

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

28 de julho de 1983

Antônio Carlos
Maria Izabel Lichtscheidl Maretti
Gustavo

02

5041



TESE-M335E

"ESTUDOS DE ANÁLISE E RECOZIMENTO DE CRISTAIS DE
 $\text{Co}(X)(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, ($X=1,2$ ou 3),
DOPADOS COM RADIOCOBALTO"

Maria Izabel Lichtscheidl Maretti

ORIENTADORA: Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins

TESE DE MESTRADO - 1983

UNICAMP

Classif. <u>T</u>
Autor <u>M335e</u>
V. _____ Ex. _____
Tombo BC/ <u>5041</u>

Maretti, Maria Izabel Lichtsch
eidl

Estudos de analise e recozimen
to de cristais de $\text{CO}(X)$ (dipy) 3
C104), $X=1,2$ ou 3), dopados com
T/UNICAMP/M335e
DEVOLVER NOME LEIT. (5041/92)

Ao Mércio, meus pais e meus irmãos

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

- A Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins pela orientação e amizade
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade concedida
- Aos meus colegas de grupo de Radioquímica, em especial à Pierina, Aina, Cristina, Rosa, Isabel, Luiz Fernando e Pires
- Aos Profs. Drs. Kenneth E. Collins e João Carlos de Andrade, pelas sugestões e incentivos
- Aos funcionários do Instituto de Química, pelos serviços prestados
- Ao CNPq e FAPESP, pelo apoio financeiro

Í N D I C E

RESUMO	ix
ABSTRACT	x

CAPÍTULO I - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I.A. HISTÓRICO DA QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES	2
I.B. OS PROCESSOS DE REFORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS	6
I.C. A QUÍMICA DOS ÁTOMOS DOPANTES	8
I.C.1. Procedimentos de Dopagem em Sólidos	8
I.C.2. O Recozimento por Transferência	12
I.C.3. A Cinética do Recozimento por Transferência	15
I.C.4. Mecanismos das Reações de Recozimento por Transferência ...	16
I.D. O SISTEMA $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	18
I.E. ESTUDOS COM ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	22
I.E.1. Fundamentos Teóricos e Práticos da Técnica	22
I.E.2. Estudos Mössbauer do sistema dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$	27

CAPÍTULO II - OBJETIVOS DO TRABALHO	29
---	----

CAPÍTULO III - PARTE EXPERIMENTAL

III.A. GENERALIDADES	32
III.A.1. Determinação da Radioatividade	32
III.A.1.a. Instrumentação	33
III.A.1.b. Amplificador e Analisador de pulsos	37
III.A.1.c. Interpretação do Espectro Gama	39
III.A.1.d. Condições para Contagem de ^{57}Co e ^{60}Co	46

III.A.2.	Irradiações com nêutrons	52
III.A.3.	Síntese de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, $x=1,2$ e 3 , inativos	54
III.A.3.a.	Síntese de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	54
III.A.3.b.	Síntese de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_2$	55
III.A.3.c.	Síntese de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_1$	56
III.A.4.	Síntese dos compostos marcados com ^{60}Co	66
III.A.5.	Dopagem Superficial dos complexos com $^{60}\text{Co}^{2+}$	66
III.A.6.	Técnica de Recozimento	67
III.B.	DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE	69
III.B.1.	Integridade do complexo dissolvido	69
III.B.2.	Testes de solubilidade de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	69
III.B.3.	Análises dos compostos marcados, em HCl 9M e DMSO	74
III.C.	ESTUDOS COM CRISTAIS DE $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopados	81
III.C.1.	Testes dos métodos de Análise	81
III.C.2.	Adição de 2,2'-dipiridila à solução	86
III.C.3.	Complexação de 2,2'-dipiridila com $^{60}\text{Co}^{2+}$ em DMSO	86
III.D.	RECOZIMENTO DE CRISTAIS DOPADOS	89
III.D.1.	Estudos com $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopados e recozidos .	89
III.D.2.	Curvas de Recozimento para os cristais dopados	94
CAPÍTULO IV	- DISCUSSÃO	101
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS		106

ÍNDICE DE TABELAS

TABELA 1 - Métodos de dopagem em sólidos	9
TABELA 2 - Exemplos de sistemas contendo dopantes iônicos e espécies hospedeiras com átomos do mesmo elemento	13
TABELA 3 - Exemplos de sistemas contendo dopantes iônicos e espécies hospedeiras com átomos de elementos diferentes	14
TABELA 4 - Condições de Contagem para ^{57}Co e ^{60}Co	52
TABELA 5 - Valores dos parâmetros usados no cálculo da atividade produzida após irradiação de $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com nêutrons	53
TABELA 6 - Testes de solubilidade do $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em alguns solventes orgânicos e inorgânicos	70
TABELA 7 - Coloração dos cristais e suas respectivas soluções	73
TABELA 8 - Comparação entre as % de atividade eluídas com HCl 0,1 M, na forma de ^{60}Co livre de ligantes, usando-se as análises cromatográficas com os solventes HCl 9,0 M e DMSO	75
TABELA 9 - Radioatividade nas frações após cromatografia em coluna aniônica de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado, em HCl 9,0 M	82
TABELA 10 - Ídem à TABELA 9 - Solvente DMSO	84
TABELA 11 - Efeito da adição de 2,2'-dipiridila às soluções dos cristais dopados, em DMSO	87
TABELA 12 - Efeito da adição de 2,2'-dipiridila às soluções de $^{60}\text{CoCl}_2$, em DMSO	88
TABELA 13 - Radioatividade nas frações da cromatografia de cristais dopados e submetidos a recozimento por 2 horas a 150°C , em HCl 9M ..	90
TABELA 14 - Ídem à TABELA 13 - Solvente DMSO	92
TABELA 15 - Recozimento Isotérmico (70°C) dos cristais dopados	95
TABELA 16 - Recozimento Isotérmico (150°C) dos cristais dopados	99

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Ativação e Desexcitação de um núcleo com emissão de fóton- ...	3
Figura 2 - Esquemas representativos dos cristais dopados	11
Figura 3 - Esquema de um Espectrômetro Mössbauer de Absorção	25
Figura 4 - Sequências de tempo na Espectroscopia Mössbauer	26
Figura 5 - Série típica de espectros Mössbauer	26
Figura 5a- Espectro Mössbauer de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	28
Figura 6 - Esquema de decaimento do urânio-238	34
Figura 7 - Diagrama de um Espectrômetro de Cintilação Monocanal	35
Figura 8 - Representação de um analisador de altura de pulsos	38
Figura 9 - Espectro gama diferencial para emissor típico	41
Figura 10 - Espectro gama integral para emissor típico	41
Figura 11 - Representação da interação no efeito fotoelétrico	43
Figura 12 - Representação da produção de luz no detector de cintilação ...	43
Figura 13 - Representação da interação no efeito Compton	44
Figura 14 - Espectro gama ideal para emissor típico	44
Figura 15 - Esquema de decaimento do cobalto-57	47
Figura 16 - Esquema de decaimento do cobalto-60	48
Figura 17 - Espectro de altura de pulsos do cobalto-57.....	50
Figura 18 - Espectro de altura de pulsos do cobalto-60.....	52
Figura 19 - Espectro visível de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em água	58
Figura 20 - Espectro ultra-violeta de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em água	59
Figura 21 - Espectro infravermelho de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sistetizado ..	60
Figura 22 - Espectro infravermelho de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ antigo	61
Figura 23 - Espectro visível de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$, em água	62
Figura 24 - Espectro infravermelho de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$	63
Figura 25 - Espectro visível de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$, em água	64
Figura 26 - Espectro infravermelho de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$	65
Figura 27 - Montagem utilizada nas dopagens	68

Figura 28 - Comportamento dos cristais em solução de HCl e HClO_4	72
Figura 29 - Coluna de vidro usada nas separações cromatográficas	74
Figura 30 - Radiocromatograma de $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, em HCl 9M e DMSO.	77
Figura 31 - Radiocromatograma de $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_2$, em HCl 9M ou DMSO	78
Figura 32 - Radiocromatograma de $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_1$, em HCl 9M ou DMSO	79
Figura 33 - Radiocromatograma de $^{60}\text{CoCl}_2$, em HCl 9M ou DMSO	80
Figura 34 - Radiocromatograma de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado, em HCl 9M.	83
Figura 35 - Radiocromatograma de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado, em DMSO...	85
Figura 36 - Efeito da adição de 2,2'-dipy às soluções dos cristais	87
Figura 37 - Efeito da adição de 2,2'-dipy às soluções de $^{60}\text{CoCl}_2$	88
Figura 38 - Radiocromatograma de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ recozido, em HCl 9M.	91
Figura 39 - Radiocromatograma de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ recozido, em DMSO...	93
Figura 40 - Curvas de Recozimento a 70°C dos cristais dopados	98
Figura 41 - Curvas de Recozimento a 150°C dos cristais dopados	100

R E S U M O

A irradiação neutrônica (n, γ) em compostos, mesmo sólidos, produz quebras de ligações, graças ao recuo do átomo que capturou o nêutron. Estas ligações podem ser reformadas ao se submeter o composto irradiado a aquecimento ou outro processo físico (recozimento).

A química envolvida nesta reformação de ligações pode ser simulada dopando-se o composto inativo com um átomo radioativo (o átomo radioativo se comporta como um átomo de recuo termalizado).

Os sistemas $^{*}\text{Co(II)}/\text{Co(X)}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2$ ou 3 , foram estudados a fim de se averiguar as possíveis espécies envolvidas nos mecanismos de recozimento. Estabelecendo-se um novo método de análise, observou-se que quando $x = 2$ ou 3 , as velocidades de transferência de atividade são indistinguíveis nos dois sistemas. Isto sugere que estas espécies podem participar concomitantemente do recozimento do complexo com Co(III) , sem que isto seja evidente no momento da análise.

Além disso, observou-se que a incorporação de quelantes livres em solução de cristais dopados e em solução de $^{*}\text{Co(II)}$ livre, aumentou a quantidade observada como o complexo marcado. Este fato mostra a existência de espécies marcadas deficientes em ligantes no sólido, as quais seriam reformadas no ato de dissolução, por recombinação com os quelantes.

Propõe-se então, com base nos dados obtidos, alguns possíveis mecanismos de multi-etapas para o recozimento do composto $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado com $^{*}\text{Co(II)}$ no estado sólido.

A B S T R A C T

"ANALYSIS AND ANNEALING STUDIES OF RADIOCOBALT-DOPED
CRYSTALS OF $\text{Co(X)(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2$ OR 3 ."

Neutron irradiation (n, γ), even of solid compounds, results in bond ruptures caused by the recoil of the atom which captured the neutron. These bonds can be reformed when one heats the irradiated compound or applies another physical treatment (annealing).

The chemistry of these bond reformations can be simulated by doping the inactive compound with a radioactive atom and heating the system (the radioactive atom behaving as a thermalized recoil atom).

The systems $^*\text{Co(II)}/\text{Co(X)(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2$ or 3 were studied to look for possible intermediated species which might take part in the annealing processes. Using a new method of analysis, it was observed that the activity transfer velocities are indistinguishable when $x = 2$ or 3 . This suggests that these species can take part in the annealing processes to the Co(III) -complex, although it is not evident in the analysis.

It was also noted that the incorporation of free ligands in solutions of the doped crystals and in solutions of free- $^*\text{Co(II)}$ increased the observed quantity of the parent complex. These results indicate that ligand deficient labelled species formed in the solid by annealing, could also react during the act of dissolution, by recombination of the ligands.

Several possible multi-steps mechanisms for the reactions of the system $^*\text{Co(II)}$ -doped $\text{Co(III)(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ in the solid phase are proposed.

CAPÍTULO I

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

I . A . HISTÓRICO DA QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES

Todas as questões envolvidas neste trabalho iniciaram-se em 1934, quando Fermi e colaboradores (1) prepararam os primeiros radionuclídeos artificiais por irradiação neutrônica (n, γ) de elementos químicos simples. Como geralmente estas radioespécies eram isótopos do átomo-pai, elas não poderiam ser isoladas quimicamente. Com o intuito de solucionar este problema, os pesquisadores Szilard e Chalmers (2) trabalharam com compostos e não simplesmente com elementos. Assim, iodeto de etila foi irradiado com nêutrons, ocorrendo a seguinte reação nuclear :



que pode também ser representada por $^{127}_{\text{I}} (n, \gamma) ^{128}_{\text{I}}$.

Deste estudo, resultou a primeira separação de um radionuclídeo artificial, já que foi obtida uma taxa significativa de $^{128}_{\text{I}}$ sob forma inorgânica, ou seja, $^{128}_{\text{I}}^{-}$, separável por simples extração aquosa.

Esta surpreendente possibilidade de separação levou os pesquisadores envolvidos à conclusão de que o átomo radioativo teve suas ligações químicas rompidas (o iodeto livrou-se de sua forma anterior, iodeto de etila) ficando assim com propriedades únicas no sistema.

Em 1935, a teoria do processo de ruptura das ligações foi esclarecida em um novo trabalho de Fermi e colaboradores (3) , com base no fato de haver um recuo nuclear após o processo de irradiação com nêutrons. A Figura 1 ilustra o fato, no qual o processo de recuo é possibilitado pela emissão de um fóton gama. À emissão de um fóton gama (denominado fóton gama de captura), pela partícula irradiada com nêutrons térmicos, associa-se uma quantidade de movimento P.

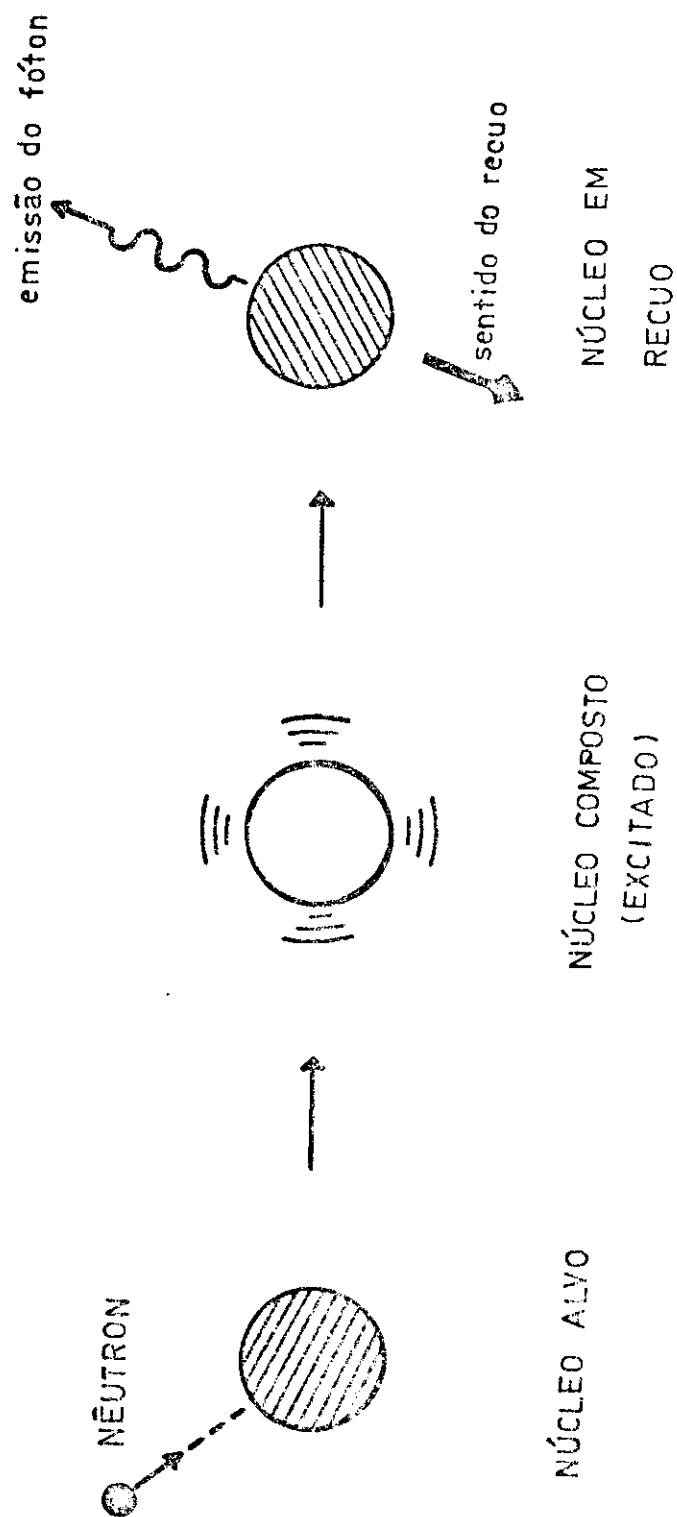


FIGURA 1 - Ativação e Desexcitação de um núcleo com emissão de um fóton gama.

Assim, como a Quantidade de Movimento Total deve ser conservada no sistema, o núcleo irradiado sofre um recuo tal que sua quantidade de movimento é a mesma, mas em direção oposta àquela do fóton emitido.

Em outras palavras, considerando-se a energia de recuo do núcleo alvo como $E_r = (m_a \cdot V)/2$, onde m_a é a massa atômica do alvo, V a velocidade do átomo depois do recuo e também a quantidade de movimento $P = m_a \cdot V$ ou $P = E_\gamma/c$, onde E_γ é a energia do fóton γ (em MeV) e c a velocidade da luz, tem-se que a energia de recuo do núcleo alvo pode ser expressa por esta fórmula (4) :

$$E_r = \frac{536}{m_a} E_\gamma^2, \text{ em eV.}$$

No caso do átomo com 59 u.m.a. (átomo de cobalto), emissor de um fóton de 7 MeV, a energia de recuo será de 445 eV (5), havendo grandes possibilidades de ocorrer rupturas de ligações químicas em um dado composto, já que as ligações covalentes têm energia ao redor de 4 eV.

Na realidade, como não há emissão de um único fóton, mas de uma cascata de fótons (6), a intensidade da energia será geralmente menor, pois haverá a possibilidade de anulação das quantidades de movimento que se dirijam opostamente. Ainda neste caso, a energia de recuo é suficiente para quebrar todas as ligações (ou quase todas) e provocar deslocamentos das espécies radiomarcadas para fora do sítio onde se deu o fenômeno nuclear. Isto é verdade, mesmo quando o alvo é um sólido.

Com o objetivo de observar o número de moléculas rompidas, Hsiung e Gordus (7) e Schweinler (6) realizaram estudos teóricos que foram confirmados posteriormente em sistemas líquidos (8, 9,10) e gasosos (11,12,13,14). Verificou-se com estes trabalhos que cerca de 99% das moléculas são rompidas durante o evento nuclear, quando isso depende somente das contribuições das energias de recuo e de ligação.

No caso de sólidos, para que haja a fragmentação das moléculas, é necessário um mínimo de cerca de 30 a 60 eV de intensidade nas energias de recuo (15-17); no entanto, a maioria das transformações nucleares produz energia suficiente para que a ruptura ocorra.

Contudo, há provas reais de que, após a transformação nuclear, frações significativas do sistema final são constituídas por moléculas indistinguíveis das iniciais, principalmente em sólidos. A partir deste ponto, surgiram evidências de que há fatores, distintos da não ruptura de ligações, que provocam esta alta retenção molecular na forma do composto-pai. Estas evidências podem ser exemplificadas pelas reações que o átomo de recuo sofre durante sua trajetória, logo após a transformação nuclear, ou posteriormente, sob a ação de vários agentes.

No caso de compostos em fase gasosa, o átomo de recuo se afasta muito dos fragmentos produzidos por este fenômeno, devido à baixa probabilidade de sofrer colisões num sistema de baixa densidade molecular, como é o caso. É muito provável que este átomo não volte a interagir com tais fragmentos.

Quando o sistema é mais condensado, no caso de líquidos puros ou sólidos, o átomo perde rapidamente a sua alta energia cinética, através de colisões no denso sistema, ficando retido numa região muito próxima daquela onde se iniciou o recuo. Esta distância é de alguns diâmetros interatômicos e aí, podem ocorrer muitas e diferentes reações químicas.

Os fragmentos obtidos após a transformação nuclear podem se juntar novamente para voltar à estrutura original (composto-pai); é o que se chama de recombinação geminada. Este tipo de processo é muito improvável, já que o átomo de recuo produz outros fragmentos ao longo de sua trajetória e pode se combinar preferivelmente com estes últimos, em vez de com aqueles a que estava ligado antes da transformação nuclear. Estas combinações ocorrem por difusão destes átomos energéticos de recuo, através da matriz que os contém, por reações que se dão lentamente nos sólidos. Pode-se então medir a retenção na forma do composto-pai, que é a quantidade de espécies química -

mente indistinguíveis das originais a que o átomo de recuo pode incorporar - se. A fração dos átomos de recuo encontrados em outras formas químicas é chamada rendimento das espécies .

Vale ser observado neste ponto que os valores de retenção e rendimento são expressos em bases relativas, ou seja, obtém-se estes valores como uma porcentagem dos átomos radioativos presentes em uma dada forma química , no momento da análise. Estes valores relativos, por permanecerem constantes, apresentam vantagens sobre os absolutos, já que estes últimos variam em função do decaimento radioativo do radionuclídeo ao passar do tempo.

I . B . OS PROCESSOS DE REFORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

Existem duas etapas no processo de reformação de ligações químicas:

- i .) as reformações rápidas , que ocorrem imediatamente após a irradiação. São devidas em parte aos processos de recozimento , provocados pelo calor e/ou dose de raios gama recebidos pela amostra durante a irradiação no reator. São estes processos classificados como retenção inicial .
- ii.) as reformações lentas , que ocorrem vagarosamente, provocadas pelas condições de estocagem antes da análise ou por aquecimento e tratamentos físicos posteriores. São processos induzidos em laboratório e se classificam como reações de recozimento.

Para explicar corretamente estes dois tipos de reformação, foram propostos vários modelos. Libby (18) propôs um modelo baseado em colisões elásticas, denominado modelo da bola de bilhar, extendido depois por Miller,

Gryder e Dodson (19). O modelo da bola de bilhar foi depois modificado , por Rowland e Libby (20) , criando o modelo das colisões elásticas-inelásticas, retificado posteriormente por Miller e Dodson (21) no modelo das reações epitérmicas. Willard (22) questionou a validade dos estudos anteriores e criou o modelo das fragmentações aleatórias (23). Uma revisão completa sobre estas teorias foi feita recentemente por Collins e colaboradores(24).

No caso de sólidos, os modelos acima citados, que se baseiam em alta difusão, são substituídos por outros que indicam reações em regiões de desordem criadas durante a ativação nuclear e o recuo. Um deles , o modelo do centro de desordem de Müller (25) , propõe que o átomo de recuo se "resfria" somente a alguns diâmetros interatômicos do seu ponto inicial, transferindo energia para outros átomos da rede. Este átomo, pouco deslocado, pode recombinar-se com os fragmentos, reformando o composto-pai em processos rápidos ou lentos. Um outro modelo, o da "zona quente", cujos autores são Harbottle e Sutin (26) , está entre os que sugerem maior desordem. Ele se baseia no conceito de deslocamentos atômicos provocados pelo átomo de recuo durante o seu processo de resfriamento, utilizando em cada um delas cerca de 20 a 50 eV de sua energia. Este processo de deslocamento aquece uma fração da rede cristalina, fundindo-a por um período de 10^{-11} segundos . Nesse intervalo de tempo, ocorrem reações químicas que podem não ser completadas durante a fusão , provocando o "congelamento" dos fragmentos por ocasião do resfriamento. Estes fragmentos "congelados" podem ser reativados por meio de um aquecimento ou outro tratamento do cristal (recozimento) .

Dentre os modelos que melhor explicam a maioria dos resultados da literatura, além da teoria do "centro de desordem", já citada, existe o modelo dos três domínios, sugerido por Yoshihara (15), em 1977. Ele descreve a posição do átomo de recuo no sólido, em termos de três domínios ou esferas , as quais são concêntricas ao ponto de origem deste átomo, e cada uma delas com um raio maior que o da anterior. Se um átomo possui um percurso de recuo menor que o raio da primeira esfera, fica confinado nela e pode recombinar-se

com seus ligantes originais. Se, por outro lado, seu percurso for maior que o raio da segunda esfera, ele não poderá reagir com seus ligantes originais, e ,provavelmente não será detectado na forma do composto-pai. No domínio intermediário, entre as duas primeiras esferas, o átomo de recuo pode recombinar-se com seus ligantes iniciais, reformando o composto-pai, ou ainda com outros fragmentos. A reformação do composto-pai, neste caso, talvez só ocorra por meio de um processo de difusão, induzido por um tratamento pós-irradiação.

I . C . A QUÍMICA DOS ÁTOMOS DOPANTES

Muitas vezes, para se modificar as propriedades de um sólido, introduz-se "impurezas" , deliberadamente. No campo da Metalurgia e da Física Aplicada em geral, estas "impurezas" ou dopantes (como são frequentemente denominadas) são incorporadas em sólidos quimicamente simples, metais ou sais 1:1 , como NaCl . Para o estudo da Química dos Átomos Dopantes, os químicos adicionam impurezas em sólidos com um nível mais alto de complexidade, química e estrutural, mesmo no caso de compostos puros. Isso se explica pela intenção de se comparar a química dos átomos de "recuo" de alta energia produzidos no sólido por transformações nucleares, e a própria química dos átomos dopantes, já que as mesmas parecem ser similares.

I . C . 1 . Procedimentos de Dopagem em Sólidos

Os metalúrgicos podem preparar muitos sólidos dopados pela fusão do sólido puro com a impureza , solidificando então a solução obtida.

Para os propósitos químicos, a fusão pode ser por demais drástica, a ponto de decompor os materiais sofisticados usados. Além disso, outros sistemas, por sua alta reatividade, podem decompor as próprias espécies dopantes.

Assim, os químicos usam métodos alternativos de dopagem, os quais, infelizmente, não produzem dopagem uniforme, ou seja concentração constante da impureza em toda a extensão do cristal. Antes de mencionar estes métodos, vale ser observado que pode-se esperar somente soluções sólidas monodispersas das espécies dopantes, dentro do volume total do cristal (hospedeiro) . Pode-se também conseguir porções completamente reprodutíveis dos cristais dopados, ao se ter extremo cuidado na reprodução do mesmo método de dopagem específico.

Para se obter então o material devidamente dopado para o estudo da química envolvida, usa-se principalmente os seguintes métodos : dopagem superficial , cocristalização , coprecipitação e pseudo-dopagem. A Tabela 1 descreve os procedimentos utilizados nestes quatro métodos, e os seus esquemas representativos são ilustrados na Figura 2 .

TABELA 1 - Métodos de dopagem em sólidos

MÉTODO	PROCEDIMENTO GERAL
Dopagem Superficial	Prepara-se uma solução contendo a espécie dopante em um solvente volátil. Sobre uma porção dos cristais hospedeiros, coloca-se uniformemente a solução preparada e segue-se com uma evaporação imediata.
Coprecipitação	Prepara-se uma solução contendo o composto hospedeiro e o dopante em um dado solvente. Adiciona-se então um segundo solvente que diminua a solubilidade do cristal, precipitando-o juntamente com o dopante.

(continua)

TABELA 1 - Métodos de dopagem em sólidos (continuação)

MÉTODO	PROCEDIMENTO GERAL
Cocrystalização	Prepara-se uma solução contendo o composto hospedeiro e o dopante num solvente inerte. Para a cocrystalização ocorrer, ou evapora-se o solvente ou resfria-se a solução saturada a quente.
Pseudo-dopagem	1 . <u>Implantação de íons</u> Os íons dopantes são acelerados e implantados diretamente em alvos sólidos, que são os hospedeiros. Neste caso, encontra-se muitos danos no sólido causados pela irradiação dos dopantes. 2 . <u>Mistura Mecânica</u> A espécie dopante e o hospedeiro, ambos sólidos, são simplesmente misturados. 3 . <u>Sistemas de dois estados estequiométricos</u> Exemplos: $[\text{Co(en)}_2\text{Cl}]^+\text{Cl}^-$ $[\text{*Co(H}_2\text{O)}_6][\text{Co EDTA}] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$



DISTRIBUIÇÃO UNIFORME (IDEAL)

COCRISTALIZAÇÃO:GRADIENTE
INTERNO
ACENTUADOGRADIENTE
INTERNOGRADIENTE
EXTERNOGRADIENTE
EXTERNO
ACENTUADODOPAGEM SUPERFICIAL:GRADIENTE
EXTERNOGRADIENTE
EXTERNO
ACENTUADO

HETEROGÊNEA

PSEUDO - DOPAGEM:

1. Implantação de Íons



2. Mistura mecânica



(Heterogênea)

Figura 2 - Esquemas representativos dos cristais sob os diversos procedimentos de dopagem.

I . C . 2 . O Recozimento por Transferência

Os primeiros experimentos com cristais dopados foram publicados em 1963 por Kaucić e Vlatković (27) , o que abriu uma nova área da química do estado sólido. Cristais de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ foram dopados com radioiodeto ($^{131}\text{I}^-$), usando-se o método da cocristalização. Depois de dopados, os cristais foram aquecidos a temperaturas superiores a 170°C e notou-se que parte da radioatividade estava na forma de iodato. Este resultado obtido para os cristais dopados pareceu bastante similar ao que foi observado após o aquecimento do iodato de cálcio ativado com nêutrons, quando o radioiodeto de recuo, ($^{128}\text{I}^-$) é transformado termicamente em radioiodato. Foi sugerido (28) que estes dois fenômenos podem ser simplesmente diferentes manifestações dos mesmos processos.

O processo total que resulta na incorporação de rádioespécies que têm um estado de oxidação ou forma química diferentes do hospedeiro para a forma química do mesmo, foi denominado (28) "Recozimento por Transferência", processo que pode envolver tanto uma oxidação como uma redução das espécies traçadoras e que não é necessariamente uma troca isotópica.

Até agora, muitos experimentos (28,29,30,31,32) , utilizando inclusive oxianions, haletos metálicos, complexos metálicos e compostos de valência mista, têm mostrado a existência de uma transferência de atividade , de uma forma geralmente com um estado de oxidação menor para uma outra mais complexa (veja Tabelas 2 e 3) .

TABELA 2 - Exemplos de sistemas contendo dopantes iônicos e espécies hospedeiras com átomos do mesmo elemento .

DOPANTE/HOSPEDEIRO	EXEMPLOS	REFERÊNCIA
* haleto/halato	*I ⁻ /Ca(IO ₃) ₂	(27)
	*I ⁻ /KIO ₄	(29)
	*Br ⁻ /LiBrO ₃	(35)
* íon metálico/oxiânion	*Cr ³⁺ /K ₂ CrO ₄	(28)
	*Se ⁴⁺ /K ₂ SeO ₄	(32)
* íon metálico/complexo	*Cr ³⁺ /Cr(AcAc) ₃	(36,37)
	*Fe ³⁺ /K ₂ Fe(C ₂ O ₄) ₃	(38)
	*Co ²⁺ /(Co en ₂ Cl ₂)Cl	(39)
	*Co ²⁺ /Na ₃ (CoEDTA).4H ₂ O	(30)
	*Co ²⁺ /Co(dipy) ₃ (ClO ₄) ₃ .3H ₂ O	(30)
* halato/complexo	*Br ⁻ /K ₂ ReBr ₆	(40)
	*Cl ⁻ /(Co en ₂ Cl ₂)Cl	(39)

TABELA 3 - Exemplos de sistemas contendo dopantes iônicos e espécies hospedeiras com átomos de elementos diferentes.

