

**CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA: SEPARAÇÃO CÁDMIO-ÍNDIO
NO SISTEMA Al_2O_3 -TRI-n-OCTILAMINA-HCl**

ALCIDIO ABRÃO

PUBLICAÇÃO IEA N.º 241
Junho — 1971

INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal 11049 (Pinheiros)
CIDADE UNIVERSITÁRIA "ARMANDO DE SALLES OLIVEIRA"
SAO PAULO — BRASIL

CNEN - DQO
R. Gen. Severiano, 90
Rio, GB.
06.12.71

CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA: SEPARAÇÃO CÁDMIO-ÍNDIO
NO SISTEMA Al_2O_3 -TRI-n-OCTILAMINA-HCl

Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Química
Instituto de Energia Atômica
São Paulo - Brasil

Publicação IEA Nº 241
Junho - 1971

Comissão Nacional de Energia Nuclear

Presidente: Prof.Dr. Hervásio Guimarães de Carvalho

Universidade de São Paulo

Reitor: Prof.Dr. Miguel Reale

Instituto de Energia Atômica

Diretor: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Conselho Técnico-Científico do IEA

Prof.Dr. José Moura Gonçalves	}	pela USP		
Prof.Dr. José Augusto Martins				
Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco			}	pela CNEN
Prof.Dr. Theodoro H.I. de Arruda Souto				

Divisões Didático-Científicas

Divisão de Física Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. José Goldenberg

Divisão de Radioquímica -
Chefe: Prof.Dr. Fausto Walter de Lima

Divisão de Radiobiologia -
Chefe: Prof.Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni

Divisão de Metalurgia Nuclear -
Chefe: Prof.Dr. Tharcísio D.S. Santos

Divisão de Engenharia Química -
Chefe: Lic. Alcídio Abrão

Divisão de Engenharia Nuclear -
Chefe: Engº Pedro Bento de Camargo

Divisão de Operação e Manutenção de Reatores -
Chefe: Engº Azor Camargo Penteado Filho

Divisão de Física de Reatores -
Chefe: Prof.Dr. Paulo Saraiva de Toledo

Divisão de Ensino e Formação -
Chefe: Prof.Dr. Rui Ribeiro Franco

Divisão de Física do Estado Sólido -
Chefe: Prof.Dr. Shiguo Watanabe

CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA: SEPARAÇÃO CÁDMIO-ÍNDIO

NO SISTEMA Al_2O_3 -TRI-n-OCTILAMINA-HCl*

Alcídio Abrão

RESUMO

Este trabalho descreve a aplicação da técnica de cromatografia de fase reversa ou cromatografia por extração para a concentração e separação dos elementos cádmio e índio. A separação é realizada usando-se como fase estacionária um suporte de Al_2O_3 cromatográfica contendo tri-n-octilamina como agente extrator. A sorção de cádmio e índio na coluna é feita percolando-se a solução contendo estes dois elementos em meio HCl. Os dois elementos são fixados na coluna através de mecanismo de associação dos cloro-complexos aniônicos de índio e de cádmio com a amina protonada. A separação é feita usando-se uma solução de HCl 0,15-0,20M como eluente seletivo para o índio, o cádmio continua retido na coluna.

O método é de fácil execução, simples e cômodo. O trabalho descreve a fixação da amina no Al_2O_3 como suporte e apresenta resultados obtidos usando-se cádmio-115 e índio-115m como traçadores. Uma das aplicações interessantes do método é o uso da coluna como um gerador de índio-115m.

INTRODUÇÃO

Cromatografia de fase reversa ou cromatografia por extração é uma técnica em franca expansão no momento; é simples e de fácil execução, consistindo numa coluna cromatográfica na qual um suporte sólido contém a fase estacionária. Esta pode ser qualquer um dos agentes extratores conhecidos e frequentemente usados na técnica de extração por solventes, como por exemplo fosfato de n-tributilfosfina (TBP), ácido di-(etil-hexil)-fosfórico (HEPA), óxido de triocutilfosfina (TOPO), aminas de cadeias longas e sais de amônio quaternário. Assim, na cromatografia de extração é possível usar todo o conhecimento adquirido na técnica de extração líquido-líquido com determinado agente extrator, agora associado às características da técnica cromatográfica - do que resulta algumas vantagens.

