

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Desenvolvimento de um procedimento para a separação de ^{57}Co e ^{58}Co , na forma "livre de carregador", a partir de alvos de níquel irradiados.

LUIZ FERNANDO LOPES GUIMARÃES

Orientador: Prof. Dr. Kenneth E. Collins

Tese de Mestrado

1979

À Maria Amélia, minha esposa,
pelo amor e incentivos espontâneos
proporcionados em todos os momentos.

Aos meus pais,
por permitirem uma existência e
educação em um excelente clima
de amor e tranquilidade.

Aos meus filhos,
pelo convívio diário
repleto de amor e alegrias.

Aos meus irmãos,
pelo constante apoio e confian-
ça que me dedicam.

A G R A D E C I M E N T O S

- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, meus especiais agradecimentos pela amizade, pelos ensinamentos, pela eficiência e dedicação com que realizou a orientação deste trabalho.
- À Profa. Dna. Carol E. Collins pelo apoio e colaboração espontânea que foram de grande proveito na realização deste trabalho e na obtenção deste título.
- Aos Profs. do Departamento de Análises Clínicas, Toxicológicas e Bromatológicas da FFORP - USP (Ribeirão Preto), por me terem iniciado no campo da pesquisa.
- Aos Profs. do Departamento de Física e Química da FFORP - USP (Ribeirão Preto) pelo apoio e incentivos à obtenção deste título.
- A cada colega do grupo "Collins" por estar sempre pronto a prestar a sua valiosa colaboração.
- Ao Prof. Fernando Mauro Lanças pelas sugestões e colaboração prestada durante a revisão deste trabalho.
- À Smta. Tereza Cristina L. Guimarães pela colaboração prestada no trabalho datilográfico.
- À direção, professores e funcionários do Instituto de Química da Unicamp, cujo alto sentido de colaboração e apoio permitiu a realização deste trabalho em um ambiente amigável.
- Ao Sr. Aparecido J. de Almeida pela colaboração prestada no laboratório de Radioquímica.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pela bolsa concedida durante a realização deste trabalho.

I N D I C E

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I - <u>INTRODUÇÃO: SEPARAÇÃO DE Co, Ni E OUTROS METAIS</u> <u>POR CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA</u>	1
A. CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	2
1. CROMATOGRAFIA DE TROCA CATIONICA.....	5
2. CROMATOGRAFIA DE TROCA ANIÔNICA.....	9
3. PROBLEMA NA SEPARAÇÃO DE METAIS.....	14
4. RADIONUCLÍDEOS NA FORMA "LIVRE DE CARREGADOR"...	15
B. SEPARAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE Co DE GRANDES QUANTIDADES DE Ni.....	17
1. INFORMAÇÃO GERAL.....	17
2. CASO ESPECIAL: PREPARAÇÃO DE ⁵⁷ Co E ⁵⁸ Co NA FORMA "LIVRE DE CARREGADOR".....	18
3. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS DE ANÁLISE UTILIZA- DOS NESTAS PREPARAÇÕES.....	19
C. SUMÁRIO.....	22
CAPÍTULO II - <u>OBJETIVO E PLANEJAMENTO DO TRABALHO</u>	24
CAPÍTULO III- <u>EXPERIMENTAL: GENERALIDADES</u>	27
A. REAGENTES.....	28
B. MEDIDAS DE ATIVIDADES DO COBALTO-57.....	29
C. MÉTODOS ANALÍTICOS.....	31

CAPITULO IV - <u>EXPERIMENTAL: DESENVOLVIMENTO DOS METODOS ANALITICOS</u>	37
A. PREPARAÇÃO DO ALVO DE NIQUEL PARA A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA.....	38
1. ESCOLHA DO ÁCIDO PARA O ATAQUE DO ALVO DE NIQUEL.....	39
2. ESTUDO DAS MELHORES CONDIÇÕES PARA A DISSOLUÇÃO DO ALVO.....	40
3. ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO DO HCl USADO NA DISSOLUÇÃO DO $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	47
4. DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE HCl 6M NECESSÁRIO PARA A DISSOLUÇÃO DO $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	49
5. ESQUEMA RECOMENDADO PARA A PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO A SER CROMATOGRAFADA.....	51
B. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE Co(II) DE Ni(II) E IMPUREZAS METÁLICAS.....	54
1. COLUNA.....	54
2. RESINA.....	55
2.1. Tratamento da resina na coluna.....	55
2.2. Determinação da quantidade ideal de resina.....	58
3. ELUENTES.....	70
3.1. Concentração do eluente.....	70
3.2. Quantidade do eluente.....	81
4. ESQUEMA DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO	81
CAPITULO V - DISCUSSÕES E CONCLUSÕES.....	84
CAPITULO VI - REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	88

F I G U R A S

Figura I.1	6
Figura I.2	11
Figura III.1	30
Figura III.2	32
Figura III.3	33
Figura III.4	34
Figura IV.1	41
Figura IV.2	48
Figura IV.3	50
Figura IV.4	52
Figura IV.5	56
Figura IV.6	61
Figura IV.7	62
Figura IV.8	63
Figura IV.9	65
Figura IV.10	67
Figura IV.11	69
Figura IV.12	74
Figura IV.13	78
Figura Iv.14	83

TABELAS

Tabela I.1	8
Tabela III.1.....	35
Tabela III.2.....	35
Tabela IV.1	39
Tabela IV.2	44
Tabela IV.3	44
Tabela IV.4	45
Tabela IV.5	45
Tabela IV.6	59
Tabela IV.7	66
Tabela IV.8	68
Tabela IV.9	72
Tabela IV.10.....	76
Tabela V.1	85

R E S U M O

O presente trabalho descreve o desenvolvimento de um procedimento para a obtenção de ^{57}Co e ^{58}Co - na forma "livre de carregador" - a partir de alvos de níquel irradiados, respectivamente, no ciclotron e reator nuclear.

O alvo de níquel irradiado é colocado em um frasco de refluxo contendo HCl concentrado e aquecido com agitação, até a dissolução total do alvo. Após a eliminação total do dissolvente por evaporação, os cristais obtidos de cloreto dos metais são solubilizados em HCl 6 M. Assim, o alvo encontra-se em uma forma conveniente para ser cromatografado.

A separação do radiocobalto de seus contaminantes é feita numa coluna de vidro contendo resina de troca aniônica. O sistema de eluente consta de HCl em várias concentrações. O radiocobalto na forma "livre de carregador" é eluído em HCl 4 M.

O procedimento descrito neste trabalho apresenta como vantagem, quando comparado aos citados na literatura, o fato de utilizar pequenas quantidades de resina e de eluentes, consistente com a minimização de impurezas estranhas do procedimento.

Outra vantagem marcante do nosso procedimento é que ele possibilita a eliminação de impurezas contaminantes do níquel usado como alvo (tais como cobre, ferro e zinco), assim como de impurezas radioativas formadas por reações nucleares secundárias (tais como ^{55}Fe e ^{65}Zn).

A B S T R A C T

The present work describes the development of a procedure for obtaining ^{57}Co and ^{58}Co - "carrier-free" - from nickel targets irradiated in a cyclotron and in a nuclear reactor, respectively.

The irradiated nickel target is stirred in a flask containing concentrated HCl at reflux until complete dissolution of the target. After complete elimination of the solvent by evaporation, the metal chloride crystals obtained are dissolved in 6 M HCl. The target is now in a convenient form to be chromatographed.

The separation of the radiocobalt from its contaminants is done in a glass column containing anion exchange resin. The eluents consist of HCl in various concentrations. The "carrier free" radiocobalt is eluted with 4 M HCl.

The procedure described in this work shows the advantage, when compared with literature procedures, of using small amounts of both resin and eluent, resulting in the minimization of impurities from these sources the separation procedure.

Another notable advantage of this procedure is that it permits the elimination of contaminants arising from impurities in the nickel used as target (such as copper, iron and zinc), as well as radioactive impurities formed by secondary nuclear reactions of these species (such as ^{55}Fe and ^{65}Zn).

A. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Em 1935, Adams e colaboradores /A.1/ mostraram que resinas sintetizadas a partir do catecol e formaldeído, eram capazes de remover o ferro do cloreto férrico e também os cátions da água do Rio Tâmis. Por outro lado, observaram que resinas sintetizadas a partir da anilina e formaldeído removiam os ânions dos ácidos acético, clorídrico, sulfúrico e nítrico. A cromatografia de troca iônica foi uma consequência lógica deste trabalho.

Das técnicas analíticas usualmente empregadas em separação e purificação de metais, a cromatografia líquida utilizando do coluna contendo resinas de troca iônica é uma das que oferecem maiores recursos, ao lado da extração por solvente. O alto poder de resolução deste tipo de cromatografia foi inicialmente demonstrado na separação de terras raras e outros produtos de fissão do urânio, durante a II Guerra Mundial, por Tompkins e colaboradores /T.1/. Isto foi um grande estímulo para novos estudos e pesquisas neste campo. Assim, a análise cromatográfica de troca iônica aplicada à separação e purificação de cátions recebeu, nestas últimas décadas, contribuições valiosas traduzidas pelos trabalhos de diversos pesquisadores.

Discutiremos as condições empregadas nos diversos trabalhos descritos na literatura que realizaram separações cromatográficas de Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II). Dentre os vários aspectos, discutiremos principalmente tipos de resinas, dimensões da coluna, eluentes e suas concentrações, quantidades dos metais cromatografados e algumas outras particulari-

dades de interesse para a nossa pesquisa.

Na cromatografia de troca iônica emprega-se alguns parâmetros que possuem valores constantes, quando utilizadas condições pré estabelecidas. Estes parâmetros são importantes nos estudos do comportamento dos íons frente ao trocador iônico, e os considerados com maior frequência são /D.1/:

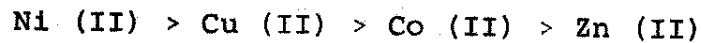
- a - seletividade do trocador
- b - fator de separação
- c - coeficiente de seletividade
- d - coeficiente de distribuição

Todos estes parâmetros referem-se à maior preferência da resina de troca iônica por um determinado íon em relação a um outro íon. Os fatores principais que regem esta preferência são:

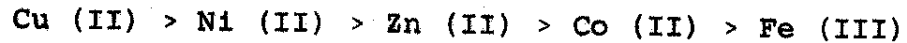
- a - número de carga das espécies iônicas
- b - volume das espécies iônicas solvatadas
- c - pares iônicos ou ligações formadas entre as espécies iônicas e os centros ativos da resina
- d - a semelhança dos grupos orgânicos das espécies iônicas com os componentes da resina
- e - a força de interação existente entre as espécies iônicas e o seu co-íon.

Como resultado destes fatores, temos algumas seqüências de seletividade que são citadas por Dilts /D.1/, para alguns tipos de resinas. Para os cátions de nosso interesse estas seqüências são as seguintes:

- a - nas resinas contendo grupos sulfônicos como centro ativo



b - nas resinas quelantes contendo grupos iminodiace-
tatos



Neste último caso, a extensão total do coeficiente de seletividade entre os íons é algumas centenas de vezes maior que no primeiro caso. Isto mostra a melhor seletividade das resinas quelantes.

Sabemos que quando a força iônica de uma solução aumenta, a atividade do íon na solução deverá mudar. Desde que o fator de separação, o coeficiente de seletividade e o coeficiente de distribuição na troca iônica sejam todos definidos em termos de atividade molar, seus valores numéricos deverão mudar com a força iônica. Quando a força iônica da solução é aumentada, o coeficiente de atividade para os íons varia diferentemente causando uma mudança na seletividade das resinas de troca iônica.

Tremillon /T.2/ estudou os fatores de separação para pares de íons metálicos em função da força iônica. Ele notou que a mudança de comportamento na resina de troca iônica não era uniforme com a mudança da força iônica. Para o par de íons Co(II)-Zn(II), não houve mudança no coeficiente de seletividade com o aumento da força iônica. Entretanto para os pares iônicos Co(II)-Ni(II) e Zn(II)-Ni(II), a seletividade decresceu com o aumento da força iônica.

Devido a estas mudanças na seletividade causadas pela variação da força iônica do meio, é que podemos realizar separações de pequenas quantidades, assim como de quantidades muito grandes, de determinados íons.

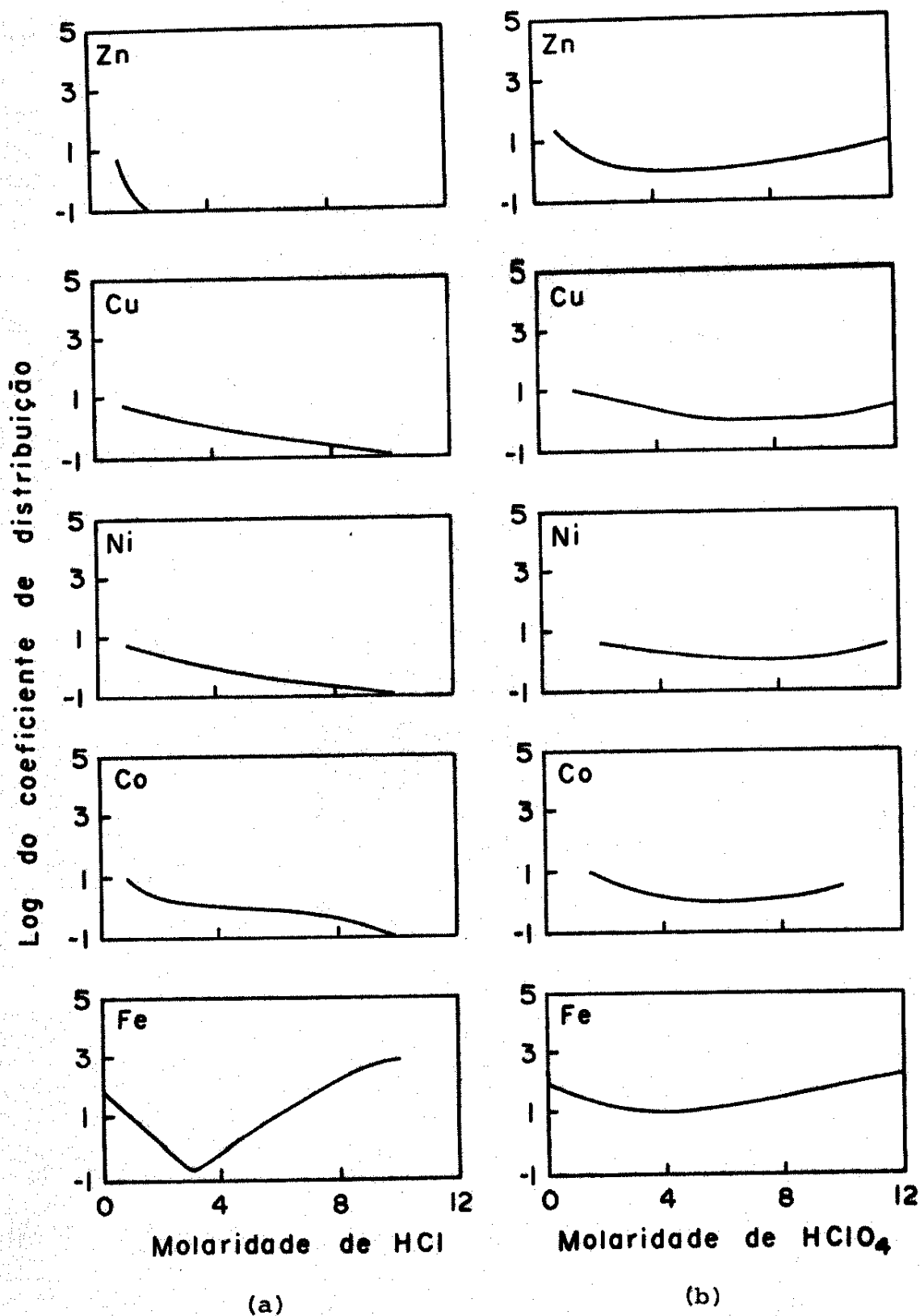
A separação de íons metálicos por cromatografia de troca iônica depende, principalmente, de dois efeitos: a seletividade do trocador iônico e a seletividade de equilíbrio complexo íon na solução. A associação entre os cátions e ânions complexantes diminui a carga positiva, ou mesmo a modifica para carga negativa, modificando assim a retenção do íon pelo trocador. Na presença de altas concentrações de ânions complexantes, como por exemplo cloreto, os íons metálicos são removidos dos trocadores de cátions ou retidos pelos trocadores de ânions. As separações cromatográficas dos metais de transição, que nos interessam, dependem intensamente deste fator.

Os únicos íons metálicos que normalmente não formam complexos, a não ser aquo-complexos ou íons hidratados, são os íons dos metais alcalinos e alcalinos terrosos.

1. CROMATOGRAFIA DE TROCA CATIONICA

A cromatografia de troca cationica tem sido empregada com alta seletividade nas separações de íons dos metais alcalinos, alcalinos terrosos e terras raras. Para os íons dos metais de transição interna, já não acontece o mesmo, pois a seletividade é muito baixa, como foi notado por Nelson e colaboradores /N.1/. Eles estudaram a retenção de um grande número de elementos, em soluções de ácido perclórico e ácido clorídrico, pela resina cationica, Dowex 50 X4, em função da molaridade destas soluções. Os resultados foram apresentados na forma de uma tabela periódica, sendo que na fig. I.1 mostramos os valores encontrados para os cátions que nos interessam.

Figura I.1. Comportamento dos cátions Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(III) e Zn(II) em resina de troca catiônica, Dowex - 50 X4, em função da molaridade dos eluentes, HCl e HClO_4 /N.1/.



Na fig. I.1 podemos notar a semelhança entre o comportamento da maioria dos cátions. Isto mostra a ausência de uma alta seletividade entre eles para a resina de troca catiônica, Dowex 50 X4, em soluções de ácido clorídrico e soluções de ácido perclórico. Esta ausência de uma alta seletividade, é um fator que limita a separação destes íons por cromatografia de troca catiônica usando soluções aquosas como eluentes.

A seguir, surgiram trabalhos que testaram vários tipos de resinas catiônicas e soluções eluentes, visando conseguir uma mudança na seletividade do trocador catiônico ou mesmo na seletividade do equilíbrio complexo-íon.

A associação de um ânion comum em solução aquosa para formar complexos é reforçada pela adição de solvente não aquoso, que diminui a constante dielétrica. A diminuição da constante dielétrica, aumenta a força entre os íons e conseqüentemente favorece a associação ou formação de complexos. Esta influência do solvente orgânico foi notada por Fritz e colaboradores /F.1 e F.2/ e confirmada por outro pesquisador /G.1/. Eles notaram que em misturas de água-acetona e água-álcool, contendo 60-80 % da fase orgânica, metais que formam complexos com íon cloreto foram mais facilmente eluídos da resina de troca catiônica do que em água, e como conseqüência a seletividade da separação aumentou. Assim, o cobalto foi eluído seletivamente pelo ácido clorídrico, de uma coluna de troca catiônica, depois do níquel. O zinco foi eluído em seguida, na frente dos íons que não formaram complexos estáveis com o cloreto.

Dadone e colaboradores /D.2/ estudaram o comportamento dos íons Mn(II), Cd(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Al(III) e Fe(III) em resina de troca catiônica Dowex 50W X8 (200-400 mesh,

forma NH_4^+) em soluções de ácido tartárico com concentrações variando entre 0,1 a 1,0 M, e valores de pH até 10. Determinaram os valores dos coeficientes de distribuição para diversas condições de molaridade e pH. Eles conseguiram separar 2 mg de cada um destes íons (com exceção do Al(III) que não foi comentado), em uma coluna contendo 25 ml de resina, com as condições e volumes das soluções de ácido tartárico que se encontram na tabela I.1.

Tabela I.1 Eluição de alguns íons, em ácido tartárico, utilizando 25 ml da resina Dowex 50W X8 (200 - 400 mesh, forma NH_4^+) /D.2/.

íons	eluyente: solução aquosa de ácido tartárico			
	concentração	pH	volumes usados (ml)	
	(M)		(a)	(b)
Fe(III)	0,1	3,5	50	50
Cu(II)	0,1	3,5	150	300
Ni(II)	0,1	4,0	180	800
Co(II)	0,1	4,0	280	1200
Cd(II)	0,2	3,5	300	1600
Mn(II)	0,2	4,0	200	1900

(a) - volume necessário para a eluição total de cada íon.

(b) - volume necessário para a eluição de todos os íons.

Na tabela I.1 podemos notar o grande volume utilizado para a eluição de cada um dos íons, assim como para a eluição de todos eles (1900 ml).

Os mesmos autores do trabalho anterior, usando a mesma resina, determinaram os coeficientes de distribuição dos metais Ag(I), Mn(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II), Cd(II) e Fe(III) em soluções de ácido fosfórico com diferentes concentrações /D.3/. Pelos valores dos coeficientes de distribuição encontrados, concluíram que este eluente não conseguia uma boa separação destes íons, em comparação com outros ácidos minerais.

Encontramos um número pequeno de trabalhos que aplicaram a cromatografia de troca catiônica na separação dos cátions de nosso interesse. Além do pequeno número, a quantidade de material empregado nestes trabalhos é muito grande, devido à baixa seletividade destes cátions na resina de troca catiônica.

2. CROMATOGRAFIA DE TROCA ANIÔNICA

A posição de destaque alcançada, atualmente, pela cromatografia de troca aniônica na separação dos metais de transição interna, é devido à formação de complexos aniônicos em sistemas contendo ligantes inorgânicos simples. A diferença de estabilidade existente entre estes complexos é a principal responsável pelas altas seletividades conseguidas.

Em 1953 dois grupos, o de Kraus /K.1/ nos Estados Unidos e o de Jentzsch /J.1 e J.2/ na Alemanha, iniciaram experiências com a cromatografia de íons metálicos em resina de troca aniônica utilizando soluções de ácido clorídrico como eluente.

