

I Congresso Geral de Energia Nuclear

Rio de Janeiro, 17 a 20 de Março de 1986

ANAIS - PROCEEDINGS

USO DE RADIOISÓTOPOS NO ESTUDO DAS APLICAÇÕES ANALÍTICAS DA TETRACICLINA. EXTRAÇÃO DOS COMPOSTOS FORMADOS ENTRE A TETRACICLINA E OS ELEMENTOS NEPTÚNIO E AMERÍCIO

Mitiko Saiki e Fausto Walter Lima

Divisão de Radioquímica
Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Comissão Nacional de Energia Nuclear
Caixa Postal 11049 - Pinheiros - São Paulo - SP

SUMÁRIO

Foi feito o estudo do comportamento da tetraciclina como agente complexante, na extração dos elementos neptúncio e amerício, usando álcool benzílico como solvente orgânico.

Utilizando traçadores radioativos de ^{239}Np e de ^{241}Am foram determinadas as percentagens de extração desses elementos em função da variação de pH na ausência e na presença de vários agentes mascarantes.

Foi examinada a influência do tempo de agitação bem como o uso de diferentes tipos de eletrólitos na extração.

Os resultados das curvas de extração obtidas na presença de EDTA, usado como mascarante, mostraram que a tetraciclina pode ser eficientemente utilizada na separação entre amerício e neptúncio, ficando o amerício na fase aquosa e o neptúncio na fase orgânica.

ABSTRACT

The behavior of tetracycline as complexing agent, in solvent extraction studies of neptunium and americium, using benzyl alcohol as the organic phase, is presented.

By using radioactive tracers of ^{239}Np and ^{241}Am the extraction percent of these elements were determined as a function of pH in the absence and in the presence of several masking agents. The influence of shaking time and the use of different types of supporting electrolytes upon the extraction behavior was also studied.

The extraction curves obtained using EDTA as masking agent show that tetracycline can be used for neptunium and americium separation. In this condition neptunium is extracted into the organic phase and americium remains in the aqueous phase.

INTRODUÇÃO

O fato das substâncias denominadas genericamente de tetraciclina serem excelentes agentes complexantes para vários íons metálicos, tem despertado interesse em muitos pesquisadores principalmente no que concerne a formação e as aplicações analíticas de seus complexos.

Em continuação aos estudos⁽¹⁻²⁾ já realizados sobre a extração dos compostos formados com a tetraciclina (TC) estuda-se, neste trabalho, o comportamento da tetraciclina como agente complexante dos elementos neptúncio e amerício, usando álcool benzílico como fase orgânica.

As extrações desses elementos foram feitas utilizando os traçadores radioativos de ^{239}Np e ^{241}Am em função dos seguintes fatores: pH do meio, tempo de agitação, presença de agentes mascarantes e uso de diferentes tipos de eletrólitos usados como agentes salinos ou eletrólitos suportes.

PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes e Soluções. Os reagentes utilizados foram de grau analítico e as soluções foram preparadas com água desionizada e em seguida destilada em aparelho de quartzo. O álcool benzílico e a água foram pré-saturados com água e álcool benzílico, respectivamente. As soluções de TC foram preparadas pela dissolução do cloridrato de tetraciclina (Laborterápica Bristol SP) em álcool benzílico.

A solução traçadora de ^{241}Am utilizada foi da procedência Amersham International Limited, solução código AMS-1, forma nitrato.

O traçador de ^{239}Np foi obtido irradiando U_3O_8 com nêutrons epitérmicos, segundo a reação: $^{238}\text{U}(n, \gamma)^{239}\text{U} \xrightarrow{\beta^-} ^{239}\text{Np}$. Cerca de 15 mg de U_3O_8 irradiado em cápsulas de cádmio durante 8 h e sob um fluxo de nêutrons de $10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{s}^{-1}$, foram dissolvidos com HNO_3 a quente. O ^{239}Np foi separado do U por meio de duas operações de extração com TC. 50 ml da solução $4,4 \times 10^{-4}\text{M}$ de U foi extraída com duas porções de 50 ml da solução de TC 0,010M em álcool benzílico, em pH = 2,0 conforme descrito por Nastasi e Lima⁽³⁾. A TC presente na fase aquosa juntamente com ^{239}Np foi removida fazendo a lavagem dessa fase com o álcool benzílico puro. A recuperação do ^{239}Np na separação foi superior a 90%. A pureza radioquímica da solução de ^{239}Np foi examinada usando um multianalisador de raios gama ligado a um detector de Ge(Li).

