

BR8920877  
INIS-BR--1606

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SEPARAÇÃO DE  $^{99}\text{Mo}$  DO  $^{132}\text{Te}$  USANDO TIOURÉIA COMO AGENTE  
COMPLEXANTE. APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO  
 $^{99}\text{Mo}$  DOS PRODUTOS DE FISSÃO.

SÔNIA APARECIDA CAMMAROSANO MESTNIK

Tese apresentada como parte  
dos requisitos para obtenção  
do Grau de Doutor em Tec-  
nologia Nuclear.

Orientadora: Dra. Constância Pagano Gonçalves da Silva.

SÃO PAULO  
1987



## ERRATA DA TESE

Separação de  $^{99}\text{Mo}$  do  $^{132}\text{Te}$  usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do  $^{99}\text{Mo}$  dos produtos de fissão.

Apresentada por Sônia Aparecida Cammarosano Mestnik.

pagina	paragrafo	linha	onde se lê	leia-se
3	4º	2 <sup>a</sup>	Hange	Hauge
5	1º	2 <sup>a</sup>	MoCl	MoCl <sub>5</sub>
5	3º	4 <sup>a</sup>	NH <sub>4</sub> MoO <sub>4</sub>	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> MoO <sub>4</sub>
7	1º	13 <sup>a</sup>	metilenofofonato	Metileno difosfonato
8	3º	4 <sup>a</sup>	$te = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$	$te = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1}$
11	2º	8 <sup>a</sup>	forma química do alvo.	forma química e física do alvo.
33	1º	5 <sup>a</sup>	igual	iguais
35	2º	1 <sup>a</sup>	água em pHácido	solução ácida em pH baixo
45	tabela		Retenção média	Porcentagem média de $^{99}\text{Mo}$ no efluente + solução de lavagem.
56	4º	5 <sup>a</sup>	(98,0 ± 1,5)%	(98.0 ± 1,6)%
64	1º	6 <sup>a</sup>	570°C	250°C

À minha família.

Ao Misti e

à nossa filha Natalia

## AGRADECIMENTOS

A Deus.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e, em particular ao Departamento de Processamento, pela oportunidade concedida para a realização desta tese.

À Dra. Constância Pagano Gonçalves da Silva, Chefe do Departamento de Processamento, pela orientação e pelos conhecimentos transmitidos durante a execução deste trabalho.

Ao Prof.Dr. Alcídio Abrão pelas sugestões e esclarecimentos.

Ao Prof.Dr. Geraldo Vicentini pela valiosa colaboração na caracterização do composto.

À Pesquisadora Elizabeth Sonoda Keiko Dantas pela gentileza durante as análises termogravimétricas.

Ao Pesquisador Luis Gallego Martinez pelo auxílio na obtenção dos diagramas de Raios-X.

Aos integrantes da Divisão de Informação e Documentação Científica pelo auxílio na revisão e organização das referências bibliográficas.

À Ana Maria de Almeida P.Fonseca pelo esmero da dactilografia.

Aos meus amigos do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pelo carinho com que incentivaram e contribuíram na elaboração desta tese e a todos aqueles que de uma forma ou de outra participaram e acreditaram em sua realização.

SEPARAÇÃO DE  $^{99}\text{Mo}$  DO  $^{132}\text{Te}$  USANDO TIOURÉIA COMO  
AGENTE COMPLEXANTE. APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO  
 $^{99}\text{Mo}$  DOS PRODUTOS DE FISSÃO

Sônia Aparecida Cammarosano Mestnik

R E S U M O

Desenvolveu-se um método radioquímico para a separação de  $^{99}\text{Mo}$  do  $^{132}\text{Te}$  obtidos na fissão do  $^{235}\text{U}$  que se baseia na complexação do telúrio com tiouréia, em meio ácido. O telúrio forma complexo catiônico com a tiouréia, enquanto que tal não ocorre com o molibdênio nas mesmas condições experimentais.

Os resultados obtidos mostraram que a retenção do complexo telúrio-tiouréia na resina catiônica Dowex-50W-X8, 100-200 "mesh" é  $(98,7 \pm 0,5)\%$ , sendo que  $(99,8 \pm 0,05)\%$  do  $^{99}\text{Mo}$  são encontrados no efluente.

O  $^{99}\text{Mo}$  separado que foi analisado por espectrometria gama apresentou pureza radionuclídica satisfatória para uso na preparação de geradores de  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Estudou-se também a retenção do  $^{99}\text{Mo}$  em colunas de alumina em função do pH observando-se que a retenção máxima ocorre no intervalo de pH entre 4,0 e 4,5.

O complexo formado entre o telúrio não-irradiado e tiouréia apresentou-se na forma de cristais amarelos de ponto de fusão 115°C. O composto foi caracterizado por meio de análise elementar, espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e do infravermelho e, também, por termogravimetria.

Dos estudos realizados para a caracterização do complexo observou-se que: 1. a composição química mais provável é  $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ ; 2. a coordenação ocorre entre os átomos de telúrio e de enxôfre; 3. a absorbância máxima na região do ultravioleta apresenta-se ao redor de 310 nm. As curvas termogravimétricas do complexo permitiram propor um mecanismo de termod decomposição.

SEPARATION OF  $^{99}\text{Mo}$  FROM  $^{132}\text{Te}$  USING THIOUREA AS COMPLEXING  
AGENT. APPLICATION TO THE SEPARATION OF  $^{99}\text{Mo}$  FROM THE  
FISSION PRODUCTS

Sônia Aparecida Cammarosano Mestnik

A B S T R A C T

A radiochemical method to isolate  $^{99}\text{Mo}$  from  $^{132}\text{Te}$  both produced in the fission of  $^{235}\text{U}$  has been developed. The method is based on the formation of a cationic complex of tellurium with thiourea in acid medium which is retained (98.7 ± 0.5)% on a cation exchange resin (Dowex 50W-X8, 100-200 mesh) while (99.8 ± 0.05)%  $^{99}\text{Mo}$  passes through it, due to the non formation of such complex in the same experimental conditions.

The radiochemical purity of the separated  $^{99}\text{Mo}$  verified by using gamma spectrometry was found to be suitable for the preparation of  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generators. The retention of  $^{99}\text{Mo}$  on an alumina column as function of pH was investigated. The best pH range for this purpose was found to be between 4.0-4.5.

Yellow crystals with melting point of 115°C were formed when non-irradiated tellurium reacted with thiourea. Elemental analysis, ultra-violet and infra-red absorption spectrophotometry as well as thermogravimetry were used to characterize the complex formed.

In the studies made in order to characterize the compound it has been observed: 1. the most probable chemical composition of the complex studied is  $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ ; 2. the coordination takes place between tellurium and sulphur atoms; 3. the maximum absorption in the ultra-violet region occurs near 310 nm. The thermogravimetric curves obtained allowed to propose the concerned thermodecomposition mechanism.

# Í N D I C E

## PÁGINA

<u>CAPÍTULO I</u> - INTRODUÇÃO .....	01
I.1. Tiouréia e suas Propriedades .....	01
I.1.1. Complexos de telúrio com tiouréia .....	02
I.1.2. Complexos de molibdênio com tiouréia ..	04
I.2. Importância do Par $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em Medicina Nuclear .....	05
I.2.1. Conceito de gerador de radioisótopos ..	07
I.2.2. Métodos de separação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do $^{99}\text{Mo}$ ..	10
I.3. Produção de Molibdênio-99 .....	10
I.3.1. Métodos de separação do $^{99}\text{Mo}$ dos produtos de fissão .....	12
I.3.1.1. Processos nos quais se usa a cromatografia em coluna .....	12
I.3.1.2. Métodos de separação do $^{99}\text{Mo}$ dos produtos de fissão utilizando-se a extração por solventes .....	15
I.3.1.3. Métodos de separação utilizando-se a sublimação .....	16

# Í N D I C E

## PÁGINA

I.3.1.4.	Processos de separação envol- vendo a técnica da precipita- ção .....	17
I.4.	Apresentação da Tese .....	18
<u>CAPÍTULO II</u>	<u>- PARTE EXPERIMENTAL</u> .....	19
II.1.	Materiais e Equipamentos .....	19
II.1.1.	Materiais .....	19
II.1.2.	Equipamentos .....	19
II.1.2.1.	Medidas de radioatividade .	19
II.1.2.2.	Análise elementar .....	20
II.1.2.3.	Termogravimetria e calorime- tria exploratória diferen- cial .....	20
II.1.2.4.	Espectros de absorção ....	20
II.1.2.5.	Medidas de pH .....	21
II.1.2.6.	Determinação do ponto de fu- são .....	21
II.1.3.	Reagentes .....	21

# I N D I C E

## PÁGINA

II.2. Estudo da Formação do Complexo Telúrio-Tiouréia e sua Retenção em Resina Catiônica. Estudos Preliminares .....	21
II.2.1. Experimentos usando-se ácido telúrico irradiado .....	21
II.2.1.1. Condicionamento das colunas	22
II.2.1.2. Preparação do complexo. Procedimento .....	22
II.2.1.3. Análise calorimétrica exploratória diferencial do resíduo preto que se forma na preparação do complexo telúrio-tiouréia .....	24
II.2.1.4. Redução da massa de telúrio usada na preparação do complexo telúrio-tiouréia ...	26
II.2.1.5. Variação do intervalo de tempo decorrido entre o término da preparação do complexo e sua percolação pela resina .....	27
II.2.2. Experimentos utilizando-se $^{132}\text{Te}$ (Livre de Carregador) proveniente da fissão do $^{235}\text{U}$ .....	28

## I N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
II.2.2.1. Separação de $^{132}\text{Te}$ dos produtos de fissão .....	28
II.2.2.2. Variação do intervalo de tempo decorrido entre o término da preparação do complexo $^{132}\text{Te}$ -tiouréia e sua percolação pela resina .....	30
II.3. Estudo da Formação do Complexo Telúrio-Tiouréia por Espectrofotometria .....	31
II.3.1. Variação da massa de tiouréia .....	33
II.3.2. Preparação do complexo usando-se 0,5 g de tiouréia e aquecimento .....	34
II.3.3. Preparação do complexo telúrio-tiouréia e percolação da solução em resina de troca iônica. Espectros de absorção na região do ultravioleta .....	35
II.4. Preparação do Complexo Telúrio-Tiouréia Utilizando-se $^{123\text{m}}\text{Te}$ e $^{132}\text{Te}$ e Estudo de suas Retenções em Resina Catiônica ....	36
II.5. Caracterização do Complexo Telúrio-Tiouréia ..	37
II.5.1. Análise elementar .....	38

## I N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
II.5.2. Espectro de absorção na região do infravermelho .....	39
II.5.3. Análise termogravimétrica .....	39
II.6. Estudo do Comportamento do Molibdênio com Tiouréia em Trocador Catiônico .....	44
II.7. Aplicação do Método Desenvolvido à Separação do Par $^{99}\text{Mo}$ - $^{132}\text{Te}$ Obtidos na Fissão do $^{235}\text{U}$ .....	46
II.7.1. Irradiações .....	46
II.7.2. Processo de separação do par $^{132}\text{Te}$ - $^{99}\text{Mo}$ dos produtos de fissão .....	46
II.7.3. Separação do par $^{99}\text{Mo}$ - $^{132}\text{Te}$ usando-se a tiouréia como agente complexante ..	47
II.8. Análise da Pureza Radionuclídica das Soluções de $^{99}\text{Mo}$ Obtidas pelo Método Estabelecido .....	48
II.9. Influência do pH na Retenção do $^{99}\text{Mo}$ em Colunas de Alumina .....	48
II.9.1. Preparação e condicionamento das colunas de alumina .....	50
II.9.2. Percolação .....	51
II.10. Eluição do $^{99m}\text{Tc}$ .....	52

## Í N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
<u>CAPÍTULO III</u> - ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO.	53
III.1. Experimentos Preliminares sobre a Formação do Complexo Telúrio-Tiouréia e sua Absorção em Resina Catiônica .....	53
III.2. Estudo Espectrofotométrico na Região do Ultravioleta da Formação do Complexo Telúrio-Tiouréia em Meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	55
III.3. Retenção do Complexo Telúrio-Tiouréia Preparado em Meio H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , em Resina Catiônica Forte ..	56
III.4. Estudo do Comportamento do Molibdênio com Tiouréia .....	56
III.5. Separação do Par <sup>99</sup> Mo- <sup>132</sup> Te Obtidos na Fissão do <sup>235</sup> U Aplicando-se o Método Estabelecido no Presente Trabalho e Análise Radionuclídica do Produto .....	57
III.6. Influência do pH na Retenção do <sup>99</sup> Mo em Colunas de Alumina .....	57
III.7. Eluição do <sup>99m</sup> Tc .....	58
III.8. Caracterização do Complexo Telúrio-Tiouréia ..	59

## I N D I C E

	<u>PÁGINA</u>
III.8.1. Análise elementar .....	59
III.8.2. Espectro de absorção no infravermelho .....	60
III.8.3. Análise termogravimétrica .....	63
III.8.4. Difratoograma de Raios-X do complexo telúrio-tiouréia .....	65
<u>CAPÍTULO IV</u> - CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA ESTUDOS POSTERIORES .	67
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70

CAPÍTULO I

## I N T R O D U Ç Ã O

### I.1. Tiouréia e suas Propriedades

Tiouréia ou tiocarbamida,  $S = C(NH_2)_2$ , PM.76,12, é um composto cristalino branco que funde aproximadamente a  $180^\circ C$ , solúvel em água e em álcool, mas pouco solúvel em éter. A solução aquosa de tiouréia apresenta reação neutra. A tiouréia mostra pronunciada propriedade de formar compostos por coordenação, formando com os 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<sup>(1)</sup>.

Os complexos formados com tiouréia são na sua quase totalidade de natureza catiônica<sup>(1)</sup>. A tiouréia reage com numerosos cátions e ânions para dar soluções coloridas de importância em química analítica<sup>(94)</sup>.

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)<sup>(66)</sup> e rutênio (azul). O selênio-IV é reduzido à forma elementar, vermelho. O antimônio dá uma coloração amarela fraca e o paládio dá coloração amarela forte. Rênio desenvolve coloração amarela na presença de cloreto estano<sup>(2)</sup>.

A tiouréia é um agente redutor relativamente forte. Em meio ácido é oxidada ao dissulfeto de formamidina, que existe como um sal em solução. A oxidação da tiouréia ao dissulfeto pela ação de agentes oxidantes fortes como cloratos, cromatos e bromatos, pode ser usada para a sua determinação<sup>(55)</sup>.

As propriedades básicas da tiouréia são extremamente fracas como foi demonstrado<sup>(85)</sup> por uma mudança insignificante no pH de uma solução diluída de ácido forte à qual foi adicionada tiouréia (constante de ionização básica provavelmente menor que  $10^{-5}$  em solução aquosa).

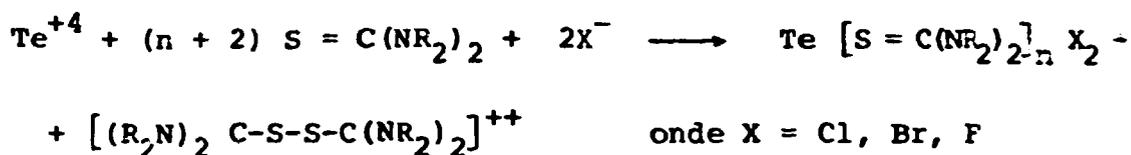
Tiouréia é estável em solução aquosa à temperatura ambiente, mas se decompõe lentamente em temperaturas altas. Um dos produtos de hidrólise é o  $H_2S$ .

Yoe e Overholser<sup>(94)</sup> estudaram a reatividade de várias tiouréias substituídas com íons inorgânicos. Os resultados mostraram que as tiouréias substituídas, isto é, compostos contendo o grupo  $>N-\overset{\underset{||}{S}}{C}-N<$  reagem de maneira semelhante à própria tiouréia. Os nitrogênios podem estar ligados a radicais arila, alquila ou -NHR.

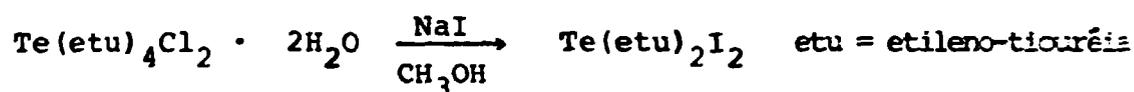
### I.1.1. Complexos de telúrio com tiouréia

Complexos derivados do telúrio com tiouréia foram pesquisados por Foss e colaboradores<sup>(29)</sup>. Estes complexos podem ser obtidos a partir da reação de  $TeO_2$  em meio clorídrico com tiouréia ou seus derivados em solução aquosa de metanol. A redução do telúrio-IV ocorre levando à formação de um com

plexo de telúrio-II e forma-se o cátion dissulfeto de formamida devido à oxidação da tiouréia:



Os iodetos correspondentes<sup>(27,30)</sup>, tiocianatos<sup>(27,29,30)</sup>, nitratos<sup>(31)</sup> e percloratos<sup>(28,31)</sup> podem ser produzidos por reações de troca iônica. Um aumento<sup>(29,31)</sup> ou diminuição<sup>(27,30)</sup> no número de coordenação do átomo de telúrio é possível como pode ser visto nos exemplos abaixo:



Sulfatos<sup>(90)</sup>, nitratos<sup>(31,90)</sup> e oxalatos<sup>(90)</sup> também são conhecidos.

Alguns complexos de telúrio tetravalente são citados por Foss e Johannessen<sup>(33)</sup>, por Aynsley e Campbell<sup>(10)</sup> e por Tronev e Grigorovich<sup>(84)</sup>. A redução destes compostos ocorre com facilidade<sup>(10,32)</sup>.

Complexos de telúrio-II com tiouréias substituídas, tri-coordenados, foram estudados por Hange e Vikane<sup>(37)</sup> e suas estruturas moleculares e cristalinas foram determinadas.

O telúrio-IV reage com tiouréia produzindo uma cor

amarela intensa que é importante em determinações colorimétricas de telúrio em soluções ácidas moderadamente fortes<sup>(2)</sup>. Nielsch e Giefer realizaram um estudo espectrofotométrico do complexo telúrio tiouréia em meio nítrico<sup>(66)</sup>, sulfúrico e fosfórico<sup>(67)</sup> e observaram que a absorvância máxima do complexo ocorre em 310-320 nm.

Abrão<sup>(2)</sup> desenvolveu um método para a separação de 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 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. Verificou também que o telúrio-IV reage com tiouréia rapidamente, mas o complexo entre tiouréia e telúrio-VI, se formado, é conseguido muito lentamente à temperatura ambiente e provavelmente necessita de aquecimento para intensificar sua formação (provavelmente é reduzido a telúrio-IV e complexado). Considera ser preferível a adição de redutor antes da adição de tiouréia para que o telúrio-VI seja reduzido a telúrio-IV.

### I.1.2. Complexos de molibdênio com tiouréia

Na literatura pouco se encontrou sobre a complexação de molibdênio com tiouréia.

Spitsyn e colaboradores<sup>(76)</sup> estudaram as condições de preparação de compostos de molibdênio-III e molibdênio-V com tiouréia, de composições  $[\text{MoCl}_3(\text{tu})_3]$ ,  $[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{tu})_8]\text{Cl}_4$  e

$[\text{Mo}_2\text{O}_3(\text{tu})_8]\text{Br}_4$  onde tu=tiouréia. Os autores partem de hexacloromolibdato e hexabromomolibdato de potássio para a preparação de compostos de molibdênio-III e de oxopentacloromolibdato de potássio,  $\text{K}_2[\text{MoOCl}_5]$ , para a preparação de compostos com molibdênio-V.

