INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SECRETARIA DA INDÚSTRIA, COMÉRCIO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA TETRACICLINA COMO AGENTE EXTRATOR DE ALGUNS PRODUTOS DE FISSÃO

Ieda Irma Lamas Cunha

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Doutor na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

Orientador: Dra. Maria José Coutinho Nastasi

São Paulo
1983

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA TETRACICLINA COMO AGENTE EXTRATOR DE ALGUNS PRODUTOS DE FISSÃO

Ieda Irma Lamas Cunha

Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de "Doutor na Área de Concentração em Tecnologia Nuclear Básica".

IPEN
LIVRO
Nº 17124
BIBLIOTECA

Orientadora: Dra. Maria José Coutinho Nastasi

SÃO PAULO
1983

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Ao Marcio

e

Melisa

AGRADECIMENTOS

De um modo geral, quero agradecer a todos aqueles que colaboraram para a realização deste trabalho e, em particular, à Dra. Maria José Coutinho Nastasi, orientadora desta tese, que sempre demonstrou interesse e dedicação ao trabalho.

Desejo expressar meu reconhecimento ao Dr. Fausto W. Lima, Diretor da Aplicações de Técnicas Nucleares, pelas sugestões e pelo incentivo demonstrado na realização deste trabalho.

Agradeço também ao Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP), pelas possibilidades oferecidas, para o desenvolvimento deste trabalho.

À Laborterápica Bristol (São Paulo), ao Dr. Ney Galvão da Silva e ao Sr. Almir Laranja, pela doação do cloridrato de tetraciclina.

Às Srtas. Aradi J.Cruz, Thereza Timo Iaria e Ana Maria de Almeida pelo excelente trabalho de datilografia.

Aos colegas da Divisão de Radioquímica, pela colaboração e amizade.

E, com muito carinho agradeço ao Márcio, pelo constante incentivo à minha carreira científica, e à Melisa de cuja presença tantas vezes me privei para a execução deste trabalho.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

O trabalho intitulado "Estudo do Comportamento da Tetraciclina como Agente Extrator de Alguns Produtos de Fissão" que se constitui na Tese de Doutoramento de Ieda Irma Lamas Cunha, foi parcialmente financiado pela Comissão Nacional de Energia Nuclear. Por este motivo a autora apresenta os seus agradecimentos a essa Comissão.

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DA TETRACICLINA COMO AGENTE EXTRATOR DE ALGUNS PRODUTOS DE FISSÃO

IEDA IRMA LAMAS CUNHA

RESUMO

Usando as técnicas de espectrofotometria e de titulação potenciométrica foi verificada a formação de complexos entre a tetraciclina e os íons dos elementos zircônio, urânio, molibdênio, estrôncio, bário e rutênio, tendo sido observado que césio, telúrio e iodo não formam complexos com a tetraciclina. Essas técnicas permitiram também determinar a posição de complexação dos íons na molécula de tetraciclina.

Foi feito o estudo do comportamento da tetraciclina como agente extrator dos elementos mencionados incluindo o nióbio e o tecnécio. Esse estudo consistiu em verificar a influência da acidez do meio sobre a extração dos elementos. A determinação dos valores de porcentagem de extração para cada um dos elementos foi feita a partir de soluções aquosas contendo os ânions cloreto, perclorato, nitrato ou sulfato. Também foram feitos os estudos com o objetivo de verificar se o complexo extraído para a fase orgânica é realmente o complexo formado entre a tetraciclina e o íon

do elemento em estudo e, ainda, os referentes à determinação do tempo de agitação necessário para atingir o equilíbrio termodinâmico entre as fases.

Foi examinada a possibilidade de utilizar a tetraciclina para a separação de alguns produtos de fissão entre si e do urânio. Com base nos resultados de extração obtitos para o urânio e para os produtos de fissão ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru, ^{140}Ba e ^{137}Cs foi proposto um esquema de separação simultânea para esses elementos. Esse mesmo estudo foi feito para soluções contendo a mistura de produtos de fissão ^{131}I, ^{99}Mo, ^{99m}Tc e ^{132}Te e, ainda, o urânio e ^{239}Np.

Este trabalho teve como finalidade examinar as potencialidades da tetraciclina para separação de alguns produtos de fissão, quando esses estão presentes em soluções cuja atividade está ao nível de traçadores e não para o uso em reprocessamento de combustíveis nucleares irradiados ou para aplicações em escala industrial.

STUDY OF THE BEHAVIOR OF TETRACYCLINE AS AN EXTRACTING AGENT FOR SOME FISSION PRODUCTS

Ieda Irma Lamas Cunha

ABSTRACT

Both spectrophotometric and potentiometric titulation techniques were used to show the formation of complex compounds between tetracycline and the elements zirconium, uranium, molybdenium, strontium, barium and ruthenium. It has been verified that tetracycline does not form complexes with cesium, tellurium and iodine. Those techniques have also been used to determine the sites on the tetracycline molecule at which ions may be bound.

The behavior of tetracycline as an extracting agent for those elements, as well as for niobium and technetium has been studied and the influence of the acidity of the aqueous phase upon extraction of the elements mentioned has been considered. Extraction experiments were carried out in the presence of chloride, perchlorate, nitrate and sulfate anions.

Studies have been made to determine whether or not the complex extracted into the organic phase is really the complex formed between tetracycline and the elements considered as well as to determine the time of shaking necessary so that the equilibrium between the phases is attained.

Based on all information obtained from extraction experiments made for uranium and the fission products ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru, ^{140}Ba and ^{137}Cs, the possibility of using tetracycline for separating those fission products from each other and from uranium has been studied and a scheme for simultaneous separation of those elements has been proposed. The same study has been made for ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{99}Mo, ^{132}Te, ^{239}Np and uranium.

This research work aims at studying the application of tetracycline for the separation of some fission products existing in solutions the activity of which is at tracer level and not to use it in nuclear fuel reprocessing or for any other application on industrial scale.

ÍNDICE

Página

RESUMO .....

ABSTRACT .....

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO 1

CAPÍTULO II - ESTUDO DA FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS - ENTRE A TETRACICLINA E OS ELEMENTOS Sr, Ba, Cs, Te, I, Ru, Mo, Zr, Nb e U 13

II.1 - Equipamentos 13

II.2 - Reagentes 13

II.3 - Preparação das Soluções 14

II.4 - Verificação da Formação dos Complexos por Meio das Medidas Espectrofotométricas e das Titulações Potenciométricas 16

II.4.1 - Medidas Espectrofotométricas 16

II.4.1.1 - Resultados obtidos nas Medidas Espectrofotométricas 17

II.4.2 - Titulações Potenciométricas 24

II.4.2.1 - Resultados obtidos nas Titulações Potenciométricas 25

CAPÍTULO III - A TETRACICLINA COMO AGENTE EXTRATOR DOS ELEMENTOS EM ESTUDO 29

III.1.- Equipamentos..... 29

III.2 - Reagentes 30

III.3 - Preparação das Soluções 31

III.3.1 - Preparação das Soluções dos Traçadores Radioativos 31

III.3.2 - Preparação das Soluções Contendo Íons Uranilo 35

III.3.3 - Preparação da Solução de Perclorato de Sódio 35

III.3.4 - Preparação da Solução de Tetraciclina em Álcool Benzílico 36

III.4 - Procedimento Adotado para a Realização dos Experimentos de Extração 36

III.5 - Verificação da Ocorrência ou Não da Extração dos Elementos em Estudo pelo Álcool Benzílico 39

III.6 - Determinação do Tempo de Agitação Necessário para o Estabelecimento do Equilíbrio Entre as Fases 48

III.7 - Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Elementos Césio, Telúrio, Tecnécio, Molibdênio, Iodo, Estrôncio, Bário, Zircônio, Nióbio e Urânio em Função da Variação da Acidez da Fase Aquosa.... 57

CAPÍTULO IV - UTILIZAÇÃO DA TETRACICLINA PARA A SEPARAÇÃO DE ALGUNS PRODUTOS DE FISSÃO ENTRE SI E DO URÂNIO 79

IV.1 - Separação dos Produtos de Fissão ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru, ^{140}Ba e ^{137}Cs entre si e do Urânio 79

IV.1.1 - Extração a Partir de Soluções de Nitrato de Uranilo 79

IV.1.2 - Extração a Partir de Soluções de Cloreto de Uranilo 92

IV.2 - Separação dos Produtos de Fissão ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{99}Mo e ^{132}Te entre si e do Urânio 95

IV.2.1- Extração a Partir de Soluções de Nitrato de Uranilo 95

IV.2.2 - Extração a Partir de Soluções de Cloreto de Uranilo 102

IV.3 - Separação de Pares de Radioisótopos Geneticamente Relacionados 106

CAPÍTULO V - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES 112

APÊNDICE - CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS CONSIDERADOS NESTE TRABALHO.. 134

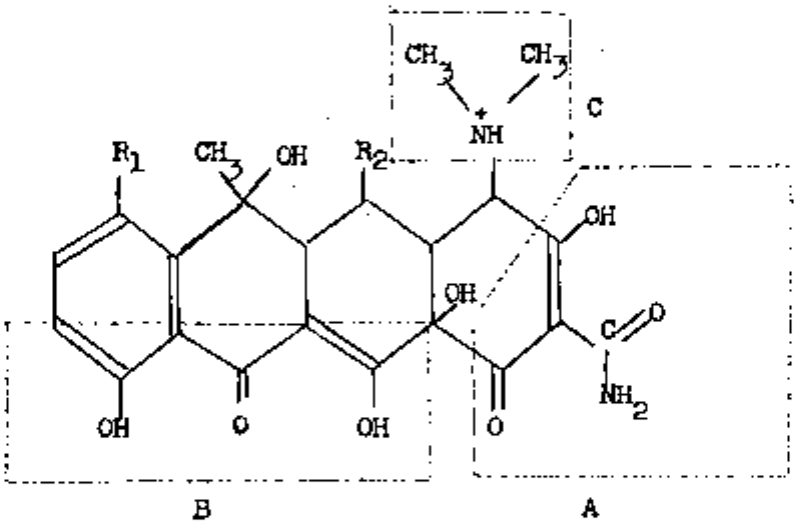
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 135

CAPÍTULO I

I N T R O D U Ç Ã O

O grupo de substâncias denominadas genericamente tetraciclinas é conhecido há muitos anos. Em 1953 foi descoberto o composto dessa família de antibióticos sobre o qual se desenvolve o presente trabalho, que é a tetraciclina.

A estrutura das tetraciclinas é a seguinte:



R_1 = H R_2 = OH oxitetraciclina (terramicina)

R_1 = Cl R_2 = H clorotetraciclina (aureomicina)

R_1 = H R_2 = H tetraciclina (acromicina)

As tetraciclinas apresentam três grupos ácidos, a saber, o sistema tricarbonilmetano (A), a beta-dicetona fenõ

lica (B) e o grupamento dimetil amônio (C).

Tão logo foi feita a verificação que as tetraciclinas podem formar complexos com diferentes íons metálicos, alguns pesquisadores (2, 3, 8, 23, 39, 48, 58) determinaram os valores das constantes de estabilidade dos respectivos complexos metálicos.

Em 1953, Albert[2] apresentou os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados pela oxitetraciclina e pela clorotetraciclina com diversos cátions, a saber Cu(II), Ni(II), Fe(II), Co(II), Zn(II), Mn(II) e Fe(III). O método utilizado para as determinações foi o da titulação potenciométrica.

Albert e Rees[3] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos que se formam entre a tetraciclina e aqueles mesmos íons bivalentes acima citados incluindo também os íons Fe(III) e Al(III).

Sakaguchi e colaboradores[48] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos formados entre os íons Fe(III), Zr(IV), Th(IV), UO_2(II), Al(III) e Mg(II) e alguns dos derivados de tetraciclina. O método empregado para essas determinações foi o colorimétrico.

CAP. I

Maxwell e colaboradores[39] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina com alguns dos elementos alcalino-terrosos, a saber: Ca(II), Mg(II) e Sr(II), utilizando o método da titulação potenciométrica.

Por meio do método da titulação potenciométrica, Doluísio e Martin[23] calcularam as constantes de estabilidade dos complexos que não só a tetraciclina, mas, também, alguns de seus derivados formam com os íons Cu(II), Ni(II), e Zn(II).

Benet e Goyan[8] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetracilcina e seus derivados com o cobre utilizando o método da titulação potenciométrica.

Usando o mesmo método, SilvaeDias[58] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina e os íons Mg^{+2}, Ca^{+2}, Sr^{+2}, Ba^{+2}, Co^{+2}, Ni^{+2}, Cu^{+2} e Cd^{+2}.

Muitos métodos analíticos (5, 27, 29, 33, 35, 41, 44) têm sido desenvolvidos usando a tetraciclina, clorotetraciclina e oxitetraciclina como agentes complexantes para vários íons. Esses complexos têm sido usados como reagentes que apresentam utilidade na química analítica para a determinação das tetraciclinas e dos íons metálicos.

CAP. I

Oxford[44] desenvolveu um método para a detecção da clorotetraciclina, baseado na propriedade que ela apresenta de formar complexos coloridos e estáveis com os íons Mg(II), Ca(II), Ni(II), Cu(II) e Sr(II).

Ishidate e Sakaguchi[29] basearam-se na formação do complexo da clorotetraciclina com os íons Th(IV) para a determinação colorimétrica da clorotetraciclina.

Kohn[33] apresentou um método de maior sensibilidade que o de Oxford[44] para a determinação das tetraciclinas, levando em conta que as tetraciclinas formam, com o barbital e o íon Ca(II), compostos mistos que apresentam alta fluorescência.

Ashton[5] investigou a possibilidade de usar a tetraciclina como indicador fluorescente na determinação de cátions do grupo II. O método proposto por Ashton[5] mostrou-se sensível para as titulações complexométricas de cálcio, estrôncio e magnésio com EDTA.

Mahgoub e colaboradores[35] estudaram um método espectrofotométrico para a determinação da tetraciclina por meio da formação de complexo entre o íon uranilo e a tetraciclina. Nesse mesmo trabalho também foi estudada a aplicação desse complexo na determinação de íons uranilo.

CAP. I

Hall[27] apresenta a determinação fluorimétrica da tetraciclina por meio da formação de complexo entre a tetraciclina e alumínio.

Narayama[41] propôs a clorotetraciclina como um novo reagente analítico para a análise colorimétrica de boro presente em nível de traços.

Vários trabalhos foram publicados visando às aplicações do complexo da tetraciclina com radioisótopos úteis em medicina nuclear [7, 9, 12-14, 20-22, 25, 47, 62].

Tubis e Morrison[62] estudaram a preparação dos complexos de tetraciclina com os elementos lantanídicos para o exame de tumores do cérebro.

Chauncey e colaboradores[12-14] fizeram, em diversos trabalhos, o estudo da incorporação da tetraciclina marcada com ^{131}I em tumores de tecidos.

Os complexos da tetraciclina com ^{99m}Tc foram estudados por diversos pesquisadores[7, 9, 20-22, 25, 47].

Fliegel e colaboradores[25] estudaram as aplicações clínicas do complexo ^{99m}Tc - Tetraciclina.

CAP. I

Breslow e colaboradores[9] estudaram o efeito do pH, da concentração de $SnCl_2$ e da concentração da tetraciclina na distribuição biológica do complexo ^{99m}Tc - Tetraciclina.

Em diversos trabalhos, Dewanjee e colaboradores[20-22] fizeram um estudo das condições experimentais para a preparação do complexo ^{99m}Tc - Tetraciclina bem como das aplicações clínicas desse complexo. Esses autores[22] indicam que a presença dos íons Sn^{+2} é essencial para a ligação do tecnécio à molécula de tetraciclina, sendo sua função a de um agente redutor do tecnécio.

Hunt[7] estudou os complexos de ^{99m}Tc com a tetraciclina e verificou que são úteis para a localização das mudanças patológicas nos tecidos.

Robinson e Battaglia[47] estudaram a eficiência de redução do íon pertecnetato pelo Sn(II) e a quelação do ^{99m}Tc reduzido pela tetraciclina; a seguir o complexo foi utilizado em estudos biológicos.

Ao lado dos trabalhos feitos tanto para a determinação das constantes de estabilidade dos complexos formados entre a tetraciclina e íons metálicos como para a determinação da estrutura de tais complexos, há a ressaltar também os trabalhos que vêm sendo realizados com a finalidade

de examinar as possibilidades do emprego da tetraciclina em aplicações práticas, ou seja para a análise ou separação de um dado elemento presente em uma amostra ou para a separação de grupos de elementos.

A primeira aplicação da tetraciclina para uma separação química foi apresentada por Masters[38] para determinar ^{90}Sr em amostras de grama. Em outro trabalho, Masters[37] apresentou um estudo sobre as possibilidades do uso da tetraciclina como agente extrator, para a separação de diversos elementos, entre os quais, titânio, escândio, ferro, níquel, ítrio, nióbio, tálio e chumbo.

Na área de Radioquímica do IPEN vem sendo desenvolvida, já há bastante tempo, uma linha de pesquisas utilizando a tetraciclina como agente complexante nas separações químicas de elementos de interesse nuclear [18, 19, 24, 42, 43, 45, 49-56,61].

Nastasi e Lima[42] fizeram um estudo sistemático do comportamento da tetraciclina como agente extrator dos elementos lantanídicos e mostraram que o sistema constituido por tetraciclina e álcool benzílico pode ser usado para a separação destes elementos entre si e, também, para deles separar urânio, tório e escândio quando se usa a técnica de extração com solventes.

CAP. I

Dando prosseguimento a essa linha de estudos, Saiki e Lima[49] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina e os elementos lantanídicos e, em outro trabalho[54], determinaram as constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina com o tório.

Saiki e Lima[50] estudaram a separação do urânio do tório usando o ácido dietilenotriaminopentaacético (DTPA) como agente mascarante para o tório.

Saiki e Lima[51] estudaram a separação entre urânio, lantanídios e escândio mediante a adição de agentes mascarantes à fase aquosa do sistema de extração formado por uma solução de tetraciclina em álcool benzílico. Para obter tal separação foi utilizado o ácido etilenodiaminotetraacético(EDTA) como agente mascarante para os elementos lantanídicos e escândio.

Saiki e Lima[52] estudaram a separação do urânio de uma série de elementos, a saber: Se, Br, Mo, Sb, Ba, Ta, W, Au e Hg usando, em alguns casos, agentes mascarantes. A separação desses elementos do urânio é importante porque eles interferem na determinação deste último por análise por ativação com nêutrons epitérmicos, uma vez que os radioisótopos produzidos pela ativação dos elementos mencionados

emitem radiações gama com energias praticamente iguas à do ^{239}U (74,6 KeV).

Saiki e Lima[53] estudaram a separação entre escândio e zinco. A separação entre esses dois elementos é importante na análise por ativação quando ambos estão presentes na mesma amostra a ser analisada, porque as energias dos raios gama dos radioisótopos ^{65}Zn e ^{46}Sc são muito próximas.

Saiki e Lima[55] mostraram a possibilidade de isolar ^{233}U do tório e ^{233}Pa empregando a tetraciclina como agente extrator e DTPA como agente mascarante para tório e protactínio. Para separar ^{233}Pa do tório foi usado o fluoreto de sódio com a finalidade de mascarar a reação de complexação da tetraciclina com o protactínio.

Em outros trabalhos que estão sendo desenvolvidos na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN-SP, Tarenzi[61] tem como objetivo determinar os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina como o urânio e Petrauskas[45] tem como objetivo aplicar a tetraciclina à separação de alguns elementos interferentes na análise por ativação do urânio. Figueiredo e Saiki[24] fazem a análise de traços de chumbo pelo método de radio-reagente, usando a tetraciclina como complexante.

CAP. I

Dando continuidade a esta linha de pesquisas desenvolvidas no IPEN-CNEN-SP o presente trabalho tem como objetivo estudar o comportamento da tetraciclina como agente extrator dos elementos césio, bário, estrôncio, rutênio, zircônio, nióbio, tecnécio, molibdênio, telúrio e iodo. Estes elementos foram selecionados levando em conta que os produtos de fissão ^{137}Cs, ^{140}Ba, ^{90}Sr, ^{89}Sr, ^{103}Ru, ^{106}Ru, ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{99m}Tc, ^{99}Mo, ^{131}Te, ^{132}Te, ^{131}I e ^{132}I são formados em quantidades apreciáveis na irradiação de urânio com neutrons térmicos, por tempos adequados. O comportamento de alguns dos elementos lantanídicos, dos quais alguns radiosótopos também são formados na fissão do ^{235}U, como ^{144}Ce, ^{140}La e ^{144}Pr já foi estudado por Nastasi e Lima[42].

Embora tenha sido mostrado no trabalho de Nastasi e Lima[42] que, em determinadas condições de acidez, é possível separar o urânio dos produtos de fissão ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{106}Ru e ^{137}Cs, quando se usa a tetraciclina como agente extrator, não foi feito o estudo completo do comportamento desses produtos de fissão com relação à sua extração com a tetraciclina. Da mesma forma, embora encontrem-se na literatura referências a compostos formados pela tetraciclina com os elementos césio, bário, molibdênio, tecnécio, iodo, estrôncio e zircônio é no presente trabalho que é feito o estudo sistemático de seu comportamento quanto à extração com tetraciclina.

CAP. I

No presente trabalho foi primeiramente examinada a ocorrência da formação de complexos entre a tetraciclina e os elementos em estudo. Para esta finalidade foram empregadas as técnicas de espectrofotometria e de titulação potenciométrica. Esse estudo não foi feito para o tecnécio por não se dispor de carregador deste elemento (^{99}Tc).

Os estudos realizados permitiram verificar quais são os possíveis locais de complexação pelos quais a molécula de tetraciclina se une aos elementos em estudo, uma vez que a tetraciclina apresenta três grupos ácidos (o sistema tricarbonilmetano, a beta-dicetona fenólica e o grupamento dimetil amônio) disponíveis para a entrada do íon.

Depois de verificar quais são os elementos que formam complexos com a tetraciclina foi examinado o comportamento quanto à extração desses complexos, usando o álcool benzílico como diluente. Essa parte da pesquisa consistiu em determinar, para cada um dos elementos em estudo, a variação da porcentagem de extração em função da variação do pH da fase aquosa e do tempo de agitação das fases aquosa e orgânica. Os experimentos de extração foram feitos nos meios nitrato, cloreto, sulfato ou perclorato.

Para verificar se os elementos em estudo formam realmente complexos com a tetraciclina foi examinado se esses

elementos são ou não extraídos pelo álcool benzílico, na ausência da tetraciclina.

Somente depois de examinar quais os elementos que formam complexos com a tetraciclina e qual é o comportamento quanto à extração destes elementos foi possível verificar a possibilidade do uso deste complexante em procedimentos práticos. Para obter a separação simultânea dos produtos de fissão ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru, ^{140}Ba e ^{137}Cs e urânio foi estabelecido um esquema de operações com a finalidade de conseguir tal separação. Com base no comportamento de extração dos produtos de fissão ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{99}Mo e ^{132}Te e, ainda, do ^{239}Np e do urânio foi estabelecido um esquema para a separação simultânea entre esses elementos.

CAPÍTULO II

ESTUDO DA FORMAÇÃO DOS COMPLEXOS ENTRE A TETRACICLINA E OS ELEMENTOS Sr, Ba, Cs, Te, I, Ru, Mo, Zr, Nb, U

II.1. - Equipamentos

- Espectrofotômetro Beckman Modelo DB e cubetas de quartzo de 10 mm de comprimento de percurso;
- registrador automático potenciométrico - linear logarítmico - Beckman;
- medidor de pH Metrohm Modelo E-350B, com escala de leitura com divisões de 0,1 unidades de pH.

II.2. - Reagentes

- Diuranato de amônio nuclearmente puro fornecido pelo Departamento de Engenharia Química, do IPEN;
- óxidos dos elementos molibdênio (Carlo Erba), bário(Merck), zircônio e nióbio (Johnson Matthey Chemicals Limited);
- telúrio em pó (Schuchardt);
- iodeto de potássio (Merck);
- cloretos dos elementos rutênio (Matheson Cokman & Bell), césio (British Drug Houses), sódio (Merck); estrôncio (Merck).

- ácido clorídrico (Carlo Erba);
- hidróxido de sódio (Carlo Erba);
- cloridrato de tetraciclina cedido pela Laborterápica-Bristol, São Paulo;

Todos os reagentes usados neste trabalho foram de grau analítico.

II.3. - Preparação das Soluções

De todos os elementos estudados foram preparadas soluções-estoque de concentração $1,0 \times 10^{-2}$M com relação aos respectivos íons. A água usada para a preparação das soluções foi desionizada e, em seguida, destilada em destilador de quartzo.

a) Soluções dos elementos bário, molibdênio, urânio, rutênio e telúrio

Foram preparadas soluções-estoque desses elementos pela dissolução de seus respectivos compostos (mencionados no Item II.2) com ácido clorídrico concentrado, a quente, com exceção do óxido de bário para cuja dissolução foi empregada solução de ácido clorídrico de concentração 0,1M.

b) Soluções dos elementos estrôncio, iodo e césio

As soluções dos elementos estrôncio, iodo e césio foram preparadas por dissolução dos respectivos sais (mencionados no Item II.2) com água.

c) Solução de zircônio

Para obter a solução contendo o zircônio fundiu-se, inicialmente, o óxido de zircônio com carbonato de sódio anídro, sendo a relação das massas de óxido de zircônio para o carbonato de 1:5. A seguir procedeu-se à digestão do resíduo com solução de ácido clorídrico 7M. A solução obtida na operação de digestão foi diluída, a seguir, de maneira a atingir a concentração de $1,0x10^{-2}$M em zircônio.

d) Solução de nióbio

Para preparara solução de nióbio foi feita a fusão do óxido de nióbio com bissulfato de potássio e digestão do resíduo com solução de ácido sulfúrico de concentração 9M. A relação das massas do óxido de nióbio para o bissulfato foi de 1:10. Foi feita uma diluição como mencionado no caso anterior.

e) Solução de cloreto de sódio

A solução de cloreto de sódio foi preparada pela dis

solução do cloreto de sódio com água, obtendo-se uma solução-estoque de concentração 1,0M.

f) Solução de tetraciclina (TC)

A solução de tetraciclina de concentração $1,0x10^{-2}M$ foi obtida pela dissolução do respectivo cloridrato com água destilada.

II.4. - Verificação da Formação dos Complexos por meio das Medidas Espectrofotométricas e das Titulações Potenciométricas

II.4.1. - Medidas Espectrofotométricas

Foram registrados os espectros de absorção de soluções de tetraciclina, de concentração $4,0x10^{-5}M$, na faixa de pH compreendida entre 0,8 e 9,0. O intervalo de comprimentos de onda examinado variou desde 440 nm até 240 nm.

Tendo sido verificado que os espectros de absorção das soluções aquosas dos elementos em estudo, de concentração $1,0x10^{-3}M$, não apresentam picos de absorção na região em que aparecem os picos da solução de tetraciclina, foram registrados os espectros de absorção de soluções obtidas ao misturar a solução de tetraciclina com as soluções contendo os diferentes íons. A concentração das soluções de te

traciclina foi mantida constante em $4,0x10^{-5}M$ e a concentração das soluções dos íons foi sempre de $1,0x10^{-3}M$. A força iônica do meio foi mantida constante com o emprego de solução de cloreto de sódio, cuja concentração final foi de 0,1M. Variou-se o pH das soluções desde 0,2 até pH 9,0.

A seguir, compararam-se os espectros de absorção das soluções de tetraciclina obtidos na ausência e na presença dos íons dos elementos em estudo.

Para afirmar se houve formação de complexos levou-se em conta que o aparecimento de um pico de absorção ou o seu deslocamento são considerados como critérios indicativos da formação de complexos.

II.4.1.1. - Resultados Obtidos nas Medidas Espectrofotométricas

A FIGURA II.1 mostra o espectro de uma solução de tetraciclina de concentração $4,0x10^{-5}M$ e pH 4,5 , isenta dos elementos em estudo. Esse espectro de absorção mostra a existência de dois picos de absorção máxima, um dos quais se localiza em 357 nm e o outro em 275 nm.

As FIGURAS II.2 e II.3 mostram a variação na localização do comprimento de onda para o qual a absorção é máxima

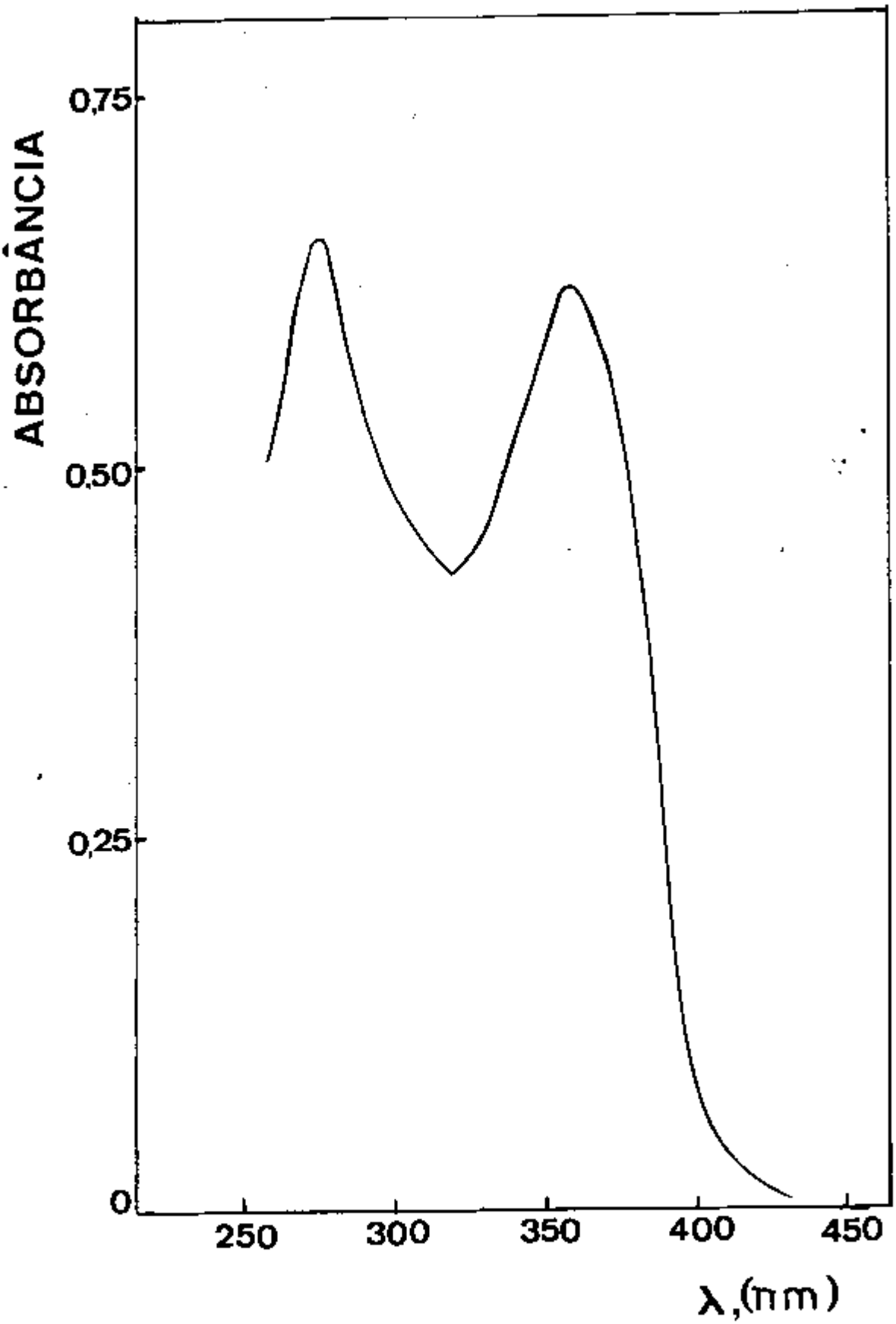


FIGURA II.1 . ESPECTRO DE ABSORÇÃO DA SOLUÇÃO DE TETRACICLINA [TETRACICLINA]=4,0x10^{-5} M; pH=4,5.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

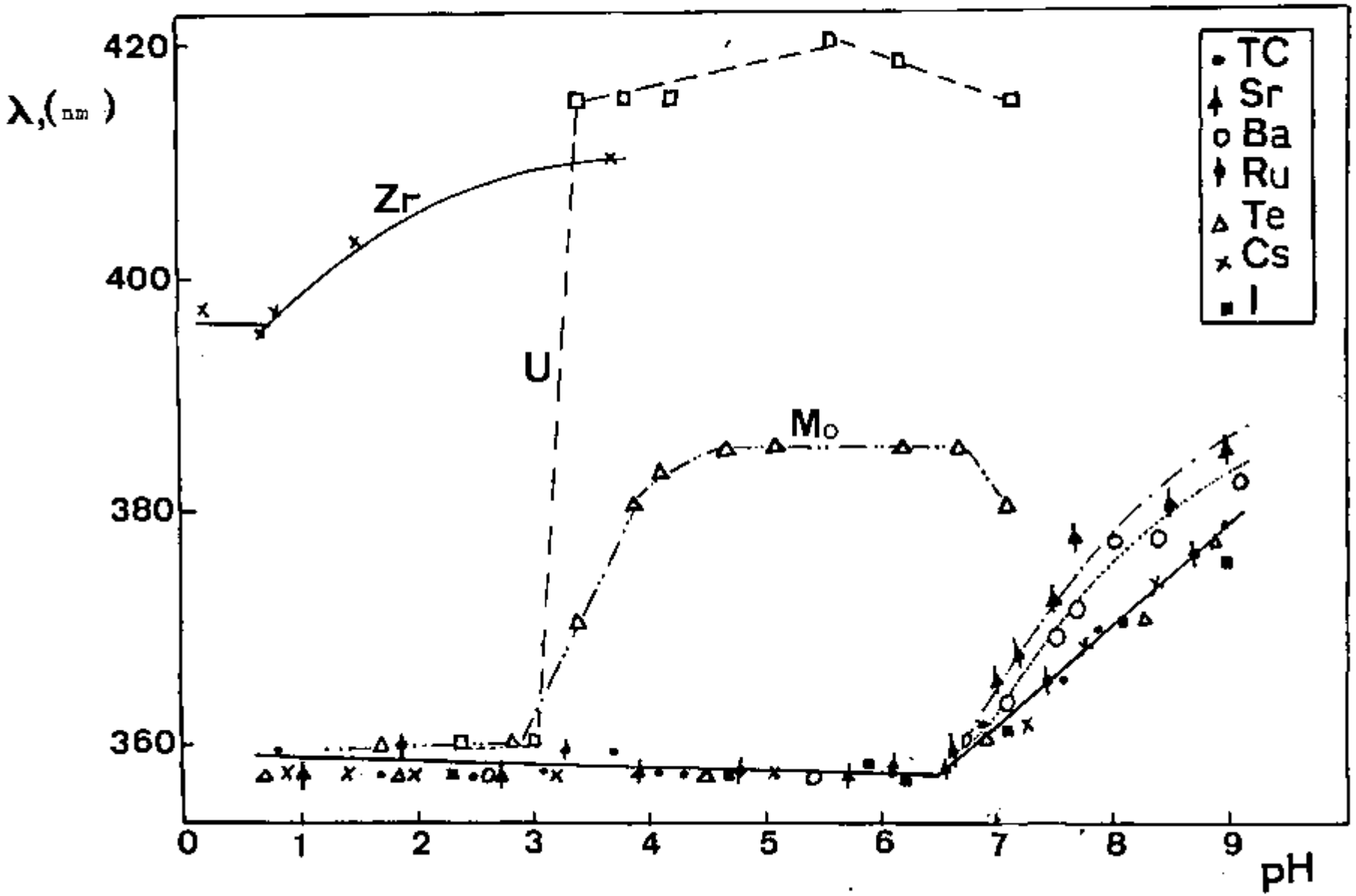


FIGURA II.2 . VARIAÇÃO NA LOCALIZAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA DE SOLUÇÕES DE TETRACICLINA NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE VÁRIOS ÍONS A DIFERENTES VALORES DE pH.

