

**CNEN/SP**

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO SOBRE A FORMAÇÃO DO
COMPLEXO $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ UTILIZADO NA SEPARAÇÃO
DE ^{99}Mo DO ^{132}Te OBTIDOS NA FISSÃO DO ^{235}U

Sonia Aparecida Cammarosano MESTNIK e Constância Pagano Gonçalves da SILVA

PUBLICAÇÃO IPEN 303

MAIO/1990

SÃO PAULO

**ESTUDO ESPECTROFOTOMÉTRICO SOBRE A FORMAÇÃO DO
COMPLEXO $[Te(SCN_2H_4)_4] (SO_4)_2$ UTILIZADO NA SEPARAÇÃO
DE ^{99}Mo DO ^{132}Te OBTIDOS NA FISSÃO DO ^{235}U**

Sonia Aparecida Cammarosano MESTNIK e Constância Pagano Gonçalves da SILVA

DEPARTAMENTO DE PROCESSAMENTO

**CNEN/SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO - BRASIL**

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B12.10

**TELLURIUM COMPLEXES
ABSORPTION SPECTROSCOPY
CHEMICAL ANALYSIS**

IPEN - Doc - 3593

Aprovado para publicação em 26/03/90.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).

SPECTROPHOTOMETRIC STUDY ABOUT THE $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ COMPLEX FORMATION. APPLICATION TO THE SEPARATION OF ^{99}Mo FROM ^{132}Te BOTH PRODUCED IN THE FISSION OF ^{235}U .

Sônia Aparecida Cammarosano MESTNIK e Constância Pagano
Gonçalves da SILVA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR-SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal 11049 - Pinheiros
05499 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

Thiourea reacts with tellurium-IV ions, in sulfuric medium, to form the $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ cationic complex which is strongly retained on cationic ion exchanger. The method was applied to separate ^{99}Mo from ^{132}Te obtained in the fission of ^{235}U since molybdenum does not form such complex and passes through the cationic exchanger column in the molybdate form. In this paper, the $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ complex formation studied by ultraviolet spectrophotometry was described.

INTRODUÇÃO

A tiouréia ou tiocarbamida, $S=C(NH_2)_2$, mostra pronunciada propriedade de formar compostos por coordenação formando com íons metálicos, complexos do tipo amin, em solução ácida. Mesmo cátions como Cs^+ , K^+ , NH_4^+ e Tl^+ , com fraca tendência para a formação de complexos, adicionam quatro moléculas de tiouréia⁽¹⁾.

Os complexos formados com tiouréia são na sua quase totalidade de natureza catiônica⁽¹⁾. A tiouréia reage com numerosos cátions e ânions para dar soluções coloridas de importância em química analítica⁽⁸⁾.

Vários dos produtos obtidos pela reação com tiouréia são incolores e em alguns casos são pouco solúveis, como os da prata, mercúrio, chumbo e tálio em suas soluções ácidas relativamente concentradas no elemento.

Entre os elementos que formam produtos coloridos em solução ácida estão o bismuto (amarelo), telúrio (amarelo)⁽⁶⁾ e rutênio (azul).

O telúrio IV reage com tiouréia produzindo uma cor amarela intensa que é importante em determinações colorimétricas de telúrio em soluções ácidas moderadamente fortes⁽²⁾. Nielsch e Giefer realizaram um estudo espectrofotométrico do complexo telúrio-tiouréia em meio nítrico⁽⁶⁾, sulfúrico e fosfórico⁽⁷⁾ e observaram que a absorvância máxima do complexo ocorre entre 310-320 nm.

Abrão⁽²⁾ desenvolveu um método para a separação do iodo e telúrio por meio de troca iônica fazendo uso da complexação do telúrio IV com tiouréia. A partir de uma solução de ácido telúrico, fez a redução do telúrio VI a telúrio IV com cloridrato de hidroxilamina e aquecimento e adicionou tiouréia. O complexo formado é de origem catiônica sendo fortemente absorvido em resina catiônica forte e o iodo foi eluído com água ou solução fisiológica.

