

H. M. ANDRADE MARTINS ⁽¹⁾

B. EDMÉE MARQUES ⁽¹⁾

M. R. SALES GRADE ⁽¹⁾

F. A. PINHEIRO LADEIRO ⁽²⁾

Centro de Estudos de Radioquímica (I. A. C.)
Faculdade de Ciências
Lisboa 2 — Portugal



EQUILÍBRIOS EM SISTEMAS HETEROGÉNEOS. EXTRACÇÃO DO ^{137}Cs PELO TETRAFENILBORATO DE SÓDIO EM ACETATO DE ISOAMILO

Determinámos as razões de distribuição e as percentagens de extracção do ^{137}Cs à temperatura de $25,0^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ em função do pH (1,9 a 7,0) da fase aquosa e a dois valores da força iónica (0,5 e 1,0), quando o radionuclídeo foi extraído por uma solução de tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo. No final fazem-se considerações teóricas.

1 — INTRODUÇÃO

O tetrafenilborato de sódio foi primeiramente utilizado como reagente precipitante do potássio, rubídio, cézio [1 a 4], e mais tarde do ião amónio [3], por ser bastante solúvel em água e em certos solventes orgânicos.

FINSTON [5], FIX [6, 7] e IRWINE [7] foram os pioneiros na utilização do ião tetrafenilborato como extractante do cézio a partir de soluções em que este elemento esteja em concentrações da ordem de grandeza de indicador radioactivo, como sucede nas águas naturais de rios [8], mares e oceanos [9] e, também, nos desperdícios de indústrias nucleares [10].

Foi divulgado que este anião actua de modo semelhante ao Rb^+ , AcK^+ e até ao Ra^{2+} [11], e que em certas fases orgânicas o aumento do raio dos citados catiões favorece a formação de pares de iões. No entanto, poucos autores se têm dedicado à determinação de parâmetros de equilíbrio nos processos extractivos do cézio com o tetrafenilborato de sódio [6, 7, 10].

Em 1969 SEKINE e DYRSSEN [12] foram quem primeiro estudou a distribuição de alguns tetrafenilboratos e percloratos alcalinos, inicialmente em solução aquosa, entre esta fase e cada um dos seguintes solventes puros: nitrometano, nitroetano, nitrobenzeno, metil-isobutil-cetona e tributilfosfato. LEAF [13] retomou os estudos de FIX e IRWINE [7] mas substituiu o nitrobenzeno pelo acetato de isoamilo, dissolvente antes usado por FINSTON [5].

Ao contrário do que fizeram outros autores, LEAF [13] dissolveu o tetrafenilborato de sódio em acetato de isoamilo, e obteve boas percentagens de extracção de cézio, contido na fase aquosa a um valor de $\text{pH} = 7,0$.

Neste nosso trabalho aproveitámos a ideia de LEAF [13], ou seja a de dissolver o tetrafenilborato de sódio no acetato de isoamilo. Estudou-se a influência, que teria a variação do pH e da força iónica na fase aquosa, nas razões de distribuição e nos rendimentos de extracção do cézio.

(1) Centro de Estudos de Radioquímica do Instituto de Alta Cultura, anexo à Faculdade de Ciências de Lisboa.

(2) Actualmente no Instituto Nacional de Investigação Industrial.

2 — PARTE EXPERIMENTAL

2.1 — REAGENTES UTILIZADOS

O cézio-137 foi recebido do Radiochemical Center, Amersham, sob a forma de solução padrão de cloreto de cézio; a partir dela preparámos outros padrões de radioactividade mais fraca.

O tetrafenilborato de sódio puro (Merk) foi dissolvido em acetato de isoamilo (Carlo Erba) na quantidade precisa para obtermos soluções 0,05M naquele sal. O acetato de isoamilo foi previamente purificado por destilação.

Usando adequadas soluções de ácido cítrico e de hidrogenofosfato di-sódico, de origem BDH, preparámos tampões segundo McILVAINE [14].

Mantiveram-se constantes as forças iónicas por adição de cloreto de sódio puro (Merck).

Em todos os ensaios utilizámos água bidestilada.

2.2 — MATERIAL E EQUIPAMENTO

Neste estudo usámos o isótopo radioactivo ^{137}Cs . A calibração das soluções deste radionuclídeo foi realizada por pesagem de gotas dos padrões, em balança Sartorius sensível a 0,1 mg; verificámos que o erro estatístico era de $\pm 0,2$ imp/min/mg.