O suporte sólido pode ser escolhido entre vários materiais que se prestam para a técnica de cromatografia de fase reversa,

*Trabalho apresentado a XXIII Reunião Anual da Sociedade Brasileira Para o Progresso da Ciência, Curitiba, Paraná, 1971.

dependendo das características de cada um (porosidade, resistência aos ácidos, aos álcalis, aos solventes orgânicos). Incluem-se entre estes materiais: carvão ativo, sílica gel, alumina, pedra póme, celite (terra infusória), asbestos, celulose, teflon e vários outros polímeros orgânicos.

A fase estacionária (agente extrator) geralmente é incorporada ao suporte fazendo-se uma diluição num solvente volátil como etanol, isopropanol, acetona, éter, clorofórmio, tetracloreto de carbono, benzeno, xileno, e embebendo-se o suporte com a mistura, deixando-se evaporar o solvente. Em seguida o suporte impregnado com o agente extrator é montado na forma de uma coluna cromatográfica com as dimensões desejadas.

As separações químicas usando a coluna seguem a técnica cromatográfica convencional, isto é, fazendo-se as operações de carregamento (sorpção), lavagem e eluição.

Além de usar todas as propriedades do agente extrator, como se fôra na extração líquido-líquido, a cromatografia de fase reversa tem ainda outras vantagens adicionais, como: 1) um número consideravelmente maior de estágios práticos conseguidos graças à técnica em coluna; 2) tratamento de um volume de fase aquosa (fase móvel) muito superior ao que poderia ser contactado com a mesma fase orgânica na extração líquido-líquido, pois o contacto na coluna se faz continuamente numa relação de fases aquosa/orgânica favorável à extração; 3) as perdas do agente extrator, por solubilidade na fase móvel, são insignificantes.

O princípio da cromatografia de fase reversa foi usado neste trabalho para a separação cádmio-índio, usando-se alumina (Al_2O_3) como suporte impregnado com tri-n-octilamina (TOA) como fase estacionária. A separação foi feita em meio ácido clorídrico de modo a reter o cádmio na coluna, eluindo seletivamente o índio.

EXTRAÇÃO COM AMINAS DE ALTO PÊSO MOLECULAR

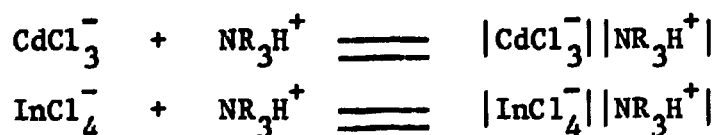
As aminas de cadeias longas são excelentes agentes extractores para ácidos inorgânicos, ácidos orgânicos e especialmente, um grande número de complexos aniônicos metálicos. Smith e Page⁽¹⁾ foram os primeiros a demonstrar as propriedades de associação dos ácidos inorgânicos com as aminas de cadeias longas. De um modo muito simplificado estas reações podem ser escritas como:



onde R_3N é u'a amina terciária na qual R é um grupo alifático ou aromático de cadeia longa e A é um ânion de um ácido simples, como Cl^- , NO_3^- , HSO_4^- , ou um complexo metálico aniônico como $FeCl_4^-$, $CdCl_3^-$ e $InCl_4^-$.

Desde o trabalho pioneiro de Smith e Page⁽¹⁾ um número cada vez maior de publicações sôbre extração com aminas de alto pêsso molecular vem aparecendo na literatura, a grande maioria tratando da extração de complexos metálicos aniônicos.

