

DETERMINAÇÃO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE DOS COMPLEXOS FORMADOS ENTRE URÂNIO E TETRACICLINA

Liliana R. Tarenzi e Mitiko Saiki

Divisão de Radioquímica
 Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
 Comissão Nacional de Energia Nuclear
 Caixa Postal 11049 – São Paulo – Brasil

SYNOPSIS. — Tarenzi, L. R. & Saiki, M. 1983/4. Determination of the stability constants of uranium-tetracycline complexes. *An. Assoc. Brasil. Quím.* 34/35 (1-4), 67-75.

Stability constants of complexes formed with tetracycline (TC) and uranium have been determined by solvent extraction technique.

The site on the tetracycline molecule at which uranyl ion may be bound has been studied by means of potentiometric titration and spectrophotometric techniques.

The complex species with 1:1 and 1:2 for $UO_2:TC$ ratio have been identified by conductometric titration.

Solvent extraction studies have also shown that the complexes are mononuclear of the type $UO_2(TC)_n$ ($n = 1,2$) and that no hydroxocomplexes or negatively charged complexes have been formed.

Stability constant values have been calculated by numerical weighted least square method and by graphical methods of two parameters, of the average number of ligands and of the limiting value.

INTRODUÇÃO

A formação de complexos entre urânio e tetraciclina foi verificada por Nastasi e Lima.¹ Mais tarde, Saiki e colaboradores,² estudando a separação de urânio dos elementos Th, Sc, Np, Ba, Pa, lantanídeos e outros, verificaram que o urânio é facilmente extraível com solução de tetraciclina em álcool benzílico em uma faixa de pH relativamente grande.

Num trabalho mais recente, Cunha e Nastasi³ examinaram a possibilidade de promover a separação de urânio dos produtos de fissão ⁹⁵Zr, ⁹⁵Nb, ¹³⁷Cs, ⁹⁰Sr, ¹⁰³Ru, ¹⁴⁰Ba, ⁹⁹Mo e ^{99m}Tc, aplicando a técnica de extração com solventes.

Com base nesses estudos, foi desenvolvido o presente trabalho, com a finalidade de determinar os valores das constantes de formação dos complexos de urânio com tetraciclina.

As constantes de formação para os complexos de tetraciclina e de seus derivados têm sido determinadas para vários íons metálicos. Albert e Rees⁴ determinaram as constantes de formação dos complexos de tetraciclina com os íons Fe^{3+} , Al^{3+} , Cu^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Zn^{2+} e Mn^{2+} . Silva e Dias⁵ dos complexos formados com os íons Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} , Mn^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} e Cd^{2+} e Maxwell e colaboradores⁶ dos complexos formados com Ca^{2+} , Mg^{2+} e Sr^{2+} . Saiki e colaboradores² determinaram essas constantes para tório e lantanídeos.

A determinação da posição de complexação do metal na molécula de tetraciclina também tem sido realizada por diversos pesquisadores,^{7,10} uma vez que esse complexante apresenta três grupos ácidos, que são: tricarbonilmetano, dicetona fenólica e cátion amônio e cujos valores dos respectivos pks são $pk_1 = 3,30$, $pk_2 = 7,68$ e $pk_3 = 9,69$, conforme as determinações feitas por Leeson e colaboradores.¹¹

A Figura 1 mostra a estrutura da molécula da tetraciclina com seus três grupamentos ácidos.

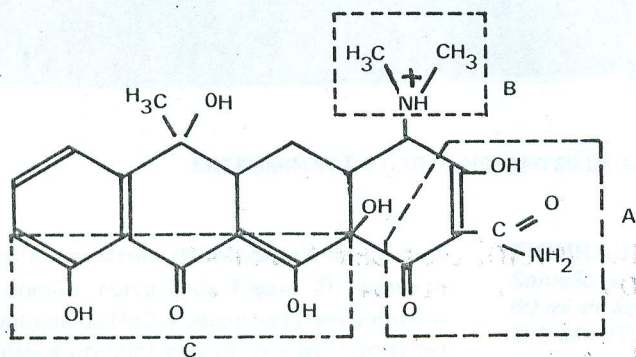


FIGURA 1. Estrutura da Tetraciclina com seus Três Grupos Ácidos: A – Tricarbonilmetano; B – Cátion Amônio; C – Diketona Fenólica.

A identificação da posição de complexação do íon urânio na molécula da tetraciclina foi feita por meio das titulações potenciométricas e da espectrofotometria. Pelas técnicas de extração com solventes e titulações condutométricas foi feita a identificação dos tipos de complexos formados.

Também aplicando a técnica de extração com solventes foram obtidos os dados para o cálculo das constantes de formação de complexos urânio-tetraciclina.

Usando quatro métodos de cálculo,¹² a saber, método dos dois parâmetros, método do valor limite, método do número médio de ligantes e método dos mínimos quadrados, foram calculados os valores das constantes de estabilidade.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Preparo das Soluções

Todos os reagentes utilizados foram de pureza analítica.

Para evitar que ocorra a variação de volumes das fases durante a operação de extração o álcool benzílico e a água foram pré-saturados, respectivamente, com água e álcool benzílico.

As soluções de tetraciclina foram obtidas dissolvendo o cloridrato de tetraciclina preparado e purificado por Laboratória Bristol, SP.

A solução de perclorato de sódio, utilizada como eletrólito para manter constante a força iônica do meio, foi preparada a partir do sal $\text{NaClO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ de grau p.a., de procedência Merck.

