Impl. 26.10.92

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

TESE DE MESTRADO

ESTUDO, POR ELETROFORESE, DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE RECUO E DOPAGEM NO $K_3[Co(CN)_6]$

Antonio Luiz Pires Valente

Orientadora : Profa. Dra. Carol H. Collins

1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais e à minha mulher, por me ajudarem a me definir.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Carol H. Collins, pelos ensinamentos e pela amizade.

Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, pela colaboração, pelo incentivo, pela amizade.

Aos colegas do grupo de Radioquímica, pela convivência sadia.

Ao amigo José Félix Manfredi, pelas sugestões e pelo trabalho de revisão do manuscrito.

Aos diretores, professores, amigos e colegas do Instituto de Química, pelas condições de trabalho proporcionadas.

Ao CNPq, pela bolsa concedida.

SUMÁRIO

Dedicatória ii

Agradecimentos iii

Lista de figuras e tabelas viii

Resumo x

Abstract xi

Objetivos xii

INTRODUÇÃO ..... 1 - 3

1. DEFINIÇÕES DE TERMOS ..... 4 - 7

2. REAÇÕES NUCLEARES DECORRENTES DA CAPTURA DE NÊUTRONS E SUAS CONSEQUÊNCIAS ..... 8 - 26

2.1 A captura de Nêutron por um Núcleo - A Ativação e a Desativação 8

2.1.1 A Emissão Gama - Reação (n,γ) 9

2.1.2 A Conversão Interna com Cascata Auger 10

2.1.3 Resumo 13

2.2 Os estados, Químico e Energético, do Átomo de Recuo e do Cátion Auger 14

2.3 As Colisões Elásticas do Átomo de Recuo : como o meio pode ser alterado 17

2.3.1 Resumo 25

3. OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS ..... 27 - 33

3.1 O Recozimento. O Rendimento e a Retenção 28

3.2 As Curvas de Recozimento 29

3.2.1 O Recozimento Isotérmico 30
3.2.2 O Recozimento Isócrono 32
3.2.3 Outros tipos de recozimento 32
4. INTERPRETAÇÕES DO RECOZIMENTO : MODELOS ..... 34 - 43
4.1 Os Modelos de Zona 35
4.1.1 O Modelo dos Três Domínios 35
4.1.2 O Modelo da Zona de Desordem 36
4.2 Importância do Ambiente do Átomo de Recuo. Teoria dos Defeitos de Maddock 37
4.3 O Recozimento de Cristais Dopados. Recozimento por Transferência 40
4.4 Conclusões 42
5. ELETROFORESE DE ALTA VOLTAGEM, POR ZONA ..... 44 - 58
5.1 Descrição da Técnica e Princípio do Método 44
5.2 Equipamento Necessário 46
5.3 A Força Motriz 47
5.4 Forças Resistivas 48
5.4.1 Resistência do Eletrólito de Fundo 48
5.4.2 Temperatura e evaporação do solvente 49
5.4.3 Adsorção pelo Suporte 51
5.4.4 Concentração do Eletrólito de Fundo e da Amostra 51
5.4.5 Eletroendosmose 52
5.5 Modos de dispor o suporte 53
5.6 Problemas técnicos 55
5.7 Detecção e Quantificação das Espécies 57
6. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS ..... 59 - 71
6.1 Planejamento 60
6.2 Escolha do Composto 60

6.3 Material Utilizado 61
6.4 Síntese do $K_3Co(CN)_6$ 62
6.5 Irradiação do $K_3Co(CN)_6$ 63
6.6 Cálculo da Atividade Prevista para os Lotes Irradiados 63
6.7 Condições para medidas de radioatividade 64
6.8 Desenvolvimento do Método de Separação por Eletroforese 66
6.8.1 Escolha do Suporte e do Tampão 66
6.8.2 Condições de Refrigeração 67
6.8.3 Método de Aplicação da Amostra 68
6.8.4 Voltagem, Tempo de Corrida e Corrente 68
6.8.5 Método de Impregnação do Suporte 68
6.9 Desenvolvimento do Método de Dopagem 69
6.10 Recozimentos por Aquecimento Isócrono 70
7. RESULTADOS ..... 72 - 90
7.1 Resultados Preliminares 72
7.2 Dados relativos aos experimentos de dopagem e recozimento 80
7.2.1 Critérios para contagens de ^{60}Co e ^{57}Co na presença um do outro 80
7.2.2 Características das Amostras Dopadas 82
7.2.3 Histogramas das separações nas amostras recozidas 83
7.2.4 Distribuições das espécies após os recozimentos 85
8. DISCUSSÃO ..... 91 - 100
8.1 Reações na dopagem 91
8.2 As identidades das espécies 92
8.3 As curvas de recozimento 94

9. CONCLUSÕES ..... 101 - 104

BIBLIOGRAFIA ..... 105 - 108

LISTA DE FIGURAS E TABELAS

Fig. 2.1 Representação da Cascata Auger 11

Fig. 2.2 Transição Isomérica do Co-60 12

Fig. 2.3 Reação $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ e possíveis formas de dissipação da energia 13

Fig. 2.4 Possíveis interações entre um átomo projétil, X, e um átomo alvo, Y. 18

Fig. 2.5 Energia liberada na recombinação de um átomo Y com uma lacuna 21

Fig. 2.6 Consequências das colisões elásticas 22

Fig. 2.7 Possíveis átomos formados em decorrência dos choques elásticos de um átomo $^{A}_{Z}X$ com um átomo Y 23

Fig. 2.8 Crowdion Estático e Crowdion Dinâmico 25

Fig. 3.1 Curva típica de recozimento isotérmico 30

Fig. 3.2 Curva típica para recozimentos isotérmicos consecutivos, a $T^{o}C$ diferentes 31

Fig. 3.3 Recozimento isócrono típico 32

Fig. 4.1 Esquema do Modelo dos Três Domínios 35

Fig. 4.2 Resultados dos recuos de Re em cristais mistos 37

Fig. 4.3 Recozimento isotérmico do sistema $KMnO_4$ / $^{55}Mn(n,\gamma)^{56}Mn$ 39

Fig. 5.1 Corrida típica de eletroforese 45

Fig. 5.2 Sistema para eletroforese 46

Fig. 5.3 Modos de dispor o suporte em eletroforese .. 54

Fig. 5.4 Montagem de histogramas a partir de contagens de radioatividade 58

Fig. 6.1 Eletroforese de uma fração eluida por IX ... 59
Fig. 6.2 Espectros de ^{60}Co e ^{57}Co obtidos com o sistema modular (NIM) 65
Fig. 6.3 Montagem utilizada para as dopagens 70
Fig. 7.1 Histogramas H-1 , H-2 e H-3 73
Fig. 7.2 Histogramas H-4 , H-5 e H-6 76
Fig. 7.3 Histograma H-7 (para identificação das espécies) 77
Fig. 7.4 Histograma H-8 : espécies da amostra recozida a 120°C (janela para Co-57) 84
Fig. 7.5 Histograma H-9 : espécies da amostra recozida a 120°C (janela para Co-60) 85
Fig. 7.6 Curvas de recozimento isocrono para as espécies marcadas com Co-57 89
Fig. 7.7 Curvas de recozimento isócrono para as espécies marcadas com Co-60 90
Fig. 8.1 Curvas de Recozimento - Amostras Dopadas ... 95

Tab. 3.1 Alguns resultados de reações (n,γ) em sólidos 27
Tab. 7.1 Dados para identificação de algumas das espécies nas soluções do $K_3Co(CN)_6$ irradiado ... 78
Tab. 7.2 Condições para contagens de Co-57 e Co-60 .. 80
Tab. 7.3 Cálculo de f_1 81
Tab. 7.4 Características das amostras dopadas para recozimento 82
Tab. 7.5 Porcentagens das amostras detectadas após os recozimentos 87
Tab. 7.6 Distribuição corrigida das espécies radiomarcadas com Co-57 e Co-60 88

R E S U M O

Cristais de hexacianocobaltato (III) de potássio foram irradiados com nêutrons lentos, em atmosfera de N_2. As identidades das espécies formadas foram estudadas aplicando a técnica de detroforese: em solução aquosa elas são $[^{60}Co(CN)_x(H_2O)_{6-x}]^{+3-x}$, x 4,5,6. Estes cristais foram dopados com $^{57}Co^{2+}$ e submetidos a tratamentos térmicos , para se estudarem as distribuições e identidades, das espécies detectadas, em função das temperaturas de recozimento. Concluiu-se que entre elas existem, aos pares e marcadas com Co-60 e Co-57: Co^{2+}, $Co(CN)_4^-$, $Co(CN)_5$ e $Co(CN)_6^{3-}$. Um quinto par corresponde a espécies neutras e insolúveis, que podem ser, no sólido, hidróxidos e cianetos de Co(II) e Co(III)

Observou-se,no sólido dopado: que existe interconversão das espécies sob aquecimento, que o(s) tipo(s) de reações que prevalecem dependem da temperatura e que ocorre decomposição (provavelmente superficial) numa temperatura diferente da do sólido "puro". A partir dos comportamentos das espécies no recozimento especulam-se mecanismos para as transformações.

A B S T R A C T

Potassium hexacyanocobaltate(III) crystals were irradiated under nitrogen with slow neutrons. The identities of the species formed were analysed by electroforesis : in aqueous solution they are $[^{60}Co(CN)_x(H_2O)_{6-x}]^{+3-x}$, x = 4,5,6. These crystals were doped with $^{57}Co^{2+}$ and subjected to thermal treatments in order to study the distribution and identities of the detected species. Among these species are, in pairs labelled with Co-60 and Co-57 respectively, Co^{2+} , $Co(CN)_4^-$, $Co(CN)_5^{2-}$ and $Co(CN)_6^{3-}$. A fifth pair corresponds to neutral and insoluble species which may be, in the solid, the hidroxide and cyanides of Co(II) and CO(III).

It is concluded that, in the doped solid : the species interconvert with thermal treatment; these reactions depend on the temperature; and there is decomposition (probably superficial) at a temperature different than that for "pure" solid. These behaviours are used to propose possible mecanisms for the solid state transformations.

OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram:

1 - O desenvolvimento de um método, por eletroforese, para separação das espécies presentes em amostras de hexacianocobaltato (III) de potássio irradiado com nêutrons lentos e, posteriormente, dopado com cobalto-57.

2 - A comparação dos comportamentos, sob aquecimento, dos átomos de recuo e de dopagem, nos sistemas descritos acima.

3 - A tentativa de identificação das espécies marcadas com Co-60 e Co-57 , nos mesmos sistemas.

4 - A proposição de possíveis mecanismos para as reações observadas, a partir dos comportamentos estudados.

INTRODUÇÃO

Íons, átomos, ou radicais, que se desloquem com energias cinéticas elevadas dentro de um sólido, muito provavelmente provocam reações químicas, pois, suas colisões e interações eletrostáticas com átomos do meio têm alta probabilidade de romper ligações, com o que são geradas espécies altamente reativas. Estas espécies, assim que adquirem liberdade, pois, encontram-se aprisionadas no sólido, se reorganizam, reagem e modificam quimicamente o meio, principalmente nos entornos dos percursos das partículas de alta velocidade que deflagraram o processo.

Maneiras eficientes de produzir partículas com energias elevadas são os processos nucleares, particularmente as reações (n,γ) nas quais, à captura de um nêutron por um núcleo seguem-se uma ou mais emissões gama, que provocam recuos do isótopo obtido. Comumente, uma pequena fração da energia desses recuos é suficiente para romper ligações químicas do emissor gama; o restante é utilizado para excitá-lo. Esta excitação pode se manifestar sob a forma de energia cinética e, eventualmente, como excitação eletrônica, as quais, ele vai dissipar nos choques com espécies vizinhas, gerando fragmentos moleculares. Quando estes fragmentos se combinam, entre si e com o próprio átomo de

recuo, são produzidas novas espécies e, possivelmente, a espécie original. Os estudos químicos de processos deste tipo constituem uma área de conhecimento bastante complexa, onde se trabalham com reações químicas que ocorrem num domínio da energia bastante diferente daquele das reações convencionais.

Uma dificuldade experimental típica da área é o fato de poucos átomos de recuo serem obtidos pelas reações (n, γ) — em torno de 10^8 a 10^{12} átomos — o que resulta em quantidades tão pequenas das espécies finais, que estas não são detectáveis por medidas físicas convencionais. Contorna-se esta dificuldade escolhendo, para átomo de recuo , um nuclídeo radioativo, pois, as medidas de radioatividade são suficientemente sensíveis para a detecção a nível das quantidades citadas. Isto limita a só serem detectadas as espécies que possuem o átomo que recuou; afortunadamente , estas são exatamente aquelas que melhor refletem as suas interações no meio.

Existem numerosos trabalhos publicados, nos quais se utilizaram métodos químicos convencionais para o estudo das identidades e distribuições das espécies radiomarcadas, assim como os fatores que alteram (e em quanto alteram) estas distribuições; na maioria dos trabalhos predominam as pesquisas com sistemas gasosos e líquidos.

A preferência pelos estados gasoso e líquido explica-se facilmente : ocorre que o estudo químico convencional do estado sólido acarreta numa interferência drástica : é necessário dissolver o sólido, com o que se confere maior

liberdade às espécies nele presentes, as quais poderão sofrer reações de difícil correlação com aquelas que ocorreriam no seu ambiente original. Progressos consideráveis têm sido conseguidos pela utilização de métodos físicos de análise, que permitem analisar a situação do átomo de recuo dentro do sólido, sem que seja necessário a destruição do mesmo. Entre estes métodos os mais utilizados são a Espectroscopia Mössbauer e a Correlação Angular Perturbada.

CAPÍTULO 1

DEFINIÇÕES DE TERMOS

No campo de pesquisa dos processos incitados por transformações nucleares são utilizados termos pouco comuns às outras áreas da pesquisa química. Inclusive, a própria área pode receber nomes pouco explicativos, como Química dos Átomos Quentes, ou Química das Reações de Szilard-Chalmers. Como isto tende a dificultar aa leituras que se seguem e propiciar textos longos, discute-se neste capítulo os termos que se pode antecipar; os mais específicos serão definidos posteriormente, junto dos aspectos que os originaram. Iniciamos com os nomes dados à área de pesquisa, os demais termos seguem-se, em ordem alfabética.

QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES - Este nome não será utilizado. Ele se refere às interações (e transformações que se sucedem) de átomos que deslocam-se com energias cinéticas pouco usuais, situadas na faixa de 1 a 10 eV.[26]. É um nome restrito : limita-se a reações originadas por "impactos" elásticos e/ou inelásticos dos átomos rápidos — como se discutirá no capítulo 2, secção 2.1.2, as reações nucleares também podem produzir íons de cargas muito elevadas e de baixas energias cinéticas, cujas reações devem ser consideradas.

QUÍMICA DAS REAÇÕES DE SZILARD-CHALMERS - Não será utilizado porque é pouco explícito e está caindo em desuso. Refere-se aos estudos químicos das transformações originadas pelas reações nucleares produzidas, principalmente, por nêutrons térmicos. Tem origem puramente histórica : foram Szilard e Chalmers que, com o objetivo de preparar radioisótopos a partir de compostos químicos — até então só se utilizavam metais — irradiaram o iodeto de etila e constataram os fenômenos que suscitaram as primeiras especulações (por Fermi e colaboradores) a respeito dos recuos nucleares e das conseqüentes transformações.

CONSEQÜÊNCIAS QUÍMICAS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES - É o nome que preferimos para a nossa área de pesquisa. É bastante genérico, pois, refere-se a qualquer transformação nuclear, (n,γ) , (n, 2n) , etc , e às reações químicas que as sucedem. Além disto, ele é auto-explicativo.

AUGER, CASCATA - É o fenômeno de emissão sucessiva e/ou simultânea de elétrons orbitais de átomos ou íons. Produz cátions de cargas extremamente elevadas, que podem incitar reações químicas. (Vide p.10).

CANAL, EFEITO - Fenômeno de um átomo se deslocar entre duas fileiras paralelas de átomos de um sólido, podendo percorrer longas distâncias sem sofrer colisão que o retarde significativamente. (Vide p.24).

CASCATA GAMA - Emissão simultânea e/ou sucessiva de muitos raios gama.

COLISÃO ELÁSTICA - Colisão que obedece às leis da Conservação da Energia e da Conservação da Quantidade de Movimento. (Vide p. 9).

COLISÃO INELÁSTICA - Na qual parte da energia é convertida em excitação eletrônica. (Vide p. 15).

CONVERSÃO INTERNA - Interação energética entre o núcleo de um radionuclídeo e a sua eletrosfera. Geralmente resulta na emissão de um elétron interno (camada K). (Vide p. 10).

CURIE - Unidade de medida de radioatividade. Um curie (1Ci) é igual a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo.

DEFEITOS, TEORIA DOS (de Maddock) - Teoria que correlaciona as propriedades químicas de sólidos com os defeitos presentes na sua estrutura. (Vide p. 37).

DOPAGEM - Tratamento com o qual são introduzidas espécies estranhas num cristal.

ELETROFEROGRAMA - Termo traduzido do inglês "electrophe - rogram". Denominação que se dá ao conjunto "suporte + espécies sobre o suporte", obtido numa corrida de eletroforese. (Talvez um neologismo).

EXCITONS - Pares do tipo "elétron + buraco de elétron".

LACUNA - Vacância deixada numa posição reticular pela saída de um íon, átomo ou radical.

METAESTÁVEL, ESTADO - Estado energético em que um radionuclídeo permanece por 1 segundo ou mais.

NÊUTRON TÉRMICO - Nêutron com energia cinética correspondente ao equilíbrio térmico com átomos do meio ambiente (~ 0,025 eV).

NÊUTRON RÁPIDO - Com energia cinética tão elevada quanto 15 MeV (em reatores com moderadores).

RECOZIMENTO - Designação genérica para as reações que podem ser aceleradas e/ou deflagradas, num sólido, por vários agentes. Tem este nome por razões históricas : nas primeiras observações o agente era a energia térmica. (Vide p.40).

CAPÍTULO 2

REAÇÕES NUCLEARES DECORRENTES DA CAPTURA DE NÊUTRONS E SUAS CONSEQÜÊNCIAS

Serão discutidos, brevemente, a ativação de um núcleo pela absorção de um nêutron térmico, como este núcleo dissipa sua energia e os prováveis resultados sobre o seu meio (a sua eletrosfera, a molécula à qual ele pertence, as demais moléculas).

2.1 - A CAPTURA DE NEUTRON POR UM NÚCLEO — A ATIVAÇÃO E A DESATIVAÇÃO

Quando um núcleo ${}^{a}_{Z}X$ (a é a massa atômica, Z é o número atômico) absorve um nêutron térmico forma-se um núcleo composto ativado, ${}^{A}_{Z}X^{\ddagger}$ (A = a + 1 ; $\ddagger$ = ativado)

$$ {}^{A}_{Z}X + n \longrightarrow {}^{A}_{Z}X^{\ddagger} \qquad \text{Eq. 2.1} $$

A energia do núcleo composto, que chega a ser de 6 a 8 MeV mais elevada que a do correspondente estado fundamental [19] pode ser dissipada de várias maneiras [6], das quais nos interessam a Emissão Gama e a Conversão Interna com Cascata Auger.

2.1.1 - A Emissão Gama — Reação (n,γ)

No caso mais simples $^{A}_{Z}X^{\ddagger}$ emite um único raio gama :

$$^{A}_{Z}X^{\ddagger} \longrightarrow {}^{A}_{Z}X + \gamma \qquad \text{Eq. 2.2}$$

e sofre um impulso, no sentido contrário ao da emissão. Em outros termos, ele recua. É facilmente dedutível [26], a partir de critérios da conservação da quantidade de movimento, que a energia desse recuo, em elétrons-volt, é :

$$E_R = \frac{536 \cdot E^2}{M_X} \qquad \text{Eq. 2.3}$$

onde, E_R é a energia do gama emitido e M_X é a massa atômica do alvo $^{a}_{Z}X$.

Entretanto, o núcleo composto geralmente desexcita-se emitindo, sucessivamente, vários gama. Estes gama têm energias diferentes (originam-se de transições entre vários estados metaestáveis do emissor [16]) e as suas direções de propagação podem ser tais que o impulso de uma emissão cancele o de outra, total (muito improvável [16]), ou parcialmente. Por outro lado, os impulsos podem se reforçar.

Tudo o que se conhece das cascatas gama permite afirmar que praticamente todos os recuos são suficientemente energéticos para romper as ligações do átomo que recua[16].

2.1.2 - A Conversão Interna com Cascata Auger

Nas cascatas de gamas são possíveis muitas transições entre estados, até que se atinja o fundamental. Algumas das transições são de alta energia, isto é, são acompanhadas de emissões de radiação eletromagnética bastante energéticas, outras são de baixa energia; algumas — a maioria — têm pequena probabilidade de ocorrer, outras, geralmente as de baixa energia, são bastante frequentes. Contudo, frequentes ou não , todas elas podem originar uma Conversão Interna, a qual pode conduzir a uma Cascata Auger.

A Conversão Interna é um processo de interação do núcleo excitado com seus elétrons orbitais que resulta, ou na emissão de raios-X, ou na emissão de um elétron da camada K. A Cascata Auger, que é a emissão subsequente de muitos elétrons por um átomo, pode ser gerada no caso da emissão de um elétron K, pois, a lacuna criada pela sua saída é preenchida por um elétron de uma camada mais externa , o qual, ao decair, emite a diferença de energia entre os níveis eletrônicos sob a forma de raio—X, o qual, por sua vez, pode expulsar outro elétron, gerando outra lacuna. Assim, propagam-se as lacunas e as emissões — é a Cascata Auger — resultando num íon de carga elevada (vide fig.2.1) como o Xe^{+20}, que já foi detectado [26].

Num sistema em que se formem tais íons de cargas muito elevadas podem ocorrer transformações drásticas, por-

que, quando as suas cargas são dispersadas, por deslocamentos de elétrons das espécies que localizam-se próximas deles, originam-se outros íons positivos, os quais vão se repelir e se afastar, com energias cinéticas entre 10 a 100 eV [19]. Nestes casos eles poderão destruir várias estruturas moleculares, além daquela em que se originaram.

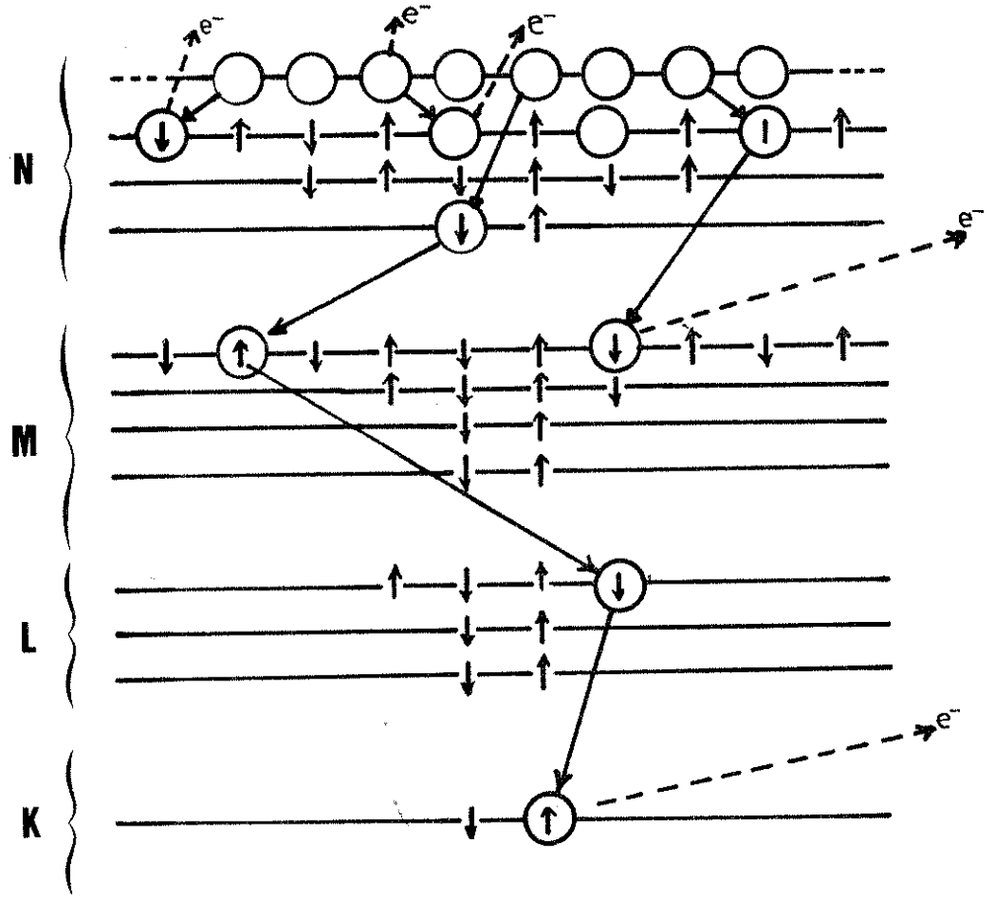


Figura 2.1 - Representação da Cascata Auger

A maior probabilidade de ocorrência de uma Conversão Interna e, logo, de Cascata Auger, existe quando ela pode decorrer de uma Transição Isomérica (TI). A TI é a que ocorre entre um nível metaestável e o nível fundamental do núcleo formado pela absorção de um nêutron. Como os níveis metaestáveis têm meias-vidas maiores, ou iguais, a 1 segun-

do, podendo atingir até anos de duração, as cascatas Auger decorrentes das TI, além de serem bastante frequentes (porque as TI são muito frequentes), revestem-se de uma particularidade importante : elas podem ocorrer depois de terem cessado todas as demais transformações que acompanham o processo (n,γ) — este completa-se em aproximadamente 10^{-18}s [6] — e causar reações em sistemas que, aparentemente, já se encontravam estabilizados.