Baseando-se neste método, conseguiu-se a separação de ^{99}Mo do ^{132}Te obtidos na fissão do ^{235}U já que o molibdênio não forma complexo catiônico com a tiouréia nas mesmas condições experimentais usadas para o telúrio. O complexo catiônico telúrio-tiouréia é retido em resina catiônica Dowex-50W-X8, 100-200 mesh, enquanto que o ^{99}Mo é encontrado no efluente^(3,5). Mestnik^(3,4) estudou as condições ideais de preparação do complexo e caracterizou o produto por meio de análise elementar, espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e do infra-vermelho e por termogravimetria.

O presente trabalho faz parte deste estudo e refere-se à cinética de formação do complexo utilizando-se a espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta.

PARTE EXPERIMENTAL

1. Materiais e equipamentos.

1.1 - Materiais

- Radioisótopo utilizado.

Para a verificação da retenção do complexo telúrio-tiouréia em trocador catiônico, utilizou-se como traçador o ^{132}Te (T 1/2 = 78h) proveniente da fissão do ^{235}U .

Colunas Cromatográficas.

O trocador catiônico usado no estudo da retenção do complexo foi a resina catiônica forte Dowex-50W-X8, granulometria 100-200 mesh.

1.2 - Equipamentos.

Usou-se um espectrômetro de raios γ provido de detector de Ge-Li, ORTEC, acoplado a um analisador de 4096 canais ORTEC, modelo 7450.

- Espectros de Absorção.

Usou-se um espectrofotômetro UV-VIS Perkin Elmer, modelo Coleman 139, lâmpada de tungstênio, cela de quartzo, caminho óptico 1 cm.

1.3 - Reagentes.

Todos os reagentes usados foram de grau analítico, procedentes da MERCK.

2. Estudo da formação do complexo telúrio-tiouréia.

Em seus experimentos Mestnik ⁽⁵⁾ verificou que a formação do complexo foi lenta quando se trabalhou nas condições propostas por Abrão ⁽²⁾, conforme é apresentado a seguir (ítem 2.1), e ilustrado na Figura 1.

2.1 - Variação do intervalo de tempo decorrido entre o término da preparação do complexo ^{132}Te -tiouréia e sua percolação pela resina catiônica (Dowex-50W-X8, granulometria 100-200 mesh).

- Preparação do complexo com aquecimento.

À solução ácida de ^{132}Te (10 ml), adicionou-se 1 ml de solução (25 mg/ml) de cloridrato de hidroxilamina e aqueceu-se a solução a 80-90°C durante 10 minutos. Adicionaram-se a seguir 2 ml de solução (50 mg/ml) de tiouréia.

Após a preparação do complexo retiraram-se alíquotas de 2 ml, em intervalos de tempo diferentes, e a seguir estas foram percoladas pelo trocador catiônico (colocaram-se 4 a 5ml de resina catiônica em colunas de vidro de 9mm de diâmetro, as quais foram lavadas com 25ml de HCl 1N e com água destilada até eliminação do excesso de ácido).

Após as percolações as colunas foram lavadas com 25ml de solução clorídrica em pH igual ao da solução carga (ao redor de 1,5) e efetuaram-se as contagens das soluções carga, efluente e lavagem no fotopico de 228,2 KeV relativo ao ^{132}Te para a determinação das retenções.

Os intervalos de tempo estudados foram 10 minutos, 24, 48, 72, 96 e 120 horas e os resultados encontram-se na Figura 1.

Realizaram-se experimentos idênticos aos anteriores porém sem aquecer a solução contendo ^{132}Te e cloridrato de hidroxilamina. A figura 1 mostra também estes resultados obtidos.

