

19/2/74



MARIA JOSÉ COUTINHO NASTASI

INIS-mf -- 1721

**ESTUDO DA EXTRAÇÃO COM SOLVENTE DOS ELEMENTOS
LANTANÍDIOS, ESCÂNDIO, URÂNIO E TÓRIO USANDO
TETRACICLINA COMO AGENTE COMPLEXANTE**

Tese Apresentada ao Instituto de Química
da Universidade de São Paulo, Como
Parte dos Requisitos Para a Obtenção do
Título de "DOUTOR EM CIÊNCIAS".

Orientador:
PROF. Dr. FAUSTO WALTER DE LIMA

SÃO PAULO, 1974

10

ESTUDO DA EXTRAÇÃO COM SOLVENTE DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS,
ESCÂNDIO, URÂNIO E TÓRIO USANDO TETRACICLINA COMO AGENTE
COMPLEXANTE

Tese de Doutorado de MARIA JOSÉ COUTINHO NASTASI.

E R R A T A

Página	Linha	Onde se lê	Deve-se ler
9	18	isolar	separar
18	17	será independente	serão independentes
23	14	HA _o	[HA] _o
44	6	de	da
49	1	$E = \frac{(\text{cpm/ml})_o V_o}{(\text{cpm/ml})_o V_o + (\text{cpm/ml})_a V_a}$	$E = \frac{(\text{cpm/ml})_o V_o \times 100}{(\text{cpm/ml})_o V_o + (\text{cpm/ml})_a V_a}$
54	7	27,7%	7,7%
54A	-Tabela-1	2,00 2,20 2,40 2,60	2,20 2,40 2,60 2,80
62	23	por Atalla ^(36 e 36a)	por Atalla ⁽³⁶⁾ e por Atalla e Lima ^(36a)
68	19	Executandos	Executando
81	21	Atalla ^(35 e 36a)	Atalla ⁽³⁶⁾ e Atalla e Lima ^(36a)
89	10	pH log q	pH e log q
89	16	Almeida ^(39 e 39a)	Almeida ⁽³⁹⁾ e Almeida e Palino ^(39a)
90	3	Almeida ^(39 e 39a)	Almeida ⁽³⁹⁾ e Almeida e Palino ^(39a)
90	7	q=f(log TC)	q=f(log [TC])
90	16	mostram que parece existir	mostra que existe
91	1	angulares parece mostrar	angulares mostra
91	19	coeficiente do agente extraente,	coeficiente numérico, na equação de equilíbrio, do agente extraente,
95	13	distribuição	distribuição

MARIA JOSÉ COUTINHO NASTASI

ESTUDO DA EXTRAÇÃO COM SOLVENTE DOS ELEMENTOS
LANTANÍDIOS, ESCÂNDIO, URÂNIO E TÓRIO USANDO
TETRACICLINA COMO AGENTE COMPLEXANTE

Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo, Como Parte dos Requisitos
Para a Obtenção do Título de
"DOUTOR EM CIÊNCIAS".

ORIENTADOR:
Prof. Dr. FAUSTO WALTER DE LIMA

SÃO PAULO

1974

A meus pais.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todas as pessoas que de alguma forma contribuíram para a elaboração da presente tese.

Justo é, porém, que de maneira especial meus agradecimentos sejam dirigidos ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, pela sua atuação na qualidade de orientador. Agradeço também à Dra. Laura Tognoli Atalla pela interpretação estatística dos dados obtidos, e ao Dr. Ney Galvão da Silva, Diretor Industrial da Labor-terápica-Bristol de São Paulo, que gentilmente cedeu o cloridrato de tetraciclina, possibilitando a execução do meu trabalho.

Agradeço ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, cuja atuação administrativa à testa da Superintendência do Instituto de Energia Atômica tem sido tal que sempre organizou o IEA de modo a simplificar a vida do pesquisador dando-lhe condignas condições de trabalho.

Agradeço à equipe da Coordenadoria de Processamento de Dados do IEA, liderada pelo Eng^o Cibár Cáceres Aguilera e ao Sr. Antonio Gouveia, Chefe do Grupo de Aplicações Científicas daquela Coordenadoria, pela presteza e solícitude que demonstraram todas as vezes em que foi necessário o uso do computador.

R E S U M O

Usando-se a técnica espectrofotométrica foi constatado que se formam complexos entre a tetraciclina e os elementos lantanídios, o urânio e o tório.

Foi estudado o comportamento dos complexos formados entre a tetraciclina e os elementos acima citados, relativamente à extração, usando-se o álcool benzílico como diluente. Este estudo consistiu na determinação da variação da extração dos elementos considerados em função do pH da fase aquosa e também na determinação da variação da extração em função da concentração da tetraciclina na fase orgânica.

Foi examinada também a possibilidade do emprego do sistema tetraciclina-álcool benzílico para a separação dos elementos lantanídios entre si, bem como para a separação do urânio dos elementos lantanídios. No primeiro caso foi usada a técnica de extração em contra-corrente descontínua e no segundo caso, uma única operação de extração.

Para a realização dos experimentos de partição foram usadas soluções de traçadores radioativos dos elementos estudados, com exceção do urânio, caso em que se usou a técnica de análise por ativação para determinar a concentração do elemento.

S U M M A R Y

The formation of complex compounds between the lanthanide elements, uranium or thorium and the tetracycline has been verified by using the spectrophotometric technique.

Solvent extraction of these compounds has been studied with benzyl alcohol used as the diluent.

The extraction dependence on the pH of the aqueous phase as well as on the extractant concentration of the organic phase were determined.

As a practical application, the possibility of using the tetracycline-benzyl alcohol system for separation of the lanthanide elements present in a mixture of them, as well as for the separation of uranium from those elements, was tested. In the first case the discontinuous countercurrent solvent extraction was the method of choice. And on the second case, the single solvent extraction operation was used.

The radioactive tracers of the elements considered were used to carry on the solvent extraction studies. Concentrations of uranium were determined by activation analysis, due to the unavailability of long lived uranium radioisotopes with easily measurable radiation.

Í N D I C E

	<u>Página</u>
 <u>CAPÍTULO I</u>	
<u>Introdução</u>	1
<u>A Tetraciclina Como Agente Complexante</u>	1
 <u>CAPÍTULO II</u>	
<u>Fundamentos Teóricos Sobre a Extração com Solventes dos Quelatos Metálicos</u>	16
II.1. <u>Considerações Gerais</u>	17
II.1.1. <u>Coefficiente de Partição</u>	17
II.1.2. <u>Razão de Distribuição</u>	18
II.2. <u>Influência da Acidez do Meio Sobre a Extração dos Quelatos Metálicos</u>	20
II.3. <u>Influência da Concentração do Agente Extraente Sobre a Extração dos Quelatos Metálicos</u>	28
II.4. <u>Distribuição em Contra-Corrente. A Extração com Finalidade de Fracionamento</u>	29
 <u>PARTE EXPERIMENTAL</u>	
 <u>CAPÍTULO III</u>	
<u>Formação dos Complexos Ln-TC, Y-TC, U-TC e Th-TC</u>	32
III.1. <u>Equipamento e Vidraria</u>	32
III.2. <u>Reagentes</u>	33
III.3. <u>Preparo das Soluções</u>	33
III.4. <u>Realização das Medidas Espectrofotométricas para a Verificação da Formação dos Complexos</u>	34
III.5. <u>Resultados</u>	36
 <u>CAPÍTULO IV</u>	
<u>Comportamento dos Complexos Ln-TC, Sc-TC, U-TC e Th-TC Relativamente ao Processo de Extração com Solventes</u>	40
IV.1. <u>Equipamento</u>	41
IV.2. <u>Reagentes</u>	41
IV.3. <u>Preparo das Soluções Usadas</u>	43

	<u>Página</u>
IV.3.1. Soluções dos Traçadores Radioativos dos Elementos Lantanídios, do Ítrio e do Escândio	43
IV.3.2. Solução de Promécio-147	44
IV.3.3. Obtenção do Traçador Tório-234 Livre de Carregador e Preparo da Respectiva Solução	45
IV.3.4. Solução do Cloreto de Uranilo	46
IV.3.5. Solução de Cloro-36	46
IV.3.6. Solução de Cloreto de Sódio	46
IV.3.7. Solução de Cloridrato de Tetraciclina em Álcool Benzílico	46
IV.4. Cálculo dos Parâmetros que Descrevem o Comportamento de um Sistema de Extração	47
IV.4.1. Cálculo da Razão de Distribuição	47
IV.4.2. Cálculo da Porcentagem de Extração	48
IV.5. Modo de Operação Adotado para a Realização dos Experimentos de Partição	49
IV.6. Experimentos Preliminares	52
IV.6.1. Verificação da Ocorrência ou Não da Extração dos Elementos Lantanídios pelo Álcool Benzílico ...	52
IV.6.2. Influência da Presença de Cloreto de Sódio Sobre a Extração dos Elementos Lantanídios e Escândio	53
IV.6.3. Estabelecimento do Tempo de Agitação Necessário para ser Atingido o Equilíbrio entre as Fases..	56
IV.6.4. Verificação da Formação ou Não de Complexos Polinucleares no Sistema em Estudo	58
IV.6.5. Verificação da Variação da Eficácia para a Extração, da Solução de Tetraciclina em Álcool Benzílico, em Função do Tempo Decorrido após o seu Preparo	59
IV.7. Estudo da Variação da Extração dos Elementos Lantanídios, Ítrio, Escândio, Urânio e Tório em Função da Variação do pH da Fase Aquosa	61
IV.8. Estudo da Variação da Razão de Distribuição dos Elementos Lantanídios em Função da Variação da Concentração da Solução de Tetraciclina	67
IV.9. Determinação das Constantes de Extração Relativas aos Sistemas; Elementos Lantanídios-Tetraciclina-Álcool Benzílico	71
 <u>CAPÍTULO V</u>	
<u>Aplicação a Alguns Problemas Práticos</u>	74
V.1. Experimentos de Separação de Elementos Lantanídios Entre Si	75

	<u>Página</u>
V.1.1. Separação de Lantânio e Túlio	75
V.1.2. Separação Entre Si de Praseodímio, Európio e Itérbio	78
V.2. Separação do Urânio Irrradiado de Alguns Produtos de Fissão	80
 <u>CAPÍTULO VI</u>	
<u>Discussão e Conclusões</u>	84
 <u>APÊNDICE I</u>	
Valores das Frações $T_{n,r}$ para $n=10$	98
Valores das Frações $T_{n,r}$ para $n=20$	99
Valores das Frações $T_{n,r}$ para $n=30$	100
Valores das Frações $T_{n,r}$ para $n=23$	101
 <u>APÊNDICE II</u>	
Lista de Símbolos Usados Nesta Tese	102
 <u>REFERÊNCIAS</u>	 103

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A Tetraciclina como Agente Complexante

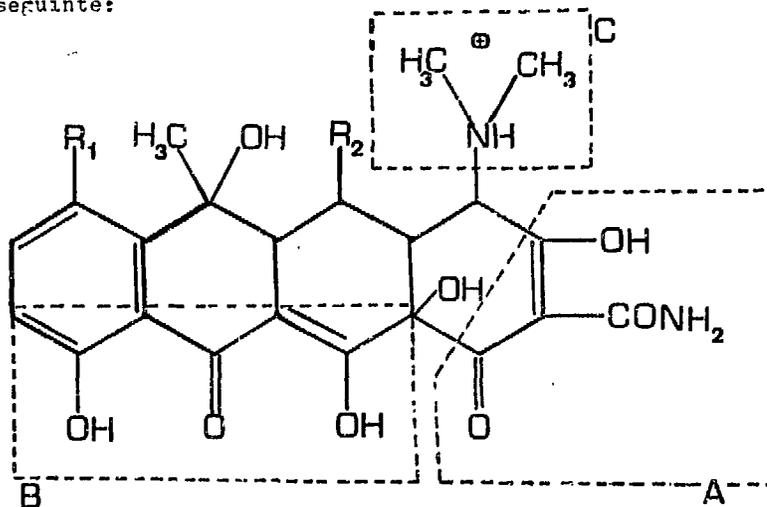
Desde a época em que foram descobertos os compostos pertencentes à família da tetraciclina vários pesquisadores têm se dedicado ao estudo de suas propriedades complexantes.

O primeiro membro da série a ser descoberto foi a clorotetraciclina (Aureomicina)* o que ocorreu nos últimos anos da década de 40. Em 1950 apareceu a oxitetraciclina (Terramicina)* sendo somente em 1953 que ocorreu a descoberta do composto que especificamente se chama tetraciclina (Acromicina)* e que é a substância mais simples desta família de antibióticos.

(*) Aureomicina e Acromicina são as marcas registradas de Lederle Laboratories Division of American Cyanamid Co. para a clorotetraciclina e a tetraciclina, respectivamente e Terramicina é a marca registrada de Chas. Pfizer & Co., Inc., para a oxitetraciclina.

A estrutura das tetraciclinas (termo genérico)

é a seguinte:



$R_1 = H$	$R_2 = OH$	oxitetraciclina
$R_1 = Cl$	$R_2 = H$	clorotetraciclina
$R_1 = H$	$R_2 = H$	tetraciclina

O cloridrato de tetraciclina, que é o composto que foi empregado no presente trabalho, é um pó amarelo, cristalino, inodoro cujo peso molecular é 480,92⁽¹⁾. É bastante solúvel em água e em alguns solventes orgânicos tais como: metanol, etilenoglicol, álcool benzílico e etanol. Com relação à solubilidade do cloridrato de tetraciclina em água é de notar que Weiss et al.⁽²⁾ dão o valor 10,9 mg/ml enquanto que o valor que aparece em "United States Pharmacopoeia" Vol. XVI⁽¹⁾ é 100 mg/ml.

Já em 1953 aparece o trabalho de Albert⁽³⁾ em que é feita a determinação das constantes de estabilidade dos com-

plexos metálicos formados tanto pela oxitetraciclina como pela clorotetraciclina com diversos cátions bivalentes, a saber, Cu(II), Ni(II), Fe(II), Co(II), Zn(II) e Mn(II), assim como também com o cátion Fe(III). Mais tarde, em 1956, Albert e Rees⁽⁴⁾ fazem a determinação das 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). Os valores das constantes de estabilidade encontrados nestes dois trabalhos mostram que tanto a tetraciclina como os compostos dela derivados, oxitetraciclina e clorotetraciclina, formam complexos bastante estáveis com os diversos cátions metálicos examinados, havendo alguns casos em que os complexos formados apresentam estabilidade particularmente elevada, como é o que ocorre, por exemplo, com os complexos que se formam entre os íons Fe(III) e Al(III) e a tetraciclina. Para estes dois complexos os logaritmos das constantes de estabilidade globais são 25,3 e 19,2⁽⁴⁾, respectivamente.

A formação de complexos entre a tetraciclina e os elementos alcalino-terrosos, a saber: Ca(II), Mg(II) e Sr(II) foi investigada por Maxwell et al.⁽⁵⁾ que determinaram as respectivas constantes de estabilidade.

Tanto os trabalhos de Albert como os de Maxwell tratam da formação dos referidos complexos em solução aquosa e ambos os autores usaram o método da titulação potenciométrica para a determinação das constantes de estabilidade.

Ishidate e Sakaguchi⁽⁶⁾ mostraram que a cloro-

tetraciclina além de formar complexos com os íons dos metais de transição e dos alcalino-terrosos combina-se também com os íons Zr(IV), Th(IV) e UO₂(II) produzindo compostos bastante estáveis.

Caira et al.⁽⁷⁾ relatam a formação de um complexo entre a tetraciclina e os íons Au(III).

Vários autores se preocuparam em estudar os complexos que a tetraciclina e seus análogos forma com íons metálicos, relativamente à posição da molécula do ligante através da qual o íon metálico a ela se fixa. A revisão da literatura a esse respeito mostra que por meio de diferentes técnicas, os autores chegaram à conclusão que a ligação entre a molécula orgânica e os íons metálicos se dá através do sistema constituído pela β-dicetona fenólica, com a consequente formação de complexos do tipo quelato.

Os pesquisadores que chegaram a esta conclusão são: Conover⁽⁸⁾ por meio de estudos espectrofotométricos, Stephens et al.⁽⁹⁾ utilizando a reação de íons Ca(II) com a isoclorotetraciclina, Ishidate e Sakaguchi⁽⁶⁾, estudando a formação de compostos entre íons Zr(IV) e aureomicina e ainda associação dos cálculos de Albert⁽³⁾ com o estudo realizado por Leeson et al.⁽¹⁰⁾ sobre a atribuição dos valores das constantes de acidez aos três grupamentos ionizáveis da molécula de tetraciclina.

No presente trabalho é examinado o comportamento dos compostos formados pela tetraciclina com os elementos lantanídeos, com o escândio, com o urânio e com o tório, sob o ponto de

CAP. I

5.

vista analítico apenas, independentemente de determinar quais fossem esses compostos quanto à sua estrutura.

Entretanto, analogamente ao que ocorre na formação de compostos entre os derivados da tetraciclina e outros elementos (3,6,8,9 e 10) é muito possível que também no caso da reação da tetraciclina com os elementos lantanídeos, seja o grupamento β -dicetona fenólica aquele que atue, levando, da mesma forma que nos casos dos elementos cujos resultados já se encontram descritos na literatura, à formação de quelatos. Esta será a expressão usada para designar esses compostos.

Tem sido sugerido que a atividade antibiótica das tetraciclinas provém do fato de que elas inibem a síntese de proteínas, as quais constituem a estrutura das bactérias, devido à remoção de metais essenciais a essa síntese⁽¹¹⁾. Esta remoção se daria em consequência da complexação daqueles metais, dadas as propriedades quelantes da tetraciclina e seus derivados.

Aproveitando a capacidade que as tetraciclinas apresentam de formar complexos com íons metálicos, vários métodos têm sido sugeridos onde estes compostos são usados como reagentes que apresentam utilidade na química analítica, seja para sua própria determinação, seja para a determinação de íons metálicos.

Logo nos primeiros anos após a descoberta da aureomicina, Oxford⁽¹²⁾ apresenta um método para a detecção desta substância, quando em presença de amino-ácidos e proteínas, baseado

na formação de complexos com o íon Ca(II) . Dada a frequente realização de experiências envolvendo a administração de aureomicina a animais, Oxford⁽¹²⁾ ressaltava a vantagem de se dispor de métodos químicos rápidos e seguros para a detecção daquele composto em fluidos fisiológicos e meios similares. Oxford⁽¹²⁾ sugere que para a detecção da aureomicina seja usada a propriedade que ela apresenta de formar complexos coloridos e estáveis com íons metálicos. Cátions tais como Mg(II) , Ca(II) , Co(II) , Ni(II) , Cu(II) e Sr(II) , quando em solução alcalina, formam com a aureomicina complexos amarelos, estáveis e solúveis em n-butanol. Entretanto os íons Zn(II) , Cd(II) , Mn(II) , Ba(II) , Hg(II) e Pb(II) não formam complexos coloridos estáveis. Muitos cátions bivalentes formam complexos estáveis também com amino-ácidos e portanto as cores obtidas na reação dos cátions citados com aureomicina podem não ser estáveis em meios bacteriológicos. Porém, devido à grande afinidade da aureomicina pelos cátions Ca(II) e Co(II) esta limitação praticamente não existe com relação a estes dois íons. O autor sugere que para a detecção da aureomicina o melhor é usar o cálcio, uma vez que seu complexo é completamente extraído da fase aquosa quando esta é agitada com n-butanol, ao passo que o mesmo não acontece com o complexo formado pelo cobalto. A adição de "Bactogelatina" (esta substância é uma gelatina bacteriológica) a soluções que contêm a aureomicina em presença dos íons Mg(II) , Cu(II) , Ni(II) e Sr(II) provoca o desaparecimento da cor que existe na ausência daquele meio bacteriológico, mostrando que os complexos que estes cátions formam com a aureomicina são menos estáveis do que aqueles formados com os íons Ca(II) ou Co(II) , uma vez que estes mantêm sua cor mesmo na presença da "Bactogelatina".

Um método de maior sensibilidade que o de Oxford⁽¹²⁾ para a determinação das tetraciclinas em fluidos fisiológicos e tecidos moles, é o que foi apresentado por Kohn⁽¹³⁾. É baseado na combinação da extração complexométrica com o uso da técnica fluorométrica, aproveitando o fato de que as tetraciclinas formam com o barbital e o íon Ca(II) compostos mixtos que apresentam alta fluorescência. É a presença do barbital que aumenta a sensibilidade deste método, tendo sido verificado que quando se trata de soluções altamente diluídas de tetraciclina, o complexo não se forma a não ser na presença daquele composto. Porém, já em soluções mais concentradas de tetraciclina o complexo com o cálcio forma-se mesmo em ausência do barbital.

Usando a técnica de extração com solventes, Kohn⁽¹³⁾ procura determinar a natureza dos complexos extraídos e chega à conclusão que quando o barbital está presente forma-se um complexo mixto envolvendo uma molécula de tetraciclina e uma molécula de barbital ligadas entre si por meio de um átomo de cálcio. Na ausência de barbital o complexo que se forma envolve duas moléculas de tetraciclina. Kohn⁽¹³⁾ ressalta o fato de que, com exceção da oxitetraciclina, o método tem considerável seletividade para os derivados da tetraciclina que apresentam alta potência como antibióticos. Dos compostos examinados, aqueles que são antibióticos potentes, além de formar com o cálcio e o barbital complexos que são altamente fluorescentes apresentam também extração quase completa (acima de 90%). Por outro lado, para os derivados da tetraciclina que têm baixa atividade antibiótica, a porcentagem de extração é baixa como também o são os valores da fluorescência re-

gistrados. Este fato vem em apoio à hipótese de que realmente parece haver relação entre a atividade biológica destas substâncias e sua habilidade para formar quelatos, conforme mencionado anteriormente.

O método que Ishidate e Sakaguchi⁽⁶⁾ apresentam para a determinação da clorotetraciclina usa a técnica colorimétrica e se baseia na formação do complexo com os íons Th(IV). Embora outros íons tais como Zr(IV) e $UO_2(II)$ também formem complexos estáveis coloridos, os autores recomendam o uso do tório para a determinação analítica, uma vez que com isto há um aumento de sensibilidade do método, relativamente a quando são usados os outros íons citados.

Baseando-se na formação do complexo fluorescente que a tetraciclina forma com o íon Ca(II), Ashton⁽¹⁴⁾ investigou a possibilidade de usar a tetraciclina como um indicador fluorescente. Foi demonstrado tratar-se de indicador altamente sensível para titulações complexométricas de cálcio, estrôncio e magnésio, realizadas à luz ultravioleta e em meio de tampão amoniacal de pH 10, sendo porém menos sensível para as titulações de cádmio e zinco. A titulação de bário não pode ser feita diretamente mas neste caso é aplicável a técnica de "titulação inversa" ("back-titration"). O autor relata ainda que em meio constituído por tampão amoniacal de pH 10 não se formam os complexos fluorescentes entre a tetraciclina e Ag, Cu, Bi, Pb, Sn(II), Hg(I), Hg(II), Mn(II) ou Fe(III). A titulação é realizada com solução de EDTA padronizada, sendo seu ponto final indicado pela extinção da fluorescência.

A primeira aplicação da tetraciclina para uma separação química foi apresentada por Masters⁽¹⁵⁾ para determinar estrôncio-90 em amostras de grama; utilizando a técnica de extração com solventes.

Em seguida, o próprio Masters⁽¹⁶⁾, em uma das "Technical Note-Activation Analysis Section, National Bureau of Standards"^(*), apresenta um estudo sobre as possibilidades do uso da tetraciclina como agente extraente, para a separação de metais entre si, onde é considerado o comportamento, com relação à extração, dos seguintes elementos: titânio, escândio, ferro, níquel, ítrio, nióbio, tálio e chumbo. Foi determinada a variação da porcentagem de extração em função da variação do pH da fase aquosa, para cada um destes elementos considerando-se os sistemas formados por uma solução de concentração $4,5 \times 10^{-3} M$ de cloridrato de tetraciclina em álcool benzílico e uma solução aquosa contendo radioisótopos de cada um daqueles elementos.

Masters⁽¹⁶⁾ ressalta que embora não tenha sido possível, usando a tetraciclina, isolar cada um dos elementos estudados, os resultados encontrados mostravam uma boa perspectiva prin

(*) - As "Technical Note-Activation Analysis Section", do NBS, são publicações de caráter informal cuja finalidade é dar conhecimento sobre os trabalhos que são realizados por aquela entidade e onde os resultados das pesquisas empreendidas vão sendo dados a público à medida que elas vão se desenvolvendo, portanto, algumas vezes, resultados ainda preliminares.

principalmente com relação à possibilidade de uma separação em grupos. Desta maneira é que ele declara que na época da publicação dos resultados desses primeiros estudos, a pesquisa estava se desenvolvendo incluindo também exame da extração dos elementos de transição.

Como resultado destes estudos preliminares, são apresentadas por Masters⁽¹⁶⁾ as curvas de extração correspondentes a diversos elementos, agrupados conforme a posição que ocupam na classificação periódica dos elementos. São apresentados os resultados relativos a: Grupo Ib formado por cobre, prata e ouro; Grupo IIb formado por zinco, cádmio e mercúrio; Grupo IIIa formado por escândio, ítrio e lantânio; Grupo IVa formado por vanádio, nióbio e tântalo; Grupo VIa formado por crômio, molibdênio e tungstênio; Grupo VIIa por manganês; Grupo VIII por ferro, cobalto, níquel, rutenio e ródio.