DOPANTE/HOSPEDEIRO	PRODUTO DO RECOZIMENTO	REFERÊNCIA
$*I^-/CsClO_4$	$*IO_3^- + *IO_4^-$	(41)
$*Cr^{3+}/KIO_3$	$*Cr^{6+}$	(42)
$*Cr^{3+}/K_2SO_4$	$*Cr^{6+}$	(42) e (45)
$*Ru^{3+}/Co(AcAc)_3$	$*Ru(AcAc)_3$	(43)
$*Co^{2+}/Cr(oxinato)_3$	$*Co(oxinato)_3$	(44)

I . C . 3 . A Cinética do Recozimento por Transferência

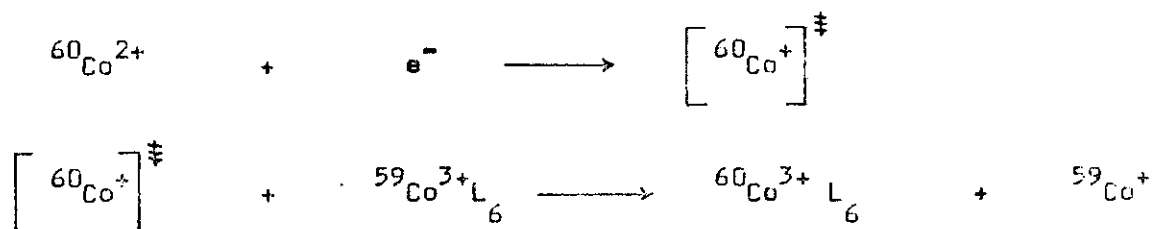
Os experimentos de recozimento térmico feitos com átomos de recuo e átomos dopantes em cristais similares mostram diferenças marcantes na velocidade de formação do composto-pai. Para átomos de recuo, as velocidades de formação do composto-pai têm sido estudadas numa ampla faixa de temperatura, enquanto que, para átomos dopantes, só tem sido observado recozimento em velocidades significativas para temperaturas relativamente altas (46) . Porém, nas faixas de temperatura nas quais ocorre o recozimento do átomo dopante, as velocidades de recozimentos são muito similares às dos átomos de recuo correspondentes. Estes resultados têm levado à proposição (46) da existência de pelo menos dois processos para a ocorrência do recozimento do átomo de recuo :

- (i) Para temperaturas abaixo de um certo valor crítico, o qual depende do composto, o aumento do composto-pai é devido às reações do átomo recuado com os fragmentos de recuo.
- (ii) Acima desta temperatura, o aumento do composto-pai é considerado independente das propriedades do átomo de recuo ou das espécies produzidas durante seu resfriamento. Neste caso, postula-se que a reconstituição do composto-pai envolveria a transferência das ligações do átomo inativo para o radioativo (seja de dopagem ou de recuo). A reorientação destas ligações provocaria, quando necessário, uma redistribuição no estado de oxidação dos átomos envolvidos. Isto favoreceria a formação do composto-pai radioativo, dadas as grandes diferenças entre as concentrações das espécies dopantes (ou de recuo) e do composto-pai.

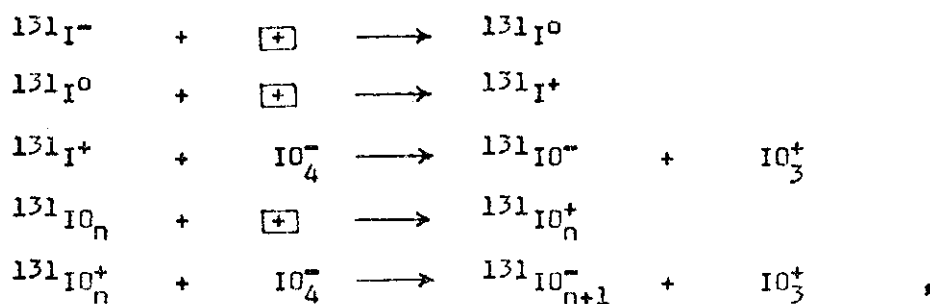
I . C . 4 . Mecanismos das Reações de Recozimento por Transferência

Para grande parte dos processos de recozimento dopante/hospedeiro, parece ser necessário algum tipo de ativação que se origine dentro do volume do cristal. A espécie ativante pode ser um elétron, um buraco, uma vacância, um éxciton, fônon, ou mesmo uma combinação destas espécies, dependendo do composto. Dada esta ativação, parece haver no momento, pelo menos, três classificações gerais de mecanismos para processos de recozimento dopante/hospedeiro.

O primeiro destes mecanismos é o da "troca ativada", na qual todas as ligações que se formam no dopante ativado são transferidas da molécula hospedeira numa única etapa (30,47,48). Neste caso, o átomo dopante é ativado pela reação com um elétron móvel e, subsequentemente, adquire de uma só vez, todos os ligantes de uma única molécula vizinha :

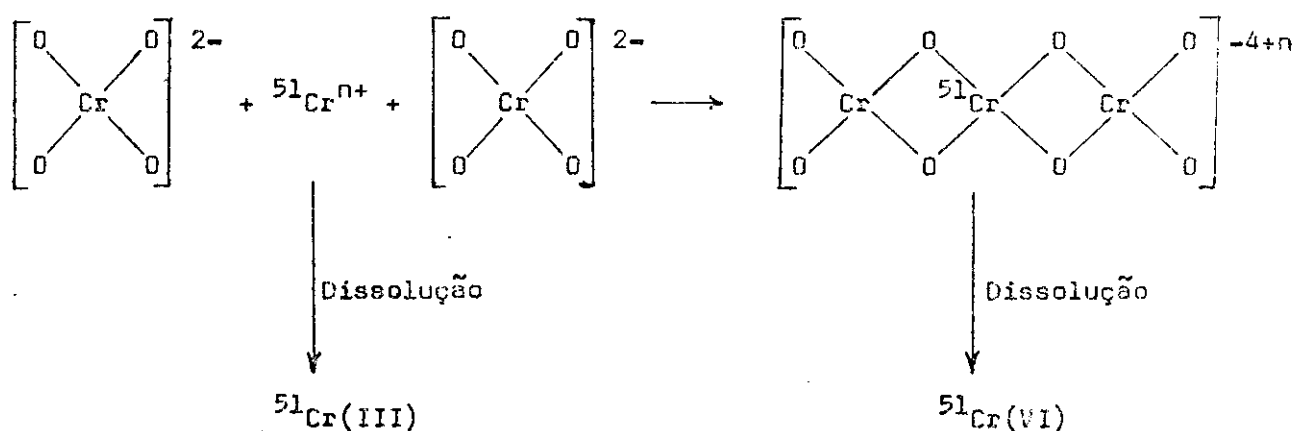


Um outro mecanismo proposto seria aquele no qual o processo de transferência envolve várias etapas, utilizando vacâncias aniônicas ou catiônicas (49), buracos (50,29) ou outras espécies móveis (51,52). Neste caso se os produtos intermediários forem estáveis, poderão ser detectados, como no caso de iodatos e periodatos, dopados com $^{131}\text{I}^{-}$ (51), onde se encontram as espécies $^{131}\text{IO}^{-}$ e $^{131}\text{IO}_3^{+}$ além do hospedeiro ($^{131}\text{IO}_3^{-}$ e/ou $^{131}\text{IO}_4^{-}$). O mecanismo proposto é :



onde $[\oplus]$ representa um buraco.

O envolvimento de espécies polinucleares como intermediários numa transferência de ligantes é o terceiro mecanismo proposto (53,54). As moléculas vizinhas dão origem às novas ligações do átomo dopante. Um exemplo oferecido é o caso de cromatos, onde a transferência de ${}^{51}\text{Cr}$, da forma ${}^{51}\text{Cr(III)}$ para a forma ${}^{51}\text{Cr(VI)}$ pode envolver o processo :

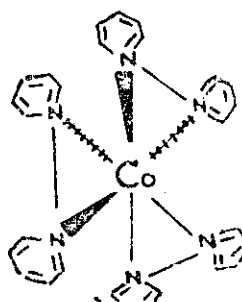


Mais recentemente, tem-se dado bastante evidência aos estudos das reações de transferência em compostos de valência mista. Este termo designa os compostos nos quais a molécula contém dois átomos do mesmo elemento, mais especificamente de um íon metálico em dois estados de oxidação diferentes. Fernandez Valverde (55) efetuou um estudo do sistema $\text{Tl}^{\text{II}}\text{Tl}^{\text{III}}\text{Cl}_6$ no estado sólido, evidenciando a complexidade da transferência nesse sistema. Lazzarini e Lazzarini (56,57) e Albárran et al (58) estudaram a existência da transferência em complexos de cobalto contendo Co(II) e Co(III) . Schuh e

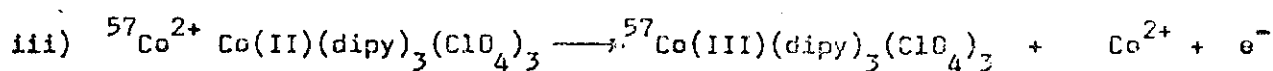
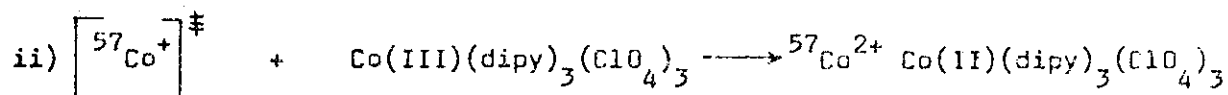
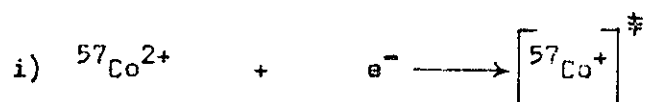
Maddock (59) exploraram com detalhes os sistemas $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ e $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot (\text{FeEDTA} \cdot \text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, mostrando quão complexos são os mecanismos pelos quais se dão as transferências nesses sistemas.

Entretanto, qualquer que seja o mecanismo de transferência (e todos encontram apoio em resultados experimentais), é provável que, acima de uma determinada temperatura, o processo seja similar ou mesmo idêntico ao processo de recozimento do átomo da recuo. Neste caso, o processo de recozimento, acima desta temperatura, pode estar relacionado com as propriedades do cristal bruto e/ou as refletam.

I . D . O SISTEMA $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$



Entre todos os complexos investigados quanto à transferência de atividade da forma do dopante para a própria forma do complexo, o sistema - perclorato de trisdipiridilcobalto(III) triidratado é o único em que, mesmo à temperatura ambiente, a velocidade do recozimento por transferência é muito rápida. O mecanismo atualmente proposto é aquele que se processa numa única etapa, envolvendo uma espécie ativada (mencionado no item I.C.4). Assim, Nath e colaboradores (60) dizem que a transferência de atividade neste complexo ocorre da seguinte maneira :



Em outras palavras, sustenta-se a idéia de que um elétron livre no cristal interage primeiramente com $^{57}\text{Co}^{2+}$ para formar $^{57}\text{Co}^+$ excitado eletronicamente. O íon dopante excitado interage com as moléculas vizinhas para formar uma estrutura lábil (passo ii acima) e, portanto, a energia de excitação eletrônica pode ser convertida parcialmente em energia vibracional, através de uma transição sem radiação. Provavelmente um elétron vai do $^{57}\text{Co}^+$ para a molécula complexa de Co(III). A excitação vibracional e a redução do complexo aumenta consideravelmente a mobilidade dos ligantes e facilita sua transferência para o $^{57}\text{Co}^{2+}$ excitado eletronicamente.

A proposição deste mecanismo é baseada principalmente nas peculiaridades exibidas por este complexo. Segundo Nath, isto não é uma tendência geral: um efeito específico está ocorrendo. Este ponto de vista também é compartilhado por Venkateswarlu (61) e Ramshesh (62).

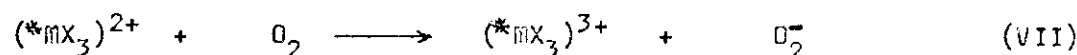
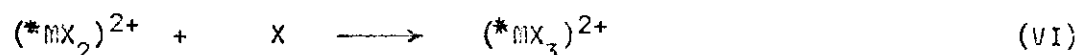
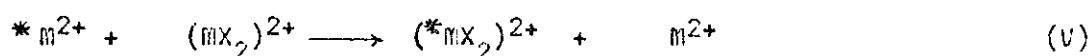
Burstall e Nyholm (63) mostraram que, no caso deste complexo em particular, sempre existe como impureza o sistema com Co(II), isto é, $\text{Co(II)(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$. Este fato pode acarretar em uma reação rápida de transferência de elétrons entre estas duas espécies. Na realidade, tal impureza é completamente ausente em complexos com trisdipiridila de elementos vizinhos ao cobalto, como é o caso do níquel. Ramshesh observou (62) que o complexo com níquel não sofre transferência ou qualquer tipo de recozimento rapidamente. No entanto, mesmo sendo peculiar, a química do sistema em estudo, $\text{Co(II)/Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, não deve ter um modelo ajustado para justificar os dados obtidos.

Num trabalho recente de Ramshesh (64), propõe-se um novo modelo para a transferência de atividade no estado sólido em complexos de cobalto, em geral. Neste modelo, a dissociação do complexo é o primeiro passo, seguido por reformação da espécie-pai a partir das entidades dissociadas. As equações (I), (II) e (III) descrevem esta dissociação, que se baseia em perda gradual dos ligantes. Nas reações de recombinação (IV), (V) e (VI), ou um ligante reage com $^*\text{M}^{++}$, ou pode haver uma troca entre $^*\text{M}^{++}$ e MX_2 , levando à formação de $^*\text{MX}_2$ e, subsequentemente, $^*\text{MX}_x$. O passo final (VII) é uma oxidação da

qualquer $M^{II}X_3$ formado, para $M^{III}X_3$. Esquemáticamente, o modelo seria :



ou



onde M e X representam o metal e o ligante, respectivamente.

Neste modelo, foi dada maior ênfase a reações de dissociação, recombinação e/ou troca, ao invés de passos baseados em transferência induzida por elétrons ou éxcitons. Para justificar esta posição, Ramshesh declarou que estes fenômenos ocorridos no estado sólido, não são processos que envolvem todo o cristal, mas que são confinados a 10^{-4} - 10^{-6} moles do complexo. Segundo ele, a origem desta afirmação é baseada nos seguintes fatos :

- (i) No estudo de transferência de atividade entre $^{57}Co^{2+}$ e $Co(dipy)_3(ClO_4)_3 \cdot 3H_2O$ realizado por Khorana e Nath (34) e confirmado por Le May e colaboradores (65), a transferência foi observada somente quando a razão molar entre o dopante e o complexo era de 2×10^{-3} ; o que não ocorria quando esta razão subia para 0,2.
- (ii) Sengupta (66), Nath (67) e Khorana e Wiles (68) estudaram a transferência de atividade neste sistema, na presença de íons

como Fe^{3+} , Fe^{2+} , Co^{3+} e Co^{2+} . Observou-se que, até se alcançar o valor de cerca de 0,001 % dos íons adicionados em relação ao complexo, a transferência é rápida, o que não ocorre quando a concentração dos íons adicionados é de 0,1 % da do complexo. (Os valores para a transferência caem de 80 % a 10 %).

(iii) Em todos os estudos de transferência, a extensão da mesma depende da atividade específica do radiotraçador dopante.

Vale ser observado neste ponto que o modelo descrito por Nath (página 18, Referência 60) é adaptável, segundo o autor, a todo sistema onde se aplica a transferência isotópica no estado sólido. Neste caso, ela seria iniciada por elétrons livres (ou buracos) liberados por doadores (ou receptores) através de ativação térmica (ou outro processo). Isso desempenha uma parte importante no recozimento térmico de danos provocados por radiação em que latos metálicos, cromatos, halatos e outros sistemas (30,33,34,70). A alta energia de ativação requerida para a transferência seria disponível à temperaturas relativamente baixas se o sistema tiver doadores ou receptores superficiais de elétrons ("Modelo de armadilhas de elétrons de profundidades variáveis" (30)). Os elétrons liberados de suas armadilhas seriam capturados por espécies, como $^*\text{Co}^{2+}$, dando origem a uma espécie altamente excitada, a qual sofreria a transferência direta com uma molécula vizinha. As imperfeições do cristal se constituem, segundo Nath, em armadilhas para elétrons, as quais podem ser populadas com elétrons durante precipitação com solventes que possuem altas constantes dielétricas, como a água.

Para fortalecer a proposta de Nath, existem vários trabalhos publicados, usando-se $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado e/ou irradiado com nêutrons. Entre estes, o que mais se distingue é o de Khorana e Nath (34), no qual dopa-se os cristais com sais férricos, além do dopante habitual $^*\text{Co}^{2+}$. Foi observado um recozimento mais lento com um período de indução no recozimento destes cristais dopados, o que foi atribuído à ação de distribuição de

elétrons pelos íons férricos por todo o cristal.

O papel da água de hidratação também foi investigada por Nath e colaboradores (70) no recozimento dos átomos de recuo do $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Percebeu-se que a velocidade de recozimento segue a ordem : Forma hidratada > Forma menos hidratada > Forma anidra . A justificativa foi dada pela forma triidratada ter uma constante dielétrica maior, o que poderia resultar em um " engavetamento " dos níveis de armadilhas de elétrons e assim a liberação dos mesmos exigiria menor energia.

I . E . ESTUDOS DE RECOZIMENTO POR TRANSFERÊNCIA USANDO-SE ESPECTROSCÓPIA MOSSBAUER

Foram lançadas dúvidas quanto ao fenômeno da Transferência no estado do sólido. Andersen (74) as fundamentou como sendo um artifício analítico , desde que a análise envolve a dissolução dos cristais, sendo possível que a transferência ocorra só nesta etapa.

Estas dúvidas cessaram a partir de estudos realizados com Espectroscopia Mössbauer, na qual não é necessária a dissolução do sólido, que é analisado " in situ ". Estes estudos, feitos com o complexo perclorato de trisdipiridilcobalto(II) triidratado, dopado com radiocobalto (72,73), mostraram que espécies indistinguíveis do composto-pai são realmente formadas dentro do sólido. Em geral, este método pode ser aplicado ao estudo da transferência de atividade em qualquer sistema que contenha núclídeo Mössbauer.

I . E . 1 . Fundamentos Teóricos e Práticos da Espectroscopia Mössbauer

A fim de que se tenha uma noção geral da técnica, enuncia-se aqui alguns fundamentos teóricos e práticos da Espectroscopia Mössbauer.(71)

Esta técnica baseia-se no fenômeno de fluorescência ressonante de raios gama. Este fenômeno é comparável ao da fluorescência ressonante em regiões óticas, mas envolve níveis internos do núcleo, ao invés de níveis de energia eletrônicos.

O elemento mais comumente usado é o ferro, pois os níveis de energia nuclear do ^{57}Fe são os mais adequados à observação deste fenômeno. Este nuclídeo tem um nível de energia metaestável de 14,4 KeV. Os raios gama emitidos na transição entre este nível e o fundamental são facilmente absorvidos por núcleos de ^{57}Fe no estado fundamental. Os núcleos excitados de ^{57}Fe são obtidos por decaimento espontâneo do ^{57}Co . Assim sendo, este é geralmente o radionuclídeo usado como fonte de radiação numa experiência Mössbauer, que pode ser de dois tipos: (a) Tipo absorção, onde a fonte é colocada sobre um suporte e o absorvedor é o próprio composto a ser estudado, e (b) Tipo emissão, onde a fonte é o composto sobre estudo, contendo o ^{57}Co e o absorvedor é ferro metálico ou outro composto inativo de ferro, já que a abundância natural do ^{57}Fe , cerca de 2,2%, dá uma sensibilidade adequada ao método de análise.

A interpretação dos resultados obtidos baseia-se no efeito provocado pela combinação química nos níveis nucleares. Como as bandas observadas no efeito Mössbauer são finas, pequenas variações nos estados de energia dos núcleos absorvedores podem deslocar estas frequências de absorção.

No entanto, o chamado "deslocamento químico" pode ser maior do que a largura da banda da radiação primária (nuclídeo livre), de modo que nenhuma absorção acontece. Para que o fenômeno seja observado e medido, impõe-se um movimento translacional no emissor ou no absorvedor, resultando em um deslocamento Doppler que compensará exatamente o deslocamento químico. O movimento necessário é da ordem de poucos milímetros por segundo.

A Figura 3 mostra esquematicamente um aparelho típico usado em Espectroscopia Mössbauer de absorção. Já que o movimento relativo entre a fonte (emissor) e o absorvedor se faz necessário, qualquer um deles pode ser mó

vel. No entanto, como a amostra é comumente refrigerada, é mais conveniente mover a fonte. Um motor que produz movimento recíproco linear, é acionado por um gerador de sinais programado para oferecer aceleração constante, primeiro em uma direção e depois na outra (Figura 4). Com este tipo de movimento, cobre-se uma faixa total de velocidade em cada ciclo de operação. O deslocamento segue uma curva parabólica.

O sinal oriundo do detector alimenta um analisador monocanal, que restringe a resposta em um simples raio gama ressonante. De lá então, ele é submetido a um analisador multicanal, sincronizado com o gerador de sinais, onde a cada canal é atribuída uma velocidade, de modo que o osciloscópio dá uma resposta em função da velocidade da fonte.

A Figura 5 mostra a forma geral de um espectro Mössbauer (71). Os picos geralmente apresentam o chamado desdobramento hiperfino em duas, quatro ou seis partes. No caso do ⁵⁷Fe, observa-se seis picos em baixas temperaturas, resultantes da existência de dois estados de maior energia, correspondentes aos momentos de spin nuclear $I=1/2$ e $I=3/2$, cada um deles sendo desdobrado pelos campos elétrico e magnético do núcleo.

Os espectros Mössbauer podem dar informação sobre os estados de valência e estruturas cristalinas de quaisquer compostos ou ligas que contenham os elementos sensíveis ao fenômeno Mössbauer. Uma grande desvantagem da técnica, no entanto, é a restrição de seu uso a poucos elementos.

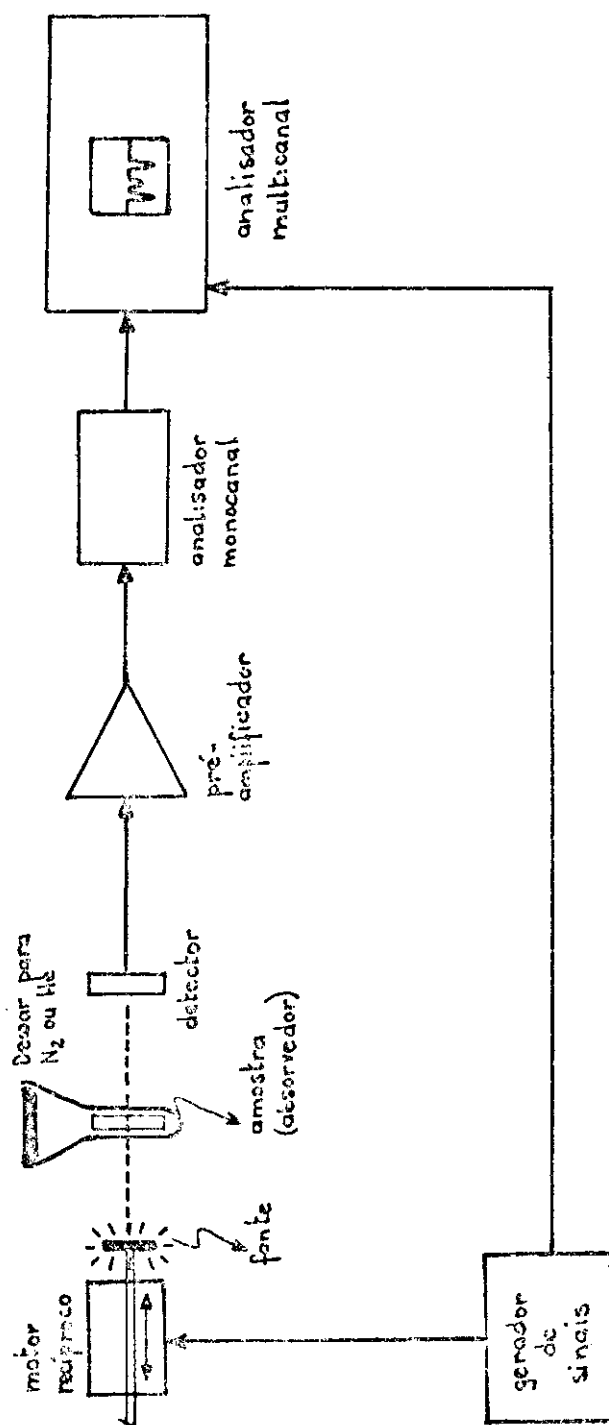


Figura 3 - Esquema de um Espectômetro Mössbauer de Absorção

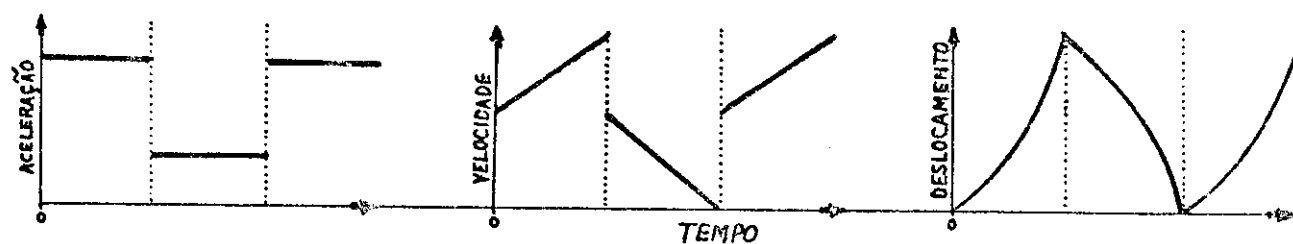


Figura 4 - Sequências de tempo na Espectroscopia Mössbauer (71)

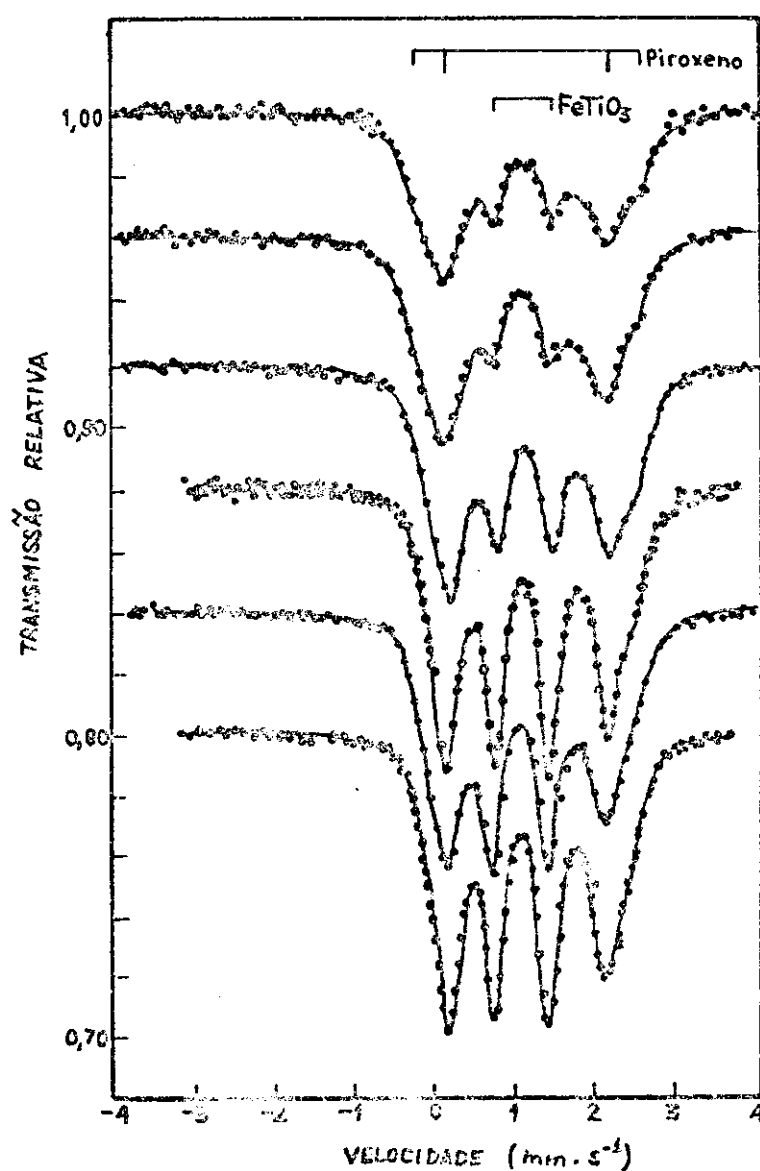


Figura 5 - Série típica de espectros Mössbauer : seis amostras de poeira e rochas lunares, mostrando várias proporções de piroxeno (um mineral silicato contendo ferro) e FeTiO_3 . (71)

I . E . 2 . Estudos Mössbauer do sistema $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$.

Os últimos resultados do estudo do sistema $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$ (73) confirmam os dados anteriores (72), de que a atividade do dopante é realmente incorporada no hospedeiro sólido, por aquecimento a temperaturas tão baixas como 25 °C e 38 °C (veja Figura 5a). Entretanto, estes últimos resultados mostram uma discrepância entre a análise em solução e a análise Mössbauer "in situ" (70,73,86). Esta discrepância sugere que a formação do complexo final dentro do sólido pode envolver a formação de uma ou mais espécies intermediárias, as quais quando analisadas em solução se mostram na forma do complexo-pai. Estas espécies intermediárias não podem ser completamente caracterizadas pela análise Mössbauer "in situ", no sistema em questão. Este resultado corresponde realmente à resolução limitada da Espectroscopia Mössbauer, a qual impossibilita uma análise precisa dos dados experimentais obtidos, pois as formas espectrais já são complexas nos compostos puros, $^{57}\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e $^{57}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (72,76,77,78). Além disso, não se pode prever a forma do espectro de emissão do ^{57}Co de um composto quimicamente desconhecido.

Concluindo, a técnica em questão parece não ser conclusiva no sentido de comprovar um mecanismo que possa estar envolvido neste sistema dopante/hospedeiro.

