
**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**TRÊS NOVA REAÇÕES SELETIVAS PARA A PRECIPITAÇÃO DE Mo(VI)
- PROCESSO ALTERNATIVO PARA A SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE
MOLIBDÊNIO -**

FÁTIMA MARIA SEQUEIRA DE CARVALHO

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR: DR. ALCÍDIO ABRÃO

**SÃO PAULO
1995**

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA**

**TRÊS NOVAS REAÇÕES SELETIVAS PARA A PRECIPITAÇÃO DE Mo(VI)
- PROCESSO ALTERNATIVO PARA A SEPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DE
MOLIBDÊNIO -**

FÁTIMA MARIA SEQUEIRA DE CARVALHO

TESE DE DOUTORADO

ORIENTADOR : DR. ALCÍDIO ABRÃO

SÃO PAULO

1995

**"Três Novas Reações Seletivas para a Precipitação de Mo(VI) -
Processo Alternativo para a Separação e Purificação de
Molibdênio"**

FÁTIMA MARIA SEQUEIRA DE CARVALHO

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da
Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à
obtenção do grau de Doutor em Ciências - Área: Química Analítica.

Aprovada por:




Prof. Dr. Alcides Abião
IQ-USP
(Orientador e Presidente)



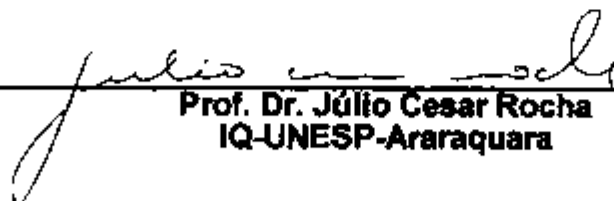
Prof. Dr. Roberto Tokoro
IQ-USP



Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
IQ-USP



Prof. Dr. Massao Ionashiro
IQ-UNESP-Araraquara



Prof. Dr. Júlio Cesar Rocha
IQ-UNESP-Araraquara

SÃO PAULO
30 DE OUTUBRO DE 1995



Aos meus filhos, *Artur, Henrique e Beatriz*, que com seus sorrisos me incentivaram em todos os momentos, pelas horas de carinho que deixaram de receber

Ao meu marido, *Carlos Alberto*, sem o apoio do qual eu não teria atingido este estágio, pelo companheirismo, compreensão, carinho e amor

À minha mãe, *Zilka*, com seu amor incondicional, pelo exemplo de dedicação, perseverança e esperança

Às minhas irmãs, *Deolinda Maria*, com sua coragem e *Ester Maria*, com sua meiguice e carinho, por estarem presentes em todas as etapas de minha vida

Ao Dr. Alcídio Abrão, orientador desta tese e com quem iniciamos nossos trabalhos em pesquisa, por seu profissionalismo, conhecimentos transmitidos, confiança em mim depositada e humildade exemplar

- Ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pela oportunidade
- Ao IPEN-CNEN/SP, na pessoa de seu superintendente, Dr. Cláudio Rodrigues, onde este trabalho foi realizado
- À Dra. Bertha Floh de Araújo, pelas sugestões e discussões valiosas para a execução deste trabalho
- Ao Prof. Dr. Jivaldo do Rosário Matos, pelo auxílio com as curvas termogravimétricas
- À Profa. Dra. Wanda de Oliveira, pela ajuda com os espectros de infravermelho
- À pesquisadora Soraya Maria Rizzo da Rocha, pelo esmero na fabricação das microesferas
- Aos colegas do Departamento de Tecnologia de Combustíveis, na pessoa de seu chefe, Msc. Paulo Ernesto de Oliveira Lainetti, pela colaboração com as placas de alumínio
- Aos colegas da Supervisão de Caracterização Química, na pessoa da Dra. Ivone Mujako Sato, pelas análises instrumentais
- Ao Sr. Carlos Octávio de Freitas, pelas facilidades proporcionadas
- Aos funcionários da Central Analítica do IQUSP
- Aos funcionários das bibliotecas do IQUSP e do IPEN, pela colaboração

-
- Aos colegas do MCR, pela solicitude demonstrada em todos os momentos
 - Às secretárias do Departamento de Engenharia Química, Maria Aparecida Alves e Sueli Casquel Garcia, pelo apoio
 - À desenhista Marta Yoshiko Maekawa, pela ajuda na montagem desta tese mas, principalmente, pela amizade
 - Aos amigos Carlos, Cristina, David, Elaine, Elita, Emílio, Hélio, Jamil, Marycel e Reginaldo, pela solidariedade e convívio agradável
 - A todos os colegas do Departamento de Engenharia Química que, direta ou indiretamente, colaboraram para este trabalho

Meus sinceros agradecimentos

RESUMO

O ^{99}Mo gera um nuclídeo filho, de baixa energia, o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, cuja aplicação tem sido considerada a maior descoberta da recente história da medicina nuclear, devido ao seu importante papel no desenvolvimento de técnicas em diagnósticos, permitindo uma visualização clara e segura de várias estruturas anatómicas. O uso, na medicina nuclear, do molibdênio-99 em um gerador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ está condicionado, sem a menor dúvida, à sua alta pureza. A fissão nuclear do ^{235}U é o método preferido para produzir uma alta atividade específica de ^{99}Mo , aceitável para a preparação de geradores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. Para tanto, dedicam-se esforços em pesquisas que possibilitem a separação e purificação do ^{99}Mo na mistura dos materiais de fissão/ produtos de fissão.

O presente estudo apresenta uma opção para o processo de separação e purificação do molibdênio de fissão, tornando-o totalmente livre de todos os nuclídeos de fissão e dos materiais usados como alvo de irradiação.

Estabelece-se um processo químico, partindo-se de experimentos com um combustível não irradiado, tendo como constituinte principal uma liga urânio-alumínio.

O processo inicia-se pela dissolução da placa U-Al com HNO_3 , catalisada com mercúrio. Faz-se a separação inicial do molibdênio, pelo método da adsorção/dessorção em coluna de microesferas de alumina.

Purifica-se o molibdênio eluído, por precipitação seletiva com reagentes orgânicos como α,α' -dipiridina, 1,10-fenantrolina e alizarina azul, descrita aqui pela primeira vez.

Esses estudos indicaram ser possível a obtenção de um produto com alta pureza para a preparação de um gerador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, aplicável em diagnósticos na medicina nuclear.

ABSTRACT

Molybdenum-99 decays to a low energy daughter nuclide, technetium-99m, which is a major event in the recent history of nuclear medicine to the development of techniques that permit the safe and clear visualisation of internal anatomic structures. The use of ^{99}Mo in nuclear medicine for the technetium generators requires a very pure radiomolibdenum. The ^{235}U fission is the preferred method to produce high specific $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators. Then, considerable effort has been dedicated in research to make possible an efficient separation and purification of ^{99}Mo from the mixed fission products and other accompanying elements. The present study claims this goal.

A separation process is established using a simulated non-irradiated fuel elements plate, which main constituent is an uranium-aluminum alloy.

The optimization dissolution process with nitric acid and mercury as catalyst was performed. The initial separation of molybdenum by sorption/desorption onto alumina microspheres specially synthesized for this purpose was successfully done.

The eluted molybdenum was selectively precipitated with the specific reagents α,α' -dipyridine, 1,10-phenanthroline and alizarin blue, whose application as selective reagents for the precipitation of molybdenum is described here for the first time.

These studies confirmed the obtention of a final product with high purity suited for the preparation of the $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators.

ÍNDICE

Capítulo I - Introdução e Objetivos.....	1
Bibliografia.....	15
Capítulo II - Dissolução da placa urânio - alumínio	18
2.1 - Introdução	19
2.1.1 - Química da Dissolução.....	27
2.2 - Parte Experimental	34
2.2.1 - Ensaio de Dissolução por imersão.....	35
2.2.2 - Ensaio de Dissolução por adição contínua de ácido nítrico	37
2.3 - Discussão.....	40
2.4 - Bibliografia	42
Capítulo III - Separação de Molibdênio por cromatografia em microesferas de alumina	44
3.1 - Introdução	45
3.1.1 - Preparação das microesferas de alumina	50
3.2 - Parte Experimental.....	53
3.2.1 - Adsorção e dessorção de molibdênio em microesferas de alumina	54
3.3 - Discussão.....	60
3.4 - Bibliografia.....	63

Capítulo IV - Precipitação de Mo(VI) com α,α'-dipiridina, 1,10-fenantrolina e alizarina azul	65
4.1 - Introdução.....	66
4.1.1 - α,α' -dipiridina e 1,10-fenantrolina.....	67
4.1.2 - Alizarina Azul.....	69
4.2 - Parte Experimental.....	72
4.2.1 - Reagentes.....	72
4.2.2 - Caracterização dos compostos.....	73
4.2.3 - Síntese e Caracterização dos compostos formados entre o Mo(VI) e a α,α' -dipiridina e a 1,10-fenantrolina.....	76
4.2.4 - Síntese e Caracterização do composto formado entre o Mo(VI) e alizarina azul.....	92
4.3 - Discussão.....	97
4.4 - Bibliografia.....	102
Capítulo V - Sublimação do MoO₃	106
5.1 - Introdução.....	107
5.2 - Parte Experimental.....	110
5.3 - Discussão.....	115
5.4 - Bibliografia.....	116
Capítulo VI - Conclusões	117
Apêndice I - Determinação de Mo(VI) por voltametria	123
Proposta de Trabalhos Futuros	131

C

INTF

©

A medicina nuclear inclui dois campos de atuação, denominados "in vitro" e "in vivo". O radioimunoensaio, no qual a reação específica entre o antígeno e o anticorpo é usada para determinar biosubstâncias, como hormônios presentes no sangue em quantidades extremamente pequenas, é um exemplo típico da medicina nuclear "in vitro". Por outro lado, na medicina nuclear "in vivo", os radioisótopos são administrados ao corpo humano na forma de compostos marcados (radiofármacos), que possuem afinidade específica ao órgão de interesse. A radiação é monitorada externamente por instrumentação, obtendo-se a imagem do órgão ⁽¹⁾.

Um dos maiores acontecimentos na recente história da medicina nuclear foi a introdução do ^{99m}Tc (tecnécio-99 meta estável, 6,02 h), que já ocupa uma posição de destaque como o radionuclídeo mais freqüentemente usado na prática clínica rotineira, representando cerca de 90% de todos os processos de diagnósticos conduzidos com radiofármacos ⁽²⁾. Uma de suas conveniências é sua formação pelo decaimento do ⁹⁹Mo, de meia-vida de 67 horas. A obtenção deste radionuclídeo formado pelo decaimento do isótopo pai, de vida mais longa, permite que ele seja usado a grandes distâncias do local de produção.

Com o ^{99m}Tc se produzem muitos compostos marcados, usados em diagnósticos de quase todos os órgãos do corpo humano, entre eles cérebro ⁽¹⁾, pulmão ⁽³⁾, ossos ⁽⁴⁻⁷⁾, coração ⁽⁸⁻¹¹⁾, fígado ^(12,13) e tireóide ⁽¹⁴⁾, diagnosticando-se ainda vários tumores ⁽¹⁵⁻¹⁷⁾.

Na Tabela 1.1 ⁽¹⁾ apresentam-se alguns destes compostos.

Tabela 1.1 - Alguns radiofármacos marcados com ^{99m}Tc ⁽¹⁾

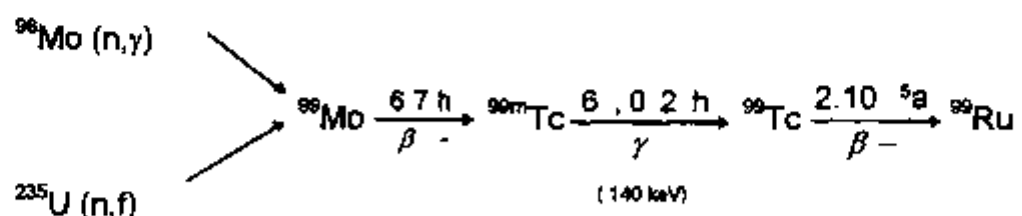
Radiofármacos	Órgãos Objetos
Citrato	Tumores malignos
Dimercaptosuccinato (DMSA)	Rim
Dihidrotionato	Fígado, tracto biliar
Etanohidroxidifosfonato(EHDA,HEDSPA)	Osso
Dietilenotriaminapentaacetato	Rim
Gluconato	Rim
Glucofosfonato	Rim (miocárdio)
Albumina de soro humano (HSA)	Cavidade do coração
Albumina macroagregada (MAA)	Pulmão
Albumina de soro humano(microesfera)	Pulmão
Mercaptoisobutirato	Fígado, tracto biliar
Monofluorofosfato	Osso
Polifosfato	Osso
Ftato	Fígado
Estanho coloidal	Fígado
Tetraciclina	Rim (miocárdio)

Nos diagnósticos na medicina nuclear "in vivo" estes compostos marcados com o tecnécio se acumulam especificamente no órgão objeto, por causa de sua forte afinidade, cobrindo assim uma grande parte do corpo humano.

No Brasil a medicina nuclear teve um notável crescimento e como consequência aumentaram as necessidades de obtenção de radioisótopos para a produção de radiofármacos.

Devido ao custo de importação, visando atender o mercado nacional e obter novas tecnologias, o IPEN vem desenvolvendo estudos para a implantação de uma unidade de produção de ^{99}Mo , do qual descende o $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Geralmente utilizam-se duas técnicas para a produção de ^{99}Mo para uso em geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. A primeira baseia-se na irradiação com nêutrons, de uma placa de molibdênio de composição isotópica natural ou, de preferência, enriquecida em ^{98}Mo . Em um segundo processo obtém-se o ^{99}Mo como resultado da fissão, induzida por nêutrons, no ^{235}U . O esquema abaixo mostra o caminho das duas reações: ⁽¹⁵⁾



Para se decidir qual dos dois caminhos deve ser usado, necessita-se ter em mente que o tecnécio, como ferramenta nuclear, deve ter uma alta atividade específica.

O ^{99}Mo preparado pela irradiação da placa de molibdênio natural possui somente atividades específicas em torno de 50-60 mCi/g. Geralmente a atividade específica do molibdênio produzido por fissão é 100 vezes maior que a obtida pelo processo $^{99}\text{Mo}(n,\gamma)$, levando-se em conta o tempo de processamento e o resfriamento adequados ^(18,19).

Os radioisótopos produzidos por meio de um reator nuclear seguem, geralmente, a seguinte rota: produção de radioisótopos (produto primário) → *transporte* → síntese de radiofármacos (produto secundário) → *transporte* → uso em hospitais.

Assim sendo, torna-se impraticável usar um radioisótopo de meia-vida de 6 horas, produzido em um reator nuclear, como um radiofármaco, considerando-se o tempo de cada uma destas etapas.

Preferem-se portanto, do ponto de vista da aplicação, utilizar amostras de ^{99}Mo de alta atividade específica, da ordem de dezenas de curies por grama, da qual extraem-se pequenos volumes de ^{99m}Tc com doses relativamente altas, visando um melhor contraste durante o exame. Com o molibdênio possuindo esta característica, pode-se fazer um gerador de pequeno tamanho, com facilidade de manuseio, transporte e custo.

Finas colunas de alumina carregadas com ^{99}Mo servem como excelentes geradores, das quais pode-se eluir convenientemente, com soluções salinas, ^{99m}Tc de alta atividade ⁽²⁰⁾.

Na Figura 1.1 apresenta-se o esquema de um gerador $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$.

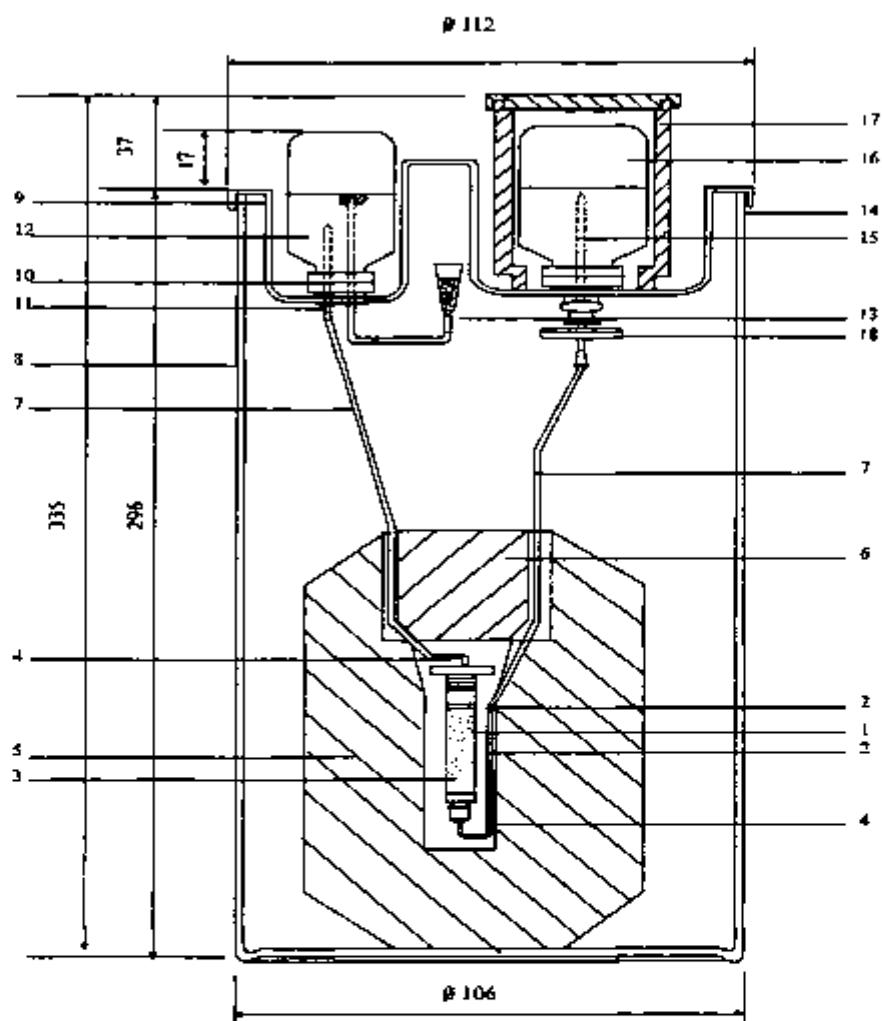


Figura I.1 - Esquema de um gerador universal de ^{99m}Tc (20)

- | | | |
|---|----------------------------------|--------------------------------|
| 1. Seringa plástica | 7. Tubos de silicone | 13. Entrada de ar |
| 2. Membrana permeável | 8. Reservatório de plástico | 14. Cobertura do reservatório |
| 3. Al_2O_3 cromatográfico | 9. Cobertura | 15. Agulha de saída do eluido |
| 4. Tubos de aço-inox | 10. Tampa do frasco com eluente | 16. Frasco coletor, sob vácuo; |
| 5. Proteção de chumbo | 11. Fixador da agulha de entrada | 17. Proteção de chumbo |
| 6. Tampa de chumbo | 12. Frasco do eluente | 18. Filtro de membrana |

O gerador consiste de uma seringa plástica que serve como suporte para a alumina cromatográfica contendo o molibdênio. Na parte superior encontra-se um recipiente no qual estão inseridas duas agulhas de injeção, uma para a entrada de ar e outra para a descida da solução salina estéril que irá eluir o ^{99m}Tc .

Quando o volume de solução é suficiente para se extrair a quantidade necessária que se deseja de ^{99m}Tc , fecha-se a entrada de ar. Um outro recipiente colocado ao lado deste, que se encontra sob vácuo, recebe a solução contendo o radionuclídeo. Todo o sistema encontra-se sob um envólucro de chumbo.

A dose de radiação recebida pelo paciente, devida ao ^{99m}Tc , é pequena por causa de sua meia-vida curta, de 6,02 horas e emissão de raios gama de média energia, sem acompanhamento de partículas alfa ou beta.

Os raios gama, com energia de aproximadamente 140 keV, penetram no organismo com um mínimo de espalhamento, podendo a radiação ser medida fora do corpo com alta precisão, fornecendo imagens claras do órgão ⁽¹⁾

O molibdênio obtido por fissão do ^{235}U possui, portanto, atividade específica adequada para a fabricação do gerador mas, para se conseguir a pureza química e radioquímica para seu uso, é necessária sua separação de mais de 100 isótopos radioativos, gerados por aproximadamente 50 elementos produzidos durante a fissão ^(18, 19).

Na Tabela 1.2 apresentam-se os principais produtos de fissão do ^{235}U , com suas respectivas meias-vidas ⁽²¹⁾.

Desenvolveram-se vários métodos para a separação de ^{99}Mo dos produtos de fissão, como a adsorção em alumina ^(22 - 25) e em resinas de troca iônica ^(26 - 29). Outros ainda utilizam a extração com solventes ^(30 - 37), ou mesmo associam os dois processos ⁽³⁸⁾.

Tabela I.2 - Principais produtos de fissão do $^{235}\text{U}^{(21)}$

Grupo do sistema periódico	Produto de fissão	Meia vida (a=ano; d=dia; h=hora)
0	^{133}Xe	5,27 d
I	^{137}Cs	33 a
II	^{88}Sr	53 d
	^{90}Sr	29 a
	^{140}Ba	12,8 d
III-B	^{91}Y	61 d
	^{140}La (do decaimento do ^{140}Ba)	40 h
	^{141}Ce	33,1 d
	^{144}Ce	282 d
	^{143}Pr	13,7 d
	^{147}Nd	11,3 d
	^{147}Pm (do decaimento do ^{147}Nd)	2,6 a
IV-B	^{95}Zr	65 d
V-B	^{95}Nb (do decaimento do ^{95}Zr)	35 d
VI-A	$^{129\text{m}}\text{Te}$	33,5 d
VI-B	^{99}Mo	67 h
VII-A	^{131}I	8,14 d
VIII	^{103}Ru	39,8 d
	^{106}Ru	1,0 a

Entretanto, uma simples etapa de separação não alcança o nível de pureza necessário ao ^{99m}Tc para aplicações em medicina nuclear.

Apresenta-se aqui um método para a separação e purificação de molibdênio, partindo-se de um combustível não irradiado e adicionando-se o próprio molibdênio e os interferentes, como isótopos estáveis, encontrados no processo de fissão do urânio. Para tanto achou-se necessário pesquisar desde a dissolução do material (alvo+invólucro), passando-se pela separação do molibdênio, até sua purificação final por sublimação. Todas as etapas, entretanto, poderão ser usadas em um material irradiado, tomando-se as precauções necessárias para um trabalho com material radioativo.

Introduz-se, durante a operação de purificação, uma etapa de precipitação, fazendo-se uso, pela primeira vez, de três reagentes seletivos para o molibdênio(VI). Estes reagentes são, a alizarina azul (aliaz), a α,α' -dipiridina (α,α' -dipy) e a 1,10-fenantrolina (o-phen), que se mostraram bastante eficientes na precipitação seletiva do Mo(VI). Qualquer um deles poderá ser escolhido para a precipitação do molibdênio.

O urânio enriquecido em ^{235}U , quando irradiado, gera muito calor. Por exemplo, quando um grama de ^{235}U é irradiado em um fluxo de nêutrons térmicos de $1.10^{13} \text{ n.cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ por sete dias, produzem-se aproximadamente 740 Gbq (20 Ci) de ^{99m}Tc e a geração de calor durante a irradiação alcança 500 W. Para prevenir a ruptura da cápsula e liberação dos produtos de fissão, o material de fabricação do alvo deve resistir às altas temperaturas. Assim, geralmente usa-se uma liga de urânio-alumínio, com urânio enriquecido de 3 a 93% ⁽¹⁹⁾. Usa-se esta técnica também no IPEN.

Neste trabalho opta-se pelo sistema nítrico para a dissolução da placa de alumínio, como adotado no processo AMOR ^(24, 39), por se mostrar o mais conveniente. A escolha deveu-se ao fato de que, na dissolução alcalina, atualmente sendo usada no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e

em outros Centros de pesquisas ^(30, 38), há formação de produtos insolúveis, havendo necessidade de se introduzir uma etapa de filtração. Além disso levou-se em conta o cuidado adicional que se deve tomar devido à hidrólise do alumínio, que dificulta o trabalho. Já na dissolução clorídrica, o urânio forma complexos aniônicos ($UO_2Cl_3^-$ / $UO_2Cl_4^{2-}$), ficando retido juntamente com o molibdênio na coluna de alumina.

Faz-se a purificação inicial em microesferas de alumina, especialmente preparadas para esta finalidade ^(40, 41), pois estas tomam a etapa de separação do molibdênio mais eficiente e mais rápida.

Pode-se, com as microesferas, usar o processo em coluna devido à minimização do empacotamento, que ocorre comumente quando se usa a alumina em pó. Isto difere dos processos encontrados na literatura, que utilizam a alumina em agitação com a solução de molibdênio. ^(42, 43)

Submete-se a solução eluída da coluna de microesferas, que pode conter ainda impurezas, como iodo, telúrio e rutênio, a uma segunda etapa de purificação, na qual estuda-se a precipitação seletiva do molibdênio, perante os interferentes mais comuns encontrados na irradiação do ^{235}U .

Para esta finalidade fez-se uso de novos reagentes para o molibdênio(VI), ainda não descritos na literatura, com soluções de alizarina azul ⁽⁴⁴⁾, α, α' -dipiridina e 1,10-fenantrolina.

Faz-se a purificação final por decomposição térmica destes compostos de Mo(VI) formados com os reagentes mencionados, até a obtenção do óxido de molibdênio, o qual é sublimado e recebido em uma solução que corresponde à usada nos geradores de tecnécio.

A etapa de sublimação é parte integrante da maioria dos processos de separação, pois garante que o produto não estará contaminado por impurezas orgânicas. Nos trabalhos encontrados na literatura esta etapa é realizada evaporando-se solução de molibdato de amônio eluído de uma coluna

de troca aniônica, possuindo a desvantagem do consumo de tempo e do trabalho intensivo, uma vez que a evaporação da solução deve ser levada com muito cuidado para prevenir superaquecimento ^(18, 24).

O presente estudo visa, portanto, o desenvolvimento de um processo para a separação de molibdênio totalmente livre de elementos que correspondem aos nuclídeos que acompanham o processo de fissão.

Pode-se organizar a purificação em quatro operações essenciais:

- (1) Dissolução da placa U-AI
- (2) Adsorção/dessorção do Mo(VI) em microesferas de alumina
- (3) Precipitação seletiva de molibdênio(VI) com α, α' -dipiridina, 1,10-fenantrolina e alizarina azul
- (4) Sublimação do trióxido de molibdênio.

Devido às diferenças próprias destas etapas, tratou-se cada uma em capítulos separados.

Na Figura 1.2 apresenta-se um diagrama do processo aqui proposto.

Nas Figuras 1.3 e 1.4 apresentam-se diagramas do processo usado no IPEN e do processo AMOR, respectivamente.

