

CNEN/SP

ipen Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO $[Te(SCN_2H_4)_4](SO_4)_2$.
APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO ^{99}Mo DOS PRODUTOS DE FISSÃO.**

**Sônia Aparecida Cammarosano Mastnik e Constância Pagano
Gonçalves da Silva**

IPEN-PUB. - 225

PUBLICAÇÃO IPEN 225

OUTUBRO/1988

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO $[Te(SCN_2H_4)_4] (SO_4)_2$.
APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO ^{99}Mo DOS PRODUTOS DE FISSÃO.**

Sônia Aparecida Cammarosano Mestnik e Constância Pagano Gonçalves da Silva

DEPARTAMENTO DE PROCESSAMENTO

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

Série PUBLICAÇÃO IPEN

INIS Categories and Descriptors

B12.10

**ABSORPTION SPECTROSCOPY
CHEMICAL ANALYSIS
INFRARED SPECTRA
SYNTHESIS
TELLURIUM COMPLEXES
THERMAL GRAVIMETRIC ANALYSIS
ULTRAVIOLET SPECTRA**

IPEN - Doc - 3007

Aprovado para publicação em 21.09.88

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

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO $[\text{Te}(\text{SO}_2\text{H}_4)_4] (\text{SO}_4)_2$.
APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO ^{99}Mo DOS PRODUTOS DE FISSÃO.*

Sônia Aparecida Cammarosano Mestnik e Constância Pagano Gonçalves da Silva

RESUMO

A tiouréia reage com íons de telúrio IV, em meio sulfúrico, formando complexo catiônico que é fortemente retido em trocador catiônico (Resina Dowex-50W-X8, 100-200 mesh). O método foi aplicado à separação de ^{99}Mo do ^{132}Te obtidos na fissão do ^{235}U , uma vez que o molibdênio não complexa com a tiouréia nas mesmas condições experimentais, saindo no efluente na forma de molibdato. No presente trabalho descreve-se o procedimento para a preparação do referido complexo telúrio-tiouréia bem como sua caracterização por meio de análise elementar, espectrometria de absorção na região do ultravioleta e do infravermelho, e também por termogravimetria.

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF THE $[\text{Te}(\text{SO}_2\text{H}_4)_4] (\text{SO}_4)_2$
COMPLEX. APPLICATION TO THE SEPARATION OF ^{99}Mo FROM FISSION
PRODUCTS.

ABSTRACT

Thiourea reacts with tellurium-IV ions, in sulfuric medium, to form cationic complex which is strongly retained on cationic ion exchanger. The method was applied to separate ^{99}Mo from ^{132}Te obtained in the fission of ^{235}U since molybdenum does not form such complex and

(*) Trabalho a ser apresentado no XXVIII Congresso Brasileiro de Química, em Porto Alegre - RS, de 23 a 27 de Outubro de 1988.

Faz parte da Tese de Doutorado de Sônia Aparecida Cammarosano Mestnik, na área de Tecnologia Nuclear, 1988.

passes through the cationic exchanger column in the molybdate form. In this paper, the procedure of the tellurium-thiourea complex preparation and its characterization are described. Elemental analysis, ultraviolet and infra-red absorption spectrophotometry as well as thermogravimetry were used to characterize the complex.

I. - INTRODUÇÃO

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

Os complexos formados com tiouréia são na sua quase totalidade de natureza catiônica⁽¹⁾. A tiouréia reage com numerosos cátions e ânions para dar soluções coloridas de importância em química analítica.⁽¹³⁾

Vários dos produtos obtidos pela reação com tiouréia são incolores e em alguns casos são poucos 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)⁽⁷⁾ e rutênio (azul).

O telúrio IV reage com tiouréia produzindo uma cor amarela intensa que é importante em determinações colorimétricas de telúrio em soluções ácidas moderadamente fortes⁽²⁾. Nielsch e Giefer realizaram um estudo espectrofotométrico do complexo telúrio-tiouréia em meio nítrico⁽⁷⁾, sulfúrico e fosfórico⁽⁸⁾ e observaram que a absorbança máxima do complexo ocorre entre 310-320 nm.

