

UESLEI GIORI FAVERO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SOLVENTES EUTÉTICOS HIDROFÓBICOS
PARA SEPARAÇÃO DE LANTANÍDEOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol

Coorientadores: Nicolas Schaeffer
Helena Passos

**VIÇOSA – MINAS GERAIS
2022**

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Central da
Universidade Federal de Viçosa - Campus Viçosa

T

F273a Favero, Ueslei Giori, 1997-
2022 Avaliação do potencial de solventes eutéticos hidrofóbicos para
separação de lantanídeos / Ueslei Giori Favero. - Viçosa, MG, 2022.
1 dissertação eletrônica (83 f.): il. (algumas color.).

Inclui apêndice.

Orientador: Maria do Carmo Hespanhol.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Viçosa,
Departamento de Química, 2022.

Referências bibliográficas: f. 65-69.

DOI: <https://doi.org/10.47328/ufvbbt.2022.166>

Modo de acesso: World Wide Web.

1. Eutéticos. 2. Extração por solventes. 3. Equilíbrio líquido-
líquido. 4. Metais terras-raras. I. Hespanhol, Maria do Carmo, 1966-
II. Universidade Federal de Viçosa. Departamento de Química.
Programa de Pós-Graduação em Agroquímica. III. Título.

CDD 22. ed. 541.3482

Bibliotecário(a) responsável: Alice Regina Pinto CRB6 2523

UESLEI GIORI FAVERO

**AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DE SOLVENTES EUTÉTICOS HIDROFÓBICOS
PARA SEPARAÇÃO DE LANTANÍDEOS**

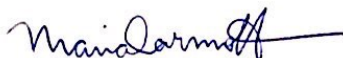
Dissertação apresentada à Universidade Federal de Viçosa, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, para obtenção do título de *Magister Scientiae*.

APROVADA: 16 de fevereiro de 2022

Assentimento:



Ueslei Giori Favero
Autor



Maria do Carmo Hespanhol
Orientadora

***A minha família e amigos,
a vocês dedico este trabalho...***

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Viçosa e ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica por permitirem a concretização deste trabalho.

Ao conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 131790/2020-0), pela concessão da bolsa de mestrado.

À Coordenação de Aperfeiçoamento Pessoal de Nível Superior/Fundação para a Ciência e a Tecnologia (CAPES/FCT 88881.309048/2018-01), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico/Instituto Nacional de Ciências e Tecnologias Analíticas Avançadas (CNPq/INCTAA 465768/2014-8), Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq 306329/2017-4) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG CEX-PPM-00585-17) pelo auxílio financeiro.

Ao Prof. João Manuel Costa Araújo Pereira Coutinho do CICECO/Universidade de Aveiro por disponibilizar a infraestrutura necessária e ao Dr. Nicolas Schaeffer pela realização das análises utilizando espectrômetro de fluorescência molecular, espectrômetro de absorção molecular na região do ultravioleta/visível, titular Karl Fischer e tensiômetro.

À Professora Dra. Maria do Carmo Hespanhol, por ter aceitado me orientar e com muita paciência e entusiasmo me ensinou durante o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. Nicolas Schaeffer e a Dra. Helena Isabel Sousa Passos, pela coorientação e por todos os ensinamentos até aqui, que com muita paciência e dedicação auxiliaram para a conclusão deste trabalho.

Aos professores que aceitaram o convite para participar desta defesa.

Aos meus pais, Sérgio e Gerusa, pela confiança, amor e carinho que me motivaram a sempre alcançar meus sonhos.

Aos meus irmãos Uilei e Uêneo, por sempre acreditarem que eu chegaria até aqui, me apoiando e me ouvindo nas horas difíceis.

Aos meus amigos, em especial Letícia, Kleiton, Diego, Matheus, Bruno e John, por torcerem pelo meu sucesso e tornar a caminhada ainda mais fácil.

Aos meus colegas de trabalho do GAES 2020-2022 (Adriane, Debora, Danillo, Jamille, Kaíque e Leonardo), pelo apoio e por me fornecerem toda a ajuda necessária para a realização deste trabalho.

Enfim, a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu sincero agradecimento.

“Ensinar não é transferir conhecimento, mas criar as possibilidades para a sua própria produção ou a sua construção”

(Paulo Freire)

RESUMO

FAVERO, Ueslei Giori, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, fevereiro de 2022. **Avaliação do potencial de solventes eutéticos hidrofóbicos para separação de lantanídeos.** Orientadora: Maria do Carmo Hespanhol. Coorientadores: Nicolas Schaeffer e Helena Isabel Sousa Passos.

Elementos terras raras (ETR) são compreendidos entre o lantânio ($Z=57$) e o lutécio ($Z=71$), sendo que escândio ($Z=21$) e ítrio ($Z=39$) são considerados ETR por possuírem propriedades semelhantes. A demanda desses metais para produção de equipamentos eletroeletrônicos e outros produtos estratégicos vem aumentando com o passar dos anos. Por isso, o reaproveitamento dos ETR a partir dos produtos inutilizados tem sido incentivado por políticas públicas levando grupos de pesquisa a investigar maneiras de recuperar metais de forma eficiente a partir de resíduos. Uma alternativa promissora é a utilização de solvente eutético (ES). O ES é classificado como uma mistura cujo ponto de fusão é menor que o ponto de fusão dos compostos isolados, podendo apresentar características hidrofílicas ou hidrofóbicas. O ES hidrofóbico tem sido recentemente investigado na extração líquido-líquido de alguns metais, mostrando grande potencial. Assim, neste trabalho investigou-se a potencialidade da utilização de ES hidrofóbico à base de óxido de trioctilfosfina (TOPO), após sua caracterização, para a extração/separação dos ETR, nomeadamente La(III), Ce(III/IV), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Y(III) e Lu(III) além dos elementos de transição Fe(III) e Ni(II). O comportamento de partição dos metais foi investigado variando-se o tipo de ES, proporção molar dos constituintes do ES, concentração de ácido nítrico, fonte de nitrato adicionado ao meio, e temperatura. O ES mais promissor para a separação dos metais foi o composto por TOPO e ácido decanóico na fração molar igual a 0,5 para ambos componentes, obtendo resultados de eficiência de extração superiores a 70% para todos os lantanídeos estudados exceto La(III) e Ce(III) em concentrações de ácido de 0,5 a 2,0 mol L⁻¹ e temperatura ambiente, sendo 0,5 mol L⁻¹ a melhor concentração de ácido para extração. A 50°C a eficiência aumenta de 40% para 81% de extração de Lu(III) em HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e fração molar de TOPO de 0,5. Quando a fonte de nitrato é substituída por NaNO₃ a eficiência aumenta para 99,9% em todos os lantanídeos extraídos a temperatura ambiente, se mostrando uma ótima alternativa para aumentar a eficiência do

sistema. Os parâmetros termodinâmicos indicaram que o fenômeno é entropicamente governado, fornecendo variação nos valores de entropia de 13,03 para 34,42 J K⁻¹, energia livre de Gibbs de -3,15 e -5,64 kJ mol⁻¹ e entalpia de 7,36 e 5,48 kJ mol⁻¹ para frações molares de TOPO de 0,3 e 0,5 respectivamente. O ES apresentou valores de fator de separação do lutécio com lantânio de 110 quando utilizado HNO₃ 4,0 mol L⁻¹, a temperatura ambiente. Dessa forma, o sistema composto por TOPO+Ácido Decanóico, se mostrou eficiente na extração intra-lantanídeos.

Palavras-chave: Solvente eutético. Extração líquido-líquido. Lantanídeos. Metais terras raras.

ABSTRACT

FAVERO, Ueslei Giori, M.Sc., Universidade Federal de Viçosa, February, 2022. **Avaliation of potential of hydrophobics eutectics solvents for lanthanide separation.** Adviser: Maria do Carmo Hespanhol. Co-advisers: Nicolas Schaeffer and Helena Isabel Sousa Passos.

Rare Earth Elements (REE) comprise elements from lanthanum (Z=57) and lutetium (Z=71), and include scandium (Z=21) and yttrium (Z=39) because of the similar properties. The demand from those metals for manufacture of electronic equipment, has increased along the years. Due to this, the reuse of REE from unused products has been encouraged by public policies, leading research groups to find efficient ways to recover metals from wastes. A promising approach is the utilization of eutectic solvents (ES). ES are classified in a mixture whose melting point is smaller than the melting point of isolated compounds, presenting hydrophilic or hydrophobic properties. Hydrophobic ES have been investigated in metal liquid-liquid extraction, showing great potential. Therefore, this work, investigated the potentiality of trioctylphosphine oxide (TOPO) hydrophobic ES, after its characterization for extraction/separation of ETR in particular La(III), Ce(III/IV), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Y(III) and Lu(III) beyond the transition metals Fe(III) and Ni(II). The metals partition behavior was investigated varying the ES type, molar constituents proportion, nitric acid concentration, nitrate source added to medium and temperature. The most promising ES for metals separation was the composed by TOPO and decanoic acid in 0.5 of molar fraction, obtaining extraction efficiency above 70% for all lanthanides studied, except La(III) and Ce(III) in acid concentrations of 0.5 and 0.2 mol L⁻¹ at room temperature, with 0.5 mol L⁻¹ being the best acid concentration for the extraction. At 50°C the efficiency goes from 40% to 81 % extraction of Lu(III) in 1.0 mol L⁻¹ HNO₃ and molar fraction of TOPO of 0.5. When the nitrate source is replaced by NaNO₃, the efficiency increased to 99% for all lanthanides at room temperature, proving to be a greater alternative to increase system efficiency. The thermodynamic parameters indicated that the extraction phenomenon is entropy governed, with a variation in entropy from 13.03 J K⁻¹ to 34.42 J K⁻¹, variation of Gibbs free energy from 3,15 kJ mol⁻¹ to (-5,64 kJ mol⁻¹), and enthalpy from 7,36 kJ mol⁻¹ to 5,48 kJ mol⁻¹ when the molar

fraction was increased from 0.3 to 0.5. The ES presented separation factor values for lutetium with lanthanides of 110 when using 4.0 mol L⁻¹ at room temperature. Thus, the system composed of TOPO+Danoic Acid, proved to be efficient in the intra-lanthanide extraction.

Keywords: Eutectic solvent. Liquid-liquid extraction. Lanthanides. Rare earth metals.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Algumas das principais aplicações das TR, com seus respectivos percentuais de utilização	18
Figura 2. Esquema de extração líquido-líquido contendo duas fases imiscíveis.....	20
Figura 3. Digrama T_{xy} de uma mistura eutética ideal simples ou ideal profunda	20
Figura 4. Estruturas do óxido de trioctilfosfina, ácido decanóico e Timol	32
Figura 5. Espectros FTIR dos solventes eutéticos compostos por TOPO+ACD e de seus constituintes isolados.	35
Figura 6. Imagem do sistema bifásico constituído pelo ES TOPO+THY e solução aquosa de solução de ácido nítrico $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ (fase superior rica em ES e fase inferior rica em HNO_3)	36
Figura 7. Esquema de degradação do timol na presença de HNO_3	37
Figura 8. Espectros de FTIR do solvente eutético TOPO+THY com fração molar de TOPO 0,5.....	38
Figura 9. Coeficiente de distribuição de ETR leve, médio e pesado em três diferentes proporções molares de TOPO no solvente eutético composto por TOPO+ACD.....	39
Figura 10. Coeficiente de distribuição em sistema composto por TOPO+ACD fração molar de TOPO 0,5, utilizando HNO_3 e NaNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$	41
Figura 11. Coeficiente de distribuição dos ETR em função do número atômico em diferentes concentrações de HNO_3	42
Figura 12. Fator de separação dos ETRs em função do lantânio em $0,5$ e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3	44
Figura 13. Variação da energia de Gibbs em função da concentração de HNO_3	46
Figura 14. Coeficiente de partição do Ce(III/IV).....	48
Figura 15. Extração de Nitrato em três diferentes proporções molares de TOPO no solvente eutético composto por TOPO+ACD.....	49
Figura 16. Teor de água nos solventes eutéticos composto por TOPO+ACD em diferentes proporções molares de TOPO, em contato com H_2O e HNO_3	50
Figura 17. Tensão interfacial do solvente eutético em contato com diferentes concentrações de HNO_3 nas três diferentes frações molares.....	51

Figura 18. Análise da inclinação da extração de ETR 7,5 mmol kg ⁻¹ em HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ , HNO ₃ 6,0 mol L ⁻¹ , e HNO ₃ 1,0 e 6,0 mol L ⁻¹	53
Figura 19. Espectro de Absorção molecular na região do UV-Vis do solvente eutético TOPO+ACD, de uma solução de Eu(NO ₃) ₃ . E do solvente eutético TOPO+ACD após contato com a solução de Eu(NO ₃) ₃	54
Figura 20. Espectros de emissão de fluorescência molecular padronizado para o pico principal de transição ⁵ D ₂ → ⁷ F ₀ do Eu(III) em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm.....	56
Figura 21. Decaimento da fluorescência molecular da solução de Eu(III), no sistema eutético em suas três proporções molares para água e água deuterada.....	57
Figura 22. Influência da temperatura nos coeficiente de partição do Lu(III) nas diferentes frações molares de TOPO no solvente TOPO+ACD em contato com HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹ . ln(D) vs. 1/T no processo de extração de Lu(III) nas diferentes frações molares de TOPO no solvente TOPO+ACD em contato com HNO ₃ 1,0 mol L ⁻¹	59
Figura 23. Coeficiente de distribuição dos metais de transição estudados em função das concentrações de HNO ₃	63
Figura 24. Coeficiente de distribuição dos metais sozinhos, em pares e solução multielementar contendo todos os metais juntos.....	64
Figura A1. FTIR dos componentes isolados e do solvente eutético composto por THY+ACD e THY+TOPO.....	70
Figura A2. Curvas analíticas de alguns dos metais estudados, para utilização da metodologia sinal-concentração.....	71
Figura A3. Eficiência de extração dos metais sozinhos para verificação da reprodutibilidade da extração.....	72
Figura A4. Eficiência de extração dos metais em pares para verificação da reprodutibilidade da extração.....	73
Figura A5. Eficiência de extração dos metais estudados em todas as concentrações de ácido nítrico.....	75
Figura A6. Eficiência de extração dos metais utilizando NaNO ₃ como fonte de nitrato.....	76
Figura A7. Densidade com a variação da temperatura dos solventes eutéticos compostos por TOPO+ACD em diferentes proporções molares de TOPO.....	77
Figura A8. Curva analítica para quantificação de nitrato extraído pelo sistema eutético.....	78
Figura A9. Espectros de absorção no UV-Vis da curva analítica para quantificação de nitrato extraído pelo sistema eutético.....	78

Figura A10. Espectros de emissão (H₂O) de luminescência não padronizado para a transação $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ do Eu(III) em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm.....80

Figura A11. Espectros de excitação (D₂O) de luminescência não padronizado para a transação $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ do Eu(III) em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm.....81

Figura A12. Espectros de excitação (D₂O) de luminescência padronizado para a transação $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ do Eu(III) em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm.....82

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Linhas espectrais para cada metal após otimização das condições intrumentais.....	28
Tabela 2. Características dos componentes puros usados para o preparo do solvente eutético.....	35
Tabela 3. Propriedades do solvente eutético TOPO+ACD, TOPO+THY e THY+ACD.....	33
Tabela 4. Número de moléculas de água na primeira esfera de hidratação do solvente eutético com Eu(III).	58
Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos do processo de extração de Lu(III) em diferentes proporções molares de TOPO, no solvente TOPO+ACD,.....	60
Tabela A1. Propriedades dos lantanídeos, fator de separação dos metais desta série com Lantânio e fator de separação M_1/M_2 , onde M_1 é um metal lantanídeo e M_2 é o metal lantanídeo subsequente a M_1	79
Tabela A2. Visão geral das transições observadas em espectros de luminescência de compostos de európio(III).....	83
Tabela A3. Visão geral das transições observadas nos espectros de absorção de compostos de európio(III).....	83

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ACD - Ácido decanóico

AP - Fase aquosa

ATR - Acessório de refletância atenuada

DES - Solvente eutético profundo

EC - Comissão Europeia

ELL - Extração líquido-líquido

EP - Fase eutética

ES - Solvente eutético

ETR - Elementos terras raras

FTIR - Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier

HES - Solvente eutético hidrofóbico

MP-OES - Espectrometria de emissão óptica com plasma induzido por microondas

T_E - Temperatura eutética real

$T_{E \text{ ideal}}$ - Temperatura eutética ideal

THY - Timol

TOA - Trioctilamina

TOPO - Óxido de trioctilfosfina

UV-Vis - Espectrofotometria de absorção molecular na região do ultravioleta-visível

X_{TOPO} - Fração molar de TOPO

ΔG - Variação da energia livre de Gibbs

ΔH - Variação da entalpia

ΔS - Variação da entropia

ΔT - Variação da temperatura

SUMÁRIO

1. Introdução	17
2. Objetivos	24
2.1. Geral	24
2.2. Específicos	24
3. Parte experimental	25
3.1. Reagentes	25
3.2. Preparo do solvente eutético	25
3.3. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do solvente eutético (FTIR)	26
3.4. Teor de água	26
3.5. Tensão superficial	26
3.6. Partição dos metais	27
3.7. Porcentagem de extração, coeficiente de distribuição e fator de separação	28
3.8. Mecanismo de extração	29
3.8.1. Espectros de excitação e emissão de fluorescência	29
3.8.2. Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)	30
4. Resultados e discussão	32
4.1. Solvente eutético	32
4.2. Solvente eutético para extração dos metais	36
4.3. Influência da fração molar de TOPO na extração dos lantanídeos	38
4.4. Influência da fonte de nitrato sobre a partição dos metais	39
4.5. Efeito da concentração de ácido na extração dos elementos terras raras	41
4.6. Partição de Ce (III) e Ce (IV)	46
4.7. Partição de nitrato no sistema de extração	47
4.8. Teor de água na fase eutética	48
4.9. Tensão Interfacial superficial	49
4.10. Mecanismo de extração do metal	50
4.11. Influência da temperatura sobre a extração dos metais	57
4.12. Mecanismo e Otimização	60
4.13. Separação dos ETR de metais de transição	61
4.14. Comportamento de partição na presença e ausência de outros metais	62
5. Conclusão	64
6. Referências Bibliográficas	65
7. Apêndice	70

1. Introdução

Elementos terras raras (ETR) localizam-se na família dos lantanídeos cujo número atômico varia de 57 (lantânio) a 71 (lutécio). Por possuírem propriedades químicas semelhantes, o ítrio, número atômico 39, e o escândio, número atômico 21, são considerados ETR (Liu e Chen, 2021). O nome “terra rara” não é o termo mais adequado, pois esses metais são abundantes na crosta terrestre. Porém, muitas vezes, não são encontrados em concentrações locais suficientes para justificar a exploração mineira (Xie, et al., 2014).

A disposição de ETR para utilização na indústria segue duas fontes, a primária e a secundária. Para os elementos metálicos, os recursos minerais diretamente explorados da natureza são geralmente considerados como recursos primários (Li, Zhang e Zhou, 2010; Xiao et al., 2015). Correspondentemente, os resíduos contendo metais valiosos dos processos de produção humana são chamados de recursos secundários (Mueller et al., 2015; Bloodworth, 2014). Esses recursos secundários podem ser divididos em três categorias: rejeitos contendo ETR produzidos no processo de mineração e fundição de recursos minerais (Binnemans, et al., 2015), resíduos gerados na produção de materiais funcionais de ETR (Chen, et al., 2017) e os resíduos de materiais funcionais de ETR (Rollat, et al., 2016).

A China concentra em seu território aproximadamente 41% de todo o depósito natural de ETR do mundo, sendo a responsável por 95% do refino e produção desses metais na década passada. O Brasil também possui um depósito mineral de ETR, contudo, sua capacidade é mínima, correspondendo a aproximadamente 0,042% dos depósitos mundiais, sendo esses localizados majoritariamente na região Sudeste (Filho e Serra, 2014). Quando se trata do consumo, durante a década de 2000 a 2010 a China utilizou cerca de 64% da produção mundial, seguida pelo Japão (15%), EUA (10%) e União Europeia (7%) (Gurmendi, 2013).

As inúmeras aplicações dos ETR devem-se às suas propriedades ímpares, principalmente as espectroscópicas e magnéticas. As propriedades químicas e físicas dos elementos lantanídeos são muito semelhantes em consequência da sua configuração eletrônica. Todos os átomos neutros têm em comum a configuração eletrônica $6s^2$ e uma ocupação variável do nível $4f$, (com exceção do lantânio, que não tem nenhum elétron f no seu estado fundamental) (Almeida e Moraes, 2015).

ETR são utilizados em diversos ramos industriais, principalmente na fabricação de dispositivos eletroeletrônicos e armazenadores de eletricidade (Zhang, et al., 2018). A figura 1 apresenta os ETR principais utilizados em cada ramo industrial, juntamente com a porcentagem de uso desses elementos.

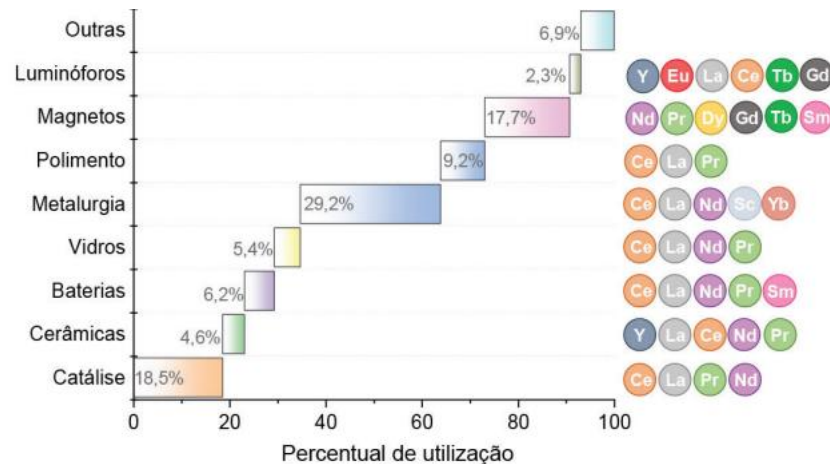


Figura 1. Algumas das principais aplicações dos ETR, com seus respectivos percentuais de utilização (em termos do volume total). *Fonte: (Souza, Galaço e Serra, 2020)*

Com o aumento na produção de dispositivos eletrônicos e a alta demanda na utilização de metais, a Comissão Europeia (EC) criou uma lista de matérias primas críticas, cujos ETR encontram-se nela. De acordo com a EC, o consumo de ETR terá um enorme crescimento até 2030. Dessa forma, torna-se necessário investigar maneiras de recuperação e reutilização de metais na cadeia produtiva, uma vez que mesmo com diversos estudos, ainda não foram encontrados substitutos para essas matérias primas críticas (Keersemaeker, 2020). Além disso, o descarte inadequado desses produtos contendo ETR ocasionam enorme impacto ambiental. Ainda não existem estudos completos acerca da toxicidade dos ETR no meio ambiente, mas pesquisas estão sendo realizadas para recuperar esses elementos devido a seu alto valor agregado (Balaran, 2019). Dessa maneira, recuperar os metais presentes nestes resíduos é de suma importância para a reinserção na cadeia produtiva, minimizando a exploração dos recursos naturais e os impactos gerados (Agarwal, et al., 2019).

Existem diversos métodos de recuperação de metais a partir de resíduos. Os mais utilizados são a pirometalurgia e a hidrometalurgia. A pirometalurgia é um

processo maduro e oferece uma oportunidade no manuseio de resíduos em larga escala, mas as desvantagens no processamento de resíduos são o alto consumo de energia e a geração de gases tóxicos. Além disso, os produtos da pirometalurgia são principalmente intermediários que precisam ser separados e purificados. (Carelse, et al., 2020; Korkmaz, et al., 2018). A hidrometalurgia é amplamente utilizada na separação e refino a jusante de produtos pirometalúrgicos. No entanto, este processo utiliza reagentes nocivos como por exemplo, água régia é um processo perigoso com impacto negativo no meio ambiente, o custo de operação é alto e requer o tratamento e gerenciamento de um grande número de águas residuais ácidas (Baniasadi et al., 2019; Rigoldi et al., 2018; Souza, Galaço e Serra, 2020; Yun, et al., 2015).