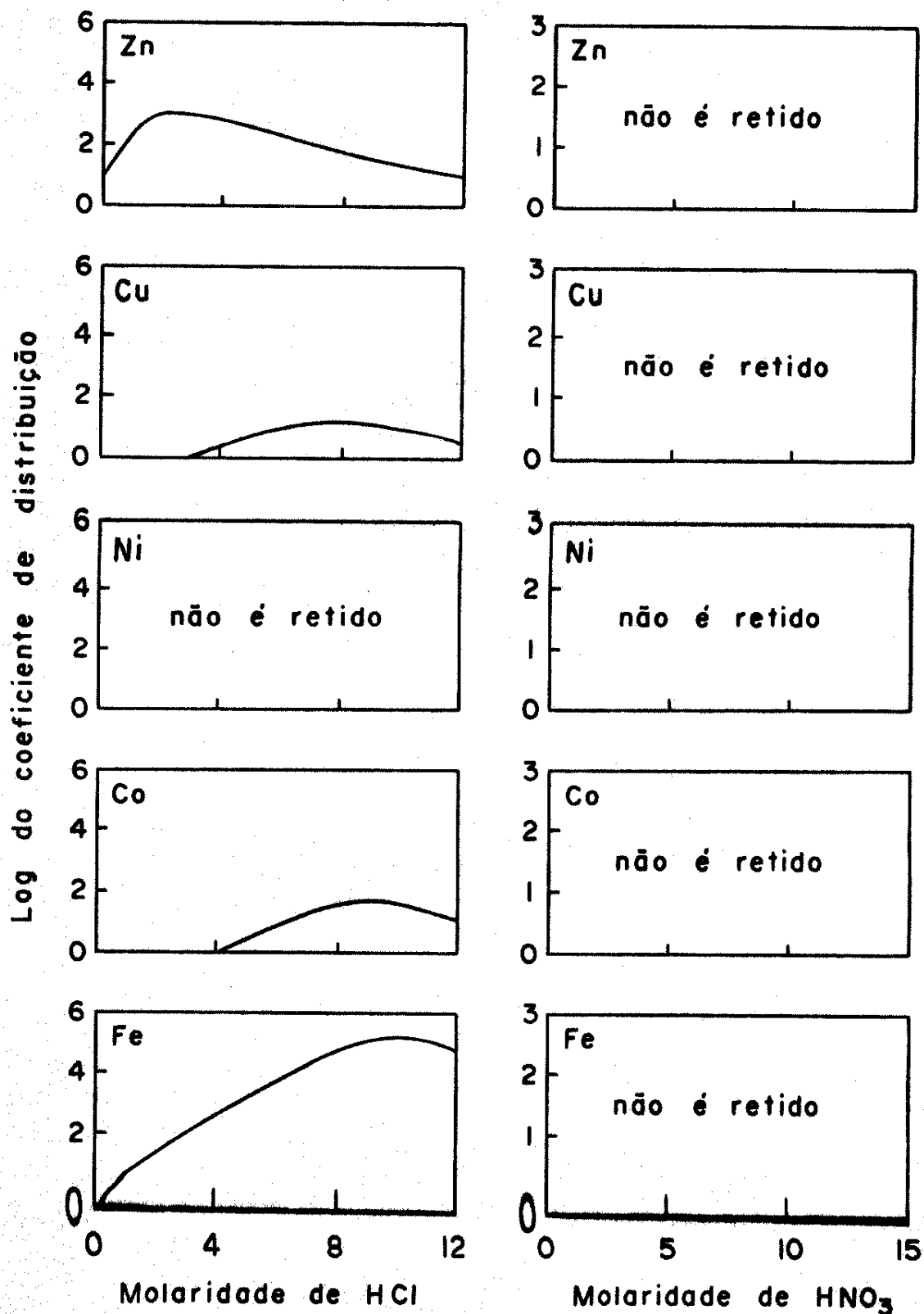
Eles descobriram que vários metais são retidos pela resina de troca aniônica do tipo poliestireno de amônio quaternário e que, em alguns casos, o coeficiente de distribuição sofria grande mudança com a concentração do ácido clorídrico (eluente). Isto possibilitou boas separações cromatográficas. Por exemplo /K.1/ : uma solução contendo seis metais (~ 6 mg de cada um) em ácido clorídrico 12 M, foi colocada no topo de uma coluna com 7,5 ml da resina, Dowex 1 (200 - 230 mesh, na forma Cl^-). Em seguida adicionaram mais ácido clorídrico 12 M sendo que Ni(II) foi eliminado imediatamente, por não ser retido na resina. A concentração do ácido clorídrico foi sucessivamente reduzida e a sequência da eluição dos metais foi a seguinte:

concentração do HCl (M)	metal eluído
6,0	Mn(II)
4,0	Co(II)
2,5	Cu(II)
0,5	Fe(III)
0,005	Zn(II)

A relação do equilíbrio entre o complexo e o íon ficou bem evidenciada para o Co(II), o qual foi retido pela resina na forma de ânions, de cor azul, e eluído como o complexo catiônico $\text{Co}(\text{OH}_2)_6^{2+}$, róseo.

Kraus e colaborador estudaram a retenção de um grande número de elementos, em soluções de ácido clorídrico em diferentes concentrações, quando eluídos em coluna contendo resina aniônica Dowex 1. Os resultados foram apresentados em forma de tabela periódica /K.2/, sendo que na fig. I.2 mostramos os resultados encontrados por estes pesquisadores para alguns cátions que

Figura I.2. Comportamento dos cátions Ni(II), Cu(II), Co(II), Fe(III) e Zn(II) em resina de troca aniônica, Dowex 1, em função da molaridade dos eluentes, HCl /K.2/ e HNO₃/F.3/.



(a)

(b)

nos interessam.

Usando a mesma resina, Faris e colaborador /F.3/ estudaram a retenção de vários elementos em solução de HNO_3 . Na fig I.2 (b) mostramos os resultados por eles encontrados para os mesmos cátions da fig. I.2 (a).

O acréscimo inicial no coeficiente de distribuição dos metais com o aumento da concentração do ácido clorídrico, mostrados na fig. I.2 (a), foi explicado em termos do aumento da formação dos clorocomplexos dos íons metálicos.

Em altas concentrações do íon cloreto, os clorocomplexos da maioria dos metais de transição são ânions. Estes complexos aniônicos podem ser trocados pelos ânions de uma resina de troca aniônica. Podemos indicar isto pelas seguintes reações de equilíbrio:



Nestas equações, R^+Cl^- corresponde à resina aniônica na forma Cl^- .

Quando a concentração do íon Cl^- na solução do metal é aumentada, o equilíbrio de formação do complexo iônico é alterado em favor do complexo tetraclore do metal. Como a maior parte destes ânions é produzida em solução, o equilíbrio da reação de troca iônica é deslocado para a direita, resultando em um aumento na seletividade da resina para o complexo aniônico em relação ao íon cloreto.

O decréscimo no coeficiente de distribuição dos metais com as altas concentrações de ácido clorídrico, mostrado na

fig. I.2 (a), foi sugerido como sendo o efeito do ácido clorídrico /L.1/. Este efeito é devido a uma associação do HCl e Cl^- para formar o íon bicloreto, HCl_2^- , que é retido mais fortemente pela resina do que o próprio Cl^- , diminuindo assim o coeficiente de distribuição dos ânions. Esta descrição justifica o decréscimo do coeficiente de distribuição existente na resina aniônica e não é encontrado na resina catiônica (fig. I.1 (a)).

Os estudos feitos por Herber e colaborador /H.1/ tendo íons Co(II), Zn(II) e Cu(II) em solução de ácido bromídrico, mostraram resultados similares aos das soluções de ácido clorídrico. Desde que o emprego de soluções de ácido bromídrico é menos conveniente, e a maioria dos metais formam complexos mais lábeis com o Br^- do que com o Cl^- , estas soluções não apresentam vantagens para serem utilizadas.

A adição de solvente orgânico estabiliza a formação de complexos, permitindo uma maior retenção dos sais dos metais pelos trocadores de ânions da resina. Neste caso, será requerido uma menor concentração dos agentes complexantes do que em meio aquoso. Isto apresenta uma vantagem prática. As ordens de seletividade são modificadas, e separações improváveis tornam-se possíveis, especialmente entre os elementos pesados. Neste campo de pesquisa, as publicações de Hazan e colaboradores /H.2/ merecem especial atenção, principalmente em dois aspectos. Em primeiro lugar, a formação de pares iônicos sem carga, como $\text{H}^+\text{FeCl}_4^-$, em solução, irá impedir a retenção do íon metálico em resinas de troca catiônica, bem como nas de troca aniônica. Assim, Fe(III) é eluído da coluna de troca aniônica antes do Ni(II) usando como eluente ácido clorídrico em uma mistura acetona-água /H.3/. Em segundo lugar, a menor polaridade dos solventes não dilata a re

sina tanto quanto a água o que pode ser uma vantagem no uso das resinas macroreticulares ou porosas.

Mais alguns ânions que formam complexos carregados negativamente com o cátion podem ser usados. O Co(II) e Fe(III) formam complexos com o ânion tiocianato /T.3/ e o Fe(III) forma complexos com o íon fluoreto /F.4/. Estes complexos podem ser retidos na resina de troca aniônica enquanto outros cátions passam.

O uso de EDTA /M.1/, oxalato /G.2 e S.1/ e outros ânions complexantes, é limitado, pela difícil remoção destes ânions após a separação.

A cromatografia de troca aniônica de metais de transição empregando soluções de ácido clorídrico como eluente, tem encontrado bastante aceitação e proporcionado bons resultados.

3. PROBLEMAS NA SEPARAÇÃO DE METAIS

Desde que a amostra possui grande quantidade de um metal e pequena quantidade de outro, procedimentos convencionais de separação e purificação, não são diretamente aplicáveis nestes casos, sendo que cuidados especiais devem ser introduzidos.

A alta concentração de um dos metais exige o emprego de volumes grandes de resinas e eluentes. Isto, além de baixar o rendimento do processo irá provocar uma purificação incompleta, ou mesmo poderá introduzir contaminantes no metal que se encontra em pequena quantidade.

Este problema de separação de metais com grande diferença de concentração, é o maior problema da preparação de ra-

dionuclídeos "livre de carregador". Isto porque o radionuclídeo é produzido em pequenas quantidades, as quais se encontram diluídas pelos átomos do alvo irradiado.

4. RADIONUCLÍDEOS NA FORMA "LIVRE DE CARREGADOR"

Na separação e emprego de substâncias radioativas, é freqüente a necessidade da preparação de radionuclídeos isolados que não contenham quantidades detectáveis do isótopo estável correspondente. O radionuclídeo obtido nestas preparações, usualmente designado pelo termo "livre de carregador" (ou de "alta atividade específica" indicando uma grande relação entre a atividade obtida e a massa total do elemento), é conseguido, principalmente, por reações nucleares de transmutação.

O maior desenvolvimento na preparação de radionuclídeos em microescala, ocorreu após o descobrimento da radioatividade artificial. O desenvolvimento do ciclotron e dos reatores nucleares, provocou um grande aumento do número e da utilidade de radionuclídeos os quais podem ser produzidos na forma "livre de carregador".

O emprego de técnicas utilizando radionuclídeos "livre de carregador", é essencial em certos tipos de pesquisas e amplamente útil em vários outros. Isto é de fundamental importância para a maior parte das aplicações que envolvem estes radionuclídeos.

A purificação de radionuclídeos na forma "livre de carregador" é importante em diferentes campos de pesquisas, devido à sua grande utilidade. Em química, eles são usados para

estudar fenômenos de adsorção, química dos átomos quentes, como traçadores, e em vários outros problemas em que a microquantidade limita a análise qualitativa e quantitativa. Em biologia ou medicina nuclear*, são usados como marcadores de moléculas ou como traçadores nos estudos de metabolismo, funções biológicas de traços de elementos ou mesmo como fonte para se pesquisar os efeitos biológicos das radiações. Em física, são usados como fonte para certos tipos de medidas físicas, como por exemplo, na caracterização de radiações nucleares de baixa energia, onde o emprego de fontes de pequenas massas é importante para assegurar uma pequena autoabsorção. Outro tipo de emprego desses radionuclídeos, é na preparação de fontes para Espectroscopia Mössbauer.

O desenvolvimento do ciclotron e de reatores nucleares, proporcionou uma melhora nos princípios fundamentais dos processos de separação. Várias técnicas novas, particularmente adaptadas para a separação de radionuclídeos "livre de carregador", têm sido desenvolvidas.

As técnicas químicas que podem ser empregadas em suas manipulações, são limitadas pela microquantidade que a maioria dos trabalhos utiliza. Para grandes quantidades é necessário o uso do controle remoto, devido à intensidade da radiação normalmente envolvida.

Os métodos que têm sido desenvolvidos para a separação de radionuclídeos na forma "livre de carregador" são extremamen

* Em medicina nuclear, o excesso de um isótopo ou molécula marcada pode, em inúmeros casos, prejudicar as medidas do fenômeno a ser observado, e/ou atingir uma dose tóxica para o organismo. Isto pode ser evitado com o uso de isótopos "livre de carregador", o qual não afeta o organismo em grau considerável de toxicidade.

te variados, e dependem de cada problema em particular, mas em sua maioria são baseados nos poucos tipos gerais dos processos de separação tais como:

- a - precipitação
- b - eletrodeposição
- c - volatilização
- d - extração com solventes
- e - cromatografia (troca iônica, adsorção, etc.)

Cada um destes processos foi discutido brevemente por Garrison e colaborador /G.3/, em termos das possibilidades de suas aplicações em problemas de separação de pequenas quantidades do radionuclídeo "livre de carregador", do alvo pai.

B. SEPARAÇÃO DE PEQUENAS QUANTIDADES DE Co DE GRANDES QUANTIDADES DE Ni.

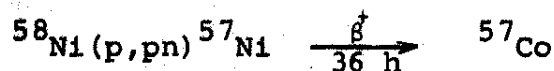
1. INFORMAÇÃO GERAL

Existem amostras em que as quantidades de cobalto e níquel a serem separadas, encontram-se em níveis de concentração bem diferentes. Nos sais de níquel, que contêm o cobalto como um frequente contaminante, e nos alvos de níquel irradiados em ciclotron ou reatores nucleares para a produção de ^{57}Co e ^{58}Co , respectivamente, isto ocorre com frequência. Estes alvos de níquel irradiados possuem pequena quantidade dos radionuclídeos ^{57}Co e ^{58}Co , os quais se encontram diluídos em uma grande quan-

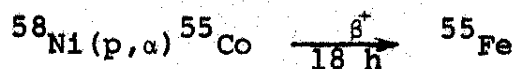
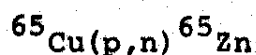
tidade de níquel com algumas impurezas radioativas.

2. CASO ESPECIAL: PREPARAÇÃO DE ^{57}Co E ^{58}Co NA FORMA "LIVRE DE CARREGADOR", A PARTIR DE ALVOS DE NÍQUEL IRRADIADOS.

O ^{57}Co é usualmente obtido pela irradiação de níquel com prótons acelerados em um ciclotron, como produto da reação nuclear:



Esta reação, utilizando prótons com energia de 22 MeV, é a que apresenta rendimento máximo na produção do ^{57}Co e mínimo para os radioisótopos contaminantes ^{56}Co , ^{58}Co e ^{60}Co /K.3/. O inconveniente desta preparação, além da presença do Cu, contaminante comum do níquel metálico, são as reações secundárias /S.2/:



as quais produzem os contaminantes radioativos ^{65}Zn e ^{55}Fe .

A obtenção do ^{58}Co é feita através da irradiação de ^{58}Ni com nêutrons, no reator nuclear, onde ocorre a seguinte reação /C.1/:



O ^{57}Co e ^{58}Co na forma "livre de carregador" são de grande importância em vários campos de pesquisa, quer básica ou

aplicada. Em biologia, o ^{57}Co é usado para marcar complexos de bleomicina, empregados na detecção de tumores /N.2/, assim como a cianocobalamina (vitamina B_{12}) /S.3/, empregada na terapia de anemia perniciosa /P.1/. O ^{58}Co foi usado para marcar o hexacianocobaltato (III) de potássio para estudos hidrológicos /P.2/. Em química, além do emprego destes dois radionuclídeos como traçadores, existe também um grande interesse na preparação de tetrafenilporfirina ou ftalocianinas de cobalto, marcadas através de sínteses ou reações de transferência. Tanto a ftalocianina /N.5, Y.1, N.6 e T.4/ como a tetrafenilporfirina /B.1/, a vitamina B_{12} /N.6/ e a oxihemoglobina /M.2/ são de grande importância em estudos da química dos átomos quentes e bioinorgânica. A maior parte dos trabalhos da área de Espectroscopia Mössbauer, está relacionada com a utilização do ^{57}Co , como sonda /S.4, N.3 e N.4/.

Devido a estas e outras aplicações do ^{57}Co e ^{58}Co , surgiram alguns trabalhos com a finalidade de preparar estes dois radionuclídeos, na forma "livre de carregador", a partir de alvos de níquel irradiados.

3. MÉTODOS CROMATOGRÁFICOS DE ANÁLISE UTILIZADOS NESTAS PREPARAÇÕES.

Na preparação indicada por Case /C.1/ para obter o ^{58}Co através da reação nuclear $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$, foi aconselhado o seguinte procedimento analítico:

a - Dissolver um grama do alvo de níquel metálico ir-

radiado em ácido clorídrico 12 M, e evaporar o excesso de ácido até a secura.

- b - Solubilizar os cristais de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em ácido clorídrico 12 M (usando aproximadamente 100 ml de ácido por grama de níquel do alvo).
- c - Passar a solução obtida através de uma coluna de Dowex 1 (100 mesh, utilizando 70 ml de resina para cada grama de níquel) e lavar a coluna com ácido clorídrico 12 M até eliminar toda a solução verde de níquel(II).
- d - Eluir, finalmente, o ^{58}Co com água destilada.

Para obter o ^{58}Co na forma "livre de carregador", também produzido através da reação $^{58}\text{Ni}(n,p)^{58}\text{Co}$, Peisach /P.1/ usou a cromatografia de troca iônica na separação. Ele dissolveu uma quantidade de carbonato de níquel irradiado correspondente a 1 g de níquel, em ácido clorídrico 9 M. A separação total do $^{58}\text{Co(II)}$ do Ni(II) foi realizada em dois estágios. Inicialmente, a solução foi eluída através de uma coluna contendo 147 ml de Amberlite IRA 400, na qual a maior parte do níquel foi eluída antes de iniciar a eluição do cobalto. Depois, a solução de ^{58}Co , ainda contendo um pouco de Ni(II) , foi passada através de uma outra coluna com 9 ml da mesma resina, onde todo o Ni(II) remanescente foi removido.

Sevast'yanov e colaboradores /S.2/ propuseram a produção industrial de ^{57}Co na forma "livre de carregador" através da reação $^{58}\text{Ni}(p,n)^{57}\text{Ni} \xrightarrow{\beta^+} ^{57}\text{Co}$, onde a irradiação de placas de níquel metálico (até 50g) é feita com prótons acelerados em ciclotron. Como a solubilidade de cloreto de níquel sofre uma grande diminuição com o aumento da molaridade de ácido clorídrico na

solução, eles empregaram concentrações menores do que 9 M e atingiram esta concentração para o íon cloreto com a adição de NiCl_2 ou LiCl . Eles citaram a solução de NiCl_2 (2 a 2,5 M) - HCl (4 a 5 M) como ideal para a separação de microquantidades de cobalto de macroquantidades de níquel. Indicaram o emprego da solução composta NiCl_2 - LiCl - HCl , somente para a separação de cobalto de quantidades bem grandes de níquel, sendo que uma purificação do cloreto de lítio é necessária para remover elementos estranhos e, principalmente, cobalto estável. Após estes estudos, eles realizaram a separação do ^{57}Co dos outros contaminantes. O alvo de níquel irradiado (20-30 g) foi dissolvido em ácido clorídrico concentrado, com adição gradual de peróxido de hidrogênio. No fim da dissolução, a composição da solução foi ajustada em 2 a 2,5 M de NiCl_2 e 5 a 4 M de HCl e eluído numa coluna contendo 30 ml de resina Dowex 1 X8 (100-200 mesh). Após a eluição desta solução padronizada, a coluna foi lavada com ácido clorídrico 9 M (200 ml) para retirar todo o níquel e, em seguida, o ^{57}Co foi eluído com ácido clorídrico 4 M. Para a remoção do Cu(II) e traços de $^{57}\text{Co(II)}$, a coluna foi lavada com 150 ml de ácido clorídrico 4 M, sendo que o ^{55}Fe foi eluído com ácido clorídrico 1 M. Para uma purificação adicional do ^{57}Co , a concentração da solução que o continha foi ajustada a 5 M com respeito ao ácido clorídrico e eluído em outra coluna contendo 27 ml de resina Dowex 1 X8. A seguir, adicionaram à coluna uma solução de ácido clorídrico 5 M. Utilizando este procedimento, a percentagem isolada do ^{57}Co foi 90%. Este trabalho demonstrou a existência de contaminação de cobre, proveniente do próprio alvo, e contaminantes radioativos (^{65}Zn e ^{55}Fe) produzidos através de reações secundárias durante a irradiação.

C. SUMÁRIO

A cromatografia de troca iônica é um dos melhores métodos para a separação de Ni(II), Co(II), Cu(II), Fe(III) e Zn(II). O emprego de resina de troca catiônica requer a utilização de uma grande quantidade de material devido à sua baixa seletividade para estes cátions. Devido à alta seletividade do tipo equilíbrio complexo aniônico-cátions, produzida pelo emprego de complexantes inorgânicos comuns, a resina de troca aniônica colocou a cromatografia de troca iônica na destacada posição que ocupa atualmente.

Todos os métodos de cromatografia de troca aniônica empregados na purificação do ^{57}Co e ^{58}Co na forma "livre de carregador", utilizam o ácido clorídrico para formar complexos aniônicos de diferente estabilidade, os quais sofrem diferentes retenções nas resinas aniônicas.

Cada um destes métodos, encontrados na literatura, possui alguns fatores que nos impediram de utilizá-los.

O método citado por Case /C.1/ aconselha o emprego de ácido clorídrico 12 M para dissolver os cloretos dos metais e introduzi-los na coluna. Neste meio, além da menor retenção do Co(II) pela resina aniônica do que em ácido clorídrico 9 M, temos a desvantagem da necessidade de um grande volume do ácido concentrado para a dissolução total do cloreto de níquel.

O método de Peisach /P.1/ emprega duas colunas, e possui o inconveniente do volume da primeira ser muito grande. Isto provoca, além do aumento da quantidade de contaminantes, uma queda na eficiência do processo e um aumento no tempo de manipula-

ção e exposição do operador à radiação.

