

APLICAÇÃO DE COMPOSTO MACROCÍCLICO NA SEPARAÇÃO DE ESTRÔNCIO-90 DE SOLUÇÕES NÍTRICAS

Mitiko Yamaura e Harko T. Matsuda

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - CNEN/SP
Travessa R, 400-Cidade Universitária
05508-900, São Paulo, Brasil

RESUMO

O presente trabalho descreve um método cromatográfico simples e rápido de extração de Sr de soluções nítricas utilizando-se o dicitlohexano-18-coroa-6 impregnado em um suporte inerte Amberlite XAD7. Determinaram-se a capacidade da coluna e as condições de retenção e eluição de estrôncio. A coluna de dicitlohexano-18-coroa-6/XAD7 mostrou-se altamente eficiente na separação de Sr apresentando boas perspectivas para sua aplicação em efluentes radioativos.

Palavras-Chave: estrôncio, composto macrocíclico, éter coroa, dicitlohexano-18-coroa-6, efluente radioativo.

I. INTRODUÇÃO

O ^{90}Sr proveniente da fissão nuclear é liberado ao meio ambiente por meio da descarga de rejeito nuclear, de acidentes nucleares e de testes nucleares. Esse radionuclídeo artificialmente produzido com meia-vida longa e altamente radiotóxico entra na cadeia alimentar e acumula-se nos tecidos ósseos. Por esta razão o ^{90}Sr tem sido um dos assuntos principais para a monitoração ambiental e pesquisa radiológica.

Uma série de compostos éteres macrocíclicos, mais conhecidos como éteres coroas, foram estudados para a remoção de ^{90}Sr do rejeito nuclear [1] bem como de amostras ambientais e biológicas [2, 3, 4] dada a sua alta seletividade pelos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

Os éteres coroas são poliéteres cíclicos que possuem átomos de hidrogênio, oxigênio e carbono. Cada átomo de oxigênio está ligado a dois átomos de carbono formando um anel. Quando os cátions metálicos como o estrôncio ou o sódio passam pelo anel, estes são retidos pela alta eletronegatividade dos átomos de oxigênio expostos que os envolvem como se fosse uma coroa (origem do nome coroa). A síntese dos éteres coroas que tem a habilidade de formar complexos fortes com os alcalinos e alcalinos terrosos foi primeiramente registrada pelo Pedersen em 1967 [5].

O tamanho do anel (ou cavidade) com valor muito próximo ao diâmetro iônico do íon metálico confere a alta seletividade aos éteres coroas [6, 7]. Assim, pode-se selecionar um éter coroa com um anel de um tamanho apropriado para obter uma extração seletiva de um cation de interesse. Outro fator que proporciona uma extração

seletiva dos éteres coroas é a natureza dos grupos substituíveis ligados ao anel macrocíclico. Os substituintes alicíclicos, tais como os grupos ciclohexanos apresentam a seletividade para os íons metálicos alcalinos terrosos, enquanto os substituintes aromáticos, tais como os grupos benzênicos, intensificam a seletividade para os íons metálicos alcalinos [8].

O Sr pode ser eficientemente extraído de soluções nítricas por éteres coroas macrocíclicos dissolvidos em cetonas e álcoois alifáticos [9]. Muitos estudos demonstram uma melhora na eficiência de extração de Sr pelos éteres coroas, utilizando solventes clorados, aromáticos e ácidos carboxílicos [10, 11].

A determinação radiométrica de ^{90}Sr em amostras ambientais requer uma separação prévia de outros radionuclídeos. KREMLIAKOVA [12] e colaboradores verificaram, em 1990, que o dicitlohexano-18-coroa-6 (DH18C6) adsorvido em um copolímero poroso de estireno e divinilbenzeno, TVEX, permite obter alto grau de purificação de Sr do Cs de solução nítrica por cromatografia de extração.

Horwitz e colaboradores [13] estudaram a adsorção de 4,4'(5')-bis-(t-butilciclohexano)-18-coroa-6 dissolvido em octanol-1 em um suporte polimérico inerte e, desenvolveram um método simples e efetivo de separação e preconcentração de Sr de meio nítrico. O novo material cromatográfico de extração mostrou alta seletividade para o Sr na presença de Na, Cs, Rb, Ra e outros elementos em meio nítrico, podendo ser aplicado em qualquer amostra ambiental, biológica, ecológica ou rejeito nuclear [14,15].