Na hidrometalurgia, a extração/separação de ETR se dá após a uma etapa prévia de dissolução do resíduo, na qual utilizam-se soluções ácidas ou alcalinas dependendo da composição das fases contendo ETR e da reatividade das fases; normalmente, o uso de soluções ácidas é mais comum. Dependendo dessa composição, também é comum anteriormente à extração/separação, proceder com a calcinação do resíduo contendo os ETR. Geralmente, os procedimentos de extração/separação como extração por solvente, troca iônica e precipitação são usados para a recuperação dos ETR dos lixiviados obtidos com solução ácidas ou alcalinas (Balaran, 2019) na etapa prévia à extração/separação.

A extração por solvente ou extração líquido-líquido convencional (ELL) é utilizada para extrair, separar e/ou concentrar um composto alvo. A ELL consiste na utilização de dois líquidos imiscíveis, tipicamente um solvente orgânico e uma solução aquosa (Figura 2) (Sousa Junior, et al., 2012). A extração ocorre devido às interações entre o analito e o(os) componente(s) de uma das fases. Se o analito possuir maior solubilidade pelo(os) componente(s) da fase orgânica, permanecerá nela, da mesma maneira que se possuir maior solubilidade pelo(os) componente(s) da fase aquosa, permanecerá nela.

Muitas vezes os solventes utilizados na ELL possuem alto valor agregado ou alta toxicidade, comprometendo a segurança do operador durante o processo. Com isso, estudos vêm sendo realizados para encontrar solventes menos nocivos e economicamente viáveis para o processo de extração/separação (Correa et al., 2018). Encontrar um solvente de baixo custo e toxidade quase desprezível é o objetivo de muitos pesquisadores (Yun, et al., 2015).

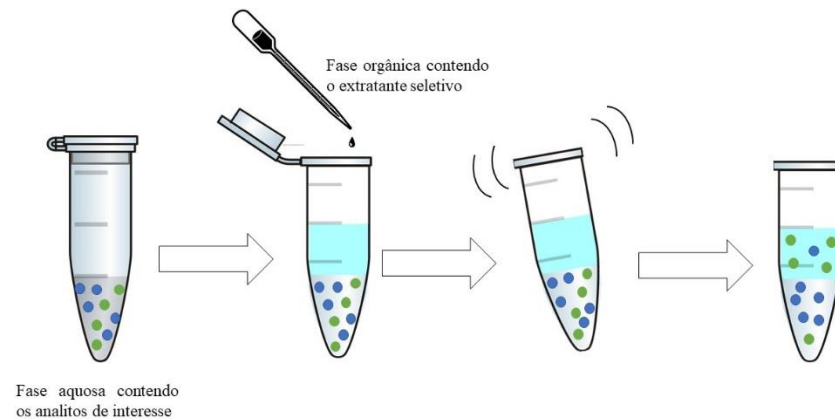


Figura 2. Esquema de extração líquido-líquido contendo duas fases imiscíveis.

Proposto pela primeira vez em 2003 por Abbott e colaboradores, o solvente eutético (ES, do inglês “*eutetic solvents*”) recebem esse nome devido ao fenômeno de diminuição do ponto de fusão quando dois componentes interagem através de ligações de hidrogênio, dessa maneira, o ponto de fusão da mistura é inferior ao ponto de fusão de seus componentes isolados (Figura 3) (Smith, Abbott e Ryder, 2014).

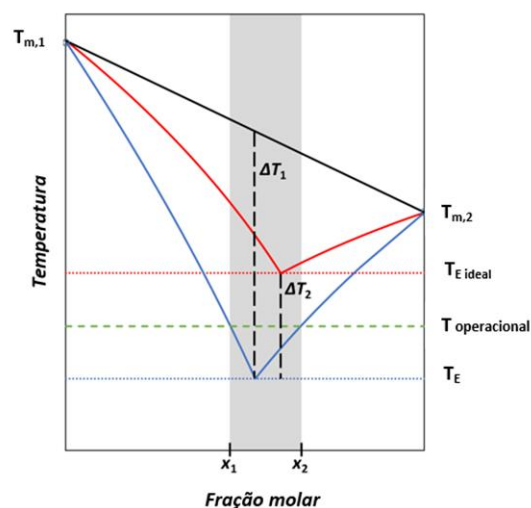


Figura 3. Diagrama T_{xy} de uma mistura eutética ideal simples (vermelho) ou ideal profunda (azul) (Martins, Pinho e Coutinho, 2019).

O diagrama apresenta duas misturas eutéticas, uma mistura eutética ideal simples (vermelho) e uma mistura eutética ideal profunda (azul). A diferença de temperatura de fusão dos componentes da mistura binária é dada pela diferença da temperatura eutética real (T_E) e a ideal ($T_{E \text{ ideal}}$). Utilizar a combinação linear dos pontos de fusão dos componentes puros é uma maneira errônea para se calcular a temperatura eutética da mistura, pois, esse método não leva em conta as interações entre ambos compostos proporcionando a diminuição no ponto de fusão da mistura eutética (Martins, Pinho e Coutinho, 2019). Muitos autores expressam a mistura eutética como sendo solvente eutético profundo (DES, do inglês, *deep eutetic solvente*), mas estudos ainda estão sendo desenvolvidos para comprovar essa “profundidade” dos solventes eutéticos.

A diminuição na temperatura de fusão de uma mistura eutética é devida às interações intermoleculares dos componentes da mistura, ocorrendo através de ligações de hidrogênio. Essas interações muitas vezes são maiores que as interações entre as moléculas dos componentes da mistura isolado, facilitando a sua utilização. Dessa maneira, o ponto eutético de uma mistura é dado exatamente no ponto de intercessão entre as curvas sólido-líquido de cada componente isolado. Essa temperatura pode sofrer influência da capacidade térmica e entalpia dos compostos. Ainda na Figura 3, a linha preta indica o ponto de fusão da mistura se não ocorresse a interação. Como a interação ocorre, o ponto de fusão diminui (Smith, Abbott e Ryder, 2014).

Os ES podem ser classificados de diversas maneiras, de acordo com suas propriedades e funcionalidades. Solvente eutético hidrofílico é caracterizado por ser solúvel em água. Em contrapartida, solvente eutético hidrofóbico (HES) é caracterizado pela interação com compostos orgânicos, possuindo baixíssima interação com a água (Byrne, et al., 2020). O ES pode ser classificado de acordo com seus constituintes: ES tipo I é formado por um sal halogeneto de amônio quaternário e um cloreto metálico, ES tipo II é formado por um sal de haleto de amônio quaternário e um hidrato de cloreto de metal, ES tipo III é formado por um sal de haleto de amônio quaternário e um doador ligação de hidrogênio, ES tipo IV é formado por um hidrato de cloreto metálico e um doador de ligação de hidrogênio, por fim, o ES tipo V é formado por um doador de ligação de hidrogênio e um aceitador de ligação de hidrogênio (Abranches, et al., 2020).

O solvente eutético não-iônico, é um solvente tipo V, ou seja, é formado por um doador de ligação de hidrogênio com um aceitador de ligação de hidrogênio, são constituídos por compostos orgânicos que possuem resistência a mudanças de pH. A forte variação na acidez do receptor de ligação de hidrogênio para o doador de ligação de hidrogênio confere ao solvente eutético características que permitem sua utilização na extração por solvente, essas características são a baixa solubilidade em água, alguns ainda possuem baixa viscosidade, o que permite uma melhor extração do analito para a fase rica em solvente eutético (Schaeffer, et al., 2020).

A utilização de solvente eutético para extração/separação começou a ganhar os olhares dos pesquisadores há pouco tempo. O primeiro trabalho publicado sobre a utilização desse tipo de solvente para a extração de metal foi realizado por Tereshatov; Boltoeva e Folden em 2016. Índio(III) foi extraído de solução padrão utilizando um solvente eutético composto por cloreto de tetra-heptil-amônio com ácido decanóico (ADC), ibuprofeno e ácido oleico.

Byrne et al., em 2020, utilizaram solvente eutético não iônico composto por óxido de trioctilfosfina (TOPO) e ácido malônico para extração de gálio de uma solução de HCl. Em apenas 10 minutos a porcentagem de extração foi 99,90%. Nessa mesma perspectiva, Gilmore, et al., em 2018, extraiu uranila utilizando solvente eutético não iônico, composto por TOPO e fenol, na proporção 1:1, obtendo após 10 minutos, uma porcentagem de extração superior a 80%, indicando que solventes eutéticos constituídos por TOPO são excelentes solventes para recuperação de resíduos nucleares.

Investigações estão sendo realizadas com o intuito de desenvolver ES eficazes e de baixo custo para utilização industrial no tratamento e recuperação de metais e terras raras (Zante e Boltoeva, 2020). Por exemplo, a utilização do TOPO vem ganhando interesse devido às suas propriedades, como alta hidrofobicidade, basicidade moderada e alta disponibilidade para utilização. Além disso, possui alta capacidade de extração de metais, principalmente os lantanídeos. Essa capacidade é devida à sua alta aceitação por ligação de hidrogênio sendo um excelente ligante. Contudo, esse composto é sólido em temperatura ambiente, sendo necessário sua solubilização em solvente orgânico, nomeadamente querosene (Byrne, et al., 2020). Com o intuito de substituir esse solvente, vários estudos têm procurado a formação de ES ao misturar o TOPO com outros compostos, por exemplo o ADC e timol (THY), ambos hidrofóbicos. As características destes compostos facilitam a interação

com o TOPO e proporcionam a formação de misturas eutéticas (Schaeffer, et al., 2020).

Com o intuito de investigar a potencialidade dos solventes hidrofóbicos a base de TOPO, para extração de ETR e sua possível separação entre elementos da mesma série, e metais de transição, este trabalho investigou a utilização dos ES para a partição de Fe(III), Ni(II), La(III), Ce(III), Ce(IV), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Y(III) e Lu(III). O comportamento de partição dos metais foi investigado variando-se o tipo de ES, proporção molar dos constituintes do ES, concentração de ácido nítrico, fonte de nitrato adicionado ao meio, e temperatura.

2. Objetivos

2.1. Geral

Investigar o potencial de solventes eutéticos profundos à base de óxido de trioctilfosfina para a separação intra-lantanídeo.

2.2. Específicos

Obter diferentes solventes eutéticos utilizando óxido de trioctilfosfina, timol e ácido decanóico em diferentes proporções molares de óxido de trioctilfosfina.

Caracterizar os solventes eutéticos preparados.

Avaliar a extração de Fe(III), Ni(II), La(III), Ce(III/IV), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Y(III), Lu(III), usando extração por solvente com os eutéticos preparados.

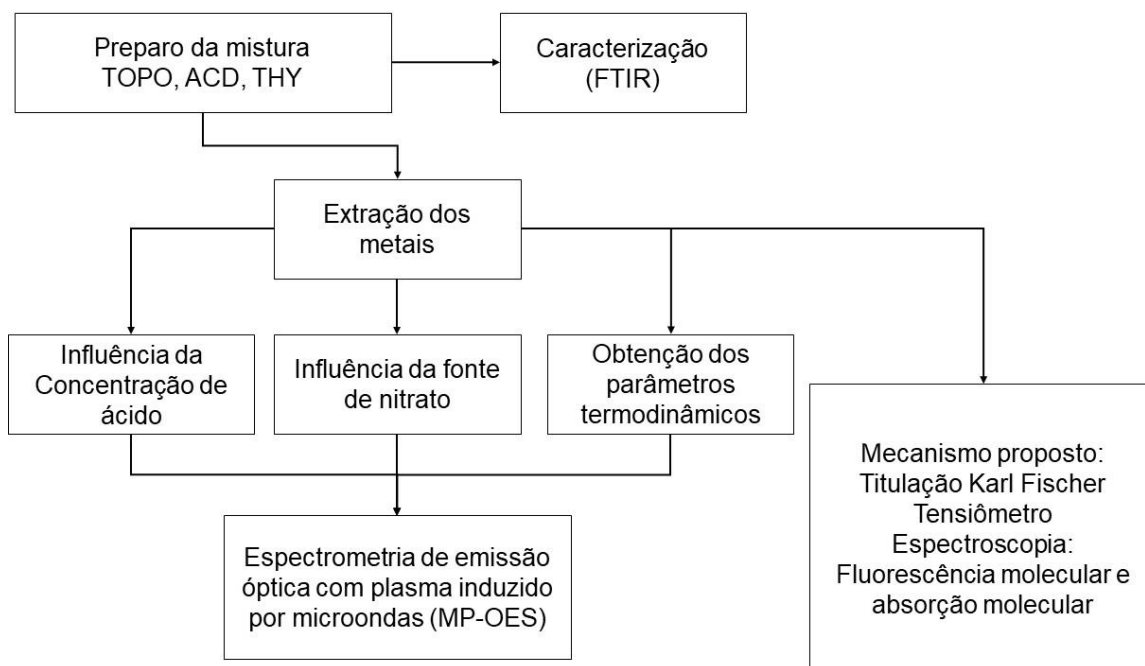
Verificar a influência de nitrato na capacidade de extração do solvente.

Investigar a influência da concentração de ácido nítrico na extração dos metais.

Investigar a influência da fonte de nitrato no procedimento de extração dos metais.

Verificar a influência da temperatura no processo de extração através dos parâmetros termodinâmicos.

3. Parte experimental



3.1. Reagentes

Óxido de trioctilfosfina (TOPO) (99%); Timol (99-101%), Ácido decanóico (99%); Nitrato de Níquel Hexahidratado (>98,5%), Nitrato de Neodímio Hexahidratado (99,9%), Nitrato de Praseodímio Hexahidratado (99,99%), Nitrato de Ítrio Hexahidratado (99%), Nitrato de Lantânio Hexahidratado (99,99%) e Nitrato de Cério(III) hexahidratado (99,99%) foram obtidos da Sigma Aldrich. Cloreto de ferro (III) hexahidratado (98%), Nitrato de Sódio (99%) e Ácido nítrico 65% foram obtidos da Vetec. Soluções de Cério(IV) (9,585 mg g⁻¹), Európio(III) (9,577 mg g⁻¹), Gadolínio(III) (9,683 mg g⁻¹) e Lutécio(III) (9,683 mg g⁻¹) foram obtidos da empresa SpecSol. Trioctilamina (TOA, 98%) foi obtida da Fluka.

3.2. Preparo do solvente eutético

TOPO, ACD e THY foram misturados conforme o ES desejado. Assim, foram obtidos os ES: TOPO + THY, TOPO + ACD, ambos em três frações molares diferentes de TOPO (0,3; 0,4 e 0,5) e THY + ACD. O constituinte de cada mistura eutética foi pesado e misturado um com o outro, em seguida aqueceu-se a mistura à 50 °C, sob agitação, por 1 hora. Posteriormente, a mistura foi deixada em repouso até temperatura ambiente.

3.3. Espectros de infravermelho com transformada de Fourier do solvente eutético (FTIR)

Os espectros de TOPO, ACD, THY e dos ES TOPO + THY, TOPO + ACD e THY + ACD foram obtidos através de um espectrômetro infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) (660-IR, Varian, EUA) equipado com um acessório de refletância atenuada (GladiATR, PIKE Technologies, EUA) na região de 400–4000 cm^{-1} com 16 varreduras e 4 cm^{-1} de resolução espectral.

3.4. Teor de água

Para a partição dos metais uma solução aquosa de HNO_3 contendo os metais foi colocada em contato com uma porção definida do ES TOPO+ADC (fração molar de TOPO 0,3; 0,4 e 0,5). Após agitação duas fases são formadas uma rica em água, denominada fase aquosa (AP) e outra rica em ES, denominada fase eutética (EP). O teor de água na ES foi determinado utilizando um titulador Karl Fisher Coulométrico (831, Metrohm, Suíça). Como a EP contém HNO_3 e, este ácido não é compatível com o método de Karl Fischer típico, foi necessário neutralizar o HNO_3 adicionando-se Trioctilamina (TOA), antes de proceder com a titulação. Assim, a cada EP foi adicionado um excesso de TOA, para garantir a total eliminação de HNO_3 . O teor de água do TOA puro foi determinado e subtraído para calcular o teor de água somente da EP.

3.5. Tensão superficial

A tensão superficial da EP TOPO + ACD para diferentes frações molares de TOPO (0,3, 0,4 e 0,5) foi obtida usando o método de queda pendente reversa utilizando um sistema de ângulo de contato Dataphysics OCA-20 (DataPhysics Instruments GmbH, Alemanha). O ES foi primeiro misturado com uma solução aquosa contendo 0, 1,0 ou 6,0 mol L^{-1} de HNO_3 e deixado em repouso por 24 horas. Após este período o sistema foi centrifugado a 2.000 rpm por 2 minutos e a EP foi coletada para análise.

3.6. Partição dos metais

A partição dos metais La(III), Ce(III), Ce(IV), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Y(III), Lu(III), Ni(II) e Fe(III) foi realizada em um sistema de duas fases líquidas formadas pela mistura de 0,50 g de solvente eutético TOPO + ADC (fração molar de TOPO 0,3, 0,4 ou 0,5) com 1,0 g de solução aquosa de HNO₃ (0,1 a 6,0 mol L⁻¹) ou NaNO₃ 2,0 mol L⁻¹ contendo os metais na concentração de 7,5 mmol kg⁻¹ a 25 e 50 °C.

Um sistema constituído pela mistura do ES TOPO + ADC, na fração molar adequada de TOPO, com solução aquosa de HNO₃ (0,10 a 6,0 mol L⁻¹) sem metal foi obtido para obtenção de uma fase aquosa. Uma porção desta AP foi utilizada como solvente para o preparo de solução 7,5 mmol kg⁻¹ do metal de interesse para mimetizar uma extração total do metal para a AP. Uma segunda porção da AP foi utilizada para medida do sinal do branco. A mistura do ES e solução aquosa sempre foi realizada sob agitação de 1 min e a separação das fases acelerada pela centrifugação a 10000 rpm por 5 min.

Para os estudos de variação da temperatura, foi utilizado como referência para os lantanídeos o lutécio (devido ao seu alto coeficiente de distribuição, principalmente em condições mais ácidas), em solução de HNO₃ (1,0 e 6,0 mol L⁻¹), em duas frações molares (0,3 e 0,5) em 25°C e 50°C, após contato da solução com o ES, as soluções foram centrifugadas a 10000 rpm por 5min e analisada via MP-AES. Para obtenção dos parâmetros termodinâmicos (ΔG , ΔH e ΔS) foram utilizadas as equações (1) e (2).

$$\Delta G = -RT \ln D \quad (1)$$

Onde ΔG é a variação da energia de Gibbs, R é a constante universal dos gases (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura em Kelvin na qual os experimentos foram realizados, D é o coeficiente de partição dos ETRs.

$$\ln(D) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} \times \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R}$$

(2)

Onde ΔH e ΔS é a variação da entalpia e entropia, respectivamente, R é a constante universal dos gases (8,31 J mol⁻¹ K⁻¹), e T é a temperatura em Kelvin na qual os experimentos foram realizados.

3.7. Porcentagem de extração, coeficiente de distribuição e fator de separação

A fase aquosa dos sistemas de extração contendo ou não metal foi separada da fase eutética, diluída apropriadamente em HNO₃ 1,0 % (v/v) e levada ao espectrômetro de emissão atômica com plasma induzido por microondas (MP-AES, Agilent, modelo 4100, EUA) para obtenção do sinal de intensidade de emissão para posterior obtenção da porcentagem de extração do metal para a EP (%E_{EP}). As linhas utilizadas para cada metal foram amplamente investigadas, buscando-se menor interferência espectral, maior sensibilidade, resposta linear e reprodutibilidade (Tabela 1).

Tabela 1. Linhas espectrais para cada metal após otimização das condições instrumentais

METAL	LINHA ESPECTRAL / nm
ferro	248,814
níquel	352,454
ítrio	324,227
cério	404,076
lantânio	394,910
praseodímio	440,882
neodímio,	430,358
európio	381,967
gadolínio	342,247
lutécio	355,443

A %E_{EP} foi determinada utilizando as equações (3) e (4).

$$\%E_{AP} = \frac{(Sinal_{AP} - Sinal_{branco})}{(Sinal_{TOTAL} - Sinal_{branco})} * 100 \quad (3)$$

$$\%E_{EP} = 100\% - E_{AP} \quad (4)$$

Onde %E_{AP} é a porcentagem de extração do metal para a fase aquosa. Sinal_{AP}, Sinal_{branco} e Sinal_{TOTAL} é o sinal de intensidade de emissão do metal presente na fase aquosa após extração, na AP denominada branco e na AP que mimetiza a extração total, respectivamente.

O coeficiente de distribuição foi determinado utilizando a equação (5):

$$D_M = \frac{\%E_{EP}}{100 - \%E_{EP}} \quad (5)$$

Onde D_M é o coeficiente de distribuição do metal, $\%E_{EP}$ é a porcentagem de extração do metal para a fase eutética.

O fator de separação entre dois metais pode ser obtido através da equação (6):

$$\alpha_{M_1/M_2} = \frac{D_{M_1}}{D_{M_2}} \quad (6)$$

onde D_{M_1} e D_{M_2} são os coeficientes de distribuição do metal 1 e 2, respectivamente.

3.8. Mecanismo de extração

Para a compreensão do mecanismo de extração que governa a interação entre o ES e os ETRs, foram realizados caracterizações e cálculos para determinar a geometria do complexo, inicialmente foram realizados os testes de inclinação da reta gerada pelo gráfico de $\ln[\text{TOPO}]$ vs. $\ln D$, onde a inclinação fornece o número de coordenação de ligante no metal. Posteriormente foram realizadas medidas de excitação e emissão de fluorescência e espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis).

3.8.1. Espectros de excitação e emissão de fluorescência

Para a obtenção do espectro de excitação e emissão, e o tempo de vida do Eu(III) na EP, foi usado um espectrofluorímetro Fluorolog – 3 Jobin Yvon – Spex (Modelo FL3-2T, Japão). As fontes de excitação utilizadas foram uma lâmpada de arco Xe 450 W e uma lâmpada Xe – Hg pulsada, para as medições de estado estacionário e resolvido no tempo, respectivamente. Os espectros de excitação e emissão foram registrados em 394,0 nm e 616,5 nm, respectivamente, em incrementos de 0,1 nm. Os espectros de emissão foram corrigidos para detecção e resposta espectral óptica do espectrofluorímetro. Os espectros de excitação foram corrigidos para a distribuição espectral da intensidade da lâmpada usando um detector de referência de fotodiodo. Um filtro de passagem de comprimento de onda

longo com uma transmitância máxima e uniforme acima de 400 nm foi posicionado antes do monocromador de emissão para reduzir o efeito de espalhamento do feixe incidente projetado para o monocromador. As medições resolvidas no tempo foram realizadas com a configuração descrita para os espectros de fluorescência usando uma lâmpada Xe-Hg pulsada (pulso de 6 μs na metade da largura e cauda de 20–30 μs). Todos os perfis de decaimento foram ajustados exponencialmente com cinética de primeira ordem.

Solução aquosa contendo de 0,1 mol L⁻¹ a 1,0 mol L⁻¹ NaNO₃ foi misturada com ES TOPO + ADC variando a fração molar de TOPO de 0,3 a 0,5. Após a mistura e centrifugação duas fases são formadas uma AP e uma EP. Este procedimento foi realizado para soluções com água e água deuterada. NaNO₃ foi usado no lugar do HNO₃, como a fonte de nitrato devido à extração de metal ser desprezível na presença de NaNO₃ para EP, cuja fração molar do ES usada de TOPO variou de 0,3-0,4. Após a extração, a EP é coletada e levada ao espectrofluorímetro para obtenção dos espectros. Para materiais contendo Eu(III), o número de moléculas de água na primeira camada de coordenação pode ser obtido a partir da diferença entre os valores de tempo de decaimento medidos em H₂O e D₂O utilizando a equação 7 (Supkowski, 1979):

$$n_{H_2O} = 1,1 \frac{1}{\tau(H_2O)} - \frac{1}{\tau(D_2O)} - 0,31 \quad (7)$$

onde: $\tau(H_2O)$ e $\tau(D_2O)$ são os tempos de decaimento em milissegundos em água e em D₂O, respectivamente.