De um modo geral o mecanismo de extração é aceito como sendo a transferência do elemento na forma de espécies aniônicas para a fase orgânica. Por exemplo, a extração dos cloro-complexos aniônicos de cádmio e índio, em meio HCl, por Tri-n-octilamina, pode ser representada assim:



Dêste modo, considerando-se as numerosas combinações de aminas primárias, secundárias, terciárias e sais de amônio quaternário com os numerosos sistemas aniônicos (complexos aniônicos) possíveis, a técnica de extração com aminas oferece inúmeras possibilidades para separações químicas. As mesmas vantagens conseguidas na extração líquido-líquido usando-se aminas de alto pêsso molecular po

dem ser exploradas na técnica de cromatografia de fase reversa.

SEPARAÇÃO CÁDMIO-ÍNDIO POR EXTRAÇÃO DOS SEUS CLOROCOMPLEXOS COM TRI-n-OCTIL-AMINA (TOA)

A extração líquido-líquido de cádmio e de índio em ácidos inorgânicos por meio de aminas é feita principalmente em HCl e HI, dada a forte tendência de formação de ânions complexos destes dois elementos naqueles ácidos. Mirza e colab. (2) fizeram a extração dos cloretos de cádmio e de índio em HCl 1 a 6M usando tri-isooctil-amina diluída em metil-isobutil-cetona.

Neste trabalho procuramos conhecer a extração dos cloretos de cádmio e de índio em TOA-benzeno em HCl 1M. Estas extrações mostraram que eles já são eficientemente extraídos em baixas concentrações de HCl, existindo uma diferença na distribuição dos dois elementos que possibilita a sua separação, como pode ser visto pelos resultados apresentados na Tabela 1.

TABELA 1

Extração de Cd e In com TOA-benzeno em meio HCl		
HCl (M)	% de extração	
	Cd	In
0,08	98,8	0
0,16	99,0	0
0,25	99,5	5,1
1,00	99,7	75,0
2,90	99,8	95,0
4,00	99,8	99,7

Cloreto de índio só começa a ser extraído em HCl 0,20M, enquanto o cloreto de cádmio já é praticamente totalmente extraído em HCl 0,1M. A separação cádmio-índio pode ser feita extraíndo-se seletivamente o cádmio em HCl 0,08 a 0,15M, ou então, extraíndo-se os dois elementos em HCl 1 a 2M e reextraíndo-se apenas o índio com HCl 0,1 a 0,2M.

Os conhecimentos adquiridos nestas experiências de extra

ção foram usados na técnica de cromatografia de fase reversa aqui descrita.

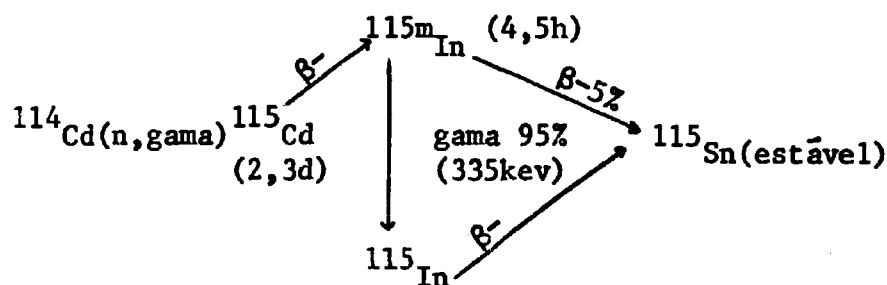
SISTEMA Al_2O_3 -TOA-HCl

Para a separação cádmio-índio optamos pelo uso de Al_2O_3 como suporte para a amina, a escolha desta recaindo na tri-n-octil amina (TOA), cujo comportamento na extração dos dois elementos já conhecíamos. A escolha do Al_2O_3 se deve a várias razões: por ser de fácil aquisição, por resistir bem aos ácidos e aos álcalis, por suportar bem os efeitos de radiação, por ser branco facilitando a visualização de zonas cromatográficas na coluna e por apresentar boa vazão, pelo menos em colunas pequenas.

A alumina (óxido de alumínio padrão para análise cromatográfica segundo Brockmann, fabricação Merck, 150-200 mesh) foi impregnada pela amina diluída em etanol, deixando-se evaporar o álcool à temperatura ambiente. Foi usada uma relação 0,1 ml TOA/ 1,0 ml de alumina. A alumina-TOA é colocada na coluna usando - se uma suspensão em água, de maneira convencional como para o acondicionamento de colunas cromatográficas.