Procedimento. O sistema para extração consistiu de 5 ml da solução de TC 0,010M em álcool benzílico e 5 ml da solução aquosa contendo traçador do elemento em estudo e o eletrólito que constituía o agente salino. O pH da fase aquosa foi ajustado pela adição de soluções diluídas de ácido ou base. Os funis foram agitados em um agitador termostaticado a $25,0 \pm 0,5^\circ\text{C}$, com a frequência de 130 agitações/min numa amplitude de agitação de 3,75 cm. Após a separação das fases por centrifugação, alíquotas de 1 ml de cada uma das fases foram tomadas para a contagem em analisador monocanal de fabricação IPEN-CNEN/SP, ligado a um detector de NaI(Tl) de $5,1\text{cm} \times 4,5\text{cm}$. No cálculo das porcentagens de extração (XE) e das razões de distribuição (D) foram feitas as correções devidas à radiação de fundo e as correções devidas à variação de volume da fase aquosa que ocorre quando do acerto de pH.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Quando as soluções de ^{239}Np e ^{241}Am em 0,10M de NaClO_4 foram agitadas com álcool benzílico puro verificou-se que a extração desses elementos no intervalo de pH 1,3 a 5,0 é desprezível ($E < 1\%$). Na extração com solução de tetraciclina 0,010M em álcool benzílico, obteve-se para os dois elementos uma curva de extração com $\%E$ máximas de cerca de 96% para ambos os elementos, indicando que ^{239}Np e ^{241}Am formam complexos com a TC. Os experimentos da extração do ^{239}Np com TC dissolvida nos diluentes álcool benzílico, clorofórmio e butanol 1 mostraram que a extração é maior com o diluente álcool benzílico.

Nos experimentos de extração e retroextração do ^{239}Np e ^{241}Am para diferentes tempos de agitação foi verificado que o equilíbrio da extração desses elementos é estabelecido muito rapidamente. (Fig. 1a e 1b). Escolheu-se um tempo de agitação de 30 minutos para o estudo sistemático da extração desses elementos.

Estudos sobre a influência de tipos de eletrólitos na extração do ^{239}Np (Fig. 2a) mostram que os eletrólitos NaCl , KCl e NH_4Cl , formados por cátions diferentes, apresentam as curvas de $\log D$ em função de pH, coincidentes. Mas os estudos realizados com os eletrólitos formados por diferentes ânions como NaClO_4 , NaNO_3 , NaCl e Na_2SO_4 apresentaram curvas não coincidentes (Fig. 2b). A extração do ^{239}Np usando esses eletrólitos segue a seqüência: $E_{\text{NaClO}_4} > E_{\text{NaNO}_3} > E_{\text{NaCl}} > E_{\text{Na}_2\text{SO}_4}$.

Os resultados da extração do ^{239}Np na presença de mascarantes (NaF 0,005M, H_2O_2 5%, hidrazina 0,10M, hidroxilamina 0,10M, DTPA 0,0025M e oxalato de sódio 0,05M) da Fig. 3 mostram que com os mascarantes NaF , H_2O_2 , DTPA e oxalato de sódio há um deslocamento nas curvas de extração quando comparadas com a curva de extração obtida na ausência do mascarante. O oxalato de sódio mascara completamente a reação entre Np e TC no intervalo de pH 1,5 a 4,5.

As curvas de extração de ^{239}Np e ^{241}Am com solução de TC em álcool benzílico da Fig. 4 mostram que não é possível separar ^{239}Np do ^{241}Am apenas pelo controle de pH e por uma única operação de extração. Porém, usando EDTA como mascarante pode-se separar eficientemente ^{239}Np do ^{241}Am (Fig. 4).

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Laborterápica Bristol SP pela doação da tetraciclina.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Saiki, M.; Nastasi, M.J.C.; Lima, F.W. Use of Tetracycline as Complexing Agent in Radiochemical Separations. J.Radioanal.Chem. 64(1-2): 83-116, 1981.
2. Cunha, I.I.L.; Nastasi, M.J.C. Use of Tetracycline as Extracting Agent For Some Fission Products - Proceedings of International Solvent Extraction Conference. Denver, Colorado, USA, 26/Ago-2/Sep, 1982.
3. Nastasi, M.J.C.; Lima, F.W. Solvent Extraction Studies Using Tetracycline as a Complexing Agent. Part 5: Extraction of Neptunium and Separation from Uranium. Radiochem.Radioanal.Letters 29(2):61-67, 1977.