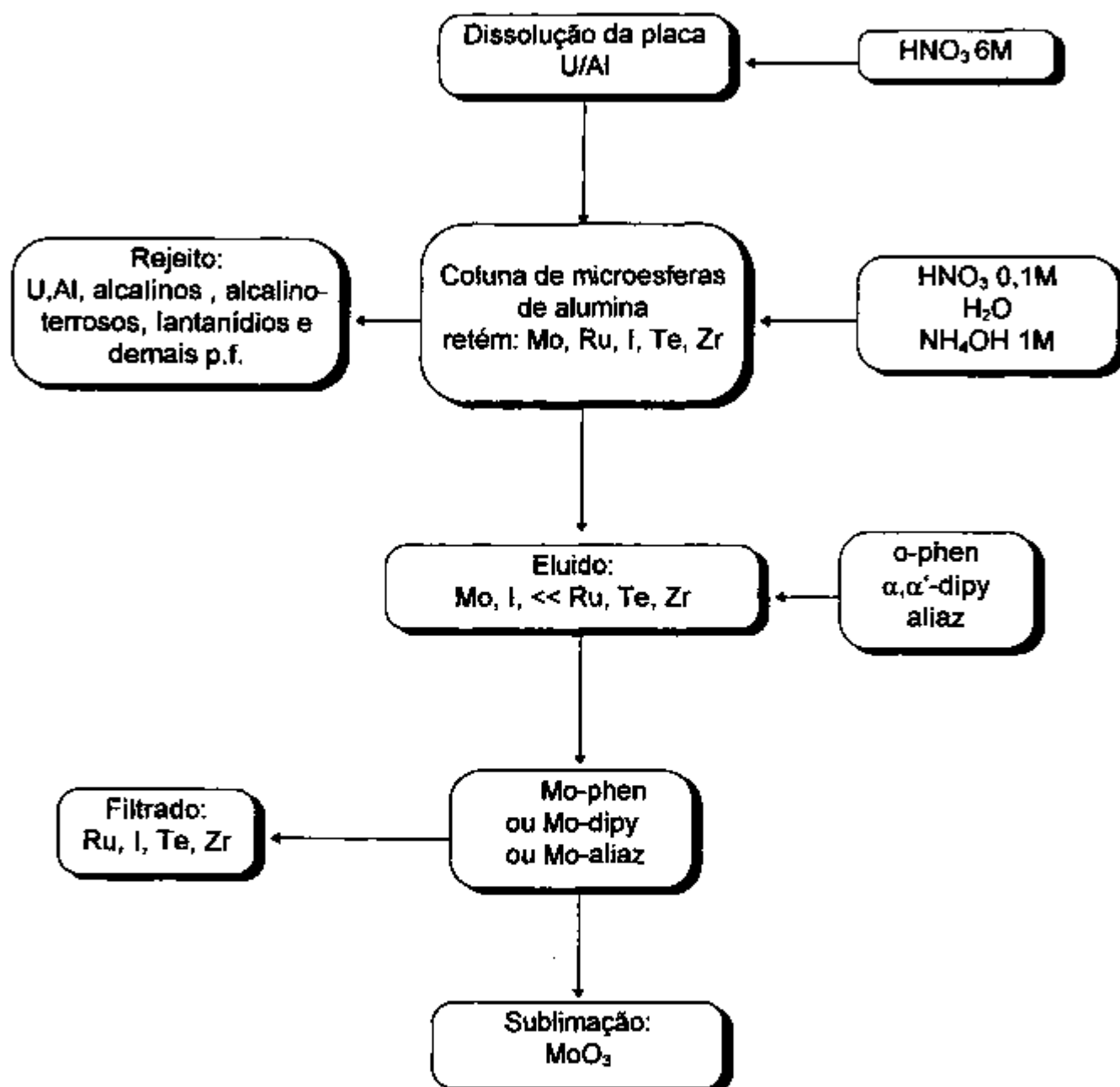
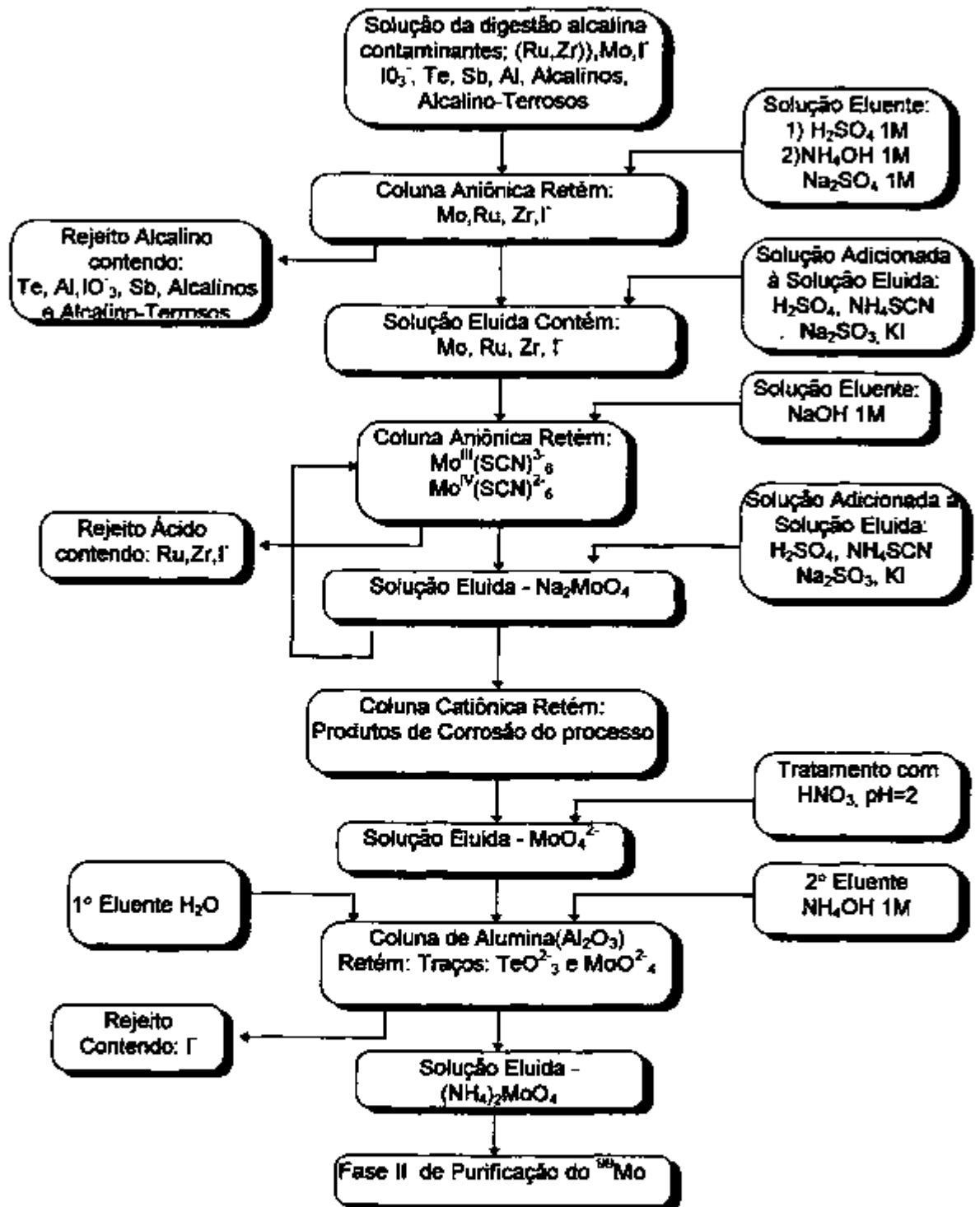
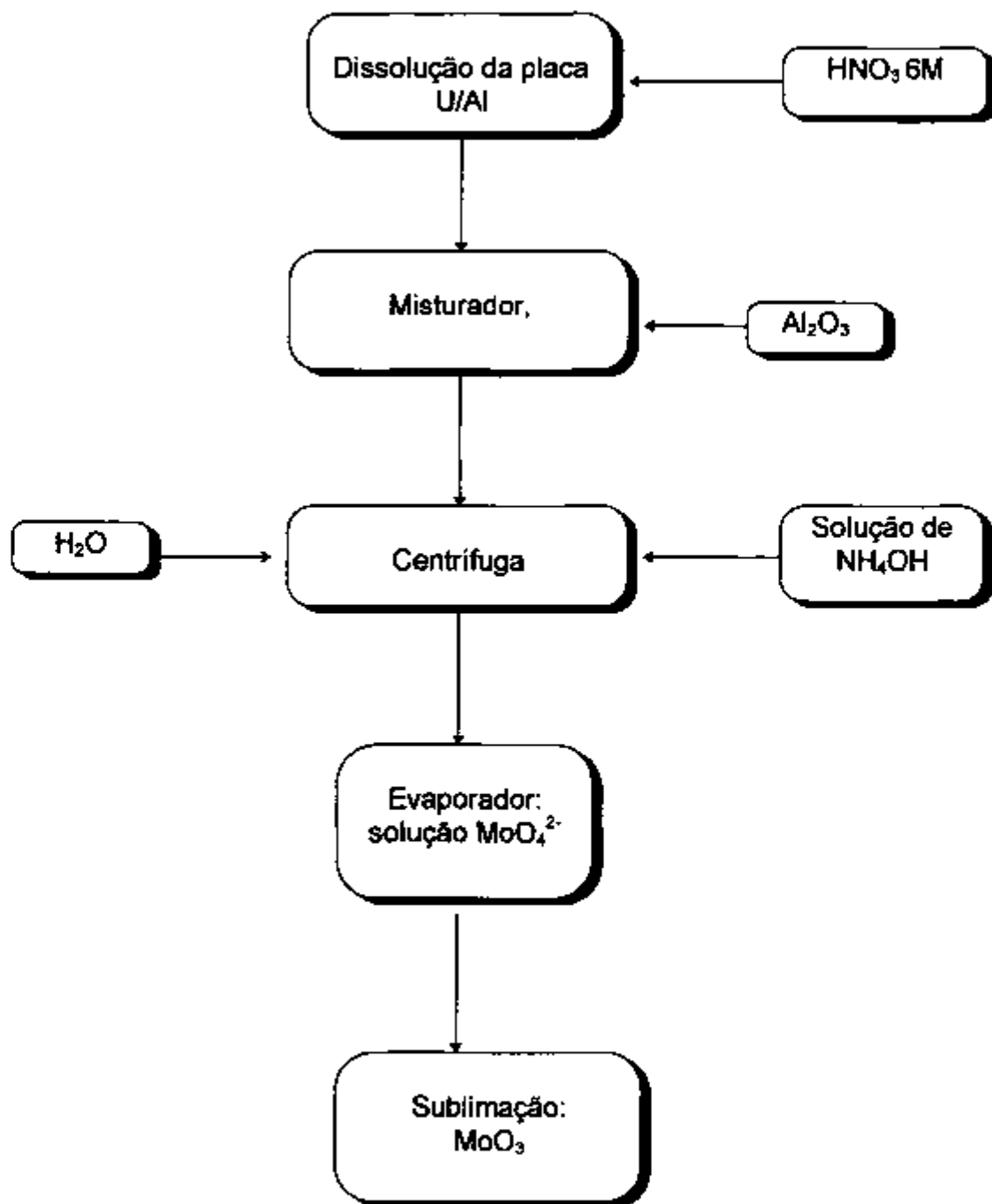


Fig. 1.2 - Diagrama do processo proposto neste trabalho

Fig. I.3 - Diagrama do Processo de Purificação de ^{99}Mo (IPEN) (*)

(*) Relatório interno IPEN: Projeto ADREA

Fig. I.4 - Diagrama do Processo AMOR⁽²⁴⁾

BIBLIOGRAFIA

- (1) E.Shikata and A.Iguchi; *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, **102** (2), 533 (1986)
- (2) F.F.Knapp Jr., S.Mirzadeh; *Eur. J. Nucl. Med.*, **102** (12), 1151 (1994)
- (3) A.Cuaron-Santisteban; "New Perspectives in Nuclear Medicine", in: *Monographs in Nuclear Medicine, 2, Parte 2 : Instrumentation Laboratory Investigations and "In vitro" Studies*, p.55, Gordon and Breach Science Publishers, N.Y.(1987)
- (4) C.L.de Ligny, W.J.Gelsema, T.P.M.Hoevelaken and J.Schuring; *Nucl. Med. Biol.*, **20** (1), 23 (1993)
- (5) Z.Schwartz, J.Shani, W.A.Soskolne, H.Touma, D.Amir and J.Seta; *J. Nucl. Med.*, **34** (1), 104 (1993)
- (6) R.W.Kinne, W.Becker, G.Simon, G.Paganelli, E.Palombo-Kinne, A.Wolski, S.Bloch, A. Schwarz, F.Wolf and F.Emmrich.; *J. Nucl. Med.*, **34** (1), 92 (1993)
- (7) Y.Yano, J.McRae, D.C.Van Dyke and H.O. Anger; *J. Nucl. Med.*, **14** (2), 73 (1972)
- (8) N.Nair, U.N.Nayak, P.Ramanathan, N.Ramamoorthy and S.S.Sachdeva; *Nucl. Med. Biol.*, **19** (6), 705 (1992)

- (9) D.P.Norman; *J. Nucl. Med.*, **12** (11), 724 (1971)
- (10) B.Higley, F.N.Smith, T.T.Smith, H.G.Gemmell, P.D.Gupta, D.V.Gvozdamic, D. Graham, D.Hinge, J.Davidson and A.Lahiri; *J. Nucl. Med.*, **34** (1), 30 (1993)
- (11) B.Samman, S.D.Hahn, D.E.Messinger and G.V.Heller; *J. Nucl. Med.*, **34** (1), 134 (1993)
- (12) N.Rilinger, D.L.Munz, H.Niemann, H.J.Illiger, and H.J.Halbfaß; *Nucl. Med. Biol.*, **18** (1), 65 (1991)
- (13) J.Baldas and J.Bonnyman; *Nucl. Med. Biol.*, **19** (7), 741 (1992)
- (14) C.H.Kao, S.J.Wang, S.Q.Liao, W.Y.Lin and C.Y.Hsu; *J. Nucl. Med.*, **34** (1), 70 (1993)
- (15) E.Seccamani, L.Tarditi, C.Borino, M.Camegna, G.Moscatelli, M.Mariani and P. Riva; *Nucl. Med. Biol.*, **18** (1), 19 (1991)
- (16) M.Fraile, M.Buseeda, J.Castell, M.Torres, A.Jimenes-Hefferman, A.Mateo, B. Soriano, and F.M.Doménech-Torné; *Nucl. Med. Biol.*, **18** (1), 53 (1991)
- (17) M.M.Calitz, A.Van Aswegen, M.M.J.van der Merwe and M.G.Lötter; *Nucl. Med. Biol.*, **20** (2), 145 (1993)
- (18) S.A.Ali and H.J.Ache; *Radiochimica Acta*, **41**, 65 (1987)
- (19) R.E.Boyd; *Radiochimica Acta*, **30**, 123 (1972)
- (20) S.M.Milenkovic', J.L.Vücina, L.M.Jacimovic, E.S.Karanfilov and T.V.Memedovic; *Isotopenpraxis*, **19** (2), 85 (1982)
- (21) M.Benedict and T.H.Pigford, "Nuclear Chemical Engineering", Mc Graw Hill, p.268, (1957)
- (22) M.El Garvey, M.K.K.Shebata and S.El-Bayoumy; *J. Radioanal.Chem.*, **10**, 35 (1972)
- (23) W.D.Tucker, M.W.Greene und A.P.Murrenhoff; *Atompraxis*, **18**, 163 (1962)
- (24) G.Bernhard, W.Boeßert, O.Hladik and R.Schwarzbach; *Kernenergie*, **28** (8), 352 (1985)
- (25) K.H.Lieser and E.D.Seidl; *German Patent 23498046*, Okt. 3 (1973)
- (26) M.C.Dupuis et M.Dupuis; *Radiochimica Acta*, **2** (1), 4 (1963)

- (27) L.Wish; *An. Chem.*, **31**, 326 (1959)
- (28) R.A.Nadkarni and G.H.Morrison; *An.Chem.*, **50** (2), 294 (1978)
- (29) G.Bernhard and H.Friedrich; *Isotopenpraxis*, **26** (3), 142 (1990)
- (30) R.E.Lewis; *Int. J. Appl. Radioat. Isot.*, **22**, 603 (1971)
- (31) W.Heyne; *Isotopenpraxis*, **13** (10), 343 (1977)
- (32) S.Ahmad, A.Mannan, I.Ahmad and I.H.Ouresh; *Int. J. Appl. Radiat.*, **33**, 469 (1982)
- (33) K.Fritze; *Radiochimica Acta*, **5** (3), 164 (1966)
- (34) O.B. Michelsen and D.C.Hoffman; *Radiochimica Acta*, **6** (3), 165 (1966)
- (35) R.F.Brigevic and R.A.Kuznecov; *Radiochimie*, **12**, 390 (1970)
- (36) M.Iqbal and M.Ejaz; *J. Radioanal. Chem.*, **47**, 25 (1978)
- (37) I.I.L.Cunha, M.J.C.Nastasi; *J.Radioanal.Chem.*, **92** (1), 79 (1985)
- (38) M.A.A.Al-Janabi, H.A.Kaleefa, M.G.Jalhoon, E.H.Abbas and A.S.Al-Warith, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, **111** (1), 165 (1987)
- (39) A.Eckardt, K. Runge and K.Jantsch; *Isotopenpraxis*, **26** (3), 140 (1990)
- (40) W.R.Santos, "Preparação de microesferas de alumínio por processo hidrolítico. Aplicação como trocador Inorgânico em Cromatografia de coluna", Dissertação de Mestrado, IPEN-São Paulo (1981).
- (41) J.A.J.Rodrigues, M.A.Zacharias, A.R.Aquino e S.M.R.Rocha, *Eclética Química*, **15**, 41 (1990)
- (42) G. Bernhard, W. Boessert, O.Hladik und R.Schwarzbach, *Kernenergie*, **27**, 163 (1984)
- (43) R.Münze, O.Hladik, G.Bernhard, W.Boessert and R.Schwarzbach, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35** (8), 749 (1984)
- (44) F.M.S. Carvalho e A.Abrão, "Uma Nova Reação de Precipitação de Molibdênio com Alizarina Azul"- *Anais da ABQ*, **44** (2), 01 (1995)

CAPÍTULO II

DISSOLUÇÃO DA PLACA

URÂNIO - ALUMÍNIO

2.1 Introdução

O elemento alvo a ser irradiado no reator de pesquisa do IPEN, para a produção de molibdênio, é uma liga U-Al (UAl_x), envolvida por uma capa do próprio alumínio. Utilizam-se normalmente, para cada processamento químico, seis placas contendo, cada uma, cerca de 17g de alumínio e 1g de urânio, ou seja, 6% U/Al. Nos briquetes é usado o alumínio 1100 e na moldura o 1060, cujas especificações encontram-se nas Tabelas II.1 e II.2, respectivamente.

A liga UAl_x mostra a existência de três compostos intermetálicos: UAl_4 , UAl_3 e UAl_2 , pois uma liga composta exclusivamente por apenas um destes é extremamente difícil⁽¹⁾. Na Figura II.1 apresenta-se um diagrama com as principais etapas de fabricação das mini-placas. As dimensões dessas mini-placas são aproximadamente : 130 mm de comprimento, 35 mm de largura e 1,5 mm de espessura, como se apresenta na Figura II.2.

Tabela II.1 - Controle de Pó de Alumínio para Núcleo de CERMETS (*)

1. Material ASTM 1100

2. Conteúdo de Impurezas

Elemento	Limite (ppm)	Resultado (ppm)
B	10	2
Cd	10	< 0,50
Co	10	< 10
Cu	2000	15
Fe	9500	1200
Si	9500	300
Mn	500	43
Zn	1000	80
Li	10	< 5
Outros	1500	989
Total de impurezas	< 10000	<2645

(continua na próxima página)

Área de Superfície Específica

Especificação	Real
-	0,1 m ² /g

Granulometria

Especificação	Real
< 44 µm	< 44 µm

Alumínio Total

Especificação	Real
> 99 %	99,0 %

Teor de Al₂O₃

Especificação	Real
< 0,7 %	0,7 %

Materiais Voláteis

Especificação	Real
< 0,1 %	0,1 %

Carbono

Especificação	Real
2000ppm	140 ppm

(*) Retirado do Doc. N° CPA-002/94, do Projeto Combustível Nuclear (MC)

Tabela II.2 - Controle da moldura de alumínio ^(*)

1. Material ASTM 1060

2. Composição Química

Elemento	Limite (%)	Medido (%)
Si	<0,25	0,19
Cu	<0,05	<0,01
Fe	<0,35	0,19
Mn	<0,03	0,01
Mg	<0,03	0,001
Zn	<0,05	<0,01
Ti	<0,03	<0,01

Elemento	Limite (ppm)	Medido (ppm)
B	<10	<0,005
Cd	<10	<1,0
Co	<30	6,0
Li	<80	5,0

3. Propriedades Mecânicas

Propriedade	Especificação	Medido
Tensão de Ruptura (MPa)	min. 55,0	63,0±1,7
Tensão Máxima (MPa)	95,0	63,0±1,7
Tensão de escoamento (MPa)	min. 15,0	46,0±1,2
Alongamento (%)	min. 25,0	46,0±2,0
Dureza (HB)	min. 20,0	21,8±0,3

^(*) Retirado do Doc. N° CCES-002/94 da Supervisão de Combustíveis para Reatores de Pesquisa (MCP)

Material de partida
 U_3O_8 (93% de ^{235}U)

Obtenção do UF_4 (enriquecido)

- Dois processos: eletrolítico
 precipitação

Obtenção do U^0 enriquecido

Preparação da liga UAl_x

- fusão em forno de indução com
 homogeneização da liga
 - mínimo 68% em massa de U

Decapagem da liga UAl_x

- sol. ácido nítrico 15%

Desintegração e moagem da liga

- atmosfera controlada com argônio
 - tempo de moagem : 3:30 h

Classificação granulométrica

- operação < 150 μ m

Homogeneização com pó de Al

- massa de U: 1,00 g de ^{235}U
 - 1,08 g de $^{235}U + ^{238}U$
 - 1,58 g de UAl_x (68% de U)
 - tempo de 30 min.

Compactação do briquete

- massa de Al no briquete: 5,46g
 - massa total do briquete : 7,05g
 - matriz de 24x24 mm
 - pressão de compactação: 2,0t/cm²
 - carga de compactação : 11,5t
 - pó de Al briquete > 99%

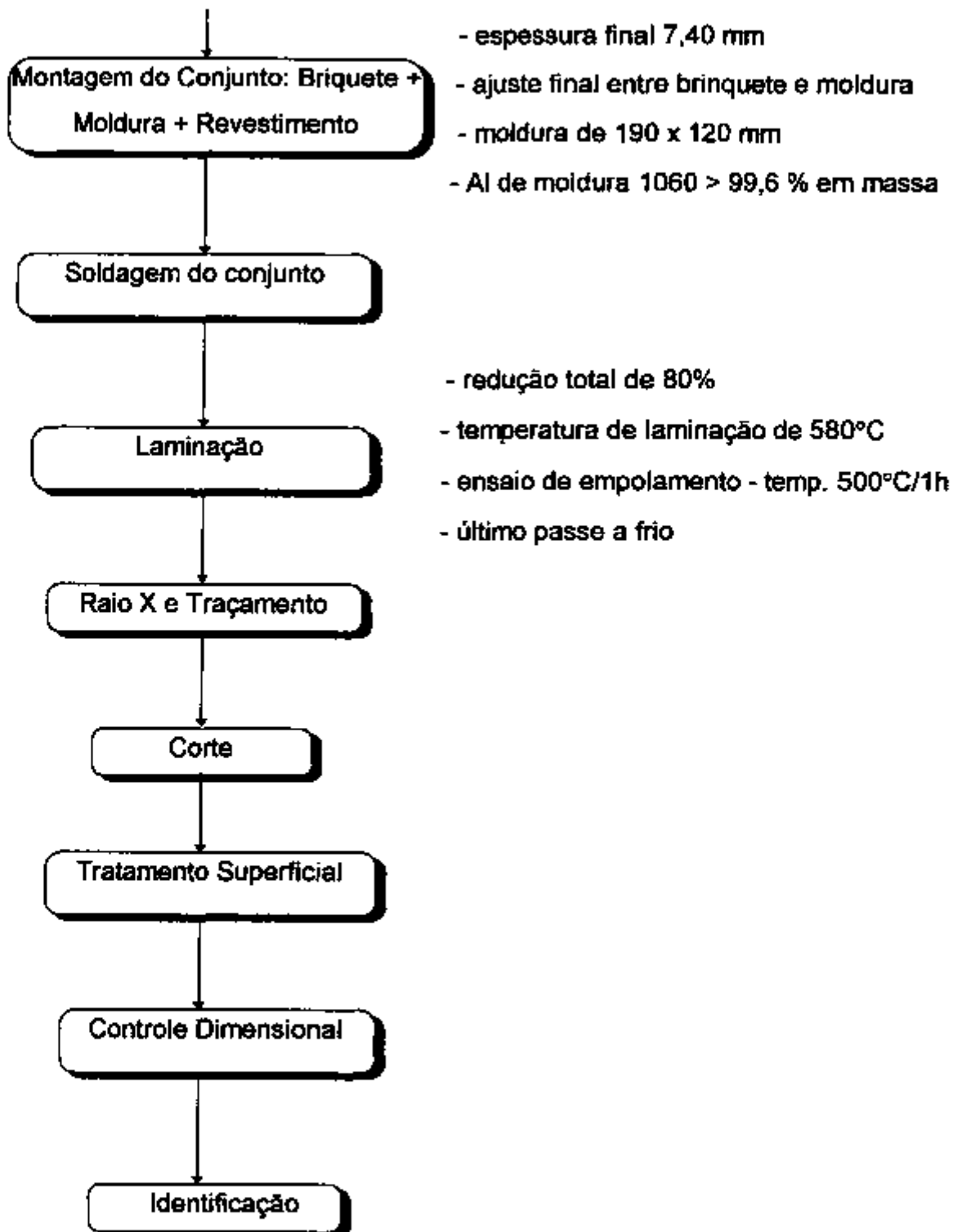


Figura II.1 - Etapas de Fabricação da Placa Combustível Alvo- Projeto Molibdênio-99 ⁽¹⁾

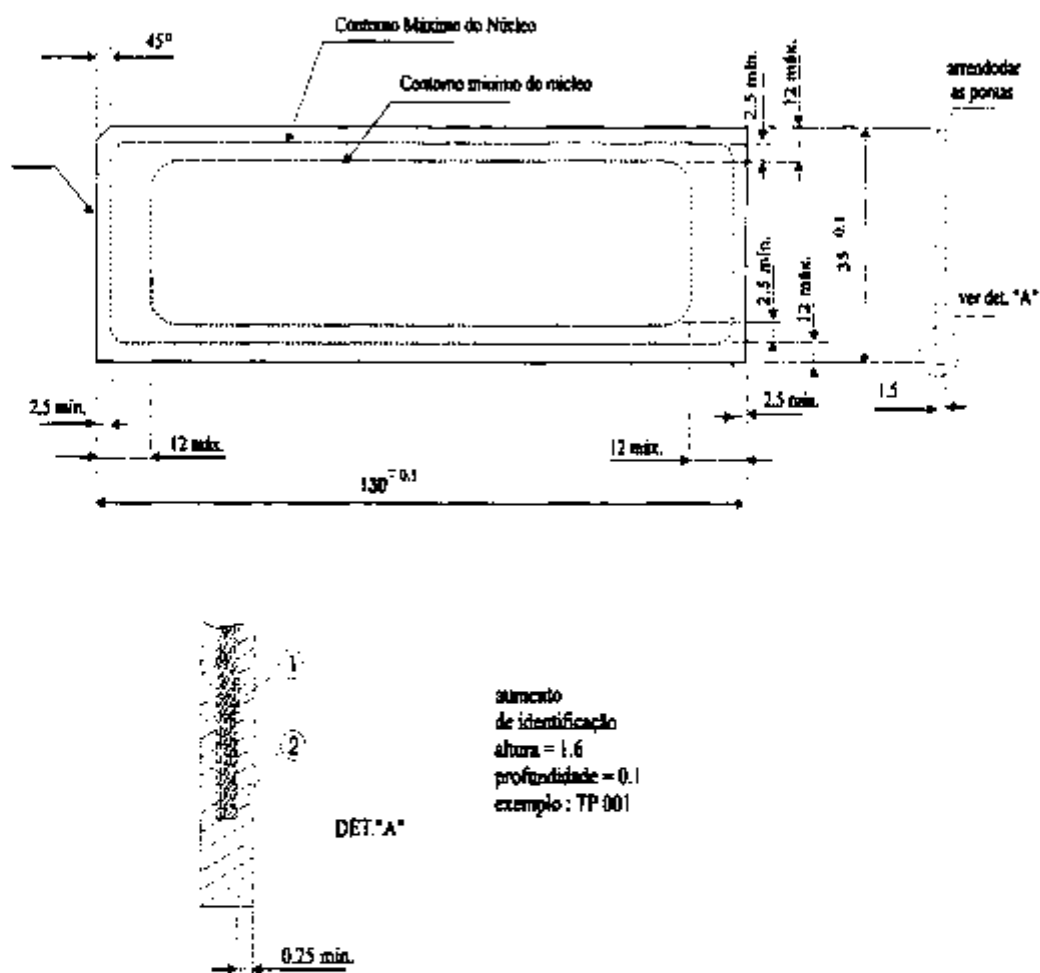


Figura II.2 - Esquema da miniplaca-alvo para irradiação- Projeto Mo-99 ⁽¹⁾

Entre os métodos mais utilizados para a dissolução da placa estão aqueles realizados em meio alcalino. Lewis ⁽²⁾ e Ali ⁽³⁾ utilizam o processo de digestão alcalina da placa com NaOH de 3 a 6M. Durante a digestão os principais constituintes da placa são dissolvidos, principalmente o alumínio e alguns produtos de fissão, como os íons dos metais alcalinos e alcalino-terrosos, antimônio, estanho, iodo, telúrio, e molibdênio. Em seguida a solução é filtrada para separar os produtos insolúveis, entre eles o próprio urânio. Alumínio e molibdênio estão no filtrado. A purificação posterior do molibdênio é feita em uma resina aniônica forte, onde é quantitativamente absorvido, junto com uma parte significativa dos produtos de fissão.

Do ponto de vista de uma dissolução ácida, o HCl e o H₂SO₄ dissolvem bem o alumínio, mas formam complexos aniônicos com o urânio (UO₂Cl₃⁻, UO₂Cl₄²⁻, UO₂(SO₄)₃⁴⁻), comprometendo a separação do molibdênio.

Por outro lado, por razões de corrosão dos equipamentos, em geral construídos em aço inoxidável, somente o HNO₃ é aceitável como agente de solubilização ⁽⁴⁾. Mas, nesse meio a dissolução do alumínio é normalmente inibida. Esta passivação pode ser abolida pela adição de pequenas quantidades de mercúrio (II).