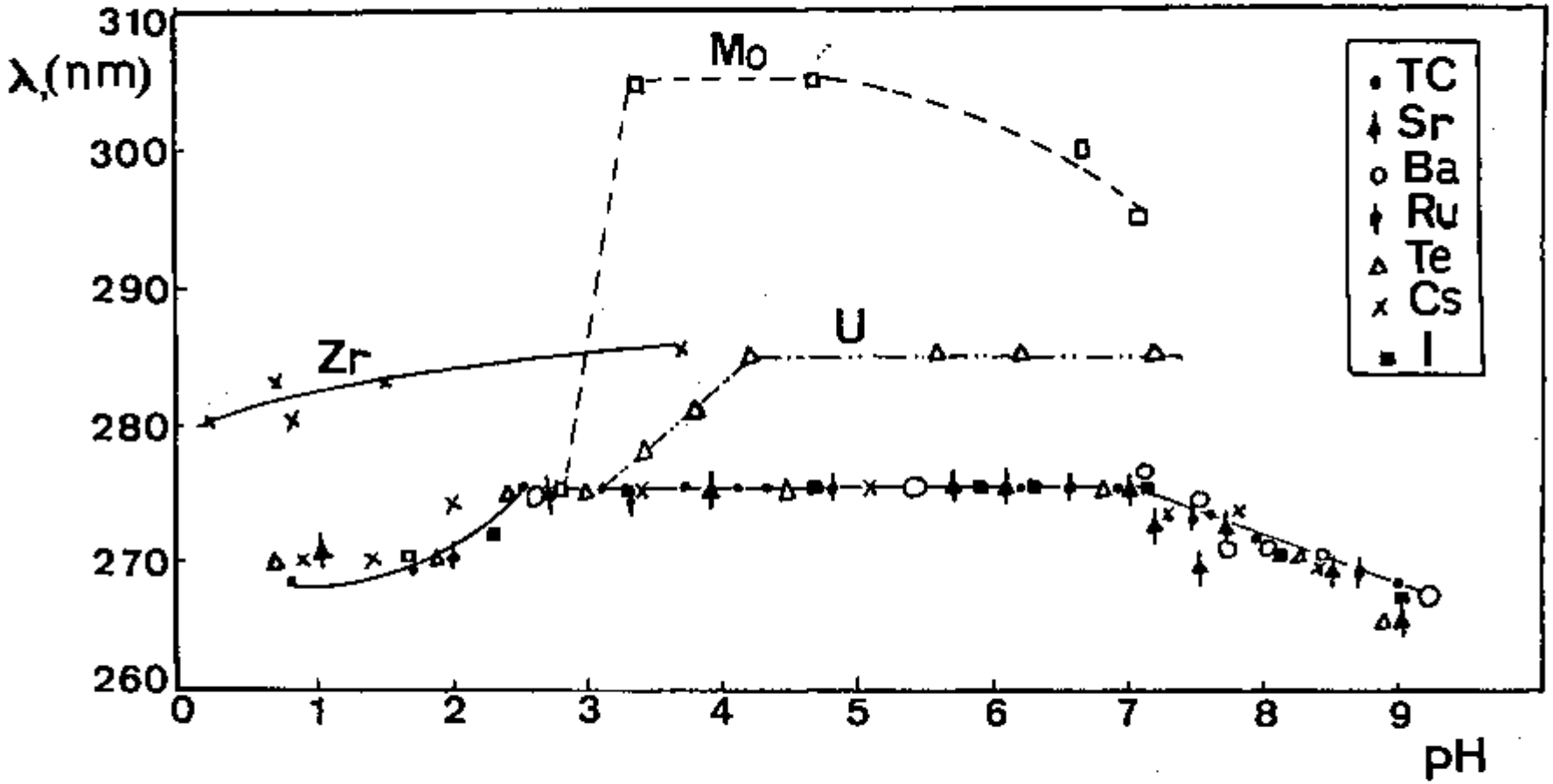


FIGURA II.3 .VARIAÇÃO NA LOCALIZAÇÃO DO COMPRIMENTO DE ONDA DE ABSORÇÃO MÁXIMA DE SOLUÇÕES DE TETRACICLINA NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DE VÁRIOS ÍONS A DIFERENTES VALORES DE pH. [TETRACICLINA]=4,0x10^{-5}M; [ÍONS]=1,0x10^{-3}M.

das soluções de tetraciclina, provocada pela presença dos íons em estudo, para diferentes valores de pH.

A FIGURA II.2 mostra também que, acima de pH 6,5, soluções de tetraciclina mesmo isentas dos elementos em estudo apresentam variações na posição do pico de absorção máxima localizado em 357 nm.

A FIGURA II.3 mostra que, nas soluções contendo apenas a tetraciclina o pico de absorção máxima localiza-se em 275 nm somente para valores de pH compreendidos entre 2,5 e 7,0.

De acordo com dados da literatura [10, 17, 28, 29, 30, 34, 57, 60] os picos de absorção máxima localizados em 357 nm e 275 nm estão associados, respectivamente, aos grupamentos beta-dicetona fenólica e tricarbonilmetano da tetraciclina. Assim sendo, o deslocamento na posição do pico de absorção máxima localizado em 357 nm que é provocado pela adição de íons a uma solução de tetraciclina, pode ser atribuído à formação de um complexo com a participação do grupamento beta-dicetona fenólica. E, da mesma forma, o deslocamento verificado na posição do pico de absorção máxima localizado em 275 nm indicará a participação do grupamento tricarbonilmetano na formação de um complexo entre a molécula de tetraciclina e os íons.

CAP. II

As FIGURAS II.2 e II.3 mostram que as soluções de tetraciclina em presença dos íons dos elementos césio, telúrio e iodo apresentam, em toda a faixa de pH estudada, os valores dos comprimentos de onda de absorção máxima coincidentes, com os das soluções de tetraciclina na ausência dos íons em estudo. Pode-se concluir, portanto, que esses elementos não formam complexos com a tetraciclina, nas posições de coordenação correspondentes aos grupamentos beta-dicetona fenólica e tricarbonilmetano.

Os espectros de absorção das soluções de tetraciclina em presença do rutênio apresentam os picos de absorção máxima coincidentes, quanto à localização, com os das soluções de tetraciclina sem esse elemento; porém, a partir de pH 0,8 notou-se uma intensificação na coloração da solução. Foi observado o aumento nos valores de absorbância correspondentemente aos picos de absorção de 357 nm e 275 nm com relação aos valores apresentados pela solução de tetraciclina na ausência do rutênio.

A FIGURA II.2 evidencia a formação dos complexos entre a tetraciclina e os íons dos elementos zircônio, urânio, molibdênio, estrôncio e bário, com a participação do grupamento beta-dicetona fenólica, uma vez que a adição de tais íons provoca um deslocamento no pico de absorção máxima da solução de tetraciclina localizado em 357 nm, a partir dos

valores de pH 0,2(Zr); 3,0(U e Mo) e 6,6 (Sr e Ba).

Nas soluções de tetraciclina às quais foram adicionados íons dos elementos zircônio, molibdênio e urânio foi observado, também, o deslocamento no pico de absorção máxima localizado em 275 nm (FIGURA II.3), indicando a interação desses elementos também com o grupamento tricarbonilmetano da tetraciclina.

Para as soluções de tetraciclina em presença de zircônio, só foi possível registrar os espectros até pH 3,7 porque a partir deste valor de pH ocorreu a formação de um precipitado na solução, provavelmente, decorrente da hidrólise do zircônio. Conforme mostram as FIGURAS II.2 e II.3 somente a partir de pH 3,0 a adição dos íons dos elementos molibdênio e urânio provocam deslocamento na posição dos picos de absorção máxima da solução de tetraciclina localizados em 375 nm e 275 nm. Porém, já em soluções de acidez 1,0M, foi observada uma intensificação na coloração das soluções de tetraciclina contendo esses elementos, fato esse que é considerado uma indicação da formação de um complexo.

Não foi possível realizar as medidas espectrofotométricas das soluções de tetraclina em presença do elemento nióbio. Isto porque, ao preparar a solução-estoque de nióbio

para ser utilizada nas medidas espectrofotométricas há necessidade que o meio apresente uma concentração elevada em ácido sulfúrico (meio em que foi feita a digestão do resíduo resultante da fusão do óxido de nióbio), para que não ocorra a precipitação do nióbio, Kiehl e Hart[31] verificaram que para o nióbio permanecer estável em uma solução cuja concentração seja de 0,038M em óxido de nióbio a acidez em ácido sulfúrico deve ser, pelo menos, 3M. Ao diminuir a acidez do meio para valores menores que 0,2M, houve a formação de um precipitado de nióbio, impedindo a realização das medidas espectrofotométricas.

II.4.2. - Titulações Potenciométricas

Foram obtidas as curvas de titulação potenciométrica das soluções de tetraciclina com solução de hidróxido de sódio, na ausência e na presença dos elementos bário, estrôncio, zircônio, molibdênio, rutênio, urânio, césio, telúrio e iodo.

A concentração da solução de tetraciclina usada para a titulação potenciométrica foi de $1,0 \times 10^{-3}$M e a concentração da solução de hidróxido de sódio usada como titulante foi de 0,044M. A concentração das soluções contendo os elementos bário, estrôncio, césio, telúrio e iodo foi de $1,0 \times 10^{-3}$M, com relação à concentração do elemento. Para os

demais elementos foram usadas soluções de concentração $1,0x10^{-4}M$, porque foi verificado que nesse caso se fossem usadas soluções de concentração $1,0x10^{-3}M$ aparecia uma turvação na solução.

Foram comparadas as curvas de titulação potenciométrica de soluções aquosas de tetraciclina obtidas na presença e na ausência dos elementos em estudo, com a finalidade de utilizá-las para verificar a formação de complexos. Quando ocorre a formação de um complexo, ao efetuar a titulação da solução de tetraciclina na presença do elemento em estudo com solução de hidróxido de sódio, atinge-se, para um mesmo volume de titulante adicionado, um valor de pH menor do que aquele que é alcançado quando se faz a titulação da tetraciclina na ausência do íon[11].

II.4.2.1. - Resultados Obtidos nas Titulações Potenciométricas

Ao considerar os resultados obtidos nas titulações potenciométricas é necessário ressaltar, em primeiro lugar, que as curvas de titulação potenciométrica da solução de tetraciclina, sem o elemento, apresentam um ponto de inflexão bem definido, em pH 5,5, correspondente à neutralização do primeiro hidrogênio ionizável pertencente ao grupamento da tetraciclina que apresenta o menor valor da constante de dissociação ($pK' \cong 3,30$). Vários autores [15, 16,

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

46, 59) afirmam que este valor está associado à dissociação do hidrogênio do grupamento tricarbonilmetano.

O segundo ponto de inflexão e que corresponde à neutralização completa do segundo hidrogênio ionizável é difícil de ser determinado, porque a diferença entre os valores pK_3 e pK_2 é muito menor que 4. Por este motivo as curvas de titulação potenciométrica somente permitem observar as alterações que ocorrem no grupamento tricarbonilmetano.

Os resultados obtidos mostram que as curvas de titulação potenciométrica das soluções de tetraciclina, em presença dos elementos telúrio, iodo e césio, são coincidentes com a curva de titulação potenciométrica da solução de tetraciclina isenta dos íons desses elementos indicando que a formação de complexos entre o grupamento tricarbonilmetano da tetraciclina e os elementos citados não ocorre.

Na FIGURA II.4 estão apresentadas as curvas de titulação potenciométrica das soluções de tetraciclina obtidas na ausência e na presença dos íons dos elementos bário, estrôncio, zircônio, molibdênio, rutênio e urânio.

As curvas de titulação potenciométrica das soluções de tetraciclina obtidas na ausência e na presença dos elementos estrôncio e bário são coincidentes até pH = 6,5 ,

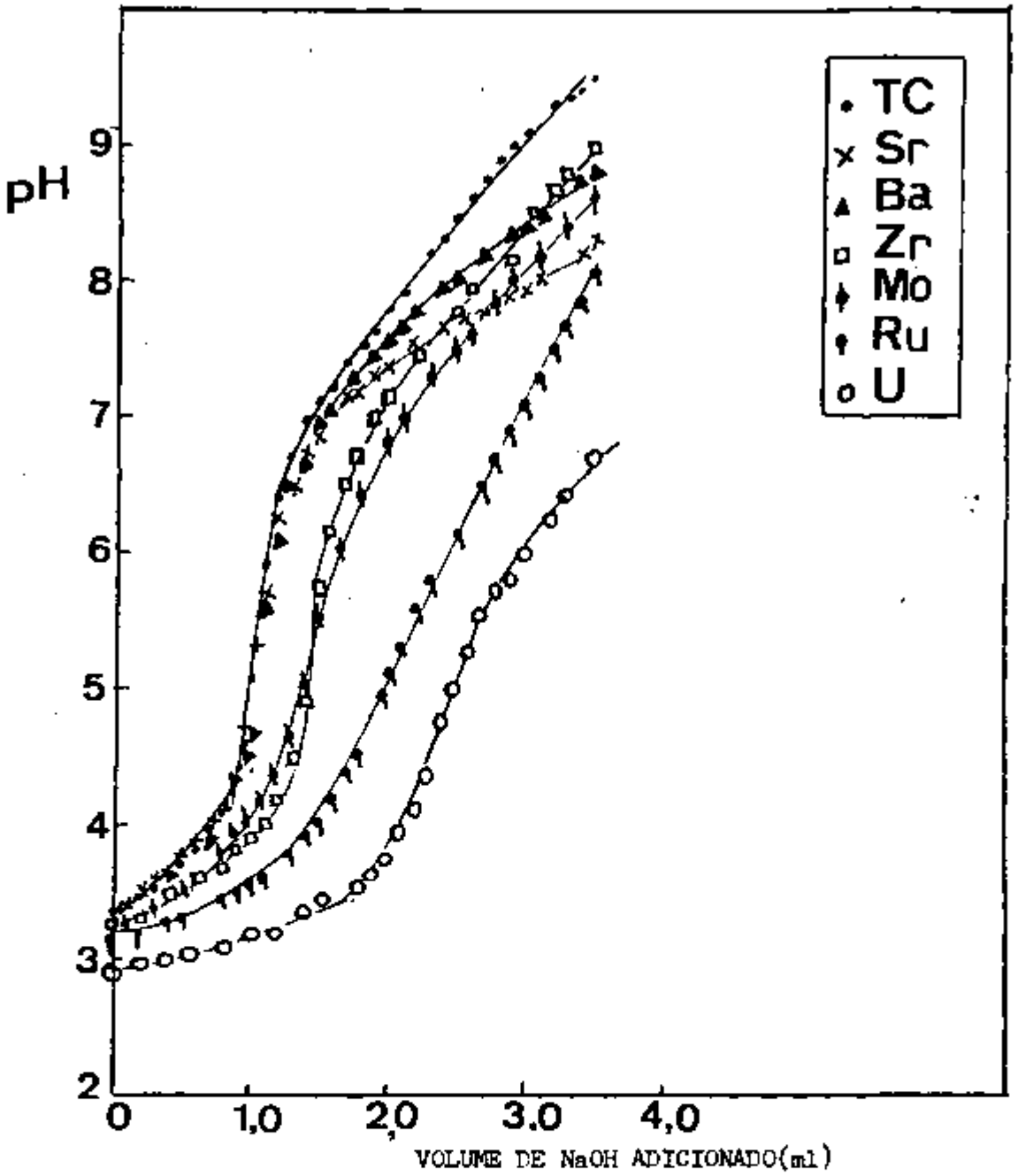


FIGURA II.4 . CURVAS DE TITULAÇÃO POTENCIOMÉTRICA DE SOLUÇÕES DE TETRACICLINA NA AUSÊNCIA E NA PRESENÇA DOS ÍONS ESTUDADOS.
[BÁRIO]=[ESTRÔNCIO]=$1,0 \times 10^{-3}$M; [ZIRCÔNIO]=[MOLIBDÊNIO]=[RUTÊNIO]=[URÂNIO]=$1,0 \times 10^{-4}$M; [TETRACICLINA]=$1,0 \times 10^{-3}$M; [NaOH]=0,044M.

mostrando que esses elementos não formam complexos com a tetraciclina, com a participação do grupamento tricarbonil metano.

Tomando como base os resultados da titulação potenciométrica das soluções de tetraciclina na ausência e na presença dos elementos urânio, molibdênio, zircônio e rutênio (FIGURA II.4), conclui-se que a complexação desses elementos pela tetraciclina ocorre por meio do grupamento tricarbonilmetano.

CAPÍTULO III

A TETRACICLINA COMO AGENTE EXTRATOR DOS ELEMENTOS EM ESTUDO

III.1. - Equipamentos

- detetor Geiger - Müller;

- espectrômetro de raios gama, mono-canal marca Nuclear Chicago Modelo 8 7 53 acoplado a um cristal de cintilação de NaI(TI) do tipo poço, de dimensões 5,00x4,38 cm;

- espectrômetro de raios gama marca Hewlett-Packard de 4096 canais, acoplado a um detector de Ge-Li (27 cm^3 de volume ativo e 3,4 KeV de resolução para o raio gama de 1,33 MeV do ^{60}Co.

- mini-computador Hewlett-Packard, modelo 2100A, acoplado ao analisador de raios gama;

- espectrômetro gama marca TMC de 400 canais, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço, de dimensões 7,5x7,5 centímetros;

- medidor de pH marca Metrohm Modelo E-350 B, com escala de leitura com divisões de 0,1 unidades de pH.

- agitador para os funís de separação Marca B.T.L. "Unitemp", procedencia Inglesa termostatizado, com temperatura con

trolada para 25,0 ± 0,5°C;

- centrífuga Clay-Adams, tipo Safeguard (2500 rpm).

III.2. - Reagentes

Alguns dos reagentes empregados nesta parte do trabalho já foram relacionados no Item II.2. Na relação apresentada devem ser incluídos:

- álcool benzílico (Carlo Erba);
- ácidos nítrico, perclórico e sulfúrico (Carlo Erba);
- alumina (Merck);
- perclorato de sódio (Merck);
- periodato de sódio (May & Boker, Ltd, England);
- bisulfito de sódio (Carlo Erba);
- nitrito de sódio (Merck);
- tetracloreto de carbono (Merck);
- cloreto estanoso (Carlo Erba);
- nitrato de sódio (Baker e Adonson);
- sulfato de sódio (Carlo Erba).

todos os reagentes eram de grau analítico.

- U_3O_8 nuclearmente puro

CAP. III

III.3. - Preparação das Soluções

III.3.1. - Preparação das Soluções dos Traçadores Radioativos

Bário - para a preparação da solução do traçador radioativo do elemento bário (^{139}Ba) foram irradiados 20 mg de seu óxido sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}$ durante 1 hora. Após a irradiação, o óxido de bário foi dissolvido, a quente, com soluções dos ácidos clorídrico, nítrico ou perclórico de concentração 0,1M, dependendo do meio em que os experimentos de extração seriam posteriormente executados. A solução obtida na dissolução do óxido foi diluída com água destilada, chegando-se a uma concentração final de bário de $1,0x10^{-5}M$, concentração esta em que os experimentos de extração foram realizados.

Molibdênio - o traçador radioativo do elemento molibdênio (^{99}Mo) foi obtido pela irradiação de 100 mg de MoO_3 sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de $10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}$ durante 8 horas. Após a irradiação, o óxido de molibdênio foi dissolvido, a quente, com solução de hidróxido de sódio 10M e a solução foi diluída de forma a obter, para os experimentos de extração, uma solução de concentração $5,0x10^{-4}M$ em molibdênio.

Tecnécio - o radioisótopo ^{99m}Tc foi obtido como produto do decaimento radioativo do ^{99}Mo. Uma solução do traçador ra

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N

dioativo de molibdênio (^{99}Mo), contendo 10 mg de molibdênio em pH 4,2 foi percolada por uma coluna de alumina (característica da coluna: diâmetro de 1,2 cm e altura da coluna de alumina 5,0 cm), previamente condicionada com soluções de concentração 0,1M dos ácidos clorídrico , nítrico, perclórico ou sulfúrico, dependendo do meio em que os experimentos de extração seriam feitos. O tecnécio foi eluído com o emprego de soluções de cloreto, nitrato, perclorato, ou sulfato de sódio de concentração 0,2M, dependendo do meio em que a coluna fora condicionada. Em todas as etapas a vazão foi de 4 gotas por minuto. Experimentos feitos usando a técnica de cromatografia em papel ascendente mostraram que, nas condições empregadas, o tecnécio é eluído sob a forma de íons pertecnetato (TcO_4^-). As soluções de tecnécio foram usadas livres de carregador. Foi feito o estudo da tetraciclina como agente extrator do tecnécio na forma de íons pertecnetato (TcO_4^-).

Estrôncio - A uma solução nítrica de ^{90}Sr livre de carregador foi adicionado nitrato de estrôncio de tal forma que a concentração final de estrôncio para a realização dos experimentos de extração fosse de $1,0x10^{-5}M$. A solução nítrica de estrôncio foi percolada por uma coluna de resina aniônica (Amberlite CG-400, 100-200 "mesh", na forma Cl^-). A coluna de resina foi previamente condicionada com solução de ácido clorídrico ou perclórico 1,0M. Desta forma, a so

lução de nitrato de estrôncio foi convertida em soluções de cloreto e de perclorato de estrôncio, para, a seguir, serem usadas nos experimentos de extração realizados nesses meios.

Rutênio - O traçador radioativo de rutênio (^{103}Ru) foi obtido pela irradiação de uma solução de cloreto de rutênio (10 mg/ml de rutênio) em ampola de quartzo por um período de 40 horas. A solução irradiada foi diluída com água destilada de modo a obter uma concentração final de $1,0x10^{-4}M$ em rutênio. Para a obtenção do traçador de rutênio nos meios nítrico, perclórico e sulfúrico procedeu-se de maneira análoga à descrita para o estrôncio.

Zircônio, Nióbio e Césio - O estudo referente aos elementos zircônio, nióbio e césio foi feito usando soluções livres de carregador dos radioisótopos ^{95}Zr, ^{95}Nb e ^{137}Cs. Estes foram obtidos como produtos da fissão térmica de ^{235}U ao irradiar 2,6 g de U_3O_8 (urânio natural) por um período de 100 horas.

Para os experimentos de extração de ^{95}Zr, ^{95}Nb e ^{137}Cs, foram usadas as próprias soluções resultantes da dissolução do U_3O_8 irradiado, estando, portanto, esses radioisótopos presentes ao lado não só dos demais produtos de fissão como também do urânio cuja concentração era de $1,8x10^{-3}M$. O

óxido de urânio irradiado foi dissolvido, após um resfriamento de 2 meses, com o emprego dos ácidos clorídrico, perclórico ou sulfúrico concentrados ou com solução de ácido nítrico de concentração 4,0M.

A dissolução do óxido de urânio com ácido clorídrico não foi total. A solução de cloreto de uranilo foi padronizada (análise por ativação com nêutrons epitérmicos) e diluída de forma a obter uma solução de urânio de concentração $1,8x10^{-3}$M para os experimentos de extração.

Telúrio - O traçador radioativo do telúrio (^{123}Te) foi obtido pela irradiação de 200 mg de ácido telúrico por 8 horas. Após um resfriamento de dois meses, a amostra foi dissolvida diretamente com água de modo a obter uma concentração final em telúrio de $1,0x10^{-4}$M.

Iodo - O traçador radioativo do iodo (^{131}I) foi obtido como produto de fissão do ^{235}U na irradiação de 250 mg de U_3O_8 (urânio natural) com nêutrons térmicos, por um período de 4 horas. Após um resfriamento de 5 dias, a amostra foi dissolvida com solução de ácido nítrico de concentração 4,0M ou ácido clorídrico concentrado, dependendo do meio a ser estudado. O comportamento de extração do iodo, foi estudado na presença dos demais produtos de fissão e também do próprio urânio cuja concentração na solução era

de $1,8x10^{-3}$M.

O estudo do comportamento da tetraciclina como agente extrator do iodo foi feito estando este elemento presente livre de carregador, sob todas as formas químicas em que é produzido na fissão do ^{235}U e, também, depois de levá-lo a uma só forma química (iodeto), cuja concentração utilizada nos experimentos de extração foi $1,0x10^{-4}$M. Para converter o iodo para a forma de iodeto, o método adotado foi o apresentado por Glendenin e Metcalf[26].

III.3.2. - Preparação das Soluções contendo Íons Uranilo .

Para o estudo da extração do urânio as soluções foram obtidas por dissolução do óxido de urânio (U_3O_8), não-irradiado, com solução de ácido nítrico de concentração 4M e com os ácidos clorídrico, sulfúrico e perclórico concentrados, dependendo do meio em que os experimentos de extração seriam posteriormente executados. A concentração das soluções de urânio utilizadas nos experimentos de extração foi $2,9x10^{-4}$M em urânio.

III.3.3. - Preparação da Solução de Perclorato de Sódio

A solução de perclorato de sódio foi preparada pela dissolução deste sal com água destilada, obtendo-se uma solução de concentração 1,0M em perclorato de sódio. Proce

deu-se da mesma maneira para a preparação das soluções de cloreto, nitrato e sulfato de sódio.

III.3.4. - Preparação da Solução de Tetraciclina em Álcool Benzílico

O cloridrato de tetraciclina foi dissolvido com álcool benzílico previamente equilibrado com água e a concentração da solução de tetraciclina usada para as operações de extração foi $2,0x10^{-2}M$.

III.4. - Procedimento Adotado para a Realização dos Experimentos de Extração

As fases aquosas e o álcool benzílico foram mutuamente pré-equilibrados com o objetivo de evitar a variação de seus volumes durante a operação de extração.

A operação de pré-equilíbrio do álcool benzílico consistiu em agitá-lo com água destilada (proporção 2:1). A separação das fases foi feita por decantação seguida de centrifugação. O álcool benzílico assim pré-equilibrado foi utilizado para a dissolução do cloridrato de tetraciclina.

De modo análogo, foi feito o pré-equilíbrio da fase aquosa isenta dos elementos a serem extraídos, usando o álcool benzílico já saturado com água.

CAP. III

Para a execução dos experimentos de extração foram usadas soluções dos traçadores radioativos dos elmentos em estudo sendo as concentrações dos elementos bário, estrôncio, molibdênio, rutênio, urânio e telúrio as anteriormente mencionadas. As soluções de tecnécio, zircônio, nióbio, césio e iodo foram usadas livres de carregador.

Os experimentos de extração foram realizados em um intervalo de acidez tal que a porcentagem de extração dos elementos variasse de 0 a 100%. Esse intervalo variou desde 8M em ácido (clorídrico ou nítrico) até pH = 9,5. Ao empregar os ácidos sulfúrico e perclórico as concentrações máximas de ácido utilizadas foram 4,0M e 3,6M, respectivamente, porque acima dessas concentrações o tempo necessário para a separação das fases era muito longo notando-se alteração no aspecto da fase orgânica evidenciando uma degradação nesta fase provocada por esses ácidos.

Para a realização dos experimentos de extração no intervalo de pH de 1 até 9,5 foram adicionados cloreto, nitrato, sulfato ou perclorato de sódio, mantendo a concentração final do eletrólito em 0,1M. Assim sendo, os experimentos de extração feitos no intervalo de pH indicando o foram nas condições de concentração constante de eletrólito. Estes sais não foram adicionados aos sistemas de extração realizados em valores de acidez maiores que 0,1M.

CAP. III

Os sistemas de extração foram constituídos por 5,0 ml das soluções aquosas dos elementos em estudo e por 5,0 ml de solução de concentração $2,0x10^{-2}$M de tetraciclina em álcool benzílico. Com a adição de volumes adequados de soluções de concentração 0,1M de hidróxido de sódio ou de ácido adequado foi feito o ajuste do pH aos valores em que seriam posteriormente executados os experimentos de extração.

O tempo de agitação usado para a realização dos experimentos de extração foi de 30 minutos. Terminada a agitação e após uma separação inicial das fases, por decantação, procedia-se à centrifugação das fases e media-se novamente o pH da fase aquosa, sendo este o valor tomado como aquele em que o equilíbrio entre as fases fora estabelecido.

De cada uma das fases foram tomadas alíquotas de 2,0ml para contagem. Nos casos em que somente um radioisótopo estava presente foi utilizado um espectrômetro de raios gama mono-canal, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço. No caso de amostras contendo mais de um radioisótopo foi utilizado um espectrômetro de raios gama, de 4096 canais, acoplado a um detetor de Ge (Li). Para a contagem das partículas beta do ^{90}Sr foi utilizado um detector Geiger-Muller. A contagem das partículas beta do ^{90}Sr foi feita na presença do ^{90}Y, empregando o método descrito por Kirby[32].

CAP. III

As determinações do urânio foram feitas usando a técnica de análise por ativação com nêutrons epitérmicos[6] medindo a atividade correspondente ao fotopico de 74,6 KeV do ^{239}U. Para a contagem do urânio foi utilizado um espectômetro de raios gama de 400 canais, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço.

O cálculo de porcentagem de extração, %E, foi feito usando a relação seguinte:

$$\%E = \frac{(cpm/ml)_o \; V_o \times 100}{(cpm/ml)_o \; V_o + (cpm/ml)_a \; V_a}$$

onde $(cpm/ml)_o$ representa a radioatividade, em número de contagens por minuto, de um mililitro da fase orgânica e $(cpm/ml)_a$ representa o número de contagens por minuto, de um mililitro da fase aquosa, sendo V_o e V_a os volumes das fases orgânica e aquosa, respectivamente.

III.5. - Verificação da Ocorrência ou não da Extração dos Elementos em Estudo pelo Álcool Benzílico

Para verificar se o álcool benzílico extrairia, por si só, os elementos em estudo, foram feitos experimentos, nos quais soluções aquosas contendo os traçadores radioativos de cada um dos elementos em estudo, mantidas em dife

rentes valores de acidez, foram postas em contato e agitadas com álcool benzílico apenas. O mesmo estudo foi feito para o urânio. Os experimentos foram realizados conforme descrito no Item III.4, a menos da presença da tetraciclina.

Foi verificado que os elementos estrôncio, césio, bário, telúrio e urânio não são extraídos pelo álcool benzílico nas condições experimentais empregadas, e foi também observado que no intervalo de acidez estudado a extração de zircônio e nióbio pelo álcool benzílico não excede a 5% independentemente do meio empregado.