3.8.2. Espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para propor o mecanismo que leva o metal a particionar preferencialmente para uma das fases, usou-se como modelo a partição de Eu(III). Um solução aquosa de HNO₃ 0,20 mol L⁻¹ contendo Eu(NO₃)₃, foi misturada com o ES TOPO+ACD na fração molar de TOPO igual a 0,5. Após a mistura, agitação e centrifugação a AP foi recolhida e levada ao espectrômetro UV-Vis (Shimadzu, UV-2550, TCC-240^a, Japão) com uma varredura de 340 a 500 nm, utilizando cubeta de quartzo de 1 cm de caminho óptico. Espectros também foram obtidos para a solução de európio e do ES, antes que eles fossem misturados.

Nitrato extraído para AP foi quantificado com o auxílio de uma curva analítica com concentração de nitrato de 0,1 a 0,8 mol L⁻¹. O espectro na região de 190 a 900 nm de cada solução de nitrato de concentração conhecida foi obtido, sendo o pico de absorção máxima em 301 nm. Em seguida a AP previamente recolhida foi levada ao espectrômetro UV-vis para obtenção da absorbância em 301 nm.

4. Resultados e discussão

4.1. Solvente eutético

Para o preparo do ES foram escolhidos os constituintes TOPO, ACD e THY, uma vez que neste trabalho deseja-se investigar solvente eutético do tipo V. Esse solvente é caracterizado por possuir doadores e receptores de ligação de hidrogênio, que propiciam um carácter hidrofóbico ao ES. Essa característica possibilita substituir os típicos solventes utilizados na extração por solvente, muito utilizada nos processos hidrometalúrgicos consolidados no setor industrial. Outra motivação na escolha destes componentes é que eles apresentam menor toxicidade e baixa solubilidade em água, propiciando uma extração líquido-líquido ambientalmente mais amigável. O óxido de trioctilfosfina atua como acceptor das ligações de hidrogênio e os demais componentes da mistura (ácido decanóico e o timol), atuam como doadores. No caso de THY e ACD o grupo fenólico do timol possui carácter mais ácido atuando como acceptor da ligação de hidrogênio, enquanto o ACD atua como doador.

A estrutura e características dos componentes são mostrados na figura 4 e na tabela 2.

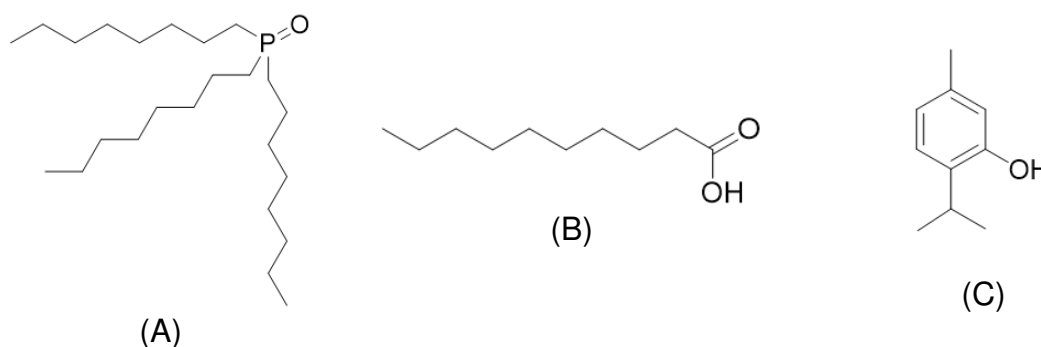


Figura 4. Estruturas do óxido de trioctilfosfina (A), Ácido Decanóico (B) e Timol (C).

Tabela 2. Características dos componentes puros usados para o preparo do solvente eutético

Composto	Solubilidade em água (g L ⁻¹) ^a	LD50* (oral/rato) (mg kg ⁻¹) ^b	Preço (R\$ kg ⁻¹) ^c
óxido de trioctilfosfina	0,00015	>2000	55-330
Ácido decanóico	0,0618	>10.000	44-173
Timol	0,9	980	112-458

^a(Mackay e Boethling, 2000), ^b(Sigma Aldrich) ^c(Convertido para real de Schaeffer, et al., 2020)

*LD50 – é a dose letal necessária de uma substância para matar 50% de uma população em teste (normalmente é miligramas de substância por quilograma de massa corporal dos indivíduos).

A tabela 3 apresenta as propriedades dos solventes eutéticos estudados neste trabalho, após a mistura e resfriamento a temperatura ambiente.

Tabela 3. Propriedades do solvente eutético TOPO+ACD, TOPO+THY e THY+ACD

Composição eutética	Temperatura de Fusão mistura (K)	Desvio da idealidade (K)	Densidade (g cm ⁻³)	Viscosidade (mPa.s)
TOPO+ACD	258,03 ^a	29,2 ^b	0,8810 ^a	44,11 ^a
TOPO+THY	260 ^a	48,5 ^b	0,8980 ^a	69,93 ^a
THY+ACD	289,98 ^c	3,0 ^c	0,9301 ^c	12,16 ^c

fração molar de TOPO igual a 0,5, densidade e viscosidade obtidas a T = 298,15K. Desvio da idealidade é a variação da temperatura eutética ideal (teórica) e a temperatura eutética real (experimental). ^a(Schaeffer, et al., 2020), ^b(Vargas, et al., 2021), ^c(Martins, et al., 2018).

Ao misturar TOPO+ACD, TOPO+THY e THY+ACD aquecer à 50 °C e resfriar a temperatura ambiente, nota-se que todas permaneceram líquidas. Isto ocorre devido a diminuição do ponto de fusão da mistura quando comparado com o ponto de fusão dos componentes isolados.

Analisando o desvio da idealidade, pode-se perceber que o ES THY+ACD possui o menor desvio, isso indica que este ES é muito próximo de uma mistura ideal. Solventes eutéticos profundos (DES) são determinados quando o valor de ΔT é negativo, ou seja, a temperatura de fusão experimental é menor que a temperatura

de fusão ideal, nem todo solvente eutético pode ser considerado profundo (Smith, Abbot e Ryder, 2015).

A diminuição no ponto de fusão ocorre devido às interações entre os componentes quando submetidos ao contato um com o outro. Abbot et al. (2003) relataram que a depressão do ponto de fusão após a mistura de aceptores de ligação de hidrogênio com doadores de ligação de hidrogênio, surge das interações entre eles, com efeitos adicionais, como a simetria molecular de cátions. Pontos de fusão de uma mistura eutética inferiores a 50°C são bastante interessantes devido às aplicações de fácil execução dos solventes, como por exemplo a extração de metais em larga escala, a temperatura ambiente (Zhang, et al., 2012).

Analisando as cadeias dos constituintes da mistura (figura 4), observa-se que para o TOPO, os pares de elétrons desemparelhados do grupo fosfina, atuam como aceptores da doação dos hidrogênios dos compostos, cuja disponibilidade de hidrogênio para realização da ligação é maior.

Para os doadores de ligação de hidrogênio, participam os grupos hidroxil fenólicos do timol e o ácido carboxílico para os demais constituintes, formando uma mistura eutética estável a temperatura ambiente. Para o solvente cuja composição é o timol e ácido decanóico, participam como doador de ligação de hidrogênio, a hidroxila do timol e comoceptor o oxigênio do grupo carboxila do ácido decanóico, uma vez que para formação eutética é necessária interação entre pares desemparelhados e hidrogênios “disponíveis”.

É possível visualizar essa característica na formação dos solventes eutéticos quando analisamos os espectros de infravermelho de cada mistura e dos seus componentes isolados, esse espectro é apresentado na figura 5.

Analisando os espectros de infravermelho, pode-se observar que para o ES TOPO+ACD, ocorre uma deformação na banda referente ao grupo fosfina, os estiramentos referente as ligações P=O, quando não estão associadas a ligação de hidrogênio, ocorrem em torno de 1350-1150 cm^{-1} , quando o composto está associado a ligação de hidrogênio essa banda é deslocada para 1250-1190 cm^{-1} , como podemos observar no espectro da figura 5, quando o TOPO está sozinho, uma banda de absorção aparece próximo a 1350-1150 cm^{-1} , já quando o ES é formado, essa banda é deslocada comprovando a ligação de hidrogênio entre os constituintes do ES.

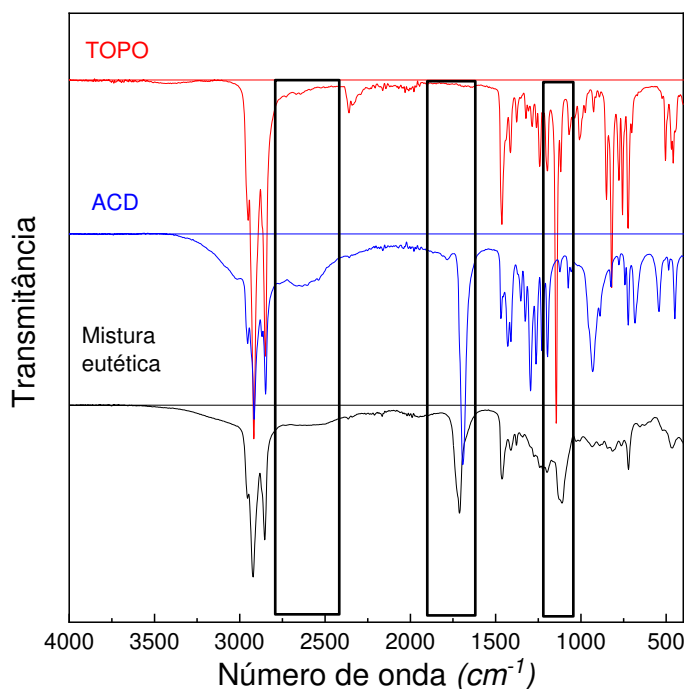


Figura 5. Espectros FTIR dos solventes eutéticos composto por TOPO+ACD e de seus constituintes isolados. Fração molar de TOPO 0,5.

Analisando o espectro do ACD (figura 5), tem-se a banda de absorção da carbonila -COOH, devido à estrutura de ressonância entre os átomos de carbono e oxigênio. Esse espectro gera duas bandas de estiramentos, uma simétrica e outra assimétrica, aparecendo a banda simétrica em 1440-1335 cm^{-1} , enquanto o estiramento assimétrico resulta em uma banda entre 1650-1550 cm^{-1} . Contudo, uma banda característica de ácido carboxílico é apresentada entre 3300-2250 cm^{-1} . No espectro do ES apresentado acima essa banda sofre sobreposição da banda de estiramento C-H em 3000-2750 cm^{-1} devido ao tamanho da cadeia carbônica do ácido.

Ainda é importante notar nos espectros de FTIR da figura 5, com os componentes isolados e da mistura eutética, é a ausência de novas bandas de absorção. Indicando que nenhuma reação química ocorreu com geração de novos produtos durante a formação do ES. Ao comparar os espectros dos três solventes eutéticos (espectros FTIR dos ES TOPO+THY e THY+ACD estão apresentados na figura A1 do apêndice) observa-se os desvios das bandas referentes ao grupo P=O e COO⁻ dos constituintes, contudo, o desvio no sistema TOPO+ACD é maior que o desvio no sistema THY+ACD, isso pode ser comparado com a idealidade do

sistema. Ao analisar esses espectros conjuntamente com a tabela 3, percebe-se que o menor desvio de banda está relacionado ao solvente que tem menor desvio da idealidade, ou seja, um solvente eutético ideal é aquele cujas propriedades teóricas dos componentes isolados são preservadas mesmo após a mistura.

4.2. Solvente eutético para extração dos metais

Os ES TOPO+ACD, TOPO+THY e ACD+THY nas frações molares de TOPO 0,3, 0,4 e 0,5 para o TOPO+ACD e 0,5 para TOPO+THY foram empregados para a extração dos metais em diferentes concentrações de HNO_3 1,0 e 6,0 mol L^{-1} . Entretanto, ao misturar o ES TOPO+THY com a solução aquosa ácida percebeu-se uma coloração marrom na EP como pode ser observado na Figura 6. Essa coloração é devido a degradação do THY na presença de um oxidante forte (NO_3^-).



Figura 6. Imagem do sistema bifásico constituído pelo ES TOPO+THY e solução aquosa de solução de ácido nítrico 1,0 mol L^{-1} (fase superior rica em ES e fase inferior rica em HNO_3).

Compostos fenólicos na presença de agentes oxidantes fortes, sofrem degradação, ocorrendo o fenômeno de oxidação (Imamura, P. M. e Baptistella, L. H. B., 2000), esse fenômeno depende da concentração do agente oxidante, originando produtos “orto” ou “para”. Contudo, no caso do timol, devido a impedimentos estéricos, a formação de composto “orto” é desfavorável quando comparado com formação de composto “para”. O esquema de degradação do timol na presença de HNO_3 é apresentado na figura 7.

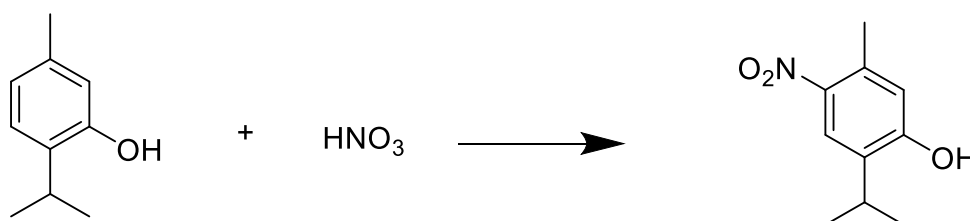


Figura 7. Esquema de oxidação do timol na presença de HNO_3 .

A presença do grupo hidroxila no anel aromático ativa as posições “orto” e “para” na oxidação do fenol. Essa reação pode ocorrer com soluções de ácido diluídas. Segundo a literatura, a obtenção preferencial de produtos mononitrados pode ser conseguida sob condições brandas, como na temperatura próxima a ambiente (20 a 25 °C) (Imamura e Baptistella, 2000), usada neste trabalho. Pode-se observar o fenômeno de oxidação do THY analisando os espectros FTIR da EP apresentado na figura 8 com os estiramentos do grupo NO_2 formado a partir da oxidação.

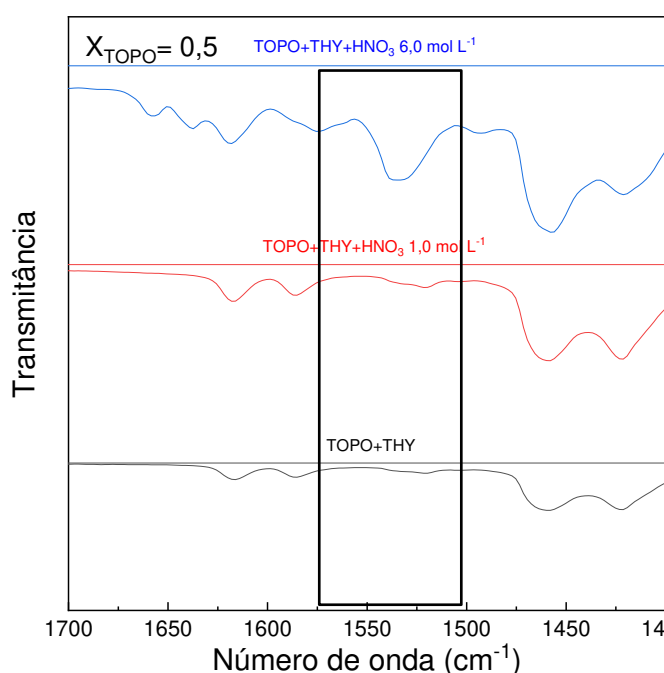


Figura 8. Espectros de FTIR do solvente eutético TOPO+THY com fração molar de TOPO 0,5.

Ao analisar os espectros, observa-se o surgimento de uma banda em torno de 1650-1450 cm^{-1} referente as vibrações assimétricas do grupo NO_2 , comprovando a formação dos nitrofenóis, dessa forma os solventes eutéticos constituídos por timol não puderam ser aplicados para a extração dos metais. Assim, somente o ES TOPO+ACD foi utilizado para as investigações que se seguem.

4.3. Influência da fração molar de TOPO na extração dos lantanídeos

Três frações molares de TOPO (0,3; 0,4 e 0,5) em relação a ACD foram investigadas para melhor compreender a capacidade de extração ETR leve, médio e pesado usando o ES TOPO+ACD. Frações molares inferiores e superiores aos valores supracitados se apresentam sólidas a temperatura ambiente.

A figura 9 apresenta o coeficiente de distribuição de La(III), Ce(IV), Eu(III) e Lu(III) em ácido nítrico (1,0 e 6,0 mol L⁻¹) e o fator de separação de Ce/La, Eu/La e Lu/La em função da fração molar de TOPO constituinte do ES TOPO+ACD. À medida que a fração molar de TOPO aumenta, o coeficiente de distribuição também aumenta, apresentando uma variação nos valores de D_{ETR} de 6,0 para 12,0 com Ce(IV), 0,1 para 8,0 com Eu(III), 0,1 para 6,0 com Lu(III) em HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ quando aumenta-se a fração molar de 0,3 para 0,5 respectivamente, La(III) não tem um aumento significativo de coeficiente de distribuição com o aumento da fração molar, em contrapartida, o fator de separação dos metais com o aumento da fração molar sofre um decréscimo, passando de 65 para 10 para Ce(IV)/La(III) quando a fração molar de TOPO aumenta de 0,4 para 0,5, em HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ esse comportamento ocorre nas duas condições ácidas estudadas (1,0 e 6,0 mol L⁻¹).

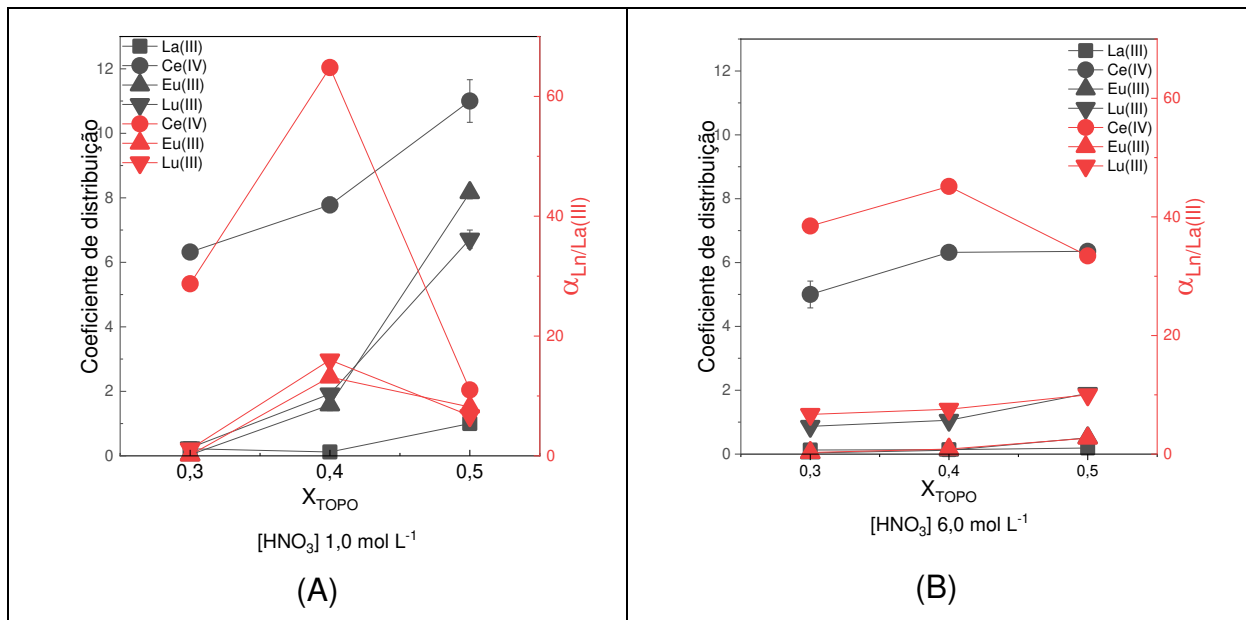


Figura 9. Coeficiente de distribuição de ETR leve, médio e pesado em três diferentes proporções molares de TOPO no solvente eutético composto por TOPO+ACD, utilizando HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e 6,0 mol L⁻¹.

Para a fração molar de TOPO igual a 0,3 o coeficiente de distribuição de metais ficou próximo a zero ($D_{\text{ETR}} = 0,20$ a $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e $0,10$ a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3) para os metais trivalentes e $D_{\text{ETR}} = 6,32$ para Ce(IV) nas duas condições ácidas, indicando que a quantidade de TOPO disponível no sistema não é suficiente para separar os metais trivalentes quando a fração molar de TOPO é 0,3. Isso pode ser porque a alta concentração de doadores de ligação de hidrogênio (ACD), como na fração molar deste componente igual a 0,7, ocorre inibição da formação preliminar do $\text{TOPO} \cdots \text{Ln}^{3+}$. Esse complexo é necessário para que ocorra a extração dos ETR. Um comportamento semelhante com a diminuição da fração molar de TOPO foi relatado para a extração de $[\text{PdCl}_4]^{2-}$ em TOPO+ACD em que, o excesso de ACD suprimiu a formação do aduto $\text{TOPO} \cdots \text{H}^+$ (Vargas, S. J., et al., 2021). Quando a fração molar aumenta para 0,5, ocorre um aumento na extração dos ETRs, indicando que o TOPO é o principal responsável pela extração desses metais no sistema.

A extração preferencial do metal para a EP ocorre por causa da formação de um complexo entre o ETR e o TOPO, juntamente com os íons nitrato que estão livres na solução. Os resultados apresentados na figura 9 mostram a influência da concentração de TOPO sobre a partição do ETR. Quanto maior for a concentração de TOPO, maior será a eficiência de extração do metal para a EP. Esse comportamento ocorre devido à maior disponibilidade de complexação do TOPO em maiores concentrações. Uma vez que o TOPO é um extratante do tipo solvatante, sua capacidade de induzir a extração do ETR em meio a diluentes orgânicos, depende dos complexos presentes na fase aquosa/ácida (Surakitbanharn, Muralidharan, Freiser, 1991; Rydberg, 2004).

4.4. Influência da fonte de nitrato sobre a partição dos metais

A figura 10 mostra os coeficientes de distribuição dos ETRs obtidos quando uma solução $7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ do ETR em meio de HNO_3 ou NaNO_3 $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ foi misturada com ES TOPO+ACD fração molar 0,5. O $\ln D_{\text{ETR}}$ quando NaNO_3 está presente é maior do que na presença de HNO_3 , sendo esse valor de $\ln D_{\text{ETR}} = \sim 1,0$ para o HNO_3 e $\ln D_{\text{ETR}}$ ficando entre 6,0 e 8,0 quando utiliza-se NaNO_3 . Uma possível explicação para estes resultados é que a atividade da água na AP é amplamente

afetada pelos íons presentes nela. Isso, por sua vez, influencia a extração do ETR para a EP (Arichi et al., 2006).

Os eletrólitos afetam em grande parte a extração do metal, pois permanecem na solução em que são mais solúveis e transferem os demais solutos para uma fase pobre em soluto (Palei. S., 2010). Em adição o efeito “*salting-out*” é mais pronunciado na presença de NaNO_3 . Isto porque o efeito “*salting-out*” do sódio é maior que o do hidrogênio. O aumento da concentração de sal no sistema (NaNO_3) faz com que a solubilidade dos ETR diminua na AP, induzindo a migração para a EP sendo mais eficientemente extraídos para esta fase (Tang e Weng., 2013).

A extração dos ETRs em presença de NaNO_3 , ocorre praticamente em sua totalidade, isso pode estar ligado ao fenômeno de co-extração limitada do sódio, em relação à migração de ácido nítrico para a EP (Hoogerstraete e Binnemans, 2014). Na presença de NaNO_3 a extração para a EP é favorecida. Entretanto, a seletividade diminui resultando em fatores de separação entre os ETR baixo. Portanto, utilizar HNO_3 favorece a separação dos ETR. Como no caso de Acharya et al. (2017) que obtiveram um aumento na eficiência de extração de La(III) de 18,9% para 91,9% quando substituíram o HNO_3 pelo NaNO_3 . O sistema de extração proposto utilizou Cyanex 923 (TOPO comercial) como extratante e o solvente petrofina.