A solução de urânio foi preparada a partir da dissolução do U_3O_8 (previamente calcinado a 800°C) com gotas de HClO_4 e HNO_3 , a quente. Eliminou-se o excesso dos ácidos por aquecimento e diluiu-se com a água destilada de modo a obter uma solução estoque de urânio 10^{-3}M .

2. Equipamentos

- Medidor de pH Digital da Marca “Hellige”, modelo 7-60 com eletródo combinado de vidro. Precisão na medida de $\text{pH} = \pm 0,05$ unidades de pH.
- Condutímetro Thomas, Modelo 275 e Cella de constante igual a 0,1.
- Espectrofotômetro Beckman, Modelo DB e cubetas de quartzo de 10 mm de comprimento de percurso.
- Agitador para Funís de Separação, termostatizado com temperatura controlada para $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$ e com frequência de aproximadamente 100 agitações por minuto, numa amplitude de aproximadamente 4 centímetros.
- Espectrômetro de raios gama da TMC, modelo 404-6, de 400 canais, acoplado a um cristal de cintilação de NaI(Tl) tipo “poço” de 7,5 cm x 7,5 cm. Esse multianalisador foi utilizado na contagem do ^{239}U pelo pico de 74 keV.

3. Titulações Potenciométricas

A curva de titulação da solução de tetraciclina, sem o urânio (Figura 2, curva 1) apresenta uma nítida inflexão ao redor de pH 5,5 correspondente à neutralização do hidrogênio pertencente ao grupo tricarbonilmetano ($\text{pK}_1 = 3,30$). O segundo ponto de inflexão correspondente à completa neutralização do segundo hidrogênio é difícil de ser determinado, porque a diferença entre os valores de pK_2 e pK_3 é menor que 4.

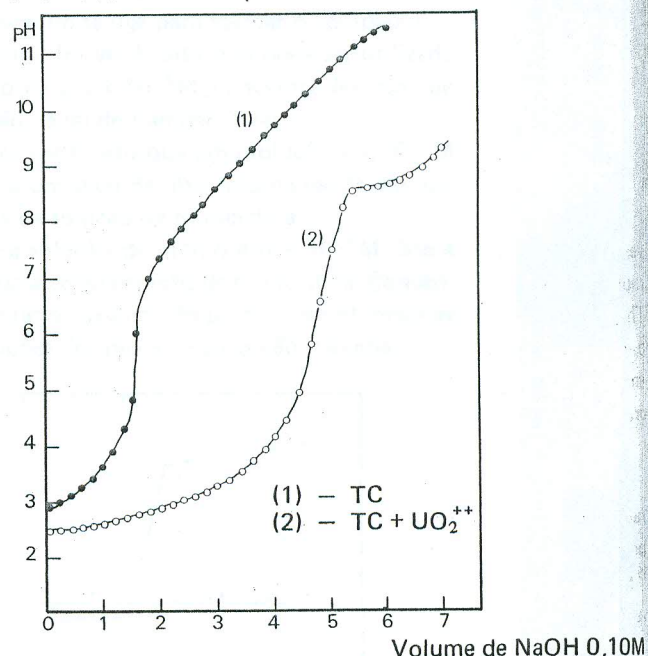


FIGURA 2. Curvas de Titulação Potenciométrica da Tetraciclina na Presença e na Ausência de Urânio. Volume da Solução de Tetraciclina (TC) = 15 ml. $[\text{TC}] = 0,010\text{M}$; $[\text{UO}_2] = 0,010\text{M}$; $[\text{UO}_2]/[\text{TC}] = 1/1$.

Na titulação potenciométrica da solução de tetraciclina contendo o íon urânio (curva 2 da Figura 2) obteve-se para um mesmo volume de NaOH adicionado um aumento do valor de pH menos pronunciado do que quando se fez a titulação sem o urânio, indicando a formação de complexos entre urânio e tetraciclina, já em soluções de pH menor que 5,5. Por outro lado, como em soluções de pH menor que 5,5 a dissociação dos hidrogênios dos outros dois grupamentos (dicetona fenólica e cátion amônio) é desprezível¹³ pode-se considerar, para $\text{pH} < 5,5$, a tetraciclina como um monoácido ($\text{H}_3\text{A} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{H}_2\text{A}^-$) de $\text{p}K = 3,30$.

4. *Titulações Condutométricas*

As titulações condutométricas tiveram por finalidade a identificação das espécies formadas entre urânio e tetraciclina.

O volume da solução de nitrato de urânio usada foi de 63 ml e a solução titulante de tetraciclina 0,04M foi adicionada de 0,2 ml em 0,2 ml. As soluções de urânio e tetraciclina foram preparadas usando água desionizada e depois destilada em aparelho de quartzo, apresentando condutância específica igual a $1,4 \times 10^{-6}$ mho cm^{-1} . Para manter a relação de linearidade entre a condutância específica e o volume da solução titulante, os valores das condutâncias específicas foram corrigidos multiplicando por $(V + v)/V$ onde V é o volume inicial e v é o volume da solução titulante colocada.

Os resultados da titulação condutométrica apresentados na Figura 3 mostram a formação das espécies 1:1 (um íon urânio para um íon de tetraciclina) e 1:2.