Para o elemento rutênio foi verificado que, independentemente do eletrólito usado, sua extração pelo álcool benzílico não excede a 3% na faixa de pH de 1,0 a 9,5, enquanto que, para valores de acidez acima de 1M, sua extração é de cerca de 10%.

As TABELAS III.1 e III.2 apresentam os valores da porcentagem de extração dos elementos tecnécio e molibdênio, respectivamente, pelo álcool benzílico, nos diversos meios estudados.

As curvas de extração apresentadas nas FIGURAS III.1 e III.2 mostram que o álcool benzílico por si só extrai os

TABELA III.1

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO TECNÉCIO OBTIDA NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA EMPREGANDO O DILUENTE ÁLCOOL BENZÍLICO

	Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}	
	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E
Acidez da Fase Aquosa [M]	8,0	72,5	3,6	47,0	8,0	62,3	4,0	69,9
	6,0	77,2	3,0	49,1	6,0	63,5	3,0	63,1
	5,0	77,2	2,0	52,0	4,0	65,1	2,0	60,5
	4,0	77,2	1,7	48,2	2,0	60,4	1,0	51,3
	3,0	75,5	0,8	44,2	1,0	49,2		
	2,0	71,6						
	1,0	62,5						
pH da Fase Aquosa	1,0	48,7	1,0	30,5	1,0	37,1	1,3	43,1
	2,4	29,8	2,5	14,8	2,5	23,2	1,8	33,2
	3,5	17,9	3,0	9,4	4,0	11,0	3,1	22,1
	5,2	13,9	5,6	5,0	5,0	6,8	4,5	14,9
	6,0	10,2	6,3	4,8	6,1	4,2	5,2	10,1
	6,5	8,0	6,5	5,2				
			6,9	5,1				
			7,5	3,6				

Tecnécio Livre de Carregador; [NaX] = 0,1M (X = Cl^-, ClO_4^-, NO_3^- e SO_4^{--});

Tempo de Agitação: 30 min.

TABELA III.2

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO MOLIBDÊNIO OBTIDA NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA EMPREGANDO O DILUENTE ÁLCOOL BENZÍLICO

	Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}	
	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E
Acidez da Fase Aquosa, [M]	8,0	84,4	3,6	40,9	8,0	36,7	4,0	23,0
	6,0	77,5	3,0	44,2	6,0	35,7	3,0	13,7
	5,0	71,1	2,0	50,7	4,0	34,3	2,0	8,5
	4,0	53,7	1,0	73,6	2,0	20,5	1,0	5,7
	2,0	22,1	0,25	24,8	1,0	18,1		
	1,0	19,9						
pH da Fase Aquosa			1,5	11,9	1,0	5,9	1,3	5,2
	1,5	4,7	2,3	7,4	2,1	3,0	1,8	4,0
	2,2	3,2	3,1	2,0	3,0	0	2,5	2,1
	2,9	1,3	4,0	0				
	3,5	0	5,0	0				
	4,5	0	7,0	0				
	5,9	0	7,5	0				
	6,5	0						

[Molibdênio] = $5,0 \times 10^{-4}$M; [NaX] = 0,1M (X = Cl^-, ClO_4^-, NO_3^- e SO_4^{--});

Tempo de Agitação: 30 min.

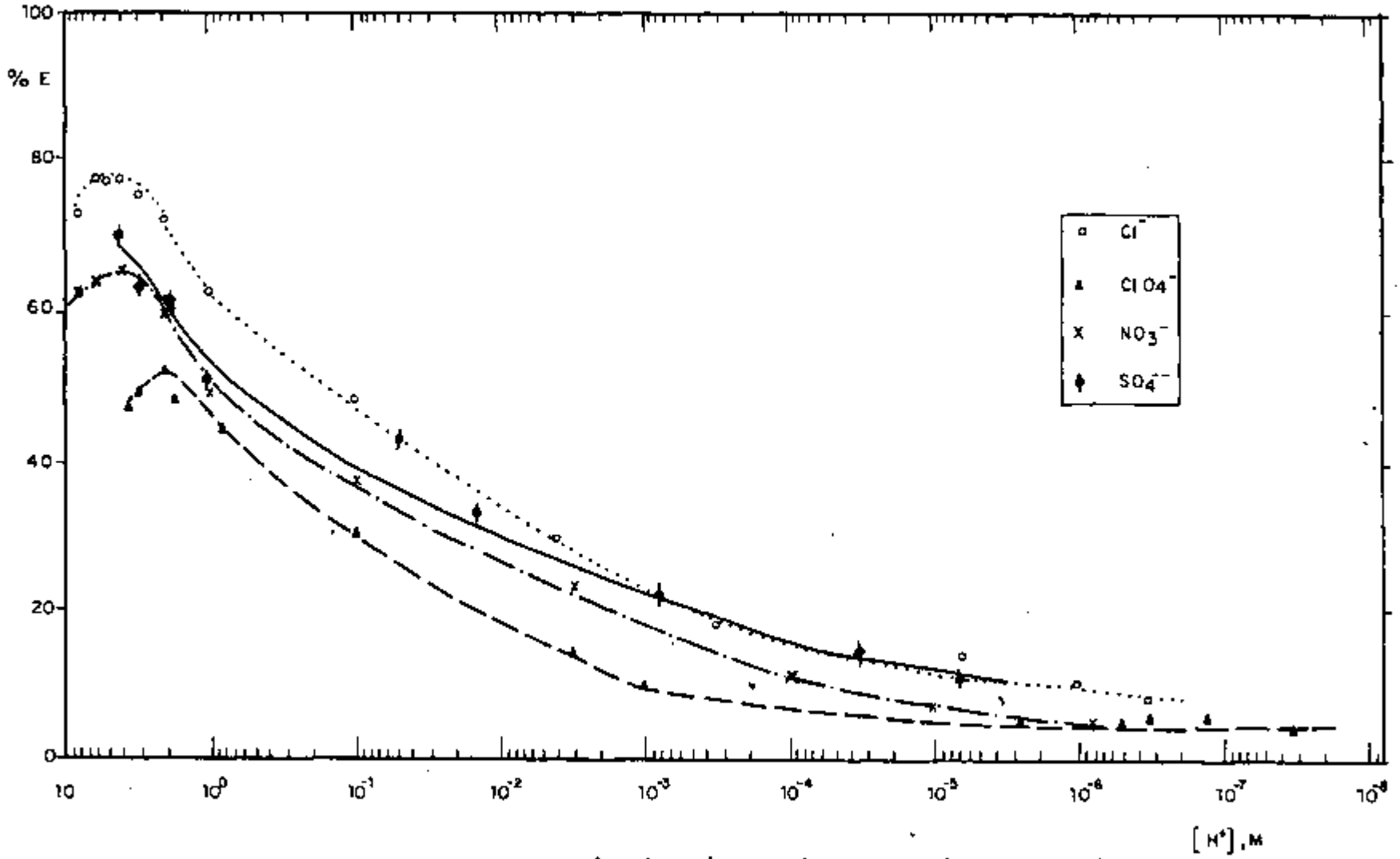


FIGURA III.1 .CURVAS DE EXTRAÇÃO DO TECNÉCIO(TcO_4^-) PELO ÁLCOOL BENZÍLICO NA AUSÊNCIA DA TETRACICLINA. TECNÉCIO LIVRE DE CARREGADOR; $[NaX]$=0,1M ($X=Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{--}$); TEMPO DE AGITAÇÃO=30min.

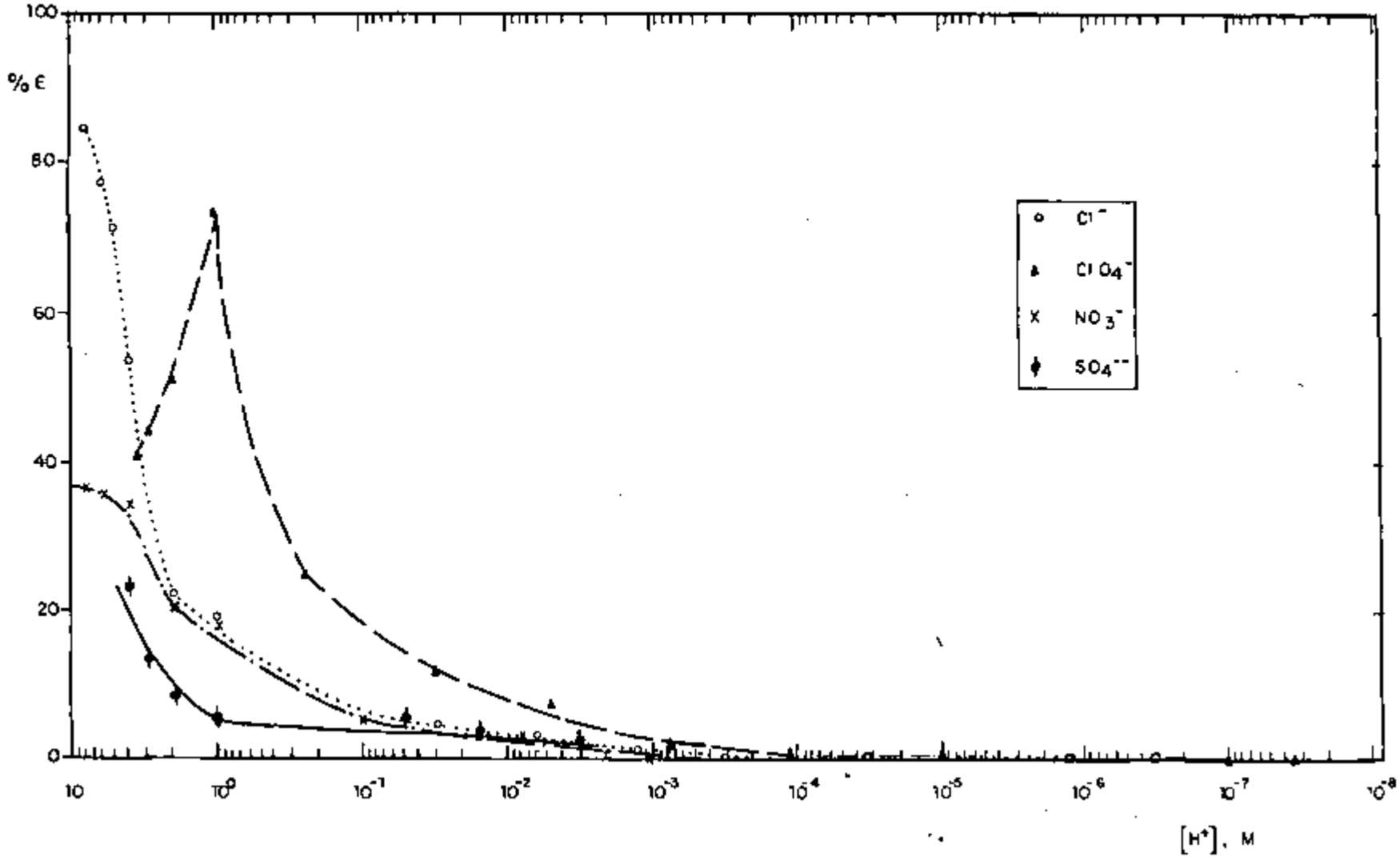


FIGURA III.2. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO MOLIBDÊNIO PELO ÁLCOOL BENZÍLICO NA AUSÊNCIA DA TETRACICLINA. [MOLIBDÊNIO]=5,0x10^{-4}M; [NaX]=0,1M (X=Cl^-,ClO_4^-,NO_3^-,SO_4^-); TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

elementos tecnécio e molibdênio, respectivamente, sendo que esta extração depende da acidez do meio e da natureza do ânion inorgânico presente na fase aquosa.

A TABELA III.3 apresenta os valores da porcentagem de extração do iodo pelo álcool benzílico para o intervalo de acidez da fase aquosa considerado, nos meios clorídrico e nítrico, estando o iodo sob todas as formas químicas produzidas na fissão e, também, sob a forma de iodeto.

As curvas de extração apresentadas na FIGURA III.3 mostram que o álcool benzílico extrai 100% do iodo presente sob todas as formas químicas em que é produzido na fissão, na faixa de acidez de 6,4M a 0,1M em ácido nítrico ou clorídrico. Também no intervalo de pH de 1 a 9,5 o álcool benzílico extrai o iodo e esta extração diminui com o aumento do pH da solução.

É necessário salientar que as curvas de extração apresentadas na FIGURA III.3 representam o comportamento de extração do iodo presente nas soluções de nitrato e cloreto de uranilo utilizados nos experimentos feitos. Esta ressalva é feita levando em consideração o fato de que a proporção em que os diferentes estados de oxidação, portanto as formas químicas (I^-, IO_3^-, IO_4^- e I_2) em que o elemento iodo é formado no processo de fissão pode variar de uma

TABELA III.3

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO IODO OBTIDA NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA EMPREGANDO O DILUENTE ÁLCOOL BENZÍLICO

	Solução sem Tratamento Químico				I^-			
	Meio Cl^-		Meio NO_3^-		Meio Cl^-		Meio NO_3^-	
	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E
Acidez da Fase Aquosa, [M]	6,4	100	6,4	97,4	8,0	75,1	8,0	80,3
	4,8	100	4,8	100	6,5	80,5	7,0	79,7
	2,4	100	2,4	100	5,0	81,9	4,8	81,6
			1,3	100	3,2	73,3	3,0	75,1
					2,0	46,1	2,1	71,7
					1,2	33,5	1,0	56,2
pH da Fase Aquosa	1,0	98,7	1,0	100	0,9	22,3	1,0	36,1
	1,5	93,1	2,3	95,8	2,6	12,7	1,9	20,7
	3,8	77,3	3,9	92,2	3,3	13,1	5,0	12,3
	6,0	54,9	5,2	70,7	4,4	13,3	6,9	10,5
	8,1	44,2	9,2	48,6	5,4	12,9		
					6,4	11,9		
					7,2	12,1		

Solução livre de Carregador
[NaCl] e [$NaNO_3$] = 0,1M
Tempo de Agitação : 30 min.

[Iodeto] = $1,0 \times 10^{-4}$M
[NaCl] e [$NaNO_3$] = 0,1M
Tempo de Agitação: 30 min.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N

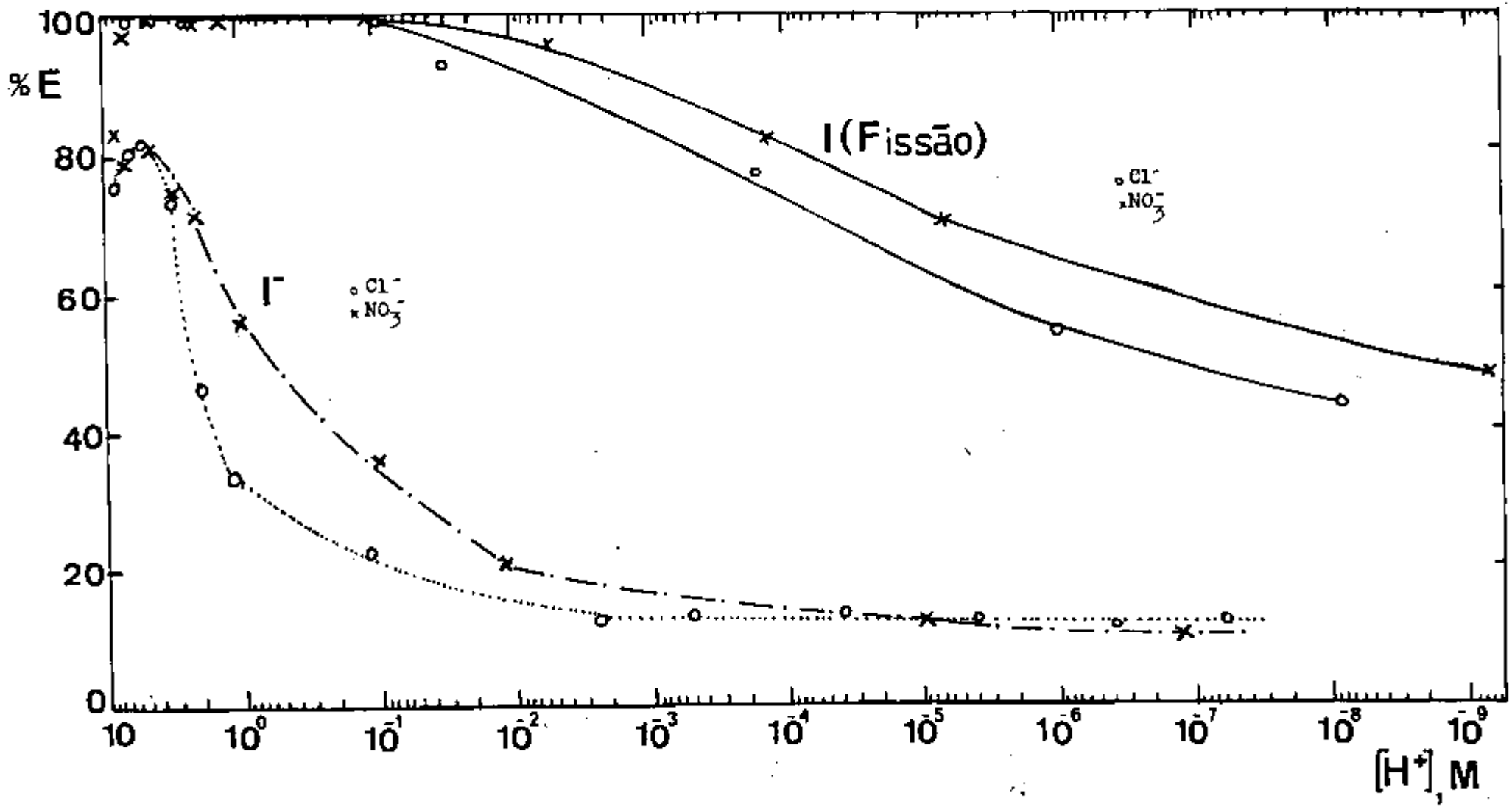


FIGURA III.3. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO IODO PELO ÁLCOOL BENZILICO NA AUSÊNCIA DA TETRACICLINA.

I (FISSÃO) LIVRE DE CARREGADOR; $[I^-]=1,0\times10^{-4}$M; $[NaX]=0,1$M ($X=Cl^-, NO_3^-$)

TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

irradiação para outra e, também que estas diferentes formas químicas podem ou não ser igualmente extraídas pelo álcool benzílico.

No caso do estudo da extração do iodo pelo álcool benzílico, estando o iodo presente sob a forma de íons iodeto, as curvas de extração da FIGURA III.3 mostram que, na faixa de acidez de 8M a 4M em ácido clorídrico, há uma extração de cerca de 80% do iodeto pelo álcool benzílico, e que, para valores menores de acidez, a extração do iodeto pelo álcool benzílico diminui com a diminuição da acidez do meio. Essas curvas mostram também que, para um mesmo valor de pH, a extração dos íons iodeto pelo álcool benzílico é menor do que a extração observada para o iodo presente nas soluções de cloreto ou nitrato de uranilo nas quais não foi feito qualquer tratamento químico para levar o iodo à forma química única de iodeto.

III.6. - Determinação do Tempo de Agitação Necessário para o Estabelecimento do Equilíbrio entre as Fases

Para a determinação do tempo de agitação necessário para que as duas fases entrem em equilíbrio, foram realizados experimentos de extração nos quais as fases aquosa e orgânica foram postas em contato, sob agitação constante, durante intervalos de tempo que variaram desde 10 até 120 minutos.

CAP. III

Como o tempo de agitação necessário para que o equilíbrio entre as fases seja atingido pode não ser o mesmo para soluções de valores de pH diferentes, os experimentos de extração foram realizados em dois valores de pH. Esses foram escolhidos de maneira que a porcentagem de extração dos elementos em estudo pela solução de tetraciclina em álcool benzílico não excedesse a 95% e nem fosse inferior a 5%. Mantendo a extração dentro desses limites os erros experimentais são menores do que os cometidos quando uma das fases está praticamente isenta do elemento que se está distribuindo entre as fases.

Para este estudo, que foi feito apenas em meio clorídrico, os experimentos de extração foram realizados conforme descrito no Item III.4.

Os resultados encontrados nas duas séries de experimentos, uma para cada valor de pH, são os que estão na TABELA III.4.

Os resultados mostraram que não há variação na porcentagem de extração para os elementos urânio, estrôncio, bário, tecnécio, molibdênio, rutênio, zircônio, niobio, e iodo, para os diferentes tempos de agitação empregados (10, 30, 60, 90, 120 minutos). O tempo de agitação adotado para a realização dos experimentos de extração foi de trinta minutos.

CAP. III

TABELA III.4

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS OBTIDA NOS DIVERSOS TEMPOS DE AGITAÇÃO EMPREGADOS

Elemento	Acidez da Fase Aquosa	Tempo de Agitação (minutos)				
		10	30	60	90	120
U	pH=0,5	18,2	16,1	19,3	16,9	17,3
	pH=1,1	70,9	68,4	72,3	73,8	70,2
Sr	pH=4,0	11,5	13,1	12,3	--	11,8
	pH=5,0	73,8	75,9	78,0	--	73,1
Ba	pH=6,0	22,5	34,0	27,1	--	34,6
	pH=6,6	77,8	80,7	75,8	--	84,8
Tc	pH=1,2	76,9	76,2	75,9	76,2	76,5
	pH=6,0	24,9	23,9	22,8	25,7	24,3
Mo	pH=5,5	18,7	19,1	17,9	19,5	20,3
	pH=4,9	62,0	61,9	60,6	59,7	61,5
Ru	pH=1,0	38,6	38,5	39,6	38,7	42,3
	pH=4,0	65,7	70,5	70,1	71,2	69,4
Zr	pH=2,0	91,0	91,8	92,5	91,9	92,3
	HCl(2M)	38,9	40,1	40,5	39,7	41,3
Nb	pH=2,0	79,1	80,5	79,9	81,2	80,5
	HCl(2M)	16,1	15,8	16,7	16,3	15,9
I	pH=2,5	76,3	80,5	81,4	82,5	81,6
	pH=6,5	39,8	40,3	41,5	38,7	42,5

[Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M

[NaCl] = 0,1M

CAP. III

Com o objetivo de verificar se o tempo de agitação de 30 minutos é realmente suficiente para que o equilíbrio termodinâmico entre as fases se estabeleça, foram obtidas as curvas de extração a partir dos experimentos de retro-extração além das obtidas nos experimentos de extração direta, usando, em ambos os casos, o mesmo tempo de agitação.

Somente é possível afirmar que as condições de equilíbrio de extração foram atingidas quando as curvas de extração de um elemento obtidas nas operações de extração e de retro-extração, realizadas no mesmo tempo de agitação, são coincidentes.

Para a realização dos experimentos de retro-extração preparou-se, inicialmente, uma solução-estoque de fase orgânica contendo o complexo de tetraciclina com o elemento em estudo. Essa solução orgânica foi obtida procedendo-se como descrito no Item III.4 sendo que o pH da fase aquosa foi acertado de modo a obter a extração máxima do elemento considerado. Esses valores de pH foram escolhidos com base nos resultados dos experimentos de extração descritos no Item III.7 apresentado a seguir.

Na operação de retro-extração, 5,0 ml da fase orgânica (estoque) contendo o complexo da tetraciclina com o elemento em estudo, foram colocados em contato com 5,0 ml de

fase aquosa constituída por uma solução de cloreto de sódio 0,1M, apresentando diferentes valores de acidez. As demais etapas da operação de retro-extração foram as mesmas descritas no Item III.4.

A FIGURA III.4 apresenta as curvas de extração do rutênio obtidas nas operações de extração e de retro-extração. Os respectivos resultados experimentais mostraram que ao variar o pH desde 1,5 até 8,6 nas operações de extração, os valores de porcentagem de extração variaram desde 56% até 28% passando por um valor máximo de 90%. No caso das operações de retro-extração os valores de porcentagem de extração variaram dentro do intervalo de 14% a 5% quando o pH variou desde 1,5 até 7,8.

Repetiram-se os experimentos de extração e de retro-extração para o rutênio, aumentando o tempo de agitação para 2 horas, para verificar se desta forma seriam obtidos valores coincidentes para as porcentagens de extração. Os resultados obtidos foram os mesmos observados ao empregar 30 minutos de agitação. Após o rutênio ser extraído para a fase orgânica, somente de 5 a 14% do rutênio são retro-extraídos para a fase aquosa.

A TABELA III.5 apresenta os valores das porcentagens de extração para os elementos estrôncio, bário, tecnécio, molibdênio, zircônio, nióbio, rutênio e urânio, obtidos

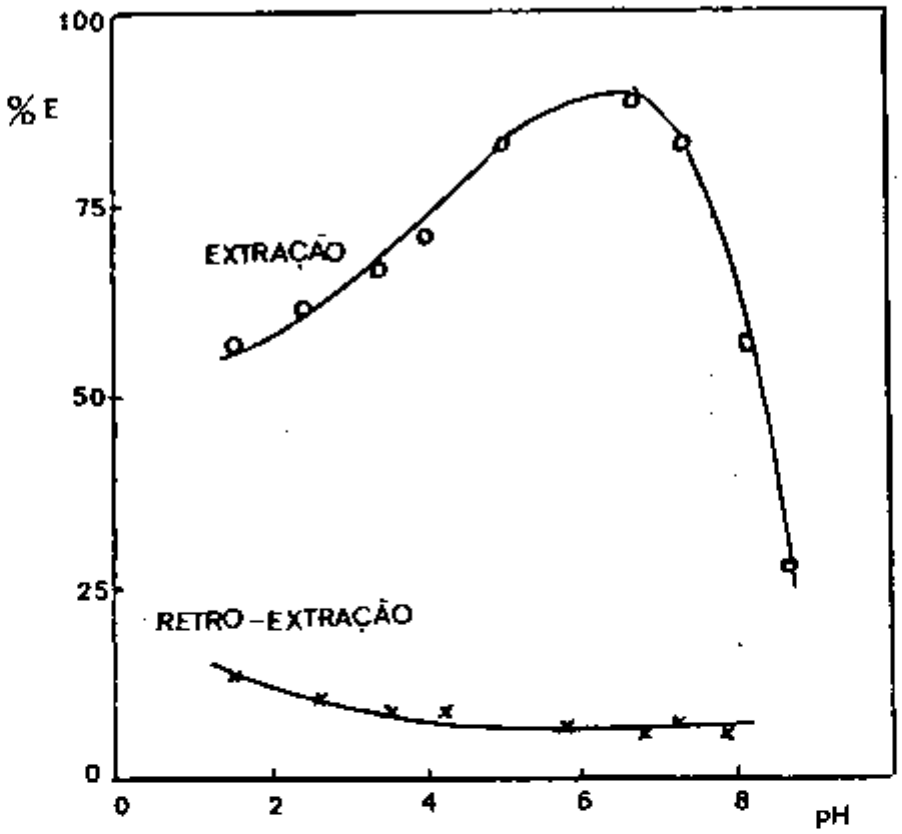


FIGURA III-4 CURVAS DE EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO OBTIDAS NAS OPERAÇÕES DE EXTRAÇÃO E DE RETRO-EXTRAÇÃO. [RUTÊNIO]=1,0X10^{-4}M, [TETRACICLINA]=20X10^{-2}M, [NaCl]=0,1M, TEMPO DE AGITAÇÃO 30min.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N

TABELA III.5

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS OBTIDA USANDO SOLUÇÃO DE TETRACICLINA EM ÁLCOOL BENZÍLICO NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA

Estrôncio		Bário		Tecnécio		Molibdênio		Zircônio		Nióbio		Rutênio		Urânio	
pH	%E	pH	%E	M / pH	%E	pH	%E	M / pH	%E	M / pH	%E	pH	%E	pH	%E
2,8	0,9	2,6	0,7	1,0M*	69,0	1,2	94,7	4,0M*	32,0	4,0M*	13,5	1,5	13,5	0,5	15,1
3,5	5,0	4,7	1,3	1,0	80,1	1,5	94,0	2,5M*	36,8	2,5M*	15,3	2,6	10,4	0,9	29,7
4,0	12,0	5,2	1,3	2,5	89,8	2,5	97,3	1,0M*	53,1	1,0M*	20,2	3,5	9,0	1,1	49,5
4,5	34,9	5,5	4,4	2,9	81,8	3,2	98,3	1,1	67,3	1,1	34,3	4,2	9,1	1,3	67,1
4,8	57,1	6,0	24,7	3,3	79,9	3,9	96,5	2,2	91,5	2,2	83,0	5,8	7,1	1,5	83,2
5,0	75,2	6,3	48,9	3,9	61,0	4,9	41,0	3,5	97,2	3,5	100	6,8	5,3	1,9	92,5
5,5	93,9	6,7	83,3	4,5	39,8	5,5	19,4	5,3	87,4	5,3	95,0	7,2	7,3	2,5	100
6,0	99,0	6,9	84,9	5,9	24,3	6,1	12,8	7,2	65,3	7,2	44,6	7,8	6,6	4,5	100
6,5	99,1	7,4	99,8	7,5	7,5	6,8	0	9,5	43,1	9,5	2,5			6,1	99,7
						7,5	0								

[Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M

[NaCl] = 0,1M

Tempo de Agitação: 30 min

M* : Molaridade do ácido clorídrico

nas operações de retro-extração. Os valores da porcentagem de extração desses elementos obtidos nos experimentos de extração serão apresentados na TABELA III.6.

Para poder afirmar que as curvas de extração obtidas nas operações de extração e retro extração são ou não coincidentes é necessário aplicar testes estatísticos[40] aos valores obtidos experimentalmente.

Entretanto, os testes estatísticos não podem ser aplicados diretamente às curvas de extração, uma vez que tais curvas, que mostram a variação de porcentagem de extração em função de variação do pH, não representam a variação de uma função linear. Porém, como tanto a porcentagem de extração como a razão de distribuição são grandezas que representam o comportamento de um sistema de extração e ambos estão ligados entre si pela relação:

$$\%E = \frac{100D}{(D + \frac{Va}{Vo})}$$

onde:

%E = porcentagem de extração;

D = razão de distribuição e

Va e Vo são os volumes das fases aquosa e orgânica, respectivamente é possível realizar o estudo estatístico, lançando mão da variação do logarítmo da razão de distribuição em função da variação do pH que é uma variação linear (reta logDxpH).

O estudo estatístico realizado para verificar a coincidência entre as retas (logDxpH) consistiu no exame prévio da condição de paralelismo entre elas, e, uma vez verificado que esta condição era satisfeita, examinou-se a condição de coincidência entre as retas paralelas.

A aplicação dos testes estatísticos aos valores obtidos nos experimentos em que foi feita a agitação durante 30 minutos mostrou que as retas que representam o comportamento de extração dos elementos bário, estrôncio, urânio e tecnécio, são coincidentes, em um nível de significância de 0,10, com as retas que representam o comportamento de extração verificado nos experimentos de retro-extração. Pode-se concluir, portanto, que para estes elementos o equilíbrio entre as fases é atingido com 30 minutos de agitação.

No caso dos elementos molibdênio, nióbio e zircônio foi verificado que as curvas de extração (que estão apresentadas no Item seguinte, III.7) FIGURAS III.6, III.10 e

III.11 mostram um ponto máximo.

Por este motivo, para tais elementos, são obtidas duas retas log DxpH com inclinações opostas. Entretanto, os pontos experimentais pertencentes a cada uma dessas retas não são suficientes para sofrer o tratamento estatístico necessário para examinar as condições de paralelismo e coincidência, como o que foi feito no caso dos demais elementos. Assim, não houve outro recurso senão a comparação direta entre as curvas de extração obtidas nas operações de extração e de retro-extração, tratando-se portanto de uma análise menos rigorosa do que a adotada nos demais casos. A partir de tal exame foi possível concluir que o equilíbrio termodinâmico entre as fases é atingido com 30 minutos de agitação também no caso dos elementos molibdênio, nióbio e zircônio.

III.7. - Estudo da Variação da Porcentagem de Extração dos Elementos Césio, Telúrio, Tecnécio, Molibdênio, Iodo, Estrôncio, Bário, Zircônio, Nióbio, Rutênio e Urânio em Função da Variação da Acidez da Fase Aquosa.

Para cada um dos elementos considerados neste trabalho foi determinada a variação da sua porcentagem de extração em função da variação da acidez da fase aquosa, sendo

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

mantida constante a concentração da solução de tetraciclina em álcool benzílico em $2,0x10^{-2}$M. Os experimentos de extração foram feitos na presença dos ânions cloreto, nitrato, sulfato ou perclorato. A extração do elemento iodo só foi estudada na presença dos ânions cloreto e nitrato. Todos os experimentos de extração foram realizados conforme está descrito no Item III.4.

Para cada um dos elementos estudados encontram-se, na TABELA III.6, os valores da porcentagem de extração para o intervalo de acidez da fase aquosa considerado. São apresentados os resultados de extração referentes a todos os meios empregados.

Os elementos césio e telúrio não são extraídos pela solução de tetraciclina em álcool benzílico nas condições experimentais consideradas neste trabalho.