Encontram-se na literatura vários estudos da dissolução de alumínio com ácido nítrico, catalisada com mercúrio, tanto visando a obtenção de nitrato de alumínio ⁽⁵⁾, levando em conta as diversas formas geométricas de uma liga U-Al ⁽⁶⁾ (placas, cilindros, aparas), como para a construção de equipamentos de dissolução da liga ^(7,8).

Como a aplicação a que se propõe este trabalho leva em conta o uso de urânio enriquecido na forma de uma liga urânio-alumínio, há necessidade de sua completa dissolução. Assim sendo, uma vez que o urânio destas ligas é enriquecido em ²³⁵U, necessitam-se condições especiais, para que a solubilização aconteça com volumes relativamente

pequenos, para não gerar excesso de rejeito e no menor tempo possível. Garante-se desta forma a dissolução completa do alumínio e, conseqüentemente, a do urânio.

2.1.1 - Química da dissolução

(a) Comportamento do alumínio na presença de mercúrio e ácido nítrico

A dissolução de alumínio por ácido nítrico, não catalisada com mercúrio, é muito lenta, devido à formação de um filme aderente de óxido na superfície metálica. O mercúrio como catalisador facilita a dissolução por meio de três etapas sucessivas: a redução do íon mercúrio a mercúrio metálico; a formação da amálgama com o alumínio e a dissolução desta por reação com o ácido nítrico. Assim, o ciclo redox, íon mercúrico-mercúrio, age como uma etapa intermediária na reação total do alumínio com ácido nítrico.

A camada protetora de óxido no alumínio apresenta-se, para o meio dissolvente, como uma superfície carregada negativamente, firmemente ligada ao metal pela área de carga que existe através da camada de óxido semi-condutor^(*). Os cátions do agente dissolvente serão atraídos por esta superfície, em preferência ao ânion. Os íons de mercúrio(II) e hidrogênio estarão, assim, disponíveis para reagir. Dois fatores, a fácil polarizabilidade do íon mercúrico e a sobretensão do hidrogênio, resultam na formação do

Referência na página 42

mercúrio metálico como a principal reação de superfície. Então, o mercúrio é facilmente reoxidado no meio nítrico, mantendo assim o ciclo redox da reação.

A necessidade da presença de ácido nitroso no ácido nítrico para oxidar o mercúrio foi discutida por Bancroft ⁽¹⁰⁾, que afirma que é o HNO₂ que ativa o HNO₃, por meio do equilíbrio dinâmico:



Latimer ⁽¹¹⁾ fornece os seguintes dados de potencial para a oxidação do Hg a Hg₂²⁺ e Hg²⁺



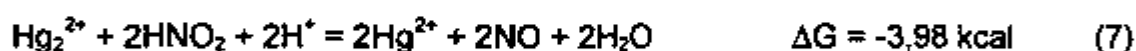
Estes dados indicam que o mercúrio é um fraco agente redutor. A escolha de um caminho para a redução do ácido nitroso pelo mercúrio deverá ser limitada pelo envolvimento da troca de um único elétron ⁽⁹⁾.

A reação:



envolve somente a mudança de um elétron e exibe um potencial redox favorável com o mercúrio.

Com estes dados, as seguintes reações podem ser postuladas para a oxidação do mercúrio ⁽⁹⁾:



Sabe-se também que, na presença de Hg^0 , a espécie iônica do mercúrio reage como segue:



Uma vez que o ácido nitroso está envolvido nas reações (6) e (7), deve-se considerar sua origem. É possível obter uma concentração mais elevada deste ácido por meio das seguintes reações ⁽⁹⁾:



A reação (9) tem energia livre positiva mas é reversível, sendo possível formar facilmente quantidades apreciáveis de N_2O_4 . Já as reações (10) e (11) são rápidas em comparação à (9), então, qualquer N_2O_4 formado será decomposto imediatamente. A combinação destas três reações dá a reação global.

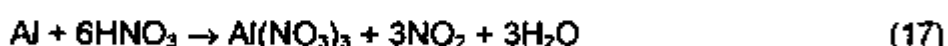
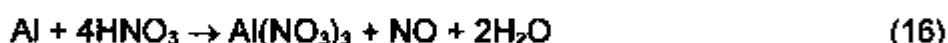
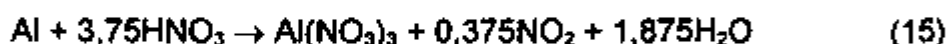


Em resumo, a oxidação do Hg pode ser descrita pela série de reações (6), (7), (8) e (12).

Assim, a presença do íon $Hg(II)$ é necessária para promover uma rápida dissolução. Ela auxilia na remoção do filme de óxido por meio da formação da amálgama Hg-Al, que será atacada pelo ácido nítrico. Devido ao ciclo de reações, a amálgama estará sempre presente até o final da dissolução.

(b) Ataque do alumínio pelo ácido nítrico catalisado com mercúrio

A reação de dissolução do alumínio pelo ácido nítrico, quando catalisada com mercúrio, acontece em temperaturas de até $115^{\circ}C$, sendo que o tipo de alumínio e as concentrações de ácido e de catalisador afetam o processo ⁽⁵⁾. Dependendo destas variáveis, a dissolução pode ser representada, genericamente, pelas seguintes equações ^(5, 7, 12):

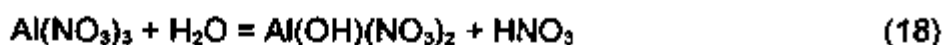


Normalmente, na prática, o processo ocorre com a participação simultânea das várias reações e a extensão em que ocorre cada uma delas, com relação às condições estequiométricas e de dissolução, não pode ser exatamente prevista ⁽⁷⁾.

De acordo com as observações de Martin e Buckman ⁽¹²⁾, o consumo de ácido, independentemente da quantidade de catalisador, aumenta com a concentração inicial de HNO_3 , o que indica que, para molaridades altas, têm lugar, preferencialmente, as reações (15), (16) e (17).

Com concentrações muito elevadas de ácido nítrico forma-se uma solução saturada de sal de alumínio, considerando-se a solubilidade do $\text{Al}(\text{NO}_3)_3$ em ácido nítrico, como pode ser observado na Figura II.3 ⁽¹³⁾. Conforme aumenta a concentração de nitrato de alumínio a dissolução torna-se mais lenta ⁽¹⁴⁾.

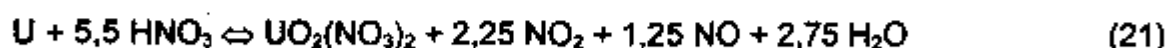
O processo de dissolução pode continuar após todos os ions H^+ presentes no HNO_3 terem sido consumidos. Os ions H^+ adicionais, necessários para a dissolução posterior, serão supridos pela hidrólise do nitrato de alumínio formado, como segue ⁽⁷⁾:



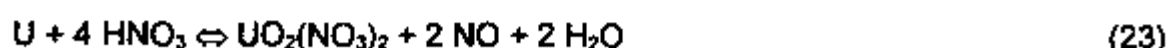
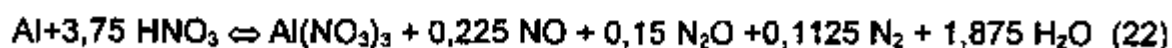
Como o HNO_3 recém-formado é consumido na dissolução do metal, ocorre mais hidrólise. A solução produzida é então considerada "ácido-deficiente", embora o pH seja sempre menor que 7. O valor da deficiência em ácido pode ser medido pela concentração de íons OH^- nos íons complexos formados como resultado da hidrólise.

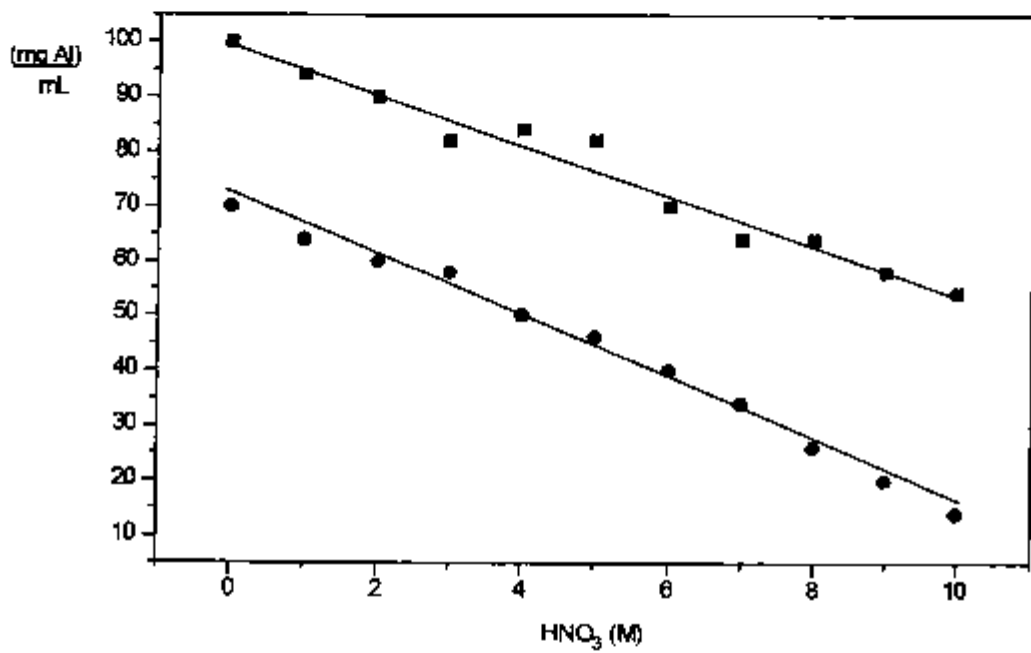
Wymer e Foster⁽¹⁵⁾, levando em conta a dissolução do urânio e a concentração de ácido nítrico usada, afirmam que podem ocorrer, simplificada, duas reações para a dissolução de uma placa U-Al, com concentrações maiores ou menores que 8M, representadas pelas equações:

(1) Com $[\text{HNO}_3] > 8\text{M}$



(2) Com $[\text{HNO}_3] < 8\text{M}$



Fig. II.3 - Solubilidade do Al(NO₃)₃ em HNO₃ ⁽¹³⁾

● 20° C

■ 50° C

Uma vez que as reações ocorrem com forte desprendimento de gás e calor estudaram-se, neste trabalho, dois tipos distintos de dissolução. Em um deles submergiu-se a placa de alumínio em ácido nítrico, enquanto no outro, adicionou-se o ácido de forma contínua ao recipiente contendo a placa. A finalidade deste segundo procedimento foi o controle contínuo sobre a reação, uma vez que pelo primeiro processo de dissolução, quando a reação acelera rapidamente, não existe possibilidade imediata de controlá-la.

2.2 Parte experimental

Fizeram-se todos os experimentos com placas de alumínio 1060, o mesmo usado na fabricação do alvo, com massa aproximada de 102g cada, em recipiente de vidro pyrex.

Realizaram-se as análises de alumínio pelo método de precipitação com 8-hidroxiquinolina ^(16, 17) e as de acidez livre pelo método potenciométrico, usando oxalato de potássio para complexar o alumínio ⁽¹⁸⁾

2.2.1. - Ensaio de dissolução por imersão

As variáveis estudadas foram a concentração de ácido nítrico e a do mercúrio(II).

(a) *Influência da concentração de HNO_3 no tempo de dissolução da placa de alumínio*

Além do ácido concentrado usaram-se as soluções de ácido nítrico em diferentes concentrações para determinar o tempo de dissolução da placa. O volume de ácido nítrico foi de 2,5 L para cada experimento e a concentração de mercúrio foi de $1,8 \cdot 10^{-3}\text{M}$.

Na Tabela II.3 mostra-se a variação do tempo de dissolução da placa com a concentração de HNO_3

Tabela II.3 - Variação do tempo de dissolução da placa com a concentração de HNO_3

[HNO_3] (M)	Tempo (min.)
2,0	280
4,0	230
6,0	180
8,0	250
14,0	270

Pode-se notar que os melhores tempos de dissolução encontram-se na faixa de 4-6M

(b) Influência da concentração de mercúrio no tempo de reação

Fizeram-se estudos com quatro diferentes concentrações de Hg(II). A concentração de ácido escolhida foi de 6M usando-se, também aqui, um volume de solução de 2,5L. Os resultados encontram-se na Tabela II.4.

Tabela II.4 - Variação do tempo de dissolução da placa com a concentração de mercúrio(II)

[Hg(II)](M)	Tempo (h)
$7,4 \cdot 10^{-4}$	22
$1,1 \cdot 10^{-3}$	8
$1,8 \cdot 10^{-3}$	3
$3,0 \cdot 10^{-3}$	3

Todos os resultados apresentados nas tabelas consistem em uma média de, no mínimo, três dissoluções, sendo a variação no tempo médio não superior a 20%.

2.2.2. - Ensaio de dissolução por adição contínua de ácido nítrico.

Dos experimentos realizados anteriormente deduziu-se ser difícil conseguir a dissolução total do alumínio em tempos apreciáveis com ácido nítrico de concentrações maiores que 6M ou menores que 2M. Desta forma, para o início destes ensaios optou-se pelas concentrações de 4 e 6M para o ácido, procurando-se trabalhar dentro de um intervalo prático.

O tempo de dissolução envolvendo estas duas concentrações foi pouco maior que o do processo por imersão, mas sem grandes variações. Assim sendo, fizeram-se os experimentos com ácido nítrico 6M, porque foi a que dissolveu a placa no menor tempo.

Escolheu-se a concentração do catalisador de acordo com a que melhor conduziu a reação nos experimentos de imersão, sendo portanto de $1,8 \cdot 10^{-3}M$ no íon Hg(II).

A temperatura máxima de trabalho foi a da própria reação, ou seja, aproximadamente $115^{\circ}C$. Para controle da velocidade de dissolução, tomaram-se amostras a intervalos regulares de tempo, com as quais, mediante análises, determinou-se o conteúdo em alumínio e em ácido.

Na Figura II.4 mostra-se a taxa de alumínio dissolvido em função do tempo e na Tabela II.5 a concentração de H^+ em cada tempo.

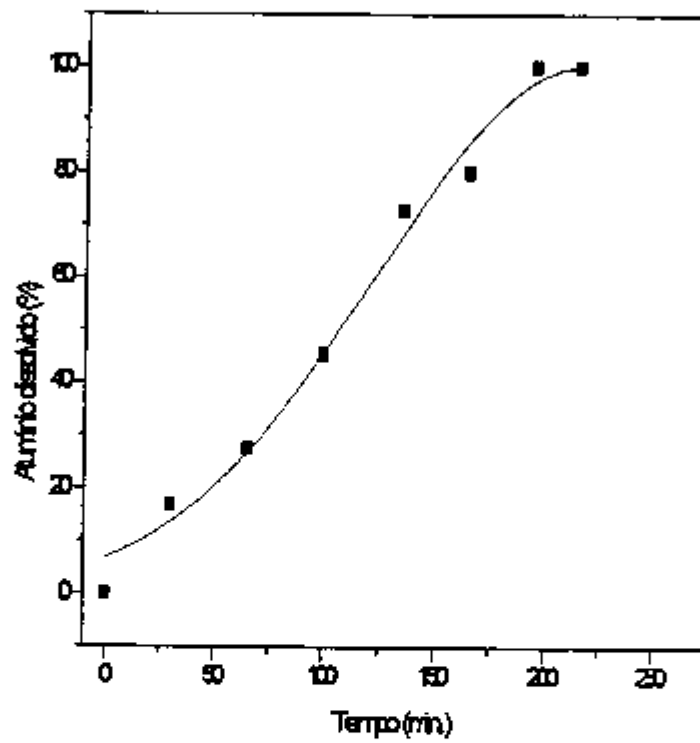


Figura.II.4 - Taxa de alumínio dissolvido (%) em função do tempo (min.)

$[Hg(II)] = 1,8 \cdot 10^{-3} M$

$[HNO_3] = 6M$

Tabela II.5 - Concentração ácida (M) em função do tempo(min.) durante a dissolução

Tempo (min.)	[H ⁺](M)
30	0,36 (ácido deficiente)
60	0,75
90	0,05
120	0,35
150	0,13 (ácido deficiente)
180	0,17

2.3-Discussão

De acordo com o descrito, o efeito das variáveis que afetam o processo de dissolução o tornam algo complexo. Assim, um aumento na concentração de ácido nítrico acima de um certo valor acelera o processo de dissolução do amálgama Hg-Al, em um grau não compensado pela redução da concentração de íons Hg^{2+} para a formação do amálgama, de modo que a superfície amalgamada se torna menor, com a conseqüente diminuição da velocidade global da dissolução.

Experimentalmente comprovou-se a existência de um máximo para a velocidade de dissolução entre 4 e 6M. A concentração do íon Hg^{2+} também afeta o tempo de dissolução. Aumentando-se esta para valores maiores que $1,8 \cdot 10^{-3}$ M, pode-se observar que não existem efeitos maiores no tempo de dissolução.

Em todas as reações feitas com ácido nítrico concentrado observou-se a cristalização de nitrato de alumínio. Isto poderia acarretar um risco de obstrução do equipamento de dissolução, que possui orifícios para a saída de gases, pela cristalização do $Al(NO_3)_3$.

Os resultados permitem escolher condições de ataque de tal modo que o processo ocorra dentro de condições desejadas. A reação por imersão mostrou-se sempre muito violenta, de modo a tornar-se difícil o seu controle, ocasionando algumas vezes perda de material. Já pelo sistema de adição contínua, o controle da reação se torna possível e conveniente.

Em todos os experimentos, a reação inicia-se de 2 a 6 minutos depois do primeiro contato do ácido com o alumínio. Isto se nota pela elevação da temperatura e pelo desprendimento de gases. A reação geralmente inicia-se a uma temperatura de 50 - 80°C. Tão logo começa, grandes volumes de gases, consistindo de óxidos de nitrogênio e algum hidrogênio, são liberados.

Nota-se pela Tabela II.5 e pela Figura II.4 que a reação pode continuar, mesmo com uma solução deficiente em ácido, devido à hidrólise do ion Al^{3+} .

Como a massa de urânio na liga usada como alvo é cerca de 6% em relação ao alumínio, então a reação predominante é essencialmente a dissolução do alumínio. Por outro lado, o urânio é solubilizado oxidativamente obtendo-se, no final, todo o urânio na forma de nitrato de urânio.

A finalidade do estudo da dissolução foi a de se obter uma solução de concentração final de aproximadamente 0,1 a 0,3M em ácido nítrico, gerando pouco volume e no menor tempo possível, com todos os constituintes da liga completamente solubilizados.

Assim, constatou-se que a concentração inicial ótima de ácido nítrico, para a dissolução da placa de alumínio foi de 6M, e a de mercúrio de $1,8 \cdot 10^{-3}M$, podendo-se concluir que, nas condições especificadas, após um tempo de 180 minutos a placa estará totalmente dissolvida.

Conseguiu-se, nestas condições, uma solução final no intervalo 0,1M-0,2M, em ácido nítrico livre, necessária para a percolação no leito de alumina, conforme descrito no capítulo 3.

2.4- Bibliografia

- (1) P.E.O.Lainetti; "Especificação zero de fabricação do combustível-alvo para o Projeto Molibdênio", Relatório Interno 047 - MC (1992)
- (2) R.E. Lewis; *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **22**, 603 (1971)
- (3) S. A. Ali and H. J. Ache; *Radiochimica Acta*, **41**, 65 (1987)
- (4) R. Münze, O. Hladik, G. Bernhard, W. Boeßert and R. Schwarzbach; *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35** (8), 749 (1984)
- (5) A.R.Otero, G.M.Calvo, F.R.Vilaseca; "Dissolution de aluminio por riego con acido nitrico", **JEN-371**, Madrid (1977)
- (6) A.F.Boeglin and J.A.Buckhan; "Effect of geometrical shape on the continuous dissolution of aluminum in mercury-catalyzed Nitric Acid", USAEC Report **IDO-14425**, (1957)
- (7) A.F.Boeglin, J.A.Buckhan, L.Chayson, R.B.Lemon, D.M.Paige, C.E.Stoops; "The nitric acid dissolution of U-Al alloy in a flooded continuous dissolver", USAEC Report **IDO 14321** (1961)
- (8) D.M.Paige, A.F.Boeglin, J.A.Buckhan, L.Chajson, R.B.Lemon and C.E.Stoops; "Pilot Plant Studies of a Continuous Nitric Acid Dissolution of Uranium- Aluminum Alloy", USAEC Report **IDO14304**
- (9) R.F.Murray and H.Schneider; "The oxidation of mercury by nitric acid", USAEC Report **IDO 14423**, Nov. (1957)
- (10) W.D.Bancroft; *J.Phys. Chem.*, **28**, 973 (1924)
- (11) L.Latimer, M.Wendell.; "Oxidation Potentials", Second Edition, New York, Prentice Hall,INc. (1952)

-
- (12) M.D.Martin and J.A.Buckhan; *"The composition of off-gas from batch uranium-aluminum dissolution"*, USAEC Report IDO 14361 (1982)
- (13) G. Bernhard, O.Hladik et al.; Report zfk 518 (1984)
- (14) R.E.Burn and C.H.Holm; *"Nitric Acid Dissolution of Uranium-Aluminum Alloy"*, Report HW 18414 (1960)
- (15) R.G. Wymer, D.L. Foster; *"Progress in Nuclear Energy Series III, Process Chemistry"*, Vol 1. London: Pergamon Press (1956).
- (16) J.M.Lurie; *"Handbook of Analytical Chemistry"*, p.378, Mir Publishers, Moscou (1975)
- (17) O.A.Ohlweiler, *"Química Analítica Quantitativa "*, vol.II, 2º edição, p. 418, Livros Técnicos e Científicos Editora S.A., rio de Janeiro/ RJ (1976)
- (18) *"Determinação da Concentração da Acidez Livre em Soluções de Nitrato de Urânio"* - Procedimento IPEN QI-048

CAPÍTULO III

SEPARAÇÃO DE MOLIBDÊNIO

POR CROMATOGRÁFIA EM

MICROESFERAS DE ALUMINA

3.1 Introdução

A alumina possui propriedades de troca iônica e exibe tanto características aniônicas como catiônicas. Tem estrutura rígida, incha pouco ou contrai-se pouco em água ou em soluções contendo eletrólitos e modificadores orgânicos. Exibe boa estabilidade térmica e boa resistência aos agentes oxidantes.

Uma das vantagens do emprego da alumina na energia nuclear é sua quase total indiferença aos danos provocados por radiação. Neste campo pode ser usada na produção de radioisótopos, na obtenção de traçadores livres de carregador, no tratamento de rejeitos radioativos e como geradores de radioisótopos de meia vida curta, como o ^{99m}Tc , empregado na medicina nuclear ⁽¹⁻⁴⁾.

Vários artigos estudam a polimerização do molibdênio em diferentes pH, usando colunas de alumina para sua retenção, tendo como finalidade usar o molibdênio adsorvido como catalisador ⁽⁵⁻⁷⁾.

Exames das características de adsorção para os ions molibdato em meio ácido, mostram que as capacidades são dependentes do pH, caindo a capacidade de saturação da alumina em torno de dez vezes quando o pH passa de 1,5 a 6,0 ⁽⁸⁾.

Referências na página 63

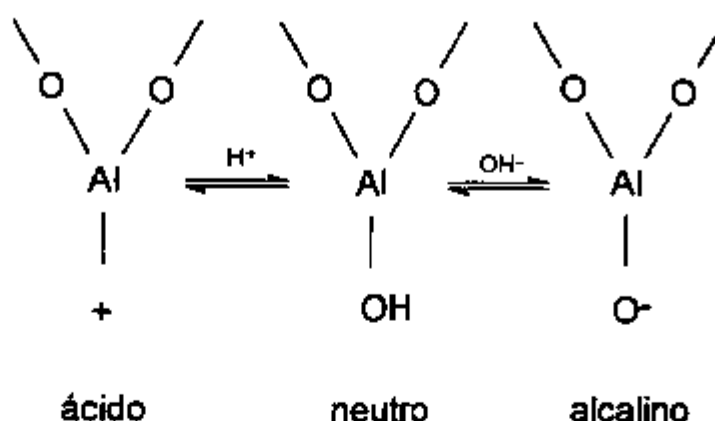
A adsorção de molibdato na alumina é fortemente afetada pelo pH devido às mudanças na estrutura química do ion molibdato como mostra a Figura III.1. ^(9, 10)



Fig III.1 -. Mudanças na estrutura química do ion molibdato em função do pH

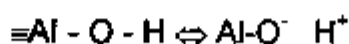
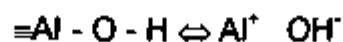
A superfície da maioria dos óxidos é terminada em grupos hidroxilas. A chamada "desidroxilação" é comum mas, em alguns casos, como o da alumina, a rehidroxilação ocorre quando o óxido é imerso em água. Assim, como em outros óxidos hidrosos a alumina possui uma superfície complexa que é dependente do pré-tratamento e do ambiente químico ⁽¹¹⁾.

A carga elétrica superficial da alumina é fortemente afetada pelas mudanças no pH. Sabe-se que a alumina é positivamente carregada em meio ácido e pode adsorver o ion molibdato, negativamente carregado. Entretanto, na região neutra ou alcalina, a carga elétrica superficial é neutra ou negativa e não adsorve o ion molibdato. Isto pode ser esquematizado como observado na Figura III.2 ⁽⁹⁾.

Fig.III.2 - Carga elétrica na superfície da alumina em função do pH⁽⁸⁾

Aplicando-se o conceito de troca iônica, o íon é retido via formação de uma dupla camada na superfície da alumina. Sugere-se que a carga superficial apareça devido à dissociação dos grupos $\equiv\text{Al-OH}$ e o desligamento de íons H^+ ou OH^- .

Como resultado da carga local, íons de carga oposta são atraídos da solução com formação de dois planos carregados na interface. Em termos simples isso pode ser representado pela equação de dissociação⁽¹²⁾:



As trocas aniônicas e catiônicas tomam lugar nestes sítios carregados. A troca aniônica acontece entre o íon analito e os ânions hidroxilas superficiais da alumina, enquanto a troca catiônica ocorre entre os cátions analitos adicionados e o H^+ formado pela dissociação dos grupos hidroxilas da alumina.

Em meio ácido, o número de átomos de molibdênio no íon molibdato aumenta com o aumento da acidez, devido à polimerização de íons molibdatos monoméricos ^(10 - 14). Em pH maiores que 6-7, a espécie predominante é o MoO_4^{2-} . Para valores intermediários observou-se que estão presentes ambos $Mo_7O_{24}^{6-}$ e MoO_4^{2-} ⁽⁶⁾.

A instabilidade hidrolítica do polimolibdato é alta, tendo uma razão de troca entre o MoO_4^{2-} e $Mo_7O_{24}^{6-}$, à temperatura ambiente, na ordem de 10^3 segundos. Em pH maior que 8,0, o íon molibdato estará completamente ionizado. Em pH abaixo de 5,5, cerca de 93% do molibdênio estarão na forma de heptamolibdato, $Mo_7O_{24}^{6-}$.

Os íons polimolibdatos são adsorvidos em diferentes sítios de adsorção do plano interno de Helmholtz (PIH), da dupla camada elétrica desenvolvida entre a superfície das partículas sólidas do adsorvente e a solução ^(15 - 17). Neste plano, em soluções alcalinas, interações laterais relativamente fracas são exercidas entre o adsorvente e os íons MoO_4^{2-} , pois diminui a concentração de hidroxilas superficiais protonadas na superfície carregada positivamente, considerada responsável pela criação dos sítios de adsorção no PIH.

Assim, conforme o pH aumenta, a carga da alumina diminui, diminuindo a atração pelos ânions molibdatos ⁽⁶⁾.

Em geral, a mudança de um trocador aniônico a catiônico é gradual e ocorre na vizinhança do ponto isoelétrico da alumina, próximo a pH=8. Conforme o pH aumenta em direção ao ponto isoelétrico o número de

sítios de troca iônica vai diminuindo, diminuindo gradativamente a seletividade aniônica⁽¹²⁾.

Como visto, o aumento de carga de Mo(VI) na alumina em baixos pH é causado pela formação de ânions poliméricos. A retenção de ânions inorgânicos multivalentes é muito maior que a retenção do ânion monovalente.

O pH de retenção da espécie polimérica de molibdênio também não pode ser muito baixo porque a estabilidade da alumina diminui abaixo de pH=2. Além disso, em soluções altamente ácidas ocorre uma transição contínua via $\text{MoO}_2(\text{NO}_3)_2$ ao óxido hidratado $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, acompanhado pelo decréscimo de adsorbabilidade⁽¹³⁾.

A associação da diminuição do pH com o aumento da concentração de molibdênio resulta em um maior fator de polimerização aumentando, assim, a adsorção. Os ânions são, portanto, adsorvidos em pH baixos e mantidos ali por forças eletrostáticas.

Luthra e Cheng⁽⁶⁾ estudaram o equilíbrio entre $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ e a adsorção de molibdatos na γ -alumina na faixa de pH 5,4 - 8,9, assim como o efeito da concentração de molibdênio.