Madhok <sup>(54)</sup> sintetizou e caracterizou complexos diméricos de MoCl com tiouréias substituídas.

Alguns complexos de  $\text{Mo}(\text{CO})_5$  com tiouréias substituídas foram preparados por Baghlaf e colaboradores <sup>(12)</sup> e caracterizados por meio de análise elementar, espectros de absorção no infravermelho, ultravioleta, visível e ressonância magnética nuclear.

Rênio(VII) foi determinado por espectrofotometria em amostras contendo excesso de molibdênio(VI). O método <sup>(72)</sup> envolve redução seletiva de rênio(VII) a rênio(V) com excesso de tiouréia, em meio HCl, reação com  $\text{NH}_4\text{MoO}_4$  e medida da absorção a 750 nm. O limite de detecção foi 0,14  $\mu\text{g Re/ml}$ .

## I.2. Importância do Par $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em Medicina Nuclear

O  $^{99}\text{Mo}$  é de grande importância, porque seu decaimento radioativo <sup>(49)</sup> (Fig.1) gera o  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , um dos radioisótopos mais utilizados em diagnósticos médicos. O desenvolvimento de técnicas que permitem uma visualização clara e segura de estruturas anatómicas está diretamente atribuído ao uso deste radionuclídeo.

O  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  decai por transição isomérica de acordo com

o esquema de decaimento apresentado na figura 1.

Sua emissão principal é o foton de 0,14 MeV<sup>(63,47)</sup> o qual tem penetração adequada nos tecidos, possibilita uma boa colimação e pode ser detectado eficientemente por meio de um cintilador de NaI. Sua meia-vida física (6,02 h) e a ausência de emissão  $\beta$ , permitem a administração de atividades altas (da ordem de  $10^9$  Bq) atingindo assim taxas altas de contagem sem que o paciente seja exposto a doses elevadas de radiação<sup>(46)</sup>.

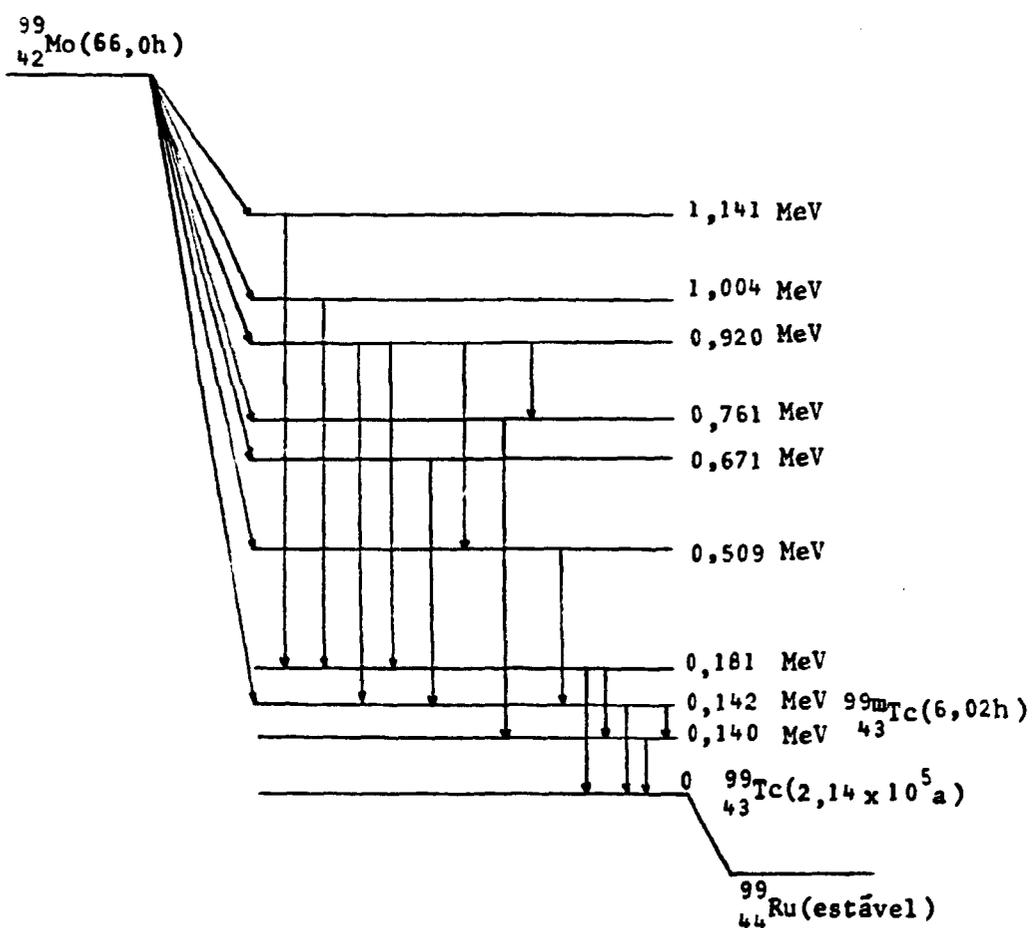


Figura 1 - Esquema de Decaimento Radioativo do  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (simplificado)

As aplicações do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  abrangem dois grupos, dependendo da forma química em que é administrado. Quando na forma

de pertecnetato ( $\text{TcO}_4^-$ ) ele é captado por quase todos os tecidos do corpo e assim ele é usado para estudos dinâmicos cardíacos<sup>(4)</sup>, localização de tumor cerebral<sup>(83)</sup>, cintilografia do cérebro, da tireóide e de glândulas salivares<sup>(4)</sup>, e quando em seus estados de oxidação inferiores incorporado a compostos orgânicos ou inorgânicos é usado para muitos fins conforme mostram os exemplos seguintes: Macroagregado de Soro Albumina Humana -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  → usado em cintilografia do pulmão<sup>(23)</sup> e estudos de fluxos sanguíneos<sup>(69)</sup>; fibrinogênio -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  → estudos circulatórios (Trombose)<sup>(19,92)</sup>; Ácido 2,3- Dimercaptosuccínico (DMSA) -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  e Glucoheptonato de Sódio -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  → cintilografia renal<sup>(16)</sup>; Pirofosfatos -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , Polifosfatos -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , Metileno-fosfonato ( $\text{MDP-}^{99\text{m}}\text{Tc}$ ) → usados em cintilografia óssea<sup>(80)</sup>.

O fato do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  ( $t_{1/2} = 6,02$  h) ser formado no decaimento do  $^{99}\text{Mo}$  ( $t_{1/2} = 66,0$  h) possibilita que este seja usado a grandes distâncias do local de produção, na forma de gerador  $^{99}\text{Mo-}^{99\text{m}}\text{Tc}$  (17,71,87).

### 1.2.1. Conceito de gerador de radioisótopos

Um gerador de radioisótopos é um sistema composto por dois radionuclídeos, um dos quais possui meia-vida longa (chamado pai) que gera, por decaimento, um outro de meia-vida curta (chamado filho).

Os dois constituem um par em equilíbrio radioativo. A atividade do sistema decresce com a meia-vida do nuclídeo pai, e o princípio consiste em separar o elemento filho.

No caso de duas substâncias com uma relação radioativa, o número de átomos do elemento filho  $N_2^t$  depois de um certo tempo  $t$  é expresso pela equação (I) <sup>(46)</sup>.

$$N_2^t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (\text{I})$$

onde:

$N_1^0$  = representa o número de átomos do pai no tempo  $t = 0$

$N_2^0$  = representa o número de átomos do filho no tempo  $t = 0$

$\lambda_1 = \frac{0,693}{T_1}$  representa a constante de decaimento do pai para  $t_{1/2} = T_1$

$\lambda_2 = \frac{0,693}{T_2}$  representa a constante de decaimento do filho para  $t_{1/2} = T_2$

Os dois radionuclídeos que formam o gerador têm meias-vidas diferentes. Como o pai tem, normalmente, uma meia-vida longa e o elemento filho tem uma meia-vida curta, o equilíbrio radioativo se estabelece após um certo tempo, o qual depende das constantes de decaimento dos dois radioisótopos.

O tempo requerido para alcançar este equilíbrio, denominado tempo de equilíbrio, é expresso pela fórmula seguinte:

$$t_e = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (\text{II})$$

No tempo zero, quando o pai está puro (separado do seu elemento filho) este se desintegra produzindo o filho (figura 2). No equilíbrio, a atividade do filho atinge um máximo. A partir desse tempo, a atividade do sistema decresce com

a meia-vida do pai. Se o nuclídeo filho for quimicamente separado, este assumirá suas características nucleares e decairá com sua meia-vida.

No sistema, o elemento pai novamente se desintegra produzindo o filho, o equilíbrio é novamente alcançado e o filho separado.

O processo é contínuo, sendo que o número de separações possíveis depende apenas da meia-vida do pai.

A frequência com que o filho é separado depende da velocidade com a qual o equilíbrio radioativo é estabelecido, de acordo com a expressão (II).

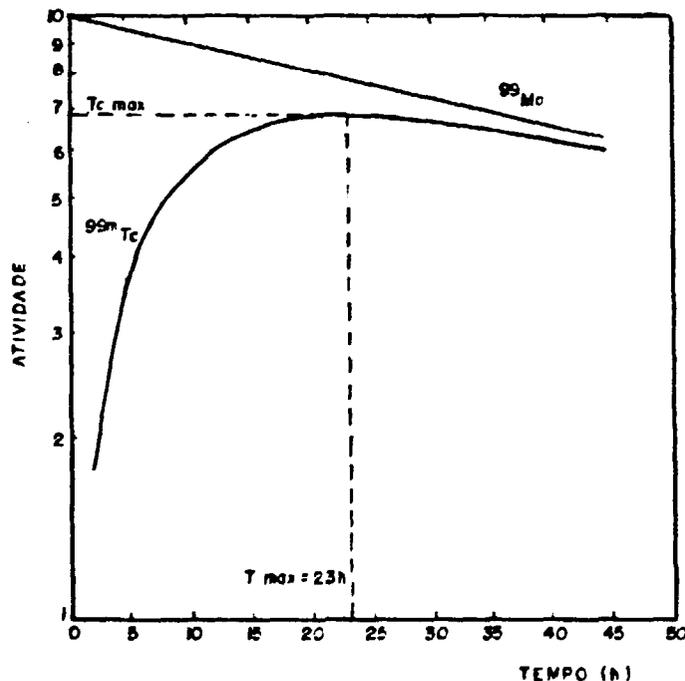


Figura 2 - Curva de Crescimento-Decaimento do par  $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$

### I.2.2. Métodos de separação do $^{99m}\text{Tc}$ do $^{99}\text{Mo}$

Os métodos mais comuns para a separação do  $^{99m}\text{Tc}$  do  $^{99}\text{Mo}$  são: a cromatografia, a extração por solventes e a sublimação<sup>(17)</sup>.

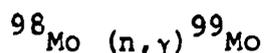
Destes, o mais empregado é a cromatografia em coluna que se baseia na diferença relativa entre os coeficientes de distribuição dos ânions molibdato e pertecnetato em óxido de alumínio. A passagem de solução salina fisiológica através da coluna de alumina contendo íons molibdato e pertecnetato adsorvidos resultará na eluição do componente pertecnetato.

Comercialmente, têm sido desenvolvidos muitos geradores deste tipo os quais permitem que a separação seja realizada com simplicidade, segurança e eficiência e com um risco mínimo de contaminação bacteriológica.

### I.3. Produção de Molibdênio-99

Os processos mais comuns de se produzir  $^{99}\text{Mo}$  são pela ativação de  $^{98}\text{Mo}$  com nêutrons térmicos ou também como resultado da fissão do  $^{235}\text{U}$ , ambos realizados em reator nuclear<sup>(39)</sup>.

No primeiro método, o  $^{99}\text{Mo}$  é produzido pela irradiação de  $^{98}\text{Mo}$  com nêutrons de acordo com a reação:

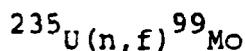


Trata-se de um processo simples, mas para se obter

$^{99}\text{Mo}$  com atividade específica alta deve-se usar alvo enriquecido e fluxo de nêutrons térmicos maior do que  $10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{s}$ , porque a secção de choque de ativação para o  $^{98}\text{Mo}$  é baixa (0,51 barns) e a porcentagem isotópica do  $^{98}\text{Mo}$  no molibdênio natural também é pequena, 24,6%<sup>(68)</sup>.

Os materiais alvos mais frequentemente usados são o trióxido de molibdênio<sup>(3,42)</sup> e o molibdênio metálico<sup>(45)</sup>, ambos aptos a serem irradiados em fluxos de nêutrons altos. Outros compostos de molibdênio<sup>(41,53)</sup> também são empregados, porém em fluxos baixos (incluindo alguns complexos usados no enriquecimento do  $^{99}\text{Mo}$  pela reação de Szilard Chalmers)<sup>(11,20,56)</sup>.

Para a produção de geradores de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  o segundo processo é preferencial porque se forma  $^{99}\text{Mo}$  com atividade específica alta, capaz de ser adsorvido em pequenas colunas de alumina que darão origem à soluções de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  com alta concentração radioativa. A fissão do urânio produz o  $^{99}\text{Mo}$  conforme a reação:



neste caso, entretanto, a seleção da forma química do alvo e a separação do  $^{99}\text{Mo}$  com qualidades aceitáveis para uso médico são complexas.

Como material alvo pode-se usar o urânio natural ou enriquecido, na forma de urânio metálico<sup>(25,26,65)</sup>. Entretanto, quando se usam alvos altamente enriquecidos são necessárias precauções especiais quanto à dissipação do calor nuclear o qual pode ser localizado e então muito intenso. Este problema pode ser contornado com segurança pela formação de ligas de U-Al<sup>(78)</sup>.

Para o urânio com enriquecimento baixo em  $^{235}\text{U}$  os alvos mais convenientes são os óxidos de urânio <sup>(39,64,61)</sup>.

A literatura cita também estudos sobre a produção de  $^{99}\text{Mo}$  e  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  em ciclotron <sup>(5,14)</sup> por meio do bombardeamento do molibdênio natural com prótons de 25 MeV e por meio de reações nucleares de prótons de 22 MeV com alvos isotopicamente enriquecidos em  $^{100}\text{Mo}$ .

### I.3.1. Métodos de separação do $^{99}\text{Mo}$ dos produtos de fissão

#### I.3.1.1. Processos nos quais se usa a cromatografia em coluna

Em 1962, Tucker e colaboradores <sup>(86)</sup> irradiaram ligas altamente enriquecidas de U-Al (93,15% de  $^{235}\text{U}$ ) e após a irradiação estas foram dissolvidas em solução 6M de  $\text{HNO}_3$ . O molibdênio e o telúrio foram separados usando coluna de alumina sendo o primeiro recuperado pela eluição com solução 1M de  $\text{NH}_4\text{OH}$ . O método é descrito no Manual de Produção de Radionuclídeos de Brookhaven <sup>(77)</sup>. Este foi o primeiro processo de separação do  $^{99}\text{Mo}$  dos produtos de fissão.

Richards <sup>(71)</sup> adicionou ao método uma fase de purificação final onde o  $^{99}\text{Mo}$  é reabsorvido em resina de troca aniônica forte, lavada para remover as impurezas radioativas em nível de traços e o produto final é eluído com solução 1,2N de HCl.

Na Austrália também foi desenvolvido um método semelhante ao proposto por Tucker, utilizando-se porém como alvo o dióxido de urânio natural <sup>(39)</sup>.

Arino e Kramer<sup>(9)</sup> estabeleceram um processo para a separação e purificação do  $^{99}\text{Mo}$  com alta atividade específica o qual utiliza como adsorvente grãos de carbono revestidos com prata (Ag-C). Este sistema adsorve seletivamente e quantitativamente o molibdênio de uma solução sulfúrica diluída de produtos de fissão. Acima de 80% do  $^{99}\text{Mo}$  adsorvido pode ser recuperado com solução diluída de NaOH, obtendo-se  $^{99}\text{Mo}$  com alta pureza radionuclídica (> 99%).

O método desenvolvido por El-Garhy e colaboradores<sup>(26)</sup> consiste na dissolução do alvo (urânio natural) em  $\text{HNO}_3$  com gotas de HCl, evaporação das espécies voláteis e adsorção do par  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  em coluna de sílica gel. O efluente que contém o molibdênio e outros produtos de fissão é tratado com fosfato ácido de sódio e a seguir o  $^{99}\text{Mo}$  é fixado em coluna de alumina na forma de fosfomolibdato complexo. A seguir o  $^{99}\text{Mo}$  é eluído como íon molibdato com solução 10% de NaOH. Após várias reciclagens de adsorção e dessorção na alumina, o produto é totalmente livre de contaminantes.

Natsume e colaboradores<sup>(64)</sup> propõem um esquema para a separação sequencial dos produtos de fissão baseando-se na técnica da troca iônica. O alvo utilizado é o  $\text{U}_3\text{O}_8$  de composição isotópica natural dissolvido em  $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ , após irradiação. Usam um processo principal que envolve a troca catiônica e serve para separar um grupo de nuclídeos e processos secundários onde se utilizam a troca catiônica ou aniônica objetivando separações ou purificações posteriores dos produtos de fissão individuais.

Este procedimento permite a separação e a determinação

ção de elementos desde o zinco até o nióbio mas falha na recuperação do molibdênio e do telúrio (mesmo usando carregador). Kubota e Amano<sup>(43)</sup> contribuíram com este método estudando mais detalhadamente a separação quantitativa do  $^{99}\text{Mo}$  e  $^{132}\text{Te}$  dos produtos de fissão, também por troca iônica. Como no método anterior, o alvo usado foi o  $\text{U}_3\text{O}_8$ , o qual após a irradiação foi dissolvido em  $\text{HNO}_3$  seguido de tratamento com  $\text{HCl}$  concentrado. Este método também é efetivo para reduzir a contaminação com  $^{95}\text{Zr}$ - $^{95}\text{Nb}$  e  $^{103}\text{Ru}$ . Os pesquisadores concluíram que o comportamento de troca iônica destes nuclídeos é influenciado pelos parâmetros: tamanho das partículas de  $\text{U}_3\text{O}_8$ , método de dissolução do alvo, intervalo de tempo entre a dissolução e a separação e quantidade de íon urânio.

El Bayoumi e colaboradores<sup>(25)</sup> também separaram o  $^{99}\text{Mo}$  como Tucker<sup>(86)</sup>. O método consiste na dissolução do urânio metálico irradiado em  $\text{HCl}$ , volatilização do  $^{132}\text{TeH}_2$ , de isótopos de iodo e de gases provenientes da fissão e após faz-se a oxidação usando  $\text{HNO}_3$ . O molibdênio é separado usando-se coluna de alumina.

Um outro processo usado na separação do  $^{99}\text{Mo}$  dos produtos de fissão foi proposto por Levin e colaboradores<sup>(51)</sup> no qual também aplicam a técnica de extração por cromatografia em coluna. Usaram como adsorvente Teflon granular revestido com um filme de ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico (D2EHPA). O procedimento escolhido para a separação do  $^{99}\text{Mo}$  livre de carregador foi baseado nos estudos de extração do molibdênio com D2EHPA de soluções clorídricas<sup>(50)</sup> e em alguns experimentos em coluna realizados pelos pesquisadores.

### 1.3.1.2. Métodos de separação do $^{99}\text{Mo}$ dos produtos de fissão utilizando-se a extração por solventes

Lewis<sup>(52)</sup> desenvolveu um processo de recuperação e purificação do  $^{99}\text{Mo}$  baseado na extração com ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico. Irradiou ligas enriquecidas de U-Al dissolvendo-as em solução alcalina (NaOH 6N). O urânio e os produtos de fissão insolúveis na forma de hidróxidos são separados por filtração e o  $^{99}\text{Mo}$  é separado por extração com ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico em querosene. O  $^{99}\text{Mo}$  é revertido da fase orgânica com peróxido de hidrogênio acidificado e convertido em molibdato de amônio em solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$ .