Abrão⁽²⁾ desenvolveu um método para a separação do iodo e telúrio por meio de troca iônica fazendo uso da complexação do telúrio IV com tiouréia. A partir de uma solução de ácido telúrico,

fez a redução do telúrio VI a telúrio IV com cloridrato de hidroxilamina e aquecimento e adicionou tiouréia. O complexo formado é de origem catiônica sendo fortemente absorvido em resina catiônica forte e o iodo foi eluído com água ou solução fisiológica.

Baseando-se neste método, conseguiu-se a separação de ^{99}Mo do ^{132}Te obtidos na fissão do ^{235}U já que o molibdênio não forma complexo catiônico com a tiouréia nas mesmas condições experimentais usadas para o telúrio. O complexo catiônico telúrio-tiouréia é retido em resina catiônica Dowex-50W-X8, 100-200 mesh, enquanto que o ^{99}Mo é encontrado no efluente ⁽⁵⁾.

No presente trabalho este complexo catiônico foi caracterizado por meio de análise elementar, espectrofotometria de absorção na região do ultravioleta e do infravermelho, e também, por termogravimetria.

II. - PARTE EXPERIMENTAL

Preparou-se o complexo baseando-se nos trabalhos de Abrão ⁽²⁾, nos quais o telúrio VI é reduzido a telúrio IV com cloridrato de hidroxilamina, porém conforme experimentos ⁽⁵⁾ semelhantes aos realizados por Nielsch e Gieffer ⁽⁸⁾ houve necessidade da adição de ácido sulfúrico concentrado para garantir a formação total do complexo. Ainda, após a adição do complexante, tiouréia, a solução foi aquecida para aumentar a velocidade de reação ⁽⁵⁾.

II.1 - PROCEDIMENTO DE PREPARAÇÃO DO COMPLEXO

A uma alíquota de 10 ml de solução 10^{-3}M de ácido telúrico adicionou-se 0,5 ml de ácido sulfúrico concentrado e 1 ml de solução $3,6 \times 10^{-1}\text{M}$ de cloridrato de hidroxilamina. Aqueceu-se a solução entre 80°C e 90°C durante cinco minutos. Adicionou-se 0,5 g de tiouréia e continuou-se o aquecimento por mais cinco minutos. A solução foi deixada em repouso durante 24 horas e filtrou-se.

O produto foi lavado com éter anidro ⁽³⁾ para análise posterior e seco a vácuo, apresentando-se na forma de cristais amarelos.

los cujo ponto de fusão é 1159°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^(3,4).

II.2 - CARACTERIZAÇÃO DO COMPLEXO TELÚRIO-TIOURÉIA

II.2.1 - ANÁLISE ELEMENTAR

Determinou-se a porcentagem de C, N e H com auxílio de um aparelho/Elemental Analyser, Perkin Elmer 240. A porcentagem de enxofre foi determinada pelo método semi-micro de Schöniger⁽¹¹⁾.

II.2.2 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO

II.2.2.1 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

O complexo foi preparado conforme citado no item II.1 e após 30 minutos mediram-se as absorvâncias na região de 270 a 400 nm, utilizando-se um espectrofotometro UV-VIS, Perkin-Elmer, modelo Coleman 139, lâmpada de tungstênio, cela de quartzo, caminho óptico 1 cm.

II.2.2.2 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram registrados na faixa de 400 a 4 000 cm^{-1} e as amostras foram preparadas na forma de pastilhas com brometo de potássio, cuja concentração do composto e do ligante foi ao redor de 2%.

Para obtenção destes espectros utilizou-se um aparelho registrador Shimadzo IR-435.

II.2.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

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 de um módulo analisador termogravimétrico 951 acoplado a um 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 8,6 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.