Pode-se entender das informações dadas que os íons molibdatos são, portanto, adsorvidos em meio ácido e desorvidos em meio alcalino do leito de alumina. Nesta situação pode-se afirmar que a alumina é um trocador aniônico.

A alumina ativada mostra composição entre vários trihidróxidos de alumínio cristalinos $[\text{Al}(\text{OH})_3]$ e diferentes aluminas cristalinas (Al_2O_3) e é chamada de óxido hidroso de alumínio. O conteúdo de água está entre $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,1 \text{H}_2\text{O}$ ⁽¹⁹⁾.

A ativação da alumina é feita por um ciclo de aquecimento. A γ -alumina é conseguida por aquecimento de 300°C a 850°C, por diferentes períodos de tempo, a seco ou em presença de vapor de água, dependendo da

finalidade do produto. Como conseqüência do ciclo de aquecimento há abertura dos poros e aumento da área superficial.

O maior problema da utilização de aluminas comuns, em pó, como descrito em trabalhos da literatura (18, 20) é seu empacotamento, tornando difíceis e demoradas as operações e limitando seu uso em colunas. A granulometria da alumina limita o tamanho do feito, podendo-se operar apenas com colunas relativamente pequenas.

Com a utilização de microesferas de alumina em colunas cromatográficas visa-se, principalmente, eliminar as dificuldades operacionais decorrentes do empacotamento do pó na coluna.

Fez-se a fabricação das microesferas usadas neste trabalho pelo método sol-gel (21, 22).

3.1.1.- Preparação das microesferas de alumina (22)

O processo para a preparação das microesferas de alumina usadas neste trabalho foi o da hidrólise em meio homogêneo. Baseia-se na geleificação interna de pequenas gotículas, no interior das quais gera-se amônia por hidrólise de substâncias como hexametilenotetramina (HMTA) e uréia.

Prepara-se o sol com nitrato de alumínio cristalizado, uréia e água. A mistura é mantida em banho de gelo, sob agitação, até dissolução completa.

Coloca-se aos poucos hexametilenotetraamina e deixa-se o sol envelhecer por cerca de 2 horas. Injeta-se o sol em óleo quente.

O NH_3 gerado produz íons hidroxila, que reagem com o alumínio também presente no interior das gotículas, precipitando o $\text{Al}(\text{OH})_3$. Após formadas, as microesferas sofrem um tratamento térmico gradual de 300 a 850° C.

As microesferas fornecem um empacotamento mais uniforme do leito, minimizam as diferenças de pressão no interior do leito e reduzem as perdas por atrito. Elas possuem um diâmetro que, conforme a produção, pode variar de 0,50 a 0,80 mm.

Na Figura III.3 apresenta-se um esquema da aparelhagem usada na obtenção de microesferas ⁽²²⁾.

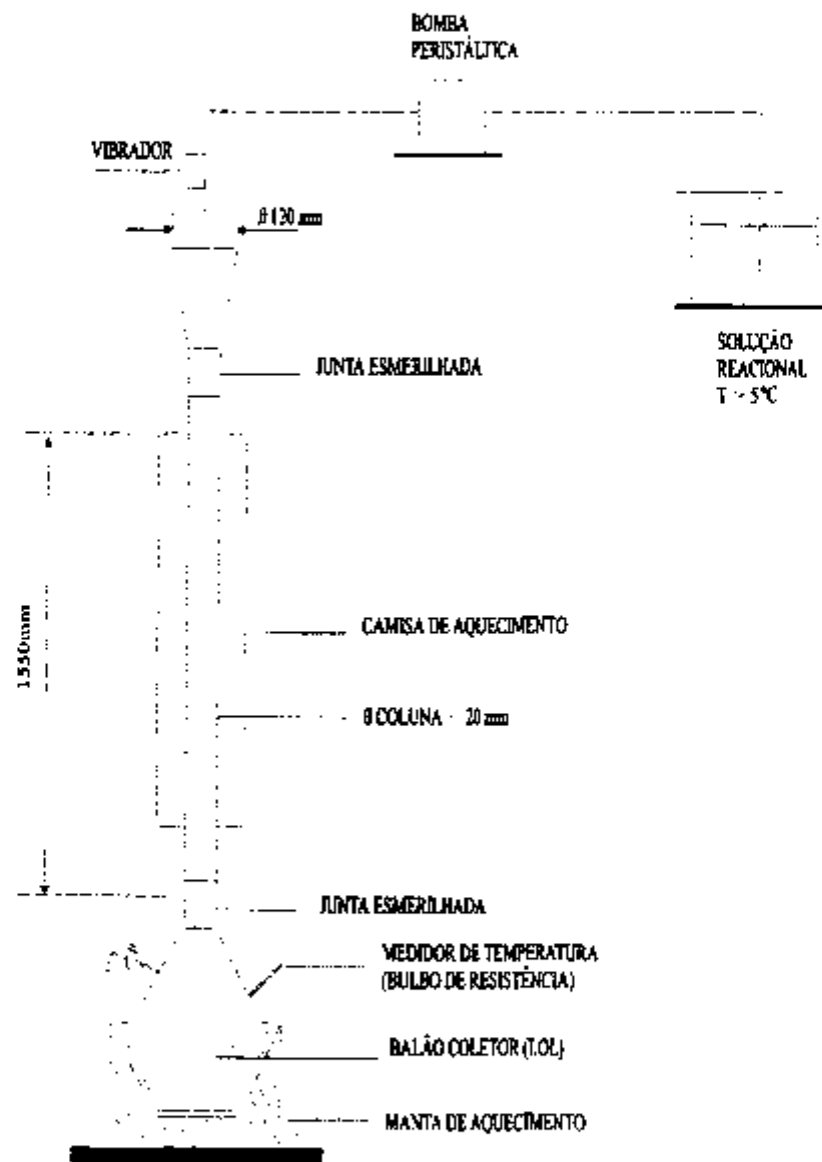


Fig. III.3 - Esquema da Aparentagem de Fabricação de Microesferas ⁽²²⁾

3.2. Parte Experimental

Preparou-se a solução de molibdênio dissolvendo-se uma quantidade estequiométrica do molibdato de sódio dihidratado em água desmineralizada, para a obtenção de uma solução contendo 30 mg de Mo(VI) em 100 mL. Ajustaram-se os pH com soluções diluídas de ácido nítrico.

Levaram-se as determinações das características de adsorção e dessorção sob condições dinâmicas, empregando-se colunas de vidro de diâmetro aproximado de 0,8 cm e 20 cm de altura. Adicionaram-se 2 g de adsorvente, correspondentes a um volume de 3,5 mL.

Antes do início dos experimentos lavou-se a coluna com 200 mL de HNO₃ 1M, 100mL de água destilada, 100mL de hidróxido de amônio 1M e novamente 200mL de água destilada. A seguir condicionou-se a coluna com 200mL de HNO₃ 1M.

Antes de se separar o molibdênio contido na solução sintética equivalente à do alvo, fizeram-se estudos para se conhecer os parâmetros que tornariam mais eficientes a adsorção-dessorção do molibdênio nas microesferas de alumina contidas na coluna.

O método de separação compreende a adsorção do molibdênio nas microesferas de alumina e sua dessorção. Esta etapa deve sempre ser vista como um conjunto para a otimização do processo.

Obtiveram-se os resultados que serão apresentados para o molibdênio, tanto no efluente como no eluido, por meio do método da voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, usando-se como eletrólito uma solução de ácido tartárico (Apêndice I).

3.2.1. - Adsorção e desorção de molibdênio em microesferas de alumina

(a) *Adsorção em diferentes concentrações de ácido nítrico*

Como já visto, em meio ácido a alumina torna-se positivamente carregada e pode adsorver o íon molibdato, funcionando como um trocador aniônico. O aumento da acidez aumenta a polimerização do MoO_4^{2-} e, conseqüentemente, há um aumento na adsorção. Assim, a presença de ácido é necessária para que a adsorção ocorra.

Na Figura III.4 apresenta-se a variação da retenção de molibdênio em diferentes concentrações de ácido nítrico.

Antes da adsorção do molibdênio, tratou-se a coluna com ácido nítrico 1M.

A massa de Mo(VI) adicionada às colunas foi de 30 mg, em um volume de solução de 100 mL.

Pode-se notar que se deve manter a acidez livre em torno de 0,1 a 0,3M, onde é maior a retenção de molibdênio. Acima desta acidez poderão ocorrer outros modos de polimerização, assim como perda do elemento por dissolução parcial das microesferas. Mantiveram-se as velocidades de percolação entre 1 e 3 mL/min.cm². Na prática, o uso de velocidades mais altas tomou-se inaceitável, ocorrendo menor retenção do íon molibdato.

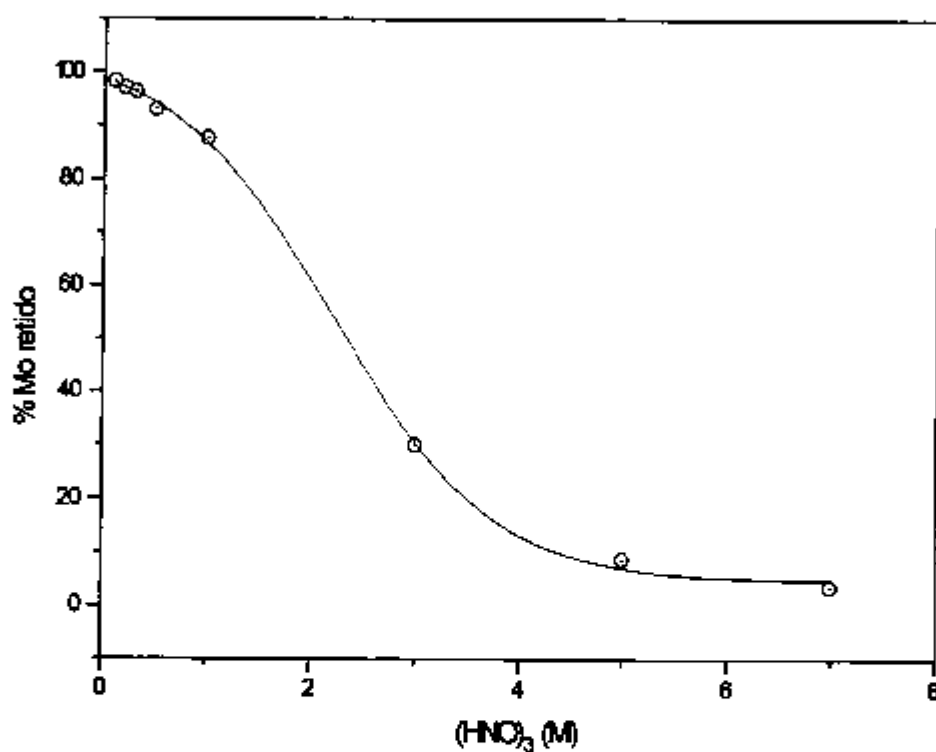


Figura III. 4 - Molibdênio retido na coluna de alumina em função da concentração de ácido nítrico

(b) Dessorção do Mo das colunas de microesferas de alumina

Fez-se a dessorção do molibdênio das colunas após lavagem com HNO_3 0,1M e em seguida com água desionizada e destilada, até a neutralidade da solução de saída. Para a dessorção propriamente dita, usaram-se soluções preparadas por diluição do hidróxido de amônio concentrado. Na Figura III. 5 apresenta-se a dependência da fração de molibdênio eluído em função da concentração da solução de hidróxido de amônio. O volume de eluição em cada ponto foi de 100 mL.

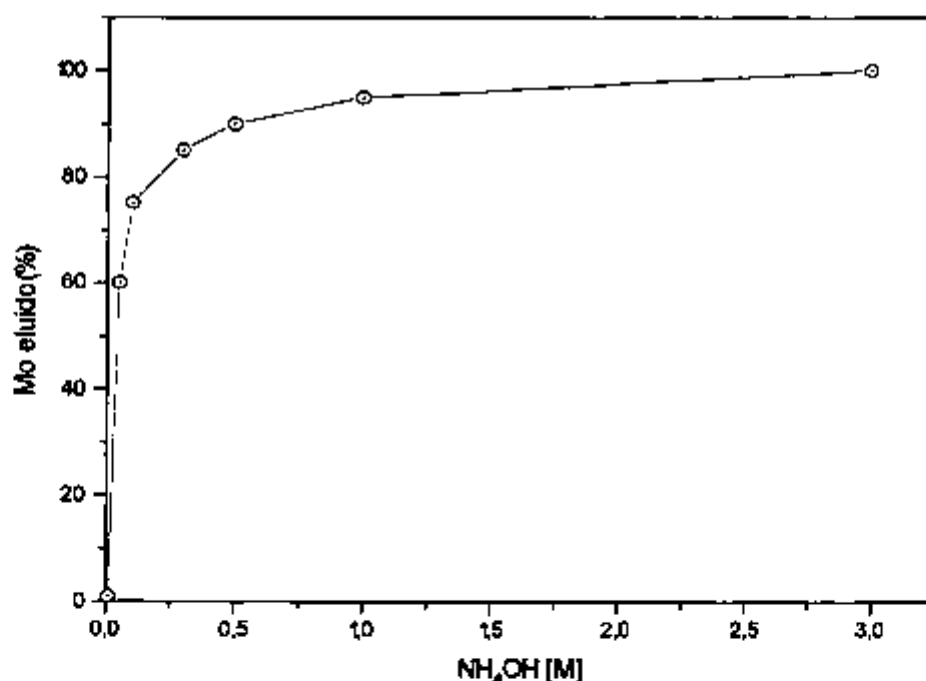


Figura III.5 - Molibdênio eluído em função da concentração de hidróxido de amônio.

Pelo gráfico nota-se que a dessorção dá-se melhor em concentrações de hidróxido de amônio acima de 1M

(c) Volume de solução de hidróxido de amônio necessário para a dessorção do molibdênio

Apresenta-se na Figura III.6 a curva de eluição do molibdênio em função do volume de solução de hidróxido de amônio 1M.

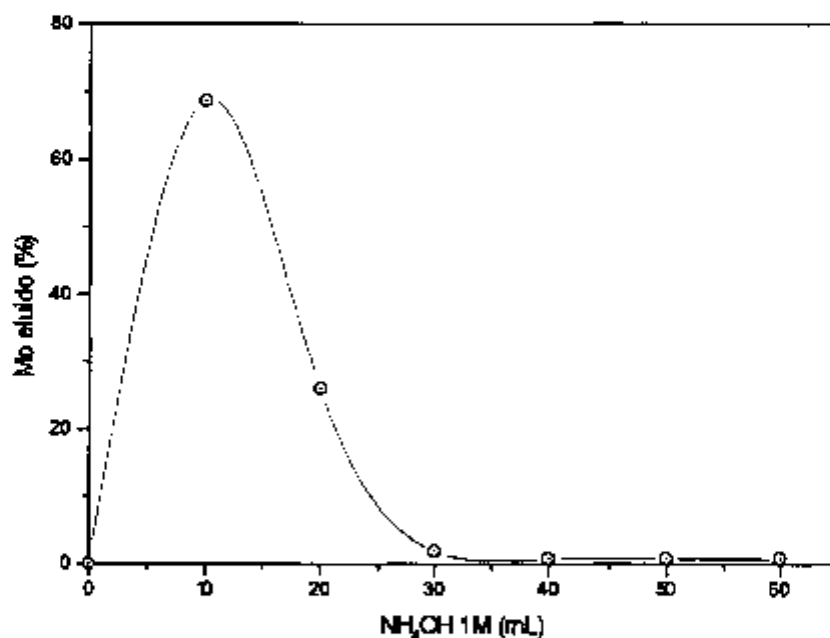


Figura III.6 - Molibdênio eluído em função do volume de hidróxido de amônio 1M.

Pode-se notar que acima de 30 mL ficam retidos apenas traços do elemento na coluna.

(d) Influência da temperatura de adsorção na dessorção do molibdênio

Em testes preliminares, aumentou-se a temperatura da solução de molibdênio percolada nas microesferas de alumina. Notou-se que entre as quatro temperaturas estudadas (25, 50, 75 e 100°C), a diferença de retenção do molibdênio não variou mais que 0,7%, com menor retenção em menor temperatura. Nas colunas em que se percolaram soluções contendo 30 mg de molibdênio em HNO₃ 0,1M em diferentes temperaturas, faz-se a eluição do molibdato com 100 mL de NH₄OH 1M, a 25°C. Os resultados podem ser observados nas Figuras III.7 e III.8.

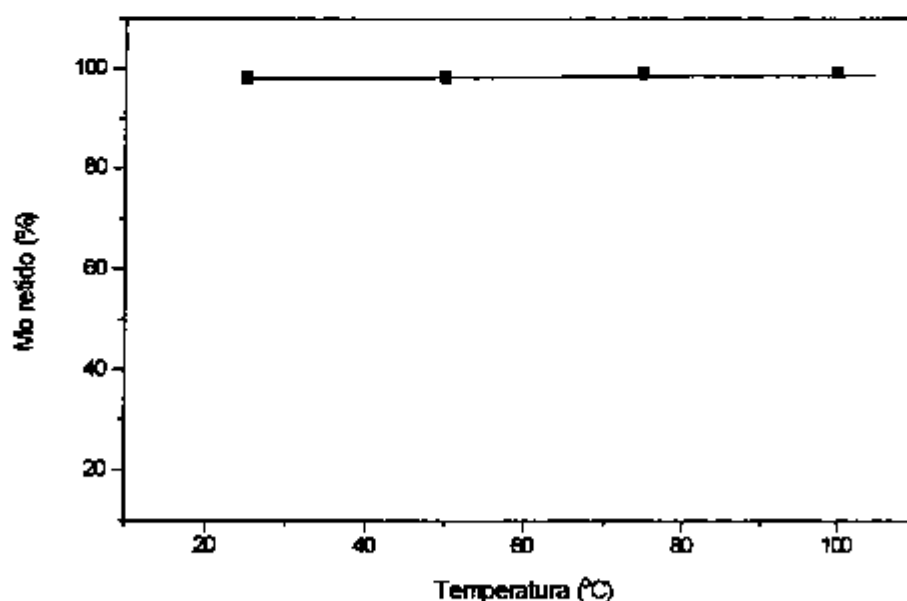


Figura III.7 - Molibdênio retido nas microesferas de alumina em função da temperatura

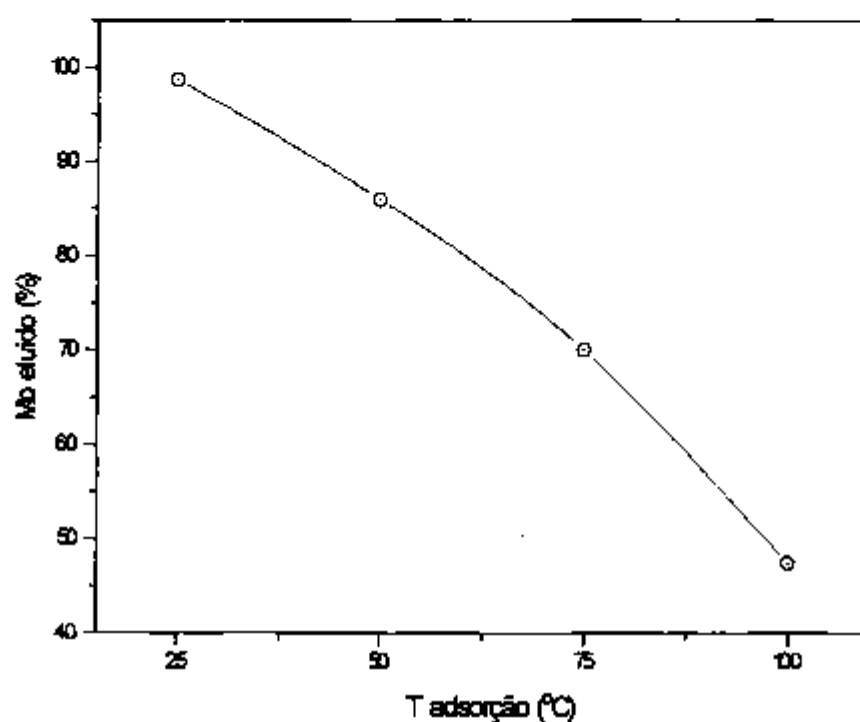


Figura III.8 - Molibdênio eluído com NH_4OH 1M a 25°C , em função da temperatura de adsorção

Pode-se observar que quando se faz a adsorção do molibdênio em temperaturas mais altas ele é eluído com maior dificuldade.

3.3. Discussão

Como já visto pelos dados da literatura, o início da polimerização do molibdênio(VI) dá-se a $\text{pH} < 7,0$ e em concentrações de molibdênio acima de 10^{-3}M . Neste trabalho fizeram-se testes para soluções de molibdênio de até $5 \cdot 10^{-5}\text{M}$ com bons resultados.

Como pode ser visto na Figura III.4 o aumento da acidez acima de 0,2M em ácido nítrico resultou na diminuição da retenção do ion molibdato. Isto pode ser explicado por meio da figura III.1., onde a pH abaixo de 0,9 formam-se as espécies $\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e $(\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_3\text{O})^+$. Além disso poderá haver dissolução parcial das microesferas, a qual é mais pronunciada em acidez maior e que depende também da temperatura prévia de calcinação.

Pôde-se notar, em testes preliminares, que as velocidades de adsorção e dessorção do molibdênio têm efeito decisivo na retenção e na eluição do elemento uma vez que velocidades maiores foram tentadas durante a retenção, perdendo-se quantidade significativa de molibdênio. Também, durante a eluição, necessitaram-se volumes muito grandes de hidróxido de amônio para a retirada do molibdênio das microesferas, gerando grande

quantidade de rejeito. Portanto, velocidades mais altas que as descritas são inaceitáveis, prejudicando os equilíbrios de retenção e de eluição do molibdato.

Fez-se ainda um breve estudo da influência da temperatura na adsorção e dessorção do molibdênio nas colunas de microesferas de alumina. Pode-se notar que a retenção do molibdato em meio HNO_3 0,1M é praticamente a mesma para temperaturas desde a ambiente até 100°C . Mas, notou-se que o molibdênio retido foi eluído com maior dificuldade, com a solução de hidróxido de amônio 1M à temperatura ambiente, quando se fez a carga em temperaturas mais altas.

Assim, a fixação do molibdênio na alumina é também função da temperatura de adsorção. Quando o molibdênio é retido em diferentes temperaturas, a adsorção é diferente para cada uma delas. Quando se adsorve o molibdênio em aproximadamente 75°C , obtém-se somente cerca de 62% do produto dessorvendo-se a 25°C , sendo o mesmo volume usado para todas as eluições.

Esta indicação deve ser levada em conta quando da percolação da solução proveniente da dissolução do elemento combustível, a qual está em aproximadamente 110°C . A temperatura da solução de carga deve ser diminuída antes da percolação na coluna. Caso contrário, poderá ocorrer uma diminuição na eficiência de eluição do molibdênio.

Após a adsorção e dessorção usando-se apenas o molibdênio, fez-se um estudo adicionando-se à solução de carga os elementos dos produtos de fissão que formam, juntamente com o molibdênio, espécies aniônicas em meio nítrico. Com a presença dos interferentes seguiu-se o processo idêntico ao descrito.

Assim, a etapa de separação do molibdênio de fissão mostrou-se factível porque, além de poucas espécies aniônicas (I^- , RuO_4^- , TcO_4^- , TeO_3^{2-} e MoO_4^{2-}), nenhum dos muitos cátions dos produtos de fissão ou aqueles oriundos dos materiais estruturais (Al^{3+}) e do próprio urânio (UO_2^{2+}), ficam

retidos. O iodo é completamente eluído com solução de NH_4OH 1M e o telúrio fica praticamente retido no Al_2O_3 . O rutênio é parcialmente eluído da coluna.

Admitindo-se a presença de zircônio, sob forma de espécies hidrolizadas, ele poderá ficar adsorvido no Al_2O_3 .

Com os dados expostos conclui-se que se pode adsorver o molibdênio em microesferas de alumina em HNO_3 0,1M, a 25°C e, após lavagem, desorve-lo com NH_4OH 1M.

Faz-se posteriormente a purificação do molibdênio com diaminas e alizarina azul, o que propicia a eliminação dos elementos eluídos juntamente com o molibdênio, como será mostrado no capítulo 4.

3.4 Bibliografia

- (1) A.Mustaq; *J. Radioanal. Nucl. Chem. Letters*, **199** (2), 89 (1995)
- (2) L.G.Stang Jr., P.Richards; *Nucleonics* **22** (1), 46 (1964)
- (3) W.D.Tucker, M.W.Greene, M.P.Murrenhoff; *Atompraxis*, **5**, 163 (1962)
- (4) S.M.Milenkovic, J.L.Vucina, L.M.Jacimovic, E.S.Karanfilov, T.V.Memedovic; *Isotopenpraxis*, **19** (2), 85 (1982)
- (5) Li Wang and W.K.Hall; *J.Catalysis*, **77**, 232 (1982)
- (6) N.P.Luthra and W.C.Cheng; *J. Catalysis*, **107**, 154 (1987)
- (7) L.Wang and W.K.Hall; *J. Catalysis*, **66**, 251 (1980)
- (8) L.M.Jacimovic, S.M.Milenkovic and J.L.Vucina; *Isotopenpraxis*, **20** (2), 69 (1984)
- (9) M.T.El-Kolahy, L.F.Mausner and S.C.Srivastava; *Nucl. Med. Biol.*, **17** (2), 229 (1990)
- (10) H.Arino, H.H. Kramer; *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **26**, 301 (1975)
- (11) I.Lindqvist; *Acta Chim.Scand.*, **5**, 568 (1951)
- (12) G.L.Schmitt and D.J.Pietrzyk; *Anal. Chem.*, **57**, 2247 (1985)
- (13) E.Pungor and A.Halász; *J.Inorg. Nucl. Chem.*, **32**,1187 (1970)

- (14) K.H.Tytko and O.Glemser; *Adv. Inorg. Chem. Radiochem.*, **19**, 239 (1976)
- (15) L.Vordonis, P.G.Koutsoukos and A.Lycourghiotis; *Colloids and Surfaces*, **50**, 353 (1990)
- (16) C.P.Huang and W.J.Stumm; *J. Colloid Interface Sci.*, **43**, 409 (1973)
- (17) J.A.Davis, R.O.James and J.O.Leckie; *J. Colloid Interface Sci.*, **63**, 480 (1978)
- (18) S.E.Bayoumi, O.Hadlik, R.Münze; *Isotopenpraxis*, **9** (1), 131 (1973)
- (19) J. Steigman; *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **33**, 829 (1982).
- (20) R. Münze, O. Hladik, G. Bernhard, W. Boessert and R. Schwarzbach; *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **35**, 8, 749 (1984).
- (21) J.A.J. Rodrigues, M.A. Zacharias, A.R. Aquino, S.M.R. Rocha; *Eclética Química*, **15**, 41 (1990).
- (22) W.R.Santos e A.Abrão; "Preparação de microesferas de alumina. Aplicação como trocador Inorgânico", Publicação IPEN, nº 22, abril (1981).

CAPÍTULO IV

PRECIPITAÇÃO DE Mo (VI) COM α,α' -DIPYRIDINA, 1,10-FENANTROLINA E ALIZARINA AZUL

4.1 Introdução

O molibdênio gerado por fissão e separado por cromatografia em alumina, geralmente não tem a pureza requerida para uso como gerador de tecnécio. Alguns radionuclídeos como TeO_3^{2-} , RuO_4^- e Γ , podem ficar parcialmente retidos juntamente com o molibdênio(VI) na coluna de alumina. Este fato exige mais algumas etapas de purificação.

O reagente mais estudado e divulgado para a purificação de molibdênio por precipitação é a α -benzoinoxima^(1, 2). A purificação via precipitação pode ser complementada pela passagem por resinas de troca iônica⁽³⁾, ou extração com solventes^(4, 5).

A α -benzoinoxima também precipita o molibdênio de soluções acéticas contendo acetatos e de soluções de ácidos minerais contendo ácido sulfúrico⁽⁶⁻⁸⁾. O Mo(VI) forma com a α -benzoinoxima um composto de fórmula $\text{MoO}_2(\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2\text{N}_2)$ ⁽⁹⁾.

A maioria dos reagentes orgânicos forma complexos coloridos e solúveis com o molibdênio. Mas, alguns deles o precipitam sob condições especiais. A 8-hidroxiquinolina precipita o molibdênio (VI) quantitativamente de soluções de ácido acético sob a forma de um composto amarelo-limão de

fórmula $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})_2$ ^(10, 11), muito usado em análises gravimétricas. Esta precipitação foi estudada por vários autores ^(10, 12 - 14).