Kawakami<sup>(40)</sup> introduziu uma variação neste processo, onde após duas extrações e reversões, carregou uma coluna de alumina com solução ácida de  $^{99}\text{Mo}$  e após a lavagem, o  $^{99}\text{Mo}$  foi eluído com amônia. Obteve-se o  $^{99}\text{Mo}$  radionuclidamente puro.

O  $^{99}\text{Mo}$  também pode ser extraído de uma solução nítrica de urânio fissionado, por acetil acetona em tetracloreto de carbono<sup>(38)</sup> e a reversão realizada com amônia.

Uma outra variação do método de extração é descrita por Sivaramakrishnan e colaboradores,<sup>(74)</sup> onde o  $^{99}\text{Mo}$  é separado do urânio e produtos de fissão pela precipitação com  $\alpha$ -benzoi oxima após a adição de carregador de molibdênio. O oxinato  $\alpha$ -benzóico de  $^{99}\text{Mo}$  é então dissolvido em acetato de etila e revertido com solução 6M de hidróxido de amônio. Após o processo de purificação, envolvendo repetidos ciclos de extração

por solvente e precipitação, o  $^{99}\text{Mo}$  é reprecipitado com  $\alpha$ -benzozil oxima. A grande desvantagem associada ao método é a atividade específica baixa resultante da adição de carregador.

Ejaz<sup>(24)</sup> estudou a extração do molibdênio-VI e urânio-VI de soluções clorídricas por soluções de 4-(5-nonil) piridina em xileno. A possibilidade de separação do molibdênio-VI do urânio-VI e alguns produtos de fissão também foi examinada.

Lee, Cheng e Ting<sup>(48)</sup> realizaram um estudo sobre a extração por solvente aplicado à separação do  $^{99}\text{Mo}$  de urânio em solução de ácido sulfúrico, com tri-n-octilamina (TOA) e querosene. Basearam-se nas diferentes constantes de estabilidade dos complexos formados entre  $\text{UO}_2$  (VI) e  $\text{MoO}_2$  (VI) com TOA. O urânio é revertido da fase orgânica por concentrações apropriadas de cloreto enquanto que o  $^{99}\text{Mo}$  é retirado da fase orgânica com solução de hidróxido de amônio ou carbonato de sódio.

#### 1.3.1.3. Métodos de separação utilizando-se a sublimação

A literatura cita também métodos de separação do  $^{99}\text{Mo}$  do  $\text{UO}_2$  irradiado, nos quais se usam a sublimação. Em 1976, Motojima e colaboradores<sup>(60)</sup> estudaram um método no qual o  $\text{UO}_2$  foi irradiado e convertido a  $\text{U}_3\text{O}_8$  por aquecimento ao redor de  $500^\circ\text{C}$  em atmosfera de oxigênio. Em seguida os núclídeos  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{132}\text{Te}$  e  $^{103}\text{Ru}$  foram separados do  $\text{U}_3\text{O}_8$  aquecendo-se num intervalo de temperatura de  $800$ - $1200^\circ\text{C}$ , sob vácuo. Os autores não conseguiram separação completa destes núclídeos. Entretanto, Tanase e colaboradores<sup>(81)</sup> continuaram o estudo e

em 1979 estabeleceram um novo método de sublimação semelhante ao anterior sendo que neste a sublimação completa do  $^{99}\text{Mo}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  e  $^{132}\text{Te}$  ocorre em temperaturas acima de  $1200^{\circ}\text{C}$  também sob vácuo. O  $^{99}\text{Mo}$  foi sublimado entre  $1280$ - $1300^{\circ}\text{C}$  e foi recuperado com rendimento acima de 80%.

#### I.3.1.4. Processos de separação envolvendo a técnica da precipitação

Alguns processos de separação também fazem uso da precipitação. Assim, Blagojevic e colaboradores<sup>(13)</sup> desenvolveram um método para a extração preliminar do  $^{99}\text{Mo}$  dos produtos de fissão, a partir do  $\text{UO}_2$  irradiado, baseado na reação de precipitação entre molibdênio-VI e 3-4-ditiol-tolueno. O complexo insolúvel de molibdênio é separado de outros produtos de fissão por filtração e então recuperado pela dissolução com acetona.

Tanase e colaboradores<sup>(82)</sup> separaram o  $^{99}\text{Mo}$  de outros produtos de fissão partindo-se do  $\text{UO}_2$  irradiado dissolvido em  $\text{HNO}_3$  e coprecipitando o  $^{99}\text{Mo}$  com enxofre, proveniente de uma solução de sulfeto de potássio. O  $^{99}\text{Mo}$  é coprecipitado juntamente com outros produtos de fissão e sua recuperação é feita com  $\text{NaOH}$  para uma posterior purificação. Esta técnica é válida para a separação preliminar do  $^{99}\text{Mo}$  porque reduz as quantidades de  $^{140}\text{Ba}$ ,  $^{140}\text{La}$  e  $^{131}\text{I}$  simplificando fases subsequentes.

#### I.4. Apresentação da Tese

O trabalho tem por objetivo estudar a separação entre telúrio e molibdênio utilizando tiouréia como agente complexante, com a finalidade de aplicar o método à separação do  $^{99}\text{Mo}$  dos produtos de fissão.

Como as condições de formação do complexo catiônico de telúrio com tiouréia <sup>(2)</sup> não são perfeitamente conhecidas, procurou-se nesta tese, estudar pormenorizadamente a formação do composto, bem como caracterizá-lo e ao mesmo tempo verificar se nas mesmas condições ocorreria ou não a formação do complexo com molibdênio.

Uma vez definidos os parâmetros de preparação do complexo de telúrio e tendo sido observado a não complexação com molibdênio aplicou-se o método à separação dos dois radioelementos formados na irradiação do urânio com nêutrons térmicos.

O  $^{99}\text{Mo}$  separado foi analisado por espectrometria gama e verificou-se sua retenção em colunas de alumina, em função do pH, a fim de ser preparado o gerador de  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

A seguir fêz-se a eluição do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  com solução fisiológica e o eluído foi analisado por espectrometria gama.

CAPÍTULO II

## PARTE EXPERIMENTAL

### II.1. Materiais e Equipamentos

#### II.1.1. Materiais

Radioisótopos utilizados.

Para a preparação do complexo de telúrio utilizou-se ácido telúrico irradiado, fazendo-se uso de  $^{123m}\text{Te}$  ( $t_{1/2} = 104$  d) como traçador ou o  $^{132}\text{Te}$  ( $t_{1/2} = 78$  h) proveniente da fissão do  $^{235}\text{U}$ .

Nos estudos com molibdênio usou-se o  $^{99}\text{Mo}$  de fissão ( $t_{1/2} = 66$  h) proveniente da "Atomic Energy of Canada".

Colunas Cromatográficas.

O trocador catiônico usado no estudo da retenção dos complexos foi a resina catiônica forte Dowex-50w-X8, granulometria 100-200 mesh.

A retenção do produto final ( $^{99}\text{Mo}$ ) foi verificada em alumina cromatográfica Merck, ácida, grau I.

#### II.1.2. Equipamentos

##### II.1.2.1. Medidas de radioatividade

Usou-se um espectrômetro de raios  $\gamma$  provido de de

detector de Ge-Li, Ortec, acoplado a um analisador de 4096 canais Ortec, modelo 7450.

#### II.1.2.2. Análise elementar

Determinou-se a porcentagem de C, N e H utilizando-se o aparelho "Elemental Analyser", Perkin Elmer-240, pertencente ao Instituto de Química-USP.

#### II.1.2.3. Termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial

Utilizou-se um sistema Modular de Análise Térmica, Du Pont: Analisador Térmico Modelo 990, Analisador Termogravimétrico Modelo 951, Célula Base e Célula de Calorimetria Exploratória Diferencial (600°C).

#### II.1.2.4. Espectros de absorção

Espectros de absorção na região do infravermelho.

Foram obtidos na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  por meio de um aparelho registrador Shimadzo IR-435, pertencente ao Instituto de Pesquisas Tecnológicas - SP.

Espectros de absorção na região do ultravioleta.

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

#### II.1.2.5. Medidas de pH

Utilizou-se um medidor de pH Metrohn Herisau, modelo E 350B.

#### II.1.2.6. Determinação do ponto de fusão

Utilizou-se um sistema de aquecimento Thomas acoplado a um microscópio Bristolscope.

#### II.1.3. Reagentes

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

### II.2. Estudo da Formação do Complexo Telúrio-Tiouréia e sua Retenção em Resina Catiônica. Estudos Preliminares

#### II.2.1. Experimentos usando-se ácido telúrico irradiado

Os primeiros experimentos foram baseados nos trabalhos de Abrão<sup>(1,2)</sup> nos quais o telúrio-VI é reduzido a telúrio-IV com cloridrato de hidroxilamina.

As amostras de ácido telúrico foram irradiadas em um fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s, durante 8 horas.

### II.2.1.1. Condicionamento das colunas

Colocaram-se 4 a 5 mL de resina catiônica em colunas de vidro de 9 mm de diâmetro. Estas foram lavadas com 25 mL de HCl 1N e com água destilada até eliminação do excesso de ácido.

### II.2.1.2. Preparação do complexo. Procedimento

A 5 mL de uma solução  $2 \cdot 10^{-2} M$  de ácido telúrico ( $^{123m}\text{Te}$ ) adicionou-se 1 mL de solução (25 mg/mL) de cloridrato de hidroxilamina e aqueceu-se a  $80-90^{\circ}\text{C}$  durante cinco minutos. Adicionaram-se em seguida 2 mL de uma solução (50 mg/mL) de tiouréia e deixou-se em repouso durante 10 minutos. O pH da solução manteve-se ao redor de 1,5. Formou-se um precipitado preto com aspecto metálico que foi filtrado. O filtrado, de coloração amarela, foi percolado pelo trocador a um fluxo de 1-2 gotas/min. Em seguida mediram-se as atividades das soluções carga, efluente e lavagem e determinou-se a porcentagem de retenção do complexo na resina. Considerou-se o fotopico de 158,8 keV correspondente ao  $^{123m}\text{Te}$ .

Realizaram-se seis experimentos e a retenção média foi  $(60,9 \pm 1,6)\%$ , conforme mostra a Tabela I.

Cálculo da porcentagem de retenção.

$$\% \text{ de retenção} = \frac{\text{atividade absorvida}}{\text{atividade percolada}} \cdot 100$$

TABELA I - Porcentagem de Retenção do Complexo  $^{123m}\text{Te}$ - Tiou  
rêia em Resina Catiônica Dowex-50W-X8, 100-200  
Mesh. Complexo Preparado com Solução  $2.10^{-2}\text{M}$  de  
Ácido Telúrico e Aquecimento a  $80-90^{\circ}\text{C}$  durante  
Cinco Minutos

Experimento	Retenção do Complexo na Resina (%)
1	59,4
2	60,2
3	61,8
4	62,2
5	58,9
6	62,7
Retenção Média	$(60,9 \pm 1,6)\%$

Repetiram-se os experimentos aquecendo a solução de ácido telúrico e cloridrato de hidroxilamina durante 10 minutos

Os resultados obtidos são os mostrados na Tabela II e a retenção média resultante foi  $(63,3 \pm 2,1)\%$ .

Nestes experimentos também houve formação do precipitado preto e a solução carga apresentou coloração amarela mais intensa.

TABELA II - Porcentagem de Retenção do Complexo  $^{123m}\text{Te}$ - Tiouréia em Resina Catiônica Dowex-50W-X8, Granulometria 100-200 Mesh. Complexo Preparado com Solução  $2.10^{-2}\text{M}$  de Ácido Telúrico e Aquecimento a  $80-90^{\circ}\text{C}$  durante 10 Minutos.

Experimento	Retenção do Complexo na Resina (%)
1	60,3
2	64,5
3	62,1
4	65,3
5	65,5
6	62,4
Retenção Média	$(63,3 \pm 2,1)\%$

O resíduo preto foi então submetido à análise calorimétrica exploratória diferencial conforme é citado a seguir.

II.2.1.3. Análise Calorimétrica Exploratória Diferencial do Resíduo Preto que se Forma na Preparação do Complexo Telúrio-Tiouréia

A calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma técnica termoanalítica<sup>(91)</sup> na qual se mede a diferença de energia fornecida a uma substância e/ou seu(s) produto(s) de reação e a um material de referência, em função da temperatura, enquanto os dois materiais são submetidos a uma programa

ção controlada de temperatura. O registro é a curva exploratória diferencial ou curva DSC, onde a área do pico é diretamente proporcional à quantidade de energia total liberada ou absorvida pela amostra.

Uma operação DSC permite detectar fenômenos tipo fusão, transição cristalina, transição vítrea, cristalização e reações sólido - sólido sem a liberação de produtos voláteis, os quais não podem ser detectados pela termogravimetria (vide item II.5.3) porque não ocorre variação de massa na amostra<sup>(35)</sup>.

Neste trabalho, a curva DSC do resíduo negro foi obtida em atmosfera de nitrogênio, num fluxo de 100 mL por minuto, com a célula de DSC acoplada aos módulos Célula Base e Central (990), citados em II.1.2.3.

A massa da amostra colocada em cadinho de alumínio, sem diluição, foi da ordem de 0,7 mg. Um cadinho de alumínio vazio foi usado como material de referência.

O registro da curva foi feito numa sensibilidade de 0,2 mcal/s por polegada, razão de aquecimento foi de 5°C/min e variação de uma polegada por 100°C no eixo das ordenadas.

A Figura 3 apresenta a curva termoanalítica DSC do resíduo.

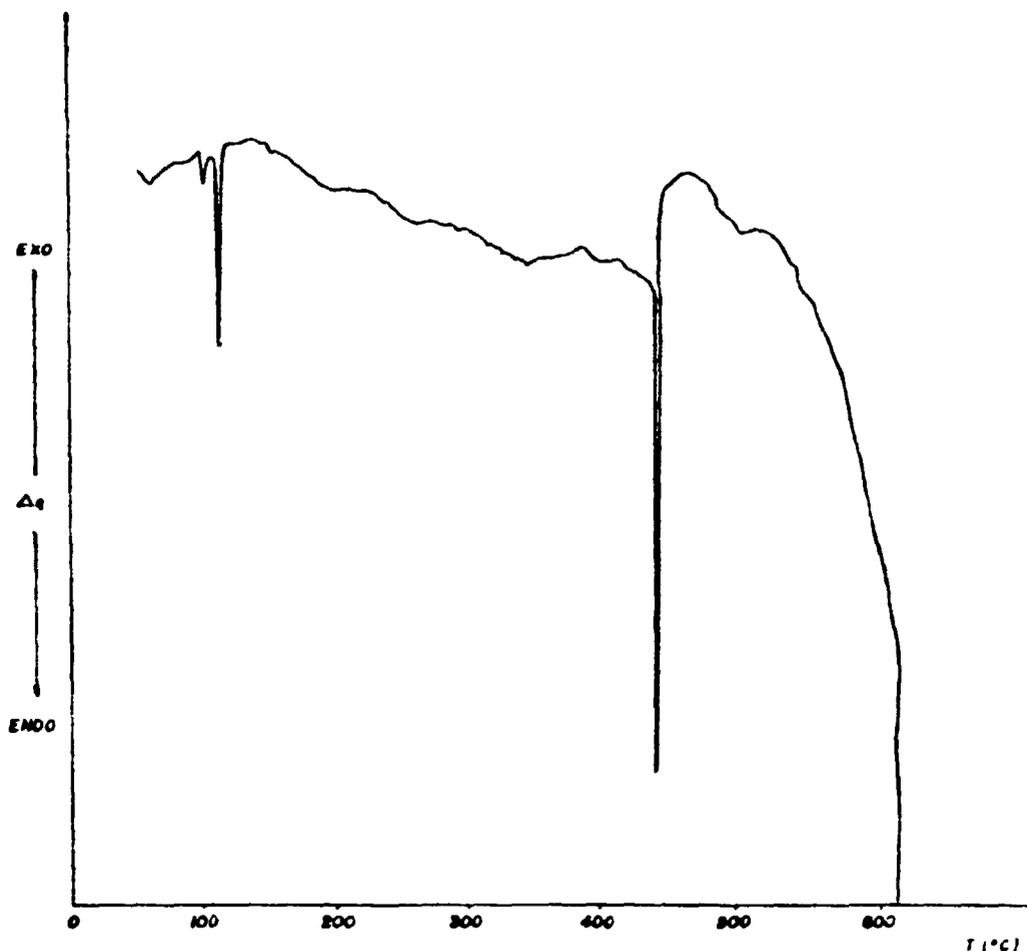


Figura 3 - Curva DSC da Decomposição Térmica do Resíduo Preto (Formado na preparação do complexo telúrio-tiouréia) em Atmosfera Inerte ( $N_2$ )

#### II.2.1.4. Redução da massa de telúrio usada na preparação do complexo telúrio-tiouréia

Com a finalidade de se evitar a formação do precipitado negro, repetiram-se os experimentos nas mesmas condições anteriores, porém usando-se solução  $10^{-3}M$  de ácido telúrico. Nestes experimentos manteve-se também o aquecimento por 10 minutos. Não houve formação do precipitado e a retenção média para seis experimentos foi  $(70,0 \pm 0,9)\%$ .

Estes resultados são apresentados na Tabela III.

TABELA III - Porcentagem de Retenção do Complexo  $^{123m}\text{Te-Tiou}$   
rêia em Resina Catiônica Dowex-50W-X8, 100-200  
Mesh. Complexo Preparado com Solução  $10^{-3}\text{M}$  de  
Ácido Telúrico

Experimento	Retenção do Complexo na Resina (%)
1	70,2
2	69,9
3	69,5
4	71,3
5	70,1
6	68,9
Retenção Média	(70,0 $\pm$ 0,9)%

II.2.1.5. Variação do intervalo de tempo decorrido entre o término da preparação do complexo e sua percolação pela resina

Na tentativa de se conseguir maior retenção do complexo na resina, preparou-se o complexo conforme citado no item II.2.1.4. e a partir desta "solução mãe" retiraram-se ali quotas em vários intervalos de tempo após a preparação, as quais a seguir foram percoladas pela resina.

Os intervalos de tempo estudados foram: 10 min., 24,

48, 72, 96, 120, 168 e 192 horas. A Figura 4 apresenta este estudo.