As curvas de extração do tecnécio apresentadas na FIGURA III.5 mostram que, considerando soluções de mesma acidez, obtêm-se valores da porcentagem de extração do tecnécio maiores ao usar o meio clorídrico, do que os obtidos ao empregar os demais meios estudados. Na faixa de acidez de 8,0M a 1,0M em ácido clorídrico a extração do tecnécio varia de 90 a 70% e, no intervalo de pH desde 1,0 até 3,0 ocorre o valor máximo de extração do tecnécio que é de cer

TABELA III.6

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS OBTIDA USANDO SOLUÇÃO DE TETRACICLINA EM ÁLCOOL BENZÍLICO NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA

(continua)

	Tecnécio								Molibdênio							
	Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}		Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}	
	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	% E
Acidez da Fase Aquosa, [M]	8,0	88,5	3,6	57,4	8,0	61,7	4,0	71,5	8,0	88,5	3,6	63,6	8,0	58,1	4,0	50,6
	6,0	87,4	3,0	59,0	6,0	62,5	3,0	69,7	6,0	87,4	3,0	65,5	6,0	64,9	3,0	54,0
	5,0	84,1	2,0	58,3	4,0	65,0	2,0	68,3	5,0	84,1	2,0	67,0	4,0	70,9	2,0	56,6
	4,0	79,3	1,0	59,9	2,0	59,8	1,0	71,6	4,0	79,3	1,0	72,7	2,0	74,5	1,0	64,3
	2,0	80,2			1,0	58,3	0,6	67,5	2,0	80,2			1,0	78,7		
	1,0	68,3														
pH da Fase Aquosa	1,0	86,6	1,0	44,3	0,5	68,1	0,9	71,1	0,6	81,5	1,0	80,2	0,5	79,5	1,6	87,6
	2,5	91,1	2,0	46,9	1,4	80,2	1,3	71,6	1,4	89,0	1,5	90,9	1,4	93,2	2,2	94,5
	3,2	86,6	3,0	59,5	2,3	81,5	2,3	76,7	2,3	92,3	1,7	94,1	2,3	93,8	2,5	96,2
	4,2	67,9	3,7	55,2	3,1	79,5	3,2	70,9	3,1	96,5	2,2	94,9	3,1	95,4	3,2	97,2
	5,0	40,1	4,2	39,3	4,5	55,9	4,7	42,2	3,5	97,2	3,4	96,7	3,8	94,5	4,3	88,3
	5,5	35,0	4,7	26,4	5,3	24,2	5,4	25,3	3,7	95,9	3,9	96,0	4,5	82,7	5,3	57,5
	6,0	25,0	5,0	21,8	5,9	11,2	6,2	12,9	5,0	67,8	4,5	87,9	5,3	27,9	5,7	23,0
	6,5	14,9	6,2	7,2	6,7	9,2			5,2	25,1	5,0	68,9	5,9	5,2	6,7	4,8
			7,2	5,2					5,9	9,5	5,6	24,0	6,7	4,5	7,2	1,3
									7,5	0	6,6	2,0				
											7,9	0,5				

Tecnécio Livre de Carregador

[Molibdênio] = $5,0 \times 10^{-4}$N

[Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [NaX] = 0,1M (X = Cl^-, ClO_4^-, NO_3^- e SO_4^{--}); Tempo de Agitação : 30 min.

TABELA III.6

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS OBTIDA USANDO SOLUÇÃO DE TETRACICLINA EM ÁLCOOL BENZÍLICO NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA (continuação)

	I (Solução sem Tratamento Químico)				Iodeto			
	Meio Cl^-		Meio NO_3^-		Meio Cl^-		Meio NO_3^-	
	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E
Acidez da Fase Aquosa, [M]	6,4	98,1	7,0	100	7,0	84,3	7,0	79,2
	3,2	100	5,0	100	5,0	82,1	5,0	84,3
	2,4	100	3,0	100	2,5	73,5	2,5	78,7
	1,3	100	1,5	100	1,0	40,3	2,0	75,2
	0,5	100	0,5	93,6			1,0	60,1
pH da Fase Aquosa	1,7	86,6	1,5	89,0	1,1	24,8	0,9	41,8
	1,9	85,2	1,9	85,1	2,5	14,1	2,5	23,1
	2,3	84,1	2,2	81,9	4,0	11,9	4,0	15,3
	2,7	81,7	3,1	79,3	6,0	10,7	6,0	12,1
	3,6	73,4	4,0	67,8	8,0	8,3	8,2	10,5
	4,7	61,8	4,2	67,9				
	6,1	45,3	5,7	50,2				
	6,7	45,3	6,4	42,3				
	7,8	41,5	7,0	39,1				
	8,3	38,8						
	9,1	35,3						

Solução Livre de Carregador · [Iodeto] = $1,0 \times 10^{-4}$M

[Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [NaCl] e [$NaNO_3$] = 0,1M; Tempo de Agitação : 30 min.

TABELA III.6

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS OBTIDA USANDO SOLUÇÃO DE TETRACICLINA EM ÁLCOOL BENZÍLICO NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA (continuação)

Estrôncio						Bário					
Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-	
pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E
3,0	1,2	0,5	0	1,7	0,9	2,3	0,5	3,0	0	1,1	0
3,5	3,8	1,8	4,4	2,6	8,0	3,6	0,7	4,3	0,9	3,8	0
4,0	13,6	3,8	24,7	3,3	12,0	4,2	0,9	4,8	2,7	4,6	0
4,3	28,1	4,5	38,1	3,6	—	4,9	0	5,1	3,2	6,3	0
4,5	41,5	4,7	55,1	4,7	41,7	5,6	7,4	5,5	6,4	6,5	20,3
4,7	56,3	5,2	69,2	5,1	47,2	5,9	15,6	5,8	12,7	6,6	43,2
5,0	75,9	6,8	88,0	6,5	61,8	6,0	33,6	6,0	25,9	6,8	70,1
5,5	94,1	7,5	89,7	7,0	65,1	6,3	50,7	6,6	76,5	7,1	89,1
6,0	98,4	8,5	91,1	7,5	65,5	6,6	72,1	7,1	96,8	7,6	100
7,5	99,8	9,0	92,3	8,0	68,1	6,8	78,4	8,5	99,7	7,9	100
8,5	99,7			9,0	71,3	7,0	87,5			9,2	100
						7,4	100				
						7,9	100				
						8,9	100				

[Estrôncio] = $1,0 \times 10^{-5}$M [Bário] = $1,0 \times 10^{-5}$M

[Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [NaX] = 0,1M (X = Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-); Tempo de Agitação : 30 min.

TABELA III.6

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS OBTIDA USANDO SOLUÇÃO DE TETRACICLINA EM ÁLCOOL BENZÍLICO NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA

(continuação)

	Zircônio								Nióbio							
	Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}		Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}	
	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E
Acidez da Fase Aquosa, [M]	6,4	33,0	3,6	31,8	6,4	31,8	4,0	28,5	6,4	20,1	3,0	8,1	6,4	13,5	4,0	2,8
	3,2	33,1	3,0	32,1	4,8	41,7	3,0	30,2	4,8	17,7	2,0	7,9	4,8	11,2	3,0	5,0
	2,4	38,9	2,0	36,5	3,2	52,4	1,6	38,1	3,2	18,3	1,0	7,5	3,2	8,7	1,6	9,7
	1,2	48,7	1,0	47,2	2,4	54,2	0,5	62,3	2,4	14,4			2,4	7,6	0,5	18,7
	0,25	69,6			1,0	56,2			1,2	16,6			1,0	5,5		
									0,25	29,9						
pH da Fase Aquosa			1,1	72,0	0,8	73,4	1,3	83,8	1,4	40,4	1,1	25,2	0,8	14,1	1,3	28,9
	1,9	92,2	2,3	90,8	1,6	90,1	2,0	88,4	1,9	79,3	2,3	75,3	1,6	59,3	2,0	58,8
	2,5	94,5	3,5	94,7	2,1	97,5	2,5	89,9	2,5	90,3	3,1	90,1	2,1	85,9	2,5	66,4
	2,7	94,0	5,2	93,2	2,3	99,1	3,7	96,3	2,7	94,3	4,4	99,7	2,3	88,3	3,7	90,5
	2,9	95,5	6,8	83,7	2,5	97,5	5,1	97,2	2,9	94,3	5,2	97,8	2,5	91,2	5,1	100
	3,1	94,7	8,1	70,3	2,9	97,2	6,2	92,6	3,1	96,4	6,8	55,2	2,9	95,1	6,2	72,1
	3,3	95,9			3,1	97,7	7,9	76,9	3,3	97,1	8,1	20,5	3,1	96,5	7,0	39,6
	3,8	95,1			4,5	97,6			3,8	98,7	9,5	4,9	4,5	99,4	7,9	6,6
	4,6	94,7			5,4	95,1			4,6	99,2			5,4	98,3		
	5,0	93,4			6,0	92,1			5,0	97,6			6,0	87,1		
	5,7	90,1			6,3	91,2			5,7	94,6			6,3	80,7		
	6,0	83,8			6,6	90,1			6,0	93,7			6,6	68,7		
	6,5	84,6			6,9	85,8			6,5	80,3			6,9	56,7		
	7,2	81,2			7,2	87,1			7,0	52,9			7,2	44,7		
	7,9	75,5			7,9	84,8			7,2	47,3			7,9	22,9		
	8,9	68,8			9,2	72,7			7,9	29,5			9,2	8,8		
	9,2	62,1							8,9	16,4						
									9,2	12,1						

Zircônio e Nióbio Livres de Carregador

[Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [NaX] = 0,1M (X = Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{--}), Tempo de Agitação : 30 min.

TABELA III.6

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS ELEMENTOS ESTUDADOS OBTIDA USANDO SOLUÇÃO DE TETRACICLINA EM ÁLCOOL BENZÍLICO NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA

(continuação)

	Rutênio								Urânio							
	Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}		Meio Cl^-		Meio ClO_4^-		Meio NO_3^-		Meio SO_4^{--}	
	Acidez	%E	pH	%E	pH	%E	pH	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E	Acidez	%E
Acidez da Fase Aquosa, [M]	4,6	3,2							2,0	7,4	2,0	4,1	2,0	0	1,5	2,9
	3,0	3,8							1,1	9,05	0,7	11,3	1,5	4,5	0,5	8,4
	1,8	4,1											0,5	14,9		
	1,0	2,8														
	0,5	8,2														
pH da Fase Aquosa	1,0	29,5	1,2	5,2	1,3	5,9	2,2	7,4	0,6	19,0	0,6	21,2	0,9	29,3	0,9	25,1
	1,5	57,4	2,5	5,5	2,6	11,8	3,4	8,6	0,8	22,4	1,2	29,7	1,1	50,1	1,0	38,3
	2,4	61,7	3,5	6,3	3,8	15,2	5,0	20,1	1,2	71,5	1,4	41,5	1,5	76,3	1,1	75,3
	3,4	66,9	4,0	7,5	4,6	28,2	5,9	49,5	1,5	87,1	1,5	52,1	1,9	95,4	1,5	94,5
	4,0	70,5	4,7	10,5	5,1	30,8	6,3	60,2	1,8	96,4	1,9	90,7	2,6	98,8	2,2	99,1
	5,0	83,1	5,7	32,1	5,8	54,5	6,8	71,7	2,9	99,3	3,2	99,7	3,7	99,5	2,7	99,7
	6,6	88,9	6,3	59,9	6,4	71,3%	7,5	70,7	5,4	99,5	5,0	99,4	4,2	99,7	5,0	99,1
	7,3	83,4	7,0	67,8	7,0	71,9%	7,9	66,4	5,8	98,9	6,4	94,6	5,6	99,9	6,2	97,3
	8,1	57,1	7,7	65,4	7,6	70,9%	8,9	37,9	6,2	99,5	6,9	89,2	6,9	94,1		
	8,6	27,7	9,0	37,0	8,5	49,6			7,2	91,4						

[Rutênio] = $1,0 \times 10^{-4}$M [Urânio] = $2,9 \times 10^{-4}$M

[Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [NaX] = 0,1M (X = Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{--}); Tempo de Agitação: 30 min.

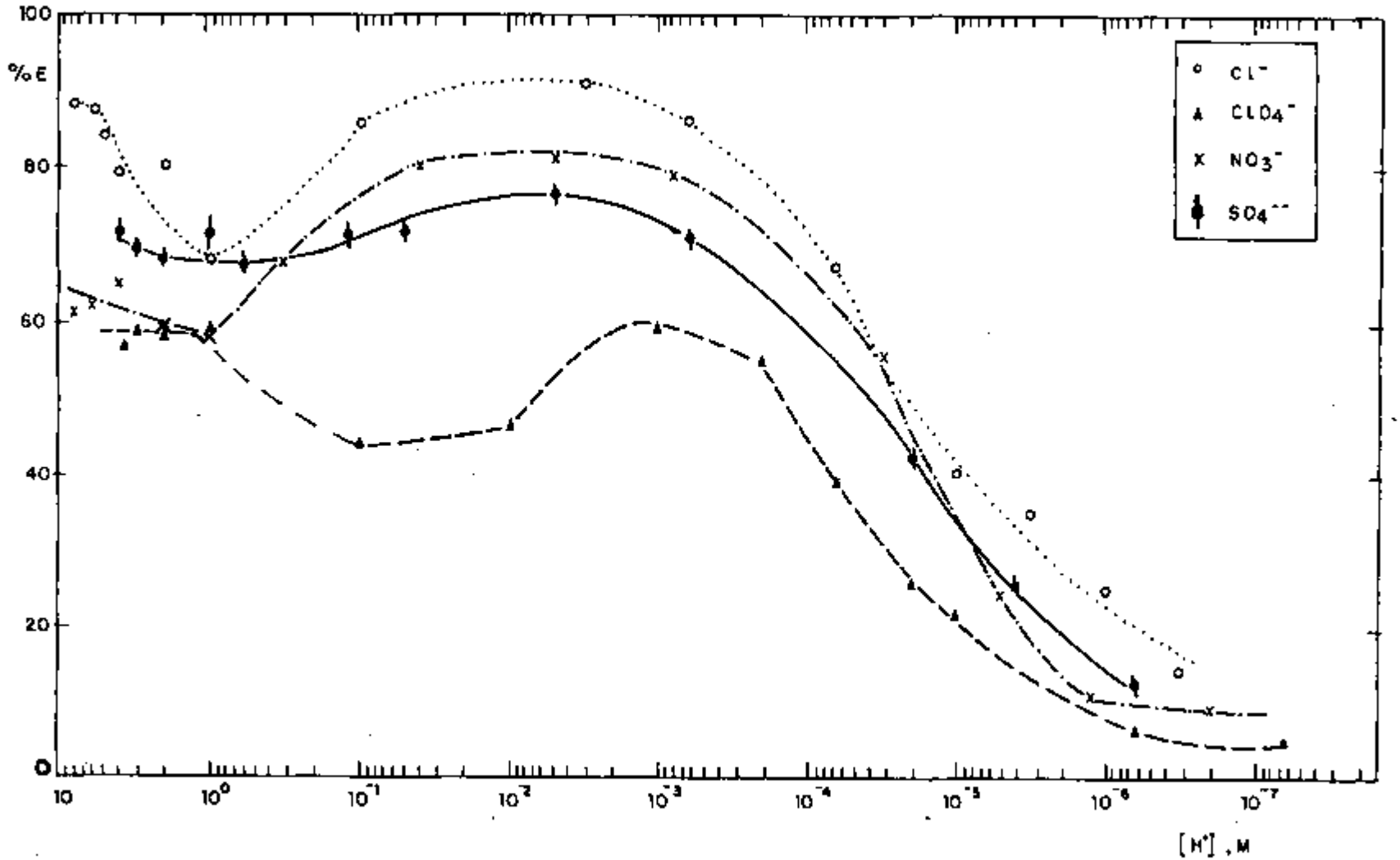


FIGURA III.5. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO TECNÉCIO(TcO_4^-).

TECNÉCIO LIVRE DE CARREGADOR; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaX]=0,1M (X=Cl^-,ClO_4^-,NO_3^-,SO_4^{--});

TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

ca de 90%. Para valores de pH acima de 3,0 a extração do tecnécio diminui com o aumento do pH.

Ao comparar as curvas de extração do tecnécio obtidas quando é usado apenas o álcool benzílico (FIGURA III.1) com as obtidas ao utilizar a solução de tetraciclina em álcool benzílico (FIGURA III.5) verifica-se que, na faixa de acidez de 1,0M a 8,0M em ácido, a extração do tecnécio é devida quase que exclusivamente ao álcool benzílico e que a adição da tetraciclina àquele ocasiona aumento na extração do tecnécio somente para valores de acidez menores que 1,0M.

As curvas de extração do molibdênio apresentadas na FIGURA III.6 mostram que, para soluções de acidez acima de 1,0M em ácido, a porcentagem de extração do molibdênio obtida ao usar o meio clorídrico é maior do que as obtidas ao empregar os demais meios. Essas curvas mostram ainda que para valores de acidez menores que 1,0M não há influência da natureza do meio sobre a extração do molibdênio. No intervalo de pH de 2,0 a 4,0 foi verificada uma extração de molibdênio de cerca de 95%. Para valores de pH maiores que 4,0 há uma diminuição acentuada nos valores de porcentagem de extração do molibdênio.

Foi verificado também que, em todo o intervalo de acidez estudado a adição da tetraciclina ao álcool benzílico

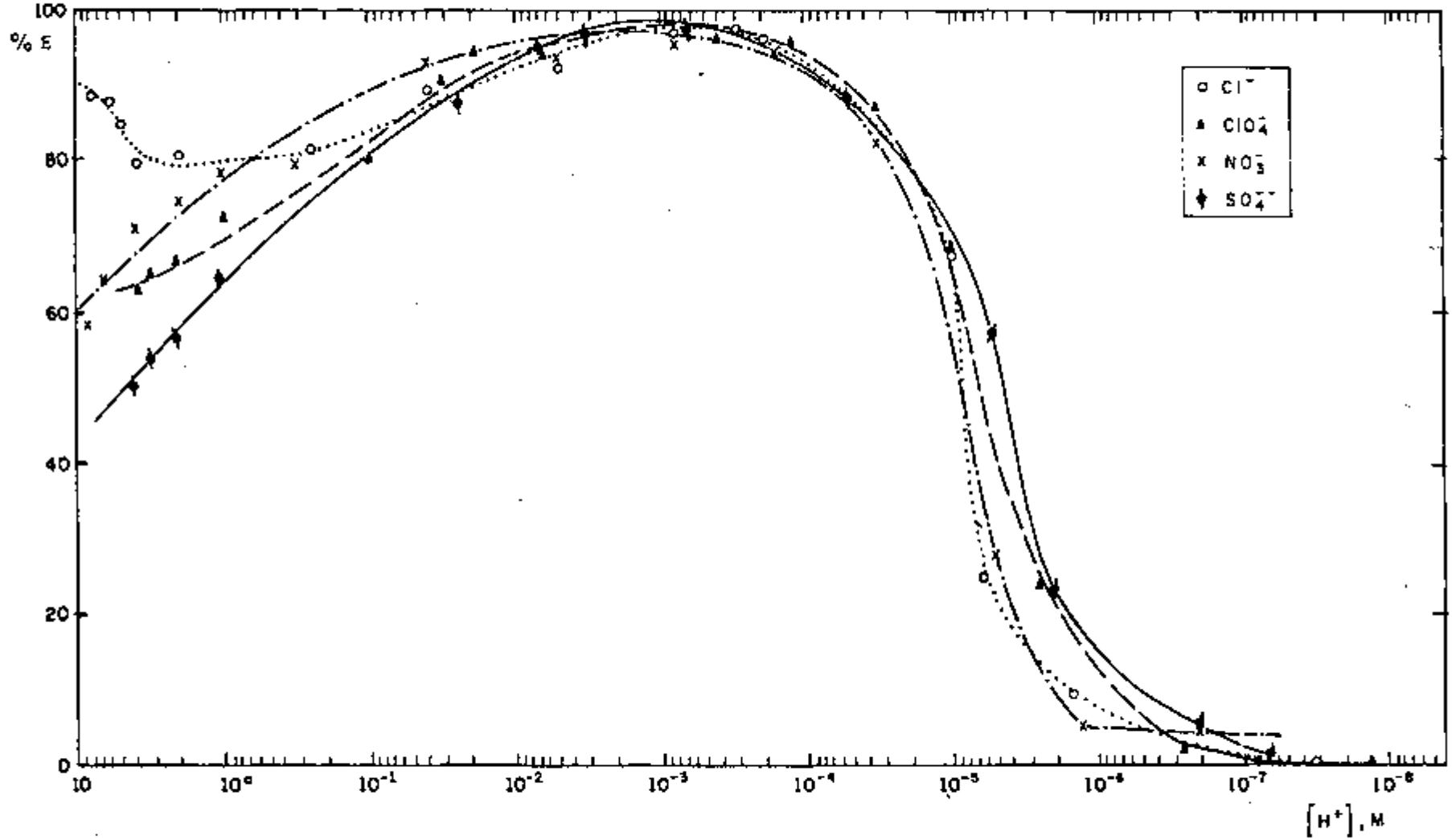


FIGURA III.6. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO MOLIBDÊNIO.

[MOLIBDÊNIO]=$5,0\times10^{-4}$M; [TETRACICLINA]=$2,0\times10^{-2}$M; [NaX]=0,1M (X=Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^{--}); TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I P E N

provoca um aumento nos valores da porcentagem de extração do molibdênio (FIGURA III.6) com relação aos obtidos ao empregar o diluente sozinho (FIGURA III.2). Isto foi observado independentemente da natureza do ânion inorgânico presente no sistema de extração.

Comparando as curvas de extração do iodo pelo álcool benzílico apresentadas na FIGURA III.3 com as curvas de extração deste elemento pela solução de tetraciclina em álcool benzílico apresentadas na FIGURA III.7, conclui-se que a adição da tetraciclina ao álcool benzílico não provoca aumento no valor da porcentagem de extração obtido ao empregar o diluente sozinho. Tal conclusão aplica-se aos dois casos em que a extração do iodo foi estudada ou seja, estando ele sob a forma única de iodeto ou sob todas as formas químicas produzidas na fissão do urânio.

As curvas de extração do iodo (FIGURA III.7) obtidas a partir de soluções nas quais não foi feito tratamento químico para levá-lo a uma forma química única, mostram que não há influência da natureza do meio sobre a extração deste elemento pelo álcool benzílico. Entretanto, para as soluções em que há apenas íons iodeto, foram obtidos valores de extração mais elevados na presença dos ânions nitrato do que os obtidos na presença dos ânions cloreto, quando a acidez do meio é menor que 2,0M. Deve ser salientado que

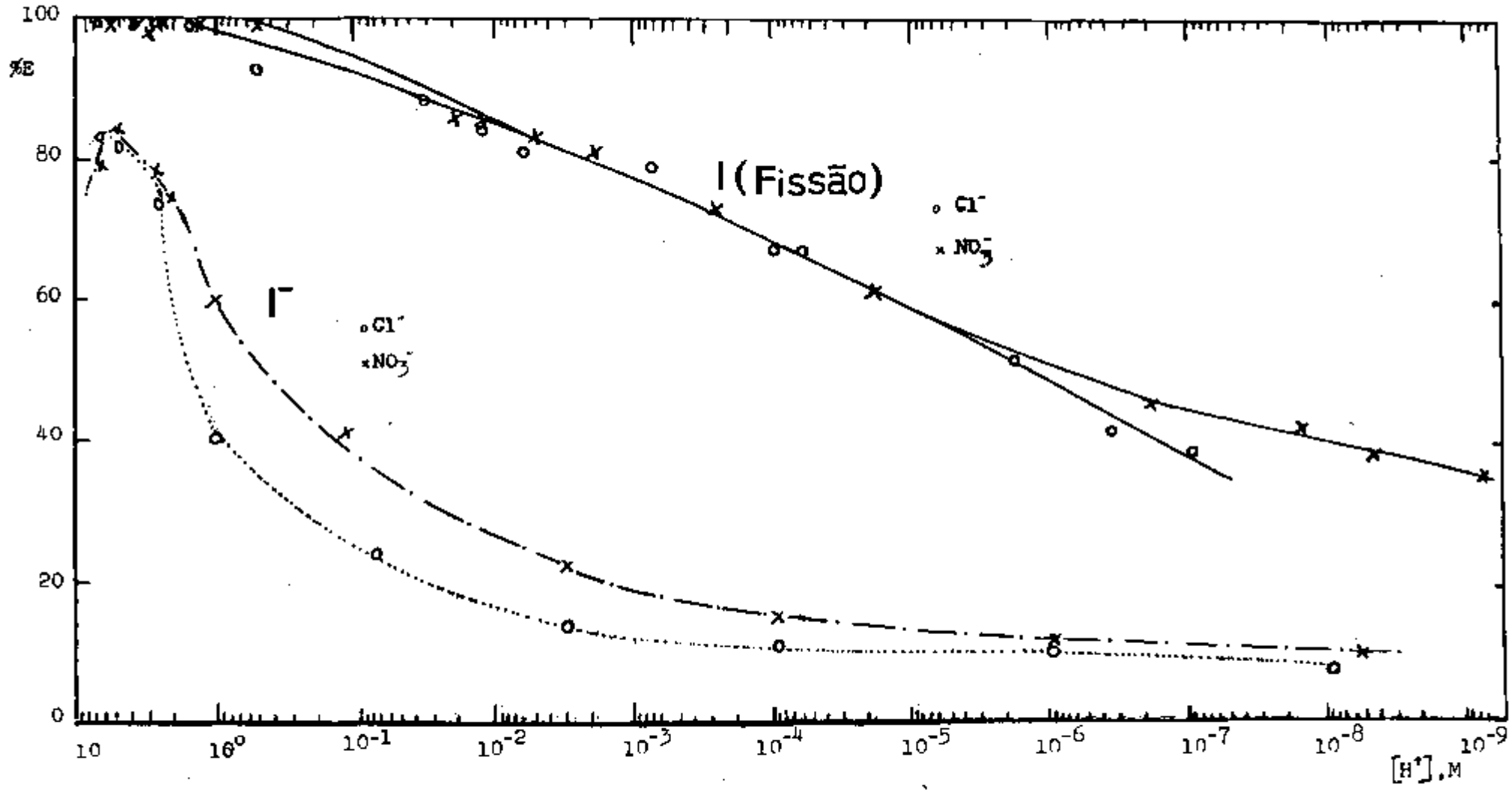


FIGURA III.7 . CURVAS DE EXTRAÇÃO DO IODO.

I(FISSÃO) LIVRE DE CARREGADOR; $[I^-]=1,0\times10^{-4}$M; [TETRACICLINA]$=2,0\times10^{-2}$M; [NaX]=0,1M; ($X=Cl^-, NO_3^-$)

TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

o iodo presente em uma determinada forma química, pode dependendo da acidez do meio e da natureza do ânion inorgânico, ser oxidado ou reduzido transformando-se em outras formas químicas que podem ter um comportamento de extração diferente com relação ao apresentado pelos íons iodeto.

As curvas de extração do estrôncio apresentadas na FIGURA III.8 mostram que ao empregar o eletrólito cloreto de sódio, obtém-se, a partir do pH 4,5 valores de porcentagem de extração mais altos do que os obtidos ao empregar os demais eletrólitos e as mesmas curvas mostram também que, somente para o meio clorídrico consegue-se a extração quantitativa do estrôncio pela solução de tetraciclina em álcool benzílico.

As curvas de extração do bário apresentadas na FIGURA III.9 mostram que quando o cloreto e perclorato de sódio estão presentes no sistema de extração, a extração do bário tem início em pH 5,0 e 4,5, respectivamente, e já é completa em pH 7,4 porém, na presença de nitrato de sódio, a curva de extração do bário é deslocada para a direita e a sua extração só tem início em pH 6,4, sendo completa em pH 7,8.

Analisando as curvas de extração do nióbio apresentadas na FIGURA III.10 verifica-se que para todos os meios estudados a extração do nióbio é de cerca de 95% no intervalo de pH de 3,0 a 6,0.

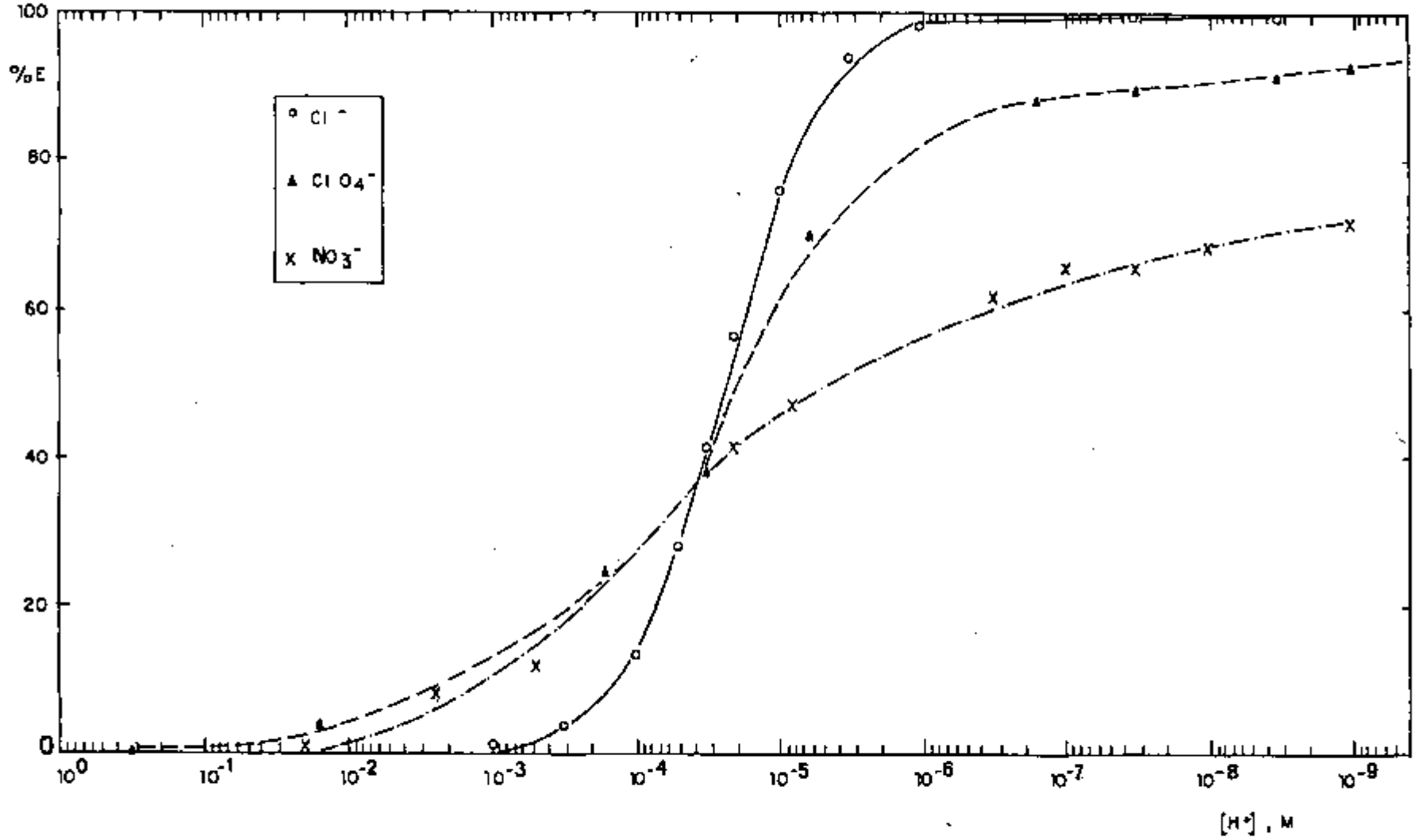


FIGURA III.8. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ESTRÔNCIO.

