

A separação do Cálcio de Estrôncio
mediante o emprego de Resina Trocadora
de Íons e de Estrôncio Radioativo Sr-89.

R. A. CATANI, J. T. PEREZ* e H. BERGAMIN FILHO

Escola Superior de Agricultura «Luiz de Queiroz»

* Bolsista do Conselho Nacional de Pesquisas.

** Recebido para publicação em 31/1/1963.

1. INTRODUÇÃO

O interesse pelos métodos analíticos de determinação do estrôncio tem crescido muito nos últimos anos. Este fato foi motivado pelo aumento de concentração de estrôncio na atmosfera, no solo, nos vegetais, no leite, etc. provocado pela queda de detritos ativos (cinza atômica) ou "fall out", como consequência do desenvolvimento das provas nucleares, que diversos países estão executando.

A maioria dos métodos de determinação de estrôncio exige uma separação prévia do cálcio, porquanto este último elemento interfere na determinação quantitativa do primeiro.

Há diversos processos de separação do cálcio do estrôncio e uma revisão dos mesmos foi feita por LELIAERT & EECKHAUT (1957). Alguns métodos são baseados no emprêgo de solventes, outros no uso do ácido nítrico fumegante e os mais modernos, separam o cálcio do estrôncio por meio da resina de troca iônica.

A maior parte dos pesquisadores tem trabalhado com o método que usa ácido nítrico fumegante para a separação do cálcio do estrôncio.

No Brasil, PENNA-FRANÇA & PINTO COELHO (1958 e 1959), também usaram o ácido nítrico fumegante para a separação dos dois cátions (Ca^{+2} e Sr^{+2}) a fim de determinar o estrôncio-90 no leite em pó, em urina e em ossos de recém-nascidos.

O método citado, além de ser extremamente moroso, apresenta ainda o sério inconveniente de ser necessário o uso de ácido nítrico fumegante que ataca a maioria dos metais e outros materiais.

A fim de se substituir o ácido nítrico fumegante na separação do estrôncio do cálcio, vários métodos e técnicas têm sido propostos. Entretanto, o método que se apresentou mais promissor foi o preconizado por DAVIS (1959). O mencionado autor usou uma coluna de resina de troca de cátions através da qual passou uma solução do sal dissódico de EDTA com pH 5,25, contendo estrôncio e cálcio. O estrôncio ficou quantitativamente retido na coluna e o cálcio atravessou-a.

WADE & SEIM (1961) usaram também uma coluna de resina de troca de cátions para a separação do estrôncio do cálcio em solução do sal amoniacal do ácido etileno-diamino-tetra-acético (EDTA-NH₄) com pH 4,8 - 5,3. Os mencionados autores estudaram a influência de diversos fatores sobre a eficiência da separação do estrôncio do cálcio e a aplicaram na determinação do estrôncio em ossos e outros materiais.

O presente trabalho tem por objetivo estudar a separação do estrôncio do cálcio mediante o uso de uma coluna de resina de troca de cátions, através da qual se passa uma solução de EDTA-NH₄, contendo cálcio e estrôncio radioativo Sr-89.

2. MATERIAL E MÉTODOS

Resina trocadora de cátions — empregou-se a resina Amberlite IR-120 (H⁺), da firma Rohm & Haas, dos Estados Unidos da América do Norte, com capacidade de troca de cátions de 5 equivalentes-miligramas por grama de resina.

Coluna de resina — preparou-se a coluna de resina transferindo-se uma suspensão aquosa da mesma para uma bureta de 25 ml, com escoamento regulado por pinça, até preencher quase totalmente o seu volume (25 a 28 ml). Na parte superior da bureta foi adaptado um funil de separação de 125 ml a fim de facilitar e regular a passagem das diversas soluções através da coluna.

Solução do sal de amônio do ácido etileno-diamino-tetra-acético (NH₄—EDTA) com pH 5,3 — foram pesados 40 g de ácido etileno-diamino-tetra-acético, transferidos para um copo de 400 ml e foram adicionados 150-200 ml de água destilada. Em seguida, foi acrescentado hidróxido de amônio (NH₄OH), aos poucos, até dissolução completa do material sólido (35 a 40 ml de NH₄OH d = 0,910). Adicionaram-se mais 250-300 ml de água destilada e filtrou-se para um balão de 1 litro. O volume foi completado com água destilada e o pH da solução foi acertado para 5,3, medido em potenciômetro, com solução de HCl (1 + 9). A solução assim obtida foi diluída na proporção de 1:1 com água destilada e apresenta aproximadamente 2,5% de NH₄—EDTA.

Solução de NH₄Cl a 10%: preparada a partir de NH₄Cl p.a.