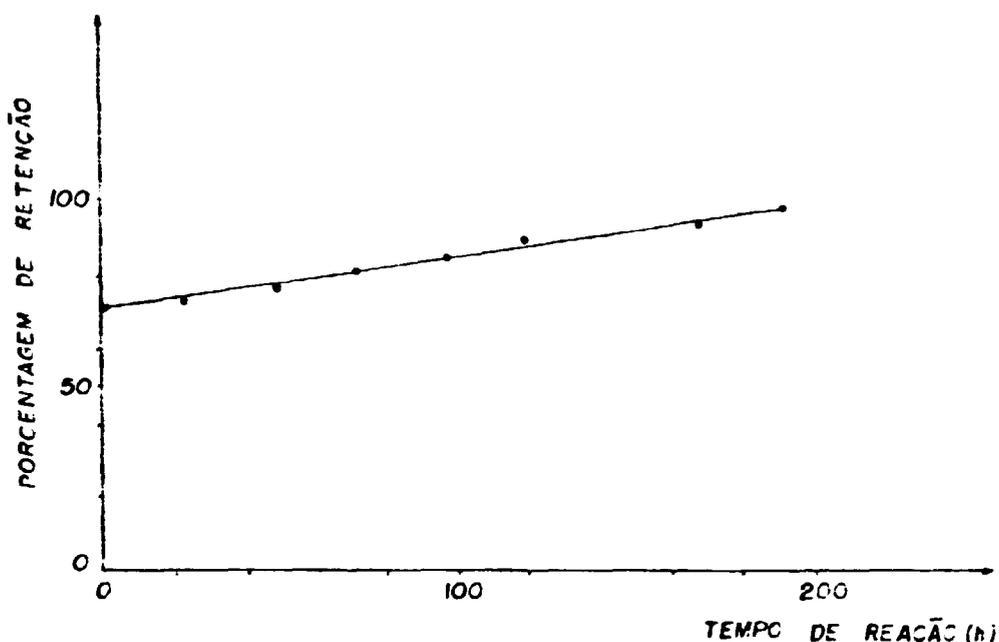


Figura 4 - Porcentagem de Retenção do Complexo  $^{123m}\text{Te}$ -Tiourea em Resina Catiônica Forte Dowex 50W-X8, 100-200 Mesh em Função do Tempo de Reação

### II.2.2. Experimentos utilizando-se $^{132}\text{Te}$ (Livre de Carregador) proveniente da fissão do $^{235}\text{U}$

#### II.2.2.1. Separação de $^{132}\text{Te}$ dos produtos de fissão

Amostras de 10 mg de  $\text{U}_3\text{O}_8$  natural foram irradiadas em ampolas de quartzo dentro de recipientes de alumínio, sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $10^{13}$  n/cm<sup>2</sup>.s durante 8 horas.

Após o período de resfriamento de dois dias, as amostras foram dissolvidas em 2 mL de  $\text{HNO}_3$  (1:1), em seguida di-

luiu-se a solução com água a fim de se obter solução 1N em ácido nítrico. Esta solução foi então percolada por uma coluna de 9 mm de diâmetro contendo 3 g de alumina cromatográfica, condicionada com solução 1N de ácido nítrico (pH = 3).

Dessa maneira foram retidos o molibdênio, o telúrio e traços de iodo.

Lavou-se a coluna com ácido nítrico diluído (0,1N) a fim de remover todo o urânio residual e produtos de fissão. Em seguida removeu-se grande parte do molibdênio lavando-se a coluna com 20 mL de solução 2N de hidróxido de amônio.

A eluição do restante do molibdênio juntamente com o telúrio foi feita com 10 mL de solução 1N de hidróxido de sódio. Acrescentou-se a esta solução 5 mg de carregador molibdato e a solução foi aquecida até ebulição, após o que, 5 mg de cloreto férrico foram adicionados. Filtrou-se o precipitado de hidróxido de ferro contendo o telúrio, e o efluente foi desprezado. O hidróxido de ferro foi dissolvido em 10 mL de solução 1M de ácido nítrico e reprecipitado com a finalidade de se obter telúrio isento de molibdênio. Dissolveu-se novamente o hidróxido de ferro em solução 1M de ácido nítrico e a solução foi percolada por coluna de resina catiônica na forma R-H com 9 mm de diâmetro e 4 cm de altura. Reteve-se assim na coluna o ferro, sendo o efluente constituído pelo telúrio.

II.2.2.2. Variação do intervalo de tempo decorrido entre o término da preparação do complexo  $^{132}\text{Te}$ -tiouréia e sua percolação pela resina

Preparação do complexo com aquecimento.

A solução ácida de  $^{132}\text{Te}$ , 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 (condicionamento das colunas é o mesmo citado no item II.2.1.1.).

Após as percolações as colunas foram lavadas com 25 mL de solução clorídrica em pH igual ao da solução carga (acredor de 1,5) e efetuaram-se as contagens das soluções carga, efluente e lavagem no fotopico de 228,2 keV relativo ao  $^{132}\text{Te}$  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 5.

Realizaram-se experimentos idênticos aos anteriores porém sem aquecer a solução contendo  $^{132}\text{Te}$  e cloridrato de hidroxilamina. A Figura 5 mostra também estes resultados obtidos.

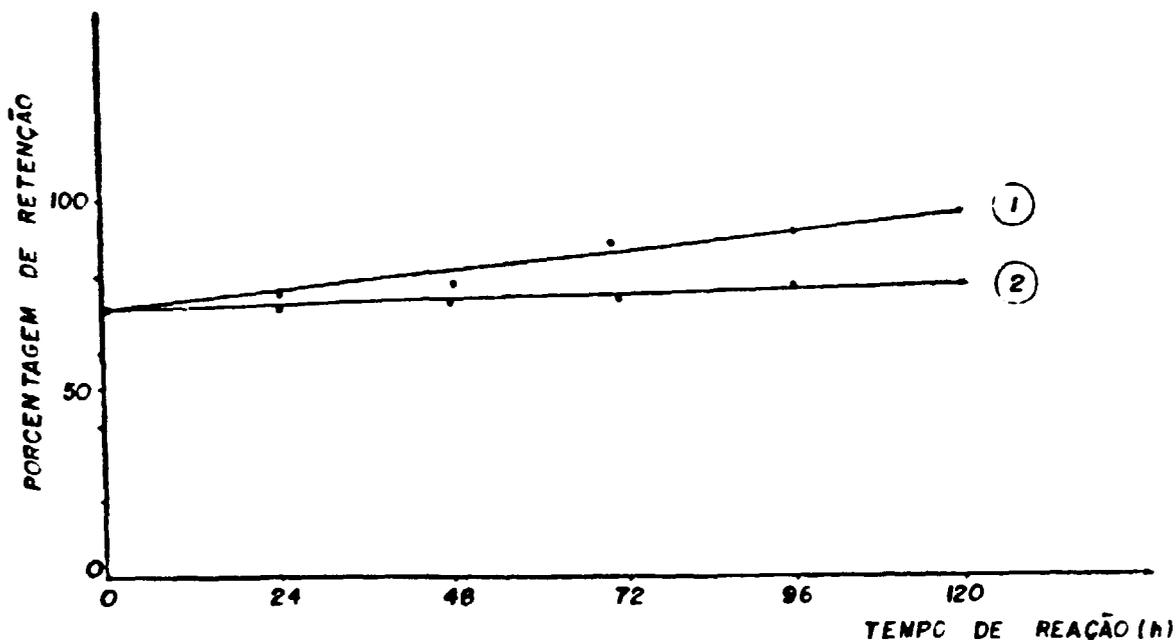


Figura 5 - Porcentagem de Retençãõ do Complexo  $^{132}\text{Te}$ -Tiou $\underline{r}$ éia em Resina Catiônica Dowex 50W-X8, 100 - 200 Mesh em Funçãõ do Tempo de Reaçãõ

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

### II.3. Estudo da Formaçãõ do Complexo Telúrio-Tiou $\underline{r}$ éia por Espectrofotometria

Em virtude de ter sido verificado que a formaçãõ do complexo é lenta nas condições em que foram realizados os estudos anteriores, fizeram-se experimentos baseados nos trabalhos de Nielsch e Giefer<sup>(67)</sup> segundo os quais o telúrio em á $\underline{c}$ ido sulfúrico pode ser quantificado, como complexo de telúrio-tiou $\underline{r}$ éia, por espectrofotometria, e o má $\underline{x}$ imo de absorçãõ do complexo situa-se em 310-320 nm.

Assim, 50 mg de telúrio elementar foram dissolvidos

em 2 mL 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 5 mL 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 absorbâncias máximas: 0,46 0,76 0,89 0,94 0,94 e 0,94 (Figura 6).

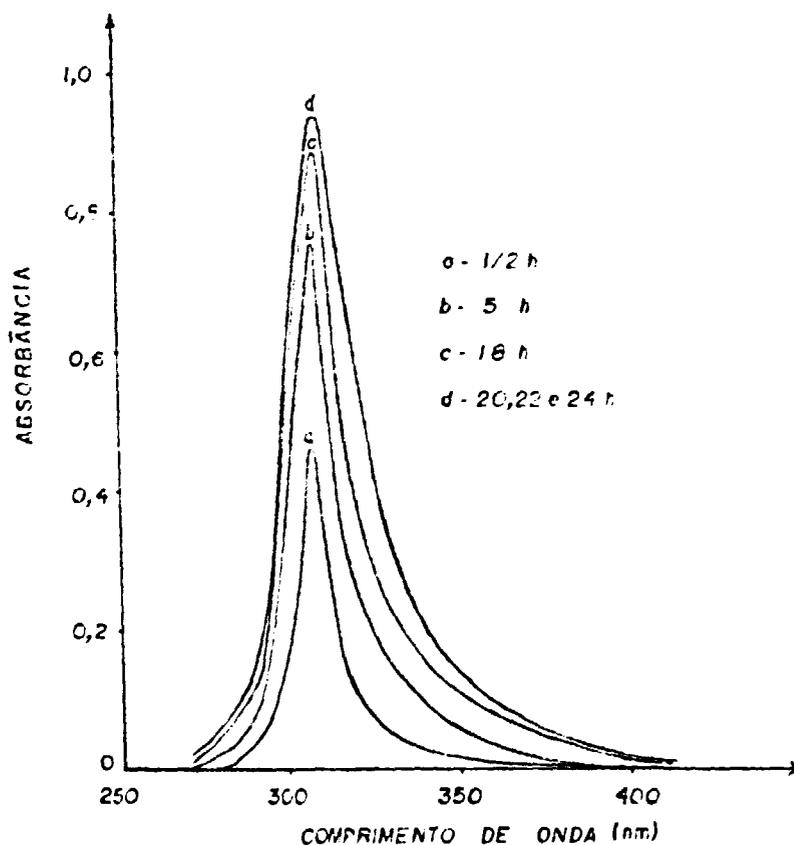


Figura 6 - Espectros de Absorção do Complexo Telúrio-Tiouréia em Meio  $H_2SO_4$ , 30 Minutos, 5, 18, 20, 22 e 24 Horas Após a sua Preparação.

### II.3.1. Variação da massa de tiouréia

Considerando-se a massa de tiouréia grande, indicada pelos autores mencionados<sup>(67)</sup>, novos experimentos foram realizados conforme procedimento anterior (item II.3), porém usaram-se massas de tiouréia igual a 5 g, 2,5 g, 1,0 g e 0,5 g.

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 7.

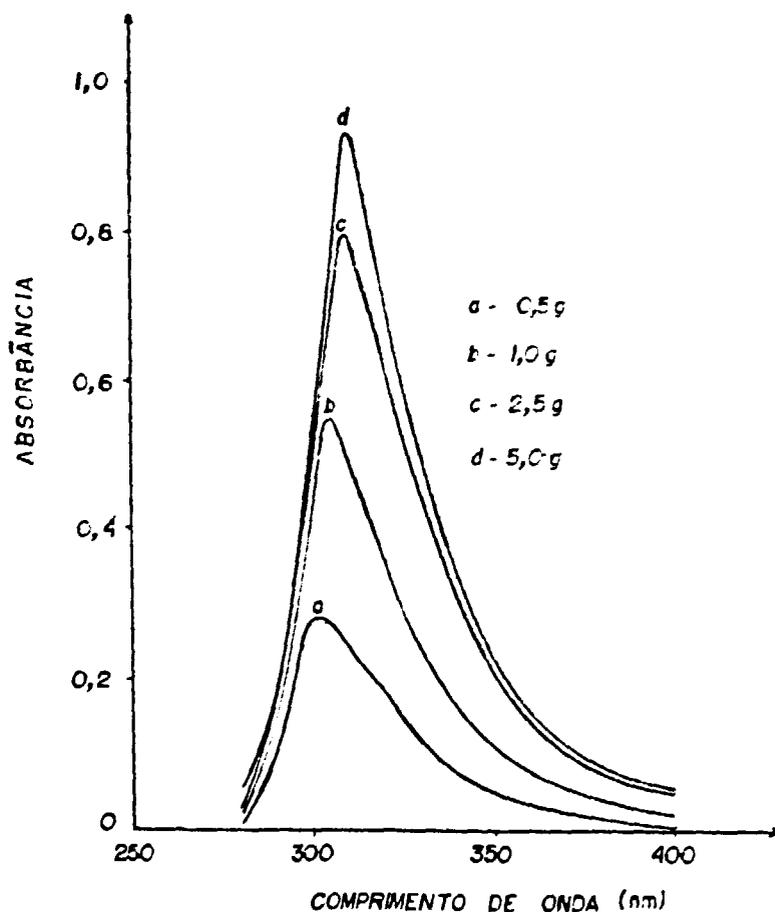


Figura 7 - Espectros de Absorção do Complexo Telúrio-Tiouréia em Meio  $H_2SO_4$ , 24 Horas Após a Preparação. Variação da Massa do Complexante.

### II.3.2. Preparação do complexo usando-se 0,5 g de tiouréia e aquecimento

Adotou-se o mesmo procedimento citado em II.3. Adicionaram-se 2 mL de ácido sulfúrico concentrado, 0,5 g de tiouréia e elevou-se o volume a 50 mL. 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 8.

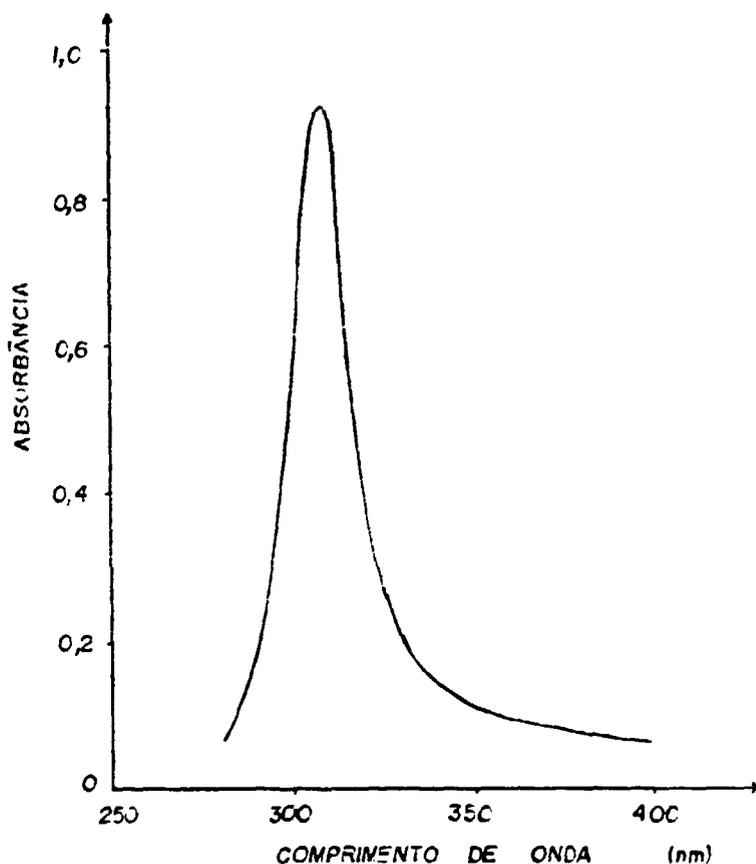


Figura 8 - Espectro de Absorção do Complexo Preparado com 0,5 g de Tiouréia e Aquecimento (meio  $H_2SO_4$ ). Medidas de Absorvância 30 Minutos Após a Preparação

### II.3.3. 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<sup>(67)</sup>, porém utilizando-se 0,5 g de tiouréia, aquecendo-se a 80°C e percolação da solução, 30 minutos após a preparação, em resina de troca catiônica.

Lavou-se a coluna com 25 mL de água em pH ácido semelhante ao pH do complexo ( $\approx 1,0$ ).

Registraram-se os espectros de absorção da solução influente e do efluente mais a água de lavagem, conforme mostrado na Figura 9.

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

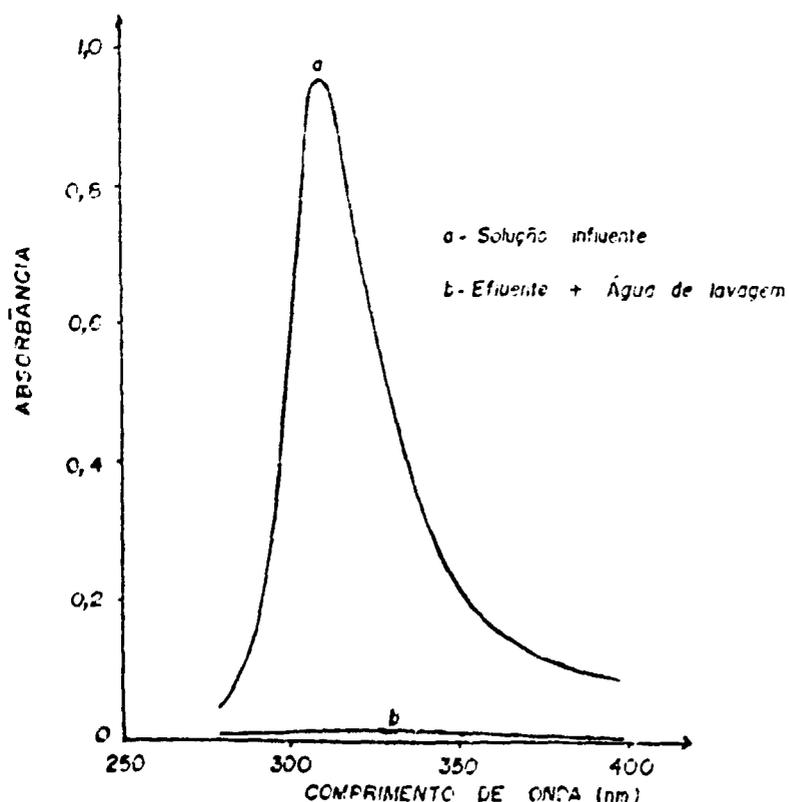


Figura 9 - Espectros de Absorção no Ultravioleta, do Complexo, do Efluente e da Solução de Lavagem. Percolação em Resina Catiônica Forte Dowex 50W-X8, 100-200 Mesh. (30 minutos após a preparação).

II.4. Preparação do Complexo Telúrio-Tiouréia Utilizando-se  
 $^{123m}\text{Te}$  e  $^{132}\text{Te}$  e Estudo de suas Retenções em Resina  
Catiônica

Baseando-se nos estudos realizados conforme o item II.3, estudou-se a seguir o comportamento de complexos de telúrio-tiouréia ( $^{123m}\text{Te}$  com carregador e  $^{132}\text{Te}$  livre de carregador) em resina catiônica forte.

O condicionamento das colunas é o mesmo citado no item II.2.1.1.

Procedimento para a preparação do complexo.

A uma alíquota de 10 mL de solução  $10^{-3}\text{M}$  de ácido telúrico ( $^{123m}\text{Te}$ ) adicionou-se 0,5 mL de ácido sulfúrico concentrado e 1 mL de solução (25 mg/mL) de cloridrato de hidroxilamina. Aqueceu-se a solução a 80-90°C durante cinco minutos. Adicionou-se 0,5 g de tiouréia e continuou-se o aquecimento por mais cinco minutos. O pH da solução final manteve-se ao redor de 1,0.

Após 30 minutos percolou-se uma alíquota da solução por resina de troca iônica e lavou-se com 25 mL de água acidulada em pH igual ao da solução carga.

As atividades das soluções carga, efluente e lavagem foram verificadas para a determinação das retenções.

O mesmo procedimento foi adotado para a preparação

do complexo com  $^{132}\text{Te}$ . Utilizaram-se alíquotas de 10 mL de solução de  $^{132}\text{Te}$  (livre de carregador).