Outro trabalho também relata este mesmo comportamento (Panda, et al. 2013). A extração de Nd(III) para fase orgânica aumentou de 10,6 para 42% quando o HNO_3 foi substituído por KNO_3 . Neste caso foi empregada uma mistura de Cyanex 272 e Cyanex 921 em querosene. Com a mistura binária composta por Cyanex 272 e Cyanex 923 o aumento da extração de Nd(III) foi de 5,5 para 50%, uma porcentagem maior ainda, devido ao efeito “*salting-out*” proporcionado pelo sal no sistema. A porcentagem de extração encontrada por estes autores é inferior a encontrada neste trabalho, onde os metais são extraídos praticamente em sua totalidade nesse estudo.

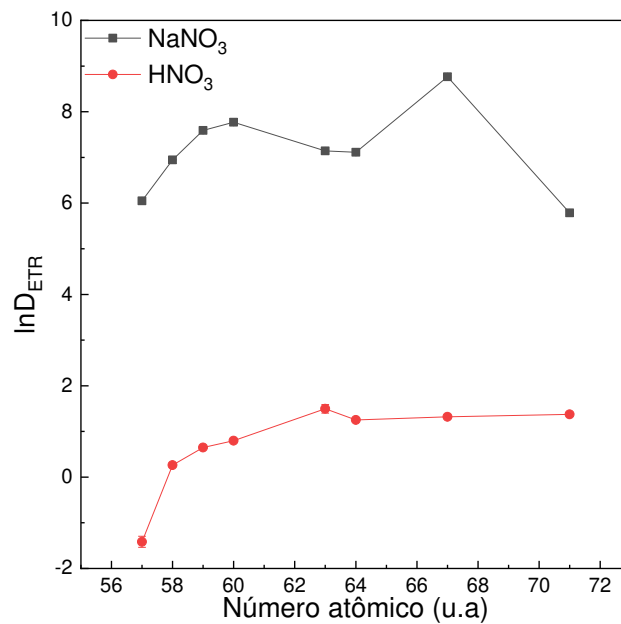


Figura 10. Coeficiente de distribuição em sistema composto por TOPO+ACD fração molar de TOPO 0,5, utilizando HNO₃ e NaNO₃ 2,0 mol L⁻¹. Sequência de metais de acordo com o número atômico: La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Y(III) e Lu(III).

4.5. Efeito da concentração de ácido na extração dos elementos terras raras

Os experimentos de extração foram realizados em meio ácido para garantir a protonação do ACD. Após a realização da extração misturando a fase aquosa ácida contendo o ETR com o ES e posterior quantificação do ETR na AP, obteve-se o coeficiente de distribuição de cada ETR (D_{ETR}).

A figura 11 apresenta o D_{ETR} em função do número atômico de cada elemento, lembrando que devido o raio iônico do ítrio ser similar ao do Hólmio, esse elemento foi particionado como ETR pesado no lugar do Hólmio. As extrações foram realizadas utilizando como solvente eutético TOPO+ACD na fração molar de 0,5, em seis diferentes concentrações de HNO₃ (0,1 a 6,0 mol L⁻¹). À medida que o número atômico aumenta, o D_{ETR} varia (de ~0 a 10) até o número atômico 63, posteriormente sofre um decréscimo variando de 10 a 2.

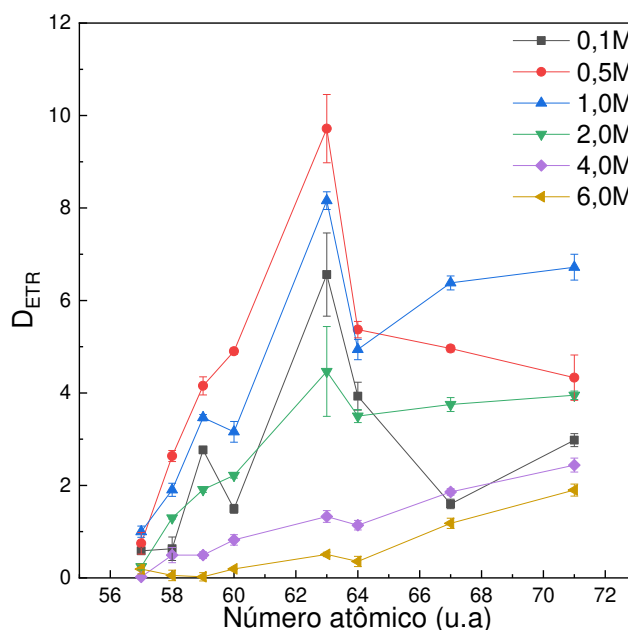


Figura 11. Coeficiente de distribuição dos ETR em função do número atômico em diferentes concentrações de HNO₃. [ETR] = 7,5 mmol kg⁻¹ por TOPO+ACD fração molar de TOPO 0,5 a 25 ° C e razão de fase A/O 2:1. Sequência de metais de acordo com o número atômico: La(III), Ce(III), Pr(III), Nd(III), Eu(III), Gd(III), Y(III) e Lu(III).

O padrão de extração segue uma elevação nos valores de D_{ETR} quando o número atômico aumenta até 63, correspondente ao elemento Európio, fato esse que ocorre devido à contração dos lantanídeos com o aumento no número atômico. Após o número atômico 63, um decréscimo é observado, podendo dividir essa extração em dois momentos. O primeiro eletrostático entre os metais maiores e o extratante, e o segundo leva em conta o tamanho menor dos metais com o tamanho da cadeia alquil do TOPO, ocorrendo impedimentos estéricos (Reddy, et al., 1998). Machanda, et al., em 1977, conclui em seu trabalho, que a formação de complexos entre TOPO e os lantanídeos, sofre uma diminuição com o aumento no número atômico (segundo momento da extração); o autor explica que esse fenômeno ocorre devido ao aumento do efeito indutivo dos lantanídeos com a diminuição do seu raio iônico.

Peters, et al., no ano de 2020. Mencionou em seu trabalho que em solução, o número de coordenação de $[Ln(H_2O)_n]^{3+}_{(aq)}$ é 9 para os primeiros lantanídeos (La-Sm) e 8 para os metais posteriores (Dy-Lu), com os metais intermediários exibindo uma mistura de oito e nove espécies coordenadas, com isso, é possível observar a

diminuição na extração dos metais de acordo com essa diminuição do número de coordenação ligado ao tamanho do extratante utilizado.

Em um procedimento de extração líquido-líquido, saber a capacidade de extração do sistema com um analito de interesse é de suma importância para a escolha do sistema de extração. Quando se fala em metal lantanídeo, tem-se um determinado valor agregado sobre ele, sendo o lantânio o metal de menor valor dentre a série, com isso, torna-se interessante encontrar um sistema cuja capacidade de separação dos demais metais com o lantânio seja eficiente.

Com o intuito de obter um sistema com facilidade para separação e valoração dos elementos terras raras, foram obtidos o fator de separação dos ETR em duas condições ácidas, uma mais diluída ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e outra mais concentrada ($4,0 \text{ mol L}^{-1}$). A figura 12 apresenta os fatores de separação nas duas condições ácidas estudadas, nota-se um aumento do fator de separação dos ETRs com lantânio de 20 a 110 em ácido $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ e entre 5 e 10 em ácido $0,5 \text{ mol L}^{-1}$.

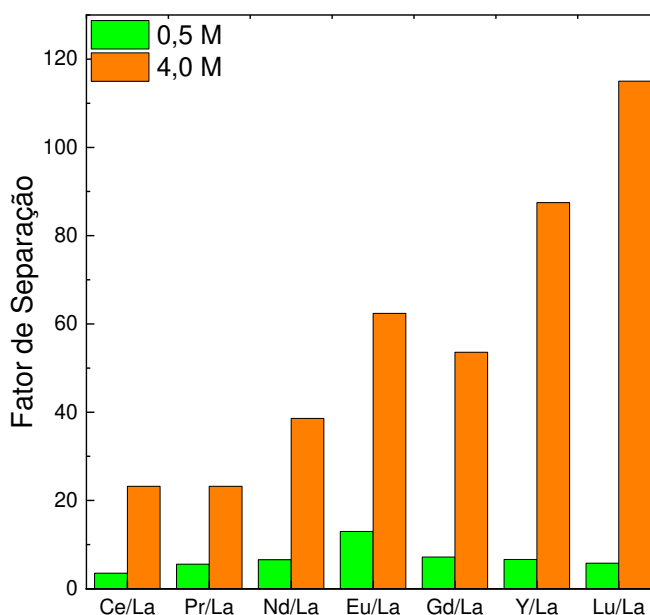


Figura 12. Fator de separação dos ETRs com lantânio em $0,5$ e $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 . $[\text{ETR}] = 7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ por TOPO+ACD fração molar de TOPO $0,5$ a 25°C e razão de fase A/O 2:1.

Analisando a figura 12, nota-se um padrão de crescimento no fator de separação dos ETRs e La(III), com o aumento do número atômico em concentração

de ácido de 4,0 mol L⁻¹, fato esse ocorrido devido à baixa extração do lantânio nessa condição. Em 0,5 mol L⁻¹ o fator de separação foi menor e quase constante, pois nessas condições o lantânio foi extraído na mesma proporção que os demais metais. Quando a concentração de ácido aumenta, o fator de separação aumenta, indicando uma maior seletividade em concentrações maiores de ácido. Com o aumento da concentração de ácido, ocorre uma diminuição no coeficiente de distribuição de todos os metais. Essa diminuição na eficiência pode ser minimizada com extrações consecutivas.

El Nadi. Y., (2012) encontrou valores de fator de separação de Ítrio e Neodímio com Lantânio em soluções ácidas diluídas utilizando em seu sistema de extração o TOPO comercial (Cyanex 923) em Xyleno, próximos ao encontrado neste estudo sendo iguais a 2,7 e 6,2 respectivamente. Contudo, o autor explica que valores altos de fator de separação entre os metais lantanídeos não foi possível devido às propriedades semelhantes destes metais.

Aly et al. (2016) também encontrou em seus estudos de extração de Cério, Itérbio e Ítrio, utilizando TOPO comercial, valores de fator de separação baixos e próximos ao encontrado neste trabalho, confirmando o que já foi citado anteriormente a respeito da dificuldade em separar os lantanídeos, devido suas propriedades semelhantes.

Dessa forma, pode-se notar dois regimes de extração, um regime extrator conduzido em baixa concentração de ácido e um outro regime extrator desencadeado pela reorganização do solvente, induzida pela alta concentração de ácido.

Para explicar o perfil de extração em diferentes concentrações de ácido utilizou-se a variação da energia livre de Gibbs, (equação 1):

$$\Delta G_r = -RT \ln D - (1)$$

Após a obtenção do ΔG , montou-se um gráfico da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) em função da concentração de ácido nítrico. A figura 13 apresenta o ΔG em função da concentração de ácido, nota-se uma diminuição no valor de ΔG (1143 a -2402 kJ mol⁻¹) para cério, (-4660 a -5634 kJ mol⁻¹) para európio e (-2705 a -4720 kJ mol⁻¹) para lutécio quando a concentração de ácido varia de 0,1 a 1,0 mol L⁻¹, posteriormente, com o aumento da concentração de ácido para 6,0 mol L⁻¹ o valor de ΔG sofre um aumento (-2402 a 7203 kJ mol⁻¹) para cério, (-5634 a 1677 kJ mol⁻¹) para európio e (-4720 a -1590 kJ mol⁻¹) para lutécio.

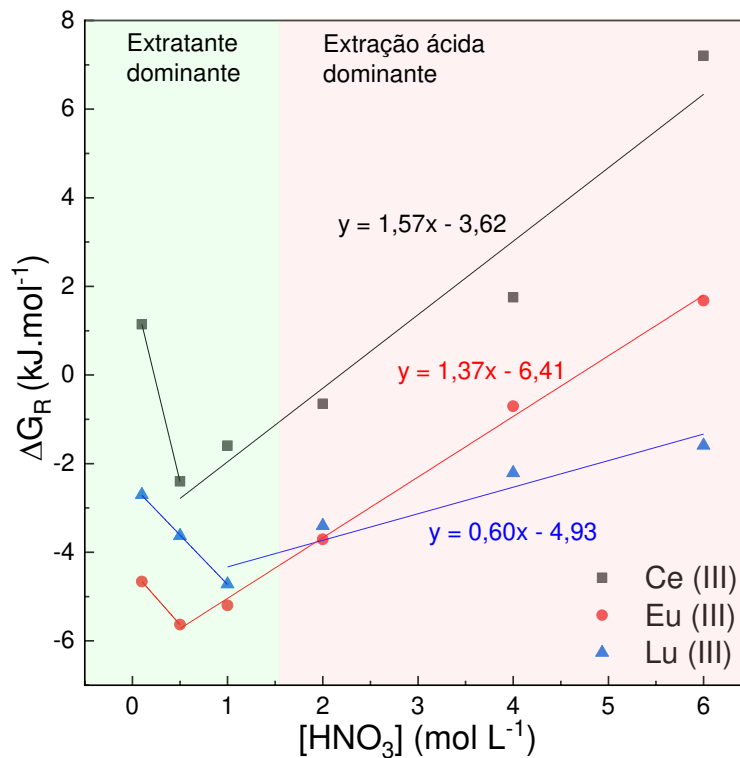


Figura 13. Variação da energia de Gibbs em função da concentração de HNO_3 . $[\text{ETR}] = 7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ por TOPO +ACD fração molar TOPO 0,5, a 25°C e razão de fase A/O 2:1.

Nas concentrações menores de ácido nítrico, $\Delta G < 0$, tende a diminuir ainda mais quando a concentração aumenta nessa faixa de diluição, indicando uma partição muito favorável do metal para a EP. A partir da concentração de $\text{HNO}_3 > 1,0 \text{ mol L}^{-1}$ ΔG aumenta, indicando que o fenômeno de partição do metal para a EP fica menos favorável. Como explicado anteriormente, a figura 13 mostra os dois mecanismos de partição que ocorrem nestas condições experimentais. O primeiro é governado pelo extratante e o segundo é governado pela quantidade de ácido no meio. Entretanto, existe uma região intermediária, na qual há a contribuição dos dois mecanismos simultaneamente para a partição. Em adição, observou-se que durante toda a realização dos experimentos, não houve a formação de uma terceira fase no sistema, indicando que em toda faixa de concentração de HNO_3 o solvente eutético manteve suas propriedades preservadas.

El-Nadi (2010) estudou a influência de diferentes diluentes com TOPO comercial denominado Cyanex 923 sobre a partição de Pr(III) e Sm(III). O perfil de partição foi semelhante ao encontrado neste trabalho, ou seja, um acréscimo em

concentração de 0,5 mol L⁻¹ de HNO₃ e posterior decréscimo com o aumento até 6,0 mol L⁻¹.

4.6. Partição de Ce (III) e Ce (IV)

Nem sempre a espécie Ce(III) é encontrada em resíduos eletroeletrônicos, mas sim a espécie Ce(IV). Desta forma, ambas as espécies foram particionadas em um sistema constituído pela mistura do ES TOPO+ACD fração molar 0,5 de TOPO e solução HNO₃ com concentração variando de 0,1 a 6,0 mol L⁻¹ contendo 7,5 mmol kg⁻¹ de Ce(III) e Ce(IV).

A figura 14 apresenta o coeficiente de distribuição, fator de separação das espécies de cério e o fator de separação entre Ce(IV)/La em HNO₃ com concentração variando de 0,1 a 6,0 mol L⁻¹. Nota-se que os $D_{\text{Ce(IV)}}$ são maiores que o $D_{\text{Ce(III)}}$ para todas as concentrações de HNO₃. Na concentração de 0,5 mol L⁻¹ de HNO₃ obteve-se maiores valores de D ($D_{\text{Ce(IV)}} = 15$ e $D_{\text{Ce(III)}} = 3$). Acima desta concentração de HNO₃ conforme a concentração de ácido aumenta o D diminui para ambas as espécies de Ce. Essa diferença na capacidade de extrair melhor para a EP a espécie com maior número de oxidação é devida à maior interação entre o metal com carga maior e o extratante. Assim, Ce(IV) possui uma maior interação com o TOPO do que o Ce(III) como também evidenciado por Kuang, et al. (2017). Em adição, se Ce(III) estiver presente em uma amostra é interessante adicionar uma etapa de oxidação de Ce(III) a Ce(IV) para separação Ce(IV) e valorizar este metal, pois como mostrado na figura 12, o fator de separação Ce(IV)/La é alto em concentração de HNO₃ 4,0 mol L⁻¹. Outro resultado interessante deste estudo é que em concentração de HNO₃ de 6,0 mol L⁻¹ é possível separar as espécies de Ce.

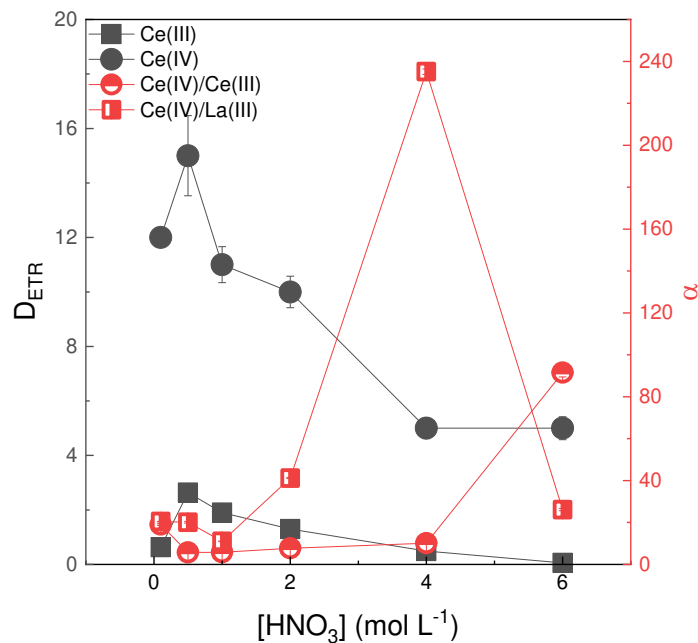


Figura 14. Coeficiente de partição do Ce(III/IV). $[Ce] = 7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$, $[HNO_3] = (0,1 \text{ a } 6,0) \text{ mol L}^{-1}$ e fração molar de TOPO = 0,5.

4.7. Partição de nitrato no sistema de extração

Solução aquosa de HNO_3 1,0 e 6,0 mol L^{-1} foi misturada com solvente eutético TOPO+ACD em frações molares de TOPO 0,3, 0,4 e 0,5 com o intuito de verificar a partição dos íons nitrato no sistema bifásico. As condições ácidas escolhidas foram 1,0 e 6,0 mol L^{-1} devido ao comportamento diferente na extração dos lantanídeos nessa condição (figura 11). A figura 15 apresenta a extração de HNO_3 (1,0 e 6,0 mol L^{-1}) nas frações molares de TOPO (0,3, 0,4 e 0,5). Nota-se que, com o aumento da fração molar de TOPO, variando de 0,3 para 0,5, ocorre o aumento na extração de HNO_3 pelo sistema de 0,13 a 0,31 mol L^{-1} quando extraído HNO_3 na concentração de 1,0 mol L^{-1} e 0,17 para 1,65 mol L^{-1} quando aumenta-se essa concentração para 6,0 mol L^{-1} .

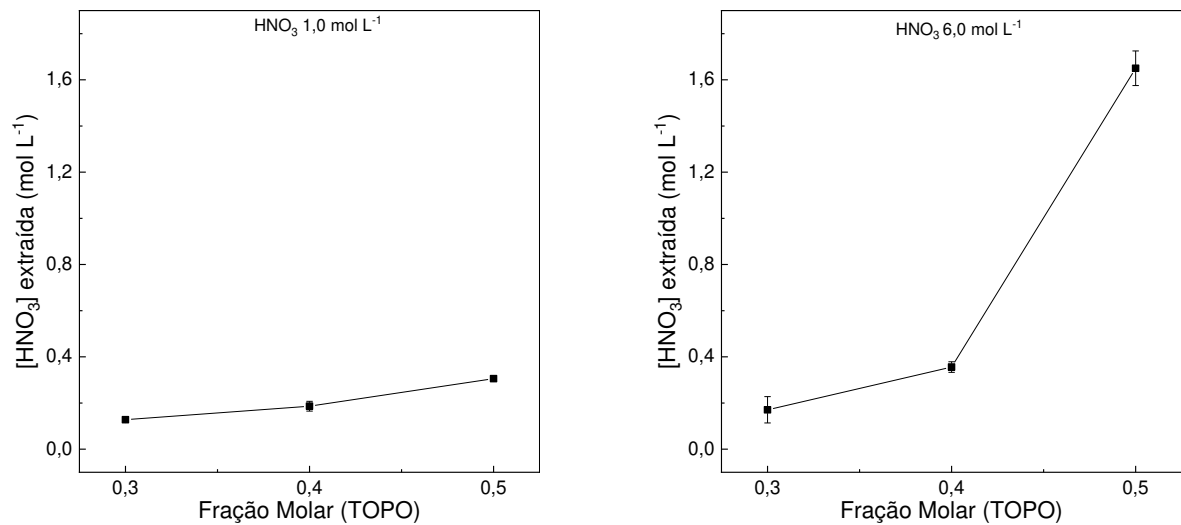


Figura 15. Extração de Nitrato em três diferentes proporções molares de TOPO no solvente eutético composto por TOPO+ACD. À esquerda extração utilizando HNO₃ 1,0 mol L⁻¹. À direita, extração utilizando HNO₃ 6,0 mol L⁻¹.

Ao analisar a figura 15, nota-se que em altas concentrações de ácido a extração de nitrato aumenta na proporção molar de TOPO:NO₃ de aproximadamente 1:1, com isso é possível explicar a diminuição da extração de ETR com o aumento da concentração de ácido. Acharya, Mishra e Chand, (2017) apresentam em seu trabalho uma proporção molar de extração entre um sistema composto por TOPO comercial e a extração de nitrato ocorre na proporção 1:1, corroborando com os resultados encontrados neste trabalho, onde, em fração molar de TOPO 0,5 tem-se uma concentração de 1,58 mol L⁻¹ de TOPO e nessa condição, foram extraídos 1,60 mol L⁻¹ de nitrato.

4.8. Teor de água na fase eutética

Juntamente com a extração de ácido nítrico foram realizadas as análises do teor de água através da Titulação de Karl Fischer, essas análises foram realizadas nas três diferentes frações molares de TOPO e em duas concentrações de HNO₃ 1,0 e 6,0 mol L⁻¹. A figura 16 apresenta o teor de água no ES, após contato com H₂O (ausência de ácido) e contato com a solução de HNO₃. Nota-se que, aumentando a concentração de ácido, o teor de água diminui, indo de 1,57 para 1,39 %(m/v), 1,49 para 1,36 %(m/v) e 1,72 para 1,32 %(m/v) nas frações molares de TOPO de 0,3, 0,4 e 0,5 respectivamente.

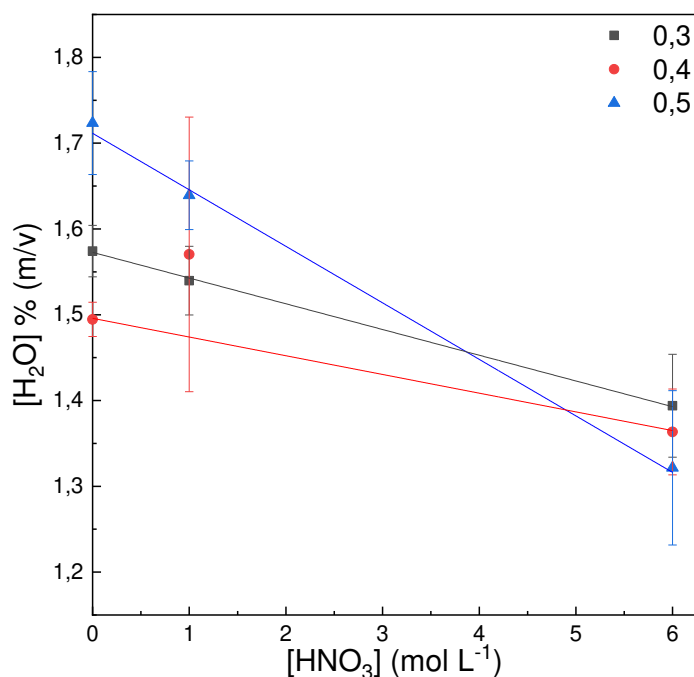


Figura 16. Teor de água nos solventes eutéticos composto por TOPO+ACD em diferentes proporções molares de topo, em contato com H₂O, HNO₃ 1,0 mol L⁻¹ e HNO₃ 6,0 mol L⁻¹.