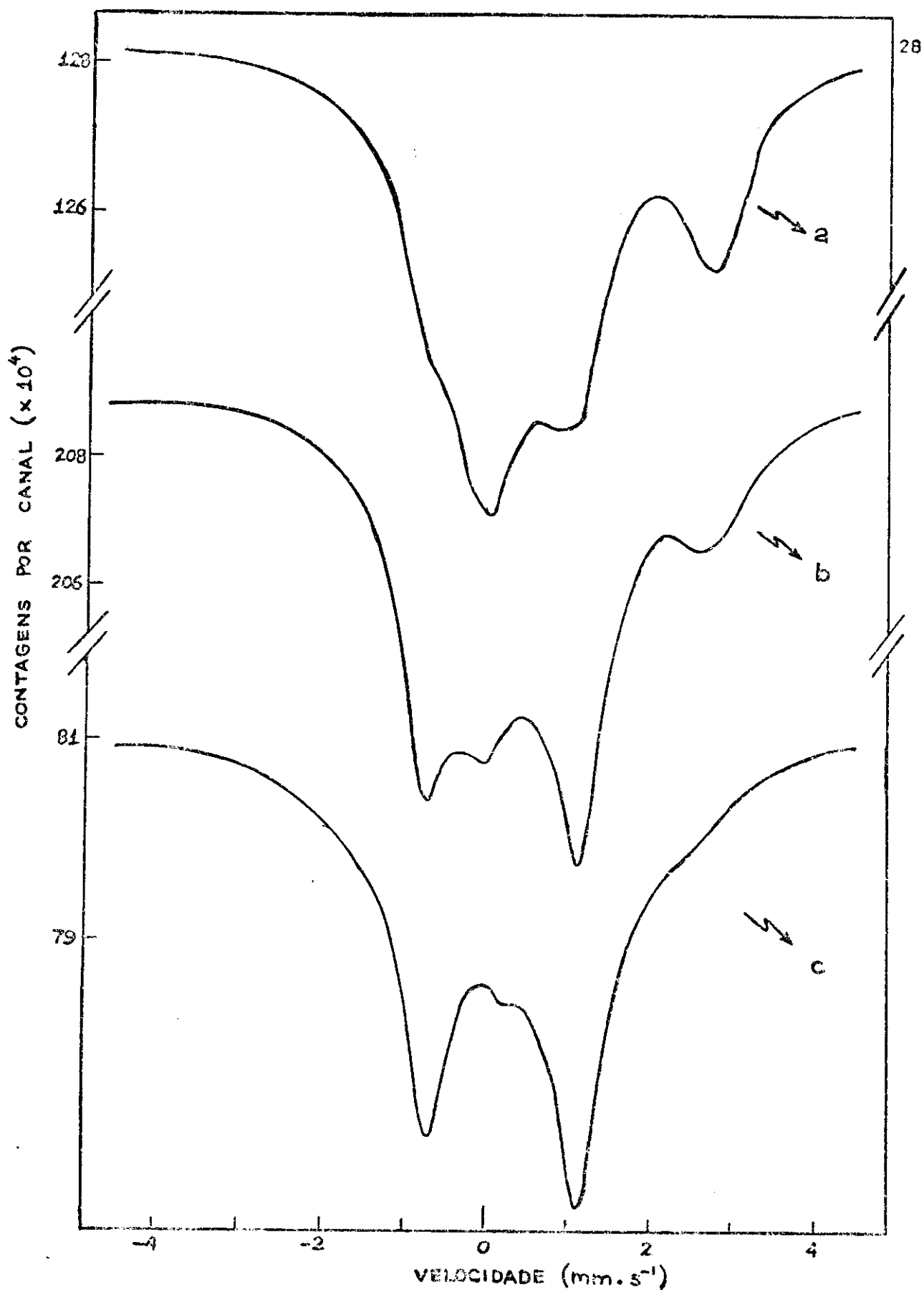


Figura 5a - Espectro Mössbauer de emissão- ^{57}Fe do composto $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$.
 Recozimento Isotérmica a 38°C por (a) 15 min. e (b) 54 horas.
 O espectro (c) corresponde ao complexo marcado com ^{57}Co (Ref. 73)

CAPÍTULO II

OBJETIVOS DO TRABALHO

II . OBJETIVOS DO TRABALHO

O objetivo primordial deste estudo foi o de recolher dados para esclarecer o mecanismo de recozimento por transferência de atividade no sistema $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado com radiocobalto, quando submetido a aquecimento.

Na literatura, os resultados até agora apresentados mostram uma rápida transferência do dopante para o hospedeiro, mesmo a temperaturas baixas (25 a 38 °C) (72,73). No entanto, há discrepâncias na velocidade de formação do complexo marcado através do recozimento, dependendo da técnica usada para a análise. Assim, um estudo feito por Espectroscopia Mössbauer indica que semente 71% dos átomos dopantes produzem o complexo marcado depois de 54 horas de aquecimento a 38 °C (73). Por outro lado, estudos feitos por análise após a dissolução do sólido, exposto ao mesmo tratamento térmico, indicam essencialmente 100% de formação do complexo em apenas 4 horas (73).

Portanto, como decorrência destas divergências, o propósito principal foi o desenvolvimento de um novo método de análise em solução que possa ser aplicado na tentativa de se determinar qual o mecanismo de formação do complexo marcado, a partir dos íons dopados.

CAPÍTULO III

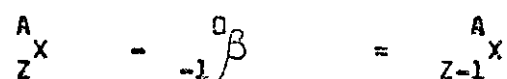
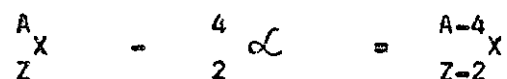
PARTE EXPERIMENTAL

III . A . GENERALIDADES

III . A . 1 . Determinação da Radioatividade

Os raios gama são fótons emitidos por núcleos de certos átomos radioativos. Quando um núcleo decai, isto é, passa para um estado mais estável, ele pode fazê-lo de duas maneiras :

- (i) Pode ir diretamente ao estado fundamental de outro elemento , por emissão de partículas (alfa, beta ou pósitrons) :



onde X representa um átomo qualquer , A o número de massa e Z o número atômico deste átomo. Neste caso, não há emissão de energia na forma de fótons gama.

- (ii) Por outro lado, o decaimento pode ser indireto, ou seja, pode ser dirigido a um nível energético superior ao fundamental de outro elemento, emitindo também aqui as partículas mencionadas acima. Para alcançar o estado fundamental, o novo núcleo emite fótons gama que podem ser medidos. Já que somente são possíveis níveis discretos e definidos no novo núcleo, as emissões gama têm energias discretas e bem definidas.

Como exemplo destas duas possibilidades, ilustra-se o decaimento radioativo do $^{238}_{92}\text{U}$, por emissão de partícula alfa (núcleo de hélio, ^4_2He), formando o estado energético e o fundamental do $^{234}_{90}\text{Th}$. A Figura 6 dá a representação deste fato. Se o núcleo radioativo tem possibilidade(s) de decair em etapa(s), como mostra o item (ii) acima e ϵ_1 na Figura 6, os raios gama podem ser medidos com energias características do elemento. No caso do $^{238}_{92}\text{U}$, a energia é de 0,048 MeV.

É possível, com um espectrômetro de cintilação sólida, selecionar condições para se contar as radiações gama. Este espectrômetro é perfeitamente adequado para isso, já que os cintiladores são próprios para detecção com eficiência muito alta, e os espectros de linhas discretas da radiação gama permitem análise simultânea de emissores.

A análise por espectroscopia gama pode ser tanto qualitativa quanto quantitativa, já que a energia a que cada pico ocorra é característica do isótopo emissor gama, e a intensidade do pico é proporcional ao número de entidades que decaem do mesmo isótopo.

III . A . 1 . a . Instrumentação para a Determinação da Radioatividade

A Figura 7 mostra um diagrama de blocos de um espectrômetro de cintilação monocal. O instrumento deste diagrama é considerado monocal, pois ele trabalha somente numa região do espectro a cada medida, além de ter somente um contador. Os espectrômetros multicanais monitoram simultâneas regiões do espectro e requerem contadores múltiplos para as medidas.

Para se entender como o espectrômetro de cintilação funciona, assume-se que uma amostra de algum isótopo radioativo emissor, de somente uma energia de radiação gama, seja colocado no poço do cristal de cintilação (veja Figura 7). Quando cada raio gama penetra no cristal, o cristal cintila, isto é, produz fótons de luz visível, sendo o número de fótons produzidos diretamente proporcional à energia de radiação gama inicial. Por exemplo, um

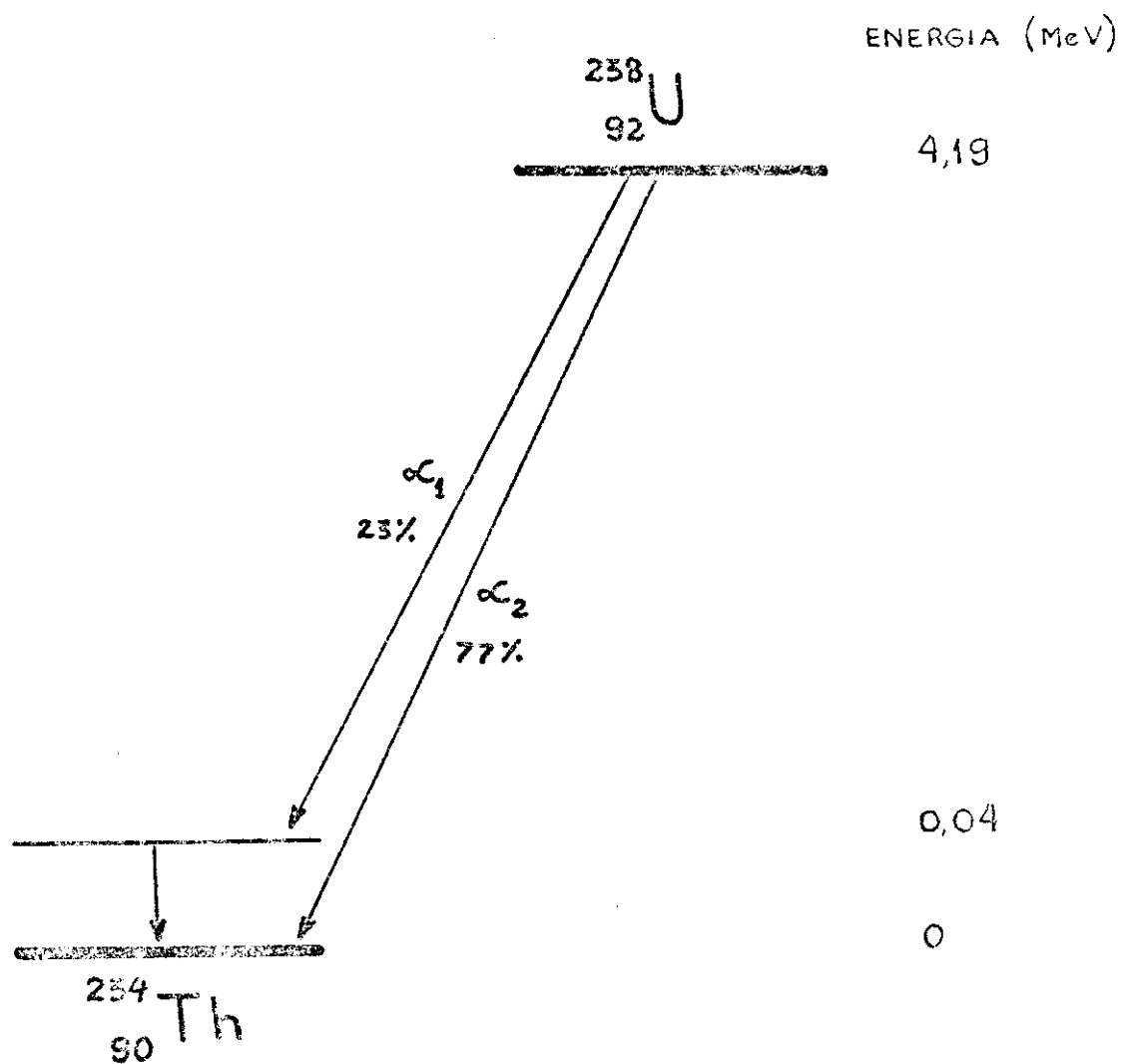


Figura 6 - Esquema do decaimento do $^{238}_{92}\text{U}$ e $^{234}_{90}\text{Th}$, por emissão- α .
Ref. (80)

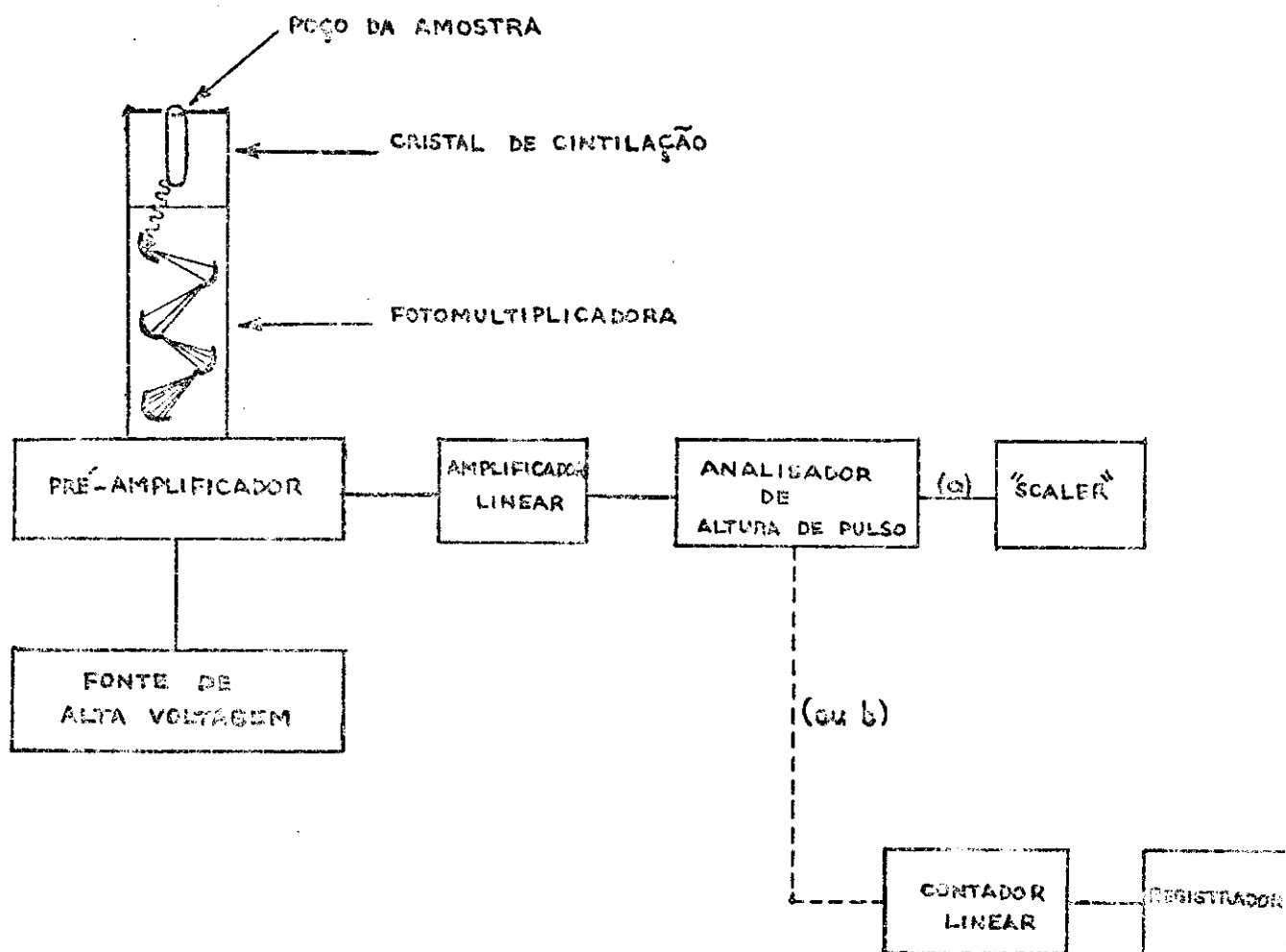


Figura 7 - Diagrama de Blocos de um Espectrômetro de Cintilação Monocanal(79)

gama de 1 MeV pode produzir 1.000 fótons, enquanto outro gama de 2 MeV produziria 2.000 fótons. Na realidade, para um cristal de NaI ativado com tálio, que é o que foi usado neste trabalho, produz-se cerca de 17.000 fótons, com energia na região azul do espectro visível, para cada gama de 1 MeV.

Estes fótons batem no fotocátodo (ou "fosforecedor") do tubo da fotomultiplicadora, e uma certa porção deles (cerca de 10%) ejetam elétrons. Os elétrons são acelerados e multiplicados em número conforme passam de dínodo a dínodo através da fotomultiplicadora. Na saída, há ao redor de um milhão de vezes mais elétrons do que havia na entrada da fotomultiplicadora. Estes elétrons são levados da fotomultiplicadora a uma resistência, ao longo da qual produz-se uma queda de voltagem. Isto representa um pulso que é diretamente proporcional à energia do raio gama original.

O pulso de voltagem produzido na entrada do pré-amplificador (ver Figura 7) é ampliado por uma quantidade fixada no próprio pré-amplificador, e no amplificador linear. Este pulso é alimentado num circuito discriminador no analisador de altura de pulsos, onde somente uma faixa estreita de pulsos de voltagem são admitidos. Se o pulso está no tamanho apropriado a ser medido, o "scaler" registra o sinal digitalmente, ou o pulso ativa um medidor de contagens por tempo (e opcionalmente, um registrador).

Para obter-se um espectro de raios gama com um espectrômetro de cintilação monocanal, primeiro é necessário estabelecer-se um suprimento de alta voltagem e valores fixos e constantes no "ganho" do amplificador linear (o suprimento de alta voltagem determina o "ganho da fotomultiplicadora"). Em segundo lugar, a faixa de aceitação de voltagem é estabelecida em um valor constante, por exemplo, uma "largura" de 0,1V (esta "largura" de voltagem é frequentemente denominada "janela"). Finalmente, o espectro pode ser varrido através de variação contínua, ou em passos, do discriminador de nível inferior de energia, o qual determina a mínima energia admitida no analisador de altura de pulsos. Em outras palavras, este discriminador mostra o pulso de voltagem mais baixo que o analisador aceitará.

III . A . 1 . b . Funções do amplificador linear e do analisador de altura de pulsos

Para se concluir a discussão sobre a instrumentação mais apropriadamente, dois componentes, o amplificador linear e o analisador de altura de pulsos (ver Figura 7) devem ser melhor considerados. O amplificador linear deve ser estável e ter um ganho variável e relativamente alto, além de ser linear sobre uma ampla faixa de pulsos de voltagem. O grau de linearidade da abscissa do espectro será determinada pela linearidade do amplificador.

Se o amplificador for suficientemente linear, pode ser possível calibrar a abscissa com somente um raio gama de energia conhecida e determinar outras espécies gama por interpolação. Por outro lado, se o amplificador não for linear, é necessário usar mais que um emissor gama de energia conhecida para calibrar a abscissa ; mas a interpolação entre dois pontos pode resultar em erros significantes.

O analisador de altura de pulsos não passa de um monocromador de um espectrômetro de raios gama. O analisador consiste de dois circuitos eletrônicos discriminadores, os quais alimentam um circuito de anticoincidência. O diagrama de blocos da Figura 8 ilustra como os circuitos são conectados. Cada discriminador é dividido a fim de bloquear qualquer sinal do amplificador linear que tenha uma amplitude abaixo de uma altura mínima pré-estabelecida. Mas, deixará passar todos os outros. Por exemplo, suponha que o discriminador de nível mais baixo (E_{min}) esteja posicionado de maneira a deixar passar pulsos de amplitude maior que 30 V. Se a "janela" é de 10 V, o discriminador de nível superior (E_{max}) será fixado em 40 V (ver Figura 8). O circuito de anticoincidência transmitirá um pulso somente se o mesmo conseguir passar através de um discriminador, mas não do outro. Se o circuito de anticoincidência vê o mesmo tipo de sinal vindo de ambos os discriminadores, ele o bloqueará e nenhum sinal será transmitido.

Para exemplificar a função do analisador de altura de pulsos, con-

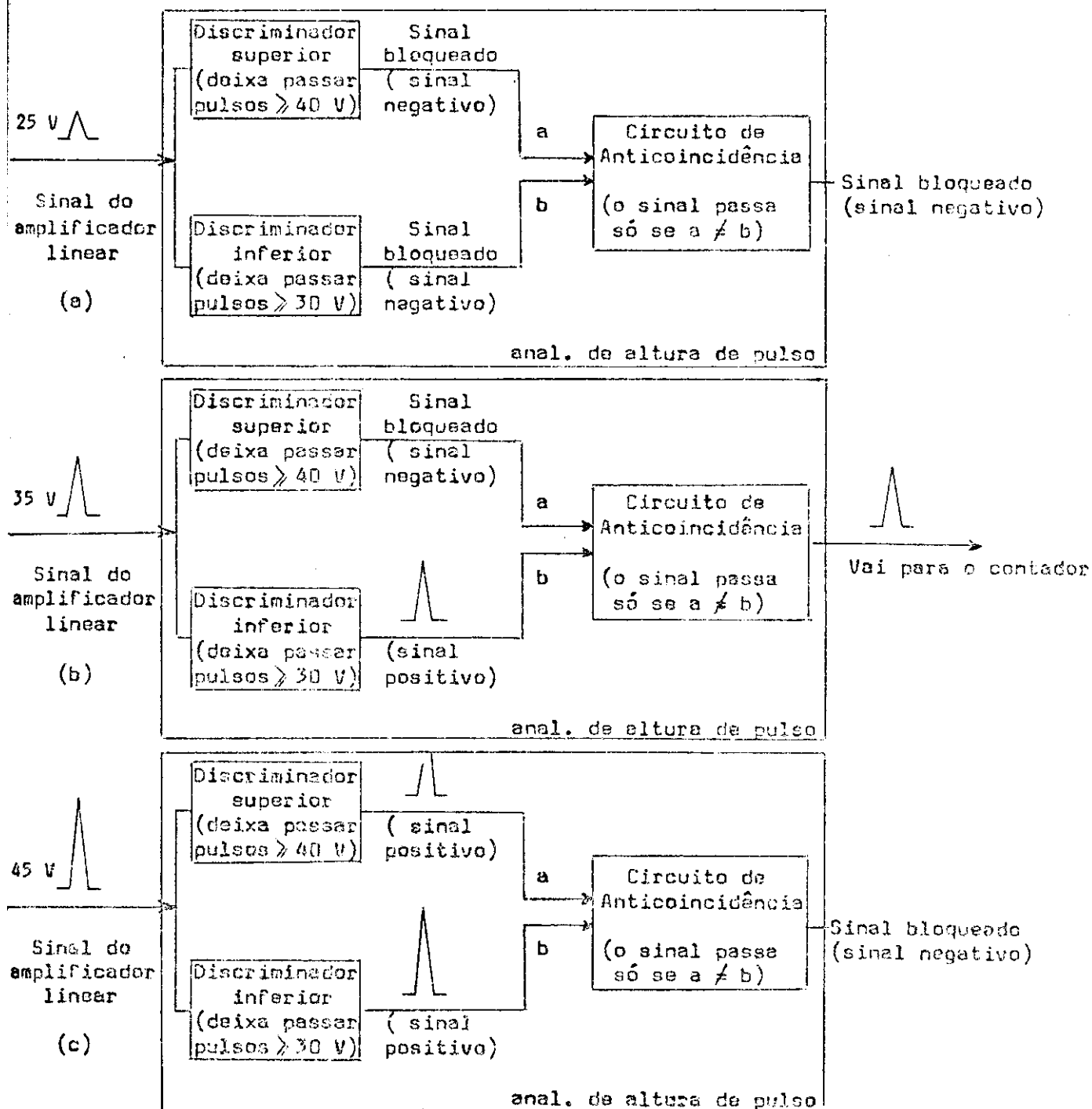


Figura 8 - Representação esquemática de um analisador de altura de pulsos:

(a) Sinal de entrada de 25 V

(b) Sinal de entrada de 35 V

(c) Sinal de entrada de 45 V

Ref. (79)

sideremos três pulsos de voltagem de tamanhos diferentes entrando no analisador, um de cada vez.

Primeiro, um sinal de 25 V, como está na Figura 8a. Já que este pulso é muito pequeno para passar através de qualquer um dos discriminadores, ele será bloqueado; o circuito vê o mesmo tipo de sinal (o que pode ser considerado como dois sinais negativos) de ambos os discriminadores e nenhum sinal é transmitido ao contador.

Considerando agora o caso de um sinal de 35 V entrando no analisador (Figura 8.b), este pulso passará através do discriminador de nível inferior, E_{min} , mas será bloqueado pelo discriminador de nível superior, E_{max} . O circuito de anticoincidência vê agora um pulso vindo de somente um dos discriminadores (em outras palavras, um sinal positivo de um discriminador e um negativo do outro). Estes sinais fora de fase são liberados para passar através do circuito de anticoincidência, e um pulso é transmitido ao contador.

Finalmente, considere um sinal de 45 V entrando no analisador (Figura 8.c). Este pulso passará através de ambos os discriminadores, E_{min} e E_{max} , mas já que o circuito de anticoincidência vê o mesmo tipo de sinal vindo de ambos os discriminadores (neste caso, dois sinais positivos), nenhum sinal será transmitido ao contador.

Desta maneira, o analisador de altura de pulsos age como uma janelas muito seletiva, liberando somente os pulsos de uma magnitude pré-estabelecida.

III . A . 1 . c . Interpretação de um Espectro Gama

A Figura 9 mostra o tipo de espectro que seria observado para um emissor gama típico. A abcissa nesta figura é dada em unidades de voltagem, conforme as condições do discriminador e representa uma varredura do discriminador E_{min} de 0 a 100 V, numa corrida contínua. Um ou dois isótopos, com raios gama de energia conhecida podem ser usados para calibrar a escala em unidades de energia.

A Figura 9 representa uma corrida diferencial, já que somente uma região estreita do espectro (que passa através da "janela") está sendo monitorada a cada vez. Por outro lado, é possível "abrir a janela" e monitorar todos os sinais acima de um certo mínimo de energia, isto é, com todos os pulsos de voltagem superiores a um valor mínimo ($E_{\min}$), com nenhum limite máximo. Neste caso, um espectro integral, como o da Figura 10 é obtido. Em geral, os espectros diferenciais são muito mais úteis, sendo completamente análogos aos tipos de espectros observados em outras regiões do espectro eletromagnético.

Porém, em certas condições de contagem, é mais vantajoso remover a "janela" e observar a frequência integral da contagem acima de um certo valor mínimo de voltagem.

Para se compreender um espectro de raios gama, é útil dividir o espectro diferencial (Figura 9) em duas partes características. O pico fino e simétrico que aparece de 70 a 90 volts é conhecido como o pico fotoelétrico, ou de energia total. A curva contínua que aparece em voltagens mais baixas é devida principalmente a interações Compton dentro do cristal de cintilação e é conhecida como o "continuum Compton".

No efeito fotoelétrico, um raio gama incidente bate num elétron do orbital atômico, no cristal de cintilação, e o joga para fora de sua órbita. A Figura 11 dá uma visão simplificada da interação que ocorre no efeito fotoelétrico. O fotoelétron ejetado viaja através do cristal de cintilação e causa ionização e excitação, produzindo fótons visíveis. O processo que realmente ocorre no cristal de NaI(Tl) pode ser mostrado nas seguintes etapas :



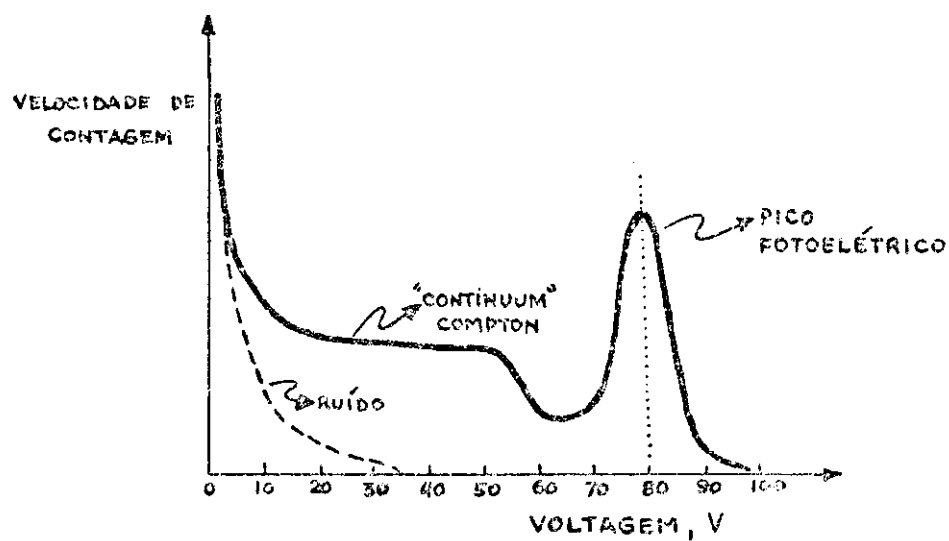


Figura 9 - Espectro gama diferencial para um emissor- γ típico.
Ref. (79)

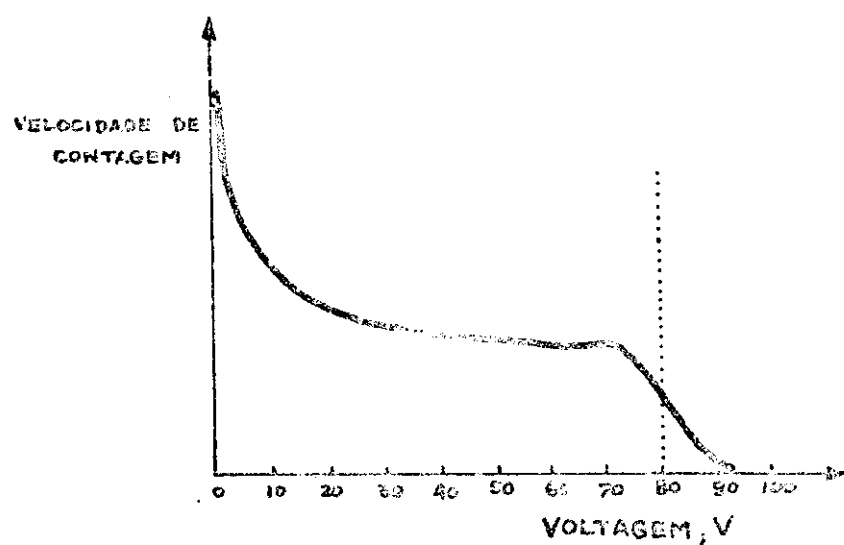
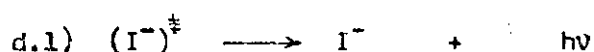
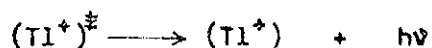
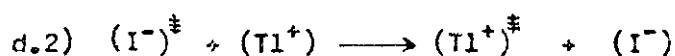


Figura 10 - Espectro gama integral para um emissor- γ típico.
Ref. (79)

d.) Uso da energia de $(I^-)^{\ddagger}$, na emissão de luz :



ou



A energia de $(Tl^+)^{\ddagger}$ é mais eficiente que a de $(I^-)^{\ddagger}$ na emissão de luz, ou seja, a etapa (d.2) é mais eficiente que (d.1) .