Os resultados de seis experimentos tanto para o  $^{123m}\text{Te}$  como para o  $^{132}\text{Te}$  encontram-se na Tabela IV e as retenções médias respectivas foram  $(98,6 \pm 0,8)\%$  e  $(98,0 \pm 1,6)\%$ .

TABELA IV - Retenção do Complexo Telúrio-Tiouréia em Resina Catiônica Forte, Dowex 50W-X8, Granulometria 100-200 Mesh

Experimento	% de Retenção	
	$^{123m}\text{Te}$	$^{132}\text{Te}$
1	99,0	99,5
2	99,6	96,1
3	98,2	97,0
4	97,2	99,1
5	98,8	99,6
6	99,1	96,7
Retenção Média	$(98,6 \pm 0,8)\%$	$(98,0 \pm 1,6)\%$

#### II.5. Caracterização do Complexo Telúrio-Tiouréia

Preparou-se o complexo utilizando-se solução de ácido telúrico não irradiado, adicionando-se cloridrato de hidroxilamina em meio ácido sulfúrico e aquecimento da solução. Seguiu-se adição de tiouréia e aquecimento. A solução foi deixada em repouso durante 24 horas e filtrou-se.

O produto foi lavado com éter anidro, para análise posterior e seco a vácuo, apresentando-se na forma de cristais amarelos cujo ponto de fusão é 115°C. No estado sólido e em contato com o ar torna-se escuro com o decorrer do tempo. Quando dissolvido em água a solução é rapidamente escurecida, provavelmente devido ao desproporcionamento, dando telúrio elementar<sup>(29,10)</sup>.

O composto foi caracterizado por meio de análise elementar, espectro de absorção no infravermelho e análise termogravimétrica.

#### II.5.1. Análise elementar

Determinou-se a porcentagem de C, N e H com auxílio do aparelho "Elemental Analyser" citado em II.1.2.2. A porcentagem de enxofre foi determinada pelo método semi-micro de Schöniger<sup>(89)</sup>, o qual envolve uma titulação com solução padrão de hidróxido de sódio usando-se vermelho de metila como indicador.

Os valores experimentais obtidos para estes elementos foram:

N = 19,41%      C = 8,10%      H = 2,91%      e      S = 29,50%

Uma provável composição química cujas porcentagens elementares mais se aproximam desses valores é de fórmula:  $[\text{Te}(\text{tu})_4](\text{SO}_4)_2$  onde tu=tiouréia. Os valores teóricos para este composto são:

N = 17,95%      C = 7,60%      H = 2,60%      e      S = 30,80%

### II.5.2. Espectro de absorção na região do infravermelho

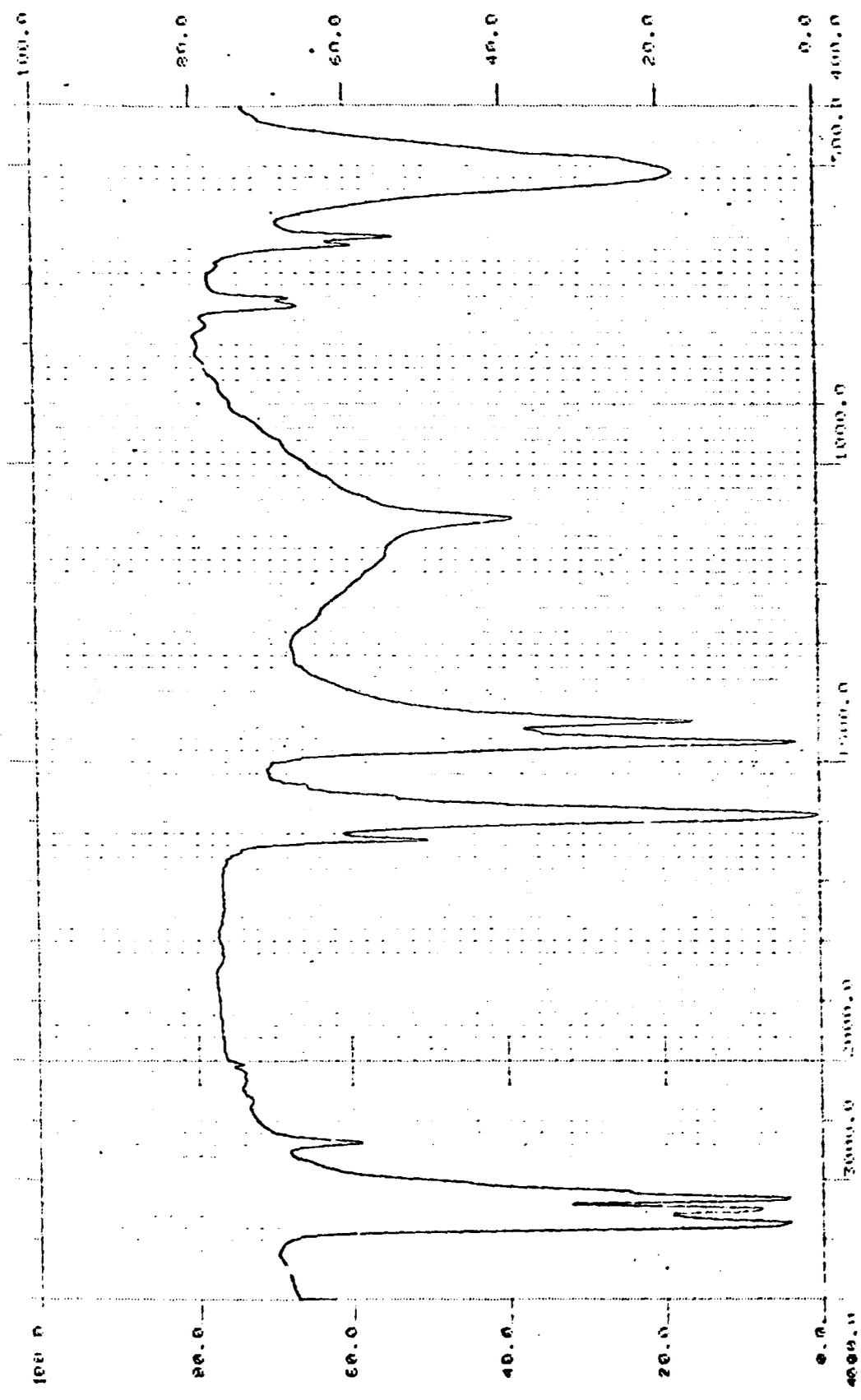
Os espectros de absorção no infravermelho foram registrados na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  e as amostras foram preparadas na forma de pastilha de brometo de potássio, cuja concentração do composto e do ligante foi ao redor de 2%.

As Figuras 10 e 11 apresentam os espectros do ligante e do complexo respectivamente.

### II.5.3. Análise termogravimétrica

A termogravimetria é uma técnica na qual a variação de massa de uma substância e/ou de seu(s) produto(s) de reação é medida em função da temperatura, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura <sup>(34)</sup>. A curva correspondente, de perda ou de ganho de massa em função da temperatura é denominada curva termogravimétrica ou simplemente curva TG. A estequiometria exata das reações químicas pode ser estabelecida pelo uso da termogravimetria enquanto que por DSC estas mudanças são indicadas apenas por um pico endotérmico ou exotérmico <sup>(22)</sup>.

Na termogravimetria derivada, DTG, as curvas obtidas correspondem à derivada primeira da curva termogravimétrica e nas quais as inflexões são substituídas por picos que delimitam áreas proporcionais às alterações de massa sofridas pela amostra <sup>(35)</sup>. Os picos agudos das curvas permitem distin



**Figura 10** - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do Ligante Tiouréa.

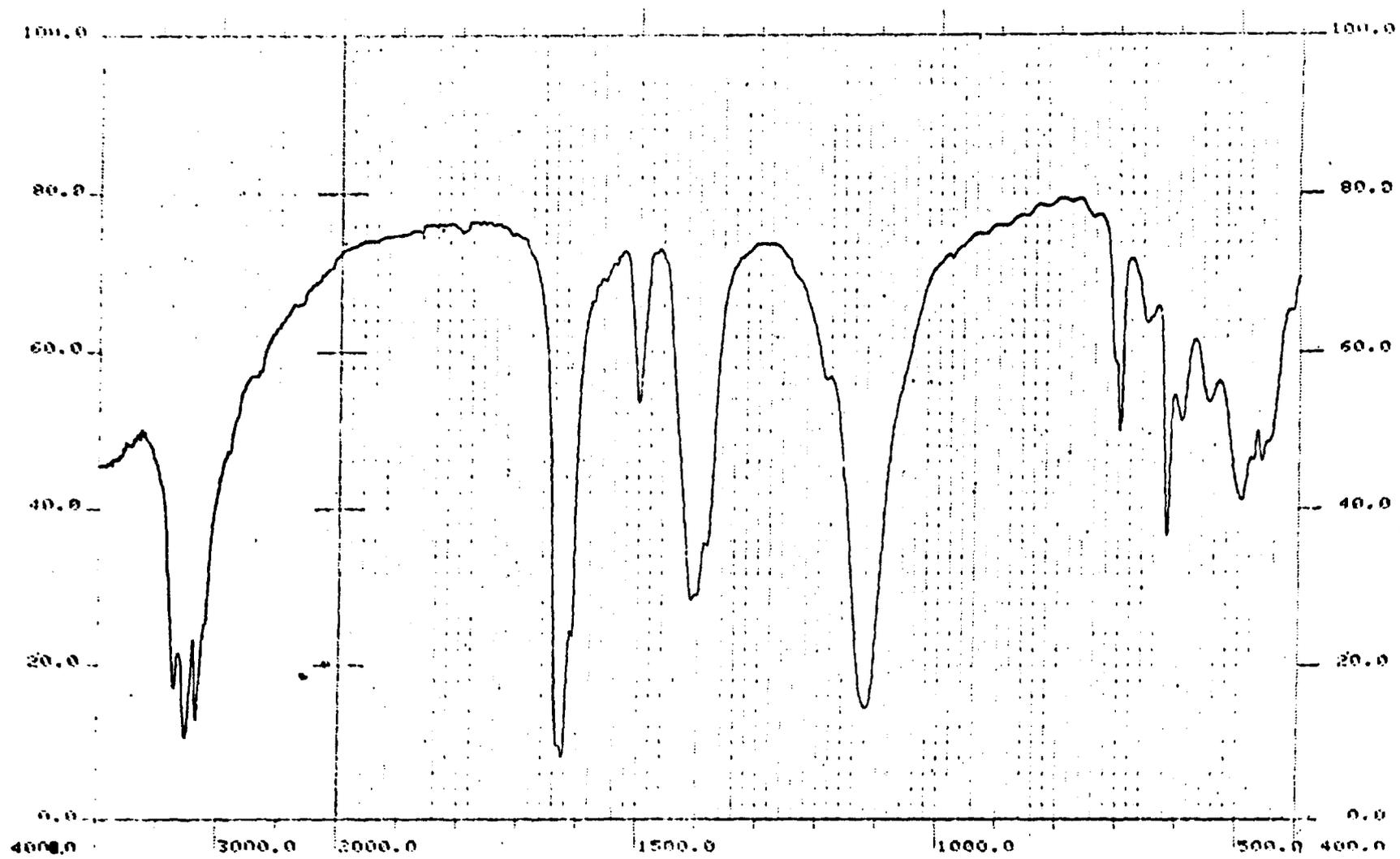


Figura 11 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do Complexo Formado entre Telúrio e Tiouréia.

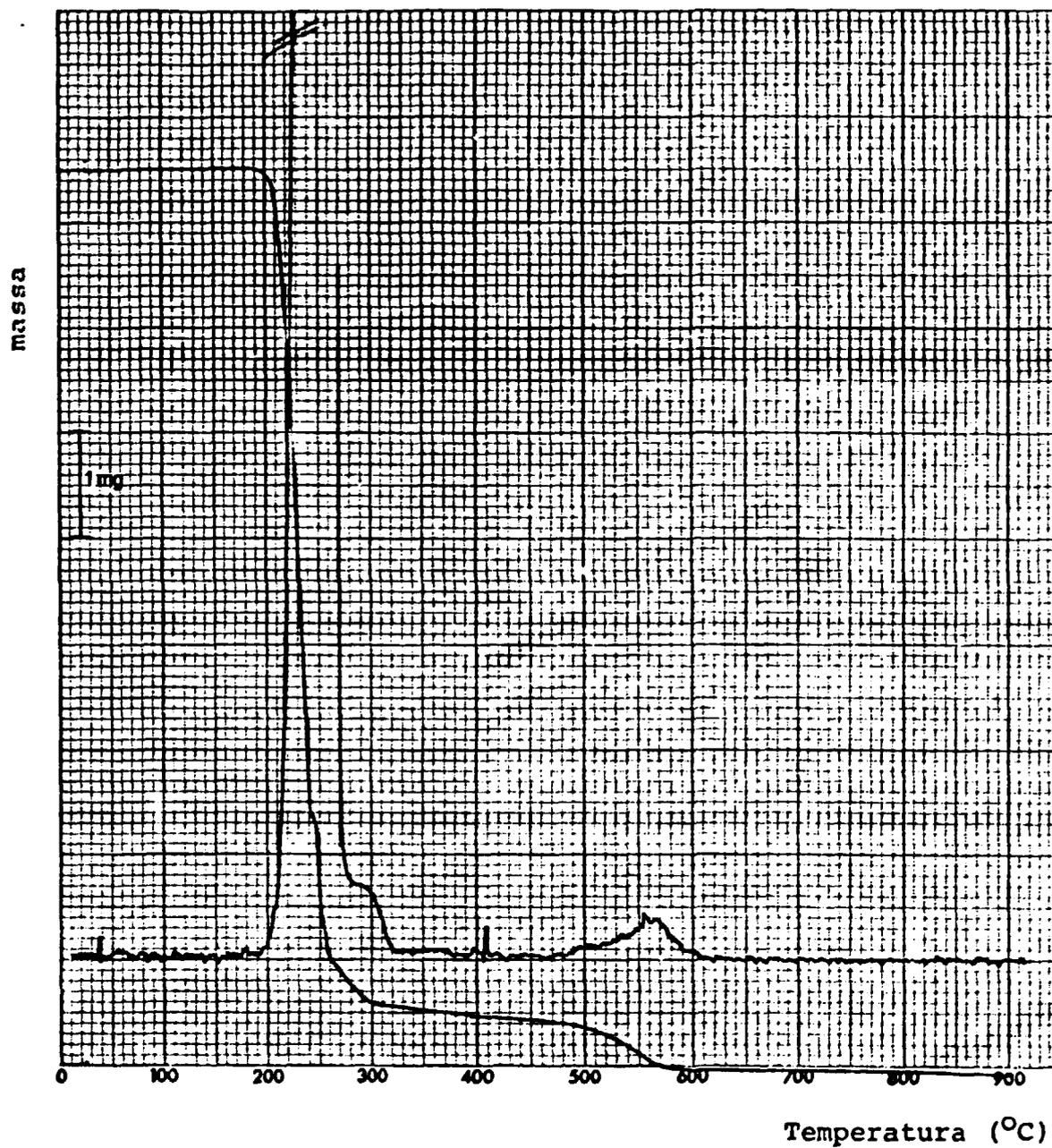


Figura 12 - Curvas TG e DTG da Decomposição Térmica da Tiou<sub>u</sub>rêia.

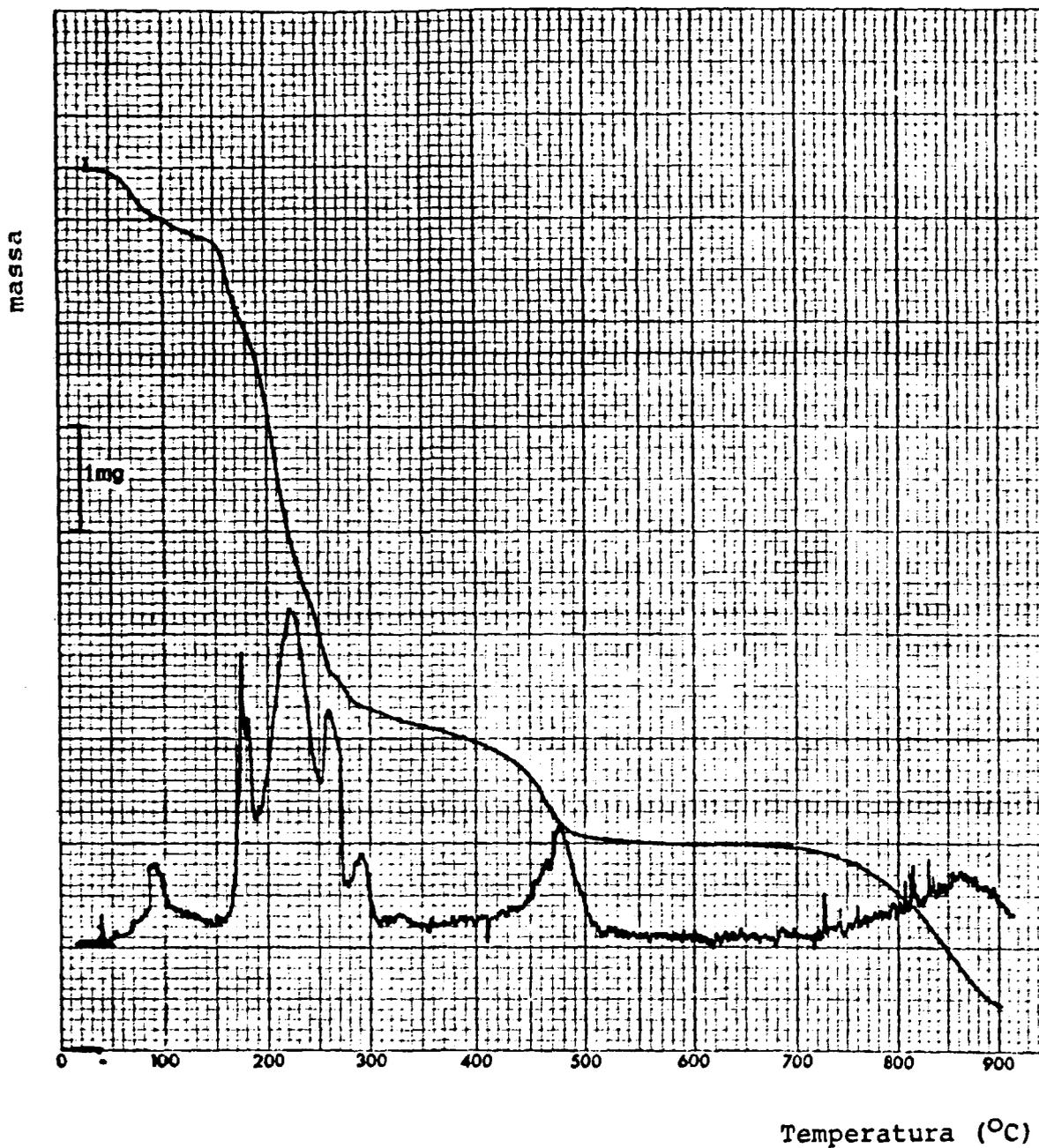


Figura 13 - Curvas TG e DTG da Decomposição Térmica do Complexo Telúrio-Tiouréia.

guir, claramente, uma sucessão de reações que, pelo fato de apresentarem estágios coincidentes, não podem ser claramente distinguidas por meio das curvas termogravimétricas, e as áreas dos picos correspondem exatamente à perda ou ganho de massa e podem ser utilizadas em determinações quantitativas<sup>(22)</sup>.