O único método de separação, encontrado na literatura, utilizado na preparação do ^{57}Co , a partir de alvos de níquel irradiados, que se preocupou com a purificação do ^{57}Co pela eliminação dos metais Cu(II), Fe(III) e Zn(II), além da grande quantidade de níquel, foi o de Sevast'yanov /S.2/. Contudo, este método é útil para a produção em escala industrial e emprega duas colunas na etapa de separação.

CAPÍTULO - II

OBJETIVO E PLANEJAMENTO DO TRABALHO

O plano inicial deste trabalho visava a preparação de tetrafenilporfirina e/ou ftalocianina de ^{57}Co com alta atividade específica. Para estas preparações iríamos precisar de ^{57}Co na forma "livre de carregador". A obtenção deste radionuclídeo, que parecia fácil inicialmente, tornou-se difícil quando conseguimos somente o alvo de níquel irradiado e não o ^{57}Co na forma "livre de carregador".

No Brasil todos os centros de pesquisa que trabalham com Espectroscopia Mössbauer desenvolvem trabalhos relacionados com o uso de ^{57}Co . Nestes casos, a obtenção das fontes de ^{57}Co tem sido também citada como um dos maiores problemas, por falta de um método que consiga este radionuclídeo com alta atividade específica, a partir dos alvos de níquel irradiados.

Foi então que mudamos o plano inicial, e passamos a trabalhar na obtenção de um procedimento que conseguisse obter ^{57}Co e ^{58}Co , na forma "livre de carregador", a partir de alvos de níquel irradiados.

No capítulo anterior já vimos quais as principais reações nucleares utilizadas para a produção do ^{57}Co e ^{58}Co . As irradiações do níquel, no ciclotron, com prótons de alta energia, podem ser realizadas na Nuclebrás - Rio de Janeiro e as irradiações com nêutrons, no reator nuclear, podem ser efetuadas no IPR - Belo Horizonte.

O principal objetivo deste trabalho, foi desenvolver um procedimento com as seguintes características:

- a - Usar pequenos volumes de material, tanto na etapa da dissolução como na da separação, para evitar a introdução de impurezas.
- b - Eliminar as impurezas que provêm do níquel utili-

zado na irradiação, e as impurezas radioativas que podem ser produzidas, por reações secundárias, durante a irradiação.

- c - Grande rapidez na etapa de separação, para evitar grandes períodos de exposição do operador às radiações, simplificando a blindagem necessária no procedimento. Isto elimina (ou minimiza) a necessidade de se utilizar controle remoto.
- d - Simplicidade na etapa de dissolução e separação, para ser operado por profissionais de nível técnico
- e - Iniciar a obtenção de ^{57}Co na forma "livre de carregador", no nível de alguns milicuries por alvo irradiado, de no máximo 1 g de níquel.

CAPÍTULO - III

EXPERIMENTAL: GENERALIDADES

A. REAGENTES

1. Níquel metálico, adquirido da Carlo Erba (cod. 464364) , na forma de placa com 1 mm de espessura. A pureza fornecida pelo fabricante é 99,5%.

2. Cloreto de níquel hexahidratado, adquirido da Carlo Erba (cod. 46464). As impurezas máximas especificadas pelo fabricante foram:

ferro - 0,003%

cobre - 0,001%

zinco - 0,02%

cobalto - 0,001%

3. Ácido clorídrico concentrado, adquirido da Carlo Erba RPE. A concentração indicada pelo fabricante era 37%, sendo que as impurezas metálicas eram inferiores a 0,00001%. Este ácido foi utilizado para a dissolução do alvo de níquel metálico.

4. Ácido clorídrico 6M, preparado por diluição do concentrado descrito acima. Este ácido foi utilizado para a preparação da solução de cloreto de níquel, a ser cromatografada.

5. Solução de cobalto-57, preparada a partir da fonte obtida Nuclebrás, Rio de Janeiro. Esta foi preparada por solubilização, em ácido clorídrico 0,1 M, partindo do cobalto-57 "livre de carregador", cuja atividade inicial era aproximadamente 0,2 mCi.

6. Resina aniônica AG1 X8 (200 - 400 mesh, na forma cloreto)

adquirida da Bio-Rad. Esta resina foi utilizada no desenvolvimento do método de análise, e o seu pré-tratamento na coluna será discutido no capítulo IV.

7. Eluentes utilizados no método cromatográfico:

HCl 9 M

HCl 4 M

HCl 0,005 M

Estas soluções foram preparadas por diluição de ácido concentrado, descrito anteriormente (item 3).

B. MEDIDAS DE ATIVIDADES DO COBALTO-57

1. DECAIMENTO DO COBALTO-57

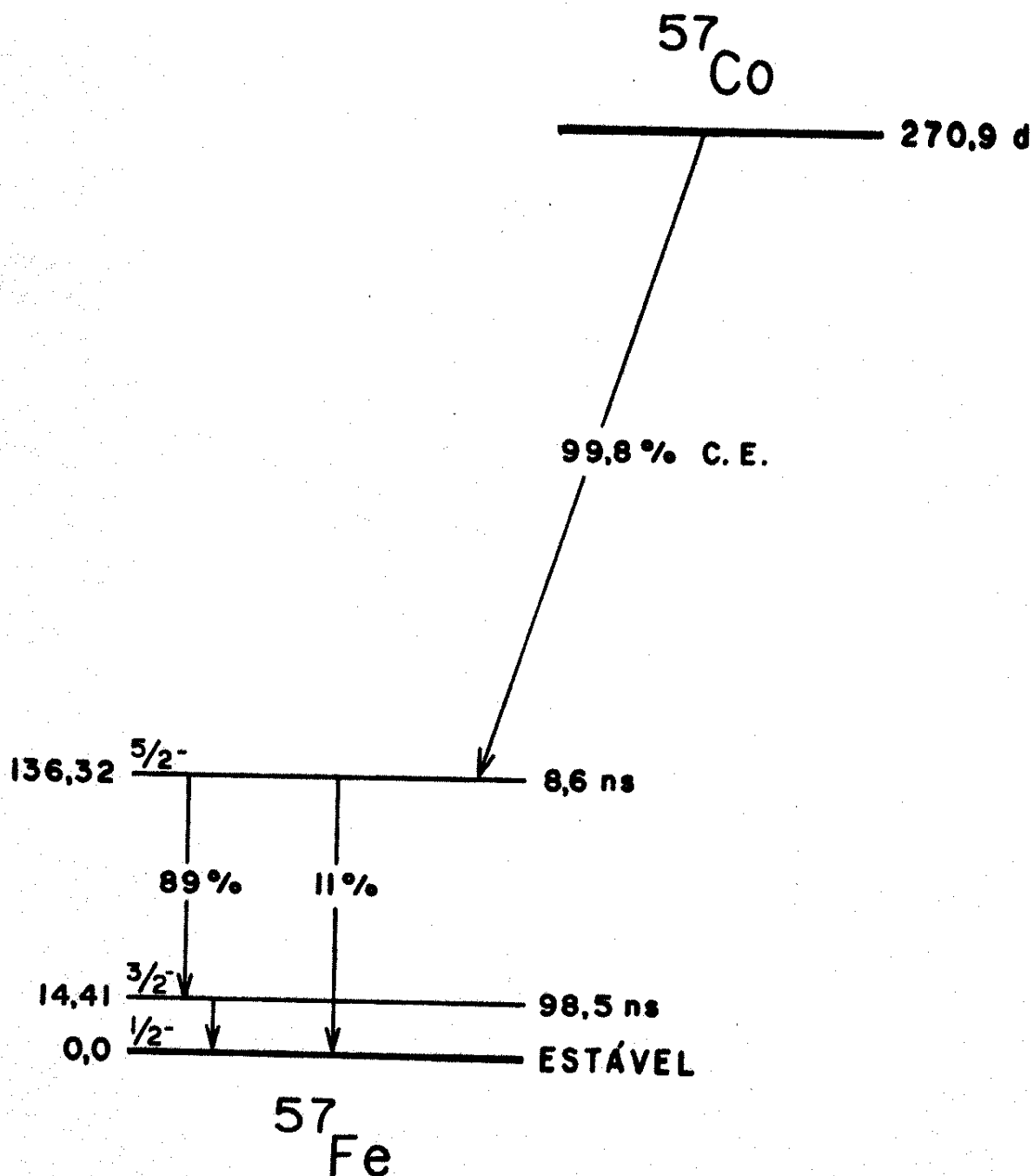
O cobalto-57, com uma meia vida de 270,9 dias /A.2/ decai, por captura eletrônica (C.E.), para ferro-57 em dois diferentes níveis de energia. Quase 100 % do decaimento ocorre para o estado excitado de 136,3 keV, sendo que apenas 0,18% decai para o estado de 706,4 keV (o qual por emissão de raios gama passa para o estado fundamental).

O ferro-57, no estado excitado de 136,3 keV, ao decair para o estado $3/2^-$, emite um raio gama de 121,9 keV, e que ocorre com uma probabilidade de 89%. A probabilidade de de excitação diretamente para o estado fundamental é de 11 %, e ocorre com emissão de um raio gama de 136,3 keV (fig. III.1). O cobalto-57 é facilmente detectado por estas duas emissões.

Figura III.1. Esquema de decaimento do ^{57}Co para o ^{57}Fe , por captura eletrônica /A2/.

ENERGIA DO ESTADO
EXCITADO (keV)

MEIA VIDA DO
ESTADO EXCITADO



2. DETECÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA

Foram utilizados dois sistemas de espectrometria nuclear para detecção e análise dos raios gamas de 121,9 e 136,3 keV obtidos do decaimento do cobalto-57.

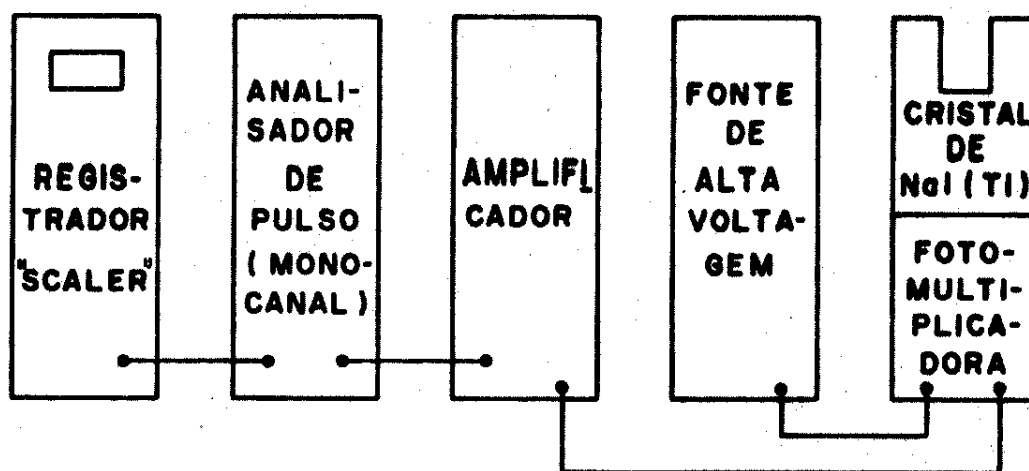
- a - Detector de cintilação "tipo poço", com um cristal de NaI (Tl), acoplado a uma válvula fotomultiplicadora. Esta unidade é conectada a um analisador monocanal Philips, composto das unidades PW4621 e PW4631.
- b - Detector de cintilação "tipo poço", com um cristal de NaI (Tl), acoplado a uma válvula fotomultiplicadora. Esta unidade é conectada a uma unidade modular do tipo NIM (Nuclear Instrument Module) montada em nosso laboratório, cujo esquema encontra-se na fig. III.2.

Os espectros de energia do cobalto-57 (fig. III.3 e III.4) foram obtidos em cada um dos espectrômetros, com o objetivo de determinar as condições adequadas para medir sua atividade nas amostras em estudo. Os parâmetros utilizados para as medidas encontram-se nas tabelas III.1 e III.2.

C. MÉTODOS ANALÍTICOS

1. TESTE PARA NÍQUEL UTILIZANDO DIMETILGLIOXIMA (DMG) /F.5/

Figura III.2. Esquema do contador modular (NIM) para a detecção de raios gama.



Registrador - Hewlett.Packard - Mod. 5590A

Analisador de pulso - Hewlett.Packard - Mod. 5583A

Amplificador - ORTEC - Mod. 472A

Fonte de Alta Voltagem - ORTEC - Mod. 456

Detector e Fotomultiplicadora - Bicron - Mod. 2MW2/2

Observação: O detector de 5 x 5 cm foi blindado com chumbo, para diminuir o ruído do fundo devido às radiações ambientes.

Figura III.3. Espectro gama do ^{57}Co obtido no espectrômetro tipo "poço" Philips.

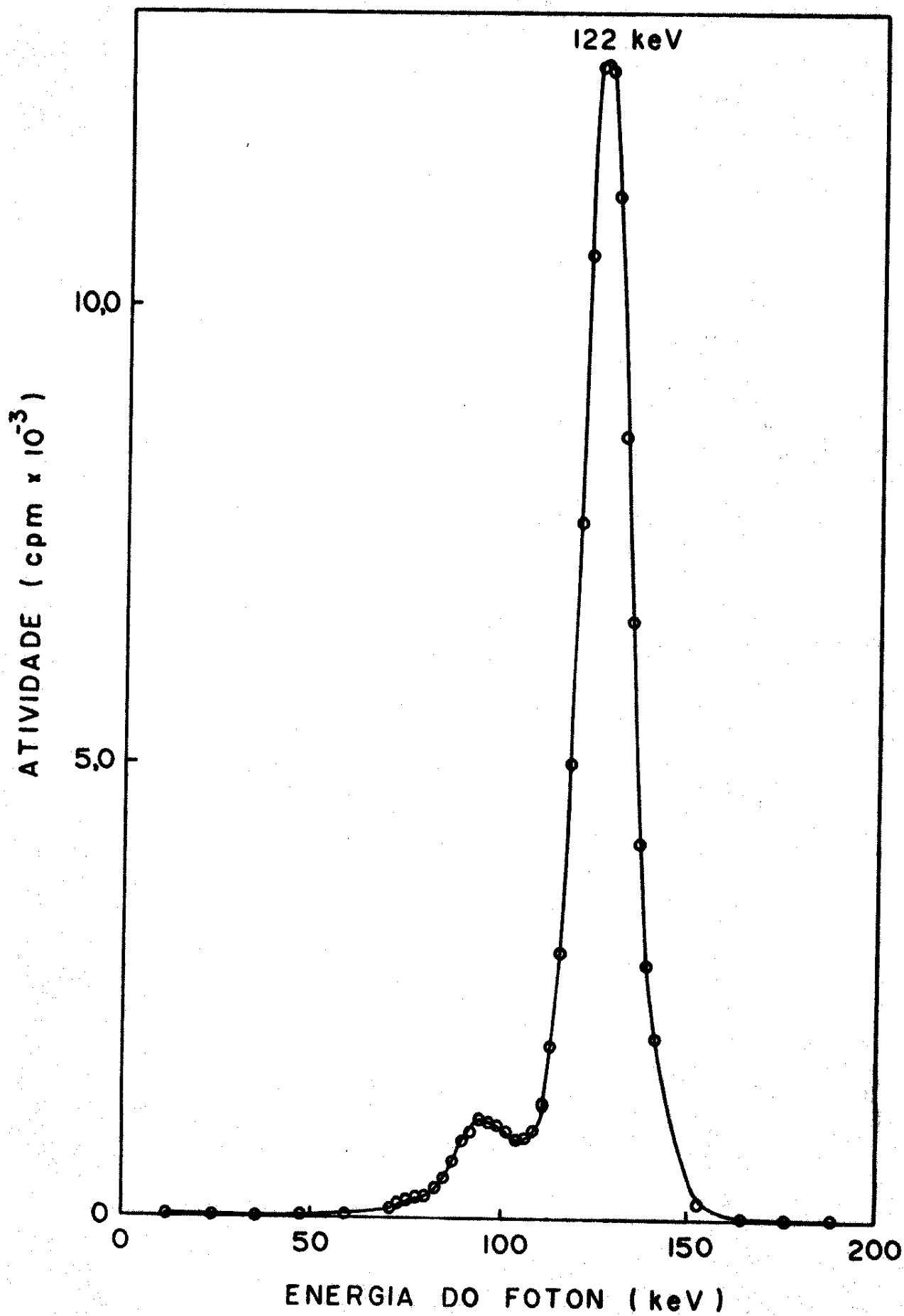


Figura III.4. Espectro gama do ^{57}Co obtido no espectrômetro modular (NIM).

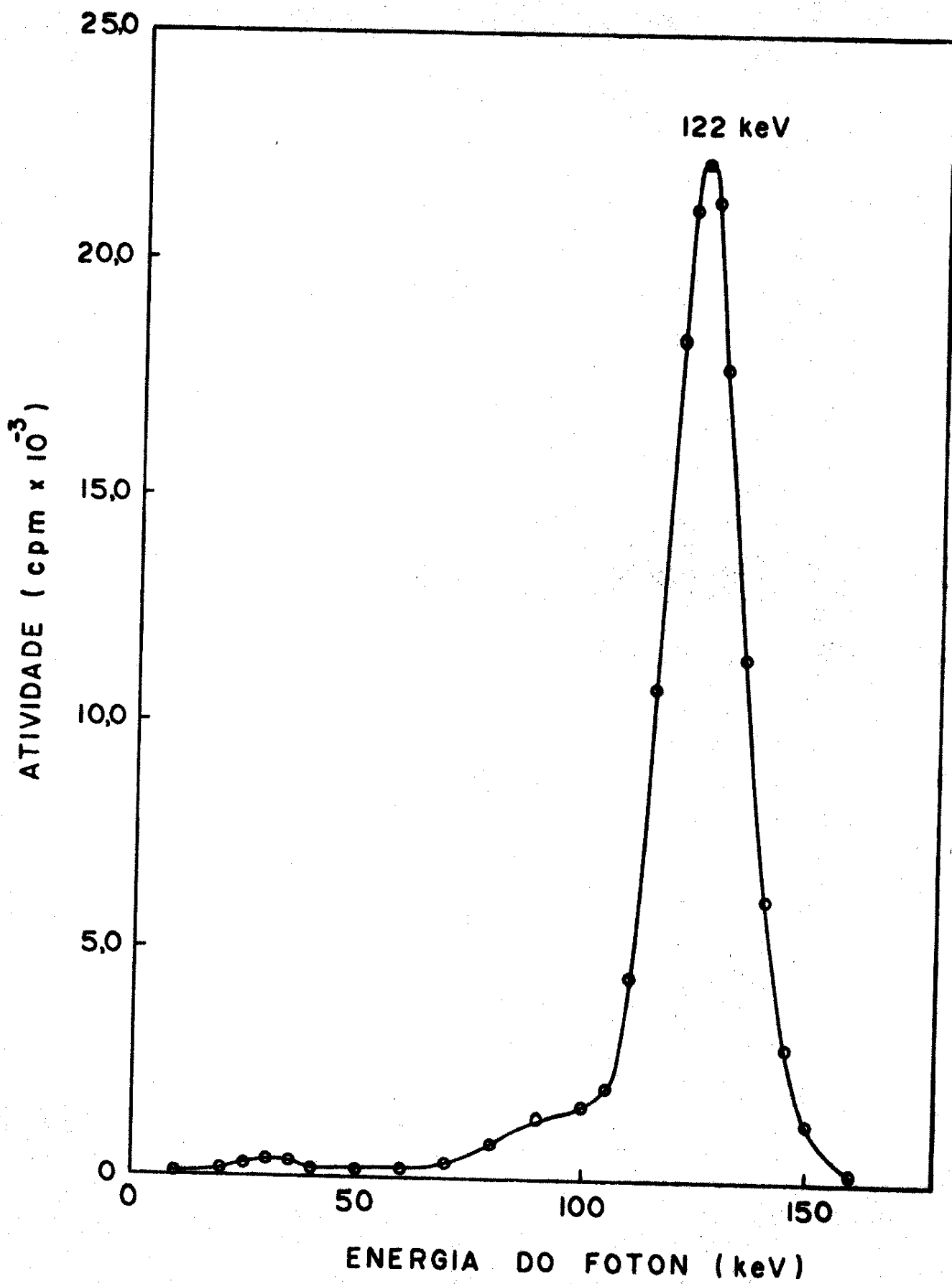


Tabela III.1. Parâmetros usados na medida da atividade do cobalto-57 no contador "tipo poço" Philips.

parâmetros do aparelho	valores estabelecidos
fonte de alta voltagem	900 v
atenuação	1,0 ^{0,0}
nível inferior de energia	110 kev
nível superior de energia	153 kev

Tabela III.2. Parâmetros usados na medida da atividade do cobalto-57 no contador "tipo poço" modular (NIM).

parâmetros do aparelho	valores estabelecidos
fonte de alta voltagem	900 v
ganho do amplificador: ajuste grosso	500
ajuste fino	5,76
analisador de pulso: energia mínima	100 kev
energia máxima	160 kev

Em tubos de ensaio coletou-se 1 ml de solução eluída da coluna (Cap. IV), à qual adicionou-se hidróxido de amônio concentrado até que o meio se tornasse levemente alcalino. Acrescentou-se, a seguir, cinco gotas de solução alcoólica 1% de DMG. A formação de um precipitado indicou teste positivo (+), enquanto que a não formação deste precipitado indicou teste (-). O limite de sensibilidade do teste é 0,02 µg de níquel.

2. TESTE PARA COBRE UTILIZANDO TIOCIANATO FÉRRICO /F.5/

Em tubos de ensaio coletou-se 1 ml de solução eluída da coluna (Cap. IV), à qual foi evaporada até a secura. Acrescentou-se duas gotas de água destilada, duas gotas do reativo tiocianato férrico 0,1 M e quatro gotas de solução de tiosulfato de sódio 0,1 M. A descoloração da solução livre de cobre, é total entre 1,5 a 2 minutos. Caso a solução em análise, contenha até 0,1 µg de cobre a descoloração será instantânea. Para quantidades menores de cobre, a diferença no tempo de descoloração é usada na estimativa de sua concentração.

Estes testes foram acompanhados, utilizando-se uma a mostra isenta de cobre, para fins comparativos.