III. - RESULTADOS E DISCUSSÃO

III.1 - ANÁLISE ELEMENTAR

Os valores experimentais obtidos para os elementos N, C, H e S foram:

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

Uma provável composição química cujas porcentagens elementares mais se aproximam dos valores práticos é de fórmula



Os valores teóricos para os compostos são:

N = 17,95% C = 7,69% H = 2,58% e S = 30,82%

III.2 - ESPECTROS DE ABSORÇÃO

III.2.1 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO ULTRAVIOLETA

A curva de absorção do complexo telúrio-tiouréia na região de 270 - 400 nm, ilustrada na FIGURA 1, mostra que a absorbância máxima ocorre ao redor de 310 nm, de acordo com resultados obtidos por Nielsch e Giefer⁽⁸⁾, indicando a formação do complexo em meio sulfúrico.

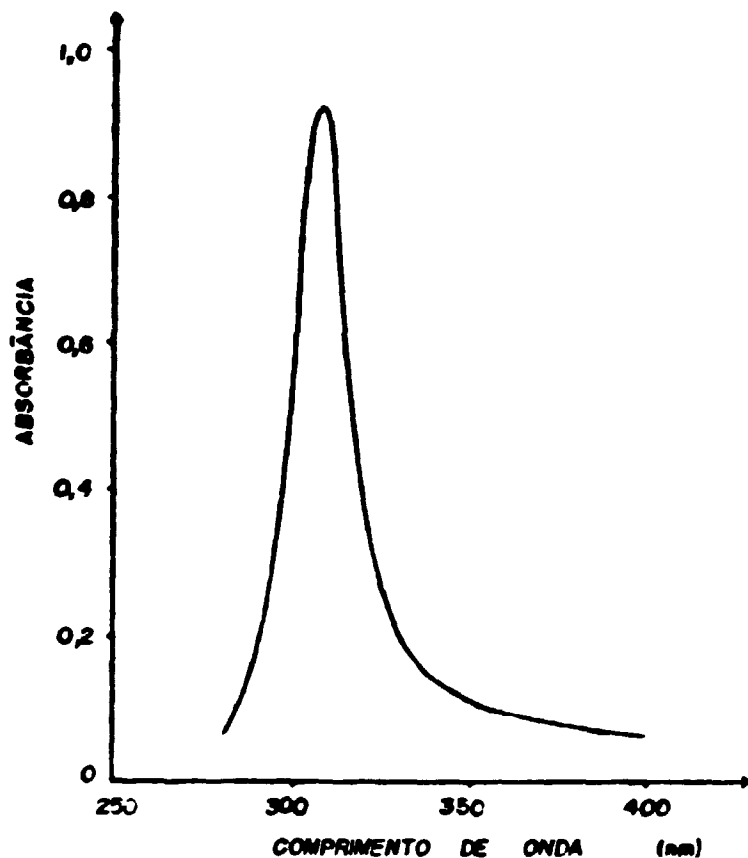


FIGURA 1 - Espectro de Absorção do Complexo preparado com 0,5g de tiouréia e aquecimento (meio H_2SO_4). Medidas de absorbância 30 minutos após a preparação.

III.2.2 - ESPECTRO DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

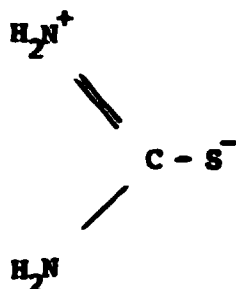
Os espectros de absorção da tiouréia e do complexo na região do infravermelho, registrados na faixa de $400-4\ 000\ cm^{-1}$, são apresentados nas FIGURAS 2 e 3.

De acordo com Yamaguchi e colaboradores⁽¹²⁾ as bandas observadas no espectro da tiouréia na região de alta frequência ($3\ 200\ cm^{-1}$) são atribuídas às vibrações de estiramento do grupo N-H, sendo que estas não são deslocadas para frequências mais baixas na forma

ção 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⁽¹²⁾ a diferença mais notável entre o espectro da tiouréia e de seus complexos metálicos ocorre na região de $1\ 100\ \text{cm}^{-1}$. Uma absorção forte da tiouréia em $1\ 083\ \text{cm}^{-1}$ 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 enxofre. 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 ($1\ 100\ \text{cm}^{-1}$) apresentou certa dificuldade de interpretação pelo fato da vibração de estiramento do grupo C = S absorver na mesma região da vibração de estiramento (ν_3) dos grupos SO_4^{--} .