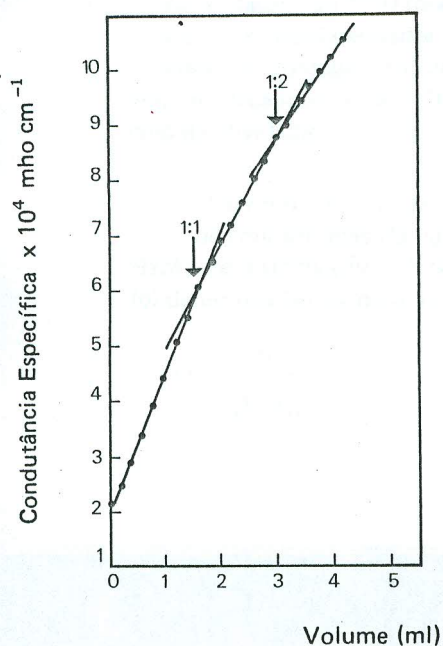


FIGURA 3. *Titulações Condutométricas*
 Solução a ser Titulada: 3 ml de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ 0,020M + 60 ml de água.
 Solução Titulante: Tetraciclina 0,040M

5. *Medidas Espectrofotométricas*

As soluções de tetraciclina apresentam dois picos de absorção dos quais um se localiza em 273 nm e o outro em 355 nm. De acordo com os dados da literatura^{8,14,15} esses picos de absorção localizados em 273 e 355 nm estão associados, respectivamente, aos grupamentos tricarbonilmetano e dicetona fenólica da tetraciclina.

Deste modo, o deslocamento na posição do pico de 273 nm indica a interação do metal com o grupamento tricarbonilmetano para a formação do complexo. E, da mesma forma, o deslocamento na posição do pico de 355 nm é devido às interações do metal com o grupamento dicetona fenólica.

A análise espectrofotométrica foi também aplicada na comprovação da formação do complexo urânio-tetraciclina e para a identificação da posição na molécula da tetraciclina em que o íon urânio se liga para formar o complexo.

Para a tetraciclina foi verificado que pode ser utilizada uma concentração de $2,0 \times 10^{-5}$ M, concentração essa que permite a aplicação da lei de Lambert-Beer.

Para urânio, foi verificado que uma solução 1×10^{-3} M não apresenta nenhum pico de absorção na região em que aparecem os picos da solução de tetraciclina.

Utilizou-se uma solução de urânio $4,0 \times 10^{-4}$ M, isto é 20 vezes maior que a concentração de tetraciclina. Concentrações muito baixas de urânio não permitiram observar as variações nas posições dos picos de absorção máxima.

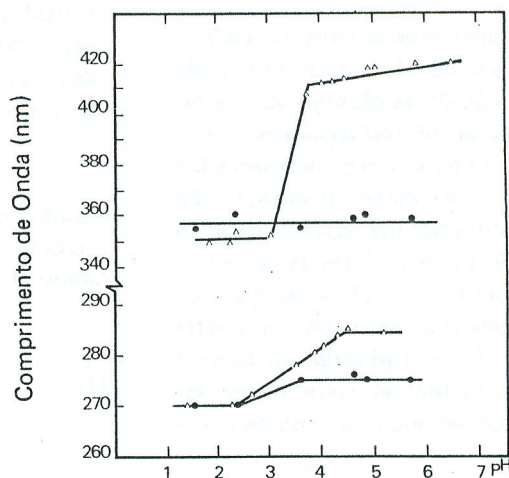


FIGURA 4. *Localização dos Picos de Absorção das Soluções de Tetraciclina Pura e em Presença de Íons Urânio para Diferentes Valores de pH.*

- (●) – Tetraciclina $2,0 \times 10^{-5}$ M
- (Δ) – Tetraciclina $2,0 \times 10^{-5}$ M + Urânio $4,0 \times 10^{-4}$ M

Os resultados obtidos na espectrofotometria estão na Figura 4. A Figura 4 mostra o deslocamento do pico de 355 nm a partir de pH 3,0 e o deslocamento do pico de 273 nm a partir de pH 2,5, indicando que ocorre a interação do urânio com os dois grupamentos dicetona fenólica e tricarbonilmetano.

6. Extração com Solventes

A técnica de extração com solventes foi utilizada para a determinação das constantes de formação bem como para a identificação de tipos de complexos formados entre urânio e tetraciclina.

6.1. Procedimento adotado para Extração do Urânio

O sistema de extração consistiu de 5,0 ml de solução de tetraciclina em álcool benzílico e 5,0 ml de solução aquosa contendo urânio e perclorato de sódio 0,10M. A concentração do urânio variou de $1,0 \times 10^{-5}$ M a $2,0 \times 10^{-4}$ M e a concentração da tetraciclina de $1,0 \times 10^{-3}$ M a $5,0 \times 10^{-3}$ M. O pH da fase aquosa foi ajustado com a adição de solução diluída de NaClO_4 ou NaOH .

As fases foram equilibradas em um agitador mecânico a $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$. O tempo de agitação foi de 30 minutos, tempo esse determinado neste trabalho em 6.2. Após o equilíbrio, as fases foram separadas por decantação seguida de centrifugação. Para a determinação de urânio, alíquotas de 25 μl de cada uma das fases foram pipetadas sobre uma tira de papel de filtro de aproximadamente 5 cm^2 de área e secadas com o auxílio de uma lâmpada de raios infravermelhos.

A seguir, o urânio foi determinado pela técnica de análise por ativação com nêutrons epitérmicos.¹⁶ As amostras, colocadas em envólucros de cádmio, foram irradiadas em um fluxo de nêutrons correspondente a 10^{11} n $\text{cm}^{-2}\text{s}^{-1}$. O tempo de irradiação variou de 5 a 15 minutos, dependendo da concentração de urânio na amostra.

As contagens do ^{239}U foram feitas no detector de $\text{NaI}(\text{TI})$ ligado a um multianalisador de raios gama de 400 canais. O tempo de contagem foi de 4 minutos e as correções devido ao decaimento de ^{239}U foram consideradas no cálculo de atividades.