CHUANG e LO [16] desenvolveram um gerador de $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ para a preparação de ^{90}Y com pureza

radioquímica, utilizando uma coluna cromatográfica com leito de sílica gel carregada com DC18C6. Verificaram que a sílica carregada com DH18C6 é mais eficiente do que a sílica impregnada com di-benzo-18-coroa-6 (DB18C6).

O presente trabalho descreve um estudo de separação de Sr por cromatografia de extração utilizando-se o material cromatográfico dicitclohexano-18-coroa-6 impregnado em um suporte inerte Amberlite XAD7, com possível aplicação do material em análises ambientais, bioensaios e rejeito nuclear.

II. PARTE EXPERIMENTAL

Reagentes. Dicitclohexano-18-coroa-6, Aldrich Chemical Company, EUA.

Resina Amberlite XAD7, 35-65 mesh, fornecida pela Aldrich Chemical Company, EUA, lavada com água destilada e metanol para remover os monômeros residuais.

Solução de nitrato de estrôncio contendo o traçador ^{85}Sr fornecida pelo TFR/IPEN-SP.

Traçador de ^{51}Cr com carregador Cr^{3+} fornecido pelo TP/IPEN-SP.

Traçador radioativo de ^{137}Cs em meio nítrico da Radiochemical Centre, Amersham, Inglaterra.

Todos os reagentes químicos utilizados foram de grau analítico.

Equipamento. Detector de NaI(Tl) acoplado ao analisador multicanal Adcam Buffer, modelo 918A, Ortec Inc. Co., EUA.

Procedimento.

Preparação da Resina Cromatográfica Dicitclohexano-18-coroa-6/XAD7. Dissolveram-se 0,10 g do agente extrator dicitclohexano-18-coroa-6 (DH18C6) em 3 tipos de diluente, metanol, tetracloreto de carbono e octanol-1 (coroa/octanol=1/3,5 m/m), separadamente. Contactou-se cada solução resultante com a resina inerte Amberlite XAD7 (2,0 g) previamente umedecida com metanol. Após a secagem por uma semana, à temperatura ambiente, obtiveram-se resinas cromatográficas DH18C6/XAD7 com ~2,3% de agente extrator, nas resinas em que utilizaram-se o metanol e o tetracloreto de carbono como diluentes e de ~11% no caso de octanol.

Razão de Distribuição. 50 μL de radionuclídeo em 1 mL de solução nítrica foi equilibrado com 0,040g de resina cromatográfica, durante 15 minutos com agitação. Determinou-se a concentração radioativa da fase aquosa por espectrometria gama e a razão de distribuição D foi calculada segundo a equação:

$$D = \frac{(C_o - C)}{C} \frac{V}{M}$$

onde: C_o e C são as contagens gama inicial e final após o equilíbrio dos radionuclídeos na fase aquosa, respectivamente, V é volume da fase aquosa em mL e M é a massa da resina cromatográfica em g.

Coluna Cromatográfica. Preparou-se um leito cromatográfico com 0,49 g de DH18C6/XAD7 utilizando-se uma coluna cromatográfica de vidro com 3,6 mm de diâmetro interno e 30 cm de altura. A coluna foi pré-condicionada com ácido nítrico 4 mol/L.

III. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Razão de Distribuição para o Sr. Na extração do Sr de meio nítrico por DH18C6/XAD7 (Fig. 1) ocorre a formação de um complexo segundo a reação:



onde, [coroa] representa a molécula de DH18C6 e a barra sobre as moléculas indica a fase estacionária.

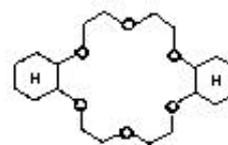


Figura 1. Estrutura molecular do Dicitclohexano-18-coroa-6 (DH18C6). Diâmetro da Cavidade = 2,6-3,2 angstroms [17].

