

PAINEL 8

Separação Fotoquímica de Európio

Luciana de Oliveira Rodrigues
Bolsista de Inic. Científica, Eng. Química, UFF

Maurício Moutinho da Silva
Orientador, Químico, M.Sc.

1. INTRODUÇÃO

Fotoquímica é o estudo das reações químicas iniciadas pela luz. A interação da irradiação eletromagnética com a matéria cobre um largo campo, mas apenas recentemente essa área da química recebeu seriamente uma atenção mais sistemática. A teoria da mecânica quântica, desenvolvida nas últimas décadas, ajudou a racionalizar a interação da luz com a matéria. Os recentes avanços em técnicas analíticas, o desenvolvimento de métodos espectroscópicos aplicados à química e a disponibilização de fontes de ultravioleta e *lasers* em escala comercial contribuíram para a rápida expansão que a fotoquímica atualmente apresenta (1). Nesse contexto, se insere os trabalhos sobre a fotoquímica dos lantanídeos, que embora tenham sido iniciados embrionariamente já no final da década de 40, só foi possível a obtenção de resultados consistentes com o avanço da tecnologia eletroeletrônica ocorrido durante a década de 70 e seu consequente aperfeiçoamento das técnicas de análises (2).

Dentre os lantanídeos destaca-se o európio como principal alvo de estudo. Isso se deve, em parte, ao fato de que apresenta valências II e III estáveis, permitindo grande variação nas técnicas fotoquímicas de separação e purificação. Pode-se

assim associá-las ao processo tradicional de extração por solventes, onde a presença de Sm e Gd no meio complica sobremaneira sua purificação. Outro fator a ser destacado é o de que o európio é amplamente utilizado no mercado. Como exemplo, tem-se a utilização em *headphones*, lâmpadas coloridas, tubos de raios catódicos, televisores, monitores de computador, magnetos e na indústria automotiva (3).

2. OBJETIVO

O presente trabalho tem como objetivo o estudo da separação fotoquímica do európio em meio alcoólico e aquoso, visando uma posterior aplicação à técnica de extração por solventes.

3. METODOLOGIA

Para aplicação da metodologia fotoquímica, deve-se considerar que o európio possui um baixo potencial de ionização, tornando-o adequado para a fotorredução. Evidentemente, o passo final de qualquer separação envolve a separação física entre produtos e reagentes. Logo, não basta apenas pensar em ionização: é preciso fazê-la em condições favoráveis ao isolamento do produto desejado.

Em meio aquoso, a técnica pode ser empregada da seguinte maneira: Os íons Eu^{3+} estão na fase orgânica e os Eu^{2+} deslocam-se para a fase aquosa. A fotorredução se dá na fase orgânica. A fase aquosa é inerte ao meio reacional, logo, poderá estar presente desde o início da reação, contanto que seja adicionado à mistura reacional um ácido ou um sulfato, no intuito de formar sais de európio insolúveis em água.

Os reagentes utilizados foram adquiridos da Aldrich (99,9% de pureza) ou sintetizados em tubo de schlenk a partir de seus óxidos (4). As soluções aquosas utilizadas nos experimentos eram compostas de misturas equimolares (10^{-2}M) de cloretos de Eu, Sm e Gd, aos quais foram adicionados 0,05M de K_2SO_4 ou NH_4SO_4 . O pH da solução foi mantido menor que 2. A

adição de 10% v/v de isopropanol ou acetona não alterou o resultado. Com a substituição do cloreto por perclorato, em soluções aquosas e na ausência do Gd e Sm, foi observada a precipitação do európio.

Em soluções alcoólicas, é explorada a insolubilidade do Eu^{2+} no meio. Desta forma, soluções contendo $2 \times 10^{-2} \text{M}$ de cloreto de európio III em álcoois (etanol e isopropanol) são irradiadas. O európio é fotorreduzido e precipitado na forma de Eu^{2+} .

Não foram utilizados filtros para corte de comprimentos de onda, eventualmente indesejáveis emitidos pela lâmpada de mercúrio utilizada, visto que, face à grande diferença do potencial de oxidação do európio em relação aos demais lantanídeos, uma eventual irradiação simultânea em outros comprimentos de onda não deverá, nas condições utilizadas nas reações, reduzir ou oxidar os demais elementos presentes.

As irradiações foram feitas num reator fotoquímico da Oriel Corp. com lâmpada de mercúrio de alta pressão, por 10 minutos, ou com uma lâmpada Hanovia de 450W de mercúrio (média pressão) por 30 minutos. Nesse caso, as amostras foram colocadas em tubos de quartzo e irradiadas. O európio (nos experimentos em que houve precipitação) foi separado por filtração e, ambos, filtrado e precipitado, foram analisados no plasma ICP 2000 (Varian). Os ensaios e análises foram realizados em duplicata.

