pH provocarão grandes modificações no hidróxido de térbio, daí o efeito acentuado do pH.

No caso do CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub>, o aumento no pH modificará

somente o percentual de grupamentos carboxilatos desprotonados, já que o produto de solubilidade do  $Tb(OH)_3$  a  $25^\circ C$  é da ordem de  $10^{-22}$ .<sup>(31)</sup> O meio tornando-se menos ácido, faz com que o percentual de  $-COO^-$  de cada molécula do copolímero seja maior, assim como o número de íons  $Tb^{3+}$  ligado. O mesmo é observado na formação de complexos com outros polímeros portadores de grupo carboxilato, por exemplo, ácido polimetacrílico com  $Cu^{2+}$ , onde um aumento no percentual de neutralização (ou seja no %  $-COO^-$ ) de 0,10 para 0,20 provoca uma variação na fração de  $Cu^{2+}$  ligado de 0,14 para 0,22.<sup>(58)</sup> Esta pequena variação justifica o pequeno efeito do pH observado para os géis de CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub>.

#### 4.2.4. Efeito da diluição na formação dos géis

Através de uma diluição conjunta do sistema, mantendo a relação de concentração  $[HPAM]/[Tb^{3+}]$  constante podemos verificar algumas variações nos pHs de formação e separação dos géis (Tabela 9).

Tabela 9 - Efeito da diluição na formação dos géis

HPAM	HPAM (Mx10 <sup>2</sup> )	TbCl <sub>3</sub> (Mx10 <sup>3</sup> )	pH de formação	pH de separação
CFN <sub>10</sub>	2,0	7,0	≥6,5	≥6,8
	1,0	3,5	≥6,8	≥7,0
	0,5	1,75	≥6,9	≥7,1
	0,1	0,35	≥6,9	≥7,3
CFN <sub>20</sub>	2,0	7,0	≥6,1	≥6,7
	1,0	3,5	≥6,4	≥6,8
	0,5	1,75	≥6,4	≥6,8
	0,1	0,35	≥6,4	≥6,9
CFA <sub>40</sub>	2,0	7,0	≥3,2	≥3,3
	1,0	3,5	≥3,3	≥3,4
	0,5	1,4	≥3,7	≥3,7
	0,1	0,28	≥3,7	≥3,7
CFA <sub>50</sub>	2,0	7,0	≥3,3	≥3,3
	1,0	3,5	≥3,3	≥3,4
	0,5	1,4	≥3,8	≥3,8
	0,1	0,28	≥5,7	≥5,7

Observamos pelos dados da tabela, que ao diluirmos os reagentes, os géis começam a se formar a pHs cada vez

maiores. As explicações são as mesmas já fornecidas para o efeito da variação da concentração de  $TbCl_3$ .

Para  $CFN_{10}$  e  $CFN_{20}$ , a diluição acarreta a necessidade de um aumento no tamanho e/ou número das partículas de hidróxido de  $Tb^{3+}$  e para o  $CFA_{40}$  e  $CFA_{50}$ , a diluição leva à necessidade de um percentual maior de grupamentos carboxilatos desprotonados.

Ao observarmos os géis formados, notamos que estes se tornam mais frágeis à medida que o sistema é diluído. Isto é evidente desde que as quantidades do copolímero e do térbio diminuem, diminuindo portanto o número de pontos de junção.

#### 4.2.5. Dependência do íon T R na formação do gel

É conhecido o fato dos lantanídeos apresentarem uma acentuada variação de basicidade ao longo de toda a série. À medida que o raio iônico cristalino diminui com o aumento do número atômico, a basicidade e a solubilidade dos hidróxidos de terras raras diminuem no mesmo sentido.

Este fato pode ser confirmado através dos pHs de precipitação dos hidróxidos de  $Pr^{3+}$ ,  $Tb^{3+}$  e  $Yb^{3+}$ , por exemplo, formados a partir de soluções 0,1M de seus nitratos, cujos valores são respectivamente 7,4, 6,8 e 6,3.<sup>(31)</sup> A mesma tendência é observada quando são utilizados outros sais destes mesmos íons metálicos.

A variação no pH de precipitação dos hidróxidos de terras raras, deve refletir também na variação do pH de formação dos géis com HPAM que utilizam estes hidróxidos como elementos de junção.

Determinamos os pHs de formação e separação dos géis de  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com o  $\text{CFN}_{10}$ , pois este é o sistema que apresenta maior dependência de formação dos hidróxidos.

A concentração de  $\text{CFN}_{10}$  foi mantida em 0,01M e dos  $\text{TRCl}_3$  em 0,007M. Os resultados são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 - pHs de formação e separação dos géis de  $\text{Yb}^{3+}$ ,  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  com  $\text{CFN}_{10}$

	$\text{Yb}^{3+}$	$\text{Tb}^{3+}$	$\text{Pr}^{3+}$
pH de formação	$\geq 6,5$	$\geq 6,5$	$\geq 7,0$
pH de separação	$\geq 6,5$	$\geq 6,9$	$\geq 7,2$

Ao analisarmos os dados da tabela 10, verificamos que os pHs de formação e separação dos géis de  $\text{Pr}^{3+}$  com  $\text{CFN}_{10}$  são maiores que para os géis de  $\text{Tb}^{3+}$ , que por sua vez são maiores que os de  $\text{Yb}^{3+}$ , mostrando portanto, que a dependência pH de formação do gel-pH de precipitação dos hidróxidos é verificada.

### 4.3. GÊIS DE HPAM-Tb<sup>3+</sup>-CARACTERIZAÇÃO

#### 4.3.1. DETERMINAÇÃO DA COMPOSIÇÃO DOS GÊIS

Os géis analisados foram preparados a partir de uma solução de HPAM 0,01M e TbCl<sub>3</sub> 0,007M. Com o resíduo após secagem, foram determinados os percentuais de C, Cl, Na e Tb, sempre com os géis obtidos da mesma preparação (Tabela 11).

Tabela 11 - Resultados analíticos de resíduos de géis HPAM-Tb após secagem

Sistema	pH de obtenção do gel	%C	%Cl	%Na	%Tb
CFN <sub>10</sub>	6,9	22,1	2,1	<0,14	35,6
CFN <sub>20</sub>	6,7	35,3	1,2	0,03	14,2
CFA <sub>40</sub>	6,7	33,9	0,23	<0,10	14,4
CFA <sub>50</sub>	6,8	30,2	0,7	0,10	19,9
CFA <sub>40</sub>	3,3	40,1	0,9	<0,16	7,7
CFA <sub>50</sub>	3,3	39,7	0,33	0,15	5,3

Através dos resultados analíticos, não se nota nenhum composto com estequiometria conhecida. Entretanto através dos

percentuais e pelo conteúdo de carboxilato dos copolímeros, calculamos as razões de composição entre os constituintes dos sólidos (Tabela 12, pág, 51), que dão uma idéia melhor do sistema.

$\text{HPAM}/\text{Tb}^{3+}$  refere-se à proporção entre a unidade monomérica da HPAM e  $\text{Tb}^{3+}$  e  $-\text{COO}^-$  total/ $\text{Tb}^{3+}$  à proporção entre a quantidade de grupamentos carboxilatos protonados ou não de cada unidade monomérica do copolímero e  $\text{Tb}^{3+}$ .

As composições dos géis foram obtidas considerando que:

1. Todo o percentual de carbono dos resíduos dos géis era proveniente da poli(acrilamida), que possui três átomos de carbono por unidade monomérica.

2. Os grupamentos carboxilatos dos copolímeros nos pHs 6,7-6,9 estavam 100% desprotonados (para  $\text{CFA}_{40}$  e  $\text{CFA}_{50}$  o pK destes grupos é em torno de 4,5-5,0 e para  $\text{CFN}_{10}$ - $\text{CFN}_{20}$  em torno de 4,0-4,5).<sup>(57)</sup>

3. Não há hidrólise das poli(acrilamidas) nos pHs 6,7-6,9 (o grau de hidrólise do  $\text{CFN}_{20}$  foi determinado depois da formação de gel a pH 6,7, não sendo observado hidrólise).<sup>(54)</sup>  $\text{CFA}_{40}$  e  $\text{CFA}_{50}$  tendo constante de velocidade de hidrólise menor,<sup>(9)</sup> também não devem sofrer hidrólise nesta faixa de pH.