6.2. Determinação da razão de distribuição do urânio e da concentração do ligante livre $|A|$ da fase aquosa
Razão de distribuição — A razão de distribuição do urânio foi determinada usando a relação

$$D = \frac{I_o}{I_a V/V_o} \quad (1)$$

onde I_o e I_a são as radioatividades obtidas respectivamente para a fase orgânica e aquosa dadas em número de contagens por minuto.

V_o = volume da fase orgânica

V = volume da fase aquosa

Concentração do ligante livre $|A|$ — Sendo C_i a concentração inicial do complexante na fase orgânica e supondo que não há variação de volume em ambas as fases, após o equilíbrio tem-se:

$$C_i V_o = |HA|_o V_o + |HA|V + |A|V \quad (2)$$

O índice o indica o composto na fase orgânica; não havendo índice, trata-se do composto na fase aquosa. As cargas das espécies estão omitidas para efeito de simplificação.

A constante de dissociação (k) e a razão de distribuição (D') do ligante são definidas respectivamente pelas relações:

$$k = |H| |A| / |HA| \quad (3)$$

$$D' = |HA|_o / |HA| + |A| \quad (4)$$

Introduzindo (3) e (4) em (2) e fazendo $-1g A = pA$ e $-1g k = pk$, tem-se:

$$pA = pk - pH - 1g C_i / (1 + k |H|^{-1}) (1 + D' V_o V^{-1}) V/V_o \quad (5)$$

Os valores de pA foram calculados para soluções de pH menor que 5,5 e a tetraciclina foi considerada como um monoácido com $pk = 3,39$. Os valores de pk e de D' para força iônica 0,10M em NaClO_4 e temperatura de 25°C foram determinados por Saiki e Lima.¹⁷

6.3. Determinação do tempo de equilíbrio da extração

Para determinar este tempo foram estudadas a extração e a retro-extração do urânio em função do pH para os tempos de agitação de 15,30 e 120 minutos.

Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras 5 e 6 e mostram que a razão de distribuição do urânio ($1gD$) não depende do tempo de agitação tanto na extração como na retro-extração em todo intervalo de pH investigado.

Os testes estatísticos de F e t de Student¹⁸ aplicados aos valores de $1gD$ em função de pH mostraram que as retas que podem ser traçadas considerando os diferentes tempos de agitação (10, 30, 120 minutos) são coincidentes em um nível de confiança de 0,95. Escolheu-se para a extração do urânio um período de 30 minutos de agitação.

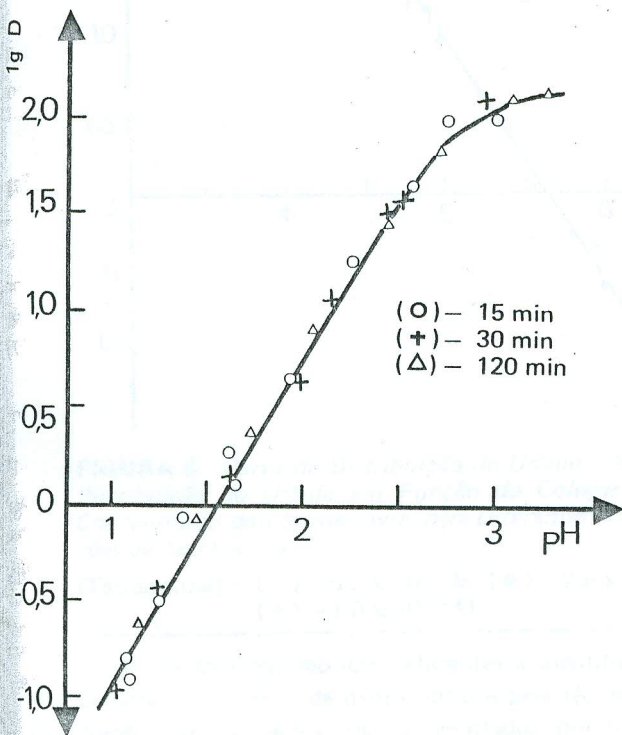


FIGURA 5. Razão de Distribuição do Urânio em Função do pH, para Diferentes Tempos de Agitação na Extração. [Tetraciclina] = 0,0050M; [U] = $8,0 \times 10^{-5}$ M [NaClO₄] = 0,10M

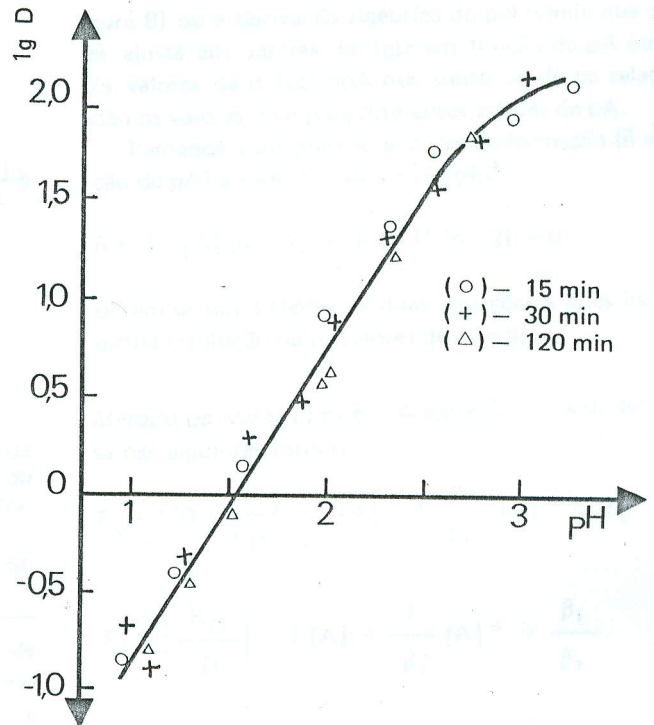


FIGURA 6. Razão de Distribuição do Urânio em Função do pH, para Diferentes Tempos de Agitação na Retro-extração. [Tetraciclina] = 0,0050M; [U] = $8,0 \times 10^{-5}$ M [NaClO₄] = 0,10M

6.4. Identificação de tipos de complexos usando a técnica de extração com solventes

Para verificar se os complexos formados entre urânio e tetraciclina são mono ou polinucleares foram determinadas as razões de distribuição do urânio, mantendo constante a concentração de tetraciclina e variando a concentração de urânio para vários valores paramétricos de pH.