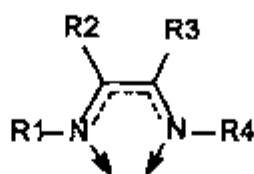
Vários outros reagentes orgânicos precipitam o molibdênio, como o ácido salicilhidroxâmico, a fenilhidrazina, a difenilcarbazona e o azul de metileno, entre outros ⁽¹⁵⁾, embora nenhum deles conste como reagente para uso em análises quantitativas de molibdênio. Este elemento pode ainda precipitar como sulfeto. Tanase e colaboradores ⁽¹⁶⁾ fazem uso de uma coprecipitação com enxofre, na purificação de molibdênio de fissão.

Como já conhecido, os íons molibdato (MoO_4^{2-}), estão presentes em solução em pH acima de 6. Em pH mais baixos são formados compostos poliméricos, como o íon heptamolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$). O ponto isoelétrico é em pH aproximadamente 0,9, quando aparece o trióxido hidratado de molibdênio, ($\text{MoO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Os métodos geralmente aplicados à precipitação do molibdênio(VI) baseiam-se na formação de molibdatos insolúveis.

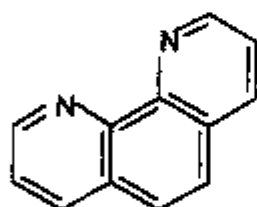
Assim, em condições específicas, indicadas pela literatura, o molibdênio pode ser precipitado como molibdatos de chumbo ⁽¹⁷⁾, cálcio ^(18, 19) e prata ⁽²⁰⁾.

4.1.1. - α, α' -dipiridina e 1,10-fenantrolina

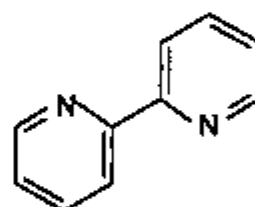
Os complexos das aminas heterocíclicas, 1,10-fenantrolina e α, α' -dipiridina, têm sido importantes no desenvolvimento da química de coordenação. Essas α -diiminas são ligantes bidentados que podem ser representados pela fórmula geral ^(21, 22).



onde R_i pode ser hidrogênio, alquil ou grupos aromáticos e onde os substituintes podem estar ligados, formando anéis, como nos casos da 1,10-fenantrolina e da α, α' -dipiridina, representadas em I e II, respectivamente.



(I)



(II)

Vários complexos formados com essas diiminas foram estudados, destacando-se entre eles os de ferro ^(23, 24), rutênio ^(24 - 26), vanádio ^(27, 28) e também cromo, níquel, ósmio, titânio e lítio ^(23, 29 - 31).

Dos trabalhos encontrados na literatura e que envolvem complexos de molibdênio com bipyridina e fenantrolina, muitos têm sido descritos usando compostos de molibdênio com outros elementos como ponto de partida, como os que fazem uso de bromo ^(32 - 34) ou dicarbonilas ^(35 - 38).

Referências nas páginas 103 e 104

Dhingra e Kakkar ⁽³⁹⁾ descrevem um método de extração de molibdênio com fenantrolina em isobutilcetona, para análise espectrofotométrica, na determinação do Mo(VI). Na realidade, o complexo formado é o Mo(V)-fenantrolina, uma vez que, antes da extração, a reação ocorre na presença de cloreto de Sn(II). O mesmo acontece com a maioria dos trabalhos de detecção de molibdênio com α, α' -dipiridina ^(40,41).

Sandell ⁽⁴²⁾, usando a o-fenantrolina como método sensível para a determinação de ferro, já descreve que o molibdênio(VI) não interferia na reação a pH acima de 5,5 mas, em soluções mais ácidas provocava turbidez. Contudo, não deu maior relevância ao fato de uma possível precipitação do Mo(VI) com este reagente.

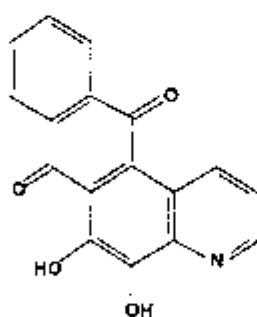
A dipiridina é um reagente muito semelhante, em suas características analíticas, à o-fenantrolina, podendo, em geral, ser usada no lugar desta, produzindo os mesmos tipos de reações.

4.1.2. - Alizarina azul

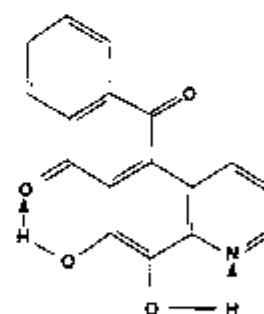
Dentre as substâncias coloridas, derivadas da antraquinona, uma das mais antigas e mais importante é a alizarina (1-2-dioxiantraquinona). A primeira síntese desta substância colorida significou um magnífico progresso da química moderna e foi o primeiro exemplo de produto artificial de uma substância colorida existente no reino vegetal (*rubia tinctorum*) ⁽⁴³⁾.

A ação do ácido nítrico sobre a alizarina, em condições específicas, forma a nitroalizarina. Aquecendo-se este produto com glicerina e ácido sulfúrico, obtém-se a alizarina azul, importante corante obtido pela primeira vez por Prud'homme em 1877 e anunciado em 1878, por Graebe⁽⁴⁴⁾. Vários trabalhos posteriores trazem diferentes rotas de obtenção da alizarina azul, procurando maior pureza do composto⁽⁴⁵⁻⁴⁷⁾.

A Alizarina Azul (Alizarine Blue; 5,6 dihydroxynaphtol [2,3-f] quinoline-7,12-dione; 7,8-dihydroxy-5,6-phtalyquinoline; Alizarinblau; Dioxyanthrachinonchinolin; $C_{17}H_9NO_4$), por sua constituição (III)^(48,49), deveria ter as mesmas características da alizarina e da 8-hidroxiquinolina. Mas não é o caso, pois não é solúvel em álcalis, como a alizarina e nem em ácidos diluídos, como a oxina. Provavelmente é um composto quelante, como representado em (IV)⁽⁵⁰⁾.



(III)



(IV)

Do ponto de vista de aplicações analíticas, cita-se na literatura que somente o íon Cu(II) forma precipitado com uma solução de alizarina azul dissolvida em piridina⁽⁵⁰⁾. O reconhecimento desta reação foi feita por Feigl⁽⁵¹⁾. O precipitado de cobre é azul e cristalino e tão extraordinariamente estável que não se decompõe por ação de sulfeto ou cianeto, como geralmente acontece com a maioria dos complexos insolúveis de cobre. Belcher e Wilson⁽⁵²⁾ descrevem um procedimento para a determinação de cobre na presença de cianeto, usando a alizarina azul.

Luk'Yanov e colab.⁽⁵³⁾ descrevem um método para a extração e determinação fotométrica de molibdênio, usando a alizarina azul em mistura com acetato de etila e fosfato de tri-n-butila. Neste caso o elemento deve ser reduzido ao estado de valência(V).

Neste trabalho relata-se a descoberta de que a alizarina azul também reage com o molibdênio(VI), em meio ácido, produzindo um precipitado de cor violeta. Procura-se conhecer melhor as reações da alizarina azul com o molibdênio e com outros elementos, tendo-se em vista que o reagente, embora sintetizado há muitos anos, foi pouco explorado.

O propósito desta parte do trabalho foi o de estudar o uso dos três reagentes na precipitação seletiva do Mo(VI) eluído da coluna de alumina, visando separá-lo dos elementos correspondentes aos que são produzidos por fissão do urânio e que durante o processo pudessem estar acompanhando o molibdênio. Deu-se ênfase especialmente ao rutênio, telúrio e iodo, que formam, juntamente com o molibdênio, complexos aniônicos no meio estudado.

4.2 Parte experimental

A α, α' -dipiridina, (dipy) e a 1,10-fenantrolina, (phen), puderam ser estudadas em conjunto, pois possuem praticamente as mesmas características. Já a alizarina azul (aliaz), por seu comportamento peculiar, estudou-se separadamente.

4.2.1 - Reagentes

(1) Solução estoque de molibdênio: Prepara-se uma solução de 10g/L em molibdênio, por dissolução de molibdato de sódio dihidratado P.A. em água desmineralizada. Preparam-se as demais diluições a partir desta solução estoque, por diluição, conforme a demanda.

(2) 1,10-fenantrolina e α, α' -dipiridina: Preparam-se as soluções pesando-se uma alíquota destes reagentes, separadamente, adicionando-se gotas de ácido clorídrico, para a dissolução e água destilada, para atingir a concentração final de 10g/L. Preparam-se as demais soluções a partir desta.

(3) Alizarina Azul: Prepara-se uma solução saturada de alizarina azul, dissolvendo - se o reagente em piridina , a quente . Deixa - se esfriar à

temperatura ambiente. Filtra-se se necessário. Esta solução é bastante estável.

(4). Soluções de outros elementos: Preparam-se as soluções contendo 10 g/L dos demais elementos estudados, por dissolução dos respectivos cloretos em água desmineralizada.

4.2.2- Caracterização dos compostos

4.2.2.1 - Análise do Mo(VI)

Determinou-se a concentração do Mo(VI) nas soluções do filtrado e águas de lavagem, pelo método da voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio, usando-se um polarógrafo 174A-PAR. Usou-se como eletrólito suporte uma solução de ácido tartárico 0,5M, tomando-se como referência, para as análises quantitativas, tanto a primeira onda de redução de Mo(VI) a Mo(V), como a segunda, de Mo(V) a Mo(III) (Apêndice I). Confirmaram-se algumas análises de mais baixo teor em Mo(VI) por espectrometria de emissão com fonte de plasma acoplado indutivamente (ICP/AES), usando-se um espectrômetro com fonte de plasma da Jarrel-Ash Atom Comp. Series- 800.

Fizeram-se as macro-análises de Mo(VI) nos precipitados pelo método gravimétrico, calcinando-os em mufla em temperatura aproximada de 550 ° C.

4.2.2.2 - Determinação de Sódio

Verificou-se a possível presença de sódio nos compostos formados entre molibdato de sódio e os ligantes especificados, pela técnica da fotometria de chama, usando-se um Fotômetro de Chama da Micronal, modelo-B 262

4.2.2.3 - Determinação de C, N e H

Determinaram-se os teores destes elementos, no Laboratório de Microanálise do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, empregando-se um instrumento Microanalisador CHN, modelo 240 da Perkin Elmer.

4.2.2.4 - Testes de Solubilidade

Realizaram-se os testes de solubilidade dos compostos, à temperatura ambiente. Em vários tubos de ensaio, contendo pequenas quantidades de amostra, adicionaram-se volumes praticamente iguais dos solventes.

4.2.2.5 - Difratogramas de Raios-X (Método do Pó)

Registraram-se os difratogramas de raios-X (método do pó) dos compostos, empregando-se um Difratômetro da Rigaku-Denki, com goniômetro SG-8, usando-se um alvo de cobre, filtro de níquel e discriminador, com radiação $\text{Cu K}\alpha_1$ ($\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$).

4.2.2.6 - Espectros de Fluorescência de Raios-X

Registraram-se os espectros de fluorescência de raios-X, por meio de um Espectrômetro de Fluorescência de Raios-X, por dispersão de comprimento de onda, com modelo Semi-automático da Rigaku-Denki - 3063 P

4.2.2.7 - Espectros de Absorção na Região do Infravermelho

Registraram-se os espectros de absorção dos compostos e dos ligantes, na região do infravermelho, entre 4000 e 450 cm^{-1} , na Central Analítica do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, usando-se um espectrofotômetro FTIR 1750 da Perkin Elmer

4.2.2.8 - Termogravimetria (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

Obtiveram-se as curvas TG em uma Termobalança Mettler, Sistema TA 4000, sob atmosfera dinâmica de ar, com vazão de aproximadamente 25 mL min^{-1} , utilizando-se um cadinho de platina. Fez-se a termodecomposição dos ligantes com uma razão de aquecimento de 5° C min^{-1} e dos compostos com uma razão de aquecimento de 10° C min^{-1} . Registraram-se as curvas DTG a partir da diferenciação eletrônica do sinal TG.

4.2.3 - Síntese e caracterização dos compostos formados entre o Mo(VI) e a α, α' -dipiridina e a 1,10-fenantrolina

4.2.3.1 - Preparação do composto em diferentes pH

A alíquotas iguais de molibdato de sódio dihidratado dissolvido em água destilada adicionaram-se, separadamente, alíquotas de dipiridina e α -fenantrolina, dissolvidas em solução diluída de ácido clorídrico. Acertaram-se os pH de precipitação com soluções diluídas de NH_4OH ou HCl . Agitaram-se as diferentes misturas com velocidade constante e à temperatura ambiente. Ambos os reagentes, phen e dipy, apresentaram o mesmo comportamento em presença de molibdato, resumido a seguir:

pH 0-1 → forma-se um precipitado muito fino, de difícil filtração, por ficar preso nas paredes do funil de placa porosa.

pH 2-4 → forma-se um precipitado volumoso, rapidamente, de fácil filtrabilidade e o que acusou menor perda de massa de molibdênio, dentre os estudados.

pH 5-6 → forma-se um precipitado gelatinoso, que torna a filtração demorada.

pH 6-7 → forma-se uma ligeira turbidez, indicando a presença de um precipitado.

pH \geq 8 → não ocorre precipitação.

4.2.3.2 - Lavagem do precipitado

Obteve-se a melhor filtração com o composto formado em pH=3. Na filtração do produto obtido em pH=1, perde-se um pouco do precipitado, pois o mesmo fica retido nas paredes do filtro, mesmo após várias lavagens.

Fizeram-se as lavagens com solução de ácido clorídrico pH=3, em seguida água destilada e finalmente álcool etílico p.a. A perda média, somando-se as três lavagens não ultrapassou 5% em molibdênio.

Realizaram-se as análises nos filtrados, por espectrometria de plasma (ICP) e por voltametria.

4.2.3.3 - Secagem

Fez-se a secagem dos compostos, antes das análises de CHN, TG e DTG e dos espectros de absorção na região do infra-vermelho, deixando-se os mesmos em um dessecador, sob vácuo, por quatro dias.

4.2.3.4 - Efeito da temperatura de precipitação

Desde a temperatura ambiente até aproximadamente 50°C, os precipitados apresentaram-se como compostos volumosos, brancos. Conforme aumenta-se a temperatura, até 100°C, vão-se tornando mais densos e a filtração torna-se mais difícil.

4.2.3.5 - Testes de Solubilidade

Os compostos de Mo-dipy e Mo-phen não se dissolvem em água, álcool, acetona e ácido clorídrico. São levemente solúveis em tetracloreto de carbono, éter etílico, acetato de butila e ácido acético. Dissolvem-se totalmente em soluções concentradas de ácido sulfúrico, ácido nítrico e hidróxido de amônio.

4.2.3.6 - Interferentes

Estudaram-se alguns elementos adicionando ambos os reagentes, separadamente, nas mesmas condições de precipitação do molibdênio. A maioria deles pode ser encontrada nos produtos de fissão do urânio.

Cs(I), Ba(II), Sr(II), Zn(II), Al(III), Dy(III), Fe(III), La(III), Nd(III), Pr(III), Ru(III), Sm(III), Y(III), Ce(IV), Te(IV), Zr(IV) e U(VI) não precipitam com ambos os reagentes.

O único elemento estudado que precipita, tanto com o-fenantrolina como com dipiridina, é o antimônio(III), mas os compostos formados são solúveis em excesso de ácido clorídrico.

4.2.3.7 - Análise por Fluorescência de Raios-X

À uma alíquota de solução de molibdênio adicionaram-se quantidades iguais de iodeto, telúrio e rutênio, elementos estes que dão

complexos aniônicos com o molibdênio nas condições estudadas. Adicionou-se também zircônio, que devido às suas formas hidrolizadas, pode ficar retido nas microesferas de alumina e ser parcialmente eluído juntamente com o molibdato, pela solução de hidróxido de amônio 1M. Fez-se a precipitação com dipiridina. A seguir lavou-se o precipitado e fez-se a secagem como já descrito. A análise de fluorescência de Raios-X detectou apenas traços destes elementos na matriz de molibdênio.

4.2.3.8 - Análises por Fotometria de Chama

Fizeram-se análises de fotometria de chama para detectar a possível presença de sódio, nos compostos, proveniente do molibdato de sódio usado para a precipitação. Em nenhuma das análises constatou-se presença de sódio superior a 0,015%.

4.2.3.9. Análises CHN

Propuseram-se as estequiometrias dos compostos tomando-se como base os teores de Mo(VI), obtidos por gravimetria, por calcinação em 550°C e os de CHN por microanálise.

Fenantrolina: $C_{12}H_8N_2 \cdot H_2O$ (P.M. = 198,22)

Análise CHN

Mo-phen (exp.)

C=41,48%

H= 2,63%

N= 8,32%

Mo-phen (calc.)

C=42,09%

H= 2,92%

N= 8,18%

Análise gravimétrica

Mo-phen (exp.)

Mo= 27,87%

Mo-phen (calc.)

Mo= 28,04%

Estequiometria proposta



Bipiridina: $C_{10} H_8 N_2$ (P.M.=156,18)

Análise CHN

Mo-dipy (exp.)

C= 39,72%

H= 2,44%

N= 9,16%

Mo-dipy (calc.)

C=40,12%

H= 2,67%

N= 9,32%

Análise gravimétrica

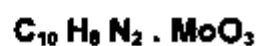
Mo-dipy (exp.)

Mo=32,32%

Mo-dipy (calc.)

Mo=32,07%

Estequiometria proposta



4.2.3.10 - Curvas TG e DTG

Obtiveram-se as curvas termogravimétricas sob atmosfera dinâmica de ar e com razão de aquecimento de $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para os ligantes e $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$, para os compostos.

As análises termogravimétricas apresentaram curvas diferentes para o molibdato de sódio, usado como reagente, para a 1,10-fenantrolina e α, α' -dipiridina puras e para os compostos Mo-phen e Mo-dipy formados, como podem ser observadas nas Figuras de IV.1 a IV.5.

4.2.3.11 - Espectros de absorção na região do infravermelho

Nas Figuras IV.6 e IV.7 apresentam-se superpostos os espectros de absorção na região do infravermelho da 1,10-fenantrolina e Mo-phen e da α, α' -dipiridina e Mo-dipy, respectivamente, obtidos em KBr.

Na Figura IV.8, encontra-se o espectro de absorção na região do infravermelho para o composto Mo-dipy, feitos em nujol.

4.2.3.12 - Espectros de Difração de Raios-X (método do pó)

Neste trabalho usou-se o sistema de comparação entre os difratogramas obtidos e padrões catalogados. Na Figura IV.9, apresenta-se um espectro de difração de Raios-X, pelo método do pó, para um MoO_3 obtido a partir do Mo-phen, queimado a 550°C . Difratogramas idênticos são obtidos tanto para o MoO_3 obtido pela calcinação do Mo-dipy, como para o Mo-Aliaz.

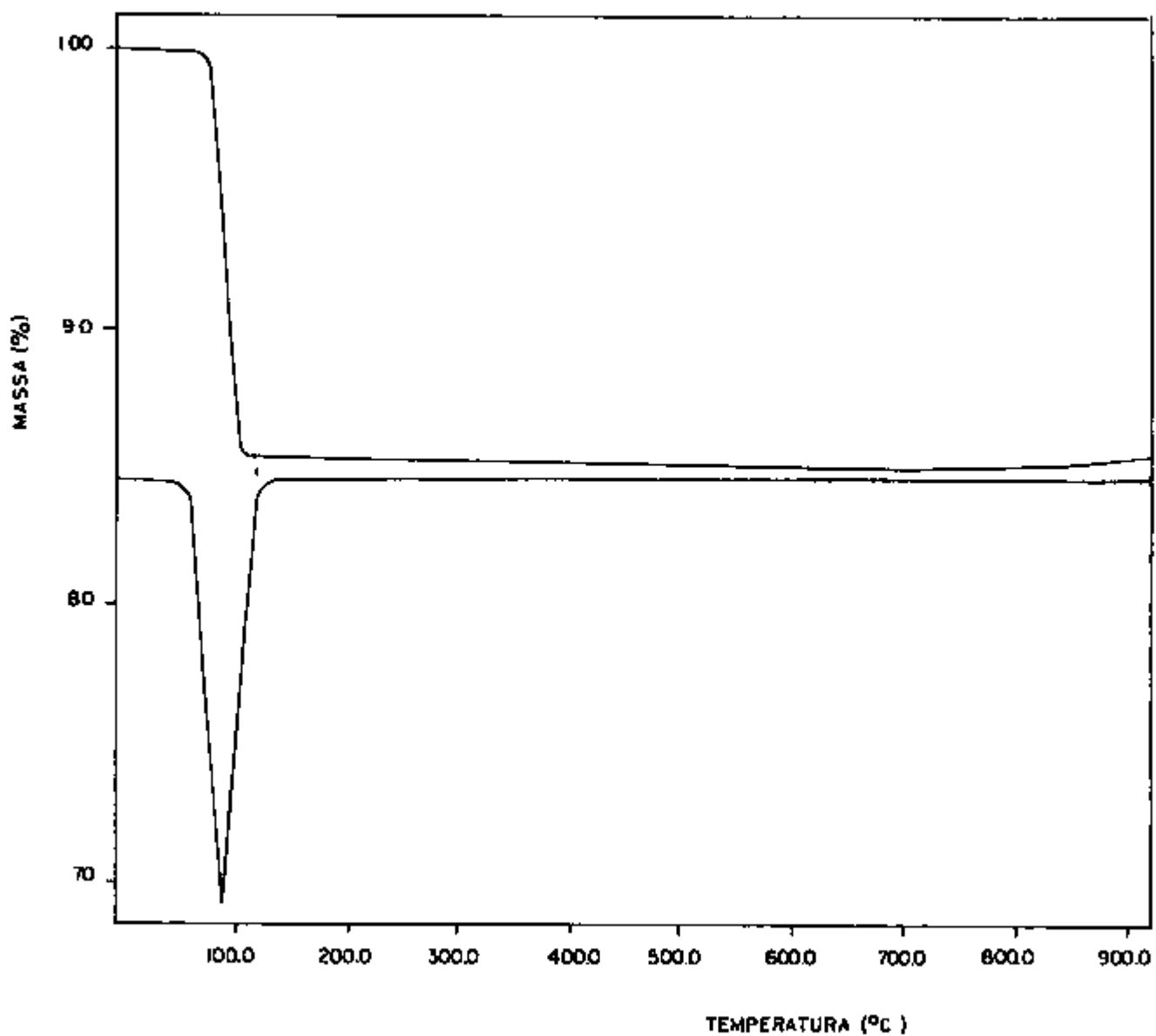


Fig. IV.1 -Curvas TG e DTG do molibdato de sódio, sob atmosfera de ar razão de aquecimento $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

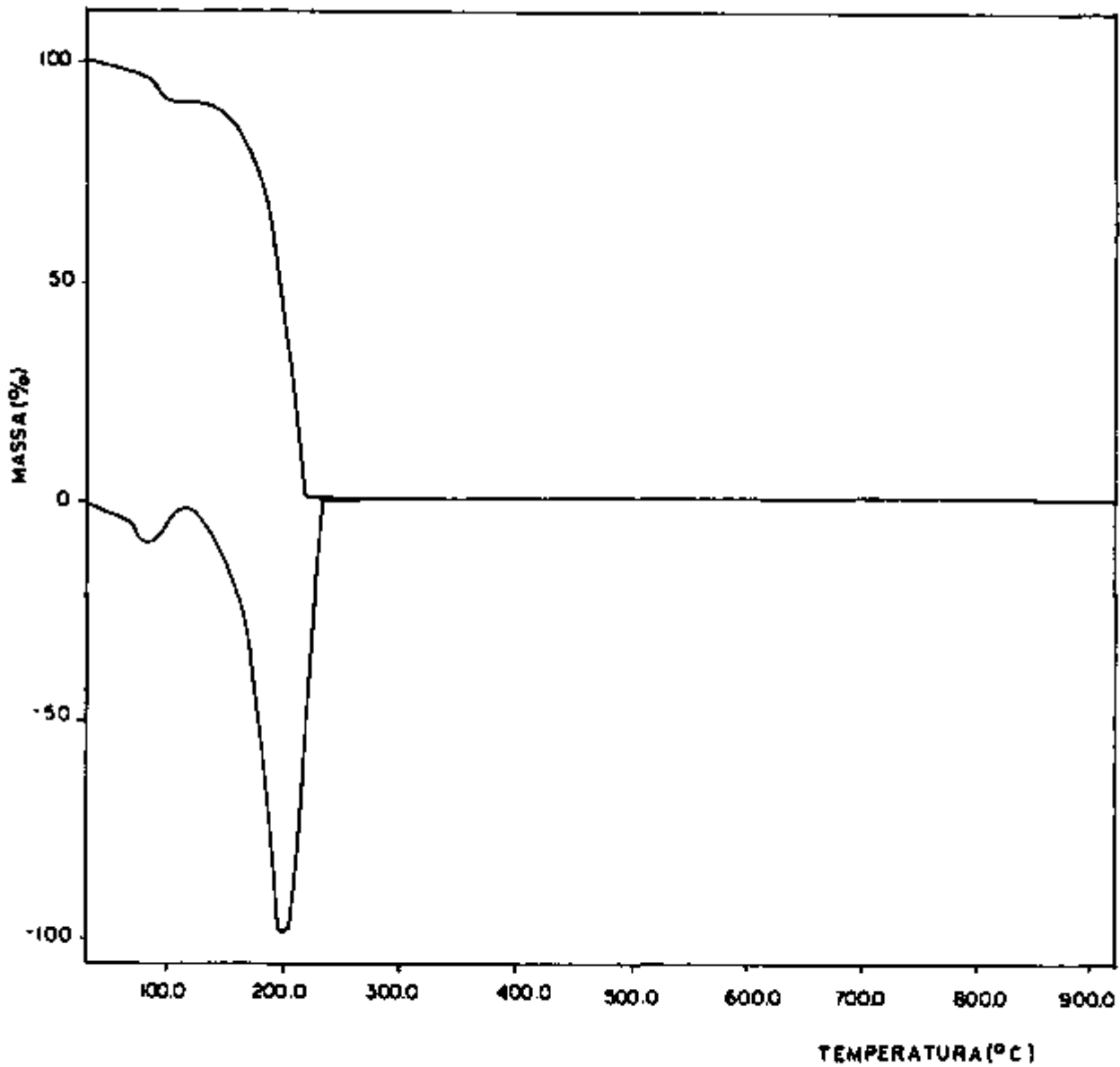


Fig. IV.2 - Curvas TG e DTG do composto 1,10-fenantrolina, sob atmosfera de ar razão de aquecimento $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

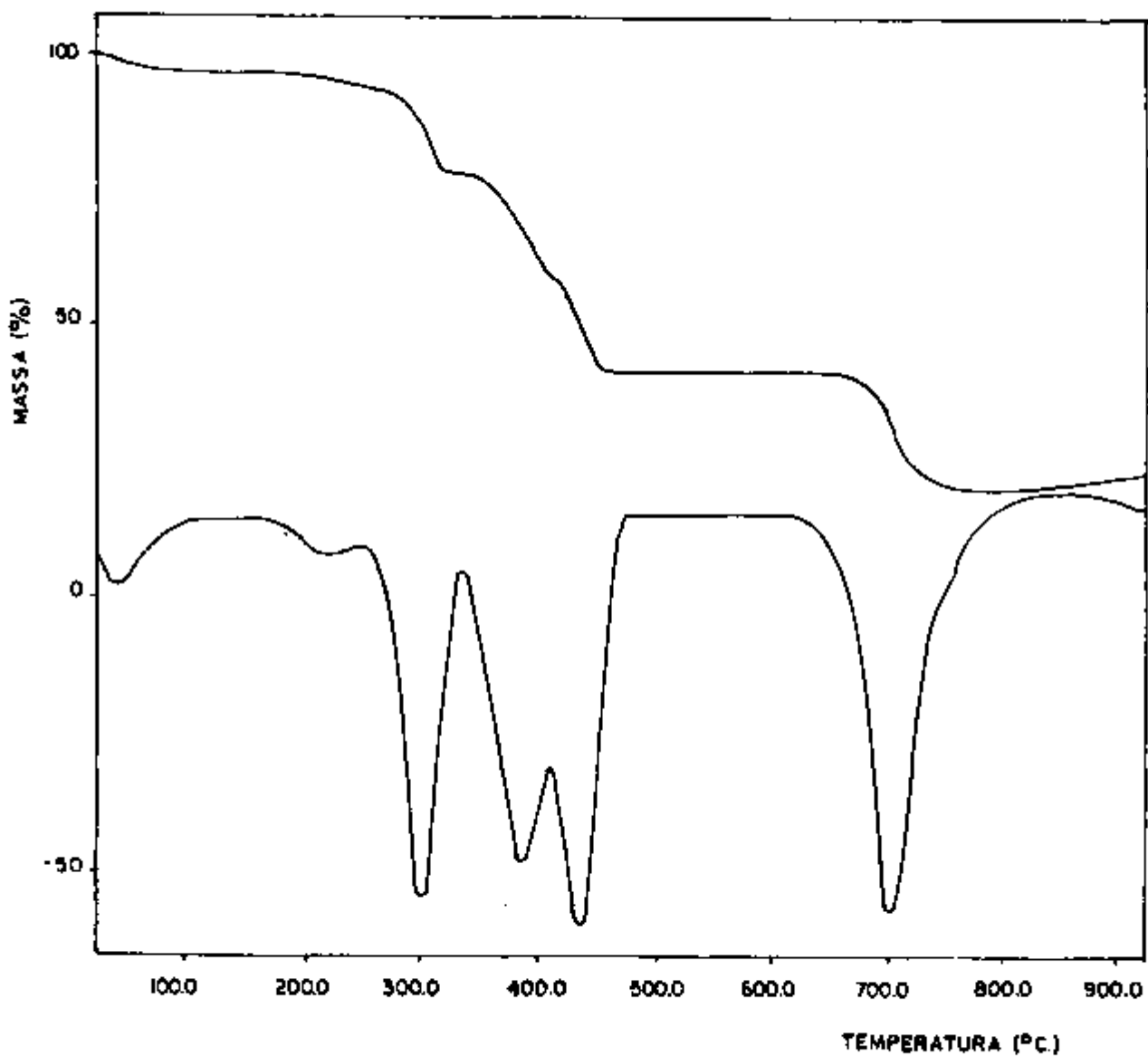


Fig. IV.3 - Curvas TG e DTG do composto Mo-phen, sob atmosfera de ar razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