Nos experimentos de determinação das razões de distribuição de Sr nas resinas cromatográficas DH18C6/XAD7 em meio HNO_3 (Fig. 2), observou-se que o aumento da concentração de HNO_3 , e, portanto, aumento de íons NO_3^- , favorece a extração do Sr de acordo com a reação de complexação (I). Na presença de octanol-1, entretanto, observaram-se somente um ligeiro aumento na distribuição do Sr com o aumento de concentração de HNO_3 e um efeito antagônico em relação ao DH18C6 puro. Em geral, um álcool como o octanol-1, forma fortes ligações de hidrogênio com bases de Lewis; assim, ocorre uma reação competitiva entre o metal e a ligação de hidrogênio do octanol-1 com os oxigênios do anel dos éteres coroas ciclohexano [18]. Este efeito diminui a extração de Sr por DH18C6 [19].

Capacidade da Coluna DH18C6/XAD7 e Eluição de Sr.

Percolaram-se 11 mL de uma solução de 0,0159 mgSr/mL em meio nítrico 4 mol/L em uma coluna cromatográfica com 0,49g de DH18C6/XAD7 (leito=21,4 cm). A Fig. 3 mostra a curva de quebra de Sr e a Tabela 1 mostra a capacidade da coluna para o Sr em relação a porcentagem de quebra.

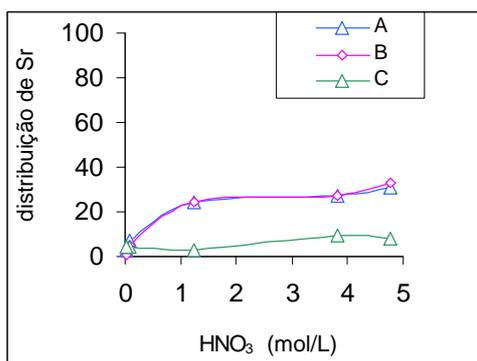


Figura 2. Influência de HNO₃ na Distribuição do Sr em Resinas A=DH18C6/XAD7 preparada em metanol, B=DH18C6/XAD7 preparada em tetracloreto de carbono e C=DH18C6/octanol-1/XAD7 (preparada com octanol-1).

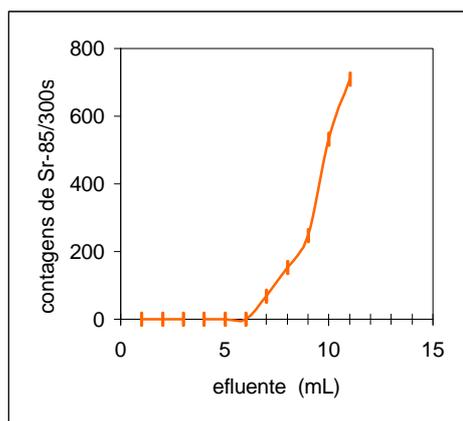


Figura 3. Curva de Quebra para o Sr na Coluna de DH18C6/XAD7.

Tabela 2. Capacidade da Coluna de DH18C6/XAD7 (leito=21,4 cm) para o Sr.

% quebra	mg Sr/g leito
1,3	0,179
3,1	0,210
5	0,241
10	0,270

Dada a baixa distribuição de Sr no DH18C6/XAD7 em ácido nítrico de concentração baixa, estudou-se a sua remoção da coluna com água destilada. A percolação de água destilada pelo leito de DH18C6/XAD7 carregado desfaz o complexo, tornando-se possível a eluição de Sr. A Fig. 4 representa a curva de eluição do Sr com água destilada com um rendimento da ordem de 99,97%.

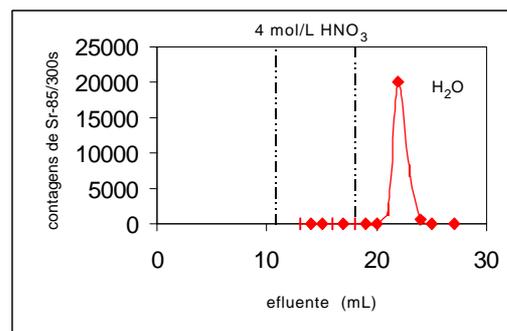


Figura 4. Eluição de Sr da Coluna de DH18C6/XAD7 com H₂O destilada.

