



INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento de rotas eletroquímicas para separação seletiva e de alto rendimento de iodo-131 para aplicação como radiofármaco

THAYNA CAMPEOL MARINHO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:
Dra. Elisabete Inácio Santiago

São Paulo
2023

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia Associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento de rotas eletroquímicas para separação seletiva e de alto rendimento de iodo-131 para aplicação como radiofármaco

Versão corrigida

Versão Original disponível no IPEN

THAYNA CAMPEOL MARINHO

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do Grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Materiais

Orientadora:

Dra. Elisabete Inácio Santiago

São Paulo

2023

Fonte de Financiamento: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

MARINHO, T. C. ***Desenvolvimento de rotas eletroquímicas para separação seletiva e de alto rendimento de iodo-131 para aplicação como radiofármaco.*** 2023. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN, com os dados fornecidos pelo (a) autor (a).

Marinho, Thayna Campeol Marinho
Desenvolvimento de rotas eletroquímicas para separação seletiva e de alto rendimento de iodo-131 para aplicação como radiofármaco / Thayna Campeol Marinho Marinho; orientadora Elisabete Inácio Santiago Santiago. -- São Paulo, 2023.
88 f.

Dissertação (Mestrado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2023.

1. radiofármaco. 2. iodo-131. 3. eletroquímica . 4. separação. I. Santiago, Elisabete Inácio Santiago, orient. II. Título.

AGRADECIMENTOS

Agradeço à Dra. Elisabete Inácio Santiago pelo apoio, orientação e amizade desde o projeto, execução e análise dos resultados de mestrado.

Aos meus colegas de laboratório Ricardo, Pietro, Rodrigo, Ana Laura, Nicole, Juliano e Andrey, que, de alguma forma, contribuíram para a finalização deste trabalho.

Ao Paulo Sérgio pela imensa ajuda com os consertos do eletrodo de trabalho ao longo dos experimentos.

A todo o pessoal do Centro do Combustível Nuclear (CECON), em especial ao Dr. José Antônio Batista de Souza e Dra. Elita Fontenele Urano de Carvalho pela confiança depositada, amizade, conselhos e infraestrutura necessária para a realização dos experimentos.

Aos professores Dra. Mitiko Saiki, Dr. Paulo Sérgio Cardoso da Silva e Dr. Daniel Perez Vieira pela orientação no Programa de Aperfeiçoamento de Ensino.

Aos meus professores da graduação, em especial à Dra Roberta Alvarenga Isidoro pela amizade e confiança.

Agradeço à minha mãe Rosangela, ao meu padrasto Francisco, aos meus tios Rogério e Nilda e aos meus avós Isolda e Sebastião que sempre me estimularam e me ofereceram condições necessárias para o meu desenvolvimento e aprendizagem e, por fim, ao meu marido Leonardo Skubicz Campeol, pelo suporte, companheirismo, apoio e afeto.

RESUMO

MARINHO, T. C. *Desenvolvimento de rotas eletroquímicas para separação seletiva e de alto rendimento de iodo-131 para aplicação como radiofármaco*. 2023. 88 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo. Disponível em: <<http://repositorio.ipen.br/>> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

O iodo-131 é um radiofármaco produzido no Brasil pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) desde 1959. É utilizado, por exemplo, no tratamento do câncer de tireoide e Doença de Graves. A produção deste radiofármaco atualmente é realizada por meio da irradiação de alvos de telúrio e atende somente a 60% da demanda nacional, tornando necessária a importação do restante. O Reator Multipropósito Brasileiro é um projeto que pretende suprir a demanda nacional de iodo-131 a partir da obtenção do radiofármaco por meio de reações de fissão de urânio-235. No entanto, para ser utilizado como radiofármaco é preciso que esteja separado de interferentes e com elevada pureza. Neste contexto, o objetivo deste trabalho foi utilizar um método eletroquímico para realizar a separação do iodo de espécies interferentes como molibdênio, telúrio e rutênio, que são espécies presentes no produto de fissão de urânio. Esta separação torna-se possível visto que o íon iodeto é capaz de sofrer reação de oxidação formando iodo molecular em sua forma gasosa, separando-se das espécies interferentes que se mantêm em meio aquoso. Inicialmente foi utilizada a técnica de voltametria cíclica para identificar o comportamento eletroquímico de cada elemento, assim como o potencial de oxidação do iodo e dos demais interferentes. Após esta etapa, a separação do iodo foi realizada comparativamente por duas técnicas: i) cronoamperometria – salto de potencial e ii) cronoamperometria – onda quadrada, variando temperatura, pH da solução e concentração dos elementos a serem separados. Os estudos indicaram que a separação de iodo por meio de técnicas eletroquímicas é viável, resultando em até 45,15% de rendimento em pH 5, 40°C e 0,001 mol/L, utilizando a cronoamperometria – onda quadrada, destacando-se como um método inovador, com etapa de separação única e menor geração de resíduos. A separação pôde ser realizada, ainda que resultando em menores rendimentos, em pH 8, principalmente na temperatura de 25 °C e concentração de 0,001 mol/L, utilizando cronoamperometria – salto de potencial, resultando em 28,82% de rendimento.

Palavras-chave: radiofármaco – iodo-131 – eletroquímica – separação

ABSTRACT

MARINHO, T. C. **Development of electrochemical routes for selective and high-yield separation of iodine-131 for application as a radiopharmaceutical**. 2023. 88 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN, São Paulo.

Iodine-131 is a radiopharmaceutical produced in Brazil by the Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) since 1959. It is used, for example, in the treatment of thyroid cancer and Graves' Disease. The production of this radiopharmaceutical is currently carried out through the irradiation of tellurium targets and corresponds to only 60% of the national demand, making it necessary to import the remainder. The Reator Multipropósito Brasileiro (RMB) is a project that aims to meet the national demand for iodine-131 by obtaining the radiopharmaceutical through uranium-235 fission reactions. However, to be used as a radiopharmaceutical, it needs to be separated from interferences with high purity. In this context, the objective of this work was to use an electrochemical method to perform the separation of iodine from interfering species such as molybdenum, tellurium and ruthenium, which are species present in the uranium fission product. This separation is possible since the iodide ion can undergo an oxidation reaction forming molecular iodine in its gaseous form, separating itself from the interfering species that remain in an aqueous medium. Initially, the technique of cyclic voltammetry was used to identify the electrochemical behavior of each element, as well as the oxidation potential of iodine and other interferents. After this stage, the separation of iodine was carried out comparatively by two techniques: i) chronoamperometry - potential jump and ii) chronoamperometry - square wave, varying temperature, pH of the solution and concentration of the elements to be separated. The studies indicated that the separation of iodine through electrochemical techniques is feasible, resulting in up to 45.15% yield at pH 5, 40°C and 0.001 mol/L, using chronoamperometry – square wave, standing out as an innovative method, with a single separation step and less waste generation. The separation could be performed, although resulting in lower yields, at pH 8, mainly at a temperature of 25 °C and a concentration of 0.001 mol/L, using chronoamperometry – jump potential, resulting in 28.82% yield.

Keywords: radiopharmaceutical – iodine-131 – electrochemistry – separation

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 A MEDICINA NUCLEAR E OS RADIOFÁRMACOS	4
4 ELETROQUÍMICA.....	9
4.1 Células Eletroquímicas	11
4.1.1 Remoção de oxigênio	12
4.2 Métodos Eletroquímicos	13
4.2.1 Voltametria Cíclica	14
4.2.2 Cronoamperometria	17
4.2.3 Cronoamperometria como técnica eletroanalítica	18
5 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS DOS ELEMENTOS.....	20
5.1 Iodo	20
5.1.1 O radiofármaco iodo-131	20
5.1.2 Comportamento eletroquímico do iodo	21
5.2 Molibdênio	22
5.2.1 Molibdênio como radiofármaco	23
5.3 Telúrio	24
5.3.1 Isótopos de Telúrio	25
5.4 Rutênio	26
5.4.1 Isótopos de rutênio	26
6 MATERIAIS E MÉTODOS	27
6.1 Limpeza da Célula Eletroquímica e Preparo das soluções.....	28
6.2 Preparo das soluções	28
6.3 Temperatura	29
6.4 Voltametria Cíclica	29
6.5 Cronoamperometria	30
6.6 Testes qualitativos iodeto	32
6.7 Testes quantitativos de iodeto	33
7 RESULTADOS E DISCUSSÃO	35
7.1 Estudo e Otimização dos Parâmetros Experimentais	35
7.1.1 Voltametrias em soluções puras de iodo, molibdênio, telúrio e rutênio	35
7.1.2 Voltametria de soluções contendo os sais de molibdênio, telúrio, rutênio e iodo.....	51
7.2 Separação, análise da presença de iodo e quantificação	57
7.2.1 Análise qualitativa do Iodo na ausência de interferentes	59
7.2.2 Testes qualitativos de iodo na presença de interferentes	64
7.2.3 Análise quantitativa de iodeto de potássio separado na presença de interferentes.....	68

7.3 Projetos futuros	81
8 CONCLUSÕES	82
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

1 INTRODUÇÃO

Segundo estimativas do Instituto Nacional do Câncer (2022), cerca de 16.660 novos casos de câncer de tireoide surgirão anualmente entre os anos de 2023 e 2025. Esses valores correspondem a um risco estimado de 2,33 casos novos a cada 100 mil homens e 12,79 a cada 100 mil mulheres. Mundialmente, ocorreram cerca de 590 mil casos novos de câncer de tireoide em 2020, de forma mais frequente em mulheres e em países com IDH alto (FERLAY et al., 2020; SUNG et al., 2021 apud Instituto Nacional do Câncer, 2022). O tratamento usual para esta doença consiste em cirurgia para remoção total ou parcial da glândula, seguida pela iodoterapia com o radiofármaco iodo-131, responsável por destruir focos microscópicos de tumor pós-cirurgia (American Cancer Society, 2019).

O iodo-131 é um radiofármaco amplamente utilizado na iodoterapia e, no Brasil é produzido no Centro de Radiofarmácia (CR) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), desde 1959. A produção atual de iodo-131 é realizada por meio da irradiação de dióxido de telúrio (TeO_2) no reator nuclear IEA-R1 e supre cerca de 60% da necessidade atual do país, o restante é importado de países como a África do Sul e Rússia (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, 2022).

Com o objetivo de suprir toda a demanda nacional e garantir a autossuficiência do país, foi criado o projeto do Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), cuja execução está sob responsabilidade da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN). Quando o RMB estiver pronto, pretende-se produzir o iodo-131, a partir das reações de fissão de urânio, em um reator tipo piscina (Comissão Nacional de Energia Nuclear, 2021).

A fissão de urânio ocorre quando o núcleo deste elemento é bombardeado com nêutrons e divide-se formando dois núcleos menores e mais nêutrons. Esta reação ocorre em cadeia autossustentada, pois os nêutrons liberados durante a fissão colidem com outros núcleos gerando, assim, mais núcleos menores e mais nêutrons, de forma exponencial. Quanto aos produtos da fissão de urânio, podem ser produzidos núcleos que vão desde massa atômica 66 u com o isótopo crômio-66 (^{66}Cr) (Cr, Z = 24) até valores de massa atômica iguais a 172 u que corresponde ao isótopo gadolínio-172 (^{172}Gd) (Gd, Z = 64), desta forma, o urânio pode se dividir de 53 formas diferentes, gerando um par diferente de núcleos por vez (TERREMOTO, 2004).

Tendo em vista a quantidade de produtos resultantes da reação de fissão do urânio torna-se necessário desenvolver métodos que auxiliem na separação e purificação do iodo-131 para ser aplicado como radiofármaco.

2 OBJETIVOS

Desenvolver uma metodologia eletroquímica, com condições experimentais otimizadas, e aprimorar uma célula eletroquímica de 3 eletrodos para possibilitar a separação e purificação de iodo-131 na presença e ausência de espécies interferentes. Objetivos específicos:

1. Projetar e construir uma célula de 3 eletrodos adequada para a separação, captura e coleta de iodo, na forma de íons iodeto;
2. Caracterizar eletroquimicamente as espécies utilizando a técnica de voltametria cíclica;
3. Otimizar os parâmetros experimentais de separação do iodo em função da temperatura, concentração, pH e técnicas eletroquímicas.
4. Realizar testes qualitativos e quantitativos com o iodeto capturado (não-irradiado) na ausência e presença de espécies interferentes (Molibdênio, Telúrio e Rutênio).

3 A MEDICINA NUCLEAR E OS RADIOFÁRMACOS

Os radiofármacos são medicamentos constituídos por um radioisótopo, ou seja, um isótopo instável que precisa emitir partículas alfa (α), beta (β) ou, ainda, radiação gama (γ) para se tornar estável, e um elemento não-radioativo denominado carregador ou ligante que possui afinidade com determinado órgão ou tecido do corpo humano e tem como finalidade transportar o radioisótopo para o local de interesse. Estes medicamentos podem ser utilizados para identificação e tratamento de câncer em diferentes estágios de desenvolvimento, identificação de anormalidades cardíacas, identificação de focos inflamatórios, investigações relacionadas ao sistema nervoso, entre outros (ARAÚJO apud DAMASCENO, 2005).

No que se refere ao uso de radiofármacos para diagnóstico, são utilizados elementos radioativos que têm a característica de produzir radiação eletromagnética penetrante, como radiação gama (γ) com energia entre 100 e 300 K ou pósitrons (β^+). Nos exames de cintilografia, por exemplo, são injetados no paciente radiofármacos como iodo-123 (^{123}I) e o tecnécio-99 ($^{99\text{m}}\text{Tc}$), que se depositam em determinados órgãos permitindo a leitura da radiação emitida por equipamentos adequados. O radiofármaco mais utilizado atualmente para diagnósticos é o ^{99}Tc para a realização da Tomografia computadorizada por emissão de fóton único (SPECT), atuando na localização anatômica de tumores neuroendócrinos, identificação e localização do câncer de tireoide, e distinção entre metástases ósseas e processos degenerativos dos ossos (MEDICINA NUCLEAR DIAGNÓSTICO E TERAPIA, 2022; RIBEIRO, 2020; CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019).

Por outro lado, os radiofármacos utilizados para terapia emitem partículas com alto poder ionizante como alfa (α) e beta (β), que são absorvidas pelas células tumorais causando danos em seu DNA tanto pela ação direta da radiação, que resulta na quebra das fitas duplas contendo as bases nitrogenadas, como pela ação indireta, por meio da formação de radicais livres após a interação da radiação com moléculas de água. São exemplos de radiofármacos utilizados com esse objetivo o rádio-223 (^{223}Ra), iodo-131 (^{131}I) e lutécio-177 (^{177}Lu) (CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019; INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2016).

Os radioisótopos podem existir naturalmente ou ser produzidos artificialmente. As formas mais comuns de produção de radioisótopos são em reatores nucleares e em aceleradores de partículas.

Os reatores nucleares produzem radioisótopos a partir da reação de fissão nuclear, em que elementos físséis como urânio-235 (^{235}U) ou plutônio-239 (^{239}Pu) são bombardeados com nêutrons, promovendo reações em cadeia autossustentadas e controladas, que dão origem a diversos elementos de menor massa atômica (CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019).

Os aceleradores de partículas podem ser divididos em: aceleradores cíclotron e aceleradores lineares. Os aceleradores cíclotron são os mais utilizados para obtenção de radiofármacos e têm a finalidade de acelerar partículas como prótons e dêuterons para utilizá-las no bombardeamento de núcleos atômicos. Já os aceleradores lineares foram os primeiros a ser construídos e ainda são utilizados, por exemplo, para estudo de partículas elementares, estruturas nucleares e física nuclear. No entanto, em um acelerador linear, a velocidade adquirida pela partícula é proporcional ao comprimento da máquina, o que torna sua utilização bastante difícil (RIBEIRO, 2020; SUMIYA, 2006).

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares possui um reator de pesquisa denominado IEA-R1, do tipo piscina, ou seja, tem o seu núcleo imerso em uma piscina aberta, que está em funcionamento desde 1957 e exerce diversas funções como irradiação de amostras para análises multielementares, pesquisas em física nuclear e a produção de radiofármacos como samário-153 (^{153}Sm) e lutécio-177 (^{177}Lu) (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2022).

Os radiofármacos, assim como ocorre para medicamentos não-radioativos, devem passar por inspeções que garantam sua qualidade. Este controle envolve testes que garantam principalmente sua pureza, identidade e potencialidade (CONSELHO REGIONAL DE FARMÁCIA DO ESTADO DE SÃO PAULO, 2019).

No Brasil, os radiofármacos mais utilizados pela medicina nuclear são o ^{131}I , para tratamento do câncer de tireóide e o molibdênio-99 (^{99}Mo), para imagens diagnósticas, sendo este último utilizado em mais de 80% dos procedimentos. Ambos podem ser produzidos através de reações de fissão do ^{235}U em reatores nucleares, no entanto, o país ainda depende da importação de ^{99}Mo de outros países como Rússia, África do Sul e Holanda e busca sua autossuficiência por meio do projeto do

Reator Multipropósito Brasileiro (RMB) (INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2022).

O RMB é um empreendimento cuja execução está sob responsabilidade da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e tem como um de seus objetivos a produção de radioisótopos e radiofármacos em quantidade suficiente para suprir a demanda nacional. O ^{131}I e ^{99}Mo são prioridades no projeto RMB e, como o ^{235}U resulta em muitos produtos de fissão, torna-se necessário desenvolver métodos para a separação e purificação destes radioisótopos (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR; INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES, 2022).

O ^{131}I é um dos radioisótopos do iodo, utilizado há mais de 80 anos para o tratamento de carcinoma bem diferenciado da tireóide. Sua aplicação ocorre após a cirurgia de remoção parcial ou total da glândula e seu principal objetivo é destruir possíveis focos microscópicos de tumor que tenham restado (AMERICAN CANCER SOCIETY, 2019).

Pode ser produzido por meio da irradiação de alvos de telúrio com nêutrons térmicos em reator nuclear. Dentre os compostos comumente utilizados para a irradiação estão o ácido orto- e meta- telúricos, óxido de telúrio (TeO_2), além de telúrio elementar. Este método apresenta como vantagem, em relação ao ^{131}I produzido a partir de alvos de ^{235}U , a facilidade em separar iodo-131 devido ao menor número de impurezas resultantes da reação nuclear. Quanto aos métodos de separação utilizados para o ^{131}I obtido por irradiação de telúrio, destaca-se a destilação via úmida e via seca. A técnica de destilação via úmida envolve a dissolução dos alvos, em meio ácido ou básico, seguida pela destilação. Enquanto a destilação a seco é baseada na sublimação direta do ^{131}I utilizando altas temperaturas, cerca de 700°C a 760°C seguida por difusão para retirá-lo da estrutura cristalina de TeO_2 (BIGNARDI, 2013)

O IPEN utiliza a irradiação de TeO_2 no reator nuclear IEA-R1 para produzir ^{131}I , e a separação é realizada por destilação a seco, em que os alvos são colocados em um forno na temperatura de 760°C , por 2 horas, e o ^{131}I volatilizado é arrastado através de uma corrente de gás oxigênio (O_2). Após o arraste este gás passa por 3 armadilhas: a primeira de $\text{H}_2\text{SO}_{4(\text{aq})}$ (ácido sulfúrico), que tem o objetivo de reter telúrio, a segunda de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 0,1 mol/L (hidróxido de sódio) a baixa temperatura (aproximadamente 7°C) em que o ^{131}I é retido na forma de iodeto, e a última contendo

$\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ 0,1 mol/L, em temperatura ambiente, para reter algum iodo que não tenha sido retido anteriormente (BIGNARDI, 2013).

Por outro lado, o ^{131}I produzido via fissão de ^{235}U apresenta a vantagem de ter alta atividade específica, ou seja, há muitas desintegrações por segundo em determinado valor de massa de ^{131}I , o que facilita a produção dos radiofármacos, em quantidade mais do que satisfatória para cumprir a demanda nacional atual. No entanto, este método produz, além do iodo, cerca de 300 elementos de fissão como ^{99}Mo , xenônio-133 (^{133}Xe) e bário-140 (^{140}Ba), o que aumenta o custo de produção devido a maior complexidade para realizar a separação e purificação. (BIGNARDI, 2013).

Sabe-se que técnicas de separação seletiva são fundamentais para a obtenção de radiofármacos eficientes, principalmente os que se originam da reação de fissão de ^{235}U , por essa razão há diversas pesquisas abordando diferentes métodos que se caracterizam por utilizarem materiais porosos, colunas cromatográficas, precipitações e destilações.

Como exemplo, NAZARI *et al.* (2001) realizaram a separação de ^{131}I proveniente de reação de fissão de dióxido de urânio (UO_2) natural, iniciando com a dissolução ácida dos alvos, destilação e absorção em solução tampão de $\text{NaHCO}_{3(\text{aq})}$ e $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_{3(\text{aq})}$, tendo como diferencial em sua pesquisa a utilização de sorção seletiva em carvão-platina 5% para purificação final, com este método relatou que obteve alta pureza radioquímica e química.

BIGNARDI (2013) buscou métodos de recuperação do ^{131}I , proveniente do processo de produção do ^{99}Mo , pela rota de dissolução ácida de alvos de ^{235}U . Para isto, utilizou colunas de alumina com cobre, alumina ácida com cobre, nanoesferas de prata, cartuchos aniônicos, resina aniônica, colunas de carvão ativado, microesferas de prata e microesferas de cobre, em que percolou soluções contendo ^{131}I eluído em NaOH (hidróxido de sódio) 0,1 mol/L ou, alternativamente, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, além disso realizou testes de precipitação de AgI (iodeto de prata). Obteve como resultados rendimento de 42 a 83% em carvão ativado, 20 a 80% em colunas de alumina com cobre, 26% utilizando nanoesferas de prata com NaOH 0,1 mol/L e 72% utilizando $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ como eluentes, 81 a 90% com cartuchos aniônicos e, por fim, 100% utilizando precipitação de AgI

DAMASCENO (2019) associou técnicas clássicas de purificação química para separar o ^{131}I proveniente da dissolução de alvos de ^{235}U de espécies interferentes e torná-lo mais puro. Ao todo realizou 3 rotas, todas iniciando com resina Dowex 1x8 e seguindo para destilação (rota 1), em que obteve 26,8% de rendimento, precipitação seletiva (rota 2) com 76,3% de rendimento e extração por solvente (rota 3) com obtenção de 75% de rendimento.

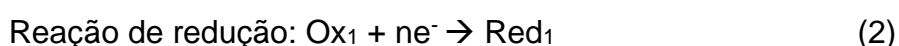
Os métodos de separação utilizados atualmente, assim com as pesquisas recentes, utilizam etapas sucessivas de separação com o intuito de purificar o radiofármaco, estas etapas podem dificultar o processo e gerar grande quantidade de materiais nocivos para o meio ambiente, além disto, iodo proveniente de reações de fissão de urânio-235 apresentam maiores quantidades de espécies interferentes visto que a reação produz muitos produtos. Neste sentido, é importante estudar processos que ocorram em poucas etapas, que gerem menos resíduos e que resultem em radiofármacos com alta pureza.

4 ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é a área da química que estuda os fenômenos que ocorrem em interfaces eletrizadas. Neste sentido, esta é uma área bastante ampla estudando desde transformações químicas produzidas pela eletricidade, como corrosão e eletrólise, até a produção de eletricidade por meio de transformações químicas como em pilhas e baterias (RABÓCZKAY, 2020).

Um sistema eletroquímico é constituído por condutores elétricos, denominados eletrodos, em contato com um condutor iônico, também chamado de eletrólito. A região em que estes condutores estão em contato é denominada interface e é onde os fenômenos eletroquímicos ocorrem (RABÓCZKAY, 2020).

As propriedades termodinâmicas associadas aos processos que ocorrem nos eletrodos são fundamentais para o entendimento das reações de oxirredução. Ao passar corrente elétrica através de um sistema eletroquímico ocorre um desequilíbrio que se manifesta, dentre outras formas, por um par de semirreações, denominadas semirreação de oxidação (Equação 1) e semirreação de redução (Equação 2). Enquanto a semirreação de oxidação indica a perda de elétrons, a semirreação de redução indica o ganho de elétrons, as duas ocorrem simultaneamente em um processo eletroquímico (TICIANELLI, GONZALES, 2013).



No que diz respeito ao trabalho máximo que pode ser realizado por uma célula eletroquímica, este é indicado pelo potencial de célula e pode ser calculado subtraindo o potencial da semirreação de oxidação do potencial da semirreação de redução, de acordo com a Equação 3 (A. BRETT; BRETT, 1994).

$$E_{\text{célula}} = E_{\text{redução}} - E_{\text{oxidação}} \quad (3)$$

Os valores de potencial padrão de redução das espécies redox são tabelados e foram calculados a partir de um valor de referência utilizando um eletrodo de referência. Um bom eletrodo de referência deve manter seu potencial estável por longos períodos e mudanças de temperatura, além de não sofrer pequenas perturbações do sistema com a passagem de pouca corrente (A. BRETT; BRETT, 1994).