Os resultados da razão de distribuição em função de pH para as três concentrações de urânio estão na Figura 7.

FIGURA 7. Razão de Distribuição do Urânio em Função de pH para Diferentes Concentrações de Urânio. [Tetraciclina] = 0,0050M; [NaClO₄] = 0,10M; T = 25°C Tempo de Agitação = 30 min

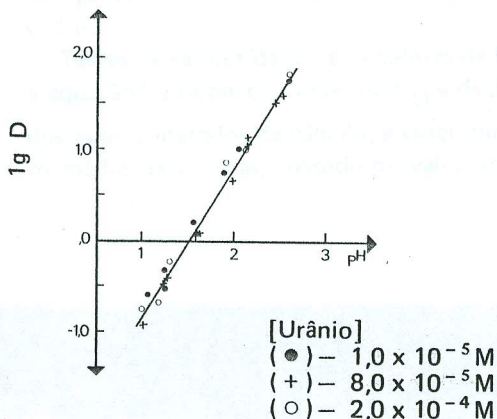
Os testes estatísticos aplicados ao conjunto de valores obtidos mostraram que as retas da Figura 7 são coincidentes num nível de confiança de 0,95, isto é, as razões de distribuição do urânio independem de sua concentração quando ela varia entre $1,0 \times 10^{-5}$ M e $2,0 \times 10^{-4}$ M.

Concluiu-se, portanto, que ocorre a formação de complexos mononucleares entre urânio e tetraciclina.

Uma vez verificado que os complexos formados entre tetraciclina e urânio são mononucleares, a segunda etapa de identificação consistiu em saber se o complexo formado é da fórmula MA_n, MA_n(OH)_p ou MA_n(OH)_p(HA)_r.

Para tal verificação foram determinadas as razões de distribuição do urânio em função do cologarítmo da concentração do ligante livre (pA) para diferentes concentrações iniciais de tetraciclina.

A curva de distribuição da Figura 8 mostra que a razão de distribuição (1g D) é função apenas de pA para diferentes concentrações iniciais de tetraciclina, indicando a formação de complexos do tipo MA_n.



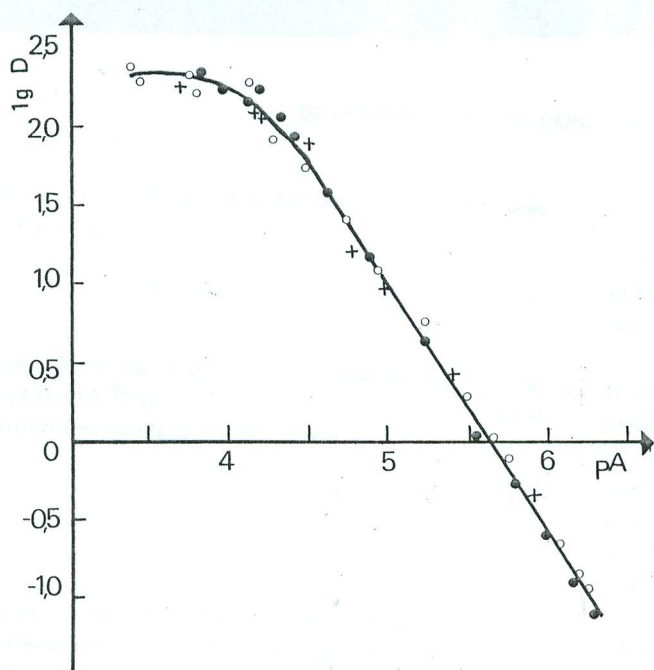


FIGURA 8. Curva de Distribuição do Urânio: Razão de Distribuição do Urânio em Função do Cologarítmo da Concentração do Ligante Livre, para Diferentes Concentrações de Tetraciclina.

[Tetraciclina]: (○) $-5,0 \times 10^{-3} \text{ M}$; (●) $-2,5 \times 10^{-3} \text{ M}$
(+) $-1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$

Os tratamentos teóricos referentes à identificação de complexos, a partir de dados obtidos pela técnica de extração com solventes, são apresentados por Sary¹² e Rydberg.¹⁹

CÁLCULO DAS CONSTANTES DE ESTABILIDADE

A equação fundamental para determinação das constantes de estabilidade dos complexos MA_n , a partir de dados obtidos pela técnica de extração com solventes é definida por^{12,19}.

$$D = \frac{I_o}{I_a} = K_D \beta_N |A|^N / \sum_{n=0}^N \beta_n |A|^n \quad (6)$$

onde K_D é a constante de distribuição do complexo MA_n ; β_n são as constantes de estabilidade; $|A|$ é a concentração do ligante livre; N é a carga do íon urânio igual a 2 e $n = 0, 1$ e 2.