C A P Í T U L O - I V

EXPERIMENTAL: DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS ANALÍTICOS

A. PREPARAÇÃO DO ALVO DE NÍQUEL PARA A ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

Como a quantidade de cobalto presente no alvo, normalmente encontra-se em uma escala de concentração de microgramas por gramas de níquel, tivemos que estabelecer algumas "medidas" que garantissem, com maior segurança a ausência de contaminantes, assim como não acarretassem perdas do cobalto, durante a preparação.

Entre os procedimentos analíticos possíveis para a dissolução da amostra, escolhemos o ataque por ácidos, no qual evitamos a introdução de grande quantidade de substâncias estranhas. Este Procedimento ainda apresenta algumas vantagens, como por exemplo, a fácil eliminação do excesso do reagente por volatilização e o menor perigo de contaminação com o material do recipiente usado.

Para a dissolução de uma amostra metálica são usados, ácidos não oxidantes (clorídrico, bromídrico, fluorídrico, sulfúrico diluído e perclórico diluído), ácidos oxidantes (nítrico e os ácidos sulfúrico e perclórico concentrados e a quente) ou, então, misturas de ácidos com agentes oxidantes ou complexantes.

A posição do metal na série eletroquímica fornece importantes indicações a respeito de seu comportamento em ácidos não oxidantes. O níquel, que se situa na série eletroquímica acima do hidrogênio, tende a dissolver-se em ácidos não oxidantes, com evolução de hidrogênio, segundo a reação:



1. ESCOLHA DO ÁCIDO PARA O ATAQUE DO ALVO DE NÍQUEL

Evitando a presença de substâncias (como por exemplo: agentes complexantes ou oxidantes) que pudessem acarretar problemas posteriores, escolhemos, para os experimentos preliminares, procedimentos de dissolução que empregassem somente ácidos não oxidantes ou ácidos oxidantes. Então, usando placas de níquel de aproximadamente 1,0 g, testamos a dissolução, a quente, com 10 ml de alguns ácidos mais comuns. A percentagem de dissolução encontrada em cada um destes experimentos, pode ser observada na tabela IV.1.

Tabela IV.1. Percentagem de dissolução das placas de níquel por ataques ácidos.

ácidos testados e suas concentrações	massa da placa (g)	tempo de ataque (h)	% dissolvida da placa
HCl ^E 12 M	1,1067	8,0	18,8
HCl ^E 6 M	1,1471	8,0	11,1
HClO ₄ ^E 6 M	1,1717	8,0	13,1
H ₂ SO ₄ ^E 3 M	1,2127	8,0	6,3
HNO ₃ [§] 5 M	1,0624	8,0	87,2
HNO ₃ [§] 7 M	1,1383	2,5	65,7
HNO ₃ [§] 9 M	1,1695	2,5	71,6
HNO ₃ [§] 12 M	1,2056	2,5	100,0

E - ácido não oxidante

§ - ácido oxidante

Desde os primeiros experimentos com o ácido nítrico, observamos que os resultados demonstravam uma rápida dissolução. Contudo, para a análise cromatográfica, já estava estabelecida a necessidade de termos os metais na forma de cloreto, condição importante para a formação dos cloro-complexos. Assim, ficamos com duas opções para a dissolução do alvo do níquel:

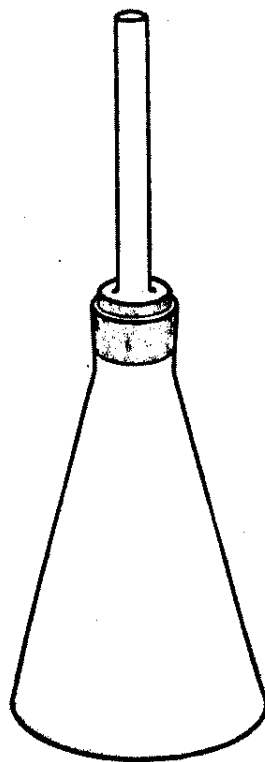
- a - Usarmos o ácido nítrico concentrado na dissolução e posteriormente eliminar o excesso através de evaporação. Finalmente, transformar os produtos que se encontravam na forma de nitrato para a forma de cloreto.
- b - Usarmos o ácido clorídrico concentrado diretamente na dissolução e obtermos como produtos os metais na forma de cloreto.

Optamos pelo procedimento b, neste caso, o tempo necessário para transformar os metais do alvo em seus respectivos cloretos, é aproximadamente igual ao tempo para a mesma transformação pelo procedimento a. Por outro lado, o método b apresenta ainda a vantagem de empregar um menor volume de reagentes e um número menor de manipulações, o que diminui a probabilidade de contaminação do produto.

2. ESTUDO DAS MELHORES CONDIÇÕES PARA A DISSOLUÇÃO DO ALVO

Após a escolha do ácido clorídrico concentrado como o ácido mais adequado para o ataque do nosso alvo, resolvemos

Figura IV.1. Sistema de refluxo empregado na dissolução do al-
vo do níquel. Na conexão temos junta esmerilhada.



estudar alguns parâmetros para melhorar o procedimento.

Inicialmente estabelecemos que não se deve empregar um super aquecimento, o qual provocará uma ebulição tumultuada e como consequência a perda de amostra ou mesmo de ácido clorídrico /0.1/. A presença de agitação se faz necessária, podendo ser feita com o próprio alvo funcionando como "peixinho" da agitação magnética.

Um sistema simples de refluxo (fig. IV.1) foi montado, sendo que seu emprego mostrou uma diminuição no tempo gasto para a dissolução. Isto pode ser atribuído a uma diminuição da perda de ácido clorídrico, por volatilização, durante o aquecimento. Além disto, este sistema de refluxo evitou a perda de solução que poderia ter sido injetada para fora do frasco.

Após fixarmos as condições descritas acima, voltamos a realizar experiências de dissolução do alvo com o intuito de estudarmos a influência da presença de um oxidante no ácido clorídrico concentrado. Todas as experiências, com aquecimento, foram realizadas utilizando o sistema de refluxo, ilustrado na fig. IV.1.

Usamos 5 placas de níquel de aproximadamente 1,0 g cada uma. A primeira delas foi atacada com 10 ml de ácido clorídrico 12 M. A segunda e a terceira sofreram o ataque com uma mistura de 10 ml de ácido clorídrico concentrado e 10 ml de peróxido de hidrogênio (a 30%), adicionado de uma só vez, sendo que uma delas foi aquecida e a outra não. As duas últimas placas foram atacadas com uma mistura de 10 ml de ácido clorídrico concentrado e 2,5 ml de peróxido de hidrogênio (a 30%) adicionados simultaneamente. Em seguida adicionava-se 0,5 ml do

peróxido, cada uma hora. Dessas duas, uma foi aquecida e a outra não. Os resultados destes experimentos, com tempo de duração constante (13 horas), encontram-se na tabela IV.2.

Uma análise dos dados da tabela IV.2, demonstrou que a dissolução mais eficiente foi aquela conseguida com o ácido clorídrico concentrado sem usar peróxido de hidrogênio como oxidante. Provavelmente a presença de peróxido de hidrogênio dilui o ácido clorídrico e, conseqüentemente, diminui a eficiência do ataque. Dentre todos estes testes de dissolução, o que mostrou-se mais aplicável ao nosso sistema foi o ataque com ácido clorídrico concentrado.

Para confirmar a reprodutibilidade do método de dissolução, fizemos o ataque de 4 placas de níquel de aproximadamente um grama cada uma, utilizando o sistema de refluxo, a quente, com ácido clorídrico concentrado. O tempo necessário para a dissolução total é dado pela tabela IV.3.

Conforme será discutido na próxima secção, deste capítulo, os metais provenientes do alvo deverão estar dissolvidos em ácido clorídrico 6 M para serem cromatografados. Então, após a dissolução do alvo em HCl 12 M, devemos evaporar o todo o ácido atacante e adicionar um volume adequado de ácido clorídrico 6 M.

Quando evaporamos o excesso de ácido clorídrico concentrado existente nas soluções dos quatro alvos citados na tabela IV.3., encontramos o cloreto de níquel em uma forma que possuía cor amarela. Determinamos a massa de cada um destes resíduos. Calculamos estequiometricamente a massa de cloreto de

Tabela IV.2. Percentagem de dissolução do alvo do níquel para diferentes ataques no período de 13 horas. Nas experiências com aquecimento, utilizou-se o sistema de refluxo.

adição de H_2O_2	massa do alvo (g)	aquecimento	% do alvo dissolvida
ausente	0,94045	com	94,8
bruscamente	0,82740	sem	9,2
bruscamente	0,86733	com	57,3
gradativamente	0,88686	sem	44,5
gradativamente	0,91760	com	50,4

Tabela IV.3. Tempo requerido para a dissolução de placas de níquel pelo ataque com 10 ml de ácido clorídrico concentrado, usando o sistema de refluxo.

massa da placa de níquel (g)	tempo de dissolução
0,9217	13 h e 20 min
0,9534	13 h e 45 min
0,9581	12 h e 45 min
0,9707	13 h e 20 min

Tabela IV.4. Valores das massas das placas de Ni dissolvidas do resíduo amarelo da evaporação e do $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, calculadas estequiometricamente. São todos dados em grama.

massa da placa de Ni dissolvida	massa do resíduo da evaporação	massa de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ calculado	$R = \frac{\text{massa do resíduo}}{\text{massa do alvo}}$
0,9217	2,2890	2,3176	2,4836
0,9534	2,3776	2,3975	2,4937
0,9581	2,3647	2,4092	2,4681
0,9707	2,4317	2,4409	2,5052
(§) $R_m = 2,4877 \pm 0,016$			

(§) = valor médio das relações. O desvio padrão foi calculado segundo Sounis (S.5).

Tabela IV.5. Solubilidade do cloreto de níquel monohidratado (resíduo amarelo da evaporação) em ácido clorídrico 6M.

massa do alvo de níquel (g)	massa correspondente de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (g)	volume de HCl 6 M (ml)
0,1	0,2488	1,1
0,3	0,7463	2,5
0,5	1,2438	4,6
0,7	1,7413	6,5
0,9	2,2388	8,1
1,0	2,4876	8,9

níquel monohidratado correspondente à massa de níquel metálico de cada placa dissolvida. Calculamos, também, a relação (R) entre a massa de cloreto de níquel amarelo (resíduo) e a massa da placa de níquel. Os resultados encontrados estão relacionados na tabela IV.4.

Observando os dados da tabela IV.4., verificamos que:

a - a massa do cloreto de níquel amarelo (resíduo da evaporação) é praticamente igual à massa do cloreto de níquel monohidratado calculada estequiometricamente. Então, passamos a considerar o resíduo amarelo da evaporação como cloreto de níquel monohidratado.

b - a relação entre a massa de cloreto de níquel monohidratado (resíduo amarelo) e a massa da placa de níquel original é uma constante. Sendo assim, podemos determinar através do valor conhecido de uma delas, o valor desconhecido da outra. Por exemplo: O $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, reagente PA, pode ser aquecido até adquirir a cor amarela, isto é, atingir sua forma monohidratada. Em seguida, através da relação (R_m), podemos saber qual massa deste resíduo amarelo deve ser usada em lugar de uma certa massa do níquel da placa ou mesmo do alvo. O valor de R_m foi de grande utilidade nos testes para determinarmos o volume de ácido clorídrico 6 M necessário para a dissolução do cloreto de níquel monohidratado (seção 4., deste capítulo) e na preparação das soluções para os testes cromatográficos, em que a quan

tidade de níquel deveria ser conhecida.

3. ESCOLHA DA CONCENTRAÇÃO DO HCl USADO NA DISSOLUÇÃO DO NiCl₂. H₂O (RESÍDUO).

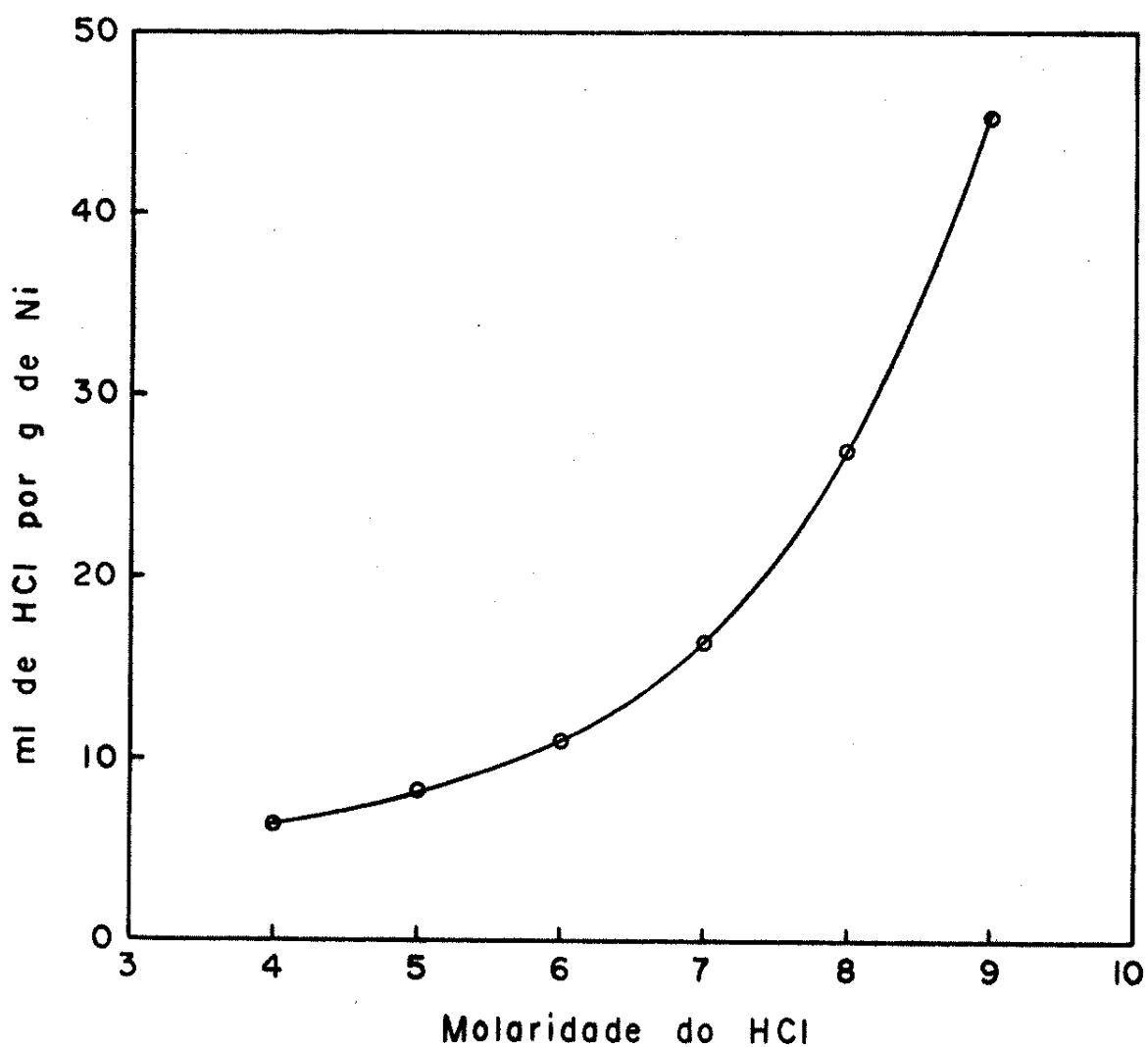
A solubilidade do cloreto de níquel, em soluções de ácido clorídrico, diminui com o aumento da concentração deste ácido. Esta variação pode ser observada na fig. IV.2., onde representamos graficamente os dados citados por Sevast'yanov e colaboradores /S.2/. A mudança de solubilidade em função da concentração do ácido clorídrico foi de grande importância para nossos propósitos. No preparo da solução a ser cromatografada, a dissolução do cloreto de níquel é de fundamental importância, por tratar-se do componente mais crítico, do resíduo, a ser solubilizado.

É conhecido /K.1/ que a máxima retenção do cobalto ' por trocadores aniônicos, em meio de ácido clorídrico, está relacionada principalmente com a alta estabilidade dos complexos aniônicos tomados. Esta estabilidade atinge o seu máximo em á-cido clorídrico de concentração próxima a 9 M, devido à concentração do ânion cloreto.

Observando a fig. IV.2., notamos que a solubilidade do cloreto de níquel em ácido clorídrico 6 M é quatro vezes ' maior do que em ácido clorídrico 9 M.

Então, optamos pelo emprego do ácido clorídrico 6 M, no qual conseguimos solubilizar o cloreto de níquel até uma concentração de 1,5 M. Desta forma, atingimos a concentração

Figura IV.2. Volume de ácido clorídrico, em diferentes concentrações, necessário para solubilizar uma certa massa de cloreto de níquel, equivalente a 1 g de níquel.



do ânion cloreto (6 mol do HCl + 1,5 mol do $\text{NiCl}_2 = 9$ mol de Cl^-) ideal para a máxima retenção do cobalto na forma aniônica.

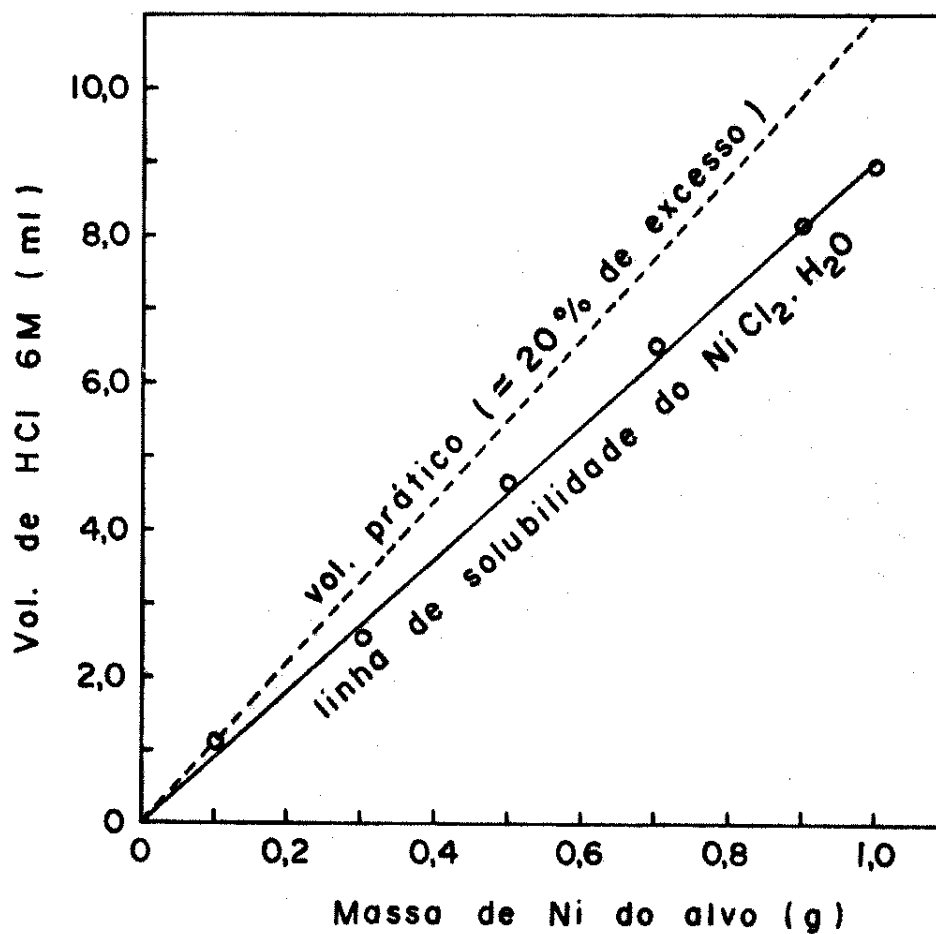
4. DETERMINAÇÃO DO VOLUME DE HCl 6 M NECESSÁRIO PARA A DISSOLUÇÃO DO $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (RESÍDUO).

Decididos o dissolvente, o sistema de refluxo, a evaporação do excesso do dissolvente, a concentração do HCl, e conhecidas algumas características e propriedades do cloreto de níquel monohidratado (produto da dissolução e evaporação), faltava ainda conhecermos o volume do ácido clorídrico 6 M, necessário para solubilizar o cloreto de níquel monohidratado proveniente da dissolução do alvo.

Existem dados na literatura sobre a solubilidade do cloreto de níquel em ácido clorídrico 6M /S.2 e S.6/, mas o primeiro não cita o número de moléculas de água de hidratação e o último por ser dado em molalidade, dificultou seu uso. Decidimos então deixar estes dados bem estabelecidos, fato este conseguido através do seguinte procedimento:

Pesamos diferentes quantidades de cloreto de níquel monohidratado, correspondentes a 0,1; 0,3; 0,5; 0,7; 0,9 e 1,0 gramas do alvo de níquel. Com o auxílio de uma microbureta, encontramos o volume de ácido clorídrico 6 M necessário para dissolver cada uma das quantidades pesadas. Os resultados obtidos encontram-se na tab. IV.5. Visando uma maior facilidade na manipulação destes dados, para as futuras preparações das so

Figura IV.3. Curva de solubilidade de cloreto de níquel monohidratado (resíduo amarelo da evaporação) em ácido clorídrico 6 M e curva de volume prático (com 20% de excesso do solvente).



luções a serem cromatografadas, eles foram também lançados em um gráfico (fig. IV.3). Na fig. IV.3. temos também uma curva do volume prático, a qual foi acrescida de excesso de 20% no volume de ácido clorídrico 6 M. Isto nos dá uma margem de segurança da dissolução total do cloreto de níquel monohidratado. Esta curva de volume prático, deverá ser usada em todas as preparações das soluções do alvo a serem cromatografadas.