[ESTRÔNCIO]=1,0x10^{-5}M; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaX]=0,1M ($X=Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-$) ;TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

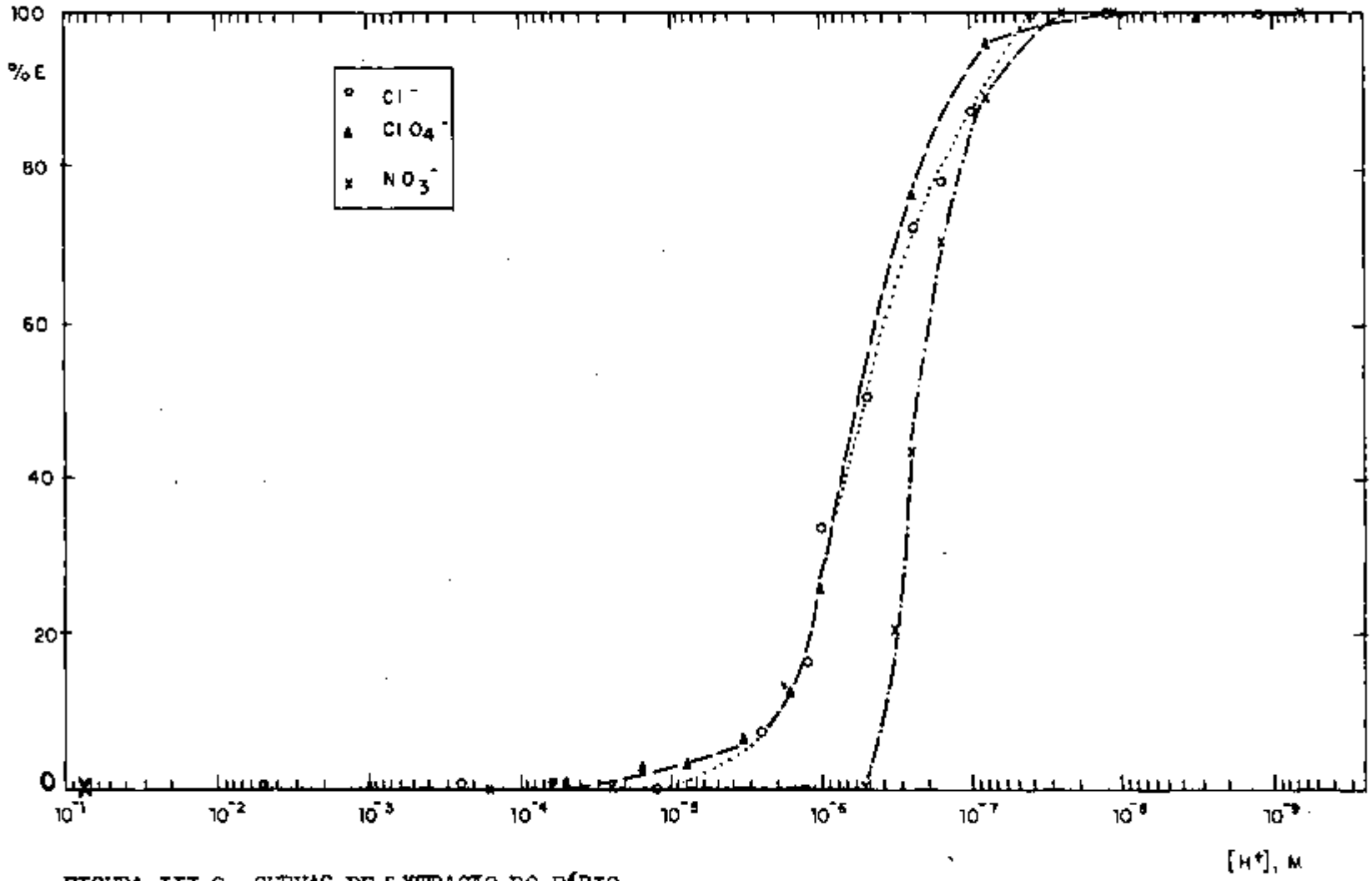


FIGURA III.9. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO BÁRIO.

[BÁRIO]=1,0x10^{-5}M; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaX]=0,1M (X=Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-) ; TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

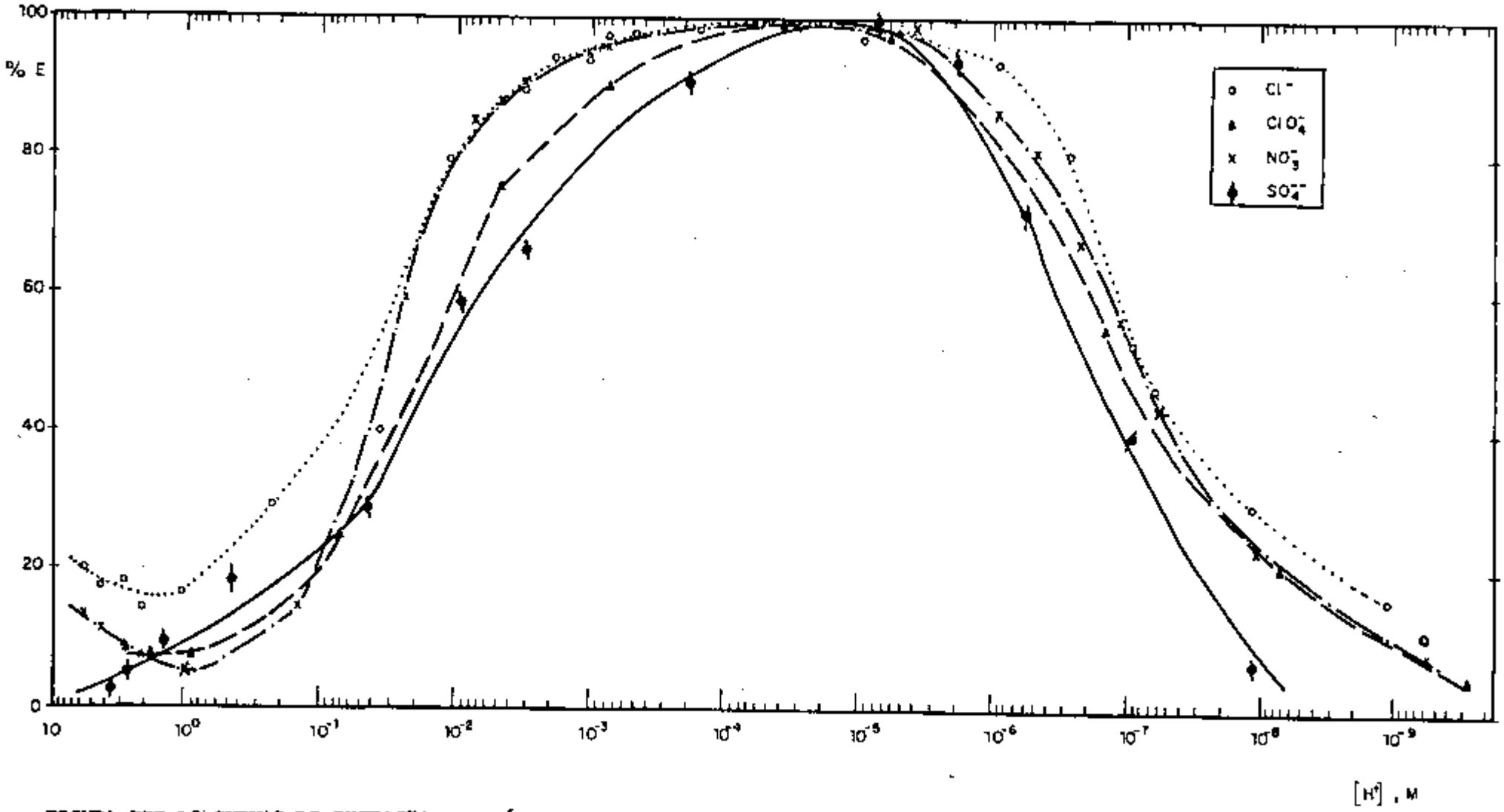


FIGURA III.10.CURVAS DE EXTRAÇÃO DO NIÓBIO.

NIÓBIO LIVRE DE CARREGADOR; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaX]=0,1M (X=Cl^-,ClO_4^-,NO_3^-,SO_4^{--}); TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

CAP. III

As curvas de extração do zircônio apresentadas na FIGURA III.11 são muito próximas e, considerando os erros experimentais existentes nas operações de extração, pode-se considerar que não houve influência da natureza do ânion inorgânico na extração do zircônio. No intervalo de pH de 2,0 a 6,0 a extração do zircônio é da ordem de 90%, diminuindo em valores de pH acima de 6,0.

NA FIGURA III.12 são apresentadas as curvas de extração do rutênio pela solução de tetraciclina em álcool benzílico nos diversos meios estudados. Verifica-se que os valores de porcentagem de extração obtidos nos experimentos de extração realizados em presença do cloreto de sódio são acentuadamente mais elevados do que os obtidos em presença dos demais eletrólitos, até pH 7,0.

Neste caso, há a ressaltar o fato de que, para estudar o comportamento da tetraciclina como agente extrator do rutênio nos meios constituídos por nitrato, perclorato e sulfato de sódio, a solução de cloreto de rutênio foi percolada por uma coluna de resina aniônica, sendo o efluente retomado com as soluções dos respectivos ácidos. O objetivo desta operação foi eliminar da solução os íons Cl^- substituindo-os pelos íons NO_3^-, ClO_4^- ou SO_4^{--} de maneira que existissem ânions de uma só natureza nos diferentes experimentos realizados.

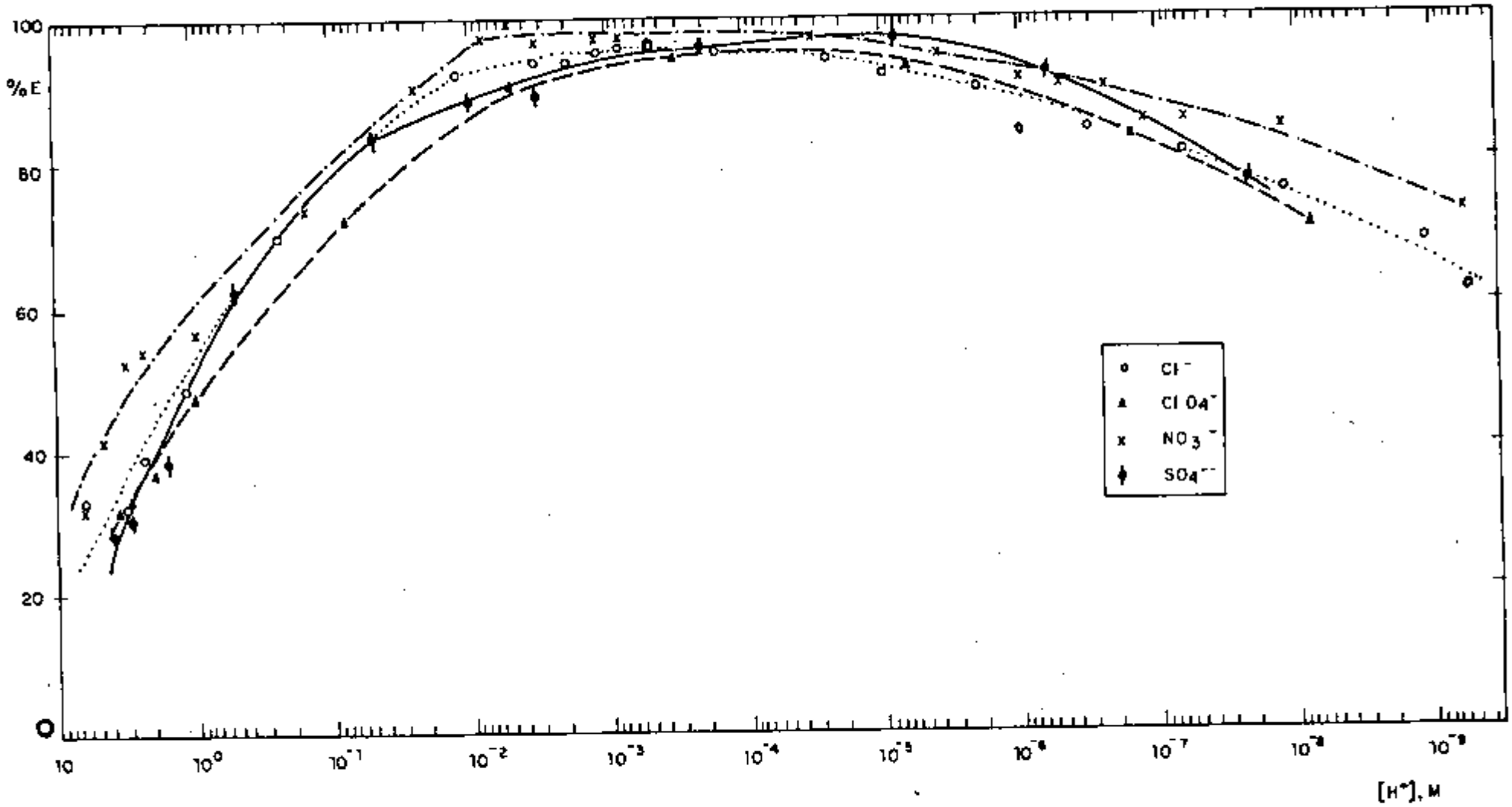


FIGURA III.11 . CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO.
ZIRCÔNIO LIVRE DE CARREGADOR; [TETRACICLINA]=$2,0 \times 10^{-2}$M; [NaX]=0,1M ($X=Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^-$); TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

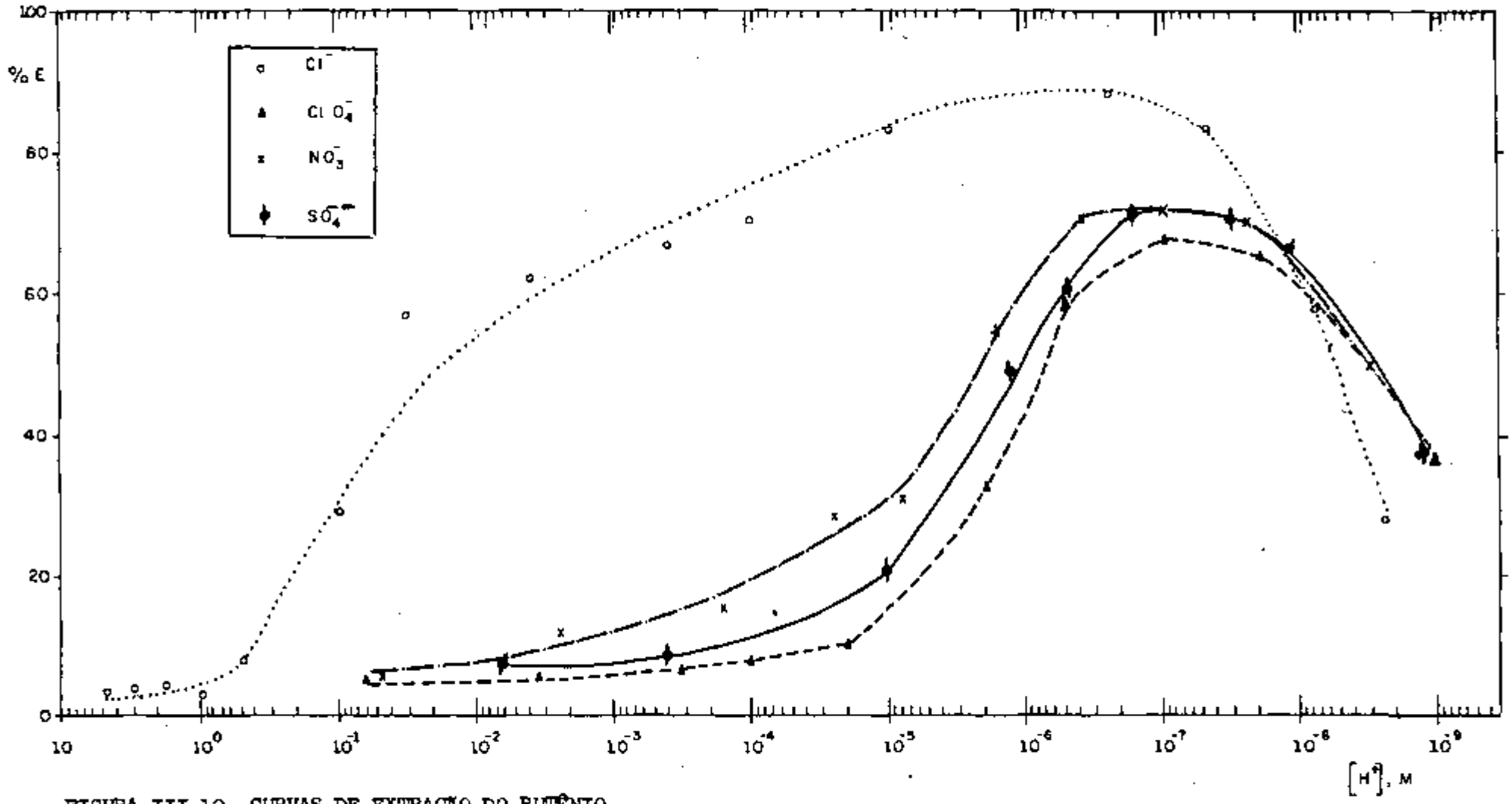


FIGURA III.12. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO RUTÊNIO.

[RUTÊNIO]=1,0x10^{-4}M; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaX]=0,1M (X=Cl$^-$, ClO$_4^-$, NO$_3^-$, SO$_4^{--}$); TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

Lembrando que o elemento rutênio forma, com facilidade, íons complexos positivos, negativos e neutros é possível que, com a percolação da solução de cloreto de rutênio pela coluna de resina aniônica, o rutênio obtido no efluente apresente-se sob forma(s) química(s) diferentes(s) com relação àquela(s) inicialmente presente(s) na amostra de cloreto de rutênio.

Assim sendo, o exame das curvas de extração do rutênio apresentadas na FIGURA III.12, não permite afirmar que o aumento nos valores da porcentagem de extração observado no meio Cl^-, com relação aos valores encontrados nos demais meios, seja exclusivamente devido à presença do ânion cloreto. É preciso considerar que a solução inicial de cloreto de rutênio não sofreu o mesmo tratamento que a solução utilizada para a realização dos experimentos feitos nos outros meios. Também deve ser mencionado o fato que não foi feito nenhum tratamento químico na solução contendo os íons de rutênio para levá-lo à uma forma química definida.

As curvas de extração do urânio apresentadas na FIGURA III.13 mostram que, em soluções dos ácidos clorídrico, perclórico, nítrico e sulfúrico de concentração 1,0M, há uma extração de cerca de 10% para o urânio e, em pH 2,0 a extração é maior do que 90%.

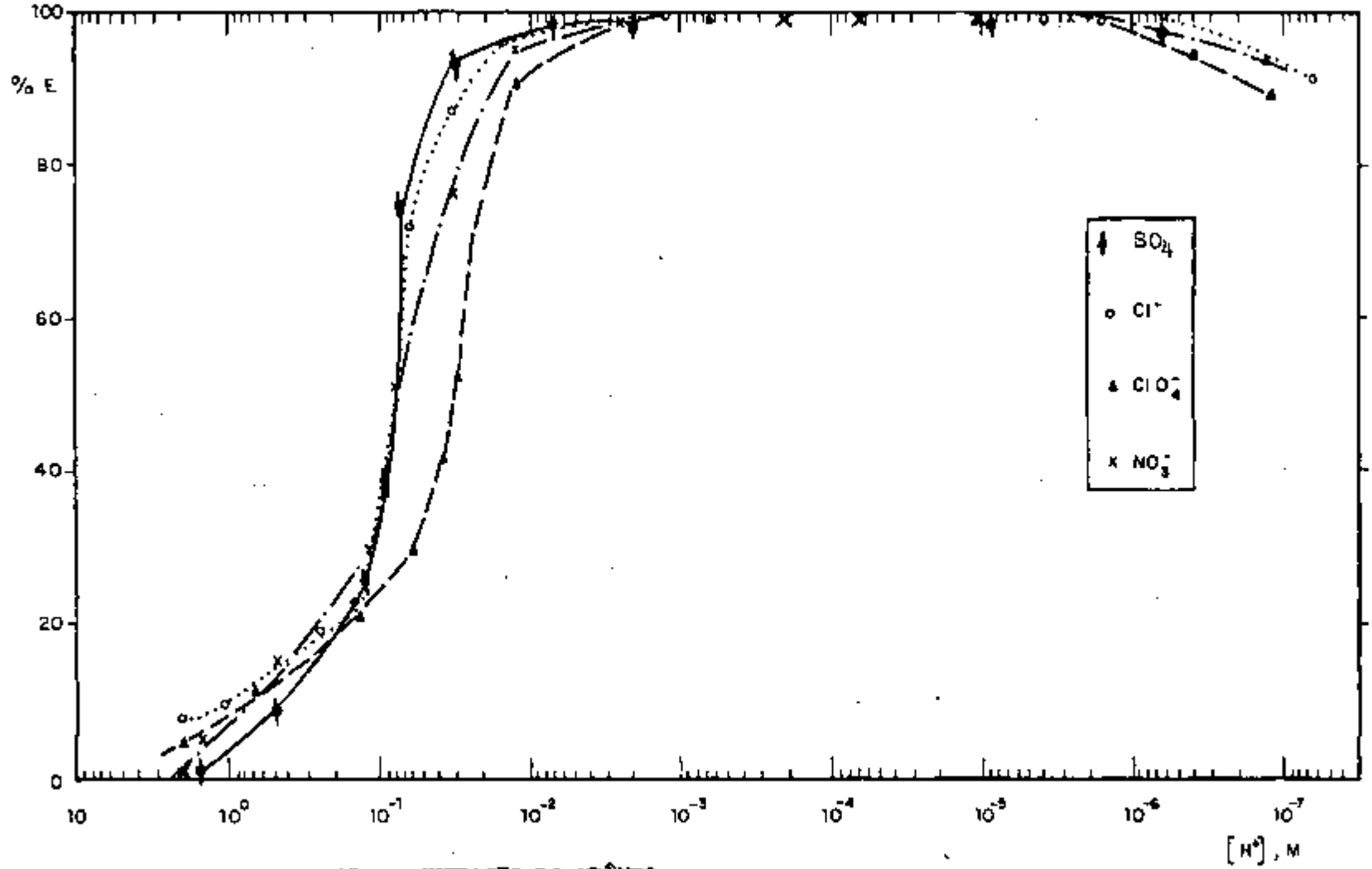


FIGURA III.13. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO.
[URÂNIO]=$2,9\times10^{-4}$M; [TETRACICLINA]=$2,0\times10^{-2}$M; [NaX]=0,1M ($X=Cl^-, ClO_4^-, NO_3^-, SO_4^-$); TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

CAP. III

Para verificar a influência da natureza do meio sobre a extração do urânio, foram aplicados testes estatísticos às retas que dão a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função do pH para os diversos meios estudados. Esses testes aplicados foram os mesmos mencionados no Item III.6.

Os testes estatísticos mostraram que não há influência da natureza dos ânions inorgânicos (Cl^-, NO_3^- e SO_4^{--}) sobre a extração do urânio, uma vez que as retas que dão a variação do logarítmo da razão de distribuição do urânio em função da variação do pH são coincidentes. Entretanto, esses mesmos testes mostraram que no caso do ânions ClO_4^- a reta é paralela às obtidas com o uso dos demais ânions, porém não coincidente com elas. Considerando que os ânions perclorato dificilmente formam compostos com os íons uranilo, é pouco provável que esta falta de coincidência entre as retas obtidas possa ser atribuída à influência da natureza do ânions ClO_4^- sobre a extração do urânio. Por outro lado deve ser lembrado que em um intervalo pequeno de pH (entre 1 e 2) é observado uma variação muito grande nos valores da porcentagem de extração (entre 25 e 95%). Desta forma, qualquer imprecisão na leitura dos valores de pH da fase aquosa acarreta uma variação grande nos valores de porcentagem de extração.

CAPÍTULO IV

UTILIZAÇÃO DA TETRACICLINA PARA A SEPARAÇÃO DE ALGUNS PRODUTO DE FISSÃO ENTRE SI e DO URÂNIO

IV.1. - Separação dos Produtos de Fissão ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru e ^{140}Ba e ^{137}Cs Entre Si e do Urânio.

IV.1.1. - Extração a Partir de Soluções de Nitrato de Uranilo.

Para estudar o comportamento quanto à extração com tetraciclina dos radioisótopos ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru, ^{140}Ba e ^{137}Cs e examinar a possibilidade de usar a tetraciclina para separá-los entre si e do urânio, realizaram-se experimentos de extração partindo de soluções contendo a mistura dos produtos de fissão presente na solução de nitrato de uranilo obtida pela dissolução de U_3O_8 (urânio natural) irradiado sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}$ durante 100 horas. O período de tempo decorrido desde o fim da irradiação até a execução dos experimentos de extração foi de 2 meses. O óxido de urânio foi dissolvido com o emprego de uma solução de ácido nítrico de concentração 4,0M.

A fase aquosa dos experimentos de extração foi consti

tuída por uma alíquota da solução de nitrato de uranílo cuja concentração em urânio era de $1,8x10^{-3}M$ e na qual o nível de atividade dos radioisótopos era suficiente para a realização das medidas. O procedimento adotado para a execução dos experimentos de extração é o descrito no Item III.4.

Para as determinações do urânio foi usada a técnica de análise por ativação com nêutrons epitérmicos[6].

As determinações dos radiosótopos emissores de radiação gama foram feitas usando um espectrômetro de radiação gama, de 4096 canais, acoplado a um detector de Ge(Li).

As curvas de extração apresentadas na FIGURA IV.1 traçadas com os valores da porcentagem de extração apresentados na TABELA IV.1, mostram que alguns dos produtos de fissão, a saber, ^{95}Zr, ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru e ^{140}Ba podem ser separados entre si e do urânio, desde que seja escolhido um valor apropriado de pH para a realização do experimento de extração.

As curvas de extração dos elementos nióbio e urânio apresentadas na FIGURA IV.1 mostram que é muito difícil separar esses dois elementos sem recorrer a uma operação de extração realizada em vários estádios.

TABELA IV.1

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO URÂNIO OBTIDA NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA. MEIO NITRATO

	Acidez	%E ^{95}Zr	%E ^{95}Nb	%E ^{103}Ru	%E ^{141}Ce	%E ^{140}La	%E ^{140}Ba	Acidez	%E U
Acidez da Fase Aquosa, [M]	6,4	31,8	13,5	25,4	NÃO E EXTRAÍDO	NÃO E EXTRAÍDO	NÃO E EXTRAÍDO	1,5	2,3
	4,8	41,7	11,2	24,9				0,5	12,1
	3,2	52,4	8,7	21,6					
	2,4	54,2	7,6	18,4					
	1,0	56,2	5,5	10,6					
pH da Fase Aquosa	0,8	73,4	14,1	5,4	NÃO E EXTRAÍDO	NÃO E EXTRAÍDO	NÃO E EXTRAÍDO	1,0	33,8
	1,6	90,1	59,3	5,6	2,1			1,3	61,4
	2,1	97,5	85,9	6,7	9,9			1,5	76,8
	2,3	99,1	88,3	9,2	50,1	19,8		1,7	95,1
	2,5	97,5	91,2	11,5	66,1	47,1		2,9	98,3
	2,9	97,2	95,1	16,7	85,1	77,7		3,7	99,5
	3,1	97,7	96,5	24,2	95,3	86,2		4,2	99,7
	4,5	97,6	99,4	44,1	99,6	92,7		6,0	100
	5,4	95,1	98,3	65,5	100	92,1			
	6,0	92,1	87,1	64,1	100	95,8			
	6,3	91,2	80,7	64,8	100	97,1			
	6,6	90,1	68,7	61,9	100	98,3	42,1		
	6,9	85,8	56,7	58,2	100	100	76,8		
	7,2	87,1	44,7	48,3	100	100	86,8		
	7,9	84,8	22,9	28,3	100	100	100		
	9,2	72,7	8,8	0	100	100	100		

Produtos de Fissão Livres de Carregador; [Urânio] = $1,8 \times 10^{-3}$M; [Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [$NaNO_3$] = 0,1M; Tempo de Agitação : 30 min.

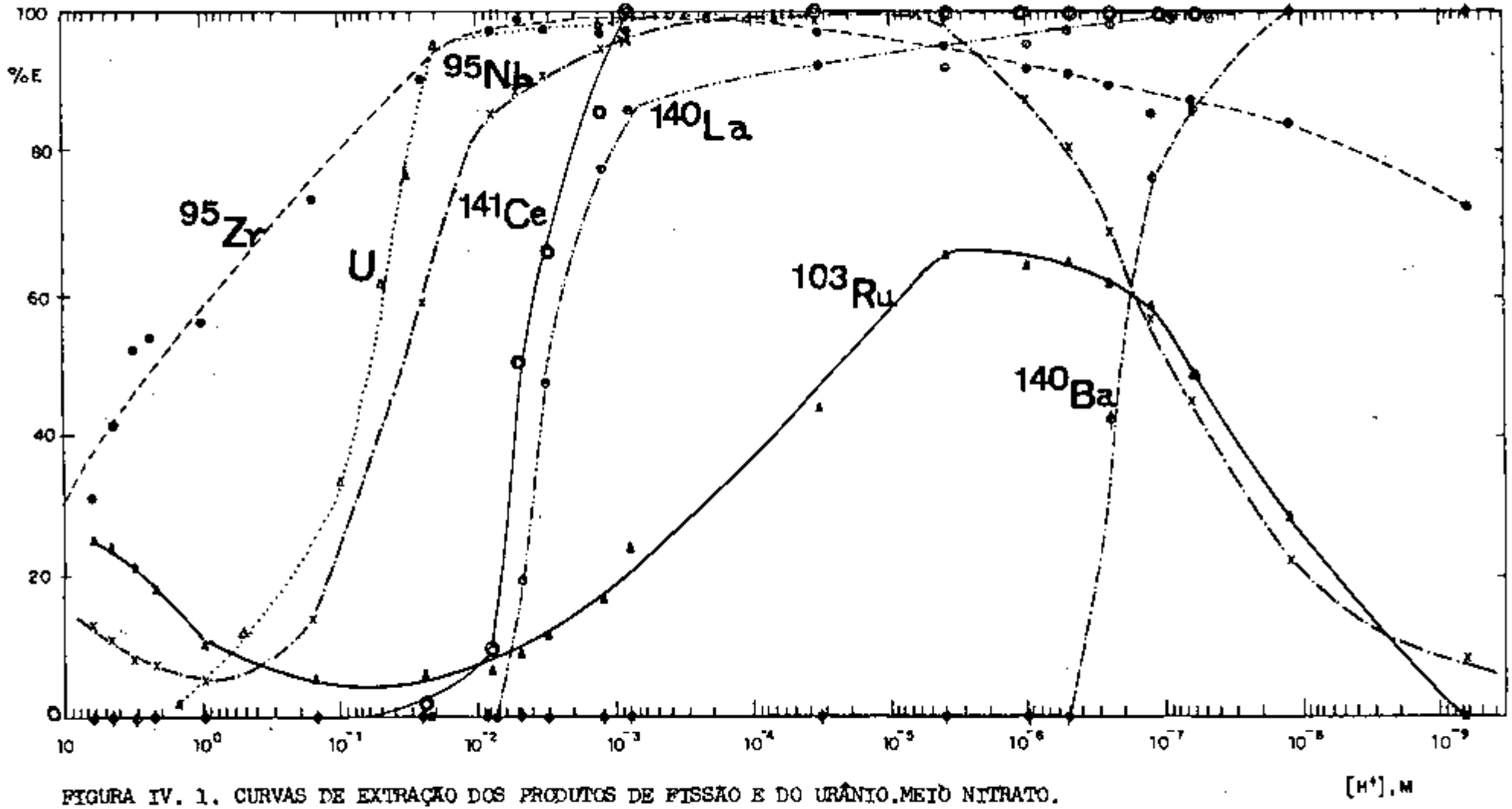


FIGURA IV. 1. CURVAS DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO URÂNIO. MEIO NITRATO. PRODUTOS DE FISSÃO LIVRES DE CARREGADOR; [URÂNIO]=1,8x10^{-3}M; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [$NaNO_3$]=0,1M; TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

CAP. IV

As curvas de extração dos elementos zircônio e urânio apresentadas na FIGURA IV.1 mostram que, em solução 2,0M em ácido nítrico, (52%) do zircônio são extraídos para a fase orgânica, enquanto que, nestas condições, não há extração do urânio pela tetraciclina. Assim sendo, com a realização de 5 operações de extração feitas a partir de solução 2,0M em ácido nítrico, 98% do zircônio estarão presentes na fase orgânica, e o urânio remanescente na fase aquosa ficará contaminado com 2% do zircônio inicialmente presente.

Neste valor de acidez, (2,0M) o nióbio é extraído juntamente com o zircônio (7%). Assim sendo, após 5 operações de extração, o zircônio extraído para a fase orgânica estará contaminado com 30% da quantidade do nióbio inicial e o nióbio restante permanecerá na fase aquosa contaminando o urânio. Conclui-se, pelos dados acima, que uma separação completa entre zircônio e nióbio e a separação de zircônio e nióbio do urânio é muito difícil.

As curvas de extração apresentadas na FIGURA IV.1 mostram que os elementos cério, lantânio, rutênio e bário podem ser separados do urânio, uma vez que em pH 1,7 a extração do urânio é de 95% enquanto que neste pH não ocorre a extração desses elementos. O mesmo pode ser dito para o césio que não é extraído pela solução de tetraciclina em ne

nhum valor de acidez estudado. Neste pH de 1,7 a extração do rutênio é da ordem de 5%.

Com base nos resultados de extração obtidos e levando em conta que a utilização da sílica-gel para a retenção de zircônio e nióbio é largamente empregada, é proposto o esquema de separação que está indicado na FIGURA IV.2, onde é apresentada a seqüência de passos que permitem obter a separação simultânea dos produtos de fissão estudados, entre si e do urânio.

Realizou-se um experimento com a finalidade de examinar a viabilidade de estabelecer tal esquema de separação. Para a realização deste experimento usou-se a solução de nitrato de uranilo convenientemente diluída contendo a mistura dos produtos de fissão. Essa solução de nitrato de urânilo é a mesma que foi utilizada para a obtenção das curvas de extração do urânio e dos produtos de fisso apresentadas na FIGURA IV.1.