Existem diversos tipos de eletrodos de referência, estão entre os mais utilizados o eletrodo padrão de hidrogênio (EPH), o eletrodo saturado de calomelano (ESC) e o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl).

O eletrodo padrão de hidrogênio é o mais importante, pois o seu potencial foi associado a zero por convenção e, a partir deste, foram calculados os valores dos potenciais padrão tabelados. Este eletrodo é composto normalmente por uma folha de platina que catalisa a reação de redução (Equação 4) de hidrogênio (A BRETT; BRETT, 1994).



O eletrodo saturado de calomelano é constituído por um fio de platina em contato com uma pasta de mercúrio / cloreto mercurioso (calomelano) saturado. O ECS está caindo em desuso em razão da utilização de mercúrio. A Equação 5 diz respeito à semirreação que ocorre neste eletrodo (SERRA; BARBOZA, 2019).



Por fim, o eletrodo de prata/cloreto de prata, utilizado nesta pesquisa, pode ser construído galvanizando-se um fio de prata com cloreto de prata e mergulhando-o em cloreto de potássio saturado, que age como eletrólito. Comumente todo o aparato está inserido em um tubo de vidro e há uma ponta no eletrodo formada por material poroso que fica para fora do vidro e é responsável pela troca iônica (SOPHOCLEOUS; ATKINSON, 2017).

O princípio de funcionamento deste eletrodo baseia-se em duas reações simultâneas e reversíveis (Equações 6 e 7), que ocorrem em sua superfície quando está em solução (SOPHOCLEOUS; ATKINSON, 2017).



O potencial para o eletrodo de prata/cloreto de prata saturado em relação ao eletrodo padrão de hidrogênio corresponde a 0,197 V. Isto significa que todas as análises realizadas com este eletrodo terão o valor do potencial tabelado somado a este valor de potencial.

O potencial de uma célula pode ser controlado externamente, desta forma reações não espontâneas podem ser forçadas a ocorrer em células eletrolíticas. Por

outro lado, reações espontâneas podem ocorrer em células galvânicas, fornecendo energia elétrica. A Equação 8 relaciona o valor de potencial de uma reação (E) com a energia livre de Gibbs (ΔG), ou seja, sua espontaneidade, em que F é a constante de Faraday (96485 C/mol) e n o número de elétrons envolvidos na reação redox (A BRETT; BRETT, 1994).

$$\Delta G = -nFE \quad (8)$$

Para que uma reação redox ocorra é preciso que a espécie reagente se aproxime da interface eletrodo/solução, onde ocorre de fato a reação. Enquanto nos condutores metálicos o transporte de corrente elétrica é realizado pelos elétrons, que possuem massa muito pequena, na solução eletrolítica a corrente elétrica é transportada por íons de dimensão comparável aos átomos e moléculas. Dessa forma considera-se que simultaneamente à passagem de corrente elétrica nos condutores eletrolíticos também ocorre transporte de matéria (RABÓCZKAY, 2020).

O transporte de íons pode ocorrer de três formas: migração, convecção e difusão. A migração corresponde ao fenômeno responsável pela condução da eletricidade nos eletrólitos, caracterizando-os quanto à sua resistência específica, enquanto a convecção relaciona-se ao movimento dos íons através da agitação da solução. Estas duas formas de transporte se distanciam dos objetivos do trabalho, sendo assim será dada maior ênfase ao conceito de difusão. A difusão é o movimento dos íons devido ao gradiente de concentração nas várias regiões do eletrólito, quando uma reação de eletrólise ocorre na interface eletrodo/solução, o reagente é consumido e, por consequência, sua concentração diminui em comparação com a do interior da solução, esta diferença de concentração faz com que os íons se movam para locais com menor concentração por meio da difusão, sendo assim, a velocidade em que a espécie reagente chega a superfície do eletrodo é o fator determinante para que ocorra um desvio do potencial do eletrodo de seu valor de equilíbrio, este desvio é denominado polarização por difusão (TICIANELLI; GONZALES, 2013).

4.1 Células Eletroquímicas

As células eletroquímicas são comumente constituídas por dois eletrodos separados por ao menos um eletrólito. Eletrodos típicos neste tipo de célula incluem metais sólidos como ouro e platina, carbono grafite, além de semicondutores de sílica. O eletrodo em que ocorre a semirreação de redução é denominado cátodo, enquanto no eletrodo em que ocorre a semirreação de oxidação é denominado ânodo. Quanto

aos eletrólitos estes podem ser desde soluções líquidas contendo espécies iônicas como H^+ , Cl^- e Na^+ até polímeros condutores, como o Nafion (BARD; FAULKNER, 2001).

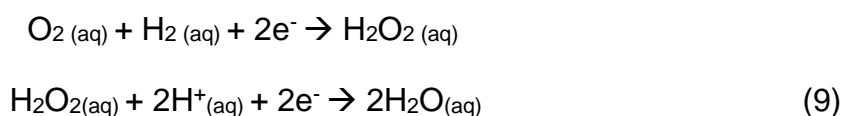
As análises eletroquímicas frequentemente necessitam que o potencial seja aplicado de forma constante e controlada. As células eletroquímicas de 2 eletrodos possuem limitações que distorcem os resultados de algumas análises, como é o caso da voltametria cíclica. Estas limitações vêm do fato de a corrente resultante da varredura percorrer o eletrodo de referência e do aumento da resistência da célula, especialmente em eletrólitos não aquosos, que causa um acréscimo da corrente que passa através dos eletrodos.

Para sanar estas limitações são utilizadas células que contém 3 eletrodos. O eletrodo em que ocorre a semirreação de interesse é denominado eletrodo de trabalho e, para medir ou aplicar diferença de potencial, utiliza-se um eletrodo de referência (ESC, EPH, AgAgCl). Por fim, um terceiro eletrodo, denominado eletrodo auxiliar é responsável por equilibrar a corrente observada no eletrodo de trabalho, os eletrodos são conectados a um amplificador operacional que atuará quando for aplicada uma diferença de potencial entre o eletrodo de trabalho e o eletrodo de referência, fazendo com que a resistência do eletrodo de referência aumente e a do eletrodo auxiliar, diminua. Assim, a corrente passará entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, evitando que ocorram distúrbios no eletrodo de referência. (A BRETT; BRETT, 1994).

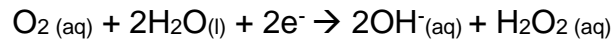
4.1.1 Remoção de oxigênio

O gás oxigênio constitui aproximadamente 20% dos gases atmosféricos, por ser mais pesado que o ar e ter boa dissolução é facilmente encontrado em soluções em contato com a atmosfera. Em células eletroquímicas este oxigênio diluído sofre reações de redução nos eletrodos, tanto em meio ácido (Equação 9), quanto em meio básico (Equação 10). Estas semirreações implicam em alterações de corrente, oxidação da superfície do eletrodo, além de formação de água oxigenada que pode reagir com a substância que está sendo estudada (A BRETT; BRETT, 1994).

Em solução ácida:

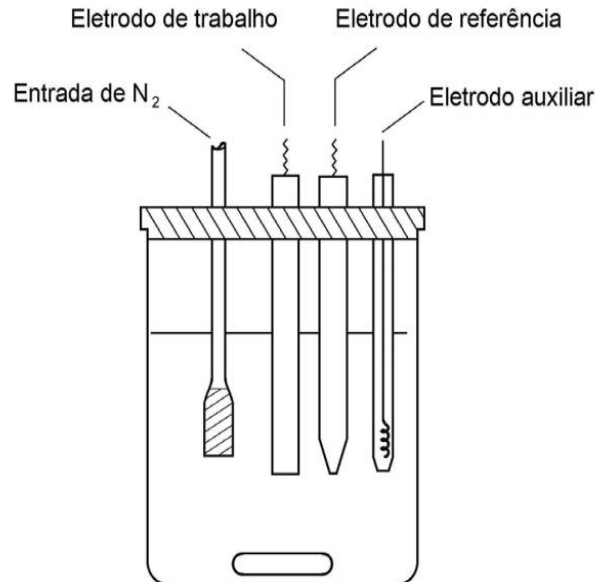


Em solução básica:



Portanto, antes de realizar análises eletroquímicas em soluções é preciso que ele seja removido, o que pode ser feito pela adição de um gás inerte como nitrogênio ou argônio. A Figura 1, abaixo, consiste em um esquema de uma célula eletroquímica de 3 eletrodos com um componente para a entrada do gás inerte, neste caso o nitrogênio. A célula eletroquímica utilizada para a separação do iodo continha um borbulhador com duas funções: borbulhar N_2 dentro da solução, para agir como purga e realizar a convecção forçada do iodo, e para manter o gás na superfície servindo como gás de arraste. Desta forma foi possível alternar entre utilizar o borbulhador e o gás na superfície ou apenas manter o gás na superfície e desligar o borbulhador, o que foi utilizado para realizar experimentos como a voltametria cíclica, em que a solução não poderia estar em movimento.

Figura 1 – Célula Eletroquímica de 3 eletrodos



Fonte: Universidade Federal de Pelotas, 2022

4.2 Métodos Eletroquímicos

A eletroquímica pode ter aplicações na caracterização de elementos por meio da medição de propriedades elétricas mensuráveis como corrente e potencial elétrico durante uma reação em uma célula eletroquímica (IUPAC, 2014 apud BAKIRHAN; KAYA; A OZKAN, 2021). Os métodos eletroquímicos apresentam diversas vantagens

como alta sensibilidade, alta seletividade e respostas rápidas, além de requererem pouco volume de solução e serem de fácil utilização. Há uma grande variedade de métodos eletroquímicos, classificados de acordo com o tipo de perturbação que se dá ao sistema ou ainda em relação ao tipo de resposta esperado (BAKIRHAN; KAYA; A OZKAN, 2021).

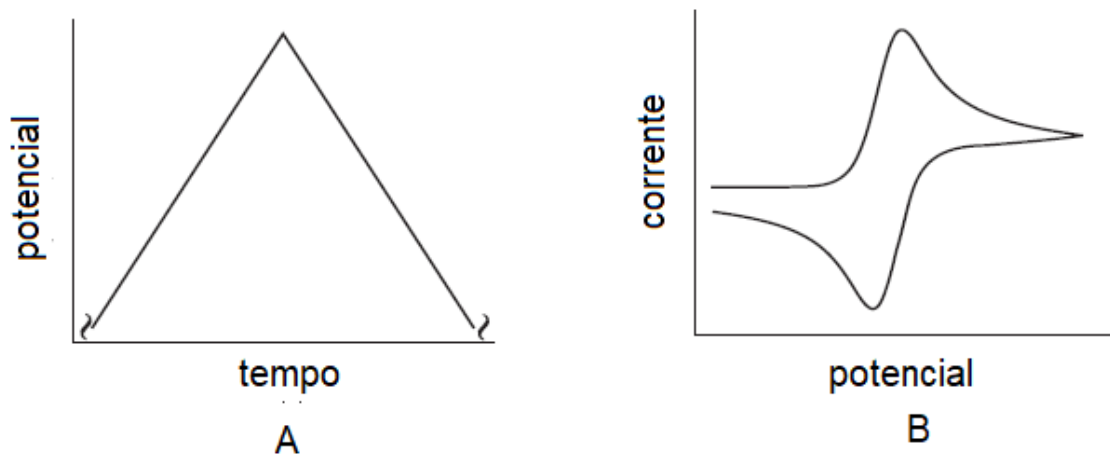
São algumas das técnicas mais utilizadas: voltametria, em que a corrente é medida em função da aplicação de potencial; a cronoamperometria, em que a corrente é medida com a aplicação de um potencial constante; espectroscopia de impedância eletroquímica, que caracteriza sistemas eletroquímicos através da medição de propriedades resistivas e capacitivas, entre outras (BAKIRHAN; KAYA; A OZKAN, 2021).

Neste trabalho foram utilizadas duas técnicas eletroquímicas: a voltametria cíclica, para caracterização eletroquímica das espécies em solução, e a cronoamperometria, para realizar a separação do iodo e análise quantitativa das amostras. Os tópicos a seguir detalharão estas técnicas.

4.2.1 Voltametria Cíclica

A voltametria cíclica é uma técnica que se baseia na medida da magnitude da corrente elétrica resultante da aplicação controlada de um intervalo de potencial. Ou seja, programa-se um valor de potencial inicial e um final e realiza-se uma varredura no sentido direto e no sentido inverso a uma determinada velocidade (TICIANELLI; GONZALES, 2013; PACHECO *et al*, 2013). Na Figura 2 (A) está indicado o gráfico da perturbação do sistema, ou seja, a aplicação de potencial em determinado tempo, enquanto na Figura 2 (B) está indicado o sinal de corrente resultante em um gráfico denominado voltamograma.

Figura 2 - Gráficos decorrentes da aplicação de potencial por tempo (A) e corrente-resposta (B)

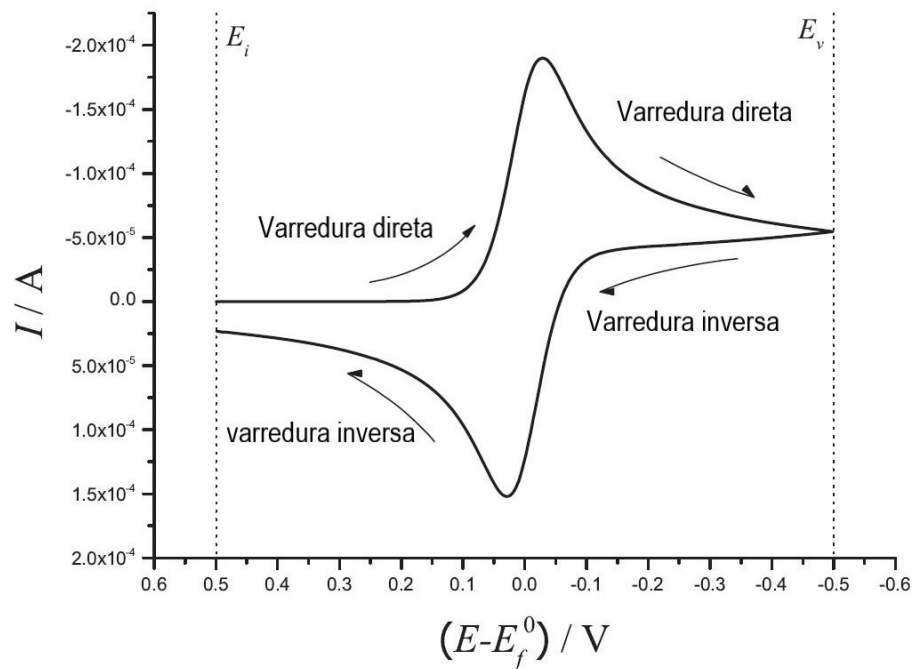


Fonte: adaptado de Compton, Laborda e Ward, 2013

É sabido que as reações de oxirredução ocorrem na interface eletrodo-solução e geram a corrente elétrica, esta corrente proveniente da transferência de elétrons é denominada corrente faradaica. No entanto, existe uma outra corrente denominada corrente capacitiva que diz respeito ao carregamento da dupla camada elétrica, ou seja, da reorganização em escala molecular das espécies na interface eletroquímica (PACHECO, *et al.*, 2013).

O voltamograma, como dito anteriormente, é o resultado de um experimento de voltametria cíclica, uma rápida inspeção de um voltamograma oferece informações sobre a natureza difusiva ou adsorbtiva do processo eletródico, além de parâmetros cinéticos e termodinâmicos (COMPTON; LABORDA; WARD, 2013). Na Figura 3 está representado o formato típico de um voltamograma, os dois picos visualizados na imagem são denominados pico anódico (E_{pa}) e pico catódico (E_{pc}) onde ocorrem as semirreações de oxidação e redução, respectivamente. Em valores de potencial mais negativos há o aumento de corrente catódica (i_c), pois está sendo promovida a redução, por outro lado em potenciais mais positivos, que impedem a redução, a corrente vai a zero e, logo após, torna-se anódica (i_a) (TICIANELLI; GONZALES, 2013). Conforme é dada mais energia, por meio da diferença de potencial, há o aumento de corrente e logo após observa-se sua diminuição gradual, indicando que ela está sendo controlada por difusão, ao passar novamente pelo zero o que reduziu se oxida e a corrente volta a ser limitada por difusão.

Figura 3 - Formato típico de um voltamograma cíclico teórico



Fonte: adaptado de Compton, Laborda e Ward, 2013

A voltametria cíclica também pode ser utilizada para a obtenção de informações sobre a cinética da transferência de elétrons, ou seja, a velocidade em que as reações de oxirredução ocorrem. Os estudos cinéticos levam em consideração a taxa de transferência de elétrons k_a ou k_c , para reação de oxidação e redução, respectivamente, além do coeficiente de transferência de massa k_d e a constante de velocidade padrão k_0 (KLLNGLER; KOCHI, 1981). De acordo com A. BRETT E BRETT (1994), são denominados sistemas reversíveis aqueles em que $k_0 \gg k_d$, este tipo de sistema segue exatamente a equação de Nernst, a reação é rápida o suficiente para manter as concentrações do que foi oxidado e do que foi reduzido em equilíbrio na superfície do eletrodo. Em sistemas irreversíveis, ou seja, $k_0 \ll k_d$, para esse tipo de reação é necessário aplicar um sobrepotencial para superar a barreira de ativação e permitir que a reação ocorra. Devido ao sobrepotencial, apenas a redução ou a oxidação ocorre, dividindo o voltamograma em duas partes. Como o tipo de sistema está fortemente ligado à distância entre os picos de oxidação e redução, este pode ser descrito como: em reações reversíveis a distância entre os picos ($E_{pa} - E_{pc}$) deve ser igual a $57/n$ mV, em que n é igual ao número de elétrons da reação, enquanto em reações irreversíveis o valor de $E_{pa} - E_{pc}$ deve ser $> 57/n$ mV (EVANS; OCONNELL; PETERSEN; KELLY, 1983). Há ainda um terceiro tipo de sistema, denominado

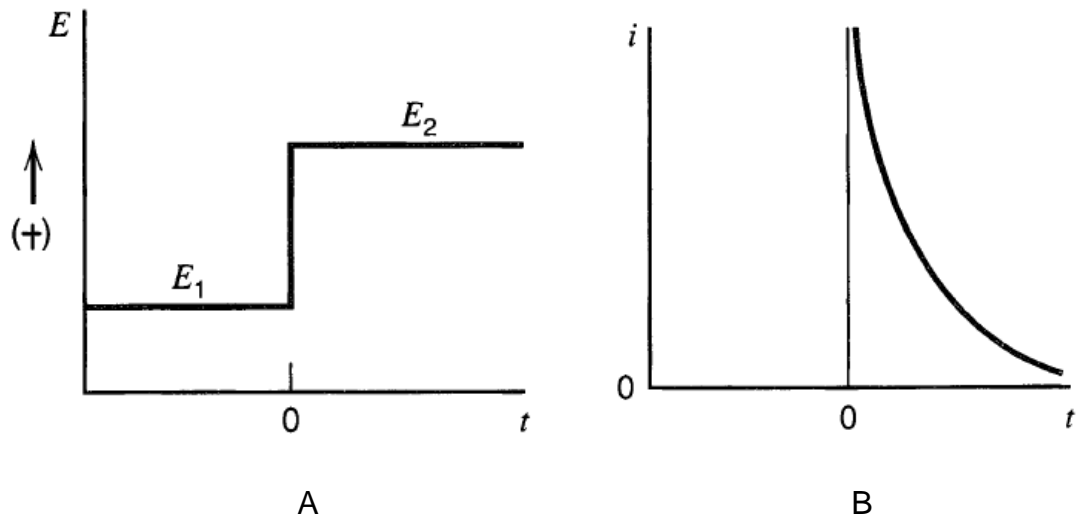
sistema quase-reversível, em que $E_{pa} - E_{pc} > 57/n$ mV mas é possível perceber o quanto os processos anódicos e catódicos contribuem significativamente para os valores de corrente apesar de haver sobrepotencial de ativação (BARD; FAULKNER, 2001).

A voltametria cíclica foi a técnica mais utilizada neste estudo, principalmente como ferramenta para identificação de potenciais em que as reações de oxirredução ocorrem envolvendo as espécies em estudo da dissolução ácida e básica dos alvos de urânio produzidos no IPEN. A identificação destes potenciais é importante para avaliar e otimizar as estratégias de separação do iodo, bem como obter informações sobre uma possível dependência de temperatura e pH que possa alterar, por exemplo, o intervalo de potencial de reação e aumento de corrente.

4.2.2 Cronoamperometria

A cronoamperometria é uma técnica em que a corrente-resposta da aplicação de um potencial definido é medida em função de tempo. É um tipo de experimento em que o potencial é aplicado na forma de degrau, ou seja, inicialmente aplica-se um valor de potencial em que não ocorrem processos faradaicos (E_1), logo após, é aplicado um valor de potencial (E_2) em que a corrente já esteja localizada no seu limite difusional, ou seja, o potencial no qual a reação redox ocorre tão rapidamente que é limitada apenas pelo transporte de massa devido ao gradiente de concentração criado entre o seio da solução e a superfície do eletrodo (Figura 4 A). Após determinado período de aplicação do potencial E_2 , a concentração do reagente na superfície do eletrodo começará a diminuir, assim como a corrente, de acordo com a Figura 4 B (BARD; FAULKNER, 2001; TICIANELLI; GONZALES, 2013).

Figura 4 - aplicação de salto de potencial (A) e queda de corrente proveniente da diminuição de concentração do analito (B)



Fonte: modificada de BARD; FAULKNER, 2001

Nos experimentos de cronoamperometria é possível criar diversas formas de onda para aplicação do potencial alternando os valores de E_1 e E_2 e o período, de acordo com o resultado pretendido. Nesta pesquisa, realizou-se a perturbação do eletrodo de trabalho de duas formas: aplicando apenas um salto com longa duração e aplicando diversos saltos na forma de onda quadrada com a mesma amplitude, porém em menor tempo.

4.2.3 Cronoamperometria como técnica eletroanalítica

A cronoamperometria pode ser utilizada como técnica eletroanalítica pois envolve a aplicação de potencial e posterior medição da corrente faradaica em função do tempo (AMINE; MOHAMMADI, 2019). O princípio da análise por meio desta técnica está diretamente relacionado com a 1ª Lei de Faraday que diz que a massa de uma substância que sofre reação redox é diretamente proporcional à quantidade de carga elétrica que atravessa a solução.

A cronoamperometria pode ser empregada de forma direta, em substâncias eletroativas, e de forma indireta, em substâncias não eletroativas por meio de titulações amperométricas com substâncias que sofrem reações redox como reagentes (AMINE; MOHAMMADI, 2019).

Esta técnica apresenta diversas vantagens como alta sensibilidade, alta seletividade e instrumentação de baixo custo, que também pode ser portátil como é o caso de sensores e biossensores utilizados em aplicações clínicas, ambientais, farmacêuticas, entre outras (AMINE; MOHAMMADI, 2019).

É importante levar em consideração, neste tipo de experimento, a transferência de elétrons que, em potencial constante, passa a ser controlada por difusão. Nesse caso a corrente depende da espessura da camada de difusão (δ), o coeficiente de difusão do analito (D) em cm^2/s , o número de elétrons (n) transferidos, a área de superfície do eletrodo (A) em cm^2 , a concentração do analito ($C_{\text{seio}} - C_{\text{superfície do eletrodo}}$) e constante de Faraday ($96480 \text{ C}\cdot\text{mol}^{-1}$), de acordo com a Equação 11.

$$i = \frac{n F A D (C_{\text{seio da solução}} - C_{\text{superfície do eletrodo}})}{\delta} \quad (11)$$

Em casos de transporte de massa controlado apenas por difusão, a corrente em função do tempo irá refletir o gradiente de concentração das proximidades do eletrodo, que diminuirá com o tempo de acordo com a Equação de Cottrell (Equação 12), em que t é o tempo (s). Em um determinado sistema, n , F , A , C e D podem ser consideradas como a constante k .

$$i(t) = \frac{n F A C D^{1/2}}{\mu^{1/2} t^{1/2}} = k t^{-1/2} \quad (12)$$

É possível, ainda, transportar as espécies reagente no sentido do eletrodo utilizando um processo mecânico, este tipo de transporte é denominado convecção forçada e pode ser realizado por agitação ou vibração da solução, a convecção forçada auxilia no processo de separação do iodo a partir da agitação da solução com gás N_2 , pois facilita o contato dos íons iodeto com o eletrodo de trabalho. Por outro lado, pode ocorrer convecção natural caso haja diferença de densidade ou gradiente de temperatura. Estes processos tendem a diminuir a camada de difusão na superfície do eletrodo, ainda assim, são aplicados potenciais maiores que os calculados a partir da reação redox (SKOOG *et al*, 2014).