Com o aumento da concentração de ácido no sistema eutético, observa-se uma diminuição no teor de água, isso pode ser explicado pela preferência do ES pelo nitrato em vez da água, ocorrendo então uma troca. Pode-se dizer que a constante de formação do complexo TOPO-NO₃⁻ é maior do que o aqua-complexo de TOPO de acordo com os resultados apresentados.

Como mencionado anteriormente na discussão da figura 15, a proporção entre TOPO:NO₃⁻ é de 1:1, indicando essa diminuição do teor de água e essa troca das moléculas de água pelas moléculas de nitrato (Ellis, J. R., et al., 2013).

4.9. Tensão Interfacial superficial

A mudança na composição dos ES é refletida na mudança da tensão interfacial do sistema eutético com a fase ácida. A figura 17 apresenta os resultados de tensão superficial em função da concentração de ácido, nas três frações molares de TOPO estudadas (0,3, 0,4 e 0,5), nota-se um aumento no valor de tensão superficial quando o sistema é posto em contato com H₂O (ausência de ácido) e HNO₃ = 1,0 mol L⁻¹ de (21,45 para 22,26 mN m⁻¹), (24,45 para 31,96 mN m⁻¹) e

(23,49 para 28,22 mN m⁻¹), nas frações molares de TOPO de 0,3, 0,4 e 0,5 respectivamente, ao aumentar a concentração de ácido, nota-se um decréscimo no valor da tensão superficial indo para 19,32, 20,51 e 17,90 mN m⁻¹ para fração molar igual a 0,3, 0,4 e 0,5, respectivamente.

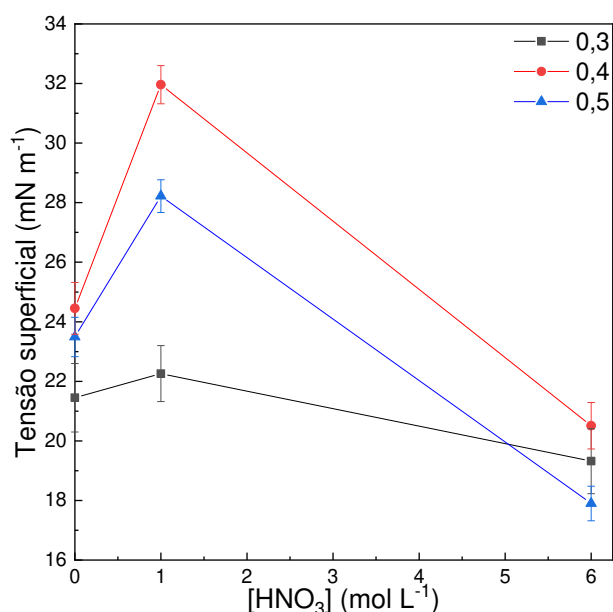


Figura 17. Tensão interfacial do solvente eutético em contato com diferentes concentrações de HNO₃ nas três diferentes frações molares. [HNO₃] = 0,0 mol L⁻¹ corresponde ao contato do solvente com água deionizada.

Em TOPO 0,3, o ACD domina toda tensão superficial, por isso não ocorrem variações significativas durante o aumento da concentração de ácido. Para TOPO 0,4 e 0,5, postula-se que, o aumento da tensão superficial em 1,0 mol L⁻¹ seja devido à migração preferencial do TOPO para a interface ES/água, pois a tensão interfacial obtida é semelhante à do TOPO em hexano. Isso explica a extração máxima de Ln a 1,0 mol L⁻¹ de HNO₃. A diminuição subsequente em 6,0 mol L⁻¹ é devida à formação do aduto TOPO-HNO₃, limitando a extração (Prochaska, Walczak e Staszak, 2002).

4.10. Mecanismo de extração do metal

A princípio, o mecanismo de extração poderia ser explicado conforme método de Hoogerstraete e Binnemans, 2014; Aly, M. I., et al., 2016, cujo nome é método da inclinação. Resumidamente, ao plotar um gráfico com o logaritmo da variável x

(neste caso [TOPO]) vs. o logaritmo da variável y (neste caso D), a reta gerada irá fornecer através de sua inclinação o valor de moléculas de TOPO coordenadas em cada metal. Foi realizado também o mesmo tratamento para a extração de nitrato, com o intuito de verificar se ambas as espécies estão presentes no complexo. Para cada metal e para cada concentração de ácido foi realizada a linearização e os resultados foram obtidos com quatro retas em cada concentração de ácido para os metais e duas retas para as concentrações de ácido somente.

A figura 18 apresenta os valores de inclinação da reta gerada entre $\ln[\text{TOPO}]$ e $\ln D$ dos metais e do HNO_3 extraído, nota-se valores de coeficiente estequiométrico TOPO:Ln ~2 para Ce(IV), 10 para Lu(III) e 16 para Eu(III), na concentração de 1,0 mol L⁻¹ e valores de coeficiente estequiométrico para TOPO:NO₃ igual a 3 e 7 para ácido 1,0 e 6,0 mol L⁻¹ respectivamente.

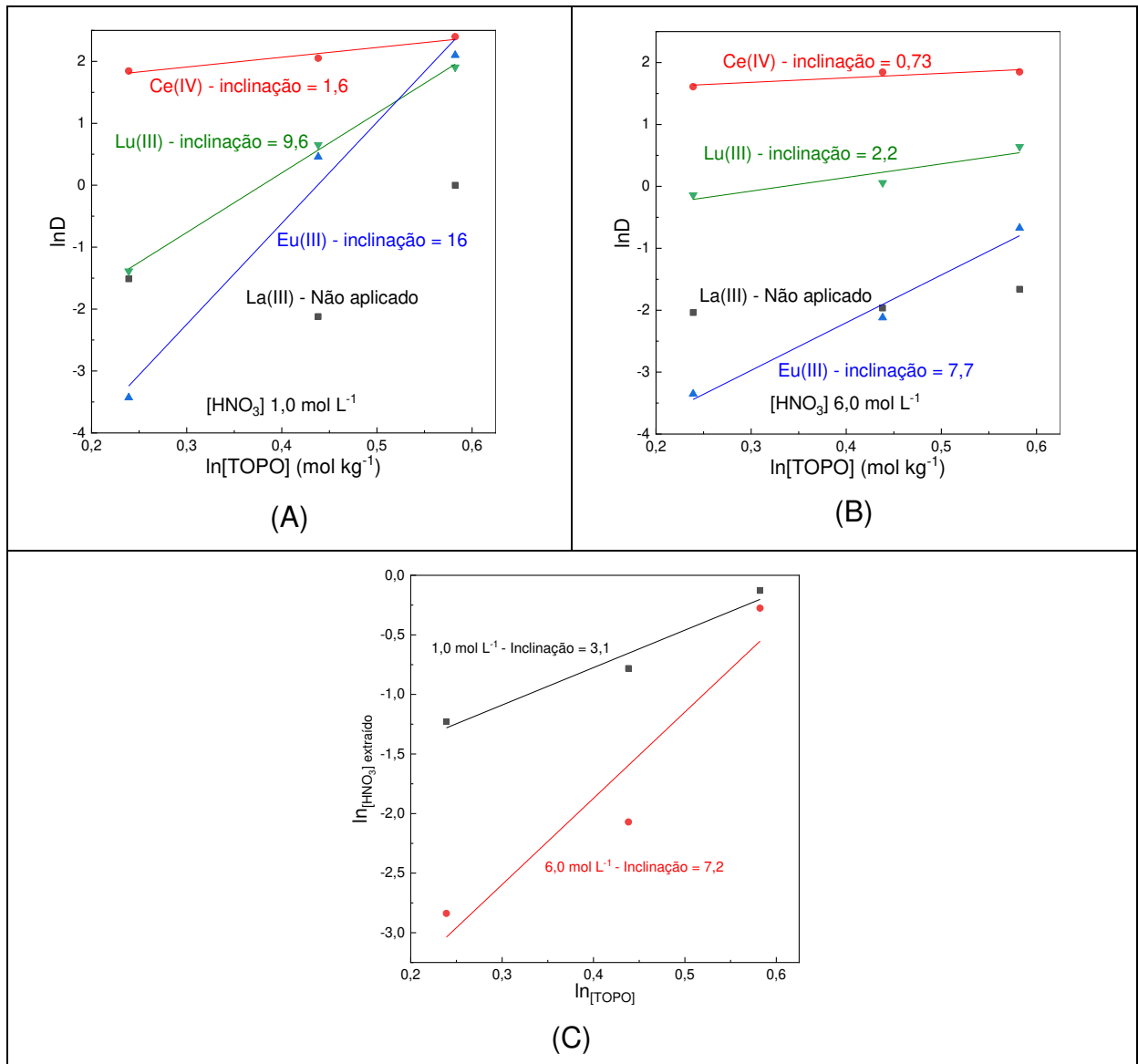


Figura 18. Análise da inclinação da extração de ETR 7,5 mmol kg⁻¹ em (A) HNO₃ 1,0 mol L⁻¹, (B) HNO₃ 6,0 mol L⁻¹, e (C) HNO₃ 1,0 e 6,0 mol L⁻¹, (extraídos sem a presença de metal).

Os altos valores obtidos na figura 18 (para Lu(III) ~10, Eu(III) ~16) não seriam possíveis neste trabalho devido ao tamanho da cadeia alquil do TOPO que sofreria impedimento estérico. Sekine, e Dyrssen, em 1964, relataram em seus estudos que a análise de inclinação não pode explicar mecanismos complexos de extração, especialmente no caso de misturas de extratantes, pois são observados desvios da inclinação esperada e resposta não linear. Com isso, não foi possível determinar através da inclinação o mecanismo de extração.

Posteriormente, foram obtidos espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível e de fluorescência molecular da solução aquosa de európio, do ES TOPO+ACD e da EP para melhor compreensão do fenômeno de extração, uma vez que o método da inclinação não gerou resultados conclusivos. O Eu(III) foi utilizado como exemplo para entender a força motriz que leva à partição do ETR no sistema de extração em investigação.

A estrutura fina e as intensidades relativas das transições nos espectros de absorção e fluorescência do Eu^{3+} podem ser usadas para sondar o ambiente local do Eu^{3+} . Os dados espectroscópicos fornecem informações sobre a simetria do grupo de pontos do sítio Eu^{3+} e, às vezes, informações sobre o poliedro de coordenação (Binnemans, K. 2015).

A figura 19 apresenta os as transição proibidas por Laporte dos espectros de absorção molecular na região do ultravioleta-visível do Eu(III) 0,20 mol L⁻¹ em TOPO+ACD, a saber ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_4$ (362 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{G}_J$ (376 nm), ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{L}_6$ (395 nm), ${}^7\text{F}_1 \rightarrow {}^5\text{D}_3$ (416 nm) e ${}^7\text{F}_0 \rightarrow {}^5\text{D}_2$ (466 nm).

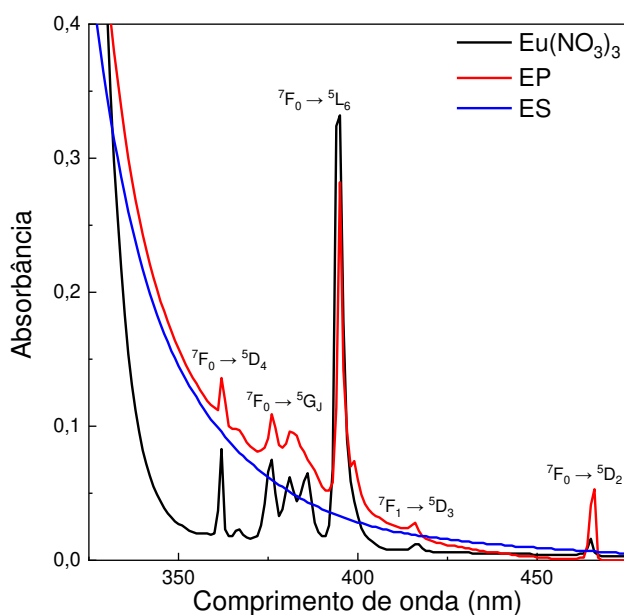


Figura 19. Espectro de absorção molecular na região do UV-Vis do solvente eutético TOPO+ACD, de uma solução de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$ e do solvente eutético TOPO+ACD após contato com a solução de $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3$. Fração molar de TOPO = 0,5, $[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3] = 0,20$ mol L⁻¹.

O espectro do ES após contato com solução de európio (EP) mostra que o metal se coordena com o solvente, uma vez que o espectro final é a resultante dos

dois espectros isolados, isso indica uma incorporação do metal ao solvente eutético. As transições observadas nestes espectros são devidas a transições eletrônicas f–f proibidas por Laporte de Eu(III). De particular interesse, o aumento da intensidade relativa e desvio para o vermelho da transição hipersensível ${}^7F_0 \rightarrow {}^5D_2$ na fase ES em relação ao seu espectro aquoso, sugere o deslocamento parcial de moléculas de água da primeira esfera de coordenação de Eu(III).

Os espectros são dominados pela transição hipersensível ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$, com uma intensidade aproximadamente cinco vezes maior que a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$, indicativa de uma geometria sem centro de inversão. Adicionalmente, uma banda estreita é observável para a transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ característica de complexos com simetria C_n , C_{nv} e C_s . A presença principalmente de uma transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ observável sugere, principalmente, uma permanência do complexo (Eu) na EP. Das geometrias de coordenação possíveis, normalmente as que permitem uma transição ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_0$ são o prisma trigonal bicapado (número de coordenação = 8, simetria C_{2v}) e o antiprisma quadrado capeado (número de coordenação = 9, simetria C_{4v}). Uma análise mais aprofundada pela estrutura fina de absorção de raios-X estendida é necessária para elucidar o número de coordenação exato e a geometria provável do complexo extraído (Binnemans, K. 2015).

A figura 20 apresenta os espectros de fluorescência molecular do Eu(III) no TOPO+ACD para todas as frações molares que são caracterizados pelas transições ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_J$ ($J = 0, 1, 2, 3, 4$) com excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm para as três frações molares de TOPO (0,3, 0,4 e 0,5).

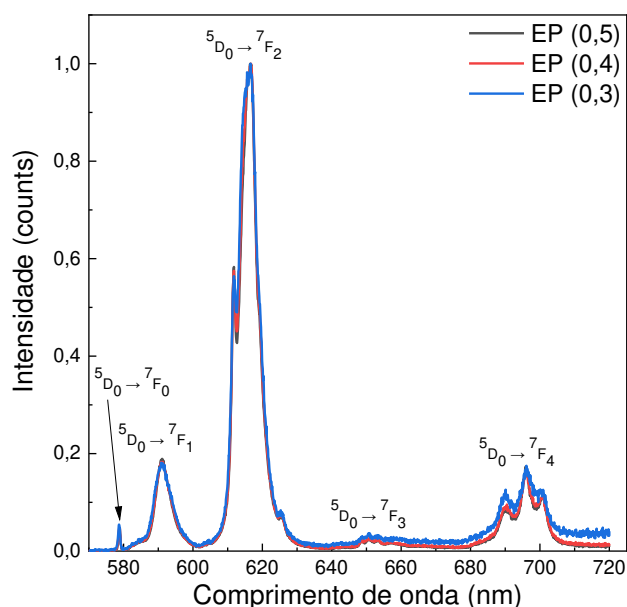


Figura 20. Espectros de emissão de fluorescência molecular padronizado para o pico principal de transição ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ do Eu(III) em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm. $[NaNO_3] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $[H_2O]$ na fase eutética = 1,49; 1,33; 1,26 (%m/v) para $X_{TOPO} = 0,3$; 0,4 e 0,5 respectivamente. $[Eu^{3+}]$ após extração na fase eutética = 0,084; 0,12 e 0,13 mol L^{-1} .

Os espectros de fluorescência molecular obtidos sugerem que o Eu(III) está presente no mesmo ambiente químico em todas as composições de ES, implicando que a mudança na extração com fração molar de ES é devida à modificação da composição do ES (HNO_3 extraído) ao invés de uma mudança na fração extraída. Isso pode ser observado através da sobreposição dos três espectros de acordo com a fração molar variável, indicando que o metal se encontra no mesmo ambiente em todas as três frações molares. Ao analisar a figura 16 que apresenta os teores de água, pode-se perceber que com o aumento da concentração de HNO_3 menor é o teor de água, indicando uma extração de ácido pelo sistema, corroborando com os resultados encontrados na análise de Eu(III) (figura 19).

O tempo de vida de um estado excitado τ é uma combinação de todas as probabilidades de decaimento radiativo e não radiativo. Para a luminescência esse tempo de vida é determinado pelo decaimento da luminescência em uma taxa de milissegundos (ms). Com isso, é possível determinar o número de água na primeira esfera de hidratação do complexo formado entre TOPO+ACD+Eu(III). Dessa forma, os gráficos de decaimento de água e água deuterada são apresentados na figura 21,

com um decaimento de 12,5 e 10 ms em D₂O e H₂O, respectivamente. Esses experimentos envolvendo luminescência foram realizados com a extração de európio 0,20 mol L⁻¹ nas três frações molares de TOPO (0,3, 0,4 e 0,5).

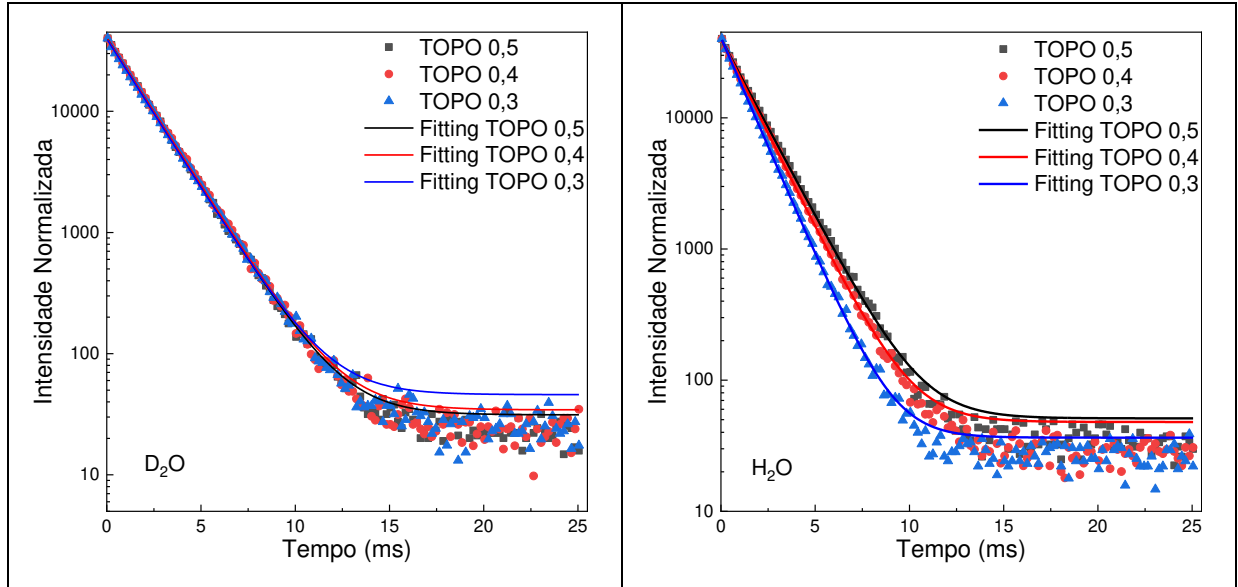


Figura 21. Decaimento da fluorescência molecular da solução de Eu(III), no sistema eutético em suas três proporções molares para água e água deuterada [NaNO₃] = 1,0 mol L⁻¹.

Esfera de hidratação primária, ou esfera primária de solvatação, é a região na qual as moléculas de água encontram-se permanentemente ligadas ou em interação com o metal (Pereira, R. F. G. P. F., 2012), dessa forma, é possível determinar para este trabalho, quantas moléculas de águas de hidratação encontram-se na esfera primária da extração do Eu(III) pelo solvente eutético. Após utilização da equação 7,

$$n_{H_2O} = 1,1 \frac{1}{\tau(H_2O)} - \frac{1}{\tau(D_2O)} - 0,31 \quad - (7)$$

Onde $\tau(H_2O)$ e $\tau(D_2O)$ é a taxa de decaimento da luminescência do Eu(III) em H₂O e D₂O medido em ms, respectivamente, com isso, foram obtidos os valores de água na primeira esfera de hidratação apresentados na tabela 4.

Tabela 4. Número de moléculas de água na primeira esfera de hidratação do solvente eutético com Eu(III).

Fração molar de TOPO	Número de moléculas de água de hidratação
0,3	$-0,2 \pm 0,08$
0,4	$0,0 \pm 0,07$
0,5	$0,1 \pm 0,07$

O número de moléculas de água na primeira esfera de hidratação é igual ou próximo a zero. Isso significa que praticamente não existem moléculas de água coordenadas ao agregado formado pelo complexo durante a extração. Essa inexistência de água pode ser atribuída a (i) alta concentração de TOPO (e este possuir caráter hidrofóbico) e (ii) co-extração do nitrato juntamente com o metal, que desloca as moléculas de água da esfera interna. Clarkson, I. et al., 1999 não encontrou para complexos de Eu(III) molécula de água de hidratação na primeira esfera, fato esse devido à natureza do ligante ser hidrofóbica. Resultados esses que corroboram com os encontrados neste trabalho.

4.11. Influência da temperatura sobre a extração dos metais

Com o intuito de compreender o comportamento da extração foram obtidos os parâmetros termodinâmicos de variação da energia livre de Gibbs (ΔG), Entalpia (ΔH) e Entropia (ΔS) através das equações 1 e 2.

Para isso, realizou-se os experimentos utilizando uma solução de Lu(III) ($7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$) em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ em dois diferentes temperaturas (25 e 50°C), em duas frações molares de TOPO (0,3 e 0,5). Lutécio foi utilizado devido à sua alta extração em HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, condição na qual essa etapa foi realizada. A figura 22 apresenta os valores de D_{Lu} em função da fração molar de acordo com a temperatura na qual cada extração foi realizada. Nota-se um aumento no valor do coeficiente de distribuição com o aumento da temperatura para cada fração molar aumento de 0,25 para 0,30 em fração de TOPO de 0,3 e de 2,98 para 9,76 em fração molar de TOPO igual a 0,5, quando a temperatura é aumentada de 25 para 50°C .

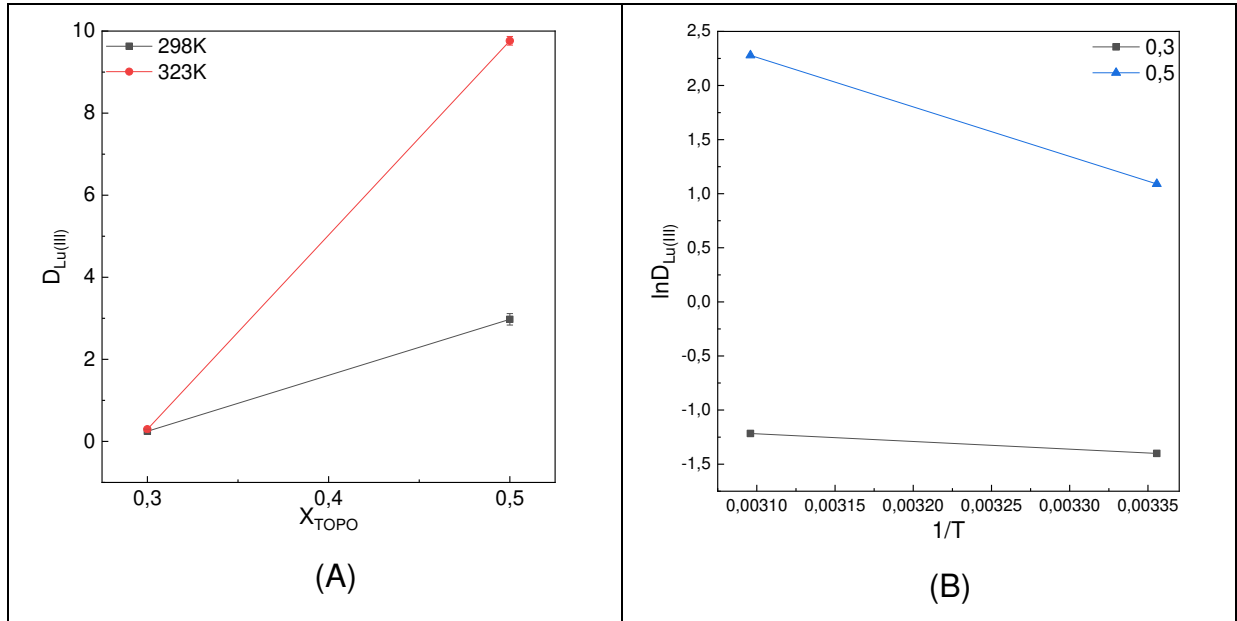


Figura 22. (A) Influência da temperatura nos coeficiente de partição do Lu(III) nas diferentes frações molares de TOPO no solvente TOPO+ACD em contato com HNO_3 1,0 mol L^{-1} . (B) $\ln(D)$ vs. $1/T$ no processo de extração de Lu(III) nas diferentes frações molares de TOPO no solvente TOPO+ACD em contato com HNO_3 1,0 mol L^{-1} .