Retenção de ^{95}Zr e ^{95}Nb em sílica-gel

A uma alíquota da solução de nitrato de uranilo contendo a mistura dos produtos de fissão, foi adicionado um volume adequado de solução de ácido nítrico 10M de forma a obter uma solução de nitrato de uranilo 3,0M em ácido ní

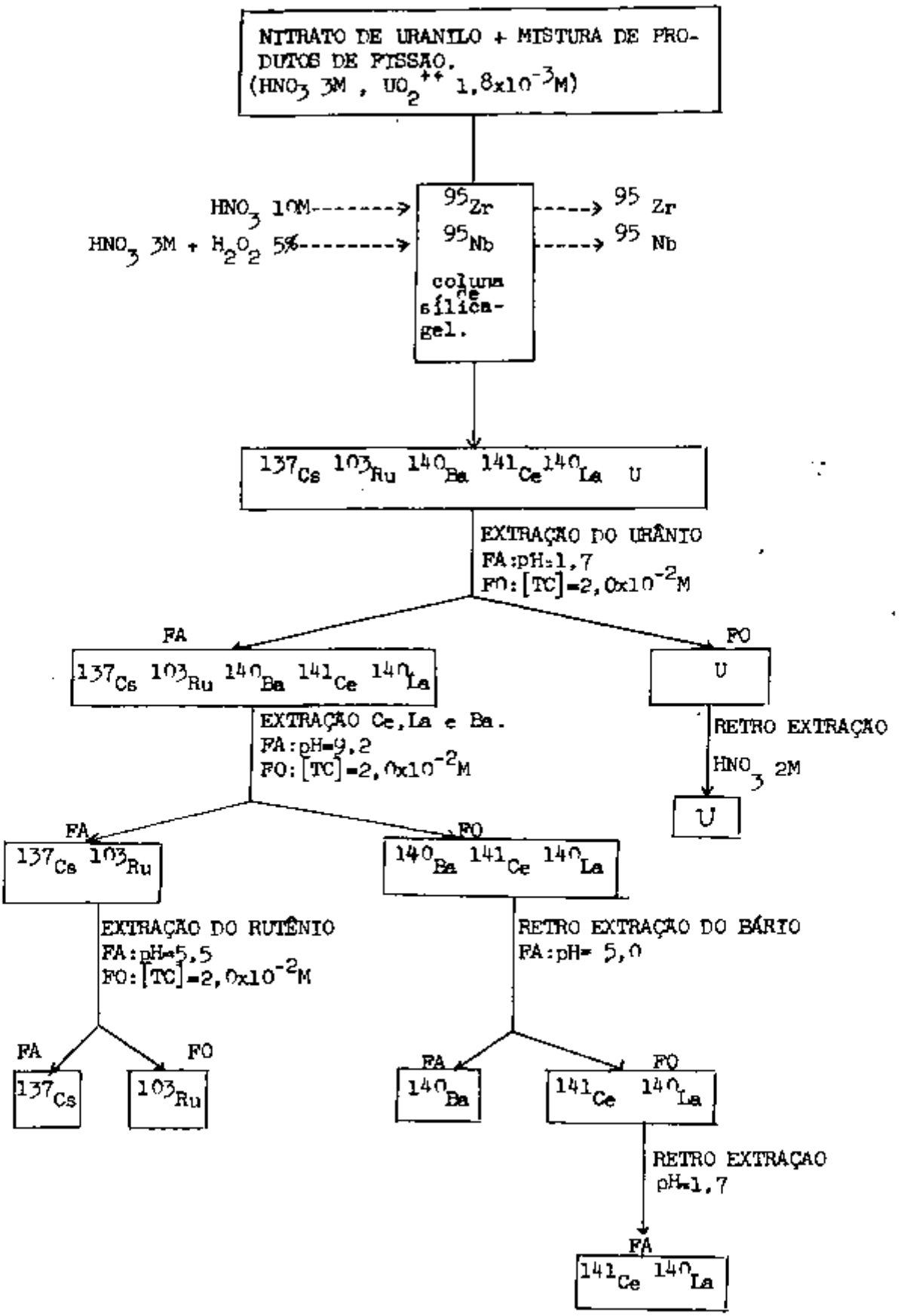


FIGURA IV.2. ESQUEMA PARA A SEPARAÇÃO SIMULTÂNEA DE ^{95}Zr, ^{95}Nb, ^{137}Cs, ^{103}Ru, ^{140}Ba, ^{141}Ce, ^{140}La e URÂNIO.

trico, sendo de $1,8x10^{-3}M$ a concentração de urânio. Essa solução foi percolada por uma coluna de sílica-gel (diâmetro da coluna = 1,2 cm, altura da coluna de sílica = 10 cm, vazão = 4 gotas/minuto), previamente condicionada com solução de ácido nítrico 3,0M.

Para a eluição dos elementos zircônio e nióbio que ficaram retidos na sílica-gel foram usados, respectivamente, 60 ml de solução de ácido nítrico 10M e 23,5 ml de uma mistura constituída por ácido nítrico 3,0M e água oxigenada 5%.

A escolha das condições experimentais adotadas para a retenção e posterior eluição de zircônio e nióbio baseou-se no trabalho de Akatsu e Aratono[1].

Os elementos césio, lantânio, bário, rutênio e urânio que ficaram retidos intersticialmente na sílica gel foram retirados com 25 ml de água.

Extração do Urânio

Com o objetivo de separar o urânio dos elementos cério, lantânio, bário, rutênio e césio a solução aquosa obtida na lavagem da coluna de sílica gel foi extraída com solução $2,0x10^{-2}M$ de tetraciclina em álcool benzílico, mantendo o pH da fase aquosa em 1,7.(Va = Vo). Com o objeti

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

vo de obter o urânio em solução aquosa, a fase orgânica contendo o urânio foi postá em contato com uma solução de ácido nítrico de concentração 2,0M, utilizando, também, relação unitária entre os volumes das fases.

Extração do Cério, Lantânio e Bário

A fase aquosa já isenta de urânio, onde estavam presentes cério, lantânio, rutênio, bário e césio adicionou-se solução de hidróxido de sódio 0,1M, até ser atingido o pH 9,2. A seguir foi realizada a extração dos elementos cério, lantânio e bário com o emprego de uma solução ..... $2,0x10^{-2}$M de tetraciclina em álcool benzílico (Va = Vo). Na fase aquosa restaram os elementos rutênio e césio.

Retro-Extração do Bário

Com o objetivo de separar o bário dos elementos cério e lantânio, a fase orgânica contendo esses três elementos foi colocada em contato com uma fase aquosa de pH = 5,0(Vo, Va = 10 ml). Nestas condições, o bário foi retro-extraído para a fase aquosa e o cério e o lantânio permaneceram na fase orgânica. Para obter o cério e o lantânio em meio aquoso, a fase orgânica contendo esses elementos foi colocada em contato com uma fase aquosa de pH 1,7.

CAP. IV

Extração do Rutênio

Com a finalidade de separar o rutênio do césio procedeu-se à extração do rutênio com o emprego de uma solução de tetraciclina em álcool benzílico de concentração $2,0 \times 10^{-2}$M. O pH da fase aquosa foi mantido em 5,5. Para essa separação foram necessárias quatro operações de extração, uma vez que em cada uma delas são extraídos cerca de 65% do rutênio. O césio permanece na fase aquosa.

Recuperação e Contaminação dos Elementos em Estudo

Com a passagem da solução de nitrato de uranilo contendo a mistura dos produtos de fissão sobre a coluna de sílica-gel ficaram retidos 95,4% do zircônio e 93,9% do nióbio inicialmente presentes na solução. Na etapa de eluição do zircônio obteve-se uma recuperação de 49,7% do zircônio contaminado com 2,0% da quantidade de nióbio inicialmente presente e na eluição do nióbio a recuperação foi de 80,9%, apresentando uma contaminação de 0,7% do zircônio inicialmente presente.

Na etapa de extração do urânio, 95,6% do urânio foram extraídos para a fase orgânica juntamente com 3,8% do rutênio, 2,2% do zircônio, 1,5% do nióbio e 0,4% do cério inicialmente presentes na solução. A recuperação obtida para o urânio na etapa de retro-extração foi de 95,3%. Juntamen

te com o urânio são retro-extraídos 0,17% do rutênio, 0,4% do cério e 1% do zircônio e nióbio inicialmente presentes.

Na etapa de extração do cério, lantânio e bário obteve-se a extração quantitativa desses elementos pela solução de tetraciclina e os elementos rutênio e césio permaneceram na fase aquosa.

Nas condições experimentais usadas para esta operação, 2,6% do urânio inicial foram extraídos para a fase orgânica, juntamente com 1,9% do rutênio e 0,2% de zircônio e nióbio.

Na etapa de retro-extração do bário houve uma recuperação de 98,9% do bário inicial, encontrando-se este contaminado com 0,3% de cério e também de lântanio e com 0,2% de rutênio.

Na etapa de retro-extração do cério e lantânio a recuperação obtida para esses elementos foi de 95% encontrando-se contaminados com 0,2% do rutênio inicialmente presentes. Para separar esses elementos entre si é necessário utilizar a técnica de extração em contra-corrente descontínua apresentado por Nastasi e Lima[42].

Neste trabalho não foi considerado o ^{144}Pr também presente na mistura de produtos de fissão, porém, de acordo

com seu comportamento de extração que já foi estudado por Nastasi e Lima[42], no esquema de separação apresentado na Figura IV.2, o ^{144}Pr acompanharia o cério e o lantânio.

Na etapa de extração do rutênio que consistiu de quatro operações de extração obteve-se 93% do rutênio contaminado com 0,2% do césio, 0,7% do nióbio e 1% do urânio.

Usando a seqüência de operações apresentada no esquema de separação da FIGURA IV.2 obteve-se uma recuperação de 96% para o césio que se encontra contaminado com 0,5% do rutênio inicialmente presente na amostra.

Apresentam-se, a seguir, as indicações de como proceder para obter a separação de alguns produtos de fissão entre si, sem recorrer a todas as etapas do esquema de separação simultânea apresentado na FIGURA IV.2.

As curvas de extração apresentadas na FIGURA IV.1 mostram que é possível isolar o bário dos elementos zircônio, urânio, nióbio, cério e lantânio, pois enquanto a extração do bário só têm início em pH 6,4 os demais elementos apresentam uma extração maior que 90% já em pH 4,0. Nestas condições 35% do rutênio são extraídos para a fase orgânica e o restante permanece na fase aquosa junto com o bário. Para separar bário do rutênio deve ser realizada uma outra

operação de extração em pH 9,2. Nestas condições, a extração do bário é quantitativa e o rutênio permanece na fase aquosa. O radioisótopo ^{137}Cs também presente na mistura de produtos de fissão não é extraído pela solução de tetraciclina e permanece com o rutênio na fase aquosa. Portanto, para isolar o bário de uma mistura dos produtos de fissão é suficiente realizar duas operações de extração das quais uma é efetuada em pH 4,0 e, a outra, em pH 9,2.

Para isolar o césio presente na mistura de produtos de fissão pode-se proceder como descrito acima para a separação do bário (extração em pH 4,0 e pH 9,2) e da fase aquosa contendo neste caso o rutênio e o césio extrai-se o rutênio com solução de tetraciclina realizando a extração em pH 5,5. Com repetidas operações de extração, consegue-se obter o césio na fase aquosa isento de rutênio. Com este procedimento, consegue-se também isolar o rutênio da mistura de produtos de fissão sem efetuar todas as etapas do esquema de separação indicadas na FIGURA IV.2. Entretanto, com este procedimento a recuperação final do rutênio será menor do que a obtida quando são realizados todos os passos indicados no esquema de separação (FIGURA IV.2), uma vez que, ao realizar a primeira operação de extração em pH 4,0 para obter separação dos elementos bário, rutênio e césio de urânio, zircônio, nióbio, cério e lantânio, têm-se uma extração de cerca de 35% do rutênio.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

As curvas de extração apresentadas na FIGURA IV.1 mostram que em pH 1,7 o cério e o lantânio não são extraídos enquanto ocorre a extração de 95% do zircônio, 95% do urânio e 65% do nióbio. Os elementos bário e césio não são extraídos e permanecem com o cério e o lantânio na fase aquosa, juntamente com 95% do rutênio. Para isolar cério e lantânio dos elementos rutênio, césio e bário realizam-se os passos necessários para tal, conforme apresentado na FIGURA IV.2.

IV.1.2. - Extração a Partir de Soluções de Cloreto de Urânilo

Esses experimentos foram feitos nas mesmas condições experimentais descritas no Item IV.1.1, porém o óxido de urânio irradiado foi dissolvido com o emprego de uma solução de ácido clorídrico concentrado.

A partir das curvas de extração dos elementos zircônio, urânio, nióbio, cério, lantânio, rutênio e bário apresentadas na FIGURA IV.3 pode-se examinar a viabilidade de separar estes elementos entre si e do urânio. Os valores de porcentagem de extração desses elementos em função do pH estão apresentados na TABELA IV.2.

Os resultados para a separação destes elementos entre

TABELA IV.2

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO URÂNIO
OBTIDA NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA. MEIO CLORETO

	Acidez	%E ^{95}Zr	%E ^{95}Nb	%E ^{103}Ru	%E ^{141}Ce	%E ^{140}La	%E ^{140}Ba	Acidez	%E U
Acidez da Fase Aquosa. [M]	6,4	33,0	20,1	22,6	NÃO EXTRAÍDO	NÃO EXTRAÍDO	NÃO EXTRAÍDO	2,0	6,9
	4,8	—	17,7	18,1				1,0	8,1
	3,2	33,1	18,3	20,6				0,5	15,3
	2,4	38,9	14,4	16,5				0,25	27,3
	1,2	48,7	16,6	13,5					
	0,25	69,6	29,9	27,7					
pH da Fase Aquosa	1,4	74,7	40,4	27,5				1,0	48,7
	1,9	92,2	79,3	27,4	3,2			1,3	75,2
	2,5	94,5	90,3	23,7	19,0	5,2		1,5	89,7
	2,7	94,0	94,3	23,9	75,7	39,6		2,0	95,6
	2,9	95,5	94,3	21,5	90,1	64,8		3,0	100
	3,1	94,7	96,4		95,1	67,2		5,0	99,7
	3,3	95,9	97,1		97,2	79,6		5,9	100
	3,8	95,1	98,7	14,6	98,6	95,2			
	4,6	94,7	99,2	9,8	100	95,7			
	5,0	93,4	97,6	10,2	100	100			
	5,7	90,1	94,6	16,3	100	100	72,1		
	6,0	83,8	93,7	20,1	100	100	33,6		
	6,5	84,6	80,3	22,3	100	100	72,1		
	7,0	—	52,9	23,9	98,3	100	87,5		
	7,2	81,2	47,3	20,6	100	100	98,3		
	7,9	75,5	29,5	19,1	100	100	100		
	8,9	68,8	16,4	6,1	100	100	100		
	9,2	62,1	12,1	0	100	100	100		

Produtos de Fissão Livres de Carregador; [Urânio] = 1,8 x 10^{-3}M; [Tetraciclina] = 2,0 x 10^{-2}M;
[NaCl] = 0,1M; Tempo de Agitação : 30 min.

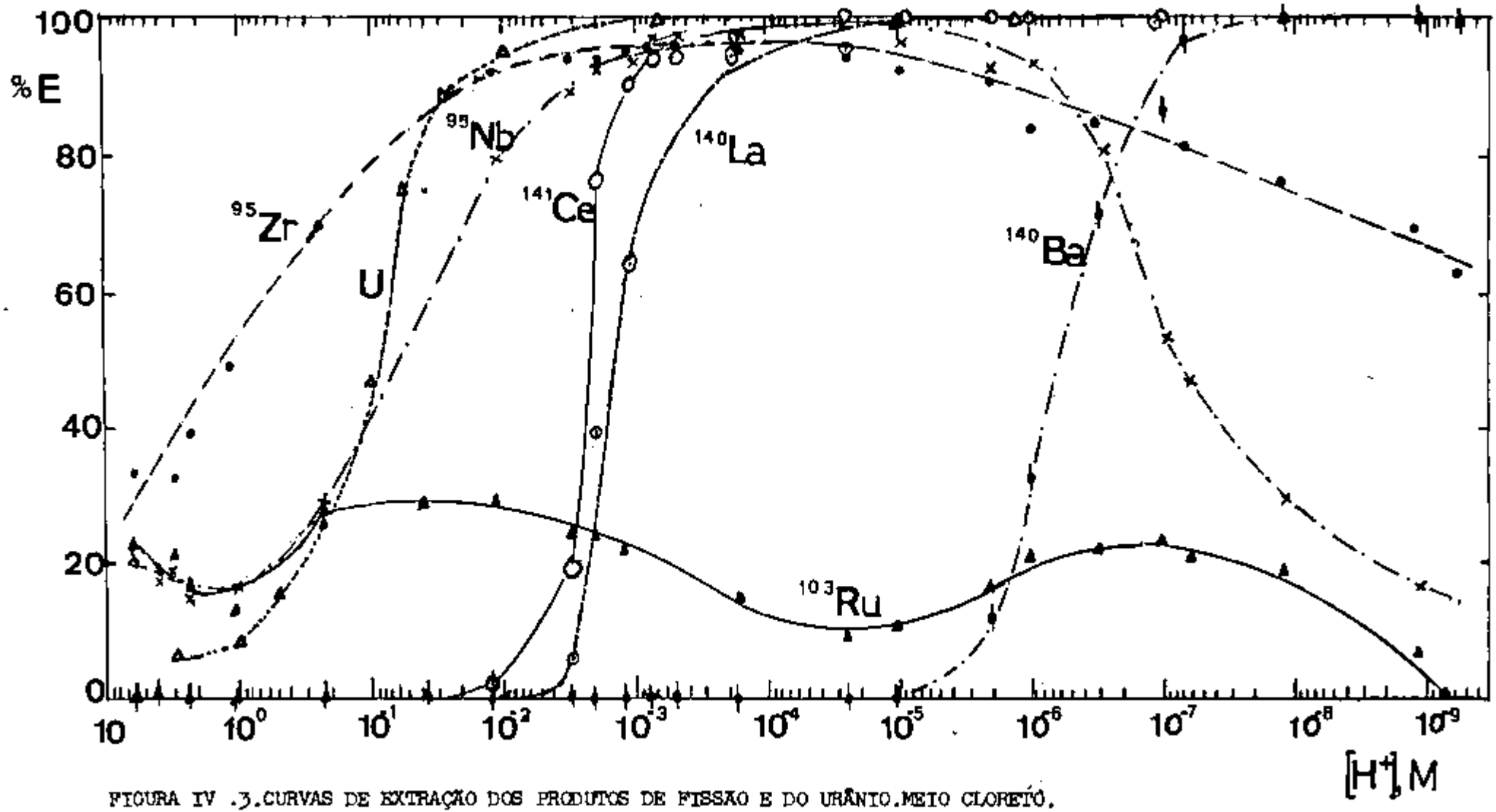


FIGURA IV .3.CURVAS DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO URÂNIO.MEIO CLORETO.
PRODUTOS DE FISSÃO LIVRES DE CARREGADOR; [URÂNIO]=1,8x10^{-3}M; [TETRACICLINA]=2,6x10^{-2}M; [NaCl]=0,1M; TEMPO de AGITAÇÃO:30 min.

si e do urânio são os mesmos obtidos ao empregar o meio nítrico (FIGURA IV.1), porém algumas considerações devem ser feitas.

A curva de extração do bário obtida quando os experimentos de extração foram efetuados na presença dos ânions Cl^- (FIGURA IV.3) está deslocada no sentido de valores de pH menores do que a obtida na presença dos ânions NO_3^- (FIGURA IV.1). Na presença dos ânions Cl^- a extração do bário tem início em 5,0 enquanto que na presença dos ânions NO_3^- sua extração tem início em pH 6,4.

O rutênio apresentou um comportamento de extração diferente ao empregar os meios NO_3^- e Cl^- como mostram as curvas de extração deste elemento apresentadas nas FIGURAS IV.1 e IV.3, respectivamente.

IV.2. - Separação dos Produtos de Fissão ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{99}Mo e ^{132}Te entre si e do Urânio

IV.2.1. - Extração a Partir de Soluções de Nitrato de Uranilo

Para estudar o comportamento de extração dos produtos de fissão ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{99}Mo e ^{132}Te foram irradiados 250 mg de U_3O_8 (urânio natural) com nêutrons térmicos sob um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} n.cm^{-2}.s^{-1}$ durante 4 horas,

sendo de 5 dias o tempo de resfriamento da amostra. Após esse período o óxido de urânio foi dissolvido com solução de ácido nítrico de concentração 4,0M. As curvas de extração desses elementos foram obtidas de maneira análoga à descrita no Item III.4, utilizando uma alíquota da solução de nitrato de uranilo cuja concentração de urânio era $1,8x10^{-3}$M e na qual o nível de atividade dos radioisótopos considerados era suficiente para a realização das medidas.

Nas condições de irradiação adotadas forma-se o radioisótopo ^{239}Np proveniente do decaimento do radioisótopo ^{239}U formado na reação $^{238}U\ (n,\gamma)\ ^{239}U$.

Considerando as curvas de extração dos produtos de fissão ^{131}I, ^{99m}Tc e ^{99}Mo e, ainda as do ^{239}Np e do urânio apresentadas na FIGURA IV.4, pode-se observar que a separação de alguns desses elementos entre si é possível desde que se trabalhe com soluções de acidez adequada. Na TABELA IV.3 estão apresentados os valores das porcentagens de extração desses elementos para diversos valores de pH, quando os experimentos de extração foram realizados em meio nítrato. O telúrio não foi extraído pela solução de tetraciclina em álcool benzílico. Também para o caso dos produtos de fissão considerados no Item IV.2 foi estabelecido um esquema de separação. A FIGURA IV.5 apresenta a seqüência de operações que permitem obter, isoladamente os elemen

TABELA IV.3

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO ^{239}Np E URÂNIO OBTIDA NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA. MEIO NITRATO

	Acidez	%E ^{131}I	%E ^{99m}Tc	%E ^{99}Mo	%E ^{239}Np	Acidez	%E U
Acidez da Fase Aquosa, [M]	7,0	100	61,0	59,1	NÃO É EXTRAÍDO	2,0	2,1
	5,0	100	59,6	62,4		0,75	13,4
	3,0	100	58,2	57,1		0,5	18,7
	1,5	100	62,8	55,3		0,25	24,5
	0,5	93,6	73,0	56,1			
pH da Fase Aquosa	1,5	89,0	83,4	61,4	1,2	1,1	39,6
	1,9	85,1	81,2	63,2	3,8	1,3	54,8
	2,2	81,9	79,7	65,5	21,7	1,5	76,4
	3,1	79,3	79,1	77,7	73,1	1,9	96,5
	4,0	67,8	74,3	81,3	87,8	2,2	97,4
	4,2	67,9	62,8	78,1	90,2	3,1	98,1
	5,7	50,2	43,7	60,9	93,0	4,0	98,5
	6,4	42,3	23,1	42,5	69,8	4,2	99,4
	7,0	39,1	9,0	20,7	42,5	5,7	97,8
	8,1	30,1	0	1,2	27,1	6,4	100

Produtos de Fissão Livres de Carregador; [Urânio] = $1,8 \times 10^{-3}$M; [Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [$NaNO_3$] = 0,1M; Tempo de Agitação : 30 min.

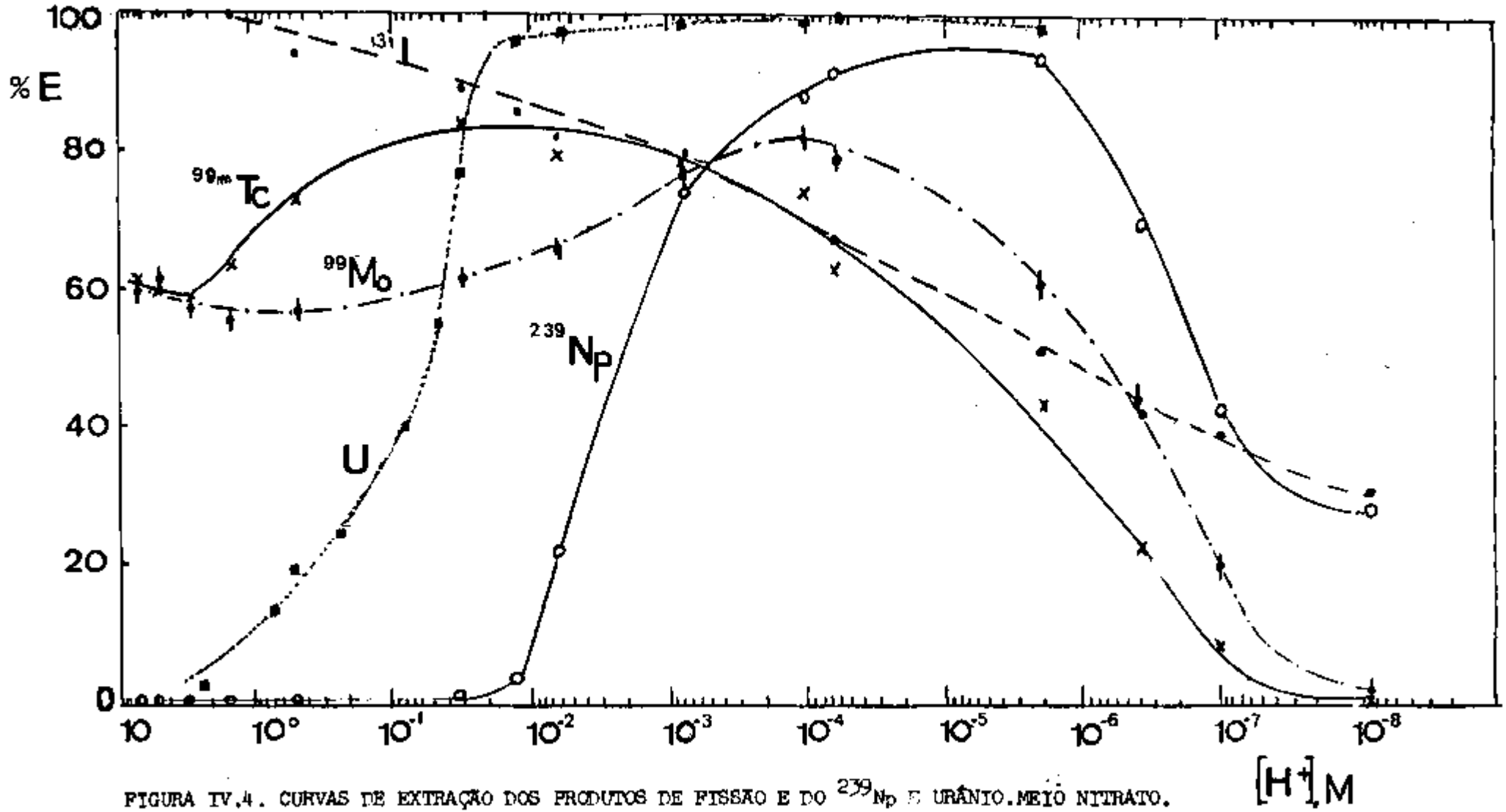


FIGURA IV.4. CURVAS DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO ^{239}Np E URÂNIO. MEIO NITRATO.

PRODUTOS DE FISSÃO LIVRES DE CARREGADOR; NEPTÚNIO LIVRE DE CARREGADOR; [URÂNIO]=1,8x10^{-3}M; [TETRACTCL,NA]=2,0x10^{-2}M; [$NaNO_3$]=0,1M; TEMPO DE AGITAÇÃO: 30MIN.

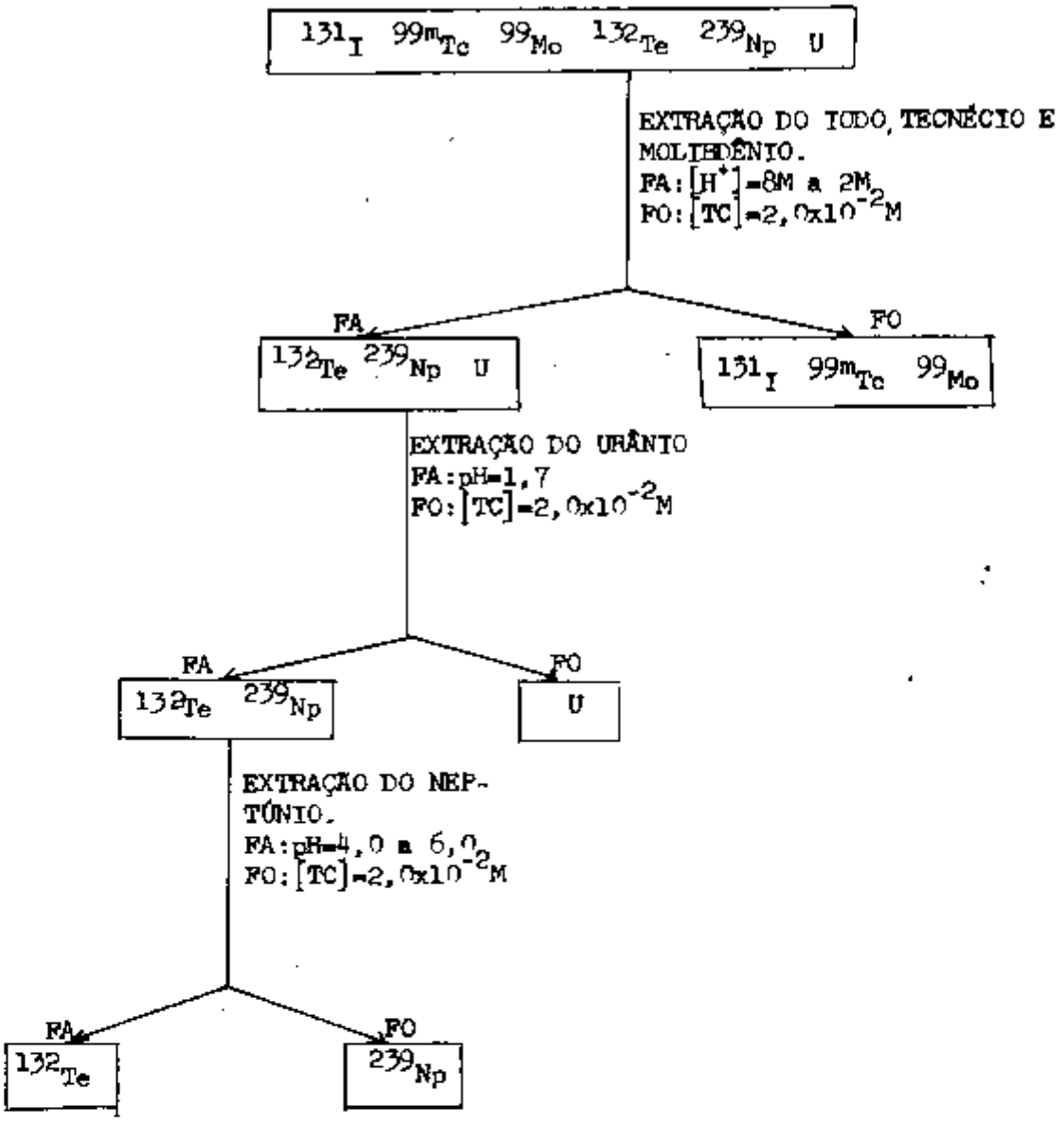


FIGURA IV.5. ESQUEMA PARA A SEPARAÇÃO SIMULTÂNEA DE ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{99}Mo, ^{132}Te, ^{239}Np E URÂNIO.

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
I. P. E. N.

tos urânio, telúrio e neptúnio e, como um grupo, os elementos iodo, tecnécio e molibdênio.

É possível obter a separação de iodo, tecnécio e molibdênio dos elementos urânio, neptúnio e telúrio no intervalo de acidez de 8,0M a 2,0M em ácido nítrico desde que sejam feitas repetidas operações de extração. Nestas condições de acidez ocorre a extração quantitativa do iodo e a extração de 60% do tecnécio e também do molibdênio. O urânio, o neptúnio e o telúrio permanecem totalmente na fase aquosa, conforme mostram as curvas de extração apresentadas na FIGURA IV.4, para os dois primeiros elementos, e como indicam os resultados obtidos experimentalmente para o telúrio.

Considerando que a fase resultante da operação anterior contém apenas urânio, neptúnio e telúrio e levando em conta que o telúrio não é extraído pela solução de tetraciclina, a separação conjunta de neptúnio e telúrio do urânio pode ser conseguida realizando a operação de extração em pH 1,7, uma vez que neste valor de pH obtém-se uma extração de 95% para o urânio enquanto que o neptúnio e telúrio não são extraídos. Para separar o neptúnio do telúrio presentes na fase aquosa proveniente do passo aterior, deve-se realizar um experimento de extração no intervalo de pH de 4,0 a 6,0. Nestas condições, de 90 a 95% do neptúnio são

extraídos, enquanto o telúrio permanece na fase aquosa.

As curvas de extração obtidas para ^{131}I, ^{99m}Tc e ^{99}Mo que estão apresentadas na FIGURA IV.4 mostram que é difícil conseguir uma separação completa entre esses produtos de fissão. O tecnécio e o molibdênio apresentam comportamento de extração muito semelhante e não é possível separá-los ao empregar a tetraciclina como agente extrator; assim como também é difícil conseguir uma separação completa entre o iodo e os elementos tecnécio e molibdênio. Quando a operação de extração é realizada em valores de pH maiores que 8,0, a extração do iodo pelo álcool benzílico é de aproximadamente 35%, enquanto que o tecnécio e o molibdênio permanecem na fase aquosa. Nestas condições consegue-se a separação entre estes produtos de fissão, porém o rendimento para a obtenção do iodo é baixo, da ordem de 35%, em cada operação de extração.