Na figura 2.2 [6] está representada a TI do Co-60 que leva o seu estado metaestável ao estado fundamental, o $^{60}g_{Co}$.

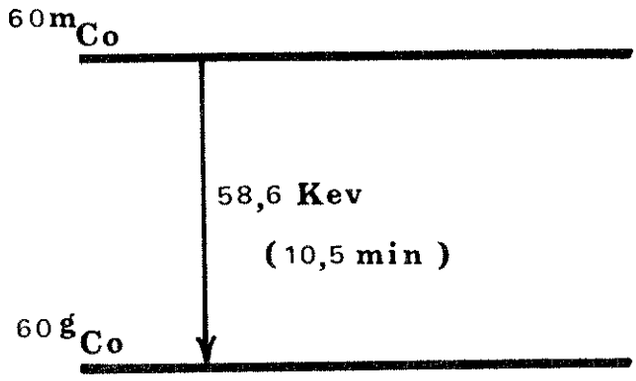


Figura 2.2 - Transição Isomérica do Co-60

Neste caso seria emitido um fóton de 58,6 KeV, isto é, de energia igual à diferença entre o nível metaestável e o nível fundamental (ditos níveis isômeros).

Radiações nesta faixa de energia não caracterizam recuos capazes de romper ligações : o valor acima, substituido na eq. 1, resulta numa energia de recuo de 0,0307 eV, para o Co-60. Por isto, a importância da TI do Co-60, no que

diz respeito a alterações do meio, limita-se à possibilidade dela iniciar uma CI com Cascata Auger.

2.1.3 - Resumo

Quando um núcleo absorve um nêutron forma-se um Núcleo Composto, que se desexcita por Emissão Gama e recua. Se, em decorrência deste recuo, rompem-se as suas ligações químicas, o átomo de recuo (na realidade, geralmente, um íon) desloca-se no meio, onde interage e dissipa a sua energia (figura 2.3).

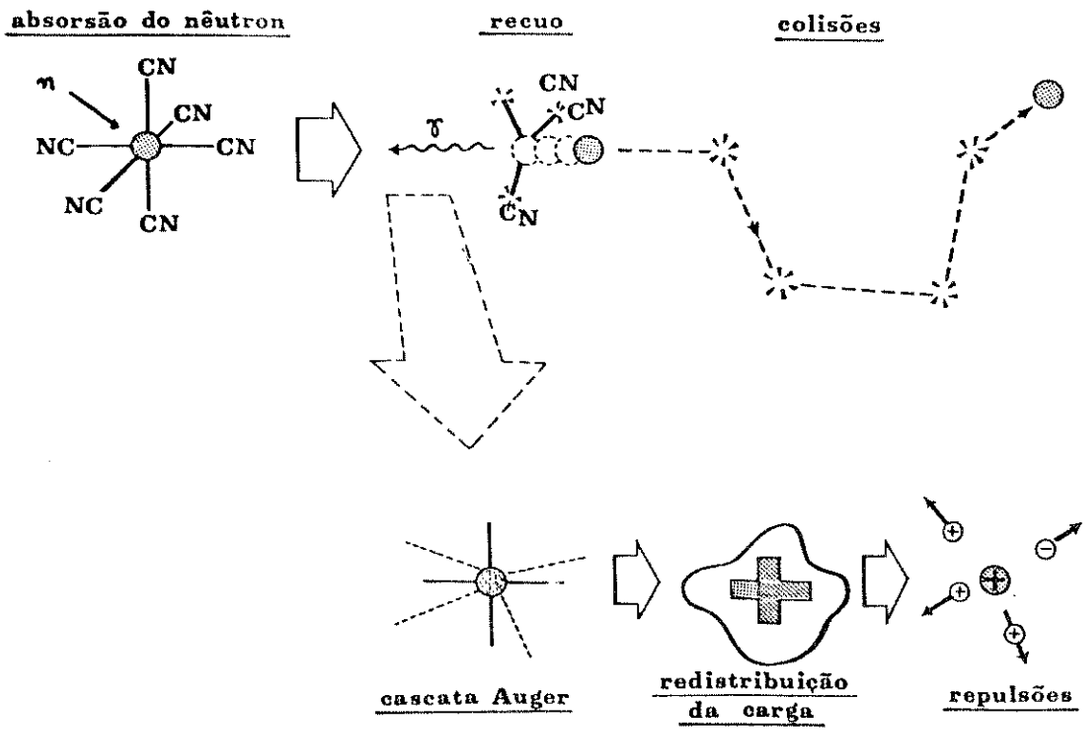


Figura 2.3 - Reação $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ e possíveis formas de dissipação da energia.

Por outro lado, após a sua emissão gama, e em qualquer posição que se encontre no sólido, tal átomo ainda pode sofrer a Conversão Interna com Cascata Auger. A consequência da Cascata Auger é o aparecimento de um cátion de carga muito elevada, a qual é rapidamente redistribuida, gerando cargas positivas nos seus átomos vizinhos, resultando daí repulsões entre elas. Ocorrem, assim, transformações químicas num entorno bastante próximo do ponto em que se originou o emissor gama (à diferença de um recuo, que pode provocar transformações químicas em qualquer local de sua trajetória).

Portanto, em decorrência da absorção de nêutrons por nuclídeos, existem duas espécies iniciadoras de reações químicas : átomos de recuo e cátions gerados nas Cascatas Auger, conforme figura 2.3.

2.2 - OS ESTADOS,QUÍMICO E ENERGÉTICO, DO ÁTOMO DE RECUO E DO CÁTION AUGER

Nos sólidos o cátion Auger tem carga muito elevada e vida muito curta : ele é rapidamente, e parcial ou totalmente, neutralizado, por transferência de elétrons das espécies vizinhas [19]. Depois disto existirá um átomo, ou cátion, excitado eletronicamente. No caso do cátion, é de se esperar que ele tenha carga igual, ou próxima, da sua carga mais usual, como foi observado para alguns compostos de Sb^{3+} , As^{3+} , Cr^{3+} .[19]

O átomo de recuo produzido por uma reação (n,γ) possui alta energia cinética e dificilmente tem carga diferente da original, pois, é muito improvável que sua energia de excitação eletrônica seja elevada[*1], caso em que ele poderia emitir elétrons para aumentar sua carga.

Na secção 2.3, seguinte, discute-se como o meio pode ser alterado em função dos recuos e não se consideram as decorrências do processo Auger. Para justificar esta posição faz-se, a seguir, uma correlação entre os possíveis estados de átomos produzidos nas absorções de nêutrons e o composto com o qual se trabalhou. Ainda que se esteja saindo do campo geral para o particular e que não se possa ultrapassar o terreno das hipóteses, pois, nem estudamos tais átomos instáveis, nem localizamos trabalho algum deste âmbito, esta particularização para o $K_3[Co(CN)_6]$ será útil para justificar a limitação, citada acima, da próxima secção.

Então, para o caso do Co-60, no $K_3[Co(CN)_6]$, existiriam íons cobalto-60 originados pelas cascatas Auger e íons oriundos dos recuos. Provavelmente, dentro do sóli-

---

*1 - A excitação eletrônica de um átomo que recua poderia ocorrer por duas razões. Uma seria a variação do campo nuclear, decorrente de variação da carga nuclear, que afetaria a eletrosfera até, inclusive, a expulsão de elétrons; mas na reação (n,γ) não há variação da carga nuclear. A outra razão é improvável : o átomo expulsaria os elétrons cujas velocidades orbitais fossem menores que a sua velocidade de translação; mas as energias de recuo nas (n,γ) não são suficientemente elevadas para gerar tais velocidades [16].

do, ambos os tipos teriam cargas + 2 e/ou + 3 ; + 3 talvez fosse a mais comum. Quanto aos íons Auger, depois de dissipadas as suas cargas elevadas, pode-se supor que não estariam livres [6], mas ligados a uma ou mais espécies, como CN^- , OH^-, H_2O. Inclusive, é possível que eles se encontrassem ligados a seis CN^-, constituindo vários $^{60}Co(CN)_6^{3-}$ isto é, íons complexos químicamente iguais aos originais, porém, radiomarcados. De qualquer forma, tais íons não teriam estados, nem de oxidação, nam energético, capazes de induzir reações incomuns, pois, como já foi explicado, a energia de cada $^{60}Co^{+n}$ originado por uma cascata Auger é dissipada na redistribuição de carga e ligação a outros íons, radicais, etc.

Restam, portanto, como principais iniciadores de reações, os íons de recuo, que podem influir no meio através da transferência da sua energia translacional. Em princípio tal transferência ocorreria, ou por colisões elásticas, com conservação da energia total, ou por colisões inelásticas , quando parte da energia translacional seria transformada em energia de excitação eletrônica do átomo com o qual o íon de recuo interagisse. Esta segunda hipótese pode ser descartada, para o caso do $K_3[Co(CN)_6]$, porque os ^{60}Co não teriam energias translacionais que chegassem a caracterizar o límite mínimo necessário para excitação eletrônica do meio.[16] Consequentemente, é a partir da transferência de energia por colisões elásticas que devemos procurar estabelecer quais são os modos de dissipação da energia no meio, e como esta dissipação o afeta.

2.3 - AS COLISÕES ELÁSTICAS DO ÁTOMO DE RECUO : COMO O MEIO PODE SER ALTERADO

Nas colisões elásticas a transferência de energia obedece às leis da conservação da quantidade de movimento e da energia cinética :

$$E_{TR} = E_{Ci} \frac{4\, M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2} \cos^2 \theta \qquad \text{Eq. 2.5}$$

onde E_{TR} é a energia transferida no choque; E_{Ci} é a energia cinética inicial; M_1 e M_2 são as massas dos átomos que colidem; θ é o ângulo entre as trajetórias dos átomos após a colisão.

Existem várias hipóteses a respeito dos modos de dissipação desta energia. Todas elas levam à mesma conclusão geral : que ela é dissipada, parte sob a forma de deslocamentos de átomos, parte como energia de vibração da rede cristalina.[16] Estas hipóteses podem ser discutidas com base nos seguintes aspectos:

A - A Energia Cinética, E_C , do átomo projétil , ${}^{A}_{Z}X$, ou átomo de recuo;

B - se ele se choca frontamente, ou não, com um átomo alvo, Y ;

C - qual a dificuldade que se opõe ao deslocamento de Y de sua posição;

D - se X e/ou Y , nos seus eventuais próximos choques, podem deslocar outros átomos — ou seja, repetem-se A , B e C ;

E - quais as formas químicas de X e Y , e outras espécies deslocadas, enquanto se movimentam e depois que param.

O problema, assim analisado, está representado no esquema abaixo (figura 2.4).

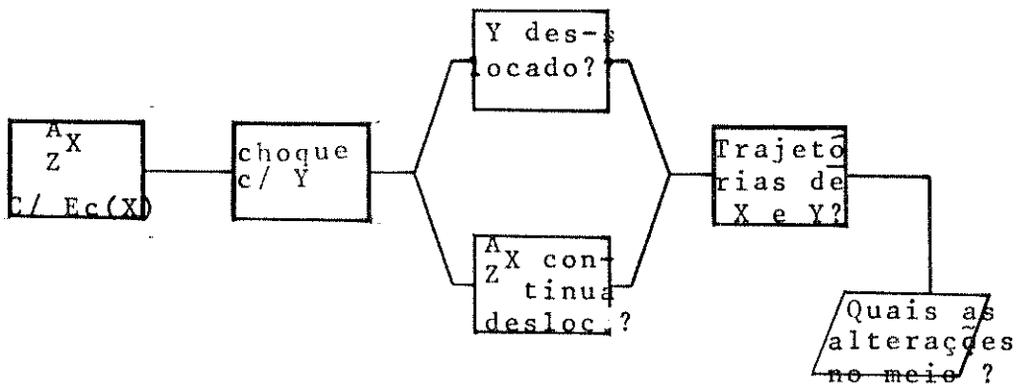


Figura 2.4 - Possíveis interações entre um átomo projétil, X, e um átomo alvo, Y.

A Energia Cinética do projétil depende de dois fatores : da sua energia de recuo, E_R , e de um parâmetro da rede cristalina, a sua Energia de Deslocamento, $E_{d(X)}$, que é a barreira de energia que se opõe à saída de $^{A}_{Z}X$ da sua posição. Como X só se desliga da rede quando a sua E_R for maior que a sua energia de deslocamento, a energia cinética com a qual ele translada será:

$$E_{C(X)} = E_{R(X)} - E_{d(X)} \qquad \text{Eq. 2.6}$$

Especificamente, para o Co-60 de recuo no $K_3[Co(CN)_6]$, sua E_d só pode ser discutida especulativamente, pois, não existem medidas do seu valor. Nos estudos descritos na literatura trabalharam-se, principalmente, com cristais metálicos. Nestes casos as E_d variam em torno de 25 eV'. Yoshiara e colaboradores estudaram as E_d dos átomos centrais de índio, em complexos In-EDTA, estabelecendo que elas tem valores entre 45 eV e 60 eV [7]. Se admitirmos que as E_d dos Co-60 no $K_3[Co(CN)_6]$ estejam em torno deste valor, também podemos supor que em quase todas as reações $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ são produzidos átomos projéteis, uma vez que praticamente todas as energias de recuo dos átomos de cobalto serão maiores que as suas energias de deslocamento.

Aqui a nossa discussão se volta para os choques e para aquilo que ocorre com os projéteis e os alvos.

Quanto aos alvos, qualquer um deles será deslocado de sua posição, independemente do choque ter sido frontal, e independentemente da ordem de grandeza de sua massa, se a Energia Transferida no choque, E_{TR}, for maior que a sua Energia de Deslocamento, $E_{d(Y)}$. E, neste caso, Y passa a ser um projétil secundário.

Quanto ao projétil primário, $^{A}_{Z}X$, seu destino, após o choque, dependerá de três fatores: da sua Energia Residual, E_{res}, do choque ter sido frontal, ou não, e para choques frontais, das massas de X e Y (vide fig.2.6).

No caso de choques não-frontais, o projétil sofrerá uma deflexão da sua trajetória, quer Y tenha sido deslocado, ou não. Para um choque frontal, no entanto, saber

se $^{A}_{Z}X$ vai ficar retido, ou se continuará de deslocando, e em quais direção e sentido, dependerá de se analisarem vários fatores. Em primeiro lugar, no caso de Y não ser deslocado (linhas tracejadas da fig. 2.6), existem dois destinos para X , conforme sua massa seja igual ou muito próxima, ou menor que a de Y : (a) se ela é menor, X tem só o sentido da sua trajetória invertido e poderá voltar ao seu sítio original, ou parar, em algum lugar, numa posição intersticial; (b) se a massa de X é igual, ou próxima, da de Y, ele passa a ocupar uma posição intersticial perto de Y.

Agora temos o caso mais difícil : choque frontal e Y deslocado (linha cheia do diagrama 2.6). Qual o destino de X ?

Se Y sai de sua posição, ele deixa uma lacuna e , com Y e a lacuna separados, há uma elevação da energia potencial local, de valor $\triangle$ E, que corresponde à energia que seria liberada se Y e a lacuna se recombinassem. Esta energia não é numericamente igual à energia de deslocamento de Y, pois, esta inclui, além da dificuldade de Y romper suas ligações e abrir caminho pelo sólido, a energia perdida sob a forma de calor. Enfim, o processo, que está representado na fig. 2.5, não é reversível e refere-se , especificamente, à energia que seria liberada na combinação de Y com sua lacuna.

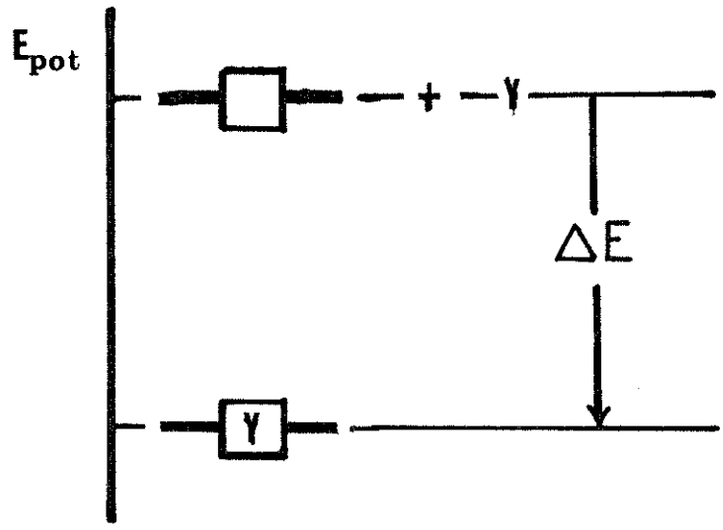


Figura 2.5 - Energia liberada na recombinação de um átomo Y com sua lacuna.

Portanto, como imediatamente após o choque, X fica disponível para preencher a lacuna, existe a possibilidade da energia potencial local ser diminuida pela combinação, o que será possível quando a E_{res} de X for <u>menor</u> que $\triangle$ E ; neste caso X substitui Y.

Todas as possibilidades discutidas anteriormente estão representadas na figura 2.6. O caso em que a E_{res} é maior que $\triangle$ E, com Y deslocado, cuja discussão depende das massas de X e Y, é comentado após a figura 2.6.

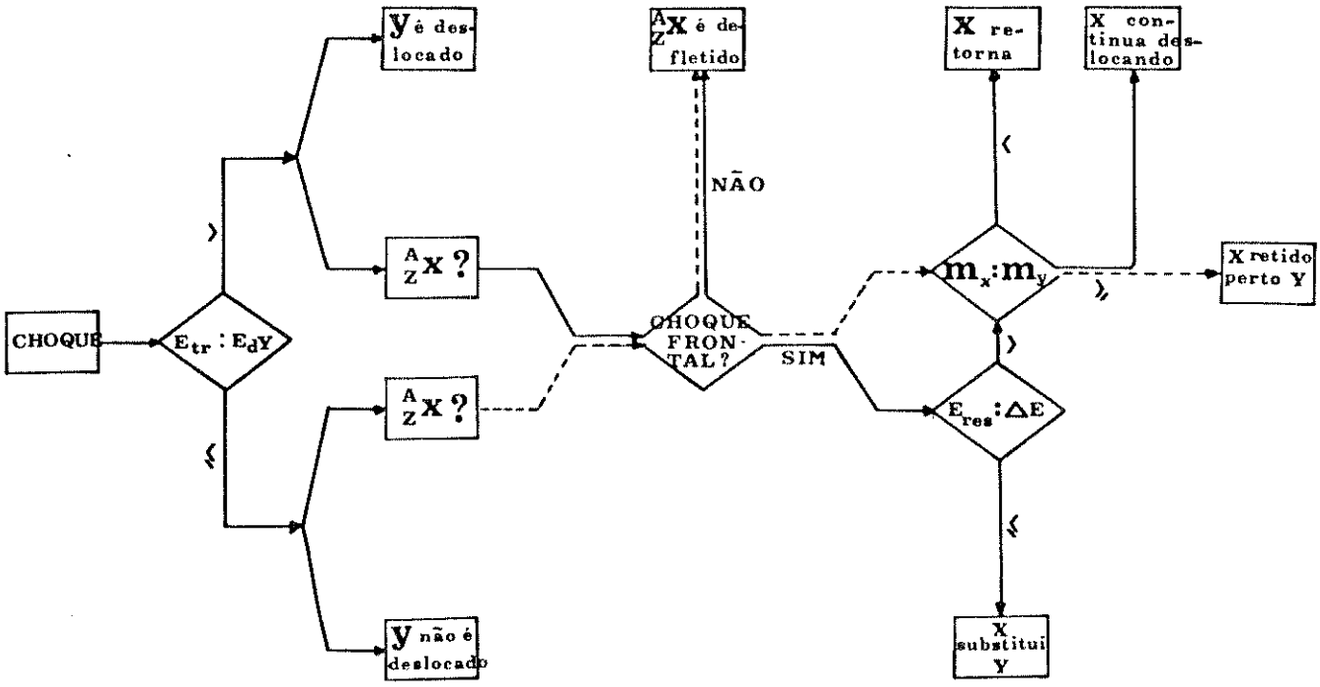


Fig. 2.6 - Consequências das colisões elásticas.

Se a massa de X for muito menor do que a de Y, no choque X inverterá o sentido do seu deslocamento e poderá, ou voltar à sua posição inicial, ou parar antes dela, localizando-se numa posição intersticial do retículo. No caso de massas iguais, ou de X maior que Y, a tendência será X continuar na sua trajetória original, com menor velocidade, isto é, X continua sendo um projétil.

Pode-se, agora, ter uma visão mais global dos tipos de átomos que, eventualmente, são originados pelos choques elásticos, como está representado na figura 2.7. Nesta figura estão destacados dois tipos de átomos : os que se deslocam após os choques e os que param.

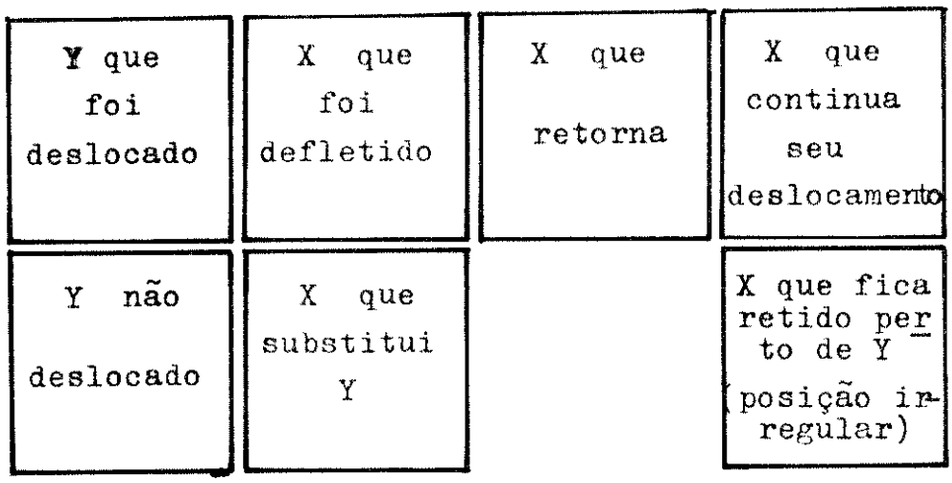


Fig. 2.7 - Possíveis átomos formados em decorrência dos choques elásticos de um átomo ${}^{A}_{Z}X$ com um átomo Y.

No bloco inferior da fig. 2.7 temos dois tipos de átomos. Os do primeiro tipo são os "Y não deslocados" e os "${}^{X}_{Z}A$ que substituem Y". Estes átomos possuem alguma energia residual, que é dissipada sob a forma de vibração da rede. Os átomos do segundo tipo (linhas tracejadas na figura 2.6) não ocupam posições regulares no cristal; eles são os que se chocam frontalmente com os alvos, têm massas iguais ou superiores a eles, mas não possuem energia suficiente para deslocá-los. Como eles não podem continuar suas trajetórias, ocupam posições intersticiais próximas dos seus alvos, aumentando a energia potencial local, a qual é dissipada por um de dois modos : (a) como vibração da rede ; (b) sob a forma de um processo de propagação da colisão ao longo de uma cadeia de átomos estreitamente empacotados, denominado "focuson" — do inglês "focusing collisions". O focuson é uma forma de transporte de energia sem transporte de matéria; ele pode provocar a ejeção do último átomo da cadeia.