No espectro do complexo observa-se que as vibrações de estiramento (ν_3 e ν_4) relativas aos grupamentos SO_4^{--} aparecem ao redor de $1\ 100$ e $610\ \text{cm}^{-1}$, respectivamente, indicando que es-

tes radicais encontram-se fora da esfera de coordenação⁽⁶⁾.

A banda observada em 700 cm^{-1} no espectro do complexo corresponde a 730 cm^{-1} no espectro da tiouréia ($\nu\text{C} = \text{S}$ e $\nu\text{N-C-N}$)⁽¹²⁾. Esta diminuição na frequência também pode ser atribuída à redução do caráter duplo da ligação $\text{C} = \text{S}$.

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 $1\ 600\text{ cm}^{-1}$ que pode ser atribuída à vibração "bending" do grupamento NH_2 .
- b. A banda observada na região de $1\ 500\text{ cm}^{-1}$ no espectro do complexo corresponde àquela que aparece em $1\ 470\text{ cm}^{-1}$ no espectro do ligante e pode-se atribuí-la à vibração de estiramento do grupo N-C-N ^(10,12). Este deslocamento para frequências maiores no espectro do complexo, pode ser explicado como resultante do aumento do caráter de dupla ligação da ligação C-N na formação do complexo⁽¹²⁾.
- c. O espectro da tiouréia apresenta uma absorção ao redor de $1\ 420\text{ cm}^{-1}$ correspondente à vibração de estiramento do grupo $\text{C} = \text{S}$. Esta banda é deslocada para a região de $1\ 400\text{ cm}^{-1}$ no espectro do complexo provavelmente por causa da coordenação através de átomos de enxofre. Yamaguchi⁽¹²⁾ atribui esta absorção da tiouréia à vibração "rocking" do NH_2 e às vibrações de estiramento dos grupos N-C-N e $\text{C} = \text{S}$.
- d. A tiouréia mostra uma banda de absorção fraca ao redor de $2\ 680\text{ cm}^{-1}$ que não aparece no espectro do complexo. Esta provavelmente pode ser atribuída à vibração de estiramento do grupo S-H ⁽³⁾.

A análise destes espectros (FIGURAS 2 e 3) nos indica a grande probabilidade de coordenação do telúrio através do átomo de enxofre.

