



ELECTROFORESE DE LANTANÍDEOS, Y, Sc, Th, U E Zr EM ÁCIDO LÁCTICO

M. MANUELA L. MOURA

R. GUEDES DE CARVALHO

Centro de Estudos de Química Nuclear
Faculdade de Engenharia
Porto

Estabelecem-se as melhores condições para separação electroforética de terras raras e outros elementos que frequentemente se encontram com elas associadas (Sc, Y, U, Th e Zr) quer em ácido láctico quer em misturas ácido láctico-lactato. Verifica-se a possibilidade de algumas separações quer de espécies catiónicas entre si, quer de espécies catiónicas de outras aniónicas. Estabelece-se uma comparação entre os resultados obtidos em meio láctico e em meio glicólico.

1 — INTRODUÇÃO

O presente trabalho constitui a segunda parte do estudo do comportamento electroforético de lantanídeos, Y, Sc, Th, U e Zr em ácidos hidrocarbóxicos. Na primeira parte (1) foi feito o estudo usando o ácido glicólico como electrólito. Nenhuma outra referência foi encontrada relativamente ao uso de ácido láctico em electroforese de terras raras, além das já citadas no trabalho anterior, em que KONRAD-JAKOVAC & PUCAR (2-4) usam o ácido láctico 0,05 M em separações de terras raras por electrocromatografia e CHOPPIN, HOLM & MOY (5) apresentam a mobilidade de Tm em soluções de lactato variando de 0,01 a 1,00 M.

No presente trabalho faz-se um estudo das melhores condições de separação de terras raras entre si, bem como de outros elementos que com frequência a eles se encontram associados, usando ácido láctico, ou misturas deste com lactatos, como electrólito, numa técnica de electroforese unidireccional em papel.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

A técnica seguida neste trabalho foi a mesma que se seguiu no anterior (1) e que se encontra já descrita (6). Foram usadas soluções 0,2 M de percloratos dos elementos estudados, em ácido perclórico 0,05 M para evitar a hidrólise. Como substância não iónica de referência foi usada uma solução a 1 % de hidroquinona, cuja revelação era feita com uma solução 0,1 M de nitrato de prata em amónia a 8 %. A revelação das manchas de terras raras e dos restantes elementos foi feita com uma solução alcoólica amoniacal 0,05 % de 8-hidroxiquinolina.

Em todos os ensaios foi usada, por se ter verificado ser a mais conveniente, a voltagem de 11 V. cm⁻¹. O papel utilizado foi o Whatman n.º 1 em tiras de 57 mm × 10 mm. Como em cada tira de papel só se podiam colocar três manchas de cada vez, uma das quais necessariamente era a de referência, cada mobilidade apresentada é a média de três ensaios em que a posição relativa das manchas era sempre diferente, o que permite assim eliminar a influência dos bordos do papel.

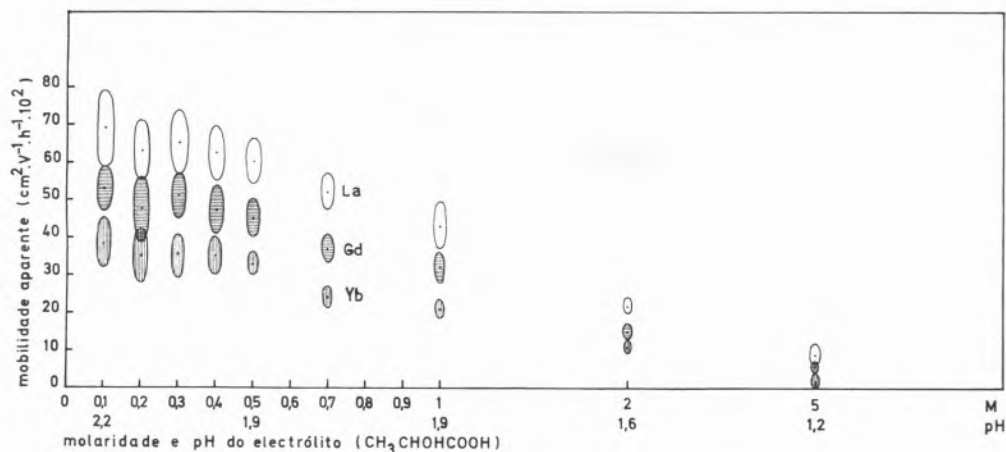


Fig. 1 — Mobilidade e pH do electrólito ($\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$). Variação da mobilidade do La, Gd, Yb com a molaridade do electrólito (ác. láctico). Manchas catiónicas. Voltagem: 11 V. cm^{-1} ; tempo: 3 h. Papel: Whatman n.º 1.