No bloco superior estão aqueles átomos que, em princípio, são todos novos projéteis. Contudo os três pri-

meiros tipos devem se comportar de forma diferente dos do quarto tipo, pois, estes, que continuam se deslocando por terem massas elevadas (em relação a Y) e energias cinéticas elevadas, podem causar transformações mais drásticas no meio.

Os três primeiros tipos : Y deslocado, X defletido e X que retorna podem : (a) dissipar suas energias em c hoques sucessivos, até pararem em alguma posição intersticial; (b) serem canalisados ao longo de fileiras paralelas de átomos do retículo (Efeito Canal), com os quais colidem, com um mínimo de transferência de energia, até que se chocam, depois de percursos que podem ser longos — até 100 Å — com um intersticial, ou outro defeito cristalino, para transferir sua energia[25].

Quanto aos átomos do quarto tipo, na tentativa de continuarem suas trajetórias, e pelo fato de possuirem energias residuais elevadas, poderão: (a) se comportar como projéteis primários e deslocar outros átomos; (b) forçar sua própria entrada numa posição intersticial do cristal e provocar um adensamento na região. Este processo ocorre de maneira tal que existe um transporte de energia sem deslocamento da região; a região é denominada "Crowdion" Estático. (c) forçar a sua entrada numa posição intersticial e provocar adensamento e deslocamento da região. Neste caso temos um "Crowdion" Dinâmico, que transporta energia e matéria. Os crowdion estático e dinâmico estão representados na figura 2.8.

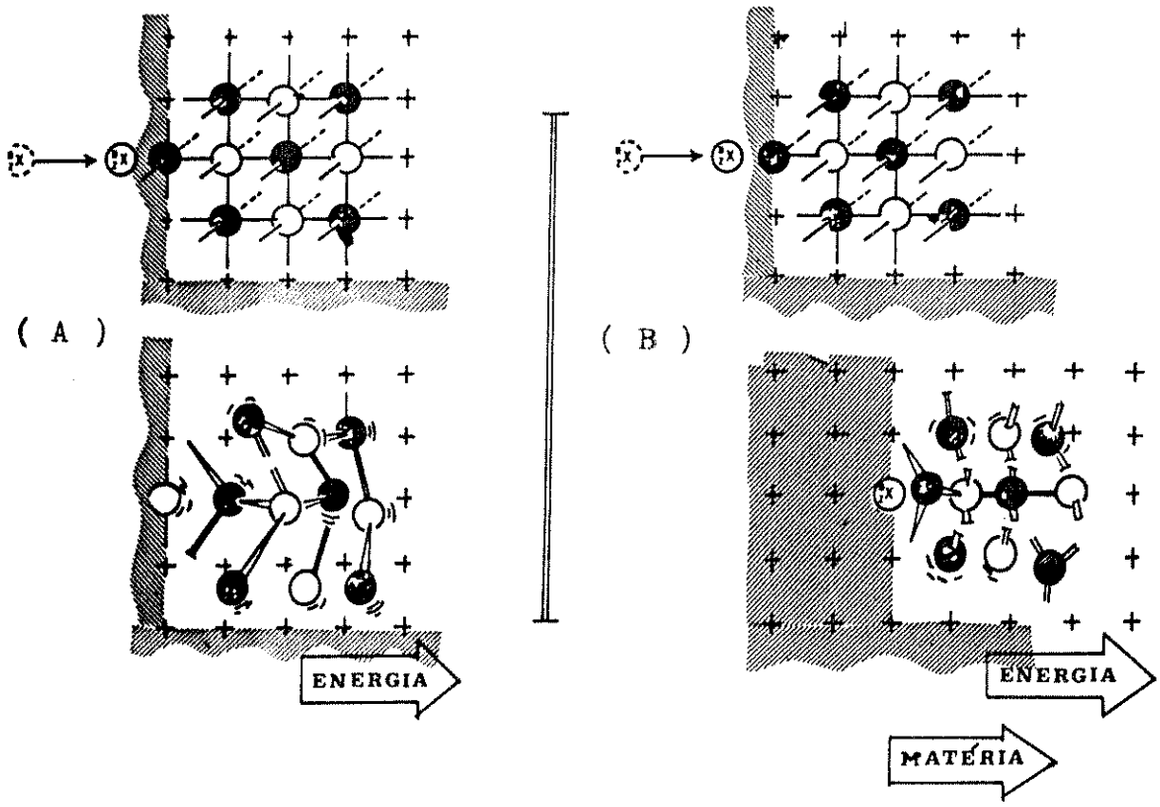


Fig. 2.8 - (A) Crowdion estático ; (B) Crowdion dinâmico.

2.3.1 - **Resumo**

As espécies geradoras de transformações no sólido que interessam para este trabalho são os átomos que recuam quando sofrem reações (n, γ).

Ocorrem transformações quando : (a) esses átomos desligam-se dos seus sítios originais; (b) quando dissipam suas energias translacionais.

Ao deslocar-se dentro do sódio, um átomo pode so-

frer colisões elásticas e inelásticas. Podemos nos ater somente à colisões elásticas, dada a improbabilidade de ocorrerem as outras para os Co-60 de recuo.

Numa colisão elástica, dependendo : (a) do choque ser frontal , (b) das massas do projétil e do alvo, e (c) da dificuldade dos alvos serem deslocados de suas posições, a dissipação de energia pode levar a vibrações da rede, formação de intersticiais e vacâncias, ou a colisões secundárias.

As colisões secundárias podem ser discutidas da mesma forma que as primárias. Contudo, é necessário que se considere que as transformações que elas possam provocar não são tão profundas quanto as transformações primárias e, dificilmente, podem ser diferenciadas destas.

Existem mecanismos que preveem a possibilidade de serem criados defeitos, no sólido, longe do ponto de impacto, os quais são descritos pelos focusons, pelo Efeito Ca — nal e pelos Crowdion.

São de dois tipos os defeitos que, admite-se,são gerados nos cristais pelas colisões elásticas : os intersticiais e as lacunas. Ambos podem ter formas bastante variadas : as lacunas, quanto ao tamanho e carga das espécies que possam vir a ocupá-las ; os intersticiais, quanto à identidade química da espécie localizada num interstício — no $K_3[Co(CN)_6]$ ela pode ser íon Co-60, cianeto , íon potássio, ou outras espécies, menos comuns, que tenham sido formadas em decorrência das dissipações de energia.

CAPÍTULO 3

OBSERVAÇÕES EXPERIMENTAIS

Embora os recuos nucleares, nas reações (n,γ), sejam suficientemente energéticos para romper todas as ligações químicas do nuclídeo que recua, os estudos das identidades e quantidades das espécies radiomarcadas com o átomo que recuou revelam, em vários casos, como demonstrado na tabela 3.1, porcentagens significativamente elevadas da espécie quimicamente igual àquelas em que ocorreram as reações (n,γ).

sistema	átomo de recuo na (n,γ)	% na forma do "pai"	ref.
$KMnO_4$	^{56}Mn	80	26
K_2CrO_4	^{51}Cr	60	9
K_2ReCl_6	^{186}Re	63	26
$BrMn(CO)_5$	^{80}Br	49	26
CuPc	^{64}Cu	23,5	14
$KBrO_3$	^{80}Br	15,5	14
Pc = ftalocianina			

Tabela 3.1 - Alguns resultados de reações (n,γ) em sólidos.

Dificilmente poder-se-iam atribuir tais porcentagens a outros eventos que não sejam reações entre os fragmentos for-

mados no sólido pelos recuos, e são exatamente estas rea— ções que constituem um dos principais enfoques das pesqui — sas atuais, principalmente as reações responsáveis pelos au mentos da espécie "pai" radiomarcada.

3.1 - O RECOZIMENTO. O RENDIMENTO E A RETENÇÃO

Em 1948 R.R. Willians observou que durante a ir — radiação de cristais num reator ocorria uma "retro-reação", que levava os átomos livres (que haviam recuado no meio) pa ra uma forma quimicamente inseparável da espécie pai; ele também observou que outras espécies químicas, diferentes do pai e que continham o radioisótopo que havia recuado, dimi- nuiam de quantidade para, como os átomos livres, serem trans formados no pai.[26,9]. Em 1949, Green e Maddock descobriram que um efeito similar podia ser conseguido pelo simples aquecimento dos cristais irradiados. Estes processos de "recuperação" do pai foram denominados de "annealing", um termo que se traduz por "recozimento", apesar dele se refe- rir a fenômenos que não têm o aquecimento como causa única, como será discutido adiante.

A importância do recozimento é evidente quando lembramos que enquanto uma amostra é irradiada com nêutrons num reator, ela também está sujeita a trocas energéticas (calor, radiação ionizante) e que, por isto, durante a própria irradiação e indução das (n,γ) já estão ocorren- do as "retro-reações". Em termos de resultados experimen — tais, isto implica em que, ao se analisar o sólido, mesmo

que se evite a dissolução da amostra (usando métodos físicos de análise) , os dados obtidos referem-se a uma miscelânea de reações. Portanto, existe grande interesse na determinação de como, e quanto, os fatores externos contribuem para deflagrar e/ou acelerar as reações de recozimento.

Nestes estudos utilizam-se, frequentemente, dois parâmetros : a Retenção e o Rendimento. A Retenção é, essencialmente, quanto existe da espécie pai radiomarcada na amostra ; o Rendimento vem a ser a quantidade de uma, ou mesmo todas, espécie radiomarcada produzida. Estes dois parâmetros são estudados em função de variáveis que exprimem a intensidade com a qual atuou no sistema o agente externo — por exemplo, a quantidade de energia recebida pelo sistema. A representação das variações é feita sob a forma de Curvas de Recozimento.

3.2 - AS CURVAS DE RECOZIMENTO

Nestas curvas se relacionam as Retenções e/ou os Rendimentos com :

I - O tempo de aquecimento, a temperatura constante - Recozimento Isotérmico.

II - Com várias temperaturas a que se submete a amostra, durante um intervalo de tempo, que é o mesmo para cada temperatura - Recozimento Isócrono.

III - A dose de irradiação (γ , UV, etc).

IV - Outros, como trituração, compressão, ondas de choque.

3.2.1 - O Recozimento Isotérmico

Uma curva típica de recozimento isotérmico é a da figura 3.1 [7,9]. A declividade acentuada até o instante t_1 sugere que são rápidas as reações responsáveis pelos recozimentos [7,17]. A partir de t_1, os recozimentos ocorrem

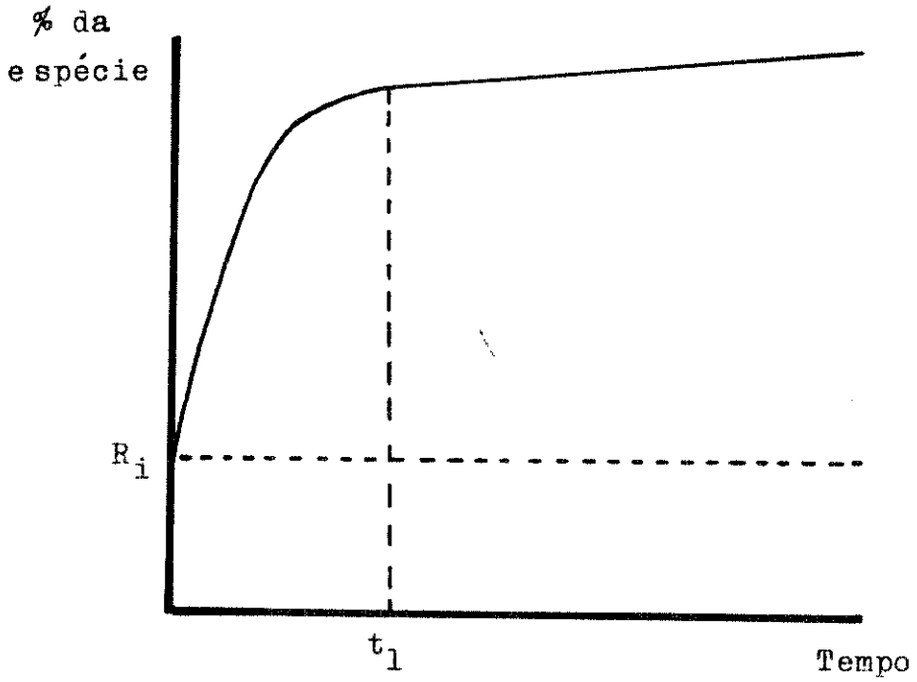


Fig. 3.1 - Curva típica de recozimento isotérmico

lentamente, até que seja atingida uma declividade praticamente nula : um "pseudo-platô"[16]. A linha tracejada representa

a extrapolação dos dados para uma temperatura inicial, onde se obteria a Retenção Inicial, Ri. A Retenção Inicial é um conceito puramente operacional; por exemplo, se Ti fosse a temperatura da amostra durante a irradiação, Ri poderia ser considerada a retenção do sólido imediatamente após a irradiação e antes dos processos analíticos e o seu valor encerraria a contribuição da temperatura de irradiação.

Quanto à dependência das reações de recozimento com a temperatura, dois aspectos são muito importantes. Um deles é usual em reações químicas : a temperatura é fator determinante da velocidade de recozimento.[9] O segundo aspecto, que não se observa nas reações em solução, é evidenciado quando, depois de manter a amostra a uma certa temperatura, até ser atingido o pseudo-platô, eleva-se a temperatura : com o decorrer do tempo é obtida uma curva similar à anterior (nova declividade acentuada e novo pseudo-platô) [7], como esboçado na figura 3.2.

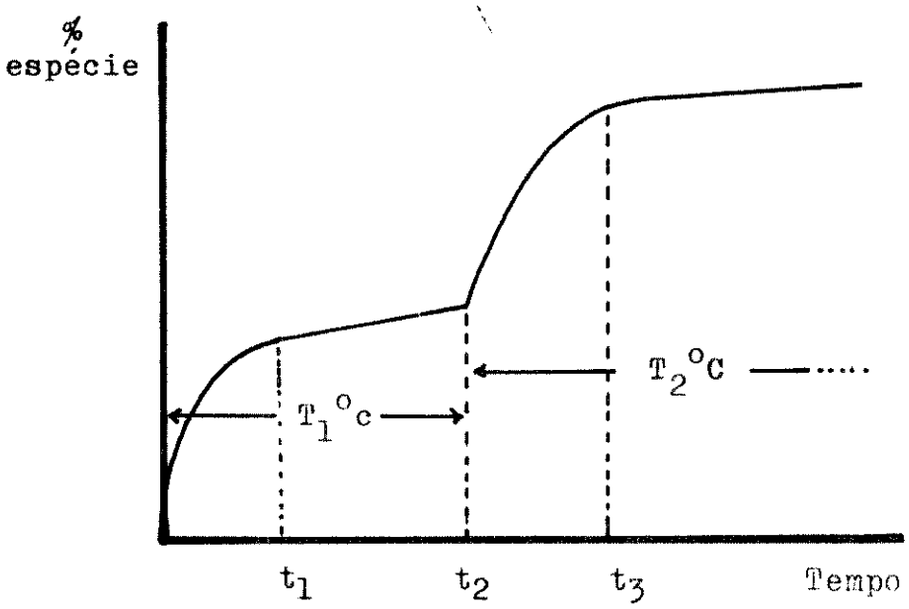


Figura 3.2 - Curva típica para recozimentos isotérmicos consecutivos, a T°C diferentes.

Este comportamento sugere que as reações não tendem a se completar numa dada temperatura, independentemente do tempo de aquecimento.[6,9] Além disto, ao que parece, na nova temperatura são outras as reações que levam ao aumento da retenção.

3.2.2 - O Recozimento Isócrono

Com o recozimento isócrono estuda-se a tendência que uma reação tem de se completar, conforme se eleva a temperatura. A figura 3.3 [7] evidencia este comportamento para o sistema C_2Br_6 ($^{79}Br(n,\gamma)^{80}Br$).

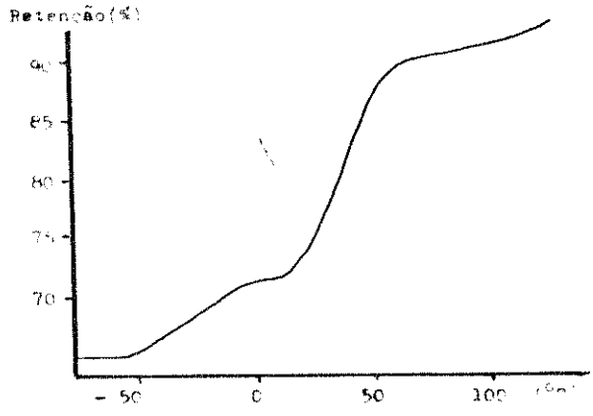


Fig. 3.3 - Recozimento isócrono típico

3.2.3 - Outros tipos de recozimentos

Já se detectaram recozimentos por irradiação γ, cujas curvas de rendimento X horas de irradiação são simila

res às de recozimento isotérmico.[7] Também existem estudos dos efeitos de radiação ultravioleta, ultrassom, pressão, ondas de choque. [7]

Como será discutido, estes fatores, antes de serem a causa primária dos recozimentos, são os geradores desta causa primária : defeitos no sólido, os quais tomariam parte em processos que levariam à deflagração e/ou aceleração das reações que produzem a espécie "tipo-pai".

CAPÍTULO 4

INTERPRETAÇÕES DO RECOZIMENTO : MODELOS

Dos modelos existentes para explicação dos mecanismos de recozimento, os mais gerais são aqueles que consideram o conceito de "zona".

Por zona entende-se uma região do sólido onde é elevada a probabilidade de estarem o átomo que recuou e as espécies e defeitos produzidos pelos recuos. Além disto, pode-se considerar, dentro da zona, defeitos que existiam no sólido antes de ocorrerem os eventos nucleares, assim como os que possam ter sido gerados por eventuais tratamentos aos quais se submete o sólido.

Existem outras hipóteses, mais antigas e menos reais que os modelos de zona como, por exemplo, a das Substituições Diretas, de Libby e de Dodson.[13] Ela é bastante simples : numa colisão um átomo de recuo deslocaria outro átomo, quimicamente igual a ele, e inativo, originando a forma pai radiomarcada. Esta hipótese, ainda que viável, é muito restrita, pois, não permite justificar os aumentos de retenção por aquecimento, ou outros tratamentos.

Voltando à idéia de zona : por um lado existe uma preocupação com o ambiente das espécies potencialmente reagentes, o qual, evidentemente, é um dos determinantes

das eventuais reações. Por outro lado, o conceito pode ser estendido, de maneira a ser levada em conta a possibilidade de fatores externos atuarem sobre este ambiente para deflagrar e/ou ativar reações dentro dele. Em outras palavras, ao se analisarem as zonas que constituem o sistema, pode-se discutir tanto os mecanismos que justificam as reações de retenção que ocorrem simultaneamente, ou imediatamente após, os recuos, quanto as que possam ser induzidas posteriormente.

4.1 - OS MODELOS DE ZONA

4.1.1 - O Modelo dos Três Domínios

É o mais geral dos modelos de zona e foi proposto por Yoshiara e colaboradores, em 1977 [7]. A figura 4.1 representa, esquematicamente, o modelo.

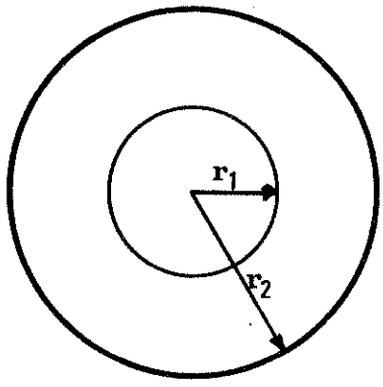


Figura 4.1 - Esquema do Modelo dos Três Domínios

O átomo de recuo que não tenha se deslocado para fora da região de raio r_1 pode se recombinar com todos os seus ligantes originais e reformar o pai. Se ele se localizar entre r_1 e r_2, ele pode gerar o pai e outras espécies. Fora de r_2, é mínima a probabilidade de formação do pai. Mais adiante relacionaremos alguns mecanismos propostos para alguns processos de recozimento com este modelo.

4.1.2 - O Modelo da Zona de Desordem

Este modelo, desenvolvido por Muller[19] e apresentado em 1967, supõe que o átomo de recuo perca a sua energia cinética muito rapidamente, que tenha um percurso curto (poucos diâmetros interatômicos) e que ele provoque poucos danos no sólido. Se ele não muda de ambiente, porque, por exemplo, ocorreu um focuson, a própria molécula original torna-se radiomarcada. Por outro lado, um novo ambiente é interpretado, ou como um novo composto químico, ou como a "zona de desordem", na qual as espécies potencialmente reagentes têm uma condição metaestável, que pode ser desfeita por tratamentos posteriores. Esta "zona de desordem" é tratada como de "pequena desordem", de acordo com evidências experimentais. Alias, é basicamente no tamanho desta zona que este modelo difere do dos Três Domínios — neste a zona é maior. Na figura 4.2 estão representados os resultados obtidos por Muller, nos seus estudos de recuos de átomos de rênio em cris-

tais mistos K_2ReBr_6 / K_2SnCl_6 e K_2ReBr_6 / K_2OsCl_6 que justificam afirmar que a zona é de pequena desordem.

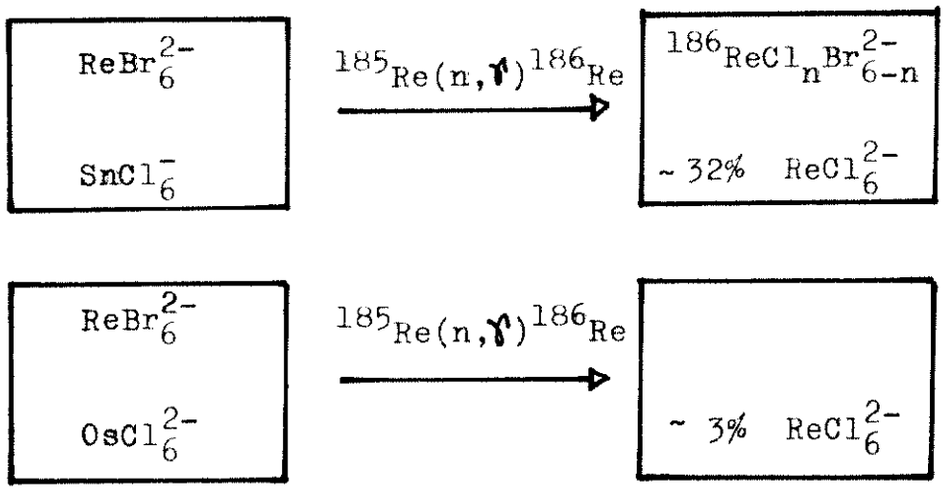


Figura 4.2 - Resultados dos recuos de Re em cristais mistos.

No segundo sistema, a baixa porcentagem de $ReCl_6^{2-}$ indica que, depois dos recuos, os ^{186}Re não dispunham de grandes quantidades de átomos de cloro para se combinar, o que ocorreria, inevitavelmente, se o seu ambiente fosse altamente desorganizado.[19] Os 32% de $ReCl_6^{2-}$ do primeiro sistema são atribuidos às diferenças de massa entre Sn e Os e à maior dificuldade de romper as ligações metal-ligante no complexo de ósmio.[26]

4.2 - IMPORTÂNCIA DO AMBIENTE DO ÁTOMO DE RECUO TEORIA DOS DEFEITOS DE MADDOCK

A consideração do ambiente do átomo de recuo pos-

sibilita justificarem-se observações como as de Campbell e Butterworth.[19] Eles, trabalhando com cristais de KCl, de duas proveniências, nos quais eram provocados recuos de ^{32}P, via a reação $^{36}Cl(n,\alpha)^{32}P$, observaram comportamentos diferentes frente aos aquecimentos pós-irradiação, os quais foram atribuidos às diferenças entre os defeitos pré-existentes, nos cristais, aos eventos nucleares.