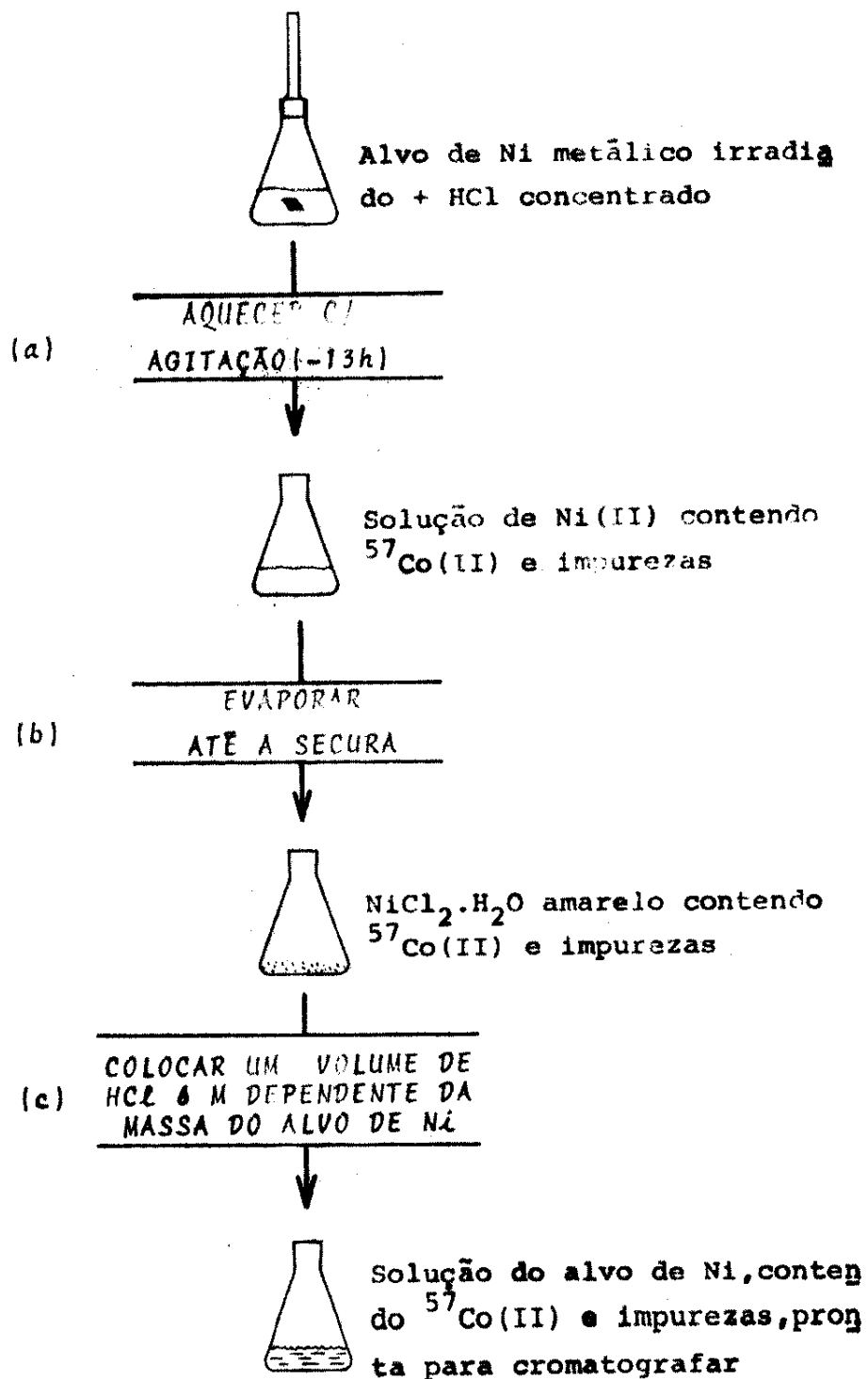
5. ESQUEMA RECOMENDADO PARA A PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO A SER CROMATOGRAFADA, A PARTIR DO ALVO DE NÍQUEL IRRADIADO.

Após termos desenvolvido as várias etapas de preparação da solução do alvo, resolvemos unificá-las para facilitar seu emprego.

A sequência destas etapas encontra-se na fig. IV.4. e é descrita a seguir:

- a - colocar o alvo de níquel irradiado dentro do sistema de refluxo, em 10 ml de ácido clorídrico. Aquecer até a ebulição e manter o aquecimento, com agitação magnética, até a dissolução total do alvo de níquel. Esta etapa tem uma duração de aproximadamente 13 horas para um alvo de 1,0 g.
- b - retirar o tubo de refrigeração do sistema de refluxo e evaporar o excesso de ácido clorídrico até a secura. O cloreto de níquel irá adquirir a cor amarela, isto é, atingir a forma monohidratada.

Figura IV.4. Esquema do procedimento para a obtenção da solução ideal, do alvo de níquel, para a separação cromatográfica.



c - solubilizar o cloreto de níquel monohidratado em um determinado volume de ácido clorídrico 6 M. Este volume deve ser obtido na curva do volume prático (fig. IV.3.), para o correspondente valor da massa utilizada do alvo irradiado.

Assim, teremos o alvo em uma solução adequada para a realização da separação cromatográfica em uma coluna de troca aniônica.

B. SEPARAÇÃO CROMATOGRÁFICA DE Co(II) DE Ni(II) E IMPUREZAS METÁLICAS.

O maior problema na purificação do ^{57}Co , na forma "livre de carregador", consiste em separá-lo de uma grande quantidade de níquel, assim como de cobre, ferro e zinco, que são materiais contaminantes do alvo irradiado. Além disso, o método de separação do ^{57}Co de ferro e zinco, devem separar também, os contaminantes radioativos, tais como ^{65}Zn e ^{55}Fe /S.2/.

Após uma revisão da literatura, observamos que a cromatografia de troca aniônica é o método predominante nas separações destes cátions. Porém, cada um destes métodos apresenta alguma característica que nos impediu de empregá-los. Estas características foram discutidas no fim do capítulo I.

Considerando os aspectos citados no capítulo I, decidimos desenvolver um método de purificação que fosse bem estabelecido, reprodutível, separasse microgramas de cobalto de gramas de níquel e de microgramas dos metais contaminantes e, principalmente, que empregasse pequenas quantidades de material, visto que a pequena concentração do ^{57}Co , exige uma minimização na quantidade de qualquer substância estranha.

Dividimos o nosso sistema de cromatografia nos seguintes componentes:

1. COLUNA

Após testarmos alguns tipos de colunas, feitas na oficina deste instituto, decidimos que a melhor para o nosso sistema foi a coluna descrita abaixo:

a - Material: Corpo de vidro, devido ao fato de trabalharmos com baixa pressão, e utilizarmos ácido clorídrico concentrado. Filtro de polietileno poroso. Torneira e tampão inferior de teflon maciço. Tubo de teflon interligando o tampão inferior e a torneira.

b - Dimensões: são citados na fig. IV.5.

Observação: As colunas não devem apresentar espaço "morto", por que havendo grande diferença de densidade entre as soluções, haverá uma diminuição na resolução, conforme foi verificado experimentalmente.

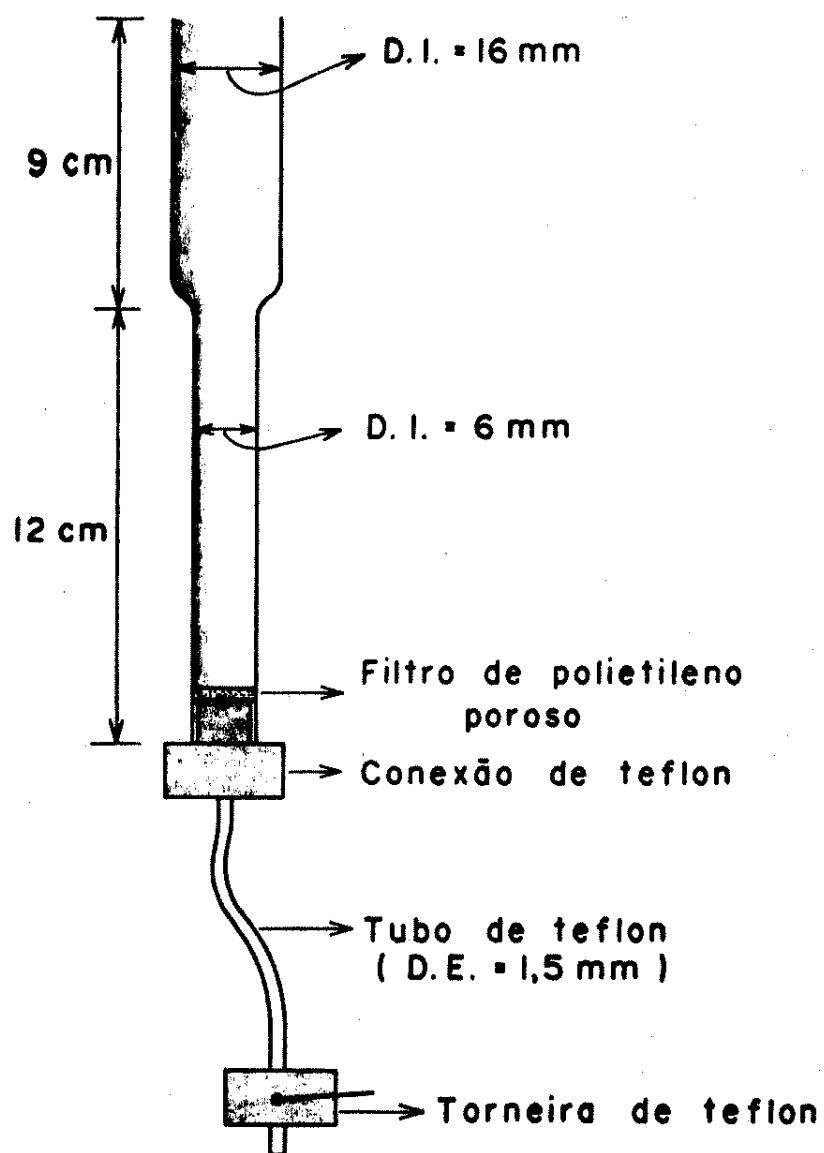
2. RESINA

Após observarmos na literatura que a cromatografia de troca aniônica é o melhor método usado para a separação dos cátions presentes em nosso alvo, arbitrariamente escolhemos a resina tipo AG1 X8 (uma resina para troca aniônica forte, com grupos ativos $\phi - \text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$, na forma Cl^- , 200-400 mesh, da Bio Rad Inc.).

2.1. Tratamento da resina na coluna

Desenvolvemos um procedimento para a resina (AG1 X8), após o empacotamento, visando a eliminação de possíveis conta-

Figura IV.5. Coluna de vidro utilizada (sem espaço "morto").



minações. O empacotamento e este tratamento são descritos a seguir:

- a - Transferir a quantidade desejada da resina (AG1 X8) para a coluna de vidro, em suspensão de água destilada e deionizada.
- b - Colocar, quando possível, um filtro de polietileno ou um chumacete de lã de vidro na parte superior da resina evitando a elevação desta parte ao colocarmos a solução quase saturada de cloreto de níquel ou mesmo as soluções eluentes.
- c - Passar na coluna um volume três vezes superior ao volume usado de resina, dos seguintes eluentes:
 - c.1. ácido clorídrico 6 M
 - c.2. ácido clorídrico 12 M
 - c.3. ácido clorídrico 6 M
 - c.4. água destilada e deionizada
 - c.5. ácido clorídrico 6 M
 - c.6. ácido clorídrico 9 M

Esta etapa tem por finalidade eliminar contaminações existentes na resina ou, presumivelmente, contaminações que possam surgir devido a uma parcial degradação da resina.

Observação: A resina desta coluna pode ser novamente usada após a sua recuperação, que deve ser realizada através da lavagem citada no item c.

Assim temos a coluna preparada e em condições de receber a solução a ser cromatografada. Na maioria das nossas experiências a resina usada foi a mesma e os resultados obtidos

foram sempre reprodutíveis.

2.2. Determinação da quantidade ideal de resina

Um dos argumentos, em que se fundamentou a realização deste trabalho, foi a existência da possibilidade de diminuir o volume de resina aniônica usada. Então, resolvemos determinar a quantidade de resina AG1 X8, necessária para separar o cobalto do níquel, provenientes de alvos com massa de até um grama.

Como já havíamos relacionado o volume da solução de cloreto de níquel, a ser cromatografada, com a massa do alvo irradiado (secção 4., deste capítulo), decidimos estabelecer uma outra relação entre os volumes destas soluções e as quantidades de resina necessárias para cromatografá-los.

Inicialmente tentamos separar uma quantidade fixa de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) , usando colunas com diferentes quantidades de resina.

Dissolvemos 0,9951 g de cloreto de níquel monohidratado (correspondendo a 0,400 g do alvo de níquel) e traços de $^{57}\text{Co(II)}$, (usando a solução de ^{57}Co), em 4,4 ml de ácido clorídrico 6 M. Três soluções idênticas a esta foram introduzidas em colunas com 1,1; 1,4 e 2,0 ml de resina cada uma, preparadas conforme a descrição da secção anterior. Depois adicionamos ácido clorídrico 12 M até a eluição total do $^{57}\text{Co(II)}$. Cada 1,0 ml do eluído foi coletado em um tubo de contagem. Contamos a atividade do ^{57}Co e testamos a presença de níquel nestes tubos, segundo o método descrito anteriormente (capítulo III). Os resultados destes experimentos encontram-se na tabela IV.6, fig.

Tabela IV.6. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 4,4 ml da solução de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, usando diferentes volumes de resina. O sinal (+) > 0,02 μg e o (-) < 0,02 μg . A % de $^{57}\text{Co(II)}$ circulada indica o tubo em que a eluição de ^{57}Co atingiu 1,0 %.

volume da resina		1,1 ml		1,4 ml		2,0 ml			
volume (ml) eluido	Ni	^{57}Co		^{57}Co		^{57}Co			
		cpm	%	cpm	%	cpm	%		
1	+	0	0	+	0	0	+	0	0
2	+	0	0	+	0	0	+	0	0
3	+	10	0,06	+	0	0	+	0	0
4	+	40	0,24	+	0	0	+	0	0
5	+	50	0,28	+	0	0	+	0	0
6	+	106	0,62	+	0	0	+	0	0
7	+	168	0,99	+	0	0	+	0	0
8	+	288	1,69	+	9	0,05	+	0	0
9	+	400	2,35	+	29	0,15	+	0	0
10	-	632	3,71	-	42	0,22	+	0	0
11	-	746	4,38	-	59	0,31	-	0	0
12	-	1144	6,72	-	51	0,27	-	0	0
13	-	1320	7,76	-	95	0,49	-	0	0
14	-	1310	7,70	-	183	0,96	-	0	0
15	-	1654	9,72	-	303	1,58	-	0	0
16	-	1600	9,40	-	434	2,26	-	0	0
17	-	1466	8,62	-	606	3,16	-	17	0,13
18	-	1458	8,57	-	735	3,83	-	19	0,14
19	-	1070	6,29	-	1010	5,26	-	24	0,18
20	-	960	5,64	-	1132	5,90	-	28	0,21
21	-	794	4,67	-	1293	6,74	-	33	0,25
22	-	532	3,13	-	1418	7,39	-	47	0,35
23	-	412	2,42	-	1431	7,46	-	69	0,52
24	-	286	1,68	-	1422	7,41	-	120	0,90
25	-	206	1,21	-	1420	7,40	-	178	1,32
26	-	134	0,79	-	1361	7,09	-	240	1,80

(cont.)

(cont.)

27	-	110	0,65	-	1161	6,05	-	256	1,92
28	-	64	0,38	-	969	5,05	-	298	2,24
29	-	56	0,33	-	891	4,64	-	362	2,72
30	-	0	0	-	729	3,80	-	440	3,31
31	-			-	636	3,32	-	443	3,33
32	-			-	425	2,21	-	483	3,63
33	-			-	369	1,92	-	524	3,94
34	-			-	276	1,44	-	610	4,58
35	-			-	183	0,95	-	626	4,70
36	-			-	143	0,74	-	650	4,88
37	-			-	129	0,67	-	690	5,18
38	-			-	108	0,56	-	772	5,70
39	-			-	60	0,31	-	822	6,17
40	-			-	42	0,22	-	828	6,22
41	-			-	21	0,11	-	716	5,38
42	-			-	12	0,06	-	608	4,57
43	-			-	0	0	-	552	4,15
44	-			-			-	484	3,64
45	-			-			-	466	3,50
46	-			-			-	390	2,93
47	-			-			-	306	2,30
48	-			-			-	256	1,92
49	-			-			-	210	1,58
50	-			-			-	158	1,19
51	-			-			-	128	0,96
52	-			-			-	120	0,90
53	-			-			-	92	0,69
54	-			-			-	84	0,63
55	-			-			-	68	0,51
56	-			-			-	52	0,39
57	-			-			-	37	0,28
58	-			-			-	18	0,13
59	-			-			-	0	0

Figura IV.6. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 4,4 ml da solução do $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em 1,1 ml da resina. A primeira fração eluída com concentração $\text{Ni(II)} < 0,02 \mu\text{g}$ é indicada por A e B indica a fração em que a eluição do Co(II) atingiu 1,0%.

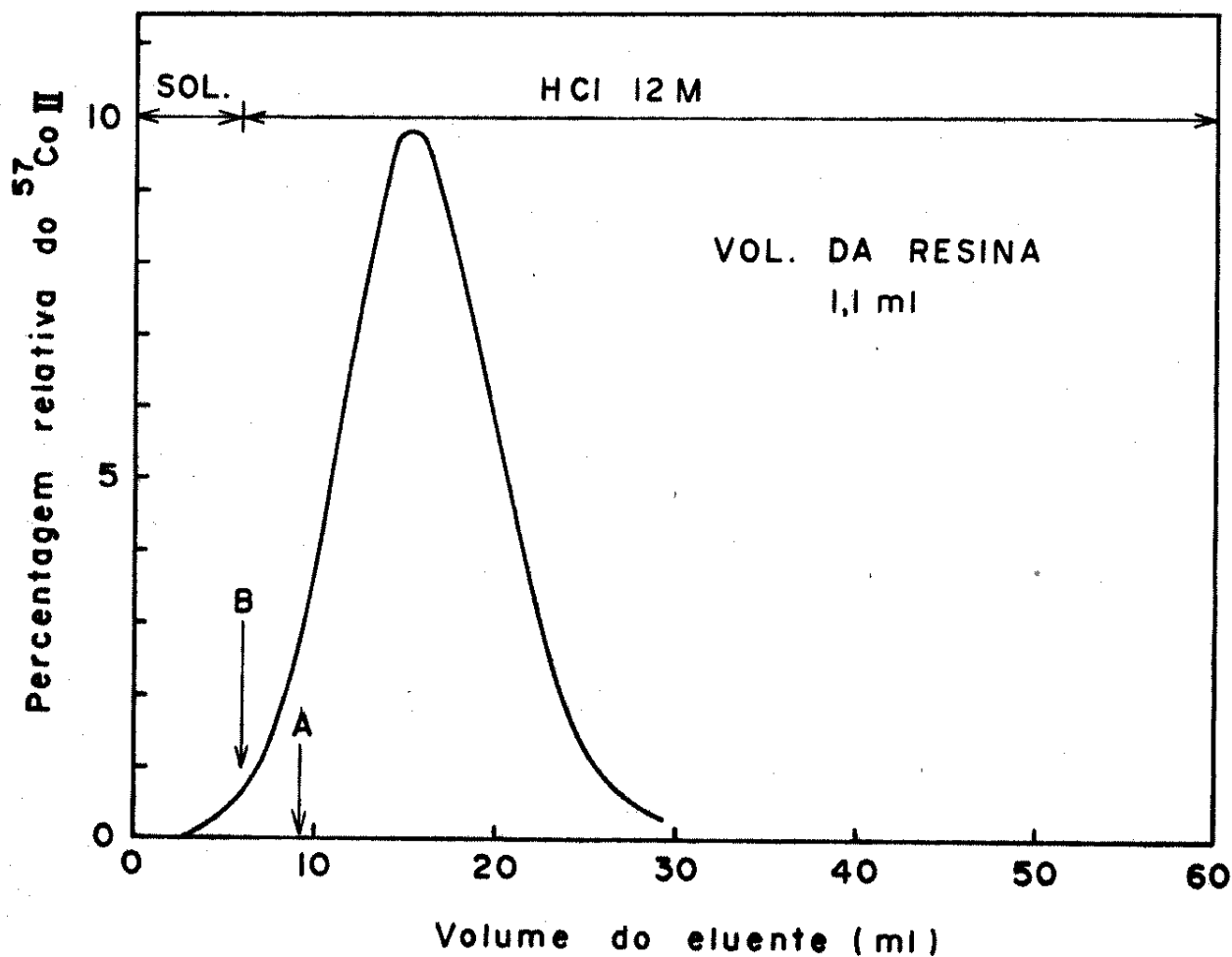


Figura IV.7. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 4,4 ml da solução do $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em 1,4 ml da resina. Os pontos A e B têm o mesmo significado que na fig. IV.6