4. Não há hidrólise ácida do  $\text{CFA}_{40}$  nem do  $\text{CFA}_{50}$  no pH 3,3, durante a preparação dos géis.<sup>(59)</sup>

5. O sistema sólido é eletricamente neutro.

Tabela 12 - Razões médias entre os constituintes dos géis HPAM-Tb.

HPAM	pH de obten- ção do gel	HPAM/Tb <sup>3+</sup>	-COO <sup>-</sup> -total/Tb <sup>3+</sup>	Cl <sup>-</sup> /Tb <sup>3+</sup>	OH <sup>-</sup> /Tb <sup>3+</sup>	Na <sup>+</sup> /Tb <sup>3+</sup>	H <sup>+</sup> /Tb <sup>3+</sup>
CFN <sub>10</sub>	6,9	2,7	0,03	0,26	2,70	0,03	-
CFN <sub>20</sub>	6,7	11,0	0,34	0,38	2,30	0,01	-
CFA <sub>40</sub>	6,7	10,4	1,05	0,07	1,90	0,05	-
CFA <sub>50</sub>	6,8	6,7	0,96	0,16	1,90	0,04	-
CFA <sub>40</sub>	3,3	23,3	2,40	0,54	-	0,14	0,20
CFA <sub>50</sub>	3,3	33,0	4,76	0,28	-	0,20	1,80



Ao examinarmos a tabela 12, notamos, como esperado pelas considerações feitas anteriormente e pelo estudo de RODRIGUES e GALEMBECK<sup>(4)</sup> com os géis de CFN<sub>20</sub>-Tb, a presença de partículas de hidroxotérbio  $(Tb(OH)_x Cl_y)_n^{z+}$ ,  $x \gg y$  nos géis de CFN<sub>10</sub>, CFN<sub>20</sub>, CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub> preparados nos pHs próximos de 7,0.

Esta presença é mais acentuada nos géis de HPAM de pequeno grau de hidrólise. O cloreto, apesar de ser um fraco ordenante de íons terras raras, também participa da ligação, embora em pequena proporção. Este fato é consistente com a precipitação de hidróxido de térbio a partir de soluções clorídricas. O precipitado recentemente obtido é do tipo  $Tb(OH)_2 Cl$  e  $Tb(OH)_{2,5} Cl_{0,5}$ .<sup>(39)</sup> Os valores menores na proporção  $Cl^-/Tb^{3+}$  encontrados nos géis, são um reflexo da participação do outro grupo coordenante que é o carboxilato.

A presença de  $Na^+$  pode ser considerada desprezível, pois seus valores estão na ordem do erro experimental.

No caso dos géis de CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub> obtidos no pH 3,3, nota-se a presença de  $Cl^-$  e confirma-se a de  $Na^+$ . Isto é compreensível, tendo em vista que CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub> possuem originalmente um percentual de  $Na^+$  maior. Prova também que o íon  $Na^+$  pode competir com o íon  $Tb^{3+}$ , mas não com as partículas de hidróxido de térbio, já que os géis dos mesmos copolímeros obtidos a pHs mais altos praticamente não contêm este íon.

Como o pK aparente dos carboxilatos cresce com a densidade de carga negativa (grau de hidrólise) do copolímero,<sup>(57)</sup> o

CFA<sub>40</sub> no pH 3,3, possui um percentual menor de carboxilato protonado do que o CFA<sub>50</sub> no mesmo pH. Daí a maior facilidade da competição do Tb<sup>3+</sup> com o H<sup>+</sup> do carboxilato, quando da formação do gel com CFA<sub>40</sub>, o que é confirmado pela grande diferença no H<sup>+</sup>/Tb<sup>3+</sup> entre estes dois géis.

Sabendo-se a relação  $-\text{COO}^-/\text{Tb}^{3+}$  e considerando que para formar os géis a pH 6,7-6,9 são necessários pelo menos dois  $-\text{COO}^-$  ligados a cada Tb<sup>3+</sup>, podemos estimar o número mínimo de unidades  $\left(\text{Tb}(\text{OH})_x\text{Cl}_y\right)_n^{z+}$  contidas nas partículas de hidróxido de térbio ligadas nas HPAM. Além de n, a tabela 13 apresenta também a carga catiônica z da unidade; calculada pelos respectivos valores de x e y.

Tabela 13 - Partículas  $\left(\text{Tb}(\text{OH})_x\text{Cl}_y\right)_n^{z+}$ : tamanho e carga

HPAM	pH de obtenção do gel	Tb <sup>3+</sup> / $-\text{COO}^-$	z	n(valor aproximado)	n (54)
CFN <sub>10</sub>	6,9	33,3	0,04	≥ 6 7	-
CFN <sub>20</sub>	6,7	2,9	0,31	≥ 6	6<n<23
CFA <sub>40</sub>	6,7	1,0	1,03	≥ 2	-
CFA <sub>50</sub>	6,8	1,1	1,02	≥ 2	-

Nota-se que n aumenta muito nos géis de HPAM de peque

no grau de hidrólise, especialmente no CFN<sub>10</sub>, mesmo se comparamos o seu valor com o do gel de CFN<sub>20</sub> obtido no mesmo pH ( $6 < n < 23$ ).<sup>(54)</sup> Esta nos parece uma indicação de que a hidrólise do Tb<sup>3+</sup> é favorecida na presença de HPAM de pequeno grau de hidrólise.

Por outro lado  $z$  diminui com o aumento de  $n$ , significando que partículas de pequena densidade de carga catiônica precisam ser de maior tamanho para possibilitar a adsorção com a cadeia aniônica da poliacrilamida.

No caso dos géis de CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub> obtidos a pH 3,3, o número de Tb<sup>3+</sup> necessário para a formação da ligação cruzada, calculado com base na relação Tb<sup>3+</sup>/-COO<sup>-</sup> total foi respectivamente 0,8 e 0,4.

O fato destes valores serem inferiores a 1, pode ser explicado por:

1. A ligação cruzada se faz com mais de 2-COO<sup>-</sup>.
2. Parte dos -COO<sup>-</sup> estão protonados e não participam da ligação cruzada.

Como mesmo descontando o carboxilato protonado da relação Tb<sup>3+</sup>/-COO<sup>-</sup> total ainda obtemos valores de  $n$  menores que 1 (CFA<sub>40</sub>,  $n=0,9$  e CFA<sub>50</sub>,  $n=0,7$ ), o número médio de carboxilatos envolvidos em cada ligação com Tb<sup>3+</sup> deve ser maior do que 2. No caso do CFA<sub>40</sub>, o número médio -COO<sup>-</sup>/Tb<sup>3+</sup> é 2,2 e do CFA<sub>50</sub> é 2,9. Os dados confirmam também o modelo proposto para a ligação do Tb<sup>3+</sup> nos géis destes copolímeros obtidos em meio ácido,

qual seja a ligação direta do íon com os carboxilatos.

#### 4.3.2. ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DE HPAM E HPAM-Tb<sup>3+</sup>

Foram registrados espectros de absorção na região do infravermelho de CFN<sub>20</sub>-Na, CFN<sub>20</sub>-Tb, obtidos a pH 6,7 e CFA<sub>50</sub>-H, CFA<sub>50</sub>-Tb obtidos a pH 3,3 e CFA<sub>40</sub>-Na a pH 6,0 (Figura 2, pág. 56).

Os espectros dos compostos das poliacrilamidas apresentados são muito semelhantes, havendo variações apenas na região em torno de 1500-1700cm<sup>-1</sup> onde absorvem as vibrações dos grupos -C=O e -COO<sup>-</sup> responsáveis pelas ligações.