Segundo os resultados encontrados por Masters⁽¹⁶⁾, e como ele mesmo chama a atenção, algumas das separações interessantes que podem ser obtidas são as seguintes: a de mercúrio de zinco e cádmio, uma vez que nem o zinco nem o cádmio são extraídos em qualquer valor de pH no intervalo de 0 a 10, enquanto que o mercúrio apresenta uma extração próxima de 100% para valores de pH compreendidos no intervalo entre 1 e 5, caindo paulatinamente em seguida, até atingir o valor de aproximadamente 60% para um valor do pH de aproximadamente 9; a outra, é a separação de crômio de molibdênio e tungstênio, pois neste caso ocorre que o molibdênio e o tungstênio são extraídos quase completamente (porcentagem de extra

ção bem próxima de 100%) para qualquer valor de pH acima de 2 até 10, porém o cromo não é extraído neste mesmo intervalo de pH. De acordo com os resultados de Masters⁽¹⁶⁾, é possível também separar lantânio de escândio e ítrio devido ao fato de que, a extração dos dois últimos elementos de uma solução cujo pH seja maior ou igual a 3 é completa, enquanto que o lantânio não seria extraído, qualquer que seja o pH compreendido no intervalo entre 0 e 10.

Principalmente o fato de não ter sido encontrada na literatura nenhuma outra referência, a não ser a de Masters^(15,16), ao estudo da formação de compostos entre a tetraciclina e os elementos lantanídios, deu origem à presente tese.

Suas finalidades foram as seguintes: em primeiro lugar verificar se havia ou não formação de compostos entre a tetraciclina e os elementos lantanídios. Tendo sido comprovado que tais compostos se formavam, a segunda etapa consistiu em examinar qual era seu comportamento frente à extração com solventes. Isto feito, foi examinada a possibilidade de usar o sistema tetraciclina-álcool benzílico para a separação dos elementos lantanídios entre si, ou pelo menos para agrupá-los, segundo se trate de terras raras leves ou pesadas. E finalmente, estudar ainda a viabilidade de empregar o sistema acima citado para obter a separação de misturas contendo urânio, tório, escândio, ítrio e os elementos lantanídios.

A realização de tal trabalho apoiou-se também na observação feita por Stary⁽¹⁷⁾, após ter conhecimento dos pri--

meiros resultados sobre o comportamento do sistema tetraciclina-álcool benzílico-elementos lantanídios, Nastasi e Lima⁽¹⁸⁾, de que as constantes de extração, relativas a esse sistema, deveriam ser substancialmente mais elevadas do que as correspondentes aos complexos dos elementos de terras raras com a tenciltrifluoroacetona e outros agentes quelantes.

No que concerne à extração do lantânio, é de notar que durante o desenvolvimento do presente trabalho, foi constatado pela presente autora, que o lantânio podia ser extraído de soluções aquosas usando-se solução de tetraciclina em álcool-benzílico. La Fleur⁽¹⁹⁾, responsável pela publicação das "Technical Note-Activation Analysis Section", em discussão com o orientador desta Tese, mencionou o fato de que, em realidade, era provável que o lantânio fosse extraído com solução de tetraciclina em álcool - benzílico, desde que o tempo de contato das duas fases do sistema de extração fosse maior que um minuto, tempo usado por Masters⁽¹⁶⁾, sendo pois justificável que o problema fosse retomado.

Conforme anteriormente citado, a conclusão decorrente dos estudos levados a efeito por diversos pesquisadores, é que o grupo β -dicetona fenólica é o responsável pela complexação que ocorre entre a molécula de tetraciclina e os íons metálicos.

A tetraciclina é, portanto, um composto pertencente a uma classe, qual seja a das β -dicetonas, cujos componentes encontram largo emprego como agentes complexantes dos elementos das terras raras, muito empregados nos processos de extração com

solventes destes elementos. Uma pesquisa de literatura mostra o grande emprego que as β -dicetonas encontram para tal finalidade. Entre as β -dicetonas que formam complexos com os lantanídios e que têm sido usadas no processo de extração com solventes dos elementos lantanídios podemos citar, por exemplo: acetilacetona^(20,21); tenoiltrifluoroacetona⁽²²⁾; 2,2,6,6-tetrametil-3,5-Heptanodiona⁽²³⁾; 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodiona⁽²⁴⁾.

Sendo, portanto, a molécula da tetraciclina apropriada para a formação de complexos com os elementos das terras raras e a isto associando-se o fato de que o cloridrato de tetraciclina apresenta boa solubilidade (10,8 mg/ml)⁽²⁾ em álcool benzílico, é de esperar que o sistema formado por tetraciclina-álcool benzílico-elementos lantanídios, apresente características favoráveis à sua utilização em operações de extração com solventes para os referidos elementos.

O primeiro ponto examinado no presente trabalho é o que diz respeito à formação de compostos entre a tetraciclina e os elementos lantanídios assim como também urânio e tório, tendo sido utilizada com tal finalidade a técnica espectrofotométrica. Para chegar à conclusão de que os referidos compostos se formavam ou não foi tomado como base o espectro de absorção de soluções aquosas puras de cloridrato de tetraciclina e comparado com o espectro de absorção de soluções aquosas do cloridrato de tetraciclina contendo ou os íons dos elementos lantanídios ou íons $UO_2(II)$ ou íons $Th(IV)$.

Os primeiros resultados obtidos nos estudos realizados sobre o sistema considerado, mostraram que os complexos entre a tetraciclina e os elementos lantanídios, realmente se formavam podendo ser extraídos para uma fase orgânica (álcool benzílico), Nastasi e Lima⁽¹⁸⁾.

Sabendo então que tais compostos se formavam, foi feito, em seguida, o estudo sistemático de sua extração com solvente.

Esta parte da pesquisa consistiu em determinar, para cada um dos elementos do grupo das terras raras e ainda para escândio, ítrio, urânio e tório, a variação da porcentagem de extração em função da variação do pH da fase aquosa, sendo mantida constante a concentração do agente complexante e a força iônica do meio. Isto equivale a dizer que foi examinada, para todos estes elementos, a variação de suas razões de distribuição em função da variação do pH da fase aquosa.

Da mesma forma, foi estudada a variação das razões de distribuição dos elementos lantanídios em função da variação da concentração do agente extraente na fase orgânica, sendo mantidos constantes o pH e a força iônica do meio.

Uma vez completada esta parte, o problema foi abordado sob um ponto de vista de aplicação prática, tal seja a de examinar a viabilidade de serem obtidas separações, seja dos lantanídios entre si, seja de misturas contendo estes elementos e tam--

bém escândio, ítrio, urânio e tório.

Sob o ponto de vista das operações, o problema foi examinado quer no caso de ser feita uma operação única de extração, quer seja usada a técnica de extração descontínua em contra-corrente.

CAPÍTULO II

FUNDAMENTOS TEÓRICOS SOBRE A EXTRAÇÃO COM SOLVENTES DOS QUELATOS METÁLICOS

Neste Capítulo serão feitas algumas considerações teóricas, relativas à extração com solventes dos quelatos metálicos, sendo seguidas para tal as linhas gerais apresentadas por Starý⁽²⁵⁾ e por Marcus e Kertes⁽²⁶⁾. Deve ser notado que somente serão examinados os fundamentos teóricos relativos aos tópicos que, na presente tese, foram posteriormente desenvolvidos na prática. Assim é que os itens considerados serão: a influência da acidez da fase aquosa e a influência da concentração do agente complexante sobre a extração dos quelatos metálicos.

Além desta parte, serão feitas considerações relativas ao processo de extração com distribuição em contra-corrente descontínua, uma vez que esta foi a técnica usada para estudar a possibilidade de ser obtida a separação dos elementos lantanídicos entre si.

II.1. - Considerações GeraisII.1.1 - Coefficiente de Partição

A extração com solventes está baseada na distribuição de um soluto entre duas fases praticamente imiscíveis.

É sabido que de acordo com a lei de distribuição de Nernst, se uma substância dissolvida se distribui entre dois líquidos diferentes de pequena solubilidade mútua, a relação das concentrações do soluto nas duas fases, em estado de equilíbrio a uma dada temperatura, definida como coeficiente de partição, é independente de sua quantidade total. Em outras palavras: o soluto possui um coeficiente de partição constante, desde que ele apresente a mesma massa molecular nos dois solventes. Esta é a lei que confere o caráter quantitativo ao fenômeno de extração.

Então, de acordo com a lei de distribuição de Nernst, o coeficiente de partição, p , pode ser representado pela seguinte equação:

$$p = \frac{[M]_o}{[M]_a} \quad (\text{II.1})$$

onde: $[M]_o$ e $[M]_a$ são as concentrações do soluto nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

Porém, como na prática o coeficiente de partição, conforme definido pela relação (II.1), raramente é constante,

é definido então o coeficiente de partição termodinâmico que leva em consideração as atividades do soluto presentes em ambas as fases.

Vem então:

$$p^T = \frac{\{M\}_o}{\{M\}_a} = \frac{[M]_o \gamma_o}{[M]_a \gamma_a} = p \cdot \frac{\gamma_o}{\gamma_a} \quad (\text{II.2})$$

onde: $\{M\}_o$ e $\{M\}_a$ são as atividades termodinâmicas do soluto presente nas fases orgânica e aquosa, $[M]_o$ e $[M]_a$ são as concentrações do soluto nas fases orgânica e aquosa e γ_o e γ_a são os coeficientes de atividade do metal nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

II.1.2. - Razão de Distribuição

Conforme o que foi visto em II.1.1., o coeficiente de partição somente é aplicável a sistemas nos quais o soluto se apresenta sob a mesma forma química (mesma massa molecular) em ambas as fases. Assim sendo, no caso de o soluto apresentar fenômenos de associação ou dissociação em uma ou em ambas as fases, assim como também no caso de ocorrerem interações entre o soluto e o solvente, os valores determinados experimentalmente para a relação das concentrações (ou atividades) nas duas fases, não será independente da concentração total do soluto.

Já que, na maioria das aplicações práticas da extração com solventes, o interesse principal reside na determinação da fração da quantidade total do soluto presente em uma ou em outra das fases, é introduzida uma nova grandeza, qual seja, a ra-

ção de distribuição, q, que leva em consideração as concentrações totais do soluto em cada uma das fases, sem levar em conta se ocorrem ou não fenômenos de associação, dissociação ou de interação com outras espécies dissolvidas.

Portanto, a razão de distribuição, q, de um metal que se distribui entre uma fase aquosa e uma orgânica será dada pela seguinte relação:

$$q = \frac{\text{concentração total de metal na fase orgânica}}{\text{concentração total de metal na fase aquosa}} \quad (\text{II.3})$$

A menos que a medida da quantidade de metal presente em cada uma das fases seja tal que a atividade termodinâmica seja medida diretamente (por exemplo: quando são utilizados os eletrodos específicos para íons), a razão de distribuição, q, será expressa em termos de concentração⁽²⁷⁾, conforme a relação (II.3).

Deve ser notado que para finalidades práticas, principalmente analíticas, isto é muito conveniente, sendo, porém, necessário considerar os coeficientes de atividade quando se tratar dos cálculos das constantes termodinâmicas.

Deve também ser chamada a atenção para o fato de que quando as espécies extraídas são neutras, como ocorre no caso dos quelatos metálicos, os coeficientes de atividades podem ser tomados como sendo suficientemente próximos do valor unitário^(27,pg.3).

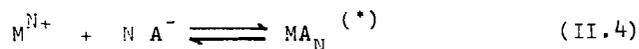
Uma vez que o comportamento dos sistemas que envolvem a extração dos quelatos metálicos neutros aproxima-se bastante das condições ideais (26, pg.502), a reação global de extração é bem descrita considerando simplesmente as equações que envolvem a lei da ação das massas em termos de concentração e não de atividade termodinâmica.

No tratamento teórico que será feito neste Capítulo, serão tomadas, portanto, as concentrações das espécies participantes do equilíbrio de extração.

II.2. - Influência da Acidez do Meio Sobre a Extração dos Quelatos Metálicos

Lembrando que os agentes quelantes são em geral ácidos fracos, a molécula do agente complexante será representada por HA, sendo H o átomo de hidrogênio ionizável e A o anion, que é a parte da molécula que é responsável pela complexação do íon metálico.

Seja M um íon metálico de carga N^+ , que reage com uma molécula do agente complexante HA, dando um quelato metálico, sem carga, MA_N , cuja formação pode ser representada pela equação seguinte:

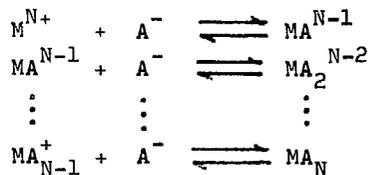


Formalmente, pode ser considerado que a extração ocorra de acordo com os passos seguintes:



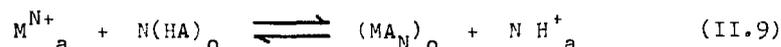
Os equilíbrios representados pelas equações(II.5), (II.6), (II.7) e (II.8) referem-se à distribuição da molécula do agente complexante entre as fases aquosa(a) e orgânica(o), à dissociação da mesma molécula na fase aquosa, à formação da molécula do complexo na fase aquosa e à distribuição da molécula do complexo formado, entre as duas fases, respectivamente.

(*) - É conveniente lembrar que a formação dos complexos dos cátions polivalentes não se dá em uma etapa única, mas sim em várias etapas, com a adição sucessiva das moléculas do ligante ao íon metálico, podendo ser representada pelas seguintes equações:



A equação (II.4) representa, portanto, uma equação final que engloba todas as equações intermediárias que levam à formação do complexo neutro, MA_N .

É possível, entretanto, encarar a extração como um processo completo, envolvendo apenas as espécies predominantes em cada uma das fases, e que são os íons M^{N+} e os íons H^+ na fase aquosa e as espécies não ionizadas HA e MA_N na fase orgânica, de acordo com a seguinte equação:



Na Figura II.1 estão representados os equilíbrios de associação ou dissociação e também de partição que entram em jogo quando uma solução aquosa do cátion M^{N+} é agitada com uma solução do agente complexante, HA, em um solvente imiscível (ou praticamente imiscível) com a água.

A constante de equilíbrio da reação representada pela equação (II.9), que é a chamada constante de extração, K, é definida pela equação seguinte:

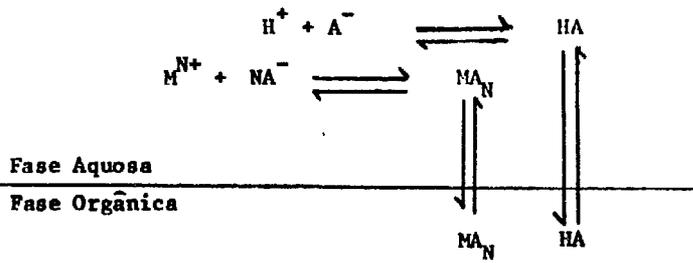
$$K = \frac{[MA_N]_o [H^+]_a^N}{[M^{N+}]_a [HA]_o^N} \quad (II.10)$$

onde os colchetes representam as concentrações das espécies consideradas. Admitindo que as concentrações das espécies MA_n ($n=1,2,3,\dots,N$), e dos hidroxocomplexos $M(OH)_p$ na fase aquosa possam ser consideradas desprezíveis em relação à concentração dos cátions metálicos livres M^{N+} , e que na fase orgânica exista apenas o complexo totalmente formado, MA_N , vem então:

$$K = q \frac{[H^+]_a^N}{[HA]_o^N} \quad (II.11)$$

FIGURA II.1

REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA DA DISTRIBUIÇÃO



onde, q é a razão de distribuição do metal considerado, sendo definida pela relação (II.3), que, no caso de existirem apenas os íons M^{N+} na fase aquosa e apenas a espécie MA_N na fase orgânica, será dada por:

$$q = \frac{[MA_N]_o}{[M^{N+}]_a} \quad (II.12)$$

A equação II.11 mostra que, sendo mantida constante a concentração do agente extraente na fase orgânica, a distribuição do metal entre as duas fases (que é medida por sua razão de distribuição), é uma função do pH apenas.

A equação (II.11) escrita sob a forma logarítmica fica:

$$\log K = \log q + N \log [H^+]_a - N \log [HA]_o \quad (II.13)$$

ou seja:

$$\log q = \log K + N \text{ pH} + N \log HA_o \quad (II.14)$$

De acordo com (II.14), se numa série de extracões de um mesmo metal for mantida constante a concentração do agente extraente na fase orgânica e for variado o pH da fase aquosa, a representação gráfica da variação de $\log q$ em função da variação do pH resultará numa linha reta cujo coeficiente angular terá o va

lor $+N^{(*)}$, que é a carga do cátion M e também, de acordo com a equação (II.9), representa o número de íons H^+ que são liberados relativamente a cada átomo de metal que é complexado. A equação (II.14) fica então:

$$\log q = \log K_1 + N \text{ pH} \quad (\text{II.15})$$

É necessário ressaltar que existe um limite superior para o valor do pH até o qual é obedecida esta condição de linearidade. Em soluções que apresentam valores elevados de pH pode ocorrer a hidrólise do metal levando à formação de hidroxocomplexos do tipo $MA_n(OH)_p$. Em consequência deste fato, a linha reta obtida para a variação de $\log q$ em função do pH na região onde não ocorre o fenômeno de hidrólise, sofrerá um encurvamento em pH's altos onde ocorre a hidrólise.

O valor do parâmetro q , razão de distribuição, é de grande importância nos processos de separação. Seja considerado um sistema onde estão presentes dois metais que formam complexos extraíveis com determinado agente complexante. A facilidade com que estes dois metais podem ser separados é medida pelo valor do fator de separação, β , que é dado pela relação entre as razões de distribuição dos metais considerados. Chamando estes metais de A e B, vem:

(*) - Conforme se verá em detalhes no Capítulo IV, pode ocorrer o fato de o coeficiente angular ser menor que o valor da carga do cátion M.

$$\beta_A^B = \frac{q_A}{q_B} \quad (\text{II.16})$$

onde q_A e q_B são as razões de distribuição dos metais A e B, respectivamente.

Naturalmente que para $q_A = q_B$, β tem o valor 1, não havendo separação entre os dois metais. Quanto maior o valor do fator de separação, tanto mais facilmente poderão ser separados os metais A e B.

Sob o ponto de vista analítico, tem grande importância o valor da porcentagem de extração, E , que representa a porcentagem da quantidade total do metal que está presente na fase orgânica.

Relativamente à apresentação de resultados, a porcentagem de extração, E , é mais útil do que a razão de distribuição, q . Por exemplo, conforme pode ser constatado por meio das equações II.18 (abaixo), para valores de E compreendidos entre 99 e 100%, que indicam uma extração quase completa, os valores correspondentes de q variam desde 99 até infinito (para sistema onde os volumes de ambas as fases são iguais).

A porcentagem do metal extraído para a fase orgânica varia em função do pH da fase aquosa e para cada valor de pH é dada pela seguinte equação (28):

$$E = 50 \left[1 - \tanh 1,1513 N (\text{pH}_{1/2} - \text{pH}) \right] \quad (\text{II.17})$$

sendo: \underline{E} = a porcentagem do metal extraído

\underline{N} = a carga do cátion do metal considerado e

$\text{pH}_{1/2}$ = o valor do pH para o qual a extração atinge o valor de 50%.

A representação gráfica da equação (II.17) é uma curva sigmóide na qual os valores de 0% e 100% de extração são atingidos assintoticamente.

A porcentagem de extração E , e a razão de distribuição, q , estão relacionadas entre si da seguinte maneira:

$$E = \frac{100 q}{q + (V_a/V_o)} \quad \text{ou} \quad q = \frac{E}{(100-E)(V_o/V_a)} \quad (\text{II.18})$$

sendo: \underline{E} = a porcentagem do metal extraído

\underline{q} = a razão de distribuição

\underline{V}_a = volume da fase aquosa e

\underline{V}_o = volume da fase orgânica

para $V_a = V_o$ estas últimas equações se reduzem a:

$$E = \frac{100q}{q+1} \quad \text{ou} \quad q = \frac{E}{100-E} \quad (\text{II.19})$$

De (II.15) e (II.19) segue:

$$\log E - \log (100-E) = \log K_1 + N \text{ pH} \quad (\text{II.20})$$

A equação (II.20) representa uma família de curvas sigmóides simétricas cuja posição ao longo do eixo das abscissas (pH) depende somente do valor de K_1 e o coeficiente angular de cada uma só depende de N (28).

Da equação (II.14) segue que para sistemas onde os volumes de ambas as fases são iguais, o metal estará 50% extraído (ou seja, $E=50$ e portanto $g=1$) para um valor de pH, indicado por $pH_{1/2}$, que é dado por:

$$pH_{1/2} = -\frac{1}{N} \log K - \log [HA]_o \quad (II.21)$$

Uma vez que a possibilidade de separar diferentes metais em um dado sistema de extração depende dos valores de K (constante de extração) para tais metais, desde que seja fixada a concentração do agente complexante na fase orgânica, $[HA]_o$, um exame dos valores de $pH_{1/2}$ para os metais considerados permitirá que seja feita uma previsão sobre a possibilidade de sua separação.

Segundo Marcus (26, pg.457) em um dado sistema de extração, onde os volumes de ambas as fases são iguais, dois metais de mesma carga serão facilmente separados se for verificada a condição $pH_{1/2}^1 - pH_{1/2}^2 (*) \geq 3$, desde que a operação de extração seja efetuada em uma solução cujo valor do pH corresponda ao valor situado no meio daquele intervalo.

(*) - $pH_{1/2}^1$ e $pH_{1/2}^2$ são os $pH_{s,1/2}$ dos metais 1 e 2 considerados para a separação.

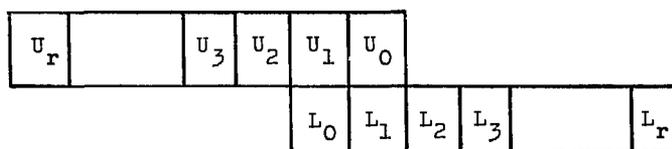
II.3. - Influência da Concentração do Agente Extraente Sobre a Extração dos Quelatos Metálicos

A equação (II.14) mostra que a razão de distribuição, q , de um metal depende da concentração do agente extraente. Quanto mais elevada for a concentração do agente extraente na fase orgânica, tanto maior será o valor da razão de distribuição. De acordo com Stary⁽²⁵⁾, para um reagente orgânico com um coeficiente de partição, p_{HA} , alto, a concentração do agente extraente na fase orgânica, na situação de equilíbrio, é praticamente igual à sua concentração total (inicial), se não ocorrer dissociação deste agente extraente e se a concentração total do metal for desprezível em comparação com a concentração total do agente extraente. O uso de traçadores radioativos de metais leva facilmente ao preenchimento desta última condição.

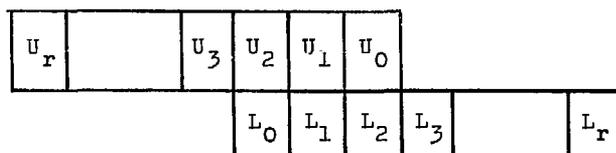
Ainda de acordo com a equação (II.14), se numa série de extrações de um mesmo metal (cátion M^{N+}) sendo mantidas constantes todas as condições do sistema, em particular o pH, for variada a concentração do agente extraente na fase orgânica, a representação gráfica da variação de $\log q$ em função da variação do logaritmo da concentração do agente extraente, será uma reta cujo coeficiente angular terá o valor $+N$, que é a carga do cátion do metal que está sendo extraído, e que representa ainda, de acordo com a equação (II.9), o número de moléculas do agente extraente, HA , que reagem com um íon M^{N+} .

Nesse caso a equação (II.14) fica:

Nesta posição inicial o número de transferências é $n=0$. Após a separação das fases do frasco 0, por decantação, a série de frascos U é deslocada, de maneira que após este primeiro movimento que corresponde à primeira transferência de fases, o arranjo será o seguinte:



O soluto presente nos pares de frascos U_1, L_0 e U_0, L_1 é então re-equilibrado. Após nova separação das fases, a série de frascos U é novamente deslocada, resultando o seguinte:



O processo é continuado até que tenha sido realizado o número de transferências desejado.

Num experimento deste tipo, em que o soluto se distribui entre r frascos (unidade em que é feito o contato entre as duas fases) após n transferências, a quantidade de soluto presente em cada frasco pode ser calculada diretamente por aplicação dos coeficientes binomiais. Assim é que a fração $T_{n,r}$ de soluto presente no $r^{\text{ésimo}}$ frasco (combinadas as duas fases) após n transferências é dada por⁽²⁹⁾:

$$T_{n,r} = \frac{n!}{r!(n-r)!} \frac{1}{(q+1)^n} q^r \quad (\text{II.23})$$

sendo admitido que a razão de distribuição, q , permaneça constante no intervalo de concentrações empregadas e no caso de serem usados volumes iguais das duas fases.

A equação (II.23) é aplicável para o cálculo das frações de diferentes elementos presentes em uma mistura, uma vez que a discussão do fracionamento por distribuição, em sua forma mais simples, admite que quando dois solutos são extraídos reversivelmente em um dado sistema de duas fases, cada um deles se comporta como se o outro soluto não estivesse presente. Esta condição pode ser preenchida na prática, para a maioria das substâncias, quando as soluções empregadas são suficientemente diluídas.

Um método gráfico conveniente, e que foi adotado neste trabalho, para representar os resultados de tal extração é aquele onde num gráfico cartesiano é colocado, sobre o eixo das ordenadas, o valor da fração $T_{n,r}$, presente em cada frasco e sobre o eixo das abscissas é colocado o número do frasco, r , correspondente a cada fração.