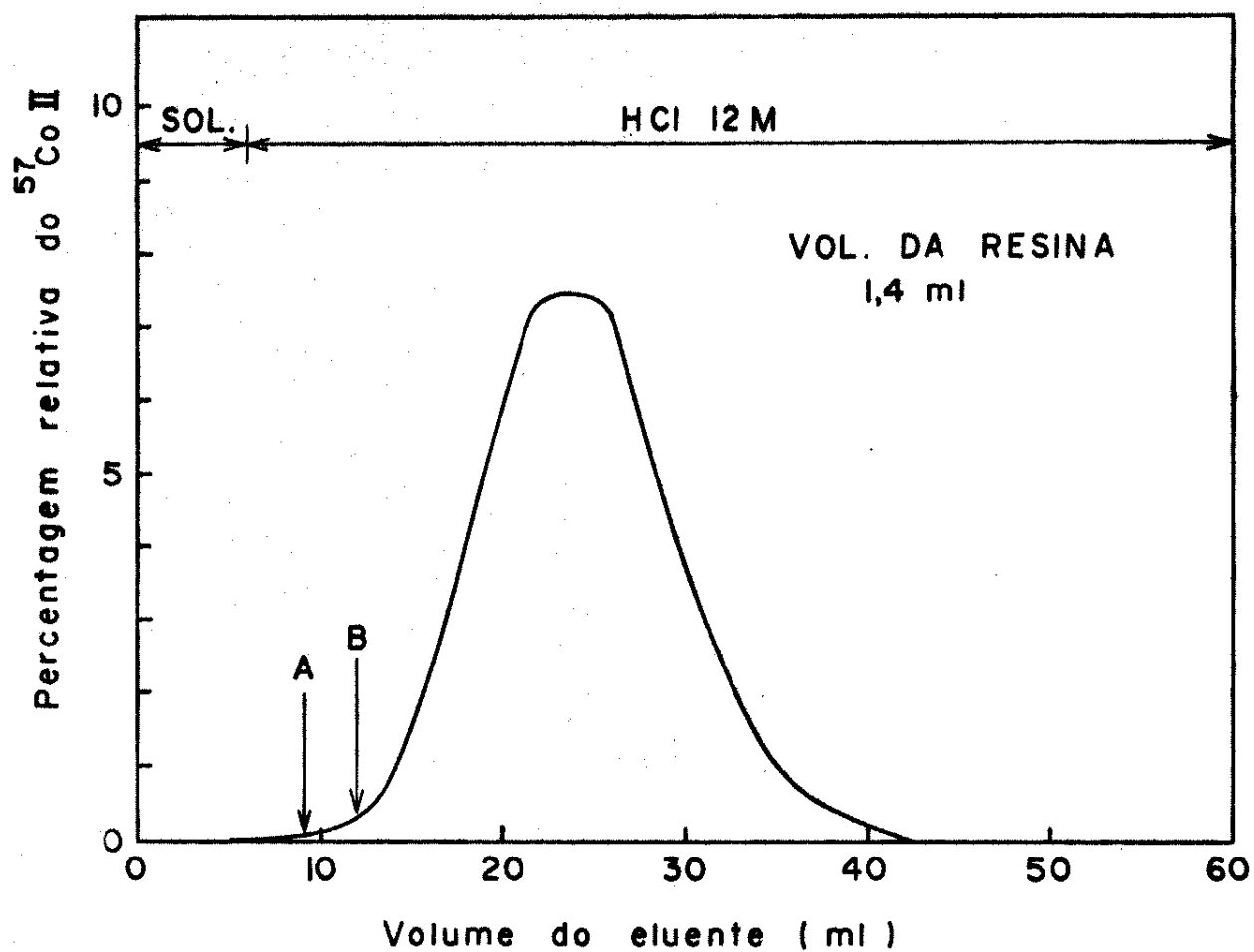
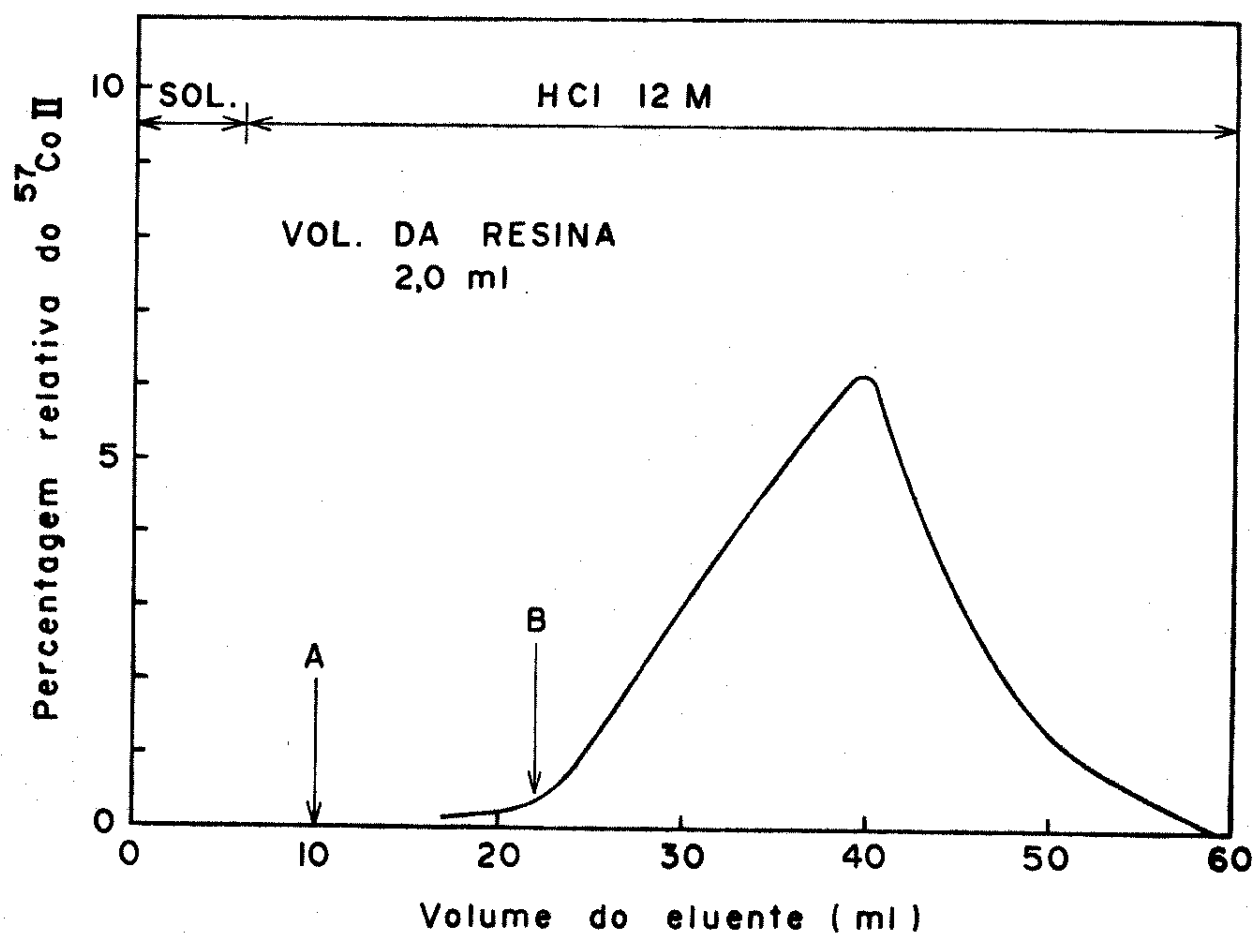


Figura IV.8. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 4,4 ml da solução do $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, em 2,0 ml da resina. Os pontos A e B têm o mesmo significado que na fig. IV.6



IV.6, fig. IV.7 e fig. IV.8.

Analisando as curvas da fig. IV.6, fig. IV.7 e fig. IV.8, concluimos que para este volume de solução (4,4 ml - correspondendo a um alvo de 0,400 g) as colunas com os volumes de resina:

- 1,1 ml - é insuficiente;
- 1,4 ml - é suficiente, mas sem margem de segurança na resolução ;
- 2,0 ml - é suficiente e com uma grande confiança da realização de uma boa separação, pois temos 11 ml de eluente sem atingir os limites estabelecidos pelos pontos A e B.

Então ficou estabelecido que para 4,4 ml da solução de cloreto de níquel, necessitamos de uma coluna com, no mínimo 1,4 ml da resina AG1 X8.

Empregando a mesma técnica usada na obtenção dos dados do parágrafo acima, realizamos várias experiências utilizando diferentes volumes de solução de cloreto de níquel, variando também a quantidade da resina na coluna. Os dados obtidos encontram-se na tabela IV.7. O objetivo da obtenção destes dados era conseguir a curva que é apresentada na fig. IV.9.

Analisando a curva 1 da fig. IV.9, podemos notar uma brusca mudança para as soluções de cloreto de níquel com volumes menores do que 3,0 ml. Decidimos fixar a quantidade de resina da faixa acima citada, após obtermos os resultados dos experimentos com 1,1 ml da solução de cloreto de níquel.

Estes experimentos foram realizados com uma pequena

Figura IV.9. Quantidade da resina na coluna em função do volume da solução do alvo de níquel. A curva 1 foi obtida dos valores citados na tabela IV.7, e curva 2 é recomendada para os procedimentos práticos.

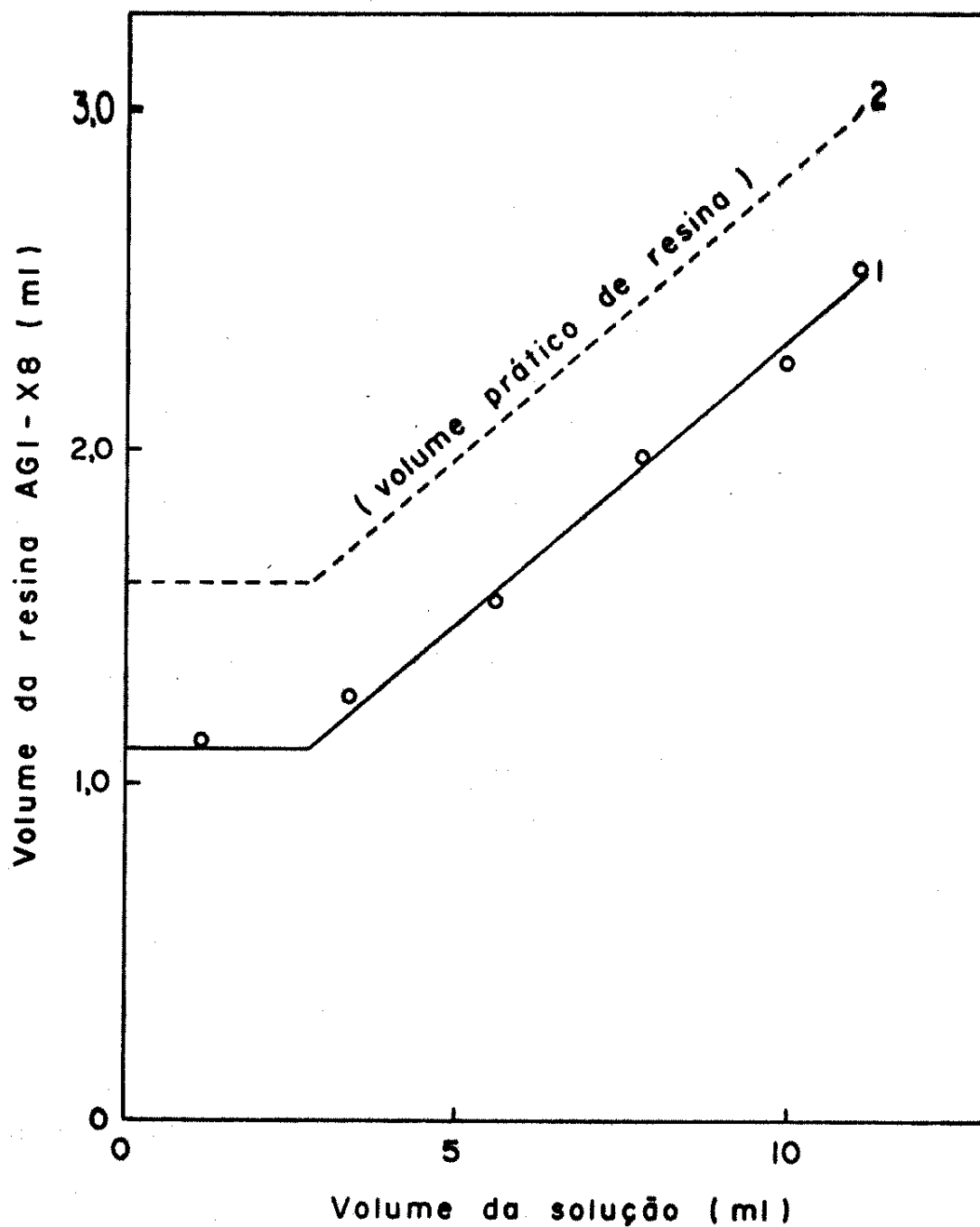


Tabela IV.7. Quantidade de resina necessária para cromatografar até 11 ml da solução do alvo de níquel em uma coluna de $\phi = 0,6$ cm utilizando HCl 12 M como eluente.

Volume da solução de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (ml)	Volume da resina AGI X8 (ml)	Altura da resina na coluna (cm)
1,1	1,13	4,0
3,3	1,27	4,5
5,5	1,55	5,5
7,7	1,98	7,0
9,9	2,26	8,0
11,0	2,54	9,0

modificação da técnica. Quando a quantidade de $^{57}\text{Co(II)}$ atingisse 1,0% do total, trocamos a concentração do ácido clorídrico eluente de 12 M para 4 M e o $^{57}\text{Co(II)}$ era eluído rapidamente, conforme confronto com o trabalho de Kraus e colaborador (K.1).

Na experiência empregamos uma coluna com 0,8 ml de resina para cromatografar 1,1 ml da solução de cloreto de níquel. Os resultados obtidos encontram-se na tabela IV.8 e fig. IV.10.

Na figura IV.10, observamos um só tubo separando as frações que eluíram o níquel das frações que eluíram o cobalto. Isto quer dizer que obtivemos uma resolução praticamente sem margem de segurança, ou melhor, o volume de resina usado foi

Figura IV.10. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 1,1 ml da solução do $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma coluna com 0,8 ml de resina. Os pontos A e B têm o mesmo significado que na fig.IV.6.

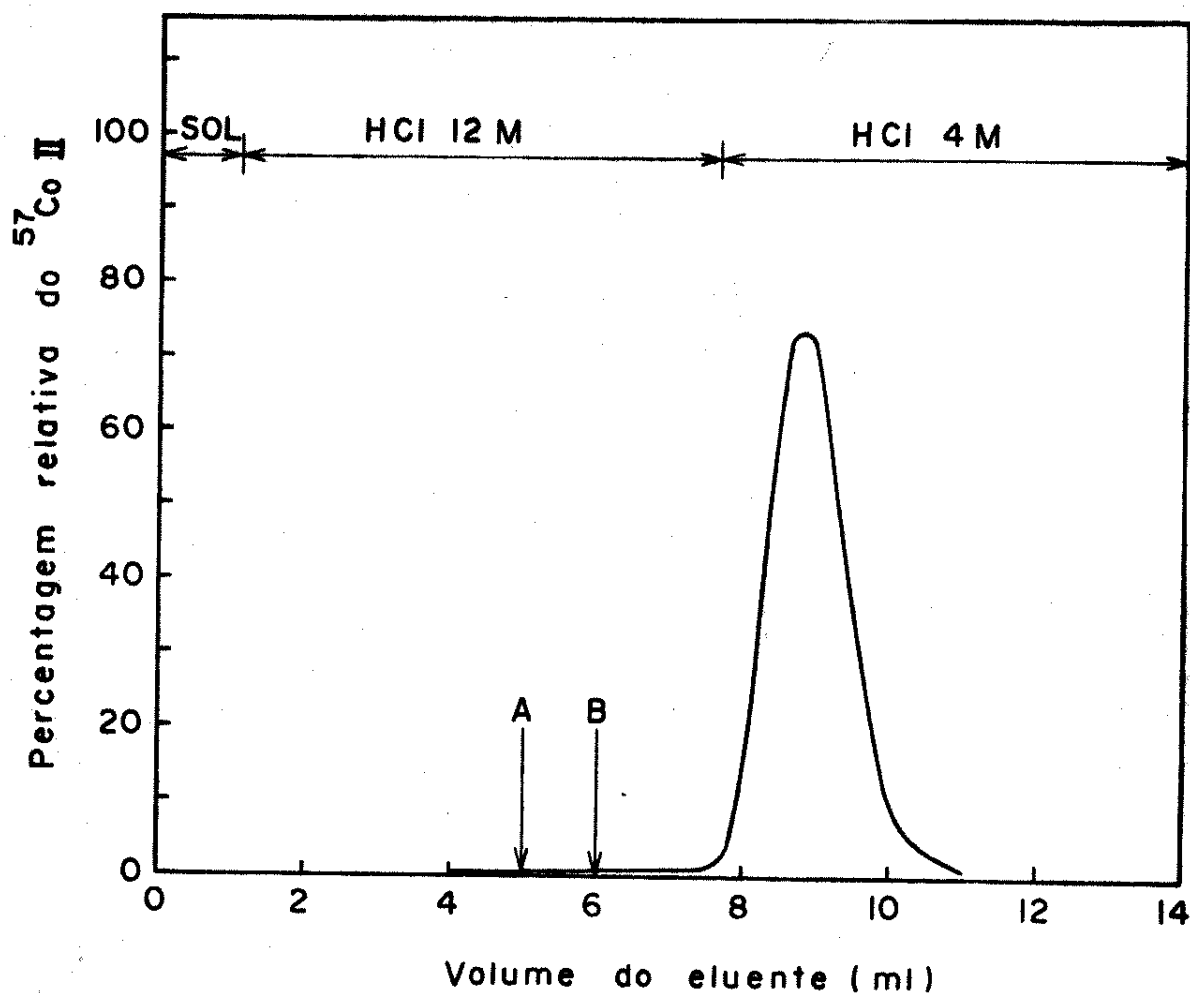


Tabela IV.8. Eluição de $^{57}\text{Co}(\text{II})$ e $\text{Ni}(\text{II})$ de 1,1 ml da solução de cloreto de níquel em uma coluna com 0,8 ml de resina. O círculo, os sinais + e - têm o mesmo significado que na tabela IV.6.

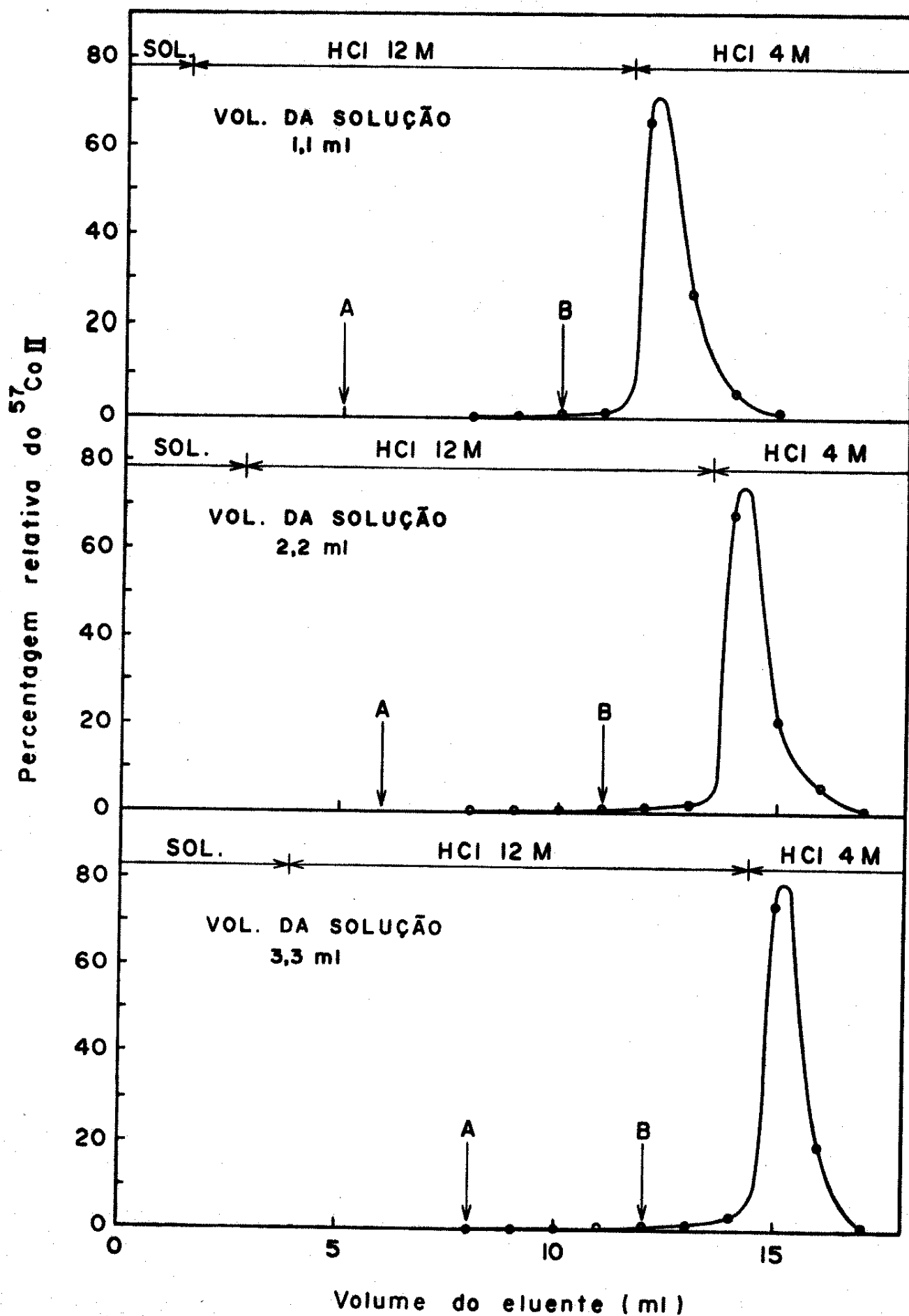
eluente	volume usado	Ni ²⁺	$^{57}\text{Co}^{2+}$	
			cpm	%
amostra	1,0	+	0	0
HCl 12 M	2,0	+	0	0
"	3,0	+	0	0
"	4,0	+	9	0,07
"	5,0	+	31	0,25
"	6,0	-	75	0,60
"	7,0	-	131	1,04
HCl 4 M	8,0	-	2163	17,20
"	9,0	-	8740	69,51
"	10,0	-	1359	10,81
"	11,0	-	66	0,53
"	12,0	-	0	0

quase insuficiente para esta separação.

Decidimos então, aumentar o volume da resina na coluna para 1,1 ml e realizar as separações cromatográficas de 1,1; 2,2 e 3,3 ml da solução de cloreto de níquel. Os resultados encontrados estão na fig. IV.11.

Analisando a fig. IV.11, notamos que uma coluna com 1,1 ml de resina pode ser empregada, satisfatoriamente, para

Figura IV.11. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 1,1; 2,2 e 3,3 ml da solução de $\text{NiCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ em uma coluna com 1,1 ml da resina. Os pontos A e B têm o mesmo significado que na fig. IV.6.



volumes até 3,0 ml da solução de cloreto de níquel. Foi então que decidimos fixar a quantidade de resina para esta faixa de volume da solução.

Um outro fato que notamos na análise dos gráficos da fig. IV.11, é que quando aumentamos o volume da solução, o $^{57}\text{Co(II)}$ sofre uma maior retenção na coluna. Isto comprova que este cátion é um pouco mais fortemente retido na resina aniônica em concentração 9 M de cloreto (6 M do HCl + 3 M do NiCl_2) do que em concentrações maiores do que 12 M (HCl concentrado + NiCl_2 solubilizado).