Neste trabalho a técnica de cronoamperometria foi utilizada para quantificar o iodo capturado após a separação eletroquímica na presença de metais interferentes. Esta técnica foi escolhida pois o iodo é uma substância com capacidade de sofrer reações redox em potenciais bem definidos facilitando a identificação das correntes faradaicas, além de possuir certa reversibilidade em meio ácido.

5 CARACTERÍSTICAS QUÍMICAS E ELETROQUÍMICAS DOS ELEMENTOS

Entender as características químicas e eletroquímicas das espécies que serão estudados neste trabalho é de grande importância para a análise dos voltamogramas que serão obtidos, além disto é necessário entender a relevância destes elementos ao serem utilizados como radiofármacos ou, ainda, como produtos da reação de fissão do urânio.

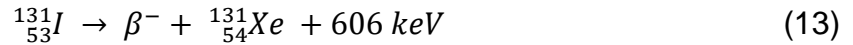
5.1 Iodo

O iodo é um elemento do grupo 17 da tabela periódica, pertencente à família dos halogênios, com número atômico igual a 53, massa molar de 126,90 g/mol, ponto de fusão de 114 °C e ponto de ebulição igual a 184 °C. Em 25 °C e pressão de 1 atm o iodo se apresenta como um sólido púrpura-escuro que sublima facilmente. É encontrado em forma de íon iodeto (I^-) em salmouras e como impureza no salitre do Chile, pode ser obtido a partir de plantas marinhas ou, ainda, na salmoura dos poços de petróleo (ATKINS; JONES, 2012). É moderadamente solúvel em água (0,33 g/L em 25°C), mas esta solubilidade aumenta na presença de íons iodeto, como em iodeto de potássio, devido à formação de uma solução marrom formada por tri-iodeto. As soluções de iodo não são completamente estáveis e podem estar presentes diferentes espécies dependendo de condições como o pH e a presença de oxigênio. São as principais espécies de iodo encontradas em meio aquoso: iodo molecular (I_2), ácido hipiodoso (HOI), iodito (OI^-), triiodeto (I_3^-), iodeto (I^-) e iodato (IO_3^-) (COOPER, 2007).

5.1.1 O radiofármaco iodo-131

A utilização do ^{131}I para tratamento e diagnósticos é um dos procedimentos mais antigos na medicina nuclear, o seu uso se deve à característica fisiológica única da glândula tireóide de concentrar esse elemento, permitindo que uma alta dose de radiação seja administrada localmente e direcionada para o tecido tireoidiano (EARY; BRENNER, 2007 apud VELIZ, 2019).

Como dito anteriormente, este radiofármaco emite radiação beta (β^-) (Equação 13) além de raios gama (γ^-) (Equação 14), ao tornar-se o isótopo filho xenônio ($^{131}_{54}Xe$) (EARY; BRENNER, 2007 apud VELIZ, 2019). O ^{131}I é utilizado para o tratamento do câncer de tireóide (carcinoma), hipertireoidismo e, mais recentemente, atua no tratamento de neuroblastoma (câncer nas glândulas adrenais) (SGOUROS; BODEI; MCDEVITT; NEDROW, 2020).

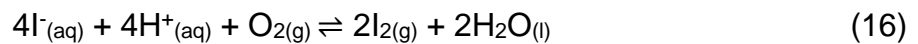


5.1.2 Comportamento eletroquímico do iodo

O iodo é um elemento que assume diversos estados de oxidação, +7, +5, 0, +1 e -1, através de seus íons como iodeto e iodato. O par redox iodo/iodeto é de maior interesse neste trabalho e ocorre de acordo com a Equação 15 (ANDRADE, 2001). Neste trabalho o íon iodeto será transformado por um processo de oxidação em iodo molecular, que se apresenta na forma gasosa.



O iodeto pode ser lentamente oxidado pelo oxigênio, principalmente em meio ácido e quando exposto à luz, de acordo com a Equação 16. Por este motivo é necessário realizar a análise do comportamento eletroquímico na presença de atmosfera inerte (ANDRADE, 2001).



O iodo molecular é solúvel em água a temperatura ambiente na proporção de 0,001 mol/L, no entanto, na presença de íons iodeto, esta solubilidade é aumentada, e ocorre a formação de íons triiodeto (I_3^{-}), de acordo com a Equação 17.



Considerando que o produto da oxidação é uma espécie gasosa, a separação desse composto só será efetiva se houver uma diminuição na solubilização do I_2 em solução. Portanto, a formação dos íons triiodeto, do ponto de vista da separação eletroquímica do iodo, atrapalha a sua captura, pois permite que o I_2 – espécie produto da separação - que deveria estar na forma de vapor, permaneça em solução.

Por fim, a captura do I_2 deve ocorrer por meio de solubilização do mesmo em solução aquosa, com a conversão química do I_2 em iodeto novamente. Para evitar a volatilização do iodo após sua captura deve-se adicionar soluções de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, para que seja formado iodeto de potássio ou iodeto de sódio (ANDRADE, 2001).

Um eficiente arraste e captura do I_2 gasoso, além da mitigação da formação de I_3^{-} , são o maior desafio de tornar a separação eletroquímica exequível. Além disso, a presença de outros elementos deve ser levada em consideração, uma vez que

processos redox paralelos e sobrepostos, ou seja, que ocorrem em potenciais de oxidação próximos ao potencial de oxidação dos íons iodeto, podem dificultar ainda mais o processo de separação.

5.2 Molibdênio

O molibdênio é um metal de transição, pertencente ao grupo 6 da tabela periódica, sua configuração eletrônica é do tipo d^5s^1 com configuração eletrônica semipreenchida do tipo d^5 e, por esta razão, apresenta uma ampla variedade de estados de oxidação que vão de +1 a +6 (LEE, 1980). Este elemento é muito utilizado industrialmente devido à sua boa condutividade térmica e elétrica, alto ponto de fusão, resistência a altas temperaturas e ao desgaste (SAJI; LEE, 2012).

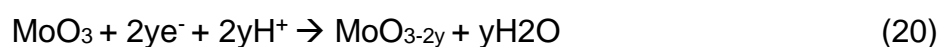
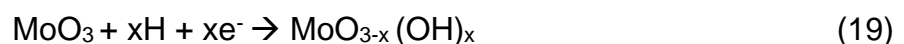
Os óxidos de molibdênio possuem comportamentos químicos e eletroquímicos complexos em solução, são altamente dependentes do pH e concentração, podem formar óxidos com estruturas lamelares poliméricas e sofrer a intercalação com íons monovalentes, por exemplo o H^+ (Equação 18), originando os “molibdênios bronze” (KOSMINSKY, 1999).



Na natureza podem ser encontrados em sistemas oxigenados nas águas doces e do mar na forma de íons molibdato MoO_2^{-4} , HMoO_4^- , já os óxidos MoO_2^+ , MoO_3^+ , $\text{Mo}_2\text{O}_4^{2+}$, que correspondem ao estado de oxidação 5+, estão presentes em ambientes mais redutores. Por fim, sob condições fortemente redutoras, o molibdênio pode ser reduzido às suas formas menos solúveis como MoO_2 (WANG, 2012).

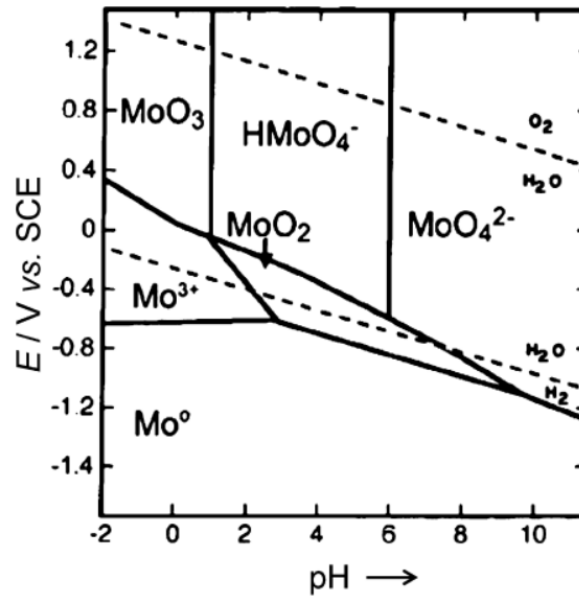
Em meio básico as principais espécies formadas são óxidos e hidróxidos de Mo (III), enquanto em soluções ácidas o filme passivo é constituído principalmente por MoO_2 e seus óxidos hidratados como Mo_2O_3 (SAJI; LEE, 2012).

A redução de Mo (VI), por exemplo, resulta em óxidos hidróxidos (Equação 19) ou óxidos não estequiométricos (Equação 20), de acordo com Kosminsky (1999).



Na Figura 5 é apresentado um diagrama que retrata os efeitos do pH na formação dos óxidos e óxidos hidróxidos e, por consequência, nos diversos estados de oxidação do molibdênio em potenciais negativos e positivos.

Figura 5 – Gráfico de potencial vs ESC em função do pH de Mo-H₂O



Fonte: SAJI; LEE, 2012

5.2.1 Molibdênio como radiofármaco

O molibdênio é um radioisótopo utilizado pela medicina nuclear com o objetivo de transportar para clínicas e hospitais seu núcleo-filho, tecnécio-99m, para uso em diagnósticos. A razão para a utilização do molibdênio é o fato de este apresentar meia-vida de 66 h permitindo que percorra grandes distâncias sem que decaia (DAMASCENO, 2019)

A utilização deste radiofármaco se dá através do uso de geradores ⁹⁹Mo/^{99m}Tc (Figura 6), que consistem em embalagens blindadas contendo uma coluna cromatográfica de alumina na qual está absorvido o ⁹⁹Mo. O seu funcionamento ocorre quando este nuclídeo-pai decai para o nuclídeo-filho (^{99m}Tc), meia-vida 6 h, o qual, devido a pouca afinidade com a alumina, permite a sua eluição através da passagem de cloreto de sódio 0,9% (COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2015).

Figura 6 - Gerador de $^{99}\text{Mo}/^{99}\text{Tc}$ 

Fonte: COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR, 2015

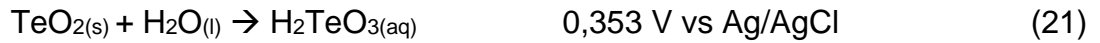
O molibdênio pode ser obtido principalmente por meio de reatores nucleares e aceleradores de partículas. Nos processos via reator, após a reação nuclear, o alvo é resfriado e dissolvidos em soluções ácidas ou alcalinas e as soluções obtidas são separadas e purificadas por meio de sucessivas etapas de separação química como filtração e cromatografia (DAMASCENO, 2019).

5.3 Telúrio

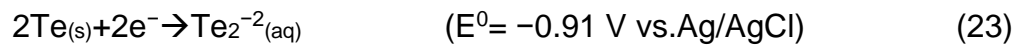
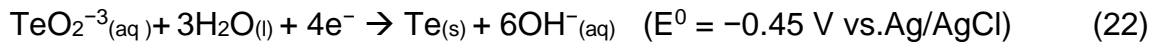
O telúrio é um elemento pertencente ao grupo 16 da tabela periódica, da família dos calcogênios. O número atômico deste elemento é igual 52 e sua massa molar corresponde a 127,6 g/mol, tem ponto de ebulição igual a 990 °C, ponto de fusão igual a 450 °C e é encontrado principalmente em minérios de sulfeto (ATKINS; JONES, 2012). É um semi-metal, pouco solúvel, capaz de assumir diversos estados de oxidação que podem variar de -2 a +6. O dióxido de telúrio (TeO_2) possui estado de oxidação +4, sendo este o mais comum e o que apresenta maior solubilidade, por esta razão optou-se por utilizá-lo para este estudo.

AWAD apud RUDNIK e SOBESTO (2011) estudaram o comportamento eletroquímico do telúrio em ácidos fortes como ácido nítrico e ácido sulfúrico e relatou

a formação de espécies solúveis de HTeO_2^{2+} em valores de pH entre 0 e 0,8, enquanto o ácido teluroso (H_2TeO_3) prevaleceu em pH acima de 1,8 (Equação 21).



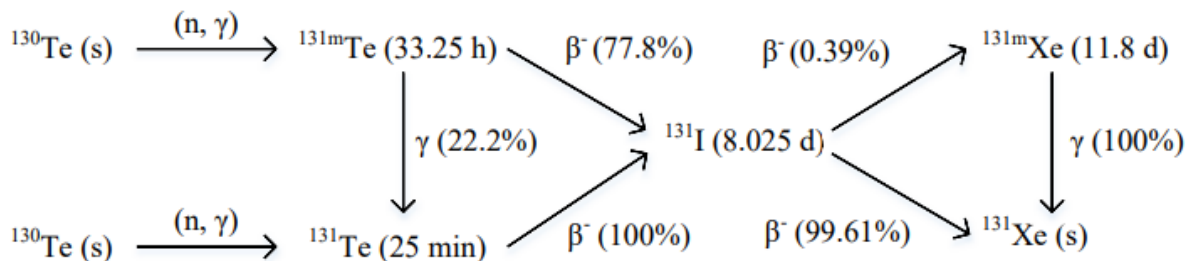
Em soluções alcalinas (pH 12,4), WU, KIM e MYUNG (2020), obtiveram reações de redução de TeO_2^{3-} e Te_2^{2-} para o Te ou Te^{2-} , de acordo com as Equações 22 e 23. Afirmaram, ainda, que o comportamento eletroquímico deste elemento é bastante dependente de seu valor de pH.



5.3.1 Isótopos de Telúrio

Como dito anteriormente, o ^{131}I pode ser obtido, além da reação de fissão de urânio, a partir da irradiação de alvos de telúrio. O ^{130}Te quando sofre reação de captura de nêutrons e tem como produtos o ^{131}Te e o ^{131m}Te que, por sua vez, decaem emitindo partículas β^- e transmutando-se em ^{131}I , de acordo com o esquema demonstrado na Figura 7 (HAFFNER, 2018).

Figura 7 - Esquema de irradiação e decaimento de ^{130}Te para formar ^{131}I



Fonte: HAFFNER, 2018

Neste tipo de processo, o ^{131}I deve ser extraído do alvo de telúrio, o que pode ser realizado, por exemplo, por meio de destilação a seco, aquecendo o material irradiado e capturando o iodo em solução de NaOH (hidróxido de potássio) (HAFFNER, 2018).

5.4 Rutênio

O rutênio é um metal pertencente ao grupo 8 da tabela periódica, que possui número atômico igual a 44 e massa atômica igual a 101,07 mol/L (ATKINS; JONES, 2012). Este metal é caro, duro, quebradiço, brilhante, com ponto de fusão elevado, além disso, possui boas propriedades catalíticas e boa condutividade elétrica (SILVA; GUERRA, 2012).

Os estados de oxidação do rutênio podem variar desde -2 a +8, desses os mais comuns são +2, +3 e +4. Em meio ácido não é atacado, no entanto em soluções alcalinas é solubilizado e energeticamente oxidado, além do mais, em temperaturas elevadas, reage com o oxigênio (SILVA; GUERRA, 2012).

5.4.1 Isótopos de rutênio

O rutênio-103 (^{103}Ru) é um elemento produzido via fissão de ^{235}U com rendimento de 3,03%, o seu tempo de meia-vida é igual a 39,27 d, e tem aplicações na medicina nuclear para avaliação do fluxo de sangue miocárdico e emissão de pósitrons para a realização de tomografias, por exemplo (EL-ABSY *et al.*, 2004).

EL-ABSY *et al.* (2004) realizaram uma pesquisa para a separação de ^{131}I e ^{103}Ru provenientes de fissão de ^{235}U . Nesta pesquisa, alvos irradiados de urânio foram resfriados por uma semana e digeridos em 10 mL de solução de NaOH 2 mol/L por 12 h, logo após, a solução sobrenadante foi retirada e centrifugada e foi iniciada a separação do ^{131}I . O ^{131}I foi separado por armadilhas de ácido sulfúrico 3 mol/L (H_2SO_4), em seguida foi adicionada solução de ácido sulfúrico (H_2SO_4) contendo peróxido de hidrogênio (H_2O_2) e foi realizada destilação. Por outro lado, o ^{103}Ru foi separado da solução restante de produtos de fissão do urânio pela adição de permanganato de potássio (KMnO_4) seguida por destilação.

6 MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados em uma célula eletroquímica de vidro de três eletrodos confeccionada especificamente para a separação seletiva do iodo. O eletrodo de trabalho consistiu em uma malha de platina de 1 cm², o eletrodo auxiliar em um fio de platina em formato de serpentina e o eletrodo de referência utilizado foi o de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl). Além disto, na célula eletroquímica havia um borbulhador de N₂ e um coletor de I₂. O coletor foi parcialmente preenchido com hidróxido de potássio (KOH, 0,1 mol/L) para realizar a captura de I₂ na forma de iodeto de potássio (KI), para permitir a saída do excesso de N₂ utilizado na purga da solução e como gás de arraste de I₂. O borbulhador permitiu a realização da convecção forçada na separação do iodo pela agitação da solução com N₂, além disso foi utilizado para purga da solução e como gás de arraste, conforme mostrado na Figura 8. Os eletrodos, coletor e borbulhador foram encaixados na célula utilizando juntas de vidro esmerilhado com o objetivo de diminuir vazamentos de I₂ e aumentar o rendimento da separação.

Figura 8 – Célula de 3 eletrodos utilizada para separação eletroquímica do iodo



Fonte: autora do texto

Durante os experimentos foram realizados alguns ajustes na célula de modo a aperfeiçoar o processo de separação e a captura do iodo. Na Figura 9 A é possível

observar que o eletrodo de trabalho foi dobrado, para que ficasse encostado na superfície da solução, desta forma buscou-se minimizar a formação de I_2 no centro da solução e aumentar a formação na superfície fazendo com que o gás pudesse ser arrastado mais facilmente para o coletor. Já a Figura 9 B, diz respeito à modificação realizada no coletor da célula, em que foi adicionado um recipiente com gelo, nas separações em 60°C , de modo resfriar a solução de KOH e, desta forma, manter o iodo em solução de KI após sua coleta.

Figura 9 – Alterações realizadas na célula eletroquímica com o objetivo de aumentar a captura de iodo na temperatura de 60°C



Fonte: autora do texto

6.1 Limpeza da Célula Eletroquímica e Preparo das soluções

Uma solução sulfonítrica foi preparada na proporção 3:1 de ácido nítrico e ácido sulfúrico, respectivamente. O processo de limpeza consistiu em deixar a solução em contato com a célula por cerca de 15 minutos seguida de uma lavagem exaustiva com água deionizada. A limpeza foi realizada diariamente, a cada 4 experimentos, aproximadamente.

6.2 Preparo das soluções

Foram preparadas soluções com as seguintes concentrações: 0,001 mol/L, 0,005 mol/L e 0,01 mol/L. Para isto os sais iodeto de potássio (ALPHATEC, pureza 99%), molibdato de amônio (Synth, teor de MoO_3 igual a 81,0 – 83,0%), dióxido de telúrio (SIGMA-ALDRICH, pureza 99,9%) e cloreto de rutênio III (SIGMA-ALDRICH, pureza 99,9%), foram dissolvidos em soluções-tampão acetato pH 8 e pH 5, individualmente e, também, em conjunto.

6.3 Temperatura

Os experimentos foram conduzidos para os sais de rutênio, telúrio, molibdênio e iodo, individualmente e em conjunto, em 25°C e, ainda, a 40°C e 60°C. O aumento de temperatura justifica-se pela aceleração da reação de oxidação do iodo, além do aumento de sua pressão de vapor, evitando sua solubilização. Para o aquecimento foi utilizado um banho-maria (FANEM, modelo 1100), em que foi colocada a célula eletroquímica preenchida com água em seu recipiente externo.

6.4 Voltametria Cíclica

Inicialmente foram feitas soluções de 20 mL utilizando apenas KI (99% de pureza) em solução-tampão 8 e 5 nas concentrações de 0,001 mol/L, 0,005 mol/L e 0,01 mol/L, calculadas de acordo com as Equações 24, 25 e 26 abaixo:

$$0,02 \text{ L} \cdot 0,001 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 166 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{100\%}{99\%} = 0,0033 \text{ g de KI} \quad (24)$$

$$0,02 \text{ L} \cdot 0,005 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 166 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{100\%}{99\%} = 0,017 \text{ g de KI} \quad (25)$$

$$0,02 \text{ L} \cdot 0,01 \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 166 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{100\%}{99\%} = 0,033 \text{ g de KI} \quad (26)$$

Logo após, soluções contendo os sais Mo, Te e Ru nas concentrações 0,01 mol/L, 0,005 mol/L e 0,001 mol/L foram feitas em solução-tampão pH 5 e pH 8 e foram analisadas por voltametria cíclica, separadamente e em conjunto incluindo o iodo.

Antes de cada experimento foi realizada purga com gás inerte N₂ por cerca de 20 minutos, de modo a retirar o oxigênio presente na solução.

Inicialmente a solução-tampão pura foi “ciclada” por voltametria cíclica, na ausência de qualquer íon de interesse da separação, de 5 a 10 vezes até completa estabilização. Esse voltamograma foi denominado como “branco” e foi utilizado para a obtenção posterior de voltamogramas sem considerar as contribuições capacitivas do sistema, ou seja, voltamogramas referentes somente aos processos redox. Em seguida, os testes foram realizados da seguinte forma: cada sal foi analisado individualmente e, após, todos os sais foram analisados em conjunto. O equipamento utilizado foi o potenciostato/galvanostato PG128 Metrohm. Já os parâmetros foram os seguintes: velocidade de varredura de 0,2 V/s para todas as análises, janela de

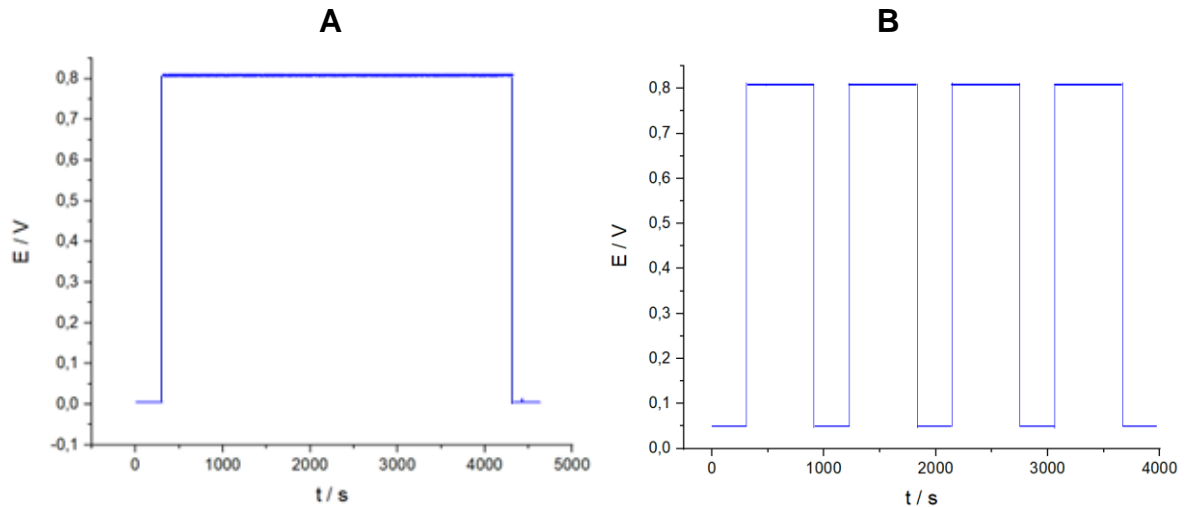
potencial de 0 a 1,0 V vs Ag/AgCl para todos os sais analisados individualmente, exceto para o sal de molibdênio (-1,0 a 1,0 V) e, por fim, janela de potenciais de -1,0 a 1,0 V vs Ag/AgCl para soluções contendo todos os sais.

6.5 Cronoamperometria

Após a identificação dos potenciais de pico (E_{pa} , potencial de pico anódico), a próxima etapa consistiu em realizar a separação em si. Para isso a técnica de cronoamperometria, em que é aplicado um valor de potencial e mede-se a corrente pelo tempo, foi utilizada. O valor de potencial aplicado foi relativo aos valores obtidos a partir dos experimentos de voltametria cíclica (E_{pa}) para cada temperatura, concentração e pH, e foram aplicados de duas formas diferentes: a primeira, denominada salto de potencial, consistiu em aplicar um potencial de 0,05 V por 600 s seguido do E_{pa} por 3600 s, ou até o sistema atingir a corrente limite, e novamente 0,05 V por 600 s. A segunda forma, denominada onda quadrada, consistiu em aplicar 0,05 V com 300 s intercalando com o E_{pa} por 600 s até o tempo total de cerca de 3600 s, ou atingir a corrente limite. A Figura 10 mostra exemplos dos experimentos de cronoamperometria utilizados nesse trabalho para salto de potencial (A) e onda quadrada (B). É possível observar, na Figura 10 A, que o potencial é aplicado em 0,05 V e, na sequência é aplicado o potencial de 0,8 V, sendo este o potencial escolhido para a separação do iodo, e, após o tempo estipulado pela velocidade em que a reação se processa, há o retorno do potencial para 0,05 V. Por outro lado, na Figura 10 B, observa-se que a aplicação de potencial é realizada de forma alternada entre 0,05 V e 0,8 V.