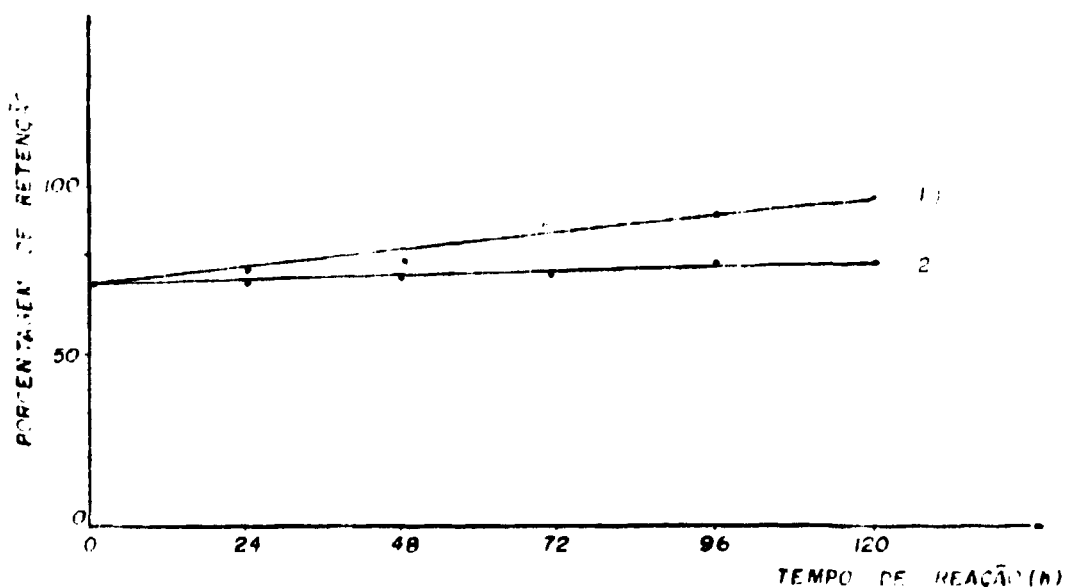


Figura 1 - Porcentagem de Retenção do Complexo ^{132}Te -Tiouréia' em Resina Catiônica Dowex 50W-X8, 100-200 Mesh em Função do Tempo de Reação.

1. Preparação do complexo com aquecimento
2. Preparação do complexo a frio.

2.2 - Estudo da formação do complexo telúrio-tiouréia por Espectrofotometria.

Fizeram-se novos experimentos baseando-se também nos estudos de Nielsch e Giefer⁽⁹⁾ segundo os quais o telúrio pode ser quantificado por espectrofotometria em meio sulfúrico, como complexo telúrio-tiouréia, apresentando a absorvância máxima na região de 310-320 nm.

2.2.1 - Procedimento de preparação do complexo.

50 mg de telúrio elementar foram dissolvidos em 2ml de ácido nítrico ($d = 1,4$) e adicionou-se água até completar 250 ml. Obteve-se uma solução com 0,2 mg Te/mL. Uma alíquota de 25 mL desta solução foi diluída com água a 100 ml a fim de se obter uma concentração de 0,05 mg Te/mL. A 5ml desta solução adicionaram-se 2 mL de ácido sulfúrico e 5 g de tiouréia completando-se o volume a 50 mL com água em balão volumétrico.

Registraram-se os espectros de absorção na região de 270-400 nm, nos intervalos de tempo de 30 minutos, 5, 18, 20, 22 e 24 horas após a preparação do complexo, obtendo-se em 310 nm as respectivas absorvâncias máximas: 0,46 0,76 0,89 0,94 0,94 e 0,94 (Figura 2).

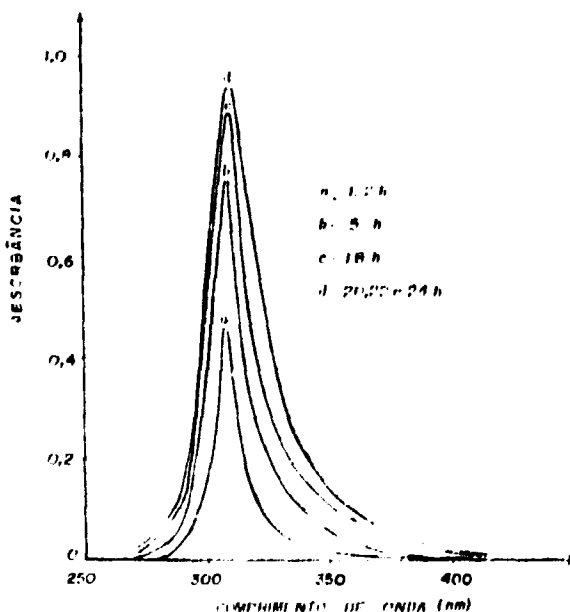


Figura 2 - Espectros de absorção do Complexo Telúrio - Tiouréia em meio H_2SO_4 , 30 minutos, 5, 18, 20, 22 e 24 horas após a sua preparação.

