

Utilização de membranas líquidas suportadas (MLS) e agentes extratores da família dos macrocíclicos e das β -dicetonas

Yara Leny Diniz, Maria Cláudia França da Cunha Felinto e Jacinete Lima dos Santos
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN

INTRODUÇÃO

O interesse por terras raras (TR) tem crescido muito nas últimas décadas, visto que, esses elementos, estão sendo muito utilizados em tecnologias de ponta [1].

O desenvolvimento de novas técnicas de separação química tem refletido em um grande número de contribuições científicas, e esse avanço está ligado não somente à necessidade de tecnologia limpa visando a proteção ambiental, mas também ao desenvolvimento na área de novos agentes extratores capazes de aumentar a seletividade e a eficiência nos processos de separação.

As membranas líquidas suportadas (MLS) são uma alternativa para os processos de extração líquido-líquido, já que combinam a extração e a reversão em um único estágio, além de depender pouco de reagente. Desta maneira esta técnica vem sendo considerada bastante promissora nos mais diferentes setores industriais para separar, purificar e/ou concentrar espécies iônicas e/ou moleculares [1].

OBJETIVO

O objetivo deste projeto é estudar a recuperação de íons do grupo das terras raras proveniente de efluentes aquosos utilizando a técnica de MLS e agentes extratores, como os calixarenos e β -dicetonas, que são altamente seletivos para metais do grupo das terras raras.

Nesta parte do trabalho foi desenvolvida a síntese e a caracterização do agente extrator tetraacetatocalix[4]areno e fez-se o estudo dos perfis de extração deste composto com o Eu (III), utilizando como diluentes: tolueno, tolueno/isoparafina e clorofórmio que são dados necessários para o desenvolvimento do processo de membranas.

METODOLOGIA

Síntese e caracterização do

tetraacetatocalix[4]areno

O tetraacetatocalix[4]areno foi obtido via reação de acetilação de acordo com o método descrito na literatura [2]. A caracterização do material obtido foi feita pelas seguintes técnicas: análise elementar de CHN, espectros na região do IV, UV-Vis e ^1H RMN, análise termogravimétrica e testes de solubilidade.

Estudos de distribuição líquido-líquido do Eu (III)

Foram empregados os seguintes sistemas de extração: a) 5mM *p*-terc-butilcalix[4]areno em tolueno e tolueno/isoparafina; b) 5mM tetraacetatocalix[4]areno em tolueno e tolueno/isoparafina; c) 5mM *p*-terc-butilcalix[4]areno em clorofórmio; d) 5mM tetraacetatocalix[4]areno em clorofórmio;

Nos estudos de distribuição líquido-líquido utilizando os agentes extratores foram estudados os seguintes parâmetros: influência do pH, tempo de contato entre as fases e concentração do *p*-terc-butilcalix[4]areno.

Os experimentos de extração utilizando os sistemas acima mencionados foram feitos em batelada contactando-se a fase aquosa contendo o íon Eu (III) e a fase orgânica na proporção 2:1 (a/o) em agitador mecânico (550 rpm) durante cinco minutos. Após o contato retiraram-se alíquotas, em triplicatas, da fase aquosa para análise da concentração de Eu (III) utilizando o método espectrofotométrico vermelho de alizarina S [3].

RESULTADOS

O tetraacetatocalix[4]areno foi sintetizado obtendo-se rendimento de 75%.

As caracterizações do composto sintetizado e purificado foram efetuadas obtendo-se os seguintes resultados:

– Análise CHN: %C 76,4% / 75,9% (teo./exp) e de H; 7,83% / 7,34% (teo./exp).

– Espectro IV: O desaparecimento da banda de estiramento $\nu_{\text{O-H}}$ (3122 cm^{-1}) do *p*-tb-calix[a]areno e o surgimento da banda de estiramento $\nu_{\text{C=O}}$ em (1751 cm^{-1}) evidenciam

a formação do acetato . Os espectros UV-Vis do *p-terc*-butilcalix[4]areno e do tetraacetatocalix[4]areno apresentaram duas bandas de absorção na região do UV em 245 e 275 para o *p-terc*-butilcalix[4]areno e 241 e 268 para o tetraacetatocalix[4]areno. O espectro de ^1H RMN: mostrou um deslocamento químico (δ) em CDCl_3 do tetraacetatocalix[4]areno concordante com resultados da literatura [4]. As curvas TG e DTA dos calix[4]areno indicaram uma maior estabilidade para o composto não funcionalizado. Os testes de solubilidade mostraram a completa solubilidade dos calixarenos em questão em clorofórmio e dimetilformamida.

Os resultados do estudo de distribuição líquido-líquido mostraram que a extração do Eu (III) foi superior a 85% para todos os sistemas estudados e em toda a faixa de pH avaliada. Pode-se também notar que a presença de isoparafina no tolueno não altera os perfis de extração. As curvas de extração apresentaram %E máximas em pH 4 para o íon Eu(III) em todos os sistemas.

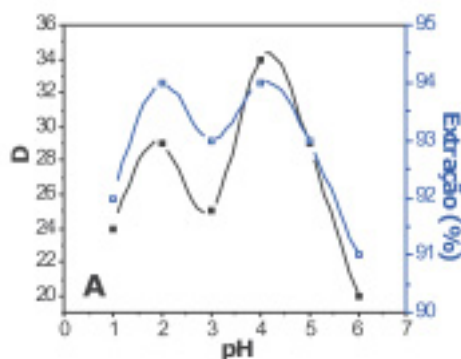


FIG. 1: Influência do pH na extração do Eu (III) utilizando acetatocalix[4]areno em tolueno

O tempo de contato não altera a capacidade máxima de extração pois a cinética é rápida e a concentração do agente extrator não influencia substancialmente na extração do Eu(III).

CONCLUSÕES

A funcionalização do tetraacetatocalix[4]areno via reação de acetilação foi confirmada pelas caracterizações.

Nos estudos de distribuição líquido-líquido os resultados mostraram que a extração é fortemente dependente do pH e apresenta cinética rápida de transporte das espécies entre as fases.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] BUNZLI J. C. et al, Modern Aspects of Rare

Earths and Their Complexes, Elsevier, 2003.

[2] GUPTA, A.; KHOPKAR, S. M. Solvent extraction separation of cobalt(II) with hexaacetatocalix[6]arene. *Talanta*, v. 42, p. 1493-1496, 1995.

[3] RINEHART, R. W. Spectrophotometric determination of some rare earths and yttrium with alizarin red S. *Anal. Chem.*, v. 26, p. 1820, 1954.

[4] GUTSCHE, C. D.; IQBAL, M.; ALAM, I. Calixarenes. 20. The interaction of calixarenes and amines. *J. Am. Chem. Soc.*, v. 109, p. 4314-4320, 1987.

APOIO FINANCEIRO AO PROJETO

CNPq/PIBIC e FAPESP