SEPARAÇÃO CÁDMIO-ÍNDIO POR CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA

Para o estudo de retenção de cádmio e de índio foi usada uma coluna contendo 3 ml de Al_2O_3 , lavada com 3 volumes de HCl 0,5M. A carga (sorção) foi feita usando-se 20 ml de solução HCl 0,5M contendo 2 mg de Cádmio marcado com ^{115}Cd em equilíbrio com ^{115m}In . Cádmio-115 foi obtido por irradiação de carbonato de cádmio PA no reator IEA-R 1. A formação de índio-115m se dá de acordo com o esquema de desintegração:



Após a percolação da solução cádmio-índio, a coluna foi lavada com HCl 0,5M e deixada em repouso algumas horas para a regeneração do $^{115\text{m}}\text{In}$ a partir do radioisótopo gerador, ^{115}Cd . A eluição seletiva do $^{115\text{m}}\text{In}$ foi feita com HCl 0,15M.

A pureza radioativa do índio eluído foi confirmada pela determinação de sua meia vida e pelo espectro de energia gama. A mesma coluna foi eluída 25 vezes seguidas, tendo-se observado períodos de 2 a 10 horas para a regeneração do $^{115\text{m}}\text{In}$; em todos os eluídos o índio se apresentou radioativamente puro (~99,8%), isento de ^{115}Cd (menor que 0,1%). Não se observou perda de amina durante as eluições.

Esta técnica poderá ser aplicada para a separação cádmio-índio em suas misturas (como nas análises de minerais, na determinação de índio em cádmio metálico) e também poderá ser aplicada como acima descrito, na forma de um gerador de índio-115m.

GERADOR DE ÍNDIO-115m

A coluna acima descrita poderá ser usada como um conveniente gerador de índio-115m. Este radioisótopo é de muito interesse como traçador em radioquímica e em vários problemas de separações, como também seu uso em aplicações médicas (radiodiagnósticos) tem apresentado interesse crescente. A montagem da coluna e sua blindagem contra radiação não apresenta problemas. A eluição do $^{115\text{m}}\text{In}$, como vimos, é fácil e muito rápida.

CONCLUSÃO E DISCUSSÃO

A obtenção de radioisótopos de meia vida curta tem hoje uma importância cada vez maior em diversas aplicações. Embora de muito interesse, sua aplicação está justamente limitada aos métodos de separação, a qual deve ser feita no próprio laboratório ou hospital responsável pela aplicação do radioisótopo. Na possibilidade de um radioisótopo ser obtido a partir de um outro que o gera, então a situação é favorecida. Neste sentido já existem vários trabalhos publicados, indicando a separação de radioisótopos de meias vidas curtas como ^{28}Al (2,3 min), ^{137}Ba (2,6 min), ^{132}I (2,3 h), $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (65 h) e ^{90}Y (64 h) (3) e também ^{208}Tl (3,1 min) (4) e $^{234\text{m}}\text{Pa}$ (1,18 min) (5).

Os vários métodos descritos na literatura (6,7) para a separação cádmio-índio não podem ser aplicados porque ou envolvem técnicas de separação difíceis ou mais demoradas, como precipitações, ou exigem a adição de carregadores isotópicos. A técnica de cromatografia de troca iônica usando resina aniônica forte na qual foi usado o conhecimento adquirido das experiências de partição entre cádmio e índio em meio HCl (8) pode ser aplicada com êxito para esta separação (9).

Existe uma forte analogia entre as resinas trocadoras de íons e as aminas de cadeias longas. O princípio de extração pelas aminas corresponde à sorção pelas resinas aniônicas. Assim, os dois métodos: extração com aminas (extração líquido-líquido ou cromatografia de fase reversa) e resinas trocadoras de íons podem competir em muitas aplicações. Uma vantagem adicional da troca iônica líquida (extração líquido-líquido e cromatografia de fase reversa) é que a primeira está livre de contaminação permanente (10).