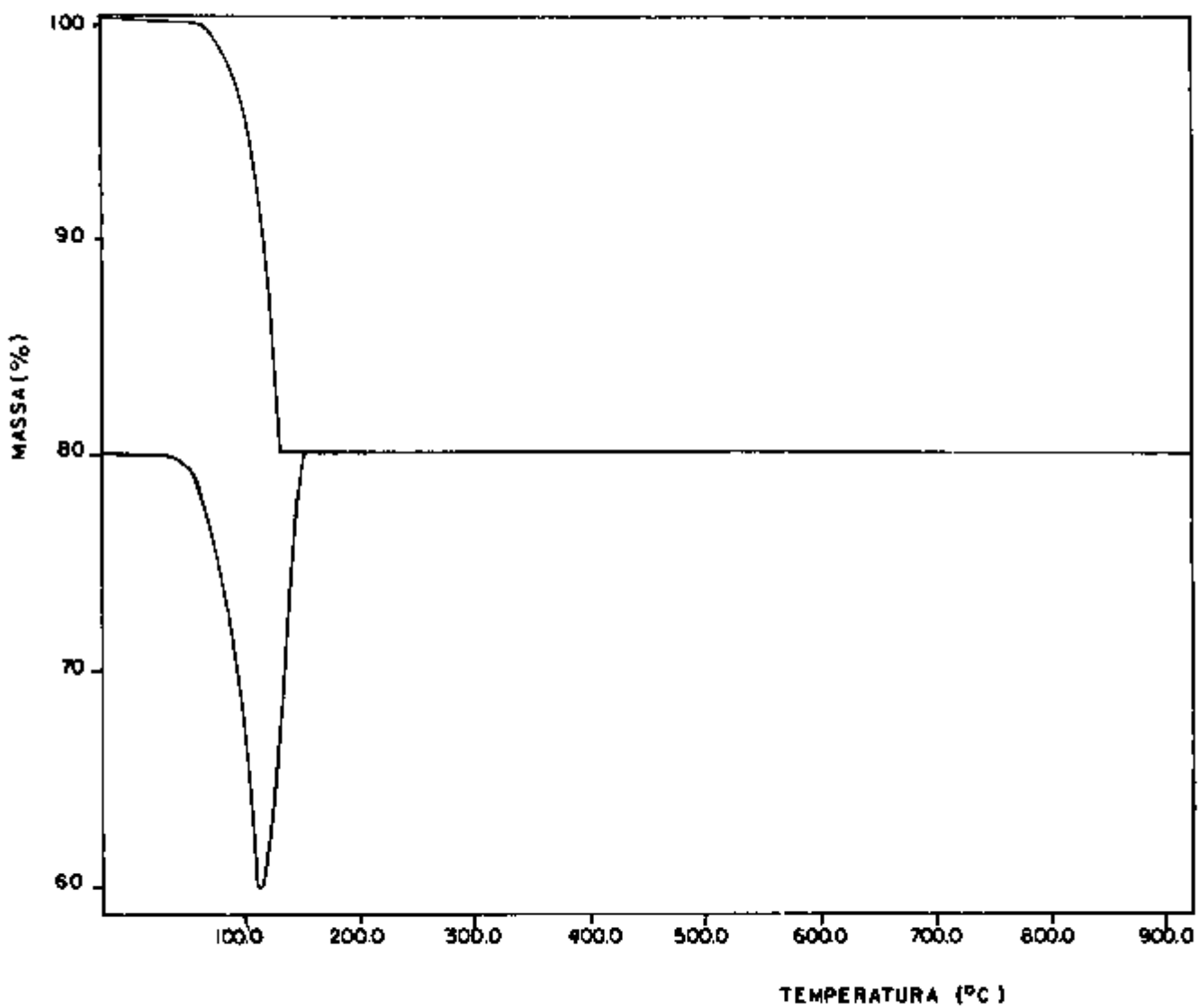


Fig. IV. 4 - Curvas TG e DTG do composto dipiridina, sob atmosfera de ar razão de aquecimento $5^{\circ}\text{C min}^{-1}$

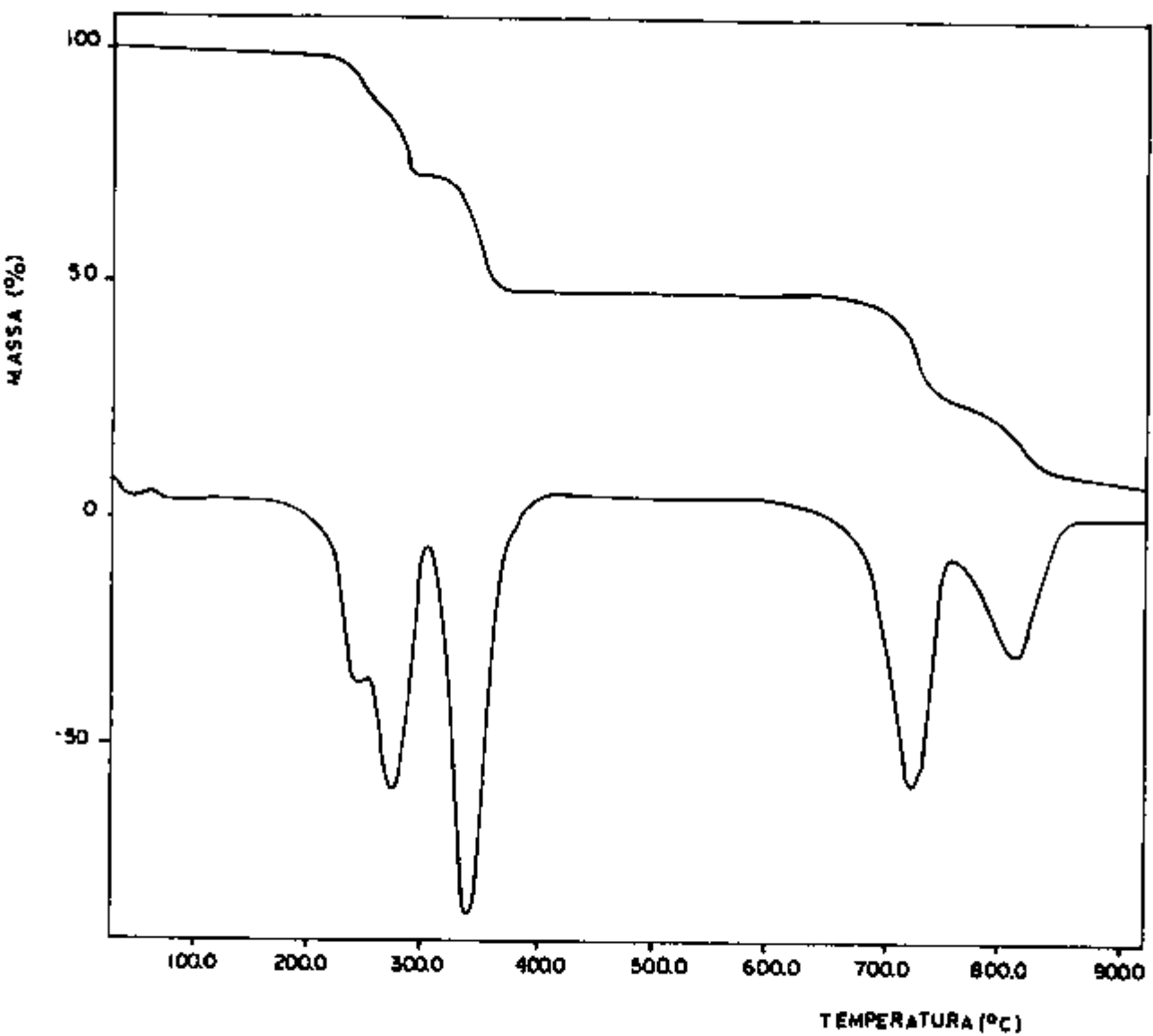


Fig. IV. 5 - Curvas TG e DTG do composto Mo-dipy, sob atmosfera de ar razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

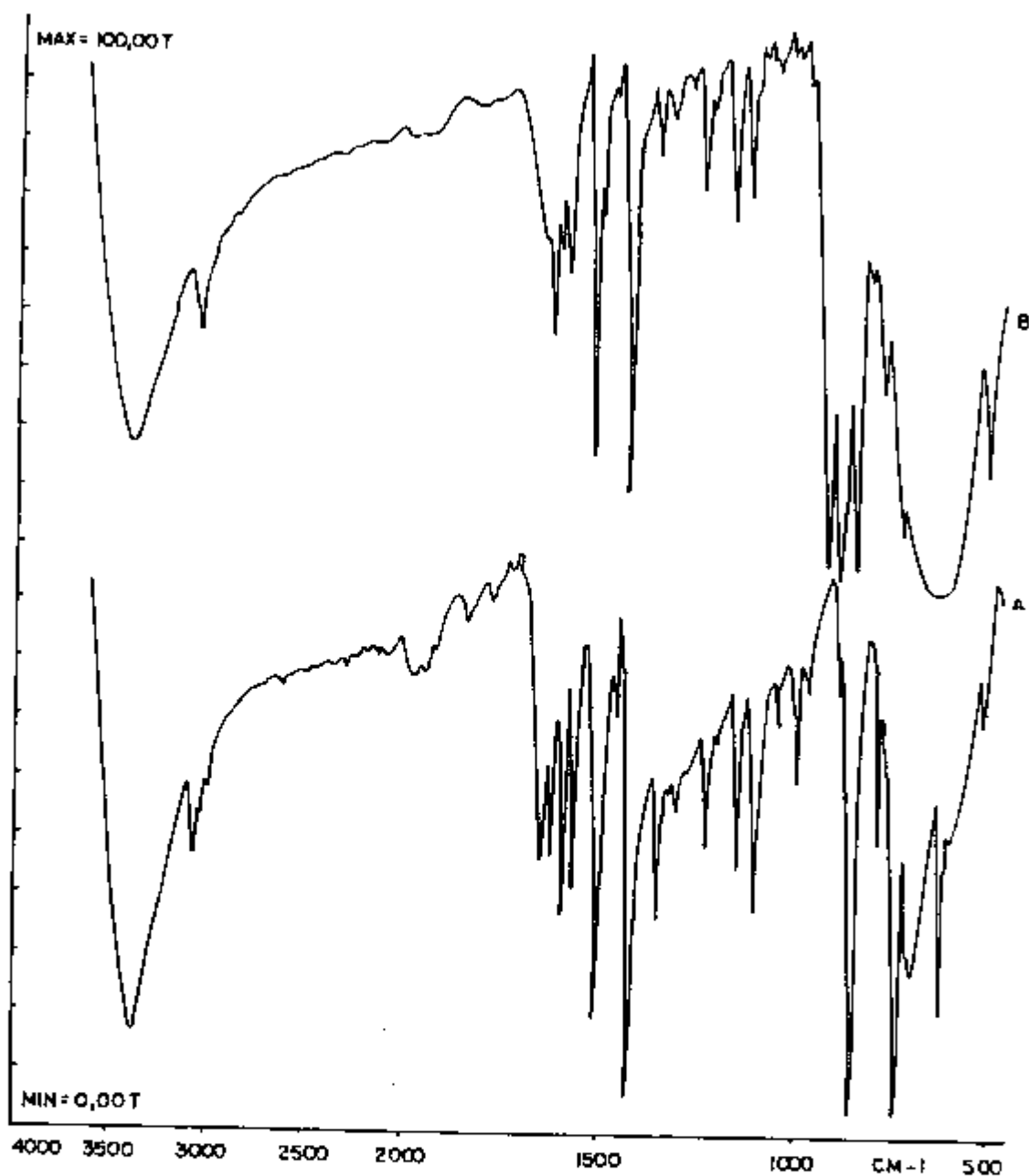


Fig. IV.6. - Espectros de absorção na região do infra-vermelho

A - 1,10-fenantrolina

B - Mo-phen

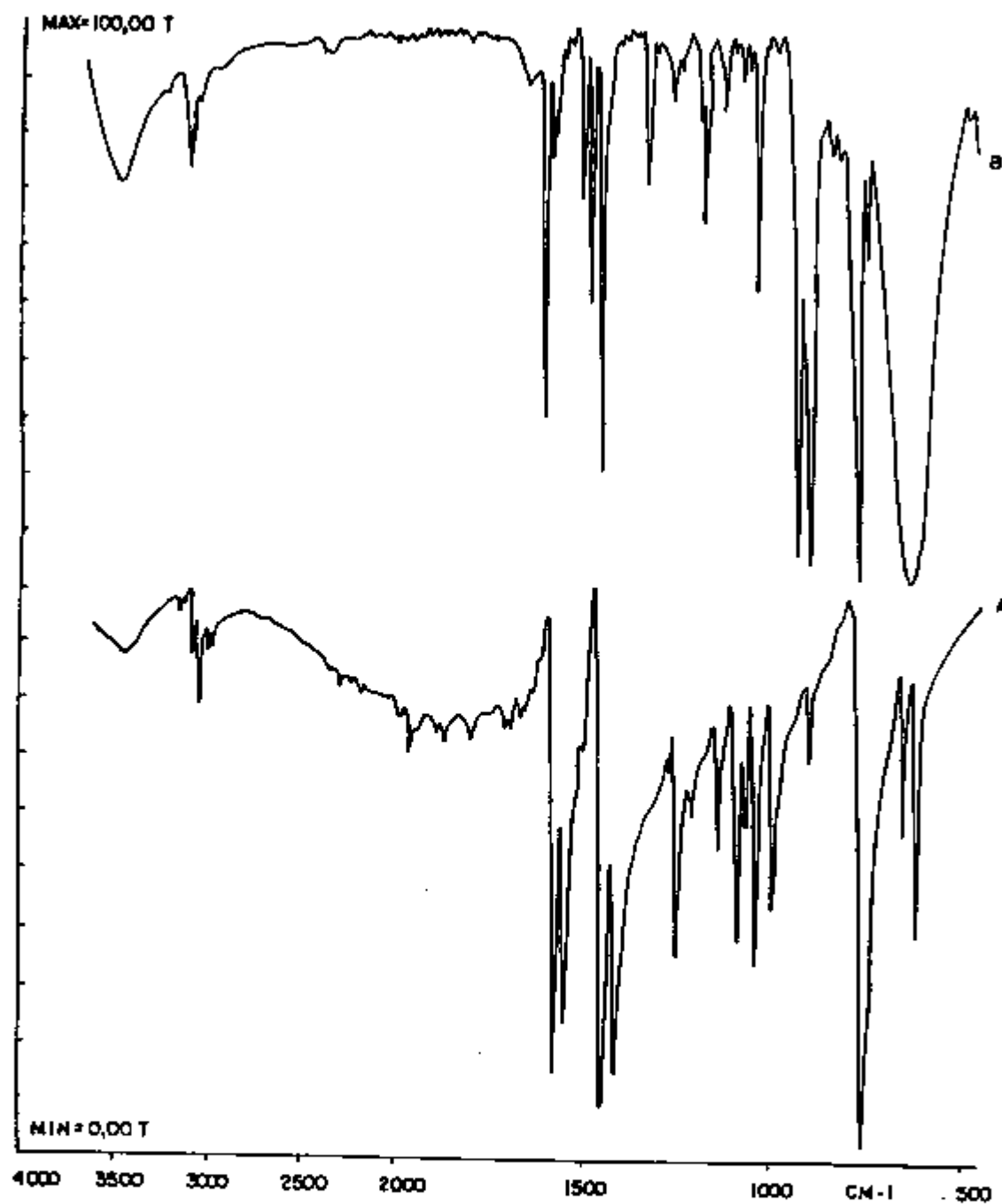


Fig. IV.7 - Espectros de absorção na região do infra-vermelho

A - α, α' -dipiridina

B - Mo-dipy

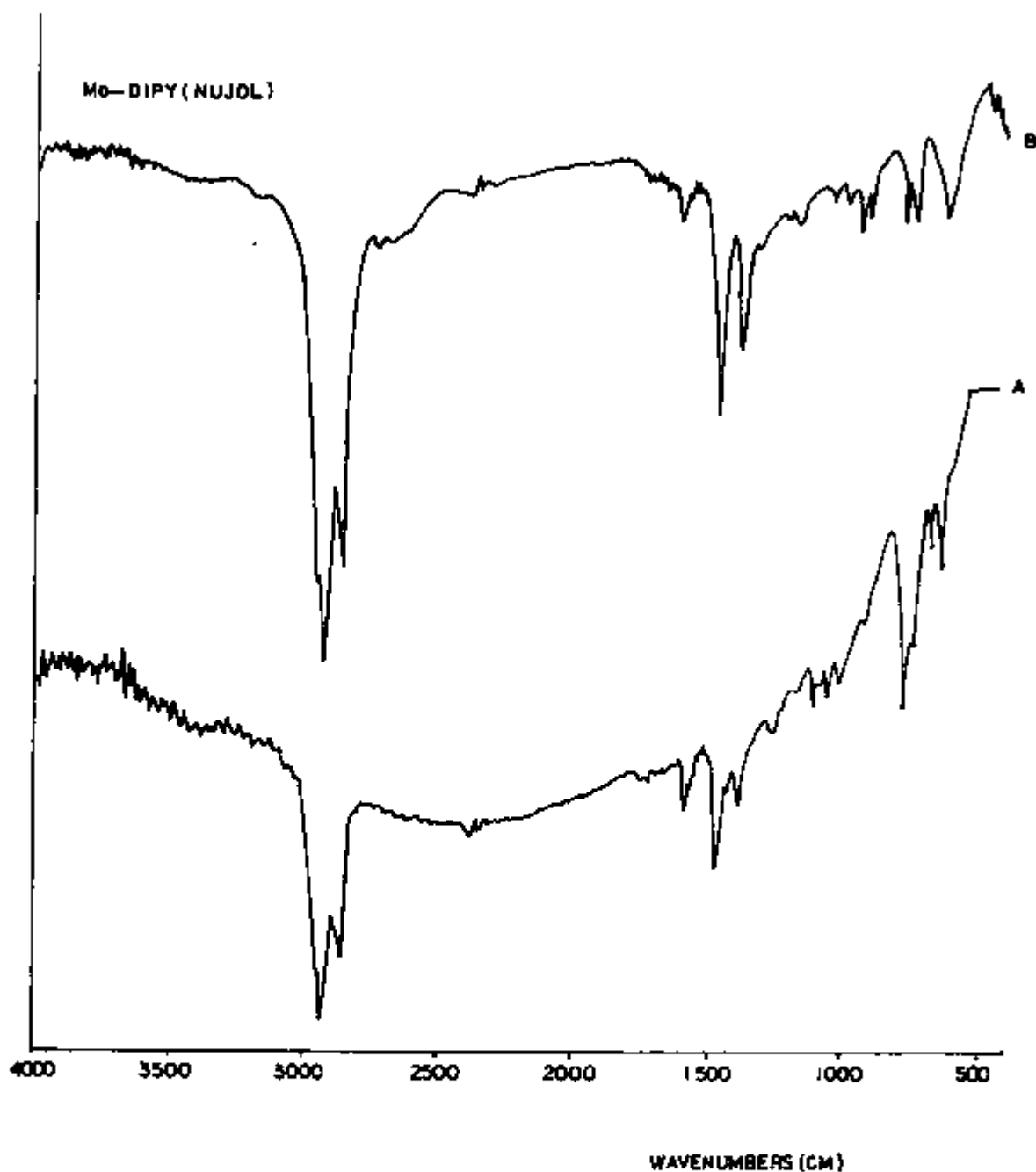


Fig. IV.8 - Espectros de absorção na região do infra-vermelho (em nujol)

A - α, α' -dipiridina

B - Mo-dipy

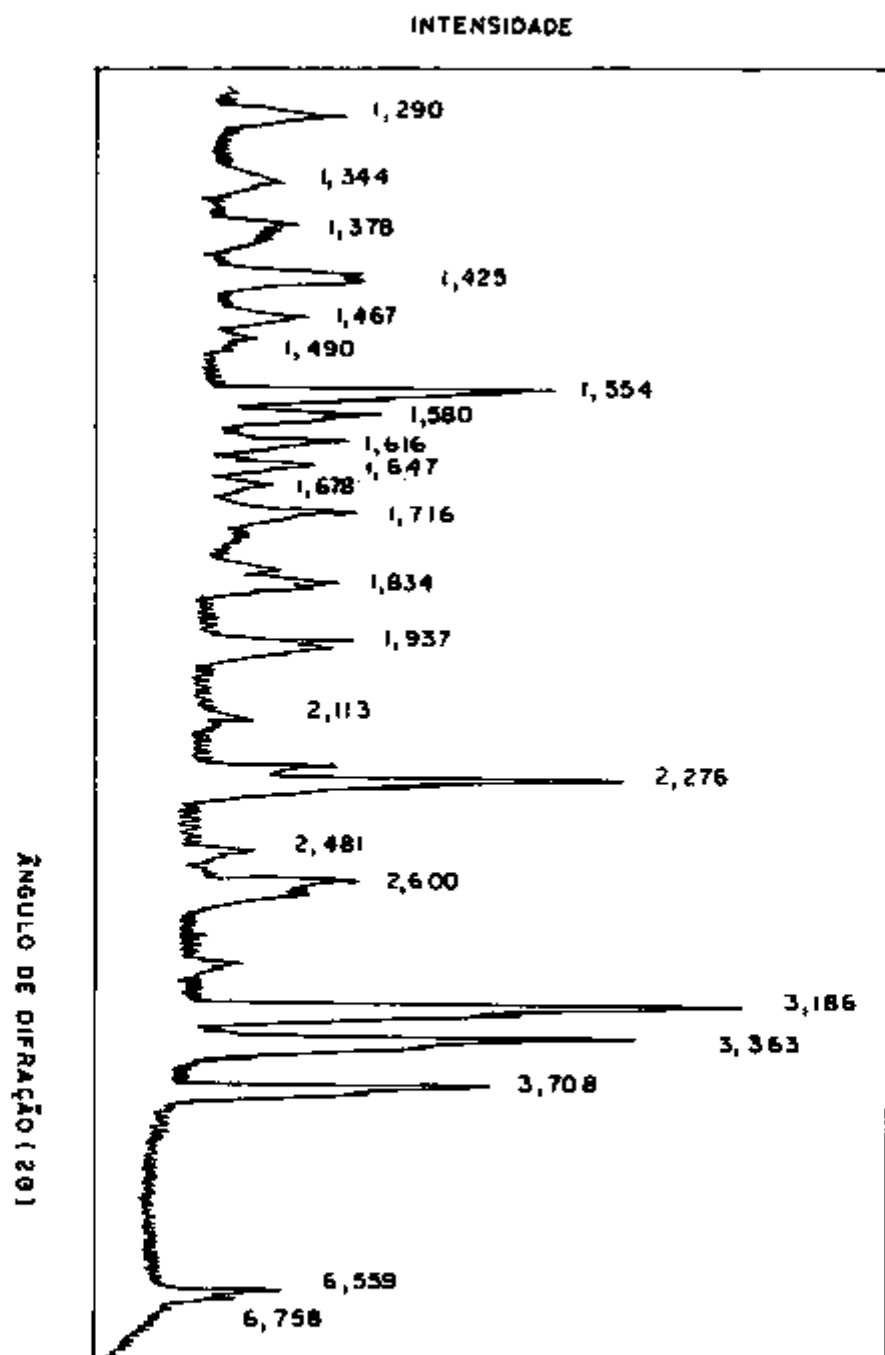


Fig. IV.9 - Espectro de difração de Raios-X (método do pó) do MoO₃, obtido a partir do Mo-phen

4.2.4 - Síntese e Características do composto formado entre molibdênio e alizarina azul

4.2.4.1 - Preparação do composto em diferentes pH

pH = 0-1 → há formação de um precipitado castanho-avermelhado

pH = 2-6 → formação de um precipitado violeta, que se torna mais escuro conforme se aumenta o pH

pH = 7-8 → forma-se um precipitado azul intenso, muito lentamente

pH = 9-12 → não precipita, formando-se um complexo azul intenso

4.2.4.2 - Lavagem do precipitado

Realizaram-se as lavagens do composto formado entre o Mo(VI) e a alizarina azul em pH=3, com soluções diluídas de ácido clorídrico e em seguida com água destilada, somente para retirar o excesso de acidez. Não se fizeram as lavagens com álcool etílico como nos compostos anteriores, por ser este composto parcialmente solúvel neste solvente.

4.2.4.3 - Secagem do Composto

Antes das análises TG, DTG e CHN, o composto foi deixado em dessecador, sob vácuo, por uma semana.

4.2.4.4 - Efeito da temperatura de precipitação

É difícil a visualização imediata do precipitado, formado em pH=3, em temperaturas maiores que 70°C. A formação deste composto é melhor, quando deixado sob aquecimento, por cerca de uma hora, em torno de 40°C.

4.2.4.5 - Testes de Solubilidade

O composto Mo-aliaz, não se dissolve na presença de ácido clorídrico e de ácido acético glacial. Dissolve-se parcialmente com hidróxido de amônio, álcool e acetona. É totalmente solúvel em piridina e ácido nítrico.

4.2.4.6 - Comportamento de Outros Elementos

Não precipitam com alizarina azul, nas mesmas condições de precipitação do molibdênio: Re(VII), U(VI), Cr(VI), W(VI), V(V), Te(IV), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV), Fe(III), Au(III), Al(III), Bi(III), Sb(III), Pr(III), Sc(III), Ba(II), Co(II), Sr(II) e Ni(II). Destes Co(II), Ni(II), Ru(III) e Zr(IV) dão soluções azuis.

Já Sb(III), Te(IV), Pr(III), Ba(II), Sr(II), Sc(III) e Fe(III) dão soluções avermelhadas.

Cu(II) mostrou-se o único cátion a ser precipitado nas mesmas condições do Mo(VI). Para separá-los pode-se levar em conta que, enquanto o íon de Cu(II) precipita com alizarina azul, formando um composto azul em meio amoniacal, o Mo(VI) continua solúvel. Além disso, o precipitado de cobre não se dissolve com piridina, o que não acontece com o precipitado de molibdênio, que se dissolve totalmente.

4.2.4.7 - *Limites de Identificação e Diluição*

Procurou-se conhecer a sensibilidade para esta nova reação de precipitação do molibdênio com alizarina azul. Em um tubo de ensaio adicionaram-se 10 mL de água e 1 mL de solução de alizarina azul a 1 μ g de molibdênio. Em seguida adicionou-se HCl 5M até viragem ácida. Separou-se o precipitado por centrifugação, decorrida uma hora. De maneira análoga preparou-se uma prova em branco. O precipitado apresentou-se com a cor violácea característica e a prova em branco apresentou-se avermelhada. Fez-se a dissolução do precipitado com ácido acético glacial e diluiu-se com 2 mL de água, resultando uma solução vinho. Fez-se o mesmo tratamento para a prova em branco, restando uma solução avermelhada. Pode-se assim distinguir nitidamente a presença de molibdênio. Adicionou-se a seguir carbonato de sódio até solução francamente alcalina, resultando para o molibdênio solução vinho e para o branco, solução azul-claro. Portanto, é possível distinguir-se a presença de 1 μ g de molibdênio em 10 mL de solução.

4.2.4.8 - Análises CHN

Realizaram-se análise CHN, para verificar a formação do composto Mo-aliaz, obtendo-se os seguintes resultados

Alizarina Azul: $C_{17}H_9NO_4$ (P.M. = 291,25)

Alizarina Azul	Mo-aliaz
C= 69,80%	C= 31,71%
H= 3,05%	H= 2,21%
N= 4,35%	N= 3,61%

4.2.3.9 - Análises TG e DTG

Na Figura IV.10, apresentam-se as curvas TG e DTG do composto Mo-aliaz.