É importante notar que cada reação dependendo da temperatura, concentração ou espécies presentes ocorre em determinado período, ou seja, enquanto algumas podem demorar mais, outras ocorrem de forma mais rápida. O critério utilizado neste trabalho para o tempo utilizado na separação dependeu do valor de corrente observado enquanto o processo ocorria. A maior parte dos experimentos foi realizado em 3600 s, mas períodos de até 4200 s foram utilizados em reações em que a queda de corrente demorava a ocorrer.

Figura 10 - gráficos de potencial em função do tempo para salto de potencial (a) e onda quadrada (B)



Fonte: autora do texto

Para a realização da separação por cronoamperometria foram utilizados 15 mL de solução, em vez de 20 mL, pois a adição de N_2 na célula eletroquímica causava aumento de movimentação da solução ocasionando em expulsões não planejadas e contaminação da solução que estava sendo coletada no momento. Na Tabela 1 estão descritos os valores de temperatura, pH, concentração e aplicação de potencial realizado para cada concentração, cabe ressaltar que estes parâmetros foram utilizados para todos os sais puros e em conjunto.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados na cronoamperometria para os sais de I, Mo, Te e Ru puros e em conjunto

Concentração (mol/L)	Temperatura (°C)	Aplicação de potencial	pH
0,01	25	onda quadrada	5
0,01	25	salto de potencial	5
0,005	25	onda quadrada	5
0,005	25	salto de potencial	5
0,001	25	onda quadrada	5
0,001	25	salto de potencial	5
0,01	25	onda quadrada	8
0,01	25	salto de potencial	8
0,005	25	salto de potencial	8
0,005	25	onda quadrada	8
0,001	25	salto de potencial	8
0,001	25	onda quadrada	8
0,01	40	salto de potencial	5
0,01	40	onda quadrada	5
0,005	40	salto de potencial	5
0,005	40	onda quadrada	5
0,001	40	salto de potencial	5
0,001	40	onda quadrada	5
0,01	40	onda quadrada	8
0,01	40	salto de potencial	8
0,005	40	onda quadrada	8
0,005	40	salto de potencial	8
0,001	40	onda quadrada	8
0,001	40	salto de potencial	8
0,01	60	onda quadrada	5
0,01	60	salto de potencial	5
0,005	60	onda quadrada	5
0,005	60	salto de potencial	5
0,001	60	onda quadrada	5
0,001	60	salto de potencial	5
0,01	60	onda quadrada	8
0,01	60	salto de potencial	8
0,005	60	onda quadrada	8
0,005	60	salto de potencial	8
0,001	60	onda quadrada	8
0,001	60	salto de potencial	8

Fonte: autora do texto

6.6 Testes qualitativos iodeto

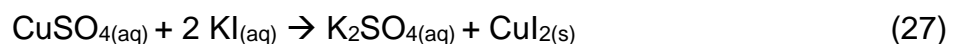
Os testes qualitativos de iodeto foram realizados em todas as amostras coletadas após o processo de separação. Na Tabela 2 estão descritos os parâmetros a que foram submetidas as amostras, nota-se que em todas as análises a concentração da solução foi igual a 0,01 mol/L, pois desta forma é possível avaliar com maior clareza a presença de iodo a partir da reação apresentada a seguir.

Tabela 2 – Parâmetros em que o iodo foi separado, capturado e testado qualitativamente

Concentração(mol/L)	Temperatura (°C)	Aplicação de potencial	Sais	pH
0,01	25	onda quadrada	I	5
0,01	25	salto de potencial	I	5
0,01	25	onda quadrada	I	8
0,01	25	salto de potencial	I	8
0,01	25	onda quadrada	I, Mo, Te e Ru	8
0,01	25	salto de potencial	I, Mo, Te e Ru	8
0,01	25	onda quadrada	I, Mo, Te e Ru	5
0,01	25	onda quadrada	I, Mo, Te e Ru	5
0,01	40	salto de potencial	I	5
0,01	40	onda quadrada	I	5
0,01	40	salto de potencial	I	8
0,01	40	onda quadrada	I	8
0,01	40	salto de potencial	I, Mo, Te e Ru	8
0,01	40	onda quadrada	I, Mo, Te e Ru	8
0,01	40	salto de potencial	I, Mo, Te e Ru	5
0,01	40	onda quadrada	I, Mo, Te e Ru	5
0,01	60	salto de potencial	I	5
0,01	60	salto de potencial	I	5
0,01	60	onda quadrada	I	8
0,01	60	salto de potencial	I	8
0,01	60	onda quadrada	I, Mo, Te e Ru	8
0,01	60	salto de potencial	I, Mo, Te e Ru	8
0,01	60	salto de potencial	I, Mo, Te e Ru	5
0,01	60	onda quadrada	I, Mo, Te e Ru	5

Fonte: autora do texto

Para identificação do iodo capturado, os testes qualitativos foram realizados usando sulfato de cobre (CuSO_4 , 0,1 mol/L) em todas as soluções coletadas dos experimentos listados na Tabela 2. O teste se baseia na reação entre CuSO_4 (azul) e KI com a formação de um precipitado de iodeto de cobre II (CuI_2), conforme equação 27. Desta maneira, é possível descobrir se há iodo pela mudança de coloração azul característico do CuSO_4 para castanho intenso referente ao CuI_2 .



6.7 Testes quantitativos de iodeto

O experimento abaixo foi realizado com o objetivo de quantificar o iodo coletado após a separação eletroquímica na presença de metais interferentes. Os parâmetros utilizados para a separação são os mesmos descritos na Tabela 1, ou seja, modificando os valores de pH, temperatura, concentração e aplicação de potencial para cada experimento.

A metodologia utilizada para a quantificação do iodo consistiu em uma cronoamperometria, que foi realizada em cada uma das amostras separadamente. Empregou-se a mesma célula eletroquímica utilizada na separação do iodo, que tem como eletrodo de trabalho uma malha de platina de 1 cm², como contra eletrodo um fio de platina e eletrodo de referência de AgAgCl

Inicialmente, construiu-se uma curva de calibração utilizando 10 mL de solução KOH 0,1 mol/L com massa de KI suficiente para que fossem atingidas as concentrações 0,0005 mol/L, 0,001 mol/L, 0,003 mol/L, 0,005 mol/L e 0,007 mol/L. À cada solução foi adicionado 8 mL de ácido clorídrico (HCl 0,25 mol/L) de modo que a solução final se tornasse um eletrólito de KCl em meio ácido.

Desta forma, através da cronoamperometria utilizando o programa NOVA 2.1.6, aplicou-se um potencial inicial em 0,05 V por 5 s e, logo em seguida, realizou-se um salto de potencial para 0,84 V por 25 s, terminando em 0,05 V por 5 s. E, então, as soluções de concentração conhecida foram plotadas em um gráfico de *i* (A) vs concentração (mol/L) e foi realizada uma regressão linear simples. Por fim, as soluções de concentração desconhecida foram submetidas à cronoamperometria, e o valor de corrente-resposta foi comparado ao gráfico de forma a determinar sua concentração. No entanto, cabe ressaltar que a concentração identificada através deste experimento não pôde ser diretamente comparada com a concentração inicial do iodeto de potássio antes do processo de separação, pois foram realizadas diversas diluições, adições de soluções, além do processo de separação em si, que ocorre com o iodo em sua forma gasosa. Por este motivo, calculou-se o valor, em gramas, de iodeto encontrado na solução conforme Equação 28 e este foi comparado com o valor inicial de KI dissolvido nas soluções, de acordo com as Equações 24, 25 e 26 apresentadas anteriormente.

$$10 \text{ ml} \cdot [KI] \frac{\text{mol}}{\text{L}} \cdot 166 \frac{\text{g}}{\text{mol}} \cdot \frac{100\%}{99\%} = \text{massa de KI (g)} \quad (28)$$

7 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão discutidos os resultados obtidos nos experimentos realizados para a otimização dos parâmetros experimentais de separação do iodo, assim como a caracterização eletroquímica das espécies presentes, além de testes qualitativos e quantitativos realizados no iodo que foi separado e coletado.

7.1 Estudo e Otimização dos Parâmetros Experimentais

Os experimentos a seguir buscaram otimizar o processo de separação eletroquímica do iodo através da alteração de temperatura, pH e concentração, dentro das condições reais de separação dos alvos de urânio. Desta forma, sais de molibdênio, telúrio, rutênio e iodo foram submetidos às condições listadas na Tabela 2 e a voltametria cíclica foi realizada em soluções com os sais puros e, posteriormente em soluções combinadas com todos os sais juntos. É importante mencionar que o estudo de pH foi conduzido visando observar o comportamento eletroquímico do iodo em condições de dissolução do alvo de urânio em meio ácido e alcalino, os quais são os meios de dissolução mais utilizados nesses sistemas.

7.1.1 Voltametrias em soluções puras de iodo, molibdênio, telúrio e rutênio

- Iodo

A Figura 11 A apresenta os voltamogramas cíclicos para íons iodeto (iodeto de potássio) em tampão acetato (pH = 5) e em diferentes temperaturas (25, 40 e 60 °C) e concentrações (0,01; 0,005 e 0,001 mol/L). Os voltamogramas seguem o mesmo perfil com a presença de dois picos bem definidos: um processo anódico, em que a espécie sofre uma reação de oxidação, e um processo catódico, em que a espécie sofre uma reação de redução. Identificou-se, para cada temperatura, o potencial de pico anódico E_{pa} e o potencial de pico catódico E_{pc} , correspondentes ao momento em que as reações de oxidação e redução se processam em maior velocidade até que ocorra o esgotamento da espécie próxima ao eletrodo, que é o momento em que a corrente começa a decrescer. A partir dessas informações foi possível obter o potencial mais adequado para proceder a separação.

Em pH 5 e 25° C, os valores de E_{pa} para as concentrações de 0,01 mol/L, 0,005 mol/L e 0,001 mol/L correspondem, respectivamente, a 0,81 V, 0,71V e 0,69 V. Enquanto os valores de E_{pc} , nesta mesma ordem, correspondem a 0,13 V, 0,27 V e 0,36 V (Tabela 3).

Tabela 3 - Valores de E_{pa} e E_{pc} identificados no voltamograma de iodo em pH 5 e 25°C

Concentração (mol/L)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
0,01	0,81	0,13
0,005	0,71	0,27
0,001	0,69	0,36

Fonte: autora do texto

Na temperatura de 40 °C (Figura 11 B), foram identificados os E_{pa} como sendo 0,80 V, 0,79V e 0,70V. Em relação aos E_{pc} pode-se observar a ocorrência de dois processos durante a varredura catódica indicando reações paralelas à de redução do iodo. Os valores de E_{pc} corresponderam a cerca de 0,25 V, 0,15V e 0,56 V para as concentrações de 0,01 mol/L, 0,005 mol/L e 0,001 mol/L, respectivamente (Tabela 4).

Tabela 4 - Valores de E_{pa} e E_{pc} identificados no voltamograma de iodo em pH 5 e 40°C

Concentração (mol/L)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
0,01	0,80	0,25
0,005	0,79	0,15
0,001	0,70	0,56

Fonte: autora do texto

Com o aumento de temperatura para 60 °C, o valor de E_{pa} identificado em solução de concentração 0,01 mol/L deslocou-se para potenciais mais negativos (0,77 V), em relação a esta mesma concentração nas temperaturas anteriores. Além disto para 0,005 mol/L valor de potencial corresponde a 0,77 V, enquanto para 0,001 mol/L corresponde a 0,85 V (Figura 11 C). Já os valores de E_{pc} neste caso correspondem a 0,34 V para 0,01 mol/L, 0,38 V para 0,005 mol/L e 0,30 V para 0,001 mol/L, sendo assim, os valores de corrente, em relação às temperaturas anteriores, foram menores (Tabela 5).

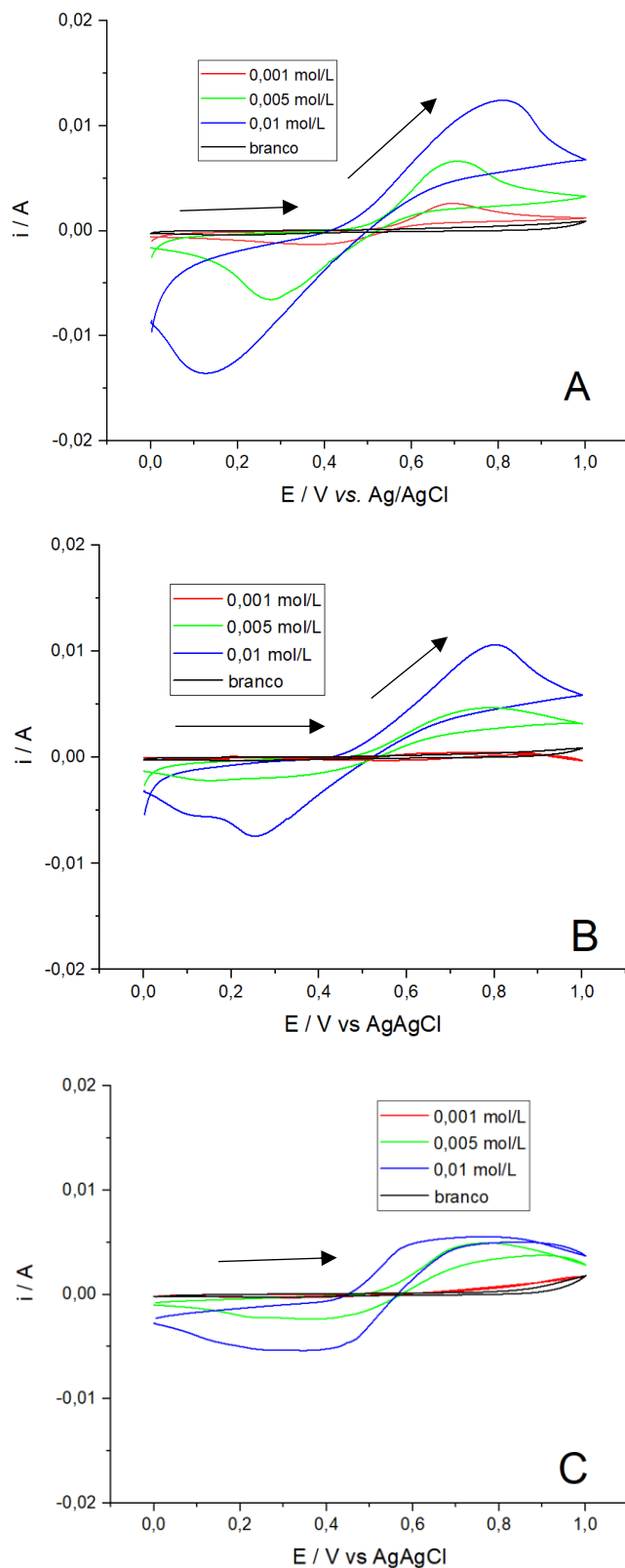
Tabela 5 - Valores de E_{pa} e E_{pc} identificados no voltamograma de iodo em pH 5 e 60°C

Concentração (mol/L)	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)
0,01	0,77	0,34
0,005	0,77	0,38
0,001	0,85	0,30

Fonte: autora do texto

O objetivo de aumentar a temperatura foi i) favorecer a formação de I_2 , considerando a maior taxa de reação para reações termoativadas, e ii) favorecer o arraste do I_2 na forma gasosa, minimizando, assim, que o I_2 ficasse tempo suficiente na superfície do eletrodo e se recombinasse com o iodeto em solução para a formação dos íons triiodeto. Contudo, pelos valores de corrente observados a 60 °C, tais efeitos não foram evidenciados, indicando que outras reações, paralelas, podem ter ocorrido.

Figura 11 - Voltamogramas cíclicos de iodeto de potássio em pH 5 nas temperaturas de (A) 25 °C, (B) 40 °C e (C) 60 °C

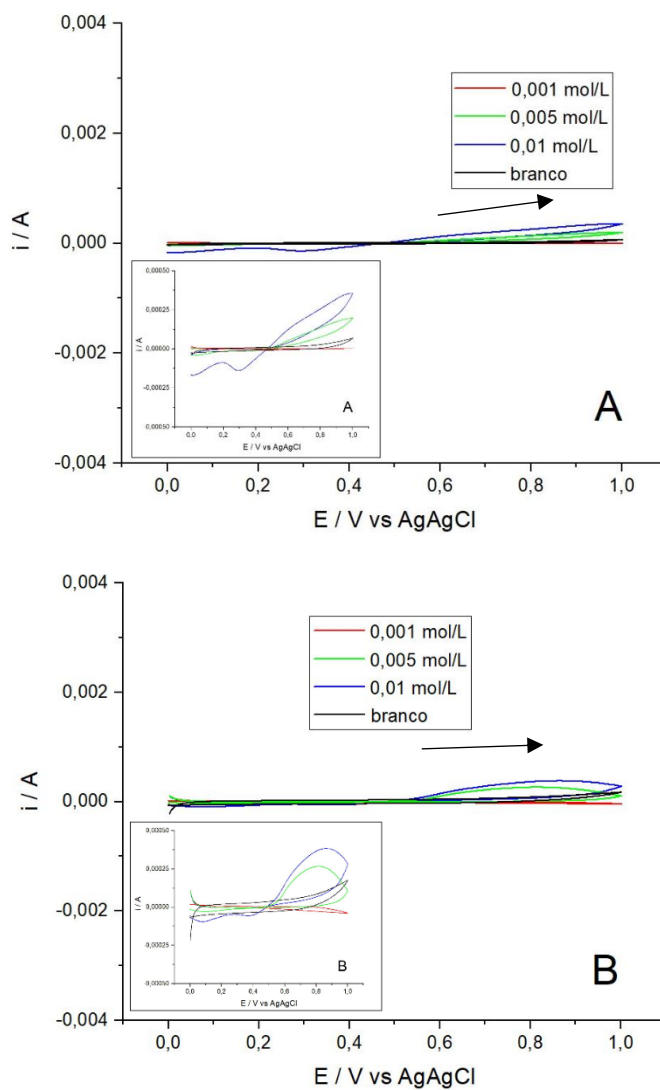


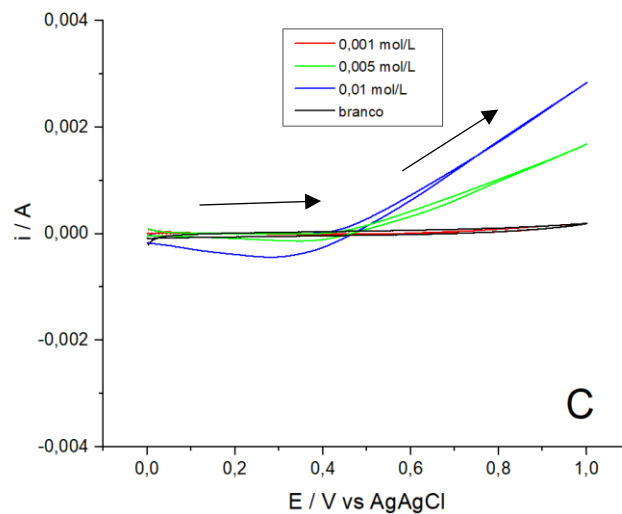
Fonte: autora do texto

Em meio básico o perfil redox do iodeto diferiu significativamente do observado em meio ácido, com picos pouco definidos e valores de corrente anódica e catódica

bastante baixos (menores que 0,001 A para 25 °C e 40 °C e cerca de 0,003 A para 60 °C), como pode ser observado na Figura 12. Cabe ressaltar que nestes voltamogramas o intervalo de potencial utilizado (0 a 1,0 V) foi escolhido para que apenas as reações redox de iodo fossem visualizadas.

Figura 12 - Voltamogramas de iodeto de potássio em pH 8, nas temperaturas de 25 °C (A), 40°C (B) e 60 °C (C)





Fonte: autora do texto

Em temperaturas mais altas, 40 °C (Figura 12 B) e 60° C (Figura 12 C) houve modificações significativas nos voltamogramas, indicando alta dependência deste fator para a reação redox do iodo em meio básico.

Essa mudança de comportamento eletroquímico neste meio pode ser relacionada a uma mudança no intervalo de potencial em que ocorre a reação de oxidação, ou ainda uma queda na velocidade da reação, isto significa que para separar o iodo em meio básico há a necessidade de aumentar o tempo de cronoamperometria.

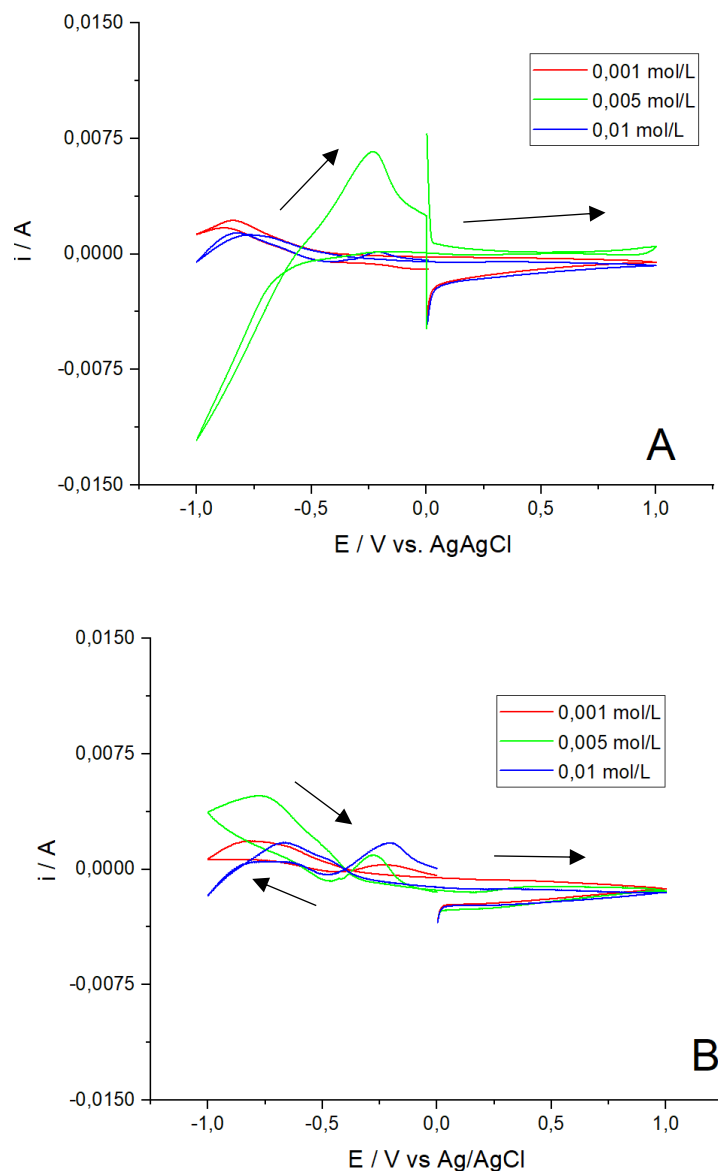
- Molibdênio

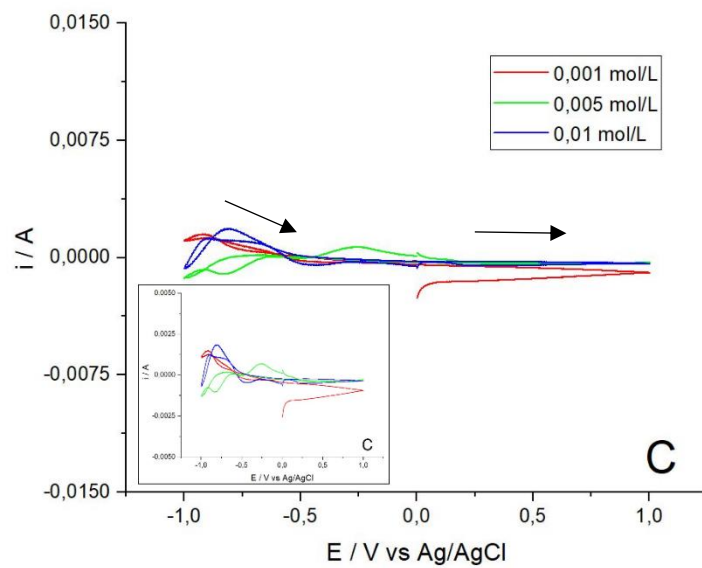
Considerando que o molibdênio está presente na mistura resultante da dissolução de alvos de urânio é importante avaliar seu comportamento eletroquímico e possível interferência na separação do iodo.