A separação cádmio-índio pela técnica de cromatografia de fase reversa aqui proposta chega praticamente aos mesmos resultados obtidos por Törkő (9) usando resinas e vem confirmar que

há muita semelhança entre o mecanismo de extração por aminas de cadeias longas e a cromatografia em resinas aniônicas fortes.

AGRADECIMENTOS

O autor deixa aqui os seus agradecimentos ao Engenheiro Azor Camargo Penteado Filho, Chefe da Divisão de Operação e Manutenção do Reator, e sua equipe, pelas irradiações de cádmio.

ABSTRACT

This paper describes the application of reverse phase chromatography or extraction chromatography for the concentration and separation of indium from cadmium. The separation is achieved using a chromatographic Al_2O_3 as support for the tri-n-octylamine (TOA) as stationary phase. The sorption of cadmium and indium on the column is done by percolation of a HCl solution containing both elements. They are retained on the column through an association mechanism of their anionic chlorocomplexes with the protonated amine. The separation of indium from cadmium is easily done using a 0.15-0.20 M HCl solution as selective eluent for indium while cadmium is retained on the column.

The method is simple and convenient. The paper describes also the procedure for the impregnation of TOA on the Al_2O_3 support and presents the results obtained using ^{115}Cd and ^{115m}In as tracers. One very attractive application of the method is its use as an ^{115m}In generator.

RÉSUMÉ

La communication décrit l'application de la chromatographie en phase inversée et en particulier l'extraction chromatographique appliquée à la concentration de l'indium et sa séparation du cadmium. La séparation est obtenue par l'utilisation de l' Al_2O_3 chromatographique comme support du tri-n-octylamine (TOA) constituant la phase fixe. La rétention du cadmium et de l'indium est obtenue dans une colonne où l'on fait passer une solution chlorhydrique contenant les deux éléments. Ils sont fixés par l'association mécanique de leurs complexes chloro-anionique avec l'amine. La séparation de l'indium du cadmium se fait facilement par l'emploi d'un éluant sélectif constitué par une solution de 0.15-0.20 M d' HCl qui extrait l'indium tandis que le cadmium est retenu dans la colonne.

La méthode est simple et pratique. La communication donne aussi le mode opératoire pour l'impregnation de l' Al_2O_3 support par le TOA et présente les résultats obtenus en utilisant du ^{115}Cd et ^{115m}In comme tracers. Une application très intéressante de la méthode consiste en son utilisation comme source de ^{115m}In .

REFERÊNCIAS

- (1) Smith, E.L., and Page, J.E., J.Soc.Chem.Ind. (London) 67, 48 (1948).
- (2) Mirza, M.Y., Ejaz, M., Sani, A.R., Ullah, S., Rashid, M., Sandani, G., Anal. Chim. Acta, 37, 402-404 (1967).

- (3) Stang, L.G. and Richards, P., *Nucleonics* 1, 46 (1964)
- (4) Abrão, A., "Radiochemical Separation of Thallium from Thorium by Anion Exchange Resina - A ^{208}Tl Reservoir", Publicação IEA nº 87, Nov. 1964.
- (5) Abrão, A., "Chromatographic Separation of Protactinium from Thorium: a protactinium-234m and protactinium-234 generator", Publicação IEA nº 214, julho, 1970
- (6) Sundermann, D.N. and Townley, C.W. "The Radiochemistry of Indium" N.S.S. 3014, A.E.C., 1960, p. 25.
- (7) Rudenko, N.P. and Stary, J. : *Radiokhimiya* 1, 700 (1959).
- (8) Kraus, K.A. and Nelson, F., *J. Phys. Chem.* 58, 11 (1954); e De Voe, J.R. "The Radiochemistry of Cadmium"; Nuclear Science Series 3001, US AEC, 1960, p.16
- (9) Türkü, J. *Atompraxis* 12 Heft 2, 1966, p. 97.
- (10) Preuss, Al, and Saunders, J., U.S.AEC, Report R.M.O. 2533 - (1955).