4. RESULTADOS OBTIDOS

Na Figura 1 apresentam-se os resultados obtidos na fotorredução do európio em soluções onde são modificadas as concentrações de isopropanol. As demais variáveis, ou seja, meio alcóolico, tempo de irradiação (10 minutos) e concentração do európio foram mantidas constantes.

Verifica-se que o aumento da concentração de isopropanol é proporcional à redução de európio. Esses dados não são coincidentes com o trabalho de Qiu *et al* onde eles afirmam que

a redução de európio é maior na concentração de 50% de isopropanol na solução (5). Na realidade, naquele trabalho, a concentração de európio não é constante e, na mistura etanol/isopropanol 1:1, existia a menor concentração de európio dentre os vários experimentos, decorrendo daí a maior conversão.

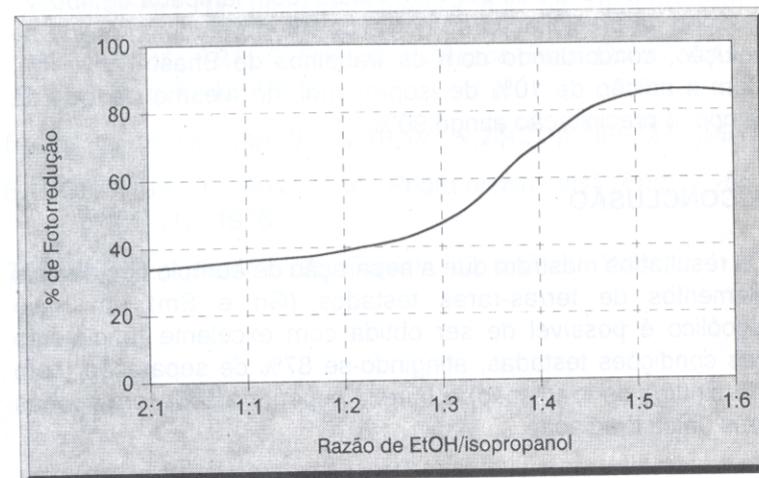
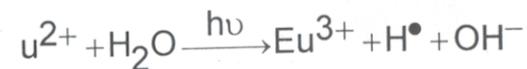
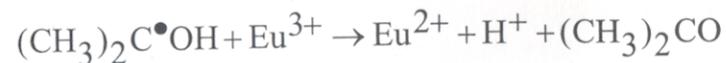
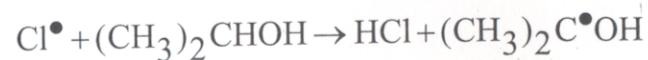


Figura 1 - Percentual de redução de európio na mistura Eu, Gd e Sm após 10 minutos de irradiação

Os ensaios de fotorredução do EuCl_3 realizados em meio aquoso e na presença de íons SO_4^{2-} não produziram os resultados esperados. Provavelmente, ocorre a reoxidação do Eu^{2+} , para a qual propomos a seguinte reação:



O $(\text{CH}_3)_2\text{CH}^\bullet\text{OH}$, também age na oxidação do Eu^{2+} (6):



A irradiação de perclorato de európio em meio aquoso na ausência de Gd e Sm, por 30 minutos (com lâmpada de 450W), resultou na precipitação de cerca de 8% do európio contido na solução, concordando com os trabalhos de Shastri *et all* (7). Com a adição de 10% de isopropanol, no mesmo período de tempo, a precipitação atinge 90%.

5. CONCLUSÃO

Os resultados mostram que a separação de európio dos demais elementos de terras-raras testados (Gd e Sm) em meio alcoólico é possível de ser obtida com excelente rendimento nas condições testadas, atingindo-se 87% de separação (com 10 minutos de irradiação) e pureza superior a 95%, em apenas uma única irradiação.

Em meio aquoso, o európio é recuperado na forma de EuSO_4 , quando irradiado na forma de perclorato. Quando utilizado na forma de cloreto em meio aquoso, a separação não foi possível provavelmente devido à reoxidação do Eu^{2+} . A substituição de cloreto por perclorato de európio nas mesmas condições reacionais e com a adição de isopropanol permitiu a precipitação de 90% do európio em solução.

BIBLIOGRAFIA

1. COXON, J.M.; HALTON B., *Organic Photochemistry*, Cambridge University Press, p.196, 1984.
2. DOUGLAS, D.C.; YOST, M.; *J. Chemphys*, p.1345 (1949)-ver errata na página 1687.
3. O'DRISCOLL, M., *Industrial Minerals*, p.21-55, 1988 (review).
4. SILVA, M.M.; PRAES, P.P., *Anais Assoc. Bras. Quím.*, v. 41-42 (1-4), p.39-42, 1993.
5. QIU, L.F. *et alli*, *Sep. Sci. & Techn.*, v.26(2), p.199-227, 1991.
6. DONOHUE, T.; *Proc. Soc. Photo-optical Inst. Eng.* v.158, p.105-112, 1978.
7. SHASTRI *et alli*, *Mat. Sci. Forum* v.30, p.57-60, 1988.