Os voltamogramas cíclicos de íons de molibdato (molibdato de amônio) em meio ácido para as temperaturas de 25 °C, 40 °C e 60 °C e concentrações de 0,001; 0,005 e 0,01 mol/L estão apresentados na Figura 13. O perfil dos voltamogramas para os íons molibdatos é de múltiplos picos concentrados em potenciais mais negativos (0 a -1,0 V vs Ag/AgCl). Em potenciais positivos, entre 0 e +1,0 V, observa-se apenas correntes capacitivas, características do carregamento da dupla camada elétrica, ou seja, da formação de uma interfase eletrificada próxima a região da fronteira entre eletrodo e eletrólito. Esse resultado indica que o Mo não é interferente na separação de iodo por não apresentar processos faradaicos ocorrendo simultaneamente na região da oxidação de iodeto a iodo molecular, ou seja, entre 0 e +1,0V.

Como dito anteriormente, o molibdênio tende a formar óxidos e, em meio ácido, pode ser reduzido a MoO_2 e seus óxidos hidratados, além de poder formar os molibdênios bronze, o que pode ser atribuído às correntes faradaicas observadas em potenciais negativos. Em relação ao aumento de temperatura, nota-se diminuição da corrente indicando a diminuição dos processos redox visualizados em 25°C .

Figura 13 - Voltamogramas de molibdato de amônio em pH 5 nas temperaturas de 25°C (A), 40°C (B) e 60°C (C)

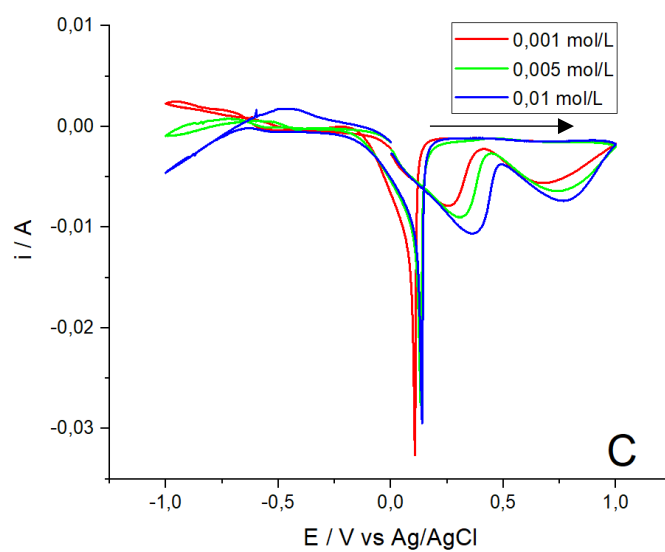
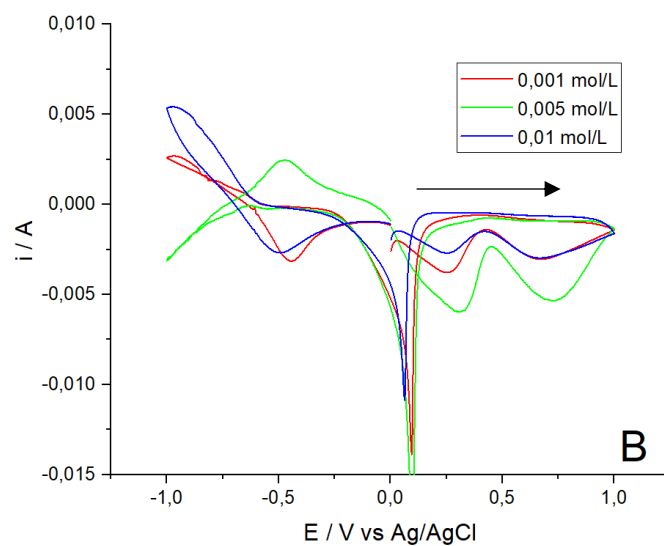
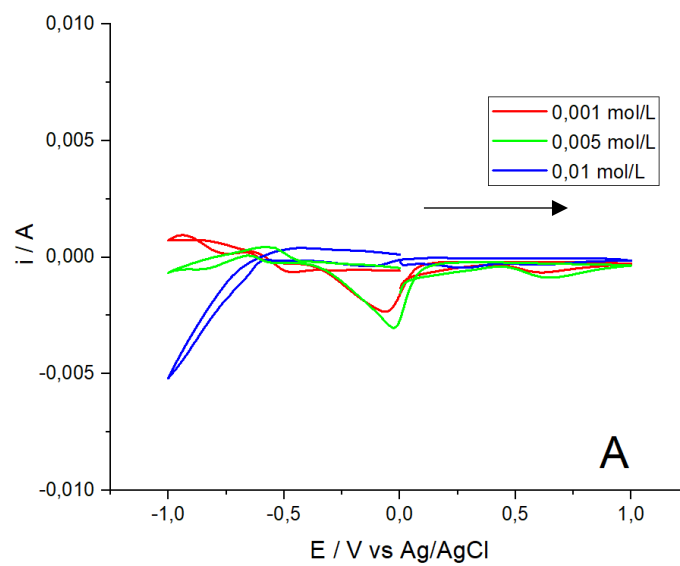




Fonte: autora do texto

Os respectivos voltamogramas cíclicos para os íons molibdato em meio básico são apresentados na Figura 14. A mudança do meio resultou em diferentes produtos de reação de oxirredução de molibdênio, em potenciais mais negativos e gerando correntes negativas, indicando tendência em sofrer processos de redução. Em relação ao aumento de temperatura não houve deslocamento de potenciais, apenas aumento das correntes resultantes, que se relaciona com o aumento da velocidade das reações eletroquímicas. Os resultados indicam que pode haver interferência na separação do iodeto, pois processos catódicos estão ocorrendo no mesmo intervalo de potencial.

Figura 14 - Voltamogramas de molibdato de amônio em pH 8 e temperatura de 25°C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C)



Fonte: autora do texto

- Telúrio

Outro elemento constituinte da dissolução de alvo de ^{235}U é o telúrio. Para avaliar o efeito da presença dessa espécie na separação do iodo, foram realizados experimentos de voltametria cíclica para TeO_2 dissolvidos em solução ácida ($\text{pH} = 5$) e básica ($\text{pH} = 8$). No entanto, não houve completa dissolução do sal nas soluções-tampão ácida e básica, principalmente no que diz respeito a temperatura de 25°C . A Figura 15 apresenta os resultados de voltametria cíclica para TeO_2 em $\text{pH} 5$. Assim como ocorreu com o molibdênio, nas temperaturas de 25°C (Figura 15 A) e 40°C (Figura 15 B) não foram observadas correntes faradaicas que indicassem reações redox no intervalo de potencial de 0 a $+1,0\text{ V}$, em que ocorre a reação de oxidação de iodeto. Em meio aquoso, o TeO_2 tende a se apresentar como o composto H_2TeO_3 , que é bastante estável, o que justificaria a ausência de processos faradaicos, além da baixa dissolução do sal na solução.

No entanto, em 60°C (Figura 15C), observa-se um pequeno aumento de corrente catódica no intervalo de potencial de 0,8 a $1,0\text{ V}$, indicando a redução de TeO_2 em Te , conforme a Equação 29.

Pode-se observar que esta reação gera valores de corrente bastante baixos, da ordem de $-0,2\text{ mA}$, o que poderia ser justificado pela baixa dissolução do sal em solução.

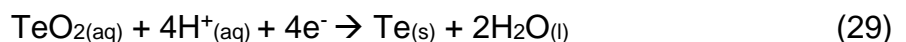
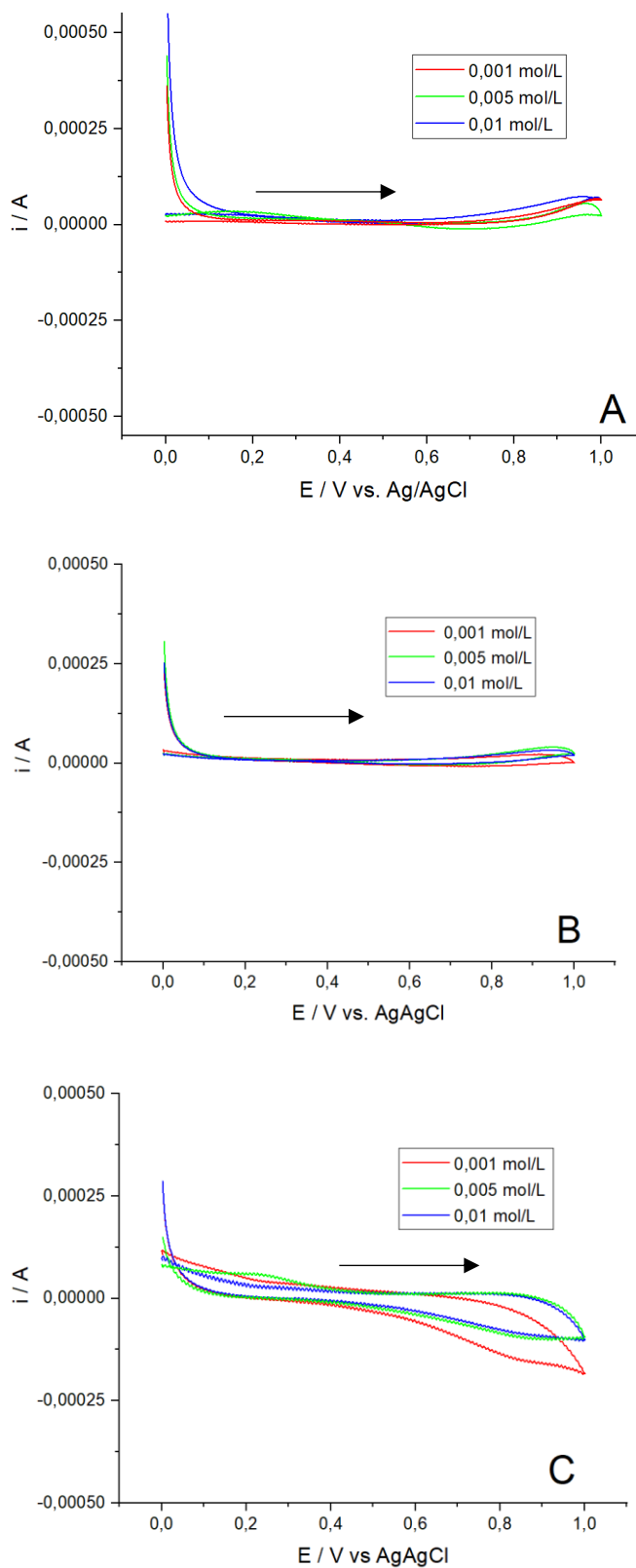


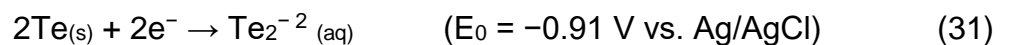
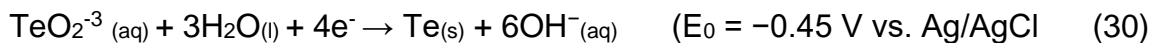
Figura 15 - Voltamogramas de dióxido de telúrio em pH 5 nas temperaturas de 25 °C (A), 40 ° C (B) e 60 °C (C)



Fonte: autora do texto

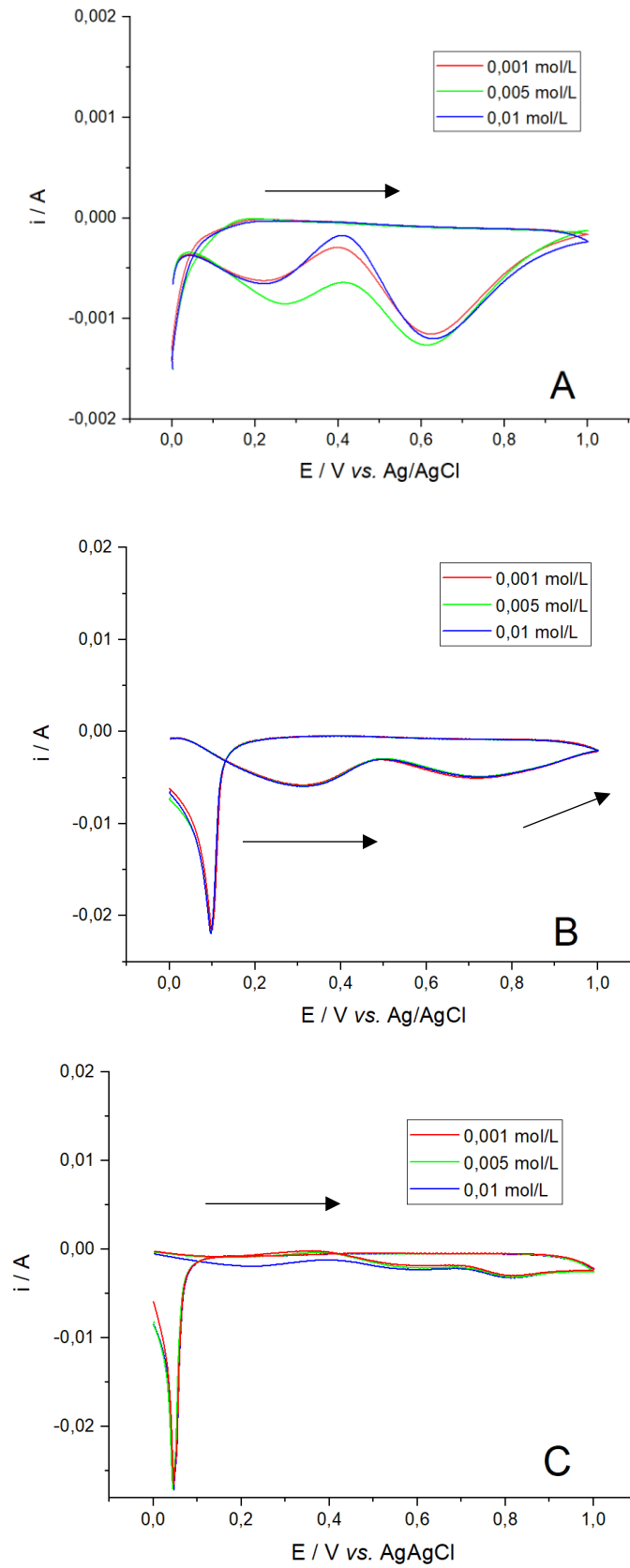
Por outro lado, em meio básico, o perfil voltamétrico do telúrio (Figura 16) difere significativamente com a presença de picos catódicos, em ~ 0,3 V e 0,7 V vs Ag/AgCl, indicando a predominância de reações de redução irreversíveis.

Estudos realizados com TeO_2 em meio altamente básico (pH = 10,2 a 14) indicaram a formação do íon TeO_3^{-2} em sua dissolução. Este íon pode ser reduzido formando inicialmente o Te^0 , que pode ser reduzido novamente formando Te_2^{2-} , de acordo com as Equações 30 e 31 (WU, KIM, MYUNG, 2020)



Assim como nos demais íons estudados, foi observado um aumento de corrente relacionado aos processos faradaicos conforme ocorre aumento de temperatura, indicando que as reações são termoativadas, ou seja, aceleradas com aumento de temperatura. Ainda, a presença de picos catódicos indica que o telúrio atua como interferente na separação eletroquímica do iodo.

Figura 16 - Voltamogramas de telúrio em pH 8 nas temperaturas de 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C)



Fonte: autora do texto

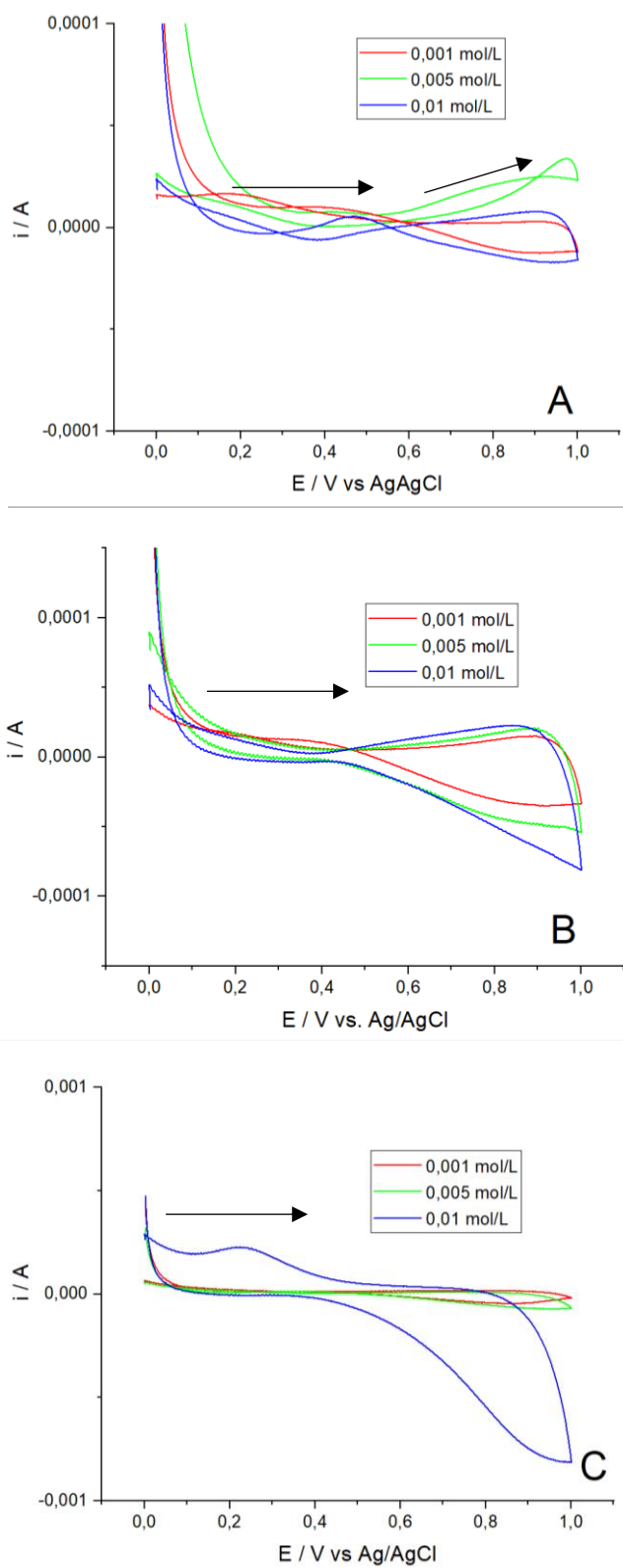
- Rutênio

Na Figura 17 estão representados os voltamogramas cíclicos para cloreto de rutênio III, em pH 5 em diferentes temperaturas e concentrações. Em 25 °C foram obtidas apenas correntes capacitivas, sem nenhum aumento de corrente que pudesse indicar um processo faradaico ocorrendo, os valores encontrados foram da ordem de 0,1 mV. Por outro lado, em 40 °C nota-se um aumento de corrente entre os potenciais de 0,6 V e 1,0 V indicando um processo faradaico, no entanto, neste intervalo de potencial não é possível visualizar completamente o pico, o que significa apenas o início de um processo de redução.

Na temperatura de 60°C (C) em pH 5, observa-se um pico acentuado de corrente catódica e um pequeno pico anódico na solução mais concentrada de iodeto de potássio (0,01 mol/L), indicando alta dependência de temperatura e concentração para a reação redox deste elemento. O elemento rutênio possui diversos estados de oxidação, além da formação de complexos e óxidos, o que torna a identificação das reações redox mais complicada. O RuCl_3 possui estado de oxidação 3+, este pode ser reduzido a 2+ em cerca de $E_0 = 0,2487 \text{ V}$, de acordo com dados tabelados. Ainda, o Ru^{2+} formado pode reduzir-se novamente formando Ru^0 em cerca de $E_0 = 0,455$, como este é um elemento bastante dependente da temperatura e concentração o potencial pode estar se deslocando para valores mais positivos.

Pode-se concluir que variação de concentração e de temperatura afetam o potencial do rutênio, e que em 40° C e 60° C este torna-se um interferente na separação eletroquímica do iodo.

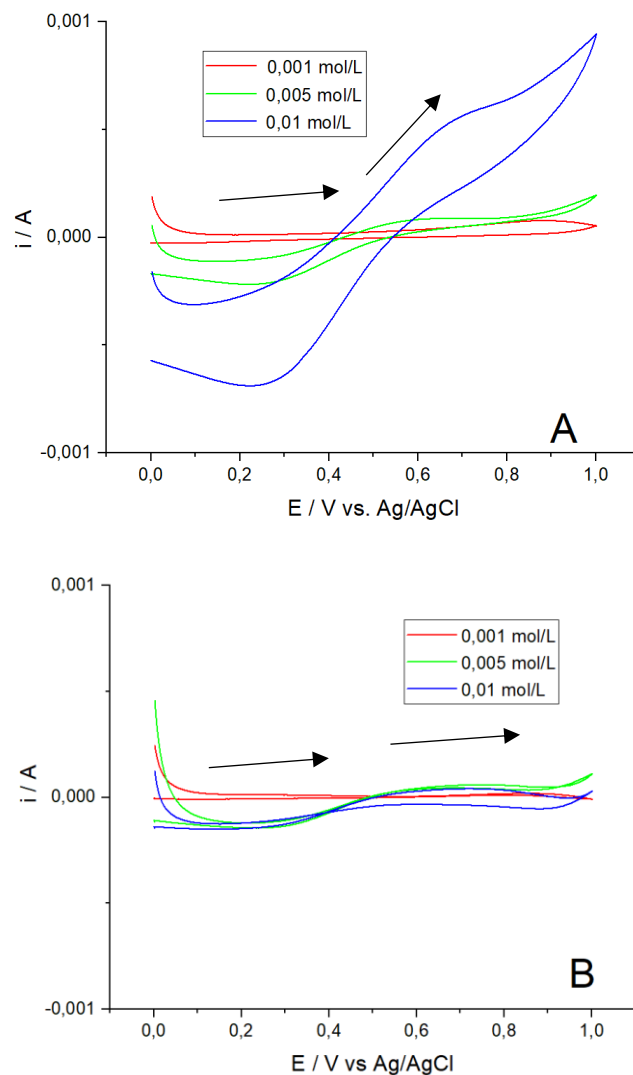
Figura 17 - Voltamogramas de cloreto de rutênio em pH 5, nas temperaturas de 25 °C (A), 40°C (B) e 60 °C (C)

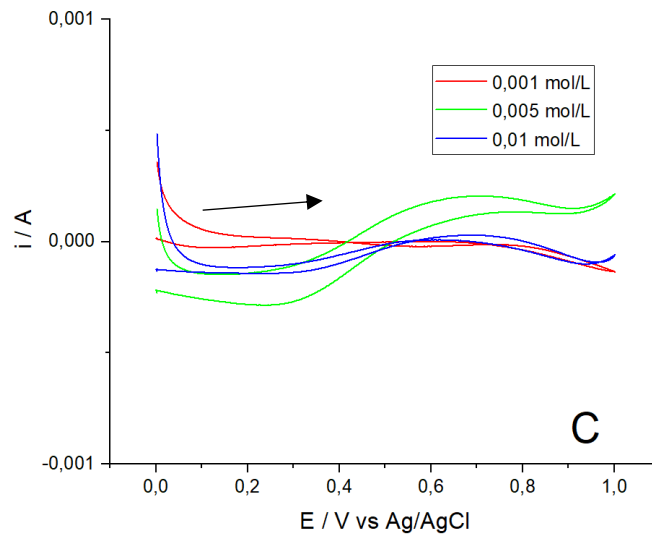


Fonte: autora do texto

Nos voltamogramas em pH 8, representados na Figura 18, é possível observar a presença de picos anódicos e catódicos para Ru, indicando que reações de oxirredução estão ocorrendo. Em 25 °C, Figura 18 A, há um aumento de corrente na concentração de 0,01 mol/L correspondente a oxidação de rutênio em cerca de 0,7 V e seu par redox em cerca de 0,25 V, no entanto, nas concentrações de 0,001 mol/L e 0,005 mol/L são observados apenas pequenos picos de corrente. Por outro lado, em 40 °C, Figura 18 B, são observados valores de corrente bastante baixos, da ordem de 0,4 mA, assim como em 60 °C, Figura 18 C, porém neste voltamograma visualiza-se reações de oxidação e seus pares redox, principalmente na concentração de 0,005 mol/L.

Figura 18 - Voltamogramas de cloreto de rutênio em pH 8, nas temperaturas de 25 °C (A), 40 °C (B) e 60 °C (C)





Fonte: autora do texto

Pode-se atribuir a existência desses picos a formação de oxi-hidróxidos de rutênio em meio básico. O fato de ocorrerem processos redox próximos ao potencial de oxidação do iodo, resulta em uma competição de reações que tem como consequência principal a diminuição da velocidade em que elas ocorrem. Desta forma, pode-se inferir que o Ru é um possível interferente nos processos eletroquímicos do iodo, mas não é um interferente direto do processo de separação do iodo já que todas as espécies resultantes dos processos redox do rutênio tendem a permanecer em solução e, portanto, não são passíveis de separação por métodos eletroquímicos.