A expressão (II.23) será usada no Capítulo V para estudo da previsão teórica da distribuição e separação de lantânio e túlio bem como de praseodímio, európio e itérbio.

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO III

Formação dos Complexos Ln-TC^(*), Y-TC, U-TC e Th-TC

A técnica utilizada para verificar se ocorria ou não a formação de compostos (complexos) entre a tetraciclina e os elementos lantanídeos, o ítrio, o urânio e o tório foi a espectrofotometria.

III.1. - Equipamento e Vidraria

- a. Espectrofotômetro Beckman Modelo DB.
- b. Registrador Automático Potenciométrico-Linear Logarítmico-Beckman.
- c. Células de quartzo de 10 e de 5 milímetros de espessura.
- d. Medidor de pH Metrohm-Herisau Modelo E-350B.

(*) - Neste trabalho, empregar-se-á Ln como a designação genérica dos elementos lantanídeos e TC representará a molécula de tetraciclina.

- e. Destilador para água (quartzo).
- f. Tubos de ensaio comuns.
- g. Balões volumétricos com capacidade para 50 mililitros.

III.2. - Reagentes

- a. Óxidos dos elementos lantanídios e de ítrio de procedência British Drug Houses (BDH) (pureza 99,9%).
- b. Diuranato de amônio nuclearmente puro fornecido, a título de empréstimo, pela Coordenadoria de Engenharia Química (CEQ), do Instituto de Energia Atômica.
- c. Nitrato de tório nuclearmente puro fornecido, por empréstimo, pela CEQ do Instituto de Energia Atômica.
- d. Ácido clorídrico de pureza pró-análise e procedência Carlo Erba.
- e. Hidróxido de sódio de pureza pró-análise e procedência Carlo Erba.
- f. Cloridrato de tetraciclina cedido pela Laborterápica-Bristol, São Paulo.

III.3. - Preparo das Soluções

Para o preparo de todas as soluções aquosas usadas neste trabalho foi usada água desionizada e em seguida destilada em destilador de quartzo.

a. Soluções dos elementos lantanídios. Foram preparadas por dissolução dos respectivos óxidos com algumas gotas de ácido clorídrico concentrado, a quente, seguida de diluição adequada com água destilada de modo a serem obtidas soluções $10^{-3}M$ relativamente ao íon do elemento lantanídio.

b. Solução de cloreto de uranilo. A solução contendo os íons $UO_2(II)$ foi preparada pela dissolução de diuranato de amônio com ácido clorídrico concentrado. Após a dissolução foi feita a diluição conveniente com água destilada de modo a ser obtida uma solução de concentração $10^{-2}M$ em urânio.

c. Solução de nitrato de tório. A solução de nitrato de tório usada foi obtida por diluição conveniente, com água destilada, da solução de nitrato de tório concentrada fornecida pela C.E.C.

d. Solução de cloridrato de tetraciclina. Para a realização dos estudos espectrofotométricos foi utilizada uma solução aquosa de cloridrato de tetraciclina de concentração $10^{-4}M$, que foi obtida por dissolução do próprio cloridrato com água destilada.

III.4. - Realização das Medidas Espectrofotométricas para a Verificação da Formação dos Complexos

Foram examinados e registrados os espectros de absorção de várias soluções aquosas puras de cloridrato de tetraciclina. A concentração das soluções cujos espectros de absorção

foram examinados foi sempre a mesma, ($4 \times 10^{-5} M$), porém cada uma de las apresentava um valor de pH diferente, variando este desde 1,90 até 8,60. O acerto do valor do pH das diversas soluções foi feito por adição de solução de ácido clorídrico 0,3N ou então de solução de hidróxido de sódio 0,1N.

Foram examinados também os espectros de absorção das soluções puras dos íons investigados tendo sido constatado que as soluções de lantânio, praseodímio, európio, érbio e ítrio de concentração $10^{-3} M$ (relativamente ao íon metálico) não apresentam picos de absorção na região compreendida entre 450 e 320 nanômetros quando, para o exame dos espectros de absorção, são usadas células de quartzo de 10 milímetros de espessura.

Em seguida foi feito o exame dos espectros de absorção de soluções obtidas ao misturar a solução de tetraciclina com soluções contendo os diferentes íons metálicos, cuja formação de complexos com a tetraciclina estava sendo investigada. Tais misturas foram preparadas por adição de dois mililitros da solução de tetraciclina de concentração $10^{-4} M$, a dois mililitros de solução de cada um dos seguintes elementos: lantânio, praseodímio, európio, érbio, ítrio, tório e urânio. A concentração das soluções usadas era $10^{-3} M$ em cada um dos íons metálicos com exceção da solução de urânio cuja concentração era $10^{-2} M$ em urânio. Após ser feito o ajuste do pH das soluções a serem examinadas a valores compreendidos no intervalo entre 1,60 e 8,00 o volume final de cada uma das misturas foi completado, com água destilada, para 5,0 mililitros. Após este acerto de volume, o pH de cada solução

era novamente medido, tendo sido observado, porém, que não havia variação em seu valor devido à pequena quantidade de água adicionada para completar o volume. Assim como nos casos anteriores foram usadas células de quartzo de 10 milímetros de espessura.

No caso das soluções de urânio, deve ser notado que embora as soluções de cloreto de urânio de concentração 10^{-1} M em urânio apresentem um pico de absorção em 420 nanômetros, em uma solução de concentração mais baixa, qual seja, 4×10^{-3} M em urânio, que foi a concentração usada para a realização das experiências com a tetraciclina, e usando-se uma célula de cinco milímetros de espessura, não é possível detectá-lo.

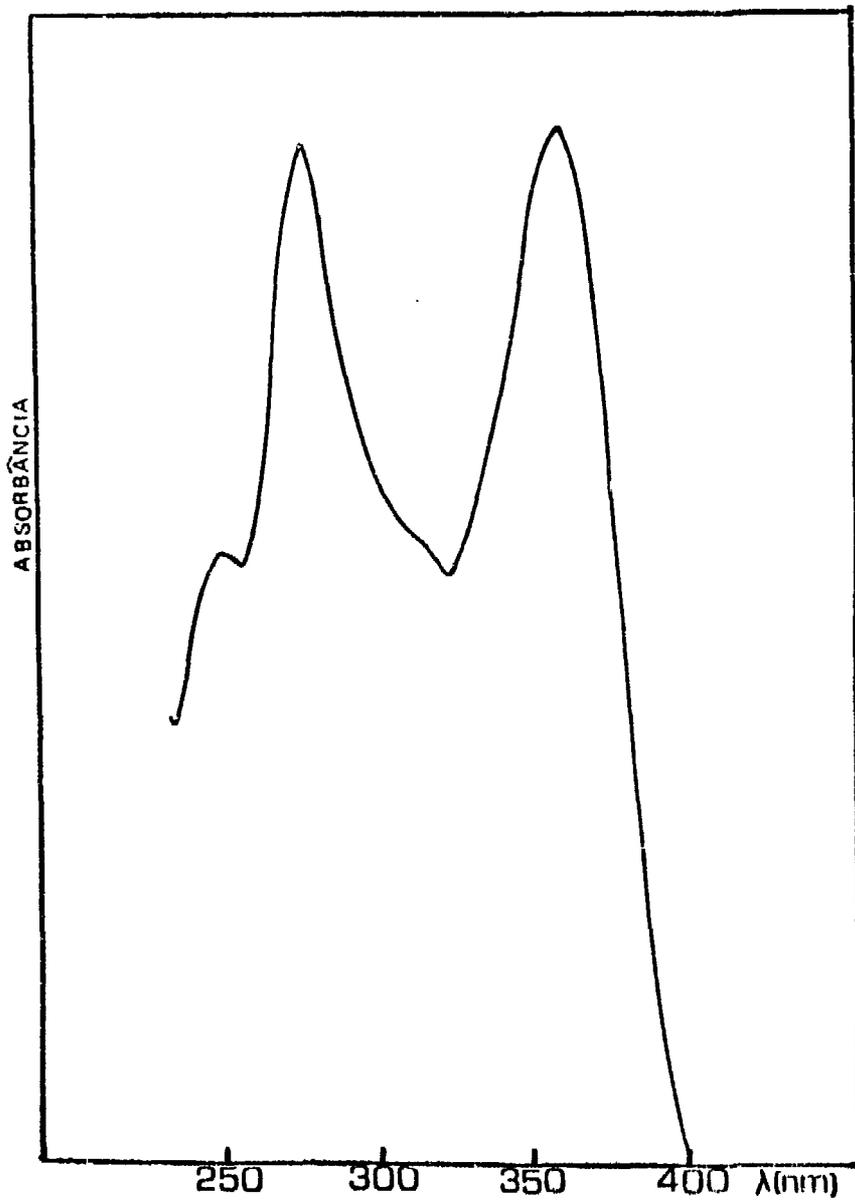
III.1. - R e s u l t a d o s

O espectro de absorção de soluções aquosas de tetraciclina mostra a existência de dois picos de absorção, dos quais um se localiza em 275 e o outro em 360 nanômetros, sendo o pH das soluções menor ou igual a 6,0. A Figura III.1 mostra o espectro de uma solução aquosa pura de tetraciclina, de concentração 5×10^{-5} M cujo pH era de 4,80.

A comparação dos espectros de absorção de soluções puras de tetraciclina com os espectros de absorção de soluções nas quais a tetraciclina se encontra na presença dos íons dos elementos lantanídeos, assim como também de ítrio, urânio e tório, levou à conclusão de que, desde que o pH da solução seja apropriado, ocorre a formação de compostos entre a tetraciclina e os íons

FIGURA III.1

ESPECTRO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÃO AQUOSA
PURA DE TETRACICLINA.



dos elementos acima citados, conforme será mostrado no exemplo a seguir.

A Figura III.2 mostra a variação que ocorre na posição do pico de absorção de uma solução aquosa de tetraciclina, provocada pela adição de uma solução contendo íons de praseodímio.

A mesma Figura ilustra bem a formação ou não do complexo entre a tetraciclina e os íons Pr(III), dependendo do valor do pH da solução.

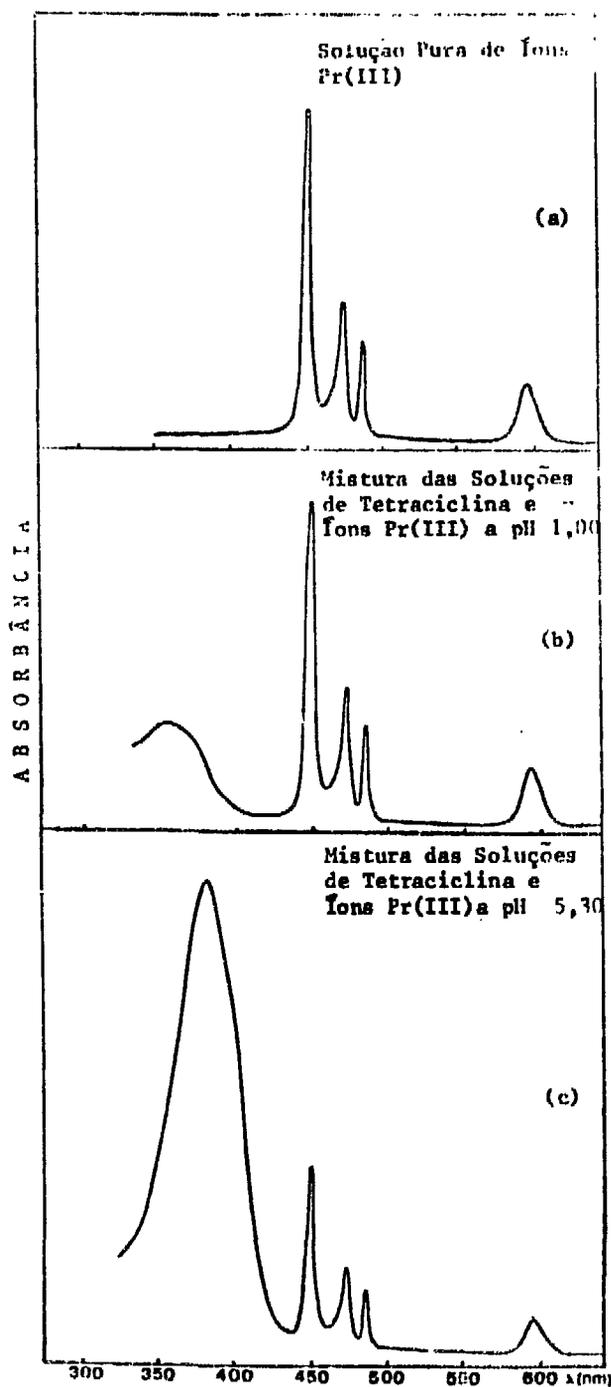
Em (a) está representado o espectro de absorção de uma solução contendo apenas os íons Pr(III). Em (b) está representado o espectro de absorção de uma mistura formada por solução aquosa de tetraciclina à qual foi adicionada a solução contendo os íons Pr(III), sendo o pH final da mistura de 1,0. Pode-se verificar que aparecem isoladamente os picos de absorção relativos aos íons Pr(III) e o pico de absorção da solução de tetraciclina que se localiza em 360 nanômetros. (Cf. Fig. III.1). Em (c) está representado o espectro de absorção da mistura formada por solução aquosa de tetraciclina e de solução de íons Pr(III), porém neste caso o pH final da mistura foi elevado para 5,3. Pode-se verificar que ao lado dos picos de absorção correspondentes aos íons Pr(III) aparece um outro pico de absorção localizado em 380 nanômetros. Houve, portanto, um deslocamento do pico da solução de tetraciclina, indicando a formação de um complexo entre esta substância e os íons Pr(III). As concentrações das soluções de

CAP. III

.37A.

FIGURA III.2

ESPECTROS DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE ÍONS Pr(III)
E DE TETRACICLINA EM PRESENÇA DE ÍONS Pr(III), A
DIFERENTES VALORES DE pH.



tetraciclina e de praseodímio usadas para a obtenção destes espectros foram $10^{-4}M$ e $10^{-1}M$, respectivamente.

Embora a Figura III.2 apresente apenas a variação ocorrida com a adição de íons de praseodímio à solução de tetraciclina, ela serve para ilustrar a variação provocada na posição do pico de absorção da solução de tetraciclina devida à adição dos íons dos demais elementos lantanídios àquela solução. As figuras que mostram a variação devida à adição destes outros elementos não foram incluídas apenas para evitar uma repetição de coisas análogas entre si.

A Figura III.3 mostra a localização dos picos de absorção, ou seja, os valores dos comprimentos de onda para os quais a absorção é máxima, tanto das soluções puras de tetraciclina como daquelas nas quais esta substância está em presença dos íons dos elementos: lantânio, praseodímio, európio, érbio, ítrio, urânio e tório, mantidas a diferentes valores de pH.

Os resultados obtidos mostram que, em se tratando de soluções de tetraciclina e metal nas concentrações que foram usadas para a realização destes experimentos, quando o pH é 3, por exemplo, não há formação de qualquer composto entre a tetraciclina e os íons La(III), Pr(III), Eu(III), Er(III) e Y(III), e também que em soluções de pH 1,60 não há formação de composto entre a tetraciclina e os íons $UO_2(II)$ ou Th(IV). Esta conclusão decorre do fato de que para todos os casos citados, a localização do pico de absorção das misturas constituídas por solução de tetra

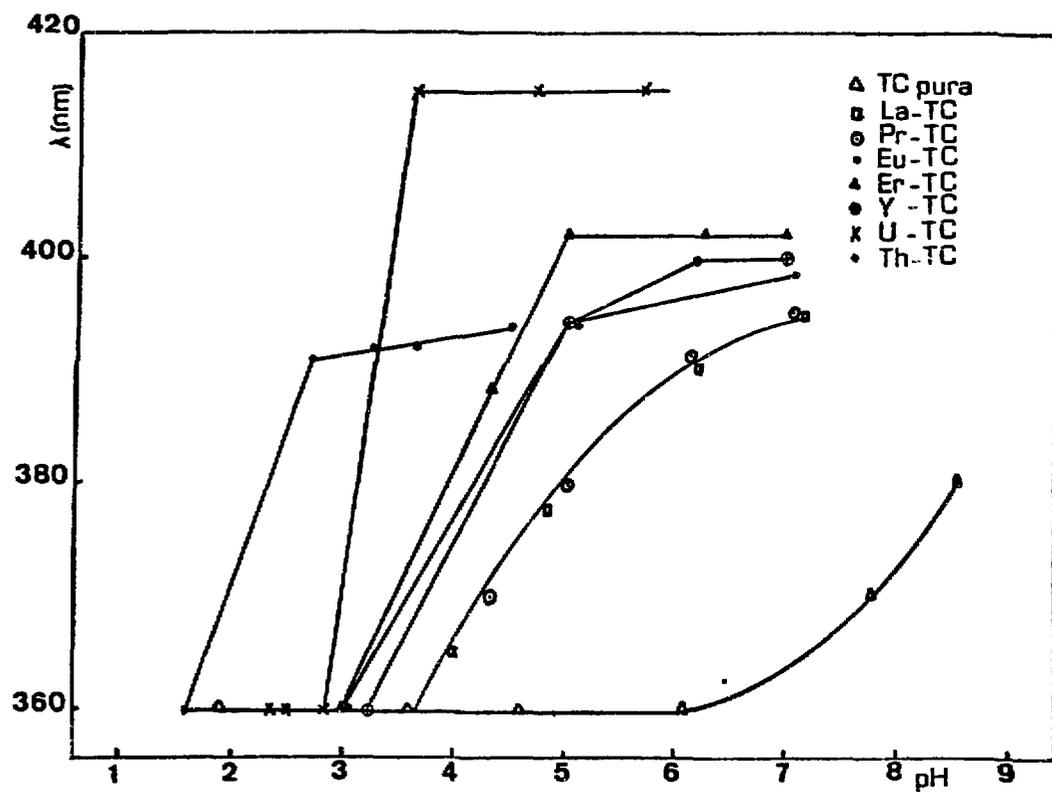


FIGURA III.3

LOCALIZAÇÃO DO PICO DE ABSORÇÃO DE SOLUÇÕES DE TETRACICLINA PURA E EM PRESENÇA DE ÍONS METÁLICOS, A DIFERENTES VALORES DE pH.

CAP. III

.38A.

CAP. III

. 30.

tetraciclina e dos íons desses elementos coincide com a localização do pico de absorção de soluções puras de tetraciclina, ou seja, 350 nanômetros. Porém, à medida que o pH dessas misturas é elevado, seus espectros de absorção são alterados, havendo um deslocamento na posição do pico de absorção, indo tal pico se localizar ao redor de 400 nanômetros quando se trata de soluções de érbio, ítrio e európio cujo pH é maior do que 5. A Figura III.3 mostra também que no caso de tório e de urânio, esse deslocamento da posição do pico de absorção ocorre em valores de pH mais baixos do que quando se trata dos elementos lantanídeos e ítrio, dando uma indicação de que os complexos formados entre a tetraciclina e urânio ou tório são mais estáveis do que os complexos formados entre a tetraciclina e os elementos lantanídeos. Estas conclusões quanto à formação dos complexos entre a tetraciclina e os íons considerados, se basearam no critério segundo o qual o aparecimento de um pico de absorção ou o seu deslocamento, isto é, uma variação no valor do comprimento de onda para o qual a absorção é máxima, são considerados como fatos indicativos da formação de um composto.

Conforme será visto no Capítulo IV, em IV.6, experimentos relativos à extração com solventes, também levaram à conclusão de que em realidade ocorre a formação de compostos entre a tetraciclina e os íons dos elementos lantanídeos.

U_r		U_3	U_2	U_1	U_0			
					L_0	L_1	L_2	L_3
								L_r

CAPÍTULO IV

COMPORTAMENTO DOS COMPLEXOS Ln-TC, Sc-TC,
U-TC e Th-TC RELATIVAMENTE AO PROCESSO
DE EXTRAÇÃO COM SOLVENTES

Neste Capítulo serão descritos os estudos referentes à variação da extração dos elementos lantanídeos, do ítrio, do escândio, do urânio e do tório em função da variação do pH da fase aquosa, sendo mantida fixa a concentração da solução de tetraciclina, e também os referentes à variação da razão de distribuição dos elementos citados, com exceção do urânio e tório, em função da variação da concentração da solução de tetraciclina, sendo mantido fixo o pH da fase aquosa.

Antes, porém, serão apresentados os experimentos preliminares que foram efetuados tendo em vista a realização dos estudos citados.

A finalidade de tais experimentos foi a de investigar alguns aspectos do sistema considerado, a saber, a ocorrência ou não de extração dos elementos lantanídeos pelo álcool benzílico na ausência do agente complexante, a formação ou não de complexos polinucleares nos sistemas examinados, a duração da ca-

pacidade de extração da solução de tetraciclina em álcool benzílico, a influência da presença de cloreto de sódio sobre a extração e o estabelecimento do tempo de agitação necessário para ser atingido o equilíbrio entre as fases.

IV.1. - E q u i p a m e n t o

- a. Espectrômetro de raios gama, monocanal, associado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço, de dimensões 5,00x4,38 centímetros.
- b. Espectrômetro de raios gama, multicanal, associado a um detector de Ge-Li (27 cm³; resolução, para o raio gama de 1,33 MeV do Cobalto-60, igual a 2,1 keV).
- c. Medidor de pH Metrohm-Herisau Modelo E-350B.
- d. Agitador Mecânico.
- e. Centrífuga.
- f. Contador Proporcional e Contador Geiger ligados a escalímetro("scaler").

IV.2. - R e a g e n t e s

- a. Óxidos dos elementos lantanídeos^(*), de escândio, e de ítrio, de procedência BDH (pureza 99,9%).

(*) - Com exceção do promécio.

- b. Promécio-147 em solução clorídrica (0,5N) sob a forma livre de carregador, de procedência New England Nuclear.
- c. Cloro-36 sob a forma de $H^{36}Cl$ de procedência Tracer lab.
- d. Diuranato de amônio nuclearmente puro fornecido, por empréstimo, pela Coordenadoria de Engenharia Química do Instituto de Energia Atômica.
- e. Cloridrato de tetraciclina cedido por Laborterápica-Bristol, São Paulo.
- f. Álcool Benzílico de procedência Carlo Erba.
- g. Cloreto de sódio de procedência Merck.
- h. Água Oxigenada de procedência Carlo Erba.
- i. Ácido Clorídrico de procedência Carlo Erba.
- j. Ácido Nítrico de procedência Merck.
- k. Ácido Fluorídrico de procedência Carlo Erba.
- l. Hidróxido de sódio de procedência Carlo Erba.
- m. Resina Catiônica-Bio-Rad AG 50W-X8 100-200 mesh (forma H^+).
- n. Resina Aniônica Amberlite CG 400 100-200 mesh (forma Cl^-).

Todos os reagentes usados neste trabalho eram de grau analítico.

IV.3. - Preparo das Soluções UsadasIV.3.1. - Soluções dos Traçadores Radioativos dos Elementos Lantanídios, do Ítrio e do Escândio

Para a preparação das soluções dos traçadores radioativos dos elementos lantanídios, com exceção do promécio, e também de escândio e de ítrio, foram pesadas massas da ordem de 2 miligramas dos óxidos de cada um destes elementos, em seguida os óxidos foram acondicionados em folha de alumínio (de uso doméstico) e irradiados com neutrons térmicos sob um fluxo da ordem de 5×10^{12} neutrons.cm⁻².s⁻¹, no reator de pesquisas do Instituto de Energia Atômica (IEA-R1). A maioria das amostras foi irradiada durante 30 minutos, porém, no caso do disprósio, cuja secção de choque é muito elevada, este tempo foi reduzido para um minuto. Houve casos também em que, devido às características nucleares dos isótopos alvos dos elementos considerados, o tempo de irradiação foi elevado para 8 horas. Este foi o caso de cério, térbio e túlio. Após a irradiação, os óxidos dos elementos considerados, com exceção do óxido de cério, foram dissolvidos com uma ou duas gotas de ácido clorídrico concentrado, a quente. A seguir foram feitas as diluições quantitativas necessárias, a fim de serem obtidas soluções de concentração 10^{-5} M relativamente ao íon metálico considerado. Estas foram as soluções usadas, posteriormente, para a execução dos experimentos de partição.

Para a preparação da solução de traçador de cério, o óxido, CeO₂, foi dissolvido com ácido sulfúrico concentrado, a quente. Após a dissolução foram adicionadas à solução u

ma ou duas gotas de água oxigenada (130 volumes) para reduzir o Ce(IV) a Ce(III).

A fim de que as soluções dos traçadores de todos os elementos estudados apresentassem o mesmo anion (Cl^-), a solução sulfúrica de cério foi transformada em solução clorídrica. Isto foi feito de maneira descrita a seguir.

A solução sulfúrica obtida na dissolução do óxido, depois de ser convenientemente diluída com água destilada, foi percolada por uma coluna de resina catiônica, (Bio-Rad AG-50W-X8-100-200 mesh), ficando retidos os íons Ce(III). A coluna de resina foi então lavada com água destilada até que o efluente não mais apresentasse os íons sulfato. Finalmente, uma eluição dos íons Ce(III) com solução de ácido clorídrico de concentração 6N, forneceu uma solução de traçador de cério em meio clorídrico. Esta solução foi, em seguida, evaporada, em banho-maria, até secura e o resíduo retomado com solução de ácido clorídrico de concentração 0,1N, sendo esta a solução que foi usada para a execução dos experimentos de partição.