Para separar o neptúnio da mistura de produtos de fissão contendo iodo, tecnécio, molibdênio e telúrio e urânio, sem utilizar todas as etapas apresentadas no esquema da FIGURA IV.5, uma primeira operação de extração deve ser realizada em pH 1,7, condição na qual se obtém a extração do urânio (95%), iodo (90%), tecnécio (80%), molibdênio (60%), sendo que o neptúnio e o telúrio permaneceram na fase aquosa. Com repetidas operações de extração consegue-se sepa

rar completamente o neptúnio e o telúrio, conjuntamente , dos demais elementos citados e, finalmente, para separar o neptúnio do telúrio procede-se como indicado para isto no esquema da FIGURA IV.5.

A separação do telúrio dos elementos iodo, tecnécio, molibdênio, urânio e neptúnio pode ser feita em várias etapas ou seja, deve-se separar o telúrio e neptúnio dos demais elementos e depois estes dois entre si, como já descrito acima ou então, levando em conta que o telúrio não é extraído em nenhum valor de acidez na fase aquosa deve-se escolher um determinado valor de pH onde se obtenha, simultaneamente, a extração mais elevada possível dos demais elementos para a fase orgânica e realizar várias operações de extração Em pH 4,0 obtém-se a extração quantitativa do urânio e a extração de neptúnio (90%), do molibdênio (80%), do iodo (70%) e do tecnécio (70%), enquanto que o telúrio permanece em fase aquosa. Com repetidas operações de extração obtém-se o telúrio isento dos elementos citados

IV.2.2. - Extração a Partir de Soluções de Cloreto de Uranilo

A mistura dos produtos de fissão ^{131}I, ^{99m}Tc, ^{99}Mo ^{132}Te contendo ainda urânio e ^{239}Np foi obtida de maneira análoga à descrita no Item IV.2.1, a menos da operação de

dissolução do óxido de urânio irradiado para a qual se empregou o ácido clorídrico concentrado. As demais etapas envolvidas na extração desses elementos foram feitas conforme descrito no Item III.4.

Com os valores da TABELA IV.4 foi traçada a FIGURA IV.6 que apresenta a variação da porcentagem de extração dos elementos iodo, molibdênio, tecnécio, urânio e neptúnio em função da variação da acidez da fase aquosa, para o meio cloreto.

As curvas de extração de ^{131}I, ^{99m}Tc e urânio obtidas na presença dos ânions Cl^- e NO_3^- foram coincidentes. Os valores de porcentagem de extração do molibdênio obtidos na presença dos ânions Cl^- foram mais elevados do que os obtidos na presença dos ânions NO_3^-. Para o caso do neptúnio também foram observados valores de extração mais elevados na presença dos ânions Cl^-, a partir de valores de pH 6,0.

Ao empregar o esquema de separação apresentado na FIGURA IV.5 para a separação dos produtos de fissão ^{131}I, ^{99}Mo, ^{99m}Tc, ^{132}Te e ainda o ^{239}Np obtém-se no meio cloreto os mesmos resultados observados ao trabalhar em meio nitrato, podendo haver em alguns casos uma pequena variação nos valores de porcentagem de extração dos elementos.

TABELA IV.4

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO ^{239}Np E URÂNIO OBTIDA NOS DIFERENTES VALORES DE ACIDEZ DA FASE AQUOSA. MEIO CLORETO

	Acidez	%E ^{131}I	%E ^{99m}Tc	%E ^{99}Mo	%E ^{239}Np	Acidez	%E U
Acidez da Fase Aquosa, [M]	6,4	98,1	71,9	72,8	NÃO É EXTRAÍDO	1,3	1,2
	3,2	100	71,2	74,9		0,5	12,5
	2,4	100	70,2	75,2		0,25	17,3
	1,3	100	70,7	77,4			
	0,5	100	71,9	83,4			
pH da Fase Aquosa	1,7	86,6	88,4	85,2	2,1	0,8	32,1
	1,9	85,2	87,6	83,4	9,1	1,1	51,4
	2,3	84,1	87,8	82,3	25,1	1,3	80,2
	2,7	81,7	87,5	85,1	52,4	1,7	91,5
	3,6	73,4	88,3	77,5	83,5	2,0	100
	4,7	61,8	69,5	71,2	94,5	3,6	99,7
	6,1	45,3	32,4	55,8	91,4	4,7	99,6
	6,7	45,2	20,9	58,4	88,5	6,1	96,4
	7,8	41,5	0,04	32,1	60,9		
	8,3	38,8	0	6,9	52,3		
	9,1	35,3	0,02	0	30,3		

Produtos de Fissão Livres de Carregador; [Urânio] = $1,8 \times 10^{-3}$M; [Tetraciclina] = $2,0 \times 10^{-2}$M; [NaCl] = 0,1M; Tempo de Agitação : 30 min.

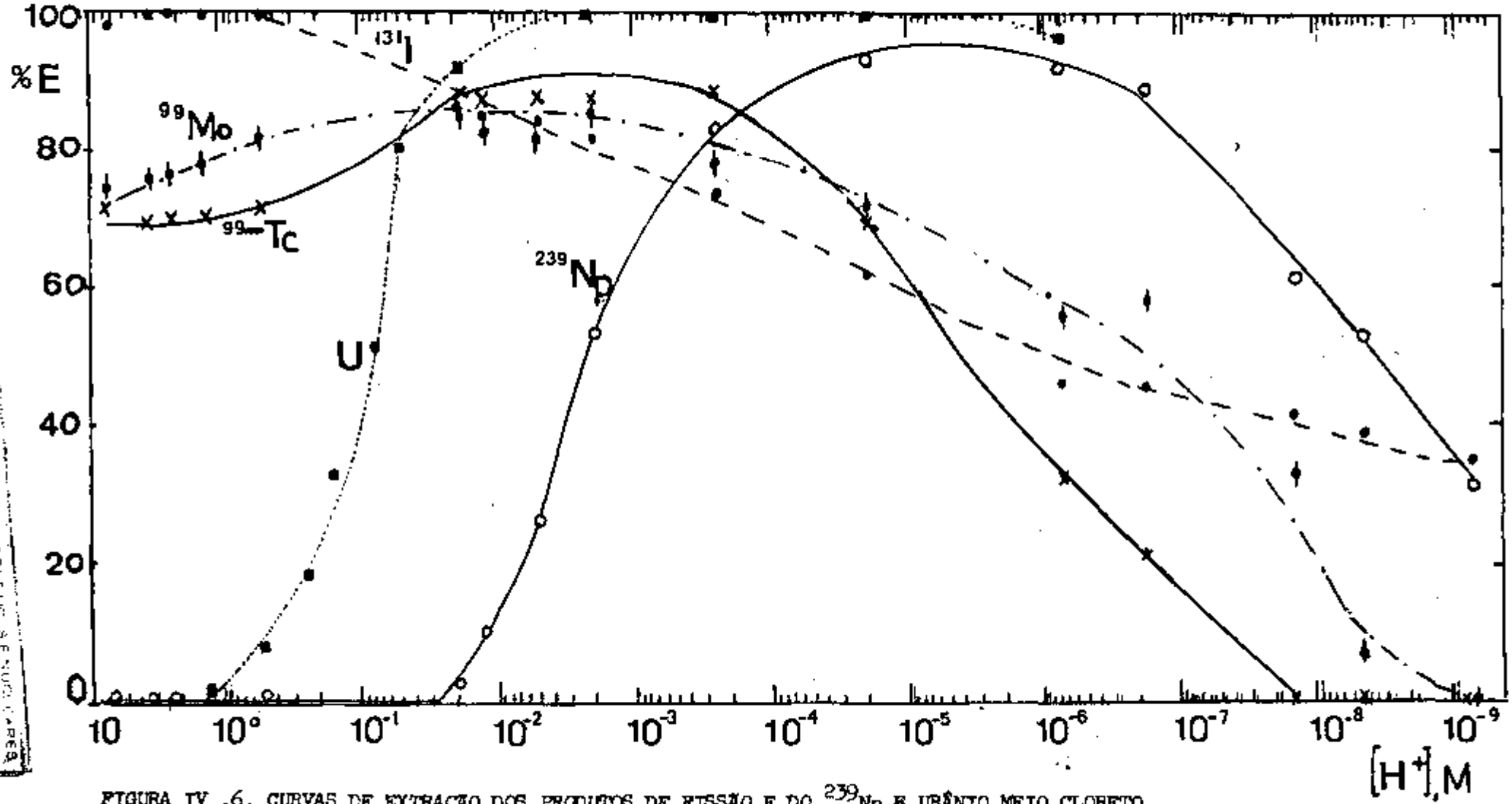


FIGURA IV .6. CURVAS DE EXTRAÇÃO DOS PRODUTOS DE FISSÃO E DO ^{239}Np E URÂNIO.MEIO CLORETO.
PRODUTOS DE FISSÃO E NEPTÚNIO LIVRES DE CARREGADOR; [URÂNIO]=1,8x10^{-3}M; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaCl]=0,1M;
TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

CAP. IV

IV.3. - Separação de Pares de Radioisótopos Geneticamente Relacionados

Foram feitos alguns experimentos de extração com o objetivo de obter a separação de alguns pares de radioisótopos produzidos na fissão que são geneticamente relacionados. Os experimentos de extração foram feitos de acordo com o descrito no Item III.4. Neste caso, os experimentos só foram realizados em meio clorídrico.

Os sistemas pai-filho estudados foram:

^{90}Sr-^{90}Y, ^{140}Ba-^{140}La, ^{131}Te-^{131}I, ^{239}U-^{239}Np, ^{99}Mo-^{99m}Tc e ^{95}Zr-^{95}Nb.

Separação Sr-Y

As curvas de extração do estrôncio e do ítrio apresentadas na FIGURA IV.7 mostram que, ao empregar a solução de tetraciclina em álcool benzílico, é possível separar ^{90}Sr de ^{90}Y com controle do pH.

Em pH = 2,9 a extração do ítrio é de 100%, enquanto que nestas condições não há extração do estrôncio.

SEPARAÇÃO Ba-La

Como mostram as curvas de extração do bário e do lan

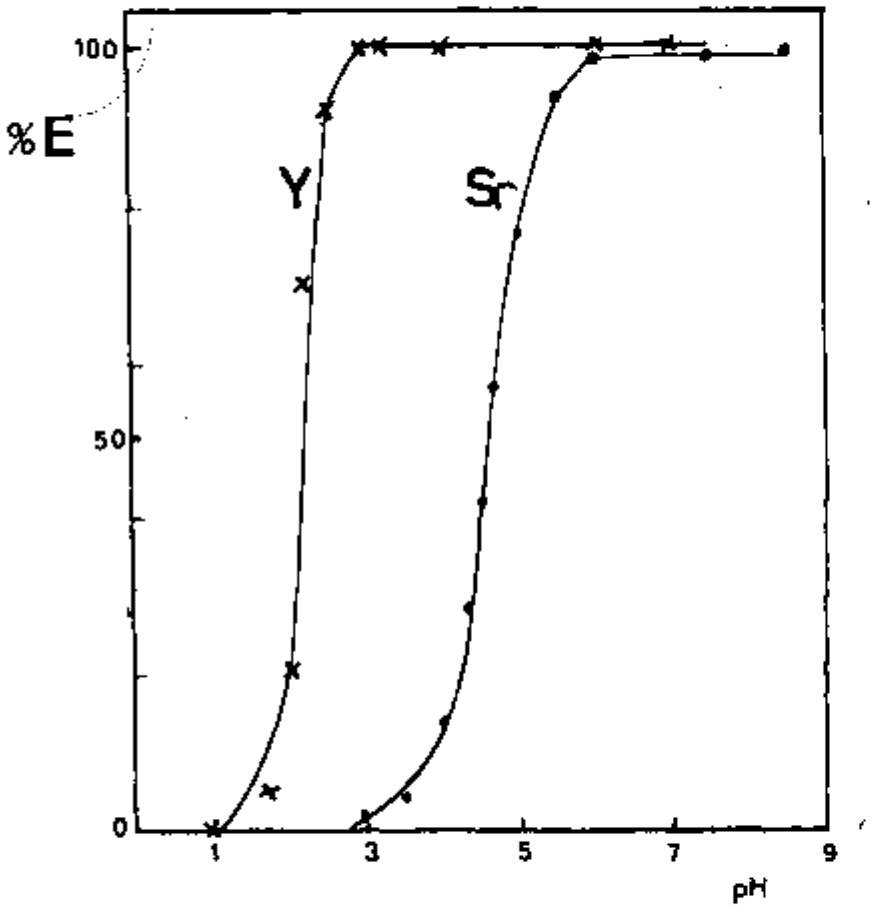


FIGURA IV.7.CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ESTRÔNCIO E ÍTRIO. [ESTRÔNCIO]=[ÍTRIO]=1,0x10^{-5}M; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaCl]=0,1M; TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

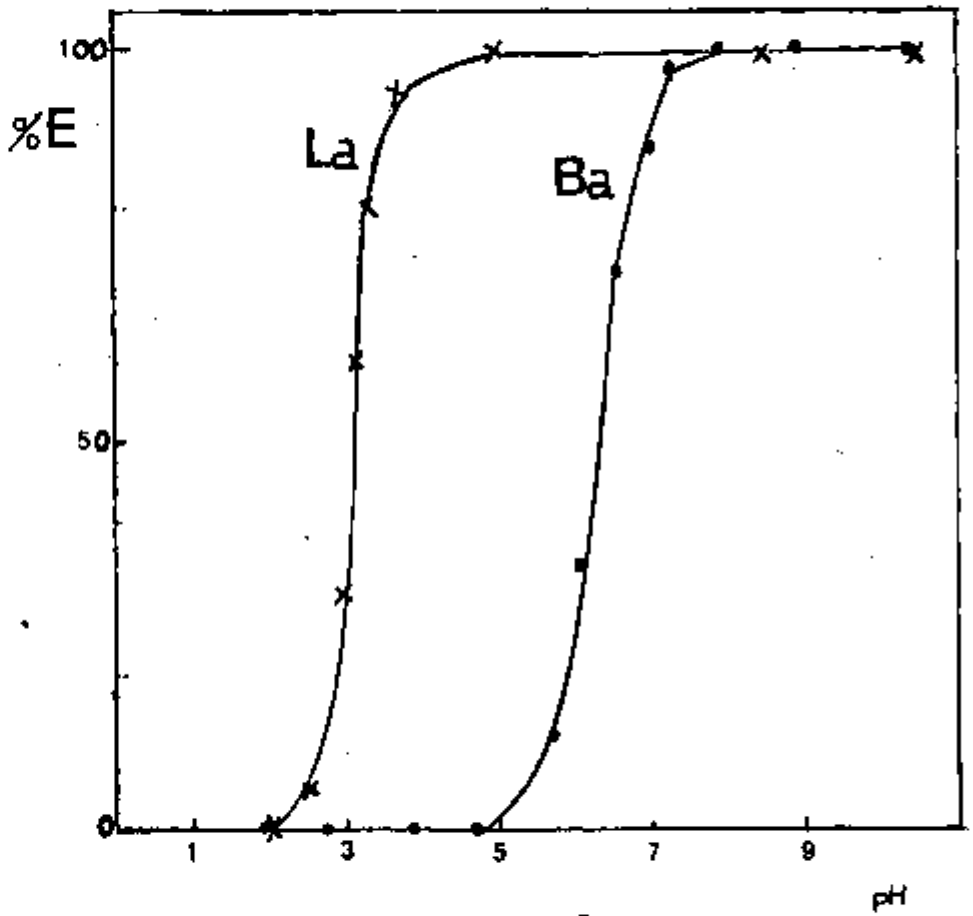


FIGURA IV.8.CURVAS DE EXTRAÇÃO DO BÁRIO E LANTÂNIO. BÁRIO E LANTÂNIO LIVRES DE CARREGADOR; [TETRACICLINA]=2,0x10^{-2}M; [NaCl]=0,1M; TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

tânio apresentadas na FIGURA IV.8, entre pH 4,5 e 5,0, a extração do lantânio é quantitativa enquanto que o bário permanece totalmente na fase aquosa.

Separação Te-I

É possível separar esses elementos pois enquanto a curva de extração do iodo apresentada na FIGURA IV.6 mostra que na faixa de acidez de 7,0M a 1,5M em ácido clorídrico a extração deste elemento é quantitativa o telúrio não é extraído pela solução de tetraciclina em álcool benzílico.

Separação U-Np

Para separar o urânio do neptúnio (FIGURA IV.9) os experimentos de extração devem ser feitos em pH 1,7. Nestas condições 95% do urânio são extraídos para a fase orgânica, enquanto que a extração do neptúnio não excede a 2%.

Separação Mo-Tc

Analisando as curvas de extração do molibdênio e do tecnécio apresentadas na FIGURA IV.10 verifica-se que elas são muito próximas, para que se consiga separar esses dois elementos com uma operação única de extração ao empregar a tetraciclina como agente extrator.

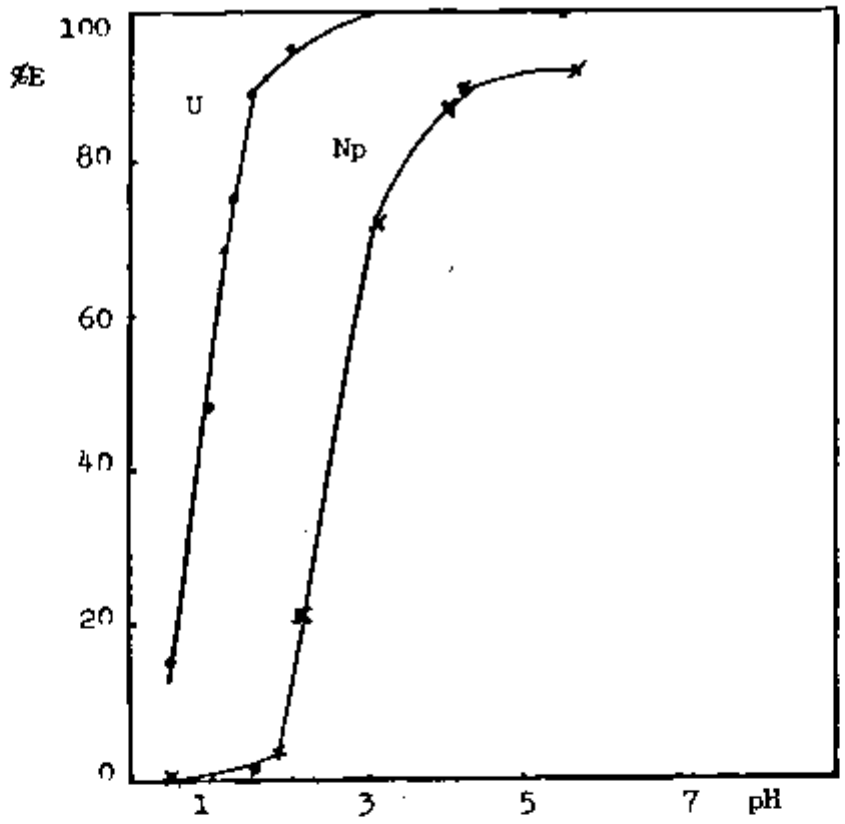


FIGURA IV.9.CURVAS DE EXTRAÇÃO DO URÂNIO E NEPTÚNIO.
[URÂNIO]=1,8x10^{-3}M;Np livre de carregador;[TETRACICLINA]=2,0x 10^{-2}M;[NaCl]=0,1M;TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

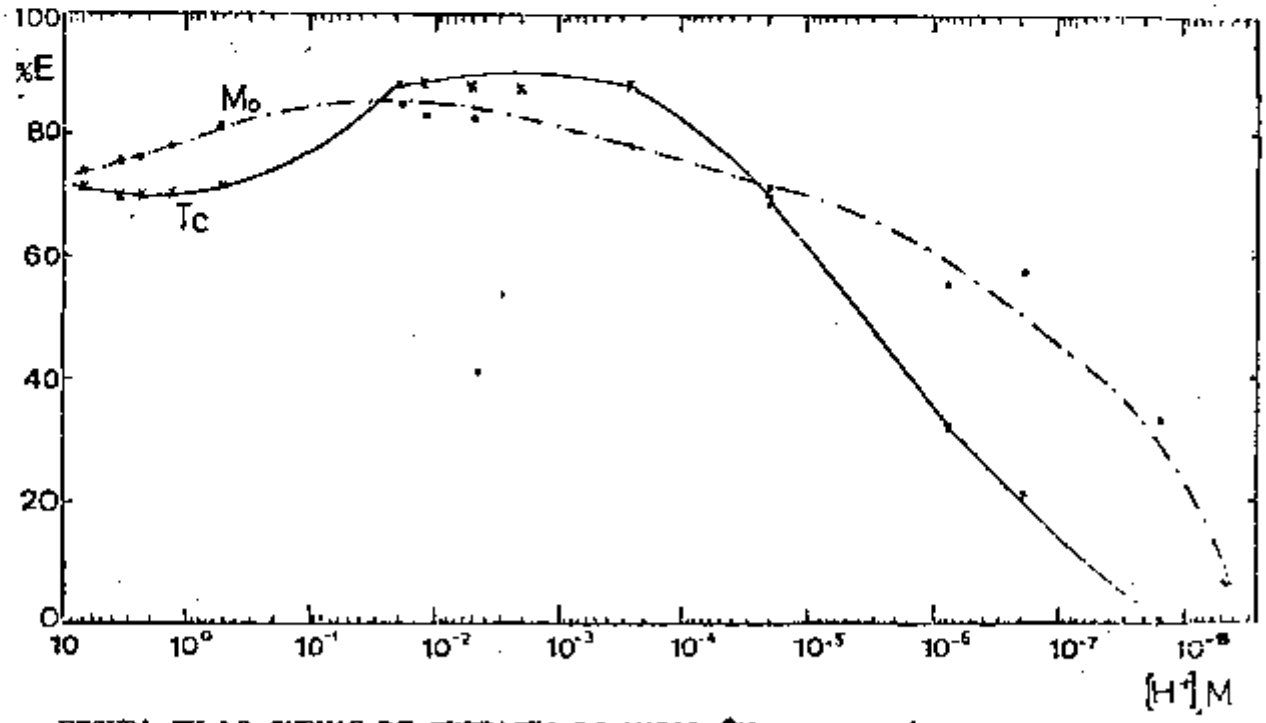


FIGURA IV.10.CURVAS DE EXTRAÇÃO DO MOLIBDÊNIO E TECNÉCIO.
MOLIBDÊNIO E TECNÉCIO LIVRES DE CARREGADOR;[TETRACICLINA]= 2,0x10^{-2}M;[NaCl]=0,1M;TEMPO DE AGITAÇÃO:30min.

CAP. IV

Separação Zr-Nb

A separação entre zircônio e nióbio não é possível com uma única operação de extração. As curvas de extração do zircônio e do nióbio apresentadas na FIGURA IV.11 mostram que em solução de pH 9,0, 15% do nióbio e 66% do zircônio são extraídos para a fase orgânica. Nestas condições, após cinco operações de extração são encontrados na fase aquosa cerca de 50% do nióbio contaminados com 1% do zircônio inicialmente presente.

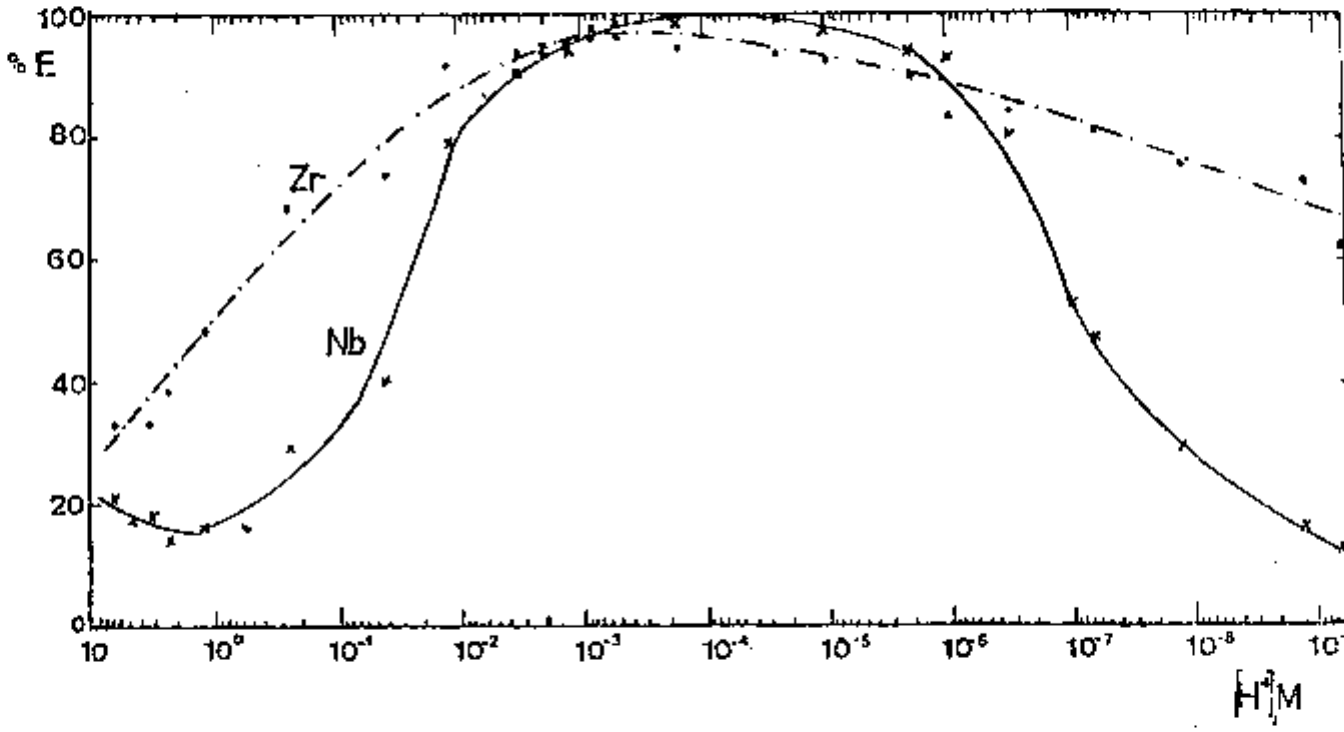


FIGURA IV.11. CURVAS DE EXTRAÇÃO DO ZIRCÔNIO E NIÓBIO.
ZIRCÔNIO E NIÓBIO LIVRES DE CARREGADOR; [TETRACICLINA]=$2,0 \times 10^{-2}$M; [NaCl]=0,1M; TEMPO DE AGITAÇÃO: 30min.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

As técnicas de espectrofotometria e de titulação potenciométrica utilizadas neste trabalho têm sido empregadas por muitos pesquisadores para estudar os complexos que a tetraciclina e seus análogos formam com os íons relativamente aos locais de ligação do íon à molécula do ligante.

Nas condições experimentais utilizadas nesté trabalho foi verificado, pela técnica espectrofotométrica, que os elementos césio, telúrio e iodo não formam complexos com a tetraciclina e que, a partir de valores adequados de pH, os elementos zircônio, urânio, rutênio, molibdênio, estrôncio e bário formam complexos com a tetraciclina com a participação do grupamento beta-dicetona fenólica. Para os quatro primeiros elementos mencionados foi verificada também a participação do grupamento tricarbonilmetano na formação do complexo.

A análise da FIGURA II.2, que mostra a formação dos complexos com a participação do grupamento beta-dicetona fenólica, permite concluir que o complexo formado pela tetraciclina com o zircônio é muito estável, uma vez que já em solução de pH baixo (pH 0,2) ocorre a formação desse complexo. Dos complexos considerados neste estudo, o mais

estável é aquele formado com o zircônio, sendo os formados com urânio e molibdênio de estabilidade intermediária e os formados com o estrôncio e bário os de menor estabilidade.

O fato de ter sido verificado que a formação dos complexos entre a tetraciclina e os elementos estrôncio e bário somente ocorre a partir de pH 6,6 demonstra tratar-se de complexos pouco estáveis. Realmente, isto é comprovado pelos baixos valores das respectivas constantes de estabilidade determinados por Silva e Dias[58], sendo de 4,0 e 3,1 os logarítmos das constantes de estabilidade dos complexos de estrôncio e bário, respectivamente.

Ao fazer a mesma análise para os casos em que há participação do grupamento tricarbonilmetano para a formação dos complexos com zircônio, urânio e molibdênio (FIGURA II.3), observou-se que a estabilidade dos complexos segue a sequência Zr > U ≅ Mo.

Deve ser lembrado que a estabilidade do complexo formado pela tetraciclina com um determinado elemento quando há a participação do grupamento beta-dicetona fenólica pode não ser a mesma que a apresentada quando há a participação do grupamento tricarbonilmetano, uma vez que a afinidade do elemento com relação aos dois diferentes grupamentos pode não ser a mesma.

Os resultados obtidos nas titulações potenciométricas

das soluções de tetraciclina feitas com hidróxido de sódio na ausência e na presença dos elementos em estudo, permitiram concluir que o grupamento tricarbonilmetano participa da formação dos complexos da tetraciclina com os elementos zircônio, urânio, molibdênio e rutênio.

Ibsen e Urist[28] estudaram os complexos da oxitetraciclina com alguns dos íons alcalinos terrosos em soluções aquosas e verificaram que o grupamento beta-dicetona fenólica deve ser o que participa da ligação do íon à molécula do ligante.

Estudando a formação de complexos entre a oxitetraciclina e íons metálicos Jogun e Stezowski[30] verificaram que, na presença dos íons Sr^{+2} e Ba^{+2}, ocorre um deslocamento na posição do pico de absorção máxima da oxitetraciclina localizado em 360 nm, em soluções de pH acima de 6. Os autores concluiram que a formação desses complexos ocorre com a participação do grupamento beta-dicetona fenólica, uma vez que o pico de absorção de 360 nm está associado a esse grupamento.

As conclusões obtidas no presente trabalho com relação à posição de complexação dos íons Sr^{+2} e Ba^{+2} na molécula de tetraciclina são concordantes com as obtidas por Jogun e Stezowski[30] e com os apresentados por Ibsen e Urist[28].

Ishidate e Sakaguchi[29] mostraram que a clorotetraciclina forma complexos com os íons Zr(IV) e UO_2^{+2} produzindo compostos estáveis. Esses autores mostraram que, dependendo da acidez do meio, podem formar-se dois compostos diferentes entre a clorotetraciclina e os íons Zr(IV). Quando a reação se dá em solução de ácido clorídrico de concentração 3N forma-se um composto cuja proporção de metal para ligante é 1:1. Porém, nas soluções de pH 4,5 o composto obtido apresenta a relação de dois átomos de metal para um de ligante. No mesmo trabalho, os autores verificaram que o grupamento beta-dicetona fenólica é o responsável pela formação dos complexos entre a tetraciclina e os íons Zr(IV) e UO_2^{+2} e, também que no complexo formado com os íons de zircônio cuja relação de metal para ligante é 2:1, a entrada do segundo íon ocorre na posição correspondente ao grupamento tricarbonilmetano.

Stoel e colaboradores[60] investigaram a interação dos elementos Sb, Mn, Ca, Mg, Zn, Al, Zr e Zn com a anidrotetraciclina. Ao comparar os espectros de absorção desses compostos com os dos complexos formados pelos mesmos íons com derivados da anidrotetraciclina, concluiram que o grupamento beta-dicetona fenólica está envolvido na ligação e que com os íons Zr(IV) também pode ocorrer a participação do grupamento tricarbonilmetano na formação do complexo.

CAP. V

No presente trabalho foi verificado que a formação do complexo da tetraciclina com os íons de zircônio ocorre com a participação de ambos os grupamentos, tricarbonilmetano e beta-dicetona fenólica, que é um resultado concordante com os apresentado tanto por Ishidate e Sakaguchi[29] como por Stoel e colaboradores[60].

Por meio de estudos espectrofotométricos e condutimétricos realizados com soluções de tetraciclina na presença de íons uranilo Mahgoub e colaboradores[35] verificaram a existência do complexo de proporção 1:1, sendo que, de acordo com seus resultados, há a participação do grupamento tricarbonilmetano na formação deste complexo.

Embora Mahgoub e colaboradores[35] tenham mostrado que para a formação do complexo da tetraciclina com os íons uranilo haja a participação do grupamento tricarbonilmetano, Ishidate e Sakaguchi[29] verificaram que o grupamento que toma parte no complexo é a beta-dicetona fenólica. Verificou-se, no presente trabalho, que para a formação do complexo mencionado houve a participação dos dois grupamentos.

As moléculas de tetraciclina assim como de seus análogos são complexas e, como mostram os resultados obtidos por vários pesquisadores, o local de complexação não está

firmemente estabelecido. Os estudos apresentados na literatura com relação à posição de complexação do íon pela molécula da tetraciclina mostram que essa posição depende do íon, do pH em que esses complexos são formados e da proporção de metal para ligante existente no sistema.

Os resultados dos experimentos de extração realizados no presente trabalho mostraram que os íons de telúrio e césio não são extraídos pela solução de tetraciclina em álcool benzílico e que a extração do iodo para a fase orgânica é devida exclusivamente ao álcool benzílico.

Os íons dos elementos tecnécio e molibdênio são extraídos pelo álcool benzílico, porém a adição da tetraciclina a este, provoca um aumento nos valores da porcentagem de extração desses elementos com relação aos obtidos ao empregar o diluente apenas. Para o tecnécio, esse aumento só foi pronunciado para valores de acidez menores que 1,0M, enquanto que, para o molibdênio, esse aumento foi observado em todo o intervalo de acidez estudado.