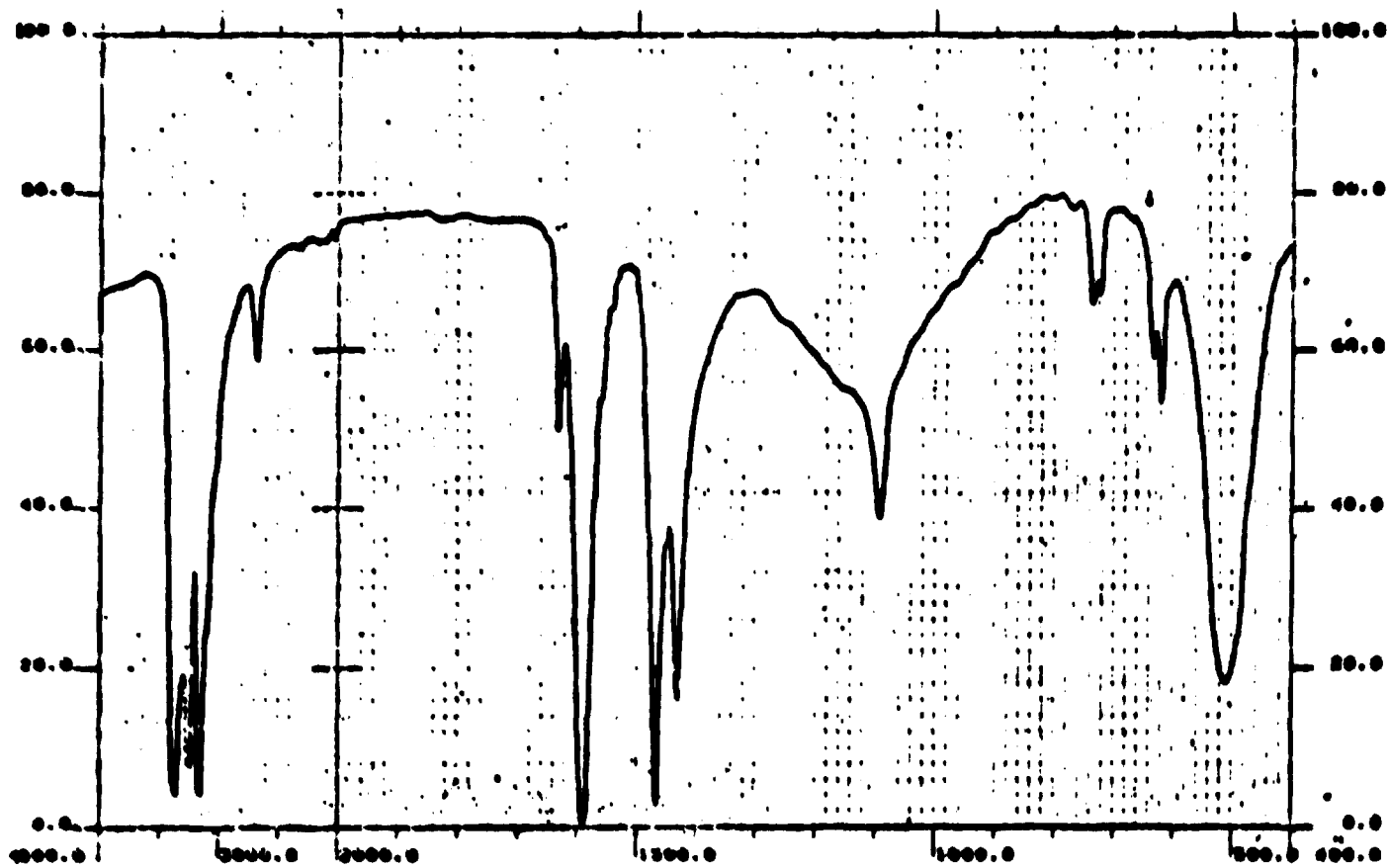


FIGURA 2 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do Ligante Tiouréia.

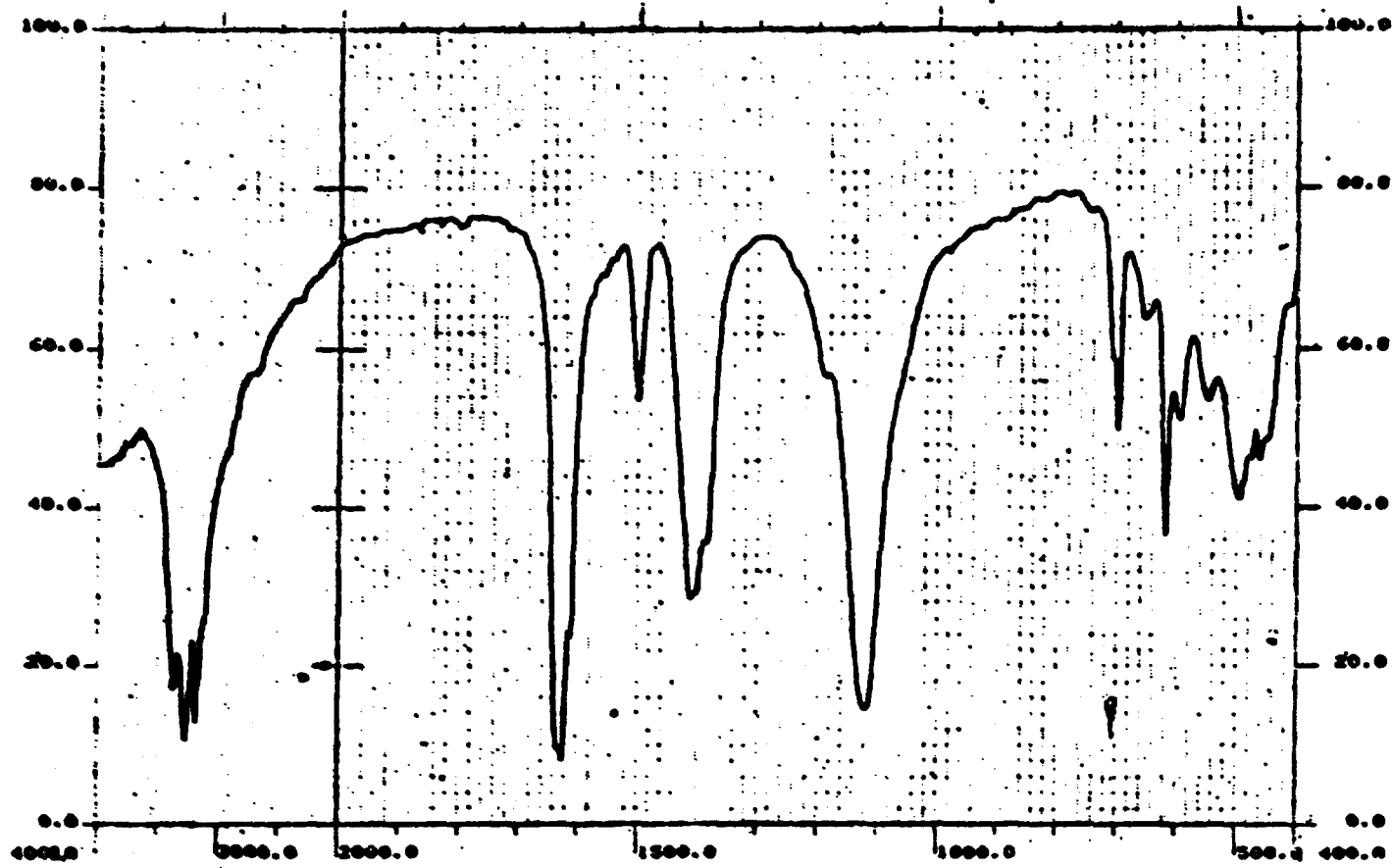
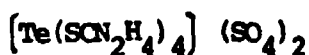