IV.3.2. - Solução de Promécio-147

A solução de promécio-147 usada para a execução dos experimentos de partição foi obtida por simples diluição, com água destilada, da solução clorídrica (HCl 0,5N) fornecida por New England Nuclear. No caso deste elemento, do qual não existem isótopos estáveis, foi usada uma solução livre de carregador.

CAP. IV

IV.5.5. - Obtenção do Traçador Tório-234 livre de Carregador e Preparo da Respectiva Solução

Para obter o traçador tório-234 foi usada a técnica descrita por Palomares e Travesi⁽³⁰⁾,

O traçador tório-234 foi obtido a partir de uma solução concentrada (aproximadamente 100 g/l) de nitrato de urânio, tendo esta, por sua vez, sido obtida por dissolução de diuranato de amônio com solução de ácido nítrico de concentração 7N. O tório-234, descendente do urânio-238, foi coletado por meio da precipitação do fluoreto de lantânio, que funcionou como carregador. O precipitado obtido foi lavado com água destilada e dissolvido com uma mistura constituída por solução saturada de ácido bórico e por ácido nítrico concentrado. Esta precipitação do fluoreto de lantânio foi repetida três vezes. Em seguida, por adição de solução concentrada de hidróxido de amônio, foi precipitado o hidróxido de lantânio, que mais uma vez funcionou como carregador para o tório-234. Depois de ser lavado, o hidróxido de lantânio foi dissolvido com 20 mililitros de solução de ácido nítrico de concentração 7N. A solução assim obtida foi percolada por uma coluna de dimensões 0,8 centímetros de diâmetro e 15 centímetros de altura, de resina aniônica, (Amberlite CG-400;100-200 mesh) previamente condicionada com solução de ácido nítrico de concentração 7N. Após a percolação, a coluna de resina foi lavada com 80 mililitros de solução de ácido nítrico de concentração 7N e o tório foi, a seguir, eluído com 60 mililitros de solução de ácido clorídrico 2,4N, obtendo-se desta forma uma solução

clorídrica de tório-234 livre de carregador. Esta solução foi evaporada até secar e o resíduo retomado com solução de ácido clorídrico 0,1N. Esta foi a solução usada para os experimentos de partição.

IV.3.4. - Solução de Cloreto de Urânio

A solução de cloreto de urânio usada nos experimentos de partição foi preparada por dissolução do diuranato de amônio com ácido clorídrico concentrado. Após a dissolução, foram feitas as diluições necessárias a fim de ser obtida uma solução de concentração $10^{-5}M$ em urânio, que foi a usada para a realização dos experimentos.

IV.3.5. - Solução de Cloro-36

A solução de cloro-36, livre de carregador e sob a forma de $H^{36}Cl$ foi usada conforme recebida do fornecedor.

IV.3.6. - Solução de Cloreto de Sódio

Foi preparada por dissolução de cloreto de sódio em água destilada, obtendo-se uma solução de concentração 5,3 molar.

IV.3.7. - Solução de Cloridrato de Tetraciclina em Álcool Benzílico

A tetraciclina sob a forma de seu cloridrato foi

dissolvida com álcool benzílico. A dissolução não foi obtida prontamente, sendo necessário um ligeiro aquecimento. Este foi feito usando-se um banho de água aquecida a aproximadamente 60-70°C. Após a dissolução, a solução obtida foi diluída com álcool benzílico até serem atingidas as concentrações desejadas. As concentrações das soluções usadas neste trabalho são: $1,25 \times 10^{-3} M$; $1,60 \times 10^{-3} M$; $2,00 \times 10^{-3} M$; $2,50 \times 10^{-3} M$; $3,20 \times 10^{-3} M$; $4,00 \times 10^{-3} M$; $6,00 \times 10^{-3} M$; $8,00 \times 10^{-3} M$; $10,00 \times 10^{-3} M$ e $20,00 \times 10^{-3} M$.

IV.4. - Cálculo dos Parâmetros que Descrevem o Comportamento de um Sistema de Extração

IV.4.1. - Cálculo da Razão de Distribuição

De acordo com a definição da razão de distribuição, q , apresentada em II.1.2, é necessário, para seu cálculo, que sejam conhecidas as concentrações totais do soluto em cada uma das fases.

Uma vez que a radioatividade de uma solução é diretamente proporcional à massa do soluto que dá origem a esta radioatividade, segue que para a determinação da razão de distribuição de um soluto qualquer, basta que sejam medidas as radioatividades presentes em alíquotas de igual volume de ambas as fases. Assim sendo, no caso de se trabalhar com alíquotas de volume unitário, o valor da razão de distribuição, q , de um soluto qualquer será dado pela relação seguinte:

$$q = \frac{(\text{cpm/ml})_o}{(\text{cpm/ml})_a} \quad (\text{IV.1})$$

onde o numerador representa a radioatividade, em número de contagens por minuto, de um mililitro da fase orgânica e o denominador, a radioatividade, em número de contagens por minuto, de um mililitro da fase aquosa.

A simples menção da maneira de efetuar as medidas necessárias para o cálculo da razão da distribuição, já é suficiente para dar uma idéia da facilidade que o uso dos radioisótopos traz para a realização dos estudos onde é utilizada a técnica de extração com solventes. No momento, está sendo mostrada a facilidade existente no que diz respeito à determinação do principal parâmetro concernente a qualquer sistema de extração, tal seja, a razão de distribuição. Na continuação da apresentação deste trabalho será posta em evidência outra vantagem decorrente do uso dos radioisótopos no estudo considerado e que consiste na possibilidade, bastante ampla, de identificação e determinação quantitativa de diferentes elementos presentes em qualquer uma das duas fases, sem necessidade de uma separação química. Este fato toma particular interesse quando se trata de sistemas formados por vários elementos lantanídeos, dadas as dificuldades que os processos clássicos apresentam para a determinação individual destes elementos, quando em mistura.

IV.4.2. - Cálculo da Porcentagem de Extração

O cálculo da porcentagem de extração, E, correspondente a cada experimento de partição, foi feito usando-se a relação seguinte:

$$E = \frac{(\text{cpm/ml})_o V_o}{(\text{cpm/ml})_o V_o + (\text{cpm/ml})_a V_a} \quad (\text{IV.2})$$

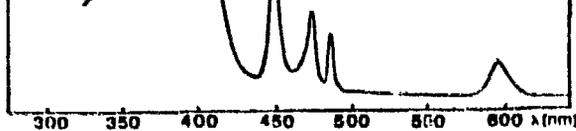
onde $(\text{cpm/ml})_o$ representa a radioatividade, em número de contagens por minuto, de um mililitro da fase orgânica e $(\text{cpm/ml})_a$ representa a radioatividade, em número de contagens por minuto, de um mililitro da fase aquosa, sendo V_o e V_a os volumes das fases orgânica e aquosa, respectivamente.

IV.5. - Modo de Operação Adotado para a Realização dos Experimentos de Partição

Para a execução dos experimentos de partição foram usados funis de separação especialmente feitos para este fim. Trata-se de recipientes de forma cilíndrica, cuja câmara, onde as fases aquosa e orgânica são postas em contato, é formada por um tubo de 11 centímetros de comprimento, com diâmetro de 1,8 centímetros. Eles são dotados de uma torneira na parte inferior e de rolha esmerilhada na parte superior.

Foram usados tais recipientes porque, com isto, tornou-se possível que o ajuste dos valores de pH das fases aquosas fosse feito em presença das fases orgânicas correspondentes, mergulhando-se o eletrodo do medidor de pH diretamente na fase aquosa dentro do funil de separação.

As soluções usadas na operação de extração eram constituídas do seguinte: a 1,0 mililitro de solução aquosa de cloreto de sódio de concentração 5,3 molar eram adicionados 5,0



mililitros da solução de concentração $10^{-5}M$ do traçador radioativo do elemento em estudo^(*) e 5,0 mililitros da solução de concentração $10^{-2}M$ de tetraciclina em álcool benzílico. No sistema assim constituído, a concentração final de cloreto de sódio na fase aquosa era 0,9 molar. No item IV.6.2 será considerado, com detalhes, o estudo da conveniência da adição da solução de cloreto de sódio aos sistemas de extração. Em seguida, por adição de volumes adequados de soluções diluídas de ácido clorídrico (concentração 0,3N) ou de hidróxido de sódio (concentração 0,1N) era feito o ajuste do pH aos valores em que seriam posteriormente executados os experimentos de partição. Para a adição destas soluções eram usadas microburetas e os volumes adicionados, que variavam entre 0,01 e 1,00 mililitros, eram anotados, a fim de que, ao serem feitos os cálculos das porcentagens de metal extraído, fossem feitas as necessárias correções devido ao fato de os volumes das duas fases não serem iguais.

Para ser estabelecido o equilíbrio entre as fases, o que foi feito à temperatura ambiente, os recipientes que as continham eram submetidos à agitação, sendo usado para esta finalidade um agitador mecânico. O tempo de agitação usado para a realização de todos os experimentos de partição foi de quinze minutos. No item IV.6.3 são dados os detalhes dos experimentos que levaram a adotar este tempo de agitação. Terminada a agitação e após uma separação inicial e grosseira das fases, por decantação

(*) - Com exceção de urânio, caso em que foi usada solução de urânio natural (diuranato de amônio).

CAP. IV

101.

apenas, nos próprios recipientes onde fora feita a operação de extração, cada uma delas era transferida para um tubo de centrífuga, a fim de que, por meio de uma operação de centrifugação com duração de quatro minutos, fosse obtida a separação completa entre ambas as fases. Depois de ser feita a separação das fases, era medido o valor do 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 eram, então, tomadas alíquotas de 1,0 mililitro, cujas radioatividades eram medidas.

Para a realização destas medidas foi usado um espectrômetro de radiações gama acoplado a um detector constituído por um cristal de cintilação de NaI(Tl) do tipo poço, de dimensões 5,00x4,38 centímetros. No caso do promécio, que é um emissor de partículas beta apenas, foi usado um contador proporcional, a fluxo de gás, Nastasi e Abrão⁽³¹⁾, para as medidas da radioatividade das soluções, devida a este elemento.

Para a execução das determinações experimentais dos parâmetros que descrevem o comportamento, quanto à extração de determinado elemento químico, que são a razão de distribuição, q, e a porcentagem de extração, E, do metal em estudo, as medidas da radioatividade foram feitas em sistema integral, isto é, sem discriminação de energias, uma vez que a radioatividade presente em cada uma das fases era devida apenas ao único elemento presente no sistema, isto é, àquele cujos parâmetros estavam sendo determinados.

CAP. IV

Por outro lado, as medidas da radioatividade relativas à execução das experiências em que foi examinada a possibilidade de separação entre diferentes elementos, e que constam do Capítulo V, foram feitas usando-se um espectrômetro de raios gama, multicanal. Neste caso, as medidas das radioatividades devidas aos radioisótopos dos diferentes elementos presentes em cada sistema considerado, foram feitas aproveitando-se os fotopicos devidos às diferentes energias das radiações gama características de cada radioisótopo.

IV.6. - Experimentos Preliminares

IV.6.1. - Verificação da Ocorrência ou Não da Extração dos Elementos Lantanídios pelo Álcool Benzílico

O álcool benzílico foi o solvente orgânico usado para dissolver o cloridrato de tetraciclina e para a extração do complexo formado. A fim de verificar se o próprio solvente teria a propriedade de extrair os elementos lantanídios, foram executados experimentos onde soluções aquosas de traçadores de lantânio e európio, mantidas a diferentes valores de pH, foram postas em contato e agitadas com álcool benzílico apenas.

Os experimentos foram realizados conforme descrito em IV.5, a menos, obviamente, da presença da solução de tetraciclina.

Tanto no caso do lantânio, onde o pH das soluções aquosas variou no intervalo compreendido entre 2,90 e 6,80,

CAP. IV

como o caso do európio, para o qual a variação do pH foi feita no intervalo que vai de 1,50 até 8,00 não foi detectada nenhuma radioatividade na fase orgânica. Isto é, não foi encontrado nem lantânio nem európio na fase orgânica, mostrando que o álcool benzílico, por si só, não extrai quer um quer outro dos elementos usados para a realização deste teste. Dada a semelhança existente entre as propriedades dos elementos lantanídios, o resultado encontrado para lantânio e európio, isto é, o fato de estes elementos não serem extraídos pelo álcool benzílico, foi extrapolado para os demais elementos lantanídios.

IV.6.2. - Influência da Presença de Cloreto de Sódio Sobre a Extração dos Elementos Lantanídios e Escândio

Considerando-se soluções de mesmo pH, a adição de solução de cloreto de sódio ao sistema de extração constituído por elementos lantanídios-tetraciclina-álcool benzílico-ácido clorídrico resulta num aumento da porcentagem de extração dos metais. Isto foi o que mostraram os resultados dos experimentos de partição executados com traçadores de lantânio e de európio, estes como representantes do grupo dos elementos lantanídios, e também com traçador de escândio, em presença e em ausência de cloreto de sódio.

Os experimentos foram realizados conforme o modo de operação descrito em IV.5 sendo usada solução de tetraciclina de concentração 10^{-2} molar.

benzílico na ausência do agente complexante, a formação ou não de complexos polinucleares nos sistemas examinados, a duração da ca-

CAP. IV

.54.

Os resultados apresentados sob a forma de porcentagem de metal extraído. E, encontrados para a extração do európio, de soluções mantidas a diferentes valores de pH, umas contendo cloreto de sódio e outras não, estão na Tabela IV.1.

Para o lantânio foi realizada experiência a um único valor de pH, a saber, 2,60. A porcentagem de lantânio extraído da solução que continha o cloreto de sódio foi de 27,7%, enquanto que na outra solução, onde não fora colocado o cloreto de sódio, a porcentagem de extração foi de apenas 0,9%.

Na Figura IV.1 estão representadas as curvas que mostram a variação da porcentagem de extração em função da variação do pH, para soluções de escândio, umas contendo cloreto de sódio e outras não. Conforme estas curvas estão mostrando, a adição de cloreto de sódio à uma solução que contém íons de escândio, provoca um abaixamento de 2,0 unidades no valor do $pH_{1/2}$. Este fato consiste num exemplo flagrante do efeito da adição de cloreto de sódio sobre a extração.

Os resultados encontrados mostram que a adição de cloreto de sódio ao sistema de extração permite que as operações de extração dos metais em estudo, sejam efetuadas com soluções mantidas em valores de pH mais baixos do que os que são necessários para que a extração ocorra quando não está presente aquele eletrólito.

Isto é uma vantagem porque, quando se trata

T A B E L A IV.1

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) DE EURÓPIO EM
PRESENÇA E EM AUSÊNCIA DE CLORETO DE SÓDIO

pH	2,00		2,20		2,40		2,60	
	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não	Sim	Não
E	14,0	0,5	32,5	1,5	65,0	5,0	86,0	10,6

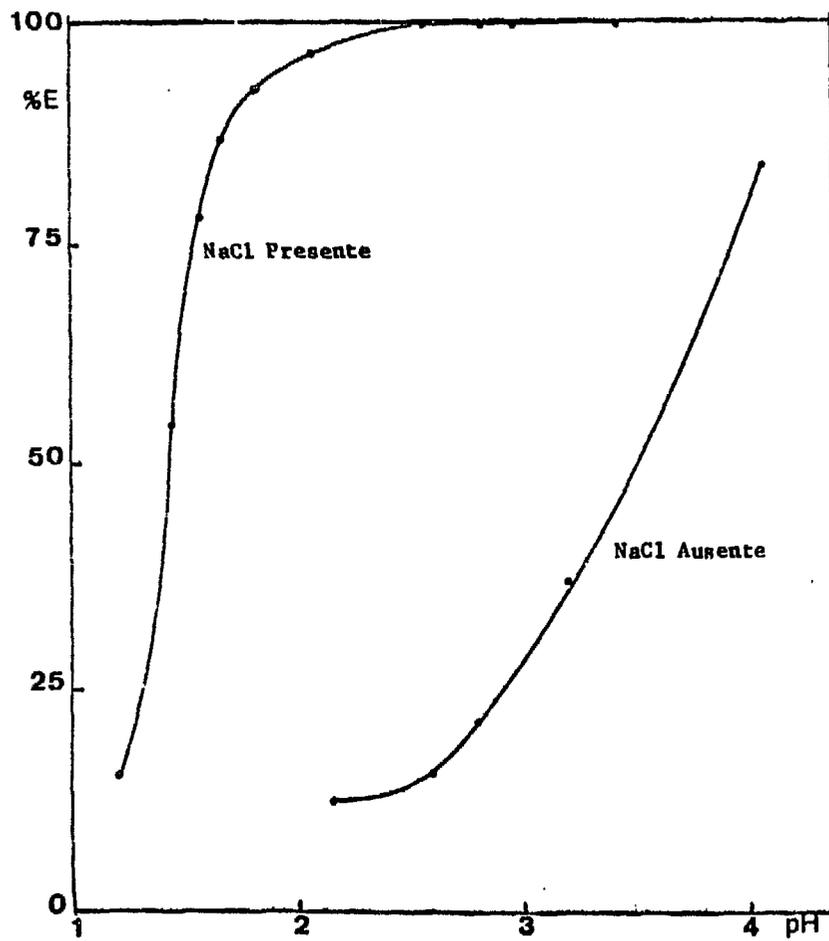
Concentração da Solução de Tetraciclina: 10^{-2} M.

Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: 0,9M.

Concentração da Solução de Cloreto de Európio: 10^{-5} M.

FIGURA IV.1

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DO ESCÂNDIO EM FUNÇÃO DA
VARIAÇÃO DO pH, EM PRESENÇA E EM AUSÊNCIA DE CLORETO DE SÓDIO.



de íons susceptíveis de sofrer hidrólise, quanto mais baixo for o valor do pH em que ocorrer a extração, tanto melhor, pois com isto fica eliminada a possibilidade de que tais íons hidrolisem ou cheguem mesmo a precipitar sob a forma de hidróxido, antes de serem extraídos.

Para o caso específico dos elementos lantanídeos, dados de literatura⁽³²⁾ mostram que em soluções de pH ao redor de 7, os íons La(III), Ce(III), Pr(III), Tb(III) e Y(III) já estão hidrolisados, na proporção de 1%, e os íons UO₂(II) e Sc(III) já apresentam esta mesma proporção de hidrólise em soluções cujos pH's apresentam o valor de apenas 3,2.

Uma das maneiras de conseguir que uma extração ocorra em soluções de pH baixo, é usar a solução do agente extraente em concentração elevada. Porém, o limite superior da concentração de agente extraente é estabelecido pela solubilidade deste no diluente. No caso da tetraciclina, cuja solubilidade é de 10,8 mg/ml⁽²⁾, a solução de concentração máxima que pode ser obtida é $2,25 \times 10^{-2}$ M.

Assim sendo, tendo sido verificado que com a adição de cloreto de sódio ao sistema de extração esta ficava favorecida, o estudo do comportamento dos compostos formados entre a tetraciclina e os elementos considerados neste trabalho, foi feito para sistemas em cuja fase aquosa estava sempre presente o cloreto de sódio.

A adição de cloreto de sódio aos sistemas de extração, além de trazer a vantagem já considerada, proporciona mais uma, tal seja a de manter constante a força iônica do meio. Isto porque a concentração de cloreto de sódio presente na fase aquosa dos sistemas de extração considerados neste trabalho, era significativamente maior do que a concentração de quaisquer dos outros íons lá presentes.

Foi verificado por Ishidi et al.⁽³³⁾ que a adição de eletrólito melhorou a extração de érbio com acetilacetato devido a um aumento nos valores da razão de distribuição do quelato e da constante de dissociação do agente complexante.

IV.6.3. - Estabelecimento do Tempo de Agitação Necessário para ser Atingido o Equilíbrio entre as Fases

A fim de ser estabelecido qual seria o tempo de agitação necessário para que as duas fases atingissem o equilíbrio, foram realizados vários experimentos de partição nos quais as fases aquosa e orgânica estiveram em contato, sob agitação, durante intervalos de tempo que variaram desde 3 até 150 minutos.

Desde que pode se dar o caso de que o tempo de agitação necessário para ser atingido o equilíbrio seja diferente para soluções de diferentes pH's⁽²⁸⁾, foram realizadas duas séries de experimentos de partição. Em uma delas o pH das amostras foi mantido em 2,50 e na outra em 3,80.

Os experimentos de partição foram executados usando-se uma solução de traçador de lantânio. Os valores de pH nos quais os experimentos foram executados, foram escolhidos a partir do conhecimento prévio de que, quando é usada para extração uma solução de concentração $10^{-2}M$ de tetraciclina em álcool benzílico, soluções de lantânio, cujos valores de pH são 2,50 e 3,80, apresentam extração incipiente e quase completa, respectivamente.

A concentração da solução de tetraciclina usada neste experimento ($10^{-2}M$) é a mesma da solução usada no estudo da variação da porcentagem de extração dos elementos considerados, em função da variação do pH da fase aquosa, e que será apresentado no item IV.7.1.

Os experimentos de partição foram realizados conforme descrito em IV.5.

Os resultados encontrados nas duas séries de experimentos, uma para cada valor de pH, são os que estão nas Tabelas IV.2 e IV.3.

A partir de tais resultados pode-se concluir que três minutos de agitação já são suficientes para ser estabelecido o equilíbrio. Porém, para deixar uma margem de segurança quanto ao trabalho prático, o tempo de agitação adotado para a realização dos experimentos de partição foi de quinze minutos.

T A B E L A IV.2

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO (E)COM A VARIAÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO DAS FASESpH da Fase Aquosa = 2,50

Tempo de Agitação (min)	3	10	30	60	150
E	4,4	3,8	4,5	5,3	5,2

Concentração da Solução de Tetraciclina: $10^{-2}M$.
 Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: $0,9M$.
 Concentração da Solução de Cloreto de Lantânio: $10^{-5}M$.

T A B E L A IV.3

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DE LANTÂNIO (E)COM A VARIAÇÃO DO TEMPO DE AGITAÇÃO DAS FASESpH da Fase Aquosa = 3,80

Tempo de Agitação (min)	3	10	30	60	120
E	98,7	98,3	98,6	98,4	98,6

Concentração da Solução de Tetraciclina: $10^{-2}M$.
 Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: $0,9M$.
 Concentração da Solução de Cloreto de Lantânio: $10^{-5}M$.

IV.6.4. - Verificação da Formação ou Não de Complexos Polinucleares no Sistema em Estudo

Com a finalidade de verificar se no sistema em estudo havia ou não a formação de complexos polinucleares, foi feito o estudo da variação da razão de distribuição do metal, q , em função da variação do pH, usando-se soluções de três concentrações diferentes do metal, sendo mantida constante a concentração da solução de tetraciclina em álcool benzílico.

Este é o tipo de teste que é feito quando se quer saber se há formação de complexos polinucleares porque quando se formam complexos deste tipo a razão de distribuição do metal, é função da concentração do metal⁽³⁴⁾.

Para a realização dos experimentos de partição referentes à verificação considerada neste item, que também foram executados conforme descrito em IV.5, foram usadas soluções de traçador de lantânio cujas concentrações eram $1 \times 10^{-5} M$, $5 \times 10^{-5} M$ e $10 \times 10^{-5} M$. A concentração da solução de tetraciclina usada nos três casos foi 10^{-2} molar.

Com as soluções de traçador de lantânio de cada uma das concentrações indicadas, foram executados vários experimentos de partição, cada um deles a um valor diferente de pH.

Os resultados obtidos para as razões de distribuição correspondentes aos diversos valores de pH em que os ex

perimentos de partição foram executados, e para cada uma das concentrações de metal, encontram-se na Tabela IV.4.

Para cada uma das três concentrações de metal usadas foi traçada a reta correspondente à variação de $\log q$ em função da variação do pH da fase aquosa.

O teste F de Snedecor⁽³⁵⁾, aplicado ao conjunto de valores obtidos experimentalmente, para verificar se haveria coincidência entre as retas mostrou que, considerando-se as três concentrações de metal, as retas obtidas são a mesma dentro de um nível de significância de 1%.

O fato de ter sido encontrada uma reta única para a variação de $\log q$ em função da variação do pH, quando se fez variar a concentração da solução do metal, leva à conclusão de que, dentro dos limites de concentração estudados, não há formação de complexos polinucleares, uma vez que a obtenção desta reta única veio demonstrar que os valores da razão de distribuição encontrados não dependem da concentração do metal.

IV.6.5. - Verificação da Variação da Eficácia para Extração, da Solução de Tetraciclina em Álcool Benzílico, em Função do Tempo Decorrido após o seu Preparo.

Para saber se é possível preparar uma solução de tetraciclina em álcool benzílico e guardá-la para uso posterior sem que haja alteração em seu comportamento quanto à extração, foi

T A B E L A IV.4

VARIAÇÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO ($\log q$) EM FUNÇÃO
DA VARIAÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA, PARA DIFERENTES
CONCENTRAÇÕES DA SOLUÇÃO DE METAL (LANTÂNIO).

pH	$\log q$		
	Concentração da Solução de Lantânio		
	$1 \times 10^{-5} M$	$5 \times 10^{-5} M$	$10 \times 10^{-5} M$
2,00	-2,4905	-2,5259	-2,3643
2,15	-2,1260	-2,1389	-2,1008
2,30	-1,7474	-1,7709	-1,7238
2,40	-1,5346	-1,6105	-1,4547
2,50	-1,3380	-1,3321	-1,1671
2,65	-0,9842	-0,9927	-0,8301
2,80	-0,6700	-0,6702	-0,4047

Concentração da Solução de Tetraciclina: $10^{-2} M$.

Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: 0,9M.

preparada uma solução de concentração 10^{-2} M de tetraciclina em álcool benzílico e com ela foram realizados experimentos de partição durante um período de 18 dias e mais um, 36 dias após o preparo da solução.

A solução preparada para a realização deste teste, assim como também todas as que foram usadas nos demais experimentos de partição constantes deste trabalho, foi guardada em frasco de cor ambar, sendo mantida à temperatura ambiente.

Para poder ser feita a comparação entre os resultados obtidos nos vários experimentos realizados durante o período de tempo acima mencionado, todos foram executados nas mesmas condições, principalmente no que diz respeito ao pH das fases aquosas, cujo valor foi mantido em 2,50.

Os experimentos de partição foram realizados conforme descrito em IV.5 sendo usada uma solução de traçador de térbio de concentração 10^{-5} molar.

Os resultados obtidos nos vários experimentos, apresentados sob a forma de porcentagem de extração (E), encontram-se na Tabela IV.5 e mostram que, pelo menos por um período de 18 dias após seu preparo, uma solução de concentração 10^{-2} M de tetraciclina em álcool benzílico pode ser guardada, mantendo-se inalterada no que diz respeito à sua ação como agente extraente.

O que levou a esta conclusão foi o fato de que

T A B E L A IV.5

PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO DE TÉRBIO (E) EM FUNÇÃO
DO TEMPO DE ARMAZENAMENTO DA SOLUÇÃO DE TETRA-
CICLINA.

Dias	1	3	9	11	18	36
E	62,1	65,3	65,7	62,6	65,2	53,4

Concentração da Solução de Tetraciclina: 10^{-2} M.

Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: 0,9M.

Concentração da Solução de Cloreto de Térbio: 10^{-5} M.

pH da Fase Aquosa: 2,50 .

os valores das porcentagens de extração, obtidos nos experimentos realizados durante este período de tempo, são suficientemente próximos entre si, para poderem ser considerados como um valor único.

Após 36 dias desde o preparo da solução de tetraciclina, a porcentagem de térbio extraído foi de apenas 53,4%. Este é um valor bem menor do que aqueles encontrados nos primeiros experimentos, mostrando que alguma alteração deve ter ocorrido na solução de tetraciclina após este período.

Uma das vantagens de tal estabilidade diz respeito à possibilidade de poder ser usada uma mesma solução do agente extraente, para a realização de estudos comparativos das propriedades quanto à extração de séries grandes de elementos, como é o que ocorre, por exemplo, com o grupo dos elementos lantanídeos.

IV.7. - Estudo da Variação da Extração dos Elementos Lantanídeos, Ítrio, Escândio, Urânio e Tório em Função da Variação do pH da Fase Aquosa

Para cada um dos elementos considerados neste estudo e que foram os elementos lantanídeos, o ítrio, o escândio, o urânio e o tório, foi determinada a variação de extração do metal em função da variação do pH da fase aquosa do sistema, sendo mantida constante a concentração da solução do agente extraente.

Neste trabalho, a finalidade principal de tais determinações foi a de examinar quais são as possibilidades que

a tetraciclina, como agente extraente, apresenta seja para a separação dos elementos lantanídeos entre si, seja para a separação destes elementos de tório, urânio e escândio.

A fase aquosa dos sistemas de extração referentes a cada um daqueles elementos era constituída por uma solução de concentração $10^{-5}M$ do elemento considerado, à qual era adicionada solução de cloreto de sódio, resultando numa solução cuja concentração final era $0,9M$ com relação a este eletrólito. Também faziam parte da fase aquosa os pequenos volumes das soluções de ácido clorídrico e de hidróxido de sódio que eram adicionados para ajustar os valores de pH. A fase orgânica dos referidos sistemas consistia de uma solução de concentração $10^{-2}M$ de tetraciclina em álcool benzílico.

Todos os experimentos de extração foram realizados conforme está descrito em IV.5, porém a técnica usada para a determinação das porcentagens de urânio extraído foi diferente daquela empregada no caso dos demais elementos.

As porcentagens de urânio extraído foram calculadas por diferença, depois de terem sido determinadas as porcentagens de urânio presentes nas fases aquosas referentes aos diversos experimentos de partição, cada um deles realizado a um valor diferente de pH. As determinações de urânio foram feitas usando-se a técnica descrita por Atalla^(36 e 36a) que se baseia na análise por ativação com neutrons epitérmicos.

Tais determinações foram executadas da seguinte maneira: após a operação de extração e subsequente separação das fases, de cada uma das fases aquosas foram tomadas alíquotas de 100 microlitros, transferidas para papel de filtro, secadas sob lâmpada de raios infravermelhos e depois de serem colocadas dentro de um invólucro de cádmio foram irradiadas com neutrons, no reator do IEA. Cada alíquota a ser analisada foi irradiada juntamente com um padrão de urânio, constituído por uma alíquota de uma solução de cloreto de urânio de concentração conhecida e secada sobre papel de filtro, como antes.

Para cada um dos elementos estudados encontram-se, na Tabela IV.6, os valores das porcentagens de extração, E, calculados conforme a relação IV.2 e dos logaritmos das razões de distribuição, calculadas, estas, conforme a relação IV.1, para os diversos valores de pH em que os experimentos de partição foram executados.

As curvas de extração relativas a cada um dos elementos considerados, e que estão representadas na Figura IV.2 mostram a variação da porcentagem de metal extraído em função da variação do pH da fase aquosa.

Na Figura IV.2 não estão representadas as curvas referentes aos elementos gadolínio, érbio, hólmio e lutécio porque a do gadolínio coincide com a do európio, as do érbio e hólmio confundem-se com a do disprósio, e a do lutécio com a do itérbio.

CAP. IV

TABELA IV.6

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) E DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO ($\log q$)
EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA.

Lantânio			Cério			Praseodímio			Neodímio		
pH	E	$\log q$	pH	E	$\log q$	pH	E	$\log q$	pH	E	$\log q$
2,10	0,5	-2,1856	1,85	0,4		1,70	0,2	-2,5302	1,85	0,9	-1,9245
2,35	2,0	-1,6022	2,10	1,4		2,00	1,0	-1,9119	2,05	2,4	-1,5111
2,60	5,9	-1,1199	2,30	2,9	-1,4435	2,10	2,1	-1,5832	2,25	8,8	-0,9314
2,90	24,2	-0,4168	2,50	7,9	-0,9867	2,45	11,9	-0,7883	2,45	24,4	-0,4082
3,00	41,2	-0,0752	2,65	16,2	-0,6303	2,70	31,4	-0,2591	2,65	49,8	+0,0766
3,05	47,4	+0,0350	2,85	35,0	-0,1803	2,95	70,5	+0,4576	2,75	61,1	+0,2751
3,25	73,9	+0,5362	3,20	79,7	+0,6882	3,25	93,3	+1,2256	2,90	79,8	+0,6778
3,55	90,3		3,50	94,2	+1,3058	3,45	96,7	+1,5533	3,10	91,3	+1,1038
3,70	94,6		3,70	97,2	+1,6386				3,45	96,6	
3,85	97,3								3,55	97,3	

Concentração da Solução de Tetraciclina: 10^{-2} M.
 Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: 0,9M.
 Concentração da Solução de Metal: 10^{-5} M.

CAP. IV

TABELA IV.6

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) E DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO (log q)
EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA.

(continuação)

Promécio			Samério			Európio			Gadolínio		
pH	E	log q	pH	E	log q	pH	E	log q	pH	E	log q
1,85	1,0	-1,8851	1,75	0,8	-1,9562	1,60	0,4	-2,2480	1,95	3,0	-1,4176
2,15	5,5	-1,1521	1,95	2,3	-1,5287	1,75	1,3	-1,8706	2,35	23,0	-0,4381
2,25	10,1	-0,8693	2,10	5,7	-1,1262	1,95	2,8	-1,4470	2,55	50,5	+0,0909
2,55	39,7	-0,1021	2,35	21,4	-0,4781	2,10	6,7	-1,0500	2,80	82,0	+0,7378
2,70	61,8	+0,2887	2,55	48,6	+0,0592	2,40	28,3	-0,3179	3,00	92,7	+1,1793
2,80	73,2	+0,5179	2,80	79,7	+0,6749	2,60	63,2	+0,3183	3,15	96,6	+1,5379
3,05	90,9	+1,0802	2,90	86,5	+0,8869	2,90	88,2	+0,9535	3,30	97,0	
3,40	96,6		3,50	99,4	+2,3170	2,95	92,8				
3,55	98,0					3,30	99,1				
3,70	98,6					3,50	99,7				

CAP. IV

TABELA IV.6

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) E DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO ($\log q$)
EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA.

(Continuação)

Térbio			Disprósio			Hólmio			Érbio		
pH	E	$\log q$	pH	E	$\log q$	pH	E	$\log q$	pH	E	$\log q$
1,80	1,8	-1,6220	1,60	0,7	-2,0302	1,60	0,8	-1,9385	1,55	0,8	-1,9842
1,90	4,3	-1,2493	1,75	1,8	-1,6267	1,75	2,0	-1,5666	1,70	2,0	-1,5783
2,10	10,6	-0,8321	1,95	5,4	-1,1452	1,95	5,9	-1,1000	1,90	5,7	-1,1188
2,35	31,7	-0,2480	2,10	12,8	-0,7421	2,10	14,5	-0,6778	2,05	12,2	-0,7642
2,55	63,3	+0,3189	2,35	40,7	-0,0771	2,35	44,4	-0,0110	2,15	21,2	-0,4803
2,65	80,2	+0,6874	2,55	73,0	+0,5153	2,60	80,1	+0,6886	2,30	40,1	-0,0885
2,90	93,0	+1,2036	2,80	91,7	+1,1219	2,75	92,1	+1,1471	2,55	71,1	+0,4733
3,00	96,5	+1,5224	2,90	94,9	+1,3529	3,05	98,1	+1,7853	2,75	89,9	+1,0306
3,20	98,1		3,10	98,9	+2,0183	3,20	99,3	+2,2156	2,95	96,3	+1,4894
3,40	99,1		3,50	99,9	+2,9845	3,35	99,6	+2,4796	3,25	99,2	+2,1726

CAP. IV

TABELA IV.6

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) E DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO (log q)
EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA.

(Continuação)

Túlio			Itérbio			Lutécio			Ítrio		
pH	E	log q	pH	E	log q	pH	E	log q	pH	E	log q
1,60	1,1	-1,8091	1,80	4,8	-1,1820	1,55	1,3	-1,7305	1,85	2,0	-1,5851
1,70	2,5	-1,4744	2,00	14,0	-0,6870	1,75	3,5	-1,3302	2,10	9,6	-0,8831
1,90	7,8	-0,9722	2,15	28,0	-0,3170	1,90	9,9	-0,8586	2,20	14,2	-0,6900
2,10	16,9	-0,5995	2,35	61,1	+0,2822	2,05	21,8	-0,4623	2,40	30,6	-0,2700
2,25	30,9	-0,2597	2,55	84,1	+0,8061	2,20	34,0	-0,1983	2,65	72,6	+0,5064
2,35	45,2	+0,0030	2,80	95,9	+1,4564	2,55	81,1	+0,7162	2,80	86,0	+0,8676
2,55	75,6	+0,5745	2,95	98,2	+1,8073	2,75	93,5	+1,2380	3,35	98,6	
2,75	90,5	+1,0615	3,10	98,9		2,95	97,2	+1,6222	4,05	99,8	
2,95	97,0	+1,5874	3,30	99,5		3,20	99,0	+2,0795			
3,30	99,5	+2,4143	3,40	99,7							

CAP. IV

TABELA IV.6

VARIAÇÃO DA PORCENTAGEM DE EXTRAÇÃO (E) E DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO (log q)
EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA.

(continuação)

Escândio			Urânio			Tório		
pH	E	log q	pH	E	log q	pH	E	log q
1,10	8,6							
1,30	30,8	-0,2576	0,75	0,7		0,40	4,5	
1,50	57,5	+0,2169	0,95	6,4	-1,1651	0,85	30,1	-0,3015
1,70	74,1	+0,5700	1,10	14,4	-0,7742	1,00	49,0	+0,0241
1,80	85,6	+0,8747	1,15	32,3	-0,3081	1,30	80,3	+0,6269
2,00	94,3	+1,3006	1,35	46,0	-0,0695	1,50	89,6	+1,0060
2,15	96,3	+1,5005	1,60	81,4	+0,6411	1,60	92,3	+1,1355
2,30	98,0		1,80	95,1	+1,2880	1,70	94,6	+1,2878
2,40	98,6		2,20	100,0		1,80	96,6	+1,4916
2,60	99,4					2,00	98,3	+1,7900
						2,20	99,0	+2,0158

138.

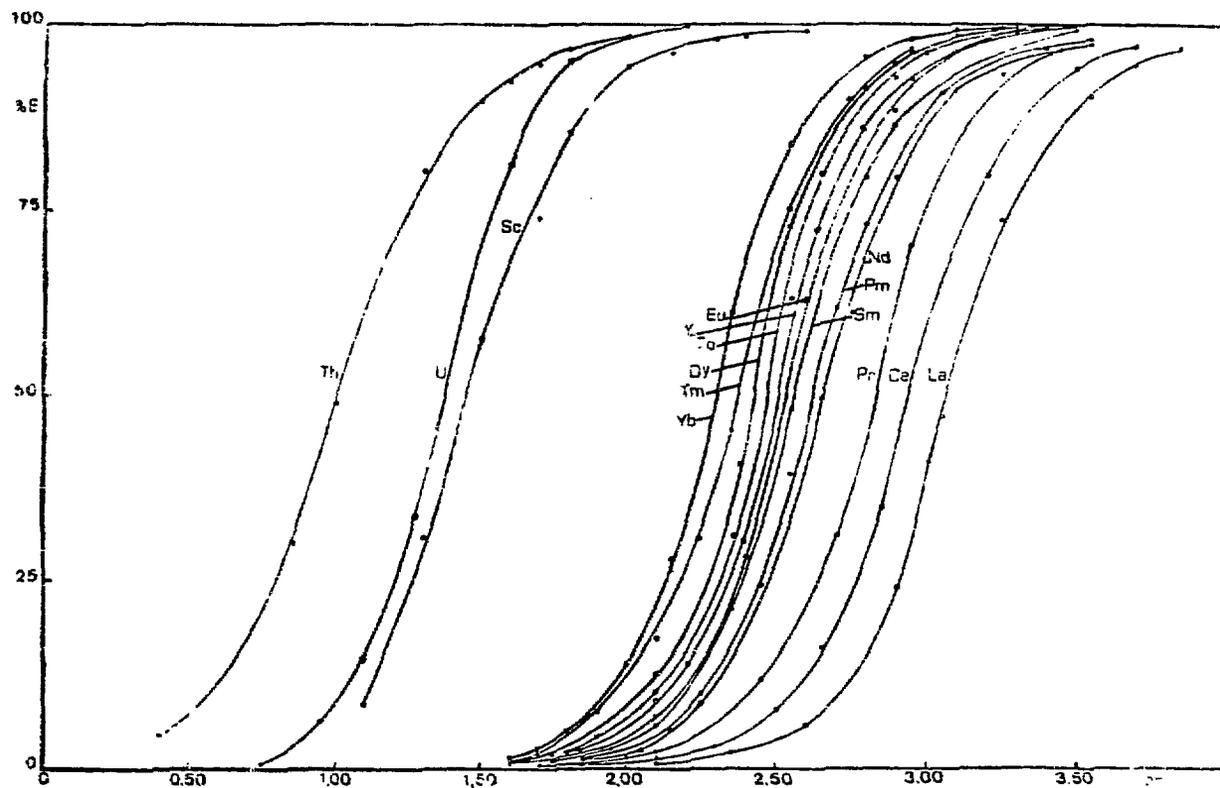


FIGURA IV.2

CURVAS DE EXTRACÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS, TÓRIO, URÂNIO E ESCÂNDIO

Concentração da Solução de Tetraciclina: 10^{-2} M.

Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: 0,9 M.

Concentração da Solução dos Cloretos Metálicos: 10^{-5} M.

Para a obtenção de cada uma das curvas de extração foram realizados experimentos de partição nos quais foi mantida constante a concentração da solução de tetraciclina ($10^{-2}M$) e fez-se variar o pH das fases aquosas, dentro de um intervalo tal em que as porcentagens de metal extraído variassem entre os limites de 0 e 100%.

Neste tipo de estudo a variação do pH deve ser feita em pequenos incrementos, da ordem de 0,1 ou 0,2 unidades, porque, conforme mostram os valores constantes da Tabela IV.6, somente assim será possível determinar os valores intermediários da porcentagem de extração. A Figura IV.2 mostra que em soluções de $pH=1,50$ inicia-se a extração dos elementos lantanídios "pesados" que são os mais facilmente extraíveis. E, em soluções de $pH=4,00$, já se tem a extração completa mesmo dos lantanídios "leves" que são os mais dificilmente extraíveis.

As curvas de extração da Figura IV.2 mostram também que urânio, tório e escândio são mais facilmente extraíveis do que os elementos lantanídios, sendo que em soluções de $pH 1,50$, as porcentagens de extração de tório, urânio e escândio são 90%, 70% e 58%, respectivamente.

Pode-se ver, portanto, que sob o ponto de vista analítico, as curvas de extração são muito úteis, principalmente no que diz respeito à indicação que elas dão quanto à possibilidade de obtenção de separações entre diferentes elementos, o que pode ser avaliado pela diferença existente entre os valores dos

respectivos $pH_{1/2}$, e também quanto à extensão em que ocorre uma determinada extração, para diferentes valores de pH da fase aquosa.

Entretanto, se sob o ponto de vista analítico é útil conhecer a variação da porcentagem de extração em função da variação do pH, por outro lado, o estudo da variação do logaritmo da razão de distribuição em função da variação do pH é um dos fundamentos em que se baseia a determinação não só da composição das espécies presentes no sistema de extração⁽³⁴⁾ mas também da estequiometria envolvida no processo de extração.

Por esse motivo é que, além de serem dadas as curvas de extração, os resultados da variação da extração em função da variação do pH serão apresentados também considerando-se a variação do logaritmo da razão de distribuição em função do pH.

Os valores das razões de distribuição obtidos e que se encontram na Tabela IV.6 se referem aos mesmos sistemas para os quais foram apresentadas as curvas de extração.

Para cada um dos elementos lantanídeos encontram-se, na Figura IV.3, as retas obtidas para a representação gráfica da variação do logaritmo da razão de distribuição, $\log q$, em função da variação do pH da fase aquosa.

Para cada um dos elementos considerados, partindo-se dos dados experimentais apresentados na Tabela IV.6, fo-

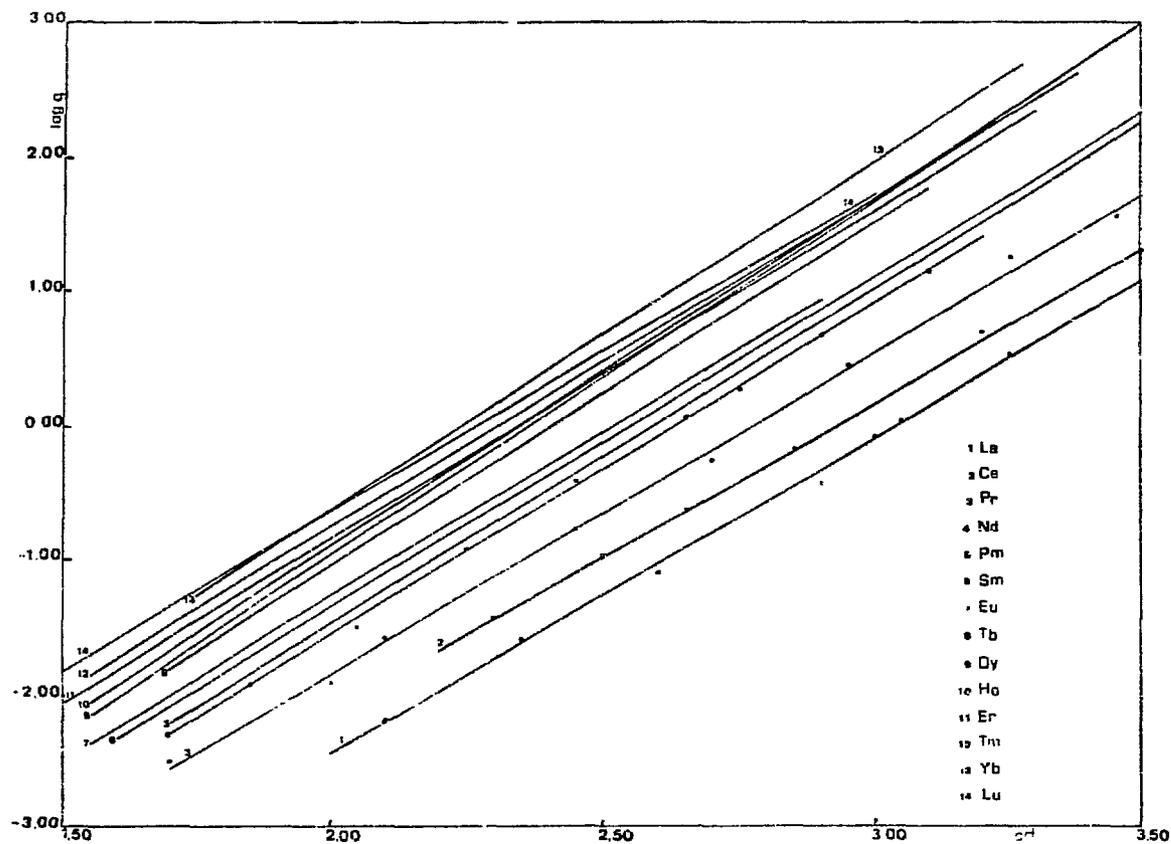


FIGURA IV.3
VARIAÇÃO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO ($\log q$)
EM FUNÇÃO DA VARIAÇÃO DO pH DA FASE AQUOSA.

CAP. IV

65A

ram calculados, pelo método dos quadrados mínimos, os parâmetros das retas

$$\log q = a \text{ pH} + b \quad (\text{IV.3})$$

que são as correspondentes às retas representadas pela expressão II.15, cujo coeficiente angular representa a carga média dos íons presentes na fase aquosa^(25.pg.24).

Os valores das ordenadas na origem, b, e dos coeficientes angulares, a, das retas que dão a variação de log q em função da variação do pH para os elementos estudados, encontram-se na Tabela IV.7, da qual constam também os respectivos desvios padrão, bem como os coeficientes de correlação, que, sendo muito próximos da unidade, indicam uma boa correlação linear entre log q e pH no intervalo de pH considerado.

Na Tabela IV.8 são apresentados os valores das razões de distribuição para soluções de pH igual a 2,50, os quais, para cada elemento considerado, foram lidos nas respectivas retas que dão a variação de log q = f(pH).

Na Tabela IV.9 encontram-se os valores dos fatores de separação, β , para os diferentes pares de elementos lan-tanídios. Os fatores de separação definidos pela relação II.16, foram calculados a partir dos valores das razões de distribuição apresentados na Tabela IV.8.

CAP. IV

TABELA IV.7

PARÂMETROS DAS RETAS: $\log q = a \text{ pH} + b$ RELATIVAS

AOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS, ESCÂNDIO E ÍTRIO.

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
a	2,36	2,31	2,39	2,47	2,50	2,46	2,46	2,48	2,57	2,66	2,59	2,46	2,45	2,61	2,37	2,50	2,11
	0,06	0,03	0,04	0,04	0,03	0,02	0,02	0,03	0,05	0,02	0,03	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,08
b	-7,17	-6,77	-6,63	-6,50	-6,51	-6,28	-6,20	-6,24	-6,19	-6,30	-6,08	-5,77	-5,67	-5,86	-5,39	-6,19	-2,97
	0,16	0,08	0,10	0,10	0,08	0,06	0,05	0,07	0,12	0,06	0,09	0,04	0,07	0,09	0,12	0,15	0,14
r	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997

= Coeficiente Angular.

= Desvio Padrão do Coeficiente Angular.

= Ordenada na Origem.

= Desvio Padrão da Ordenada na Origem.

= Coeficiente de Correlação.

CAP. IV

TABELA IV.8

RAZÕES DE DISTRIBUIÇÃO DOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y
q	0,055	0,10	0,22	0,46	0,55	0,74	0,89	0,89	1,95	2,24	2,46	2,51	2,89	4,79	3,24	1,12

Concentração da Solução de Tetraciclina: 10^{-2} M.

Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: 0,9M.

pH da Fase Aquosa: 2,50.

CAP. IV

TABELA IV.9

VALORES DOS FATORES DE SEPARAÇÃO. β , RELATIVOS A TODOS OS PARES DOS ELEMENTOS

LANTANÍDIOS e ÍTRIO, PARA SOLUÇÕES DE pH=2,50.

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
La															
Ce	1,82														
Pr	4,00	2,20													
Nd	8,36	4,60	2,09												
Pm	10,00	5,50	2,50	1,20											
Sm	13,45	7,40	3,36	1,61	1,35										
Eu	16,18	8,90	4,05	1,93	1,62	1,20									
Gd	16,18	8,90	4,05	1,93	1,62	1,20	1,00								
Tb	35,45	19,50	8,86	4,24	3,55	2,64	2,19	2,19							
Dy	40,73	22,40	10,18	4,87	4,07	3,03	2,52	2,52	1,15						
Ho	44,73	24,60	11,18	5,35	4,47	3,32	2,76	2,76	1,26	1,10					
Er	45,64	25,10	11,41	5,46	4,56	3,39	2,82	2,82	1,28	1,12	1,02				
Tm	52,55	28,90	13,14	6,28	5,25	3,91	3,25	3,25	1,48	1,29	1,17	1,15			
Yb	87,09	47,90	21,77	10,41	8,71	6,47	5,38	5,38	2,46	2,14	1,95	1,91	1,66		
Lu	58,91	32,40	14,73	7,04	5,89	4,38	3,64	3,64	1,66	1,45	1,32	1,29	1,12	1,48	
Y	20,36	11,20	5,09	2,43	2,04	1,51	1,26	1,26	1,74	2,00	2,20	2,24	2,58	4,28	2,89

660.