Nota-se com o aumento da temperatura o favorecimento da partição em fração molar de TOPO de 0,5, dessa forma, ocorre um aumento significativo na eficiência da extração dos lantanídeos. Como discutido anteriormente na fração molar de TOPO = 0,3, a temperatura influenciou significativamente no aumento da extração, contudo, a extração ainda permaneceu baixa. Utilizando a equação de Van't Hoff (2) obtêm-se os parâmetros termodinâmicos de entalpia (ΔH) e entropia (ΔS) do sistema.

$$\ln(D) = -\frac{\Delta H^\circ}{R} * \frac{1}{T} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (2)$$

Onde um gráfico de $\ln(D_{Lu(III)})$ vs. $1/T$ (figura 22B) dá origem a uma reta, utilizando os coeficientes angulares de cada reta é possível calcular a variação de entalpia (ΔH), utilizando o coeficiente linear é possível descobrir os valores de entropia (ΔS) do sistema de extração. Para o cálculo da variação da energia livre de Gibbs (ΔG) foi utilizada a equação (1).

$$\Delta G_r = -RT \ln D \quad (1)$$

Após análise das equações da reta obtidas em cada fração molar, foram determinados os parâmetros termodinâmicos, esses fatores termodinâmicos em um

fenômeno de extração indicam que a entalpia está relacionada com a complexação do metal e a entropia com a organização do solvente no sistema.

A tabela 5 apresenta os dados obtidos. Após análise dos parâmetros termodinâmicos, percebe-se que com o aumento da temperatura o valor de ΔG para cada fração não sofreu tanta influência ficando em torno de 3 kJ mol⁻¹ para fração molar de TOPO de 0,3 e -5 kJ mol⁻¹ para fração molar de 0,5. Contudo, os valores de ΔH e ΔS sofreram variações de acordo com o aumento da fração molar. O valor de ΔH sofre um decréscimo de 7,36 kJ mol⁻¹ para TOPO 0,3 e 5,48 kJ mol⁻¹ em TOPO 0,5 e ΔS sofre um aumento em seu valor, passando de 13,03 J K⁻¹ em TOPO 0,3 para 34,42 J K⁻¹ em TOPO 0,5.

Tabela 5. Parâmetros termodinâmicos do processo de extração de Lu(III) em diferentes proporções molares de TOPO, no solvente TOPO+ACD, [Lu3+] = 7,5 mmol kg⁻¹, [HNO3] = 1,0 mol L⁻¹.

Fração Molar TOPO	0,3		0,5	
	Temperatura (K)	298	323	298
ΔG_r (kJ mol ⁻¹)	3,48	3,15	-4,78	-5,64
ΔH_r (kJ mol ⁻¹)	7,36		5,48	
ΔS_r (J K ⁻¹)	13,03		34,42	

Após análise dos parâmetros termodinâmicos, observa-se que o aumento da temperatura torna o processo de extração mais favorável, ou seja, o processo endotérmico. Esse resultado pode ser observado ao analisar os valores da variação da energia livre de Gibbs, com o aumento da temperatura ocorre uma diminuição do ΔG , como já é dito em diversos relatos, quanto mais negativo o valor de ΔG , mais espontâneo é o processo. Analisando cada fração molar, temos um aumento na espontaneidade com o aumento da fração molar de TOPO no sistema eutético, indicando que, quanto maior a concentração de TOPO do sistema, maior será a eficiência na partição dos metais.

Partindo para os outros parâmetros, nota-se que a entalpia do sistema nas diferentes frações molares possui valores próximos, uma vez que a entalpia prevê a complexação do metal pode-se perceber que a complexação ocorre da mesma maneira, independente da fração molar de TOPO. Esse resultado já foi discutido também na absorção/emissão de fluorescência, mostrando a sobreposição dos espectros e apresentando esse mesmo comportamento para o sistema. Para os resultados de entropia, nota-se uma grande diferença com o aumento da fração molar de TOPO, isso mostra que o sistema sofre uma reorganização do solvente para extração do metal. Esse fenômeno de reorganização foi apresentado anteriormente na seção de luminescência.

Em um mecanismo de solvatação, a desidratação dos cátions metálicos contribui com entalpia positiva ($\Delta H > 0$) devido à quebra das ligações íon-água e valores de $\Delta S > 0$ indicam um aumento da desordem no sistema. No presente estudo, a variação de entalpia foi positiva, associada à quebra de ligações íon-água (Kuang, S. et al., 2017).

El Nadi, Y. (2012) encontrou em seus estudos com a extração de La(III) e Nd(III) utilizando Cyanex valores termodinâmicos com sinais opostos ao desse trabalho, indicando que a temperatura diminui a eficiência de extração desses metais pelo sistema, dessa forma o sistema desenvolvido neste trabalho mostra-se mais eficiente.

Jun, A. L. et al. (1998) desenvolveram em seu trabalho a extração de Ce(IV) e Th(IV) utilizando TOPO comercial, encontrando também valores relacionados a referência citada anteriormente, mostrando que o fenômeno é exotérmico onde o aumento da temperatura diminui a eficiência na extração desses metais.

4.12. Mecanismo e Otimização

Em resumo, não é possível determinar com exatidão o mecanismo que ocorre no fenômeno de extração, pois, outras técnicas como por exemplo, EXAFS (Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X) seriam necessárias para determinar a natureza do complexo na EP. Em contrapartida, a medição de HNO_3 e H_2O extraídos e sua ligação com a partição de lantanídeos para a EP indicam claramente um mecanismo ácido-dependente em concentrações mais altas de HNO_3 devido à reestruturação da EP. Além disso, a medição da luminescência do Eu(III)

indica claramente o mesmo ambiente local do complexo, independentemente da fração molar de TOPO na EP. Os dados apresentados podem apresentar o fenômeno de troca de moléculas de água por íons nitrato na primeira esfera de coordenação, indicando uma maior afinidade do solvente pelos íons nitrato.

Como resultado de otimização do processo de extração, tem-se que para a separação entre metais de transição e elementos terras raras, qualquer condição ácida e fração molar pode ser utilizada; para separação entre lantânio e os demais terras raras, qualquer condição ácida e qualquer fração molar de topo podem ser utilizadas. Depende do interesse, alta extração ou alta seletividade; HNO_3 $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ foi eficiente, porém não muito seletivo, com extrações %E superiores a 70% para os ETR (exceto Ce (III) e La(III)); Para separação de Ce (IV) dos demais metais, pode ser utilizada HNO_3 $4,0$ e $6,0 \text{ mol L}^{-1}$ e fração molar de TOPO = $0,3$.

4.13. Separação dos ETR de metais de transição

Muitos resíduos contendo ETR possuem diversos outros metais, principalmente metais de transição, como ferro e níquel. Dessa forma, foram investigadas as eficiências de extração dos metais de transição com os ETR para o sistema composto por TOPO+ACD na proporção molar de $0,5$ de ambos os constituintes em uma solução $7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$ de Fe(III) e Ni(II) com concentração de HNO_3 variando de $0,1$ a $6,0 \text{ mol L}^{-1}$.

A figura 23 apresenta os coeficientes de distribuição dos metais de transição, Fe(III) e Ni(II), em diferentes concentrações de HNO_3 . Um $D_{\text{Ni}} \sim 0$ foi obtido em concentração $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de HNO_3 (figura 23A). O mesmo ocorre para a partição de ferro apresentando $D_{\text{Fe}} \sim 0$ na faixa de concentração de HNO_3 de $0,1$ a $2,0 \text{ mol L}^{-1}$ (figura 23B). Nas demais concentrações de ácido o D_{Ni} e $D_{\text{Fe}} \sim 0,2$. Estes resultados mostram que os metais de transição investigados não particionam para a EP, sendo separados eficientemente dos ETR.

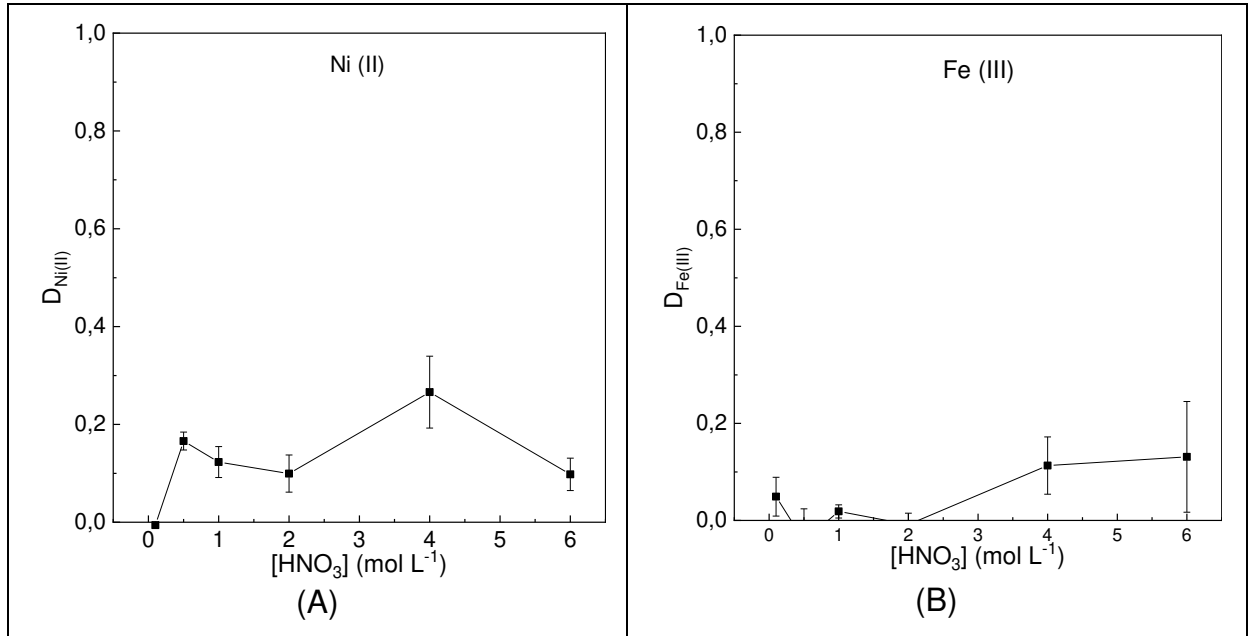


Figura 23. Coeficiente de distribuição dos metais de transição estudados em função das concentrações de HNO₃. [MT] = 7,5 mmol kg⁻¹, X_{TOPO}=0,5.

4.14. Comportamento de partição na presença e ausência de outros metais

É possível que a presença de outros metais concomitantes interfira na partição de um determinado metal. Entretanto, isto não foi observado neste trabalho como demonstrado pelos resultados apresentados na figura 24 de coeficiente de distribuição ($D_{\text{ETR}} = \sim 0, 0, 4, 0,5, 6,0, 2,0$ e $2,0$ para Fe(III), Ni(II), Y(III), La(III), Ce(IV), Pr(III) e Nd(III) respectivamente) obtidos na ausência e presença de outro(s) metal(is). O ES utilizado para a extração do metal foi o TOPO+ACD com fração molar de TOPO 0,5 e a concentração de cada metal na solução de HNO₃ 2,0 mol L⁻¹ foi 7,5 mmol kg⁻¹.

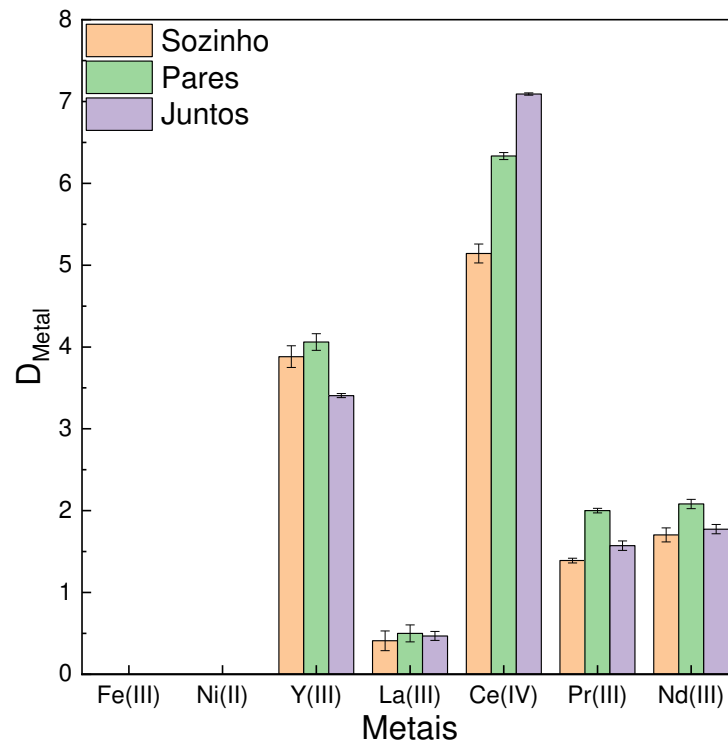


Figura 24. Coeficiente de distribuição dos metais sozinhos, em pares e solução multielementar contendo todos os metais juntos. $X_{\text{TOPO}} 0,5$; $[\text{HNO}_3] 2,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{M}] 7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$.

Independentemente da solução aquosa contendo metal possuir apenas um metal ou mais de um, os coeficientes de distribuição obtidos para cada metal são próximos. Isto demonstra que não há alteração da partição de metal quando outros metais estão presentes.

5. Conclusão

O solvente eutético mais promissor para a extração dos ETR e possível separação desses metais dos metais de transição foi o TOPO+ACD, na fração molar de TOPO igual a 0,5, concentração de ácido de $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e proporção entre ES:fase aquosa 0,5:1. Maiores concentrações de TOPO no sistema favorecem a extração dos metais ETR, quanto maior a concentração deste extratante livre no sistema maior a eficiência, pois ele é o principal responsável pela extração dos metais. Entretanto, maiores concentrações de ácido nítrico desfavorecem a extração devido à competição entre o metal e o íon nitrato. Somente o Ce(IV) não sofre influência da concentração de HNO_3 no meio, sendo particionado preferencialmente para a fase eutética. Devido a este interessante comportamento é possível separar Ce(IV) de Ce(III) uma vez que o Ce(III) não é extraído por causa de impedimento estérico induzido pelo tamanho dos participantes do processo de extração. Estes resultados abrem as possibilidades da utilização de solvente eutético para a especiação de química de ETR. Para o fenômeno de extração ocorre a formação de um complexo cuja geometria não possui centro de inversão (com número de coordenação = 9 para C_{2n} e 8 para C_n). Termodinamicamente falando, o sistema é comandado pela entropia, ou seja, a extração é favorecida pela reorganização do solvente devido as condições ácidas do meio. O sistema mostrou-se estável e sem mudanças na capacidade de extração quando posto em contato com soluções mono ou multielementares, podendo ser aplicado em sistemas cuja matriz apresenta mais de um metal.

6. Referências Bibliográficas

- ABBOTT, Andrew P. et al. Preparation of novel, moisture-stable, Lewis-acidic ionic liquids containing quaternary ammonium salts with functional side chains. Electronic supplementary information (ESI) available: plot of conductivity vs. temperature for the ionic liquid formed from zinc chloride and choline chloride (2: 1). See <http://www.rsc.org/suppdata/cc/b1/b106357j>. **Chemical Communications**, n. 19, p. 2010-2011, 2001.
- ACHARYA, Sagarika; MISHRA, Sujata; CHAND, Sunita. Solvent extraction of La (III) using Cyanex 921 in petrofin and modelling of data by linear and nonlinear techniques. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 314, n. 3, p. 1813-1824, 2017.
- ACHARYA, Sagarika; MISHRA, Sujata; MISRA, P. K. Studies on extraction and separation of La (III) with DEHPA and PC88A in petrofin. **Hydrometallurgy**, v. 156, p. 12-16, 2015.
- AGARWAL, Vivek et al. Recycling of spent NiMH batteries: Integration of battery leach solution into primary Ni production using solvent extraction. **Sustainable Materials and Technologies**, v. 22, p. e00121, 2019.
- ALMEIDA, Maria Fatima Ludovico de; MORAES, Carlos Augusto Caldas de. Cenários globais e roadmapping estratégico para o desenvolvimento da indústria de terras raras no Brasil. **Parcerias Estratégicas**, v. 20, n. 40, p. 125-145, 2015.
- ALY, M. I. et al. Extraction of Ce (IV), Yb (III) and Y (III) and recovery of so⁶⁵ermare earth elements from Egyptian monazite using CYANEX65ermanentkerosene. **International Journal of Mineral Processing**, v. 153, p. 71-79, 2016.
- AMBROSIO, Renato Canha; TICIANELLI, Edson Antonio. Baterias de níquel-hidreto metálico, uma alternativa para as baterias de níquel-cádmio. **Química Nova**, v. 24, n. 2, p. 243-246, 2001.
- ANTONIO, Mark R.; MCALISTER, Daniel R.; HORWITZ, E. nailip. An europium (III) diglycolamide complex: insights into the coordination chemistry of lanth⁶⁵ermanenin solvent extraction. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 2, p. 515-521, 2015.
- BALARAM, V. Rare earth elements: A review of applications, occurrence, exploration, analysis, recycling, and environmental impact. **Geoscience Frontiers**, v. 10, n. 4, p. 1285-1303, 2019.
- BANIASADI, Mahsa et al. Advances in bioleaching as a sustainable method for metal recovery from e-waste: a review. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, v. 76, p. 75-90, 2019.
- BARTHELEMY, Pierre P.; CHOPPIN, Gregory R. Luminescence study of complexation of europium and dicarboxylic acids. **Inorganic Chemistry**, v. 28, n. 17, p. 3354-3357, 1989.
- BINNEMANS, Koen et al. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: a critical review. **Journal of Cleaner Production**, v. 99, p. 17-38, 2015.
- BINNEMANS, Koen. Interpretation of europium (III) spectra. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 295, p. 1-45, 2015.
- BLOODWORTH, Andrew. Resources: track flows to manage technology-metal supply. **Nature News**, v. 505, n. 7481, p. 19, 2014.
- BYRNE, Emily Letitia et al. Hydrophobic functional liquids based on trioctylphosphine oxide (TOPO) and carboxylic acids. **Physical Chemistry Chemical Physics**, 2020.

- CARELSE, C. et al. Au and Ag distribution in alloys produced from the smelting of printed circuit boards-an assessment using SEM-EDS, EPMA, and LA-ICP-MS analysis. **Journal of the Southern African Institute of Mining and Metallurgy**, v. 120, n. 3, p. 203-210, 2020.
- CHEN, Peng et al. Recycling and separation of rare earth resources lutetium from LYSO scraps using the diglycol amic acid functional XAD-type resin. **Waste management (New York, NY)**, v. 62, p. 222-228, 2017.
- CLARKSON, IanáM et al. Non-radiative deactivation of the excited states of europium, terbium and ytterbium complexes by proximate energy-matched OH, NH and CH oscillators: an improved luminescence method for establishing solution hydration states. **Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2**, n. 3, p. 493-504, 1999.
- CORREA, Mónica Maria Jiménez et al. Separation of copper from a leaching solution of printed circuit boards by using solvent extraction with D2EHPA. **Brazilian Journal of Chemical Engineering**, v. 35, n. 3, p. 919-930, 2018.
- CUNMAO, Hong; YUFEN, Zhang; JIAN, Wang. Second phase and electrode characteristics of rare-earth-based AB₅+ x alloys. **Journal of alloys and compounds**, v. 231, n. 1-2, p. 546-549, 1995.
- ELLIS, Ross J. Acid-switched Eu (III) coordination inside reverse aggregates: Insights into a synergistic liquid-liquid extraction system. **Inorganica Chimica Acta**, v. 460, p. 159-164, 2017.
- ELLIS, Ross J. et al. Periodic behavior of lanthanide coordination within reverse micelles. **Chemistry—A European Journal**, v. 19, n. 8, p. 2663-2675, 2013.
- EL-NADI, Y. A. Effect of permanentents on the extraction of praseodymium and samarium by Cyanex 923 from acidic nitric molybdenum. **Journal of Rare Earths**, v. 28, n. 2, p. 215-220, 2010.
- EL-NADI, Y. A. Lanthanum and neodymium from Egyptian monazite: synergistic extractive separation using organophosphorus permanentents. **Hydrometallurgy**, v. 119, p. 23-29, 2012.
- GILMORE, Mark et al. Hydrophobic deep eutectic solvents incorporating trioctylphosphine oxide: Advanced liquid extractants. **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 6, n. 12, p. 17323-17332, 2018.
- GURMENDI, Alfredo C. **The mineral industry of Brazil**. Brazil: US Geological Survey, 2013.
- IMAMURA, Paulo Mitsuo; BAPTISTELLA, Lúcia Helena Brito. Nitração do fenol, um método em escala semi-micro para disciplina prática de 4 horas. **Química Nova**, v. 23, p. 270-272, 2000.
- INNOCENZI, Valentina et al. A review of the processes and lab-scale techniques for the treatment of spent rechargeable NiMH batteries. **Journal of Power Sources**, v. 362, p. 202-218, 2017.
- JUN, Lu et al. Recovery of Ce (IV) and Th (IV) from rare earths (III) with Cyanex 923. **Hydrometallurgy**, v. 50, n. 1, p. 77-87, 1998.
- KEERSEMAKER, Marco. Critical raw materials. In: **Suriname Revisited: Economic Potential of its Mineral Resources**. Springer, Cham, 2020. p. 69-82.
- KORKMAZ, Kivanc et al. Sustainable Hydrometallurgical Recovery of Valuable Elements from Spent Nickel–Metal Hydride HEV Batteries. **Metals**, v. 8, n. 12, p. 1062, 2018.
- KUANG, Shengting et al. Selective extraction and separation of Ce (IV) from thorium permanentivalent rare earths in sulfuric acid media by an α -aminophosphonate extractant. **Hydrometallurgy**, v. 167, p. 107-114, 2017.