3. ELUENTES

Como utilizamos um método em que a separação dos metais depende da estabilidade dos cloro-complexos aniônicos/M.3/ torna-se evidente a importância da concentração do ácido clorídrico utilizado como eluente.

Nas experiências descritas anteriormente, usamos o ácido clorídrico 12 M, com o intuito de simplificar, ao máximo, as etapas do método. Então, resolvemos fazer um estudo para verificar se a concentração do ácido exercia influência marcante na separação cromatográfica.

3.1 Concentração do eluente

O níquel não é retido pela resina aniônica, qualquer que seja a concentração de ácido clorídrico empregado como eluente (fig. I.2). Isto não acontece com o cobre, cuja retenção

na coluna aumenta quando a concentração de ácido clorídrico tende a 7 M, e depois decai lentamente até que a concentração do ácido seja 12 M (fig. I.2). Portanto, resolvemos determinar qual seria a concentração ideal de ácido clorídrico para separar estes dois cátions do ^{57}Co na forma "livre de carregador". Com este objetivo, fizemos um estudo que englobou algumas experiências, cujo esquema geral é:

a - Utilizando volumes fixos, iguais a 5,5 ml da solução de cloreto de níquel (fig. IV.3) e 1,5 ml de resina (fig. IV.9), fizemos experiências empregando ácido clorídrico 8, 9, 10, 11 e 12 M como eluente em cada uma delas. Os resultados destas experiências encontram-se na tabela IV.9 e fig. IV.12.

Analizando os gráficos da fig. IV.12, notamos que a eluição do Ni(II) tornou-se mais lenta cada vez que aumentamos a concentração do ácido clorídrico (isto se deve à influência deste ácido sobre a solubilidade do cloreto de níquel). A melhor separação de níquel do cobalto foi conseguida utilizando-se o ácido clorídrico 9 M.

b - Utilizando volumes fixos, iguais a 3,3 ml da solução (contendo 2 mg de Cu(II) e ^{57}Co (II)), e 1,6 ml de resina (volume indicado pela fig. IV.9, como ideal para separar o Ni(II) do Co(II) de 3,3 ml da solução de cloreto de níquel), variamos a concentração das soluções eluentes de ácido clorídrico de 8 a 12 M, sendo que os resultados obtidos encontram-se na tabela IV.10 e fig. IV.13.

Nos gráficos da fig. IV.13, notamos que com o aumento

Tabela IV.9. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 5,5 ml de solução, usando 1,5 ml de resina e HCl 8, 9 10, 11 e 12 M como eluente. O círculo e os sinais (+) e (-) têm significado idêntico ao da tabela IV.6.

concentração do eluente		8 M		9 M		10 M		11 M		12 M	
volume eluído (ml)	Ni	% ^{57}Co	Ni	% ^{57}Co	Ni	% ^{57}Co	Ni	% ^{57}Co	Ni	% ^{57}Co	
1	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
2	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
3	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
4	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
5	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
6	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
7	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
8	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
9	+	0	+	0	+	0	+	0	+	0	
10	+	0,03	+	0	+	0	+	0	+	0	
11	+	0,09	+	0	+	0	+	0	+	0	
12	+	0,22	+	0	+	0	+	0	+	0	
13	+	0,45	-	0	-	0	+	0,03	+	0	
14	-	0,83	-	0	-	0	-	0,15	+	0	
15	-	1,42	-	0	-	0	-	0,10	+	0	
16	-	2,25	-	0	-	0,06	-	0,09	-	0,24	
17	-	2,58	-	0	-	0,12	-	0,34	-	0,35	
18	-	3,60	-	0	-	0,12	-	0,50	-	0,62	
19	-	4,07	-	0	-	0,30	-	0,67	-	0,99	
20	-	4,54	-	0	-	0,51	-	0,90	-	1,69	
21	-	5,08	-	0	-	0,68	-	1,37	-	2,35	
22	-	5,79	-	0	-	1,05	-	1,57	-	3,71	
23	-	6,20	-	0	-	1,41	-	2,11	-	4,38	
24	-	5,72	-	0	-	1,91	-	2,63	-	6,72	
25	-	5,45	-	0	-	2,41	-	3,58	-	7,76	
26	-	5,42	-	0,25	-	3,05	-	4,32	-	7,70	
27	-	5,13	-	0,30	-	3,29	-	4,52	-	9,72	
28	-	4,41	-	0,45	-	3,65	-	4,80	-	9,40	
29	-	4,10	-	0,60	-	4,55	-	5,57	-	8,62	
30	-	3,97	-	0,50	-	4,40	-	5,76	-	8,57	

(cont.)

(cont.)

31	-	3,78	-	0,55	-	4,45	-	5,53	-	6,29
32	-	3,43	-	0,80	-	5,07	-	5,30	-	5,64
33	-	2,82	-	1,10	-	5,12	-	5,26	-	4,67
34	-	2,61	-	1,50	-	5,37	-	6,22	-	3,13
35	-	2,29	-	1,65	-	5,13	-	5,02	-	2,42
36	-	1,96	-	1,55	-	4,92	-	4,63	-	1,68
37	-	1,57	-	1,80	-	4,84	-	4,44	-	1,21
38	-	1,52	-	2,10	-	4,57	-	3,73	-	0,79
39	-	1,35	-	2,95	-	4,41	-	3,70	-	0,65
40	-	1,04	-	3,10	-	3,88	-	3,30	-	0,38
41	-	1,00	-	2,90	-	3,97	-	2,55	-	0,33
42	-	0,82	-	3,35	-	3,14	-	2,30	-	0
43	-	0,79	-	4,07	-	2,77	-	2,17		
44	-	0,69	-	4,11	-	2,49	-	1,60		
45	-	0,65	-	4,20	-	2,02	-	1,51		
46	-	0,42	-	4,35	-	1,78	-	1,01		
47	-	0,39	-	4,40	-	1,65	-	0,91		
48	-	0,36	-	5,00	-	1,22	-	0,88		
49	-	0,26	-	5,15	-	1,18	-	0,69		
50	-	0,20	-	5,15	-	1,06	-	0,42		
51	-	0,16	-	3,95	-	0,82	-	0,32		
52	-	0,16	-	3,85	-	0,70	-	0,31		
53	-	0,16	-	3,60	-	0,55	-	0,25		
54	-	0,13	-	3,84	-	0,52	-	0		
55	-	0,09	-	3,65	-	0,37				
56	-	0,05	-	3,20	-	0,27				
57	-	0	-	3,15	-	0,23				
58			-	2,60	-	0				
59			-	1,70						
60			-	1,85						
61			-	1,40						
62			-	1,05						
63			-	0,85						
64			-	0,80						
65			-	0,55						
66			-	0,60						
67			-	0,45						
68			-	0,35						
69			-	0,26						
70			-	0,14						

Figura IV.12. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Ni(II) de 5,5 ml de solução, usando 1,5 ml de resina e HCl 8, 9, 10, 11 e 12 M como eluente. O significado dos pontos A e B é idêntico ao da fig. IV.6.

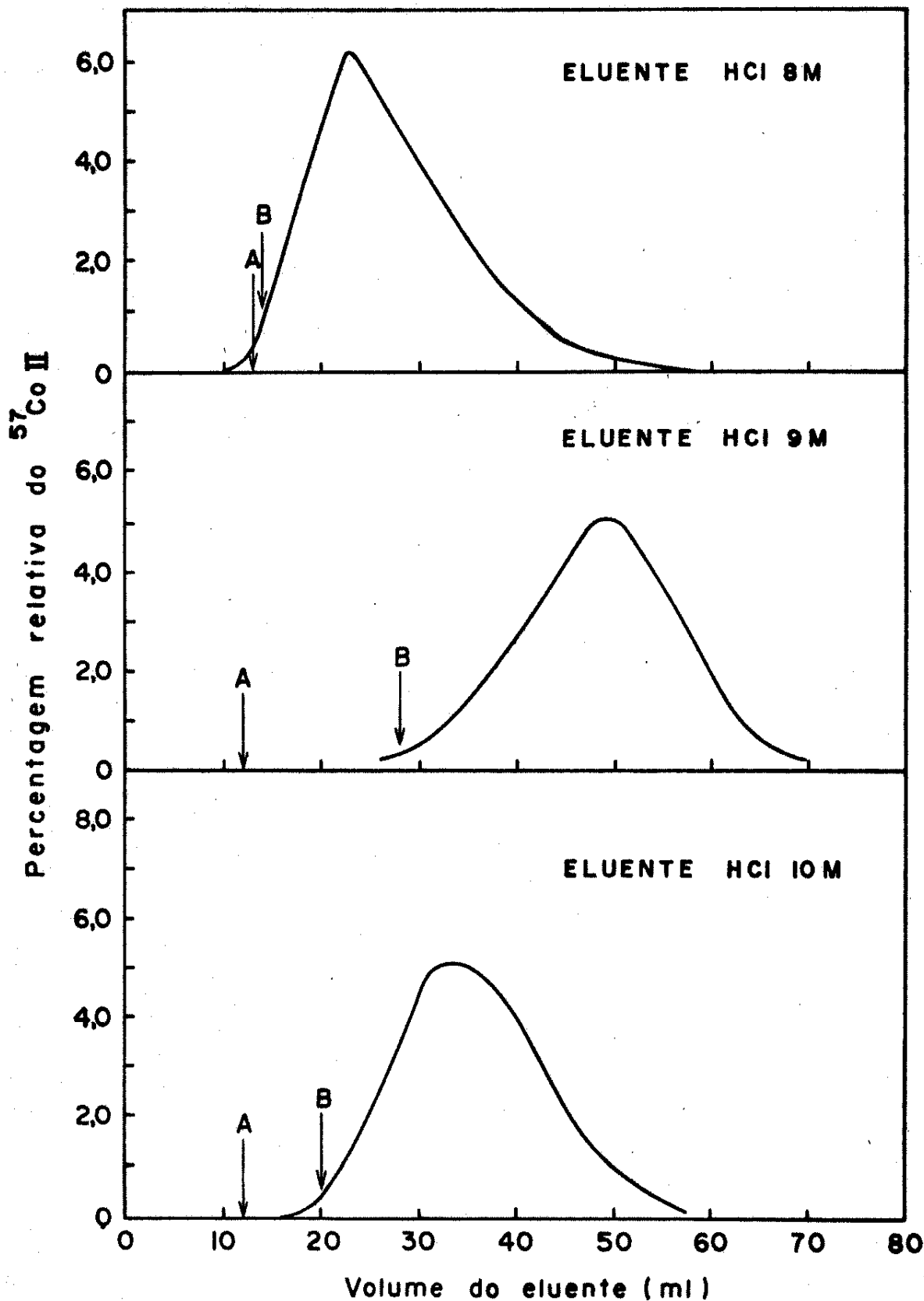


Figura IV.12. (cont.)

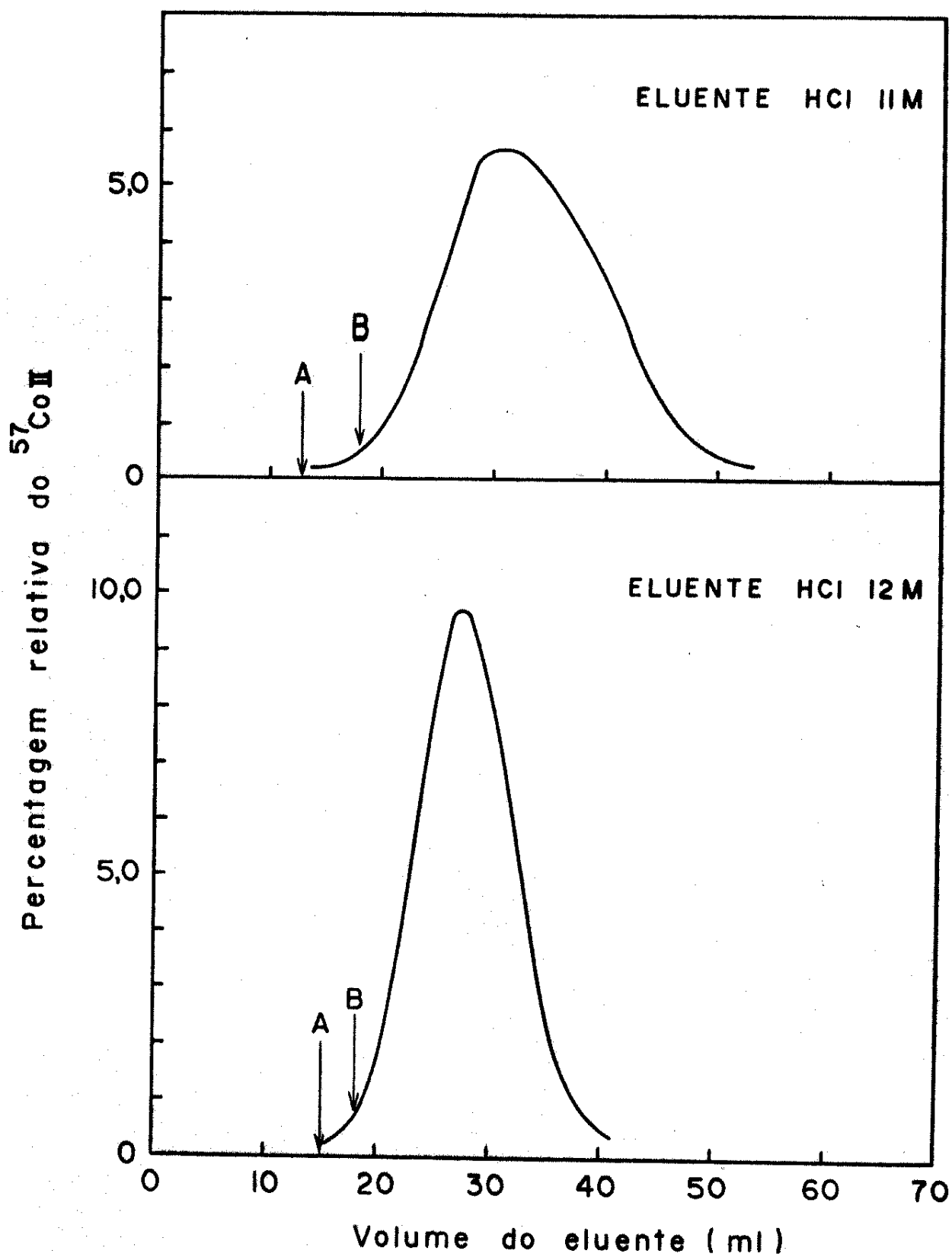


Tabela IV.10. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Cu(II) de 3,3 ml de solução, usando 1,6 ml de resina e HCl 8, 9, 10, 11 e 12 M como eluente. O sinal (+) indica concentração de $\text{Cu(II)} > 0,1 \mu\text{g}$ e o (-) $< 0,1 \mu\text{g}$. O círculo tem significado idêntico ao da tabela IV.6.

concentração do eluente		8 M		9 M		10 M		11 M		12 M	
volume eluído (ml)		Cu	^{57}Co	Cu	^{57}Co	Cu	^{57}Co	Cu	^{57}Co	Cu	^{57}Co
1		-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
2		-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
3		-	0	-	0	-	0	-	0	-	0
4		-	0	-	0	-	0	-	0	+	0
5		-	0	-	0	-	0	+	0	+	0
6		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0
7		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0
8		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0
9		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0
10		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0
11		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0
12		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0,05
13		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0,31
14		+	0	+	0	+	0	+	0	+	0,27
15		+	0,08	+	0	+	0	+	0	+	0,71
16		+	0,16	+	0	+	0	+	0,05	+	1,11
17		+	0,21	+	0	+	0	+	0,05	+	1,58
18		+	0,32	+	0,10	+	0,05	+	0,17	+	2,26
19		+	0,28	+	0,08	+	0,09	+	0,28	+	3,16
20		+	0,52	+	0,08	+	0,12	+	0,35	+	3,83
21		+	0,61	+	0,08	+	0,20	+	0,60	+	5,26
22		+	0,70	+	0,10	+	0,24	+	1,08	+	5,90
23		+	0,84	+	0,16	+	0,22	+	1,32	+	6,74
24		+	1,08	+	0,09	+	0,46	+	1,77	+	7,39
25		+	1,33	+	0,23	+	0,59	+	2,51	-	7,46
26		+	1,47	+	0,45	+	0,78	+	2,82	-	7,41
27		+	1,78	+	0,59	+	1,13	-	3,57	-	7,40
28		+	1,98	+	0,79	+	1,49	-	3,80	-	7,09
29		+	2,35	+	0,79	-	1,86	-	4,43	-	6,05

(cont.)

(cont.)

30	- 2,62	- 1,34	- 2,04	- 4,97	- 5,05
31	- 3,01	- 1,86	- 2,35	- 5,47	- 4,64
32	- 3,05	- 2,28	- 2,56	- 5,59	- 3,80
33	- 3,60	- 2,56	- 2,96	- 5,73	- 3,32
34	- 3,64	- 2,82	- 3,08	- 5,82	- 2,21
35	- 3,96	- 2,98	- 3,62	- 5,51	- 1,92
36	- 4,36	- 3,41	- 3,97	- 5,39	- 1,44
37	- 4,37	- 3,91	- 3,98	- 4,76	- 0,95
38	- 4,30	- 4,05	- 4,01	- 4,43	- 0,74
39	- 4,20	- 4,25	- 4,66	- 4,24	- 0,67
40	- 4,39	- 4,32	- 4,27	- 3,79	- 0,56
41	- 4,63	- 4,37	- 4,28	- 3,27	- 0,31
42	- 4,63	- 4,66	- 4,25	- 2,84	- 0,22
43	- 4,59	- 4,63	- 4,14	- 2,58	- 0,11
44	- 3,98	- 4,36	- 4,11	- 2,29	- 0,06
45	- 3,74	- 4,03	- 4,12	- 2,16	- 0
46	- 3,64	- 3,98	- 4,11	- 1,72	
47	- 3,54	- 4,31	- 3,26	- 1,32	
48	- 2,95	- 3,86	- 3,29	- 1,10	
49	- 2,33	- 3,75	- 2,91	- 0,96	
50	- 2,11	- 3,21	- 2,79	- 0,80	
51	- 1,77	- 2,64	- 2,46	- 0,65	
52	- 1,69	- 2,61	- 2,27	- 0,53	
53	- 1,35	- 2,38	- 2,13	- 0,38	
54	- 1,08	- 2,13	- 1,76	- 0,35	
55	- 1,03	- 2,05	- 1,59	- 0,23	
56	- 0,68	- 1,65	- 1,47	- 0,17	
57	- 0,61	- 1,33	- 1,16	- 0,14	
58	- 0,32	- 1,22	- 1,05	- 0,05	
59	- 0,11	- 1,12	- 0,75	- 0	
60	- 0	- 0,96	- 0,76		
61		- 0,81	- 0,56		
62		- 0,75	- 0,49		
63		- 0,50	- 0,45		
64		- 0,35	- 0,37		
65		- 0,30	- 0,35		
66		- 0,17	- 0,25		
67		- 0,11	- 0,15		

Figura IV.13. Eluição de $^{57}\text{Co(II)}$ e Cu(II) de 3,3 ml de solução, usando 1,6 ml de resina e HCl 8, 9, 10, 11 e 12 M como eluente. A primeira fração eluída com concentração de $\text{Cu(II)} < 0,1 \mu\text{g}$ é indicado por C e o significado de B é idêntico ao da fig. IV.6.