3 — RESULTADOS

3.1 — Electroforese em ácido láctico

Fizeram-se séries de ensaios usando La, Gd e Yb como representativos do grupo das terras raras, empregando o ácido láctico em solução aquosa como electrólito. Os resultados encontram-se condensados na fig. 1. Do exame dessa figura podem tirar-se as seguintes conclusões:

- As manchas são sempre catiónicas;
- O alongamento das manchas diminui à medida que aumenta a concentração do electrólito;
- O factor de separação das três manchas tem um máximo entre 0,5 e 1,0 M de ácido láctico. Ensaio intermédios indicam ser 0,7 M a concentração do electrólito que dá maiores factores de separação;
- Nas condições usadas a separação do La do Yb é sempre possível e a dos três elementos é possível entre 0,4 e 2,0 M.

Uma vez que a concentração 0,7 M de ácido láctico foi determinada como sendo a melhor, foram determinadas, nessas condições, as mobilidades de todos os elementos em estudo. Os resultados obtidos encontram-se na fig. 2. Do exame desta figura podem tirar-se as seguintes conclusões:

- As mobilidades seguem uma lei sensivelmente sinusoidal com uma quebra no Gd;

- O Y tem um comportamento semelhante ao Ho;
- O Sc e U têm mobilidades semelhantes às das terras raras pesadas Yb-Lu;
- O Th apresenta uma mobilidade muito pequena, sendo assim separável de todos os outros;
- O Zr parece formar um composto insolúvel, pelo que a sua mobilidade é nula, mostrando somente tendência catiónica;
- As separações possíveis podem ser estabelecidas pelo exame da figura.

Com o fim de tentar encontrar melhores condições de separação, foram experimentados papéis modificados, usando-se ácido láctico 0,7 M e as mesmas condições experimentais anteriores. Foram os seguintes os papéis utilizados:

Papéis permutadores catiónicos:

C M 50 (carboximetilcelulose, catiónico monofuncional, fracamente ácido) (Whatman).

C T 30 (celulose citratada, catiónico fraco) (Whatman).

K S S (papel catiónico) (Schleicher & Schull).

Papéis permutadores aniónicos:

A E 30 (aminoetilcelulose, aniónico monofuncional, fracamente básico) (Whatman).

E T 20 (ecteola celulose, aniónico monofuncional, fracamente básico) (Whatman).

A S S (papel aniónico) (Schleicher & Schull).

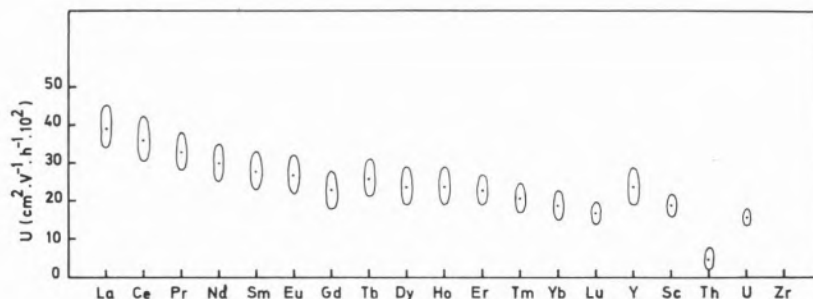


Fig. 2 — Mobildades no ácido láctico 0,7 M. Voltagem: 11 V. cm^{-1} ; tempo 3 h. Papel: Whatman n.º 1 (W-1).

Os resultados obtidos com os papéis catiónicos não têm interesse sob o ponto de vista da separação, pois a mobilidade das espécies é muito pequena e com manchas alongadas, o que seria de esperar, dada a presença de várias espécies catiónicas. Com os papéis aniónicos as manchas são compactas, as mobilidades em geral elevadas e as separações semelhantes às obtidas com papel Whatman n.º 1. Como o papel E T 20 parecesse apresentar melhores factores de separação do que o papel Whatman n.º 1, foram feitos ensaios com todos os elementos em estudo, vendo-se na fig. 3 os resultados obtidos.

Foram efectuados alguns ensaios de electroforese usando a mesma concentração de ácido láctico em metanol: água (1:9), em dioxano e em dimetil-formamida. No primeiro caso as mobilidades eram bastante menores, mas os factores de separação mantinham-se. Nos dois últimos casos as mobilidades eram quase nulas.

Sabendo-se da existência de espécies aniónicas formadas pelos lantanídeos com lactato, e que estas

espécies predominam em soluções de elevada concentração de lactato, procedeu-se a uma série de ensaios de electroforese em que se usavam como electrólitos soluções 1 M de ácido láctico parcialmente neutralizadas com NaOH, de forma a obter concentrações crescentes de lactato. O quadro 1 indica os resultados obtidos.

Os resultados do quadro 1 permitem encontrar boas condições de separação de terras raras leves (La-Eu) de pesadas (Gd-Lu) e ainda a separação de grupos dentro destas últimas.

Estas separações, embora tendo a vantagem de utilizar espécies de sinais contrários, têm o inconveniente de ser lentas, pois, nas condições experimentais usadas (7 V. cm^{-1}), exigem um mínimo de 8 horas para obter separações aceitáveis. O uso de voltagens mais elevadas obriga à utilização de sistemas de refrigeração do papel, quer por refrigeração das placas de vidro com uma mistura frigorífica, quer por imersão da tira de papel num líquido orgânico imiscível com a água (CCl_4 , por exemplo).