FIGURA 3 - Espectro de Absorção na Região do Infravermelho do Complexo formado entre Telúrio e Tiouréia.

III.3 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

Comparando as curvas TG relativas à tiouréia e ao complexo (FÍGURAS 4 e 5) observa-se que aquela correspondente ao complexo apresentou comportamento diferente ao da tiouréia, indicando a formação de um novo composto. A TABELA I apresenta as perdas de massa correspondentes à decomposição do complexo e respectivas temperaturas.

TABELA I - Intervalos de Temperatura (0°C) e respectivas Perdas de Massa (%) observadas na Curva TG (FÍGURA 5) do complexo:



Intervalo de Temperatura (°C)	Perda de Massa		Perda de Massa em Relação ao Material al 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 termodecomposição do complexo foram então recalculadas 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 250°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 semelhante aquele apresentado por Somera⁽⁹⁾ em seus estudos sobre termogravimetria do dióxido de telúrio. O autor explica que a evaporação do TeO_2 inicia-se a 725°C e termina a 1 250°C nada restando no cadinho de platina da termobalança.

Em nossos estudos, entretanto, a temperatura máxima atingida pelo aparelho foi 900°C. Nesta temperatura restou 6,28% de resíduo e observou-se que nesta região a curva tende a obedecer o comportamento daquela apresentada por Somera⁽⁹⁾ até 1 250°C.

As atribuições referentes à termodecomposição do complexo telúrio-tiouréia apresentadas neste trabalho são suposições, uma vez que para se obter resultados mais conclusivos sugere-se coletar os produtos de cada fase da decomposição e analisá-los por outros métodos.