2.2.2 - Variação da massa de tiouréia.

Considerando-se a massa de tiouréia grande, indicada pelos autores mencionados ⁽⁷⁾, novos experimentos foram realizados, conforme procedimento anterior (item 2.2.1), porém usaram-se massas de tiouréia iguais a 5g; 2,5g; 1,0g e 0,5g.

Os espectros de absorção foram registrados 24 horas após a preparação do complexo na região de 270-400 nm e obtiveram-se as respectivas absorbâncias máximas: 0,95; 0,81; 0,56 e 0,30, conforme mostra a Figura 3.

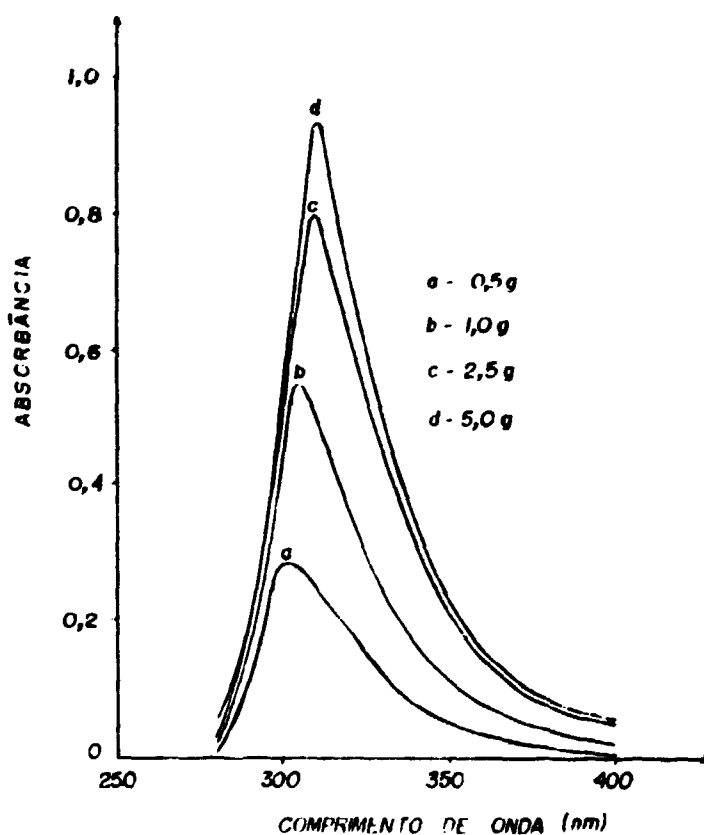


Figura 3 - Espectros de absorção do Complexo Te Lúrio-Tiouréia em meio H_2SO_4 , 24 horas após a preparação. Variação da Massa do Complexante.

2.2.3 - Preparação do complexo usando-se 0,5 g de tiouréia e aquecimento.

Adotou-se o mesmo procedimento citado em 2.2.1. Adicionaram-se 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, 0,5 g de

tiouréia e elevou-se o volume a 50mL. Aqueceu-se a solução ao redor de 80°C durante 10 minutos e após 30 minutos mediram-se as absorvâncias na região de 270 a 400 nm.

A absorvância máxima obtida foi 0,92 e o espectro é apresentado na Figura 4.