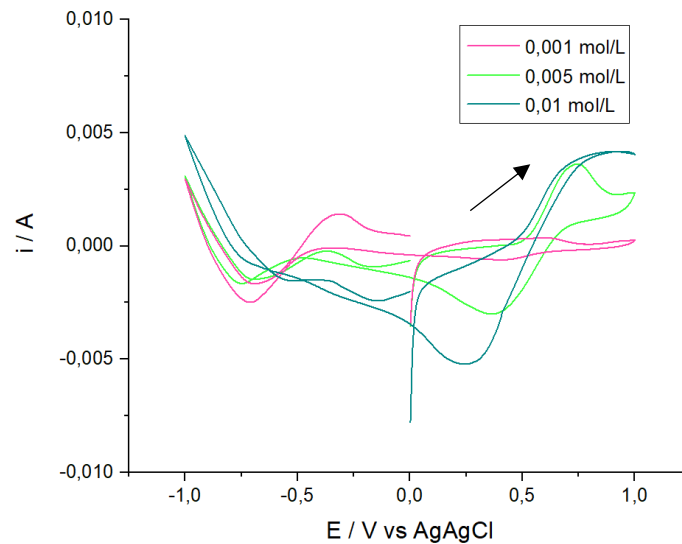
7.1.2 Voltametria de soluções contendo os sais de molibdênio, telúrio, rutênio e iodo

Após a análise do perfil voltamétrico de cada elemento constituinte da dissolução ácida e básica de alvos de urânio, o estudo de interferência de Mo, Te e Ru na separação eletroquímica do iodo foi conduzido por voltametria cíclica de todos conjuntamente. Os experimentos foram realizados em pH 8 e pH 5, com todos os sais nas concentrações de 0,01 mol/L, 0,005 mol/L e 0,001 mol/L e temperaturas de 25°, 40° e 60°C.

Na Figura 19 estão apresentadas as voltametrias de todos os elementos em conjunto na temperatura de 25°C em solução tampão pH 5. Observa-se que há uma sobreposição de processos na região de potenciais mais positivos (intervalo de potencial de interesse), mas com perfis diferentes a depender da concentração das espécies. Mais evidente é que, no intervalo de potenciais mais positivos, os processos

de oxidação de rutênio e iodo predominam, indicando que o Ru é o único interferente eletroquímico da separação do iodo. O Mo e o Te, como já evidenciado no estudo eletroquímico individual, não são interferentes.

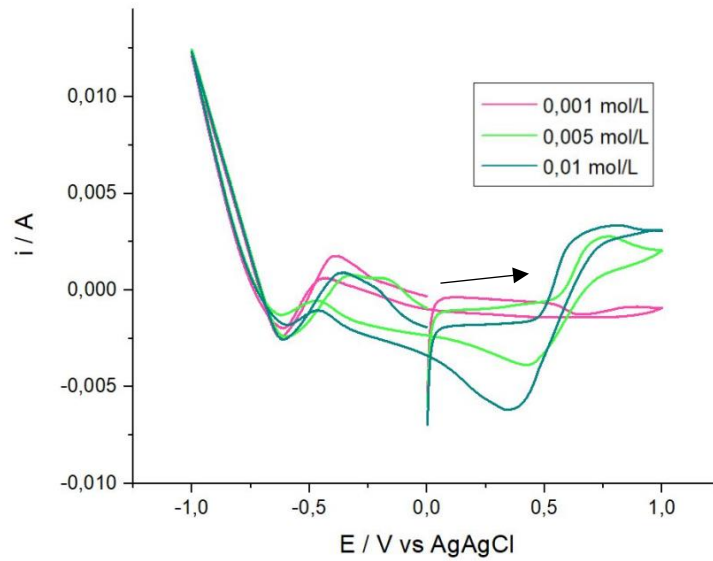
Figura 19 - Voltamograma de solução-tampão pH 5 com todos os elementos presentes na temperatura de 25 °C



Fonte: autora do texto

Na Figura 20 estão os resultados obtidos para solução com todos os íons testados em pH 5 e 40° C. Mais uma vez é possível observar uma sobreposição de picos aparentemente referentes ao processo de oxidação reversível de Ru^{2+} a Ru^{3+} acoplado a oxidação irreversível do I^- a I_2 . Como mencionado anteriormente, a sobreposição e interferência do Ru na resposta eletroquímica da solução contendo todos os íons pode influenciar a resposta de corrente, que irá definir o rendimento da separação do iodo, mas a separação em si não será afetada, já que os produtos de oxidação do Ru permanecem em solução. É possível observar picos anódicos entre -0,75 a -1,0 V que podem ser atribuídos às reações redox que ocorrem com o sal de molibdênio, quanto aos sais de telúrio e rutênio, assim como nos voltamogramas em que estavam separados, não foram observadas correntes faradaicas nestes valores de pH e temperatura. Observa-se que, assim como ocorreu no voltamograma anterior (Figura 19), a reação redox na concentração de 0,001 mol/L parece ser afetada pela presença dos interferentes, isto porque o pico relacionado a este parâmetro apresenta-se com pouca definição na área em que ocorre reação redox do iodo, no entanto nota-se que os picos referentes ao molibdênio não sofrem alterações.

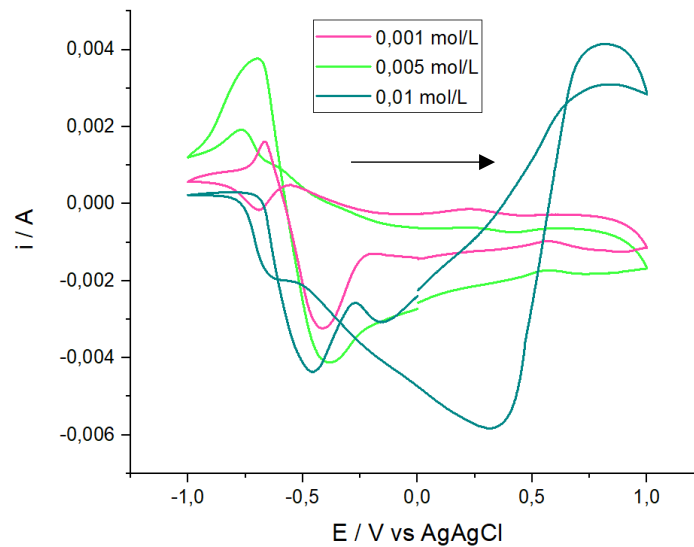
Figura 20 – Voltamograma de solução-tampão pH 5 com todos os elementos presentes na temperatura de 40 °C



Fonte: autora do texto

Na Figura 21 estão os voltamogramas para o mesmo sistema avaliado a 60°C, pH 5 e diferentes concentrações de sais de I, Ru, Mo e Te. Nessa temperatura, não é possível observar picos que podem ser relacionados com a reação de oxidação de iodo nas concentrações de 0,001 mol/L e 0,005 mol/L, como foi previsto pelos voltamogramas com iodo puro (Figura 11 C) em que há grande queda de corrente principalmente em 0,001 mol/L quando comparado às temperaturas de 40 °C e 25 °C, sugerindo que o iodo molecular é rapidamente formado e logo sofre recombinação com iodeto. Em relação aos sais interferentes, pode-se afirmar que o molibdênio possui reações redox em potenciais positivos (Figura 13 C), o que pode produzir picos conjuntos, somando-se também ao telúrio (Figura 15 C) e, principalmente, o acentuado pico de corrente anódica correspondente à reação de redução do rutênio (Figura 17).

Figura 21 – Voltamograma das soluções com todos os elementos presentes em pH 5 e 60°C

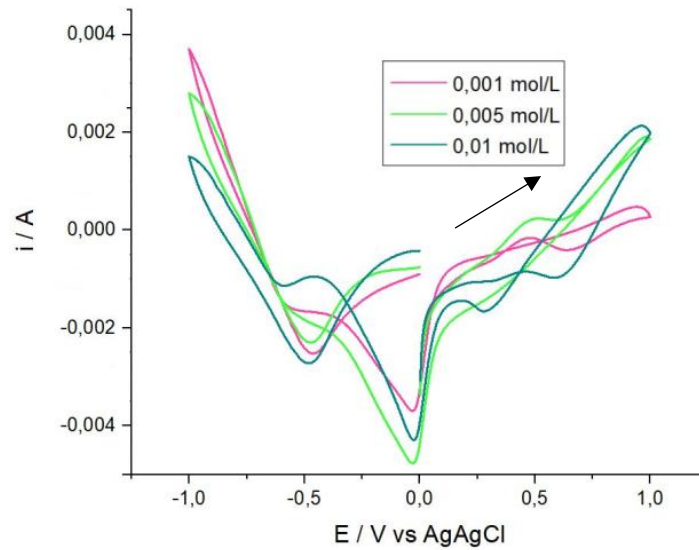


Fonte: autora do texto

Os voltamogramas em pH 8 e 25 °C (Figura 22) apresentaram picos pouco definidos, mas com processo anódico entre 0,6 V e 1,0 V, na concentração de 0,01 mol/L observa-se um pico anódico exatamente igual ao observado no voltamograma do sal de rutênio (Figura 18 A) confirmando a interferência deste elemento na reação redox do iodo. Em concentrações menores observa-se a presença de reações redox com pouca definição que podem ser relacionadas à formação de compostos de iodo em meio básico, além da diminuição da velocidade de reação e, portanto, da corrente.

Por fim, em potenciais mais negativos observam-se correntes faradaicas correspondentes às reações redox de molibdênio (Figura 14) que, apesar de existentes, não interferem na separação do iodo.

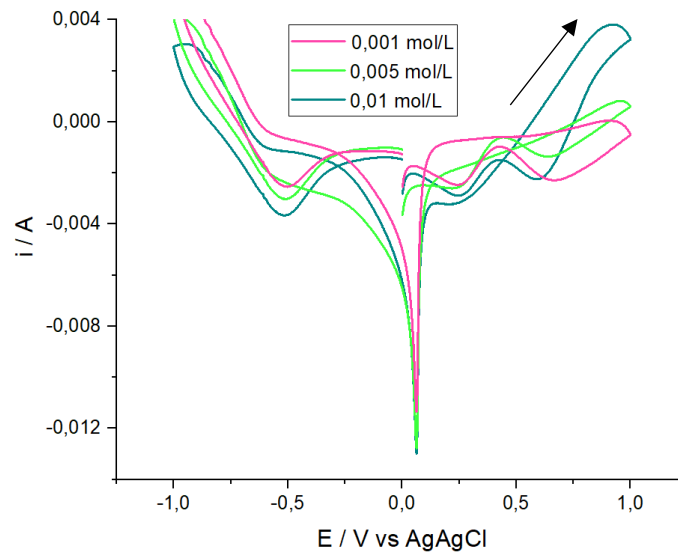
Figura 22 - Voltamograma de solução-tampão pH 8 com todos os elementos presentes na temperatura de 25 °C



Fonte: autora do texto

Na Figura 23 está o voltamograma realizado em 40 °C e pH 8, é possível identificar a presença de picos na região catódica, em correntes negativas, que podem ser associados às reações de redução do telúrio nestas condições de temperatura e pH, de acordo com a Figura 16 B. Assim como em 25 °C, há reações de oxirredução em potenciais negativos que correspondem às reações redox de molibdênio. Como previsto pelos voltamogramas anteriores, não foi possível localizar reações de oxirredução de iodo.

Figura 23 - Voltamograma de solução-tampão pH 8 com todos os elementos presentes na temperatura de 40 °C

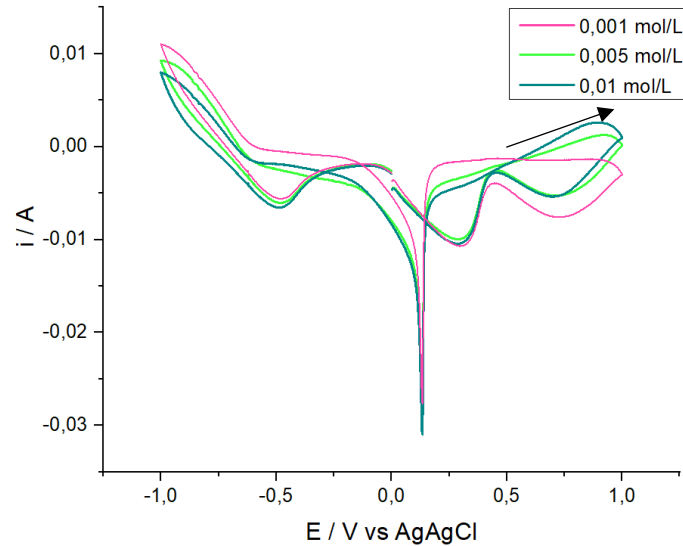


Fonte: autora do texto

Na Figura 24 abaixo estão os voltamogramas em pH 8 e 60 °C, é possível observar que o comportamento obtido nestas condições é semelhante aos anteriores, com reações redox de molibdênio em potenciais negativos. É possível observar uma leve inclinação na região catódica que pode indicar a junção das reações de redução do Mo (Figura 14 C), reações de redução do Te (Figura 16 C) e reações do I que neste valor de temperatura e pH apresentou-se como uma reta inclinada (Figura 12 C).

Quanto a presença de rutênio como interferente em meio básico, não é possível observar nos voltamogramas, devido ao fato de apresentarem baixos valores de corrente.

Figura 24 - Voltamograma de solução-tampão pH 8 contendo todos os sais na temperatura de 60 °C

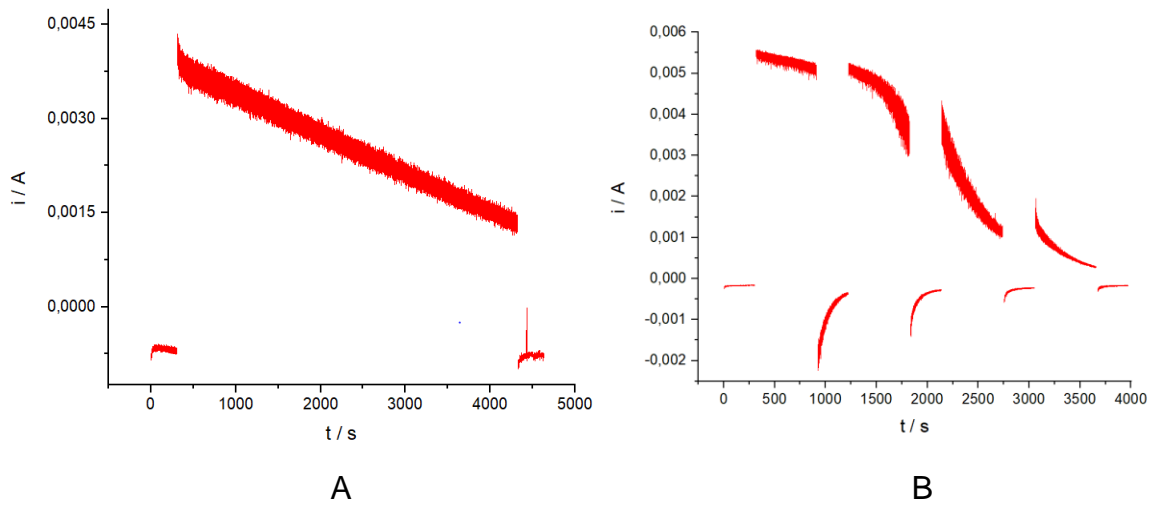


Fonte: autor do texto

7.2 Separação, análise da presença de iodo e quantificação

A separação do iodo deu-se, como dito anteriormente, pela técnica de cronoamperometria, em que um determinado potencial foi aplicado em função do tempo e o iodeto oxidou-se a iodo molecular e foi coletado em solução KOH 0,1 mol/L. A Figura 25 é um exemplo do comportamento da corrente em relação ao tempo com aplicação de 0,81 V constante em salto de potencial (A) e onda quadrada (B). O tempo máximo de separação foi de 4200 s para ambas as técnicas.

Figura 25 – Gráfico de corrente em função do tempo para separação de iodo em salto de potencial (A) e onda quadrada (B)



Fonte: autora do texto

A separação do iodo por cronoamperometria mostrou um decaimento linear de corrente, com valores de corrente mais altos no tempo inicial, que indicam uma maior concentração de iodeto oxidando-se na superfície do eletrodo conforme o iodo é separado, com conseqüente diminuição de corrente, indicando uma diminuição da concentração, até um valor de corrente limite, onde o sistema passa a ser limitado por difusão. Para a separação por onda quadrada, observa-se que a queda de corrente tem um perfil diferente do observado para a separação por cronoamperometria em que a queda de potencial nos intervalos de cada onda demonstra um perfil do tipo exponencial.

As duas técnicas são mais bem aproveitadas em determinados parâmetros de reação. Em temperaturas mais altas, a reação se processa em maior velocidade, gerando mais iodo molecular que, combinado ao iodeto da solução, gera o triiodeto interferindo na reação, outra questão relacionada a alta temperatura é a grande quantidade de iodo molecular que passa para coletor e não reage com o KOH, diminuindo o rendimento da separação. Por outro lado, o fato de a técnica de separação por onda quadrada ser realizada em etapas originando iodo molecular aos poucos, permite maior tempo para sua dissolução no coletor e dificulta a formação de triiodeto. Em temperaturas mais baixas e pH 8, que são reações mais lentas, a técnica de cronoamperometria por salto de potencial mostra-se como a mais vantajosa, permitindo a separação em uma única etapa.

7.2.1 Análise qualitativa do iodo na ausência de interferentes

A análise qualitativa do iodo separado eletroquimicamente e capturado em solução de KOH na ausência de outros elementos foi realizada por meio de testes com solução de sulfato de cobre (CuSO_4). Para efeito de comparação foram produzidas duas soluções, uma adicionando-se cerca de 3 mL de $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ a 0,025 g de $\text{KI}_{(\text{s})}$ de modo a simular a coloração atingida caso todo o iodo fosse capturado (Figura 26 A) e a outra solução adicionando-se $\text{KOH}_{(\text{aq})}$ a $\text{CuSO}_{4(\text{aq})}$ de modo a simular os efeitos caso não houvesse iodo capturado (Figura 26 B). A reação obtida na Figura 26 A é a descrita anteriormente pela Equação 36, já o resultado obtido na Figura 26 B corresponde a um precipitado de hidróxido de cobre II, um reagente pouco solúvel em água, formado de acordo com a Equação 32.

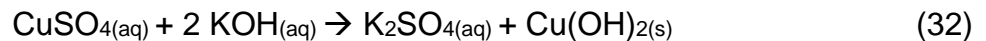
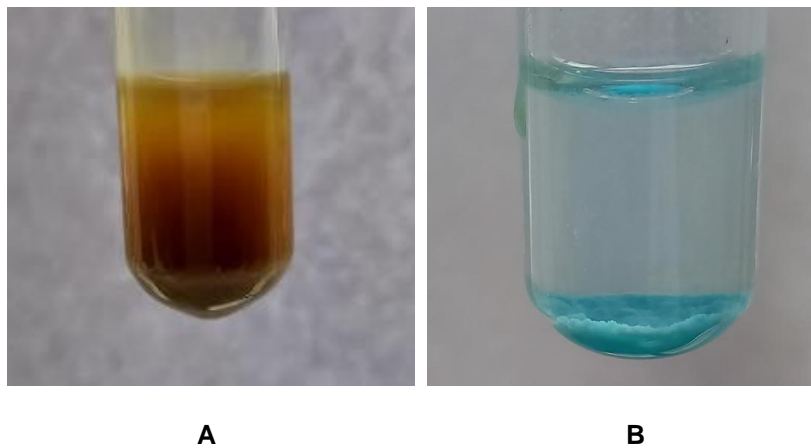


Figura 26 - Branco 0,025 g KI + CuSO_4 0,1 mol/L (A) e KOH 0,1 mol/L + CuSO_4 0,1 mol/L

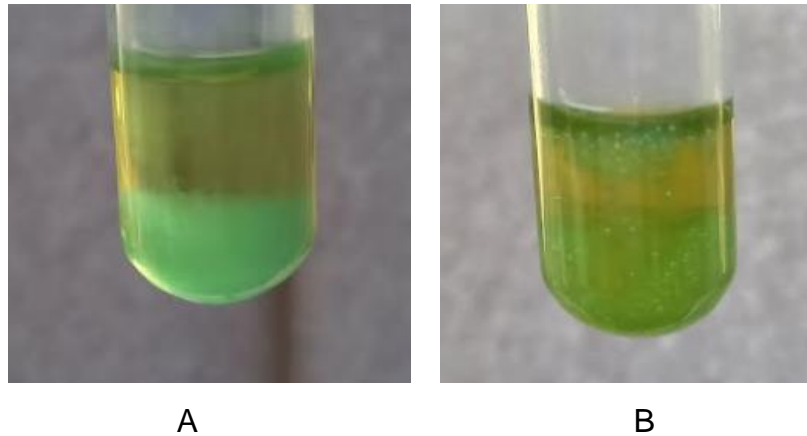


Fonte: autora do texto

O valor de potencial utilizado correspondeu a 0,81 V e foi definido pela técnica de voltametria cíclica, a partir do maior valor de corrente anódica que indica o potencial em que a reação se processa em maior velocidade, este potencial foi aplicado em função do tempo nas formas de salto de potencial e onda quadrada.

A Figura 27 corresponde à coloração obtida em salto de potencial (A) e onda quadrada (B) para soluções de KI coletadas em pH 5, na temperatura de 25°C.

Figura 27 – Soluções contendo CuI_2 resultantes da cronoamperometria em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada na temperatura de 25 °C e pH 5

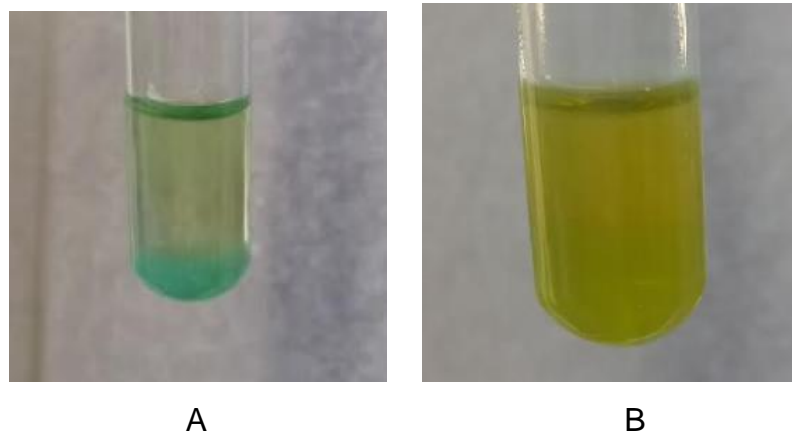


Fonte: autora do texto

É possível notar que, quando comparadas ao branco, as soluções apresentaram coloração muito menos intensa em tons de verde e azul. Na Figura 27 A, em que a separação foi realizada por meio de salto de potencial, verificou-se a existência de um precipitado azulado e uma solução esverdeada, isso se deve ao fato de existir uma quantidade razoável de iodo na solução, além da precipitação do cobre causada pelo hidróxido de potássio. Quanto a Figura 27 B, que diz respeito à separação do iodo por onda quadrada é possível notar uma coloração esverdeada mais intensa que em salto de potencial, indicando maior separação de iodo utilizando este método.

De forma análoga, realizou-se o experimento na temperatura de 40°C (Figura 28) e observou-se que a solução em que houve salto de potencial (A) permanece com coloração azulada, enquanto em onda quadrada (B) a solução apresenta-se acastanhada, indicando melhor captura quando o potencial é aplicado desta forma.