Curvas termogravimétricas e termogravimétricas derivadas:

As curvas TG e DTG da tiouréia e do composto telúrio-tiouréia foram obtidas ao ar, com um fluxo de 180 mL/min, por meio do módulo analisador termogravimétrico 951 acoplado ao analisador térmico, com capacidade de operação de temperatura ambiente até 900°C. O controle e a medição de temperatura foram realizados por meio de termopares de Platina II e Chromel-Alumel.

A massa da amostra, colocada em cadinho de platina foi 8,60 mg.

O sistema de registro para o eixo das ordenadas (temperatura) foi fixado na ordem de uma polegada por 100°C e a razão de aquecimento foi da ordem de 5°C por minuto.

As Figuras 12 e 13 ilustram, respectivamente, os resultados da termogravimetria e da termogravimetria derivada para a tiouréia e para o complexo telúrio-tiouréia.

## II.6. Estudo do Comportamento do Molibdênio com Tiouréia em Trocador Catiônico

Neste trabalho, estudou-se também o comportamento

do  $^{99}\text{Mo}$  na presença de tiouréia em condições idênticas às de preparação do complexo telúrio-tiouréia especificadas no item II.4.

A solução foi percolada por resina catiônica e as atividades da solução carga, efluente e lavagem foram verificadas no fotopico de 739,7 keV correspondente ao  $^{99}\text{Mo}$ . A seguir determinaram-se as retenções e os resultados obtidos são apresentados na Tabela V.

TABELA V - Porcentagem de  $^{99}\text{Mo}$  no Efluente mais Solução de Lavagem de Colunas de Resina Catiônica Forte, Dowex 50W-X8, 100-200 Mesh.

Experimento	Porcentagem de $^{99}\text{Mo}$ no Efluente + Lavagem
1	98,6
2	98,1
3	95,0
4	99,9
5	99,1
6	99,3
Retenção Média	$(98,3 \pm 1,7)\%$

## II.7. Aplicação do Método Desenvolvido à Separação do Par $^{99}\text{Mo}$ - $^{132}\text{Te}$ Obtidos na Fissão do $^{235}\text{U}$

### II.7.1. Irradiações

Amostras de  $\text{U}_3\text{O}_8$  de 10 mg foram irradiadas em ampolas de quartzo sob um fluxo de nêutrons térmicos da ordem de  $10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{s}$  durante 8 horas e aguardado o período de resfriamento de dois dias para o início dos experimentos.

### II.7.2. Processo de separação do par $^{132}\text{Te}$ - $^{99}\text{Mo}$ dos produtos de fissão

As amostras foram dissolvidas em 2 mL de ácido nítrico (1:1) e a solução resultante foi diluída para se ter uma solução 1N em ácido nítrico. A solução foi percolada por coluna de alumina (diâmetro = 9 mm, altura = 2 cm), condicionada com solução 1N de ácido nítrico. Assim são retidos o molibdênio, o telúrio e traços de iodo.

A coluna foi lavada com 50 mL de solução 0,1N de ácido nítrico para remoção de todo o urânio residual e produtos de fissão. Em seguida lavou-se com 50 mL de água destilada e depois com 30 mL de hidróxido de amônio 0,01M para a remoção do iodo.

O molibdênio e o telúrio foram eluídos com 30 mL de solução 1N de hidróxido de sódio.

### II.7.3. Separação do par $^{99}\text{Mo}$ - $^{132}\text{Te}$ usando-se a tiouréia como agente complexante

A solução contendo  $^{99}\text{Mo}$  e  $^{132}\text{Te}$  foi evaporada e o resíduo foi dissolvido em 10 mL de água destilada. Em seguida adicionou-se ácido sulfúrico, cloridrato de hidroxilamina e tiouréia conforme mencionado em II.4 e após 30 minutos percolou-se a solução por resina catiônica. Lavou-se a coluna com 25 mL de água acidificada com  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em pH igual ao da solução carga (aproximadamente 1,0).

As atividades do  $^{99}\text{Mo}$  e do  $^{132}\text{Te}$  das soluções carga, efluente mais solução de lavagem foram verificadas e o resultado médio das retenções em seis experimentos foi  $(98,7 \pm 0,5)\%$  para o  $^{132}\text{Te}$  e  $(0,16 \pm 0,05)\%$  para o  $^{99}\text{Mo}$ .

A Tabela VI mostra estes resultados.

TABELA VI - Porcentagem de Retenção do Complexo  $^{132}\text{Te}$ -Tiouréia e do  $^{99}\text{Mo}$  em Resina Catiônica Forte Dowex 50W-X8, Granulometria 100-200 Mesh

Experimento	Porcentagem de Retenção	
	Complexo $^{132}\text{Te}$ -Tiou <u>r</u> éia	$^{99}\text{Mo}$
1	98,8	0,13
2	97,8	0,25
3	98,7	0,11
4	99,2	0,15
5	99,1	0,18
6	98,8	0,14
Retenção Média	$(98,7 \pm 0,5)\%$	$(0,16 \pm 0,05)\%$

## II.8. Análise da Pureza Radionuclídica das Soluções de $^{99}\text{Mo}$ Obtidas pelo Método Estabelecido

Considerando-se que o  $^{99}\text{Mo}$  assim obtido tem como finalidade a produção de geradores de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , é importante que este apresente alta pureza radionuclídica uma vez que a natureza da contaminação do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  eluído dos geradores é determinada pelo processo de produção do pai,  $^{99}\text{Mo}$ .

Muitas impurezas, em nível de traços, presentes no material alvo, são ativadas com nêutrons e eventualmente aparecem como contaminantes radionuclídicos no  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  separado.

Em geradores produzidos pela reação  $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$  outros produtos de fissão podem estar presentes. Os contaminantes mais comuns são:  $^{131}\text{I}$ ,  $^{103}\text{Ru}$ ,  $^{132}\text{Te}$  ( $\gamma$  emissores) e  $^{89}\text{Sr}$ ,  $^{90}\text{Sr}$  ( $\beta$  emissores).

Analisou-se o produto obtido por espectrometria  $\gamma$  e os teores de contaminantes encontrados foram:

$$^{131}\text{I} = 1,7 \cdot 10^{-3} \text{ KBq/MBq Mo}$$

$$^{103}\text{Ru} = \text{n\~{a}c foi detectado}$$

$$^{132}\text{Te} = 3,0 \cdot 10^{-2} \text{ KBq/MBq Mo}$$

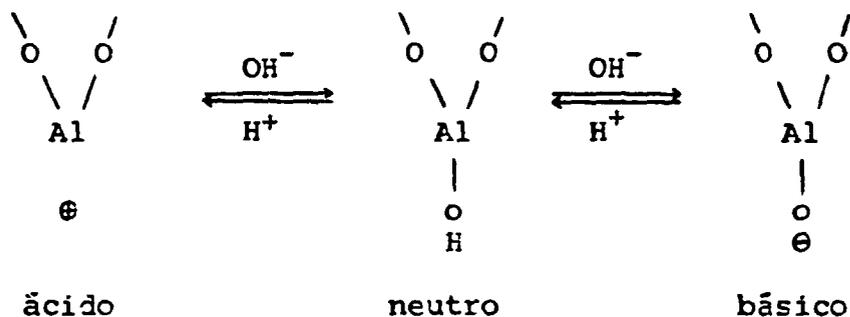
## II.9. Influência do pH na Retenção do $^{99}\text{Mo}$ em Colunas de Alumina

Estudou-se o pH adequado para a retenção do  $^{99}\text{Mo}$  ob

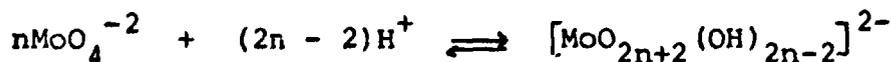
tido pelo presente método, em colunas de alumina, suporte este comumente usado em geradores de  $^{99m}\text{Tc}$ .

A adsorção do íon molibdato na alumina depende do pH, o qual acarreta mudanças em sua estrutura química bem como na carga elétrica superficial da alumina<sup>(8)</sup>.

A alumina é carregada positivamente<sup>(7)</sup> em meio ácido podendo adsorver o íon molibdato que é carregado negativamente. Entretanto, na região de pH neutro a básico, a carga elétrica de sua superfície é neutra ou negativa, portanto não adsorvendo os íons  $\text{MoO}_4^{--}$ . Assim<sup>(8)</sup>,



Em meio ácido, o número de átomos de Mo em um íon molibdato aumenta com o aumento da acidez devido à polimerização<sup>(21)</sup> de íons molibdato monoméricos. Além do pH, este processo depende da concentração da solução de molibdênio e pode ser representado por<sup>(73)</sup>:



A polimerização inicia em  $\text{pH} < 7$  e em concentrações de molibdênio acima de  $0,001\text{M}$ <sup>(59,70)</sup>.

Na produção de gerador de  $^{99m}\text{Tc}$  trata-se normalmente a coluna de alumina com solução ácida antes e depois da retenção do  $^{99}\text{Mo}$  e normalmente carrega-se a coluna com  $^{99}\text{Mo}$  em meio ácido (HCl). Após a adsorção lava-se a coluna com solução salina fisiológica até que o pH do eluído seja ao redor de 5, uma vez que a solução de  $^{99m}\text{Tc}$  deva ser aproximadamente neutra para injeção intra-venosa<sup>(88)</sup>.

A adsorção de molibdênio em alumina e a determinação de sua capacidade de adsorção em baixas concentrações são portanto de interesse particular na produção de geradores de  $^{99m}\text{Tc}$  (8, 57).

Neste trabalho estudou-se o efeito do pH na retenção do  $^{99}\text{Mo}$  em alumina no intervalo de 2,5 a 5,5. Utilizou-se  $^{99}\text{Mo}$  livre de carregador, de atividade baixa ( $< 1\mu\text{Ci}$  ou  $< 37$  KBq).

#### II.9.1. Preparação e condicionamento das colunas de alumina

Utilizaram-se cinco colunas de vidro de 0,9 cm de diâmetro contendo aproximadamente dois gramas de alumina (seca), a qual foi lavada com água destilada, decantando-se e desprezando-se o sobrenadante contendo as partículas finas (para = 10 gramas de alumina usaram-se cinco volumes de 50 mL de água destilada). Em seguida lavou-se quatro vezes com 25 mL de solução 0,1 N de ácido clorídrico também decantando-se e desprezando-se as partículas em suspensão.

Condicionaram-se estas colunas em diferentes pH,

usando solução de HCl, de maneira que estes atingissem os valores: 2,5 3,5 4,0 4,5 e 5,5.

### II.9.2. Percolação

Amostras de 5 mL da solução de  $^{99}\text{Mo}$  foram submetidas ao ajuste de pH utilizando-se ácido clorídrico. Assim as soluções carga apresentaram os pH seguintes: 2,5 3,5 4,0 4,5 e 5,5.

A seguir estas foram percoladas pelas colunas de alumina com uma vazão de aproximadamente 1,0 mL/min. Após a passagem das soluções de molibdênio, as colunas foram lavadas com 20 mL de água destilada, acidulada com HCl, em pH semelhante ao da solução carga.

A adsorção máxima ocorreu no intervalo de pH de 4,0 a 4,5 conforme é apresentado na Tabela VII.

TABELA VII - Efeito do pH na Adsorção do  $^{99}\text{Mo}$  em Colunas de Alumina Cromatográfica, Merck, Grau I

Experimento	pH da Coluna	% de $^{99}\text{Mo}$ Adsorvido
1	2,5	88,9
2	3,5	95,3
3	4,0	99,2
4	4,5	99,4
5	5,5	80,2

## II.10. Eluição do $^{99m}\text{Tc}$

Cinco mililitros da solução de  $^{99}\text{Mo}$ , obtido pelo método estabelecido no presente trabalho, foram ajustados em  $\text{pH} = 4,5$  e a seguir percolados por coluna de vidro de 9 mm de diâmetro contendo dois gramas de alumina condicionada em  $\text{pH}$  semelhante ao da solução carga, com ácido clorídrico.

Lavou-se então a coluna com 20 mL de água, acidificada em  $\text{pH} = 4,5$  com  $\text{HCl}$ . Após, lavou-se novamente com 90 mL de cloreto de sódio fisiológico até  $\text{pH} = 5$ .

Fez-se a eluição do  $^{99m}\text{Tc}$  com 3 mL de  $\text{NaCl}$  fisiológico e analisou-se o eluído por espectrometria  $\gamma$ .

CAPÍTULO III

## ANÁLISE DOS RESULTADOS E DISCUSSÃO

### III.1. Experimentos Preliminares sobre a Formação do Complexo Telúrio-Tiouréia e sua Absorção em Resina Catiônica

Analisando-se os resultados dos estudos iniciais sobre a complexação do telúrio-123m com tiouréia citados no item II.2 observa-se que a retenção do complexo em resina catiônica forte é de 60 a 70% (vide Tabelas I, II, III). Considerando-se que o complexo formado é de origem catiônica<sup>(2)</sup> esta retenção indica que o telúrio não é totalmente complexado nas condições estudadas. Este fato nos levou a pensar que o intervalo de tempo decorrido entre a adição da tiouréia e a introdução da solução na coluna não tivesse sido suficiente para a formação completa do complexo.

Verificaram-se então as retenções em vários intervalos de tempo após a preparação (item III.2.1.5) e pela cinética da reação concluiu-se que a formação do complexo é lenta. Pelos resultados obtidos, apresentados na Figura 4, observa-se que uma retenção de praticamente 100% é atingida somente 192 h após o término da preparação do complexo.

O mesmo estudo foi realizado utilizando-se o isótopo telúrio-132 (livre de carregador) e os resultados obtidos apresentados na Figura 5(1) foram aproximadamente os mesmos, verificando-se que uma retenção próxima de 100% ocorre após 120 h.

Realizaram-se também experimentos semelhantes fazendo-se uso do  $^{132}\text{Te}$  mas, sem aquecimento e observou-se pela Figura 5(2) que a formação do complexo tornou-se ainda mais lenta, quando comparada com aquela na qual se usou aquecimento. Provavelmente, em lugar de se formar o complexo com telúrio-IV forma-se mais lentamente um complexo de tiouréia com telúrio-VI<sup>(2)</sup>.

Durante experimentos realizados com telúrio-123m (com carregador) citados no item II.2.1.2, houve a formação de um resíduo preto com aspecto metálico o qual deixou de se formar quando se usou concentrações menores ( $10^{-3}\text{M}$ ) de ácido telúrico. O resíduo foi analisado por calorimetria exploratória diferencial e a curva DCS, em atmosfera inerte de  $\text{N}_2$ , mostrou a presença de picos endotérmicos a partir de  $102^\circ\text{C}$  ocorrendo fusão do material em  $442^\circ\text{C}$  (Figura 3).

O pico endotérmico que aparece na região de  $115^\circ\text{C}$  provavelmente corresponde à fusão do complexo que pode estar presente no resíduo como impureza. Considerando-se este fato, o pico endotérmico que ocorre em  $102^\circ\text{C}$  representaria uma mudança na estrutura desse material, ou seja, o início de sua decomposição.

Ao redor de  $442^\circ\text{C}$  ocorre a fusão do resíduo analisado indicando tratar-se provavelmente de telúrio elementar<sup>(44)</sup>.

III.2. Estudo Espectrofotométrico na Região do Ultravioleta da Formação do Complexo Telúrio-Tiouréia em meio  $H_2SO_4$

As curvas de absorção na região de 270-400 nm do complexo telúrio-tiouréia, ilustrados na Figura 6 mostraram que a absorbância máxima ocorre ao redor de 310 nm, de acordo com os resultados obtidos por Nielch e Giefer<sup>(67)</sup>, 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 6) mostraram que nessas condições de preparação a absorbância máxima se estabiliza 24 h após a adição de tiouréia, conforme é mostrado na Tabela VIII.

TABELA VIII - 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

Estudando-se a formação do complexo com massas de tiouréia menores do que a citada por Nielsch e Giefer<sup>(67)</sup> verificou-se (Figura 7) que a formação do complexo torna-se mais lenta com a diminuição da massa.

A Figura 8 mostra que usando-se massa de complexante igual a 0,5 g e aquecendo-se a solução ao redor de 80°C durante 10 minutos, atinge-se a absorbância máxima próxima à obtida quando se usa 5 g de tiouréia, sem aquecimento.

O complexo preparado sob estas condições (item II.3.3) apresentou retenção próxima de 100% (Figura 9) em resina catiônica forte, indicando que a complexação é total após 30 minutos do término da preparação do complexo.

### III.3. Retenção do Complexo Telúrio-Tiouréia Preparado em Meio H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, em Resina Catiônica Forte

Os resultados da Tabela IV sobre a retenção dos complexos <sup>123</sup>mTe e <sup>132</sup>Te-tiouréia em resina catiônica forte confirmam uma complexação completa após 30 minutos, visto que as retenções médias obtidas foram, respectivamente, (98,6 ± 0,8)% e (98,0 ± 1,5)%.

### III.4. Estudo do Comportamento do Molibdênio com Tiouréia

Os resultados de seis experimentos citados no item II.6 mostraram que (98,3 ± 1,7)% do <sup>99</sup>Mo percolado pela resina aparecem na solução efluente mais lavagem. Este fato nos

levou a crer que o  $^{99}\text{Mo}$  não forma complexo catiônico com a tiouréia nas condições estudadas para o telúrio (item II.4) sendo portanto recolhido no efluente.

### III.5. Separação do Par $^{99}\text{Mo}$ - $^{132}\text{Te}$ Obtidos na Fissão do $^{235}\text{U}$ Aplicando-se o Método Estabelecido no Presente Trabalho e Análise Radionuclídica do Produto

A Tabela VI mostra que a separação do par  $^{99}\text{Mo}$ - $^{132}\text{Te}$  foi atingida com êxito, uma vez que a retenção média de seis experimentos para o  $^{132}\text{Te}$  foi  $(98,7 \pm 0,5)\%$  ficando apenas  $(0,16 \pm 0,05)\%$  do  $^{99}\text{Mo}$  retido na coluna.

Ainda, analisando-se a solução de  $^{99}\text{Mo}$  assim obtida, quanto aos teores dos contaminantes emissores  $^{131}\text{I}$ ,  $^{103}\text{Ru}$  e  $^{132}\text{Te}$ , conforme citado em II.8, conclui-se que os resultados são satisfatórios pois se encontram abaixo dos limites estabelecidos para o  $^{99}\text{Mo}$  de fissão usado em geradores de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (58).

### III.6. Influência do pH na Retenção do $^{99}\text{Mo}$ em Colunas de Alumina

Analisando-se a Tabela VII observa-se que a retenção máxima do  $^{99}\text{Mo}$  ocorre em pH ao redor de 4,0-4,5. Observa-se também a tendência da retenção diminuir mais rapidamente em pH mais altos enquanto que em pH mais baixos ela diminui mais lentamente.

Em concentrações baixas, menores que 0,001M, e em soluções ácidas<sup>(8,59,70)</sup>, o molibdênio é presente na superfície da alumina como  $\text{MoO}_4^{2-}$ , mas quando a concentração é aumentada aparecem isopolimolibdatos, conforme citado no item II.9. Em nossos experimentos, usaram-se soluções diluídas, ou seja,  $C_{\text{Mo}} < 1 \times 10^{-3}\text{M}$ , portanto podendo-se considerar que o Mo(VI) apresenta-se no estado monomérico ( $\text{MoO}_4^{2-}$ ) independente do pH da solução. Assim, sua retenção na alumina, nos diferentes pH por nós estudados, dá-se na forma de  $\text{MoO}_4^{2-}$ .

Ainda analisando-se a Tabela VII, a tendência da adsorção diminuir mais bruscamente em região mais próxima de pH neutro a básico (pH = 5,5) pode ser explicada pelo fato da superfície da alumina ser neutra ou negativa nesta região, deixando portanto de adsorver íons molibdatos<sup>(8)</sup>.