Quanto maior é a energia do fotoelêtron, mais ele pode mover-se através do cristal, antes que sua energia seja toda usada, e mais fótons de luz serão produzidos (ver Figura 12). Quanto maior o número de fótons de luz formados, maior será o pulso de voltagem produzido na saída da fotomultiplicadora. Portanto, quando um raio gama interage com o cristal de cintilação, pelo efeito fotoelétrico, um pulso de voltagem será produzido, o qual será diretamente proporcional à energia do raio gama.

Infelizmente, os raios gama interagem com a matéria de uma segunda maneira, pelo conhecido "efeito Compton", e isto acarreta em complicação na contagem. A Figura 13 dá uma visão simplificada da interação. Aqui um raio γ pode desviar o elétron de sua órbita, dando-lhe somente uma parte de sua energia. O raio gama espalhado, agora de energia mais baixa, pode seguir em frente e interagir com outros átomos; ou, mais frequentemente, sair para fora do cristal de cintilação e ser perdido. Assim, como os fotoelétrons ejetados produzem fótons de luz no cristal de cintilação (Figura 12), assim também os elétrons Compton ejetados produzem fótons de luz. No entanto, já que os elétrons Compton têm uma ampla faixa de energia (todas menores do que as do gama original), o efeito Compton resulta numa ampla faixa de pulsos de voltagem que delinchem o "continuum Compton" (Figura 9). Pela Mecânica Quântica, produz-se que o mínimo no "continuum Compton", logo abaixo do pico fotoelétrico, é um máximo repentino onde as interações Compton são interrompidas, e

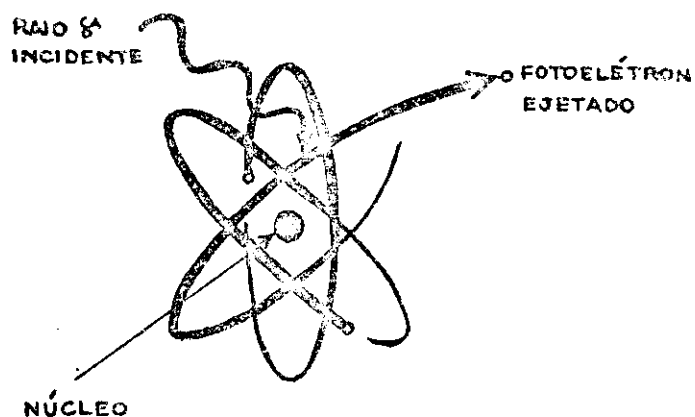


Figura 11 - Representação simplificada da interação entre um raio- γ e um elétron do orbital atômico, no efeito fotoelétrico. Ref.(79)

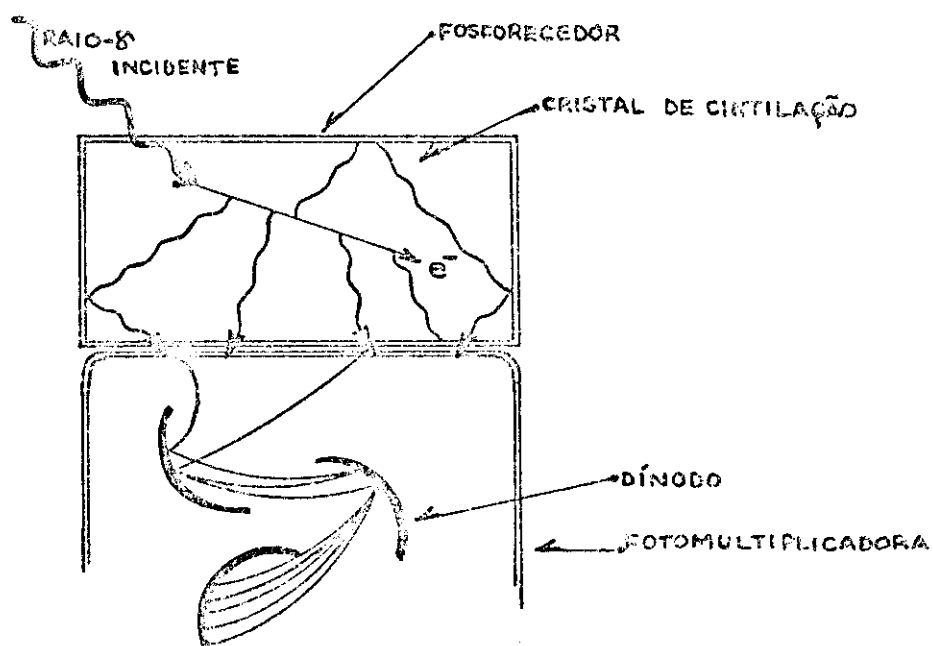


Figura 12 - Representação esquemática da produção de fótons de luz num detector de cintilação.

Ref(79)

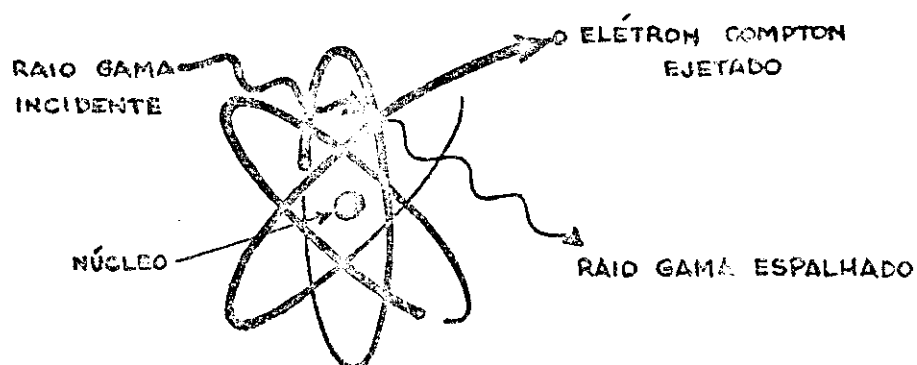


Figura 13 - Representação simplificada da interação entre um raio- γ e um elétron do orbital atômico, no efeito Compton. Ref.(79)

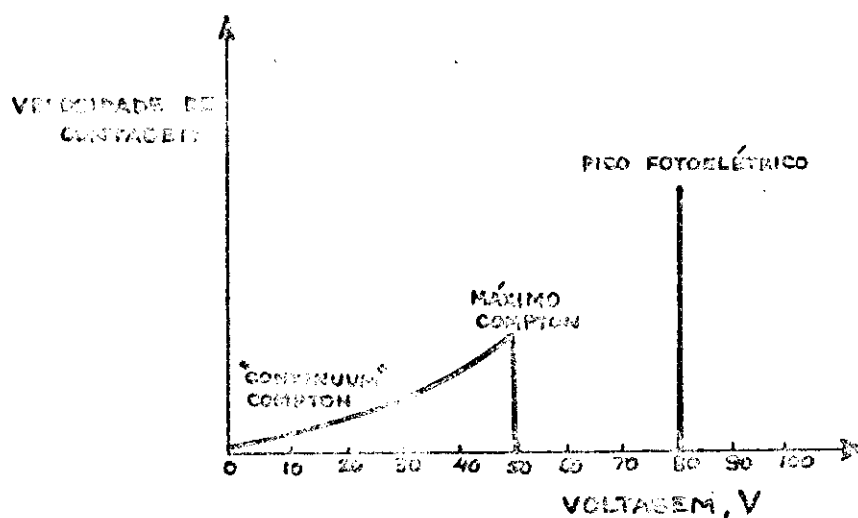


Figura 14 - Espectro de raios gama ideal para um isótopo emissor- γ típico. Ref.(79)

acima disto, a única interação que ocorre é o choque direto (fotoelétrico), do fóton com o elétron. Em geral, o efeito Compton é uma interferência indesejável e deve ser corrigida em medidas de misturas de isótopos emissores de radiação gama. Uma contribuição a mais à interferência de fundo é o ruído termoeletrônico, causado por emissão espontânea de elétrons do fotocátodo da fotomultiplicadora. Este ruído termoeletrônico somente é considerável quando se mede raios gama de energia muito baixa.

A partir de estudos teóricos detalhados dos efeitos fotoelétrico e Compton, seria certo prever que um detector ideal de raios gama daria um espectro como o da Figura 14 para um isótopo emissor de somente uma energia. Em outras palavras, o pico fotoelétrico seria uma linha fina (ao invés de uma banda simétrica), e o contínuum Compton aumentaria gradualmente de intensidade até o máximo, depois do qual não se observaria nenhum pulso de voltagem, até que o pico fotoelétrico fosse alcançado. A razão para isso, ou seja, para o fato de que um espectro real é mais parecido com a Figura 9 do que com a Figura 14 tem a ver com as características inerentes à instrumentação usada para as medidas.

Assim, o pico fotoelétrico é sempre observado como uma banda simétrica, em vez de uma linha fina, por duas razões:

- (i) Somente uma fração dos fótons de luz produzidos no cristal de cintilação resulta em elétrons ejetados do fotocátodo da fotomultiplicadora (ver Figura 11). Como regra geral, cerca de 10% dos fótons que batem no fotocátodo ejetam elétrons e, de fato, a porcentagem "flutua" aleatoriamente ao redor da porcentagem média. Então, esta flutuação aleatória da eficiência dos elétrons ejetados na fotomultiplicadora se manifestará como uma faixa aleatória de pulsos de voltagem na saída da fotomultiplicadora. Este processo contribui para um alargamento dos pulsos de voltagem ao redor de uma voltagem média ou verdadeira do pí

co fotoelétrico. O alargamento é simétrico, levando a uma curva normal, como acontece em qualquer processo estatístico ou aleatório.

- (ii) Ocorrem pequenas flutuações na fonte de alta voltagem que controla o ganho da fotomultiplicadora, do pré-amplificador e do amplificador linear (ver Figura 7). A fonte de alta voltagem, deve ser excepcionalmente estável, já que mesmo pequenas flutuações na voltagem dos vários dínodos da fotomultiplicadora afetarão muito o ganho, causando assim uma variação na voltagem de saída da fotomultiplicadora. Um bom espectrômetro tem uma fonte de alta voltagem que é estável dentro de 0,1% ou menos, num período de 24 horas.

III . A . 1 . d . Condições para Contagem de ^{57}Co e ^{60}Co

Os radionuclídeos ^{57}Co e ^{60}Co , em seus decaimentos, são emissores gama e, sendo assim, podem ser analisados por espectroscopia de raios gama. Seus esquemas de decaimento estão representados nas Figuras 15 e 16, para ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente.

Para a determinação da radioatividade com o espectrômetro, foi necessário primeiramente realizar-se uma calibração do sistema para a obtenção da faixa ideal de voltagem para as contagens. Para isso, usou-se o radionuclídeo césio-137, emissor gama de 0,662 MeV. A partir das condições do aparelho ajustadas para o césio-137, o amplificador linear foi calibrado para as contagens dos emissores ^{57}Co e ^{60}Co .

As partes integrantes do sistema monocal modular usado para a contagem da atividade dos radionuclídeos foram :

- Detector de cintilação sólido formado por um cristal de NaI(Tl) de dimensões 2" X 2", tipo "poço", da BICRON, com blindagem de chumbo.

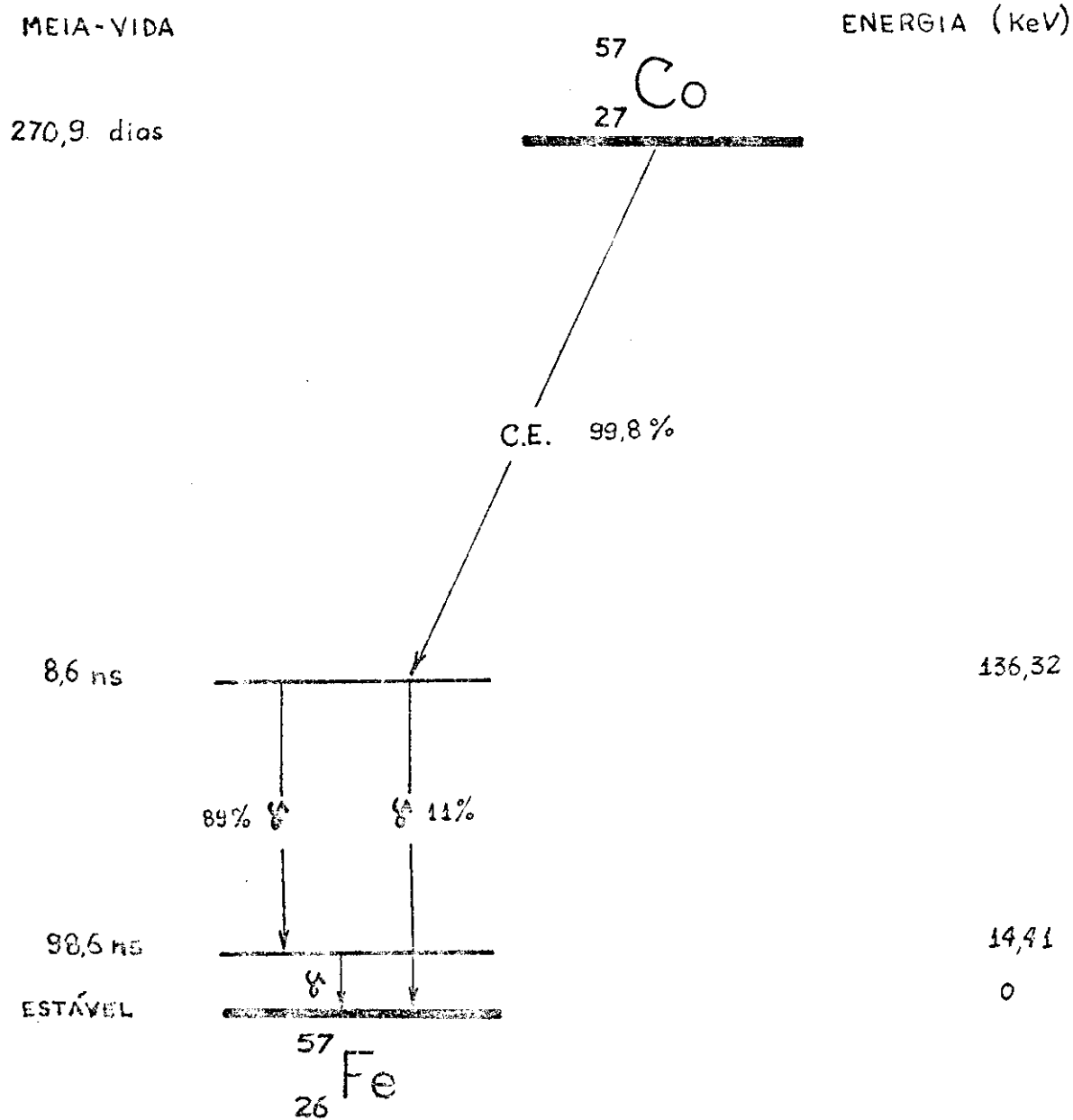


Figura 15 - Esquema de decaimento do $^{57}_{27}\text{Co}$ para $^{57}_{26}\text{Fe}$ por captura eletrônica (C.E.). (Ref. 80)

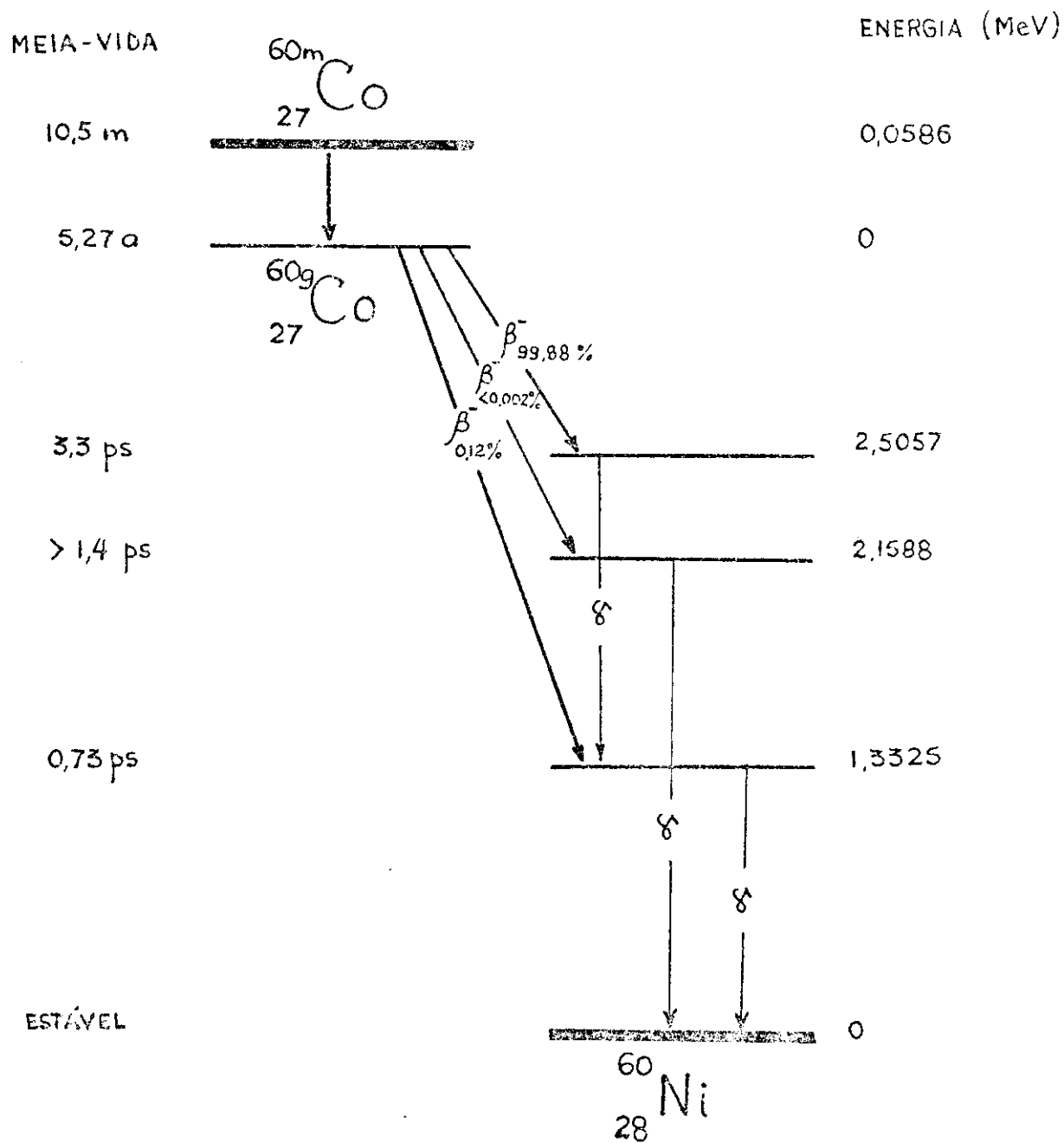


Figura 16 - Esquema do decaimento do $^{60}_{27}\text{Co}$ para $^{60}_{28}\text{Ni}$ por emissão $-\beta$
(Ref. 81)

- Pré-amplificador , HEWLET-PACKARD, modelo 5554A ✓
- Fonte de alta voltagem, ORTEC, modelo 456 ✓
- Amplificador linear, ORTEC, modelo 472A ✓
- Analisador monocanal, HEWLET-PACKARD, modelo 5563A ✓
- Contador digital, ORTEC, modelo 776 ✓
- Medidor de velocidade de pulso, ORTEC, modelo 449-2

Realizando-se a calibração da escala de voltagem, foram estabelecidos o "ganho grosso" e o "ganho fino" do amplificador linear usado para contar ^{57}Co e ^{60}Co (Tabela 4).

Os espectros de raios gama para os dois núclídeos foram obtidos com o sistema monocanal nas condições estabelecidas para o "ganho" do amplificador linear, conforme foi descrito acima. Assim, foi colocado no poço do cristal de cintilação (ver Figura 7) uma fonte de um dos radionuclídeos. Para variar toda a escala de voltagem, escolheu-se uma "janela" fina correspondente a 5% da escala total. Sendo o total de 0 a 10 V, fixou-se a "janela" $\Delta E = 0,5\text{V}$. Colocou-se o discriminador de nível inferior Emin no seu valor mínimo e fez-se a contagem por 1 minuto (c.p.m.). Passou-se o botão Emin para um valor um pouco maior e a contagem foi novamente realizada. O Emin foi sendo variado, o que possibilitou a delineação do espectro total, ou seja, a variação da frequência de contagem em função da voltagem de 0 a 10 V. As Figuras 17 e 18 mostram os espectros obtidos para os radionuclídeos ^{57}Co e ^{60}Co , respectivamente.

Com estes espectros em mãos, pode-se escolher as "janelas" de voltagem nas quais a eficiência de contagem é máxima. Estas "janelas" foram usadas em todas as posteriores análises quantitativas de soluções contendo um dos radionuclídeos. Seus valores constam da Tabela 4.

Deve-se mencionar ainda que os valores de cada ponto nos espectros se referem à contagem da fonte de radiação propriamente dita, descontando-se o valor do ruído de fundo ("background") naquela voltagem.

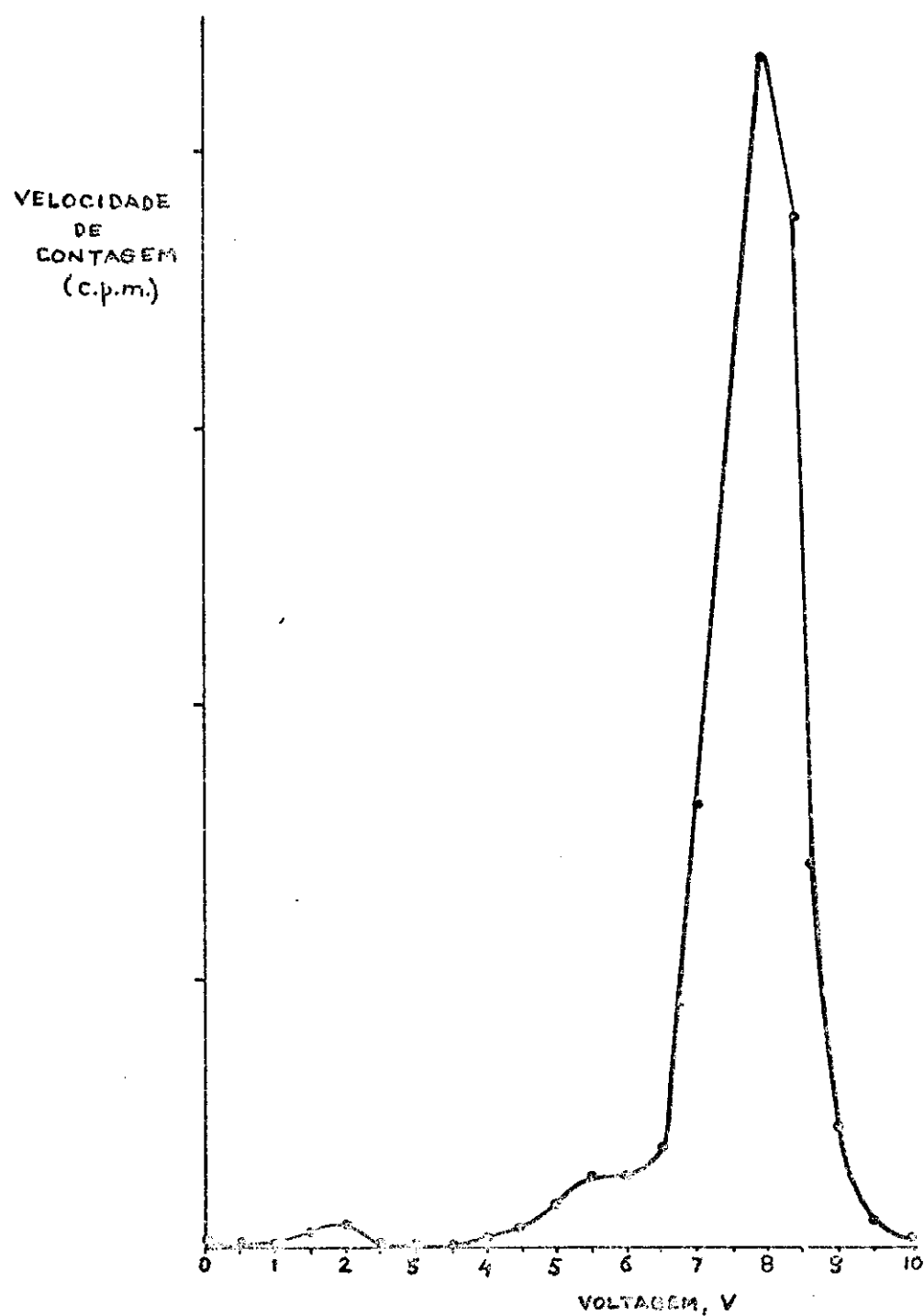


Figura 17 - Espectro de altura de pulsos de cobalto-57, usando-se o detector de NaI(Tl) . (As condições do sistema monocanal estão indicadas na Tabela 4).

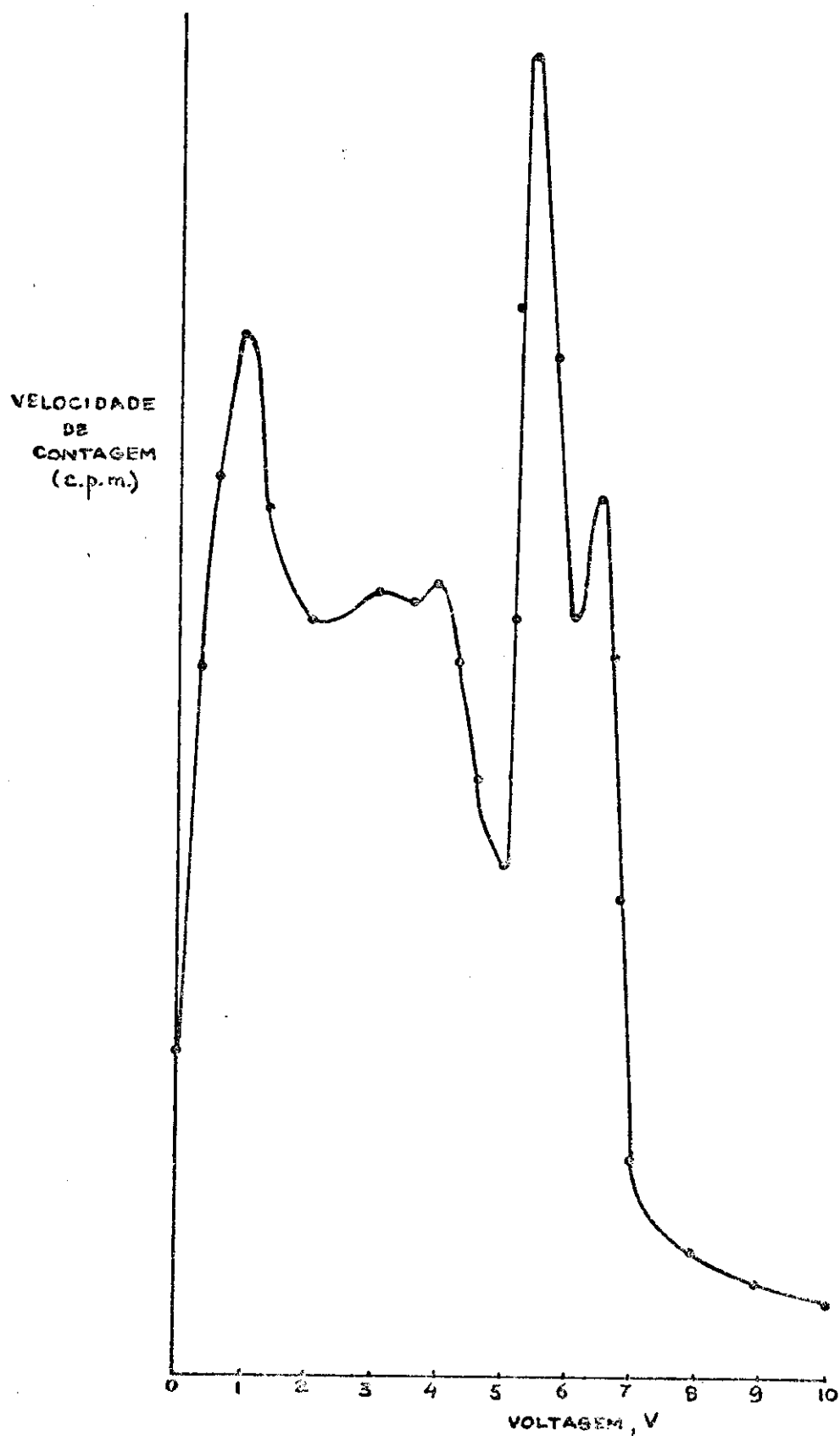


Figura 18 - Espectro de altura de pulsos de cobalto-60, usando-se o detector de NaI(Tl). (As condições do sistema monocanal estão indicadas na Tabela 4).

TABELA 4 - Condições de Contagem para ^{57}Co e ^{60}Co .

	Cobalto-57	Cobalto-60
Ganho Grosso	200	20
Ganho Fino	0,817	0,846
Discriminador Inferior (Emin)	7,00	5,00
Discriminador Superior (Emax)	9,00	7,00

III . A . 2 . Irradiações com nêutrons

A fonte de cobalto-60 neste trabalho, usada para a síntese de compostos marcados, foi obtida irradiando-se o sal $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ inativo com nêutrons, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (I.P.E.N.), em São Paulo. Foi realizada a reação nuclear representada por $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$, isto é,



Selec-se a vácuo, várias ampolas de vidro de 8 cm de comprimento, por 0,3 cm de diâmetro interno, contendo cada uma 0,6 g de carbonato de cobalto inativo.

O reator nuclear usado é do tipo "piscina", cuja fonte de nêutrons é a fissão nuclear do urânio-235.

A atividade produzida pela irradiação é calculada pela fórmula :

$$A = N_x \cdot \beta \cdot \phi_f \cdot (1 - e^{-\lambda t})$$

Os valores de cada parâmetro desta fórmula calculados para o carbonato de cobalto, assim como seus significados, estão na Tabela 5.