Também foi verificado que a extração dos elementos estrôncio, bário, zircônio, nióbio, rutênio e urânio para a fase orgânica ocorre quando é usada uma solução de tetraciclina em álcool benzílico e que isto não ocorre quando é usado o álcool banzílico sozinho. Isto significa que, des

de que se trabalhe com soluções de acidez adequada, tem lugar a formação de complexos entre a tetraciclina e os íons dos elementos citados.

No presente trabalho foi observada uma concordância entre os resultados obtidos ao empregar as técnicas de espectrofotometria, titulação potenciométrica e de extração com solventes, com relação à verificação de quais dos elementos em estudo formam complexos com a tetraciclina.

Embora tenha sido verificada a formação de complexos entre a tetraciclina e os diversos elementos por meios das três técnicas acima mencionadas deve ser lembrado que nesses estudos a relação das concentrações metal: ligante foi diferente e, entre outros fatores, a formação de complexos depende desta relação. Desta forma pode-se dar o caso de não serem os mesmos os complexos presentes nos sistemas considerados nos estudos feitos por meio de cada uma das três técnicas.

Nos experimentos feitos com o objetivo de determinar o tempo de agitação necessário para ser atingido o equilíbrio termodinâmico entre as fases, foi verificado que, com 30 minutos de agitação, é atingido o equilíbrio entre as fases para todos os elementos estudados com exceção do rutênio.

CAP .V

No caso do elemento rutênio foi verificado que os valores de porcentagem de extração obtidos nas mesmas condições experimentais nas operações de extração e retro-extração são diferentes. Tratando-se do rutênio essa diferença pode ser devida a uma mudança em sua forma química ao ser extraído para a fase orgânica, e, na operação de retro-extração, esta nova forma química pode apresentar um comportamento de extração diferente da apresentada pelo rutênio em sua forma original. Entretanto, não está excluída a possibilidade de que duas horas de agitação, que foi o tempo máximo utilizado para este elemento, não tenham sido suficientes para atingir o equilíbrio termodinâmico entre as fases.

As curvas de extração dos elementos em estudo mostraram que os valores de porcentagem de extração variam com a acidez do meio. Como era de esperar que ocorresse no caso da extração de quelatos metálicos, com o aumento da acidez do meio há uma diminuição na porcentagem de extração.

Entretanto, deve ser ressaltado o fato de que para os elementos tecnécio, molibdênio, rutênio, nióbio, zircônio, urânio e neptúnio a partir de determinados valores de pH, uma para cada elemento, a porcentagem de extração diminui com a diminuição da acidez do meio. Neste caso deve-se considerar a possibilidade da ocorrência de hidrólise desses

ions, com a conseqüente diminuição nos valores de porcentagem de extração[36].

Master[37] apresenta as curvas de extração de diversos elementos empregando a tetraciclina como agente extrator e os resultados obtidos nesses estudos mostraram uma boa perspectiva com relação à possibilidade de uma separação em grupos de elementos químicos.

Os resultados obtidos no presente trabalho para a extração dos elementos zircônio, nióbio, molibdênio, rutênio e lantânio não podem ser comparados com os apresentados por Master[37], uma vez que as condições experimentais utilizadas nos experimentos de extração não foram as mesmas em ambos os casos. No trabalho de Master o tempo de contato das duas fases componentes do sistema de extração foi de apenas um minuto e a concentração da solução de tetraciclina em álcool benzílico foi de $4,5 \times 10^{-3}$M.

Saiki e Lima[52] apresentam os resultados da extração do urânio pela solução de tetraciclina em álcool benzílico, mostrando que o urânio é extraído quantitativamente no intervalo de pH de 2,5 a 6,0. Apresentam também os resultados de extração dos elementos bário e molibdênio e a possibilidade de separá-los do urânio. Esses estudos foram feitos apenas em meio perclórico e no intervalo de pH de

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

1,0 a 6,0. No caso do elemento bário, Saiki e Lima[52] não verificaram até pH 5,0, a sua extração pela tetraciclina, que somente se torna significativa a partir desse pH. Para o elemento molibdênio, aqueles autores não apresentam as curvas de extração, apenas citam que o molibdênio é extraído diretamente pelo álcool benzílico, na ausência da tetraciclina e que a separação completa deste elemento do urânio não é possível.

Os resultados de extração obtidos para o urânio no presente trabalho são concordantes com os obtidos por Saiki e Lima[52], porém nos casos do bário e do molibdênio apresenta-se no presente trabalho, um estudo mais completo do comportamento de extração desses elementos pela tetraciclina, tendo sido determinadas as condições experimentais que tornam possível uma separação completa do urânio dos elementos molibdênio e bário.

Nastasi e Lima[42] estudaram o comportamento dos complexos formados entre a tetraciclina e os elementos lantanídicos quanto à sua extração, usando o álcool benzílico como diluente. As curvas de extração obtidas para os elementos cério e lantânio são concordantes com as obtidas no presente trabalho.

Embora nas condições experimentais empregadas no pre

sente trabalho tenha sido verificado que o césio não forma complexo com a tetraciclina, Coibion e Lazlo[15], que estudaram a formação de complexos entre a tetraciclina e os íons Li^+, Na^+, Cs^+, K^+ e Rb^+ mostraram que sua complexação ocorre em pH 8,6, mas não em soluções neutras. De acordo com esses autores, a interação da tetraciclina com íons dos metais alcalinos é mais fraca do que com os cátions divalentes. No caso dos primeiros as constantes de dissociação são da ordem de 50 mM, enquanto que no caso dos compostos formados com alguns cátions divalentes são bem maiores, sendo para Mg^{+2} e Co^{+2} $4x10^{-4}$M, para Mn^{+2} $6,3x10^{-5}$M e para Cu^{+2} $1,6x10^{-8}$M.

Outros pesquisadores que estudaram a formação de complexos da tetraciclina com alguns dos íons considerados no presente trabalho, a saber, íons dos elementos urânio, zircônio, bário, estrôncio, iodo e tecnécio não tiveram por objetivo estudar o comportamento da tetraciclina como agente extrator para esses íons, e sim, a aplicação desses complexos para determinações analíticas, para aplicações médicas, ou para a determinação da posição de complexação.

O comportamento da tetraciclina como agente extrator para o tecnécio foi feito, no presente trabalho, estando esse elemento presente sob a forma de íons pertecnetato, e os resultados desses experimentos mostraram que o tecnécio

é extraído pela tetraciclina em álcool benzílico.

Enquanto que para os demais elementos em estudo a formação dos complexos com a tetraciclina ocorre por meio da substituição de um ou mais hidrogênios ionizáveis da molécula de tetraciclina pelos cátions metálicos, possivelmente, no caso dos íons pertecnetato a extração ocorra pelo mecanismo da formação de pares iônicos, com a participação do grupamento dimetilamônio. Para examinar este aspecto foram realizados experimentos de extração com a dedimetiltetraciclina (DMTC), um derivado da tetraciclina que não apresenta o grupamento dimetil amônio. Os resultados obtidos mostraram que o tecnécio não é extraído pela DMTC usando as mesmas condições experimentais empregadas na operação de extração com a tetraciclina e, nas quais, a extração do tecnécio ocorre. Esses resultados indicam que a formação do complexo de tetraciclina com o tecnécio ocorre com a participação do grupamento dimetilamônio. E, assim, é razoável admitir que a extração de tal complexo ocorra com a formação de um par iônico.

Para a execução do experimento de extração com a DMTC foi utilizada uma mistura de produtos de fissão na qual, além do tecnécio, estavam presentes o molibdênio, o iodo, neptúnio e o urânio. Desta forma, foi possível examinar o comportamento da DMTC também com relação a estes elementos.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

CAP. V

Os resultados obtidos para os valores da porcentagem de extração mostraram que, nos casos do iodo, neptúnio e urânio, o comportamento de extração da DMTC é identico ao da tetraciclina. Entretanto, no caso do molibdênio foram obtidos valores de porcentagem de extração mais baixos quando foi usada a DMTC do que quando foi empregada a tetraciclina. Este fato indica que, à semelhança do que ocorre na extração do tecnécio, também no caso do molibdênio, há participação do grupamento dimetil amônio para a extração do composto formado.

Considerando ser o bário um elemento químico que apresenta apenas um estado de oxidação (+2), era de esperar e foi observada, na prática, a coincidência das curvas de extração obtidas tanto ao usar a solução do traçador resultante da irradiação do respectivo óxido (FIGURA III.9) como ao utilizar a solução contendo o bário produzido na fissão (FIGURAS IV.1 e IV.3)

Os valores de porcentagem de extração do tecnécio obtidos quando os experimentos de extração foram realizados a partir de soluções de nitrato de uranilo foram coincidentes com os obtidos ao trabalhar com soluções contendo apenas o traçador de tecnécio para valores de pH abaixo de 4,5. Porém, acima deste valor de pH foram encontrados valores mais altos de extração quando foi usado o tecnécio produzido na

fissão. Igual comportamento foi observado para a extração do tecnécio em meio Cl^-, porém neste caso o deslocamento da curva ocorreu a partir de pH 3,0.

O rutênio e o molibdênio presentes nas soluções contando os demais produtos de fissão e o urânio irradiado apresentaram um comportamento de extração diferente daquele observado quando os experimentos de extração foram realizados apenas na presença de seus respectivos traçadores. Os resultados obtidos para esses elementos vêm mostrar a necessidade de realizar um tratamento químico nas amostras para levá-los a uma forma química definida.

Deve ser ressaltado o fato de que quando foram utilizadas as soluções de urânio irradiado, os produtos de fissão estavam presentes livres de carregador e nos experimentos feitos em presença dos traçadores raioativos dos elementos, as concentrações empregadas foram $1,0x10^{-5}M$ para o bário, $5,0x10^{-4}M$ para o molibdênio e $1,0x10^{-4}M$ para o rutênio. O tecnécio foi sempre usado livre de carregador.

Os experimentos de extração do ^{95}Zr e do ^{95}Nb foram feitos unicamente usando as soluções em que a mistura de todos os produtos de fissão estavam presentes na solução de nitrato ou cloreto de uranilo.

As curvas de extração do urânio, obtidas quando os experimentos de extração foram realizados na presença dos pro

dutos de fissão, foram coincidentes com as obtidas ao empregar soluções de urânio não irradiado.

O exame da posição relativa das curvas de extração dos elementos zircônio, urânio, nióbio, cério, lantânio, rutênio e bário apresentadas na FIGURA IV.1, permite fazer algumas considerações com relação às estabilidades entre si dos complexos formados entre a tetraciclina e esses elementos. Lembrando que quanto mais estável o complexo, maior pode ser a acidez do meio a partir do qual o complexo é extraído, a ordem de estabilidade desses complexos pode ser dada pela seqüência apresentada a seguir: Zr>U>Nb>Ce>La>Ba, uma vez que esta é a ordem em que estão dispostas as curvas de extração apresentadas na Figura IV.1. O rutênio não foi incluído nesta sequência de estabilidades porque o seu comportamento de extração, não foi reprodutível.

A comparação das curvas de extração do estrôncio apresentada na FIGURA III.8 com as curvas de extração dos demais elementos estudados e que são apresentadas na FIGURA IV.1 permite concluir que na sequência de estabilidades a do estrôncio deve ser colocada entre as dos complexos de lantânio e debário.

Fazendo essa mesma análise para as curvas de extração dos elementos urânio e neptúnio que estão apresentadas na

FIGURA IV.4, pode-se afirmar que a sequência na estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina com esses elementos é U>Np. Por diferentes motivos o iodo, tecnécio e molibdênio não foram incluídos nesta sequência de estabilidades. No caso do iodo foi verificado que sua extração é devida exclusivamente ao álcool benzílico. Foi mostrado que o tecnécio (totalmente) e o molibdênio (parcialmente) são extraídos pelo mecanismo de formação de pares iônicos, diferentemente dos demais elementos cuja extração ocorre de acordo com o mecanismo de formação de quelatos. Além disso, no caso do molibdênio foi ainda observado que o comportamento de extração deste elemento é diferente nos dois meios estudados (Cl^- e NO_3^-).

Dos elementos estudados no presente trabalho, já foram determinados, por outra pesquisadores, os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina com os íons de estrôncio, bário, cério, lantânio, urânio e zircônio.

Saiki e Lima[49] determinaram os valores das constantes de estabilidade dos complexos formados pela tetraciclina com os íons de cério e de lantânio, sendo de 9,42 e 8,90, respectivamente, os logarítimos dos valores dessas constantes.

Sakaguchi e colaboradores[48] determinaram as constantes de estabilidade dos complexos de tetraciclina com os íons Fe^{+3}, Zr^{+4}, Th^{+4}, UO_2^{+2}, Al^{+3} e Mg^{+2} e verificaram que a sequência de estabilidade desses complexos é a seguinte: $Fe^{+3} > Zr^{+4} > Th^{+4} > UO_2^{+2} > Al^{+3} > Mg^{+2}$.

A sequência dos valores de estabilidades encontrada no presente trabalho para os complexos formados pela tetraciclina com os elementos zircônio e urânio, cério e lantânio, estrôncio e bário está de acordo com os valores das constantes de estabilidade já determinados para cério e lantânio[49], estrôncio e bário[58] e, também, com os dados de Sakaguchi e colaboradores[48] no que se refere a sequência das estabilidades dos complexos formados pela tetraciclina com os íons dos elementos urânio e zircônio.

Utilizando a sequência de operações apresentadas na FIGURA IV.2 consegue-se isolar ^{137}Cs, ^{103}Ru, ^{140}Ba, o par ^{141}Ce-^{140}La e, também, o urânio da mistura de produtos de fissão empregando a tetraciclina como agente extrator. A separação de ^{95}Zr e ^{95}Nb entre si e dos demais produtos de fissão e, ainda, do urânio é obtida com o emprego de uma coluna de sílica-gel.

No esquema de separação apresentado na FIGURA IV.2 somente se levou em conta os produtos de fissão emissores de

radiação gama, e não foram considerados o ^{90}Sr e nem o ^{89}Sr, também presentes nas amostras contendo os produtos de fissão em estudo.

Comparando a curva de extração do estrôncio (meio nitrato) apresentada na FIGURA III.8 com as curvas de extração do urânio e dos produtos de fissão apresentadas na FIGURA IV.1, pode-se predizer o comportamento do estrôncio no esquema de separação proposto. Ao realizar a extração do urânio para separá-lo dos produtos de fissão ^{141}Ce, ^{140}La, ^{103}Ru, ^{140}Ba e ^{137}Cs, o estrôncio permaneceria na fase aquosa juntamente com estes produtos de fissão. Na segunda operação de extração feita com o objetivo de extrair o cério, lantânio e bário deixando o rutênio e o césio na fase aquosa, o estrôncio se distribuiria entre as duas fases. Somente com repetidas operações de extração o estrôncio seria quantitativamente extraído para a fase orgânica, permanencendo junto com o cério, lantânio e bário.

Para separar o bário dos elementos cério e lantânio, realiza-se uma operação de retro-extração em pH 5,0. Nesta operação, 45% do estrôncio permaneceriam na fase orgânica juntamente com o cério e o lantânio e a porção restante seria retro-extraída para a fase aquosa com o bário.

Considerando a presença do estrôncio, a operação de

retro-extração feita com o objetivo de obter o bário e o estrôncio na fase aquosa deve ser realizada em pH 3,0. Nestas condições 90% do estrôncio e 100% de bário são retro-extraídos para a fase aquosa enquanto que o cério (100%) e o lantânio (90%) permanecem na fase orgânica.

Dos produtos de fissão estudados o mais difícil de ser separado do estrôncio é o bário. Para obter a separação entre esses elementos a operação de extração deve ser realizada em pH 5,5. Nestas condições o bário permanece totalmente na fase aquosa e 50% do estrôncio são extraídos para a fase orgânica. Com repetidas operações de extração consegue-se obter a separação total entre estrôncio e bário.

A comparação das curvas de extração obtidas para o estrôncio e para o bário em meio cloreto (FIGURAS III.8 e IV.3) permite prever que neste meio a separação entre esses dois elementos deve ser mais fácil do que em meio nitrato. A FIGURA III.8 mostra que em meio cloreto a extração do estrôncio é quantitativa em pH 5,0, enquanto que a FIGURA IV.3 mostra que a extração do bário só tem início em pH 5,2.

A comparação das curvas de extração do cério e do tecnécio apresentadas nas FIGURAS IV.1 e IV.4, respectivamente, mostram que a separação entre esses elenentos é possível. Essa separação pode ser realizada em pH 1,5 onde a ex

tração do cério não ocorre e a extração do tecnécio é da ordem de 80%, ou, então, executando os experimentos de extração em pH 8,0 onde a extração do cério é quantitativa e o tecnécio permanece na fase aquosa.

A separação entre o cério e o tecnécio é importante quando se trata da determinação desse elemento quando ambos estão presentes em uma mistura de produtos de fissão. Os radioisótopos ^{141}Ce e ^{99m}Tc apresentam raios gama com energias muito próximas, a saber: 145keV e 140,5keV, respectivamente.

Os elementos iodo e neptúnio podem ser separados do telúrio com a sequência de operações de extração apresentadas no esquema de separação da FIGURA IV.5. Essa separação é importante na determinação do telúrio presente em uma mistura de produtos de fissão. Os radioisótopos ^{239}Np e ^{132}I, também presentes na mistura, apresentam raios gama com energias muito próximas aos raios gama do ^{132}Te, a saber: 228keV e 667keV e interferem na determinação do telúrio.

As sequências de operações necessárias para a separação do urânio dos elementos cério e bário e para a separação do urânio do molibdênio estão indicadas nos esquemas de separação apresentados nas FIGURAS IV.2 e IV.5, respec

tivamente. A separação do urânio desses elementos é muito importante na determinação do urânio por análise por ativação com nêutrons epitérmicos, quando a matriz contém esses elementos. Na irradiação dessa matriz com nêutrons epitérmicos ocorrerá a formação dos radioisótopos ^{99}Mo, ^{131}Ba e ^{143}Ce que apresenta, raios gama com energias próximas a 74,6 keV que é a energia do pico do ^{239}U, radioisótopo este que é utilizado para a determinação do teor de urânio.

Se, ao invés da separação do urânio desses elementos, optar-se pela contagem das amostras com o emprego do detetor de Ge(Li), deve-se levar em conta que como é sabido, esse detetor não é, em geral, indicado para a determinação do urânio quando presente ao nível de ppm ou menos. Neste caso deve-se aumentar a eficiência do método de contagem com o uso de contadores de NaI (Tl) e os radioisótopos mencionados são quase sempre interferentes.

Com o conjunto de trabalhos realizados na Divisão de Radioquímica, ao qual pertence o presente trabalho, pode-se ter uma visão global da aplicação da tetraciclina para a separação de muitos elementos químicos.

O presente trabalho foi desenvolvido com o objetivo de estudar as possibilidades das aplicações analíticas da tetraciclina como agente extrator de alguns produtos de fissão, dando continuidade à linha de pesquisas desenvolvidas

na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP. Não se teve como objetivo usar esse agente extrator em processos industriais ou no reprocessamento de elementos combustíveis nucleares. Esta aplicação não seria viável porque os preços dos reagentes tetraciclina, reagente analítico, e álcool benzílico não são competitivos com os dos reagentes normalmente empregados no reprocessamento e, além disso, devido ao alto nível de radiação existente nas soluções envolvidas nas operações do reprocessamento ocorreria dano de radiação na molécula de tetraciclina, pois conforme mostrou Andrade e Silva(4) há ocorrência de danos na molécula de tetraciclina, levando a uma diminuição no valor da concentração da solução de tetraciclina, quando submetida a doses altas de radiação gama.

APÊNDICE

Características Nucleares dos Radioisótopos Considerados Neste Trabalho

Radioisótopo	Meia Vida	Energia do Raio Gama (keV)	Radioisótopo	Meia Vida	Energia do Raio Gama (keV)
^{139}Ba	82,9min	165,8	^{239}Np	2,35d	277,6
^{140}Ba	12,8d	537,3	^{103}Ru	39,6 d	496,9
^{141}Ce	32,3d	145,4	^{99m}Tc	6,02h	140,5
^{137}Cs	30,0a	661,6	^{123m}Te	120,0 d	159,0
^{131}I	8,06d	364,4	^{239}U	23,54min	74,6
^{140}La	40,2h	487,0	^{90}Y-^{90m}Y	64,1h-3,19h	202,5 482,5
^{99}Mo	66,2h	181,0	^{95}Zr	65,5 d	724,2
^{95}Nb	35d	765,8			

Os valores de meia vida e energia do raio gama utilizados são os apresentados em:

Die Gamma Linien der Radionuklide Band 1. G.Erdtmann, W.Soyka(Jül. 1003 - AC - 1973).

O radioisótopo ^{90}Sr é um emissor beta, com meia vida de 28,8 anos e a energia máxima das partículas beta é 0,54 MeV. (Determination of the energy of beta particles and photons by absorption. L.E.Glendenin. Nucleonics 2, 16 (1948)).

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AKATSU, A. & ARATONO, Y. Separation of zirconium from fission products in silica gel-nitric acid systems. Anal. Chim. Acta, 84:347-353, 1976.

2. ALBERT, A. Avidity of terramycin and aureomycin for metallic cations. Nature, 172:201, 1953.

3. ALBERT, A. & REES, C.W. Avidity of tetracycline for the cations of metals. Nature, 177:433-4, 1956.

4. ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo do efeito da radiação gama sobre a molécula de tetraciclina relativamente ao seu comportamento como agente complexante e extrator. São Paulo, 1982 (Tese de Doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, CNEN/SP).

5. ASHTON, A.A. The use of tetracycline as a fluorescent indicator in the compleximetric micro-determination of group II cations. Anal. Chim. Acta, 35:543-5, 1966.

6. ATALLA, L.T. & LIMA, F.W. Determination of uranium in thorium matrixes by epithermal neutron activation analysis. J. Radioanal. Chem., 20:607-18, 1974.

7. AUSTRALIA. Australian patent 75-77465/A/. Technetium 99m labelled tetracyclines. Hunt, F.C. 1974.

8. BENET, L.J. & GOYAN, J.E. Determination of the stability constants of tetracycline complexes. J. Pharm. Sci., 54:983-7, 1965.

9. BRESLOW, K.; HALPERN, S.E.; SCHWARTZ, F.C.; ALZRAKI, N.P.; ASHBURN, W.L. Stability studies and tumor uptake of a technetium-tetracycline complex. J. Nucl. Med., 15(2):987-90, 1974.

10. CASWELL, A.H. & HUTCHISON, J.D. Selectivity of cation chelation to tetratycline: evidence for special conformation of calcium chelate. Biochem. Biophys. Res. Comm., 43(3):625-30, 1971.

11. CHABEREK, S. & MARTELL, A.E. Organic sequestering agents. London, Wiley, 1959.

12. CHAUNCEY, D.; HALPERN, S.E.; ALAZRAKI, N.P. Synthesis of radioiodinated tetracyclines. Evaluation as tumor scanning agents. J. Nucl. Med., 15:483, 1974.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

13. CHAUNCEY, D.; HALPERN, S.E.; ALAZRAKI, N.P. Preparation and evaluation of ^{131}I - tetracycline as a tumor scanning agent. Part 1. Preparation and stability. J. Nucl. Med., 16:519, 1975.

14. CHAUNCEY, D.; HALPERN, S.E.; ALAZRAKI, N.P. Tumor model studies of ^{131}I tetracycline and other compounds. J. Nucl. Med., 17:274-81, 1976.

15. COIBION, C. & LASZLO, P. Binding of the alkali metal cations to tetracycline. Biochem. Pharmacol., 28:1367-72, 1978.

16. COLAIZZI, J.L. & KLINK, P.R. pH-partition behavior of tetracyclines. J. Pharm. Sci., 58(10):1184-9, 1969.

17. CONOVER, L.H. Progress in the chemistry of tetracycline and related compounds. In: ANTIBIOTICS and mould metabolitics: symposium on ..., London, The Chemical Society, 1956. p.48-81. (Special publication, 5).

18. CUNHA, I.I.L. & NASTASI, M.J.C. Extração de alguns produtos de fissão com a tetraciclina: Influência da acidez e da natureza de alguns ânions inorgânicos. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1982. (IPEN-Pub-49).

19. CUNHA, I.I.L. & NASTASI, M.J.C. Use of tetracycline as extracting agent of some fission products. (Paper accepted to be presented in international solvent extraction conference. Denver, Colorado, U.S.A., August 26 - September 2, 1983).

20. DEWANJEE, M.K. Autoradiography of live and dead mammalian cells with technetium-tetracycline. J. Nucl. Med., 16:315-7, 1975.

21. DEWANJEE, M.K.; FLIEGEL, C.; TREVES, S.; DAVIS, M.A. $99^{m}Tc$-labeled tetracycline: a new radiopharmaceutical for renal-imaging. J. Nucl. Med., 13:427-8, 1972.

22. DEWANJEE, M.K.; FLIEGEL, C.; TREVES, S.; MICHAEL, A. $99^{m}Tc$- tetracyclines: preparation and biological evaluation. J. Nucl. Chem., 15(3):176-82, 1974.

23. DOLUISIO, J.T. & MARTIN, A.N. Metal complexation of the tetracycline hydrochlorides. J. Med. Chem., 6:16-20, 1963.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

24. FIGUEIREDO, A.M.G. & SAIKI, M. Análise de traços de chumbo pelo método de radiorreagente: Uso do complexante tetraciclina. In: SOCIEDADE BRASILEIRA PARA O PROGRESSO DA CIÊNCIA. 34a. reunião anual, 6 a 4 de julho de 1982, Campinas, São Paulo. p.376.

25. FLIEGEL, C.P.; DEWANJEE, K.M.; HOLMAN, B.L.; DAVIES, A.M. Technetium 99m labeled tetracycline as a kidney and gallbladder imaging agent. apud. Chem. Abstr., 80:142429x, 1974.

26. GLENDENIN, L.E. & METCALF, R.P. Characteristics of 6,7h I^{135}. In: CORYELL, C.D. & SUGARMAN, N.N. Radiochemical Studies: the fission products. New York, McGraw-Hill 1951. v.2 part V. p.992-1004.

27. HALL, D. Fluorimetric determination of tetracycline - The use of metal ion complexation to increase assay sensitivity. J. Pharm. Pharmacol., 27:33P, 1975.

28. IBSEN, K.H. & URIST, M.R. Complexes of calcium and magnesium with oxytetracycline. Proc. Soc. Exp. Biol. Med., 109:797-801, 1962.

29. ISHIDATE, M. & SAKAGUCHI, T. Metal chelate compounds of tetracycline derivatives. 1. Aureomycin. Pharm. Bull., 3:147-55, 1955.

30. JOGUN, K.H. & STEZOWSKI, J.J. Chemical structural properties of tetracycline derivatives. 2. Coordination and conformational aspects of oxytetracycline metal ion complexation. J. Am. Chem. Soc., 98(19):6018-26, 1976.

31. KIEHL, S.J. & HART, D. in MELLOR, J.W. Compreensive treatise on inorganic and theoretical chemistry. London, Longmans & Green, 1952. v.9 p.859.

32. KIRBY, H.W. Determination of tracers in the presence of their radioactive danghters. Anal. Chem., 24(10):1678-9, 1952.

33. KOHN, K.W. Determination of tetracycline by extraction of fluorescent complex. Application to biological materials. Anal. Chem., 33(7):862-6, 1961.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

34. McCORMICK, J.R.D.; FOX, S.M.; SMITH, L.L.; BITHER, B.A.; REICHENTAL, J.; ORIGONI, V.E.; MULLER, W.H.; WINTERBOTTOM, R.; DOERS, A.P. Studies of the reversible epimerization ocurring in the tetracycline family. The preparation properties and proof of structure of some 4-epi-tetracyclines. J. Am. Chem. Soc., 79:2849-58, 1957.

35. MAHGOUB, A.S.; KHAIRY, E.M.; KASEM, A. Complex formation of uranyl acetate with tetracycline and its utilization for their microdetermination. J. Pharm. Sci., 63(9):1451-5, 1974.

36. MARTELL, A.E. Coordination Chemistry. New York, Van Nostrand--Reinhold 1971. v.1.

37. MASTERS, L.W. The application of the antibiotic tetracycline to chemical separations. In: LAFLEUR, P.D. ed. Activation analysis section: summary of activities July 1968 to June 1969. Washington D.C. NBS, 1970. p.115-31. (NBS-Tech Note-508).

38. MASTERS, L.W. The separation and determination of strontium-90 environmental samples using tetracycline, Washington, D.C. 1968 (Dissertation Americam University). apud opus cit. ref. 38.

39. MAXWELL, D.C.; SMITH, P.J.A.; WILFORD, S.P. Stabilities of some alkaline earth chelates of tetracycline. Nature, 198:577-8, 1963.

40. NALIMOV, V.V. The application of mathematical statistics to chemical analysis. New York, Addison-Wesley, 1963.

41. NARAYANA, G.L. Spectrophotometric determination of boron with chlorotetracycline. J. Indian Chem. Soc., 54:417-9, 1977.

42. NASTASI, M.J.C. & LIMA, F.W. Solvent extraction of the lanthanide elements, scandium, uranium and thorium using tetracycline as complexing agent. J. Radioanal. Chem., 35:289-301, 1977.

43. NASTASI, M.J.C. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as a complexing agent. Part 5. Extraction of neptunium and separation from uranium. Radiochem. Radioanal. Lett., 29:61--6, 1977.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

44. OXFORD, A.E. A colorimetric method based on metallic complex formation for the detection of aureomycin in presence of aminoacids and proteins. Nature, 172:395-6, 1953.

45. PETRAUSKAS, R. Comunicação Pessoal.

46. RIGLER, N.E.; BAG, S.P.; LEYDEN, D.E.; SUDMEIER, J.L.; REILLEY, C. N. Determination of a protonation scheme of tetracycline using nuclear magnetic resonance. Metal binding in tetracycline. Cobalt (II) and nickel (II) complexes. Anal. Chem., 37(7):872-5, 1965.

47. ROBINSON JR, G.D. & BATTAGLIA, D.J. Technetium-99^{m} tetracycline: preparation, biological dynamics and uptake in damaged and normal skeletal muscle. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 26:147-152, 1975.

48. SAKAGUCHI, T.; TAGUCHI, K.; FUKUSHIMA, S.; OBI, N. Metal chelate compounds of tetracycline derivatives. Behavior of separated metal chelate compounds chlorotetracycline and oxytetracycline. Yakugaku Zasshi, 78:177-82, 1958. apud Chem. Abstr., 52:10990 c , 1958.

49. SAIKI, M. & LIMA, F.W. Determination of the stability constants for the complexes of rare earth elements and tetracycline. J. Radioanal. Chem., 36:435-50, 1977.

50. SAIKI, M. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as a complexing agent. Part 6. Separation of uranium and thorium with DTPA as a masking agent. Radiochem. Radioanal. Lett., 29: 67-72, 1977.

51. SAIKI, M. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as complexing agent. Part 7. Separation of uranium from scandium and rare earths with ethylenediaminetetraacetic acid as masking agent. Radiochem. Radioanal. Lett., 30:1-6, 1977.

52. SAIKI, M. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as complexing agent. Part 8. Separation of Se, Br, Sb, Ba, Ta, W, Au and Hg from uranium. Radiochem. Radioanal. Lett., 35:53-62, 1978.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

53. SAIKI, M. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as complexing agent. Part 9. Separation of scandium from zinc. Radiochem. Radioanal. Lett., 35:63-6, 1978.

54. SAIKI, M. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as a complexing agent. Part 10. Determination of the stability constants for the complexes of thorium and tetracycline. J. Radioanal. Chem., 50:77-90, 1979.

55. SAIKI, M. & LIMA, F.W. Solvent extraction studies using tetracycline as a complexing agent. Part 11. Extraction of protactinium. Separation of ^{233}U from ^{233}Pa and thorium. Separation of ^{233}Pa from thorium. Radiochem. Radioanal. Lett., 48:61-70, 1981.

56. SAIKI, M.; NASTASI, M.J.C.; LIMA, F.W. Use of tetracycline as complexing agent in radiochemical separations. J. Radioanal. Chem., 64(1-2):83-116, 1981.

57. SCHNARR, M.; MATTHIES, M.; LOHMANN, W. The influence of different solvents on the interaction between metal ions and tetracycline. Z. Naturforsch., 34C(12):1156-61, 1979.

58. SILVA, J.J.R.F. & DIAS, M.H.M. Metal complexes of tetracycline I. Complexes with alkaline-earth and transition metal ions. Rev. Port. Quim., 14:159-69, 1972.

59. SILVA, J.J.R.F. & DIAS, M.H.M. Metal complexes of tetracycline II. The use of macroscopic ionization constants in the calculation of the stability constants of metal complexes. Rev. Port. Quim., 14: 170-4, 1972.

60. STOEL, L.J.; NEWMAN, E.C.; ASLESON, G.L.; FRANK, C.W. Potentiometric and spectral investigations of anhydrotetracycline and its metal ion complexes. J. Pharm. Sci., 65(12):1794-9, 1976.

61. TARENZI, L.R. Comunicação Pessoal.

62. TUBIS, M. & MORRISON, D.C. Tetracycline chelates of isotopic metal ions. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 17:603, 1966.