A interpretação dada baseia-se na Teoria dos Defeitos de Maddock,[26] segundo a qual defeitos, como vacâncias, atômicas ou aniônicas, intersticiais e pares do tipo "elétron - buraco de elétron", denominados "excitons", podem interagir com os fragmentos de um "centro de recozimento" e deflagrar as reações de recozimento e aumentar a Retenção. Os defeitos, sob a ação do calor, poderiam, inclusive, migrar para provocar reações com centros distantes deles. Especificamente, os excitons seriam formados pela ação de espécies capazes de causar ionizações, como fótons, nêutrons rápidos e partículas em recuo de alta velocidade. Tais excitons teriam a possibilidade de serem retidos pelos outros tipos de defeitos — as suas "armadilhas" — para serem posteriormente liberados, pelo tratamento da amostra com algum agente. Maddock também prevê a possibilidade destes mesmos agentes aumentarem o número de armadilhas e competirem entre si, no que diz respeito a provocarem recozimentos.[19]

Uma grande vantagem da Teoria dos Defeitos é a possibilidade de relacioná-la com as zonas de reação. Nesta linha já existem interpretações cinéticas [7,13] baseadas nas ordens daquelas reações rápidas e lentas, dis

cutidas na secção 3.2.1, que são observadas, quase que invariavelmente, nos recozimentos isotérmicos. Segundo uma destas interpretações, aplicada ao sistema $KMnO_4(^{55}Mn\ (n,\gamma)\ ^{56}Mn)$ [26], do qual estão reproduzidas abaixo - fig.4.3 - algumas curvas de recozimento isotérmico, as reações rápidas são de primeira ordem*2, pois, ocorrem entre um defeito e vários centros de recozimento que se encontram próximos, e a reação é função da concentração dos centros de recozimento, que é finita no local . Para justificar os "pseudo--platôs" admite-se que as velocidades são dependentes somente da concentração total de defeitos no sólido; como esta concentração seria muito elevada, a reação teria ordem zero.*2

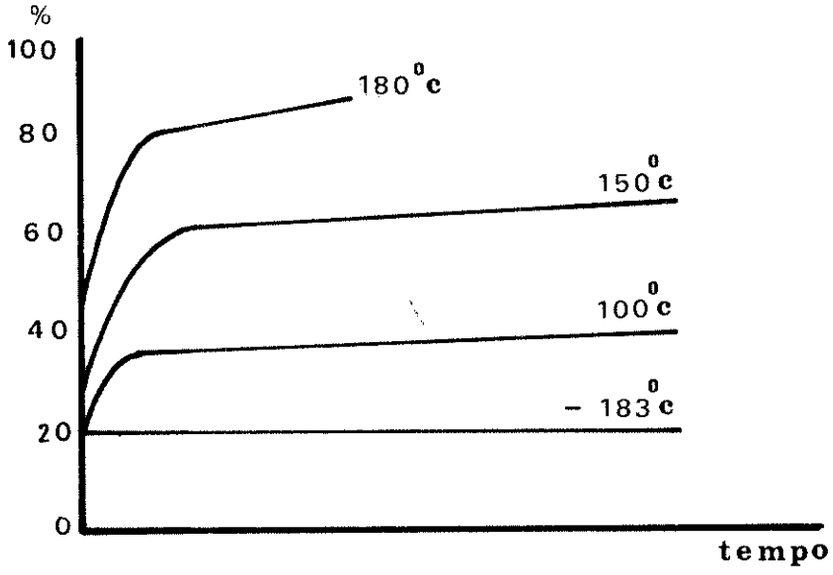


Figura 4.3 - Recozimento isotérmico do sistema $KMnO_4$ $^{55}Mn(n,\gamma)^{56}Mn$ — Retenção ($\%KMnO_4$) vs tempo de aquecimento.

---

*2 - Na realidade, pode ser muito difícil atribuir as ordens de certas reações [9], razão pela qual deve-se evitar o uso indiscriminado destas interpretações.

Collins e colaboradores estudaram os efeitos dos defeitos com o sistema C_2Br_6 ($^{81}Br(n,\gamma)^{82}Br$) [8] . Variando a dose de irradiação prévia ao aquecimento, a qual produz os defeitos, foi observado que, para doses muito baixas, praticamente não ocorria recozimento e que este aumentava com a dose.

A correlação entre a influência dos defeitos e as reações que independem destes é incluida, de uma forma bastante apropriada, na hipótese dos Recozimentos Intrínseco e Extrínseco .[7] O Intrínseco seria aquele que ocorreria em qualquer lugar do sólido em que existissem os fragmentos a serem combinados e só dependeria das propriedades destes reagentes. Já o Recozimento Extrínseco envolve a consideração de qualquer espécie incitadora de reações,que se difundiria pelo cristal, atingiria a zona onde existissem as espécies eventualmente reagentes e deflagrariam reações que não ocorreriam ser a sua presença.

4.3 - O RECOZIMENTO DE CRISTAIS DOPADOS — RECOZIMENTO POR TRANSFERÊNCIA.

Uma forma de se introduzirem defeitos num cristal é dopá-lo com outros átomos. Um dos primeiros trabalhos nesta linha de pesquisa data de 1962 [7] : dopando-se iodato de cálcio não radioativo com íons iodeto radioativos , observou-se a formação de radioiodato, depois de aquecimento :

$$Ca(IO_3)_{2\ (s)} \,/\, {}^{131}I^- \longrightarrow Ca({}^{131}IO_3)_2 + \ldots$$

As curvas de % $^{131}IO_3^-$ X temperatura são bastante parecidas com as curvas de recozimento do $Ca(IO_3)_2$ ativado por Nêutrons. Cristais de cromatos também foram estudados[4,5] utilizando-se $^{51}Cr^{2+}$ como dopante :

$$K_2CrO_{4(s)} \,/\, {}^{51}Cr^{2+} \longrightarrow K_2{}^{51}CrO_4 + \ldots$$

observando-se, como citado no exemplo anterior, similaridade de comportamento do átomo dopante com o átomo de recuo , fato que é interpretado como um recozimento devido a reações químicas de transferência [19] Também existem estudos que demonstram que o átomo dopante não precisa ser quimicamente igual ao átomo que ele substitui no cristal[7], como, por exemplo:

$$K_2\,ReCl_{6(s)} \,/\, {}^{82}Br^- \longrightarrow K_2\,ReCl_5{}^{82}Br + \ldots$$

Tais observações levaram a uma conclusão muito importante, que vem de encontro com a hipótese dos Recozimentos Extrínseco e Intrínseco : algumas das reações de recozimento ocorrem entre espécies produzidas especificamente pelo recuo , enquanto que outras não dependem das propriedades do átomo de recuo ou das espécies oriundas das interações durante o seu recuo. O mecanismo, neste caso, envolve a transferência de ligações de átomos inativos para o átomo ativo, seja este de dopagem ou de recuo. A reorientação destas ligações pode provocar uma redistribuição do estado de oxidação dos átomos envolvidos [7] (exemplo do CrO_4^- acima).

Vários mecanismos já foram propostos para explicar estes recozimentos por transferência. Entretanto, qualquer que seja o mecanismo considerado, é provável que o processo de transferência seja similar, ou idêntico, ao de recozimento do átomo de recuo [7]. Deve-se ressaltar que nos trabalhos publicados observam-se que esta similaridade só ocorre acima de certas temperaturas de recozimento.

4.4 - CONCLUSÕES

O recozimento pode ser induzido e acelerado por aquecimento, radiação ionizante, dopagem do sólido e outros processos. Ele pode ocorrer mesmo a temperaturas tão baixas como $-183^{o}C$ (fig.4.3). Por estas duas razões é praticamente impossível se falar de uma Retenção Inicial isenta da contribuição de quaisquer agentes externos ao sistema.

Existem hipóteses gerais, que justificam adequadamente muitas das observações sobre os processos de recozimento. Também existem outras, mais específicas, que se restringem a alguns sistemas. Com relação às mais gerais, pode-se destacar:

(1) Atualmente os modelos de zona são os de maior aceitação, pelo fato deles possibilitarem a inclusão do papel dos defeitos nos processos de recozimento.

(2) O modelo mais consistente parece ser o da Zona da (pequena) Desordem, porque, além de correlacionar bem os dados experimentais ,

tem sido usado, com sucesso, como base para simulações, bastante adequadas, de processos de recozimento, por computadores.

(3) Baseados nestes modelos pode-se falar em reações de aumento da retenção de dois tipos : Retenção por Reação não induzida entre os fragmentos e Retenção por Recozimento. As do primeiro tipo ocorrem simultaneamente com, ou logo após, os recuos e as do segundo tipo, tempos depois — e simultaneamente, dentro do reator onde se induzem as (n, γ).

CAPÍTULO 5

ELETROFORESE DE ALTA VOLTAGEM, POR ZONA

Esta secção não é uma revisão detalhada sobre Eletroforese por Zona. Aqui estão relacionados, a título de fundamentação para as leituras que se seguem, informações básicas e práticas sobre este método de separação.

Limitamo-nos à Eletroforese por Zona (sobre um suporte), pois, além de ser a técnica mais difundida, foi a que utilizamos.

5.1 - DESCRIÇÃO DA TÉCNICA E PRINCÍPIO DO MÉTODO

Aplica-se uma solução de espécies eletricamente carregadas ao suporte (papel, acetato de celulose, etc.), o qual deve estar embebido numa solução eletrolítica, geralmente um tampão, e estabelece-se, entre as extremidades do suporte, uma diferença de potencial. As espécies migram diferencialmente devido a : (1) o sinal de suas cargas, (2) as suas quantidades de carga e (3) diferenças entre seus pesos moleculares. As separações baseadas em (1) e (2) são mais eficientes. Portanto, o princípio do método é a migração diferencial de espécies sob a ação de um campo

elétrico.

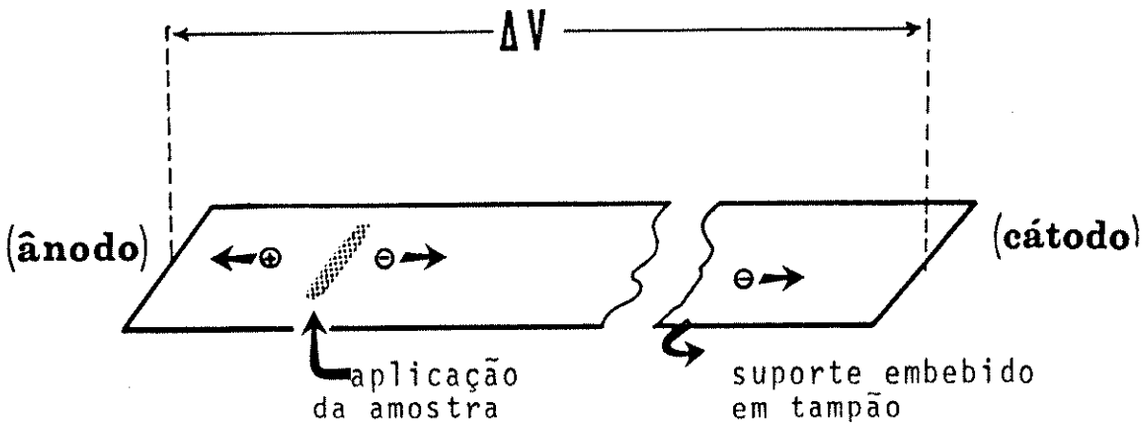


Figura 5.1 - Corrida típica de eletroforese.

Existem várias Forças Resistivas que interferem nas migrações e que podem, inclusive, alterar a direção de deslocamento imposta aos íons pelo campo elétrico. Como exemplo, pode-se citar o suporte. Ele tem uma função estabilizante, o que quer dizer que, idealmente, ele deveria impedir a difusão dos íons, fazendo com que os seus deslocamentos se devessem, exclusivamente, à ação do campo elétrico, mas na prática, o comportamento não é este. Suportes com superfícies irregulares, como as fibras distribuidas ao acaso do papel, podem adsorver os íons. Em outros casos, os íons podem ser aprisionados em interstícios da estrutura do suporte. Estas ocorrências podem levar a um espalhamento de cada uma das zonas onde se encontram as espécies que estão sendo separadas. Como este espalhamento não teria uma direção preferencial, ao mesmo tempo em que estariam se des

locando, sob ação do campo elétrico, estas zonas se torna — riam difusas e as separações seriam mal definidas.

5.2 - EQUIPAMENTO NECESSÁRIO

A montagem mais eficiente para eletroforese é, basicamente, a que está representada na figura 5.2

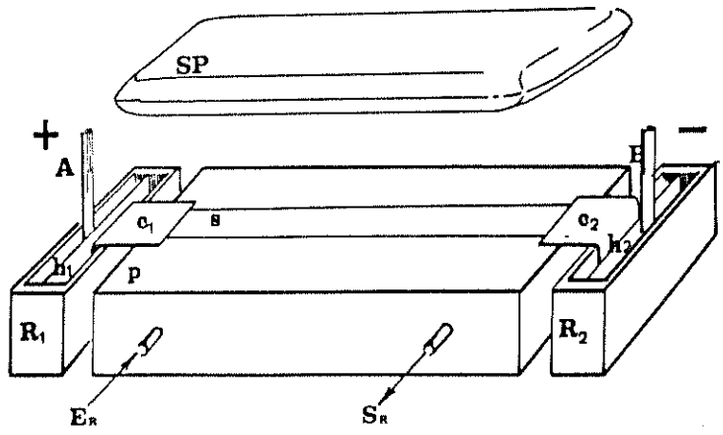


Figura 5.2 - Sistema para eletroforese

A e B são os eletrodos, de aço inox ou platina. R_1 e R_2 são os reservatórios de tampão. C_1 e C_2 são os contatos (papel de filtro envolvido por papel celofane ou membrana semi-permeável) entre R_1 e R_2 e o suporte. Os eletrodos são separados dos contatos C_1 e C_2 por pequenas paredes, h_1 e h_2, de papel de filtro grosso. SP é

um saco de polietileno inflado com ar, que é preso sobre o suporte para pressioná-lo uniformemente contra a placa P. A placa P, sobre a qual é assentado o suporte deve ter uma superfície muito plana e uniforme. Ela é refrigerada, geralmente por água, que flui de E_r para S_r (por isto os melhores materiais para P são os bons condutores de calor, principalmente o aço inoxidável, que é suficientemente inerte quimicamente. É possível intercalar, entre o saco de polietileno e o suporte, outro elemento de refrigeração.

A fonte de alimentação deve ser de corrente contínua e muito bem estabilizada e filtrada, para evitar "sujeiras" de corrente alternada. Esta fonte pode ter a tensão controlável, a corrente controlável, ou ambos. Ela pode ser de baixa voltagem (até 500 volts), ou de alta voltagem (5000 a 10 000 volts).

Existem outras montagens diferentes desta da figura 5.2; na secção 5.5, Modos de Dispor o Suporte, estão relacionadas suas desvantagens em relação à que foi descrita.

5.3 - A FORÇA MOTRIZ

A Força Motriz na eletroforese é dada pela equação 5.1,

$$F = E \cdot Q \qquad \text{Eq. 5.1}$$

onde E = gradiente de potencial, ou intensidade do campo

elétrico (volts.cm^{-1}) e Q = carga líquida do íon. Esta equação pode ser modificada para :

$$F = \frac{\Delta V}{d_e} \cdot Q \qquad \text{Eq. 5.2}$$

onde ΔV = diferença de potencial entre os eletrodos e d_e = distância entre os eletrodos.

As duas equações acima exprimem a migração diferencial : são os íons de cargas maiores que terão maiores velocidades, porque atuarão sobre eles forças maiores.

É comum serem necessárias longas distâncias de migração, d (cm) , para se conseguirem boas separações. Estes casos podem ser críticos, porque intensificam-se pela repetição ao longo dos percursos dos íons, as ações das Forças Resistivas, como a adsorção sobre o suporte. Contudo, esta dificuldade pode ser contornada, conforme a eq. 5.2, pelo uso de uma maior diferença de potencial entre os eletrodos, que é um recurso muito útil da eletroforese de alta voltagem.

5.4 - FORÇAS RESISTIVAS

5.4.1 - Resistência do Eletrólito de Fundo

O eletrólito de fundo, geralmente um tampão, opõe-se aos deslocamentos dos íons; esta resistência depende da

forma de cada íon e será maior quanto maiores, o íon e a viscosidade do meio.

Pode-se discutir mais formalmente esta primeira força resistiva e expressá-la em termos da mobilidade elétrica do íon, v' , que é a sua velocidade de migração sob intensidade de campo elétrico unitária. Para íons esféricos obtem-se a relação:

$$v' = \frac{Q}{6 \pi r \eta} \ (cm^2 \ V^{-1} \ s^{-1}) \qquad \text{Eq. 5.3}$$

onde r = raio do íon e η = viscosidade do meio.

De modo geral, só a viscosidade do meio é controlável, pela variação das concentrações, já que as características dos íons são impostas pela amostra com que se trabalha.

É importante notar-se na eq. 5.3 que, se a viscosidade é uniforme em toda a extensão do suporte (não existe evaporação e o suporte foi uniformemente embebido), o íon terá velocidade constante e a sua distância de migração será diretamente proporcional ao tempo de corrida.

5.4.2 - Temperatura e Evaporação do Solvente

Numa eletroforese de alta voltagem em que se aplique, por exemplo, 3500 volts, com uma corrente de 30 mA , a uma tira de suporte de 40 cm por 4 cm, é necessário dissi-

par uma potência que é dada por $P = I^2R$ (watts), onde I é a corrente em ampéres e R a resistência em ohms, e que no caso, é igual a 105 watts (cerca de 25 cal por segundo *3), o que é uma energia considerável. Se esta energia não for dissipada ocorrerá aquecimento do suporte, que pode levar a vários problemas. Um deles é aumentar a mobilidade dos íons ou seja, suas velocidades, conforme a equação 5.4:

$$\log \mu = M \cdot \frac{1}{T} + B \qquad \text{Eq. 5.4}$$

onde T = temperatura absoluta e M e B são constantes dependentes da natureza química do íon. Portanto, os aumentos serão desiguais para íons diferentes e podem comprometer a separação e a reprodutibilidade.

Outro problema é a evaporação do solvente, que aumenta a concentração do tampão e, por isto, os íons a serem separados experimentam uma maior resistência, tendo as suas velocidades diminuidas. A evaporação também altera a viscosidade do meio e causa migração de eletrólito dos tanques de tampão, com velocidades máximas próximo dos reservatórios e que diminuem, tendendo a zero, no centro do suporte. Consequentemente, a perturbação das velocidades de migração pode ser desigual mesmo para íons iguais, desde que estejam em locais diferentes do suporte. E, em caso extremo, quando se

---

*3 - $P = I^2R = IU$ ($I \equiv C.s^{-1}$; $U \equiv J.C^{-1}$) logo $P = IU$ ($1\ J.C^{-1} = 1$ watt) e $E = P \cdot$ tempo

usa papel como suporte, o aquecimento pode queimá-lo.

5.4.3 - Adsorção pelo Suporte

A adsorção de íons no suporte pode ser prejudicial se ela : (a) retardar os íons de uma forma não seletiva , pois, isto aumentaria o tempo de análise; (b) causar difusões dos íons, originando zonas mal definidas (espalhadas e com caudas).

Tanto o retardamento, quanto a difusão poderiam comprometer a seletividade e a reprodutibilidade do método.

Uma escolha adequada do tampão pode contornar o problema de adsorção : se for possível neutralizar os pontos químicamente ativos do suporte, evita-se a adsorção por interação destes com os íons.

Existem várias formas de detectar a adsorção. Uma muito eficiente, é inverter, depois de algum tempo de corrida, a polaridade dos eletrodos e verificar se uma das espécies retorna totalmente à origem, se isto não ocorrer , houve adsorção.

5.4.4 - Concentração do Eletrólito de Fundo e da Amostra

O tampão tem três finalidades : (a) conduzir a

corrente; (b) neutralizar cargas do suporte ; (c) fornecer "couter-ions" suficientes para ligação a todos os íons da amostra que os necessitem. Se a concentração deste eletróli to for baixa, (b) e/ou (c) podem ser prejudicados e, con sequentemente, as separações seriam ineficientes. Se a concentração for elevada, pode ocorrer aquecimento e evaporação do solvente, com as consequências já discutidas anteriormente.

Quanto à amostra, como a sua quantidade é sempre bem menor que a do tampão (geralmente uma relação de microlitro para vários mililitros), dificilmente a sua concentração elevada contribuiria para elevar a temperatura. Contudo, se esta concentração fosse muito diferente da do tampão, ocorreria difusão, devido à diferença de potencial químico entre a amostra e o tampão, na zona de aplicação.

5.4. - Eletroendosmose

A eletroendosmose é a migração do solvente numa determinada direção — por exemplo, quando o suporte é papel e o solvente é água, ela migra para o cátodo. Como trata-se de um fluxo de solvente com um sentido preferencial , ele vai acelerar os íons que migram no mesmo sentido e retardar os outros.

A eletroendosmose origina-se da retenção de cátions ou ânions do tampão pelo suporte : para manter o equilíbrio termodinâmico moléculas do solvente (polares) migram no sen

tido em que migrariam os íons retidos.

O fenômeno pode ser detectado e avaliado com facilidade : faz-se uma corrida depois de ter aplicado uma substância apolar e não polarizável no suporte embebido com o o tampão : se ocorrer migração existe eletroendosmose ; a distância de migração serve para se avaliar a extensão da eletroendosmose.

A eletroendosmose é mais intensa quando o sistema possibilita fluxo de tampão dos tanques para o suporte, que é o caso quando o suporte tem contato direto com o tampão dentro dos reservatórios. Uma forma adequada de atenuar (idealmente eliminar) o problema é fazer contato por meio de membranas semi-permeáveis, que só permitam a migração dos íons do suporte para os tanques.

5.5 - MODOS DE DISPOR O SUPORTE

Suportes que possuam boa resistência mecânica, como papel e acetato de celulose, podem ser dispostos como representado na figura 5.3 (A), (B) e (C). Para outros suportes devem ser usados sistemas como (D) e (E) da mesma figura. Todas estas montagens apresentam desvantagens; nos casos (A), (B) e (C) as desvantagens originam-se do fato do suporte não ser sustentado por nenhuma superfície, como em (D) e (E). As principais desvantagens e sugestões de como contornar algumas delas são comentadas depois da figura 5.3.

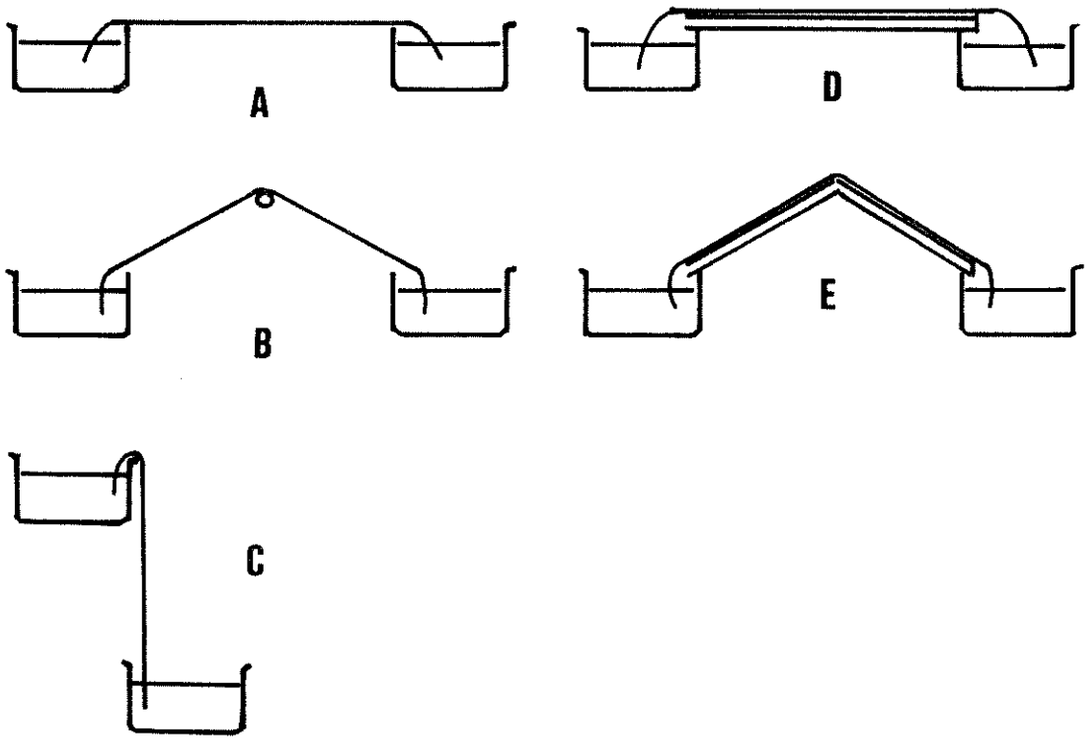


Figura 5.3 - Modos de dispor o suporte em eletroforese.