Tendo os valores de $|A|$ e os valores de D , para resolver a equação⁶ e obter os valores de K_D e de β_n são empregados quatro métodos de cálculo, a saber, método do número médio de ligantes, método do valor, método dos dois

parâmetros e método ponderado de mínimos quadrados.

Método do Número Médio de Ligantes — O número médio de ligantes, \bar{n} , é determinado usando a relação¹²

$$\bar{n} = N + d \lg D / dpA \quad (7)$$

Fazendo a derivação gráfica da curva de distribuição (Figura 8) ou a derivação algébrica do polinômio que melhor se ajusta aos valores de $\lg D$ em função de pA obtêm-se os valores de $d \lg D / dpA$ que substituindo na relação (7) dão os valores de \bar{n} para diferentes valores de pA .

Tomando dois pontos da curva de formação (\bar{n} em função de pA) e substituindo na relação¹²

$$\bar{n} + \beta_1 [A] (n - 1) + \beta_2 [A]^2 (\bar{n} - 2) = 0 \quad (8)$$

obtém-se um sistema de duas equações a duas incógnitas e cuja resolução dá os valores de β_1 e β_2 .

Método de Valor Limite — A equação (6) pode ser expressa nas seguintes formas¹²

$$F_0 = 1/D = \frac{1}{K_D} \left\{ \frac{1}{\beta_2} [A]^{-2} + \frac{\beta_1}{\beta_2} [A]^{-1} + 1 \right\} \quad (9)$$

$$F_1 = \left\{ \frac{K_D}{D} \right\} - 1 [A] = \frac{1}{\beta_2} [A]^{-1} + \frac{\beta_1}{\beta_2} \quad (10)$$

$$F_2 = \left\{ \frac{K_D}{D} \right\} - 1 [A]^2 = \frac{1}{\beta_2} + \frac{\beta_1}{\beta_2} [A] \quad (11)$$

Traçando os gráficos de F_0 e F_1 em função de $[A]^{-1}$ e de F_2 em função $[A]$ e calculando os coeficientes angulares das tangentes às curvas no ponto correspondente a $[A]^{-1}$ ou $[A]$ tendendo a zero bem como os valores das ordenadas desses pontos obtém-se os valores de K_D , β_1 e β_2 .

Método dos Dois Parâmetros — As constantes são calculadas por meio de dois parâmetros a e b obtidos fazendo coincidir a curva de distribuição experimental da Figura 8 com a curva teórica de $(\lg D - \lg K_D)$ em função de $\lg y$ ($\lg y = \lg |A| + a$) sendo¹²

$$\lg D - \lg K_D = N \lg y - \lg \sum_{n=0}^N y^n \cdot 10^{b_n(N-n)} \quad (12)$$

Da curva teórica que coincide com a curva experimental, é tirado o valor de b . O valor de a é obtido tendo o valor de pA na curva experimental para $\lg y = 0$.

Obtido os valores de a e b as constantes são calculadas por meio da relação¹²

$$\lg \beta_n = an + bn (N - n) \quad (13)$$

Método dos Mínimos Quadrados — Fazendo $\beta_n/K_D \beta_N = a_n \dots (14)$ e $|A|^N/D = Z \dots (15)$ e substituindo-os na equação (6) obtém-se

$$Z = \sum_{n=0}^N a_n |A|^n \quad (16)$$

Tendo os valores experimentais de Z e A , a equação (16) foi resolvida pelo método ponderado de mínimos quadrados usando o Programa elaborado para o Computador IBM 370, Modelo 155 da Divisão de Apoio à Engenharia e Pesquisa do IPEN-CNEN/SP. Na determinação dos parâmetros a_n foram considerados os erros que afetam na medida do Z que são os erros nas contagens do ²³⁹U e o erro da medida de pA .

Resultados das Constantes de Estabilidade

Na Tabela 1 são apresentados os valores das constantes de formação dos complexos de urânio e tetraciclina obtidos nas seguintes condições:

Temperatura: $25 \pm 1^\circ\text{C}$

Força Iônica: 0,10M de NaClO_4

[Urânio]: $10^{-4} - 10^{-5}\text{M}$

[Tetraciclina] inicial no diluente álcool benzílico:

$1,0 \times 10^{-3}\text{M}$ a $5,0 \times 10^{-3}\text{M}$

TABELA 1

Constantes de Estabilidade dos Complexos Formados, pelo Grupamento Tricarbonilmetano, entre Íon Uranilo e a Tetraciclina

Método	Número Médio de Ligantes	Valor Limite	Dois Parâmetros	Mínimos Quadrados
$\lg \beta_1$	5,1	5,0	5,0	$4,7 \pm 0,1$
$\lg \beta_2$	9,1	9,0	9,1	$9,0 \pm 0,1$
K_D		286		274 ± 61

Força Iônica: NaClO_4 0,10M; Temperatura: $25 \pm 1^\circ\text{C}$
As constantes β_n são expressas nas unidades: $(\text{litr})^n/(\text{mol})^n$

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados obtidos neste trabalho mostraram que urânio e tetraciclina formam complexos mononucleares do tipo MA_n ($n = 1,2$).

Foi mostrado, pelo método das titulações condutométricas, (Figura 3), que há formação de complexos com relações metal: ligante iguais a 1:1 e 1:2.

Os experimentos de extração com solventes mostraram que o álcool benzílico pode ser usado como diluente da tetraciclina para extração dos complexos urânio-tetraciclina. Foi verificada a inércia desse diluente na extração do íon uranilo, o que comprovou que a extração do urânio com a solução de tetraciclina em álcool benzílico é devido à formação dos complexos.