A tabela 14 apresenta uma atribuição tentativa dos picos mais intensos dos compostos, comparado com valores da literatura<sup>(4)</sup> para géis de CFN<sub>20</sub>-Tb a pH 6,7 e CFA<sub>50</sub>-Tb a pH 5,4.

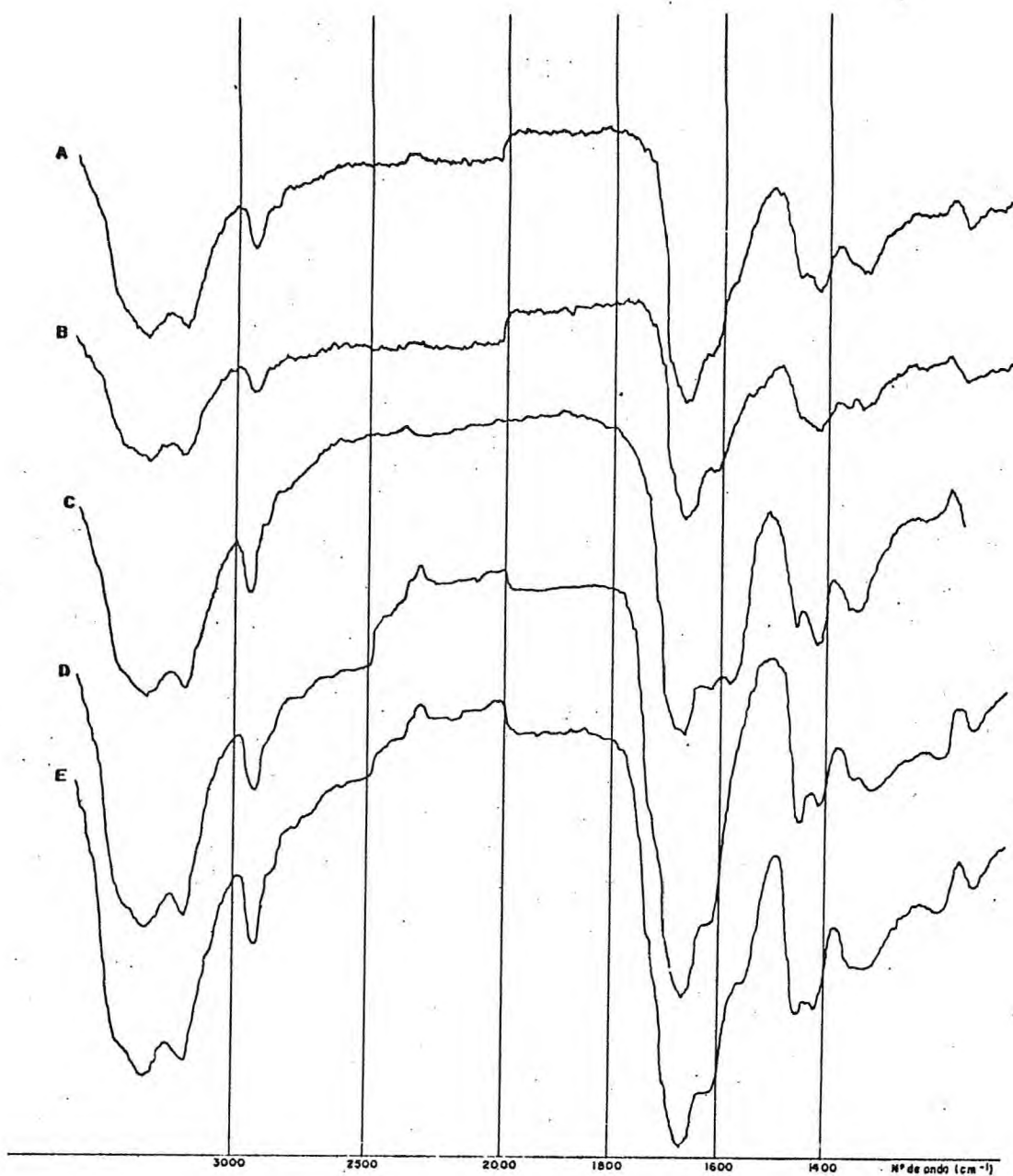


Figura 2 - Espectros de absorção na região do infravermelho de filmes de: a)  $\text{CFN}_{20}\text{-Na}$  a pH 6,7; b) complexo  $\text{CFN}_{20}\text{-Tb}$  obtido a pH 6,7; c)  $\text{CFA}_{40}\text{-Na}$  a pH 6,0; d)  $\text{CFA}_{50}\text{-H}$  a pH 3,3; e) complexo  $\text{CFA}_{50}\text{-Tb}$  obtido a pH 3,3.

Tabela 14 - Frequências ( $\text{cm}^{-1}$ ) de HPAM e complexos HPAM-Tb. (4, 60, 61).

CFN <sub>20</sub> <sup>-Na</sup>		CFN <sub>20</sub> <sup>-Tb</sup>		CFA <sub>40</sub> <sup>-Na</sup>	CFA <sub>50</sub> <sup>-H</sup>	CFA <sub>50</sub> <sup>-Tb</sup>	Atribuição	
Observada	Ref.4	Observada	Ref.4	Observada	Observada	Observada	Ref.4	
3330 (s)	3338(s)	3325 (s)	3334 (s)	3330 (s)	3340 (s)	3330 (s)	3334 (s)	$\nu\text{NH}$
3190 (s)	3198(s)	3185 (s)	3194 (s)	3190 (s)	3185 (s)	3180 (s)	3194 (s)	$\nu\text{NH}$
-	-	-	-	-	1700 (sh)	-	-	$\nu\text{C=O}$ ácido
1660 (vs)	1660 (vs)	1660 (vs)	1660 (vs)	1660 (vs)	1660 (vs)	1655 (vs)	1658 (vs)	$\nu\text{C=O}$ amida
1610 (m)	1616 (m)	1605 (m)	1608 (m)	1610 (m)	1605 (m)	1600 (m)	1604 (m)	$\delta\text{NH}_2$
1560 (sh)	1558 (sh)	1532 (sh)	1530 (sh)	1560 (m)	-	1540 (m)	1540 (m)	$\nu\text{as-COO}^-$
1440 (m)	1450 (m)	1440 (m)	1448 (m)	1440 (m)	1440 (m)	1440 (m)	1448 (m)	$\delta\text{CH}_2$

vs - muito forte

s - forte

m - média

w - fraca

sh- ombro

Os dados para  $\text{CFN}_{20}\text{-Na}$  e  $\text{CFN}_{20}\text{-Tb}$  são semelhantes aos da literatura. <sup>(4)</sup> Nota-se da mesma forma,  $\Delta\nu_{\text{as-COO}^-}$  de  $-28\text{cm}^{-1}$  quando  $\text{Tb}^{3+}$  substitui  $\text{Na}^+$ , o que foi considerado pelos autores como prova da interação do  $\text{Tb}^{3+}$  com os carboxilatos do copolímero. Deslocamento semelhante foi observado com os outros sistemas HPAM-Tb, quando os géis eram preparados nos pHs 6,7-6,8.

Deve-se salientar entretanto, que teoricamente não são esperadas variações nas frequências de estiramento do carboxilato em complexos nos quais as ligações são essencialmente iônicas,  $\text{-COO}^-\text{Na}^+$ ,  $\text{-COO}^-\text{Tb}^{3+}$ . Entretanto, na prática estas variações são notadas. SAWYER, <sup>(62)</sup> interpretou como causa desta variação, as diferenças nos raios catiônicos que mudariam o caráter iônico das ligações.

Os espectros do  $\text{CFN}_{20}\text{-Na}$  e  $\text{CFA}_{40}\text{-Na}$  diferem apenas na intensidade da banda de estiramento do íon carboxilato, maior no  $\text{CFA}_{40}$ , que possui maior grau de hidrólise (maior %  $\text{-COO}^-$ ). O do  $\text{CFA}_{50}\text{-H}$  já difere dos demais espectros de HPAM-Na pelo aparecimento de um ombro em  $1700\text{cm}^{-1}$ , atribuído a  $\nu\text{C=O}$  do carboxilato protonado.