Em (A) o suporte se curva e acumula-se tampão no seu centro;

em (B) e (E) a distribuição do tampão não é uniforme, diminuindo do centro do V-invertido para as pontas;

em (C) o tampão é sifonado do tanque superior para o tanque inferior, criando um gradiente de concentração.

em (D) podem formar-se bolsas de ar entre o suporte e a placa sobre a qual ele assenta.

As montagens (D) e (E) podem ser modificadas, de forma que sobre o suporte se coloque uma chapa, para mantê-lo uniformemente assentado, atenuando-se o problema da eva

poração do solvente; a evaporação pode ser totalmente eliminada se o suporte for resfriado por baixo e por cima.

5.6 - PROBLEMAS TÉCNICOS

1. O suporte não deve assentar diretamente sobre a placa de vidro — ou de metal que possa ser atacado pelo tampão. No caso do vidro, existirá uma camada líquida entre ele e o suporte, e os íons migram para este filme líquido , perdendo-se parte da amostra.

2. O nível de tampão dos dois tanques deve ser igual. Caso contrário, existirá um fluxo de tampão no sentido do nível superior para o inferior.

3. Os eletrodos devem ficar separados do suporte por paredes de papel de filtro, para evitar contato dos suportes com produtos da eletrólise, a qual ocorre nos tanques.

4. No caso de refrigeração, não se deve usar uma temperatura muito baixa para o elemento refrigerante, para que não aumente demais a viscosidade do meio — de acordo com a nossa experiência, 14°C a 20°C parece ser uma faixa adequada para dissipar cerca de 1,3 watt/cm^2, num aparelho CAMAG, em que a água de refrigeração circula sob uma placa de vidro, na qual é assentado o suporte. Se a placa fosse de metal a eficiência seria bem maior.

5. É crítico, na eletroforese, a quantidade de solvente no suporte : com muito solvente a corrente será

elevada e a dissipação de calor pode ser insuficiente; se a quantidade for pequena, e ocorrer evaporação, o suporte pode queimar. Este problema só se contorna com a experiência, porque o excesso de tampão deve ser retirado comprimindo-se o suporte entre folhas de papel de filtro, e esta é uma operação na qual se deve "sentir" quando foi absorvida a quantidade adequada.

6. A forma mais adequada de se embeber um suporte do tipo do papel, ou acetato de celulose, é deixá-lo boiar sobre o tampão, depois de eliminar as bolhas de ar que estejam sob o suporte. Desta forma, a absorção, por baixo, será homogênea.

7. A amostra pode ser aplicada no suporte já embebido em tampão, ou no suporte seco, que é embebido posteriormente. O primeiro método é o melhor, pois, o suporte já estará tratado ao receber a amostra. Ela pode ser aplicada como uma mancha circular, ou como uma zona estreita, sendo esta a melhor técnica e que resulta em melhor resolução. A aplicação como zona estreita pode ser feita com uma micropipeta, ou microseringa. Existem aplicadores de vários tipos, que passam para o suporte, quantitativa e uniformemente, um volume fixo de amostra, mas é difícil encontrá-los no mercado.

8. Deve-se, sempre, ter o cuidado de não causar danos à superfície do suporte, pois, em torno destas irregularidades a amostra acumula-se.

9. É extremamente útil, quando a amostra usada é incolor, dispor-se de uma substância colorida que migre às

mesmas condições da corrida que se está efetuando. Esta substância pode ser usada como um padrão, por meio do qual se decide quando interromper o processamento com todas as espécies ainda no suporte — tempos excessivos de corrida podem levar espécies para os reservatórios de tampão.

5.7 - DETECÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES

Existem vários métodos descritos para se detectar e quantificar as espécies separadas por eletroforese. Nós só utilizamos medidas de radioatividade, porque nos interessavam somente espécies radiotivas. O processo é simples : corta-se o suporte, após a eletroforese, em tiras transversais e faz-se a medida da radioatividade em cada uma delas. Depois, desenham-se histogramas, locando-se a atividade de cada uma daquelas tiras em função do número da tira, ou centímetros a partir do ponto de aplicação da amostra, que ela representa, conforme indicado na figura 5.4. Quanto mais estreitas as tiras (geralmente usa-se 1,0 cm), maior a fidelidade entre o histograma e a distribuição das espécies nas tiras, mas isto depende do compromisso entre o nível de atividade de cada tira e um tempo de contagem conveniente.

A quantificação das espécies é simples, desde que se possa confiar no valor da atividade total aplicada: basta que se decida usando o histograma, quais tiras constituem um pico; então elas são juntadas, mede-se a atividade

de total do pico e calcula-se que fração ela representa do total — este foi o procedimento utilizado por nós para a confecção dos histogramas e tabelas apresentadas no capítulo sete. O ponto crítico é a decisão sobre quais as tiras se devem juntar para a quantificação. Isto pode ser bastante facilitado se for feito um auto-radiograma do suporte, antes dele ser cortado. Mais simples áinda, e mais preciso, é utilizar um sistema de detecção com varredura do suporte nos sentidos longitudinal e vertical.

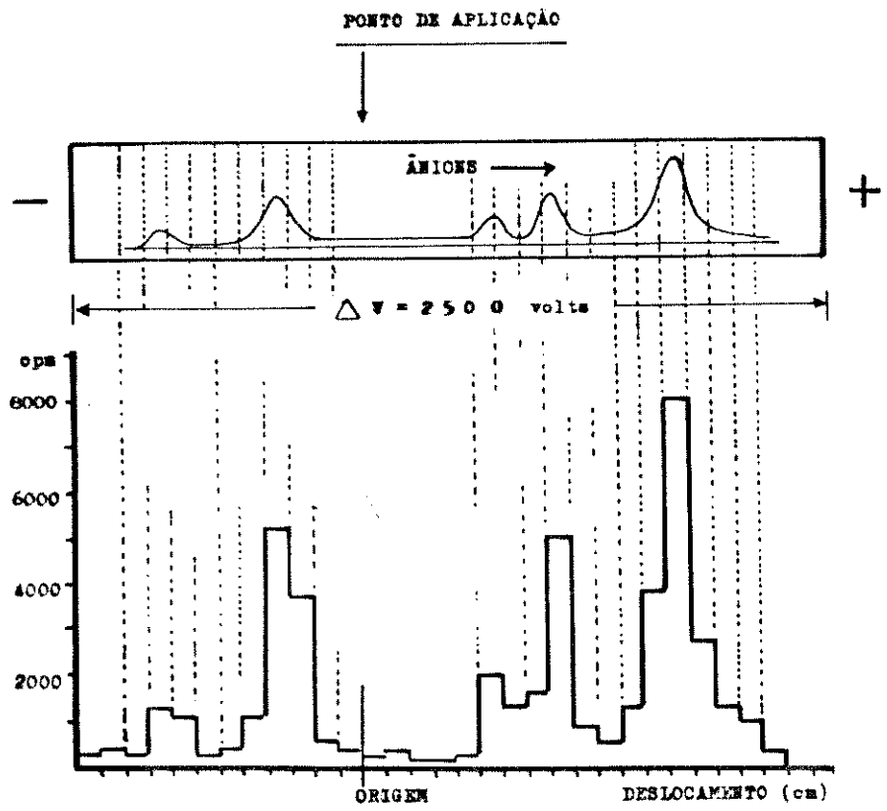


Figura 5.4 - Montagem de histogramas a partir de contagens de radioatividade.

CAPÍTULO 6

PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O único método utilizado para separar as espécies com as quais se trabalhou foi a eletroforese de alta voltagem. Tentou-se reproduzir um método de troca iônica citado na literatura[27] e foi constatado que ele não é seletivo ao nível de detecção permitido pelas medidas de radioatividade, uma vez que corridas de eletroforese de frações eluidas segundo tal método mostraram mistura de espécies, como exemplificado no histograma abaixo (fig. 6.1).

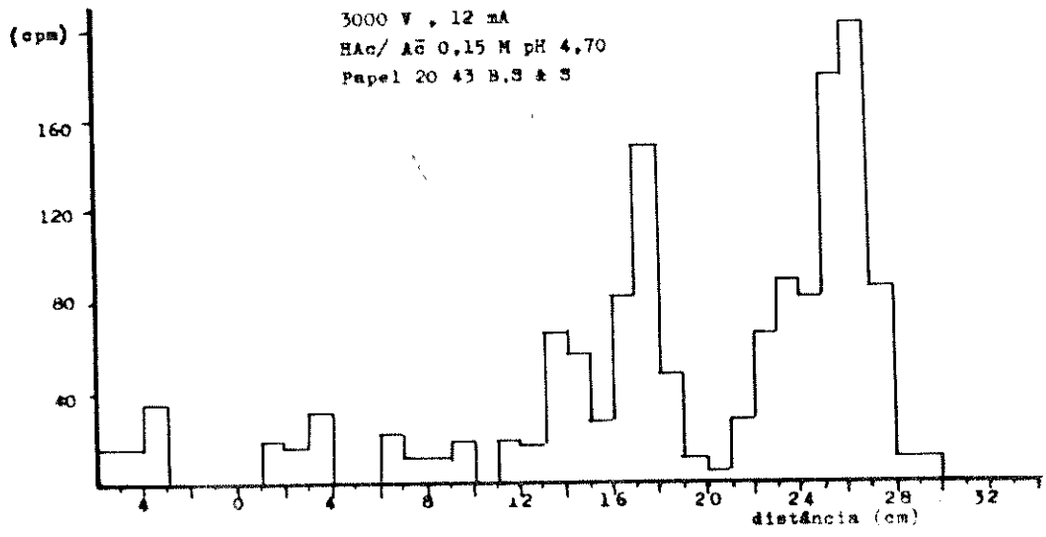


Figura 6.1 - Eletroforese de uma fração eluida por IX.

Portanto, decidiu-se pela utilização da eletroforese, que já tinha sido utilizada com exito, por Rauscher e Harbottle [24] para um sistema similar ao nosso.

6.1 - PLANEJAMENTO

O esquema de trabalho programado e seguido foi:

I - Síntese e purificação do $K_3[Co(CN)_6]$, testes da sua identidade, pureza e grau de hidratação.

II - Irradiação de um lote do sal sintetisado para desenvolver o método analítico.

III - Desenvolvimento do método analítico por Eletroforese de Alta Voltagem.

IV - Identificação das espécies separadas por eletroforese.

V - Tentativa de aplicação de Troca Iônica ao sistema.

VI - Desenvolvimento do método de dopagem do $K_3\ Co(CN)_6$ irradiado com $^{57}Co^{2+}$.

VII - Recozimento isocrônico do sal dopado, detecção e quantificação das espécies marcadas com Co-60 e Co-57.

6.2 - ESCOLHA DO COMPOSTO

O hexacianocobaltato III de potássio foi escolhido porque ele tem propriedades bastante adequadas às exigências experimentais. Delas pode-se destacar : (a) a estabi-

lidade térmica do sólido [3], para estudos de recozimento com pouca restrição quanto à temperatura de aquecimento.; (b) a alta estabilidade quanto à decomposição por irradiação[24], que implica num problema a menos para a caracterização das espécies radioativas; (c) a sua alta solubilidade em água [2] e metanol e a estabilidade do ânion complexo em suas soluções[22,27]; (d) as propriedades nucleares do átomo de recuo (^{60}Co) e do dopante (^{57}Co), que simplificam suas detecções, mesmo um na presença do outro e que permitem trabalhos de longa duração com a mesma amostra (as meias-vidas dos radioisótopos são, Co-60 5,3 anos, Co-57 271 dias). Estas meias-vidas também permitem que se eliminem, por estocagem das amostras, as influências dos outros átomos radioativos formados pela irradiação com nêutrons, pois, o que tem maior meia-vida é o K-42 e esta é de 12,4 horas.

6.3 - MATERIAL UTILIZADO

I - Para preparação do complexo : KCN da Carlo Erba do Brasil S.A. e $CoCl_2$ da Hoescht do Brasil S.A.

II - Co-57 dopante : Adquirido, sob a forma de $CoCl_2$ em solução aquosa 0,1 M em HCl, da New England Corp.

III - Hexacianocobaltato III de potássio adquirido da ALFA Division da Ventron Corp. EUA, embalado sob atmosfera de nitrogênio.

IV - Suportes para eletroforese : Papéis de

números 2040 B e 2043 B, da Schleicher and Schull (S & S); Sílica-Gel F-1500, em suporte de polietileno rígido, da S & S; poliacetato de celulose Sepraphore III, da Gelman Instr. Inc. e poliacetato de celulose da S & S.

V - Sistema de Eletroforese : Cela de eletroforese de alta voltagem CAMAG, modelo 61 000, montada numa caixa de segurança CAMAG, modelo 62 050. Fonte de alta tensão CAMAG, modelo 63 051.

VI - Para os recozimentos : Forno de um cromatógrafo Varian.

VII - Para detecção da Radioatividade : Contador de poço Philips, com cristal detetor de NaI(Tl), acoplado ao sistema monocanal Philips modelo PW 4631. Sistema modular, NIM, com detetor de NaI(Tl) e módulos da ORTEC e HP.

VIII- Outros : Foram utilisados vários reagentes, usualmente solvente, todos P.A. e de diversos fabricantes.

6.4 - SÍNTESE DO $K_3\ Co(CN)_6$

O hexacianocobaltato III de potássio foi preparado a partir de $CoCl_2 \cdot 6\ H_2O$ e KCN [1] e purificado por recristalização de solução aquosa. A identificação foi feita por meio de espectros IV que foram comparados com a literatura [10]. Os mesmos espectros serviram para comprovar que os cristais, após aquecimento sob vácuo são desidratados, daí a atribuição da forma anidra ao lote sintetisado.

6.5 - IRRADIAÇÃO DO $K_3\ Co(CN)_6$

Foram irradiados uma porção do lote sintetisado e uma do complexo adquirido da ALFA. As irradiações foram feitas na mesa giratória do reator TRIGA do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear, em Belo Horizonte. As condições de irradiação foram:

fluxo médio de nêutrons lentos	: $6,6 \times 10^{11}$	$n.cm^{-2}.s^{-1}$
fluxo médio de nêutrons rápidos	: 10^{9}	$n.cm^{-2}.s^{-1}$
fluxo médio de raios gama	: 1,6	$Mrad.h^{-1}$
tempo de irradiação	: variável	

6.6 - CÁLCULO DA ATIVIDADE PREVISTA PARA OS LOTES IRRADIADOS

Foram irradiados 2,3 g do sal sintetisado e 8,3 g do sal da ALFA. Os tempos de irradiação foram de 2 horas e 4 horas, respectivamente. As atividades esperadas para as amostras foram calculadas com a expressão 6.1:

$$A\ (mCi) = n \cdot A_b \cdot A \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot t_{irr} \cdot \phi \cdot f^{-1}$$

onde, n : número de átomos-grama de Co-59; A_b : abundância do Co-59 ; A : número de Avogadro ; λ : constante de decaimento do Co-60 = $\ln 2 / t_{1/2}$ = 5,3 anos; σ : secção de choque do Co-59; t_{irr} : tempo de irradiação ; ϕ : fluxo de nêu

trons lentos do reator ; f : fator que converte a atividade de decaimentos por segundo para milicuries (mCi). No caso específico estes termos são :

n = calculado a partir das massas irradiadas

A_b = 1 (100% de Co-59)

A = $6{,}023 \times 10^{23}$ átomos/mol

σ = 37×10^{-24} cm^2 (37 barns)

λ = $1{,}5 \times 10^{-5}$ h^{-1}

ϕ = $6{,}6 \times 10^{11}$ $n.cm^{-2}.s^{-1}$

f = $3{,}7 \times 10^{7}$ $dps.mCi^{-1}$

Portanto, as atividades obtidas foram 0,596 mCi/8,3 g do sal da ALFA e 0,0825 mCi/2,3 g do sintetisado.

6.7 - CONDIÇÕES PARA MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

As condições foram estabelecidas a partir dos espectros feitos para Co-60 e Co-57; elas estão relacionadas junto dos espectros, fig. 6.2. As janelas indicadas foram selecionadas depois de testes de eficiência dos sistemas. Tais testes se basearam na proporcionalidade:

$$\text{Eficiência} \propto \frac{(cpm)^2}{bg}$$

onde cpm = contagens da amostra por minuto e bg = ruido de fundo.

O sistema NIM revelou-se duas vezes mais eficiente que o Philips e foi o mais utilisado.

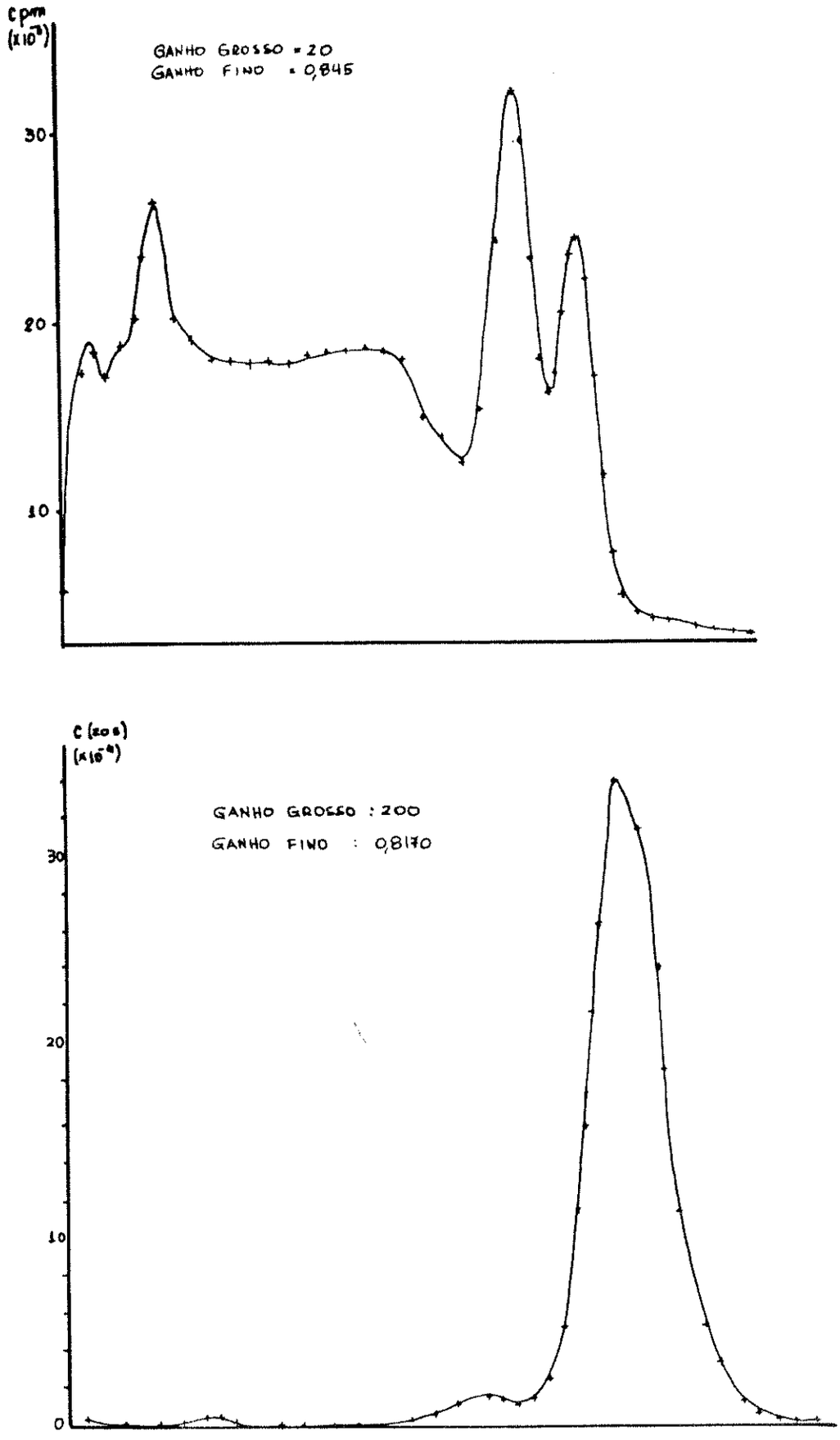


Figura 6.2 - Espectros de : ^{60}Co (acima) e ^{57}Co (inferior) obtidos com o sistema modular (NIM)

6.8 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR ELETROFORESE

Com o sal sintetisado e irradiado foram feitos testes de contagem para se determinar : (a) a melhor relação entre concentração e volume da amostra a ser aplicada; (b) um programa de contagens que maximizasse a relação sinal/ruído e adotou-se o programa $BgA_1A_2A_3Bg$ ($A_{1,2,3...}$ = contagens das tiras 1,2,3 ... por minuto). Posteriormente este programa foi abandonado, dada a estabilidade e a eficiência do NIM. Estes cuidados foram tomados, pois , esperava-se ser necessário detectar atividades tão baixas como 50 cpm —— que pode significar uma espécie numa tira de 3,0 x 1,0 cm do eletroferograma.

A etapa seguinte consistiu de testes com o sistema de eletroforese, que incluiram : (a) escolha dos melhores suporte e tampão; (b) da condição de refrigeração; (c) do método de aplicação da amostra ao suporte; (d) das melhores voltagem, tempo de corrida e corrente (esta, função de $\triangle V$ e concentração de eletrólitos no suporte); (e) do método de impregnação do suporte com o eletrólito de fundo.

6.8.1 - Escolha do suporte e do tampão

Foram testados, sob condições variadas, os papéis 2040 B e 2043 B, Silicagel F-1500 e os poliacetato de celu-

lose Sepraphore III e o da S & S. Deles, os que apresentaram melhores desempenhos quanto à separação das espécies são as tiras de triacetato de celulose, seguidas da Sílica-Gel. Contudo, trabalhou-se com o papel 2043 B, pela facilidade de corte das tiras, transversalmente, e adaptação aos tubos de contagem (elas eram dobradas em "V" para que as manchas estivessem mais uniformemente localizadas em relação ao cristal do detector). Além disto, com (a) um sistema de refrigeração (banho circulante termostatizado) adaptado à cela de eletroforese foi possível eliminar os problemas de super-aquecimento do papel e evaporação da água; (b) com a prática foi possível controlar a umidade das tiras de papel a um nível adequado; (c) trabalhando com menores correntes (resultado de (b)) e refrigeração adequada aumentaram-se os tempos de corrida, conseguindo-se boas separações das espécies com o papel 2043 B.

Os tampões testados foram ácido lático 0,2 M, pH 3,78 ; ftalato de potássio 0,10 M, pH 4,73 ; acetato de sódio 0,15 M, pH 4,70 e 4,73 , 0,10 M , pH 4,73 , 0,20 M, pH 4,73 e 0,20 M, pH 4,70. O tampão que possibilitou melhores definições, sem comprometer a refrigeração foi o acetato de sódio 0,15 M, pH 4,73 e pH 4,70.

6.8.2 - Condições de Refrigeração

Determinou-se que uma refrigeração entre 20°C e 14°C é adequada para o aparelho CAMAG. A temperaturas supe

riores ocorre demasiada evaporação do solvente e abaixo de 14°C tem-se interferência da maior viscosidade do tampão, com o aparecimento de caudas muito pronunciadas.

6.8.3 - Método de Aplicação da Amostra

Com uma microseringa e gota a gota, de forma a se conseguir a melhor aproximação de uma zona bem estreita, transversal à tira, de aproximadamente 2,5 cm de comprimento e 1,5 a 2 mm de largura.

6.8.4 - Voltagem, Tempo de Corrida e Corrente

Procurou-se ajustar a umidade do suporte de modo a se trabalhar com 3500 volts e uma potência a ser dissipada em torno de 0,8 watt/cm^2, isto é, cerca de 22 miliampéres numa tira de 2,5 cm X 40 cm. Nestas condições, de 15 a 20 minutos eram suficientes para separar as espécies e a evaporação de solvente não era drástica, embora ocorresse. Não se pode controlar melhor a corrente, pois, o sistema CAMAG utilizado só possui ajuste de voltagem.

6.8.5 - Método de Impregnação do Suporte

O mais adequado é fazer a tira boiar no tampão e eliminar as bolhas de ar de sob ela, depois deixa-se-a absorver a solução pela parte de baixo. Assim consegue-se boa uniformidade.

6.9 - DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE DOPAGEM

O método de dopagem para pequenas quantidades : 40 mg ($1,3 \times 10^6$ cpm) de $K_3Co(CN)_6$ irradiado e 130 ulitros ($2,6 \times 10^7$ cpm) de solução de $^{57}CoCl_2$ em HCl 0,1 M , foi desenvolvido no nosso laboratório. Procedeu-se como segue: 130 ul do $^{57}CoCl_2$(HCl 0,1M) foi colocado num cadinho de Teflon. Evaporaram-se os solventes. Após isto o $^{57}CoCl_2$ residual foi dissolvido com 100 ul de metanol (dois dias em contato), obtendo-se a solução com a qual se doparam os cristais do complexo irradiado.