Foi mostrado, também, pela técnica de extração com solventes não haver formação de complexos do tipo $\text{MA}_n(\text{OH})_p$ ou $\text{MA}_n(\text{OH})_p(\text{HA})_r$, uma vez que os dados relativos à razão de distribuição do urânio em função da concentração do ligante livre (pA) obedecem a equação (6), indicando a formação de complexos do tipo MA_n .

Além disso, os resultados da Figura 8 mostram que não há formação de complexos carregados negativamente com $n > 2$. Segundo Rydberg¹⁹ se tais complexos estiverem presentes os valores de $\lg D$ alcançariam um valor máximo e depois ocorreriam decréscimos nos valores de $\lg D$ para baixos valores de pA ou seja altos valores de pH , o que não aconteceu no presente caso de urânio e tetraciclina.

Relativamente à posição de complexação do metal na molécula da tetraciclina, é sabido que essa posição depende do metal, do pH em que esses complexos são preparados e da proporção metal: ligante.

Pela análise espectrofotométrica a formação de complexo urânio-tetraciclina pôde ser estudada somente com uma concentração de urânio muito maior que a da tetraciclina. E, nesses condições, foi verificada a complexação do urânio pelos dois grupamentos tricarbonilmetano e dicetona fenólica da molécula de tetraciclina.

Pelos resultados das titulações potenciométricas concluiu-se que a formação de complexos ocorre em soluções de pH menores que 5,5, valores de pH onde há dissociação do grupamento tricarbonilmetano.

Mahgoub e colaboradores,²⁰ que obtiveram os espectros de absorção na região do infra-vermelho do composto urânio-tetraciclina, sugerem que a ligação do íon uranilo na molécula da tetraciclina ocorre no grupamento tricarbonilmetano, o que confirma as nossas conclusões.

Observando-se os valores das constantes de estabilidade da Tabela 1 verifica-se uma concordância razoável entre os valores calculados pelos quatro métodos.

Rossotti²¹ sugere que as constantes calculadas devem ser examinadas substituindo os valores obtidos na equação básica (no caso, equação 6) e verificar se tal substituição reproduz os dados experimentais.

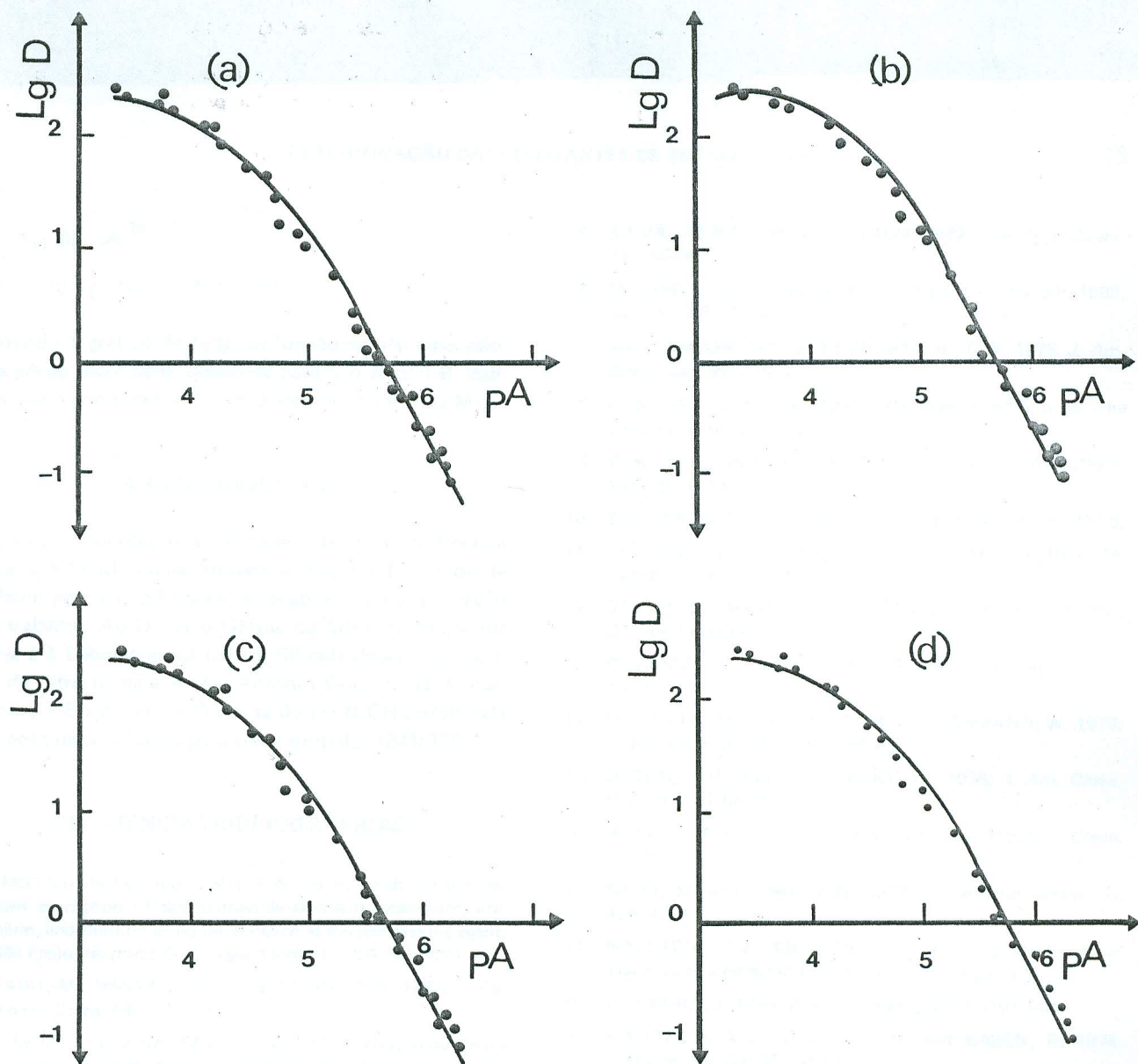


FIGURA 9. Razão de Distribuição do Urânio em Função de pA. Os Pontos Representam Valores Experimentais e as Curvas Foram Calculadas Usando os Valores das Constantes Obtidos pelos Quatro Métodos: Número Médio de Ligantes (a); Mínimos Quadrados (b); Valor Limite (c); Dois Parâmetros (d).