De um modo geral, os ácidos carboxílicos exibem um estiramento cetônico em frequência próxima a  $1700\text{cm}^{-1}$ . <sup>(61,63)</sup> Quando o grupo carboxilato acha-se coordenado ao íon metálico, há o desaparecimento desta banda e aparecem duas outras correspondentes ao estiramento antissimétrico e simétrico do grupo  $\text{-COO}^-$  ( $1560\text{-}1532\text{cm}^{-1}$  e  $1410\text{-}1405\text{cm}^{-1}$ ) respectivamente. Este desloca-

mento para frequência mais baixa, seria explicado pela maior possibilidade de ressonância da ligação  $\text{-COO}^-$  ( $\text{-C} \begin{array}{l} \text{O} \\ \text{=} \\ \text{O}^- \end{array} \leftrightarrow \text{C} \begin{array}{l} \text{O}^- \\ \text{=} \\ \text{O} \end{array}$ ) quando há substituição de  $\text{H}^+$  por íon metálico, diminuindo portanto o caráter de dupla ligação.

Comparando o espectro de  $\text{CFA}_{50}\text{-Tb}$  (pH 3,3) com o do  $\text{CFA}_{50}\text{-H}$ , nota-se que há praticamente o desaparecimento do ombro a  $1700\text{cm}^{-1}$  que corresponde ao estiramento do ligante protonado ( $\nu\text{C=O}$  do ácido).

Nota-se também que não há deslocamento das bandas referentes à amida como já foi constatado para o sistema  $\text{CFN}_{20}\text{Tb}$ ,<sup>(4)</sup> indicando que a amida não participa das ligações com o tório.



#### 4.4. TENTATIVA DE SEPARAÇÃO DE TERRAS RARAS UTILIZANDO HPAM

##### 4.4.1. POR PREPARAÇÃO FRACIONADA DOS GÊIS

No item 4.2.5. verificamos que o pH de formação do gel com CFN<sub>10</sub> era dependente do íon terra rara, o mesmo sendo esperado para o CFN<sub>20</sub>. Com base neste fato, resolvemos testar um método para separação de terras raras que denominamos de preparação fracionada dos gêis.

O pH da solução contendo a mistura de íons terras raras e HPAM era aumentado a fim de formar o 1º gel, que era retirado da solução. O pH era novamente aumentado, formando o 2º gel, repetindo-se o processo até não formar mais gel. Os gêis eram calcinados a fim de retirar-se o copolímero e obter-se os óxidos de T.R. isentos de impurezas. Espera-se então que os resíduos dos gêis obtidos nos pHs mais baixos estejam enriquecidos nos elementos T.R. menos básicos (maior peso atômico), o inverso acontecendo com os gêis de pHs mais elevados.

Antes de tentarmos separar os íons terras raras de uma mistura complexa, resolvemos verificar a probabilidade de separar Tb<sup>3+</sup> e Pr<sup>3+</sup> através da formação seletiva dos seus gêis.

Testamos inicialmente os pHs de separação do 1º gel de HPAM na presença de uma mistura equimolar de PrCl<sub>3</sub> e TbCl<sub>3</sub> e verificamos que os pHs de separação eram semelhantes aos pHs necessários à separação dos gêis com o próprio TbCl<sub>3</sub>. Mantivemos os pHs nestes valores e separamos os gêis. Analisamos tan-

to o gel como a solução remanescente (Tabela 15).

Os percentuais de praseodímio foram determinados através de espectroscopia de absorção na região do visível e os de térbio foram calculados por diferença do total de terras raras feitos por titulação complexiométrica com EDTA.

Tabela 15 - Análise de  $\text{Pr}^{3+}$  e  $\text{Tb}^{3+}$  nos géis com HPAM e soluções remanescentes

HPAM	pH	% Pr reti_ do no gel	% Tb reti_ do no gel	% Pr restante na solução	% Tb restante na solução
CFN <sub>10</sub>	6,9	23	34	77	66
CFN <sub>20</sub>	6,5	3	6	97	94

Ao observarmos a tabela 15 notamos que os géis de CFN<sub>10</sub> e CFN<sub>20</sub> encontram-se ligeiramente enriquecidos em térbio. O CFN<sub>20</sub> mostra-se mais seletivo em termos de separação, mas as quantidades separadas são muito pequenas, o que já era esperado, (ver % Tb nas soluções remanescentes, descritas no item 4.2.3.).

Escolhemos então, o CFN<sub>10</sub> como agente separador para uma mistura mais complexa de íons terras raras, obtida do "Nuclemon", contendo principalmente Ce, La, Nd, Pr e Sm.

Conhecendo-se a capacidade do íon  $\text{Ce}^{3+}$  de ser facilmente oxidado a  $\text{Ce}^{4+}$  e a deste hidróxido precipitar numa faixa

de pH inferior àquela necessária à precipitação dos hidróxidos de íons T.R. trivalentes <sup>(31)</sup>, pensamos em iniciar o processo com a formação do gel com  $Ce^{4+}$ . Para a oxidação, utilizamos água oxigenada, <sup>(50)</sup> que apresenta como grande vantagem a não contaminação da solução com espécies interferentes no processo de formação dos géis. Sua melhor capacidade oxidante é em meio alcalino, <sup>(17)</sup> mas a presença dos outros íons T.R. que precipitam neste meio, e a necessidade de começar o processo pela formação do gel com os íons T.R. menos básicos (pH de precipitação dos hidróxidos menor), nos obrigou a utilizá-la em meio ácido.

As condições de oxidação estão descritas no item 3.2.5.1. Ao material contendo a mistura de íons T.R. trivalentes e  $Ce^{4+}$ , foi adicionado  $CFN_{10}$  e o pH aumentado para 3,2, dando-se a formação do 1º gel. Os pHs de formação dos géis subsequentes e as características de cor destes géis estão na tabela 16.

Tabela 16 - Géis da mistura de T.R. com  $CFN_{10}$

Gel	pH	Coloração
1	3,2	marrom
2	4,5	laranja
3	4,8	amarelo
4	8,3	amarelo claro
a	>8,3	

a - não há formação de gel.

Observando-se a tabela 16 vemos que a coloração do último gel a ser formado continua amarela, cor característica de  $Ce^{4+}$ . Mesmo a um pH acima de 8,3, não conseguimos formar mais gel da solução, nem mesmo precipitar o hidróxido de T.R., embora a solução tenha ainda a coloração amarelada, o que indica pelo menos a presença de  $Ce^{4+}$ .

Isto nos leva a concluir que o excesso de  $CFN_{10}$  deve inibir a precipitação dos hidróxidos de terras raras, ou seja, o excesso de  $CFN_{10}$  deve proteger as partículas coloidais de hidróxido de terra rara, fato comum em polieletrólitos.

Este método não nos pareceu adequado para a separação de íons terras raras individuais.

#### 4.4.2. POR PRECIPITAÇÃO E FLOCULAÇÃO FRACIONADA.

A precipitação fracionada de terras raras, tem sido geralmente empregada para efetuar uma separação preliminar da mistura, que seria posteriormente tratada por outros métodos de separação, troca iônica por exemplo. (64,50)

Quando este método é baseado em diferença de basicidade, ele se processa com a adição direta de hidróxido ou através da adição de substâncias que produzem  $OH^-$  em solução. A sua maior desvantagem é a formação de precipitados gelatinosos, difíceis de filtrar, o que torna o método experimentalmente tedioso.

Por outro lado, poliacrilamidas hidrolisadas, como os polieletrólitos de modo geral, apresentam, além da propriedade de proteger as partículas coloidais evitando que precipitem, a propriedade de sensibilizá-las, fazendo-as flocular.

Denominamos precipitação e floculação fracionada ao método que une a precipitação fracionada dos hidróxidos de terras raras com a floculação destes hidróxidos pela poliacrilamida.