A dopagem foi feita dispondo-se os 40 mg dos cristais hospedeiros circularmente, sobre uma placa de vidro, adicionando-se duas gôtas da solução $CoCl_2$(MeOH), com uma micropipeta e, rapidamente, evacuando-se o sistema para evaporar o solvente, com o que aumentamos a confiabilidade de uma dopagem superficial. A montagem utilizada para estas operações está representada na figura 6.3.

Os trabalhos com as amostras dopadas revelaram que o método de dopagem é adequado, uma vez que as atividades de ^{57}Co mostraram-se de 6 a 17 vezes maiores que as

de ^{60}Co, em dez porções de 4 mg (vide tabela 7.). Esta distribuição irregular ocorreu muito provavelmente, por causa da não-uniformidade de tamanho dos cristais hospedeiros. Não foi possível contornar esta dificuldade, pois, os cristais já estavam irradiados e uma tentativa de uniformização por trituração poderia introduzir interferências devido a um possível recozimento por trituração e/ou compressão.

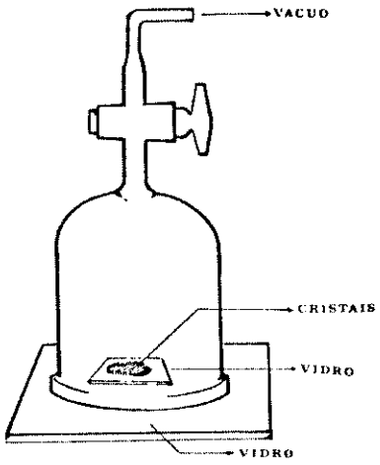


Fig. 6.3 - Montagem utilizada para as dopagens.

6.10 - RECOZIMENTOS POR AQUECIMENTO ISÓCRONO

O lote de cristais dopados foi subdividido em amostras de aproximadamente 4 mg, as quais foram seladas em tubos de vidro evacuados e estocadas em refrigerador até os recozimentos. Estes foram feitos levando-se cada tubo ao forno do cromatógrafo, onde se conseguiu uma uniformidade de muito boa no aquecimento, os quais foram feitos às tempe

raturas de 60°C , 120°C , 180°C , 210°C e 240°C, todos com duração de 60 minutos.

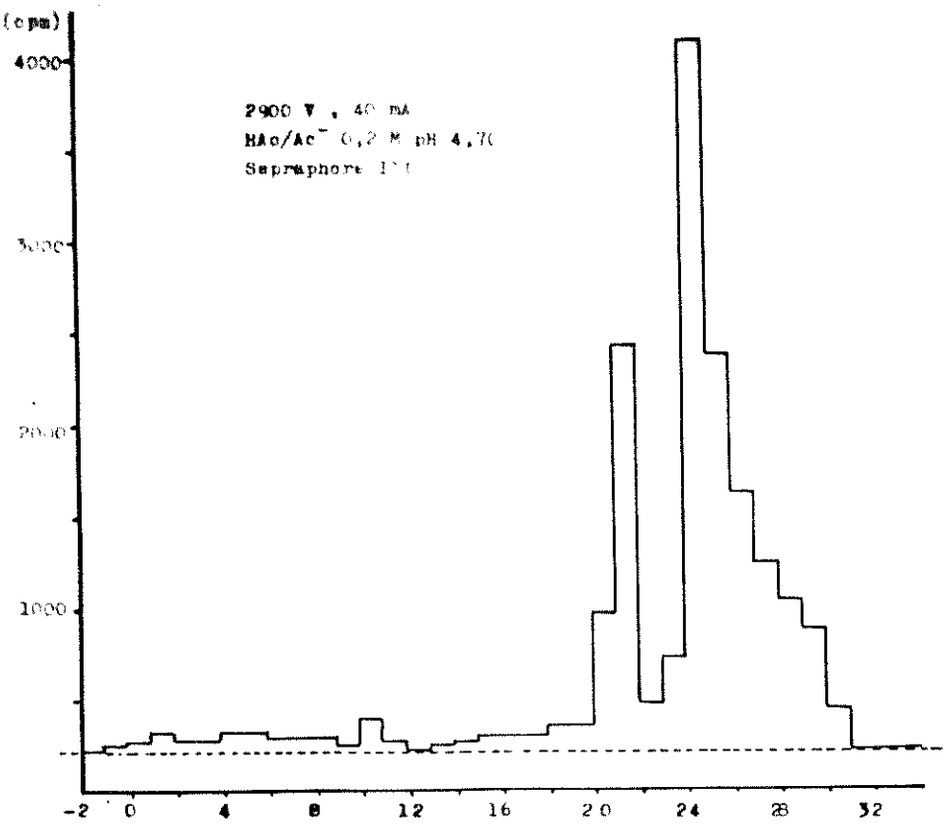
CAPÍTULO 7

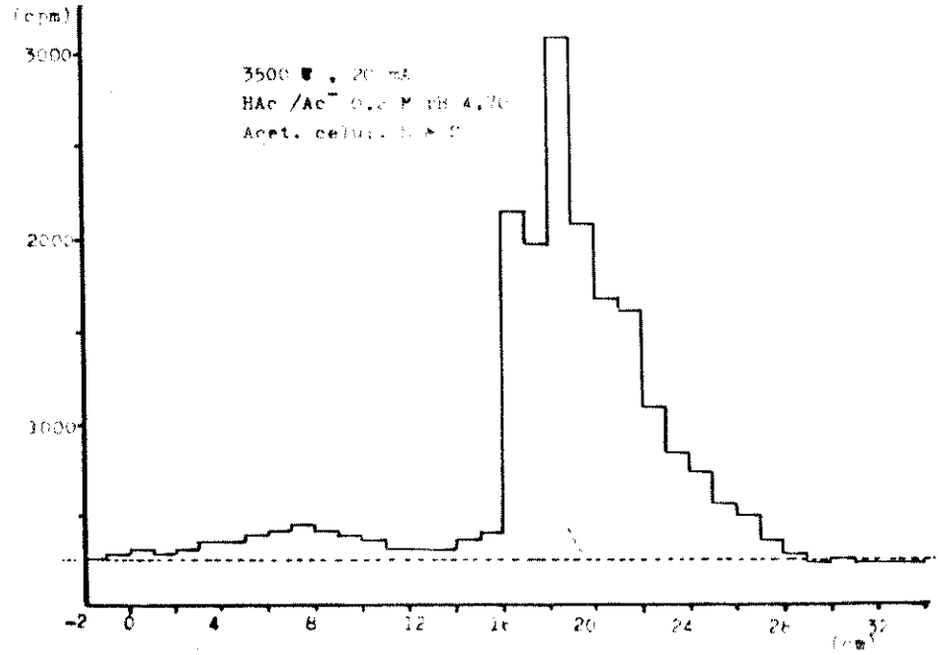
RESULTADOS

7.1 - RESULTADOS PRELIMINARES

Os histogramas H-1 , H-2 e H-3 , figura 7.1, foram obtidos a partir das eletroforeses de soluções aquosas de $K_3\ Co(CN)_6$ da ALFA, que tinha sido irradiado com nêutrons durante duas horas. As características destes histogramas são : (a) todos referem-se a corridas de 7 ul de soluções a 100 mg/ml em $K_3\ Co(CN)_6$, aplicados a 6 cm da extremidade do suporte que seria ligada ao cátodo ; (b) os suportes usados foram : acetato de celulose da S & S para H-L e H-2 e Sepraphore III para H-3 ; (c) dimensões dos suportes = 40 X 3 cm ; (d) H-1 refere-se a uma solução recém preparada, H-2 e H-3 a soluções estocadas em geladeira durante 7 dias e 22 dias, respectivamente ; (e) condições das corridas : especificadas nos histogramas.

Estes histogramas indicam : (a) que se trabalhou com três espécies aniônicas, possivelmente $^{60}Co(CN)_4^-$, $^{60}Co(CN)_5^{2-}$ e $^{60}Co(CN)_6^{3-}$; (b) que não existia espécie neutra ; (c) que, em solução, mesmo a baixas temperaturas, existe conversão da espécie -2 a -3 — contudo não fica definido se a espécie -1 participa deste processo.





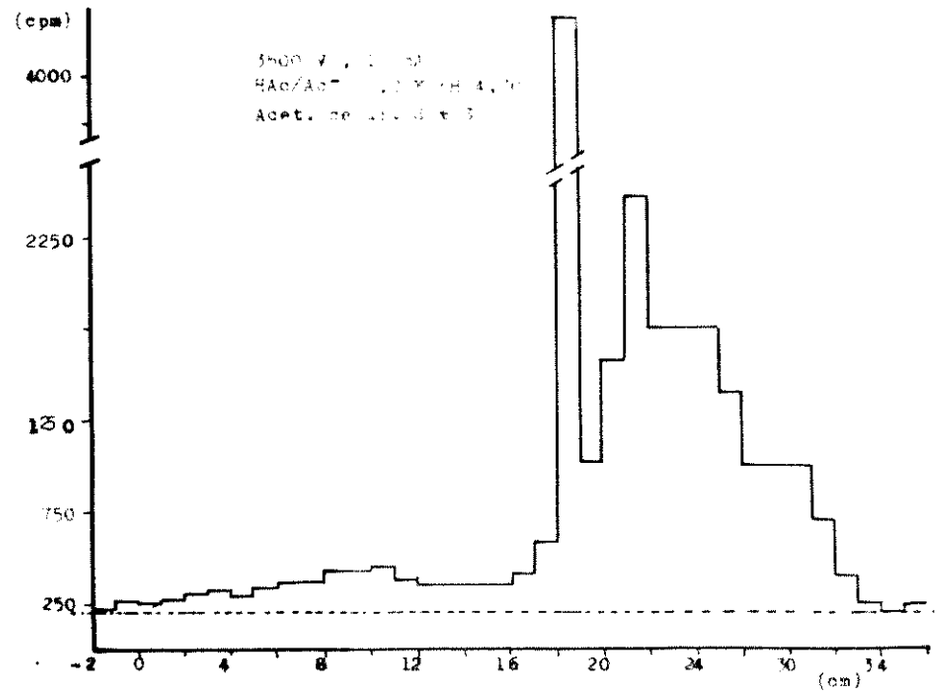


Figura 7.1 - Histogramas H-1,H-2 e H-3

A melhor resolução de H-3 deve-se, muito provavelmente, a um tratamento pré-eletroforese inadequado do acetato de celulose da S & S — não se obteve as instruções adequadas do fabricante, daí ter-se tentado um tratamento similar àquele usado para o Sepraphore III.

A conversão da espécie -2 a -3 foi uma das observações utilizadas para se atribuir a ela a fórmula $Co(CN)_5^{2-}$, uma vez que isto concorda com dados da literatura[24].

Os histogramas H-4, H-5 e H-6, figura 7.2, foram obtidos com soluções de $K_3\ Co(CN)_6$ irradiado, tanto originário da ALFA, quanto sintetisado. Os dados foram levantados conforme a descrição que segue:

para H-4 : aplicou-se a uma metade longitudinal do suporte : (a) 7 ul de solução aquosa a 100 mg/ml , do sal da ALFA; na outra metade, 7 ul de solução aquosa de $CoCl_2$, não radioativo, a 100 mg/ml ; (b) aplicação a 10 cm da extremidade catódica ; (c) suporte : Sepraphore III, de 40 X 5 cm.

para H-5 : (a) 7 ul de solução 100 mg/ml do sal sintetisado ; (b) a 12 cm da extremidade catódica ; (C) suporte : papel 2043 B da S & S , 40 X 3 cm.

para H-6 : (a) 7 ul de solução 100 mg/ml de sal da ALFA, sendo que este foi um segundo lote irradiado; (b) a 12 cm do cátodo ; (c) suporte : papel 2043B da S & S, de 40 X 3 cm.

Nestes histogramas não se observam boas resoluções para as espécies $^{60}Co(CN)_x^{+3-x}$. Isto já era esperado, pois, os tempos de corrida foram adequados para se ter uma boa

separação de eventuais espécies catiônicas, porque, de observações anteriores, já se sabia que com 40 cm de suporte não seria possível resolver, simultaneamente, cátions e ânions.

A tira dupla correspondente a H-4 foi tratada com solução de α-nitroso- naftol, que complexa o Co^{2-}, revelando-o, sob a forma de uma mancha rósea. Esta mancha foi detectada na direção do cátodo, na metade longitudinal do suporte à qual se aplicou a solução de $CoCl_2$. A outra metade da tira, onde foi aplicada a solução de $K_3{}^{60}Co(CN)_6$, foi cortada, transversalmente, em tiras de 1 cm de largura, marcando-se as que correspondiam, nesta metade, à região da outra metade onde tinha sido revelado o Co^{2+}. Todas estas 40 tiras foram contadas, para se obter "cpm" e "distância de migração" e desenhar-se H-4. Não foi detectado $^{60}Co^{2+}$ nas tiras marcadas. A conclusão é que no sal adquirido da ALFA não existe, após irradiação com nêutrons, $^{60}Co^{2+}$ livre. Este fato levou-nos à suposição de que no lote sintetisado — a partir de Co^{2+} e CN^- — havia Co^{2+} que não tinha reagido, o qual, durante a irradiação com nêutrons, se transformaria no Co-60 que aparece em H-5.

O histograma H-6 foi anexado para confirmar, junto com H-4, que não existe $^{60}Co^{2+}$ no sal da ALFA. Note-se que H-6 foi obtido a partir de um segundo lote do sal da ALFA irradiado, pois, existia a possibilidade da estocagem do primeiro lote, num cofre a temperatura ambiente, poder ter sido suficiente para converter os eventuais $^{60}Co^{2+}$ a outra formas, por recozimento.

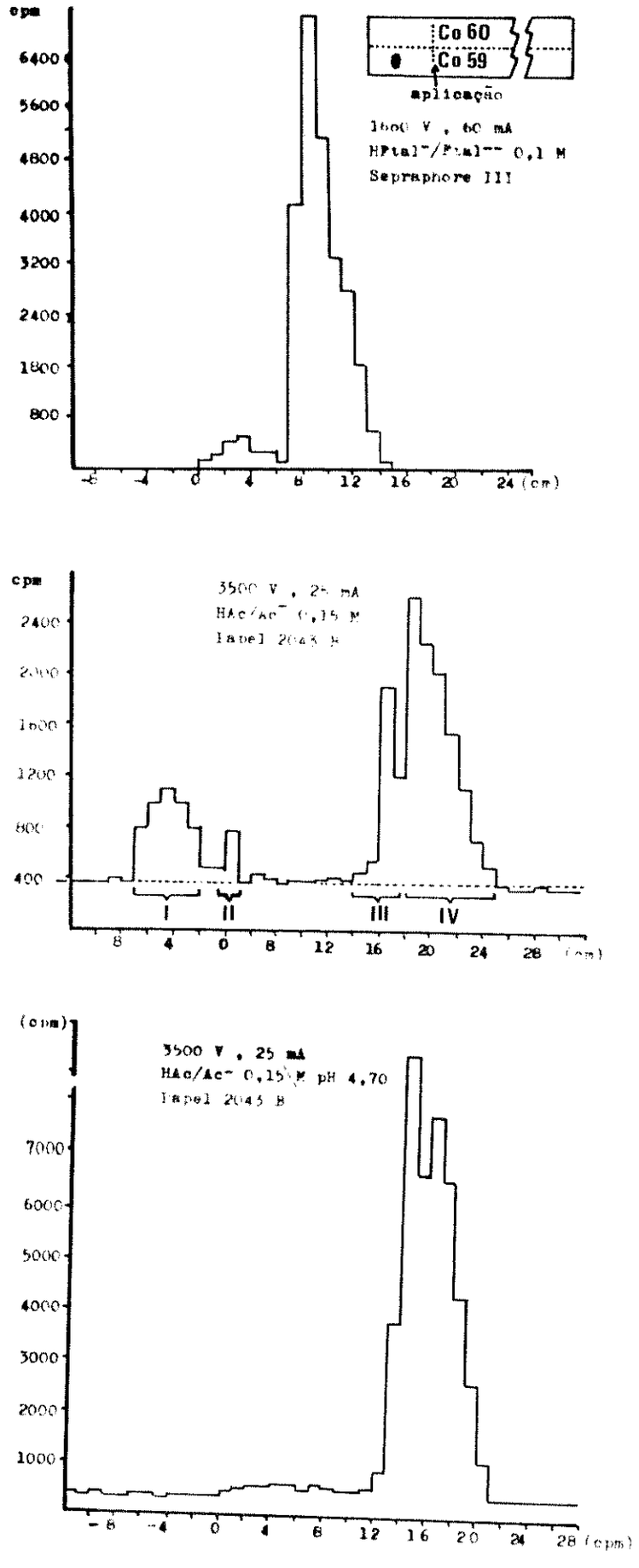


Figura 7.2 - Histogramas H-4 , H-5 e H-6

Todos os histogramas obtidos, a partir de H-5 , referem-se a corridas utilizando-se como suporte o papel 2043 B da S & S. Esta escolha deveu-se a se ter conseguido desenvolver uma técnica adequada para trabalho com este papel e às facilidades permitidas , por ele, para manipulação dos eletroferogramas (secagem, cortes transversais, etc).

Os histogramas H-7, figura 7.3, e H-5 , figura 7.2, foram utilizados como referência para se realizar os testes que : (a) identificaram a espécie aniônica de maior deslocamento como sendo o $^{60}Co(CN)_6^{3-}$; (b) forneceram evidências que permitiram concluir-se que o $^{60}Co^{2+}$, observado nas corridas de soluções do sal sintetisado, não é originário de sobras de $^{59}Co^{2+}$ na síntese.

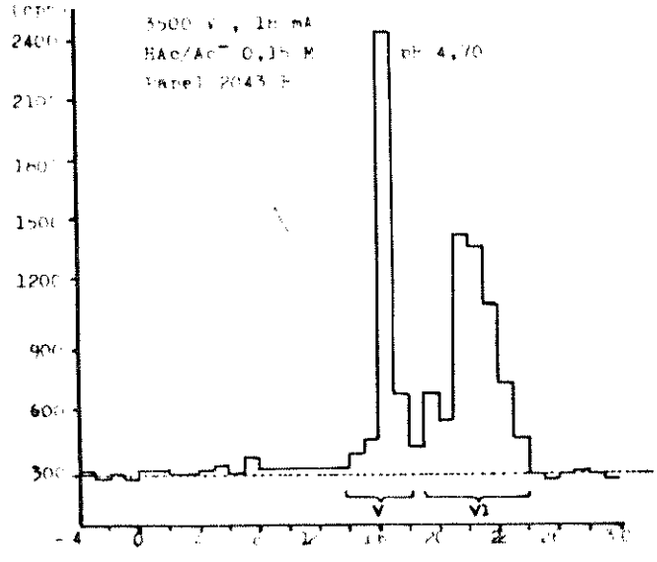


Fig. 7.3 - Histograma H-7 (para identificação de espécies).

Os testes citados foram conduzidos da seguinte for

ma : (a) os conjuntos de tiras de 1 X 3 cm correspondentes a cada espécie, conforme H-5 e H-7 (indicados pelas chaves horizontais I a IV e V e VI, em H-5 e H-7) foram colocados em tubos de contagem e suas atividades foram determinadas (coluna 4, tabela 7.1) ; (b) posteriormente, estes conjuntos foram irradiados com nêutrons e determinaram-se suas novas atividades (coluna 5, tabela 7.1). O princípio destes testes foi o seguinte: se existissem espécies com Co-59 junto com as correspondentes espécies marcadas com Co-60, a atividade de Co-60 em cada conjunto aumentaria. Os resultados estão na tabela 7.1.

Tabela 7.1 - Dados para identificação de algumas das espécies nas soluções do $K_3[Co(CN)_6]$ irradiado.

Conjunto	Referência	Espécie Provável	cpm antes da irradiação	cpm após irradiação	Variação
I	H-5	$^{59?,60}Co^{2-}$	1995	1778	-11%
II	H-5	$^{59?,60}CoA_{2;3}$ (a)	305	286	- 6%
III	H-5	$^{59?,60}Co(CN)_5^{\equiv}$	1882	2643	+40%
IV	H-5	$^{59?,60}Co(CN)_6^{\equiv}$	5871	31951	+544%
V	H-6	$^{59?,60}Co(CN)_5^{\equiv}$	2696	2432	-10%
VI	H-6	$^{59,60}Co(CN)_6^{\equiv}$	3369	12664	+319%

(a) A pode ser OH^- ou CN^-

Os aumentos de atividade nos conjuntos de tiras IV e VI indicam que as espécies correspondentes são o pai, pois somente ele poderia estar presente em grande quantidade, como $^{59}Co(CN)_6^{3-}$, após as separações por eletroforese.

As contagens do conjunto I indicam que não existia $^{59}Co^{2+}$ no sal sintetisado. Por outro lado, houve, neste caso, um aumento de 40% da espécie que, provavelmente, é o $Co(CN)_5^{2-}$. Isto indica que a síntese pode não ter sido completa, restando $^{59}Co(CN)_5^{2-}$ da passagem :

$$Co(CN)_4^- + CN^- \longrightarrow Co(CN)_5^{2-}$$

o que está de acordo com as observações de Rauscher e Harbottle, de que o $Co(CN)_5^{2-}$ é uma espécie estável[24] relativamente às demais espécies intermediárias da síntese. Portanto, o aparecimento de $^{60}Co^{2+}$, no sal sintetisado, pode ser devido a algum processo de decomposição deste $^{59}Co(CN)_5^{=}$ quando da irradiação com nêutrons :

$$^{59}Co(CN)_5^{2-} + n \longrightarrow {}^{60}Co^{2+} + \gamma + \ldots$$

Como não foi observado o correspondente aumento de $^{60}Co(CN)_5^{2-}$ no conjunto V, concluímos que o $^{59}Co(CN)_5^{2-}$ estava presente como "impureza" no lote de sal sintetisado. Por outro lado, o mecanismo de síntese poderia ser [24]:

$$Co^{2-} + 2\,CN^- \longrightarrow Co^{II}(CN)_2$$
$$Co^{II}(CN)_2 + 2\,CN^- \longrightarrow Co^{II}(CN)_4^{--}$$
$$Co^{II}(CN)_4 + CN^- \longrightarrow Co^{II}(CN)_5^{3-}$$
$$Co^{II}(CN)_5^{3-} \xrightarrow{oxid} Co^{III}(CN)_5^{2-}$$

e, se esta oxidação não fosse total, o Co^{2+} poderia ori-

ginar-se da decomposição do $^{60}Co^{II}(CN)_5^{3-}$.

7.2 - DADOS RELATIVOS AOS EXPERIMENTOS DE DOPAGEM E RECOZIMENTO

7.2.1 - Critérios para contagens de ^{60}Co e ^{57}Co na presença um do outro

Foram feitas medidas para se determinar como deveriam ser descontadas as contribuições dos pulsos devidos ao Co-60 nas contagens de Co-57, e vice-versa. Para tal utilizaram-se as condições explicitadas nos espectros de Co-60 e Co-57 - tabela 7.2.

Tabela 7.2 - Condições para contagens de Co-57 e Co-60

	Co-57	Co-60
ULD [a]	9,000	8,000
LLD [a]	5,000	3,000
Ganho grosso	200	20
Ganho fino	0,817	0,845

a - ULD : uper level discriminator;
LLD : lower level discriminator

Nas correções da contribuição do cobalto-60 utilizou-se um fator, f_1 , definido por:

$$f_1 = \frac{A(60"57")}{A(60"60")}$$

onde A(60"57") = atividade de Co-60 medida com janela para Co-57 ; descontado o ruido de fundo ; A(60"60") = atividade de Co-60 medida com janela de Co-60, descontado o ruido de fundo. Os valores estão na tabela 7.3; as atividades foram medidas com amostras-padrão de Co-60.