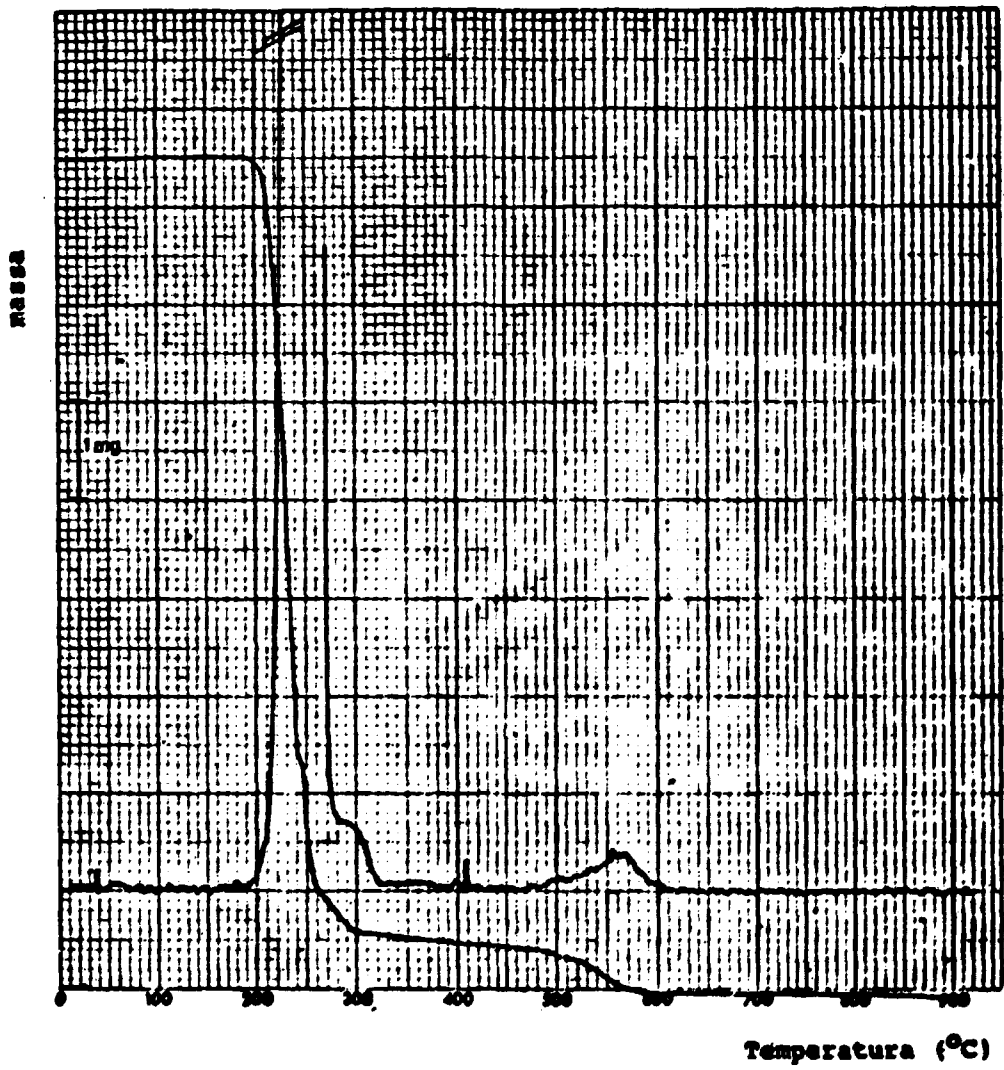


FIGURA 4 - Curvas TG e DTG da Decomposição Térmica da Tiouréia.