- KUMAR, S. Santhosh; KUMAR, S. Ramesh. Ionic liquids as environmental friendly cutting fluids-a review. **Materials Today: Proceedings**, 2020.
- LARSSON, Kristian; EKBERG, Christian; ØDEGAARD-JENSEN, Arvid. Dissolution and characterization of HEV NiMH batteries. **Waste management**, v. 33, n. 3, p. 689-698, 2013.
- LI, Guizhen; ROW, Kyung Ho. Utilization of deep eutectic solvents in dispersive liquid-liquid micro-extraction. **TrAC Trends in Analytical Chemistry**, v. 120, p. 115651, 2019.
- LI, Y. X.; ZHANG, Ling; ZHOU, X. M. Resource and environment protected exploitation model for ion-type rare earth deposit in southern of China. **Chinese Rare Earths**, v. 31, n. 2, p. 80-85, 2010.
- LIN, Sheng-Lun et al. Characterization of spent nickel–metal hydride batteries and a preliminary economic evaluation of the recovery processes. **Journal of the Air & Waste Management Association**, v. 66, n. 3, p. 296-306, 2016.
- LIU, Tianchi; CHEN, Ji. Extraction and separation of heavy rare earth elements: A review. **Separation and Purification Technology**, p. 119263, 2021.
- MACKAY, Donald; BOETHLING, Robert S. Solubility in water. In: **Handbook of property estimation methods for chemicals**. CRC Press, 2000. p. 147-162.
- MANCHANDA, V. K. et al. Complexes of lanthanides with trioctylphosphine oxide and tributylphosphine oxide. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 39, n. 6, p. 1039-1041, 1977.
- MARTINS, Monia AR et al. Tunable hydrophobic deep eutectic solvents based on terpenes and monocarboxylic acids. **ACS sustainable chemistry & engineering**, v. 6, n. 7, p. 8836-8846, 2018.
- MARTINS, Mónia AR; PINHO, Simão P.; COUTINHO, João AP. Insights into the nature of eutectic and deep eutectic mixtures. **Journal of Solution Chemistry**, v. 48, n. 7, p. 962-982, 2019.
- MOYER, B. A. et al. Liquid–Liquid Equilibrium Analysis in Perspective II. Complete Model of Water, Nitric Acid, and Uranyl Nitrate Extraction by Di-2-Ethylhexyl Sulfoxide in Dodecane. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 19, n. 5, p. 757-790, 2001.
- MUELLER, Sandra R. et al. A geological reconnaissance of electrical and electronic waste as a source for rare earth metals. **Waste Management**, v. 45, p. 226-234, 2015.
- NAVE, S. et al. Aggregation properties of N, N, N', N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) in n-dodecane. **Solvent extraction and ion exchange**, v. 22, n. 4, p. 527-551, 2004.
- PALEI, Sitansu. **Salt effect on liquid liquid equilibrium of the system water+ 1-butanol+ acetone at 298k: experimental determination**. 2010. Tese de Doutorado.
- PANDA, Nandita; DEVI, Nihar Bala; MISHRA, Sujata. Extraction of neodymium (III) using binary mixture of Cyanex 272 and Cyanex 921/Cyanex permanent kerosene. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 296, n. 3, p. 1205-1211, 2013.
- PEREIRA, Rui Francisco Gonçalves Pinto Fernandes. **Interações entre íons metálicos e íons permanentes aniônicos**. 2012. Tese de Doutorado.
- PETERS, Joop permanent. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the Ln-series. **Coordination Chemistry Reviews**, v. 406, p. 213146, 2020.

- PORVALI, Antti et al. Nickel metal hydride battery waste: Mechano-hydrometallurgical experimental study on recycling aspects. **Journal of Sustainable Metallurgy**, v. 6, n. 1, p. 78-90, 2020.
- PROCHASKA, Krystyna; WALCZAK, Marzena; STASZAK, Katarzyna. Estimation of trioctylphosphine oxide (TOPO) diffusion coefficients by dynamic adsorption measurements in model extraction systems. **Journal of colloid and interface science**, v. 248, n. 1, p. 143-148, 2002.
- REDDY, M. L. P. et al. Cyanex 923 as an extractant for permanent valent lanthanides and yttrium. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 16, n. 3, p. 795-812, 1998.
- RIGOLDI, Americo et al. Advances in recovering noble metals from waste printed circuit boards (WPCBs). **ACS Sustainable Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 1, p. 1308-1317, 2018.
- ROLLAT, Alain et al. Prospective analysis of the flows of certain rare earths in Europe at the 2020 horizon. **Waste Management**, v. 49, p. 427-436, 2016.
- RYDBERG, Jan (Ed.). **Solvent extraction principles and practice, revised and expanded**. CRC press, 2004.
- SCHAEFFER, Nicolas et al. Non-ionic hydrophobic eutectics—versatile solvents for tailored metal separation and valorisation. **Green Chemistry**, v. 22, n. 9, p. 2810-2820, 2020.
- SEKINE, T.; DYRSSEN, D. Solvent extraction of metal ions with mixed ligands—I: Adduct formation of Cu (II) and Zn (II) chelate complexes of thenoyltrifluoroacetone and β -isopropyltropolone. **Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry**, v. 26, n. 10, p. 1727-1742, 1964.
- SigmaAldrich Chemical SDS. <https://www.sigmaaldrich.com/> (Acesso em: 17/01/2022)
- SINHA, Shivendra et al. Metallurgical processes for the recovery and recycling of lanthanum from various resources—A review. **Hydrometallurgy**, v. 160, p. 47-59, 2016.
- SMITH, Emma L.; ABBOTT, Andrew P.; RYDER, Karl S. Deep eutectic solvents (DESS) and their applications. **Chemical reviews**, v. 114, n. 21, p. 11060-11082, 2014.
- SOUSA FILHO, Paulo C. de; SERRA, Osvaldo A. Terras raras no Brasil: histórico, produção e perspectivas. **Química Nova**, v. 37, n. 4, p. 753-760, 2014.
- SOUSA JUNIOR, Clenilson da Silva et al. Modelagem termodinâmica por extração por solvente de metais divalentes em meio sulfato usando D2EHPA. **Química Nova**, v. 35, n. 2, p. 301-307, 2012.
- ŠPADINA, Mario et al. Molecular forces in liquid–liquid extraction. **Langmuir**, v. 37, n. 36, p. 10637-10656, 2021.
- STAHL, Hartmut et al. Study in support of evaluation of the Directive 2006/66/EC on batteries and accumulators and waste batteries and accumulators. **Final report**, 2018.
- SUPKOWSKI, R. M. Jr Inorg. Chim. Acta. 2002; 340: 44–48.[Google Scholar](b) Horrocks WD, Jr, Sudnick DR. **J. Am. Chem. Soc**, v. 101, p. 334-340, 1979.
- SUPKOWSKI, Ronald M.; HORROCKS JR, William DeW. On the determination of the number of water molecules, q , coordinated to europium (III) ions in solution from luminescence decay lifetimes. **Inorganica Chimica Acta**, v. 340, p. 44-48, 2002.
- SURAKITBANHARN, Y.; MURALIDHARAN, S.; FREISER, H. Separation of Palladium (II) from Platinum (II), Iridium (III), and Rhodium (III) Using Centrifugal Partition Chromatography. **SOLVENT EXTRACTION AND ION EXCHANGE**, v. 9, n. 1, p. 45-59, 1991.

- TANG, Yong Q.; WENG, Naidong. Salting-out assisted liquid–liquid extraction for bioanalysis. **Bioanalysis**, v. 5, n. 12, p. 1583-1598, 2013.
- VANDER HOOGERSTRAETE, Tom; BINNEMANS, Koen. Efficient separation of rare earths from nickel solvent extraction with the ionic liquid trihexyl (tetradecyl) phosphonium nitrate: a process relevant to the recycling of rare earth permanent magnets and nickel metal hydride batteries. **Green Chemistry**, v. 16, n. 3, p. 1594-1606, 2014.
- VARGAS, Silvia JR et al. Solvent extraction in extended hydrogen bonded fluids– separation of Pt (iv) from Pd (ii) using TOPO-based type V DES. **Green Chemistry**, v. 23, n. 12, p. 4540-4550, 2021.
- WANG, Yunxuan et al. Sustainable Biorefinery Processes using Renewable Deep Eutectic Solvents. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, p. 100396, 2020.
- XIAO, Yan-Fei et al. Leaching and mass transfer characteristics of elements from ion-adsorption type rare earth ore. **Rare Metals**, v. 34, n. 5, p. 357-365, 2015.
- XIE, Feng et al. A critical review on solvent extraction of rare earths from aqueous solutions. **Minerals Engineering**, v. 56, p. 10-28, 2014.
- YUN, X. I. A. et al. Recovery of rare earths from acid leach solutions of spent nickel-metal hydride batteries using solvent extraction. **Journal of Rare Earths**, v. 33, n. 12, p. 1348-1354, 2015.
- ZANTE, Guillaume; BOLTOEVA, Maria. Review on Hydrometallurgical Recovery of Metals with Deep Eutectic Solvents. **Sustainable Chemistry**, v. 1, n. 3, p. 238-255, 2020.
- ZHANG, Qinghua et al. Deep eutectic solvents: syntheses, properties and applications. **Chemical Society Reviews**, v. 41, n. 21, p. 7108-7146, 2012.
- ZHANG, Xiaoxiao et al. Toward sustainable and systematic recycling of spent rechargeable batteries. **Chemical Society Reviews**, v. 47, n. 19, p. 7239-7302, 2018.

7. Apêndice

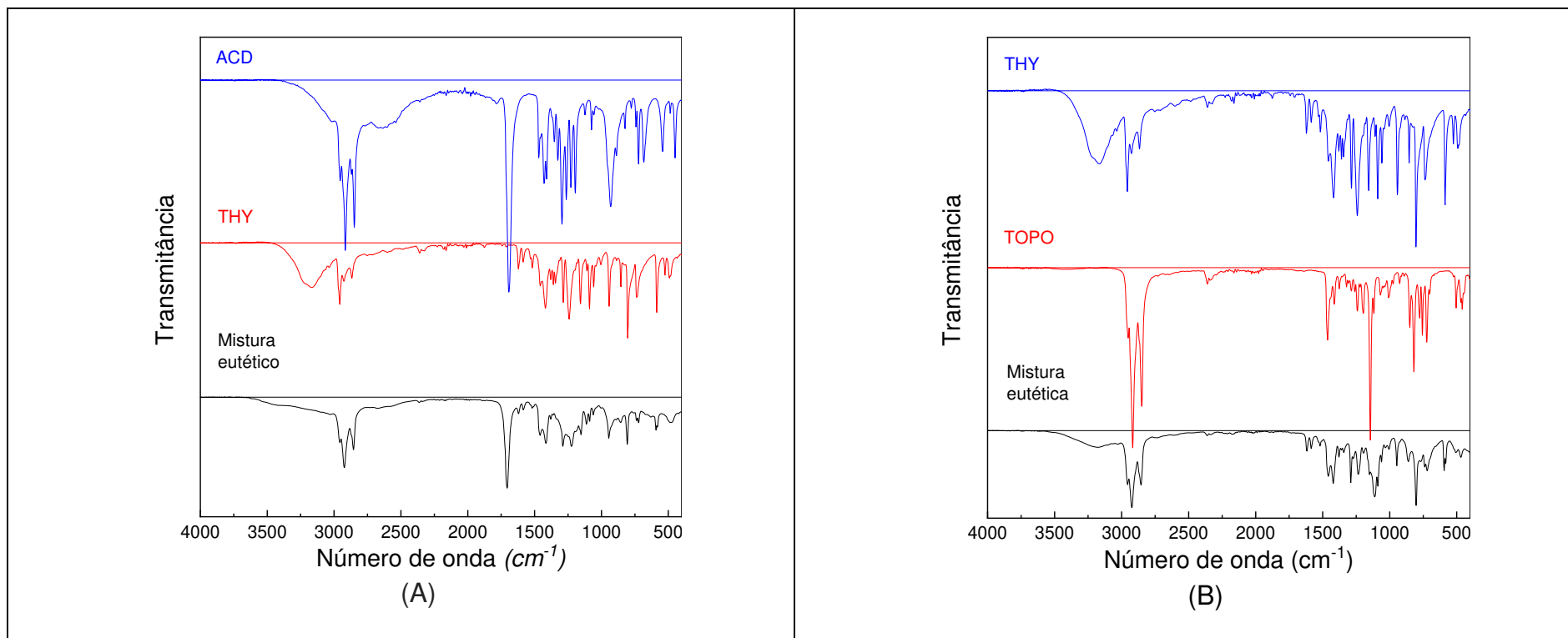


Figura A1. FTIR dos componentes isolados e do solvente eutético composto por THY+ACD e THY+TOPO.

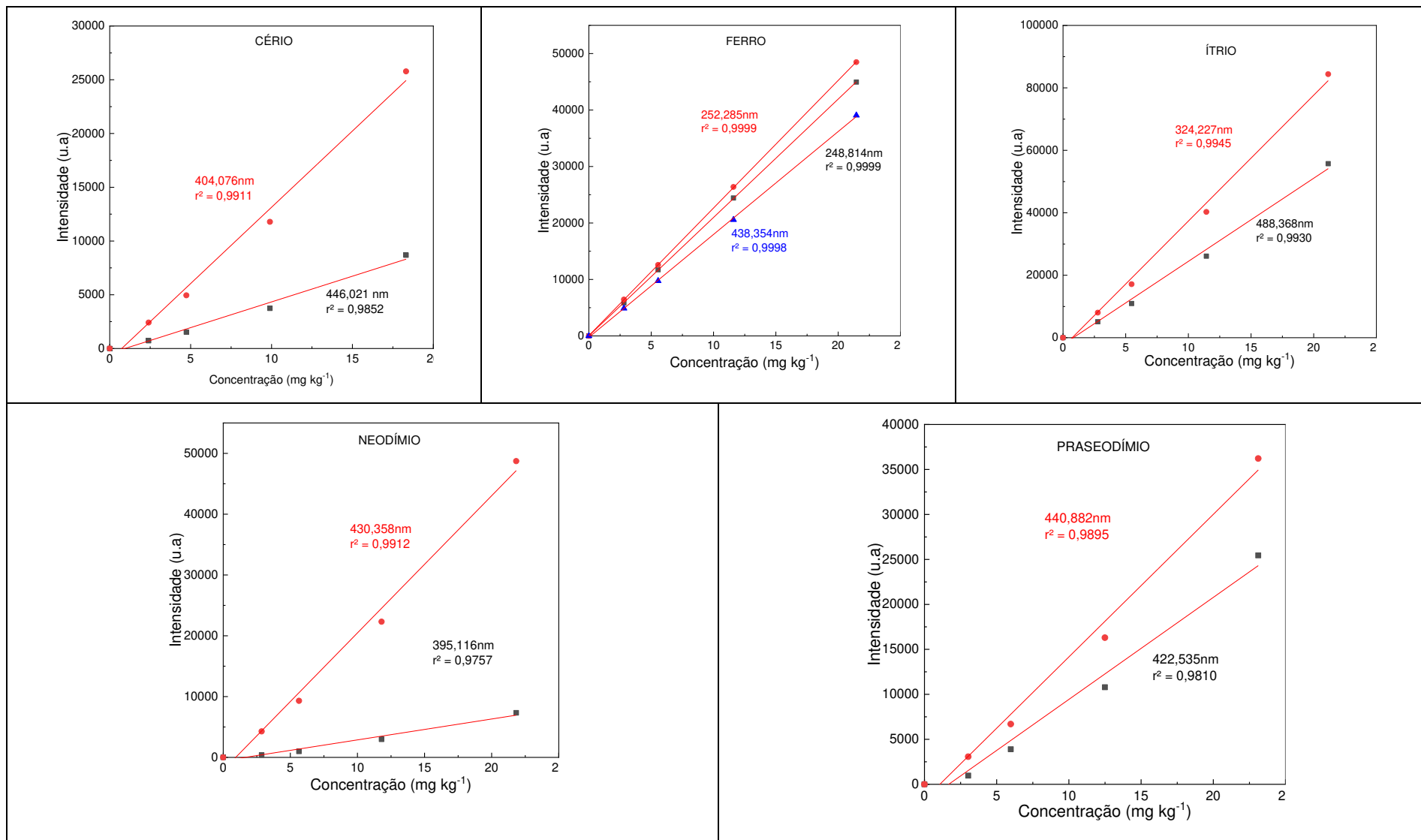


Figura A2. Curvas analíticas de alguns dos metais estudados, para utilização da metodologia sinal-concentração. Faixa analítica 2,0 – 25,0 mg kg⁻¹.

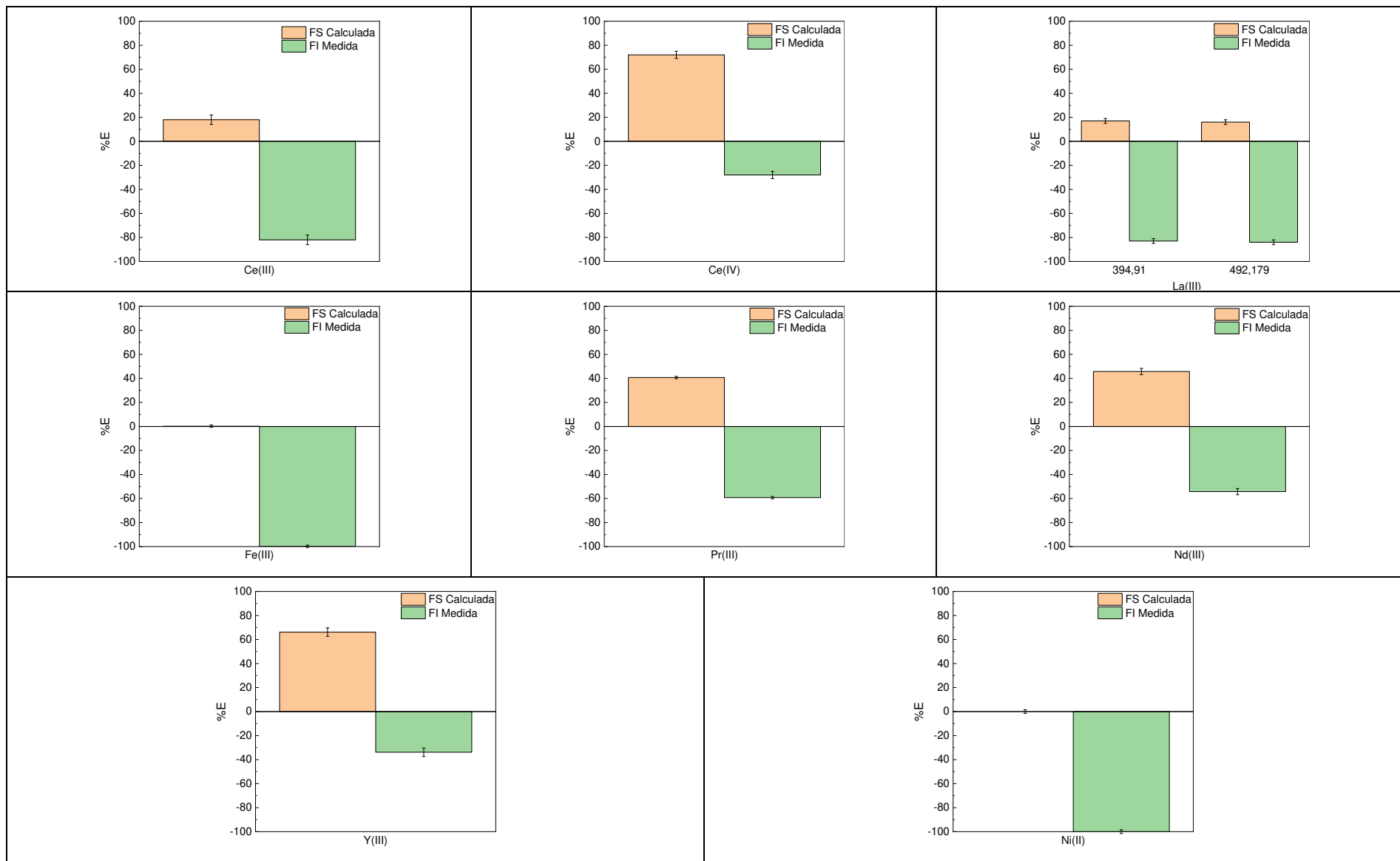


Figura A3. Eficiência de extração dos metais sozinhos para verificação da reprodutibilidade da extração. $[M] = 7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$, TOPO+ACD, $X_{\text{TOPO}} = 0,5$; $[\text{HNO}_3] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$.

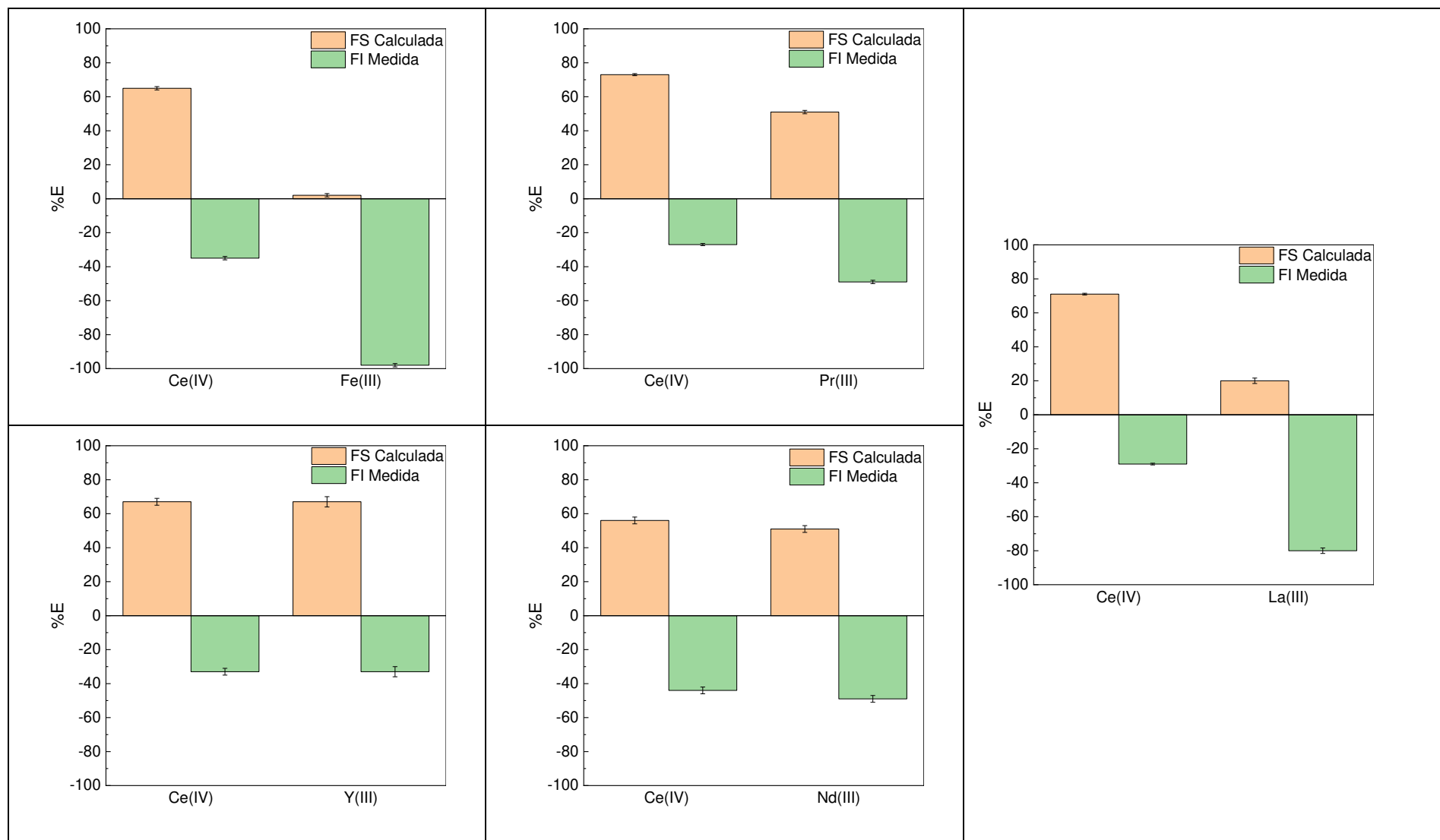
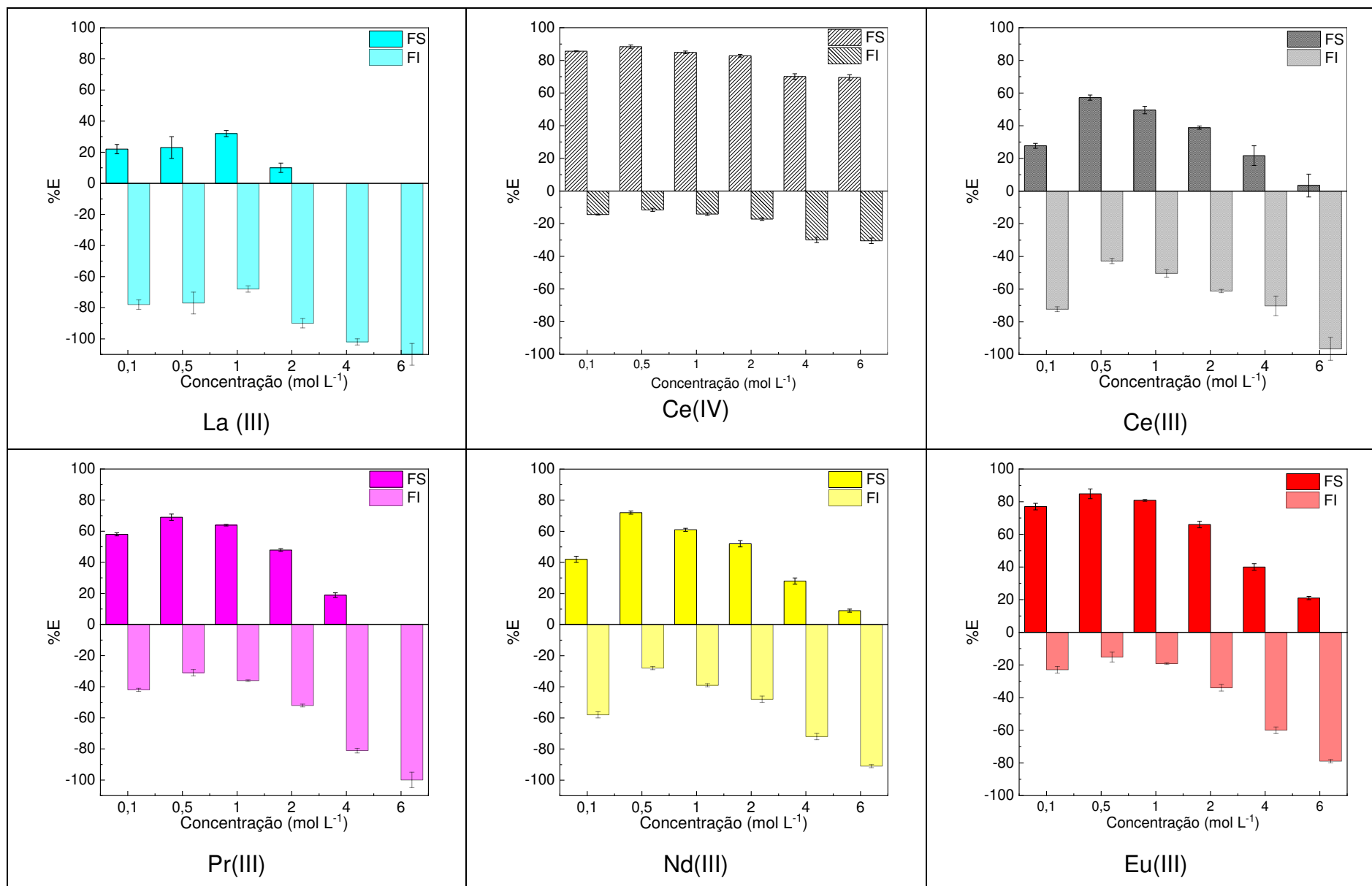


Figura A4. Eficiência de extração dos metais em pares para verificação da reprodutibilidade da extração. $[M] = 7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$, TOPO+ACD, $X_{\text{TOPO}} = 0,5$; $[\text{HNO}_3] = 2,0 \text{ mol L}^{-1}$.