Tabela 7.3 - Cálculo de f_1

condições da medida	medida (cpm)
A(60"57")	37 212
A(60"60")	404 713
$f_1 = 9{,}19 \times 10^{-2}$	

Este fator é utilizado conforme descrição abaixo. Sendo : $A_{real}(57/60"57")$ = atividade real do Co-57 em presença do Co-60, com janela para Co-57 ; A(57 + 60,"57") = atividades de Co-57 e Co-60, com janela para Co-57 ; A(60/57"57")= atividade de Co-60, em presença de Co-57, com janela para Co-57, então :

$$A_{real}(57/60"57") = A(57 + 60,"57") - f_1 \cdot A(57 + 60,"57")$$

O outro fator, f_2 , que exprime a contribuição da atividade de Co-57 no Co-60 :

$$A_{real}(60/57"60") = A(60 + 57,"60") + f_2 \cdot A(60 + 57,"60")$$

f_2 é igual a $5{,}53 \times 10^{-4}$ e não foi utilizado, pois, este valor corresponde a uma contribuição de 0,053%.

7.2.2 - Características das Amostras Dopadas

A dopagem já foi descrita na secção 6.9. Na tabela 7.4 estão relacionadas as características das frações do material dopado que foram submetidas aos recozimentos.

Tabela 7.4 - Características das amostras dopadas para recozimento

Fração Dopada	A Co-57[a] (cpm)	A Co-60[b] (cpm)	Relação $^{57}Co/^{60}Co$	Temp. de recozimento por 60 min.
1	196 202	31 670	6	20°C
2	173 431	18 241	10	60°C
3	257 503	23 162	11	120°C
4	349 760	23 420	17	180°C
5	262 641	18 677	14	210°C
6	389 490	22 986	17	240°C

a - A Co-57 = A_{real}(57/60,"57") - bg"57"

b - A Co-60 = A (60/57,"60") - bg"60"

bg = ruido de fundo, com as janelas indicadas

Os valores das atividades desta tabela foram obtidos a partir das contagens de três alíquotas de 7 ul de soluções aquosas de cada fração do material dopado. Não

foi possível fazer medidas diretas destas atividades em cada fração, uma vez que as contagens de Co-57 podiam ser tão altas como 2 x 10^6 cpm, o que torna não confiável qualquer medida efetuada com o NIM, cujo sistema eletrônico satura a aproximadamente 10^6 cpm — isto foi confirmado por testes.

A coluna 4 desta tabela indica que não se conseguiu uma dopagem homogênea, como já foi discutido na secção 6.9.

A amostra número 5 só foi submetida a recozimento após a de número 6. Isto ocorreu porque observou-se uma mudança de coloração do material dopado e recozido a 240°C, fato que, somado a um comportamento "anômalo" comparativamente às amostras 1 a 4 , no que diz respeito às distribuições das espécies, levou à conclusão de que o material poderia ter sofrido decomposição nesta temperatura. Daí ter-se tentado um recozimento numa temperatura intermediária, isto é, 210°C, com a amostra número 5.

7.2.3 - Histogramas das Separações nas Amostras Recozidas

As amostras descritas na tabela 7.4 foram diluidas com água destilada e desionizada, de forma a terem uma concentração de $K_3Co(CN)_6$ de, aproximadamente, 100 mg/ml. A seguir, 7 ul eram aplicados ao suporte, papel 2043 B, S&S. Foi necessário fazer, para cada amostra, duas corridas : uma para separação dos ânions, aplicando-se os 7 ul a 4 cm da extremidade catódica, numa metade longitudinal do supor-

te e outra, para separar os cátions, com aplicação da mesma quantidade a 20 cm do cátodo, na outra metade do suporte. Este procedimento deveu-se ao fato do comprimento máximo do suporte ser de 40 cm, que era insuficiente para separar todos os íons simultaneamente.

Os histogramas H-8 e H-9, figuras 7.4 e 7.5, são exemplos daqueles que foram obtidos para os recozimentos a 20°C, 60°C, 120°C, 180°C, 210°C e 240°C. O histograma H-8 corresponde a contagens para Co-57 e é uma montagem de dois histogramas originais : o de ânions e o de cátions. H-9 corresponde às contagens de Co-60 e também é uma montagem. Nas construções destes histogramas foram utilizadas $A_{real}(57/60,"57")$ e $A(60/57,"60")$, os valores de ruido de fundo não estão assinalados por serem desnecessários para as finalidades destes histogramas : definir as correspondencias entre "picos" e espécies.

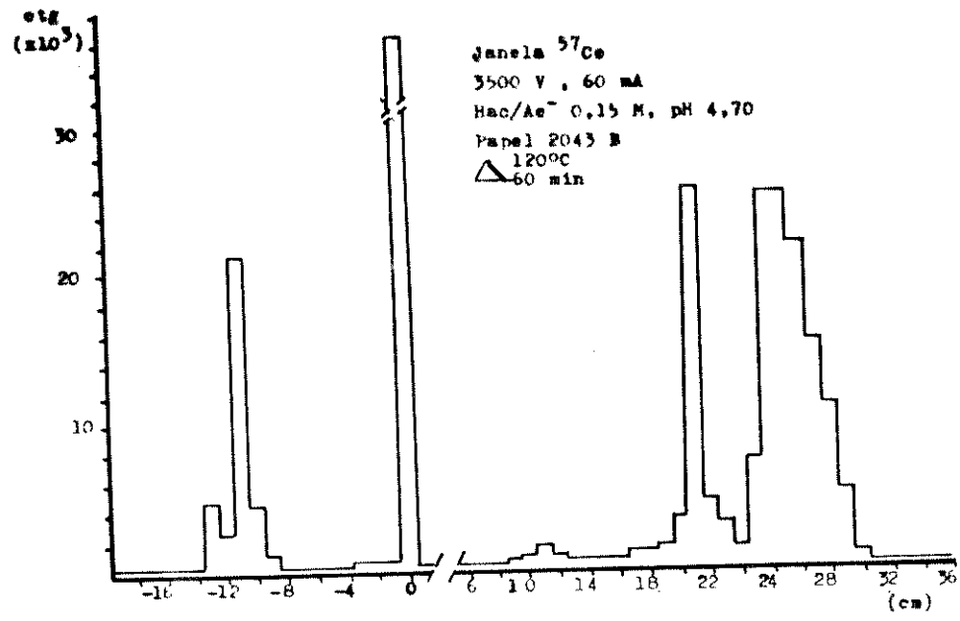


Fig. 7.4 - Histograma H-8 : espécies da amostra recozida a 120°C.(Janela para Co-57).

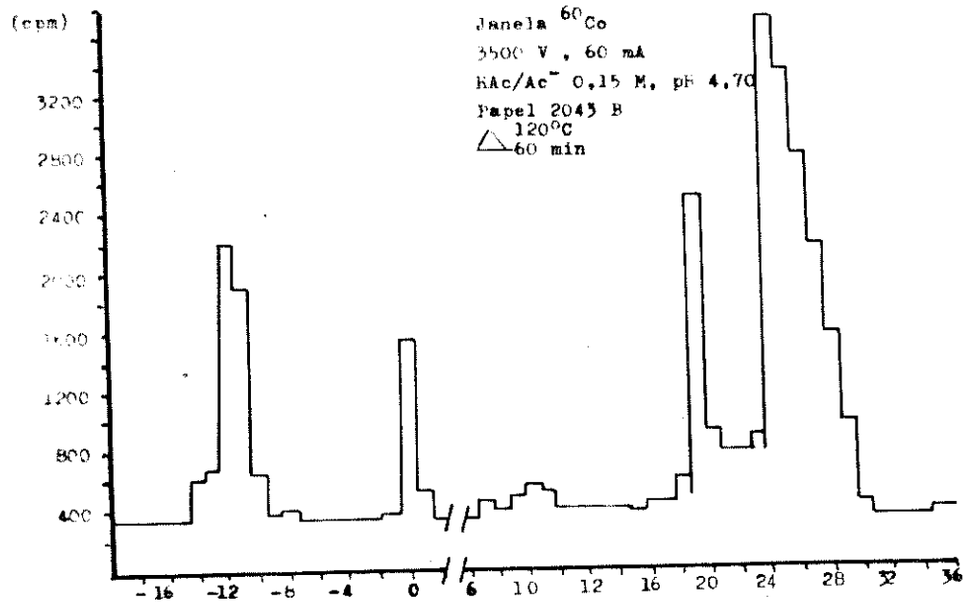


Fig. 7.5 - Histograma H-9 : espécies da amostra recozida a 120°C.(Janela para Co-60).

7.2.4 - Distribuições das Espécies Após os Recozimentos

Nas tabelas 7.5 e 7.6 estão relacionadas as porcentagens das espécies detectadas. As porcentagens da tabela 7.5 foram calculadas em relação às atividades de Co-60 e Co-57 em 7 ul das amostras (vide tab. 7.4). A sua segunda coluna, "CORRIDA", indica as aplicações a 4 cm da extremidade catódica (linha A) e a 20 cm (linha C). As somas das porcentagens foram calculadas tomando por base, quando possível, as médias das porcentagens de espécies (linhas A e C).

A tabela 7.6 é uma correção da tabela 7.5, to-

mando-se os somatórios das porcentagens de radioatividade como 100%. Esta correção justifica-se por se trabalhar com quantidades relativas e pelo fato de não se ter podido evitar uma fonte de perdas: nas corridas com aplicação da amostra a 4 cm do cátodo perdiam-se os cátions, nas de aplicação a 20 cm perdiam-se os ânions. Além das perdas, este método operacional necessáriamente implicou em erros, dada a impossibilidade de se conseguir repetir para a corrida em que se analisavam os cátions, as condições daquela em que se analisavam os ânions — alguns dos erros experimentais que impediram esta reprodutibilidade são: aplicação inadequada da amostra, não uniformidade nos tratamentos dos suportes, erros nas atribuições das tiras correspondentes a cada pico (muitas vezes as contagens eram muito baixas, acarretando em más estatísticas de contagem), material perdido como contaminação da tesoura com a qual se cortava cada tira em 40 pedaços.

As atribuições das espécies, conforme constam em cada coluna das duas tabelas, serão discutidas oportunamente.

Estas tabelas foram utilizadas para o traçado das curvas das figuras 7.6 e 7.7. Analisando-se as tabelas 7.5 e 7.6 e estas figuras nota-se, claramente, que as transformações de cada espécie química marcada com o dopante tem comportamento muito similar à mesma espécie química marcada com o Co-60. Só fogem a esta tendência as espécies neutras CoA_2, na faixa de temperatura entre 60°C a 180°C.

Tabela 7.5 - Porcentagens das espécies detectadas após os recozimentos

AMOSTRA T°C recozimento	CORRIDA	Co^{2+} 57	Co^{2+} 60	CoA_2 57	CoA_2 60	$Co(CN)_4^-$ 57	$Co(CN)_4^-$ 60	$Co(CN)_5^{2-}$ 57	$Co(CN)_5^{2-}$ 60	$Co(CN)_6^{3-}$ 57	$Co(CN)_6^{3-}$ 60	SOMATÓRIOS 57	SOMATÓRIOS 60
1 0°C	A			48,7	17,9	3,2	3,5	12,0	16,0	13,5	37,7		
	C	7,5	3,5	44,1	17,6	2,8	2,8						
	média	7,5	3,5	46,6	17,8	3,0	3,2	12,0	16,0	13,5	37,7	82,4	78,1
2 60°C	A			23,5	4,4	2,5	3,9	21,4	22,3	33,1	52,2		
	C	15,0	9,2	26,3	8,9	2,4	2,8						
	média	15,0	9,2	24,9	6,7	2,5	3,4	21,4	22,3	33,1	52,2	96,9	93,7
3 120°C	A			20,2	3,0	1,3	3,1	15,1	17,9	45,6	53,6		
	C	21,4	18,1	22,8	6,9	3,2	3,7						
	média	21,4	18,1	21,5	4,9	2,3	3,4	15,1	17,9	45,6	53,6	105,9	97,9
4 180°C	A			6,2	2,4	0,6	1,7	1,7	4,4	64,4	67,9		
	C	12,9	8,7	7,6	6,2	6,2	7,6						
	média	12,9	8,7	6,9	4,3	3,4	4,7	1,7	4,4	64,4	67,9	89,3	90,0
5 210°C	A			26,8	12,7	1,1	2,8	6,2	7,7	75,1	86,6		
	C	0,1	0,1	27,5	13,3	3,3	4,7						
	média	0,1	0,1	27,2	13,0	2,2	3,8	6,2	7,7	75,1	86,6	110,8	111,2
6 240°C	A			31,9	15,1	0,3	0,3	3,5	5,9	48,8	73,4		
	C	3,4	0,8	30,1	15,8	0,1	0,4	4,1	6,5				
	média	3,4	0,8	31,0	15,5	0,2	0,4	3,8	6,2	48,8	73,4	87,2	96,2

Tabela 7.6 - Distribuição corrigida das espécies radiomarcadas com Co-57 e Co-60

AMOSTRA	Co	Co^{2+}	CoA_2	$Co(CN)_4^-$	$Co(CN)_5^=$	$Co(CN)_6^{\equiv}$	% (corr.)
1	57	9,1	56,3	3,6	14,6	16,4	100
20°C	60	4,5	22,7	4,0	20,5	48,3	100
2	57	15,5	25,7	2,5	22,1	34,2	100
60°C	60	9,8	7,1	3,6	23,8	55,7	100
3	57	20,2	20,3	2,1	14,3	43,1	100
120°C	60	18,5	5,0	3,5	18,3	54,7	100
4	57	14,4	7,7	3,8	1,9	72,1	99,9
180°C	60	9,7	4,8	5,2	4,9	75,5	100,1
5	57	0,1	24,5	2,0	5,6	67,8	100
210°C	60	0,1	11,7	3,4	6,9	77,9	100
6	57	3,9	35,6	0,2	4,4	56,0	100,1
240°C	60	0,8	16,1	0,4	6,4	76,3	100

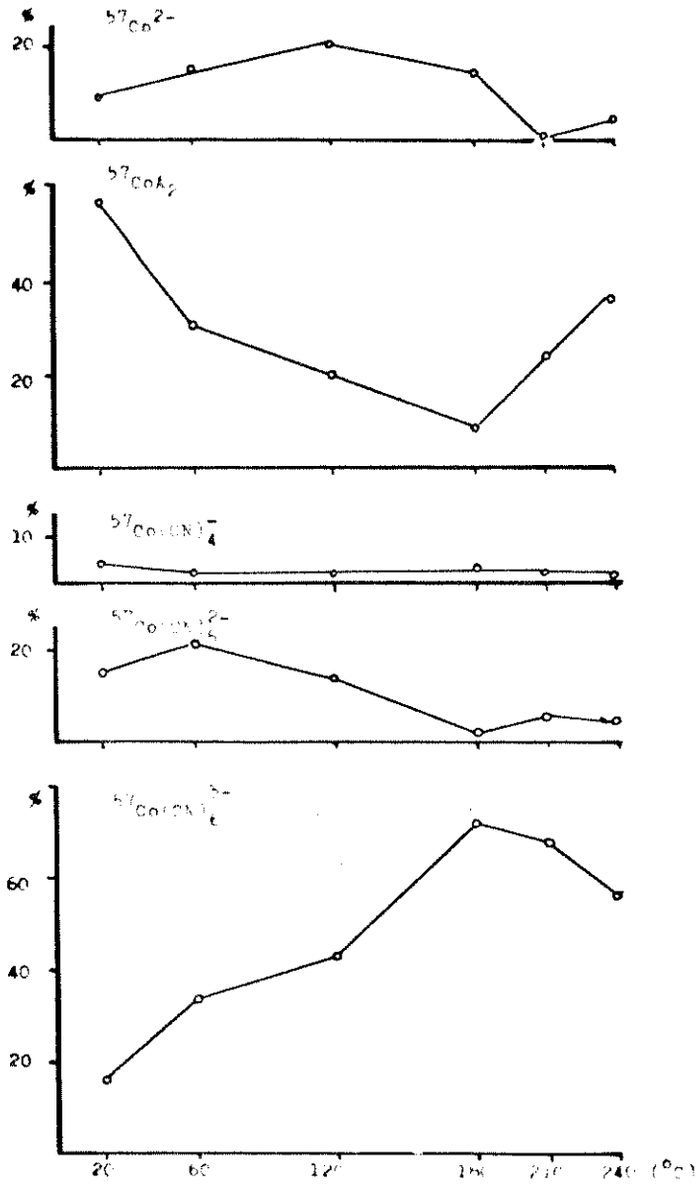


Figura 7.6 - Curvas de recozimento isócrono para as espécies marcadas com Co-57

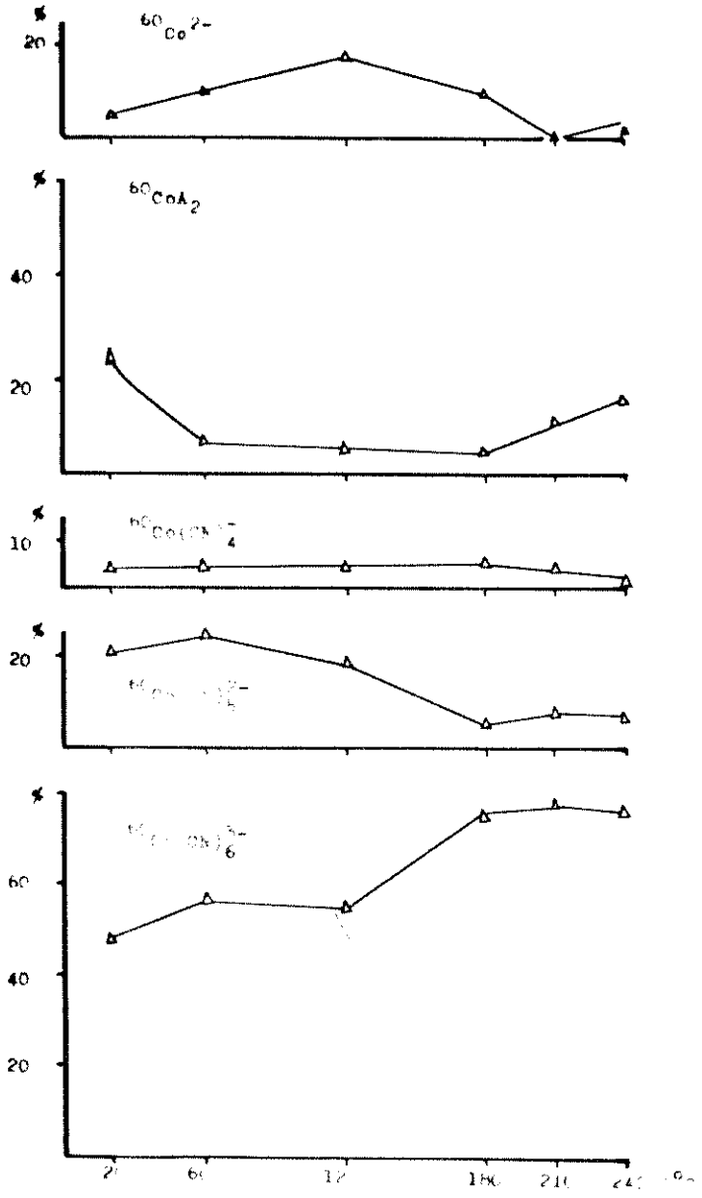


Figura 7.7 - Curvas de recozimento isócrono para as espécies marcadas com Co-60

CAPÍTULO 8

DISCUSSÃO

8.1 - REAÇÕES NA DOPAGEM

Nos histogramas H-8 e H-9 , figs. 7.4 e 7.5, observam-se cinco espécies marcadas com Co-57 (H-8) e cinco espécies marcadas com Co-60 (H-9), as quais são: Co^{2+} , CoA_2 , $Co(CN)_4^-$, $Co(CN)_5^{2-}$ e $Co(CN)_6^{3-}$. Como no $K_3\,Co(CN)_6$ irradiado só existiam as espécies $^{60}Co(CN)_4^-$, $^{60}Co(CN)_5^{2-}$ e $^{60}Co(CN)_6^{3-}$ (vide H-4, H-6 e H-7) e o dopante só foi utilizado na forma $^{57}Co^{2+}$, conclui-se que a maior parte das espécies formou-se via Transferência de Radioatividade. Pode-se supor que a transferência ocorreria via transferência de ligantes[7,14,15], no sólido :

$$^{59}Co^{III}(CN)_x^{+3-x} + {}^{57}Co^{2+} \longrightarrow {}^{57}Co^{II}(CN)_x^{+2-x} + {}^{59}Co^{3+}$$

Eq. 8.1

a qual seria seguida de oxidação e redução dos Co-57 e Co-59, provavelmente na dissolução:

$$^{57}Co^{II}(CN)_x^{+2-x} \longrightarrow {}^{57}Co^{III}(CN)_x^{+3-x} + e^-$$

$$^{59}Co(H_2O)_6^{3+} + e^- \longrightarrow {}^{59}Co^{II}(H_2O)_6^{2+}$$

Eqs.8.2

Estas equações 8.2 correlacionam bem com as propriedades oxidante e redutora das formas livre e complexada, do cobalto em solução aquosa[23].

Dificilmente se poderia atribuir o aparecimento de $^{60}Co^{2+}$ a reações deste tipo, dada à pequena probabilidade de proximidade entre os $^{60}Co(CN)_x^{+3-x}$ e o $^{57}Co^{2+}$ dopante. É mais razoável supor que os $^{60}Co^{2+}$ surgem como resultado da interação entre o solvente de dopagem, álcool metílico e as espécies presentes no sólido. Os hidróxidos de Co-57 e Co-60 também devem resultar dessas interações.

8.2 - AS IDENTIDADES DAS ESPÉCIES

A espécie catiônica é o Co^{2+}, conforme explicado na secção 7.1 (vide H-4). Dificilmente existiria Co^{3+}, pelo menos em solução, pois, este seria facilmente reduzido a Co^{2+}.[24]

Às espécies neutras e insolúveis, CoA_2, pode-se atribuir, em solução, as formas $^{57,60}Co(OH)_2$, $^{57,60}Co(OH)(CN)$ e $^{57}Co(CN)_2$. O $^{57}Co(OH)_2$ poderia existir, no sólido, como resultado da reação de radicais ·OH formados nos recuos, a partir de água de hidratação dos cristais e os $^{57}Co^{2+}$. Por outro lado, a maior parte deste hidróxido poderia ser formada por reações com o álcool metílico, na dopagem. Quanto a aos $^{60}Co(OH)_2$ e eventuais $^{60}Co(OH)_3$, eles seriam formados por efeito do solvente de dopagem, uma vez que <u>não</u> existem $^{60}Co^{2+}$ no $K_3Co(CN)_6$ irradiado e não-dopado.

Os $^{57}Co(CN)_2$ seriam formados no sólido e/ou na dissolução da amostra, por reação do $^{57}Co^{2+}$ com os CN^-, que devem existir como resultado das rupturas de ligações nos recuos originados pelas reações $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$. Como evidenciam algumas das reações observadas, parece bastante razoável supor que as quantidades de $^{60}Co(CN)_2$, e eventuais $Co(CN)_3$, seriam pequenas e suas reações estariam mascaradas pelas reações da forma hidróxido; por outro lado, as propriedades oxidantes do Co II em solução[23] permitem supor que os $Co(CN)_3$ seriam reduzidos a $Co(CN)_2$.

Admite-se a existência dos $Co(CN)_2$, pelo menos depois da dissolução, porque este sal é insolúvel e a sua presença correlaciona-se adequadamente com algumas das reações observadas, como se discutirá posteriormente.

A espécie pai foi adequadamente identificada como sendo a de maior distância de migração, conforme os resultados apresentados na secção 7.1 (vide tabela 7.1).

Os resultados dos recozimentos e a concordância das nossas separações com aquelas obtidas por Rauscher e Harbottle[24], indicam que as outras duas espécies aniônicas devem ser $Co(CN)_4^-$ e $Co(CN)_5^{2-}$. Estas duas espécies enquadram-se bem nas sequências de reações que podem conduzir aos resultados observados. Também, observando-se os histogramas, H-8 e H-9, por exemplo, não vemos como, depois de identificado o $Co(CN)_6^{3-}$ como a espécie de maior deslocamento, atribuir aos outros dois ânions formas químicas diferentes das escolhidas, uma vez que as definições conseguidas nos histogramas devem ser devidas a diferenças de cargas das espécies.

8.3 - AS CURVAS DE RECOZIMENTO

A figura 8.1, na página seguinte, corresponde às figuras 7.5 e 7.6 conjuntas. Ela mostra que existem, pelo menos, três séries de reações que levam ao aumento do pai, a saber:

Série I - Entre 20°C e 60°C ocorrem reações rápidas (fig. 8.1, curvas para $^{57,60}Co(CN)_6^{3-}$, que completam-se entre 60°C e 120°C.

Série II - Entre 120°C e 180°C : outras reações rápidas.

Série III - Reações de decomposição acima de 240°C e, talvez, a partir de 210°C. Foi observada mudança de coloração das amostras recozidas a 210°C e 240°C, sendo esta alteração mais pronunciada no segundo caso.