Os pHs escolhidos para a precipitação e floculação dos hidróxidos, foram determinados com base nos produtos de solubilidade<sup>(31)</sup> e na concentração de cada íon terra rara presente na mistura.

Iniciamos o processo também pela oxidação e precipitação do cério. Com o pH ajustado em 5,5, adicionamos 5ml de  $\text{CFN}_{10}$  0,04M, observando-se a floculação do l<sup>o</sup> precipitado. As condições das precipitações estão no item 3.2.5.1.

Os diversos floculados, em número de 6, foram secos, calcinados e pesados, obtendo-se os valores correspondentes à massa de óxido de T.R. presente em cada fração (Tabela 17). A solução remanescente da precipitação da fração 6, denominada solução 6, também foi analisada.

Tabela 17 - Massa de Óxido de T.R. nas frações obtidas pela precipitação e floculação fracionada

Floculado nº	TR <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (mg)
1	412
2	66
3	29
4	85
5	119
6	19
Solução nº6	36

Observamos que a massa de Óxido no floculado 1 é bem maior que as demais, sendo portanto compatível com o fato do percentual de cério na mistura de T.R. ser o maior e o seu hidróxido precipitar primeiro.

Um ponto importante a ressaltar é que a solução 6 contém uma quantidade muito pequena de T.R., indicando que a remoção dos íons da solução é praticamente completa.

A partir dos óxidos relacionados na tabela 17, preparamos soluções clorídricas que foram analisadas por espectroscopia de absorção ultra violeta e visível e por titulação

complexiométrica com EDTA.

Os fatores de enriquecimento das frações também foram calculados com base nas composições iniciais do concentrado de cloretos de T.R. (solução original) em % molar. Na tabela 18 estão registradas as composições dos floculados e solução remanescente final e também os fatores de enriquecimento.

A composição da solução original determinada por nós mostrou-se ligeiramente diferente da referida em literatura. (5)

As figuras 3 e 4, mostram respectivamente os espectros de absorção eletrônica da solução de  $\text{TRCl}_3$  original, usados para a determinação dos percentuais de Pr e Nd (região do visível) e Ce (região do UV). A diferença no entanto só é significativa para o percentual de Ce, que no nosso caso se apresenta menor. Isto é explicável, visto que a mistura de terras raras da "Nuclemon" continha um depósito alaranjado, característico de Ce(IV), que foi retirado antes do processo de separação. (Tabela 18).

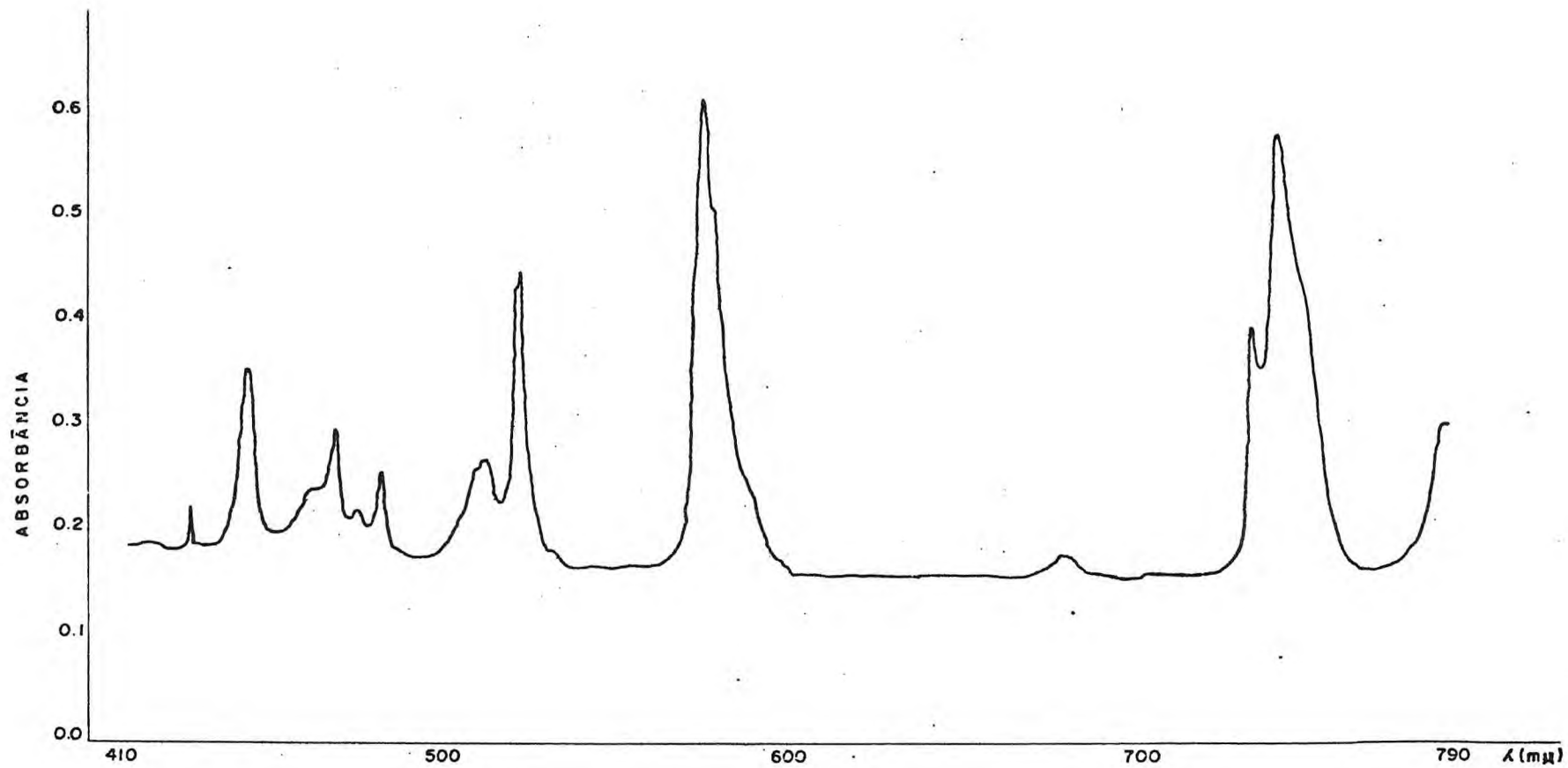


Figura 3 - Espectro de absorção eletrônica de uma solução aquosa 0,3M do TRCl<sub>3</sub> original - determinação de Nd e Pr.