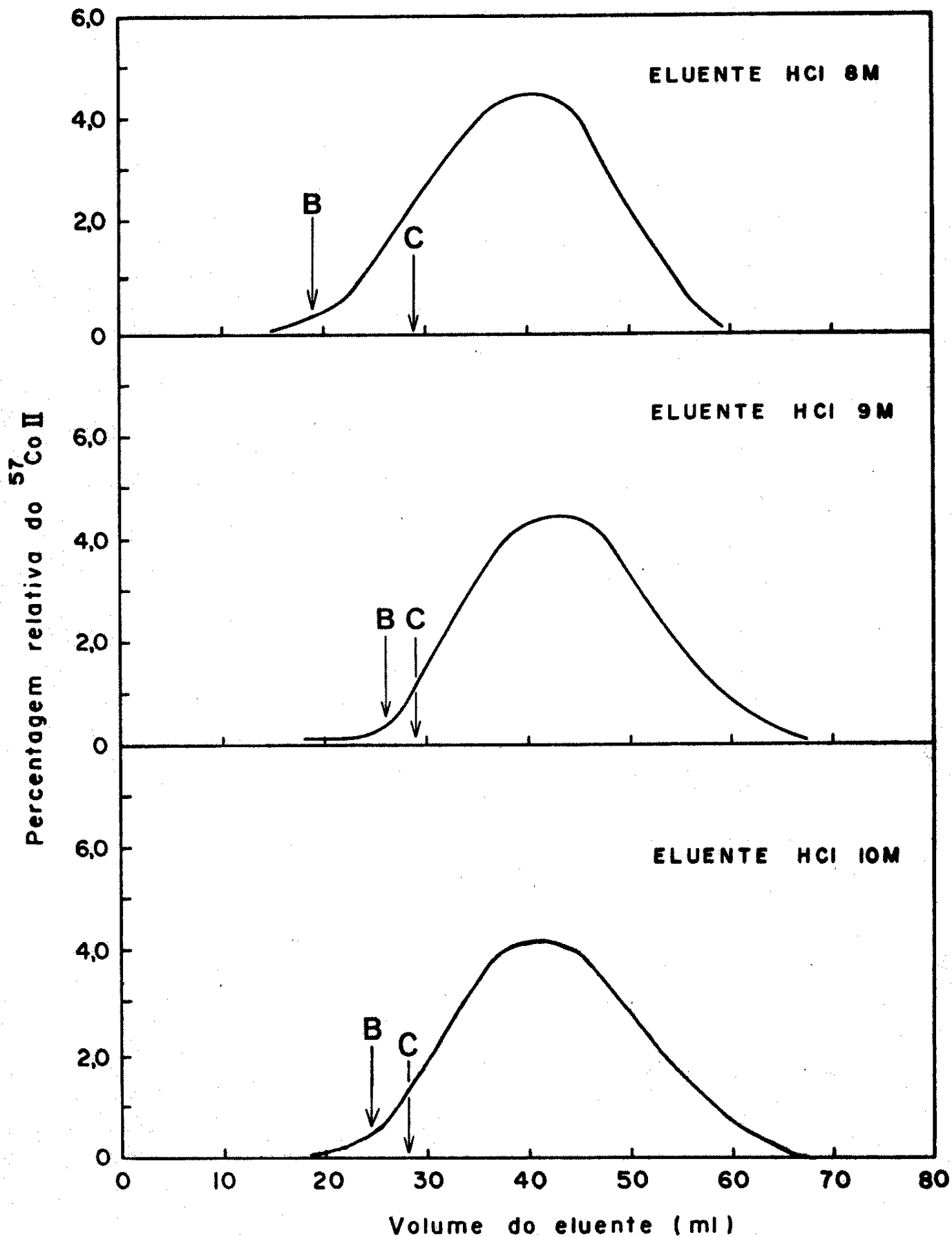
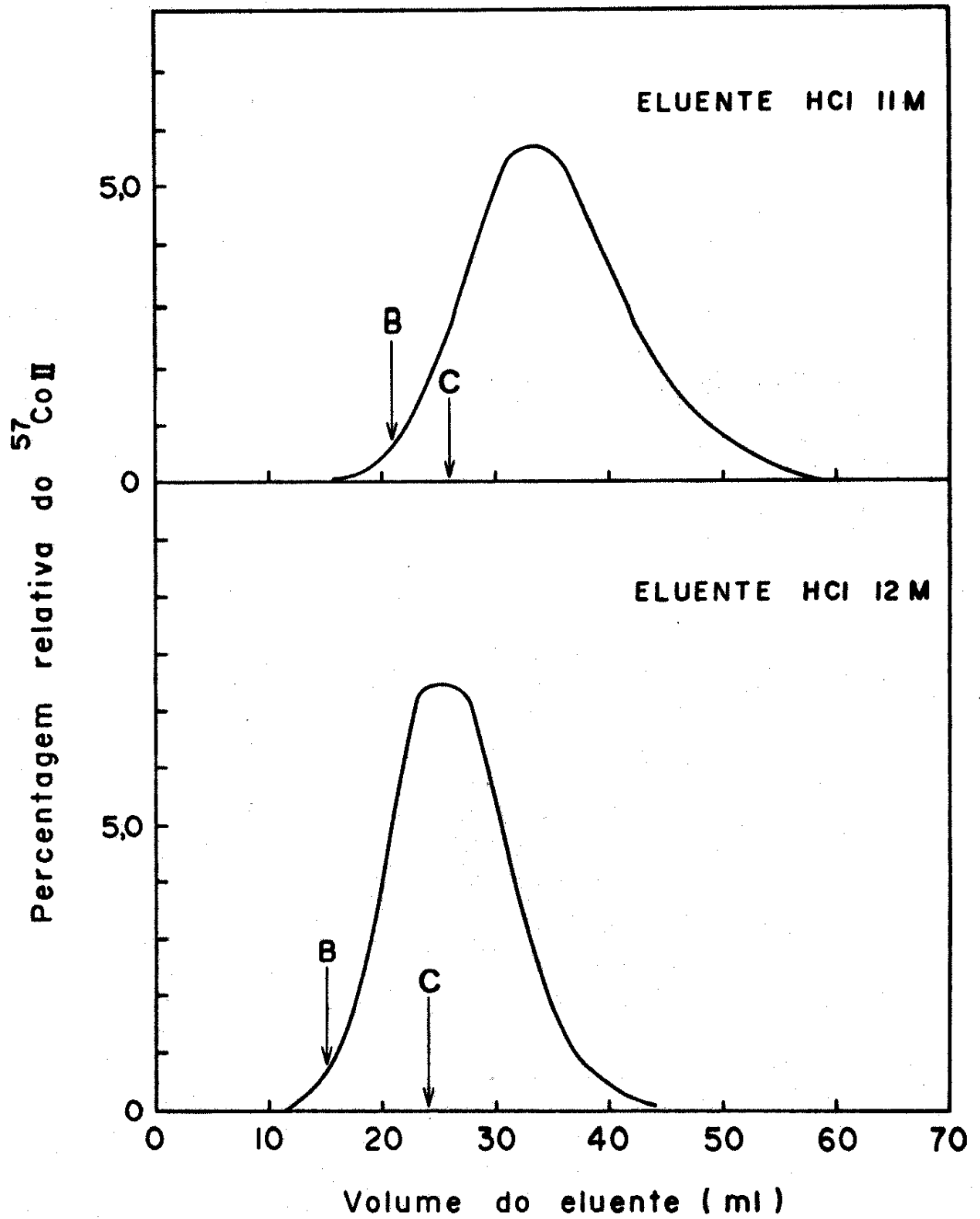


Figura IV.13 (cont.)



da concentração de ácido clorídrico usado como eluente, houve um decréscimo no volume de eluente necessário para eliminar o Cu(II). A melhor separação de $^{57}\text{Co(II)}$ de Cu(II) foi também conseguida com ácido clorídrico 9 M. O volume de resina empregado não foi suficiente para uma completa separação dos dois cátions, sendo que ainda restaram traços de Cu(II) nas frações em que o $^{57}\text{Co(II)}$ começou a ser eluído.

Para casos em que a presença do Cu(II) é um grande problema, uma coluna um pouco maior é desejável.

Uma outra tentativa de separação de Cu(II) de $^{57}\text{Co(II)}$ "livre de carregador", empregando-se pequenos volumes de eluente, foi realizada baseando-se nas curvas de eluição apresentadas por Kraus e colaboradores /K.1/. Usamos como eluente ácido clorídrico 5 M o qual, segundo estes autores, possibilita uma eluição mais rápida. Mas, devido ao pequeno volume de resina por nós empregado, não conseguimos separar o Cu(II) do $^{57}\text{Co(II)}$.

Considerando os aspectos acima citados, decidimos trocar o ácido clorídrico 12 M, usado para separar Ni(II) e Cu(II) de $^{57}\text{Co(II)}$, por ácido clorídrico 9 M. Além da melhor separação conseguida pelo emprego de ácido clorídrico 9 M, temos outro fator importante que é a maior facilidade de se trabalhar com o ácido clorídrico em menor concentração.

Decididos o eluente e a sua concentração para separar o Cu(II) e o Ni(II) de $^{57}\text{Co(II)}$, faltava ainda sabermos como eliminar as pequenas quantidades dos contaminantes Fe(III) e Zn(II), inativos, e as impurezas radioativas $^{55}\text{Fe(III)}$ e $^{65}\text{Zn(II)}$. Segundo Kraus e colaborador /K.1/, consegue-se eluir o Fe(III) com ácido clorídrico 0,5 M e o Zn(II) com ácido clorídrico 0,005 M. Então após a eliminação do Ni(II) e Cu(II) com ácido clorídrico

9 M, adicionamos ácido clorídrico 4 M, o qual eluiu o $^{57}\text{Co(II)}$ ficando retido na coluna o Fe(III) e Zn(II).

3.2. Quantidade do eluente

Como o eluente utilizado foi o ácido clorídrico, e em altas concentrações, não empregamos coletor automático de frações. Coletamos um número fixo de gotas, pré-estabelecidas durante a preparação da coluna, cujo volume total correspondia a 1 ml. Este volume era coletado em tubos, cujas dimensões eram cerca de 5 cm de comprimento por 1,5 cm de diâmetro interno.

O volume ideal de cada solução de ácido clorídrico utilizada como eluente, dependeu da massa do alvo de níquel usado. Na secção 4 será apresentada a seqüência das soluções eluentes.

4. ESQUEMA DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO DESENVOLVIDO

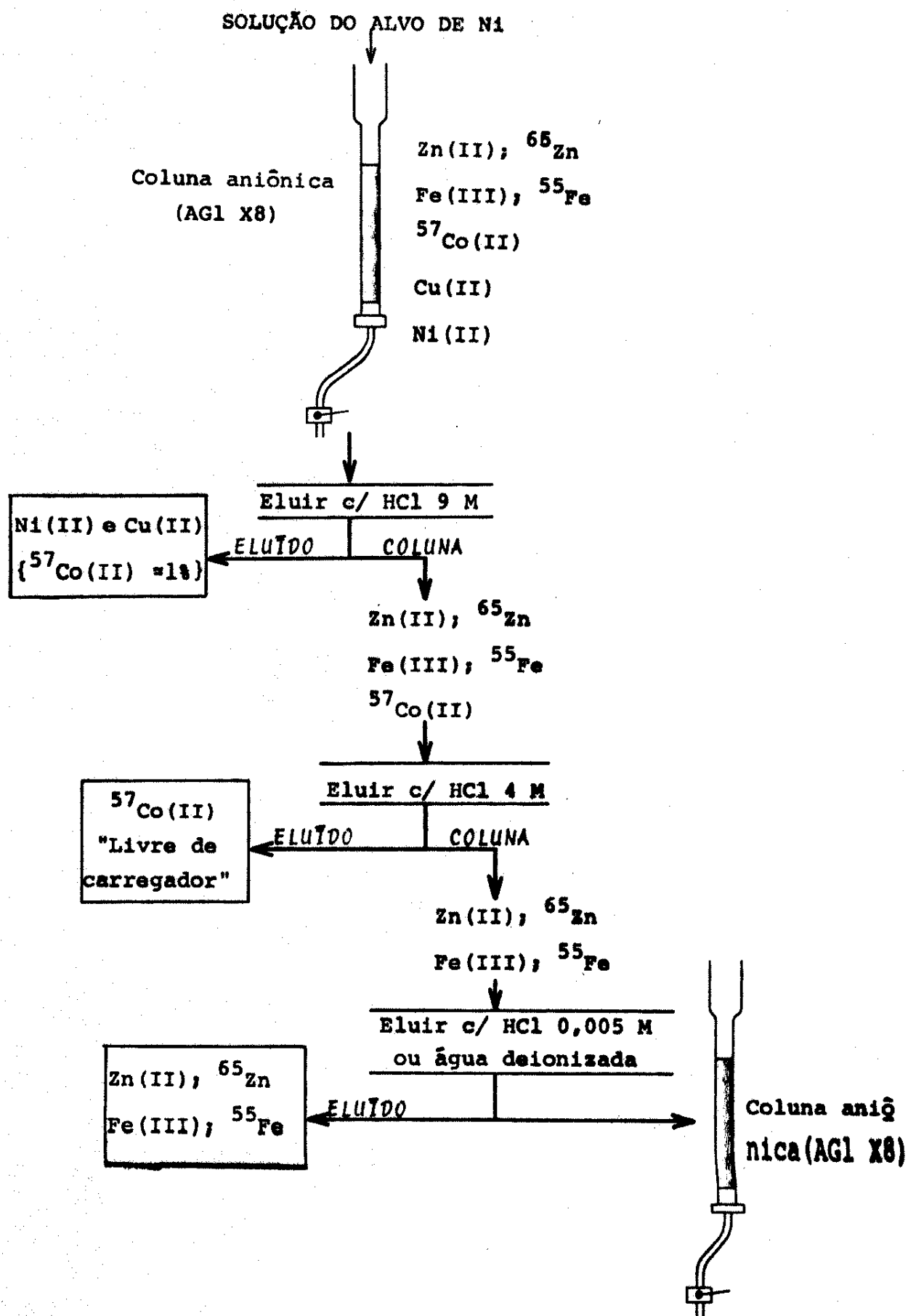
A solução do alvo em ácido clorídrico 6 M, preparada como descrito na secção A deste capítulo, deve ser submetida a análise cromatográfica cujo esquema é mostrado na fig. IV.14 e descrito a seguir.

- a - Verificar na curva 2, da fig. IV.9, qual é o volume prático de resina necessário para o volume da solução do alvo a ser cromatografada.
- b - Preparar a resina na coluna, conforme descrito na secção 2.1, deste capítulo.
- c - Introduzir, na coluna, a solução de ácido clorídrico 6 M obtida a partir do alvo irradiado.

- d - Adicionar ácido clorídrico 9 M, até que a quantidade de $^{57}\text{Co(II)}$ eluída seja 1,0 % da quantidade total da solução do alvo. Nesta fração, os testes para Ni(II) e Cu(II) (secção C capítulo III) devem dar resultados negativos (-).
- e - Adicionar ácido clorídrico 4 M até que o $^{57}\text{Co(II)}$ seja totalmente eluído.
- f - Adicionar ácido clorídrico 0,005 M ou água deionizada para eliminar o Fe(III) e o Zn(II) da coluna.
- g - Para usar novamente a coluna, seguir a técnica descrita na secção 2.1.

Observação: A etapa g, citada acima, deve ser realizada um pouco antes da nova utilização da coluna. Nos períodos em que a coluna não está sendo utilizada, manter a resina em água destilada e deionizada.

Figura IV.14. Esquema do método cromatográfico desenvolvido.



C A P Í T U L O - V

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

O principal objetivo deste trabalho, era o desenvolvimento de um procedimento analítico, para produção de ^{57}Co e ^{58}Co , que apresentam certas características peculiares (conforme capítulo II).

Dentre as varias particularidades do procedimento desejado, uma que merece destaque é a utilização de pequenas quantidades de material.

Em nosso trabalho, conseguimos reduzir a quantidade de material empregado a um nível bastante inferior aos dois métodos descritos na literatura, os quais utilizaram alvos contendo até 1 g de níquel. O procedimento por nós desenvolvido, apresenta algumas vantagens quando comparado com os descritos na literatura /C.1 e P.1/. Uma das mais marcantes, é no tocante ao volume de resina e volume da solução utilizada para introdução da amostra na coluna, conforme pode ser observado na tabela V.1.

Tabela V.1. Quantidade de material utilizada nas separações cromatográficas de ^{57}Co e ^{58}Co , na forma "livre carregador", a partir de alvos de níquel irradiados contendo 1,0 g deste metal.

métodos	volume de resina aniônica (ml)	volume da solução cromatografada (ml)
Case /C.1/	70	100 em HCl 12 M
Peisach /P.1/	147	~100 em HCl 9 M
Este trabalho	3	11 em HCl 6 M

A consequência imediata da diminuição dos volumes desses materiais, será uma queda na quantidade de impurezas que contaminarão o radiocobalto, na forma "livre de carregador". Portanto, teremos uma minimização das quantidades de impurezas, introduzidas pelos reagentes, bem como aquelas provenientes da degradação da resina devido à presença do ácido clorídrico.

Outro fato que merece atenção em nosso trabalho, é a possível eliminação dos metais Cu(II), Zn(II) e Fe(III), contaminantes estes provenientes do alvo. Além desses metais inativos, presentes como impurezas no alvo, teremos, devido à ocorrência de reações secundárias durante a irradiação no ciclotron, a produção de ^{55}Fe e ^{65}Zn radioativos.

Outra vantagem apresentada pelo nosso procedimento analítico é que a resina utilizada em uma experiência, após tratamento adequado, poderá ser reutilizada várias vezes com a mesma reprodutibilidade. Considerando tratar-se de uma resina importada, sem dúvida é um fator a ser considerado na escolha do procedimento analítico. Para obter-se melhores resultados, a resina deve ser conservada em água deionizada e, sempre que possível, deve-se evitar o contato prolongado com soluções de ácido clorídrico em altas concentrações.

Portanto, podemos concluir que o principal objetivo do nosso trabalho foi atingido, pois desenvolvemos um procedimento analítico para a obtenção de ^{57}Co e ^{58}Co , na forma "livre de carregador", a partir de alvos de níquel irradiados (últimos itens das seções A e B do capítulo IV) cujas principais vantagens podem ser sintetizadas abaixo:

- a - emprego de pequenos volumes de material. Conseqüentemente teremos um produto quase isento de impurezas.
- b - rapidez com que poderá ser operado, evitando assim um grande período de exposição do operador às radiações.
- c - alto grau de simplicidade, o que o credência a ser aplicado nas preparações destes radionuclídeos em trabalhos de rotina.

Como consequência, este procedimento poderá ser utilizado na preparação de ^{57}Co , no Brasil, a partir da irradiação de alvos de níquel no ciclotron da Nuclebrás.

C A P Í T U L O - V I

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- /A.1/ Adams, B.A. and Holmes, E.L., *J. Soc. Chem. Ind.*, 54 (1935) 1T.
- /A.2/ Auble, R.L., *Nuclear Data Sheets*, 20 (1977) 327.
- /B.1/ Bochkarev, V.V., Burtseva, L.N., Prusakov, V.E., Stanko, V.I., Stukan, R.A. and Khrapov, V.V., *Zhur. Strukt. Khim.*, 13 (1972) 1053.
- /C.1/ Case, F.N., *Radioisotopes Procedures Manual*, ORNL - 3633/ (June 1964).
- /D.1/ Dilts, R.V., *Analytical Chemistry*, D. Van Nostrand Co., New York (1974) 482.
- /D.2/ Dadone, A., Baffi, F. and Frache, R., *Talanta*, 23 (1976) 593.
- /D.3/ Dadone, A., Frache, R. and Baffi, F., *Chromatografia*, 7 (1974) 258.
- /F.1/ Fritz, J.S. and Retting, T.A., *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1562.
- /F.2/ Fritz, J.S. and Abbink, J.E., *Anal. Chem.*, 37 (1965) 1274.
- /F.3/ Faris, J.P. and Buchanan, R.F., *Anal. Chem.*, 36 (1964) 1157.
- /F.4/ Faris, J.P., *Anal. Chem.*, 32 (1960) 520.
- /F.5/ Feigl, F., *Spot Tests in Inorganic Analysis*, 5th Ed., Elsevier Publishing Company, New York, (1958).
- /G.1/ Giddings, J.C., *J. Chromatog.*, 13 (1964) 301.
- /G.2/ Gerdes, W.H. and Rieman, W., *Anal. Chim. Acta*, 27 (1962) 113.
- /G.3/ Garrison, W.M. and Hamilton, J.G., *Chem. Rev.*, 49 (1951) 237
- /H.1/ Herber, R.H. and Irvine Jr., J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 76 (1954) 987.

- /H.2/ Hazan, I., Korkisch, J. and Arrhenius, G., *Z. Anal. Chem.*, 213 (1965) 46.
- /H.3/ Hazan, I. and Korkisch, J., *Anal. Chim. Acta*, 32 (1965) 46.
- /J.1/ Jentzsch, D. Frotscher, I., Schwerdtfeger, G. and Sarfert, G., *Z. Anal. Chem.*, 144 (1955) 8.
- /J.2/ Jentzsch, D. and Frotscher, I., *Z. Anal. Chem.*, 144 (1955) 17.
- /K.1/ Kraus, K.A. and Moore, G.E., *J. Am. Chem. Soc.*, 75 (1953) 1460.
- /K.2/ Kraus, K.A. and Nelson, F., *Proc. Intern. Conf. Peaceful Use At. Energy*, 1st, Geneva, 7 (1956) 113.
- /K.3/ Krasnov, N.N. and Dmitriev, P.P., *Soviet Atomic Energy*, 20 (1966) 70.
- /L.1/ Lindenbaum, S. and Boyd, G.E., *J. Phys. Chem.*, 66 (1962) 1383.
- /M.1/ Minczewski, J. and Dybezynski, R., *J. Chromatog.*, 7 (1962) 98.
- /M.2/ Marchant, L., Sharrock, M., Hoffman, B.M. and Minck, E., *Proc. Nat. Acad. Sci. U.S.A.*, 69 (1972) 2396.
- /M.3/ Moore, G.E. and Kraus, K.A., *J. Am. Chem. Soc.*, 74 (1952) 843.
- /N.1/ Nelson, F., Murase, T. and Kraus, K.A., *J. Chromatog.*, 13 (1964) 503.
- /N.2/ Neirinckx, R.D., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 28 (1977) 561.
- /N.3/ Nath, A., Khorana, S., Mathur, P.K. and Sarup, S., *Indian J. Chem.*, 4 (1960) 51.

- /N.4/ Nath, A. and Vaish, S.P., *J. Chem. Phys.*, 46 (1967) 4660.
- /N.5/ Nath, A., Klein, M.P., Kundig, W. and Lichtenstein, D.,
Radiat. Eff., 2 (1970) 211.
- /N.6/ Nath, A., Harpold, M. and Klein, M.P., *Chem. Phys. Lett.*,
2 (1968) 471.
- /O.1/ Ohlweiler, O.A., *Química Analítica Quantitativa*, Livros
Técnicos e Científicos Editora S/A, Rio de Janeiro, (1974).
- /P.1/ Phelan, E.W., *Radioisotopes in Medicine*, ERDA, Technical
Information Center, U.S. Atomic Energy Commission, Oak
Ridge (1966).
- /P.2/ Peisach, M., *J. South African Chem. Inst.*, 18 (1965) 1.
- /S.1/ Strelow, F.W.E., Leibenberg, C.J. and Toerien, F. von S.,
Anal. Chim. Acta, 47 (1969) 251.
- /S.2/ Sevast'yanov, Yu.G., Bezmaternykh, A.S., Volkova, L.S. and
Ksenofontov, E.G., *Sov. Radiochem.*, 15 (1973) 850.
- /S.3/ Silvester, D.J., *Radiopharmaceuticals and Labelled Com-
pounds*, 1, IAEA, Vienna (1973) 197.
- /S.4/ Shankar, J., Nath, A. and Rao, M.H., *Radiochim. Acta*, 3
(1964) 26.
- /S.5/ Sounis, E., *Bio Estatística*, Editora McGraw - Hill do Bra-
sil Ltda., São Paulo, (1971).
- /S.6/ Seidell, A., *Solubilities of Inorganic and Metal Organic
compounds*, Vol. II, 4th Ed., American Chemical Society,
Washington D.C., (1965) 1208.
- /T.1/ Tompkins, E.R., Khim, J.X. and Cohn, W.E., *J. Am. Chem.
Soc.*, 69 (1947) 2769.

- /T.2/ Tremillon, B., *Z. Anal. Chem.*, 236 (1968) 472.
- /T.3/ Turner, J.B., Philp, R.H. and Day, R.A., *Anal. Chim. Acta*,
26 (1962) 94.
- /T.4/ Thompson, J.L., Ching, J. and Fung, E.Y. *Radiochim. Acta*,
18 (1972) 57.
- /Y.1/ Yang, M.H., Yoshihara, K. and Shibata, N., *Radiochim. Acta*,
15 (1971) 17.