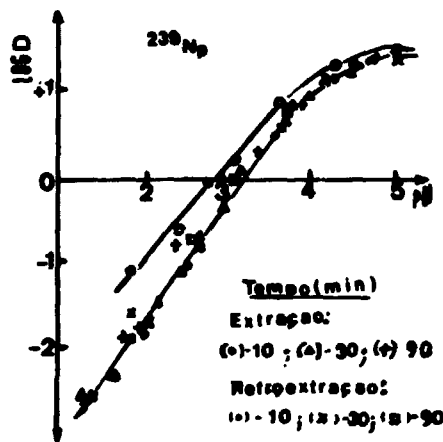


FIG 1A - LOGD vs pH, para diferentes tempos de agitação.

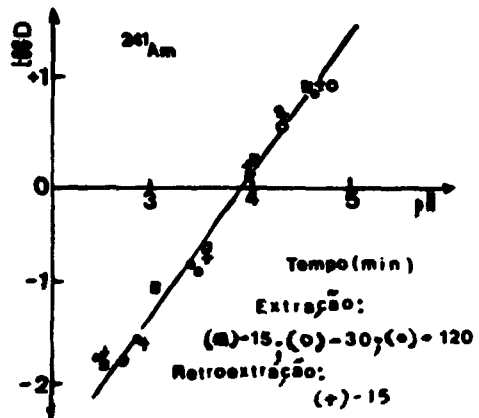


FIG 1B - LOGD vs pH para diferentes tempos de agitação.

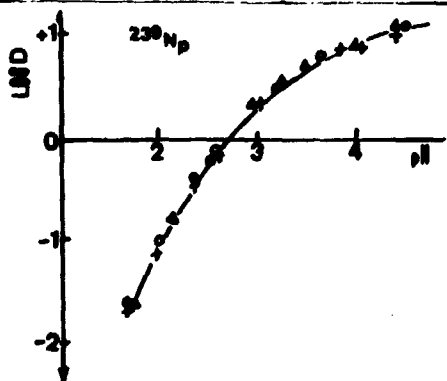


FIG 2A - LOGD vs pH na presença de: (▲)-NaCl (○)-KCl (◊)-NH₄Cl

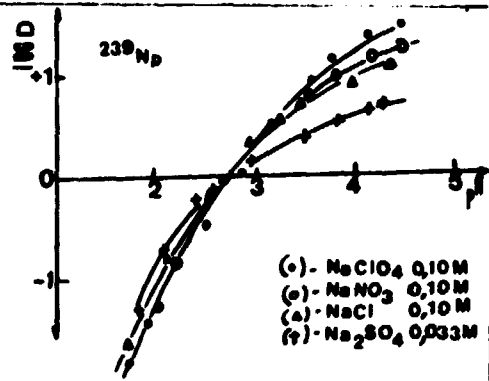


FIG 2B - LOGD vs pH na presença de diferentes eletrólitos.

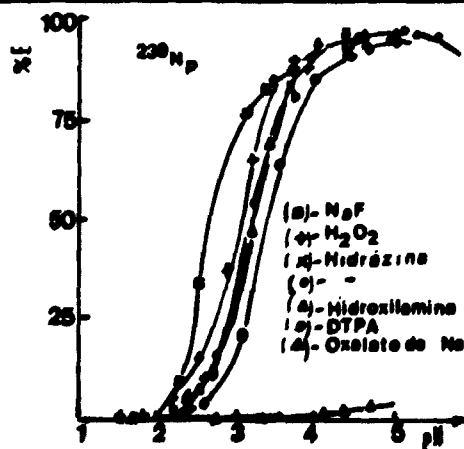


FIG 3 - %E vs pH para vários macrocíclicos.

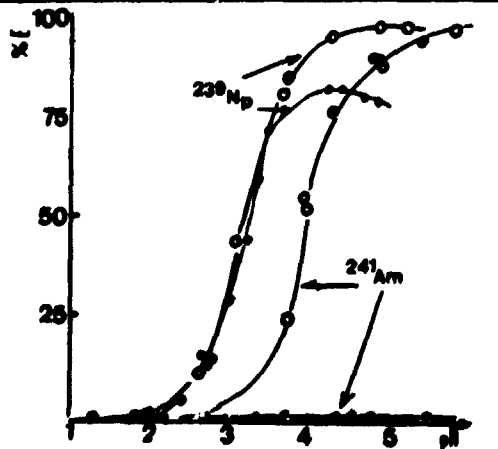


FIG 4 - %E vs pH (○)- sem EDTA; (◑)- EDTA 0,005M