Comportamento de céσιο e de crômio na resina DH18C6/XAD7. Determinaram-se os valores de distribuição de céσιο e crômio, íons com diâmetros iônicos maior e menor do que o Sr, respectivamente, na resina DH18C6/XAD7. A Fig. 5 mostra os valores de distribuição baixos de céσιο e a Fig. 6 mostra os valores um pouco mais elevados do crômio em meio HNO₃ de concentração baixa. A Fig. 7 ilustra a variação da distribuição com o diâmetro iônico no sistema DH18C6/XAD7 em HNO₃ 4 mol/L. Pela figura, verifica-se que o Sr que possui o diâmetro mais próximo do diâmetro da cavidade do DH18C6 apresenta maior distribuição mostrando a eficiência desse trocador na separação seletiva do Sr.

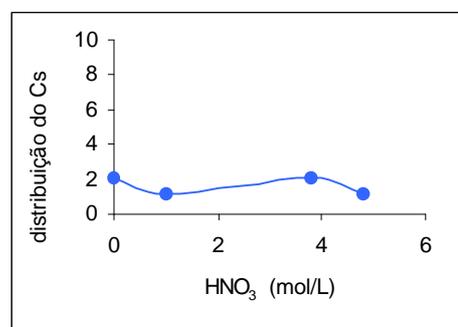


Figura 5. Distribuição de Cs no Sistema DH18C6/XAD7 em HNO₃

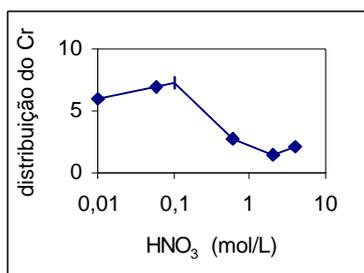


Figura 6. Distribuição do Cr no Sistema DH18C6/XAD7 em HNO₃.

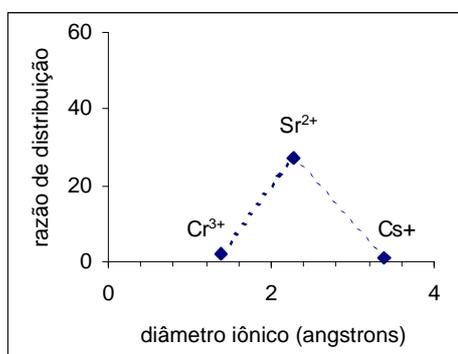


Figura 7. Variação da Razão de Distribuição com o Diâmetro Iônico no Sistema DH18C6/XAD7 em HNO₃ 4 mol/L.

CONCLUSÃO

Este estudo demonstra um método simples e rápido de separação de Sr de solução nítrica por cromatografia de extração, utilizando a resina DH18C6/XAD7 e posterior recuperação com água destilada. A resina cromatográfica é relativamente barata e de fácil preparação. O método pode ser aplicado eficientemente em qualquer amostra proveniente da digestão ou lixívia com ácido nítrico de amostras ambientais, biológicas ou rejeito nuclear.

REFERÊNCIAS

[1] HORWITZ, E.P., DIETZ, M.L. e FISHER, D.E., **SREX: A New Process for the Extraction and Recovery of Strontium from Acidic Nuclear Waste Streams**, Solvent Extraction and Ion Exchange, 9(1), 1-25, 1991.

[2] VAJDA, N., GHODS-ESPHAHANI, A., COOPER, E. e DANESI, P.R., **Determination of Radiostrontium in Soil Samples using a Crown Ether**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 162(2), 307-323, 1992.

[3] VANEY, B., FRIEDLI, C., GEERING, J.J. e LERCH, P., **Rapid Trace Determination of Radiostrontium in Milk and Drinking Water**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 134(1), 87-95, 1989.

[4] KIMURA T., IWASHIMA, K., ISHIMORI, T. e HAMADA, T., **Separation of Strontium-89 and -90 from Calcium in Milk with a Macrocyclic Ether**, Analytical Chemistry, 51(8), 1113-1116, 1979.

[5] PEDERSEN, C.J., **Cyclic Polyethers and Their Complexes with Metal Salts**, J. American Chemical Society, 89:26, 7017-7036, 1967.

[6] BLASIUS, E. e NILLES, K.H., **The Removal of Cesium from Medium-active Waste Solutions. I. Evaluation of Crown Ethers and Special Crown-ether Adducts in the Solvent Extraction of Cesium**, Radiochimica Acta, 35, 173-182, 1984.