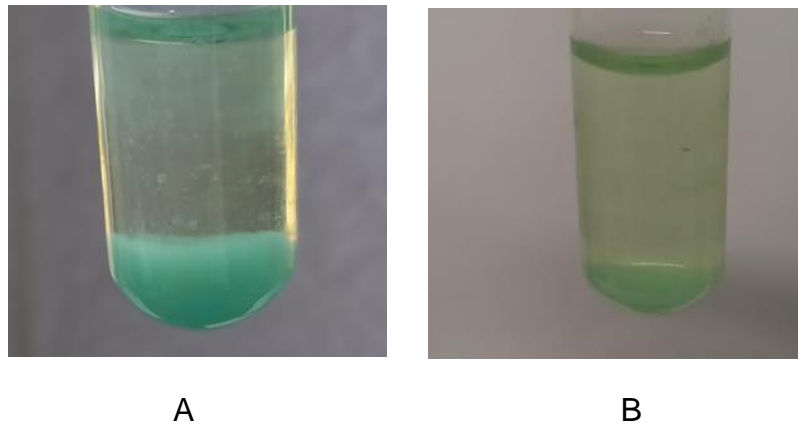
Figura 28 - Soluções contendo CuI_2 resultantes da cronoamperometria em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada na temperatura de $40\text{ }^\circ\text{C}$



Fonte: autora do texto

O experimento realizado na temperatura de $60\text{ }^\circ\text{C}$ (Figura 29) resultou em soluções com coloração muito próxima a coloração do sulfato de cobre antes da reação, inclusive pelo precipitado que é característico da reação do sulfato de cobre II com excesso de íon hidróxido em que se forma o hidróxido de cobre II ($\text{Cu}(\text{OH})_2$), um composto pouco solúvel em água. O resultado obtido foi diferente do esperado, pensava-se que em $60\text{ }^\circ\text{C}$ haveria um aumento da fração de $\text{I}_{2(g)}$ e, portanto, uma coloração mais amarronzada, mas devido à dificuldade para resfriar a solução de KOH no coletor, o iodo apresentou tendência a ficar sob sua forma de vapor, atrapalhando o processo de dissolução e permitindo seu escape. A célula eletroquímica foi projetada e construída para ser completamente estanque, mas a construção em vidro dificulta a obtenção de um sistema realmente livre de vazamentos.

Figura 29 - Soluções contendo CuI_2 resultantes da cronoamperometria em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada e temperatura de 60°C

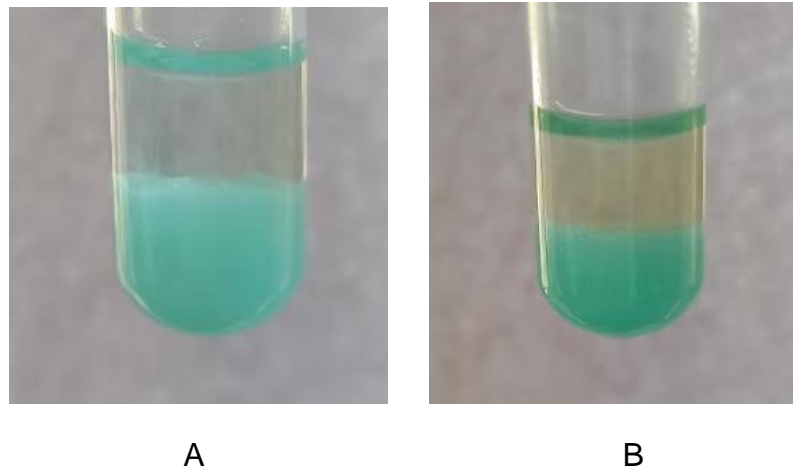


Fonte: autora do texto

Os experimentos realizados em pH 8 corresponderam ao esperado após a análise dos voltamogramas neste meio, que indicaram reações mais lentas e com pouca clareza de picos.

Na temperatura de 25°C (Figura 30) os experimentos resultaram em uma coloração azulada, indicando pouca quantidade de iodo separada e capturada, além disto, com coloração um pouco mais amarronzada em onda quadrada. Nestas condições de temperatura e pH, na concentração de $0,01\text{ mol/L}$, esperava-se que o rutênio interferisse na reação redox do iodo de acordo com o voltamograma deste sal isolado (Figura 18 A) e em conjunto com todos os outros elementos (Figura 22). Cabe ressaltar que, assim como em pH 5, a separação por onda quadrada apresenta-se como a mais promissora.

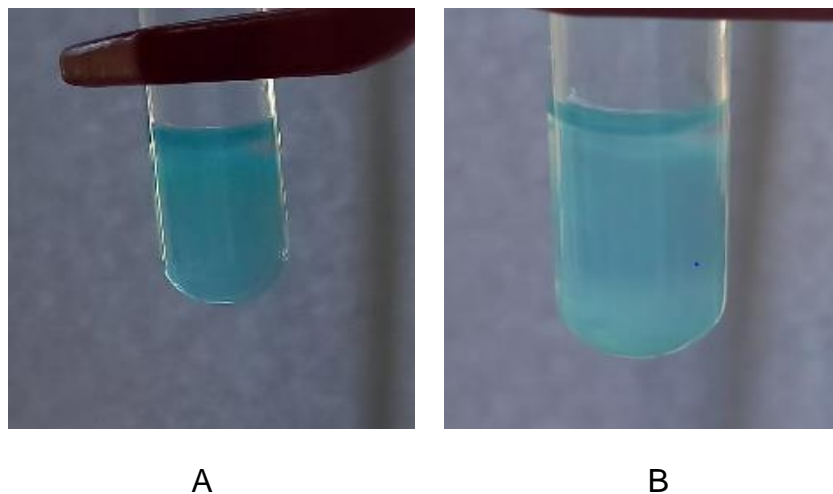
Figura 30 - Soluções contendo CuI_2 resultantes da cronoamperometria em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada e temperatura de 25°C em pH 8



Fonte: autora do texto

Os resultados obtidos na temperatura de 40°C (Figura 31), com forte coloração azul, indicam pouca ou nenhuma captura de iodo. Neste experimento não há como afirmar se houve mais captura através da técnica em salto de potencial ou onda quadrada.

Figura 31 - Soluções contendo CuI_2 resultantes da cronoamperometria em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada e temperatura de 40°C em pH 8

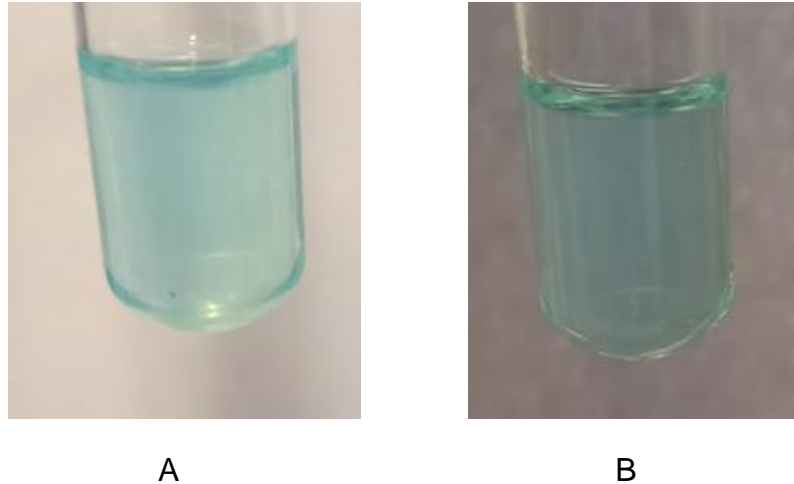


Fonte: autora do texto

Em 60°C (Figura 32) observou-se soluções sem precipitação e de coloração azulada, sem nenhuma mudança com a adição da solução coletada. O aumento de temperatura facilita a volatilização do iodo molecular. Nesta temperatura pode ocorrer a interferência do elemento rutênio que forma seus oxi-hidróxidos em pH básico na

cinética de oxidação de I^- a I_2 . Não houve também diferença entre a aplicação de potencial por salto de potencial (A) ou onda quadrada (B).

Figura 32 - Soluções contendo CuI_2 resultantes da cronoamperometria em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada e temperatura de $60^\circ C$ em pH 8



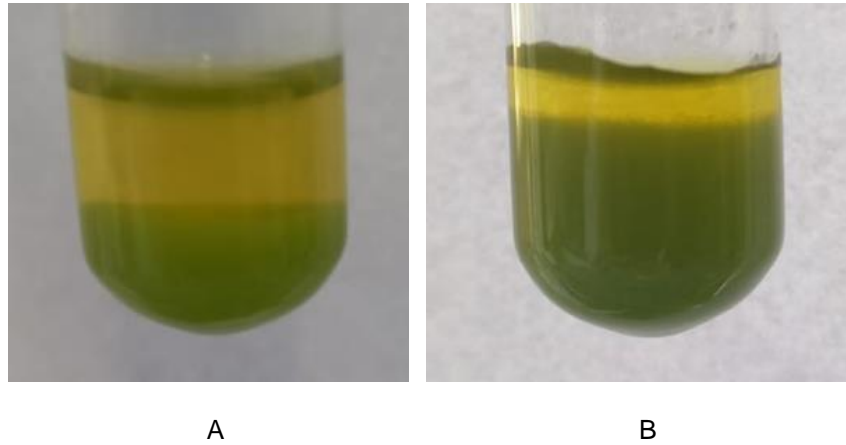
Fonte: autora do texto

7.2.2 Testes qualitativos de iodo na presença de interferentes

Os testes qualitativos foram realizados com o iodo coletado após separação na presença de elementos interferentes (Mo, Te e Ru). Nestes experimentos foi realizada uma mudança quanto ao tempo de separação que passou de 3600s a 4200s com o objetivo de aumentar a quantidade de iodo recuperada em reações que não atingiram ainda o limite difusional, o que ocorre com soluções mais concentradas e em menores temperaturas.

Na Figura 33 estão indicadas as colorações obtidas em $25^\circ C$ e em pH 5, em salto de potencial (A) e onda quadrada (B). É possível visualizar uma coloração amarronzada intensa, indicando boa coleta de iodo. Foi observado que estes resultados são semelhantes aos obtidos anteriormente, com o iodo puro (Figura 27 A e B) neste mesmo pH e temperatura, demonstrando que é possível realizar a separação de iodo nestes parâmetros, ainda que mais lentamente.

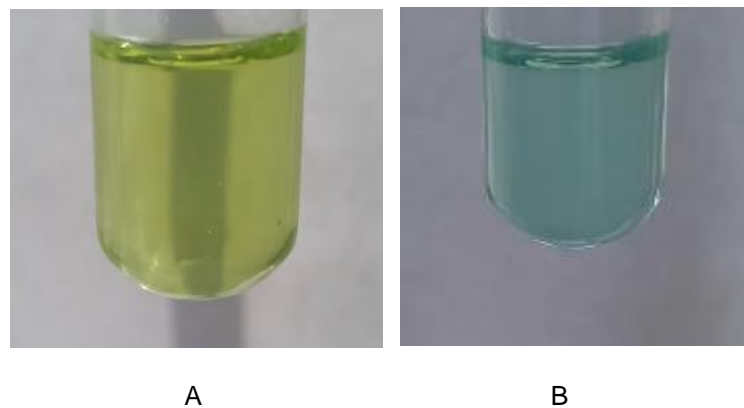
Figura 33 - Soluções de CuI_2 resultantes dos testes qualitativos realizados em 25 °C e pH 5 de iodeto recuperado de solução com a presença de interferentes em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada



Fonte: autor do texto

Na Figura 34 estão os resultados obtidos em tampão pH 5 e 40 °C, observou-se significativa diferença entre as colorações obtidas. Em salto de potencial (A) a coloração se tornou levemente amarronzada indicando recuperação de iodo, enquanto em onda quadrada (B) não foi possível identificar iodo coletado, pois a solução permaneceu azulada.

Figura 34 - Soluções de CuI_2 resultantes dos testes qualitativos realizados em 40 °C e pH 5 de iodeto recuperado de solução com a presença de interferentes em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada

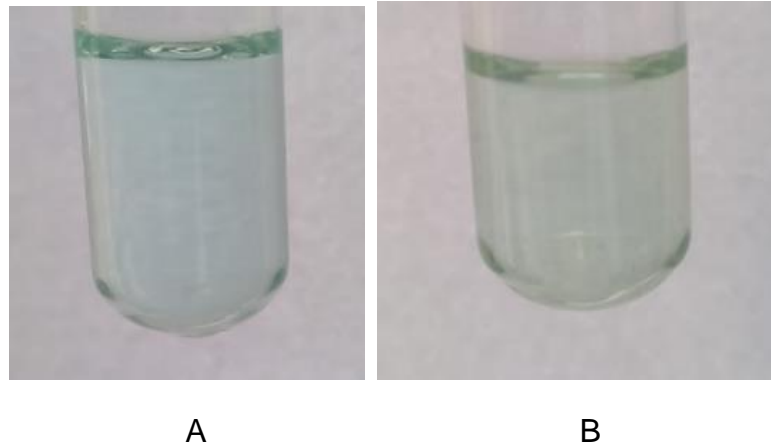


Fonte: autora do texto

Na temperatura de 60 °C (Figura 35), as colorações obtidas são bastante próximas da coloração da solução de CuSO_4 puro, o que pode significar baixa ou nenhuma fração de iodo separado. Sabe-se, através dos voltamogramas, que neste pH e temperatura, principalmente em soluções mais concentradas, o rutênio torna-se um interferente, o que pode fazer com que a separação se processe em menor velocidade. No entanto, nos experimentos realizados apenas com o iodo puro os

resultados foram bastante parecidos, indicando que além desta interferência outros fatores como a dificuldade de ressolubilização do iodo, colaboraram para este resultado.

Figura 35 - Soluções contendo CuI_2 resultantes da cronoamperometria em solução de iodo com interferentes em (A) salto de potencial e (B) onda quadrada, em temperatura de $60^\circ C$ e pH 5

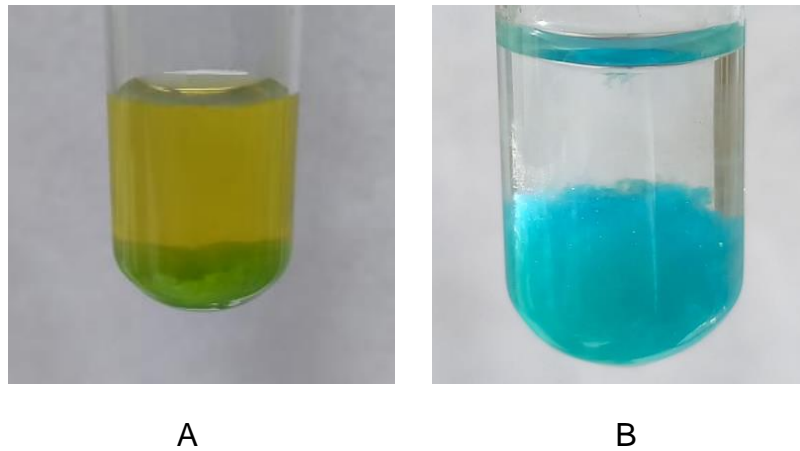


Fonte: autor do texto

Os resultados a seguir foram obtidos através da análise qualitativa solução de iodo que foi separada em pH 8. Estas separações demoraram mais tempo para ocorrerem, sendo que as de $25^\circ C$ e $40^\circ C$ não atingiram a corrente limite mesmo após 4200 s. Sabe-se que nos experimentos anteriores não foram obtidos bons resultados neste valor de pH, originando voltamogramas com picos pouco precisos e reações irreversíveis.

Na Figura 36 estão as colorações que foram obtidas nos testes realizados nas soluções capturadas em $25^\circ C$ para salto de potencial (A) e onda quadrada (B). Em Figura 36 B é possível visualizar um precipitado, formado por $Cu(OH)_2$, que possui intensa coloração azulada, indicando baixas frações de iodo coletado nestas condições.

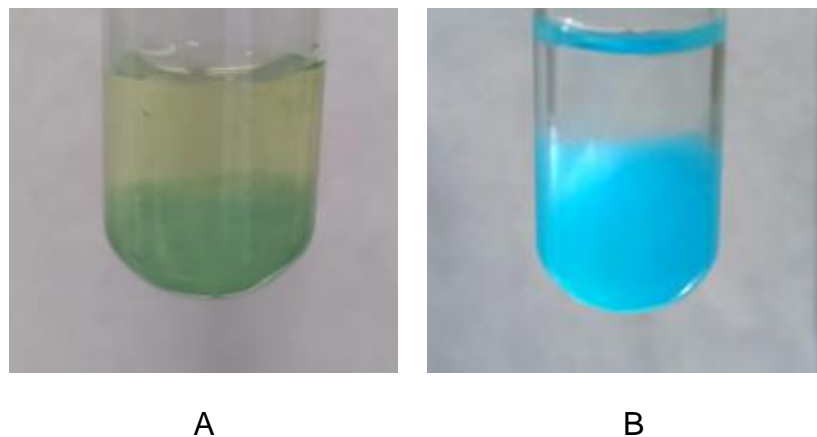
Figura 36 – Teste qualitativo de iodeto de potássio separado de sais interferentes em pH 8, temperatura de 25 °C, por 4200 s



Fonte: autora do texto

Na Figura 37 A e B estão as soluções do iodo coletado em 40 °C, estas se apresentaram bastante azuladas, com formação de precipitado indicando pouca ou nenhuma dissolução de iodo.

Figura 37 – Teste qualitativo de iodeto de potássio, recuperado na presença de interferentes em 40°C, pH 8, utilizando salto de potencial (A) e onda quadrada (B)

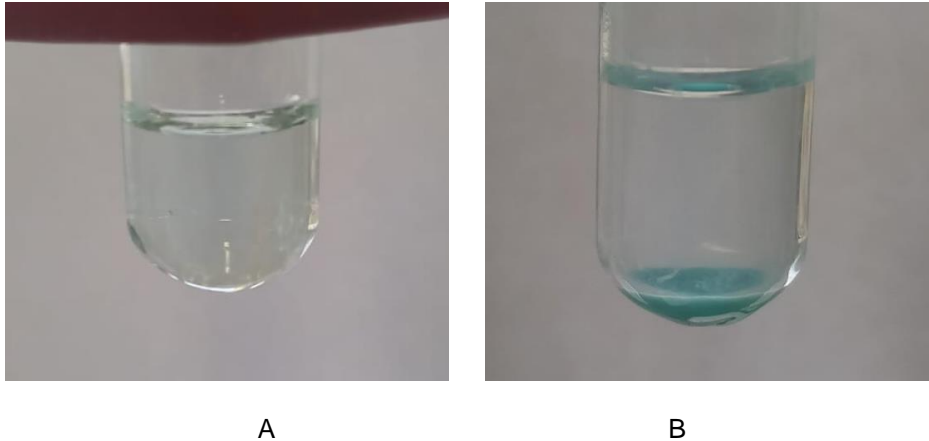


Fonte: autora do texto

Na Figura 38 estão as colorações obtidas em 60 °C, na separação realizada por salto de potencial (A) observa-se um tom menos azulado e, apesar de não ter nenhuma nuance de coloração marrom, é possível que haja uma quantidade pequena de iodo, que tenha reagido para formar CuI_2 , além da ausência de precipitados. No entanto, em onda quadrada (B) pode-se observar a formação de um precipitado azul característico de Cu(OH)_2 . É importante salientar que em 60 °C a solução com as espécies torna-se mais agitada, formando bolhas que ocasionalmente estouram

causando a expulsão de solução pelo coletor, contaminando o que foi separado anteriormente, as vezes causando também perda de solução.

Figura 38 – Teste qualitativo de iodeto recuperado de interferentes Mo, Te e Ru em pH 8 e 60 °C utilizando salto de potencial (A) e onda quadrada (B)



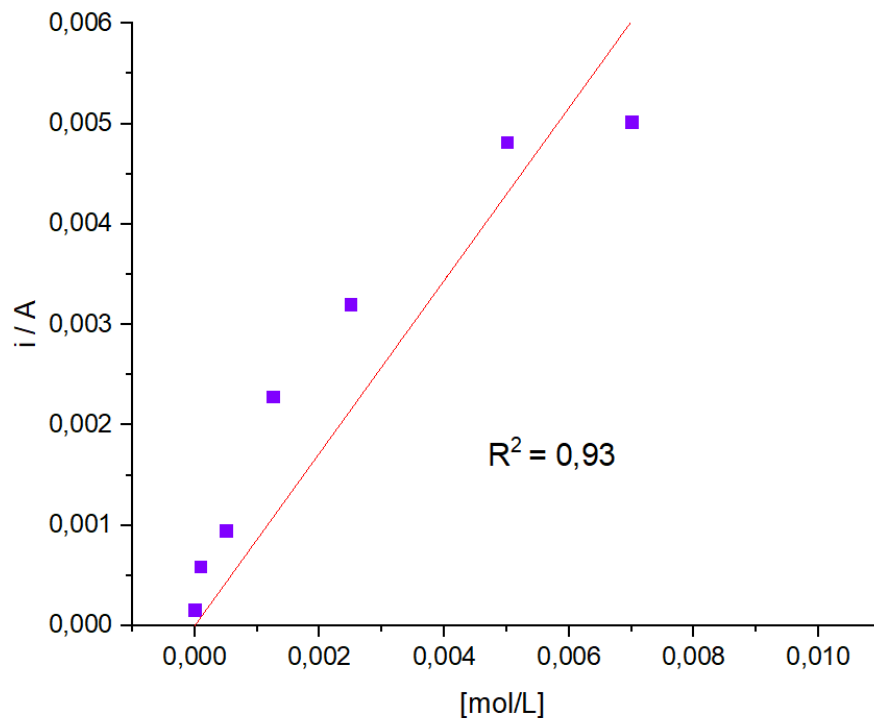
Fonte: autora do texto

7.2.3 Análise quantitativa de iodeto de potássio separado na presença de interferentes

A análise quantitativa do iodo capturado após a separação eletroquímica tem o objetivo de avaliar o funcionamento do processo de separação, confirmar os melhores parâmetros para a reação redox, principalmente no que diz respeito a soluções menos concentradas, além de estabelecer o rendimento do processo, considerando as limitações da célula (vedação, vazamentos, entre outros) e a corrente limite da reação.

A curva de calibração foi realizada a partir de uma regressão linear simples, com pontos obtidos através dos experimentos amperométricos em soluções de iodeto de potássio com concentração conhecida. O gráfico resultante, apresentado na Figura 39, teve o valor de R-quadrado igual a 0,93, indicando boa proximidade dos dados com a linha de regressão ajustada.

Figura 39 – Curva de calibração realizada com soluções padrão de iodeto de potássio em meio ácido



Fonte: autora do texto

Os cálculos para a verificação da porcentagem de iodeto coletada foram realizados utilizando a Equação 32 para calcular o valor, em gramas, do iodeto de potássio coletado, assim como o valor inicial de iodeto de potássio, em gramas, nas soluções 0,001 mol/L, 0,005 mol/L e 0,01 mol/L, respectivamente, a partir das Equações 28, 29 e 30. Para o cálculo do rendimento igualou-se o valor inicial a 100% e, sabendo o valor final, foi encontrada a porcentagem correspondente, de modo que se o valor do rendimento for igual a 50%, isto significa que metade do valor inicial de iodo foi capturado, por exemplo.

- Iodeto submetido à separação em solução-tampão ácida (pH 5)

Os resultados a seguir dizem respeito aos testes quantitativos de iodo separado dos interferentes: molibdênio, telúrio e rutênio, em solução-tampão pH 5.

Na Tabela 6 estão os resultados obtidos na temperatura de 25 °C, é possível observar que o maior valor de rendimento nestes parâmetros corresponde a 29,9% com a separação realizada por aplicação de potencial na forma de onda quadrada e concentração inicial de 0,01 mol/L. Este resultado está de acordo com os resultados anteriores em que a voltametria de iodeto de potássio nestes parâmetros apresentou-

se como reações quase-reversíveis, com picos de oxidação e redução facilmente identificáveis, assim como os testes qualitativos que indicaram a presença de iodo em maior quantidade. Nestes parâmetros notam-se maiores rendimentos em amostras que foram separadas utilizando a aplicação de potencial na forma de onda quadrada, isto porque os intervalos de 50 mV permitem que o iodeto seja oxidado aos poucos, de forma que não sobrecarregue a solução de hidróxido de potássio quanto à ressolubilização de iodo vapor.

Em relação à aplicação de potencial, nota-se que maiores valores de rendimento são obtidos quando se aplica potencial na forma de onda quadrada. Sendo 13,9% em 0,01 mol/L, 18,6% em 0,005 mol/L e 29,9% em 0,001 mol/L. Estes valores obtidos correspondem praticamente ao dobro dos valores obtidos em salto de potencial, sendo esses iguais a 5,6% em 0,01 mol/L, 9,1% em 0,005 mol/L e 12,1 % em 0,01 mol/L.

Tabela 6 – Dados quantitativos da separação de iodo em 25 °C e pH 5

Concentração (mol/L)	Forma de aplicação de potencial	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento
0,001	Salto de potencial	0,0025	0,00014	5,6%
0,001	Onda Quadrada	0,0025	0,00035	13,9%
0,005	Salto de potencial	0,0125	0,0014	9,1%
0,005	Onda Quadrada	0,0125	0,0023	18,6%
0,01	Salto de potencial	0,025	0,0030	12,1%
0,01	Onda Quadrada	0,025	0,0075	29,9%

Fonte: autora da dissertação

Na Tabela 7 estão descritos os resultados da separação de iodo na temperatura de 40°C. Observa-se ao que aumentar a temperatura de 25 °C para 40 °C há um grande aumento de rendimento da separação de iodo, na concentração de 0,001 mol/L. Aplicando o potencial na forma de salto de potencial houve um aumento de 5,6% para 33,5%, enquanto nesta mesma concentração para onda quadrada foram obtidos valores de 45,1% contra 13,9% em 25 °C.