TABELA 5 - Valores dos parâmetros usados no cálculo da atividade produzida após irradiação do $\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ com nêutrons

PARÂMETRO	SIGNIFICADO	VALOR	UNIDADE
N	Número de núcleos-alvo de cobalto-59	$5,54 \times 10^{21}$	átomos de ^{59}Co
ϕ	Fluxo de nêutrons no reator nuclear	5×10^{12}	nêutrons. $\text{cm}^{-2}.\text{s}^{-1}$
σ_y	Secção de choque do ^{59}Co para nêutrons	37×10^{-24}	cm^2
λ	Constante de desintegração do $^{60}\text{Co} = (\ln 2 / t_{1/2})$, onde $t_{1/2} = 5,27$ anos (meia-vida do ^{60}Co).	$4,17 \times 10^{-9}$	s^{-1}
t	Tempo de irradiação	6.000	s
A	Atividade produzida pela reação $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$	$2,57 \times 10^7$	desintegrações por segundo(dps)

III . A . 3 . Síntese dos Compostos $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2 \text{ e } 3$, sem Radioatividade

III . A . 3 . a . Síntese de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

O procedimento realizado para esta síntese é baseado no método descrito por Burstall e Nyholm (63). Os seguintes reagentes, em grau P.A., foram utilizados :

- cloreto de cobalto(II) hexaidratado - Carlo Erba
- 2,2'-dipiridila - Prolabo
- água oxigenada 30% - Merck
- ácido clorídrico - Carlo Erba
- ácido perclórico - Carlo Erba

As etapas para a síntese foram :

- Colocou-se em 50 ml de água destilada, 2,4 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 4,7 g de 2,2'-dipiridila.
- Aqueceu-se a mistura até completa dissolução.
- Resfriou-se a solução amarela escura e adicionou-se 10 ml de água oxigenada 30%, para oxidar o Co(II) a Co(III). Foram ainda adicionados 10 ml de HCl concentrado.
- Agitou-se a solução e, depois de 10 minutos, 50 ml de água destilada e 10 ml de HClO_4 60% foram colocados.
- A solução marrom foi concentrada em banho-maria até um volume reduzido (~ 10 ml), e os cristais amarelos de perclorato precipitaram após a solução ter permanecido em repouso por uma noite.
- Depois de filtrados, os cristais foram recristalizados em água quente, refiltrados e secados ao ar.

Para averiguar a identidade dos cristais preparados, usou-se três métodos: espectroscopia de absorção no visível, ultra-violeta e infravermelho. Os espectros visível e ultra-violeta da solução dos cristais em água, usando-se o instrumento DMR-21 Carl Zeiss, estão apresentados nas Figuras 19 e 20. Estes espectros apresentam os mesmos valores de comprimentos de onda de absorção dos registrados na literatura (84).

No caso da espectroscopia de absorção na região do infra-vermelho, a literatura não apresenta dados para comparação. As Figuras 21 e 22 registram os espectros infravermelho de duas porções do complexo. A primeira porção (Figura 21) é referente aos cristais preparados para este estudo e a segunda porção (Figura 22) refere-se a cristais já disponíveis no laboratório (73), usados para comparação. Emulsões em nujol foram preparadas para a obtenção destes espectros, os quais foram resolvidos usando-se o instrumento 337 Perkin Elmer.

III . A . 3 . b . Síntese de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$.

A síntese dos cristais com o cobalto no estado de oxidação (II), é baseada no método descrito por Burstall e Nyholm (63). Foram usados, em grau P.A., as seguintes reagentes :

- cloreto de cobalto(II) hexaidratado - Carlo Erba
- 2,2'-dipiridila - Prolabo
- perclorato de sódio - Merck
- álcool etílico - Merck

As etapas para a síntese foram :

- Dissolveu-se 0,6 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ em 25 ml de álcool etílico
- Ferveu-se a solução para remover o ar que poderia oxidar o Co(II)
- Adicionou-se uma solução quente de 2,0 g de 2,2'-dipiridila em 20 ml de álcool etílico

- Borbulhou-se nitrogênio por 15 minutos na solução avermelhada
- Foram colocados 50 ml de água, destilada e fervida (sem ar dissolvido)
- A precipitação ocorreu após a adição de 1,2 g de NaClO_4 e a solução permanecer no refrigerador por uma noite.
- Os cristais amarelo escuro de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$ foram recristalizados em água quente e posteriormente secados num dessecador, contendo sílica gel, a vácuo.

O espectro infravermelho dos cristais em nujol, está na Figura 24 e o visível, da solução dos cristais em água, na Figura 23. Os picos de absorção no visível concordam com a literatura (84).

III . A . 3 . c . Síntese de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$

A síntese de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$, segundo o método descrito por Waing e Martin (82) utilizou o complexo $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$ (já sintetizado como indica o item III.A.3.b), uma amálgama de sódio 2% e demais reagentes já mencionados.

A amálgama de sódio 2% foi preparada a partir do método de Fieser e Fieser (83). Assim, 0,3 g de sódio metálico foi colocado num frasco de fundo arredondado, de três gargalos, sendo os laterais ajustados para entrada e saída de nitrogênio, e o central, com um funil gotejante, onde colocou-se 15,0 g de mercúrio metálico. Cerca de 0,5 ml de Hg foi adicionado inicialmente sobre o sódio metálico e, ao mesmo tempo, o frasco de reação foi aquecido com uma chama até o início da reação. Uma vez alcançado este ponto, um pouco mais de aquecimento se fez necessário, para que a reação pudesse ser mantida através de pequenas adições de Hg, até que este se esgotasse. Ainda quente, a amálgama prateada foi triturada num almofariz e transferida imediatamente para um recipiente bem fechado, sob atmosfera de nitrogênio.

Com a amálgama de sódio 2% já preparada, pode-se passar à síntese do complexo $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$:

- Foram colocados 10 ml de uma solução 0,001 M de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$, 0,01 M de 2,2'-dipiridila e 0,01 M de NaClO_4 em álcool etílico, em um novo balão de três gargalos.
- Sob atmosfera constante de nitrogênio, adicionou-se 2 ml da amálgama de sódio 2%. O cobalto, na forma do complexo, foi reduzido de Co(II) a Co(I) .
- Os cristais azul escuro obtidos, depois de separados da amálgama, foram filtrados e lavados com solução alcoólica 0,01 M de 2,2'-dipiridila e secados a vácuo, em dessecador contendo sílica-gel.

Nas Figuras 25 e 26, encontram-se, respectivamente os espectros visível e infravermelho, concordantes com a literatura (84).

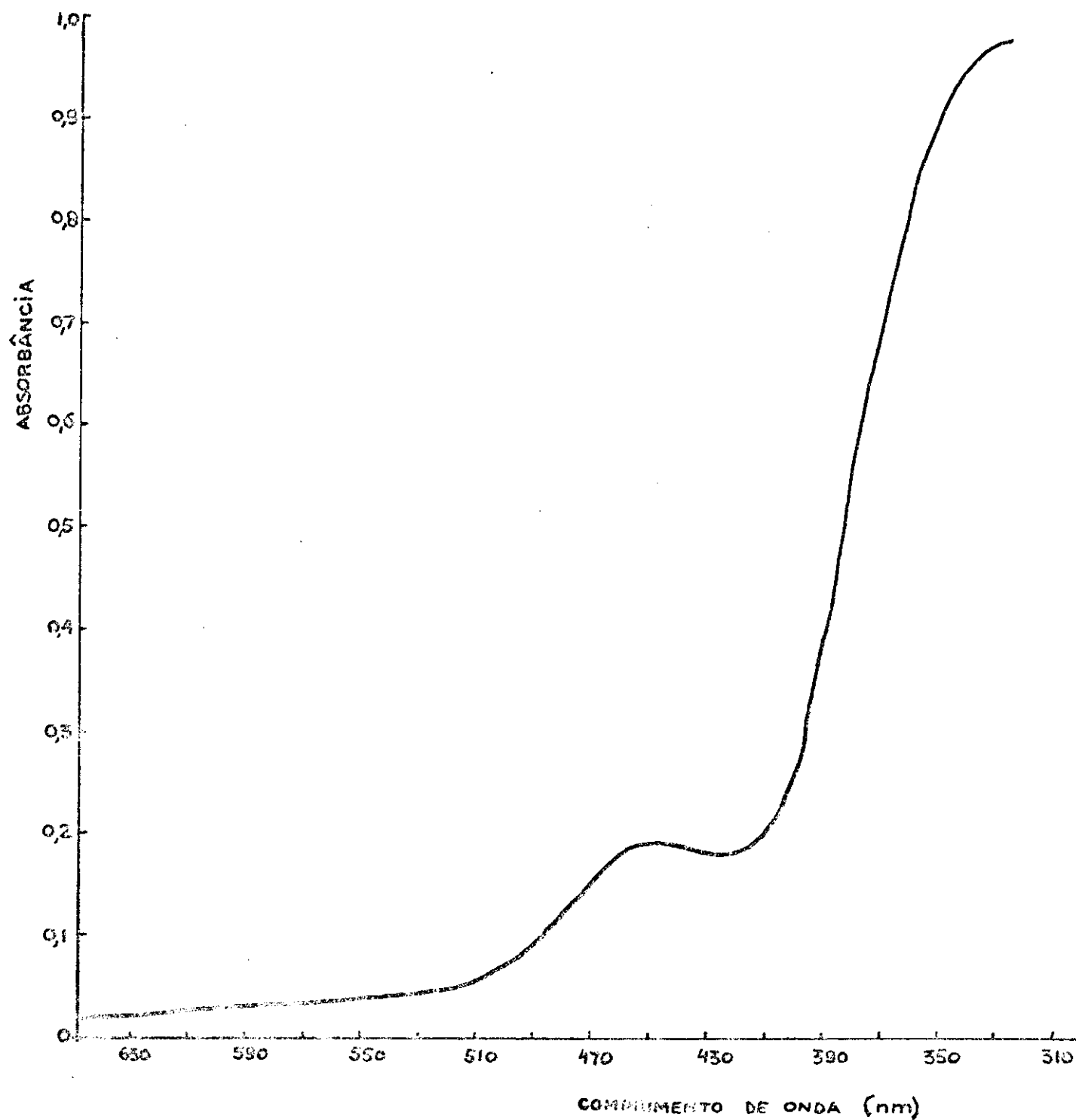


Figura 19 - Espectro na região visível da solução aquosa de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

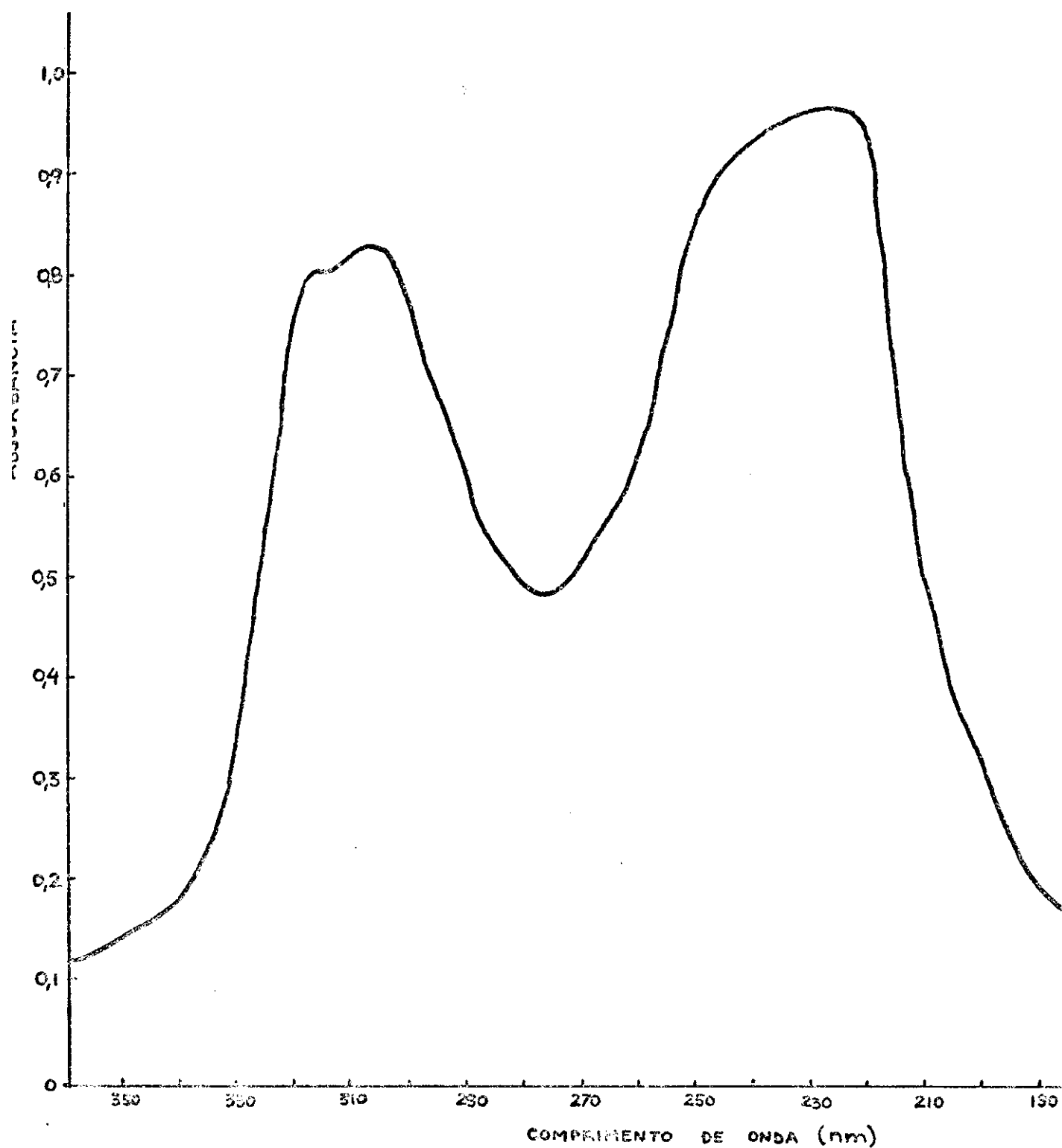


Figura 20 - Espectro na região ultra-violeta da solução aquosa de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

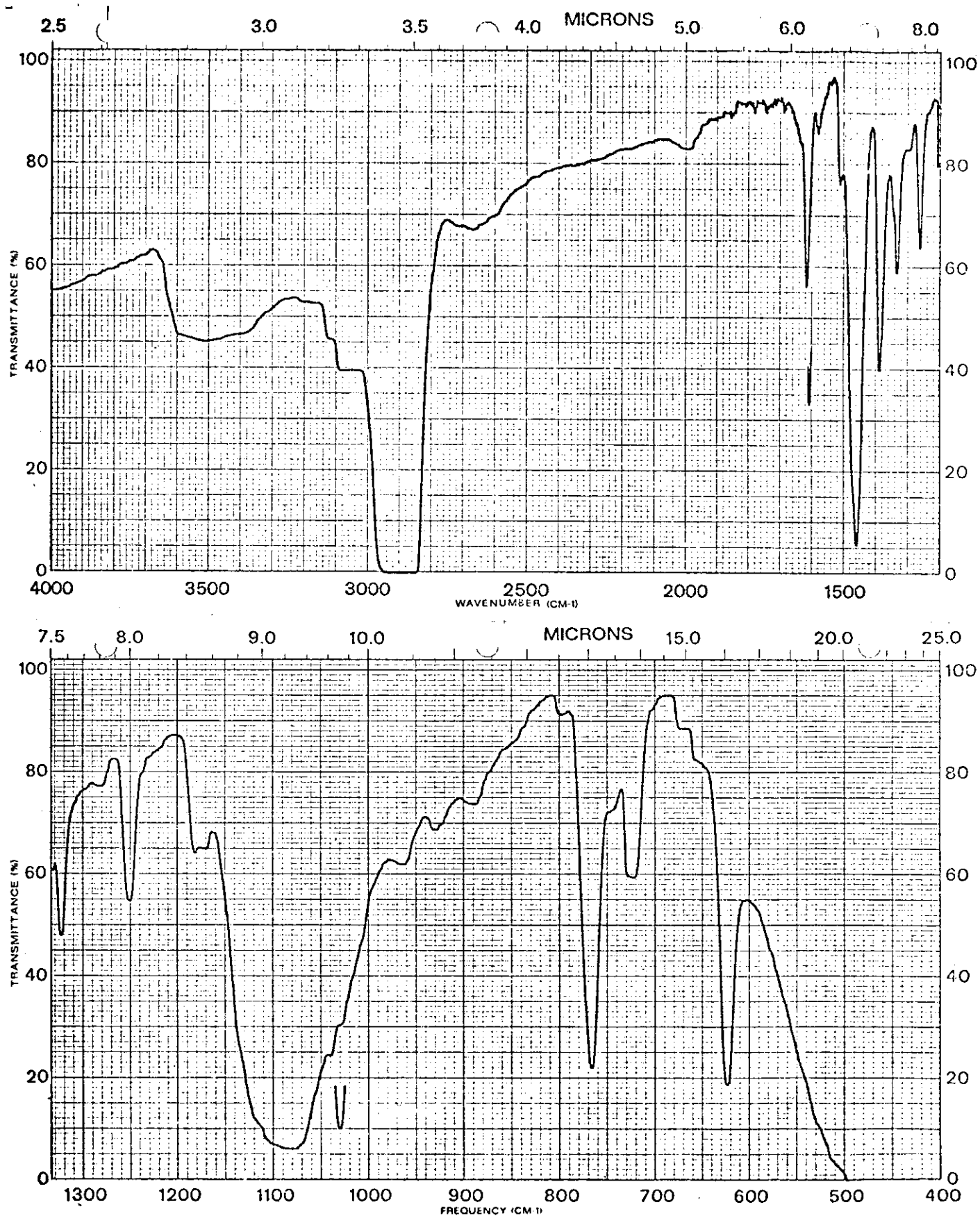


Figura 21 - Espectro infravermelho dos cristais de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ sistetizados neste trabalho (em nujol) .

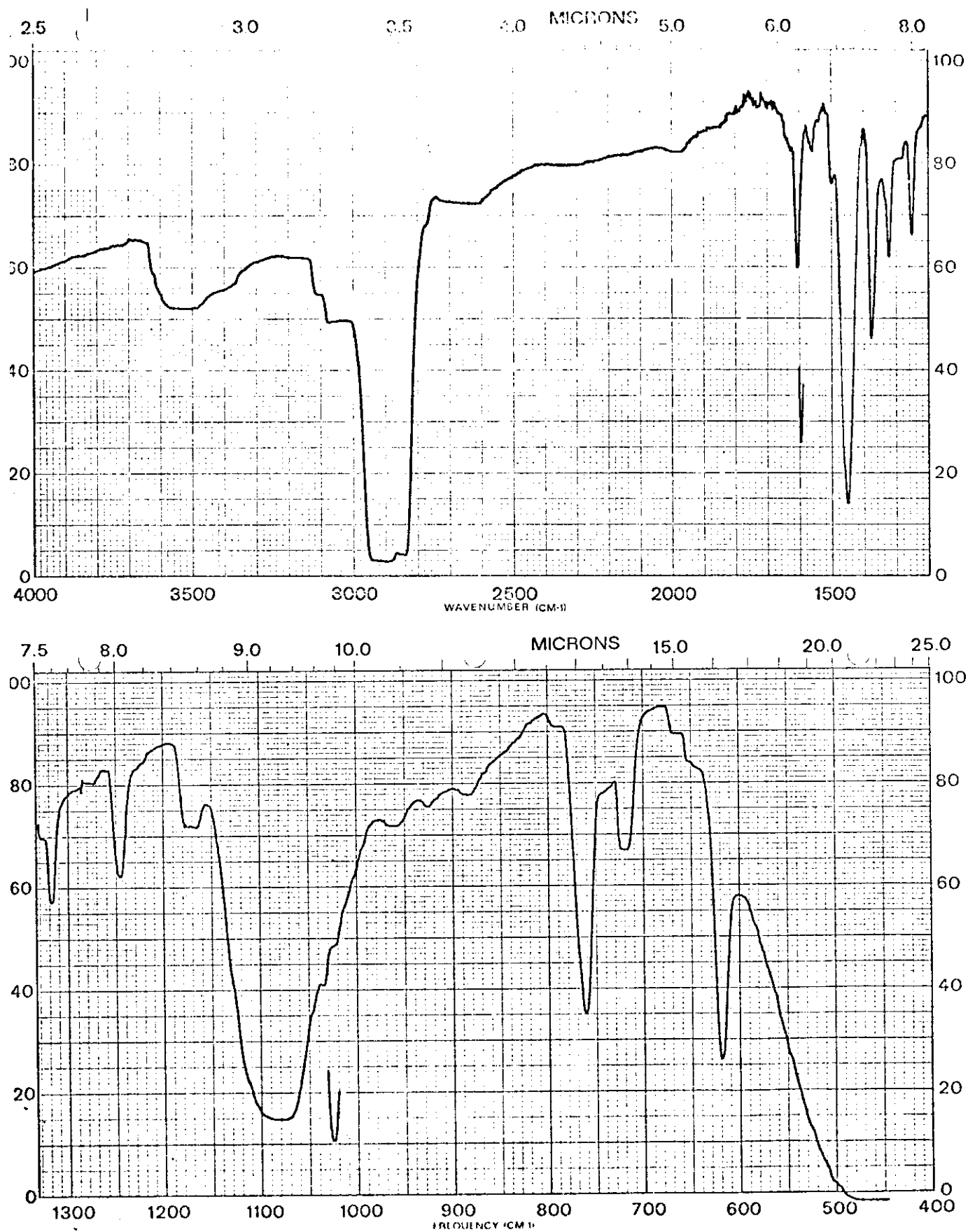
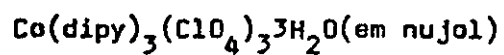


Figura 22 - Espectro infravermelho dos antigos cristais (73) da



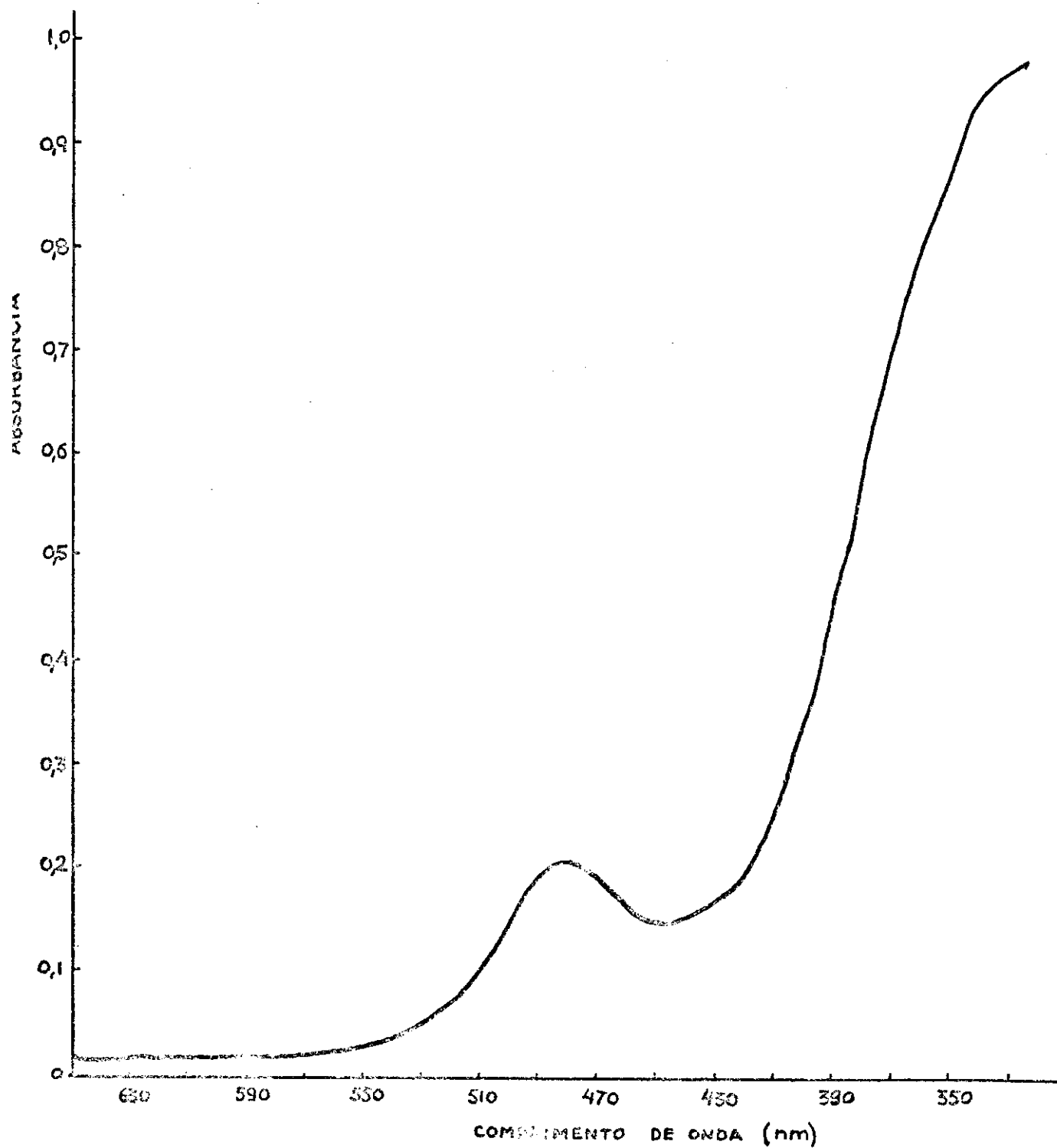


Figure 23 - Espectro na região visível da solução aquosa de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$

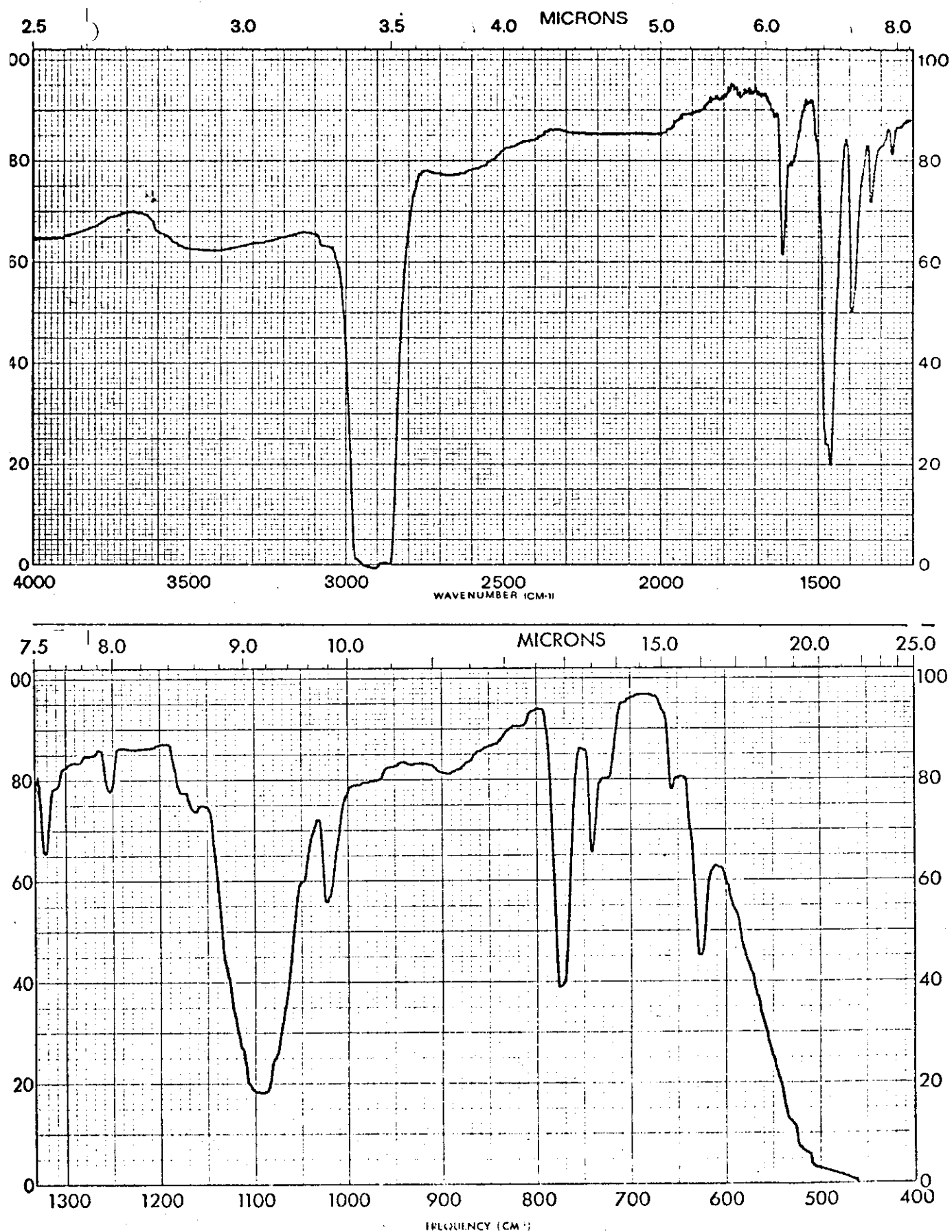


Figura 24 - Espectro infravermelho dos cristais de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$ (em nujol).