Para avaliação das concentrações em ^{137}Cs utilizámos o radiamento γ de energia 0,663 Mev emitido pelo seu descendente $^{137\text{m}}\text{Ba}$ de curto período, e em equilíbrio radioactivo com ele.

A instalação de que dispusemos para as medições de radioactividade consistiu num espectrómetro monocal, Philips, que compreende um detector para radiação γ com cristal de iodeto de sódio (TI), Harshaw, de poço cilíndrico convenientemente protegido por uma blindagem de chumbo para «baixo fundo» e uma unidade automática de varrimento, com a qual se integrou o espectro da radiação emitida por cada amostra.

Determinou-se o factor geométrico do detector com 5 ml de cada solução padrão contida em pequenos tubos e colocados no citado poço.

Os valores de pH foram lidos em aparelho Radiometer, modelo digital PHM-52 utilizando eléctrodos, de vidro e de calomelanos com solução saturada de cloreto de potássio.

Na preparação de todas as soluções utilizámos material de vidro aferido a $25^\circ\text{C} \pm 0,1^\circ\text{C}$.

2.3 — PROCEDIMENTO

Estabelecemos dois grupos de experiências independentes, pelo que respeita aos valores das forças iónicas que fixámos em 0,5 e 1,0 e nelas se fez variar o pH desde 1,9 até 7,0 com o auxílio do tampão já referido. Nos diversos ensaios de cada grupo obtivemos a constância da força iónica pela adição da solução de cloreto de sódio.

Adicionada uma quantidade conhecida de cézio radioactivo a cada ensaio, agitámos em funil de decantação 15 ml da solução de cada pH com 15 ml da solução de tetrafenilborato de sódio 0,05M em acetato de isoamilo, previamente equilibrado com a solução aquosa inactiva. A agitação foi mantida durante cerca de 5 minutos à temperatura de $25^\circ\text{C} \pm 0,5^\circ\text{C}$ e o conjunto deixado repousar para separação das fases.

Decorridos 30 minutos retirámos 5 ml da fase orgânica de cada ensaio para os tubos de vidro já referidos, que fomos colocando sucessivamente no poço detector a fim de avaliar a radiação γ emitida pelo $^{137\text{m}}\text{Ba}$ em equilíbrio radioactivo com o ^{137}Cs . Este equilíbrio atinge-se em cerca de vinte minutos; os trinta minutos já referidos são portanto suficientes para se poder efectuar a medição imediata da radioactividade. Conhecendo a actividade inicial da solução aquosa calculámos a razão de distribuição do cézio entre as duas fases e ainda a percentagem extraída.

3 — RESULTADOS E CONCLUSÕES

A razão de distribuição D determinada em cada caso é definida pela expressão

$$D = \frac{(\text{Imp} \mid \text{min} \mid \text{ml}) \text{ solv}}{(\text{Imp} \mid \text{min} \mid \text{ml}) \text{ aq}} \quad (1)$$

Registámos nos quadros 1 e 2 as razões de distribuição, as percentagens de extracção e as concentrações de sódio (moles/l) na fase aquosa para cada força iónica I e para cada valor de pH.

Os resultados apresentados nos quadros 1 e 2 são médias dos valores obtidos em, pelo menos, quatro ensaios realizados nas mesmas condições.

Limitámo-nos à gama de valores de pH compreendidos entre os limites superior e inferior conseguidos com o tampão de McILVAINE [14], pois outros limites alterariam as condições do sistema.

Quadro 1

I = 0,5

pH	D	% ext.	[Na ⁺]
1,999	1,23	54,90	0,410
2,452	1,30	56,47	0,401
2,876	1,45	60,32	0,391
3,896	1,56	62,80	0,373
5,956	2,20	65,00	0,349
7,079	2,35	67,19	0,329

Quadro 2

I = 1,0

pH	D	% ext.	[Na ⁺]
2,077	1,34	57,31	0,898
2,503	1,45	59,21	0,879
3,879	1,78	63,96	0,861
4,623	1,87	65,11	0,848
5,720	2,16	68,42	0,842
6,710	2,49	71,36	0,817

Dentro destes limites os logaritmos de D variam linearmente com os valores de pH. No gráfico estão representadas as rectas, determinadas pelo método dos mínimos quadrados, para as forças iónicas 0,5 e 1,0.