Os valores dos fatores de separação, β , encontrados permitem prever a maior ou menor facilidade, ou mesmo a impossibilidade, em alguns casos, de separar os elementos considerados.

IV.8. - Estudo da Variação da Razão de Distribuição dos Elementos Lantanídios em Função da Variação da Concentração da Solução de Tetraciclina.

Foi determinada a variação da razão de distribuição de cada um dos elementos lantanídios em função da variação da concentração da solução de tetraciclina, sendo mantido fixo o valor do pH das fases aquosas. Este estudo foi realizado porque, em conjunto com o estudo apresentado no item anterior, permite de terminar a composição da espécie extraída⁽³⁴⁾, conforme será visto no Capítulo VI, Discussão e Conclusões.

Conforme mostra a relação II.22 o coeficiente angular da reta que dá a variação do logaritmo da razão de distribuição em função da variação da concentração do agente extraente, representa o número de moléculas do complexante que estão ligadas ao metal.

Para cada um dos elementos considerados, foram realizados experimentos de partição usando-se soluções de tetraciclina das seguintes concentrações: $1,25 \times 10^{-3} M$; $1,60 \times 10^{-3} M$; $2,00 \times 10^{-3} M$; $2,50 \times 10^{-3} M$; $3,20 \times 10^{-3} M$; $4,00 \times 10^{-3} M$; $6,00 \times 10^{-3} M$; $8,00 \times 10^{-3} M$; $10,00 \times 10^{-3} M$ e $20,00 \times 10^{-3} M$, sendo mantida constante a

composição das fases aquosas com relação à concentração do metal, força iônica e pH.

A concentração do metal e de cloreto de sódio foram $10^{-5}M$ e $0,9M$, respectivamente, que são as mesmas em que foi feito o estudo da variação da extração em função da variação do pH.

Neste estudo, embora para a determinação relativa a cada um dos elementos lantanídios, todos os experimentos de partição tenham sido realizados com soluções mantidas no mesmo valor de pH, este valor variou de elemento para elemento, e foram os seguintes:

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
pH	3,00	3,00	3,05	2,80	2,80	2,50	2,45	2,50	2,40	2,30	2,40	2,35	2,40	2,40	2,30

Tendo sido estabelecido o intervalo da variação da concentração das soluções de tetraciclina que seriam usadas para os experimentos de partição, entre os valores $1,25 \times 10^{-3}M$ e $2 \times 10^{-2}M$, acima citados, os valores de pH em que seriam realizados experimentos de partição relativos a cada um dos elementos lantanídios, foram escolhidos de tal modo que para qualquer um dos elementos, os valores da razão de distribuição não fossem excessivamente altos ou excessivamente baixos.

Executando os experimentos relativos a cada elemento nos valores de pH acima indicados, a porcentagem de extração ficou compreendida entre valores que vão de alguns décimos a 90%.

O motivo de se procurar manter a extração dentro destes limites foi evitar erros grandes que podem ocorrer nas determinações, quando se trata de valores muito altos ou muito baixos da razão de distribuição, uma vez que nestes casos uma ou outra das fases estará muito rica ou muito pobre no metal que está se distribuindo entre elas.

Na Tabela IV.10 encontram-se os valores das razões de distribuição relativos a cada uma das concentrações das soluções de tetraciclina usada, e os valores de pH em que os experimentos relativos a cada elemento foram feitos.

Analogamente ao que foi feito no caso do estudo apresentado no item anterior (IV.7.1), também no estudo agora considerado, os parâmetros a' e b' das retas:

$$\log q' = a' \log [TC]_0 + b' \quad (IV.4)$$

foram calculados pelo método dos quadrados mínimos, com os dados experimentais constantes da Tabela IV.10.

As retas representadas pela expressão (IV.4) são as correspondentes às representadas pela expressão (II.22).

Na Tabela IV.11 estão relacionados os coeficientes angulares das retas que dão a variação do logaritmo da razão de distribuição, $\log q$, em função da variação da concentração da solução de tetraciclina, para cada um dos elementos estudados. As

CAP. IV

TABELA IV.10

VARIAÇÃO DO LOGARÍTMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO ($\log q$) EM FUNÇÃO
DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TETRACICLINA.

$\log [TC]$	$\log q$							
	La (pH = 3,00)	Ce (pH=3,00)	Pr (pH=3,05)	Nd (pH=2,80)	Pm (pH=2,80)	Sm (pH=2,50)	Eu (pH=2,45)	Gd (pH=2,50)
-2,9031	-2,0446	-1,8447	-1,8732	-1,9062	-1,7235	-2,1020	-2,1815	-2,3315
-2,7959	-1,7924	-1,5438	-1,5834	-1,6767	-1,5797	-1,8990	-2,0572	-1,9846
-2,6990	-1,6568	-1,4940	-1,3956	-1,3135	-1,4141	-1,6302	-1,7902	-1,7324
-2,6021	-1,4547	-1,4130	-1,1312	-1,2834	-1,1864	-1,5093	-1,6029	-1,4567
-2,4949	-1,2495	-0,9260	-0,9101	-0,8854	-0,8520	-1,2618	-1,3241	-1,2237
-2,3979	-0,9863	-0,6610	-0,6586	-0,6419	-0,7577	-1,0261	-1,1068	-0,9066
-2,2219	-0,4376	-0,2170	-0,1092	-0,2219	-0,1780	-0,4041	-0,6064	-0,5511
-2,0961	-0,1182	+0,0979	+0,2465	+0,2907	+0,0652	-0,1161	-0,1122	-0,1786
-2,0000	+0,1430	+0,4502	+0,4736	+0,5735	+0,4544	+0,1452	+0,1062	+0,2047
-1,6990	+0,7959	+1,0766	+1,2540	+1,2499	+1,2445	+0,8832	+0,9751	+0,8671

Concentração da Solução de Cloreto de Sódio: 0,9M.

Concentração da Solução de Metal: $10^{-5}M$.

CAP. IV

TABELA IV.10

VARIAÇÃO DO LOGARÍTIMO DA RAZÃO DE DISTRIBUIÇÃO ($\log q$) EM FUNÇÃO
DA VARIAÇÃO DA CONCENTRAÇÃO DA SOLUÇÃO DE TETRACICLINA.

(continuação)

log [TC]	log q								
	Tb (pH=2,40)	Dy (pH=2,30)	Ho (pH=2,40)	Er (pH=2,35)	Tm (pH=2,40)	Yb (pH=2,40)	Lu (pH=2,30)	Y (pH=2,50)	Sc (pH=1,55)
-2,9031	-1,9974	-2,2977	-2,3495	-2,2293	-1,9454	-1,8303	-2,0854	-2,2004	-1,2813
-2,7959	-1,8222	-2,1217	-1,8983	-1,8761	-1,7721	-1,5857	-1,7833	-2,0003	-1,0675
-2,6990	-1,5717	-1,8710	-1,7905	-1,6313	-1,5664	-1,3305	-1,6085	-1,8219	-0,8661
-2,6021	-1,2720	-1,6617	-1,4712	-1,4112	-1,2871	-1,0998	-1,3679	-1,4456	-0,7303
-2,4949	-1,0815	-1,2678	-1,2432	-1,1145	-1,0281	-0,7277	-1,1039	-1,2139	-0,4675
-2,3979	-0,7724	-1,0405	-1,0184	-0,8969	-0,6540	-0,4968	-0,8671	-1,0136	-0,3077
-2,2219	-0,3263	-0,5819	-0,5331	-0,4187	-0,1678	+0,0111	-0,4296	-0,6336	+0,0656
-2,0961	+0,0438	-0,2053	-0,2415	-0,0812	+0,1122	+0,3970	-0,0614	-0,2403	+0,3255
-2,0000	+0,2978	+0,0294	+0,1377	+0,1483	+0,3885	+0,6625	+0,1998	+0,0763	-0,5080
-1,6990	+1,1374	+1,0322	+1,0310	+1,0622	+1,3204	-1,3644	+1,0116		+1,0788

CAP. IV

TABELA IV.11

COEFICIENTES ANGULARES DAS RETAS: $\log q' = a' \log [TC] + b'$
 RELATIVAS AOS ELEMENTOS LANTANÍDIOS, ÍTRIO E ESCÂNDIO.

	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	Y	Sc
a'	2,40	2,52	2,58	2,65	2,52	2,50	2,69	2,65	2,64	2,66	2,70	2,59	2,80	2,80	2,55	2,50	2,00
$\sigma_{a'}$	0,06	0,10	0,05	0,07	0,08	0,06	0,08	0,05	0,04	0,06	0,07	0,02	0,04	0,04	0,03	0,07	0,02
c.c.	0,997	0,994	0,999	0,997	0,996	0,997	0,996	0,999	0,999	0,998	0,998	0,999	0,999	0,999	0,999	0,997	0,999

a' = Coeficiente Angular.

$\sigma_{a'}$ = Desvio Padrão do Coeficiente Angular.

c.c. = Coeficiente de Correção.

sím como também são dados os valores dos coeficientes de correlação das retas obtidas, mostrando uma boa condição de linearidade para a variação do logaritmo da razão de distribuição em função da variação da concentração do agente extraente.

Conforme mostram as Tabelas IV.7 e IV.11, relativamente aos íons trivalentes dos elementos lantanídeos tanto para as retas que dão a dependência existente entre o logaritmo da razão de distribuição e o pH, como para as que dão a dependência entre o logaritmo da razão de distribuição e a concentração da solução de tetraciclina, foram encontrados coeficientes angulares inferiores ao valor 3.

A presença de outro ligante aniônico, além da tetraciclina, no complexo extraído, poderia explicar os valores inferiores a 3 encontrados (26, p.458).

No sistema considerado, o único ligante aniônico que poderia ser co-extraído seria o íon Cl^- , presente como consequência do uso de cloreto de sódio para garantir força iônica constante.

A fim de verificar se tal co-extração ocorria, foi realizado um experimento de partição sendo adicionado, à fase aquosa do sistema, o isótopo radioativo cloro-36 como traçador, sob a forma de H^{36}Cl e livre de carregador.

A operação de extração foi executada conforme

IV.5, sendo, porém, usada uma solução inativa de cloreto de lantânio.

O pH da fase aquosa relativa a este experimento foi de 3,95. Este valor foi escolhido tendo em vista que, conforme mostra a curva de extração do lantânio, (Figura IV.2), para tais soluções, a extração do complexo La-TC é praticamente total, quando é usada solução de concentração $10^{-2}M$ de tetraciclina em álcool benzílico.

Após a separação das fases, de cada uma delas foram tomadas alíquotas de volume conveniente, cuja radioatividade foi medida usando-se um contador Geiger. Este foi o contador usado, uma vez que o isótopo cloro-36 emite apenas partículas beta. Estas medidas de radioatividade revelaram que a quantidade total de cloro-36, inicialmente colocada no sistema de extração, estava presente na fase aquosa, não sendo possível detectar qualquer atividade na fase orgânica. Assim sendo, o resultado deste experimento veio mostrar que o complexo extraído, La-TC, não contém cloro. Portanto, a razão de terem sido encontrados coeficientes angulares inferiores a 3 não é a presença de outros ligantes aniônicos na espécie extraída.

IV.9. - Determinação das Constantes de Extração Relativas aos Sistemas Elementos Lantanídios-Tetraciclina-Álcool Benzílico

A relação (II.13) pode ser escrita da seguinte maneira:

$$\log q = \log K + N \log [HA]_0 + N \text{ pH} \quad (IV.7)$$

Para sistemas nos quais é mantida constante a concentração do agente extraente, $[HA]_0$, e o pH varia, esta é a equação de uma reta cuja ordenada na origem b é dada por

$$b = \log K + N \log [HA]_0 \quad (IV.8)$$

Donde segue que a constante de extração, K , poderá ser calculada pela expressão

$$\log K = b - N \log [HA]_0 \quad (IV.9)$$

Sendo N os coeficientes angulares experimentais apresentados na Tabela IV.11 e b os valores das ordenadas na origem apresentados na Tabela IV.12.

A concentração do agente extraente $[HA]_0$, que é a concentração de tetraciclina não complexada, na situação de equilíbrio, foi tomada como sendo igual à concentração original, 10^{-2} molar, uma vez que esta era muito maior do que a concentração da solução de metal usada^(22,23,34).

Na segunda coluna da Tabela IV.12 encontram-se, sob a forma logarítmica, os valores das constantes de extração determinados, neste trabalho, pela expressão (IV.9) para o sistema formado pelos elementos lantanídeos-tetraciclina-álcool benzílico. Para efeito de comparação apresentam-se na mesma Ta--

bela, terceira coluna, os valores das constantes de extração para os sistemas formados pelos elementos lantanídeos-tenoiltrifluoroacetona-benzeno, obtidos por Bronaugh e Suttle⁽²²⁾.

Conforme se pode notar, as constantes de extração para o sistema elementos de terras raras-tetraciclina-álcool benzílico são apreciavelmente maiores que as correspondentes para o sistema terras raras-tenoiltrifluoroacetona-benzeno, conforme previsto por Stary⁽¹⁷⁾.

T A B E L A IV.12

CONSTANTES DE EXTRAÇÃO, K, PARA OS SISTEMAS
ELEMENTOS LANTANÍDIOS-TETRACICLINA E ELE--
MENTOS LANTANÍDIOS-TENOILTRIFLUOROACETONA.

Elemento	log K	
	Ln-TC ^(*)	Ln-TTA ^(**)
La	-2,37	-9,90
Ce	-1,73	-8,82
Pr	-1,47	-8,23
Nd	-1,20	-7,96
Pm	-1,47	-7,44
Sm	-1,28	-7,06
Eu	-0,82	-7,04
Gd	-0,94	-6,96
Tb	-0,96	-6,89
Dy	-0,98	-6,42
Ho	-0,68	-6,64
Er	-0,59	-
Tm	-0,07	-6,34
Yb	-0,26	-6,11
Lu	-0,29	-6,17

(*) Presente trabalho.

(**) Bronaugh e Suttle⁽²²⁾.

CAPÍTULO VAPLICAÇÃO A ALGUNS PROBLEMAS PRÁTICOS

Neste Capítulo serão apresentados os resultados obtidos nos experimentos realizados com o objetivo de separar alguns dos elementos lantanídios entre si, assim como também os resultados do experimento onde foi feita a separação de urânio irradiado de alguns dos elementos produzidos no processo de fissão. Neste último caso foi usada a técnica de extração simples. Para a separação dos elementos lantanídios entre si foi usada a técnica de extração em contra-corrente descontínua.

Esta última é a técnica apropriada para os casos, tal como é o presente, onde se quer separar compostos cujas razões de distribuição são da mesma ordem de grandeza.

Tomando-se como base os valores das razões de distribuição, anteriormente determinados, (Capítulo IV, Tabela IV.8) foram feitos os cálculos da distribuição dos complexos formados pelos elementos lantanídios e a tetraciclina entre os vários estádios de uma operação de extração múltipla em contra-corrente. Este cálculo teórico serve para dar a indicação de qual é o número de estádios necessário para ser obtida a separação entre dois ou mais elementos lantanídios presentes em uma mistura.

Usando-se a expressão (II.23), que dá o valor da fração, T_n, r , do elemento considerado, presente no frasco número r após n transferências, foram feitos os cálculos teóricos para a distribuição de todos os elementos lantanídeos considerando-se operações de extração em contra-corrente realizadas com 10, 20 e 30 transferências.

Estes cálculos foram feitos para o caso de soluções cujo pH tem o valor 2,50, sendo para isto tomados os valores das razões de distribuição correspondentes a soluções deste pH. Os valores calculados e que se encontram no Apêndice I, permitem prever quais as separações que podem ser obtidas para o sistema e condições experimentais considerados.

Dentre as separações que o cálculo teórico mostrou serem possíveis, foram efetuadas na prática as seguintes: a separação entre lantânio e túlio realizada com dez transferências e a separação entre praseodímio, európio e itérbio que foi realizada com 23 transferências. Ambas serão consideradas a seguir.

V.1. - Experimentos de Separação de Elementos Lantanídeos Entre Si.

V.1.1. - Separação de Lantânio e Túlio

Os cálculos teóricos, apresentados no Apêndice I, mostraram que para um sistema constituído por uma solução de concentração $10^{-2}M$ de tetraciclina em álcool benzílico e sendo 2,50 o pH da fase aquosa, um processo de extração múltipla em contra -

-corrente descontínua realizado com 10 transferências é suficiente para ser obtida a separação completa de uma mistura formada por lantânio e túlio.

Conforme consta da Tabela IV.9, o valor do fator de separação, β , para este par de elementos é 52,55, nas condições em que o experimento foi realizado.

Assim sendo, foi executado um experimento, nas condições acima referidas, para verificar a concordância entre o resultado obtido na prática e o previsto pelo quadro constante do Apêndice I.

A mistura a ser separada foi preparada adicionando-se volumes iguais de soluções de traçadores radioativos de lantânio e de túlio. A concentração de cada um destes elementos na mistura foi de 5×10^{-5} M.

Para evitar que fossem feitas correções devido ao fato de serem usados volumes diferentes das fases aquosa e orgânica, após a dissolução dos óxidos de ambos os elementos, as diluições necessárias foram feitas usando-se diretamente uma solução de cloreto de sódio de concentração 0,9M.

Para a execução deste experimento foi usado volume de 50 mililitros de cada uma das fases, e as operações de extração foram realizadas em funis de separação do tipo pera, com capacidade para 125 mililitros. O tempo de agitação, para ser a-

tingido o equilíbrio entre as fases, foi sempre de 15 minutos.

Para a primeira operação de extração foram colocados no primeiro frasco, o de número zero, 50 mililitros da mistura a ser separada e 50 mililitros da solução de tetraciclina. Depois de ter sido feita esta primeira operação e depois de separadas ambas as fases, a fase orgânica deste frasco foi transferida para o seguinte, que é o de número 1 e que já continha 50 mililitros de solução de cloreto de sódio de concentração 0,9M a pH 2,50. E ao frasco de número zero foram adicionados 50 mililitros de solução nova de tetraciclina. Em seguida estes dois frascos foram submetidos à agitação a fim de ser estabelecido o equilíbrio entre as fases presentes em cada um. Desta maneira prosseguiu o experimento sendo sempre feita a transferência das fases orgânicas para os respectivos frascos seguintes, todos eles contendo solução de cloreto de sódio e sendo sempre adicionada uma porção de fase orgânica nova no frasco número zero. As operações de transferência e agitação das fases foram repetidas até que se completassem as 10 transferências.

Depois de feitas as onze operações de extração e de separadas, por centrifugação, as fases aquosas e orgânicas correspondentes a cada um dos estádios da extração (frascos 0 até 10), de cada uma das fases foram tomadas alíquotas de 2,0 mililitros cujas radioatividades presentes devidas aos radioisótopos La-140 e Tm-170 foram medidas. Para isto foi usado um espectrômetro de raios gama, multianalisador, acoplado a detector de Ge-Li.

As medidas da radioatividade devida ao La-140 foram feitas aproveitando-se as radiações gama cuja energia é de 486,9 keV; com relação ao Tm-170 foram consideradas as radiações de 84,0 keV de energia.

Para calcular a fração de cada elemento presente em cada fase (aquosa e orgânica) de cada estágio da extração, foram tomadas como padrão alíquotas convenientes das soluções de ambos os traçadores usadas para a preparação da mistura a ser separada.

Na Tabela V.1 encontram-se os valores das frações de cada elemento presente em ambas as fases de cada frasco.

Estes resultados experimentalmente obtidos são mostrados também na Figura V.1, onde os valores que aparecem no eixo das ordenadas são dados pela soma das frações presentes nas fases aquosas e orgânicas correspondentes aos frascos cujos números estão colocados no eixo das abscissas. Para efeito de comparação são mostradas também as curvas correspondentes aos valores teóricos, dados no Apêndice I.

V.1.2. - Separação Entre Si de Praseodímio, Európio e Itérbio

A separação entre si de praseodímio, európio e itérbio foi feita usando-se técnica operatória análoga à descrita no caso da separação de lantânio e túlio, (item V.1.1.), a menos do número de transferências que no caso presente foi de 23.

T A B E L A V.1

FRAÇÕES DE LANTÂNIO E TÚLIO ENCONTRADAS
EM CADA UM DOS ESTÁDIOS DA EXTRAÇÃO.

Frasco (r)	Fração do Total Colocado					
	L a n t â n i o			T ú l i o		
	FA*	FO**	FA+FO	FA	FO	FA+FO
0	0,0211	0,7608	0,7819	-	-	-
1	0,0117	0,2596	0,2713	-	-	-
2	0,0041	0,0667	0,0708	-	-	-
3	0,0008	0,0129	0,0137	-	-	-
4	-	0,0016	0,0016	-	0,0021	0,0021
5	-	-	-	0,0036	0,0166	0,0202
6	-	-	-	0,0097	0,0684	0,0781
7	-	-	-	0,0335	0,1834	0,2169
8	-	-	-	0,0712	0,3694	0,4406
9	-	-	-	0,0649	0,2004	0,2653
10	-	-	-	0,0047	0,0032	0,0079
TOTAL	0,0377	1,1016	1,1393	0,1876	0,8435	1,0311

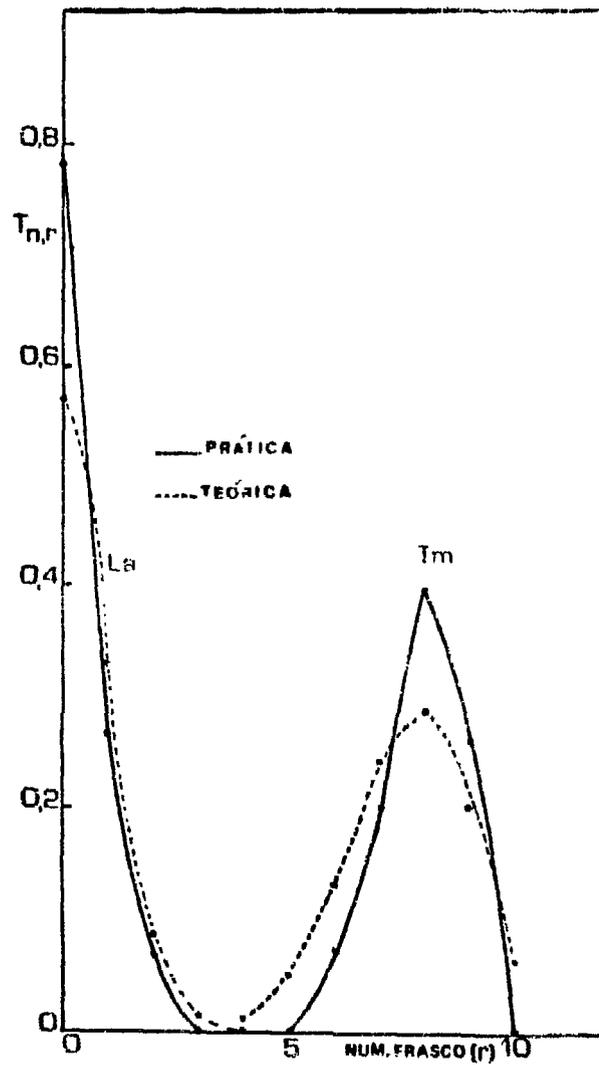
(*) FA = Fase Aquosa.

(**) FO = Fase Orgânica.

(-) Não Detectado.

FIGURA V.1

CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE LANTÂNIO E
TÚLIO DEPOIS DE 10 TRANSFERÊNCIAS.



(cont.)

log [T]	-2,90	-2,79	-2,69	-2,60	-2,49	-2,39	-2,22	-2,09	-2,00	-1,69
---------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------	-------

CAP. V

.79.

No caso da separação de praseodímio, európio e itérbio torna-se necessário que a operação de extração seja efetuada com um número maior de transferências do que o requerido no caso da separação do par lantânio e túlio. Isto é porque o fator de separação, β , do par praseodímio e itérbio é de 21,77 (Tabela IV.9), valor este bem menor do que o do par lantânio e túlio, e os valores dos fatores de separação dos pares praseodímio e európio e európio e itérbio são muito menores ainda, sendo de apenas 4,05 e 5,38, respectivamente.

As condições em que o experimento foi realizado também foram análogas às do caso anterior, sendo de $10^{-2}M$ a concentração da solução de tetraciclina e de 2,50 o pH das fases aquosas (solução de cloreto de sódio de concentração 0,9M). As concentrações das soluções de praseodímio, európio e itérbio usadas foram $3,3 \times 10^{-4}M$, $2,5 \times 10^{-5}M$ e $4,3 \times 10^{-5}M$, respectivamente.

As quantidades de praseodímio, európio e itérbio presentes nas alíquotas de ambas as fases correspondentes a cada um dos estádios de que se constituiu a operação da extração múltipla, foram determinadas medindo-se a radioatividade devida aos radioisótopos Pr-142, Eu-152 e Yb-175 que apresentam radiações gama características cujas energias são 1575,8 keV, 344,2 keV e 396,2 keV, respectivamente.