Soluções de HCl 0,25 N, 0,50 N, 0,75 N e 3 N — preparadas a partir de HCl d = 1,19, p.a. e padronizadas com Na₂CO₃ p.a.

Solução contendo 50 mg de Ca⁺² por ml — preparadas a partir de CaCO₃ p.a. dissolvido com solução de HCl.

Solução contendo estrôncio comum e estrôncio radioativo Sr-89 — a partir de carbonato de estrôncio irradiado no Instituto de Energia Atômica. O carbonato de estrôncio foi dissolvido com solução de HCl e a solução foi evaporada até o material secar.

Dissolveu-se com água destilada e completou-se a 200 ml. Diluíram-se 25 ml da solução assim preparada para 500 ml e determinou-se a atividade específica do estrôncio, através da dosagem do Sr por permanganometria e do número de contagens por minuto (desintegrações por minuto) no aparelho "1000" Scaler, modelo SC-33, da Tracerlab Inc. USA.

Processo de separação do cálcio do estrôncio — a) Passaram-se 100 ml de água destilada através da coluna de resina. Em seguida, foram passados 250 ml de solução 3N de HCl e depois mais 50-60 ml de água destilada. b) Converteu-se a resina na forma amoniacal adicionando 120-150 ml de solução de NH_4Cl a 10%. c) Passaram-se 50 ml de solução de $\text{NH}_4\text{—EDTA}$, com pH acertado para 4,8 com solução de HCl (1+9). A coluna ficou pronta para separar o cálcio do estrôncio. d) Soluções padrões de cálcio e de estrôncio (contendo estrôncio comum e radioativo) foram transferidos para copos e evaporados em banho-maria. Em seguida, foram adicionados 200 ml de solução de $\text{NH}_4\text{—EDTA}$ com pH = 4,8 e a solução foi passada através da coluna de resina com velocidade de 1,5 a 3,0 ml, por minuto. Esta velocidade foi mantida para tôdas as soluções que passaram através da coluna. e) Após a passagem dos 200 ml, foram passados 250 ml da solução de $\text{NH}_4\text{—EDTA}$ com pH = 5,3, que asseguraram a remoção completa do cálcio da coluna. f) A coluna foi lavada com 50-60 ml de água destilada, que retiraram o excesso de $\text{NH}_4\text{—EDTA}$ e em seguida, passados 250 ml de solução 0,75 normal de HCl, para remover os íons NH_4^+ . g) Finalmente, a eluição do estrôncio foi feita passando-se 250 ml de solução 3 normal de HCl. A coluna está pronta para iniciar o mesmo ciclo de operações a partir de b.

O cálcio foi determinado por permanganometria nas soluções obtidas, conforme os itens d, e, f e g após a destruição de EDTA, quando presente.

O estrôncio foi determinado por radiometria também nas soluções obtidas, conforme os itens d, e, f e g. O estrôncio foi precipitado na forma de oxalato, em presença de 5 mg de cálcio, adicionados quando necessários, a fim de se obter uma quantidade de precipitado satisfatória. O precipitado foi filtrado, através de papel Whatman n.º 1 em funil especial de aço inoxidável, e depois foi executada a contagem de desintegrações no aparelho "1000" Scaler da Tracerlab Inc. Todos os cuidados foram tomados para se evitar os erros devidos ao "decay" do Sr-89 ao "background" e outros fatores que podem afetar os resultados.

3. RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Os primeiros resultados obtidos, em virtude da falta de experiência com as diversas operações, não foram muito bons, mas aceitáveis. Assim o quadro 1 mostra os dados preliminares obtidos.

QUADRO 1

Dados preliminares obtidos na separação do cálcio do estrôncio e em diversas proporções.

estrôncio	Miligramas cálcio	% Sr recuperado (eluido com HCl 3N)
1	50	81,5
1	100	79,2
1	1000	79,5

Na primeira coluna estão representadas as quantidades em miligramas de estrôncio e de cálcio existente na solução de $\text{NH}_4\text{—EDTA}$ com $\text{pH} = 4,8$ que passou através da coluna (item *d* de separação do cálcio do estrôncio). Na segunda coluna estão representados os valores obtidos para a porcentagem de recuperação do estrôncio calculado através da determinação radiométrica do Sr-89, após a sua eluição com solução 3N de HCl. Vê-se que a recuperação foi em torno de 80% da quantidade colocada, isto é, de 1 mg de estrôncio. Deve ser salientado que, praticamente, não havia cálcio na solução de HCl 3N, usada para eluir o estrôncio.

Num segundo experimento os dados obtidos mostram que a separação e a recuperação do estrôncio e do cálcio foram mais eficientes, conforme esclarece o quadro 2.