Analisando estas reações chegou-se às seguintes conclusões:

Série I de reações

(A) Os aumentos das espécies $^{57,60}Co^{2+}$, $^{57,60}Co(CN)_5^{2-}$ e $^{57,60}Co(CN)_6^{3-}$ ocorre às custas da(s) espécie(s) neutra(s). É possível que, no sólido, sob aquecimento ocorra um processo do tipo:

$$CoA_2 \longrightarrow Co^{2+} + 2\ A^- \qquad \text{Eq. 8.3}$$

e parece bastante razoável admitir que esta reação se daria

às custas da forma hidróxido, uma vez que seria mais fácil eliminar OH^- que CN^-. Note-se que a fração correspondente ao $^{57}CoA_2$, entre 20°C e 60°C, diminui menos (~56% a ~26%, $\Delta\% \simeq -54\%$) do que a do $^{60}CoA_2$ (~23% a ~7%, $\Delta\% \simeq -70\%$) e isto estaria de acordo com: (a) o $^{57}CoA_2$ ser uma mistura das formas hidróxido e cianeto, com somente a forma hidróxido se convertendo a Co^{2+} livre ; (b) para o $^{60}CoA_2$ ter-se-ia, preferencialmente, a forma hidróxido, de onde a maior conversão. (Estas observações apoiam a conclusão da secção 8.2, a respeito das espécies CoA_2).

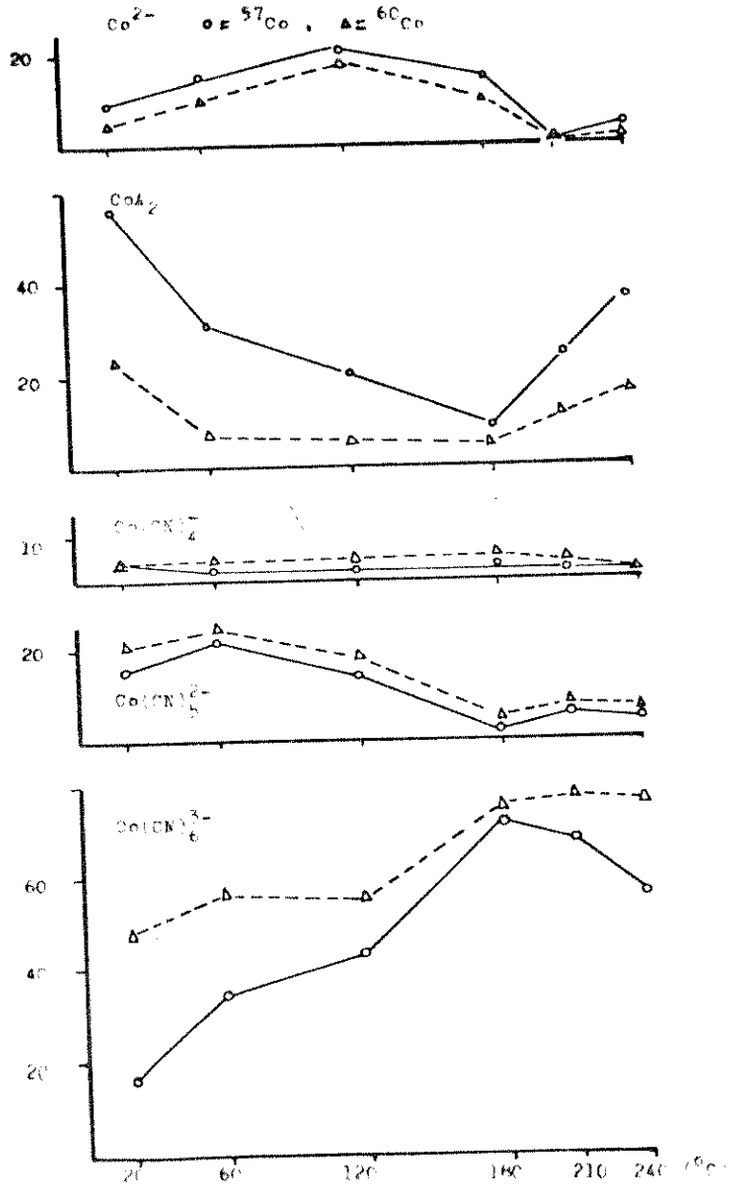


Figura 8.1 - Curvas de recozimento - Amostras Dopadas

(B) Quanto aos aumentos dos $^{57,60}Co(CN)_6^{3-}$, é possível justificá-los, de uma forma que se considerem tanto o fato do $Co(CN)_4^-$ permanecer constante, quanto o do $Co(CN)_5^{2-}$ aumentar junto com o $Co(CN)_6^{3-}$.

Rauscher e Harbottle[24] propõem que o hexacianocobaltato(III) seria originado a partir do pentaciano cobaltato (III) e que este se originaria do $Co(CN)_2$:

$$Co^{II}(CN)_2 + 3\ CN^- \longrightarrow Co^{II}(CN)_5^{3-} \qquad \text{Eq. 8.4}$$

$$Co^{II}(CN)_5^{3-} \xrightarrow{\text{oxid.}} Co^{III}(CN)_5^{2-} \qquad \text{Eq. 8.5}$$

$$Co^{III}(CN)_5^{2-} + CN^- \longrightarrow Co^{III}(CN)_6^{3-} \qquad \text{Eq. 8.6}$$

este mecanismo está de acordo com o acentuado poder redutor do $Co^{II}(CN)_5^{3-}$ [23], e o acúmulo de $Co(CN)_5^{2-}$ (observado em solução e provavelmente presente no sólido) poderia ser justificado pela sua estabilidade[24]. Contudo, esta sequência nem esclarece a existência de $Co^{III}(CN)_4^-$ (e o fato dele permanecer praticamente constante), nem como seria o processo partindo-se de $Co(OH)_2$ e/ou $Co(OH)_3$. Estes fatos podem ser justificados por duas sequências de reações, no sólido. A primeira sequência é:

$$Co(OH)_2 \longrightarrow Co^{2+} + 2\ OH^- \qquad \text{Eq. 8.7}$$

$$Co^{2+} + 2\ CN^- \longrightarrow Co(CN)_2 \qquad \text{Eq. 8.8}$$

$$Co(CN)_2 + 2\ CN^- \longrightarrow Co^{II}(CN)_4^{2-} \qquad \text{Eq. 8.9}$$

$$Co^{II}(CN)_4^{2-} \xrightarrow{\text{oxid.}} Co^{III}(CN)_4^- \qquad \text{Eq. 8.10}$$

$$Co^{III}(CN)_4^- + CN^- \longrightarrow Co^{III}(CN)_5^{2-} \qquad \text{Eq. 8.11}$$

$$Co^{III}(CN)_5^{2-} + CN^- \longrightarrow Co^{III}(CN)_6^{3-} \qquad \text{Eq. 8.12}$$

A segunda sequência, alternativa à anterior é:

$$Co^{II}(OH)_2 \longrightarrow Co^{2+} + 2\ OH^- \qquad \text{Eq.8.13}$$

$$Co^{2+} + 2\ CN^- \longrightarrow Co(CN)_2 \qquad \text{Eq.8.14}$$

$$Co(CN)_2 + CN^- \longrightarrow Co^{II}(CN)_3^- \qquad \text{Eq.8.15}$$

$$Co(CN)_3^- \xrightarrow{oxid} Co^{III}(CN)_3^o \qquad \text{Eq.8.16}$$

$$Co^{III}(CN)_3^o + CN^- \longrightarrow Co^{III}(CN)_4^- \qquad \text{Eq.8.17}$$

$$Co^{III}(CN)_4^- + CN^- \longrightarrow Co^{III}(CN)_5^{2-} \qquad \text{Eq.8.18}$$

$$Co^{III}(CN)_5^{2-} + CN^- \longrightarrow Co^{III}(CN)_6^{3-} \qquad \text{Eq.8,19}$$

Note-se que as passagens representadas por 8.14,8.15 e 8.17 são mais consistentes com a pequena disponibilidade de CN^- no sólido, do que a reação descrita pela equação 8.9; mas talvez esta ocorresse em duas etapas, tipo 8.16 e 8.17.

Tanto as equações 8.9 e 8.10 quanto o conjunto de equações 8.15, 8.16 e 8.17 podem representar um processo lento, pois, no sólido, a transformação do $Co^{II}(CN)_2$ a $Co^{III}(CN)_4^-$ envolveria uma mudança de estrutura de, provavelmente planar — o $Co^{II}(CN)_2$ formado num cristal de $K_3Co(CN)_6$ — a octaédrica, o $Co^{III}(CN)_4^-$. Isto justificaria a constância do $Co^{III}(CN)_4^-$ observada (vide fig. 8.1, 3ª curva de cima para baixo). Uma análise da tabela 7.6 e da fig. 8.1 revelam outra característica que correlaciona bem com a sequência a partir de $Co(OH)_2$: entre 20°C e 60°C o $^{60}Co(CN)_6^{3-}$ aumenta bem menos (~ 48% a ~ 56% , $\Delta \cong +17\ \%$) do que o $^{57}Co(CN)_6^{3-}$ (~15% a ~34% , $\Delta\% \cong +113\ \%$) e isto estaria de acordo com a suposição do Co-60 estar presente, no sólido, principalmente sob a forma de hidróxido e o Co-57 poder existir como cianeto : para se atingir $Co(CN)_6^{3-}$ par-

tindo do hidróxido é necessária uma reação a mais (eq.8.7) do que partindo do cianeto. Quanto ao fato dos $^{57,60}Co(CN)_5^{2-}$ aumentarem de quantidade, simultaneamente com os ^{57,60}"pai" apesar destes se originarem dos primeiros, pode-se pensar numa maior energia de ativação para a reação descrita pela equação 8.12 do que para a reação de 8.10; cineticamente isto é coerente com o fato dos $Co(CN)_5^{2-}$ passarem a diminuir entre 120°C e 180°C, enquanto o pai continua aumentando. Por outro lado, isto poderia ser, simplesmente, o reflexo de mais CN^- estarem sendo liberados, na temperatura mais elevada, dos sítios onde estariam aprisionados no sólido, mas isto não justificaria a "sobra" de $Co(CN)_5^{2-}$, na síntese, que é feita em solução aquosa com excesso de CN^-.

As tendências das reações entre 60°C e 120°C apoiam algumas das sugestões anteriores. Nesta faixa de temperatura continuam os aumentos de $^{57}Co^{2+}$ e $^{60}Co^{2+}$; a quantidade da forma $^{60}CoA_2$ fica praticamente constante, a da forma $^{57}CoA_2$ ainda diminui, ^{57} e $^{60}Co(CN)_5^{2-}$ diminuem , $^{57}Co(CN)_6^{3-}$ aumenta e $^{60}Co(CN)_6^{3-}$ tende a um pseudo-platô. Com relação a estas observações : (a) os aumentos de ^{57} e $^{60}Co(CN)_6^{3-}$ e diminuição de ^{57} e $^{60}Co(CN)_5^{2-}$ à reação 8.12 ; (c) o maior aumento do $^{57}Co(CN)_6^{3-}$ à possibilidade de ainda existir $^{57}Co(CN)_2$, que encadearia as reações 8.8 a 8.12 e responderia pela diminuição da forma $^{57}CoA_2$ (em contraste com a quase constância da $^{60}CoA_2$). Aqui, não se pode excluir a possibilidade da constância do $^{60}Co(CN)_6^{3-}$ ser o reflexo das formas radiomarcadas com Co-60 terem sofrido recozimento durante o longo tempo de estocagem (meses) da amostra irradiada.

Série II de reações

Entre 120°C e 180°C os $^{57}Co(CN)_5^{2-}$ e $^{60}Co(CN)_5^{2-}$ diminuem de formas essencialmente iguais, mas as formas do pai variam diferentemente : $\Delta\% \simeq +38\%$ para a forma marcada com Co-60 e $\Delta\% \simeq +67\%$ para a forma marcada com Co-57. Uma das interpretações que se pode fazer a partir destas variações é que a reação 8.12 ocorra, entre 120°C e 180°C, a uma velocidade maior do que a 8.11, comparativamente à faixa de temperatura entre 20°C e 60°C, fato que é cineticamente coerente com maior energia de ativação para 8.12 do que para 8.11. O maior aumento do $^{57}Co(CN)_5^{2-}$, relativamente ao $^{60}Co(CN)_5^{2-}$, é interpretado como sendo devido à existência de maior quantidade de $^{57}Co(CN)_2$ do que de $^{60}Co(CN)_2$, uma vez que estas espécies iniciam a série de reações 8.7 a 8.12, o que parece ser sustentado pela maior diminuição da forma $^{57}CoA_2$ ($\Delta\% \simeq -62\%$) do que da forma $^{60}CoA_2$ ($\Delta\% \simeq -4\%$, essencialmente constante).

Também se nota que diminuem as quantidade de $^{57}Co^{2+}$ e $^{60}Co^{2+}$, fato que sugere uma "reversão" da reação 8.3 :

$$Co^{2+} + 2\,CN^- \longrightarrow Co(CN)_2 \qquad \text{Eq.8.8}$$

que encadearia a sequência de reações 8.7 a 8.12. Nesta interpretação os CN^- seriam supridos ao serem liberados, pelo aquecimento, de sítios do sólido onde estivessem aprisionados.

Série III de reações

A decomposição do sólido ficou evidenciada, visualmente, a 240°C. Contudo, é possível que ela tenha iniciado a uma temperatura inferior, como se pode inferir da fig. 8.1. Supondo que isto tenha ocorrido entre 210°C e 240°C, pois, a 210°C havia indícios (alteração de cor do sólido) de decomposição, ter-se-ia uma situação similar à que já foi observada em nosso laboratório, com o sistema $K_3[Cr(SCN)_6]$ dopado com Cr-51, em que inicia-se um decréscimo da quantidade da espécie pai antes de se terem evidências concretas de decomposição.

Ao que tudo indica, a decomposição é um processo superficial, pois, a dopagem foi de superfície e ocorre maior diminuição da forma radiomarcada com Co-57 do que com Co-60. Parece razoável supor que a decomposição desencadearia uma sequência de reações que seria exatamente o inverso da sequência 8.12 a 8.8, com um processo lento na passagem do $Co(CN)_4^-$ a $Co(CN)_2$; muito provavelmente este processo é lento devido à mudança de estrutura dentro do sólido

A temperatura de decomposição observada para os cristais irradiados e dopados, ainda que grosseiramente aproximada, contrasta de forma marcante com a temperatura em que inicia-se a decomposição do sólido "puro", 420°C [3], e isto é um fato que correlaciona muito bem com o maior número de defeitos existentes num cristal onde ocorreram recuos e que foi dopado. Esta é uma perspectiva interessante para estudos futuros.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

CAPÍTULO 9

CONCLUSÕES

1 - Na síntese do hexacianocobaltato(III) de potássio, segundo o método descrito por Poskasin[22], não existe conversão total do $Co(CN)_5H_2O^{2-}$ a $Co(CN)_6^{3-}$, fato que estaria de acordo com a observação experimental de que esta espécie é estável[24,27], e com a hipótese da reação:

$$Co(CN)_4^- + CN^- \longrightarrow Co(CN)_5^{2-}$$

ter uma energia de ativação mais baixa que a subsequente, que leva à espécie pai.

2 - Os $^{60}Co^{2+}$ observados no sal sintetisado (e não no sal da ALFA) devem ser formados a partir dos pentacianetos de cobalto(III), provavelmente numa sequência de reações que passam pela espécie neutra e pelo tetracianeto de cobalto(III).

3 - Depois de irradiado com nêutrons, no sal da ALFA só existem as seguintes espécies radiomarcadas com Co-60 : $Co(CN)_4^-$, $Co(CN)_5^{2-}$ e $Co(CN)_6^{3-}$.

4 - No sal sintetisado, e irradiado, existem estas três espécies, mais o ^{60}Co e $^{60}CoA_2$, que poderia

ser $Co(OH)_2$, $Co(CN)_2$, ou ambos.

5 - Nas amostras dopadas existem as mesmas cinco espécies do sal sintetisado, tanto marcadas com Co-60 quanto com Co-57, exceto o $Co(CN)_2$ que, pelo menos ao nível de detecção com o qual se trabalhou, só existe para o Co-57.

6 - Isto sugere que no sal dopado não existem $^{60}Co^{2+}$ livres para reagir com os CN^- eventualmente presentes no sólido, e que os $^{60}Co^{2+}$ observados seriam originados a partir de espédies $^{60}Co(CN)_x^{+3-x}$.

7 - De acordo com "5" conclui-se que ocorrem reações de transferência entre os $^{57}Co^{2+}$ dopantes e os $^{59}Co(CN)_x^{+3-x}$ hospedeiros — é a única maneira de se justificar as espécies observadas com Co-57 antes dos tratamentos térmicos.

8 - Não se conseguiu uniformidade na dopagem, quanto às distribuições do $^{57}Co^{2+}$ em relação ao Co-60. Contudo, como as curvas de recozimento demonstram comportamentos das espécies que não são aleatórios e uma vez que as amostras dopadas usadas nos recozimentos foram escolhidas aleatóriamente (vide tabela 7.4), é razoável supor que a relação $^{57}Co/^{60}Co$ <u>não é</u> fator determinante dos comportamentos das espécies.

9 - O sal dopado tem a sua decomposição iniciada abaixo de 210°C, ao contrário do sal puro, que começa a

decomposição a 420°C. Ao que parece esta decomposição é mais pronunciada na superfície, onde se concentram os átomos dopantes, o que sugere que os defeitos criados pela dopagem possam ser centros onde se originam as decomposições.

10 - Esta sugestão da "decomposição superficial" é uma indicação de que o método utilizado para dopagem superficial dos cristais foi satisfatório.

11 - O recozimento obedece a uma tendência geral: até uma certa temperatura ele ocorre por transformações rápidas. Aquecendo-se mais, observa-se a tendência de reações lentas. Um novo aquecimento revela, novamente, processos rápidos. Observou-se um pseudo-platô; não se pode constatar se haveria um segundo por causa da decomposição. O comportamento da amostra, até a decomposição, é característico dos átomos de recuo e dos átomos dopantes em muitos outros sistemas[7].

12 - É marcante a similaridade de comportamento entre as espécies radiomarcadas com os átomos dopantes e com os de recuo. Isto sugere que tais espécies coexistiam durante os recozimentos, ou seja, foram formadas antes deles, por reações de transferência de radioatividade. Esta similaridade já foi observada em outros sistemas[11].

13 - Na faixa de temperaturas com a qual se trabalhou sem ocorrerem decomposições, 20°C a 180°C, destacam-se duas tendências : aumentos de ^{57} e $^{60}Co^{2+}$, entre 20°C e

120°C , e aumento do pai, ^{57} e $^{60}Co(CN)_6^{3-}$. O aumento do pai atribui-se, ou à sequência de reações descritas pelas equações 8.7 a 8.12, ou à sequência 8.13 a 8.18; a seqüência 8.4 a 8.6 não parece adequada porque não prevê a existência e constância do $Co(CN)_4^-$, nem no sólido, nem em solução. O aumento de Co^{2+} poder-se-ia atribuir à decomposição do CoA_2 (eq. 8.3).

B I B L I O G R A F I A

1. BIGELOW, John H. Potassium nexacyanocobaltate (III) Inorg. Synth., 2: 225-227, 1946.

2. CHADWICK, B.M. & SHARPE, A.G. Transition metal cyanides and their complexes. Advan. inorg. Chem. Radiochem., 8: 131, 1966.

3. CHAMBERLAIN, M.M. & GREENE Jr., A.F. Differencial thermal analysis of some cyano and cyanonitrosyl iron complexes. J. inorg. nucl. Chem., 25: 1471, 1963.

4. COLLINS, C.H.; ACKERHALT, R.E.; COLLINS, K.E. Annealing reactions in potassium chromate. Dopant-atom and recoil atom annealing in nearly identical crystals of potassium chromate. Radiochim. Acta, 11: 73, 1972.

5. COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E.; GHOOS, Y.F.; AYERS, D.J. Thermal annealing in potassium chromate: a comparison of chromiun-51 annealing kinetics in neutron irradiated and in ^{51}Cr(III) doped potassium chromate. Radiochim. Acta, 4: 211, 1965.

6. COLLINS, C.H.; LANÇAS, F.M.; ANDRADE, J.C.; COLLINS, K.E. Consequências químicas das transformações nucleares. Quím. Nova, 2(1):4-25. Parte I.

7. _____. Consequências químicas das transformações nucleares. Quím. Nova, 2(4): 148-165, 1979. Parte II.

8. COLLINS, K.E. & HARBOTTLE, G. Annealing of Recoil Bromine-82 in Hexabromoethane, Part II: Effects of Dose-rate and Integrated Dose on Thermal and Radiation Annealing. Radiochim. Acta, 3: 29-35, 1964.

9. HARBOTTLE, G. Interpretation of annealing reactions of recoil atoms in the solid state. In: CONFERÊNCIA INTERAMERICANA DE RADIOQUÍMICA, 1., Montevideo, jul. 1963. Washington, Union Panamericana, 1965. p.261-272.

10. JONES, Llewellyn H. Vibrational spectrum and structure of single crystals of $K_3Co(CN)_6$ J. chem. Phys., 36 (5): 1209-1215, 1962.

11. KHORANA, S. Thermal exchange and thermal annealing in radiodoped and neutron irradiated tris-dipyridil Co(III) perchlorate trihidrate respectively. J. inorg. nucl. Chem., 30: 2595, 1968.

12. LANÇAS, Fernando Mauro. Comunicação pessoal.

13. _____. Efeitos químicos das transformações nucleares em $K_3/Cr(CNS)6/.4H_2O$. Campinas, Unicamp, 1978. Tese (Mestrado)

14. MADDOCK, A.G. The Chemical Effects of Nuclear Transformations in solids. "MTP International Review of Science Inorganic Chemistry, Series Two, Radiochemistry. London, Butterworths, 1975. v.8. p.273-327.

15. _____ & COLLINS, K. E. Role of Polynuclear Species in the Processes Following Nuclear Transformation in solids. Can. J. Chem., 46: 3924-3928, 1968.

16. MAHIEU, B.; APERS, D.J.; CAPRON, P.C. Les conséquences chimiques des réactions nucléaires induites par neutrons lents; primeira parte: Le recul du noyau. Rev. Quest. Sci., 143 (2): 223-236, avril, 1972.

26. STOCKLIN, G. Chimie des Atomes Chauds... Traduit de l'allemand par J. Vernois et R. Muxart. Paris, Masson, 1972.

27. VIAENE, L; D'OLIESLAGER, J; DE JAEGERE, S. Synthesis and Properties of Cyanoaquo and Cyanohydroxo complexes of cobalt (III) J. inorg. nucl. Chem., 37: 2435-2438, 1975.

28. ZWEIG, G. & WHITAKER, J.R. "Paper Cromatography and Electrophoresis" New York, Academic Press, 1971. v.1.

17. MAHIEU, B.; APERS, D.J.; CAPRON, P.C. Les conséquences chimiques des réactions nucléaires induites par neutrons lents; segunda parte: Les réactions de recombinaison. Rev. Quest. Sci., 143(3): 335-347, juil., 1972.

18. _____. Transfer and exchange of trivalent chromiun in solids. Radiochim. Acta, 16:100, 1971.

19. MULLER, Horst. Chemical effects of nuclear transformations in solids. Angew. Chem. int. Edit., 6: 133-149, 1967.

20. NAKAGAWA, Ichiro & SHIMANOUCHI, Takehiko. Infrared spectroscopic study on the co-ordination bond-II. Infrared spectra of octahedral metal cyanide complexes. Spectrochim. Acta, 18: 101-113, 1962.

21. NEREMBERG, S.T. Electrophoresis; manual práctico de laboratório. Versão espanhola de Juan Gener Seguí. Barcelona, Elicien, 1968.

22. POSKAZIM, Paul S. The preparation of potassium hexacyanocobaltate (III) J. chem. Educ., 46(6):384-385, 1969.

23. PURCELL, Keith F. & KOTZ, John C. Inorganic chemistry. Philadelphia, W. B. Saunders, 1977. p.526, 688-9, 743-4.

24. RAUSCHER, H. & HARBOTTLE, G. The Szilard-Chalmers reaction in potassium cobalticyanide. J. inorg. nucl. Chem., 4: 155-170, 1957.

25. STCHOUZKOY, Tatiana. Effets chimiques associés aux transformations nucléaires dans les composés solides. Rev. Chim. Min., 5: 683, 1968.