As correlações calculadas para cada um dos grupos de valores, 0,5 e 1,0, são respectivamente 0,98 e 0,99 (fig. 1).

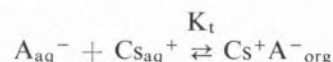
Da observação do gráfico concluímos que o aumento de pH da solução aquosa favorece o rendimento da extracção do cézio, resultado este que de um modo geral é comparável àquele a que chegaram SEKINE e DYRSSEN [12] utilizando o nitrobenzeno como dissolvente puro e o tetrafenilborato de sódio inicialmente na fase aquosa. Estes autores discutem a influência da concentração de sais de sódio existentes naquela fase como factor influente na extracção dos elementos alcalinos de maior número atómico e existentes em concentrações muito pequenas. No entanto, não procuram manter uma força iónica constante nas experiências que realizaram.

Igual omissão se verifica nos trabalhos de TESTEMALE e GIRAULT [10] que, embora utilizando, como nós, o acetato de isoamilo, apresentam percentagens de extracção que diferem apreciavelmente das que nós achámos.

As duas rectas que figuram no gráfico pouco diferem uma da outra; contudo, o desvio observado não deverá ser atribuído a erros experimentais. A sensibilidade do método de avaliação da concentração do ¹³⁷Cs e a correlação dos valores não deixam dúvidas quanto à influência da força iónica, cujos efeitos são mais fortes para o valor 1,0 do que para o valor 0,5.

Tendo em consideração as condições do sistema em estudo, ou seja que o extractante se encontra na fase orgânica, a espécie a extrair na fase aquosa

e em concentração extremamente pequena podemos admitir o seguinte equilíbrio de troca:



onde $Cs^{+}A^{-}_{org}$ será a única forma sob que estará o Cs^{+} na fase orgânica, donde:

$$K_t = \frac{[Cs^{+}A^{-}]_{org}}{[A^{-}]_{aq}[Cs^{+}]_{aq}} \quad (2)$$

Considerando que há proporcionalidade entre a actividade, medida sob a forma de imp/min/ml, e a concentração do ião Cs^{+} ; e atendendo à expressão (1) podemos relacionar D com K_t

$$D = K_t[A^{-}]_{aq} \quad (3)$$

Admitindo que na fase aquosa $[A^{-}]_{aq}$ depende de $[H^{+}]$ e designando por K a constante de ionização do ácido tetrafenilbórico vem, substituindo $[A^{+}]_{aq}$ na equação 3

$$D = K_t K_i \cdot \frac{[HA]_{aq}}{[H^{+}]}$$

donde:

$$\log D = \log K_t K_i + \log \frac{[HA]_{aq}}{[H^{+}]}$$

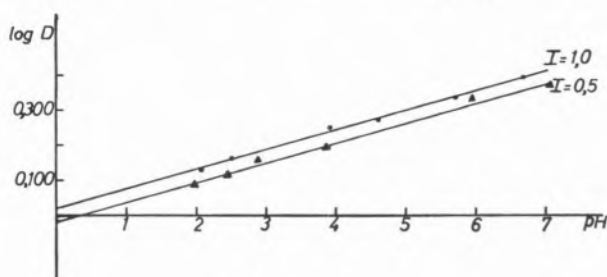


Fig. 1

Variação do log D em função do pH da solução aquosa, às forças iónicas 0,5 e 1,0

relação esta que nos pode traduzir a influência do pH na razão de distribuição do cézio pelas duas fases.

A extrapolação das rectas (gráfico) pode dar-nos o valor do produto das duas constantes consideradas

$$K_i \cdot K_i = 1,050 \quad \text{para} \quad I = 1,0$$

$$K_i' \cdot K_i' = 0,955 \quad \text{para} \quad I = 0,5$$

De acordo com LEWIS e RANDALL [15] os coeficientes de actividade só são constantes para a mesma força iónica. Ora, quando ela é alterada, provoca-se uma modificação nos coeficientes de actividade das espécies presentes. Na verdade, os valores diferentes dos produtos das constantes acima indicados provam mudanças nos valores numéricos das referidas constantes. Já vários autores [16] têm verificado desvios nas constantes de equilíbrio que atingem várias centenas por cento, o que apoia a nossa afirmação.