Nossos resultados são concordantes com aqueles obtidos por Gonzales, Manzini e Marques<sup>(36)</sup>.

### III.7. Eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Considerando-se que a natureza da contaminação do  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  eluído seja determinada pelo processo de obtenção do pai e que o  $^{99}\text{Mo}$  separado sob as condições estabelecidas neste trabalho apresentou teores de contaminantes emissores abaixo dos limites estabelecidos para o  $^{99}\text{Mo}$  de fissão, usado na produção de geradores, (item II.8) conclui-se que o  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  eluído também esteja com pureza radionuclídica satisfatória, podendo ser útil para fins médicos.

A Figura 14 mostra o espectro de raios gama do  $^{99m}\text{Tc}$  eluído, no qual observa-se apenas a presença de  $^{99m}\text{Tc}$ , após contagens durante 7.200 segundos.

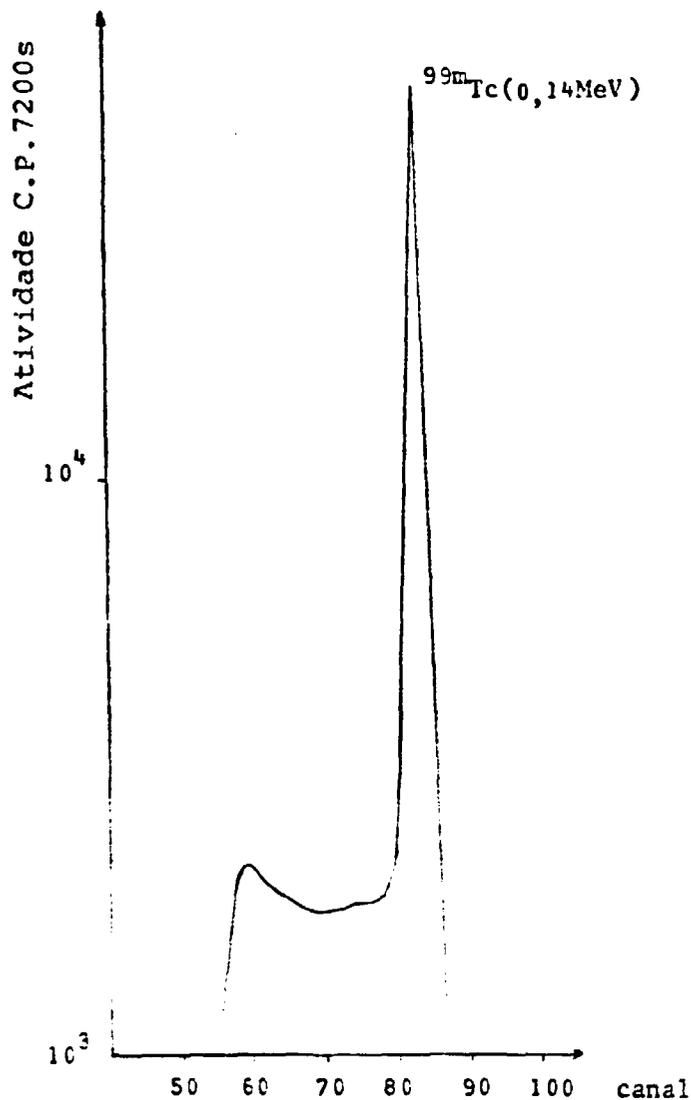


Figura 14 - Espectro de Raios Gama de uma Solução de  $^{99m}\text{Tc}$ , Imediatamente após a Eluição com Solução de NaCl 0,9%. Detector Ge-Li, Analisador de 4096 Canais.

### III.8. Caracterização do Complexo Telúrio-Tiouréia

#### III.8.1. Análise elementar

Pela análise elementar concluiu-se que a composi

ção química mais provável para o composto em estudo é de fórmula

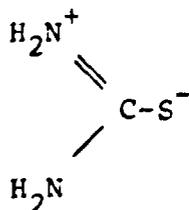


### III.6.2. Espectro de absorção no infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho da tiouréia e do complexo, registrados na faixa de 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ , são apresentados nas Figuras 10 e 11.

De acordo com Yamaguchi e colaboradores<sup>(93)</sup> as bandas observadas no espectro da tiouréia na região de alta frequência (3200  $\text{cm}^{-1}$ ) são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo N-H, sendo que estas não são deslocadas para frequências mais baixas na formação do complexo metal-tiouréia. Isto indica que as ligações nitrogênio-metal não estão presentes e que por isso a ligação neste complexo deve ocorrer entre os átomos de enxofre e metal.

Espera-se que a formação de ligações S-Metal aumente a contribuição para a estrutura altamente polar:



da molécula de tiouréia, resultando em um aumento do caráter duplo da ligação carbono ao nitrogênio e um aumento do caráter de ligação simples da ligação carbono ao enxofre.

Ainda de acordo com Yamaguchi<sup>(93)</sup> a diferença mais notável entre o espectro da tiouréia e de seus complexos metálicos ocorre na região de  $1100\text{ cm}^{-1}$ . Uma absorção forte da tiouréia em  $1083\text{ cm}^{-1}$  é extremamente enfraquecida ou desaparece na formação do complexo. Esta observação pode ser explicada pela mudança considerável da natureza da ligação N-C bem como da ligação C = S na coordenação da tiouréia através do átomo de enxôfre. Nestes complexos a vibração de estiramento do N-C-N desloca-se para frequências maiores e a vibração de estiramento do C = S desloca-se para frequências menores.

Entretanto, a análise de nossos espectros nesta região ( $1100\text{ cm}^{-1}$ ) apresentou certa dificuldade de interpretação pelo fato da vibração de estiramento do grupo C = S absorver na mesma região da vibração de estiramento ( $\nu_3$ ) dos grupos  $\text{SO}_4^{--}$ .

No espectro do complexo observa-se que as vibrações de estiramento ( $\nu_3$  e  $\nu_4$ ) relativas aos grupamentos  $\text{SO}_4^{--}$  aparecem ao redor de  $1100$  e  $610\text{ cm}^{-1}$ , respectivamente, indicando que estes radicais encontram-se fora da esfera de coordenação<sup>(62)</sup>.

A banda observada em  $700\text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo corresponde a  $730\text{ cm}^{-1}$  no espectro da tiouréia ( $\nu_{\text{C=S}}$  e  $\nu_{\text{N-C-N}}$ )<sup>(93)</sup>. Esta diminuição na frequência também pode ser atribuída à redução do caráter duplo da ligação C=S.

Outras atribuições feitas na análise dos espectros obtidos neste trabalho foram as seguintes:

- a. Os espectros da tiouréia e do complexo mostram uma absorção forte ao redor de  $1600\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída à vibração "bending" do grupo  $\text{NH}_2$ .
- b. A banda observada na região de  $1500\text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo corresponde àquela que aparece em  $1470\text{ cm}^{-1}$  no espectro do ligante e pode-se atribuí-la à vibração de estiramento do grupo  $\text{N-C-N}^{(79,93)}$ . Este deslocamento para frequências maiores no espectro do complexo, pode ser explicado como resultante do aumento do caráter de dupla ligação da ligação  $\text{C-N}$  na formação do complexo<sup>(93)</sup>.
- c. O espectro da tiouréia apresenta uma absorção ao redor de  $1420\text{ cm}^{-1}$  correspondente à vibração de estiramento do grupo  $\text{C=S}$ . Esta banda é deslocada para a região de  $1400\text{ cm}^{-1}$  no espectro do complexo provavelmente por causa da coordenação através de átomos de enxofre. Yamaguchi<sup>(93)</sup> atribui esta absorção da tiouréia à vibração "rocking" do  $\text{NH}_2$  e às vibrações de estiramento dos grupos  $\text{N-C-N}$  e  $\text{C=S}$ .
- d. A tiouréia mostra uma banda de absorção fraca ao redor de  $2680\text{ cm}^{-1}$  que não aparece no espectro do complexo. Esta provavelmente pode ser atribuída à vibração de estiramento do grupo  $\text{S-H}^{(10)}$ .

A análise destes espectros (Figuras 10 e 11) nos indica a grande probabilidade de coordenação do telúrio através do átomo de enxofre.

### III.8.3. Análise termogravimétrica

Comparando-se as curvas TG relativas à tiouréia e ao complexo (Figuras 12 e 13) observa-se que aquela correspondente ao complexo apresentou comportamento diferente ao da tiouréia, indicando a formação de um novo composto. A Tabela IX apresenta as perdas de massa correspondentes à decomposição do complexo e respectivas temperaturas.

TABELA IX - Intervalos de Temperatura (°C) e Respectivas Perdas de Massa (%) Observadas na Curva TG do Complexo:  $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$

Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa		Perda de Massa em Relação ao Material Seco. (%) (*)
	mg	%	
20-100	0,50	5,81	-
100-170	0,86	10,00	10,62
170-250	3,14	36,51	38,76
250-350	0,88	10,23	10,86
350-600	1,13	13,14	13,95
600-900	1,55	18,02	19,13
Resíduo a 900°C	0,54	6,28	6,67

(\*) OBS.: A massa do complexo analisada foi 8,6 mg. Descontando-se 5,81% correspondente a perda de água adsorvida fisicamente, a massa do composto seco torna-se

igual a 8,1 mg. As perdas de massa ocorridas na ter  
modecomposição do complexo foram então calcula  
das em função desse valor.

Supondo que a composição química do complexo seja  $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ , as perdas de massa apresentadas na curva TG do complexo até aproximadamente 570°C são devidas provavelmente à liberação de água livre (adsorvida fisicamente) e a perda das quatro moléculas de tiouréia formando-se o composto intermediário  $\text{Te}(\text{SO}_4)_2$ . Este por sua vez decompõe-se em:



A partir de temperaturas ao redor de 570°C restaria então o dióxido de telúrio.

O aspecto da curva nesta região (570-900°C) é seme  
lhante aquele apresentado por Somera<sup>(75)</sup> em seus estudos so  
bre termogravimetria do dióxido de telúrio. O autor explica  
que a evaporação do  $\text{TeO}_2$  inicia-se a 725°C e termina a 1250°C  
nada restando no cadinho de platina da termobalança.

Em nossos estudos, entretanto, a temperatura máxima atingida pelo aparelho foi 900°C. Nesta temperatura resta 6,28% de resíduo e observou-se que nesta região a curva tende a obe  
decer o comportamento daquela apresentada por Somera<sup>(75)</sup> até 1250°C.

As atribuições referentes à termodecomposição do  
 complexo telúrio-tiouréia apresentadas neste trabalho são su

posições, uma vez que para se obter resultados mais conclusivos dever-se-ia coletar os produtos de cada fase da decomposição e analisá-los por outros métodos.

#### III.8.4. Difratograma de raios-X do complexo telúrio-tiouréia

Finalmente, fizeram-se difratogramas de raios-X, pelo método do pó, do complexo  $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SO}_4)_2$ , por meio de um Difratômetro de Raios-X Comercial Rigaku-Denki, usando-se alvo de cobre e filtro de níquel dando a radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$  e alvo de cromo com filtro de vanádio,  $\text{CrK}\alpha$ ,  $\lambda = 2,291 \text{ \AA}$ .

Estes difratogramas apresentaram grande complexidade de linhas sendo difícil a análise, indicando tratar-se de uma estrutura complexa. Como exemplo, apresenta-se na Figura 15 o difratograma obtido com fonte de cobre.

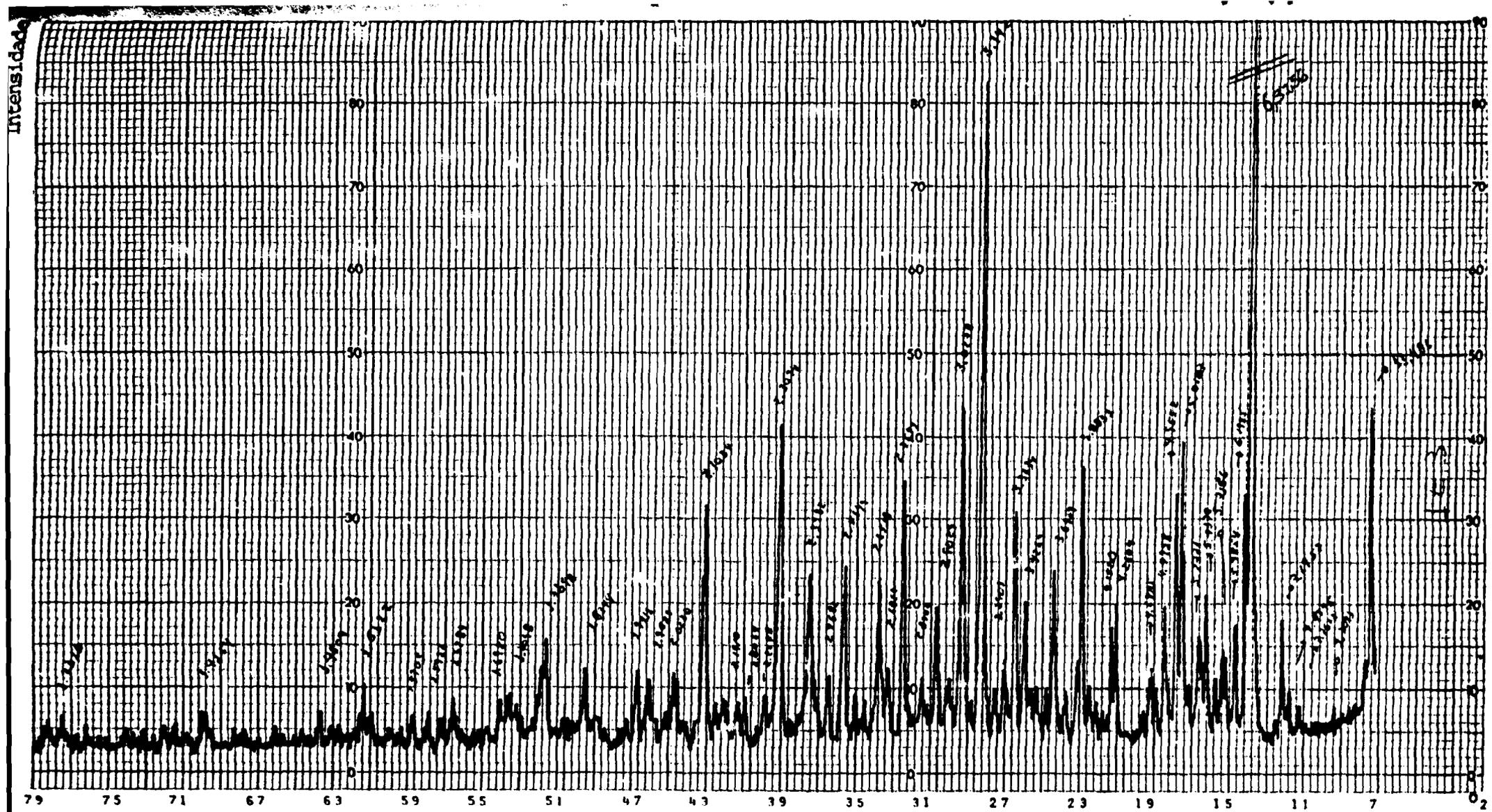


Figura 15 - Difratoograma de Raios-X do Complexo Formado entre Telúrio e Tiouréia, Empregando-se a Radiação  $\text{CuK}\alpha$  e Velocidade de Exploração de  $12.\text{min}^{-1}$

CAPÍTULO IV

CONSIDERAÇÕES FINAIS, CONCLUSÕES E SUGESTÕES PARA ESTUDOS  
POSTERIORES

O estudo prévio da formação do complexo telúrio-tiou<sub>2</sub>rêia e sua retenção em resina catiônica citado no item II.2 aparentemente parecia adequado à obtenção de resultados desejados e reprodutíveis. Entretanto, esta tentativa apresentou grandes dificuldades ao se tentar estabelecer um procedimento de síntese que levasse à formação completa do complexo em um intervalo de tempo curto e que este fosse totalmente retido em resina catiônica.

Finalmente, o caminho escolhido e estudado no item II.3 conduziu a resultados satisfatórios e este foi aplicado à separação dos elementos telúrio e molibdênio.

Conclui-se do presente trabalho que o método estabelecido pode ser utilizado na separação do par  $^{99}\text{Mo}$ - $^{132}\text{Te}$  obtidos na fissão do  $^{235}\text{U}$  e assim aplicá-lo à separação do  $^{99}\text{Mo}$  dos produtos de fissão, o que confirma o objetivo proposto.

O  $^{99}\text{Mo}$  apresentou pureza radionuclídea adequada quando se irradiou óxido de urânio durante oito horas apenas, porém se a irradiação for realizada por períodos mais prolongados, faz-se necessário um controle mais rigoroso. Isto também é válido para as soluções de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  eluído.

Ainda o  $^{99}\text{Mo}$  obtido pelo método estudado é retido

em colunas de alumina em pH ao redor de 4,0 a 4,5, sendo adequado à preparação de geradores de  $^{99m}\text{Tc}$ .

Quanto ao complexo telúrio-tiouréia, sua caracterização por meio das técnicas analíticas citadas em II.5, nos levou a concluir que a composição mais provável para o composto formado é representada pela fórmula  $[\text{Te}(\text{SCN}_2\text{H}_4)_4](\text{SC}_4)_2$ , sendo que a análise do espectro de absorção no infravermelho sugeriu a coordenação do telúrio através do S do grupo S=C da molécula de tiouréia.

Quanto a estudos futuros e refinamentos relacionados com o presente trabalho, destacam-se:

a. Sobre a análise termogravimétrica do complexo:

Tentar isolar os compostos intermediários e investigá-los por métodos analíticos para possível identificação. Estudar a decomposição do complexo até  $1200^\circ\text{C}$ , por exemplo, e analisar o resíduo final por difração de raios-X.

b. Sobre o difratograma de raios-X do complexo:

Preparar um monocristal e através de seu difratograma tentar determinar sua estrutura cristalina.

c. Sobre a estabilidade química do complexo telúrio-tiouréia e da resina catiônica Dowex-50W-X8, granulometria 100-200 mesh, frente a altas doses de radiação  $\gamma$ ,

Estudar a radiólise do complexo e da resi  
na quando submetidos a diferentes doses de ra-  
dição  $\gamma$ , visando a produção do  $^{99}\text{Mo}$ .

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## 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 radiodine - 132 generator. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-71).
3. AEBERSOLD, P.C. & RUPP, A.F. Production of short-lived radioisotopes. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production and use of short-lived radioisotopes from reactors: proceedings of a seminar, held in Vienna, 5-9 Nov. 1962. Vienna, 1963. v.1, p.31-47.
4. ALASBIMN. Manual de control de calidad de radiofarmacos. Montevideo, 1986.
5. ALMEIDA, G.L. & HELLUS, F. On the production  $^{99}\text{Mo}$  and  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  by cyclotron. Radiochem. Radioanal. Lett., 28(3): 205-14, 1977.
6. AMBROSIUS, M.; COTTON, F.A.; FALVELLO, L.R.; HINTSEN, M.; MELTON, T.J.; SCHWOTSER, M.; THOMAS, M.; VAN DER LINDEN, J.G.M. Formation of isomeric dimolybdenum (II) compounds using the potentially ambidentate ligands

$[R_2PC(S)NR']^-$  ( $R/R' = Ph/Ph, Ph/Me$ ) and  $[MeNC(S)NPh]^-$   
Inorg. Chem., 23(11):1611-16, 1984.

7. AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchanger. Amsterdam, Elsevier, 1964. p.85.
8. ARINO, H. & KRAMER, H.H. Fission product  $^{99}Tc$  generator. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 26:301-3, 1975.
9. ARINO, H. & KRAMER, H.H. Separation and purification of radiomolybdenum from a fission product mixture using silver-coated carbon granules. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 29(2):97-102, 1978.
10. AYNSLEY, E.E. & CAMPBELL, W.A. Complexes of thiourea containing tellurium. J. Chem. Soc., p.3290, 1958.
11. BABA, S. & MOKI, T. Preparation of  $^{99}Mo$  by the use of the Szilard-Chalmers effect with oxymolybdenum. Radiochim. Acta., 29:135-7, 1981.
12. BAGHLAF, A.O.; DAIFULIAH, A.S.; ISHAQ, M. Some substituted thiourea complexes of molybdenum carbonyl. Polyhedron, 3(2):235-8, 1984.
13. BLAGOJEVIC, N.; BOYD, R.E.; HETHERINGTON, E.L. The extraction of fission product molybdenum-99 by dithiol precipitation. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 36(1):85-6, 1985.

14. BEAVER, T.E. & HUPF, H.B. Production of  $^{99m}\text{Tc}$  on a medical cyclotron: a feasibility study. J. Nucl. Med., 12: 739, 1971.
15. BELLAMY, L.J. The infra-red spectra of complex molecules. London, Methuen, 1954. p.294.
16. BLAUFOX, D.M.; CHERVRE, L.R.; FREEMAN, L.M. Radiopharmaceuticals for quantitative study of renal function. In: SUBRAMANIAN, G.; RHODES, B.A.; COOPER, J.F.; SODD, V.C. Radiopharmaceuticals. New York, Society of Nuclear Medicine, 1975. p.385.
17. BOYD, R.E. Molybdenum-99: Technetium -  $^{99m}$  generator. Radiochim. Acta., 30:123-45, 1982.
18. CALOGERO, S.; RUSSO, V.; WAGNER, F.E.; WORDEL, R. A tellurium-125 moessbauer study of tellurium compounds containing thiourea derivatives. Inorg. Chim. Acta., 85 (2):51-3, 1984.
19. CHARKES, N.D.; MALMUD, L.S.; STERN, H. Comparative evaluation of current scanning agents for thrombus detection. In: SUBRAMANIAN, G.; RHODES, B.A.; COOPER, J.F.; SODD, V.J., eds. Radiopharmaceuticals. New York, Society of Nuclear Medicine, 1975. p.525.
20. COLONOMOS, M.; PARKER, W. Preparation of carrier-free  $^{99}\text{Mo}$  by means of (n, $\gamma$ ) recoil. Radiochim. Acta., 12: 163, 1969.

21. COOPER, M.K. & SALMON, J.E. J. Chem. Soc., p.2009, 1962  
apud ARINO, H. & KRAMER, H.H. Fission product  $^{99m}\text{Tc}$   
generator. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 26:301-3, 1975.
22. DANTAS, J.M. Estudo e caracterização de diuranato de amônio e trióxido de urânio por termogravimetria e calorimetria exploratória diferencial. São Paulo, 1983.  
(Dissertação de Mestrado do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
23. DAVIS, M.A. Particulate radiopharmaceuticals for pulmonary studies. In: SUBRAMANIAN, G.; RHODES, B.A.; COOPER, J.F.; SODD, V.C. Radiopharmaceuticals. New York, Society of Nuclear Medicine, 1975. p.267.
24. EJAZ, M. Separation of molybdenum (VI) from uranium(VI) and fission products. Radiochim. Acta., 22:51-2, 1975.
25. EL-BAYOUMI, S.; HLADIK, O.; MÜNZE, R. Absorption behaviour of  $^{99}\text{Mo}$  and U on alumina in nitric acid. Isotopenpraxis, 9(4):131-2, 1973.
26. EL-GARHY, M.; SHEKATA, M.; EL-BAYOUMI, S. Selective separation of  $^{99}\text{Mo}$  from fission products in chloride media on activated alumina. J. Radioanal. Chem., 10:35-40, 1972.
27. FOSS, O. & FOSSEN, S. Complexes of divalent tellurium with ethylenethiourea. Acta. Chem. Scand., 15:1618, 1961.

28. FOSS, O. & FOSSEN, S. Tetrakis (ethylenethiourea) - tellurium (II) salts. Acta. Chem. Scand., 15:1620, 1961.
29. FOSS, O. & HAUGE, S. Complexes of divalent tellurium. Acta. Chem. Scand., 13:1252, 1959.
30. FOSS, O. & HAUGE, S. Complexes of divalent tellurium with thiourea. Acta. Chem. Scand., 15-1615, 1961.
31. FOSS, O. & HAUGE, S. Tetrathiourea - tellurium (II) salts. Acta. Chem. Scand., 15:1616, 1961.
32. FOSS, O. & JOHANNESSEN, W. Complexes of tellurium dichloride and dibromide with one mole of tetramethylthiourea. Acta. Chem. Scand., 15:1940, 1961.
33. FOSS, O. & JOHANNESSEN, W. Complexes of tellurium tetrachloride and tetrabromide with tetramethylthiourea. Acta. Chem. Scand., 15:1939, 1961.
34. GENTILE, P. & COLLOPY, T.J. Amonia precipitation and filtration studies from uranyl nitrate solution. Cincinnati, National Lead Company of Ohio, 1961. (NLCO - 645).
35. GIOLITO, I. Análise termogravimétrica e análise térmica diferencial. São Paulo, USP, 1974.
36. GONZALES, A.J.; MANZINI, A.C.; MARQUES, R.O. Progress on production of  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generators in Argentina. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radionuclide

generator technology: proceedings of the scientific meeting, held in Vienna, 13-17 Oct., 1986. (Separata).

37. HAUGE, S. & VIKANE, O. Three-coordinated divalente tellurium complexes. The crystal and molecular structures of cloro and bromo-phenyl (tetramethylthiourea) tellurium (II) and cloro and bromophenyl (trimorpholyphosphine selenide) tellurium (II). Acta. Chem.Scand., Ser.A, A39(8):553-62, 1985.
38. HEYNE, W. Spaltmolybdänabtrennung durch extraktion mit acetylaceton. Isotopenpraxis, 10(13):343, 1977.
39. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radioisotope production and quality control. Vienna, 1971. p.698,709. (Technical report series, 128).
40. KAWAKAMI, Y. Large scale production of  $^{99}\text{Mo}$ . Isotope News, p.6-7, Oct. 1977.
41. KIM, C.K. Short-lived radioisotope production, processing, distribution and application in Korea. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production and use of short-lived radioisotopes from reactors: proceedings of a seminar, held in Vienna, 5-9 Nov. 1962. Vienna, 1963. v.1, p.221.
42. KLOFUTAR, C.; ŠTULAR, V.; KRASŮVEC, F. Separation of technetium (VII) from irradiated  $\text{MoO}_3$  sample by solvent extraction with tri-iso-octilamine. Z. Anal. Chem., 214:27, 1967.

43. KUBOTA, M. & AMANO, H. Sequential cation - exchange separation of  $^{99}\text{Mo}$  and  $^{132}\text{Te}$  from neutron irradiated  $\text{U}_3\text{O}_8$ . J. Nucl. Sci. Technol., 14(5):376-80, 1977.
44. LANGE, N.A., ed. Handbook of chemistry. 10. ed. New York, McGraw-Hill, 1961.
45. LAVI, N. The study of conditions for the preparation and application of  $^{99}\text{Mo}$  -  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  generators starting from irradiated molybdenum metal. J. Radioanal. Chem., 42: 25-34, 1978.
46. LEBOWITZ, E. & RICHARDS, P. Radionuclides generator systems. Semin. Nucl. Med., 4(3):257-68, 1974.
47. LEDERER, C.M.; SHIRLEY, V.S., eds. Table of isotopes. 7. ed. New York, Wiley, 1978.
48. LEE, T.W.; CHENG, W.L.; TING, G. Solvent extraction study on the separation of molybdenum-99 and uranium in sulfuric acid solution by tri-n-octylamine in kerosene. Solvent Extr. Ion Exch., 2(3):435-50, 1984.
49. LEGRAND, J.; PEROLAT, J.P.; LAGOUTINE, F.; LE GALLIC, Y. Table de radionucléides. Saclay, Commissariat à l'Energie Atomique, 1975.
50. LEVIN, V.I. & TITKOVA, T.D. Radiokhimiya, 17:55, 1975 apud LEVIN, V.I.; KOZYREVA-ALEXANDROVA, L.S.; SOKOLOVA, T.N.; TITKOVA, T.D.; VOLKOVA, N.M.; ZALESSKY, V.G.;

- MURAVIEVA, L.P. The production of carrier - free  $^{99}\text{Mo}$ .  
Int. J. Appl. Radiat. Isot., 28(6):601-2, 1977.
51. LEVIN, V.I.; KOZYREVA-ALEXANDROVA, L.S.; SOKOLOVA, T.N.;  
TITKOVA, T.D.; VOLKOVA, N.M.; ZALESSKY, V.G.; MURAVIEVA,  
L.P. The production of carrier - free  $^{99}\text{Mo}$ . Int. J.  
Appl. Radiat. Isot., 28(6):601-2, 1977.
52. LEWIS, R.E. Production of high specific activity molyb-  
denum - 99 for preparation of technetium - 99 genera-  
tors. Int. J. Appl. Radiat. Isot., 22:603-5, 1971.
53. LOOS, R. Production and use of the isotopes  $^{24}\text{Na}$ ,  $^{42}\text{K}$ ,  
 $^{64}\text{Cu}$  and  $^{99}\text{Mo}$ . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY.  
Production and use of short-lived radioisotopes from  
reactors: proceedings of a seminar, held in Vienna, 5-  
9 Nov. 1962. Vienna, 1963. v.1, p.215.
54. MADHOK, K.L. Synthesis and characterization of dimeric  
molybdenum (V) chloride complexes with pyridyl substi-  
tuted thioureas. Indian J. Chem., Sect.A, 24A(2):122-  
6, 1985.
55. MAHR, C. & OHLE, H. Angew. Chem., 52:618, 1939 apud  
KOLTHOFF, I.M. & ELVING, P.J., ed. Treatise on analy-  
tical chemistry. Part I: Theory and practice. New York,  
Interscience, 1961. v.2, p.908.

56. MERZ, E. Kernrückstoß-und Strahlungseffekte an Metall-  
-Phthalocyaninen. Nukleonik, 8:248-52, 1966.
57. MILENKOVIC, S.M.; VUCINA, J.L.; JUCIMOVIC, Lj.M.;  
KARANFILOR, E.S.; MEMEDOVIC, T.V. Universal  $^{99m}\text{Tc}$  ge-  
nerator for humane use. Isotopenpraxis, 19:65-7, 1983.
58. MOLYBDENUM-99 (fission). In: ATOMIC ENERGY OF CANADA .  
COMMERCIAL PRODUCTS. Isotope products group. Ottawa,  
1979.
59. MORACHEVSKII, Yu.V. & LEBEDEVA, L.I. Zh. Neorg. Khim. ,  
10:1165, 1960 apud JACIMOVIC, Lj.M.; MILENKOVIC, S.M.;  
VUCINA, J.L. The study of adsorption for  $^{99m}\text{Tc}$  gene-  
rator. Isotopenpraxis, 20(2):69-70, 1984.
60. MOTOJIMA, K.; TANASE, M.; SUZUKI, K. Preliminary study  
on sublimation separation of  $^{99}\text{Mo}$  from neutron-irradi-  
ated  $\text{UO}_2$ . Int. J. Appl. Radiat. Isot., 27:495-8, 1976.
61. NAKAI, T. & YAJIMA, S. Separation of recoiled fission  
products from uranium oxide. Nippon Kagaku Zasshi, 79:  
1267, 1958.
62. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and  
coordination compounds. New York, Wiley, 1970. p.241.
63. NATIONAL COUNCIL ON RADIATION PROTECTION AND MEASUREMENTS.  
A handbook of radioactivity measurements procedures.  
Nov. 1, 1978. (NCPR Report n<sup>o</sup> 58).

64. NATSUME, H.; UMEZAWA, H.; SUZUKI, T.; ICHIKAWA, F.; SATO, T. Systematic radiochemical analysis of fission products. J. Radioanal. Chem., 7:189-202, 1971.
65. NELSON, F. & KRAUS, K.A. Some techniques for isolating and using short-lived radioisotopes. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production and use of short-lived radioisotopes from reactors: proceedings of a seminar, held in Vienna, 5-9 Nov. 1962. Vienna, 1963. v. 1, p.191.
66. NIELSCH, W. & GIEFER, L. Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. Ausführung in salpetersaurer Lösung. Z. Anal. Chem., 145:347-9, 1955.
67. NIELSCH, W. & GIEFER, L. Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. Z. Anal. Chem., 155:401-6, 1957.
68. PANNETIER, R. Contrôle des rayonnements ionisants et mise en oeuvre des techniques de protection. Vade-mecum du technicien. Vol. 2: Table des isotopes. Moulins-lès-Metz, Maisonneuve, 1965.
69. POE, N.D. The effects of coronary arterial injection of radioalbumin macroaggregates on coronary hemodynamics and myocardial function. J. Nucl. Med., 12:724, 1971.

70. PUNGOR, E. & HALASZ, A. Spectrophotometric examination of the isopolyacide of molybdenum. J. Inorg. Nucl. Chem., 32:1187, 1970.
71. RICHARDS, P. The Technetium-99<sub>m</sub> generator. In: ANDREWS, G.A.; KNISELEY, R.M.; WAGNER JR., H.N., eds. Radioactive pharmaceuticals: proceedings of a symposium held in Oak Ridge, Tenn., Nov. 1-4, 1965. Oak Ridge, Tenn., USAEC Technical Information Center, Apr. 1966. p. 323-34. (CONF - 651111).
72. SEMENOVSKAYA, E.N. & BASOVA, E.M. Determination of rhenium in the presence of large amounts of molybdenum using iso and heteropoly compounds. Zh. Anal. Khim., 40(6):1033-8, 1985.
73. SHAPIRO, K.Yr.; KULAKOVA, V.V.; ERSTIGNEVA, E.D.; ZUEV, V.N.; NENASHERA, L.A. Zh. Neorg. Khim., 15:2238, 1970  
apud JACIMOVIC, Lj.M.; MILENKOVIC, S.M.; VUCINA, J.L. The study of adsorption for <sup>99m</sup>Tc generator, Isotopenpraxis, 20(2):69-70, 1984.
74. SIVARAMAKRISHNAN, C.K.; JADHAV, A.V.; RAGHURAMAN, K.; RAMAN, S.; NAIR, P.S.; RAMANISH, M.V. Preparation of high purity fission produced molybdenum-99. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1976. (BARC-847).
75. SOMERA, F. Síntese, caracterização e estudo termoanalítico de hidroxoteluratos e teluratos de lantanídeos(III)

e de ítrio (III). São Paulo, 1985. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).

76. SPITSYN, V.; KOLLI, I.D.; TAM, W. Complexes of molybdenum (III) and (V) with thiourea. Russ. J. Inorg. Chem., 9(1):54-7, 1964.
77. STANG JR., L.G. Production of molybdenum-99. In: BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY. Manual of isotope production processes in use at Brookhaven National Laboratory. Upton, N.Y., Aug. 1964. p.40-3. (BNL - 864 (T-347)).
78. STANG JR., L.G. A review of the production of special radioisotopes. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Production and use of short-lived radioisotopes from reactors: proceedings of a seminar, held in Vienna, 5-9 Nov. 1962. Vienna, 1963. v.1, p.3.
79. STEWART, J.E. Infrared absorption spectra of urea, thiourea and some thiourea-alkali halide complexes. J. Chem. Phys., 26(2):248-52, 1957.
80. SUBRAMANIAN, G.; MC AFEE, J.C.; BLAIR, R.J.; THOMAS, F. D. An evaluation of  $^{99m}\text{Tc}$ -labelled phosphate compounds as bone-imaging agents. In: SUBRAMANIAN, G.; RHODES, B.A.; COOPER, J.F.; SODD, V.C. Radiopharmaceuticals. New York, Society of Nuclear Medicine, 1975. p.319.

81. TANASE, M.; ISSHIKI, M.; SHINOOKA, K. Dissolution and solidification of aluminum capsule in production of Mo-99 by sublimation from neutron irradiated  $UO_2$ . J. Nucl. Sci. Technol., 17(1):83-5, 1980.
82. TANASE, M.; KASE, T.; SHIKATA, E. Separation of molybdenum-99 from neutron-irradiated uranium-235 with sulfur as collector. J. Nucl. Sci. Technol., 13(10):591-5, 1976.
83. TATOR, C.H. Radiopharmaceuticals for tumor localization with special emphasis of brain tumors. In: SUBRAMANIAN, G.; RHODES, B.A.; COOPER, J.F.; SODD, V.C. Radiopharmaceuticals. New York, Society of Nuclear Medicine, 1975. p.474.
84. TRONEV, V.G. & GRIGOROVICH, A.N. Composition and thermal stability of some amoniates and amino compounds of selenium and tellurium tetrachlorides. Zh. Neorg. Khim., 2:2400, 1957 apud Chem. Abstr., 53:3967, 1959.
85. TSCHUGAEV, L. Comp. rend., 167:235, 1918; C.A., 12:2175, 1918 apud WELCHER, F.J. Organic analytical reagents. Princeton, N.J., Van Nostrand, 1948. v.4, p.188.
86. TUCKER, W.D.; GREENE, M.W.; MURRENHOF, A. Production of carrier-free tellurium-132, iodine-132, molybdenum-99 and technetium-99m from neutron - irradiated uranium by fractional sorption on aluminum oxide. Atompraxis, 8:163, 1962.

87. TUCKER, W.D.; GREENE, M.W.; WEISS, A.J.; MURRENHOPF, A. Methods of preparation of some carrier-free radioisotopes involving sorption on alumina. Upton, N.Y., Brookhaven National Laboratory, 1958. (BNL-3746).
88. UNITED STATES PHARMACOPEIAL CONVENTION. The United States pharmacopeia. 19. ed. Rockville, Md., 1975. p.463-4.
89. VICKERS, C. & WILKINSON, J.V. A note on the application of the flask combustion technique to sulphur-containing substances. J. Pharm. Pharmacol., 13:72-4, 1961.
90. VRESTAL, J. Komplexverbindungen des tellurs mit thioharnstoff. Collect. Czech. Chem. Commun., 25(2): 443, 1960.
91. WATSON, E.S.; O'NEILL, M.J.; JUSTIN, J.; BRENNER, N. A differential scanning calorimeter for quantitative differential thermal analysis. Anal. Chem., 36(7):1233-8, 1964.
92. WELCH, M.J. & KROHN, A.K. Critical review of radiolabeled fibrinogen: its preparation and use. In: SUBRAMANIAN, G.; RHODES, B.A.; COOPER, J.F.; SODD, V.C. Radiopharmaceuticals. New York, Society of Nuclear Medicine, 1975. p.493.
93. YAMAGUCHI, A.; PENLAND, R.B.; MIZUSHIMA, S.; LANE, J.; CURRAN, C.; QUAGLIANO, J.V. Infrared absorption spectra

of inorganic coordination complexes. XIV. Infrared studies of some metal thiourea complexes. J. Am. Chem. Soc., 80:527, 1958.

94. YOE, J.H. & OVERHOLSER, L.G. Reactivity of substituted thiourea with inorganic ions. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14:435-7, 1942.

95. ZEZIOROWSKI, H. & KNÖZINGER, H. Raman and ultraviolet spectroscopic characterization of molybdena on alumina catalysts. J. Phys. Chem., 83:1166-73, 1979.