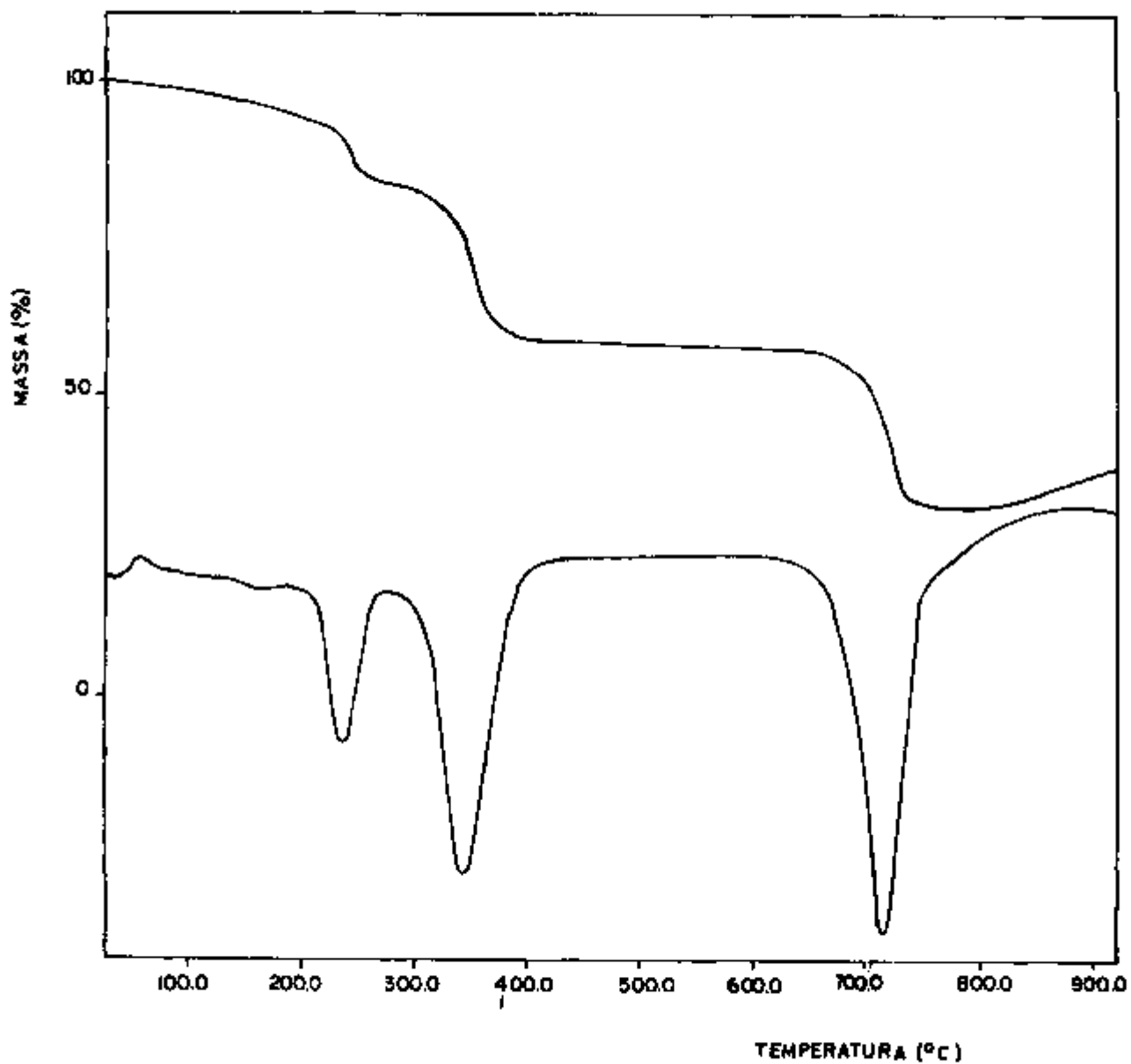


Fig. IV.10 - Curvas TG e DTG do composto Mo-aliáz, sob atmosfera de ar razão de aquecimento $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$

4.3 Discussão

Obtiveram-se com dipiridina, fenantrolina e alizarina azul, compostos sólidos à temperatura ambiente, com aspecto pulverulento, não higroscópicos, sendo de cor branca para os dois primeiros ligantes e de cor violeta para o último.

Por meio dos testes qualitativos de solubilidade constatou-se que todos os compostos eram solúveis em ácido nítrico, o que inviabiliza suas precipitações logo após a dissolução do alvo.

Para o composto de molibdênio precipitado com orto-fenantrolina, pela análise CHN, encontra-se a massa molecular do composto em torno de 342. Usando-se os dados encontrados pode-se supor que a estequiometria do composto seja: $C_{12}H_8N_2 \cdot MoO_3 \cdot H_2O$.

Pelas análises CHN, encontra-se, para o composto formado entre o molibdênio e a dipiridina, um composto cuja massa molecular encontra-se em torno de 302. Desta forma, pode-se deduzir que o composto formado tem a estequiometria: $C_{10}H_8N_2 \cdot MoO_3$.

A interpretação dos espectros de absorção na região do infravermelho permite verificar, geralmente, se houve coordenação ao centro metálico e quais átomos do ligante participam da interação. Essa análise deu

suporte à formulação acima pois, nos espectros registrados para o Mo-phen, evidenciaram-se os modos de estiramento característicos da água. Já no caso do Mo-dipy pode-se atribuir a banda larga na região de 3500-3200 cm^{-1} , à umidade do KBr, uma vez que a presença de H_2O não foi observada nas curvas termogravimétricas, nem nos espectros de absorção na região do infravermelho em nujol, como pode-se verificar na Figura IV.8.

Segundo König e Lindner⁽⁵⁴⁾, na região de 2000-1300 cm^{-1} estão presentes quatro bandas da dipiridina e da fenantrolina, próximas a 1581, 1560, 1456 e 1417 cm^{-1} e que são atribuídas aos modos de estiramento C=C e C=N e que foram observadas nos dois compostos deste trabalho.

Alguns autores^(32, 33, 55, 56) atribuem as bandas na região de 940-920 e 910-890 cm^{-1} , dependendo do ligante, à ligação Mo=O. Neste trabalho pode-se observar estes tipos de bandas intensas em 915 e 887 cm^{-1} , para o Mo-phen e 916 e 885 cm^{-1} para o Mo-dipy e que podem ser, portanto, atribuídas ao $\nu_{\text{Mo=O}}$.

Deslocamentos significativos na região de 900-500 cm^{-1} , têm sido usados para determinar a coordenação dos ligantes, 1-10-fenantrolina e α, α' -dipiridina, ao molibdênio⁽⁵⁷⁾. Nos nossos espectros observamos a presença de bandas em 887, 884, 725 e 644 cm^{-1} , características da fenantrolina coordenada, para o derivado Mo-phen. A banda em 887 cm^{-1} , provavelmente coincide com a banda atribuída ao $\nu_{\text{Mo=O}}$. A coordenação da bipiridina ao molibdênio é evidenciada pela presença de uma banda forte em 736 cm^{-1} e pela ausência de uma banda em 620 cm^{-1} . Um outro indício da coordenação da bipiridina é a presença da banda em 1023 cm^{-1} , atribuída ao modo de deformação C-H.

Por meio da curva termogravimétrica para o Mo-phen, podem-se atribuir aos picos em 45 e 225°C, às perdas de semi-moléculas de água, como também acontece no trabalho de Borret e Pâris⁽⁵⁸⁾.

As curvas DTG apresentaram picos múltiplos na região de 180-460°C para o Mo-phen e de 180-360°C, para o Modipy, evidenciando um processo de perda de ligante em mais de um estágio. Após a perda dos ligantes, as curvas TG apresentaram um patamar nítido de estabilidade até 660°C, indicando a formação do MoO₃. Após 660°C, os dados apresentaram-se concordantes com a sublimação do MoO₃.

A afirmação feita acima pode ser comprovada por meio do difratograma de raios-X, método do pó, apresentado na Figura IV.9. Por meio da difração de raios-X, pode-se, por comparação dos difratogramas dos compostos queimados em 550°C, com padrões catalogados, identificar o produto como MoO₃.

Como a alizarina azul também reprecipita em meio ácido, tanto por meio das análises elementares como pelas curvas termogravimétricas encontrou-se dificuldade para estabelecer a estequiometria do composto formado entre o Mo(VI) e a alizarina azul. Pode-se notar, entretanto, pelo patamar estável nas curvas termogravimétricas, na região de 380-660°C, a indicação da presença do MoO₃ e sua subsequente sublimação a partir de 660°C. Novas tentativas de precipitação estão sendo feitas com o intuito de se encontrar a relação estequiométrica exata Mo:aliaz.

Do estudo feito com os três precipitantes pode-se tirar algumas conclusões importantes para o trabalho em desenvolvimento.

Tanto a 1,10-fenantrolina como a α,α' -dipiridina formam precipitados brancos com o molibdênio(VI) que, por suas características de seletividade, podem ser usados na separação e purificação do ⁹⁹Mo, dos demais produtos de fissão.

Principalmente Ru(III), Te(IV), I(I), que formam complexos aniônicos em meio nítrico e algum Zr(IV), que poderiam estar adsorvidos na coluna de alumina da etapa anterior podem ser facilmente separados. A precipitação de molibdênio com qualquer um destes dois reagentes, feita na presença destes quatro elementos, na proporção Mo:elemento = 1:1, detectou apenas traços dos interferentes, indicando a seletividade dos reagentes para o Mo(VI).

As análises elementares CHN e as curvas termogravimétricas indicam a formação de compostos Mo:diimina na relação 1:1. A formação dos compostos pode ser reforçada pelos espectros na região do infra-vermelho, que apresentam alterações nas frequências de absorção assim como deslocamentos, alargamentos e/ou desdobramentos de onda, quando comparados aos espectros do ligante.

Com a alizarina azul confirmou-se a reação de precipitação deste reagente com o molibdênio(VI), em meio ácido. Obtem-se um precipitado cristalino, de cor violeta. Partindo-se de 3 ou mais microgramas de Mo, a reação de precipitação é imediata. Para massas menores o precipitado se forma depois de alguns minutos. A reação não ocorre em meio alcalino, pois a alizarina azul, dissolvida em piridina e em meio amoniacal, não precipita o molibdênio(VI). Acidificando-se o meio reacional a precipitação em meio homogêneo ocorre imediatamente. Uma vez formado o precipitado, o mesmo não se dissolve com hidróxido de amônio à temperatura ambiente.

Esta nova reação pode ser explorada em esquemas de química analítica para a separação e reconhecimento do molibdênio. Cobre(II), virtualmente o único cátion a ser precipitado nas mesmas condições do Mo(VI), pode ser facilmente separado em meio neutro ou levemente ácido em resina de troca catiônica, na qual é fortemente adsorvido, enquanto Mo(VI) passa quantitativamente no efluente. Alternativamente, pode-se separar os dois elementos precipitando-se seletivamente o Cu(II) em meio amoniacal.

A precipitação de alizarinato de molibdênio em meio ácido clorídrico permite também a separação dos elementos que se apresentam como ânions em meio ácido, como Te(IV) e Te(VI), W(VI), V(V) e Re(VII), além dos já especificados.

Aplicações em radioquímica, com a alizarina azul, poderão ser exploradas para a separação do molibdênio com auxílio de um carreador não isotópico, com a preferência pelo uso de Cu(II).

A reação de molibdênio com alizarina azul, com α, α' -dipiridina ou com 1,10-fenantrolina pode, portanto, ser útil na separação de molibdênio-99 dos outros produtos de fissão do urânio, para a obtenção do tecnécio-99m. Após a separação do urânio, por exemplo, por extração com solventes, o molibdênio de fissão poderá ser coletado com molibdato (carreador estável) ou com cobre (carreador não isotópico).

Como a alizarina azul também reprecipita em meio ácido, com as análises CHN e TG, não se está podendo deduzir a fórmula do composto. Novas tentativas de precipitação estão sendo feitas com a finalidade de se encontrar a relação estequiométrica exata Mo:aliaz.

4.4 Bibliografia

- (1) E.M.Scadden; *Nucleonics*, **15** (4), 102 (1957)
- (2) E.A.C.Crouch and G.B.Cook; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **2**, 223 (1956)
- (3) W.L.Cheng, C.S.Lee, C.C.Chen, V.M.Wang and G.Ting; *Appl. Radiat. Isot.*, **40** (4), 315 (1989)
- (4) N.Bлагоjevic, R.E.Boyd and E.L.R.Hietherington; *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **36** (1),85 (1985)
- (5) C.K.Sivaramakrishnan, A.V.Jadhav, K.Raghuraman, S.Raman, P.S.Nair and M.V.Ramaniah; "Preparation of High Purity Fission Produced Molybdenum-99", **BARC-847** (1976)
- (6) H.R.Fleck and A.M.Ward; *Analyst*, **58**, 388 (1933)
- (7) T.Dupuis and C.Duval; *Anal. Chim. Acta*, **4**, 173 (1950)
- (8) M.Borrel and R.Paris; *Anal.Chim. Acta*, **4**, 267 (1950)
- (9) H.J.Hoenes and K.G.Stone; *Talanta*, **4**, 250 (1960)
- (10) D.V.Rao; *Anal. Chim. Acta*, **17**, 538 (1957)
- (11) H.R.Fleck and A.M.Ward; *Analyst*, **58**, 388 (1933)
- (12) F.Jasim, R.J.Magee and C.L.Wilson; *Talanta*, **4**, 17 (1960)

- (13) R.N.S.Sarma and A.K.Mallik; *Analyt. Chim. Acta*, **12**, 329 (1955)
- (14) J.P.Rielly; *Analyt. Chim. Acta*, **21**, 317 (1959)
- (15) A.I.Busev; "Analytical Chemistry of Molybdenum" in: *Analytical Chemistry of Elements*, S.Monson, Jerusalem (1962)
- (16) M.Tanase, T.Kase and E.Shikata; *J. Nucl. Sci. Technol.*, **13** (10), 591 (1976)
- (17) H.B.Weiser; *J.Phys. Chem.*, **20**, 640 (1916)
- (18) S.Peltier and C.Duval; *Anal. Chim. Acta*, **35**, 261 (1966)
- (19) R.Moser and R.J.Robinson; *Anal. Chem.*, **19**, 929 (1947)
- (20) L.W.Mckay; *J.Am. Chem. Soc.*, **56**, 2548 (1934)
- (21) R.J.Clark, P.C.Turtle, D.P.Strommen, B.Streusand, J.Kincard and K.Nakamoto; *Inorg. Chem.*, **16** (1), 84 (1977)
- (22) W.H.Batschelet and N.J.Rose; *Inorg. Chem.*, **22**, 2078 (1983)
- (23) F.Basolo, J.C.Hayes and H.M.Neumann; *J. Am. Chem. Soc.*, **76**, 3807 (1954)
- (24) C.Crentz, M.Chou, T.L.Netzel, M.Okumura and N.Sutin; *J. Am. Chem. Soc.*, **102** (4), 1309 (1980)
- (25) E.Amouyal and A.Homsi; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1841 (1990)
- (26) J.K.Nagle, J.S.Bernstein, R.C.Young and T.J.Meyer; *Inorg. Chem.*, **20**, 1760 (1981)
- (27) L.E.Bennett and H.Taube; *Inorg. Chem.*, **7** (2), 254 (1968)
- (28) R.G.Pearson and O.A.Gansow; *Inorg. Chem.* **7** (7), 1373 (1968)
- (29) E.Konig and S. Herzog; *J.Nucl.Chem.*, **32**, 585 (1970)
- (30) F.Basolo, J.C.Hayes and H.M.Neumann; *J. Am. Chem. Soc.*, **75**, 5102 (1953)
- (31) E.Konig and S.Herzog; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **32**, 613 (1970)

- (32) G.N.Schrauzer, L.A.Hughes, N.Strampach, F.Ross, D.Ross and E.O.Schemper; *Organometallics*, **2** (4), 481 (1983)
- (33) G.N.Schrauzer, L.A.Hughes, E.O.Schlemper, F.Ross and D.Ross; *Organometallics*, **2** (9), 1163 (1983)
- (34) S.H.Sui, Y.X.Zeng, Y.Y.Qi and Y.K.Bei; *Polyedron*, **13** (9), 1475 (1994)
- (35) X.C.Wang, Y.X.Cui, T.C.W.Mak and H.N.C.Wong; *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 167 (1990)
- (36) D.M.Manuta and A.J.Lees; *J. Chem. Educ.*, **64** (7), 637 (1987)
- (37) Y.J.Han and A.J.Lees; *Inorg. Chim. Acta*, **147**, 45 (1988)
- (38) M.Cano, M.Panizo and J.A.Campo; *Polyedron*, **13** (11), 1669 (1994)
- (39) U.Dhingra and L.R.Kakkar; *Analyst*, **113**, 675 (1988)
- (40) A.S.Komarovskii and N.S.Poluektov; *Mikrochim. Acta*, **1**, 264 (1937)
- (41) J.Gillis; *Mikrochim. Acta*, **31**, 58 (1943)
- (42) E.B.Sandell; *"Colorimetric Determination of Traces of Metals"*, Interscience Publishers, Inc., New York, N.Y., (1944)
- (43) G. Panizzon; *"Trattato di Chimica Delle Sostanze Coloranti Artificiali e Naturali"*, Parte Prima, Ubrico Hoepli-Editore Libraro Della Real Casa Milano, pg.483- 527 (1918)
- (44) W. Micher; *Ber*, **11** (1), 518 (1878)
- (45) C. Graebe; *Ber*, **11** (2), 1646 (1878)
- (46) G.Auerbach; *J. Am. Chem. Soc.*, **36**, 799 (1879)
- (47) A. Knueppel; *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft*, **29** (1), 703 (1896)
- (48) P. Castan; *"La Chimie des Matières Colorantes Organiques"*, Gaston Doin et Cia Editeurs a Paris, pg 342 (1926)
- (49) F.J Welcher; *"Organic Analytical Reagents"*, volume(IV), pg. 437 (1948)

- (50) F. Feigl and A. Caldas; *An. Chim. Acta*, **8**, 339 (1953)
- (51) F. Feigl; "Spot tests in Inorganic Analysis", Elsevier Publishing Co., Amsterdam, (1958)
- (52) R. Belcher and C. L. Wilson; "New Methods in Analytical Chemistry": Reinhold Publishing Corporation: New York (1955)
- (53) V. L. Luk'yanov, E. P. Duderova, T. E. Barabanova, E. F. Novak; "Method of Molybdenum Determination", Sposob Opredeleeniya Molibdena, **Soviet Patent Document 916409/AI**, *Int.Cl.Sup(3) C01 G 39/00; G 01 N 21/27; B 01 D 11/04*. 3p. 14 Apr 1980. B 1100.
- (54) E.Konig and E. Lindner; *Spectrochim. Acta*, **28 (A)**, 1393 (1972)
- (55) R.J.Butcher, H.P.Gunz, R.G.A.R.Maclagam, H.K.J.Powel, C.J Wilkinsand, Y.S.Hian; *J. Chem. Soc. Dalton Trans.*, 1223 (1975)
- (56) G.N.Schrauzer, X.Zhang, N.H.Liu and E.O.Schemper; *Organometallics*, **7**, 279 (1988)
- (57) P.A.Marzilli and D.A.Buckingham; *Aust. J. Chem.*, **19**, 2259 (1966)
- (58) M.Borret et R.Pâris; *An. Chim. Acta*, **5**, 573 (1951)

CAPÍTULO V

SUBLIMAÇÃO DO MoO_3

5.1 Introdução

A etapa de sublimação é parte integrante da maioria dos processos de separação e purificação do ⁹⁹Mo, pois garante que o produto não estará contaminado por impurezas orgânicas.

Até o momento, a sublimação vem sendo feita com solução de (NH₄)₂ Mo₇O₂₄ como material de partida ⁽¹⁻³⁾.

Em um dos processos ⁽¹⁾, o gradiente de temperatura deve ser ajustado para que este molibdato alcalino atinja a temperatura de sublimação do MoO₃. A solução de molibdato de amônio eluída da coluna de alumina é evaporada em uma aparelhagem de aço inox e o concentrado colocado em um cadinho de platina. O líquido restante é evaporado até a secura em uma chapa elétrica e o cadinho com o resíduo é aquecido até aproximadamente 700°C em um recipiente de quartzo, dentro de um forno elétrico. Nesta temperatura o NH₄NO₃ e impurezas orgânicas, possivelmente introduzidas pelos trocadores iônicos usados neste método, são removidos.

Finalmente o ⁹⁹Mo é sublimado em aproximadamente 1150° C como MoO₃, após um outro recipiente de condensação, também de quartzo, ter sido colocado sobre o primeiro. Na parte superior do condensador, o MoO₃ é depositado.

A sublimação dependerá da temperatura, do tempo e da massa de molibdênio. A desvantagem deste método está no consumo de tempo da operação, uma vez que deve ser levada sob muito cuidado para prevenir superaquecimento da solução.

Um outro sistema desenvolvido tem como base a adsorção da solução de molibdênio em óxido de estanho(IV) ⁽²⁻³⁾. O óxido de estanho é aquecido gradualmente a 1.100°C, ocorrendo a subsequente desorção térmica do óxido de molibdênio, formado durante o aquecimento. Este é arrastado por uma corrente de oxigênio e levado a uma aparelhagem de quartzo, seguindo o mesmo princípio do método anterior, onde o MoO₃ é condensado.

Para a sublimação de um precipitado contendo o molibdênio, como proposto neste trabalho, pode-se usar diretamente um equipamento como se apresenta na Figura V.1 ⁽⁴⁾.

Neste sublimador, o composto de molibdênio é colocado em uma navícula de platina e introduzido em um tubo de quartzo, dentro de um forno horizontal. Inicialmente é aquecido a 550°C, quando se forma o MoO₃, podendo-se arrastar as impurezas por uma corrente de gás inerte. A seguir a temperatura é elevada a 1250°C, onde todo o óxido estará sublimado. Este poderá ser recristalizado no final do tubo de quartzo ou então recebido em uma solução semelhante a que é usada para o gerador ⁹⁹Mo/^{99m}Tc.

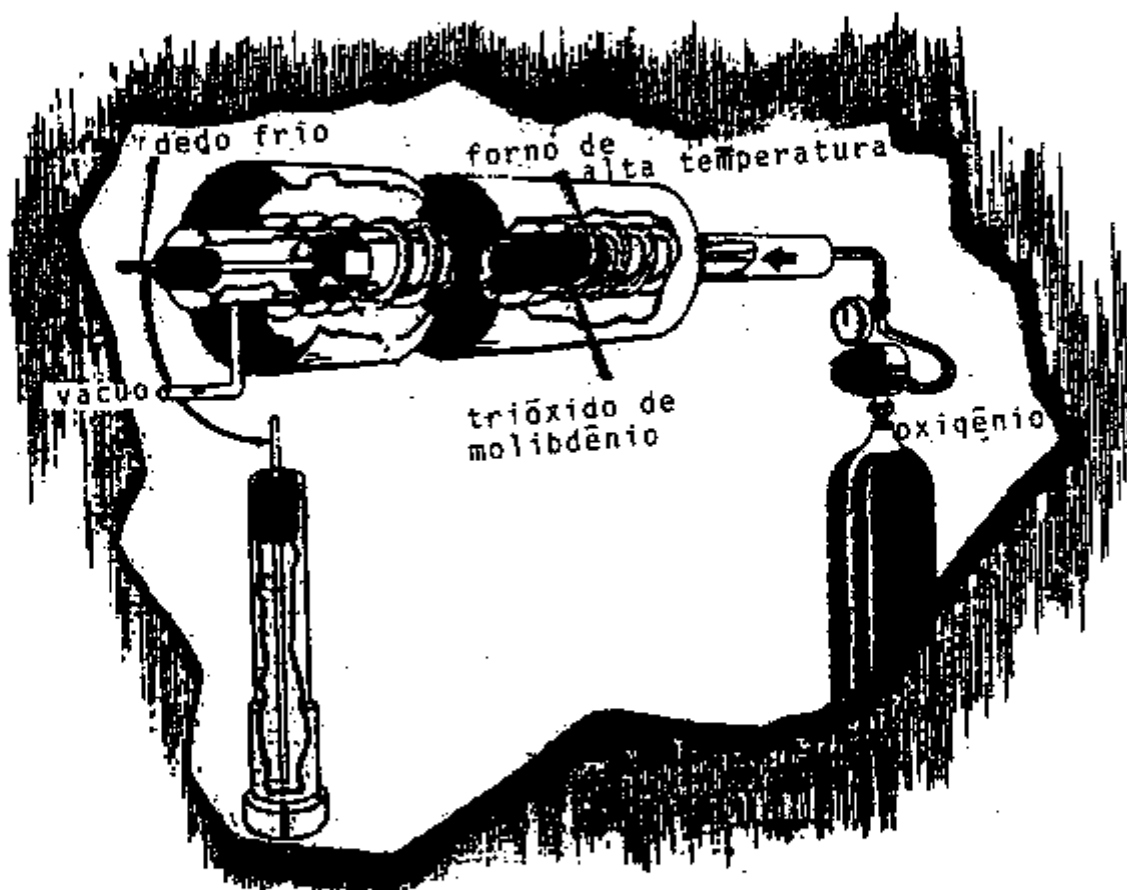


Fig. V.1 - Esquema do Sublimador ⁽⁴⁾

Neste trabalho submetem-se os compostos formados entre o molibdênio com as diiminas e com alizarina azul, a aquecimento gradual, em duas etapas. Inicialmente aquecem-se os compostos até à formação do óxido de molibdênio. A seguir este óxido é sublimado.

Nesse processo não se constatou perda de molibdênio superior a 7%, desde a precipitação, até esta etapa de sublimação.

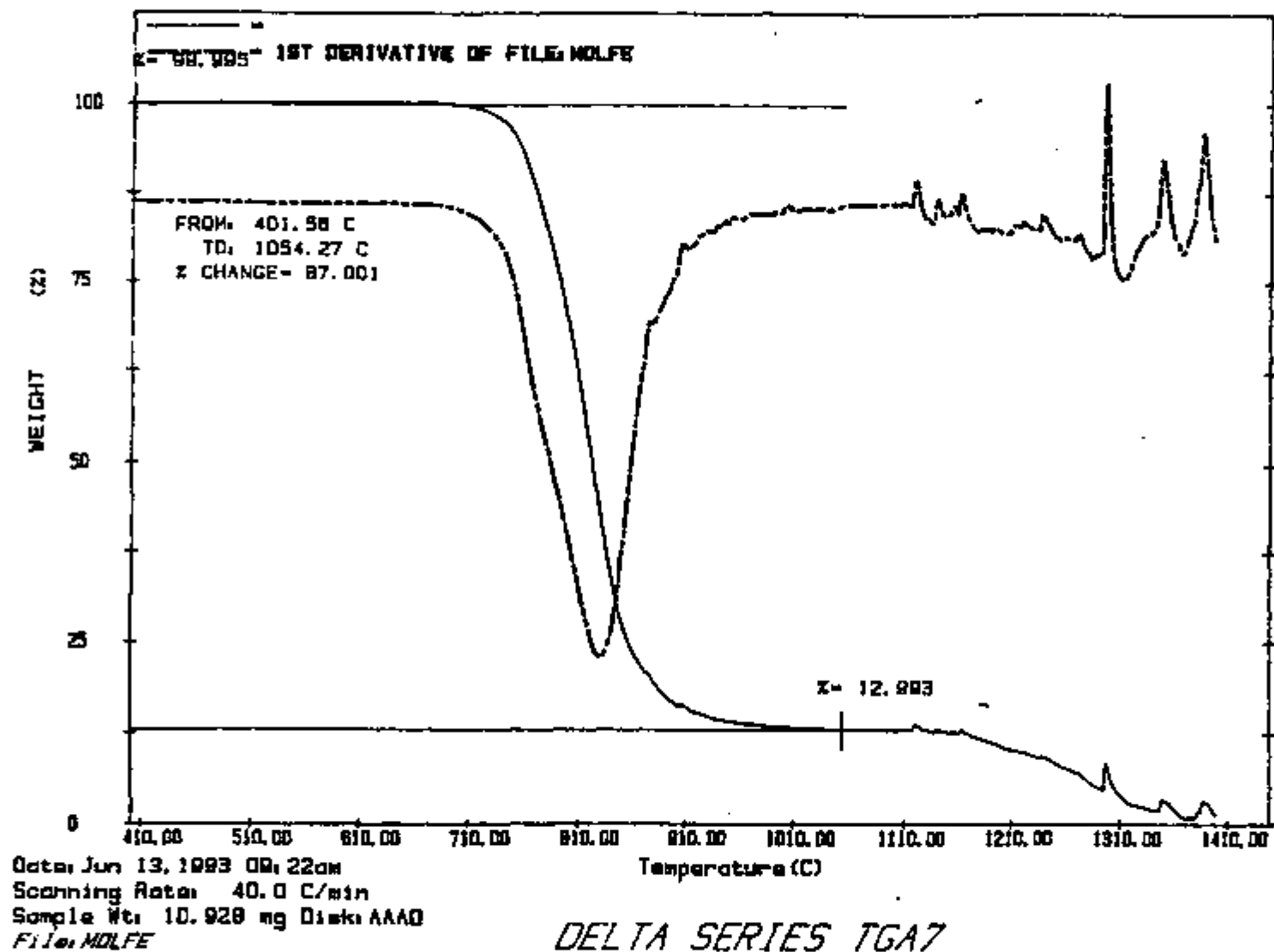
5.2. Parte experimental

Os compostos Mo-dipy, Mo-phen ou Mo-aliaz são colocados em uma mufia e inicialmente são aquecidos a 550°C , quando se forma o MoO_3 . A seguir a temperatura é elevada a 1100°C , onde todo o óxido estará sublimado.