Além das causas apontadas há ainda a considerar que a concentração da água livre é grandemente alterada quando sais neutros estão presentes em altas concentrações [17], o que provoca uma diminuição na fracção molar da água livre, e em maior extensão a diminuição da água livre devida à hidratação do sal neutro; assim esta mudança deverá ser considerada no cálculo de constantes de equilíbrio a várias forças iónicas. A reforçar estes efeitos, teremos ainda de atender à influência dos sais usados para manter a força iónica; estes poderão provocar efeitos contrários nos resultados, devido a uns promoverem certas estruturas e a outros quebrá-las [18-19].

No caso concreto deste trabalho não podemos ir mais além nas interpretações teóricas porque faltam dados quanto ao comportamento extractivo do ião sódio e do ião tetrafenilborato nas condições das experiências. Por isso, as investigações continuam no sentido de obter mais esclarecimentos sobre a extracção dos iões alcalinos pelo ião tetrafenilborato em acetato de isoamilo.

AGRADECIMENTO

Este trabalho foi possível devido ao suporte financeiro concedido pelo Instituto de Alta Cultura, e por ele aqui deixamos consignado o nosso agradecimento.

ABSTRACT

Distribution ratios and extraction percentages of ^{137}Cs were determined in function of pH (1,9 – 7,0) of the aqueous phase at the temperature of $25.0 \pm 0.5^\circ\text{C}$ and at two different values of ionic strength (0.5 and 1.0) when the radionuclide was extracted by an organic solution of sodium tetraphenylborate in isoamyl acetate. Some theoretical considerations are presented.

REFERENCES

- [1] WITTIG, G. e RAFF, P., *Ann.*, **573**, 195 (1951).
- [2] GLASS, G. H., *Chemist-Analyst*, **42**, 50 (1954).
- [3] FLASCHKA, H. e BARNARD, J., «Advances in Analytical Chemistry and Instrumentation», Vol. 1, John Wiley, New York, 1960.
- [4] HANDLEY, T. H. e BURROS, C. L., *Anal. Chem.*, **31**, 332 (1959).
- [5] FINSTON, H. L., Brookhaven National Laboratory, comunicação particular citada em 4.
- [6] FIX, R. C., «Thesis», Massachusetts Institute of Technology, 1956, citado em 3.
- [7] FIX, R. C. e IRWINE Jr., J. W., Progress Report, Mass. Inst. Tech., Lab. Nuclear Science An., 1956.
- [8] MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. S., *Rev. Port. Quím.*, **12**, 140 (1970).
MARQUES, B. E. e GRADE, M. R. S., «Tendances Nouvelles en Radioprotection», Actas do VI Congresso Internacional de Radioprotecção, Bordéus, 1972, p. 887.
- [9] MARQUES, B. E., GRADE, M. R. S. e RIBEIRO, F. M. R., «Tendances Nouvelles en Radioprotection», Actas do VI Congresso Internacional de Radioprotecção, Bordéus, 1972, p. 921.
- [10] TESTEMALE, G. e GIRAULT, J., *Comm. Energie At. (France)*, *Rappt. CEA-R 3391* (1967).
- [11] MUXART, R., LEVI, M. e BOUSSIÈRE, G., *Compt. Rend.*, **239**, 1000 (1959).
- [12] SEKINE, T. e DYRSSEN, D., *Anal. Chim. Acta*, **45**, 433 (1969).
- [13] LEAF, A. C., «H. W. 72199 UC 4 Chemistry» (TID-4500, 17.^a ed.). Citado em 10.
- [14] «Handbook of Chemistry and Physics», 38.^a ed., Chemical Rubber Publishing Co., Cleveland, Ohio, 1956-1957.
- [15] LEWIS, G. e RANDALL, M., *J. Am. Chem. Soc.*, **43**, 1140 (1921).
- [16] ADITYA, S., NANDA, R. K. e DAS, R. C., *Z. Physik. Chem. (Frankfurt)*, **48**, 126 (1966).
- [17] BECK, M. T., *Kem. Kazl.*, **26**, 353 (1966).
- [18] CHARTIER, P. e FOTOUHI, B., *J. Chim. Phys.*, **71**, 335 (1974).
- [19] DIAMOND, R. M., *J. Phys. Chem.*, **63**, 659 (1959).