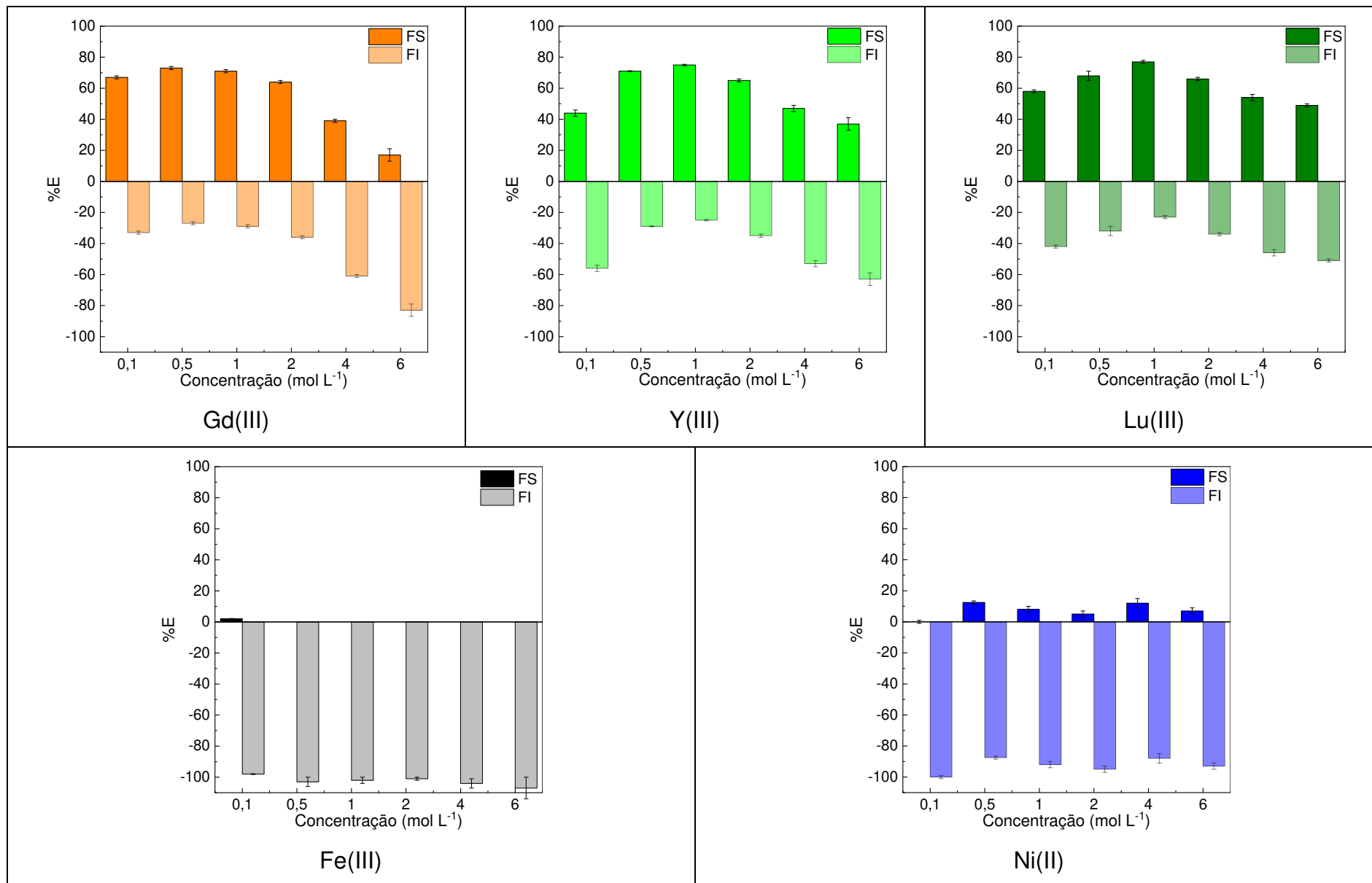


Figura A5. Eficiência de extração dos metais estudados em todas as concentrações de ácido nítrico. $[\text{HNO}_3] = 0,1 - 6,0 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{M}] = 7,5 \text{ mmol kg}^{-1}$, utilizando como solvente eutéctico TOPO+ACD, fração molar de TOPO igual a 0,5.

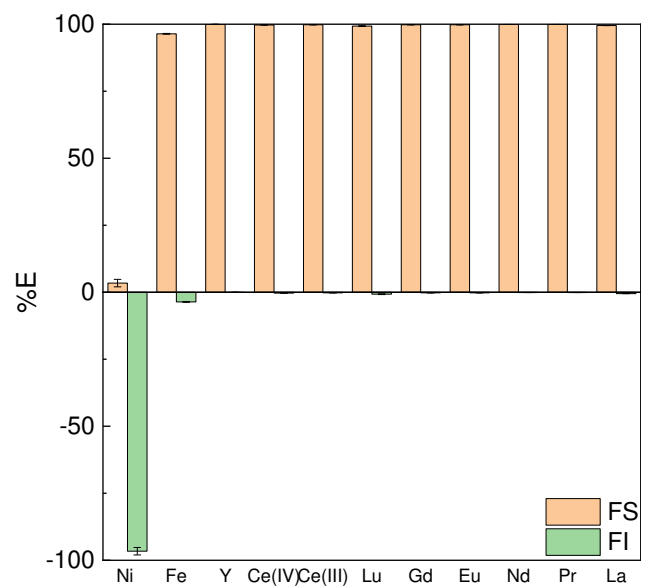


Figura A6. Eficiência de extração dos metais utilizando NaNO₃ como fonte de nitrato. [M] = 7,5 mmol kg⁻¹ [NaNO₃] = 2,0 mol L⁻¹.

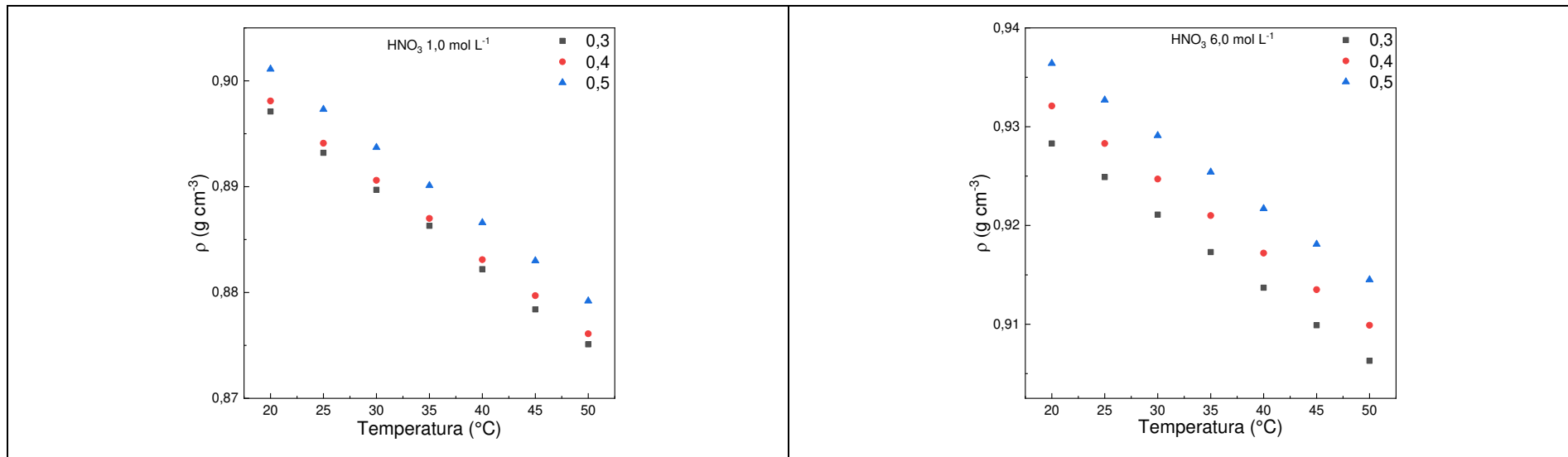


Figura A7. Densidade com a variação da temperatura dos solventes eutéticos compostos por TOPO+ACD em diferentes proporções molares de TOPO, em contato com HNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e HNO_3 $6,0 \text{ mol L}^{-1}$.

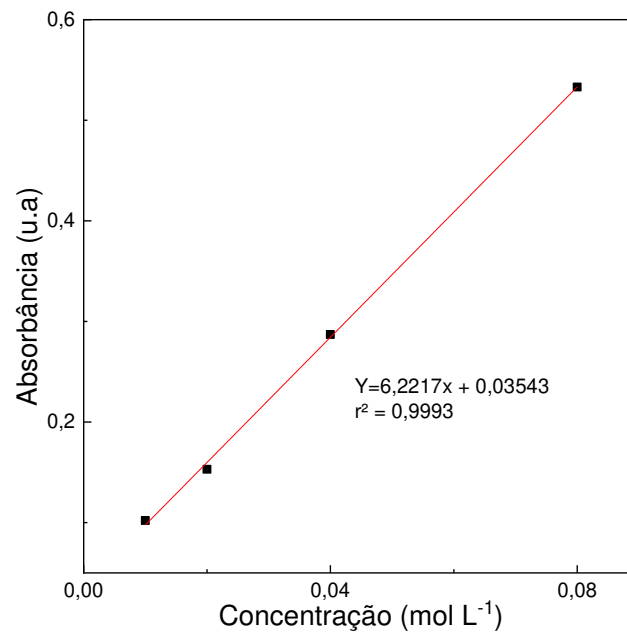


Figura A8. Curva analítica para quantificação de nitrato extraído pelo sistema eutético. Faixa linear 0,02 – 0,08 mol L⁻¹, comprimento de onda 300 nm.

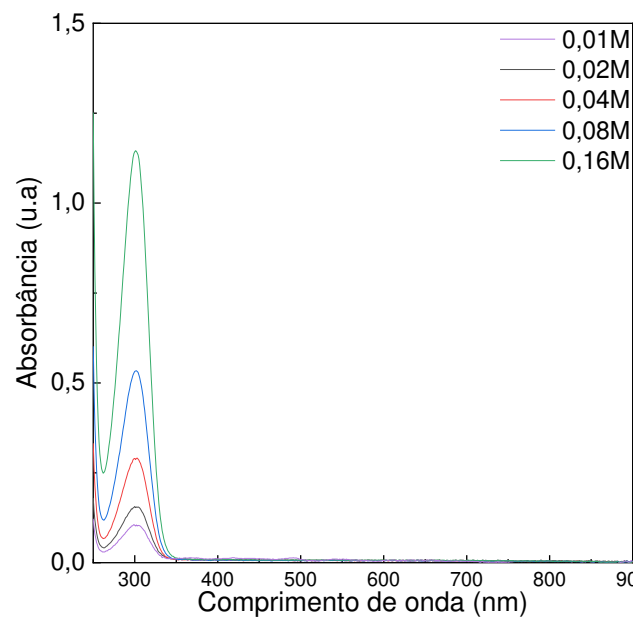


Figura A9. Espectros de absorção no UV-Vis da curva analítica para quantificação de nitrato extraído pelo sistema eutético. Faixa linear 0,02 – 0,08 mol L⁻¹, faixa de análise 190 – 900 nm.

Tabela A1. Propriedades dos lantanídeos, fator de separação dos metais desta série com Lantânio e fator de separação M_1/M_2 , onde M_1 é um metal lantanídeo e M_2 é o metal lantanídeo subsequente a M_1 .

Elemento	Massa molar	Raio atômico (Å)	Número de coordenação ^a	$\alpha_{M/La(III)}$						α_{M_2/M_1}					
				[HNO ₃] (mol L ⁻¹)						[HNO ₃] (mol L ⁻¹)					
				0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	0,1	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0
Lantânio (III)	138,91	1,061	9												
Cério (III)	140,12	1,034	9	1,07	3,53	1,90	5,35	23,2	0,29	20,4	20,1	11,0	41,2	235	26,2
Praseodímio (III)	140,91	1,013	9	4,72	5,56	3,47	7,87	23,2	0,13	0,23	0,28	0,32	0,19	0,10	0,005
Neodímio (III)	144,24	0,995	9	2,53	6,56	3,16	9,14	38,6	1,01	0,54	1,18	0,91	1,16	1,67	8,13
Európio (III)	151,96	0,950	8/9	11,2	13,0	8,16	18,4	62,4	0,56	4,39	1,98	2,58	2,01	1,62	2,63
Gadolíneo (III)	157,25	0,938	8/9	6,70	7,19	4,94	14,4	53,6	1,86	0,60	0,55	0,61	0,78	0,86	0,70
Ítrio (III)	88,906	0,880	8	2,73	6,64	6,38	15,5	87,5	6,17	0,41	0,92	1,29	1,07	1,63	3,32
Lutécio (III)	174,97	0,848	8	5,08	5,79	6,72	16,3	115	9,94	1,86	0,87	1,05	1,05	1,31	1,61

^a (Peters, et al., 2020)

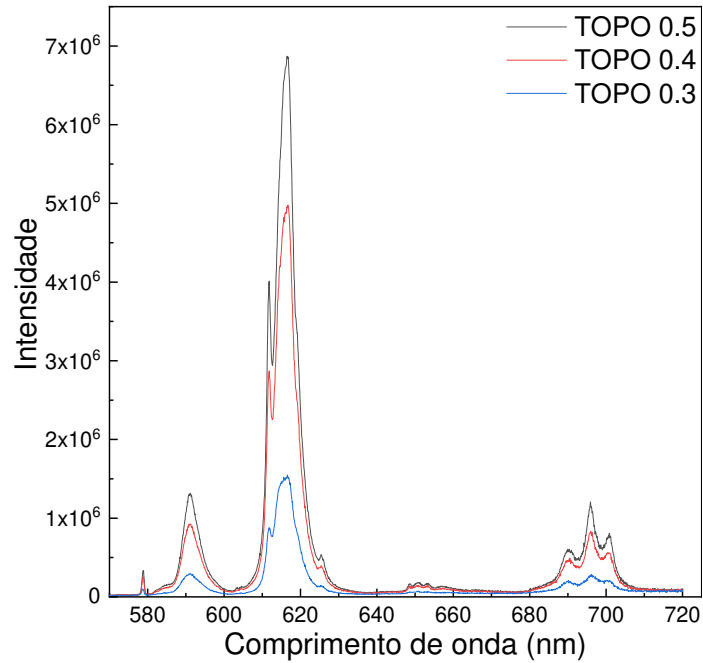


Figura A10. Espectros de emissão (H₂O) de luminescência não padronizado para a transição $^5D_2 \rightarrow ^7F_0$ do Eu(III) em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm. [NaNO₃] = 1,0 mol L⁻¹. [H₂O] na fase eutética = 1,49; 1,33; 1,26 (%m/v) para $X_{\text{TOPO}} = 0,3$; 0,4 e 0,5 respectivamente. [Eu³⁺] após extração na fase eutética = 0,084; 0,12 e 0,13 mol L⁻¹.

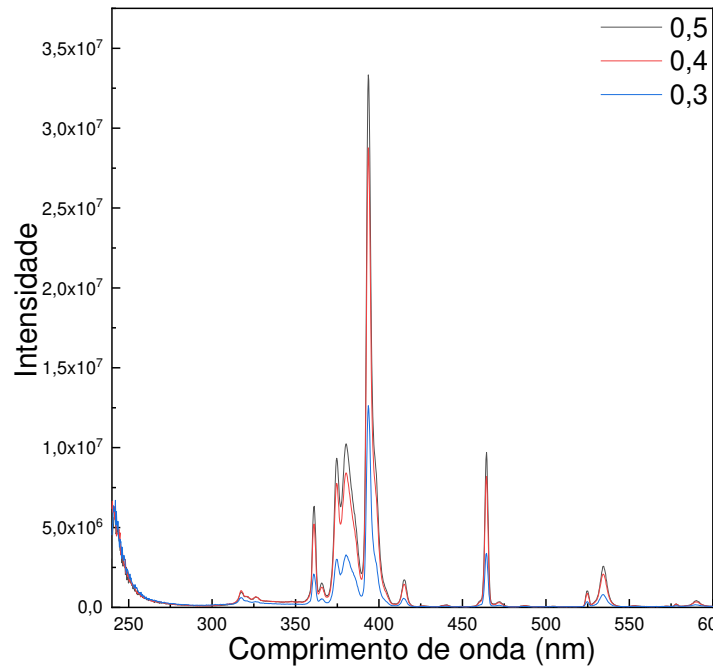


Figura A11. Espectros de excitação (D_2O) de luminescência não padronizado para a transição ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ do $Eu(III)$ em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm. $[NaNO_3] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $[H_2O]$ na fase eutética = 1,49; 1,33; 1,26 (%m/v) para $X_{TOPO} = 0,3$; 0,4 e 0,5 respectivamente. $[Eu^{3+}]$ após extração na fase eutética = 0,084; 0,12 e 0,13 mol L^{-1} .

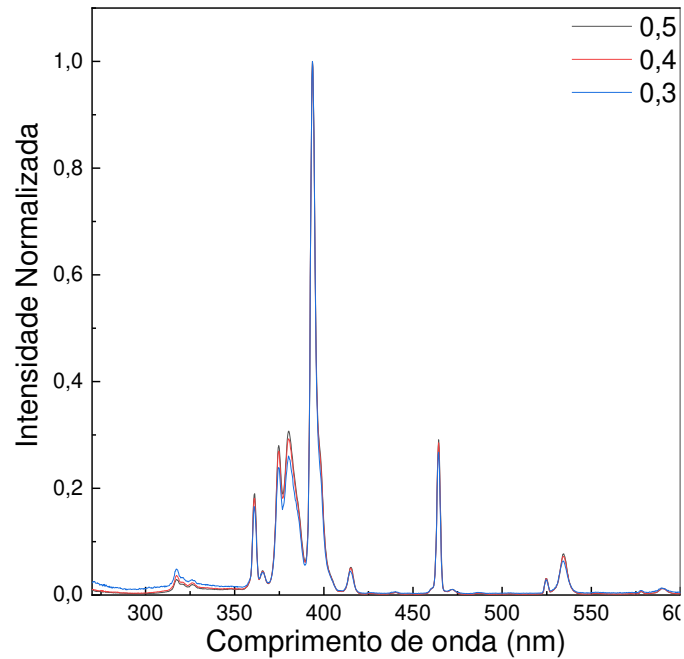


Figura A12. Espectros de excitação (D_2O) de luminescência padronizado para a transição ${}^5D_2 \rightarrow {}^7F_0$ do $Eu(III)$ em TOPO nas três diferentes frações molares. Excitação em 394 nm e emissão em 616,5 nm. $[NaNO_3] = 1,0 \text{ mol L}^{-1}$. $[H_2O]$ na fase eutética = 1,49; 1,33; 1,26 (%m/v) para $X_{TOPO} = 0,3$; 0,4 e 0,5 respectivamente. $[Eu^{3+}]$ após extração na fase eutética = 0,084; 0,12 e 0,13 mol L^{-1} .

Tabela A2. Visão geral das transições observadas em espectros de luminescência de compostos de európio(III). Apenas transições a partir do nível 5D_0 são mostradas na tabela. (Fonte: Binnemans, K., 2015)

Transição	Faixa de comprimento de onda (nm)	Intensidade relativa
$^5D_0 \rightarrow ^7F_0$	570-585	Muito Fraco a fraco
$^5D_0 \rightarrow ^7F_1$	585-600	Forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_2$	610-630	Forte a Muito Forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_3$	640-660	Muito Fraco a Fraco
$^5D_0 \rightarrow ^7F_4$	680-710	Médio a Forte
$^5D_0 \rightarrow ^7F_5$	740-770	Muito Fraco
$^5D_0 \rightarrow ^7F_6$	810-840	Muito Fraco a Médio

Tabela A3. Visão geral das transições observadas nos espectros de absorção de compostos de európio(III) (Fonte: Binnemans, K., 2015).

Transição*	Faixa de comprimento de onda (nm)	Observações
$^7F_6 \leftarrow ^7F_0$	1850-2200	Se observada, transição mais intensa
$^5D_0 \leftarrow ^7F_1$	585-600	Observado também no espectro de luminescência
$^5D_0 \leftarrow ^7F_0$	570-585	Observado também no espectro de luminescência
$^5D_1 \leftarrow ^7F_1$	530-540	Transição hipersensível
$^5D_1 \leftarrow ^7F_0$	520-530	Intensidade dependente do ambiente
$^5D_2 \leftarrow ^7F_1$	470-480	--
$^5D_2 \leftarrow ^7F_0$	460-470	Transição hipersensível
$^5D_3 \leftarrow ^7F_1$	410-420	--
$^5L_6 \leftarrow ^7F_1$	400-410	Frequentemente se sobrepõe com transição de $^5L_6 \leftarrow ^7F_0$
$^5L_6 \leftarrow ^7F_0$	390-405	Transição mais intensa no espectro de absorção UV-vis
$^5D_4 \leftarrow ^7F_1$	365-370	--
$^5D_4 \leftarrow ^7F_0$	355-365	--