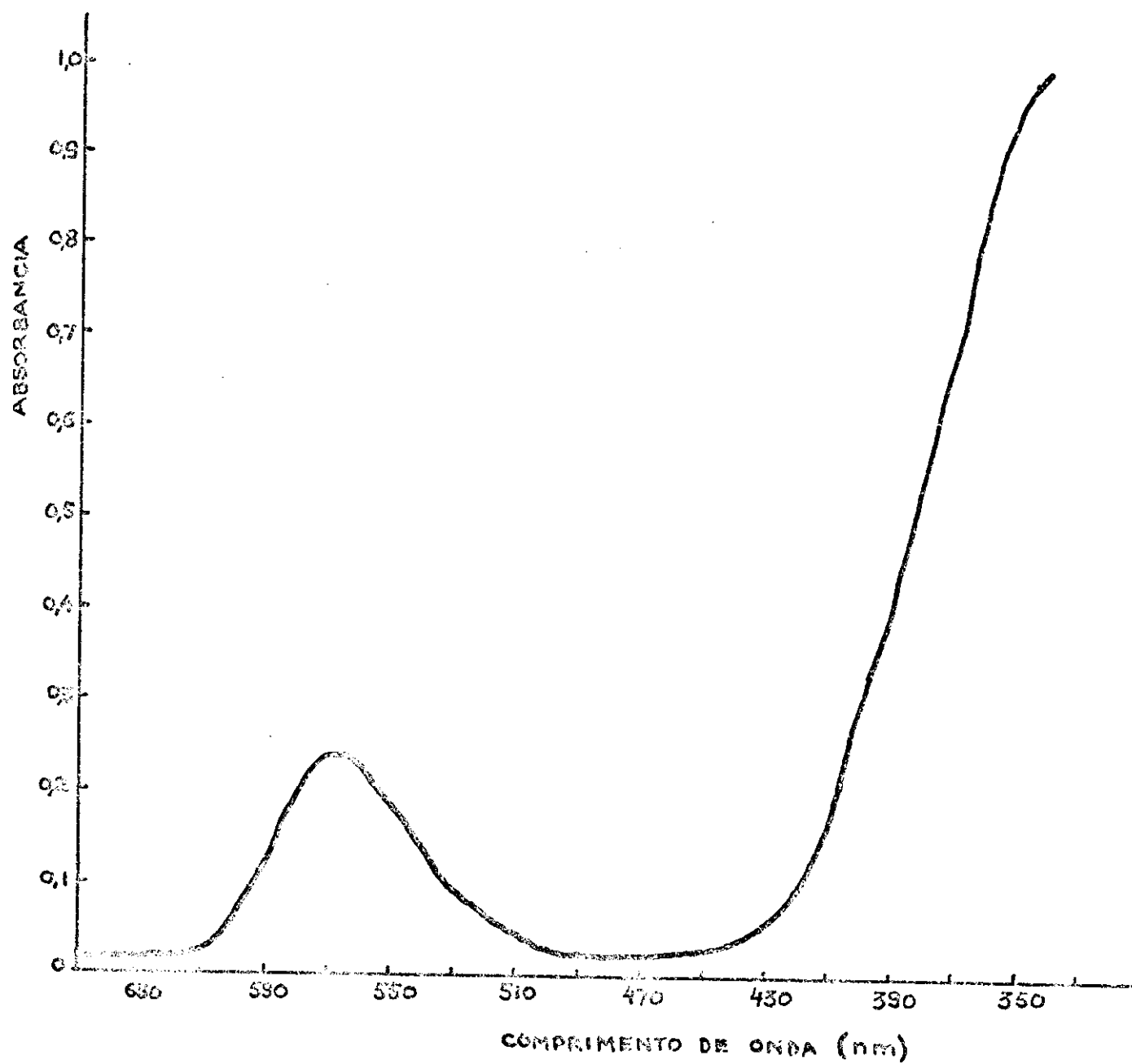


Figura 25 - Espectro na região visível da solução aquosa de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$

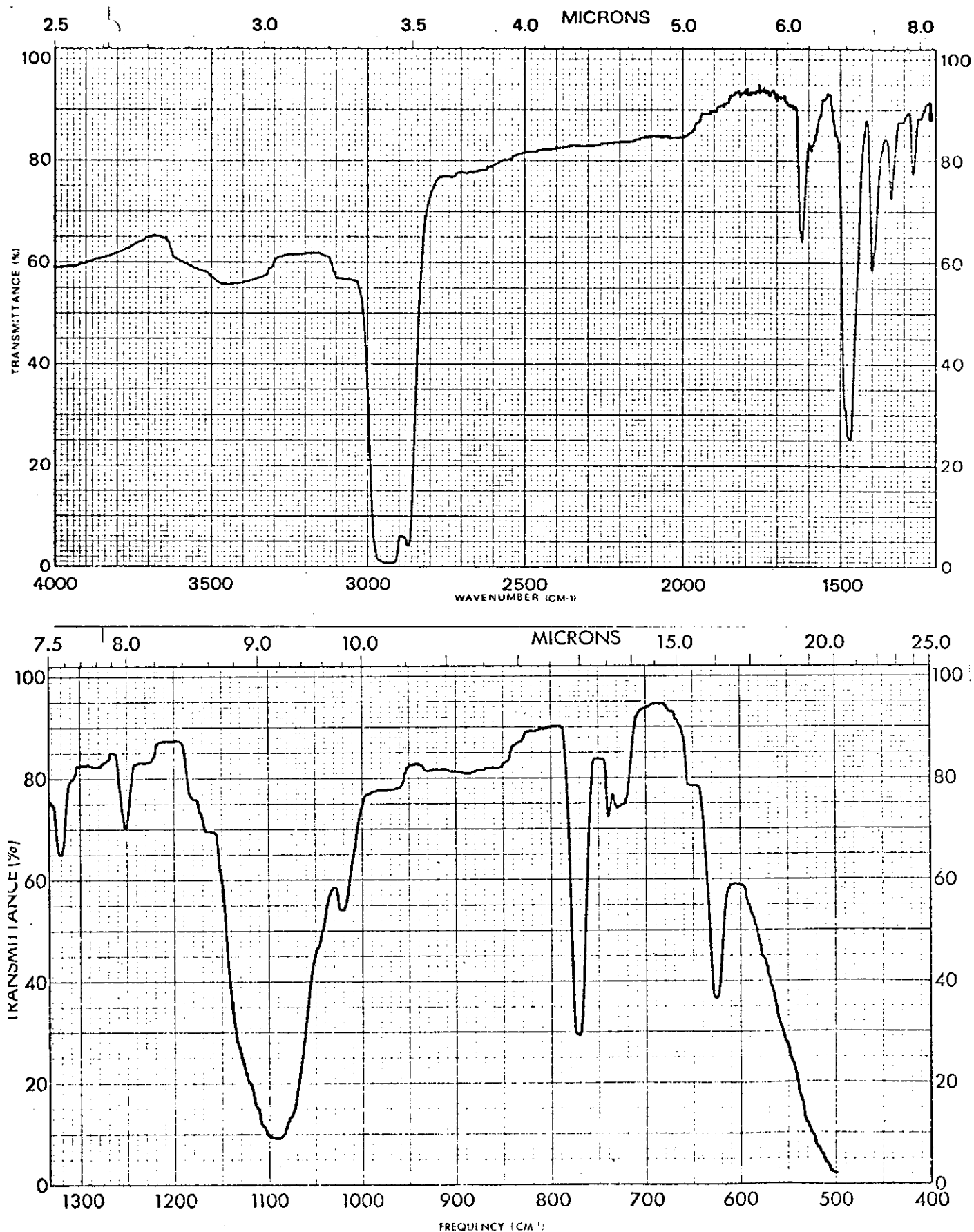


Figura 26 - Espectro infravermelho dos cristais de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$ (em nujol).

III . A . 4 . Síntese dos Compostos $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2 \text{ e } 3$, marcados com ^{60}Co

Dissolveu-se o $^{60}\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (irradiado com nêutrons, conforme descreve o item III.A.2) em HCl concentrado, a fim de se obter o $^{60}\text{CoCl}_2$, necessário para a síntese dos complexos marcados com cobalto-60. Obteve-se uma solução avermelhada, quando de início o carbonato era marron. Houve também liberação de gás. Isto mostrou que a reação



ocorreu, já que o cloreto hidratado é vermelho. Evaporou-se o HCl concentrado em excesso e a água produzida até a secar, quando os cristais passaram à cor azul ($^{60}\text{CoCl}_2$ desidratado).

Sintetizou-se então os compostos $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2 \text{ e } 3$, marcados com cobalto-60, isto é, $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, conforme os métodos já descritos para as sínteses dos materiais inativos (ítem III.A.3.a, III.A.3.b e III.A.3.c para os complexos nos estados de oxidação III, II e I, respectivamente). As colorações apresentadas por estes complexos marcados foram exatamente as mesmas apresentadas pelos cristais inativos.

III . A . 5 . Dopagem Superficial de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2 \text{ e } 3$, com cobalto-57 ou cobalto-60

Realizou-se dopagem superficial dos cristais, utilizando-se um método já desenvolvido no Laboratório de Radioquímica (85). O esquema da montagem empregada é ilustrado na Figura 27. Os dopantes cobalto-57 e cobalto-60, na forma $^{*}\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, dissolvidos em HCl 0,1 M, foram adquiridos através da New England Nuclear (N.E.N.) e o solvente metanol, Carlo Erba, foi destilado apropriadamente.

O procedimento da dopagem foi o seguinte:

- 150 μl do dopante $^{*}\text{CoCl}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ em HCl 0,1 M foi colocado num cadi

- nho de teflon de 3cm de comprimento por 1cm de diâmetro interno.
- Evaporou-se o solvente HCl 0,1 M, sob leve aquecimento, ficando somente o sal escuro de $^{*}\text{CoCl}_2$ no fundo do cadinho, usando-se uma placa de aquecimento.
 - Adicionou-se três gotas de HClO_4 concentrado sobre o sólido e evaporou-se novamente o solvente.
 - Dissolveu-se o sal $^{*}\text{Co}(\text{ClO}_4)_2$ produzido com algumas gotas de metanol.
 - Dispos-se 100 mg dos cristais hospedeiros $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2$ ou 3 , circularmente sobre uma pequena placa de vidro de dimensões 2×3 cm.
 - Adicionou-se algumas gotas da solução de $^{*}\text{Co}^{2+}$ em metanol, homogeneamente sobre os cristais.
 - Evacuou-se rapidamente o metanol, com a ajuda de vácuo (ver Figura 27).
 - Depois de completamente secos, os cristais foram colocados num pequeno tubo de vidro, o qual foi imediatamente acondicionado em congelador, até o seu devido uso. No caso do $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_1$, os cristais foram mantidos sob nitrogênio, no congelador.

III . A . 6 . Técnica de Recozimento

O recozimento dos cristais dopados foi feito unicamente por método térmico. Desta maneira, os cristais de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2$ ou 3 , dopados com $^{*}\text{Co}^{2+}$, foram aquecidos isotermicamente (mesma temperatura, por intervalos variáveis de tempo). A técnica de recozimento térmico é usada para o estudo da porcentagem de atividade nas possíveis formas do cobalto, em função da temperatura e do tempo, concomitantemente.

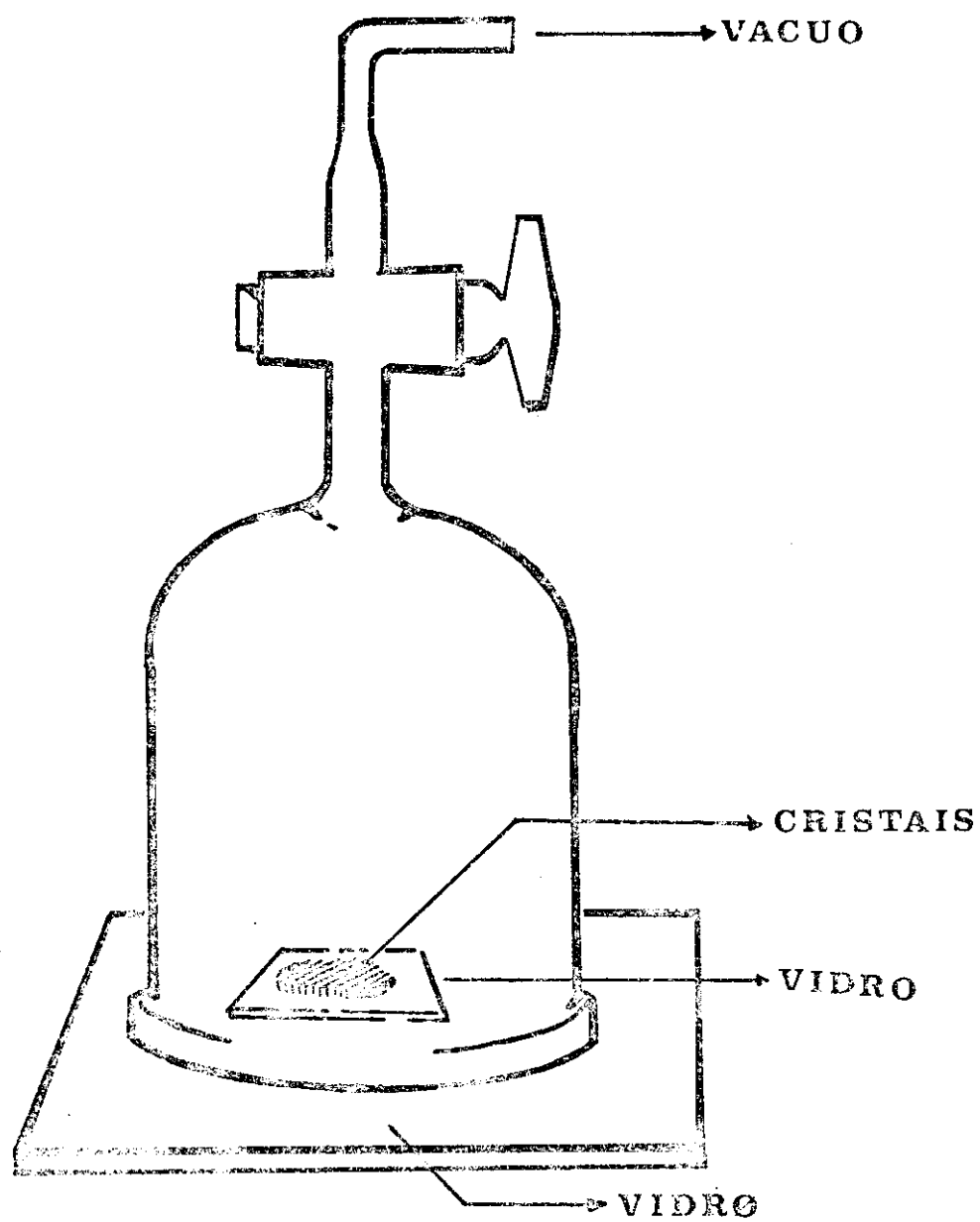


Figura 27 - Montagem utilizada nas dopagens (85) .

III . B . DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE

III . B . 1 . Testes de Solubilidade de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

A intenção deste trabalho é a análise das espécies produzidas após o recozimento dos cristais dopados, por via úmida, dissolvendo-se os mesmos. Na literatura (70,86), já existe o método que se baseia na dissolução dos cristais em HCl 9,0 M, o que poderia ser muito abrupto para os cristais.

Sendo assim, a primeira fase para a definição de um novo método de análise foi de realizar-se testes de solubilidade dos cristais em novos solventes. Os solventes usados foram :

- ácido clorídrico - Carlo Erba
- ácido perclórico - Carlo Erba
- dimetilsulfóxido - Carlo Erba
- dimetilformamida - Merck
- acetona - Carlo Erba

Entre os solventes inorgânicos, a solubilidade dos cristais foi testada em várias concentrações do solvente em água. Os testes de solubilidade foram feitos simplesmente pesando-se algumas miligramas dos cristais em um béquer, gotejando-se o solvente a ser analisado até a dissolução completa dos cristais e anotando-se o volume necessário . Os dados obtidos constam da Tabela 6.

III . B . 2 . Verificação da Integridade do Complexo após Dissolução

Só a alta solubilidade dos cristais em um dado solvente não é uma propriedade suficiente para se decidir se a dissolução é apropriada. Pode-se provocar rompimentos das ligações do complexo, ao invés de somente dissolvê-lo. Para testar a solução com o intuito de comprovar a integridade do comple

TABELA 6 - Testes de solubilidade do composto $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ em alguns solventes orgânicos e inorgânicos.

SOLVENTE	MASSA DE $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (ug)	VOLUME DE SOLVENTE (ml)	SOLUBILIDADE (g/l)
----------	--	----------------------------	-----------------------

(i) Solventes orgânicos :

DMF	37,12	0,25	148,48
DMSO	19,07	0,25	76,28
ACETONA	26,35	22,00	1,20

(ii) Solventes inorgânicos :

HCl 12M	25,71	0,20	128,55
6M	16,16	0,30	53,86
3M	23,34	0,65	35,89
2M	17,89	0,80	22,30
1,5M	28,73	1,50	19,15
HClO_4 11,7M	18,68	0,30	62,26
6 M	19,79	0,50	39,58
3 M	30,75	1,25	24,60
2 M	18,94	1,25	15,15

xo, o procedimento realizado foi o seguinte :

- a- Dissolveu-se os cristais em um dado solvente
- b- Obteve-se os espectros visível e ultra-violeta desta solução , usando-se para isso o instrumento DMR-21 Carl Zeiss.
- c- Eluiu-se 2 ml da solução por colunas de separação cromatográfica de troca iônica de 5 cm de enchimento, fazendo-se uso das resinas catiônica AG 50WX8, na forma H^+ , pré-tratada (87) e aniônica AG 1X8, na forma Cl^- , sem tratamento, sendo as duas com malha de 200-400 mesh.
- d- Obteve-se os espectros visível e ultra-violeta das soluções eluídas das colunas e analisou-se se houve ou não diferenciação entre os espectros deste item e os do item (b) acima.

O resultado obtido foi que, entre os solventes ácidos, houve uma tendência geral à diferenciação nos espectros depois da solução ser eluída , somente pela resina catiônica (ver Figura 28). O pico a 445 nm tendeu a diminuir conforme aumentou-se a concentração do solvente ácido, depois da solução ser eluída. Foram portanto descartados os solventes HCl e $HClO_4$, já que sua influência na dissolução do complexo é bastante acentuada.

Entre os solventes orgânicos, percebeu-se que :

- (i) Acetona proporciona solubilidade muito baixa, conforme indica a Tabela 6.
- (ii) Dimetilformamida, apesar de não alterar prontamente a solução dos cristais (fato evidenciado pela não alteração dos espectros), com o passar do tempo, a cor amarela da solução passou a rosada, indicando modificação da estrutura do complexo.
- (iii) Dimetilsulfóxido, além de apresentar alto poder de dissolução (da Tabela 6, 76,28 g/l), não provocou alteração nos espectros visível ou ultra-violeta, antes e depois das eluições cromatográficas.

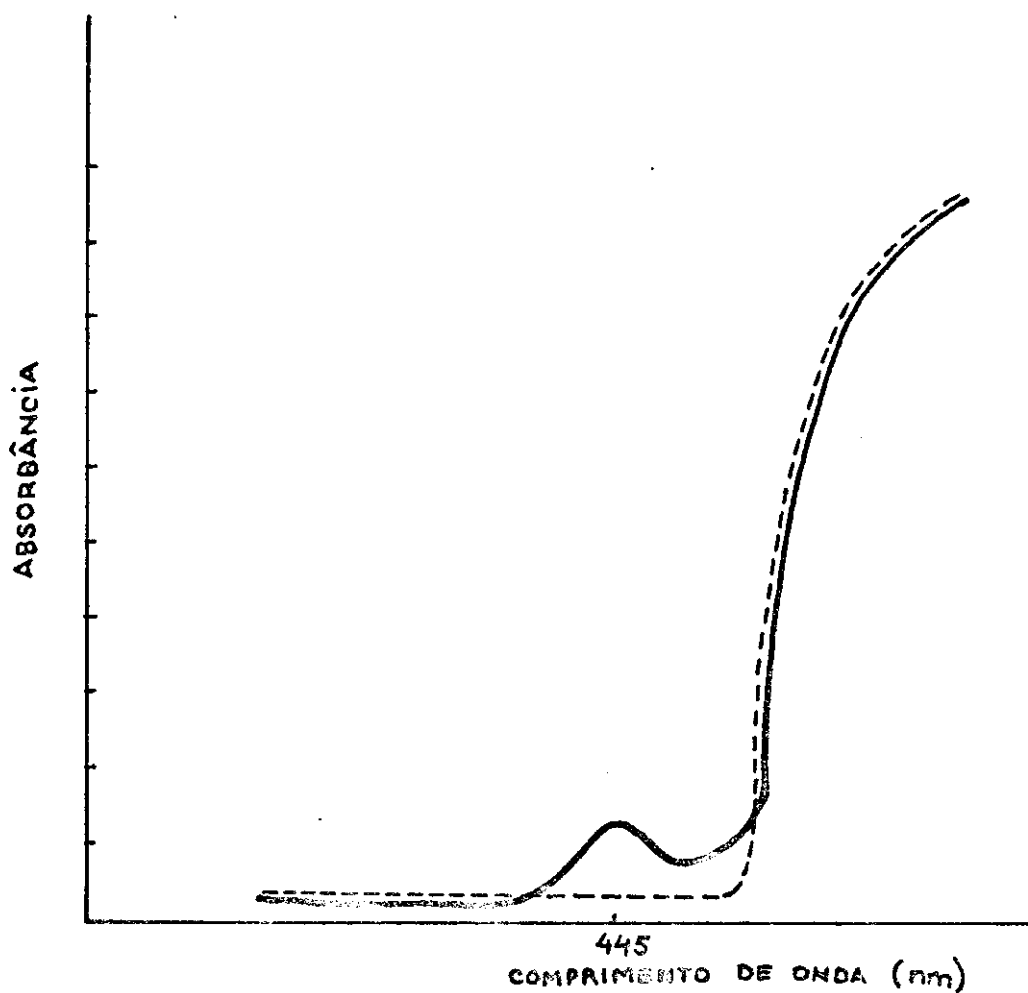


Figura 28 - Comportamento geral da solução de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ nos solventes HCl e HClO_4 na região visível do espectro eletromagnético.

(—) : cristais só dissolvidos nestes solventes

(----) : cristais dissolvidos e a solução eluída através da resina catiônica AG 50WX8 (forma H^+)

A conclusão desta etapa do trabalho é que, entre os solventes analisados, o mais adequado para o estabelecimento do novo método de análise por via úmida é o dimetilsulfóxido (DMSO).

Já que o solvente para a dissolução de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ foi determinado, fez-se necessário avaliar-se sua atuação na dissolução dos cristais contendo o átomo de cobalto nos estados de oxidação II e I.

Antes disso, no entanto, vale ser observada a coloração da solução apresentada por dissolução de cada tipo de complexo em DMSO e também em HCl 9,0 M, a título de comparação. A Tabela 7 mostra estas observações.

TABELA 7 - Coloração dos cristais e suas respectivas soluções

CRISTAIS	COR DO SÓLIDO	SOLUÇÃO EM HCl 9,0 M	SOLUÇÃO EM DMSO
$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	azul escuro	azul turquesa	azul turquesa
$\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3$	amarelo	amarelo	amarelo
$\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$	amarelo escuro	azul turquesa	amarelo
$\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$	azul escuro	azul turquesa	azul escuro

Repetiu-se os passos quanto à verificação da integridade do complexo, para os cristais com Co(II) e Co(I), após a dissolução com DMSO. Observou-se que a solução dos complexos não apresentam alteração nos espectros antes e depois da eluição cromatográfica.

III . B . 3 . Comportamento dos Compostos Marcados frente às Análises Radio-cromatográficas, usando-se HCl 9,0 M e DMSO como solventes .

Primeiramente, testou-se os cristais marcados (preparados segundo descreve o item III.A.4) usando-se o método de análise com HCl 9,0 M como solvente, já descrito na literatura (70,86). As mesmas etapas foram repetidas usando-se DMSO como solvente, para efeito de comparação entre os dois métodos.

O procedimento da literatura foi de certa forma alterado, já que os autores coletam somente duas grandes frações (de 5 ml cada) da coluna, uma contendo o próprio complexo com o solvente (o complexo não é retido pela resina) e outra contendo o $^{60}\text{Co}^{2+}$, eluído com HCl 0,1 M. Resolveu-se aqui manter a sequência de eluição, realizando no entanto, uma separação mais apurada, com a coleta de frações de volume menor.

Procedeu-se como se segue :

- Uma coluna de vidro conforme mostra a Figura 29, foi preenchida até 5 cm de sua capacidade com a resina aniônica AG 1X8, forma Cl^- , 200-400 mesh, mergulhada em água.

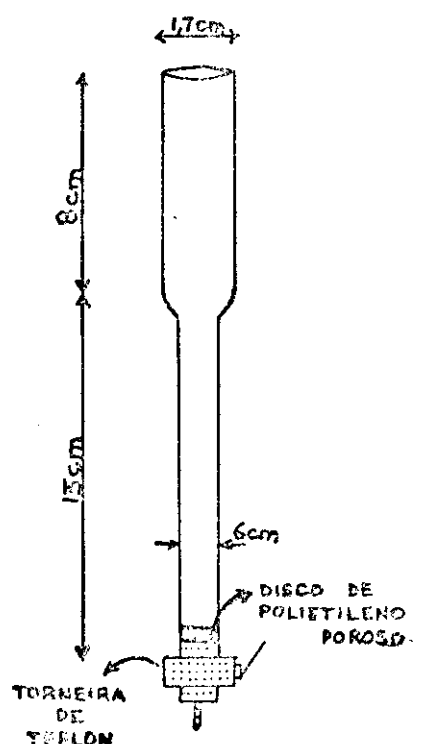


Figura 29 - Coluna de vidro usada nas separações cromatográficas

- Lavou-se a resina, já empacotada na coluna, com 10 ml do solvente (HCl 9,0 M ou DMSO).

- 10 mg de cristal marcado foi dissolvido em 2 ml do solvente e a solução foi deixada eluir pela coluna.

- Depois da eluição da solução, foram eluídos mais 3 ml do solvente puro e, em seguida, 5 ml de HCl 0,1 M.

- As frações coletadas foram de 0,5 ou 1,5 ml cada, usando-se o coletor automático de frações da ISCO, acoplado a um monitor de gotas, modelo 328 (Cada 0,5 ml de DMSO eluído correspondia a 24 gotas, enquanto 0,5 ml de HCl 0,1 M a 14 gotas).

- Fez-se a contagem de atividade em cada tubo contendo as frações, por um minuto cada um, usando-se o sistema monocanal calibrado com as condições estabelecidas para a contagem de cobalto-60 (ver Secção III.A.1.d).

Os resultados obtidos estão nas Figuras 30, 31 e 32 para os três complexos marcados com cobalto-60. A Tabela 8 dá uma comparação entre as atividades eluídas com HCl 0,1 M, isto é, o cobalto marcado livre de ligantes (o qual é eluído no 2º pico do radiocromatograma).

Tabela 8 - Comparação entre as porcentagens de atividade eluídas com HCl 0,1M na forma de ^{60}Co livre de ligantes, usando-se as análises cromatográficas com os solventes HCl 9,0 M e DMSO

COMPOSTO MARCADO	% de atividade na forma de ^{60}Co livre (2º pico)	
	SOLVENTE HCl 9,0 M	SOLVENTE DMSO
$^{60}\text{CoCl}_2$	100%	100%
$^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3$	0,2%	0,3%
$^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_2$	97,0%	37,2%
$^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_1$	100%	100%

Para fins de comparação, também foi feita a análise radiocromatográfica com os cristais de $^{60}\text{CoCl}_2$ anidro (preparado na Seção III.A.4), dissolvido tanto em HCl 9,0 M como em DMSO (ver Figura 33 e Tabela 8).

A conclusão a que se chega ao estudar o comportamento dos cristais marcados frente às análises cromatográficas é de que o DMSO se mostra realmente mais adequado em sua função como solvente. Esta conclusão se fundamenta no fato de que o HCl 9,0 M parece destruir o complexo com cobalto(II), já que pela Figura 31, o pico correspondente à forma $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ (1º pico) desaparece ao se dissolver os cristais com HCl 9,0 M.

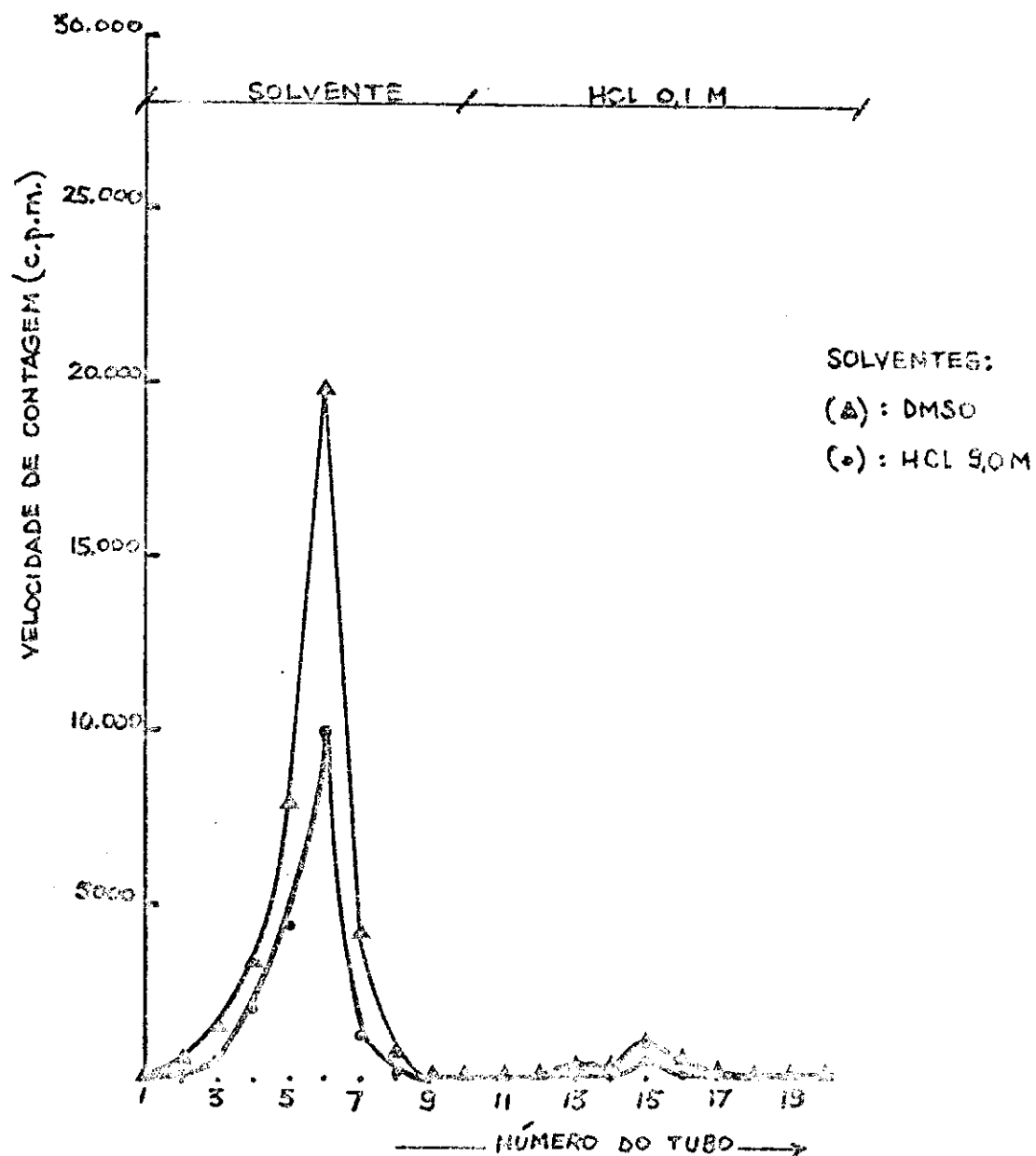


Figura 30 - Radiocromatogramas de $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dissolvido em HCl 9,0 M e DMSO.