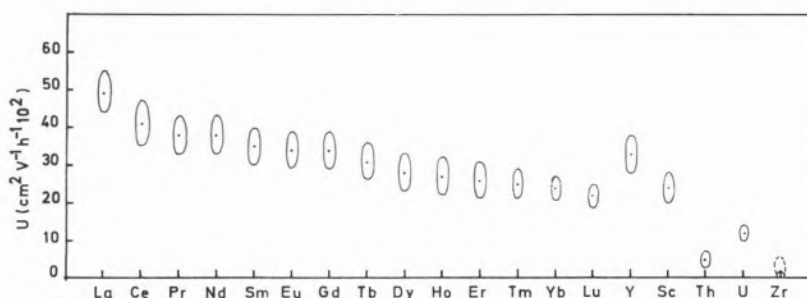


Fig. 3 — Mobildades no ácido láctico 0,7 M. Voltagem: 11 V. cm^{-1} ; tempo: 3 h. Papel: ecteola celulose (E T 20) (permutador aniónico monofuncional fracamente básico).

Quadro I

Concentrações mínimas de lactato necessárias para inverter o sentido da migração electroforética das espécies formadas com as terras raras ($[\text{ácido láctico}] + [\text{lactato}] = 1 \text{ M}$)

Concentração de lactato acima da qual a espécie é negativa (M)	pH da solução	Elementos
0,25	3,20	Lu, Yb
0,30	3,33	Tm, Er, Ho, Dy, Tb, Gd
0,35	3,50	Eu, Sm
0,55	3,92	Nd, Pr
0,60	4,30	Ce, La

Nota. — Para uma concentração 0,30 M de lactato nota-se já precipitação dos lactatos de terras raras desde o Gd ao Lu. Há, contudo, uma fracção solúvel que migra para o pólo positivo.

4 — DISCUSSÃO

O carácter mais acentuadamente sinusoidal da curva da fig. 2, quando comparada com a dos glicolatos (1), pode ser de atribuir ao facto de os complexos formados com o lactato serem mais estáveis do que os formados com o glicolato, pelo que a distribuição das espécies M^{3+} , ML^{2+} , ML_2^+ será diferente nos dois casos. Quando a espécie predominante é o ião metálico hidratado, a curva aproximar-se-á mais de uma recta, pois a mobilidade será função do raio do ião hidratado. Porém, à medida que predominam as espécies catiónicas mais complexas, a lei de variação deve estar mais dependente das respectivas constantes de estabilidade dos complexos formados e estas, conforme estabelecido por CHOPPIN *et al.* (7), seguem uma lei sinusoidal semelhante à evidenciada pela fig. 2 do presente trabalho.

A mesma razão, isto é, o facto de, em idênticas condições experimentais de concentração total de glicolato e lactato, predominarem espécies mais volumosas no caso dos lactatos, justifica que os valores das mobilidades encontradas sejam menores no caso dos lactatos do que no caso dos glicolatos.

Os limites mínimos de concentração de ligando necessários para haver predomínio das espécies aniónicas são mais elevados no caso dos lactatos do que no caso dos glicolatos. A interpretação

é difícil de fazer sem o conhecimento dos valores β_4 das constantes de estabilidade dos complexos ML_4^- que não foram ainda determinados. Alguns valores de β_3 referidos na literatura (7) para lactatos e glicolatos apresentam, por vezes, valores mais elevados para os glicolatos do que para os lactatos, o que podia permitir supor que as diferenças nos valores de β_4 fossem ainda maiores, talvez por dificuldades de distribuição espacial dos quatro ligandos lactato mais volumosos do que os glicolato. Outra explicação possível seria a já apresentada diferença de estabilidade das espécies catiónicas e neutras de glicolato e lactato, pelo que seria necessária uma concentração mais elevada de lactato para conseguir um predomínio das espécies negativas.

BIBLIOGRAFIA

1. Carvalho, R. G., *J. Chromatog.*, **18**, 381 (1965).
2. Púcar, Z. e Konrad-Jakovac, Z., *J. Chromatog.*, **3**, 477 (1960).
3. Púcar, Z. e Konrad-Jakovac, Z., *J. Chromatog.*, **7**, 380 (1962).
4. Púcar, Z. e Konrad-Jakovac, Z., *J. Chromatog.*, **9**, 106 (1962).
5. Holm, L. W., Choppin, G. R. e Moy, D., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 251 (1961).
6. González, C. G. e Carvalho, R. G., *Rev. Port. Quím.*, **5**, 188 (1963).
7. Choppin, G. R. e Chopoorian, J. A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **22**, 97 (1961).

Recebido 19. Março. 1969

ABSTRACT

The best conditions for lanthanide separation by electrophoresis in lactic acid were determined. Mobilities and separations of lanthanides, Y, Sc, Th, U and Zr were performed in 0.7M lactic acid. Minima lactate concentrations in lactate-lactic acid mixtures necessary to change the sign of the predominant species were determined. The results are compared with those obtained using glycolic acid.