QUADRO 2

Separção do estrôncio do cálcio quando na proporção de 1 de Sr para 553 de Ca.

N.º	Miligramas		Proporção Sr/Ca	% Recuperação	
	estrôncio	cálcio		Sr	Ca
1	0,36	199,2	1/553	97,7	100,00
2	0,36	199,2	1/553	97,0	99,9
3	0,36	199,2	1/553	98,6	99,7

Conforme mostram os dados do quadro 2 nas três colunas de resina (n.ºs 1, 2 e 3), a proporção entre o estrôncio e o cálcio foi

mantida constante. Todos os tratamentos foram mantidos constantes, com exceção da solução de HCl empregada para remover os íons NH_4^+ , de acordo com o item *f* descrito em "Processo de separação do cálcio do estrôncio", em Materiais e Métodos. Na coluna n.º 1, empregou-se solução 0,25 normal de HCl, na n.º 2, 0,50 normal e na n.º 3, solução 0,75 normal.

Os dados obtidos e apresentados no quadro 2 esclarecem que a separação do estrôncio do cálcio foi muito eficiente nas três colunas de resina.

Trata-se, portanto, de um processo de separação do estrôncio do cálcio, que apresenta algumas características importantes: eficiência elevada, simplicidade e rapidez.

4. CONCLUSÕES

A separação do estrôncio do cálcio pode ser feita de um modo eficiente, simples e rápido, quando uma solução de NH_4 —EDTA, contendo os citados elementos, com pH compreendido entre 4,8 e 5,3, é passada através de uma coluna de resina trocadora de cátions IR-120 (H^+), que retém o estrôncio e deixa passar o cálcio.

5. RESUMO

O presente trabalho relata os dados obtidos na separação do estrôncio do cálcio, pelo uso de uma solução de NH_4 —EDTA, com pH entre os valores 4,8 e 5,3, passando através de uma coluna de resina trocadora de cátions. Assim, 200 ml de uma solução a 2,5% de NH_4 —EDTA com $\text{pH} = 4,8$ e contendo 0,36 mg de estrôncio e 199,2 mg de cálcio (o que dá uma relação de 1 de Sr para 553 de Ca) foram passados através de uma coluna de 25 a 28 ml de resina trocadora de cátions Amberlite IR — 120 (H^+) previamente preparada. O estrôncio ficou retido na coluna e o cálcio continuou na solução que passou. Depois de passar solução de NH_4 —EDTA com pH 5,3 e solução de HCl de 0,25 a 0,75 N, o estrôncio foi eluído com solução 3N de HCl. Como empregou-se estrôncio radioativo Sr-89, esse íon foi determinado por radiometria, para se conhecer a eficiência da separação. O cálcio foi determinado pelo método permanganométrico em solução de NH_4 —EDTA após a eliminação do agente quelante. Os dados obtidos mostraram que houve uma separação muito eficiente, indicada pela porcentagem de recuperação do estrôncio que foi de 97,7, 97,0 e 98,6% ao passo que a recuperação do cálcio foi de 100,0, 99,9 e 99,7%.

6. SUMMARY

A simple, rapid and efficient method of separation of strontium from calcium can be performed by using a solution of 2.5% NH_4 -EDTA, with pH adjusted to 4.80 to dissolve those cations. After, the solution is passed through a 25-28 ml column of the Amberlite IR-120 (4^+) cation exchange resin. Strontium is quantitatively retained on the resin, while calcium passes through. After removal of ammonium ions with 0.25 to 0.75 normal solution of HCl, the strontium is eluted with 3 normal solution of HCl.

The method was used to separate strontium and calcium from prepared strontium-calcium mixture containing 0.36 mg of Sr with radioactive strontium Sr-89 and 199.2 mg of Ca.

The recovery of strontium was 97.7, 97.0, and 98.6% in three replications and the recovery of calcium was 100.0, 99.9 and 99.7%. The strontium was determined radiometrically with the "1000" Scaler, model SC-33, Tracerlab, Inc.

7. LITERATURA CITADA

- DAVIS, P. S., 1959 — Nature 183:674-675.
LELIAERT, G. & JEECKHAUT, 1957 — Anal. Chim. Acta 16:311-320.
PINNA-FRANÇA, E. & A. PINTO COELHO, 1958 — An. Acad. Brasil. Ciências. 29:553-556.
PENNA-FRANÇA, E. & A. PINTO COELHO, 1959 — An. Acad. Brasil. Ciências. 31:49-52.
WADE, M. A. & H. J. SEIM, 1961 — Anal. Chem. 33:793-795.