Neste experimento foram encontradas recuperações de 66,8, 74,0 e 81,6% para praseodímio, európio e itérbio, respectivamente. Como a finalidade deste experimento era examinar

a possibilidade de separação entre os elementos citados, aqueles valores foram considerados aceitáveis. O cálculo da recuperação de cada elemento foi feito tomando-se como base as contagens de alíquotas das respectivas soluções, com que foi preparada a mistura em estudo.

Para cada um dos elementos considerados, encontram-se na Tabela V.2 os valores das suas frações presentes em cada estágio da extração.

Na Figura V.2 são dadas as curvas de distribuição do praseodímio, európio e itérbio traçadas a partir dos valores apresentados na Tabela V.2. São dadas também as curvas teóricas de distribuição destes elementos, traçadas a partir dos valores das frações $T_{n,r}$ calculadas considerando-se os valores das razões de distribuição, q , de praseodímio, európio e itérbio, para soluções de $pH=2,50$, experimentalmente determinados, conforme anteriormente mencionado.

V.2. - Separação do Urânio Irrradiado de Alguns Produtos de Fissão.

Foi realizado um experimento de extração partindo-se de uma solução de urânio irradiado na qual estavam presentes, portanto, elementos produzidos no processo de fissão.

O urânio usado foi irradiado com neutrons térmicos durante 500 horas, sendo de 10 meses o período de tempo decorrido desde o fim da irradiação até à execução do experimento.

TABELA V.2

FRACÇÕES DE PRASEODÍMIO, EURÓPIO E ITÉRBIO ENCONTRADAS
EM CADA UM DOS ESTÁDIOS DA EXTRAÇÃO.

Elemento (Estrada)	Fração do Total Colocado								
	Praseodímio			Európio			Itérbio		
	FA*	FO**	FA+FO	FA*	FO**	FA+FO	FA*	FO**	FA+FO
0	0,0167	0,0043	0,0210	-	-	-	-	-	-
1	0,0433	0,0083	0,0516	-	-	-	-	-	-
2	0,0671	0,0114	0,0785	-	-	-	-	-	-
3	0,0678	0,0152	0,0830	-	-	-	-	-	-
4	0,0744	0,0170	0,0914	-	-	-	-	-	-
5	0,0648	0,0205	0,0853	-	-	-	-	-	-
6	0,0602	0,0238	0,0840	-	-	-	-	-	-
7	0,0538	0,0214	0,0752	-	-	-	-	-	-
8	0,0389	0,0110	0,0499	0,0026	0,0034	0,0060	-	-	-
9	0,0225	0,0055	0,0280	0,0044	0,0091	0,0135	-	-	-
10	0,0096	0,0033	0,0129	0,0111	0,0156	0,0267	-	-	-
11	0,0036	0,0008	0,0044	0,0204	0,0345	0,0549	-	-	-
12	0,0012	0,0008	0,0020	0,0306	0,0517	0,0823	0,0001	0,0006	0,0007
13	0,0003	0,0003	0,0006	0,0410	0,0744	0,1154	0,0005	0,0004	0,0009
14	-	-	-	0,0527	0,0870	0,1347	0,0002	0,0021	0,0023
15	-	-	-	0,0449	0,0839	0,1288	0,0006	0,0063	0,0069
16	-	-	-	0,0325	0,0636	0,0961	0,0030	0,0263	0,0293
17	-	-	-	0,0182	0,0325	0,0507	0,0089	0,0727	0,0816
18	-	-	-	0,0098	0,0135	0,0253	0,0150	0,1245	0,1395
19	-	-	-	0,0007	0,0052	0,0059	0,0018	0,2389	0,2702
20	-	-	-	-	-	-	0,0373	0,1876	0,2249
21	-	-	-	-	-	-	0,0153	0,0431	0,0584
22	-	-	-	-	-	-	0,0008	0,0008	0,0016
23	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tota.	0,1262	0,1436	0,6678	0,2689	0,4714	0,7403	0,1135	0,7028	0,8163

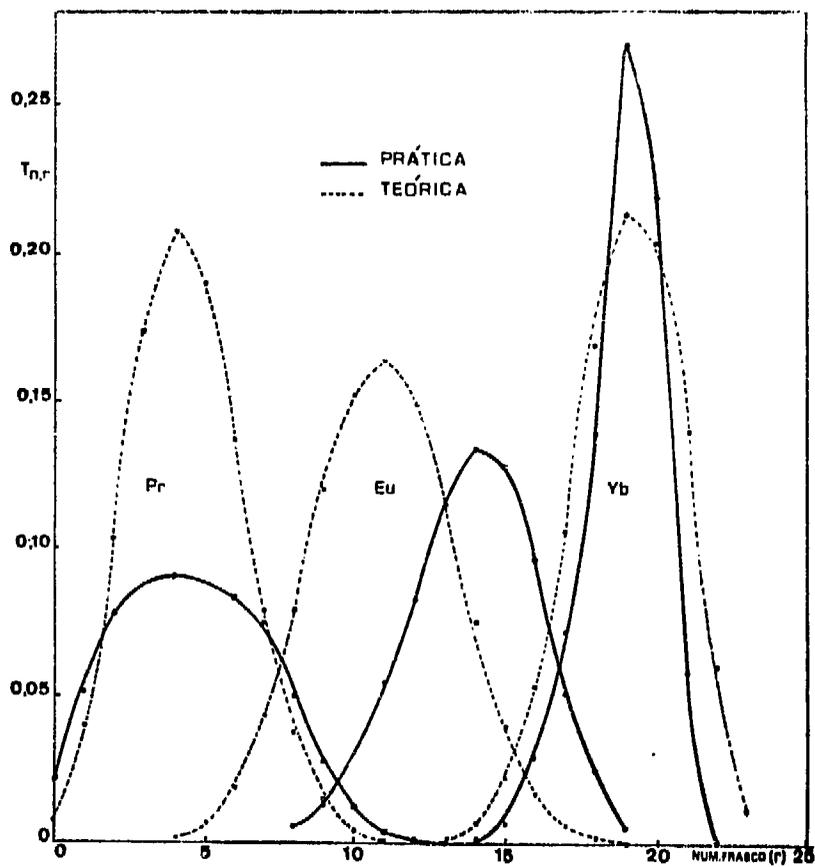
(*) FA = Fase Aquosa.

(**) FO = Fase Orgânica.

(-) Não Detectado.

FIGURA V.2

CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE PRASEODÍMIO, EURÓPIO
E ITÉRBIO DEPOIS DE 23 TRANSFERÊNCIAS.



Por este motivo somente se encontravam presentes na mistura, os ra dioisótopos de meias-vidas longas. Destes, foi considerado o com portamento, quanto à extração, dos elementos que apresentam radio isótopos emissores de radiação gama, a saber, césio-137, cério-144, cério-141, zircônio-95, nióbio-95, rutênio-106 e rutênio-103.

O urânio foi irradiado sob a forma de U_3O_8 sen do este dissolvido com solução de ácido clorídrico concentrado, a quente. Após a dissolução, a solução obtida foi diluída direta mente com solução de cloreto de sódio 0,9M, obtendo-se uma solu ção de concentração $10^{-5}M$ em urânio.

Para a execução deste experimento, que foi rea lizado em uma operação única de extração, o pH da fase aquosa foi mantido em 1,90, sendo de $10^{-2}M$ a concentração da solução de te traciclina em álcool benzílico.

Após a operação de extração e da separação, por centrifugação, das fases orgânica e aquosa, de cada uma destas fo ram tomadas alíquotas para a determinação dos teores presentes de cada um dos elementos considerados.

Para a análise do urânio foi usada a técnica, referida anteriormente, de irradiação do urânio com neutrons epi térmicos, Atalla^(36 e 36a).

A recuperação obtida para o urânio foi de 88,0%. Do total recuperado, foram encontrados 92% na fase orgânica e 8%

na fase aquosa.

A análise referente aos radioisótopos emissores de radiações gama foi feita usando-se um espectrômetro de radiações gama, multicanal, acoplado a um detector de Ge-Li.

As Figuras V.3 e V.4, onde estão representados os espectros de radiações gama de alíquotas das fases aquosa e orgânica respectivamente, mostram que tanto o cério como o césio permaneceram completamente na fase aquosa e que o zircônio foi totalmente extraído para a fase orgânica.

Para a obtenção destes espectros de radiações gama a alíquota da fase aquosa foi contada durante 20 minutos e a da fase orgânica durante 50 minutos. Isto foi feito assim para se poder afirmar com segurança que o cério e o césio estavam realmente ausentes da fase orgânica.

Devido ao fato de as amostras referentes aos espectros representados nas Figuras V.3 e V.4 terem sido contadas durante tempos diferentes, eles não se prestam para a interpretação quantitativa da partição dos elementos que se distribuíram entre ambas as fases, e que são o nióbio e o rutênio.

Foi feito também o cálculo das áreas de cada fotopico presente nos espectros de ambas as alíquotas e por comparação com as contagens de uma alíquota da mistura original foi constatado que 59% do nióbio foram extraídos para a fase orgânica

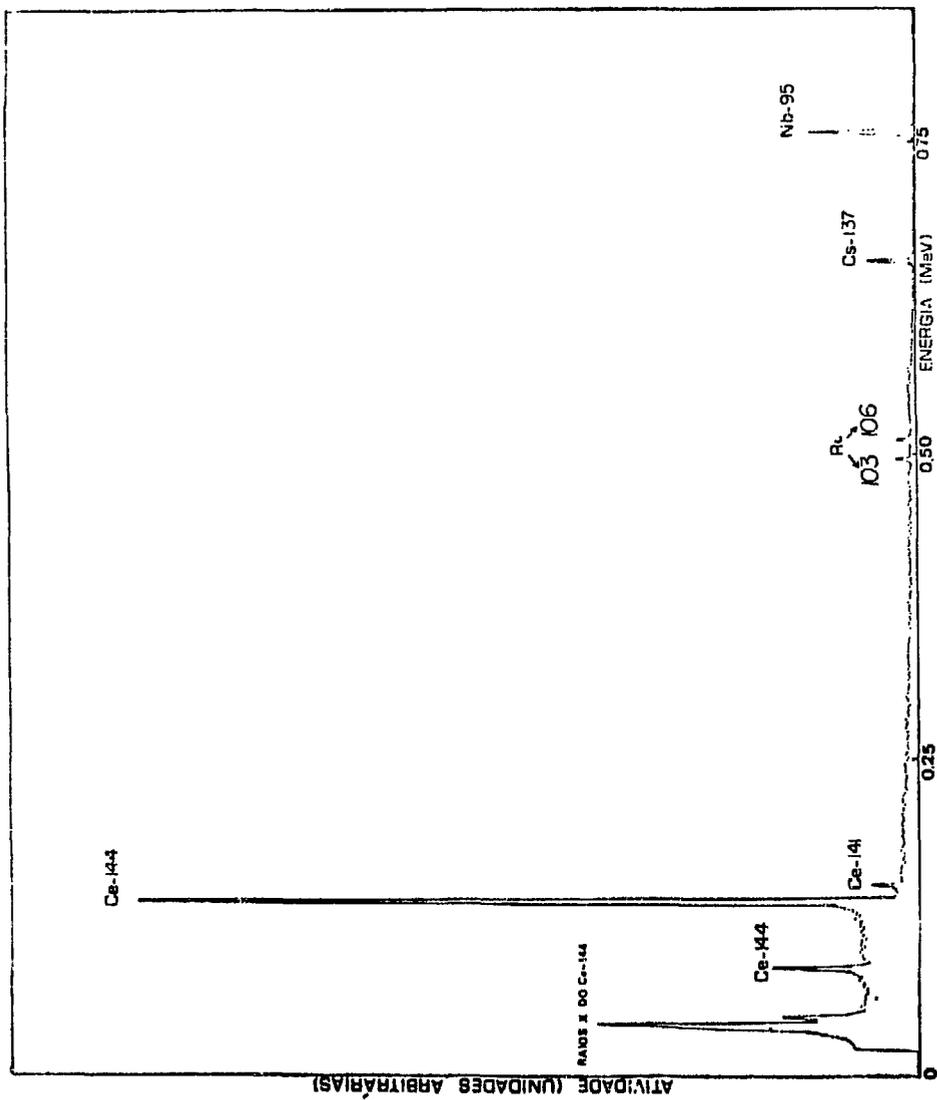


FIGURA V.3

ESPECTRO DE RADIAÇÕES GAMA DOS RADIOISÓTOPOS PRESENTES NA FASE AQUOSA.
Separação de Urânio e Produtos de Fissão.

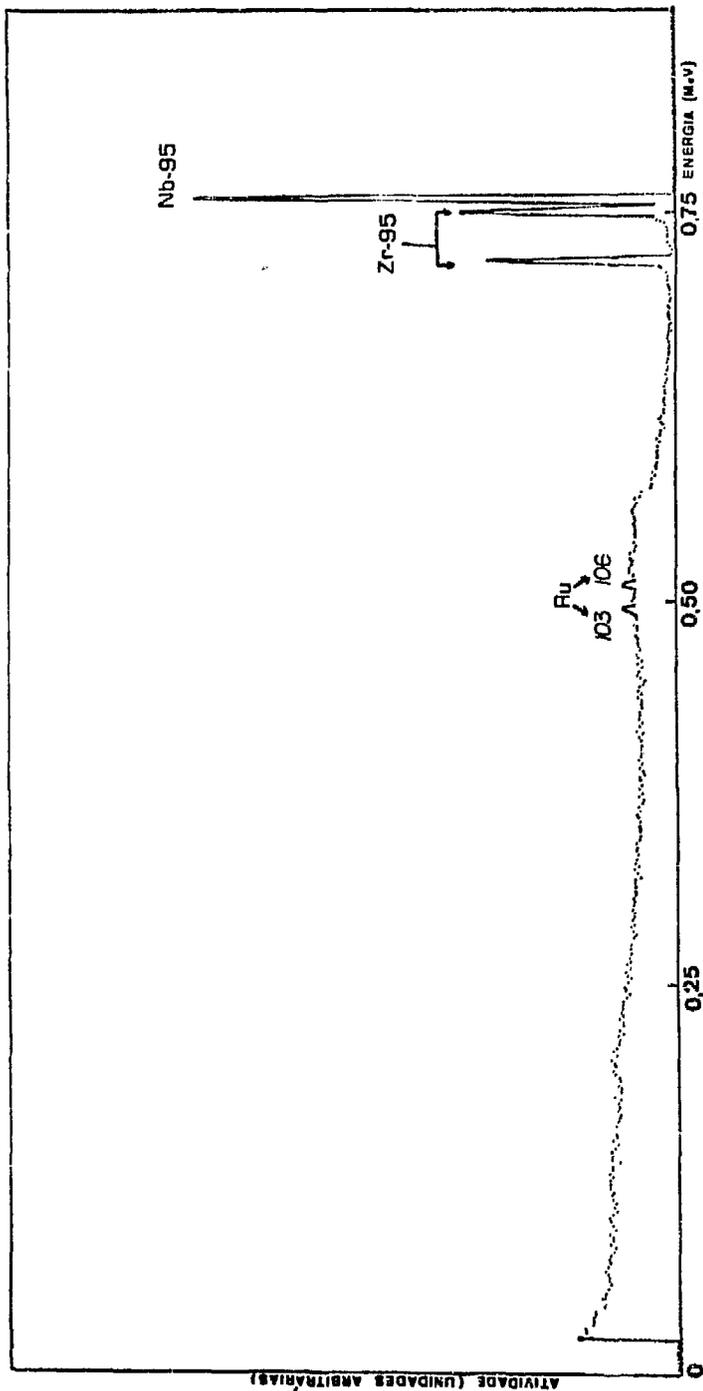


FIGURA V.4
ESPECTRO DE RADIAÇÕES GAMA DOS RADIOISÓTOPOS PRESENTES NA FASE ORGÂNICA.
Separação de Urânio e Produtos de Fissão.

e 41% permaneceram na fase aquosa, com relação ao rutênio, 75% foram encontrados na fase orgânica e 25% na fase aquosa.

Os cálculos vieram ainda comprovar que o cério e o césio permaneceram em sua totalidade na fase aquosa e que o zircônio foi totalmente extraído para a fase orgânica.

Embora os elementos zircônio e nióbio tenham sido extraídos juntamente com o urânio para a fase orgânica, este fato não exclui a possibilidade de uso do processo de extração com tetraciclina, para a separação do urânio irradiado. Este processo poderá ser usado, bastando para isto que, anteriormente à operação de extração, a mistura de urânio e produtos de fissão seja percolada por uma coluna de sílica gel, onde ficarão retidos o zircônio e o nióbio⁽³⁷⁾. Deve ser lembrado que o uso de colunas de sílica gel para a retenção de zircônio e nióbio é de uso generalizado nos processos de purificação do urânio.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Uma vez que a reação de formação de complexos entre íons metálicos e os agentes complexantes constituídos por ácidos iracos depende do pH, quando se quiz verificar se havia ou não formação de compostos entre a tetraciclina e os elementos lan-tanídios foi necessário que os experimentos relativos a tal constatação fossem realizados, como o foram, com soluções mantidas a diferentes valores de pH.

Conforme mostram os resultados apresentados na Figura III.3 os espectros de soluções puras de tetraciclina sofrem modificação quando o pH da solução é elevado para valores acima de 6,0. Porém, até este valor de pH o pico de absorção das soluções puras de tetraciclina se localiza em 360 nanômetros. Assim sendo, pode-se afirmar que o deslocamento dos picos de absorção das soluções onde a tetraciclina está em presença dos íons metálicos, sendo o pH inferior a 6,0, é devido a alterações provocadas na molécula orgânica pela presença dos íons metálicos.

Isto significa que, desde que se trabalhe em soluções de pH adequado, ocorre a formação de compostos entre a tetraciclina e os íons dos elementos lantanídios.

Os experimentos de verificação da formação dos complexos entre a tetraciclina e os elementos lantanídeos foram feitos somente para os elementos lantânio, praseodímio, európio e érbio porque, dada a semelhança existente entre as propriedades dos elementos lantanídeos, sendo constatado que havia a formação de complexos entre a tetraciclina e alguns dos elementos do grupo, poder-se-ia concluir que os demais elementos também os formariam sob condições análogas.

Para a execução dos experimentos foram escolhidos os elementos acima citados, considerando-se que eles podem ser tomados como representantes dos elementos lantanídeos leves, médios e pesados.

Tanto os estudos de Ishidate et al.⁽⁶⁾ que trabalharam com clorotetraciclina, como os de Conover⁽⁸⁾ que trabalhou com oxitetraciclina, mostraram que no caso destas duas substâncias é o pico de absorção localizado em 370 nanômetros que sofre alteração de posição ao reagir com íons metálicos. Ambos estes autores, cujos estudos associam o pico de absorção localizado em 370 nanômetros com o grupamento β -dicetona fenólica, concluíram ser este o grupamento responsável pela formação dos complexos metálicos quando, tanto a clorotetraciclina como a oxitetraciclina, reagem com íons metálicos.

Como no presente trabalho, foi verificado que o pico de absorção das soluções de tetraciclina localizado em 360 nanômetros, sofre deslocamento quando a uma solução de tetracicli

na são adicionadas soluções contendo os íons dos elementos lantanídios, chegou-se à conclusão de que, muito provavelmente, seja o grupamento β -dicetona fenólica da tetraciclina, o responsável pela formação dos compostos em estudo.

No caso do presente trabalho, o fato de a extração dos elementos lantanídios somente ocorrer quando é usada uma solução de tetraciclina em álcool benzílico e não quando é usado o álcool benzílico puro, conforme consta do item IV.6.1, também levou à conclusão de que em realidade, ocorre a formação de compostos entre a tetraciclina e os elementos lantanídios.

A molécula de tetraciclina da mesma forma que as dos seus derivados, oxitetraciclina e clorotetraciclina apresenta três grupamentos ácidos, que, conforme está indicado na fórmula estrutural geral das tetraciclinas que foi apresentada na página 2, são o sistema tricarbonil metano (A), a β -dicetona fenólica, (B), e o cátion amônio (C).

Leeson et al.⁽¹⁰⁾ fizeram a determinação dos valores das três constantes de dissociação referentes a cada um destes grupamentos e mostraram que os valores dos pK_a (K_a = constante de dissociação) correspondentes aos grupamentos tricarbonil metano, (A), β -dicetona fenólica, (B), e cátion amônio (C), são 3,70, 7,68 e 9,69, respectivamente.

Conforme ressaltou Albert⁽³⁾, somente o grupamento cujo valor da constante de dissociação é de aproximadamente

7 deve estar ionizado quando ocorre a combinação da molécula orgânica com íons metálicos, porém, os outros não.

Há, portanto, uma concordância entre os estudos de Albert⁽³⁾ e os de Ishidate et al.⁽⁶⁾ e os de Conover⁽⁸⁾, com relação à posição da molécula orgânica em que o íon metálico entra quando ocorre a formação dos complexos (grupo β -dicetona fenólica). O trabalho de Albert mostra também que, ao concorrer para a formação de complexos, estas substâncias orgânicas funcionam como monoácidos.

Se a tetraciclina funciona como um monoácido, quando se faz o estudo da dependência da extração, tanto com o pH da fase aquosa, como com a concentração da solução de tetraciclina (fase orgânica), dever-se-ia encontrar o valor 3 para os coeficientes angulares das retas que dão a variação de $\log q$ em função do pH e do $\log q$ em função da concentração da solução de tetraciclina, quando são considerados os íons trivalentes dos elementos lantanídeos.

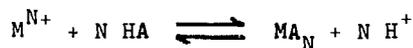
Conforme mostram as relações II.15 e II.22 quando se considera a extração do íon M^{N+} , o coeficiente angular das retas $\log q = \log K_1 + NpH$ e $\log q = \log K_2 + N \log [HA]_o$ terá o valor (+N) quando na fase aquosa houver apenas íons M^{N+} e na fase orgânica a espécie predominante for MA_N .

Uma vez que por uma questão de eletroneutralidade, as espécies carregadas são excluídas da passagem para a fase

orgânica, deve-se admitir que a espécie predominante na fase orgânica seja realmente LnTC_3 . Os valores inferiores a β obtidos experimentalmente para os coeficientes angulares das retas acima referidas, (Tabelas IV.7 e IV.11) estão mostrando que na fase aquosa existem outros íons além de Ln^{3+} .

Já que na região de pH onde os estudos relativos ao presente trabalho foram realizados é muito pouco provável que ocorra a hidrólise dos íons considerados e já que o composto extraído não apresenta nenhum outro anion além daquele da tetraciclina, (conforme foi mostrado no item IV.7.2, o íon Cl^- que é o único que poderia ser coextraído, não se incorpora à molécula da espécie extraída), a explicação plausível para os valores inferiores a β encontrados neste trabalho é que existam na fase aquosa além dos íons Ln^{3+} , também as espécies $(\text{LnTC}_2)^+$ ou $(\text{LnTC})^{++}$.

Embora quando, no Capítulo II, ao considerar teoricamente a equação que representa o equilíbrio que ocorre no processo de extração



os coeficientes de HA e de H^+ tenham sido considerados iguais entre si e iguais a N, é possível que estes coeficientes difiram entre si, diferindo ainda de N.

Poskanzer et al.⁽³⁸⁾, em seu trabalho onde consideraram o comportamento da tetraciclina como agente ex-

traente de íons metálicos, ressalta que se estiverem presentes na fase aquosa os complexos metal-TTA, os valores que, na equação que dá o equilíbrio de extração, aparecem como os coeficientes relativos à molécula do agente extraente e ao íon H^+ , podem ser diferentes entre si e ainda diferentes do valor da carga do íon metálico considerado.

Em realidade, frequentemente aparecem na literatura, trabalhos sobre a extração de elementos lantanídios, onde os valores encontrados experimentalmente para os coeficientes angulares das retas $\log q$ em função do pH $\log q$ em função da concentração do agente extraente, são menores que o valor teórico, 3.

Por exemplo, os valores dos coeficientes angulares das retas que dão a variação de $\log q$ em função da variação do pH encontrados por Bronaugh e Suttle⁽²²⁾ para os sistemas formados por elementos lantanídios e tenoiltrifluoroacetona foram:

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Tm	Yb	Lu
C.A.	2,95	2,83	2,83	2,81	2,45	2,93	2,76	2,88	2,57	2,94	2,75	3,01	3,13	3,13

C.A. = Coeficiente Angular.

Almeida^(39 e 39a), ao estudar os sistemas formados por elementos lantanídios e ácido difenil fosfínico, encontrou o valor 3 para os coeficientes angulares das retas que dão a variação de $\log q$ em função da variação de pH, porém, para as retas que dão a variação de $\log q$ em função da variação da concentração do

agente extraente, os valores dos coeficientes angulares encontrados variam desde 2,47 até 2,81. O conjunto de valores encontrados por Almeida^(39 e 39a) é dado a seguir:

Ln	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
C.A.	2,70	2,70	2,80	2,70	2,71	2,67	2,47	2,67	2,69	2,78	2,74	2,81	2,72	2,73

C.A. = Coeficiente Angular.

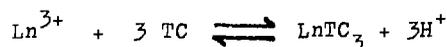
O teste de Snedecor⁽³⁵⁾ quando aplicado aos conjuntos dos valores experimentais, obtidos no presente trabalho e a partir dos quais foram traçadas as retas $\log q = f(\text{pH})$ e $\log q = f(\log \text{TC})$ revelou que as retas referentes a cada um dos dois estudos não são paralelas.

O fato de terem sido encontrados valores diferentes para os coeficientes angulares das retas referentes aos vários elementos lantanídios parece evidenciar as pequenas diferenças existentes no comportamento de cada um destes elementos, com relação à complexação, apesar da semelhança de propriedades existente entre os elementos lantanídios.