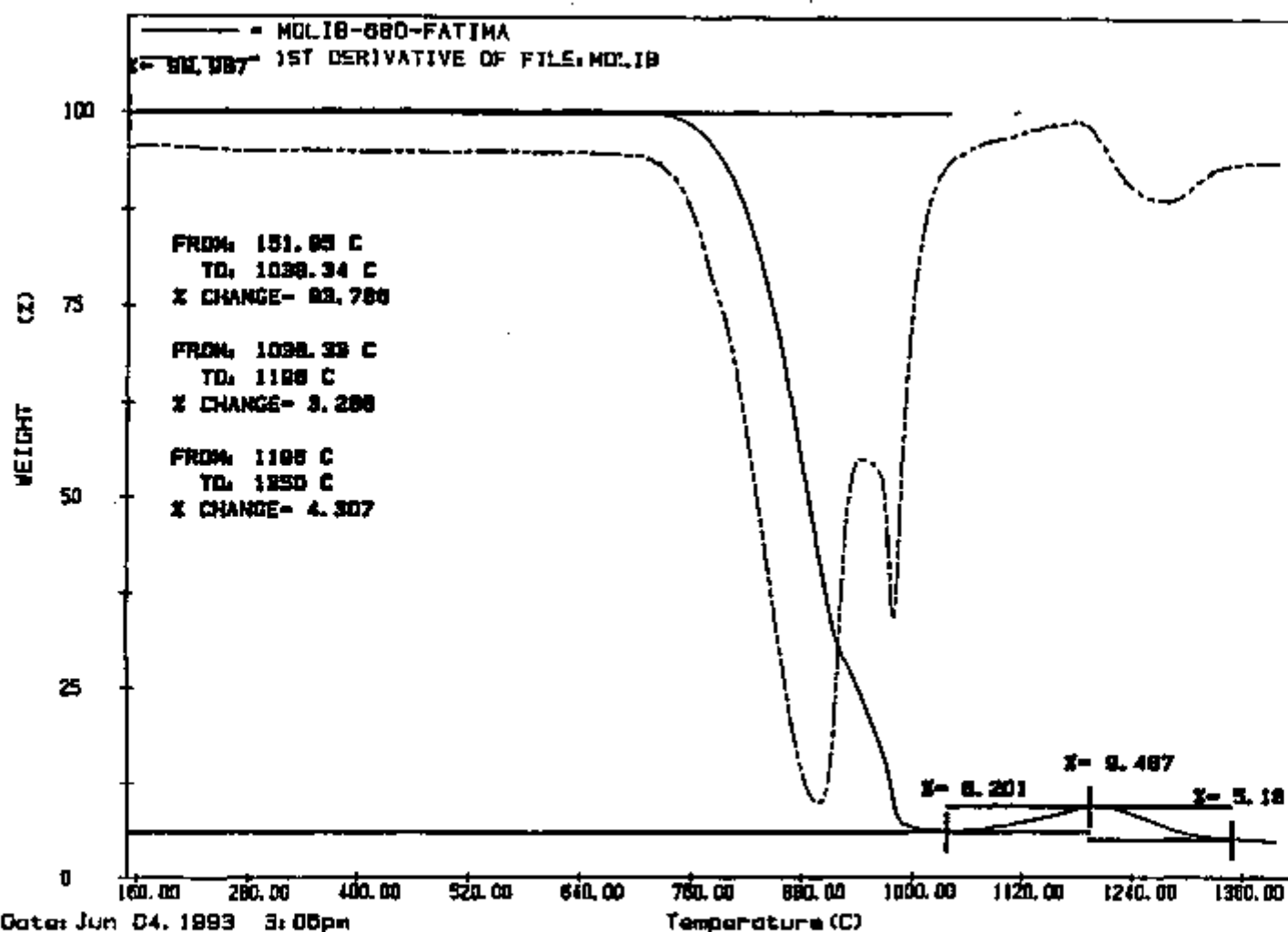
Nas curvas termogravimétricas obtidas em atmosfera de ar e apresentadas no capítulo IV, pode-se notar a presença de óxido de molibdênio indicada por patamares que se iniciam a partir de aproximadamente 400°C , dependendo do precursor e estendendo-se até 660°C . A partir desta temperatura inicia-se um outro evento térmico, com perda de massa, atribuído à sublimação do óxido de molibdênio.

Como o sistema Metler TA 4000, usado nos experimentos tem um forno que atinge a temperatura de 900°C , não se pode verificar o final do processo de sublimação. Obtiveram-se, então, curvas TG em uma termobalança TGA-7, série Delta, da Perkin Elmer, sob atmosfera dinâmica de ar.

Estas curvas, tanto para o óxido de molibdênio obtido do Mo-phen, como para o obtido pelo Mo-dipy, são apresentadas nas Figuras V.2 e V.3, respectivamente.



Curva V.2 - Curvas TG e DTG do MoO₃, a partir do Mo-phen, sob atmosfera de ar
razão de aquecimento 40°C min⁻¹



DELTA SERIES TGA7

Fig. V.3 - Curvas TG e DTG do MoO₃, a partir do Mo-dipy, sob atmosfera de ar razão de aquecimento 40°C min⁻¹

Para a confirmação do método proposto, à solução eluída da coluna de microesferas de alumina adiciona-se ácido clorídrico para atingir o $\text{pH}=3$. Precipita-se o molibdênio da solução com qualquer um dos reagentes: α,α -dipiridina, 1,10-fenantrolina ou alizarina azul.

Lava-se o precipitado formado com solução clorídrica $\text{pH}=3$, com água destilada e com álcool etílico. Após secagem, o composto formado é levado à mufla a 550°C . O óxido obtido, depois de resfriado é pesado e calculado como MoO_3 .

Este composto, obtido com qualquer um dos três reagentes, foi levado à análise de difração de raios-X (método do pó), como pode ser observado na Figura IV.9, onde se confirmou ser MoO_3 puro. A massa deste óxido correspondeu sempre à quantidade de molibdênio adicionada para a precipitação, não ocorrendo erros superiores a 2%.

Realizaram-se ainda experimentos em laboratório para comprovação da sublimação, colocando-se o óxido em cadinho de platina, devidamente tarado, em mufla ajustada na temperatura de 1100°C . Pode-se confirmar a sublimação total do óxido pela pesagem do cadinho que continha o material.

5.3 Discussão

Pelos experimentos realizados até o momento, pode-se observar a possibilidade de se utilizar diretamente os compostos obtidos pela precipitação entre o molibdênio e alizarina azul ou as diiminas, para a purificação final do molibdênio por sublimação.

Esta etapa de sublimação demonstra ser mais rápida e provavelmente mais eficiente, quando comparada aos métodos de retenção de solução de molibdato de amônio em óxido de estanho ou com a evaporação e sublimação direta da solução. A literatura indica uma perda em torno de 4-6% de molibdênio nos dois processos, apenas durante a sublimação. No método aqui proposto não se constatou perda superior a 7%, desde a precipitação e lavagem, até esta etapa.

5.4. Bibliografia

- (1) G. Bernhard, W. Boeßert, O. Hladik and R. Schwarzbach; *Kernenergie*, **28** (8), 352 (1985)
- (2) S.A. Ali and H.J. Ache; *Radiochimica Acta*, **41**, 65 (1987)
- (3) J. Bürck, S.A. Ali and H.J. Ache; *Radiochimica Acta*, **46**, 151 (1989)
- (4) R.E. Boyd; *Rad. Chim. Acta*, **30**, 123 (1982)

CAPÍTULO VI

CONCLUSÕES

Por sua alta atividade específica, o molibdênio de fissão tem sido preferido para o uso em geradores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. Mas, juntamente com o molibdênio são gerados cerca de outros 50 elementos que contribuem com aproximadamente 100 isótopos radioativos diferentes. Como o uso em geradores está condicionado à alta pureza química, procurou-se, neste trabalho, desenvolver um processo alternativo de separação e purificação de molibdênio.

Partiu-se de uma liga urânio-alumínio, como a usada no processo de fissão, não irradiada e adicionou-se tanto o molibdênio, como os principais interferentes, estáveis.

Estudando-se a dissolução do alvo (urânio + alumínio), procurou-se encontrar um meio adequado que possibilitasse a separação do molibdênio em uma etapa posterior em colunas de alumina.

Optou-se, assim pelo ácido nítrico, que não forma complexos aniônicos com os elementos do alvo e facilita a separação posterior. Conhecendo-se a passivação do alumínio perante o ácido nítrico, adicionou-se mercúrio (II), para ser usado como catalisador.

Houve então a necessidade de um estudo de dissolução, para que ela ocorresse em menor tempo possível e gerasse o menor volume possível de rejeito.

Encontrou-se, assim, que um volume de 2,5 L de HNO₃ 6M, contendo 1,8.10⁻³ M em Hg(II), atenderia as exigências acima, dissolvendo cerca de 102 g de alumínio e 6 g de urânio. Além disso esta solução estaria em uma concentração final de 0,1-0,3M em acidez livre, adequada à passagem da solução nítrica, contendo o molibdênio, em uma coluna de microesferas de alumina, que consta de uma primeira etapa de purificação.

Estudando-se o comportamento da retenção do Mo(VI) nas microesferas de alumina, notou-se sua maior adsorção em soluções nítricas de concentração máxima 0,3M. Pôde-se observar, também, que após a etapa de dissolução a solução deveria ser resfriada, pois a dessorção do molibdênio da coluna dá-se melhor quando se percola a solução à temperatura ambiente.

Os principais interferentes ao molibdênio no meio usado (I⁻, RuO₄ e TeO₃²⁻), também foram adicionados à solução e ficaram retidos nas microesferas. Destes, os complexos aniônicos de rutênio e telúrio são parcialmente eluídos da coluna com a solução de NH₄OH 1M, enquanto que o de iodeto é eluído juntamente com o molibdênio.

Desta forma houve a necessidade de uma ulterior purificação. Para isso usaram-se três reagentes para a precipitação do molibdênio, cujas reações não estão ainda descritas na literatura: a alizarina azul, a orto-fenantrolina e a dipiridina, que se mostraram bastante seletivos no meio empregado.

O molibdênio (VI) forma com a alizarina azul um composto de cor violeta, bastante característico, muito seletivo para o molibdênio e muito sensível. Com a reação alizarina azul-molibdato, pode-se fazer o reconhecimento do Mo(VI) com muita segurança e com elevada sensibilidade.

Esta reação pode ser explorada em química analítica para a separação do molibdênio de muitos elementos. Como apenas o cátion cobre(II) forma composto colorido e altamente insolúvel com a alizarina azul, ele se presta para o arraste de pequeníssimas quantidades de molibdênio. Esta propriedade poderá ser usada em separações radioquímicas.

As outras duas reações do molibdênio, com dipiridina e o-fenantrolina também são bastante sensíveis e seletivas, embora as espécies formadas sejam brancas. Podem, igualmente, ser exploradas para a separação do molibdênio em várias situações em Química Analítica e Radioquímica.

Estas três novas reações mereceram um estudo mais elaborado, para que se provasse a interação do molibdênio com os ligantes. Fizeram-se análises de CHN e termogravimétricas, objetivando-se conhecer suas estequiometrias.

Encontraram-se, como possíveis estequiometrias: $C_{12}H_8N_2 \cdot MoO_3 \cdot H_2O$, para o composto formado entre a 1,10-fenantrolina e o molibdênio (VI) e $C_{10}H_8N_2 \cdot MoO_3$, para o formado com a α, α' -dipiridina. Para o composto formado entre o Mo(VI) e a alizarina azul houve dificuldade de se estabelecer a estequiometria, pois a alizarina azul no meio ácido estudado, além de formar um precipitado com o molibdênio, também reprecipita.

As elucidações das interações do metal com os ligantes foram reforçadas pelos espectros na região do infravermelho, que apresentaram alterações nas frequências de absorção, assim como alargamentos e/ ou desdobramentos da banda, quando comparados aos espectros do ligante. Foi ainda por meio destes espectros que se comprovou a existência da molécula de água no composto formado com a fenantrolina e a ausência desta molécula no composto formado com a dipiridina.

O estudo da etapa de purificação final, por sublimação do MoO_3 , está ainda dependente de uma aparelhagem adequada. Mas verificações preliminares indicaram um comportamento favorável à obtenção do MoO_3 , por queima dos compostos em 550°C e sua posterior sublimação a partir de 1100°C .

Para as determinações do Mo(VI) em microquantidades desenvolveu-se um método de voltametria de varredura linear de potencial, usando-se um eletrodo de gota pendente de mercúrio e ácido tartárico como eletrólito suporte. As análises mostraram-se eficazes durante todo o processo.

Como aplicação demonstra-se, com soluções simuladas, que qualquer uma das três reações poderá ser usada para a purificação do molibdênio no processo de obtenção de tecnécio-99m, de extrema importância na síntese de radiofármacos.

O rendimento do processo esteve em torno de 80-85% e o fator de descontaminação, apenas na precipitação, atingiu cerca de $2 \cdot 10^4$, para o iodo, rutênio, telúrio e zircônio. Estes valores são menores que os tolerados pela Farmacopéia Européia, cujo menor teor nestes elementos encontra-se em torno de 50 ppm.

Assim, para o processo aqui descrito, desde a dissolução da liga urânio-alumínio, passando pela separação do molibdênio nas microesferas de alumina e a precipitação seletiva do molibdênio pelas diiminas ou alizarina azul, pode-se dizer que, após a última etapa de purificação, encontra-se um produto totalmente livre de quaisquer interferentes comuns aos produtos de fissão do ^{235}U e de qualquer contaminação orgânica vinda dos reagentes de precipitação. O sublimado pode ser recebido diretamente na solução a ser usada em um gerador.

Levando-se em conta que o material ativado possui o mesmo comportamento químico que o não ativado, pode-se descrever o processo aqui proposto como um método alternativo para a separação e purificação de molibdênio para ser usado em geradores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, para uso na medicina nuclear.

AL

DETERMINAÇÃO D

POR VOLT

Muitos eletrólitos têm sido usados para a redução eletroquímica e análise do Mo(VI), entre eles o ácido clorídrico ^(1,2), o ácido acético ^(3,4) e o ácido sulfúrico ^(5,6).

Os trabalhos da literatura têm dado maior atenção à adsorção de complexos de molibdênio na gota de mercúrio e sua análise por voltametria de pulso diferencial ⁽⁷⁻⁹⁾, por voltametria de dissolução catódica ^(10,11) e de corrente catalítica ⁽¹²⁻¹⁶⁾.

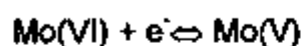
Durante este trabalho explorou-se a análise voltamétrica para a rápida determinação do Mo(VI) durante o estudo das diferentes fases de separação e purificação do molibdênio.

Parry e Yakubik ⁽¹⁷⁾, usaram o ácido tartárico como eletrólito suporte, para a determinação polarográfica do molibdênio.

Nas análises realizadas neste estudo empregou-se o ácido tartárico de concentração 0,5 M, usando-se o eletrodo de gota pendente de mercúrio como eletrodo de trabalho e como auxiliar um eletrodo de platina. Como referência usou-se um eletrodo de calomelano saturado.

Em trabalho anterior ⁽¹⁸⁾, fizeram-se algumas considerações teóricas sobre a voltametria baseando-se, principalmente na voltametria de varredura linear de potencial, usando-se um EGPM, como aqui proposto.

Em meio ácido tartárico o Mo(VI) apresenta duas ondas de redução, representadas pelas equações:



Para as análises pode-se escolher tanto a primeira quanto a segunda onda de redução do molibdênio, cujas correntes de pico mostraram-se proporcionais à concentração de Mo(VI) adicionada à célula.

Instrumentação

-Analisador Polarográfico modelo 174A - Princeton Applied Research (PAR)

-Registrador Omniographic, série 2000 - Houston Instrument

-Conjunto de célula de titulação consistindo de:

(a) Célula polarográfica:- recipiente de vidro de aproximadamente 30 mL, modelo K60, com tampa de célula modelo K66, a qual possui cinco orifícios para a admissão de eletrodos.

- (b) Eletrodo de gota pendente de mercúrio (EGPM) :- modelo 9323 (PAR), consistindo de um capilar e um micrômetro. Ao capilar é incorporado o próprio reservatório de mercúrio.
- (c) Eletrodo de referência :- eletrodo de calomelano saturado (ECS), modelo K77, o qual é colocado em uma ponte salina antes da admissão à célula
- (d) Eletrodo de Platina:- colocado diretamente na solução a analisar.
- (e) Tubo purgador de nitrogênio:- modelo 9330 (PAR).

Procedimento recomendado para a determinação de molibdênio

Na célula eletrolítica colocam-se de 5 a 7 mL de ácido tartárico 0,5M e adiciona-se uma alíquota da amostra a ser quantificada. Borbulha-se nitrogênio através da solução por aproximadamente 3 minutos, para a eliminação do oxigênio. Depois de retirado o tubo borbulhador, mantém-se a atmosfera de nitrogênio sobre a solução durante o registro das curvas $i_p \times E_p$, varrendo-se o potencial de +0,10 a -0,60V x ECS. O potencial de pico para a primeira onda de redução é de -0,20V e para a segunda de -0,50V.

Determina-se o teor de molibdênio(VI) na solução da amostra pelo método da adição padrão. Após registrado o voltamograma da solução analito, adiciona-se um volume conhecido de solução padrão de molibdênio e repete-se o voltamograma. Traça-se o gráfico com três adições de padrão. Para cada voltamograma coloca-se uma nova gota de mercúrio, com a mesma área controlada pelo parafuso micrométrico. A cada nova solução na célula faz-se o controle do ácido tartárico para constatar possíveis contaminações que venham a interferir na análise. Mede-se graficamente o valor da corrente para cada voltamograma, prolongando-se a linha de base e traçando-se uma perpendicular ao eixo do potencial.

Na Figura A-1, apresentam-se as ondas voltamétricas típicas para a determinação do molibdênio (VI), usando-se ácido tartárico 0,5M como eletrólito suporte.

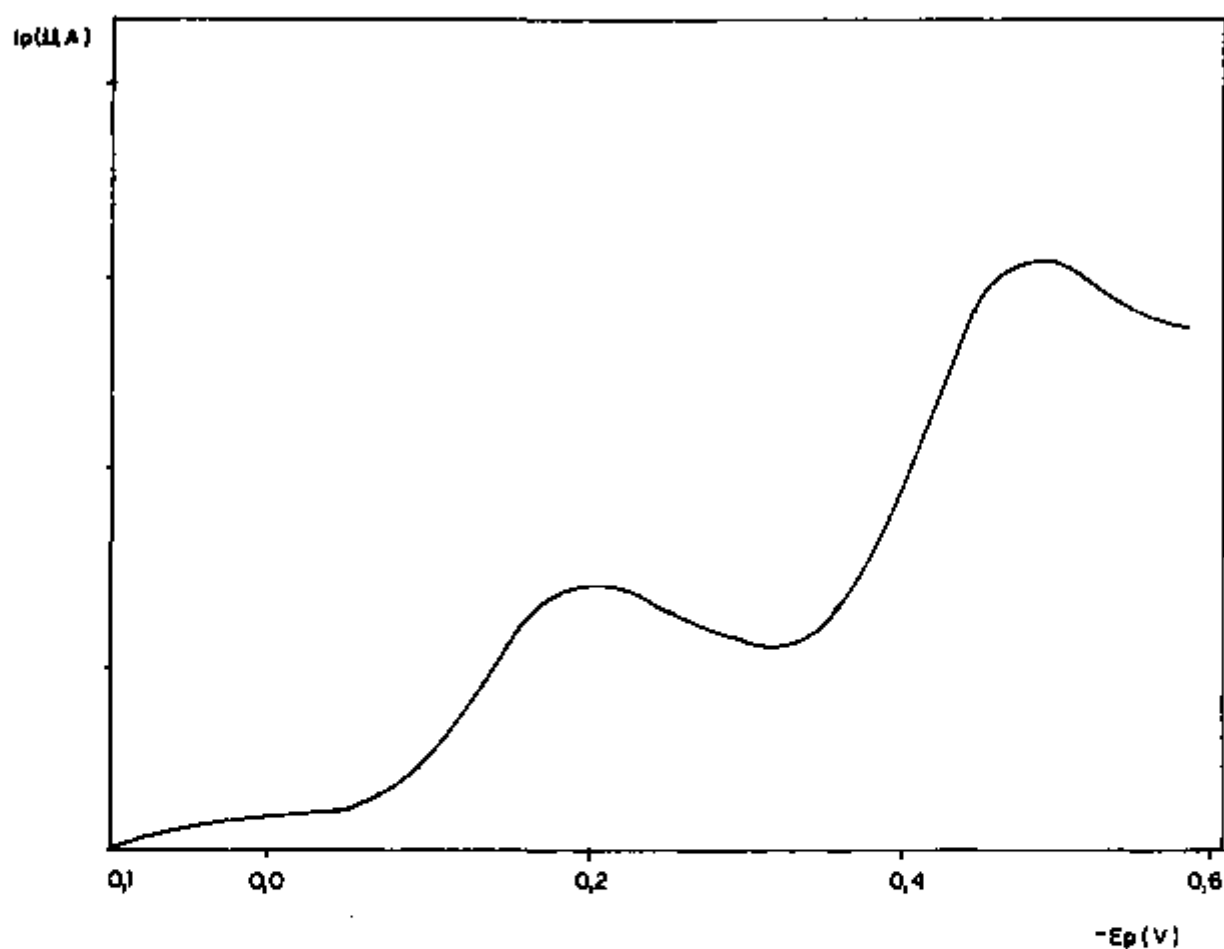


Fig. A-1 - Voltamograma típico da determinação de Mo(VI) por voltametria com eletrodo de gota pendente de mercúrio .

Eletrólito suporte - Ácido tartárico 0,5M

Velocidade de varredura - 10mV/s

Bibliografia

- (1) J.J.Wittik and G.A.Rechnitz; *Anal. Chem.*, **37** (7), 816 (1965)
- (2) G.P.Haight Jr.; *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 673 (1962)
- (3) M.A.DeSesa and D.N.Hume; *Anal. Chem.*, **25** (6), 983 (1953)
- (4) J.B.Headrige and D.Pletcher; *J. Chem. Soc. (A)*, 757 (1966)
- (5) K.Yokoi, T.Ozeki, I.Watanabe and S.Ikeda; *J. Electroanal. Chem.*, **132**, 191 (1982)
- (6) K.Yokoi, T.Ozeki, I.Watanabe and S.Ikeda; *J. Electroanal. Chem.*, **133**, 73 (1982)
- (7) F.Quentel, R.Riso et C.Madec; *Analisis*, **16** (9-10), 507 (1988)
- (8) S.K.Bhowal and M.Bhattacharyya; *Talanta*, **36** (10), 989 (1989)
- (9) R.E.García, A.G.Cabanillas, L.C.Blázquez, R.M.G.M.Carra and A.S.Misiego; *Mikrochim. Acta*, **116**, 73 (1994)
- (10) L.C.Blázquez, R.M.G.Moncó, A.G.Cabanillas and A.S.Misiego; *Fresenius Z. Anal. Chem.*, **334**, 166 (1989)
- (11) L.Wang, X.Zhang, G.Cheng; *Anal. Letters*, **23** (12), 2233 (1990)
- (12) Y.Sohrin, K.Isshiki and E.Nakayama; *An. Chim. Acta*, **218**, 25 (1989)
- (13) K.Yokoi and C.M.G.Berg; *Anal. Chim. Acta*, **257**, 293 (1992)

- (14) A-K.Hsieh and T-H.Ong; *Anal. Chim. Acta*, **256**, 237 (1992)
- (15) K.Jiao; *Anal. Chim. Acta*, **260**, 35 (1992)
- (16) Z-L.Jiang, Q.Gong and M.D.Liu; *Anal. Letters*, **27** (10), 1945 (1994)
- (17) E.P.Parry and M.G.Yakubik; *An. Chem.*, **26** (8), 1294 (1954)
- (18) F.M.S.Carvalho, "*Uso da Voltametria na Determinação de Urânio e Elementos Associados em Compostos de Interesse Nuclear*", Dissertação de Mestrado, IQUSP (1989)

PROP

TRABALHOS

Pretende-se ainda, estudar problemas relacionados com a purificação de molibdênio, entre eles:

- (1) Experimentar colunas de microesferas de zircônio no lugar de alumina.
- (2) Estudar a seletividade de outros precipitantes de Mo(VI), como: azul de tetrazol, que fornece com o Mo(VI) um precipitado amarelo; azul de toluidina, precipitado violeta; azure C , roxo e 2-amino piridina, branco.
- (3) Estudar métodos para melhor aproveitamento e condicionamento do rejeito líquido gerado: a solução da dissolução do alvo e as diferentes águas de lavagem
- (4) Procurar completar o estudo da sublimação, usando uma aparelhagem adequada ao processo.

24 JUN 1955

CURRICULUM VITAE

Dados Pessoais

Nome: Fátima Maria Sequeira de Carvalho

Data de Nascimento: 07/01/52

Formação

**Bacharel em Química - Universidade de São Paulo - São Paulo,
Dezembro/1977**

Mestrado em Química Analítica

**Título da Dissertação : - "Uso da Voltametria na Determinação de Urânio e
Elementos Associados em Compostos de Interesse
Nuclear"**

Orientador: Dr. Alcídio Abrão

Defesa: Janeiro/1989

Ocupação

**Pesquisador Titular III, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares -
Comissão Nacional de Energia Nuclear, desde abril de 1979.**

Trabalhos Publicados

- . F.M.C.Sequeira e A.Abrão; *"Constant Potential Coulometry for the Determination of Uranium in a Pilot Plant"*- Anais do II Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 202 (1980)
- . F.M.C.Sequeira e A.Abrão; *"Determinação de Urânio em Materiais Fosfatados por Polarografia de Gota Pendente"* - Anais do III Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 251 (1982)
- . F.M.C.Sequeira e A.Abrão; *"Determinação de Microquantidades de Urânio em Tório por Polarografia de Gota Pendente"*- Anais do XXIII Congresso Brasileiro de Química, 37 (1982)
- . J.B.C.Ferreira, F.M.S.Carvalho e A.Abrão; *"Separação de Urânio e Outros Metais em Ácido Fosfórico Comercial por Troca Iônica e Determinação Voltamétrica do Urânio"*- Publicação IPEN 88, São Paulo, nov. 1985
- . F.M.S.Carvalho e A.Abrão; *"Determinação de Európio por Voltametria com Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio"* - Anais do IV Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 203 (1984)
- . F.M.S.Carvalho, L.T.Atalla e A.Abrão; *"Determinação de Cu, Ni, Cd e Zn em Águas e em Compostos de Urânio por Voltametria de Gota Pendente de Mercúrio"* - XXVI Congresso Brasileiro de Química, 1985
- . F.M.S.Carvalho, L.T.Atalla e A.Abrão; *"Determinação Simultânea e Direta de Európio e Itérbio em Compostos de Terras Raras por Voltametria com Eletrodo de Gota Pendente de Mercúrio"*- Anais do X Congresso ACIESP, 21 (1986)
- . F.M.S.Carvalho e A.Abrão; *"Determinação da Relação O:U em Combustível Nuclear"* - Anais do VI Simpósio Brasileiro de Eletroquímica e Eletroanalítica, 404 (1988)
- . F.M.S.Carvalho e A.Abrão; *"Estudo do Comportamento da Onda Voltamétrica do Íon Urânio em Ácido Sulfúrico"* - Anais do XIV Simpósio da ACIESP, 85 (1990)
- . J.M.S.Ayoub, F.M.S.Carvalho e W.S.Oliveira; *"Tratamento de Superfícies Poliméricas com Flúor"*. - Anais do I Congresso Brasileiro de Polímeros, 381 (1991)

- . F.M.S.Carvalho, J.M.S.Ayoub e W.S.Oliveira; *"Obtenção de Tetrafluoreto de Urânio por Redução Eletrolítica"*, Anais do IV Congresso Geral de Energia Nuclear, 265 (1992)
- . J.M.S.Ayoub, F.M.S.Carvalho e H.M.Watanabe; *"Obtenção de Tetrafluoreto de Urânio por Redução Eletrolítica de Sulfato de Uranilo"*. - Anais do V Congresso Brasileiro de Energia Nuclear, Vol II, 533 (1994)
- . F.M.S.Carvalho e A.Abrão; *"Uma nova reação de Precipitação de Molibdênio com Alizarina Azul"* - Anais da ABQ, 44 (2), 01 (1995)