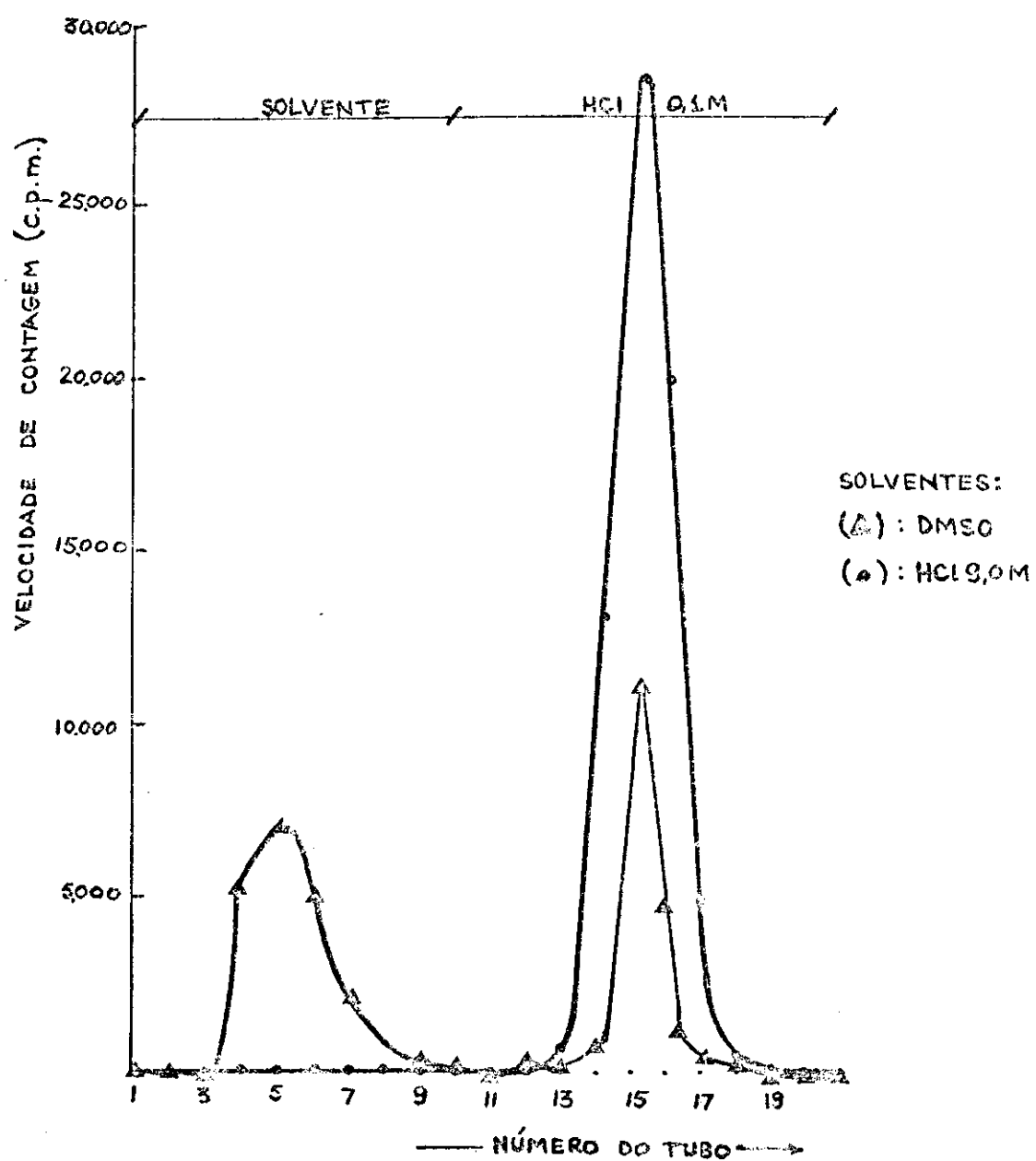


Figure 31 - Radiocromatogramas de $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_2$ dissolvido em HCl 9,0 M ou DMSO.

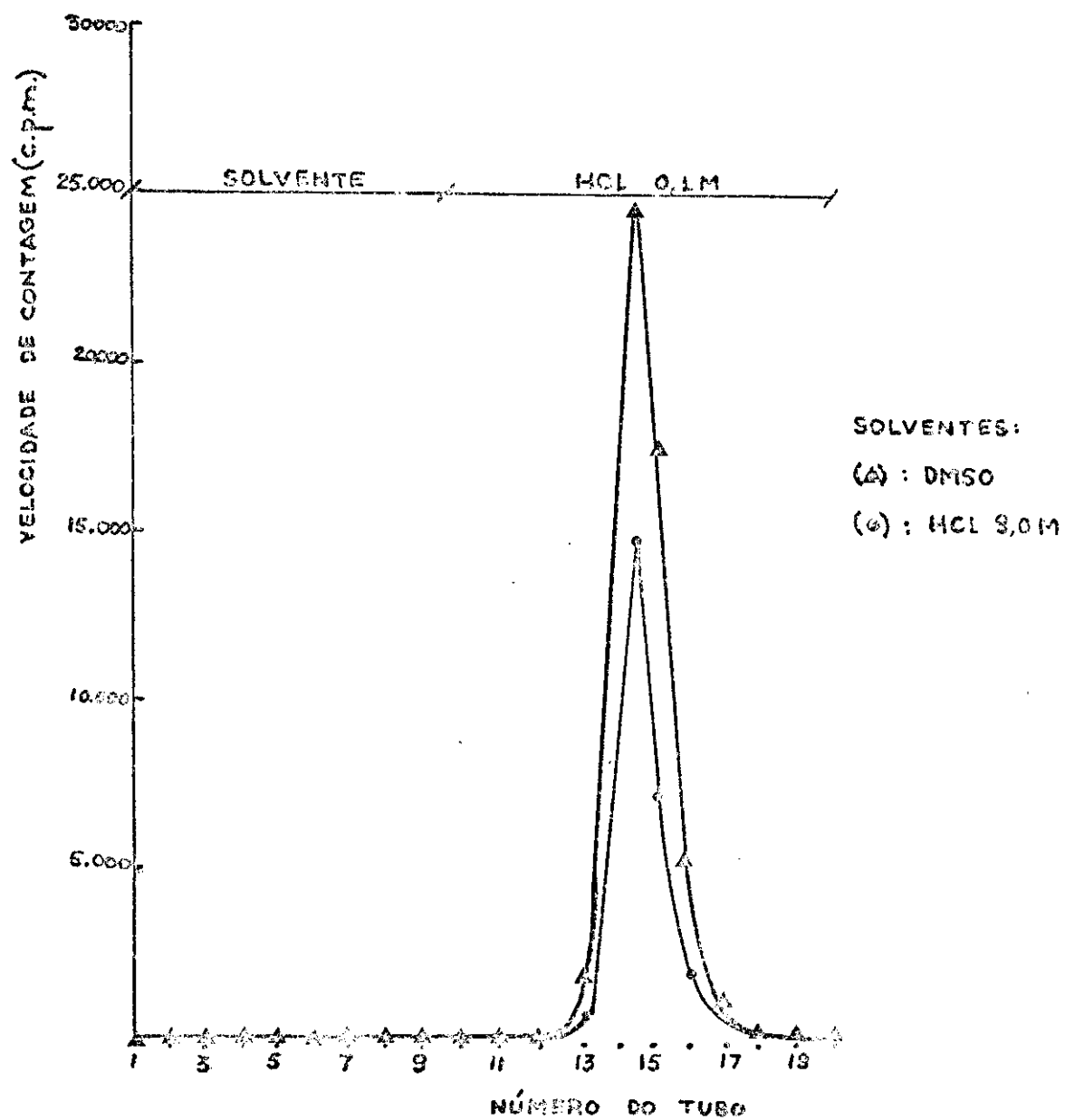


Figura 32 - Radiocromatogramas de $^{60}\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3$ dissolvido em HCl 9,0 M ou DMSO.

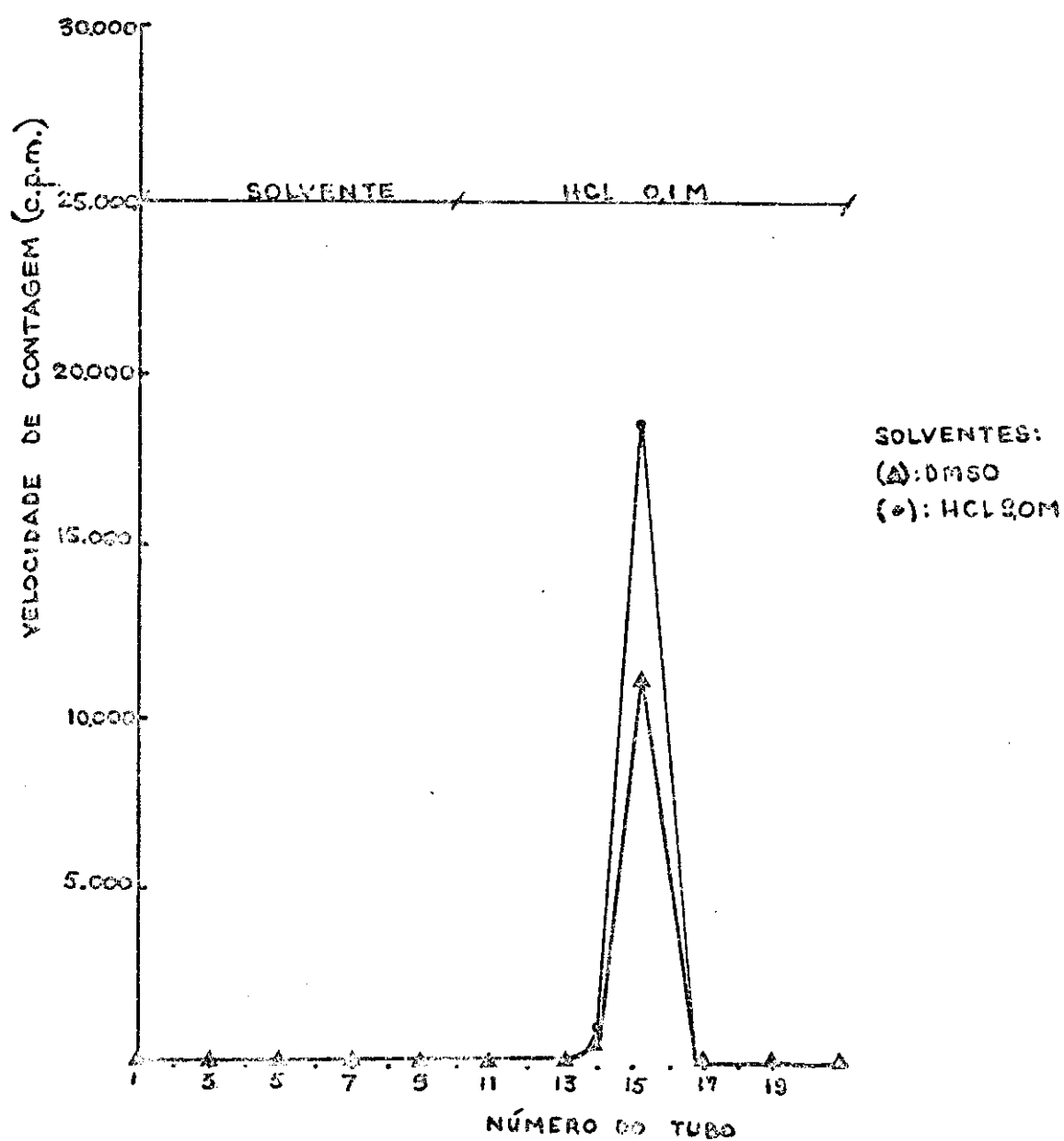


Figura 33 - Radiocromatogramas de $^{60}\text{CoCl}_2$ dissolvido em HCl 9,9 M ou DMSO.

III . C . ESTUDOS COM CRISTAIS DE $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ DOPADOS

III . C . 1 . Teste dos métodos de análise com os cristais dopados

Os métodos de análise usando-se os dois solventes, HCl 9,0 M e DMSO, foram aplicados para a eluição de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado com cobalto-57. A dopagem foi realizada conforme descreve a Seção III.A.5. Os cristais dopados foram retirados do congelador e analisados conforme é descrito na Seção III.B.3 para os cristais radiomarcados, usando-se os dois solventes. Este teste foi realizado para a verificação de uma possível influência externa nos cristais dopados, o que poderia provocar a transferência de atividade do dopante $^{57}\text{Co}^{2+}$ para a forma do composto-pai, isto é, $^{57}\text{Co(dipy)}_3^{3+}$, antes mesmo de se aplicar qualquer processo de recozimento. Com isso, mediu-se a retenção inicial na forma do composto-pai.

Os resultados obtidos estão na Tabela 9 e na Figura 34 para o método usando HCl 9,0 M como solvente e na Tabela 10 e Figura 35 para o método usando DMSO como solvente.

Verifica-se pelos dados, que no caso de HCl 9,0 M, a atividade na forma do dopante $^{57}\text{Co}^{2+}$ se apresenta como 93,6% da atividade total eluída e, no caso de DMSO, a atividade nesta forma fica com 96,3% da atividade total. Em outras palavras, estes resultados mostram que a retenção inicial é de 6,4% quando analisada com HCl 9,0 M e de 3,7% quando analisada com DMSO.

TABELA 9 - Radioatividade nas frações (1,5 ml cada) após a cromatografia em coluna aniônica AG IX8(Cl⁻) de Co(dipy)₃(ClO₄)₃·3H₂O, dopado com ⁵⁷Co²⁺ e dissolvido em HCl 9,0 M

TUBO	ELUENTE	c.p.m. (corrigida)
1	----- ↑ HCl 9,0 M ↓ ----- Y ^ -----	294
2		570
3		573
4		522
5		598
6		588
7		570
8	----- HCl 0,1 M ↓ -----	61002
9		1026
10		98
11		64
12		15
13		18
14		21
15		21
16		24
17		9
18		30
19		12
20		27
Tubo com resina	----- ↓ -----	156

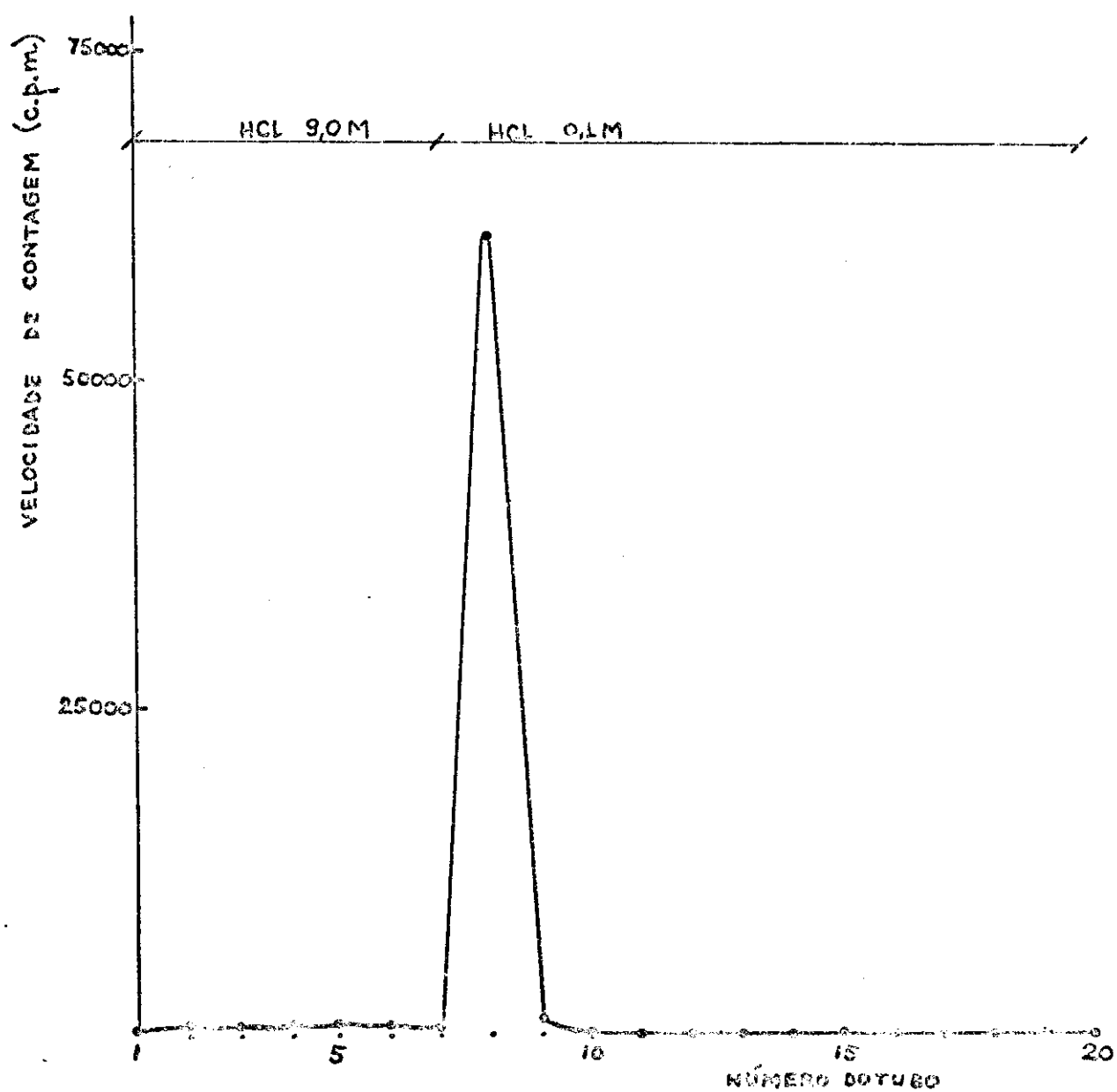


Figura 34 - Radiocromatograma referente à análise em coluna aniônica AG 1X8 (forma Cl^-) de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado com $^{60}\text{Co}^{2+}$ e dissolvido em HCl 9,0 M

TABELA 10 - Radionatividade nas frações (1,5 ml cada) após a cromatografia em coluna aniônica AG 1XB(Cl⁻) de Co(dipy)₃(ClO₄)₃·3H₂O, do podo com ⁵⁷Co²⁺ e dissolvido em DMSO

TUBO	ELUENTE	c.p.m. (corrigida)
1	↑	110
2		122
3		285
4	DMSO	398
5		402
6		572
7	↓	522
8	↑	61453
9		975
10		54
11		32
12		19
13		25
14	HCl 0,1 M	21
15		14
16		22
17		28
18		21
19		19
20		16
Tubo com resina	↓	54

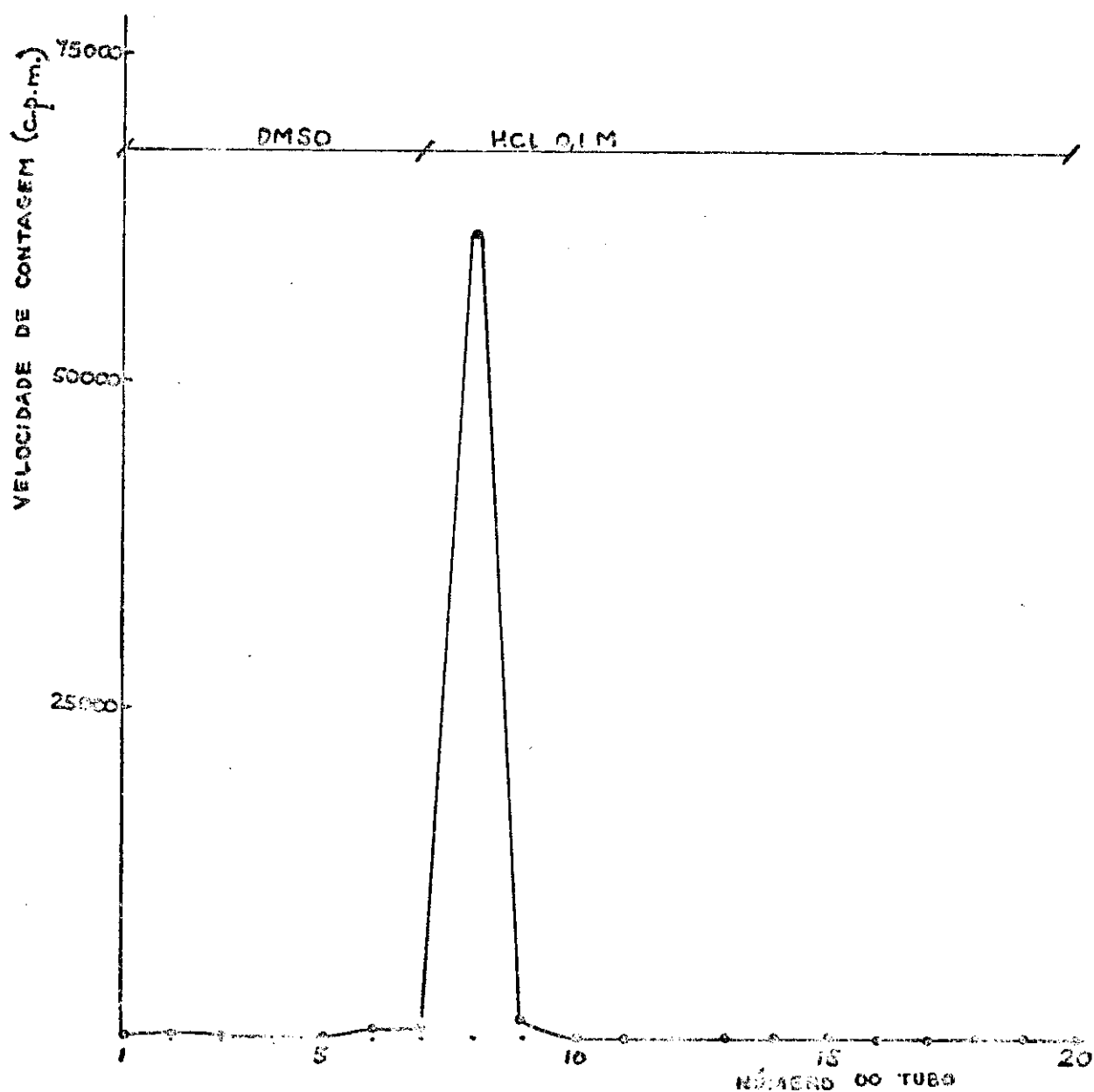


Figura 35 - Radiocromatograma referente à análise em coluna aniônica AG 1X8 (forma Cl^-) de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado com $^{60}\text{Co}^{2+}$ e dissolvido em DMSO

III . C . 2 . Estudo do Efeito da Adição do Quelante 2,2'-dipiridila à Solução dos Cristais de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Dopados.

Esta etapa foi proposta a fim de se observar a reformação das possíveis espécies distintas do composto-pai em solução, $^{57}\text{Co(dipy)}_3^{3+}$, que estariam se comportando como o mesmo. Se houver possibilidade de ruptura de ligações Co-N neste complexo, durante ou após a dissolução, a adição do quelante 2,2'-dipiridila à solução pode provocar a reformação para a estrutura do pai, aumentando a retenção inicial nesta forma.

Foram preparadas várias soluções com diferentes concentrações de 2,2'-dipiridila em DMSO e, em cada uma delas, foram dissolvidos 10 mg do complexo dopado. Tendo o DMSO como solvente, foram realizadas separações radiocromatográficas usando o método usual (Secção III.B.3), para verificar a variação da retenção da atividade na forma-pai (1º pico no radiocromatograma), em função da concentração de 2,2'-dipiridila. A Tabela 11 e a Figura 36 são referentes aos resultados desta análise.

III . C . 3 . Complexação de 2,2'-dipiridila com $^{60}\text{Co}^{2+}$ livre em DMSO.

A possibilidade de complexação de $^{60}\text{Co}^{2+}$, livre em solução, com o quelante 2,2'-dipiridila, quer adicionado, quer proveniente da decomposição dos cristais, foi verificada. Preparou-se soluções, em DMSO, de concentração fixa de $^{60}\text{Co}^{2+}$, variando-se a concentração do quelante.

Pesou-se várias porções de 10 mg de $^{60}\text{CoCl}_2$ (preparado a partir de $^{60}\text{CoCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, irradiado com nêutrons, Secção III.A.2) e dissolveu-se este sal em 2 ml de soluções de concentrações conhecidas de 2,2'-dipiridila em DMSO. Foram realizadas as análises radiocromatográficas destas soluções, conforme o método já descrito (Secção III.B.3). Os resultados que mostram a porcentagem de atividade na "suposta" forma do composto-pai, isto é, a quantidade de atividade eluída no 1º pico, está na Tabela 12 e Figura 37.

TABELA 11 - Efeito da adição de 2,2'-dipiridila às soluções de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$ em DMSO (10 mg dos cristais em cada solução)

Concentração de 2,2'-dipiridila
em DMSO

% de atividade no 1º pico

0	28,3 % (retenção inicial)
10^{-7}M	27,7 %
10^{-6}M	56,7 %
10^{-5}M	88,1 %
10^{-4}M	95,0 %
10^{-3}M	95,5 %
10^{-2}M	98,1 %
10^{-1}M	98,9 %
1 M	99,9 %

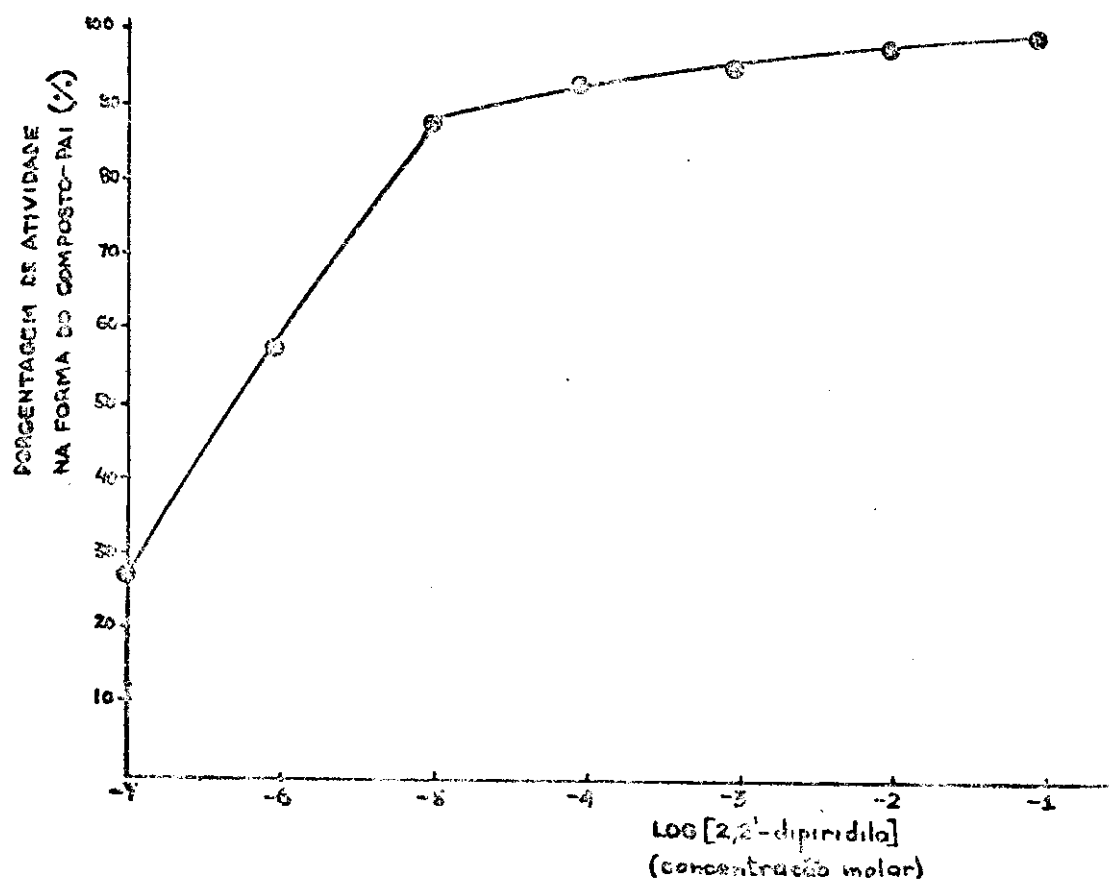


Figura 36 - Efeito da adição de 2,2'-dipiridila às soluções de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$ em DMSO.

TABELA 12 - Efeito da adição de 2,2'-dipiridila às soluções de $^{60}\text{CoCl}_2$, em DMSO (10 mg de $^{60}\text{CoCl}_2$ em cada solução)

Concentração de 2,2'-dipiridila em DMSO	% de atividade no 1º pico
10^{-7}M	0,05 %
10^{-6}M	0,06 %
10^{-5}M	0,06 %
$2 \times 10^{-5}\text{M}$	0,58 %
10^{-4}M	9,90 %
10^{-3}M	21,57 %
10^{-2}M	99,15 %

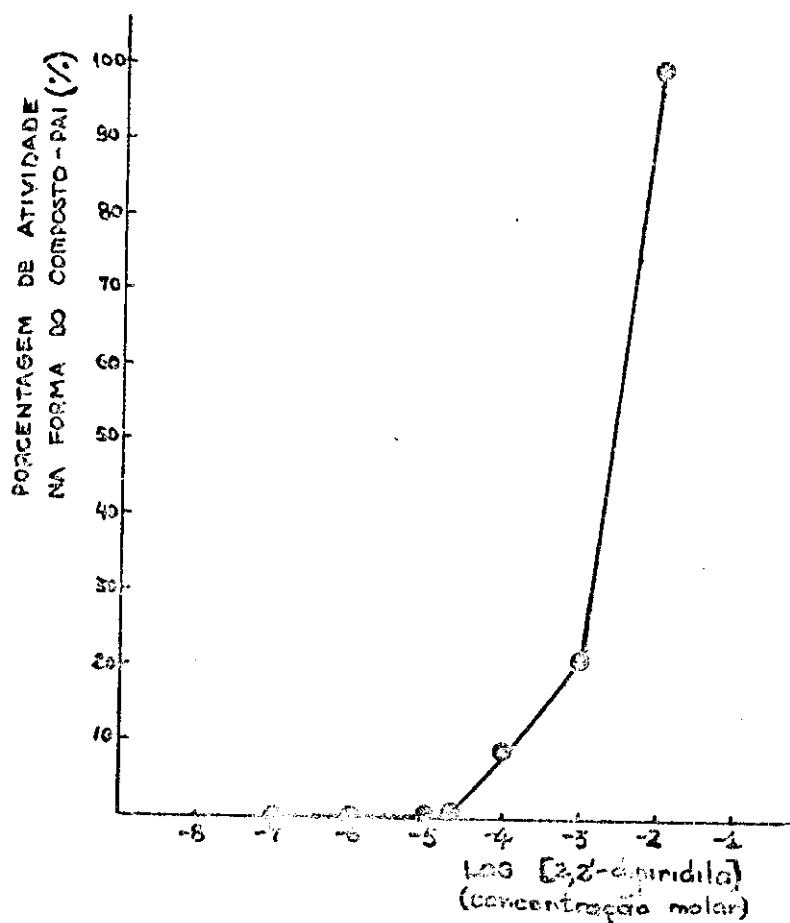


Figura 37 - Efeito da adição de 2,2'-dipiridila às soluções de $^{60}\text{CoCl}_2$, em DMSO.

III . D . RECOZIMENTO DE CRISTAIS DE $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1,2 \text{ e } 3$, DOPADOS COM $^{60}\text{Co}^{2+}$.

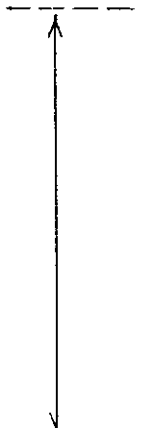
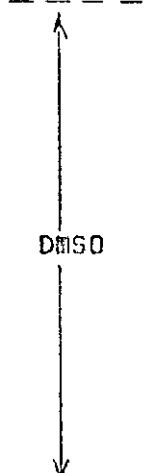
III . D . 1 . Estudos com $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ Dopados e Recozidos

Como primeira fase destes estudos de recozimento, resolveu-se realizar alguns testes usando-se os dois solventes, HCl 9,0 M e DMSO. Os cristais com o cobalto no estado de oxidação III, foram dopados e recozidos por 2 horas a 150 °C. A esta temperatura, a transferência de atividade é quase completa em 2 horas.