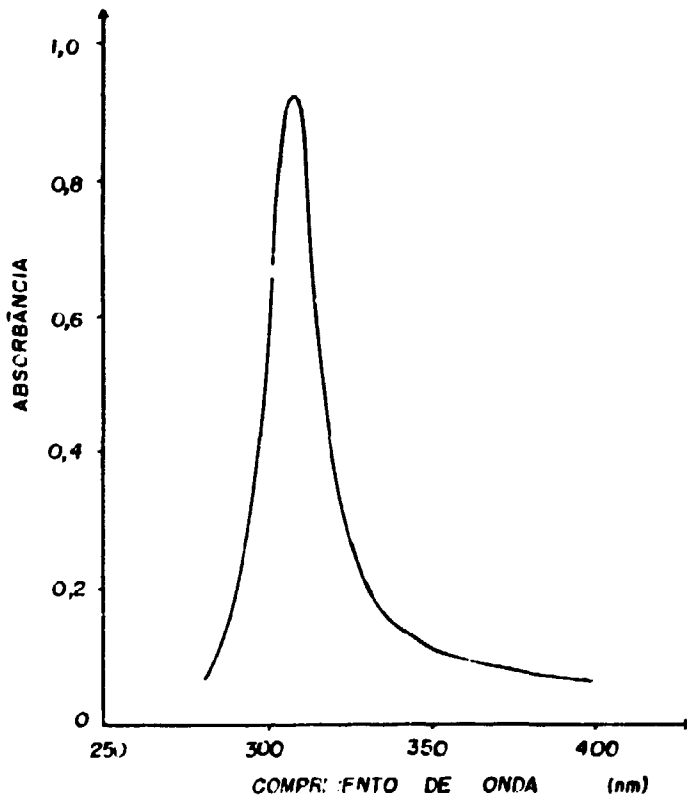


Figura 4 - Espectro de Absorção do Complexo Preparado com 0,5g de Tiouréia e Aquecimento (meio H_2SO_4). Medidas de absorvância 30 minutos' após a preparação.

2.2.4 - Preparação do complexo telúrio-tiouréia e percolação da solução em resina de troca iônica. Espectros de absorção na região do ultravioleta.

O complexo foi preparado conforme método de Nielsch e Giefer ⁽⁹⁾, porém utilizando-se 0,5g de tiouréia, aquecendo-se a 80°C e percolação da solução, 30 minutos após a preparação, em resina de troca catiônica (condicionamento das colunas citado em 2.1).

Lavou-se a coluna com 25 mL de água em pH ácido semelhante ao pH do complexo (~ 1,5).

Registraram-se os espectros de absorção da solução influente e do efluente mais a água de lavagem, conforme mostrado na Figura 5.

Os espectros mostram que o complexo foi retido na resina de troca catiônica, não aparecendo no efluente.

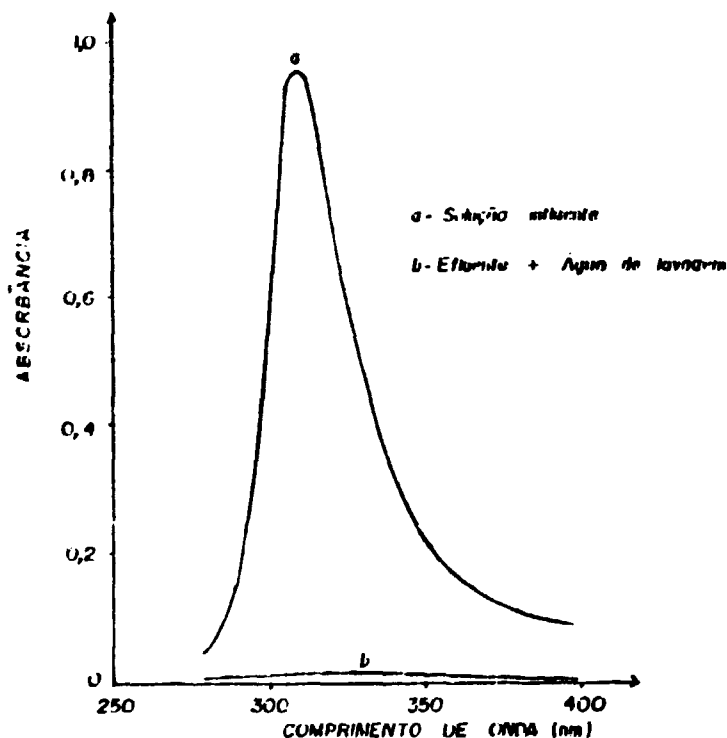


Figura 5 - Espectros de absorção do complexo, do efluente e da solução de lavagem na região do ultravioleta. Percolação em resina catiônica forte Dowex 50W-X8, 100-200 Mesh. (30 minutos após a preparação).