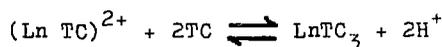
Um exame dos valores dos coeficientes angulares apresentados nas Tabelas IV.7 e IV.11 mostram que parece existir uma tendência de crescimento de tais valores, à medida que aumenta o número atômico.

O fato de terem sido encontrados valores abai

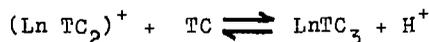
xo de três para os coeficientes angulares parece mostrar que ao lado de equilíbrio:



devem existir outros também, um dos quais seria:



e o outro:



As espécies $(\text{Ln TC})^{2+}$ e $(\text{Ln TC}_2)^+$ estariam presentes na fase aquosa, devido ao fato de a formação dos complexos ocorrer em etapas sucessivas. Os diferentes valores dos coeficientes angulares encontrados para as retas correspondentes a cada um dos elementos lantanídeos, seriam devidos à diferente proporção com que cada um destes três equilíbrios contribui para a situação de equilíbrio geral no caso de cada elemento em particular.

Deve ser aqui ressaltado que em um artigo intitulado "The Meaning of Slope Analysis in Solvent Extraction Chemistry" Danesi et al.⁽⁴⁰⁾ chamam a atenção para o fato de que frequentemente têm sido encontrados valores fracionários para o coeficiente do agente extraente, e que isto tem sido atribuído à variação dos coeficientes de atividade da fase orgânica com a variação da concentração do próprio agente extraente.

Considerando-se as retas apresentadas na Figura IV.3, que dão a variação de $\log q$ em função da variação do pH da fase aquosa, pode-se observar que as correspondentes aos elementos lantânio, cério, praseodímio, neodímio, promécio, samário, európio^(*), gadolínio^(*) e térbio, embora não sejam paralelas, seguem a ordem crescente dos números atômicos, com o valor da razão de distribuição crescendo na mesma ordem. Já as retas referentes aos elementos disprósio, hólmio e érbio se entrecruzam, o mesmo acontecendo com as retas relativas ao itérbio e ao lutécio. O entrecruzamento destas retas reflete a inversão dos valores das razões de distribuição dos respectivos elementos, para diferentes valores de pH.

O mesmo tipo geral de inversão foi verificado por Sweet e Brengartner⁽²⁴⁾ no trabalho sobre a separação dos elementos lantanídios usando a 1,1,1,2,2,3,3-heptafluoro-7,7-dimetil-4,6-octanodiona como agente extraente. Tal inversão ocorre para os pares de elementos formados por európio e gadolínio, disprósio e hólmio e também itérbio e lutécio.

O exame da Figura IV.3 mostra também que entre as retas relativas aos elementos lantanídios leves (La até Gd) existe um espaçamento maior do que o existente entre as referentes aos elementos lantanídios pesados. Assim sendo, o simples exame da Figura IV.3 mostra que será mais fácil conseguir a separação entre elementos lantanídios "leves" do que entre elementos lantanídios

(*) As retas relativas a európio e gadolínio são coincidentes.

"pesados".

Com relação ao espaçamento entre as retas $q = f(\text{pH})$, analogamente ao que foi encontrado no presente trabalho, foi encontrado também por Bronaugh e Suttle⁽²²⁾ em seu estudo sobre a complexação dos elementos lantanídios com a tenoiltrifluoroacetona. O gráfico que apresenta o conjunto das retas consideradas para o sistema tenoiltrifluoroacetona-elementos lantanídios mostra que as relativas aos primeiros membros do grupo (La até Pm) estão mais distanciadas entre si do que as retas relativas aos últimos membros da série (Sm até Lu). Este fato vem indicar que também quando se usa a tenoiltrifluoroacetona como agente extraente, será mais fácil separar entre si os lantanídios "leves" do que os "pesados".

As curvas de extração apresentadas na Figura IV.2 são bem adequadas para evidenciar a eficiência de extração da tetraciclina com relação aos elementos lantanídios, escândio, urânio e tório. Pode-se ver na Figura IV.2 que, usando-se solução de concentração 10^{-2}M de tetraciclina em álcool benzílico, a região de pH em que ocorre a extração dos elementos lantanídios está compreendida entre os valores 1,5 e 4,0. Ao passo que, conforme consta da literatura^(22,41,42), somente usando-se soluções de concentração 0,2 e/ou 0,5M, de tenoiltrifluoroacetona em benzeno, a extração dos elementos lantanídios ocorrerá na região de valores de pH compreendidos entre 2,0 e 4,0.

A Figura IV.2 mostra que a curva de extração do ítrio cai entre as do európio (que é coincidente com a do gado-

línio) e a do térbio.

Tomando-se como base as curvas de extração apresentadas na Figura IV.2 e escolhendo-se um valor de pH apropriado, poder-se-á, por meio de uma operação de extração singular, obter apenas o enriquecimento em um dos elementos lantanídios presentes numa mistura destes elementos. Obviamente, quanto mais distantes entre si, na classificação periódica dos elementos, estiverem os membros do grupo considerado, tanto melhor será o resultado obtido. Porém, com uma operação única de extração, não será possível separar entre si tais elementos. Esta limitação, aliás, não é particular para o caso da tetraciclina. O mesmo fato ocorre quando a maioria dos agentes extraentes dos elementos lantanídios são usados com vistas à separação entre si, destes elementos. Para ser obtida a separação dos elementos lantanídios entre si é necessário recorrer à técnica de extração múltipla.

Quanto à distribuição de praseodímio, európio e itérbio na operação de extração múltipla realizada com 23 transferências, pode-se observar na Figura V.2 que embora não tenha havido uma coincidência total entre as curvas de distribuição encontradas na prática e as teoricamente calculadas, a separação destes três elementos seguiu razoavelmente o comportamento previsto pelos cálculos teóricos.

Com relação ao európio, nota-se que houve um deslocamento, para a direita, da curva de distribuição obtida na prática com relação à teórica. Os primeiros traços de európio que

teoricamente deveriam ser detectados no frasco número 4 somente o foram no frasco número 8. E além disto, o valor máximo da fração deste elemento que na curva teórica corresponde ao frasco número 11, foi encontrado no frasco número 14.

Deve-se notar que o deslocamento das curvas de distribuição obtidas na prática com relação às curvas teóricas, foi também observado por Brown et al.⁽²¹⁾ que ao estudar a separação de hólmio, érbio e itérbio usando a acetilacetona como agente extraente e utilizando a técnica de extração múltipla em contra-corrente, notou que os máximos das curvas práticas relativas aos três elementos considerados estavam deslocados para a esquerda com relação às curvas teóricas.

No presente trabalho, considerando-se a distribuição de praseodímio e itérbio no conjunto total de frascos, pode-se dizer que ela seguiu o previsto pelos cálculos teóricos, uma vez que há uma boa concordância entre os pontos iniciais e finais assim como também dos pontos máximos das curvas teóricas e práticas relativas a esses elementos.

O deslocamento da curva de distribuição do európio poderia ser explicado por uma variação do valor da razão de distribuição durante a execução do experimento. Porém, esta hipótese parece poder ser afastada pelo fato de que, as curvas referentes aos outros dois elementos seguiram o previsto pelos cálculos teóricos, a menos, conforme anteriormente ressaltado, do balanço de massas.

A Figura V.2 está mostrando que para ser obtida uma separação completa entre praseodímio, európio e itérbio é necessário que a operação de extração seja efetuada com um número de transferências acima de 23. Este número de transferências é perfeitamente satisfatório para se obter a separação entre praseodímio e itérbio, caso em que o valor do fator de separação, β , é de 21,77. Porém, uma vez que os fatores de separação dos pares praseodímio-európio e európio-itérbio são de apenas 4,05 e 5,38 respectivamente, para se obter a separação completa, entre praseodímio, európio e itérbio, é necessário que a operação de extração múltipla seja efetuada com um número maior de transferências.

Dados os valores dos fatores de separação, não é estranho que ocorra a interpenetração das curvas de distribuição dos elementos considerados. Porém, como o objetivo principal da realização do experimento era comparar os resultados obtidos na prática com os valores calculados teoricamente para a distribuição, o fato de não ter sido obtida separação completa entre os elementos não vem invalidar o experimento.

Os resultados obtidos na separação entre urânio e o cério presente na mistura de produtos de fissão, mostram que as curvas de extração apresentadas na Figura IV.2 podem ser tomadas como base para separações entre tório, urânio e escândio dos elementos lantanídeos.

Tomando como base o conjunto de resultados obtidos conclui-se que o sistema tetraciclina-álcool benzílico pode

ser usado para a separação dos elementos lantanídios entre si, quando se usa a técnica de extração múltipla com distribuição em contra-corrente, desde que seja efetuado o número adequado de transferências para cada separação considerada.

APÊNDICE I

VALORES DAS FRAÇÕES $T_{n,r}$ PARA $n=10$

nº do Tu bo (r)	$T_{n,r}$														
	La	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,5854	0,3855	0,1369	0,0227	0,0125	0,0039	0,0017	0,0017							
1	0,3220	0,3855	0,3012	0,1045	0,0687	0,0291	0,0153	0,0153							
2	0,0797	0,1735	0,2982	0,2164	0,1701	0,0969	0,0613	0,0613	0,0034	0,0018	0,0011				
3	0,0117	0,0463	0,1749	0,2654	0,2494	0,1911	0,1455	0,1455	0,0178	0,0106	0,0073	0,0067	0,0037		0,0022
4	0,0011	0,0081	0,0673	0,2137	0,2401	0,2475	0,2265	0,2265	0,0608	0,0415	0,0313	0,0294	0,0185	0,0026	0,0123
5			0,0178	0,1179	0,1585	0,2198	0,2420	0,2420	0,1423	0,1115	0,0923	0,0885	0,0640	0,0150	0,0479
6			0,0033	0,0452	0,0726	0,1356	0,1794	0,1794	0,2313	0,2080	0,1893	0,1850	0,1542	0,0599	0,1294
7				0,0119	0,0228	0,0573	0,0913	0,0913	0,2577	0,2664	0,2661	0,2654	0,2547	0,1639	0,2395
8				0,0020	0,0047	0,0159	0,0305	0,0305	0,1885	0,2237	0,2454	0,2498	0,2760	0,2945	0,2910
9						0,0026	0,0060	0,0060	0,0817	0,1114	0,1342	0,1393	0,1772	0,3135	0,2095
10									0,0159	0,0249	0,0330	0,0349	0,0512	0,1502	0,0579

Nota: Os espaços em branco referentes aos pares $(r, T_{n,r})$, para cada elemento, correspondem a valores menores do que 0,001.

A P Ê N D I C E I

VALORES DAS FRAÇÕES $T_{n,r}$ PARA $n=20$

nº do Tu bo (r)	$T_{n,r}$														
	La	Ca	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,3427	0,1486	0,0187												
1	0,3770	0,2973	0,0825	0,0048	0,0017										
2	0,1970	0,2824	0,1723	0,0208	0,0090	0,0016									
3	0,0650	0,1695	0,2275	0,0573	0,0296	0,0071	0,0024	0,0024							
4	0,0152	0,0720	0,2127	0,1120	0,0692	0,0225	0,0090	0,0090							
5	0,0027	0,0230	0,1497	0,1649	0,1218	0,0532	0,0256	0,0256							
6		0,0058	0,0824	0,1896	0,1675	0,0984	0,0569	0,0569							
7		0,0012	0,0362	0,1744	0,1842	0,1456	0,1014	0,1014	0,0033	0,0013					
8			0,0130	0,1304	0,1646	0,1750	0,1466	0,1466	0,0106	0,0049	0,0028	0,0025			
9			0,0038	0,0799	0,1207	0,1727	0,1740	0,1740	0,0275	0,0147	0,0092	0,0082	0,0038		0,0019
10				0,0405	0,0730	0,1406	0,1703	0,1703	0,0590	0,0362	0,0248	0,0228	0,0119		0,0067
11				0,0169	0,0365	0,0946	0,1378	0,1378	0,1045	0,0736	0,0555	0,0519	0,0313	0,0029	0,0197
12				0,0058	0,0151	0,0525	0,0920	0,0920	0,1528	0,1237	0,1023	0,0978	0,0679	0,0102	0,0478
13				0,0017	0,0051	0,0239	0,0503	0,0503	0,1834	0,1705	0,1549	0,1510	0,1208	0,0302	0,0953
14					0,0014	0,0088	0,0224	0,0224	0,1788	0,1909	0,1905	0,1895	0,1746	0,0724	0,1544
15						0,0026	0,0080	0,0080	0,1395	0,1711	0,1875	0,1903	0,2018	0,1386	0,2001
16							0,0022	0,0022	0,0850	0,1198	0,1441	0,1493	0,1822	0,2075	0,2026
17									0,0390	0,0631	0,0834	0,0881	0,1239	0,2339	0,1545
18									0,0127	0,0236	0,0342	0,0369	0,0597	0,1867	0,0834
19									0,0026	0,0056	0,0089	0,0097	0,0182	0,0942	0,0284
20											0,0010	0,0012	0,0026	0,0225	0,0046

Nota: Os espaços em branco referentes aos pares $(r, T_{n,r})$, para cada elemento, correspondem a valores menores do que 0,001.

APÊNDICE I

VALORES DAS FRAÇÕES $T_{n,r}$ PARA $n=30$

nº do Tu bo (r)	$T_{n,r}$													
	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
0	0,2006	0,0573	0,0026											
1	0,3311	0,1719	0,0169											
2	0,2640	0,2493	0,0540	0,0011										
3	0,1355	0,2327	0,1109	0,0046	0,0013									
4	0,0503	0,1571	0,1647	0,0144	0,0049									
5	0,0144	0,0817	0,1884	0,0344	0,0140	0,0019								
6	0,0033	0,0340	0,1727	0,0660	0,0321	0,0059	0,0015	0,0015						
7		0,0117	0,1303	0,1041	0,0604	0,0150	0,0046	0,0046						
8		0,0033	0,0824	0,1377	0,0956	0,0320	0,0117	0,0117						
9			0,0443	0,1548	0,1285	0,0578	0,0255	0,0255						
10			0,0205	0,1495	0,1484	0,0899	0,0476	0,0476						
11			0,0082	0,1251	0,1484	0,1209	0,0771	0,0771						
12			0,0029	0,0911	0,1292	0,1617	0,1086	0,1086	0,0021					
13				0,0580	0,0984	0,1452	0,1338	0,1338	0,0057	0,0021				
14				0,0324	0,0657	0,1304	0,1446	0,1446	0,0134	0,0056	0,0029	0,0025		
15				0,0159	0,0386	0,1029	0,1373	0,1373	0,0280	0,0134	0,0076	0,0067	0,0025	0,0011
16				0,0069	0,0199	0,0714	0,1146	0,1146	0,0511	0,0282	0,0176	0,0158	0,0069	0,0032
17				0,0026	0,0090	0,0435	0,0839	0,0839	0,0821	0,0520	0,0356	0,0326	0,0164	0,0086
18					0,0036	0,0232	0,0540	0,0540	0,1156	0,0842	0,0633	0,0591	0,0342	0,0020
19					0,0012	0,0109	0,0303	0,0303	0,1424	0,1191	0,0984	0,0937	0,0625	0,0061
20						0,0044	0,0148	0,0148	0,1527	0,1467	0,1331	0,1294	0,0994	0,0160
21						0,0016	0,0063	0,0063	0,1418	0,1565	0,1559	0,1547	0,1367	0,0365
22							0,0023	0,0023	0,1131	0,1434	0,1569	0,1588	0,1617	0,0715
23									0,0767	0,1117	0,1343	0,1387	0,1625	0,1191
24									0,0436	0,0729	0,0963	0,1015	0,1370	0,1664
25									0,0204	0,0392	0,0569	0,0612	0,0950	0,1913
26									0,0077	0,0169	0,0269	0,0295	0,0528	0,1763
27									0,0022	0,0056	0,0098	0,0109	0,0226	0,1251
28										0,0013	0,0026	0,0029	0,0070	0,0642
29												0,0014	0,0212	0,0029
30													0,0024	

Nota: Os espaços em branco referentes aos pares $(r, r_{0,r})$, para cada elemento, correspondem a valores menores do que 0,001.

APÊNDICE I

VALORES DAS FRAÇÕES $T_{n,r}$ PARA $n=23$

nº do Tu bo (r)	$T_{n,r}$		
	Pr	Eu	Yb
0	0,0103		
1	0,0522		
2	0,1264		
3	0,1946		
4	0,2141	0,0024	
5	0,1790	0,0082	
6	0,1181	0,0220	
7	0,0631	0,0475	
8	0,0277	0,0845	
9	0,0102	0,1254	
10	0,0031	0,1562	
11		0,1643	
12		0,1462	
13		0,1101	0,0023
14		0,0700	0,0079
15		0,0374	0,0226
16		0,0166	0,0541
17		0,0061	0,1067
18		0,0018	0,1703
19			0,2148
20			0,2057
21			0,1408
22			0,0613
23			0,0128

Nota : Os espaços em branco referentes aos pares $(r, T_{n,r})$, para cada elemento, correspondem a valores menores do que 0,001.

A P Ê N D I C E II

LISTA DE SÍMBOLOS USADOS NESTA TESE

A	Anion da molécula do agente extraente.
a	Coefficiente angular das retas $\log q = a \text{ pH} + b$.
a'	Coefficiente angular das retas $\log q' = a' \log [\text{TC}] + b'$.
b	Ordenada na origem das retas $\log q = a \text{ pH} + b$.
b'	Ordenada na origem das retas $\log q' = a' \log [\text{TC}] + b'$.
β	Fator de separação.
E	Porcentagem de extração.
HA	Molécula do agente extraente.
K	Constante de extração.
M	Cátion metálico.
MA _N	Complexo formado por um cátion metálico e N moléculas do agente extraente.
N	Carga do cátion metálico.
p	Coefficiente de partição.
pH _{1/2}	pH para o qual se tem 50% de extração.
q	razão de distribuição.
Tn,r	Fração de um elemento presente no tubo número <u>r</u> após <u>n</u> transferências.

REFERÊNCIAS

1. The United States Pharmacopeia, Sixteenth Edition, 1960 p.747. Mack Publishing Company, Easton, Pa.
2. Weiss, P.J., M.L.Andrew and W.W.Wright - Solubility of Antibiotics in Twenty-four Solvents: Use in Analysis. Antibiotics Chemother. 7, 374(1957).
3. Albert, A. - Avidity of Terramycin and Aureomycin for Metallic Cations. Nature 172, 201(1953).
4. Albert, A. and C.W.Rees - Avidity of the Tetracyclines for the Cations of Metals. Nature 177, 433(1956).
5. Maxwell, D.C., P.J.A.Smith and S.P.Wilford - Stabilities of Some Alkaline Earth Chelates of Tetracycline. Nature 198, 577 (1963).
6. Ishidate, M. and T.Sakaguchi - Metal Chelate Compounds of Tetracycline Derivatives. I.Aureomycin. Pharm. Bull. 3, 147 (1955).
7. Caira, M.R., G.V.Gazaberley, P.W.Linder and L.R.Nassimbeni - Complexation of Gold (III) by Tetracycline. Inorg.nucl. Chem. Letters 9, 25(1973).
8. Conover, L.H. - Symposium on Antibiotics and Mould Metabolites. The Chemical Soc., Burlington House, London, 1956, p.48.
9. Stephens, C.R., K.Murai, K.J.Brunings and R.B.Woodward - Acidity Constants of the Tetracycline Antibiotics. J.Am.Chem.Soc. 78, 4155(1956).

10. Leeson, L.J., J.E.Krueger and R.A.Nash - Concerning the Structural Assignment of the Second and Third Acidity Constants of the Tetracycline Antibiotics. *Tetrahedron Lett.* 18, 1155(1963).
11. Evans, R.M. - *The Chemistry of Antibiotics Used in Medicine.* Pergamon Press. London, 1965, p.120.
12. Oxford, A.E. - A Colorimetric Method Based on Metallic Complex Formation for the Detection of Aureomycin in Presence of Amino-Acids and Proteins. *Nature* 172, 395(1953).
13. Kohn, K.W. - Determination of Tetracyclines by Extraction of Fluorescent Complex - Application to Biological Materials. *Analyt.Chem.* 33, 862(1961).
14. Ashton, A.A. - The Use of Tetracycline as a Fluorescent Indicator in the Compleximetric Micro-Determination of Group II Cations. *Analytica chim.Acta* 35, 543(1966).
15. Masters, L.W. - *The Separation and Determination of Strontium* -90 in Environmental Samples, Using Tetracycline - Tese de Mestrado - American University, Washington, D.C., 1968.
16. Masters, L.W. - *The Application of the Antibiotic, Tetracycline, to Chemical Separations.* NBS Technical Note 508 Activation Analysis Section, July 1970, p.115.
17. Stary, J. - *Comunicação Pessoal.*
18. Nastasi, M.J.C. and F.W.Lima--Complex Formation Between Rare-Earth Elements and Tetracycline. *Radiochem.Radioanal.Letters* 11, 69(1972).

19. La Fleur, P.D. - Comunicação Pessoal.
20. Brown, W.B., J.F.Steinbach and W.F.Wagner - Extraction of the Lanthanides with Acetylacetone. *J.Inorg.nucl.Chem.* 13, 119 (1960).
21. Brown, W.B., G.W.Pope, J.F.Steinbach and W.F.Wagner - Counter-current Extraction of the Rare-Earth Acetylacetonates. *J.Inorg.nucl.Chem.* 25, 429(1963).
22. Bronaugh, H.J. and J.F.Suttle - Chelation of the Rare-Earth Elements as a Function of pH Using Thenoyltrifluoroacetone. Los Alamos Scientific Laboratory. L.A.1561(1953).
23. Sweet, T.R. and H.Parlett - Solvent Extraction of Some Lanthanides with 2,2,6,6 - Tetramethyl-3,5 Heptanedione. *Analyt.Chem.* 40, 1885(1968).
24. Sweet, T.R. and D.Brengartner - Solvent Extraction Separations of the Lanthanides and Selected Metal Ions with 1,1,1,2,2,3,3-Heptafluoro-7,7-Dimethyl-4,6-Octanedione- *Analytica chim.Acta* 56, 39(1971).
25. Starý, J. - The Solvent Extraction of Metal Chelates. Pergamon Press, Oxford, 1964.
26. Marcus, Y. and A.S.Kertes - Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes. Wiley - Interscience, London 1969.
27. De, A.K., S.M.Khopkar and R.A.Chalmers - Solvent Extraction of Metals. Van Nostrand Reinhold Company Ltd., London, 1970.
28. Irving, H. and R.J.P.Williams - Metal Complexes and Partition Equilibria, *J.chem.Soc.* 1841(1949).

29. Craig, L.C. and D.Craig - Technique of Organic Chemistry, edited by A.Weissberger, Vol.III, Part I, 2nd ed., Interscience Publishers, Inc., New York 1956.
30. Palomares, J. y A.Travesi - Aplicación del Intercambio Iónico a la Determinación de Torio (Th-230) en Minerales y Soluciones de Bajo Contenido en Uranio. Anales de Química 64, 755(1968).
31. Nastasi, M.J.C. and A.Abrão - Construction and Operation of a Proportional Gas Flow Counter. Publicação IEA-157(1968).
32. Martell, A.E. - Coordination Chemistry, Vol. 1 A.C.S.Monograph 168 - Van Nostrand Reinhold Company, 1971, p.431.
33. Ishida, Y.G., J.F.Steinbach, W.F.Wagner - Trans. Ky Acad.Sci. 21, 65(1960).
34. Irving, H. and F.J.C.Rossotti - The Extraction of Indium at Tracer Concentration from Acid-Bromide Solutions into iso-Butyl Methyl Ketone. J.chem.Soc. 1927(1955).
35. Nalimov, V.V. - The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis. Addison-Wesley Publishing Co. Inc., Reading, Massachussets, 1963, p.186.
36. Atalla, L.T. - Estudo da Determinação de Urânio por Análise por Ativação com Neutrons Epitérmicos. Tese de Doutorado - Instituto de Química - Universidade de São Paulo, 1973.
- 36a. Atalla, L.T.and F.W.Lima - Determination of Uranium in Thorium Matrixes by Epithermal Neutron Activation Analysis. Aceito para publicação em J.Radioanal.Chem. Vol. 20 nº 2.
37. Karraker, D.G. and S.G.Parker - Adsorption of Zirconium - Niobium on Silica Gel. U.S.Atomic Energy Commission. DP-228 (1957).

.107.

38. Poskanzer, A.M. and B.M.Foreman Jr. - A Summary of TTA Extraction Coefficients. J.Inorg.nucl.Chem. 16, 323(1961).
39. Almeida, I.G. - Uso do Ácido Difenil Fosfínico na Extração dos Lantanídios. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro - Rio de Janeiro, 1972.
- 39a. Almeida, I.G. and G.F.Palino - Extraction of Trivalent Lanthanides Cations by Diphenyl Phosphinic Acid Part I. Radiochem.Radioanal. Letters 14, 323(1973).
40. Danesi, P.R., R.Chiarizia and G.Scibona - The Meaning of Slope Analysis in Solvent Extraction Chemistry. J.Inorg.nucl. Chem. 32, 2349(1970).
41. Stevenson, P.C. and W.E.Nervick - The Radiochemistry of the Rare-Earths, Scandium, Ittrium, and Actinium. U.S.Atomic Energy Commission. UCRL 5923(1960).
42. Sheperd, E. and W.W.Meinke - TTA Extraction Curves. U.S.Atomic Energy Commission Document. AECU 3879(1958).