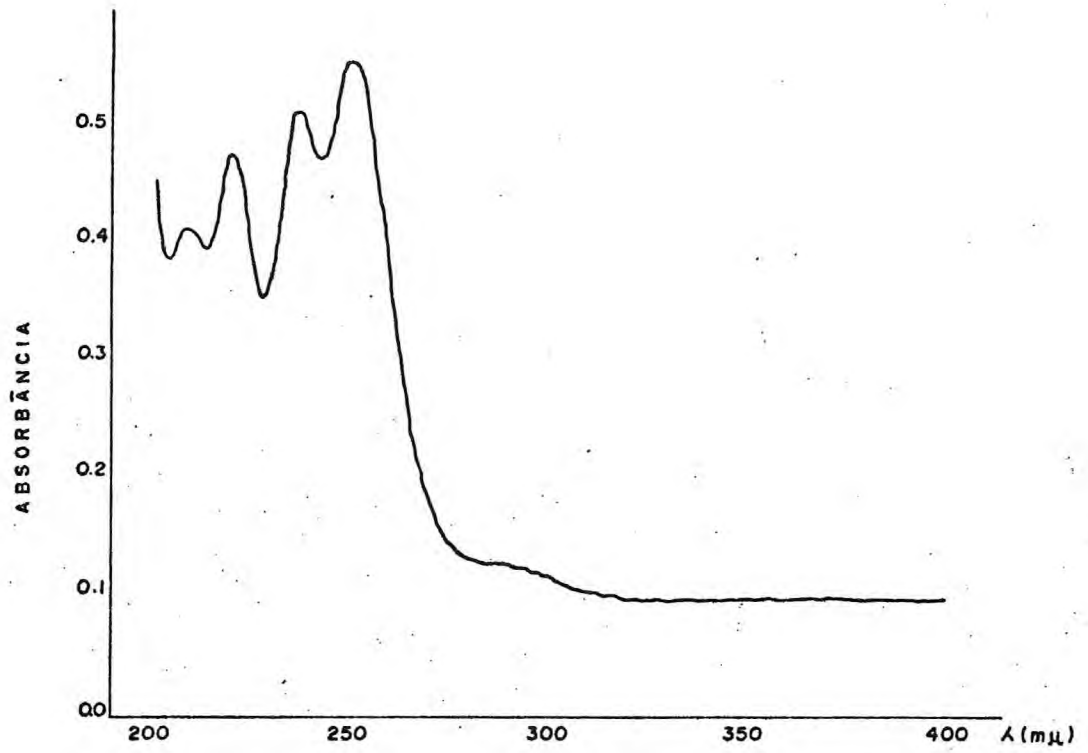


Figura 4 - Espectro de absorção eletrônica de uma solução aquosa  $1,1 \times 10^{-3}$  M do  $\text{TRCl}_3$  original - determinação de Ce.

Tabela 18 - Composição e fatores de enriquecimento dos floculados.

Floculado nº	pH	Composição % molar				Fatores de enriquecimento			
		Ce	Nd	Pr	La, Sm e outros	Ce	Nd	Pr	La, Sm e outros
1	5,5	70	6	-	24 ± 3	1,7	-	-	-
2	6,8	9	31	5	55 ± 5	-	1,6	1,0	1,6
3	7,2	14	31	7	48 ± 5	-	1,6	1,4	1,4
4	7,5	18	35	8	39 ± 5	-	1,8	1,6	1,1
5	8,1	14	16	5	65 ± 5	-	-	1,0	1,9
6	8,5	6	-	-	94 ± 5	-	-	-	2,7
Solução nº6		-	-	-	95 ± 5				
Solução original		40	20	5	35 ± 5				
		*47	19	5	29				

\* valores obtidos da referência 5, relativos ao % em massa de óxido.

Ao analisarmos os dados da tabela 18, verificamos que a la. fração é enriquecida em Ce(IV) com teor médio de 70%. Os floculados 2,3 e 4 são formados de misturas de hidróxidos de T.R. enriquecidos em Nd e Pr.

Sm e La não foram determinados individualmente, de modo que é difícil assegurar o enriquecimento da mistura La, Sm e outros. Baseando-nos no fato de que o hidróxido de La possui maior produto de solubilidade que o Sm, podemos supor que provavelmente os floculados 2 e 3 estão enriquecidos também em Sm e os floculados 5, 6 e a solução 6 em La.

A presença de Ce nas frações 2,3,4,5 e 6, com um 2º máx<sup>imo</sup> na fração 4, indica que parte deste íon continua com estado de oxidação 3+, que precipita a um pH bem mais elevado que o Ce<sup>4+</sup>, pois a ordem crescente de precipitação dos hidróxidos de T.R. presentes na mistura (por adição de NH<sub>4</sub>OH) é Ce<sup>4+</sup>, Sm<sup>3+</sup>, Nd<sup>3+</sup>, Pr<sup>3+</sup>, Ce<sup>3+</sup>, La<sup>3+</sup>. (64)

Ao compararmos os valores obtidos por nós e os de UME-DA<sup>(5)</sup> através da precipitação homogênea fracionada por hidrólise da uréia, notamos que os nossos são inferiores. Os valores máximos "da literatura" foram 2,0 para Ce, 2,3 para Nd, 2,1 para Pr e 3,2 para La.

---

Entretanto a nosso ver, os resultados mostram-se razoáveis, o que nos leva a afirmar que o método é potencialmente viável, tendo-se em conta que nenhuma otimização foi feita.

Entre as modificações do processo que podem produzir melhores resultados estão:

1. Efetuar a oxidação do  $Ce^{3+}$  a  $Ce^{4+}$  usando meio ácido e ozônio.
2. Mudar a base adicionada para uma mais fraca, permitindo um controle melhor do pH.
3. Variar os tempos de precipitação.
4. Variar a concentração da solução de T.R. inicial.
5. Modificar a temperatura.

Desta forma muito pode ser melhorado, embora não se aspire chegar a um método de separação de todas as terras raras individuais. O enriquecimento das frações já o capacita para uma utilização como método auxiliar dos já existentes.

## 5. CONCLUSÕES FINAIS

As análises dos dados obtidos levaram às seguintes conclusões:

1. Há um aumento no pH de formação dos géis de HPAM-Tb à medida que o conteúdo de acrilato do copolímero decresce.

2. Géis de CFA<sub>40</sub>-Tb e CFA<sub>50</sub>-Tb são formados em meio ácido, mostrando assim a competição do Tb<sup>3+</sup> pelo H<sup>+</sup> do carboxilato protonado sendo a ligação feita de modo direto (Figura 5),

3. Géis de CFN<sub>10</sub>, CFN<sub>20</sub>, CFA<sub>40</sub> e CFA<sub>50</sub> com térbio, obtidos a pH ≈ 7,0 formam-se devido a presença de hidroxotérbio, sendo a ligação feita através da adsorção da HPAM em partículas coloidais de hidróxido de Tb<sup>3+</sup>. A composição do gel na ligação é  $\left[ \text{Tb}(\text{OH})_x (\text{Cl})_y \right]_n^{z+}$  (Figura 5b).

4. Fatores como pH, concentração de Tb<sup>3+</sup> e concentração da HPAM são muito importantes no processo de formação dos géis.

5. A percentagem de retenção de íons térbio na fase gel se situa em torno de 40% com o CFN<sub>10</sub> e em torno de 5% para os demais.

6. O único grupo do copolímero envolvido na formação dos géis é -COO<sup>-</sup>.

7. Observa-se que o pH de formação dos géis com íons terras raras em presença de base, seguem a mesma tendência do

pH de precipitação dos seus hidróxidos, ou seja, diminui com o aumento do número atômico.

8. O método de precipitação e floculação fracionada utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  e HPAM, é potencialmente viável para separação parcial de íons terras raras.