ANÁLISE DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES.

Verificou-se a retenção do complexo $[^{132}\text{Te}(\text{SO}_4)_4]^{2-}$, $(\text{SO}_4)_4^{2-}$ em resina catiônica Dowex 50W-X8, 100-200 Mesh em vários intervalos de tempo após sua preparação (item 2.1) e pela cinética da reação concluiu-se que a formação do complexo foi lenta nas condições experimentais estudadas. Pelos resultados obtidos apresentados na Figura 1 observa-se que uma retenção próxima de 100% somente ocorre após 120 h. Observa-se ainda, pela fig. 1(2), que sem aquecimento a formação do complexo torna-se mais lenta. Provavelmente, em lugar de se

formar o complexo com telúrio-IV forma-se, mais lentamente, um complexo de tiouréia com telúrio VI ⁽²⁾.

As curvas de absorção na região de 270-400 nm do complexo telúrio-tiouréia, ilustrados na Figura 2 mostraram que a absorbância máxima ocorre ao redor de 310 nm, de acordo com os resultados obtidos por Nielsch e Giefer ⁽⁷⁾, indicando a formação do complexo.

Observa-se que com o aumento do intervalo de tempo decorrido entre a adição da tiouréia e o registro das absorbâncias há um aumento na absorbância máxima indicando que a complexação não se dá prontamente após a adição do complexante.

Estudos realizados neste trabalho (Figura 2) mostraram que nessas condições de preparação a absorbância máxima se estabiliza 24 h após a adição da tiouréia, conforme é mostrado na Tabela I.

TABELA I - Absorbâncias máximas do complexo Telúrio-Tiouréia em função do Tempo de Reação.

| Intervalo de Tempo de Reação | Absorbância máxima em 310 nm |
|------------------------------|------------------------------|
| 30 min. | 0,46 |
| 5 h | 0,76 |
| 18 h | 0,89 |
| 20 h | 0,94 |
| 22 h | 0,94 |
| 24 h | 0,94 |

Ao estudar-se a formação do complexo utilizando-se massas de tiouréia menores do que a citada por Nielsch e Giefer ⁽⁷⁾, verificou-se (Figura 3) que a formação torna-se mais lenta com a diminuição da massa, e também podem-se formar outras espécies químicas diferentes porque há deslocamento do λ máx.

A figura 4 mostra que usando-se massa de complexante igual a 0,5g e aquecendo-se a solução ao redor de 80°C durante 10 minutos, atinge-se a absorbância máxima próxima à obtida quando se usa 5g de tiouréia, sem aquecimento.

O complexo preparado sob estas condições (Ítem 2.2.4) apresentou retenção próxima de 100% (Figura 5) em resina catiônica forte, indicando que a complexação é total após 30 minutos do término da preparação do complexo.

Concluindo-se, há necessidade da adição de ácido sulfúrico concentrado ao meio de reação para garantir a formação total do complexo. Ainda, após a adição do complexante, tiouréia, a solução deve ser aquecida em 80°C, durante 10 minutos, para que a complexação seja completa em 30 minutos após o término da sua preparação.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.

1. ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
2. ABRÃO, A. A rapid radiochemical ion-exchange separation of iodide from tellurium. A novel radioiodine - 132 generator. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-371).
3. MESTNIK, S.A.C. Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão. São Paulo, 1988. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
4. MESTNIK, S.A.C. & SILVA, C.P.G. Síntese e caracterização do complexo $(\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4)(\text{SO}_4)_2$. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 1988 (IPEN-Pub-225).
5. MESTNIK, S.A.C. & SILVA, C.P.G. Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão. São Paulo, Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, 1989. (IPEN-Pub-248).
6. NIELSCH, W. & GIEFER, L. Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. Ausführung in salpetersaurer Lösung. Z. Anal. Chem., 145: 347-9, 1955.
7. NIELSCH, W. & GIEFER, L. Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. A. Anal. Chem., 155: 401-6, 1957
8. YOE, J.H. & OVERHOLSER, L.G. Reactivity of substituted thiourea with inorganic ions. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed. 14: 435-7, 1942.