Pode-se dizer que o aumento de rendimento é maior em menores concentrações e que houve menor discrepância entre a separação por onda quadrada e salto de potencial, quando comparado a 25°C.

O aumento da temperatura é um fator que aumenta a cinética desta reação, tornando-a mais rápida, além de manter de forma mais eficiente o iodo na forma de vapor e aumentar a agitação geral da solução e o arraste de N₂ facilitando sua chegada ao recipiente com KOH, desta forma, é possível que o intervalo com aplicação de 50 mV que ocorre em onda quadrada tenha menos efeito que em 25 °C em que a reação e o arraste ocorrem mais lentamente.

Tabela 7 – Dados quantitativos da separação do iodo em 40 °C e pH 5

Concentração (mol/L)	Forma de aplicação de potencial	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento
0,001	Salto de potencial	0,0025	0,00084	33,5%
0,001	Onda Quadrada	0,0025	0,0011	45,1%
0,005	Salto de potencial	0,0125	0,0022	17,3%
0,005	Onda Quadrada	0,0125	0,0018	14,1%
0,01	Salto de potencial	0,025	0,0050	20,1%
0,01	Onda Quadrada	0,025	0,0075	13,3%

Fonte: autora da dissertação

A Tabela 8 refere-se aos dados obtidos nas amostras de iodo separadas na temperatura de 60 °C. Verifica-se inicialmente que os valores de rendimento, de modo geral, são menores quando comparados aos das temperaturas anteriores. Este resultado se mostra coerente com a voltametria em que todos os elementos estão presentes (Figura 21), em que não é possível definir os picos de iodo devido à grande interferência dos elementos rutênio e telúrio. Além disto, como dito anteriormente, a

temperatura da solução de KOH, que também está por volta de 60 °C, torna-se um obstáculo para a ressolubilização do iodo. Todos os experimentos em 60°C foram realizados com o coletor submerso em água gelada (Figura 9 B), mas, devido ao vapor proveniente do banho-maria, não foi possível manter a temperatura da água por todo o tempo.

O melhor resultado obtido nestes parâmetros foi igual a 13,6% em 0,001 mol/L, com a aplicação de potencial por salto de potencial. Este valor é maior que o obtido em 25 °C, que corresponde a 5,6% nestas mesmas condições, e menor que o obtido em 40 °C, que corresponde a 33,5%.

É possível perceber que em soluções mais concentradas, ocorre menor discrepância entre os valores de rendimento para separação por salto de potencial e onda quadrada. Em 0,005 mol/L em salto de potencial foi obtido o rendimento de 3,8%, enquanto em onda quadrada o rendimento obtido foi de 3,7%. Já em 0,01 mol/L o rendimento obtido para a separação realizada por salto de potencial foi de 4,1%, enquanto em onda quadrada o valor corresponde a 6,1%.

Comparando os valores de rendimento obtidos nestas condições pode-se inferir que, de modo geral, o aumento de temperatura diminui o rendimento da separação em altas concentrações.

Tabela 8 – Dados quantitativos da separação de iodo em pH 5 na temperatura de 60°C

Concentração (mol/L)	Forma de aplicação de potencial	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento
0,001	Salto de potencial	0,0025	0,00034	13,6%
0,001	Onda Quadrada	0,0025	0,00023	9,3%
0,005	Salto de potencial	0,0125	0,00048	3,8%
0,005	Onda Quadrada	0,0125	0,00046	3,7%
0,01	Salto de potencial	0,025	0,0010	4,1%
0,01	Onda Quadrada	0,025	0,0015	6,1%

Fonte: autora do texto

- Iodo submetido à separação em solução-tampão básica (pH 8)

Os dados abaixo correspondem aos testes quantitativos realizados nas amostras de iodo em KOH provenientes do processo de separação em meio básico.

A tabela 9 corresponde aos resultados obtidos na temperatura de 25 °C, sabe-se que em pH 8 as reações ocorrem mais lentamente e irreversivelmente (Figura 12) e que há grande interferência do elemento rutênio, principalmente na concentração de 0,01 mol/L.

Na concentração de 0,001 mol/L, em meio ácido, foram obtidos os valores 5,6% para salto de potencial e 13,9 % para onda quadrada, enquanto em meio básico foi obtido 28,8% para salto de potencial e 21,4% para onda quadrada, pode-se então considerar um aumento de rendimento em pH 8 para soluções mais diluídas em 25°C.

Em 0,005 mol/L, em meio ácido, são encontrados os valores de 9,1% para salto de potencial e 18,6% para onda quadrada. Comparando ao meio básico, em que foram obtidos os valores de 8,8% e 3,5%, pode-se observar uma queda de rendimento.

Ainda, em 0,01 mol/L os valores de 12,1% e 29,9% foram obtidos em meio ácido para salto de potencial e onda quadrada, respectivamente, enquanto em meio básico os valores obtidos correspondem a 8,1% e 7,0%.

Por fim, pode-se inferir que em soluções mais diluídas realizar a separação em meio básico torna-se mais promissor em 25°C, enquanto em soluções mais concentradas o meio ácido conduz a melhores rendimentos.

Observa-se também que, ao contrário do que ocorre em meio ácido, em 25°C a separação de iodo é favorecida pela aplicação de potencial na forma de salto de potencial.

Tabela 9 – Dados quantitativos da separação de iodo em 25 °C e pH 8

Concentração (mol/L)	Forma de aplicação de potencial	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento
0,001	Salto de potencial	0,0025	0,00072	28,8%
0,001	Onda Quadrada	0,0025	0,00053	21,4%
0,005	Salto de potencial	0,0125	0,0022	8,8%
0,005	Onda Quadrada	0,0125	0,00044	3,5%
0,01	Salto de potencial	0,025	0,0020	8,1%
0,01	Onda Quadrada	0,025	0,0018	7,0%

Fonte: autora do texto

Os resultados obtidos em 40 °C (Tabela 10), especialmente para a concentração de 0,01 mol/L (1,4% para salto de potencial e 2,3% para onda quadrada) mostraram-se muito inferiores aos obtidos em 25 °C (28,8% para salto de potencial e 21,4% para onda quadrada), neste mesmo valor de pH. Na concentração de 0,005 mol/L, que em 25 °C correspondeu a 8,8% em salto de potencial e 3,5% em onda quadrada, os resultados para 40 °C sofreram pequena queda para 5,8% em salto de potencial e pequeno aumento para 5,6% em onda quadrada. Por outro lado, em

menores concentrações o efeito contrário é observado, rendimentos mais altos com 15,9% para salto de potencial e 11,2% para onda quadrada foram alcançados em 40 °C, quando comparados aos valores obtidos nesta concentração em 25 °C (8,1% para salto de potencial e 7,0% para onda quadrada).

Este resultado coincide com os resultados anteriores, que mostram que nesse pH e temperatura há influência do elemento Ru, que sofre reações redox no mesmo potencial de oxidação do iodo. Observa-se, ainda, pouca influência da aplicação de potencial nos resultados, pois os valores obtidos foram próximos tanto em onda quadrada como em salto de potencial.

Tabela 10 – Dados quantitativos da separação de iodo em 40 °C e pH8

Concentração (mol/L)	Forma de aplicação de potencial	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento
0,001	Salto de potencial	0,0025	0,000035	1,4%
0,001	Onda Quadrada	0,0025	0,000058	2,3%
0,005	Salto de potencial	0,0125	0,00073	5,8%
0,005	Onda Quadrada	0,0125	0,00070	5,6%
0,01	Salto de potencial	0,025	0,0040	15,9%
0,01	Onda Quadrada	0,025	0,0028	11,2%

Fonte: autora da dissertação

Na Tabela 11 estão descritos os resultados obtidos na separação do iodeto na temperatura de 60 °C em pH básico. Observa-se uma queda de rendimento em relação às temperaturas anteriores, se comparado ao resultado obtido em 25 °C, concentração de 0,01 mol/L, há mudança de 28,8% (salto de potencial) e 21,4% (onda quadrada) para 1,2% em 60 °C tanto para onda quadrada quanto para temperatura.

Os resultados são condizentes com os voltamogramas realizados anteriormente, tanto dos elementos em conjunto quando separados, que indicaram

influência de rutênio na separação, reações irreversíveis e mais lentas do I, além de grande escape do iodo molecular. Cabe ressaltar que em 60 °C, a solução se agita, ocasionalmente formando bolhas e expulsando gotas da solução capturada, o que pode contribuir para a falta de reprodutibilidade dos resultados.

Por fim, pode-se observar maiores rendimentos quando aplicado o potencial na forma de salto de potencial, esta diferença se torna mais expressiva quando utilizadas soluções de 0,01 mol/L, em que obteve-se 9,9% em salto de potencial e 3,3% em onda quadrada.

Tabela 11 – Dados quantitativos da separação de iodo em 60 °C e pH 8

Concentração (mol/L)	Forma de aplicação de potencial	Massa inicial (g)	Massa final (g)	Rendimento
0,001	Salto de potencial	0,0025	0,00030	1,2%
0,001	Onda Quadrada	0,0025	0,00053	1,2%
0,005	Salto de potencial	0,0125	0,00017	1,4%
0,005	Onda Quadrada	0,0125	0,00070	5,6%
0,01	Salto de potencial	0,025	0,0024	9,9%
0,01	Onda Quadrada	0,025	0,00082	3,3%

Fonte: autora da dissertação

7.3 Projetos futuros

Após a análise dos resultados obtidos é possível idealizar projetos futuros que facilitem a separação do iodo, assim como a realização de estudos mais aprofundados.

Primeiramente é necessário o desenvolvimento de uma célula que seja altamente vedada, com um sistema troca de calor que permita o resfriamento da solução de coleta do iodo, especialmente no que diz respeito a 60°C.

Para evitar possíveis contaminações causadas por respingos no coletor de iodo quando bolhas de ar são formadas, pode-se desenvolver uma célula maior e mais alta, em que a solução com os íons interferentes não estejam tão próximas do coletor.

Um maior controle de gás nitrogênio também traria aspectos positivos para a separação pois, em alguns momentos, o súbito aumento da quantidade de gás ou, ainda, a formação de bolhas expulsou a solução da célula pela saída do coletor, perdendo assim solução já purificada e contaminando o restante.

É interessante desenvolver um sistema com camisa que possa ser conectado a fontes de aquecimento para melhor controle das temperaturas de separação.

8 CONCLUSÕES

Em conclusão, a técnica de voltametria cíclica, utilizada para estudar o comportamento eletroquímico dos elementos iodo, molibdênio, telúrio e rutênio, permitiu a identificação de picos bem definidos em pH ácido, de reações quase-reversíveis, do elemento iodo para todos os valores de temperatura. Por outro lado, em pH básico os voltamogramas de iodeto de potássio resultaram em picos mal desenvolvidos de reações irreversíveis, baixo valor corrente e, portanto, mais lentas.

Quanto aos outros elementos estudados o rutênio mostrou-se como o principal interferente das reações redox de iodo em todas as concentrações e temperaturas para meio básico devido à formação dos oxi-hidróxidos, e em 60 °C, na concentração de 0,01 mol/L para meio ácido. O molibdênio não se mostrou interferente em meio ácido, enquanto em meio básico apresentou reações de redução no potencial em que ocorre a reação redox do iodo. O telúrio, apresenta reações de redução em pH básico para todas as concentrações e temperaturas, assim como em 60 °C para pH ácido, principalmente na concentração de 0,001 mol/L.

A voltametria cíclica realizada com todos os elementos em conjunto, indicou picos bem desenvolvidos em pH 5 nas concentrações de 0,01 mol/L e 0,005 mol/L para as temperaturas de 25 °C e 40 °C. Nas concentrações de 0,001 mol/L e na temperatura de 60°C os voltamogramas se mostraram com pouca definição o que dificulta a identificação do potencial em que ocorreu a reação de oxidação do iodo, é possível que as reações redox dos outros elementos como o telúrio, causem a formação de picos conjuntos formados pelas reações ocorrendo simultaneamente no mesmo valor de potencial.

Os experimentos qualitativos indicaram principalmente a dificuldade para a realização da separação do iodo em 60 °C, pois em todos os testes a coloração permaneceu azulada, indicando que a reação com iodeto para a formação de iodeto de cobre II não ocorreu suficientemente. Quanto à aplicação do potencial, em pH 8 foram obtidas colorações amarronzadas em cronoamperometria, e colorações azuladas em onda quadrada, indicando melhor separação do iodo com a cronoamperometria neste meio.

Com os experimentos quantitativos em meio ácido, o maior rendimento obtido foi em 40 °C, na concentração de 0,001 mol/L, com aplicação de potencial na forma de onda quadrada com resultado igual a 45,15%. Outros resultados de alto rendimento

foram 25 °C, na concentração de 0,01 mol/L, com aplicação de potencial na forma de onda quadrada, igual a 29,94% e em 60 °C, na concentração de 0,001 mol/L em salto de potencial igual a 13,61%. Os piores experimentos obtidos nesse meio ocorreram nas concentrações de 0,005 mol/L e 0,01 mol/L na temperatura de 60 °C.

Em meio básico conclui-se que há queda de rendimento, tornando mais difícil a separação do iodo. No entanto, em 25 °C, na concentração de 0,001 mol/L foram obtidos os valores de 28,82% e 21,38% pela aplicação de potencial na forma de salto de potencial e onda quadrada, respectivamente. Em maiores temperaturas é possível realizar mais facilmente a separação em altas concentrações, em baixas concentrações a reação redox ocorre muito rapidamente e resulta em menores rendimentos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

American Cancer Society. **Surgery for Thyroid Cancer**. 2019. Disponível em: <https://www.cancer.org/cancer/thyroid-cancer/treating/surgery.html>. Acesso em: 29 jun. 2022.

AMINE, Aziz; MOHAMMADI, Hasna. **Amperometry**. Encyclopedia of Analytical Science (3 ed), Mohammedia, p. 85-98, 2019.

ANDRADE, João Carlos de. Determinações Iodométricas. **Revista Chemkeys**, Campinas, n. 2, p. 1-6, fev. 2001.

ARAÚJO, E. B. A utilização do elemento tecnécio-99m no diagnóstico de patologias e disfunções dos seres vivos. *Química Nova Escola*, v. 6, p. 31-35, 2005.

ATKINS, Peter; LORETTA. **Princípios de Química**: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2012.

BAKIRHAN, Nurgul K.; KAYA, Sariye Irem; A OZKAN, Sibel. Basics of electroanalytical methods and their applications with quantum dot sensors. **Electroanalytical Applications of Quantum Dot-Based Biosensors**, p. 37-80, 2021. Elsevier. <http://dx.doi.org/10.1016/b978-0-12-821670-5.00011-7>.

BARD, Allen J.; FAULKNER, Larry R.. **Electrochemical Methods**: fundamentals and applications. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2001.

BIGNARDI, Aline Moraes Teixeira, **Desenvolvimento de método de redução dos rejeitos líquidos no processo de produção de Mo-99 pela fissão de U-235: dissolução ácida**, 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Orientador: João Alberto Osso Junior.

BRETT, Christopher M. A.; BRETT, Ana Maria Oliveira. **Electrochemistry**: principles, methods, and applications. New York: Oxford University Press Inc., 1994.

Comissão Nacional de Energia Nuclear. **BULA GERADOR IPEN-TEC**. Rio de Janeiro: CNEN, 2015.

Comissão Nacional de Energia Nuclear. **O Que é o RMB - Reator Multipropósito Brasileiro**. 2021. Disponível em: <https://www.gov.br/cnen/pt-br/rmb/o-que-e-o-rmb-reator-multiproposito-brasileiro>. Acesso em: 23 jun. 2022.

COMPTON, Richard G; LABORDA, Eduardo; WARD, Kristopher R. **Understanding Voltammetry**: simulation of electrode process. Singapore: Imperial College Press, 2013.

Conselho Regional de Farmácia do Estado de São Paulo. **Radiofármacos**. São Paulo: Conselho Regional de Farmácia do Estado de São Paulo, 2019. Disponível em: <http://www.crfsp.org.br/images/cartilhas/radiofarmacia.pdf>. Acesso em: 25 jun. 2022.

COOPER, R. A. Iodine revisited. **International Wound Journal**, v. 4, n. 2, p. 124-137, jun. 2007. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1742-481x.2007.00314.x>.

DAMASCENO, MARCOS O. **Estudo de rotas de purificação em processos de produção de Mo-99 e I-131 de fissão / Study of purification routes in production processes of fission Mo-99 and I-131**. 2019. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/SP, São Paulo. 160 p. Orientador: Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini. DOI: [10.11606/T.85.2019.tde-07062019-161112](https://doi.org/10.11606/T.85.2019.tde-07062019-161112)

DIAS, Luís Alberto Pereira. **DESENVOLVIMENTO DE UM MÉTODO DE PRODUÇÃO DE ¹³¹I PELA TÉCNICA DE DESTILAÇÃO A SECO DO ÓXIDO DE TELÚRIO IRRADIADO**. 2001. Dissertação (Mestrado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2001.

EL-ABSY, M. A. *et al.* Sequential distillation of fission-produced radioiodine and radoruthenium from sulfuric acid solutions. **Journal Of Radioanalytical And Nuclear Chemistry**, Budapest, v. 261, n. 01, p. 163-172, 2004.

EVANS, Dennis H.; O'CONNELL, Kathleen M.; PETERSEN, Ralph A.; KELLY, Michael J.. Cyclic voltammetry. **Journal Of Chemical Education**, v. 60, n. 4, p. 290, abr. 1983. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/ed060p290>.

GONZÁLEZ-IBARRA, A.A.; NAVA-ALONSO, F.; DÁVILA-PULIDO, G.I.; CARRILLO-PEDROZA, F.R.; RODRÍGUEZ-FLORES, A.M.. Dissolution behavior of elemental tellurium and tellurium dioxide in alkaline cyanide solutions. **Hydrometallurgy**, [S.L.], v. 203, p. 105702, ago. 2021. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105702>.

HAFFNER, Robert Christopher. **Verification of I-131 Yield from the Neutron Irradiation of Tellurium**. 2018. 80 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Nuclear Engineering, University Of Tennessee, Knoxville, 2018

Instituto Nacional de Câncer. **Estimativa 2023: incidência de câncer no Brasil**. Rio de Janeiro: Inca, 2022.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. **CENTRO DE RADIOFARMÁCIA**. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=632. Acesso em: 24 jun. 2022.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. **Radioisótopos na medicina**. 2016. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=40&campo=5854. Acesso em: 27 jun. 2022.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. **Reator Multipropósito Brasileiro**. Disponível em: https://www.ipen.br/portal_por/portal/interna.php?secao_id=2773. Acesso em: 24 jun. 2022.

KLLNGLER, R. J.; KOCHI, J. K. Electron-Transfer Kinetics from Cyclic Voltammetry: quantitative description of electrochemical reversibility. **The Journal Of Physical Chemistry**, Indiana, v. 1, n. 85, p. 1731-1741, fev. 1981.

KOSMINSKY, Luís e BERTOTTI, Mauro. Estudos eletroquímicos sobre a redução de iodato em superfícies modificadas por filmes de óxidos de molibdênio. 1999, Anais.. Tabuleiro dos Martins: CCEN/UFAL, 1999. . Acesso em: 20 jul. 2022.

LEE, J. D., **Química Inorgânica**: um novo texto conciso. São Paulo: Editora Edgard Blucher, 1980.

MATSUMOTO, Flávio M. **Técnicas Eletroquímicas**: voltametria cíclica. Curitiba: UFPR - Setor de Ciências Exatas - Departamento de Química, 2022. Disponível em: http://www.quimica.ufpr.br/fmatsumo/artigo/20162_CQU7035_Voltametria1.pdf. Acesso em: 15 jul. 2022.

Medicina Nuclear Diagnóstico e Terapia. **O QUE É O SPECT/CT?** Disponível em: [https://grupomnd.com.br/noticia/o-que-e-o-specct/#:~:text=O%20SPECT%2FCT%20\(Tomografia%20Computadorizada,parte%20do%20exame%20de%20cintilografia..](https://grupomnd.com.br/noticia/o-que-e-o-specct/#:~:text=O%20SPECT%2FCT%20(Tomografia%20Computadorizada,parte%20do%20exame%20de%20cintilografia..) Acesso em: 07 dez. 2022.

NAZARI, K *et al.* A new method for separation of ¹³¹I, produced by irradiation of natural uranium. **Applied Radiation And Isotopes**, v. 55, n. 5, p. 605-608, nov. 2001. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0969-8043\(01\)00111-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0969-8043(01)00111-7)

PACHECO, W. F. *et al.* Voltametrias: uma breve revisão sobre os conceitos. **Revista Virtual de Química**, Niterói, v. 5, n. 4, p. 516-537, ago. 2013.

PHAM, Tung Cao Thanh; DOCAO, Son; HWANG, In Chul; SONG, Mee Kyung; CHOI, Do Young; MOON, Dohyun; OLEYNIKOV, Peter; YOON, Kyung Byung. Capture of iodine and organic iodides using silica zeolites and the semiconductor behaviour of iodine in a silica zeolite. **Energy & Environmental Science**, v. 9, n. 3, p. 1050-1062, 2016. Royal Society of Chemistry (RSC). <http://dx.doi.org/10.1039/c5ee02843d>.

RIBEIRO, Tânia Jorge Evangelista. **Recentes desenvolvimentos no uso de radiofármacos em diagnóstico e terapêutica**. 2020. 64 f. Dissertação (Doutorado) - Curso de Ciências Farmacêuticas, Faculdade de Farmácia, Universidade de Lisboa, Lisboa, 2020.

RUDNIK, E.; SOBESTO, J.. Cyclic Voltammetric Studies of Tellurium in Diluted HNO₃ Solutions. **Archives Of Metallurgy And Materials**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 270-277, 1 jun. 2011. Walter de Gruyter GmbH. <http://dx.doi.org/10.2478/v10172-011-0030-z>.

SAJI, Viswanathan S.; LEE, Chi-Woo. Molybdenum, Molybdenum Oxides, and their Electrochemistry. **Chemsuschem**, v. 5, n. 7, p. 1146-1161, jul. 2012.

SERRA, Antônio Aaraão; BARBOZA, Jayne Carlos de Souza. **Eletrodos e Potenciometria**. Lorena: Escola de Engenharia de Lorena, 2019.

SGOUROS, George; BODEI, Lisa; MCDEVITT, Michael R.; NEDROW, Jessie R.. Radiopharmaceutical therapy in cancer: clinical advances and challenges. **Nature Reviews Drug Discovery**, [S.L.], v. 19, n. 9, p. 589-608, 29 jul. 2020. Springer Science and Business Media LLC. <http://dx.doi.org/10.1038/s41573-020-0073-9>.

SILVA, Priscila Pereira; GUERRA, Wendell. Rutênio. **Química Nova na Escola**, São Paulo, v. 34, n. 2, p. 99-100, maio 2012.

SKOOG, Douglas *et al.* **Fundamentos de Química Analítica**. 2. ed. São Paulo: Cengage Learning, 2014

SOPHOCLEOUS, Marios; ATKINSON, John K.. A review of screen-printed silver/silver chloride (Ag/AgCl) reference electrodes potentially suitable for environmental potentiometric sensors. **Sensors And Actuators A: Physical**, [S.L.], v. 267, p. 106-120, nov. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.sna.2017.10.013>.

SUMIYA, Luiz Carlos do Amaral. **ESTUDO DE PARÂMETROS RELEVANTES NA IRRADIAÇÃO DE ^{124}Xe , VISANDO A OTIMIZAÇÃO NA OBTENÇÃO DE ^{123}I ULTRA-PURO NO CICLOT**

RON CYCLONE-30 DO IPEN-CNEN/SP. 88 f. Tese (Doutorado) - Curso de Tecnologia Nuclear - Aplicações, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2006.

TERREMOTO, Luís Antônio Albiac. **Fundamentos de Tecnologia Nuclear: Reatores**. São Paulo: Divisão de Ensino – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), 2004.

TICIANELLI, Edson A.; GONZALEZ, Ernesto R.. **Eletroquímica: princípios e aplicações**. São Paulo: Editora da Universidade de São Paulo, 2013.

VELIZ, Danny Giancarlo Apaza. **Dosimetria em terapia radioablativa com iodo 131**. 2019. 65 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Física Aplicada À Medicina e Biologia, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto, 2019.

WANG, Deli. Redox chemistry of molybdenum in natural waters and its involvement in biological evolution. **Frontiers In Microbiology**, v. 3, Article 427, p. 1-7, dez. 2012. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fmicb.2012.00427>.

WU, Tingjun; KIM, Jiwon; MYUNG, Nosang V.. Electrochemical Mechanism of Tellurium Reduction in Alkaline Medium. **Frontiers In Chemistry**, v. 8, n. 84, 3 mar. 2020. Frontiers Media SA. <http://dx.doi.org/10.3389/fchem.2020.00084>.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações.