Na Figura 9 estão os pontos experimentais e as curvas traçadas utilizando os valores das constantes da Tabela 1. Verifica-se que os quatro métodos de cálculo nos fornecem curvas que se ajustam aos pontos experimentais, levando-se em conta os erros na determinação da razão de distribuição (1g D) e do pA.

Para o cálculo das constantes foi considerado que ocorre a extração da espécie MA_2 , não carregada, para a fase orgânica uma vez que o diluente álcool benzílico apresenta a constante dielétrica 13,1,²² relativamente baixa quando comparada com a da água 78,54.²² Essa suposição de

que somente a espécie não carregada é extraída para a fase orgânica é válida para muitos solventes orgânicos de baixa constante dielétrica.¹²

Além disso, para baixos valores de A (pA ao redor de 6), o denominador da equação (6) pôde ser considerado igual a um, isto é:

$$1 + \beta_1 |A| + \beta_2 |A|^2 \sim 1, \text{ quando } |A| \sim 10^{-6}, \beta_1 = 10^5 \text{ e } \beta_2 = 10^9$$

E, tem-se:

$$D = K_D \beta_N |A|^N$$

$$\lg D = \lg K_D \beta_N + N \lg |A|$$

Fazendo o gráfico de $\lg D$ em função de $\lg |A|$, para valores de $\lg |A|$ ao redor de 6, obteve-se para N o valor 1,9, indicando que o complexo extraído apresenta a fórmula MA_2 .

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Comissão Nacional de Energia Nuclear e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pelo apoio financeiro recebido para a realização deste trabalho. Ao Dr. Ney Galvão da Silva, ao Sr. Almir Laranja e à Laboratória Bristol SP pela doação do cloridrato de tetraciclina e ao Sr. Antonio Gouveia da Divisão de Apoio à Engenharia e Pesquisa do IPEN-CNEN/SP pela elaboração de programas para o computador IBM/370.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. NASTASI, M.J.C. and LIMA, F.W. 1974. Study on the solvent extraction of the lanthanide elements, scandium, uranium, and thorium using tetracycline as the complexing agent. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, (IEA-Pub-356).
2. SAIKI, M.; NASTASI, M.J.C. and LIMA, F.W. 1981. *J. Radional. Chem.* 64 (1-2): 83-116.
3. CUNHA, I.I.L. e NASTASI, M.J.C. 1982. Extração de alguns produtos de fissão com a tetraciclina: Influência da acidez e da natureza de alguns ânions inorgânicos. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, (IPEN-Pub-49).
4. ALBERT, A. and RESS, C.W. 1956. *Nature*, 177: 433-4.
5. SILVA, J.J.R.F. and DIAS, M.H.M. 1972. *Rev. Port. Quim.*, 14: 159-69.
6. MAXWELL, D.C.; SMITH, P.J.A. and WILFORD, S.P. 1963. *Nature*, 198: 577-8.
7. WILLIAMSON, D.E. and EVERETT Jr.; G.W. 1975. *J. Am. Chem. Soc.* 97: 2397.
8. CONOVER, L.H. 1956. *Special Publication*, n.º 5, p. 48. The chemical society, London.
9. BAKER Jr., W.J. and BROWN, P.M. 1966. *J. Am. Chem. Soc.*, 88: 1314.
10. SACHAN, N.P. and GRUPTA, C.M. 1980. *Talanta*, 27: 457-9.
11. LEESON, L.J.; KRUEGER, J.E. and NASH, R.A. 1963. *Tetrahedron Lett.*, 8, 1155.
12. STARY, J. 1964. *The Solvent Extraction of Metal Chelates*. Oxford, Pergamon.
13. COLAIZZI, J.L. and KLINK, P.R. 1969. *J. Pharm. Sci.* 58: 1184.
14. SCHNARR, M.; MATTHIES, M. and LOHMANN, W. 1979. *Z. Naturforsch.* 34c (12): 1156-61.
15. JOGUN, K.H. and STEZOWSKI, J.J. 1976. *J. Am. Chem. Soc.*, 98 (19): 6018-26.
16. ATALLA, L.T. and LIMA, F.W. 1974. *J. Radional. Chem.* 20: 607.
17. SAIKI, M. and LIMA, F.W. 1977. *J. Radional. Chem.* 36: 435-50.
18. NALIMOV, V.V. 1963. *The Application of Mathematical Statistics to Chemical Analysis*. Oxford, Pergamon.
19. RYDBERG, J. 1953. *Arkiv for Kemi*, 8 (13): 101-140.
20. MAHGOUB, A.S.; KHAIRY, E.M. and KASEN, A. 1974. *J. Pharm. Sci.* 63 (9): 1451-5.
21. ROSSOTTI, H.S. 1974. *Talanta*, 21: 809.
22. WEEST, R.C. 1972. *Handbook of Chemistry and Physics*, Ohio, The Chemical Rubber Co., 52nd Ed.