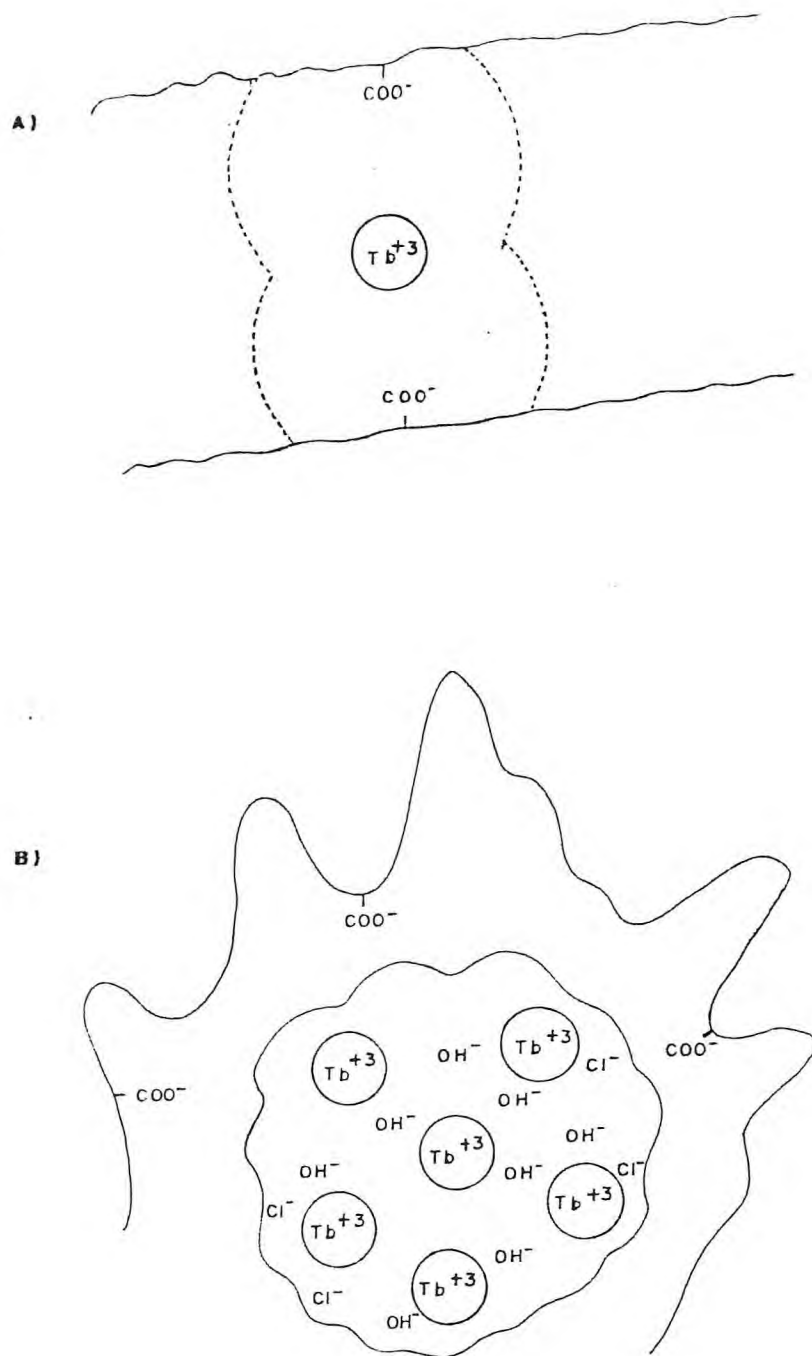


Figura 5 - Modelos limites das ligações HPAM-Tb propostos por RODRIGUES e GALEMBECK<sup>(54)</sup>: a) Ligação direta  $-\text{COO}^-$ -Tb para  $\text{CFA}_{40}$ -Tb e  $\text{CFA}_{50}$ -Tb em meio ácido. b) Ligação feita através da adsorção da HPAM nas partículas coloidais de hidróxidos de  $\text{Tb}^{3+}$  para  $\text{CFN}_{10}$ ,  $\text{CFN}_{20}$ ,  $\text{CFA}_{40}$  e  $\text{CFA}_{50}$  com térbio a  $\text{pH} \approx 7,0$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. VOLK, H. & FRIEDRICH, R.E. - *Handbook Water Soluble Gums Resins*. David, R.L. (Editor), McGraw-Hill, New York, 16: 1-26, 1980.
2. PODLAS, T.J. (Hercules Inc.) *Can.* 978, 938 de 02 de dezembro de 1975. Apud. *Chem. Abstr.* 84: 151604k.
3. HESSEN, J.E.; CLAMPITT, L.R. (Phillips Petroleum Co.,) U.S. 3, 971, 440 de 27 de julho de 1976. Apud. *Chem. Abstr.* 86: 19321C.
4. RODRIGUES, J.F. & GALEMBECK, F. *J. of Polym. Sci. Polym. Chem. Ed.* 20: 1569-1579, 1982.
5. UMEDA, K. Dissertação de Mestrado: "Separação de Elementos das Terras Raras Individuais por Associação das Técnicas de Precipitação Homogênea e de Troca Iônica", I.E.A. São Paulo, 1973.
6. POWELL, J.E. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. K.A. Gschneidner Jr. & L. Eyring (Editores) North-Holland Pub. Comp. Amsterdam, 3(22): 81-109, 1979.
  - a. Powell, J.E., *ibid* pp 82
  - b. Powell, J.E., *ibid* pp 85
7. KOJIMA, K.; MIWA, T.; MORI, N.; YAMADA, T. *Mitsubishi Chemical Ind. Co. Ltd. Jpn. Kokai*, Tokkyo, Hoho 8050, 444 (Cl. C22B59/00) 1980, Appl. 78/124, 477, 1978.



8. SOLOMONS, T.W.G. *Organic Chemistry* 2a. Ed. John Willey & Sons Inc. New York, 778-79, 793, 1980.
9. GUNARI, A.A.; GUNDIAH, S. *Makromol. Chem.* 182: 1-8, 1981.
10. CHEN, G.S.; NEIDLINGER, H.H.; McCORMICK, C.L. *Polymer Preprints*, 21(1): 171-172, 1980.
11. KULICKE, W.M.; KNIEWSKE, R. *Makromol. Chem.* 181:823, 1980.
12. CHMELIR, M.; KUNSCHNER, A.; BARTHELL, E. *Die Angew. Makromol. Chem.* 89: 145-165, 1980.
13. MULLER, G.; FENYO, J.C.; SELEGNY, E. *J. of Appl. Polym. Sci.* 25: 627-633, 1980.
14. MULLER, G. *Polym. Bull.* 5: 31-37, 1981.
15. HAAS, H.C.; MacDONALD, R.L. *Polym Lett.* 10:461, 1972. Apud. Muller, G. *Polym. Bull.* 5: 31-37, 1981.
16. MUNK, P.; AMINABHAVI, T.M.; WILLIAMS, P.; HOFFMAN, D. E. CHMELIR, M. *Macromolecules*, 13: 871-875, 1980.
17. MOELLER, T. *The Chemistry of the Lantanides*. In: *Comprehensive Inorganic Chemistry*. A.F. Trotman (Editor), Pergamon Press, Great Britain, 26(44): 26-39, 1975.
  - a. Moeller, T., *ibid* pp 28
  - b. Moeller, T., *ibid* pp 50-64
18. MOELLER, T. *MTP (Med. Tech. Publ. Co.) Int. Rev. Sci:Inorg. Chem. Ser. One*, Butterworths, London, 7(7): 275-298, 1972.
  - a. Moeller, T., *ibid* pp 277
19. MOELLER, T.; MARTIN, D.F.; THOMPSON, L.C.; FERRUS, R.; FEISTEL, G.R.; RANDALL, W.J. *Chem. Rev.* 65: 1-50, 1965.

20. KARRAKER, D.G. *J. Chem. Ed.* 47(6): 424-430, 1970.
21. THOMPSON, L.C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. K.A.Gschneidner Jr. & L.R. Eyring (Editors). North-Holland. Pub. Comp. Amsterdam, New York, 3 (25): 209-298, 1979.
- a. Thompson, L.C., *ibid* pp 213
- b. Thompson, L.C., *ibid* pp 261-262
22. GRENTHE, I. *Acta Chem. Scand.* 25(10): 3721-3736, 1971.
23. GRENTHE, I. *Acta Chem. Scand.* 25: 3347-3359, 1971.
24. SÁ, G.F.; NETO, B.B.; FERREIRA, R. *Inorg. Chim. Acta.* 23: 249-252, 1977.
25. SAKHAROVA, Yu. G.; FIRSOVA, L.F.; EUTUSHENKO, I. Ya.; SAKHAROVA, N.N. *Russ J. Inorg. Chem.* 18(3):343-346, 1973.
26. HANSSON, E. On the Structures of Solid Rare Earth Oxalates and Malonates, Thesis Lund. 1973. Apud Thompson, L. C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K.A. Gschneidner Jr. & L. Eyring (Editors), North-Holland Pub. Comp. Amsterdam, New York, 3(25): 262, 1979.
27. BAGNALL, K.W. MTP (Med. Tech. Publ. Co.) *Int. Rev. Sci. Inorg. Chem. Ser. Two* 7: 41-43, 1975. Apud Thompson, L.C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. K.A. Gschneidner Jr & L. Eyring (Editors), North-Holland . Pub. Comp. Amsterdam, New York, 3(25): 262, 1979.
28. MELSON, G.A. *Organic Compounds In: Horovitz, T.C. Scandium: Its Occurrence, Chemistry, Physics, Metallurgy, Biology,*