[7] KINARD, W.F. e McDOWELL, W.J., **Crown Ethers as Size-selective Synergists in Solvent Extraction Systems: a New Selectivity Parameter**, J. INORG. NUCL. CHEM., 43(11), 2947-2953, 1981.

[8] DIETZ, M.L., HORWITZ, E.P., JENSEN, M.P., RHOADS, S., BARTSCH, R.A., PALKA, A., KRZYKAWSKI, J. e NAM, J., **Substituent Effects in the Extraction of Cesium from Acidic Nitrate Media with Macrocyclic Polyethers**, Solvent Extraction and Ion Exchange, 14(3), 357-384, 1996.

[9] HORWITZ, E.P., DIETZ, M.L. e FISHER D.E., **Extraction of Strontium from Nitric Acid Solutions using Dicyclohexano-18-crown-6 and Its Derivatives**, Solvent Extraction and Ion Exchange, 8(4&5), 557-572, 1990.

[10] BLASIUS, E., KLEIN, W. e SCHON, U., **Separation of Strontium from Nuclear Waste Solutions by Solvent Extraction with Crown Ethers**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 89/2, 389-398, 1985.

[11] DRAYE, M., LE BUZIT, G., FOOS, J., GUY, A., LECLERE, B., DOUTRELUINGNE, P., e LEMAIRE, M., **A Recovery Process of Strontium from Acidic Nuclear Waste Streams**, Separ. Sci. Technol., 32(10), 1725-1737, 1997.

[12] KREMLIAKOVA, N.Y., NOVIKOV A.P. e MYASOEDOV, B.F., **Extraction Chromatographic Separation of Radionuclides of Strontium, Cesium and Barium with the Use of TVEX-DCH18C6**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 145(1) 23-28, 1990.

[13] HORWITZ, E.P., DIETZ, M.L. e FISHER, D.E., **Separation and Preconcentration of Strontium from Biological, Environmental, and Nuclear Waste Samples**

by Extraction Chromatography using a Crown Ether, Analytical Chemistry, 63(5), 522-525, 1991.

[14] HORWITZ, E.P., CHIARIZIA, R. e DIETZ, M.L., **A Novel Strontium-selective Extraction Chromatographic Resin**, Solv. Extr. Ion Exch., 10(2), 313-336, 1992.

[15] GJEÇI, E., **Analysis of ^{90}Sr in Environmental and Biological Samples by Extraction Chromatography using a Crown Ether**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters, 213(3), 165-174, 1996.

[16] CHUANG, J.T. e LO, J.G., **Extraction Chromatographic Separation of Carrier-free ^{90}Y from $^{90}\text{Sr}/^{90}\text{Y}$ Generator by Crown Ether coated Silica Gels**, J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles, 204(1), 83-93, 1996.

[17] SMULEK, W. e LADA, W. A., **Separation of Alkali and Alkaline Earth Metals by Polyethers using Extration Chromatography. Effect of Diluent**, J. Radioanal. Chem., 50(1-2), 162-178, 1979.

[18] BRYAN, S.A., WILLIS, R.R. e MOYER, B.A., **Hydration of 18-crown-6 in Carbon Tetrachloride. Infrared Spectral Evidence for an Equilibrium between Monodentate and Bidentate forms of Bound Water in the 1:1 Crown-water Adduct**, J. Phys. Chem., 94, 5230-5233, 1990.

[19]. SACHLEBEN, R., DENG, Y., BAILEY, D. R. e MOYER, B.A., **Ring-size and Substituent Effects in the Solvent Extraction of Alkali Metal Nitrates by Crown Ethers in 1,2-dichloroethane and 1-octanol**, Solv. Extr. Ion Exch., 14(6), 995-1015, 1996.

ABSTRACT

A simple and rapid method for the Sr separation from nitric acid media by extraction chromatography using dicyclohexano-18-crown-6 sorbed on Amberlite XAD7 is described. The column capacity was investigated, loading and elution conditions were determined. Dicyclohexano-18-crown-6/XAD7 column showed high efficiency for the Sr separation and possible application in nuclear waste samples.