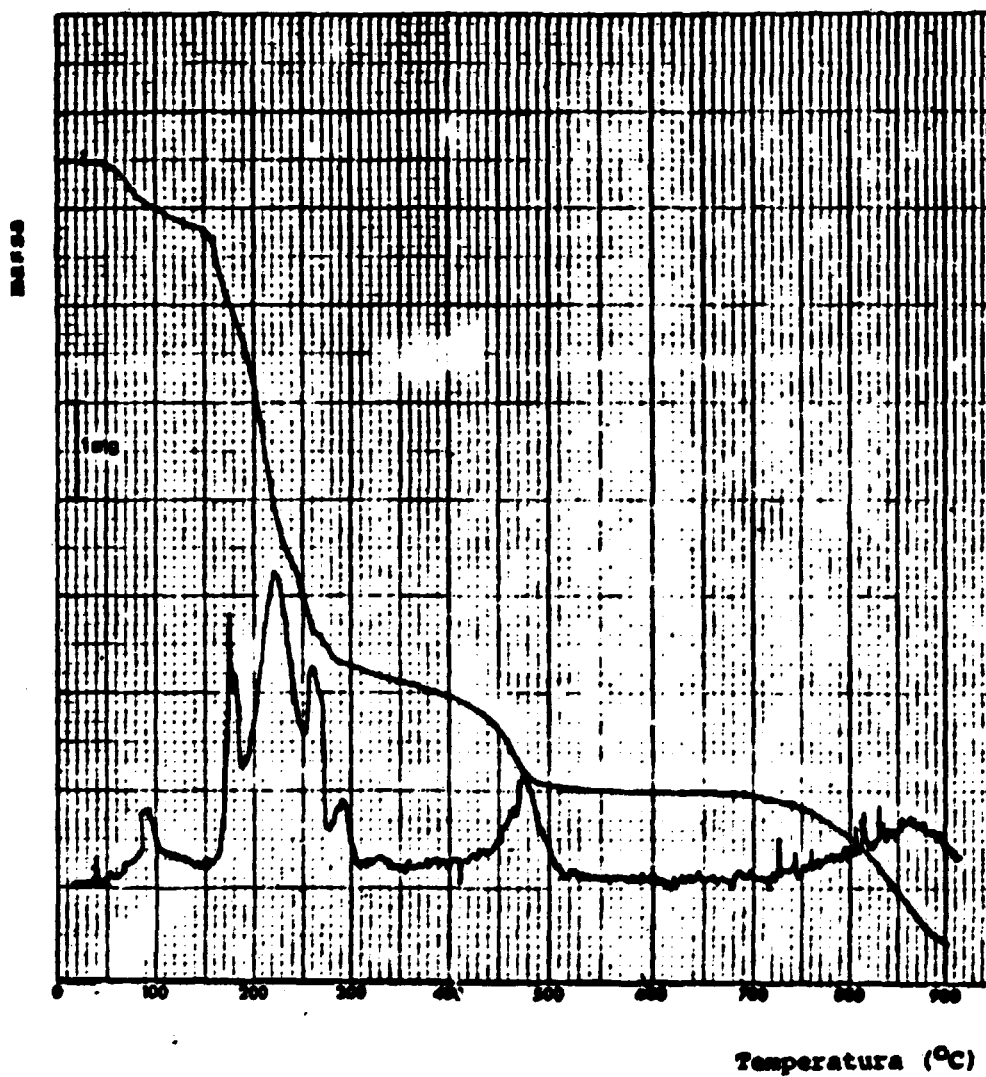


FIGURA 5 - Curvas TG e DTG da Decomposição Térmica do Complexo Telúrio -
Ticurêda.

IV. - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
2. ABRÃO, A. A rapid radiochemical ion-exchange separation of iodide from tellurium. A novel radioiodine - 132 generator. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1975. (IEA-Pub-371).
3. AYNSLEY, E.E. & CAMPBELL, W.A. Complexes of thiourea containing tellurium. J. Chem. Soc., p. 3290, 1958.
4. FOSS, O. & HAUGE, S. Complexes of divalent tellurium. Acta. Chem. Scand., 13:1252, 1959.
5. MESTNIK, S.A.C. Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão. São Paulo, 1988. (Tese de doutoramento, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares).
6. NAKAMOTO, K. Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds. New York, Wiley, 1970. p. 241.
7. NIELSCH, W. & GIEFER, L. Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. Ausführung in salpetersaurer Lösung. Z. Anal. Chem., 145:347-9, 1955.
8. NIELSCH, W. & GIEFER, L. Zur photometrischen Bestimmung von Tellur mit Thioharnstoff. A. Anal. Chem., 155:401-6, 1957.
9. 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).

10. STEWART, J.E. Infrared absorption spectra of urea, thiourea and some thiourea-alkali halide complexes. J.Chem.Phys., 26(2):248-52 , 1957.
11. 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.
12. 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.
13. YOE, J. H. & OVERHOLSER, L. G. Reactivity of substituted thiourea with inorganic ions. Ind. Eng. Chem., Anal. Ed., 14:435-7, 1942.