- and Technology*. Academic Press, London, pp 111-138 e 323-384.
- Apud. Thompson, L.C. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*. K.A.Gschneidner Jr. & L.R.Eyring (Editores) North-Holland Pub. Comp. Amsterdam, New York, 3(25): 262, 1979.
29. SHERWOOD, G.R.; HOPKINS, B.S. *J. Am. Chem. Soc.* 55: 3117-3121, 1933.
30. HUGHES, G.; HOPKINS, B.S. *J. Am. Chem. Soc.* 55: 3121-3123, 1933.
31. MOELLER, T.; KREMERS, H.E. *The J. of Phys. Chem.* 48(6) : 395-406, 1944.
32. MOELLER, T.; FOGEL, N. *J. of Am. Chem. Soc.* 73:4481, 1951.
33. TOBIAS, R.S.; GARRETT, A.B. *J. of Am. Chem. Soc.* 80: 3532-3537, 1958.
34. TANANAEV, I. V.; LEVINA, M.I. *Zh. Neorg. Khim.* 2:1601, 1957.  
Apud. Krumholz, P. *Prog. Sci. Tech. Rare Earths*, Pergamon, 1: 110-138, 1964.
35. TANANAEV, I.V.; BOKMEL'DER, M. Ya. *Neorg. Khim.* 5: 701, 1960.  
Apud. Krumholz, P. *Prog. Sci. Tech. Rare Earths*, Pergamon Press 1: 110-138, 1964.
36. AKSEL'RUD, N.V.; SPIVAKOVSKII, V.B. *Zh Neorg. Khim.*, 2: 2709, 1957. Apud. Krumholz, P. *Prog. Sci. Tech. Rare Earths*. Pergamon 1: 110-138, 1964.
37. AKSEL'RUD, N.V.; SPIVAKOVSKII, V.B. *Zh. Neorg. Khim.* 4:56 , 1958. Apud. Krumholz, P. *Prog. Sci. Tech. Rare Earths*. Pergamon, 1, 110-138, 1964.

38. AKSEL'RUD, N.V.; SPIVAROVSKII, V.B. *Zh Neorg. Khim.* 5: 327-340, 348, 547, 1960. Apud. Krumholz, P. *Prog. Sci.Tech. Rare Earths*, Pergamon, 1: 110-138, 1964.
39. AKSEL'RUD, N.V.; ERMOLENKO, I.V. *Zh. Neorg. Khim.* 6: 777, 1961. Apud. Rodrigues, F.J. Tese de Doutorado: Estudo Sobre a Interação de Têrbio(III) com Poliacrilamidas. USP, SP. 1979.
40. AKSEL'RUD, N.V. *Zh. Neorg. Khim.*, 3, 3, 1962. Apud. Rodrigues, F.J. Tese de Doutorado: Estudo Sobre a Interação de Têrbio(III) com Poliacrilamidas, USP, SP. 1979.
41. MELOCHE, C.C.; VRA'TNY', F. *Anal. Chim. Acta*, 20: 415-418, 1959.
42. ORHANOVIC', Z.; POKRIC', B.; FÜREDI, H.; BRANICA, M. *Croatia Chem. Acta*, 38: 269-276, 1966.
43. McGraw-Hill Encyclopedia of Science and Technology, McGraw-Hill Inc. pp.370, 1977.
44. SPEDDING, H.F. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths*, K. A. Gschneidner Jr & L. Eyring (Editores) North-Holland Pub. Comp. Amesterdam, New York, 1 (Prologue): XV, 1979.
45. HULET, E.K.; BODÉ, D.D. MTP (Med. Tech. Publ.Co.) *Int. Rev. Sci: Inorg. Chem. Ser. One*, Butterworths London, 7(1): 1-45, 1972.
46. RYABCHIKOV, D.I.; RYABUKHIN, V.A. *Analytical Chemistry of Yttrium and the Lanthanide Elements*. Holsted Pres (John Wiley & Sons Inc.) New York cap. 3:50-138, 1970.

47. BAUER, D.J. Recovery of cerium and lanthanum by ozonization of lanthanides solutions. U.S. Bur. Mines Rept. Invest. 7123, 1968. Apud. Umeda, K.; Abrão, A. *Obtenção de Cério Puro a partir de Cloretos de Terras Raras. Precipitação Homogênea com Uréia-Água Oxigenada*. IEA, São Paulo, 1975.
48. GOLINSK, M.; KORPARK, W. Precipitation of Cerium from Rare Earth Nitrate Solutions by Hidrolysis in the Presence of Hidrogen Peroxide. UCRL-Trans 10512, 1963. Apud. Umeda, K.; Abrão, A. *Obtenção de Cério Puro a partir de Cloretos de Terras Raras. Precipitação Homogênea com Uréia-Água Oxigenada*. IEA, São Paulo, 1975.
49. HAGIWARA, Z. Separation of Cerium from the Rare Earths - *Technol. Repts. Tohoku Univ.* 17: 77-82, 1953. Apud. Umeda, K., Abrão, A. *Obtenção de Óxido de Cério Puro a partir de Cloretos de Terras Raras. Precipitação Homogênea com Uréia-Água Oxigenada*. IEA, São Paulo, 1975.
50. UMEDA, K.; ABRÃO, A. *Obtenção de Óxido de Cério Puro a partir dos Cloretos de Terras Raras. Precipitação Homogênea com Uréia-Água Oxigenada*. IEA, São Paulo, 1975.
51. SINHA, S.P. *Europium*. Springer-Verlag New York Inc. New York, cap. 1: 10-19, 1967.
52. PHILIPS, C.S.G.; WILLIAMS, R.J.P. *Inorganic Chemistry*, Oxford University Press, New York, Oxford 123-124, 1966.
53. KREMERS, H.E. ASM-AEC Meeting Chicago, 2-3 Nov. 1959. Apud. Sinha, P.S. *Europium*, Springer-Verlag New York Inc. New

- York, cap.1: 10-19, (1967.)
54. RODRIGUES, J.F. Estudo sobre a Interação de Têrbio (III )  
com Poliacrilamidas. Tese de Doutorado, USP, (1978.)
55. STEWART, D.C.; KATO, D. *Analytical Chem.* 30: 164-171, 1958.
56. VOGEL, I.A. *Análise Inorgânica Quantitativa*. Guanabara  
Dois S.A. Rio de Janeiro, 275-281, 1981.
57. MORAWETZ, H. *Macromoleculaes in Solution*. Interscience ,  
New York, cap.7: 344-396, (1975.)
58. MARINSKY, J.A. & ANSPACH, W.M. *J. of Phys. Chem.* 79 (5) :  
439-444, (1975.)
59. O'CONNOR, C. *Quant. Rev. Chem. Soc.* 1970, 24(4): 533- 64  
(1977).
60. BELLAMY, E.F. *The Infra-Red Spectra of Complex Molecules* .  
Third Edition, Chapman and Hall, London, 1:233, 1975.
61. NAKANISHI, K. *Infrared Absorption Spectroscopy*. Holden Day,  
San Francisco, 43-47, 1962.
62. SAWYER, D.T. *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, 88: 307-321, 1960.
63. LEVER, A.B.P.; LEWIS, J.; NYHOLM, S.R. *J. Chem. Soc.* 5662-  
5670, (1962.)
64. MOELLER, T.; KREMERS, H.E. *Chem. Rev.* 37:97, (1945).

## APÊNDICE

Abreviação	N o m e
D-2EHD	Ácido Di-(2-etil-hexil)fosfórico
EDTA	Etilenodiamintetracetato
HDAmP	Ácido diamilfosfórico
HDBP	Ácido dibutilfosfórico
HEDTA	Ácido hidroxietileno-diamino-tetracético
HPAM	Poliacrilamida parcialmente hidrolisada
NTA	Ácido nitrilotriacético
o-phem	Orto fenantrolina
pya	<u>Ácido 2-pirazinacarboxílico</u>
TBT	Fosfato de <u>tri-n-butila</u>
Ur	Uréia