Pesou-se 20 mg dos cristais dopados e acondicionados em congelador, o que foi colocado numa ampola fina de vidro, selada sob vácuo, utilizando-se nitrogênio líquido para resfriar o processo. A ampola selada foi aquecida por 2 horas a 150 °C, num forno pré-aquecido (Forno Marshall, modelo 1023 , acoplado a um controlador de temperatura, da Eurotherm, modelo 901-2075) . Depois de 2 horas, a ampola foi retirada do forno e colocada imediatamente no congelador. Depois da resfriada, a mesma foi aberta, sendo 10 mg dos cristais dissolvidas em HCl 9,0 M e as outras 10 mg, em DMSO.

Seguiu-se o mesmo procedimento para a análise descrito na Secção - III.B.3 . As Tabelas 13 e 14 e as Figuras 38 e 39 mostram os resultados das contagens das frações obtidas e seus devidos radiocromatogramas, para os solventes HCl 9,0 M e DMSO, respectivamente.

TABELA 13 - Radioatividade nas frações (0,5 ml) após a cromatografia em coluna aniônica AG 1X8 (Cl^-) (5cm de enchimento), de cristais de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$ e submetidos a recozimento a 150°C , por 2 horas. Solvente = HCl 9,0 M

TUBO	ELUENTE	c.p.m. (corrigida)
1		5
2		2677
3		4329
4		4203
5		4031
6		587
7		32
8		15
9		6
10		8
11	HCl 9,0 M	12
12		12
13		7
14		12
15		29
16		30
17		15
18		32
19		30
20		24
21		22
22		50
23		952
24		5
25		0
26		0
27		4
28		0
29		15
30		6
Resina		0

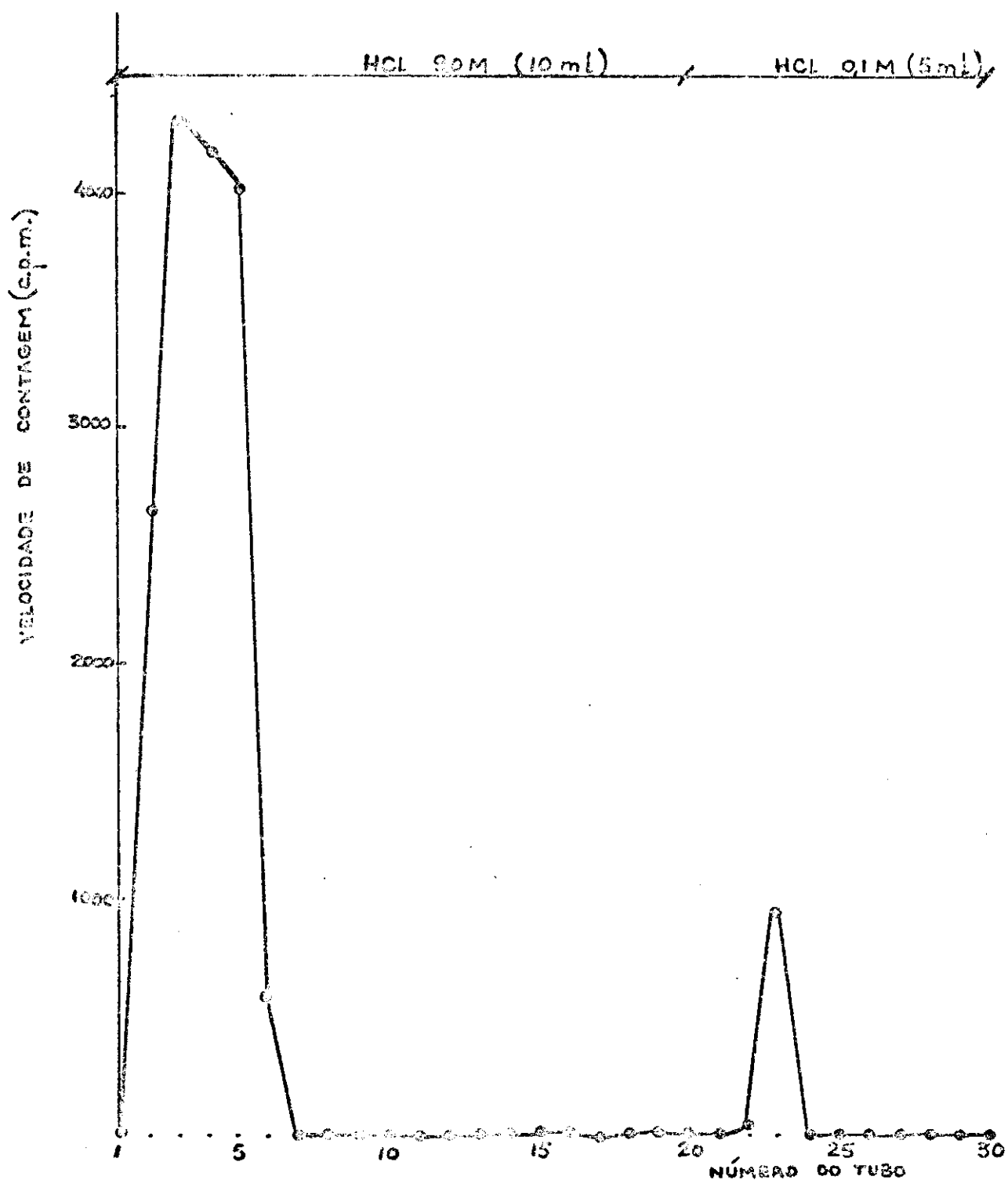
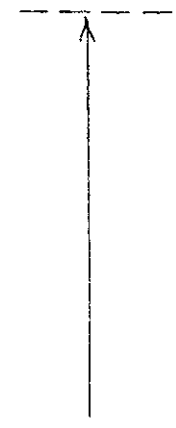
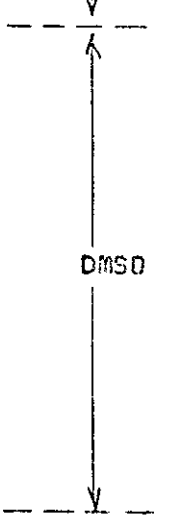


Figura 38 - Radiocromatograma referente à análise em coluna aniônica AG 1X8 (Cl^-), de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$ e submetido a recozimento a 150°C por 2 horas. Solvente : HCL 9,0 M

TABELA 14 - Radioatividade nas frações (0,5 ml) após a cromatografia em coluna aniônica AG 1X8 (Cl^-) (5 cm de enchimento), de cristais de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$ e submetidos a recozimento a 150°C , por duas horas . Solvente = DMSO

TUBO	ELUENTE	c.p.m. (corrigida)
1		0
2		2028
3		3976
4		3798
5		3871
6		338
7		67
8		14
9		5
10	HCl 9,0 M	5
11		6
12		2
13		17
14		19
15		14
16		12
17		10
18		22
19		27
20		12
21		195
22		920
23		15
24		6
25		2
26		8
27		1
28		0
29		0
30		2
Resina		3

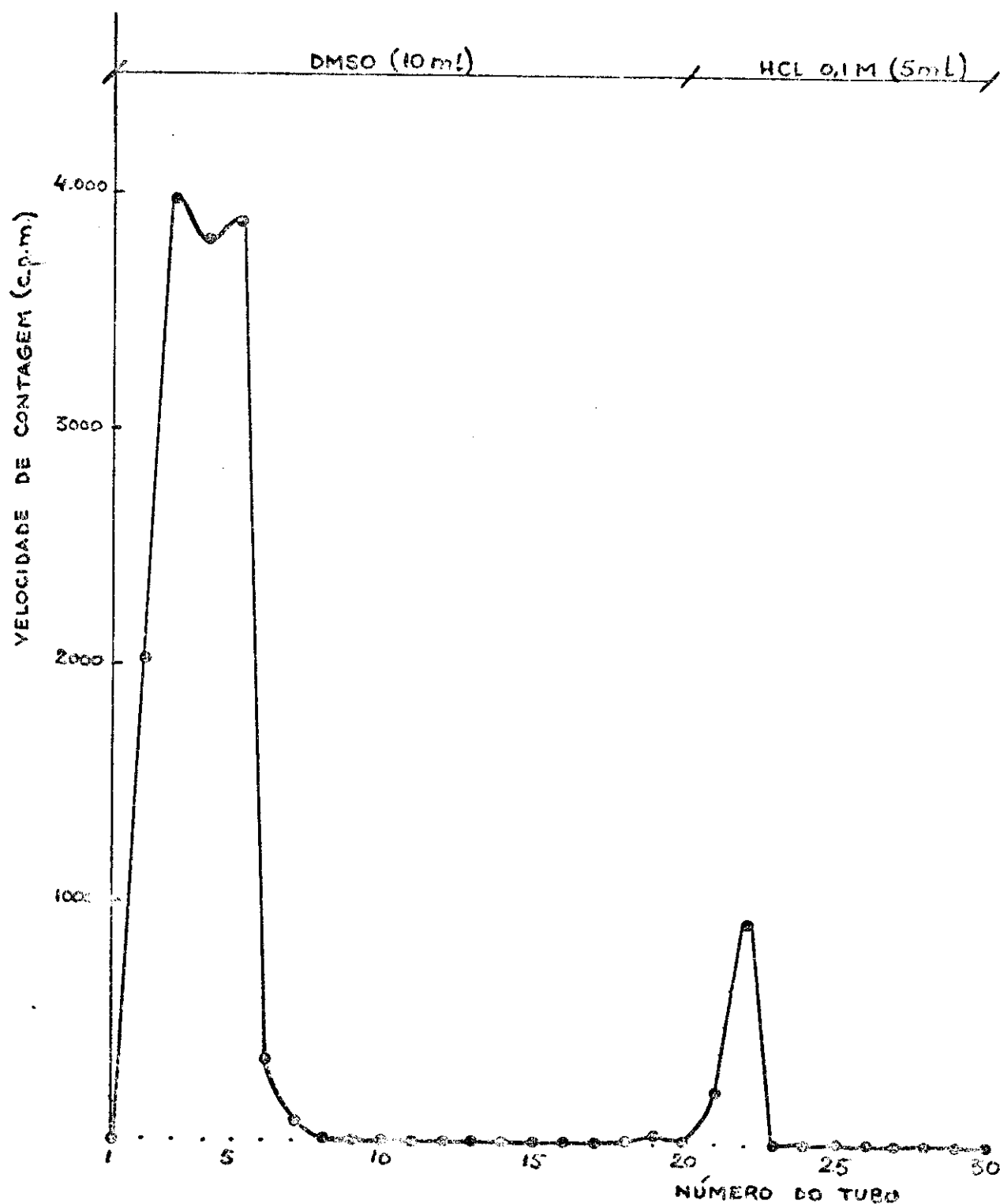
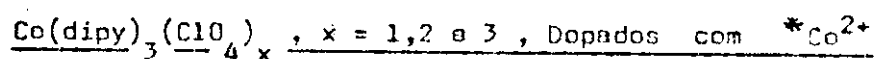


Figura 39 - Radiocromatograma referente à análise em coluna aniônica AG 1X8 (Cl^-), de $\text{Co}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$ e submetido a recozimento a 150°C por 2 horas. Solvente : DMSO

III . D . 2 . Curvas de Recozimento para os Cristais de



Com o método de análise já comprovado, como também o recozimento, realizou-se então o recozimento isotérmico dos cristais dopados, cujas curvas podem oferecer uma grande ferramenta para a observação da cinética do processo e, por conseguinte, elucidar o mecanismo das reações de recozimento.

Foram recozidas amostras dos cristais dopados de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3$, a duas temperaturas, 70°C e 150°C . Estas amostras, acondicionadas em ampolas seladas a vácuo, foram colocadas ao mesmo tempo em forno pré-aquecido e retiradas, uma a uma, em tempos pré-determinados. Cada ampola continha 10 mg dos cristais dopados.

Este recozimento isotérmico foi também realizado com as amostras dopadas de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$ e $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$, seguindo o mesmo procedimento descrito acima.

As curvas obtidas depois das análises de cada amostra recozida mostram a cinética do processo de recozimento para cada tipo de complexo. Isto pode ser visualizado nas Figuras 40 e 41, que correspondem aos valores das Tabelas 15 e 16, respectivamente.

TABELA 15.a - Recozimento Isotérmico (70°C), dos cristais de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$. Solvente = DMSO

TEMPO (min.)	% de atividade na forma do composto-pai	% de atividade na forma do dopante	% na resina
0	38,3	61,2	0,5
15	76,5	23,8	0,7
30	93,0	6,6	0,3
45	94,4	5,2	0,4
60	94,9	4,5	0,5
75	95,6	4,3	0,1
90	94,6	4,7	0,6
105	93,6	6,0	0,4
120	92,2	7,2	0,6
150	93,6	5,5	0,9
180	94,1	5,5	0,4

TABELA 15.b - Recozimento Isotérmico (70°C) dos cristais de
 $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$, dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$. Solvente = DMSO

TEMPO (min.)	% de atividade na forma do composto-pai	% de atividade na forma do dopante	% na resina
0	35,1	63,6	0,2
15	79,3	20,2	0,5
30	92,0	8,0	0,0
45	93,8	5,9	0,3
60	95,4	3,9	0,6
75	95,2	4,5	0,3
90	96,9	2,9	0,1
105	98,1	1,0	0,8
120	97,4	1,8	0,7
150	97,9	1,3	0,7
180	98,4	1,4	0,2

TABELA 15.c - Recozimento Isotérmico (70°C), dos cristais de
 $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$, dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$. Solvente = DMSO

TEMPO (min.)	% de atividade na forma do composto-pai	% de atividade na forma do dopante	% na resina
0	0,0	99,9	0,1
15	0,0	99,7	0,3
30	0,1	99,6	0,3
45	0,0	99,4	0,6
60	0,1	99,8	0,1
75	0,0	99,6	0,4
90	0,0	99,1	0,8
105	0,0	99,2	0,8
120	0,0	99,4	0,5
150	0,1	99,9	0,1
180	0,0	99,5	0,4

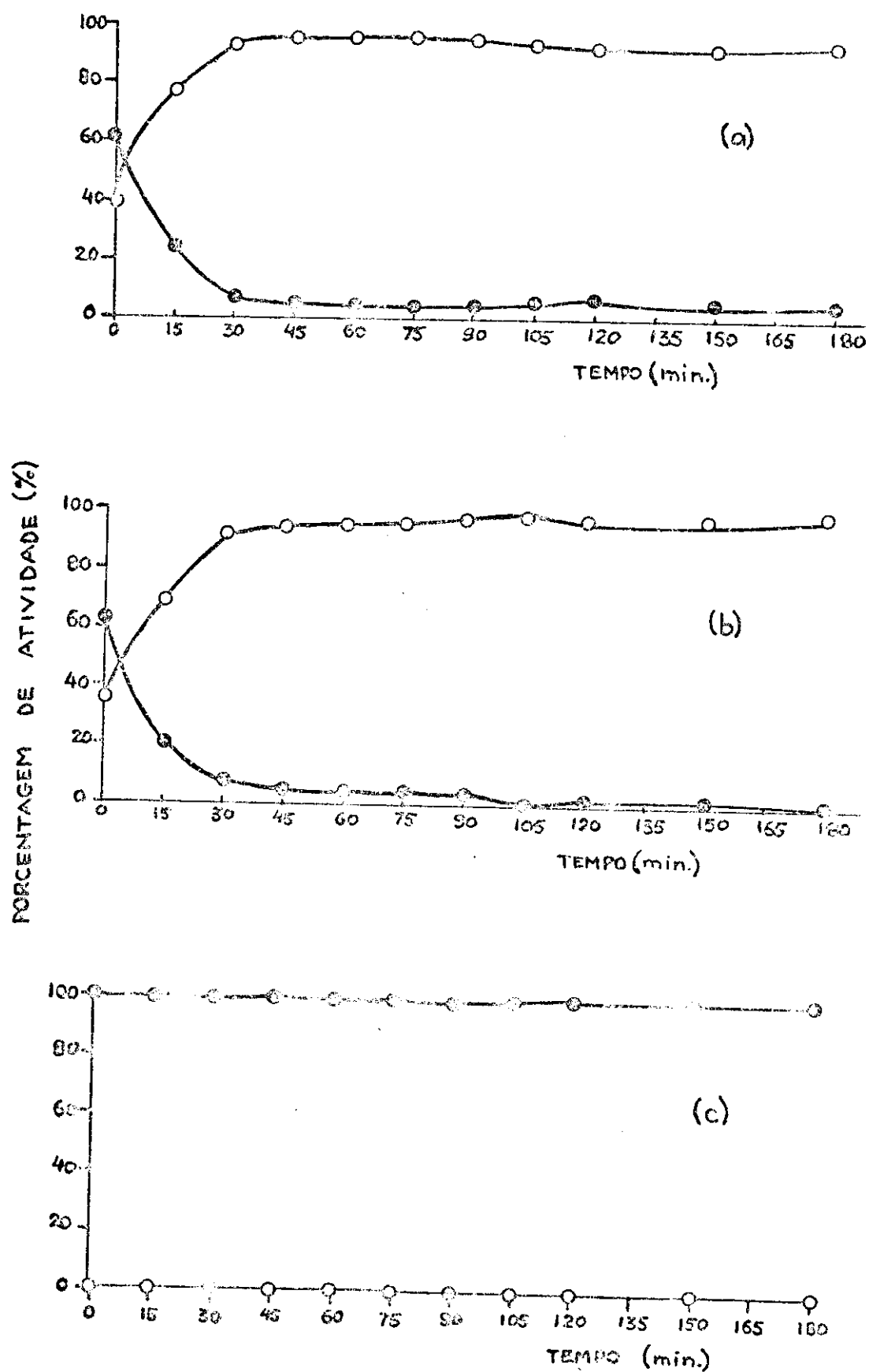


Figura 40 - Curvas de Recozimento Isotérmico (70°C) dos cristais dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$: (a) $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$; (c) $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$.

LEGENDA : (○)- atividade na forma do composto-pai
(●)- atividade na forma do dopante $^{57}\text{Co}^{2+}$

TABELA 16 - Recozimento Isotérmico (150°C) dos cristais de $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_x$, $x = 1, 2$ ou 3 , dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$. Solvente=DMSO

	TEMPO(min.)	% de atividade na forma do composto-pai	% de atividade na forma do dopante	% na resina
$x = 3$	0	22,4	76,0	1,2
	15	90,9	9,1	0,0
	45	94,1	4,8	1,1
	50	93,1	5,2	1,4
	60	92,1	6,7	1,1
	120	90,3	7,5	2,1
$x = 2$	0	25,3	74,5	0,1
	15	87,2	12,1	0,7
	45	95,8	4,0	0,2
	50	96,1	3,4	0,4
	60	94,9	5,0	0,1
	120	95,7	4,1	0,1
$x = 1$	0	0,1	99,4	0,5
	15	0,0	99,8	0,1
	45	0,0	99,6	0,3
	50	0,0	99,7	0,3
	60	0,0	99,9	0,1
	120	0,0	99,5	0,3

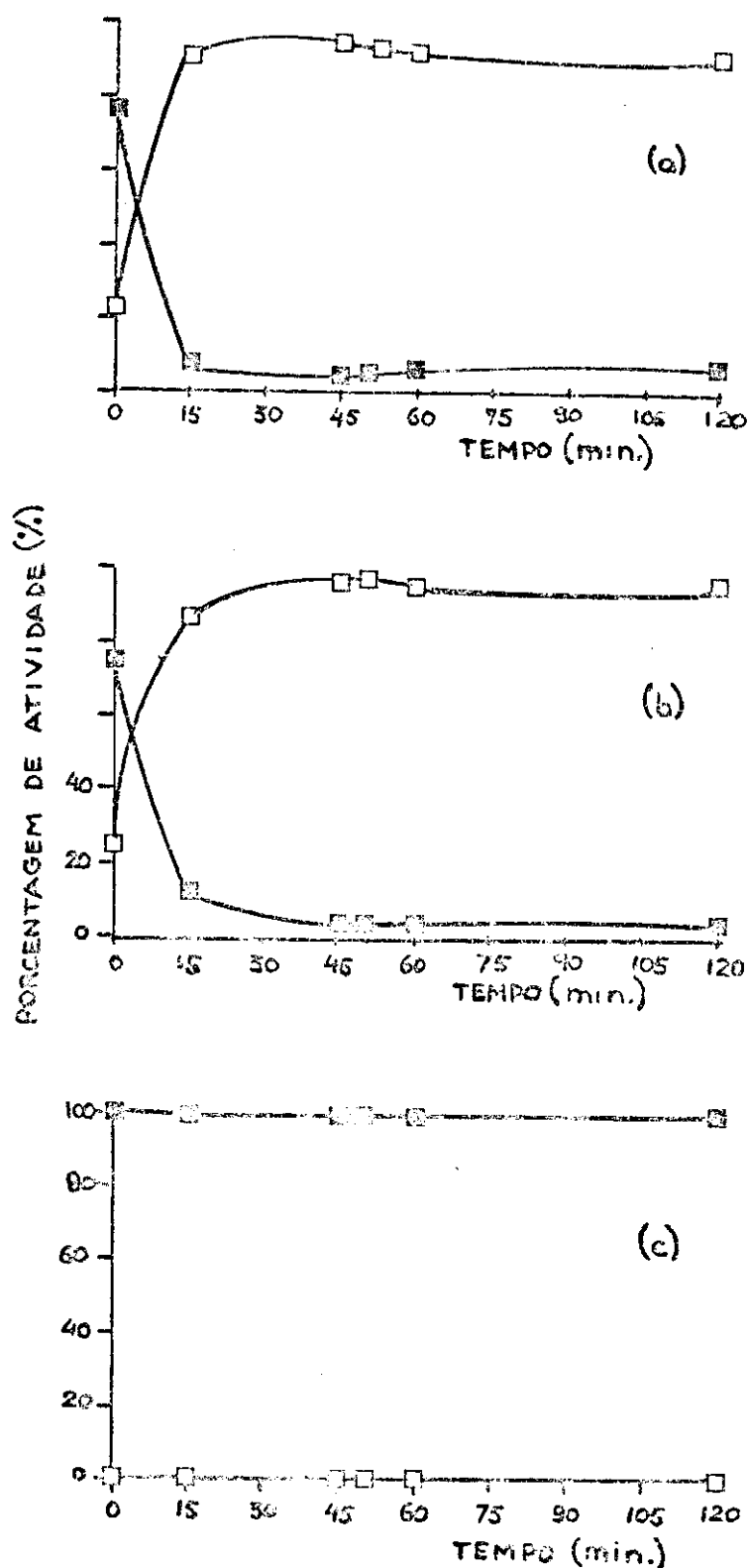


Figura 41 - Curvas de Recozimento Isotérmico (150°C) dos cristais dopados com ^{57}Co : (a) $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$; (b) $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_2$; (c) $\text{Co(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_1$.

LEGENDA : (○) - atividade na forma de composto-pai
(●) - atividade na forma do dopante $^{57}\text{Co}^{2+}$

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO

IV . DISCUSSÃO

Analisando-se os resultados apresentados no capítulo anterior, são de destaque as seguintes observações:

- (i) Há possibilidades de ocorrer a formação de espécies distintas do complexo-pai, $*Co^{III}(dipy)_3^{3+}$, no sólido, as quais vão para a forma do mesmo em solução, muito embora o método de análise usado não tenha sido capaz de mostrar a presença destas espécies. Estas possibilidades foram indicadas na Secção III.C.2, onde se verifica que somente em concentrações tão reduzidas como $10^{-7}M$ 2,2'-dipiridila em solução, a formação do composto-pai não concorre com a retenção inicial. O estudo descrito na Secção III.C.3 mostra que, se há quelantes livres em solução, estes até podem complexar com o dopante, $*Co^{2+}$, mascarando completamente os resultados esperados.
- (ii) A cinética de recozimento do complexo $Co^{II}(dipy)_3(ClO_4)_2$ dopado com $*Co^{2+}$ mostrou-se muito similar à do complexo de $Co(III)$ dopado (ver Figuras 40 e 41). Este fato sugere que, se a espécie com $Co(II)$ participa do processo, o estudo cinético compete com duas espécies, $*Co^{III}(dipy)_3^{3+}$ e $*Co^{II}(dipy)_3^{2+}$, embora a análise não evidencie isto. A espécie $*Co^I(dipy)_3^+$ parece não participar do processo, já que a cinética deste complexo dopado revela sua ausência no recozimento total.

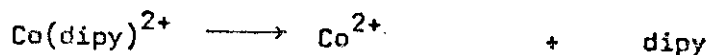
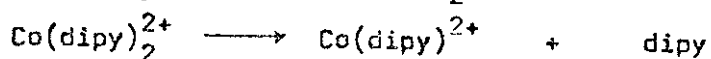
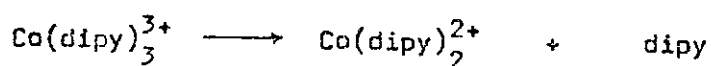
Estes resultados parecem complementar aqueles obtidos por Collins e colaboradores (73), quando de seu estudo "in situ", usando-se Espectroscopia Mössbauer (ver Figura 5a). Ao verificarem, com esta técnica, que o recozimento não é tão rápido como afirma Nath (60) (mas sim somente 71% dos átomos dopantes produzem o complexo marcado depois de 54 horas de aquecimento, a $38^\circ C$), este trabalho também demonstrou que, na análise "in situ", percebe-

se somente a presença da espécie-pai, não havendo possibilidades de detectar a espécie reduzida, $^*\text{Co}(\text{dipy})_3^{2+}$ ou espécies marcadas deficientes em ligantes. Estas observações estão relacionadas com os limites de detecção do sistema Mössbauer.

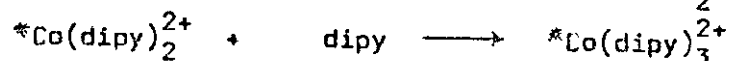
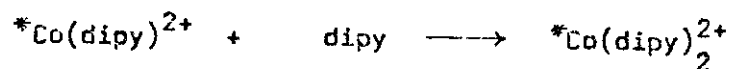
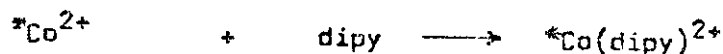
Os resultados sugerem a possibilidade de que o mecanismo do recozimento dos cristais de $\text{Co}^{\text{III}}(\text{dipy})_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ dopados com radiocobalto no estado de oxidação II, não se adapte ao tão aceito mecanismo de Nath (60) mencionado no item I.D deste trabalho. As evidências obtidas nesta pesquisa parecem indicar um mecanismo de multi-etapas, envolvendo também reações de oxiredução do cobalto central no complexo. Perdas de ligantes podem estar ocorrendo concomitantemente, com posterior recepção destes ligantes liberados, pelo cobalto ativo.

Assim, com estas conclusões fundamentadas nos dados experimentais, propõe-se aqui a possibilidade do recozimento se processar como se segue :

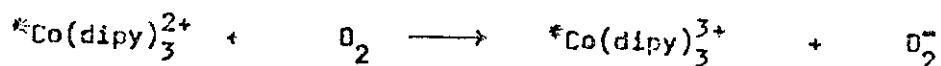
A₁) Decomposição-redução do composto-pai inativo :



A₂) Formação do complexo marcado :



A₃) Oxidação:

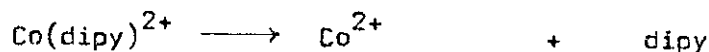
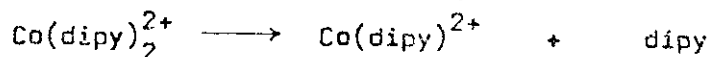
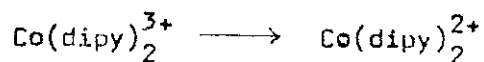
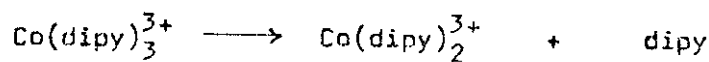


No entanto, a proposta acima pode ser suscetível de variações, já que o trabalho desenvolvido não tem o poder de estabelecer rigorosamente estas passagens.

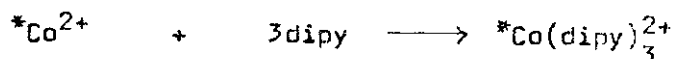
Outros processos podem estar ocorrendo no sólido, os quais levariam ao mesmo resultado final em solução. Como possibilidades tem-se:

- Decomposição parcial do composto-pai inativo, com posterior redução e novas perdas de ligantes; ou então a redução pode estar ocorrendo primeiramente, com posterior decomposição total dos ligantes :

B₁) Decomposição parcial - redução - decomposição total:



B₂) Formação do complexo marcado (em etapas) :

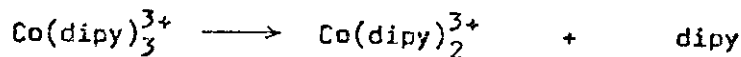


B₃) Oxidação :

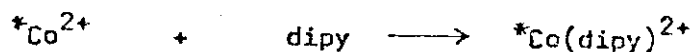


- Decomposição parcial (perda de ligante único) do composto-pai inativo. Este ligante liberado pode ser complexado em solução pelo cobalto ativo :

C₁) Decomposição parcial do composto-pai inativo:



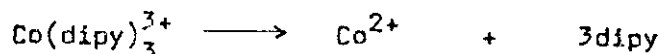
C₂) Formação do complexo marcado :



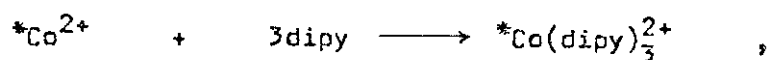
Neste último caso, como a concentração do complexo inativo é muito maior que a do dopante, isto é, a reação não é estequiométrica, a formação do complexo marcado é possível pela liberação de um só ligante para cada molécula complexa.

Como ainda outra possibilidade, pode-se estar analisando somente o complexo com o cobalto no estado de oxidação II, ou seja $^*\text{Co(dipy)}_3^{2+}$, já que sua eluição e sua cinética de recozimento revelaram muita similaridade à eluição e recozimento do complexo com Co(III). Portanto, o mecanismo ainda pode se dar da seguinte maneira, sem oxidação final :

D₁) Decomposição-redução do composto-pai inativo (em etapas) :



D₂) Formação do complexo marcado (em etapas) :



onde esta última espécie é analisada como o composto-pai.

Apesar do mecanismo não ficar completamente estabelecido neste trabalho, estas várias possibilidades fundamentadas nos dados obtidos, denunciam a evidência de um mecanismo de muti-etapas para o recozimento da parcela de triedipiridilcobalto(III) triidratado, dopado com radiocobalto(II), no estado sólido.

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

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) E.Fermi, E.Amaldi, O.D'Agostinho e E.Segré, Proc.Roy.Soc.(London) Ser.A 146 , 483 (1934)
- (2) L.Szilard e T.A.Chalmers, Nature(London), 134 , 462 (1934)
- (3) E.Fermi, E.Amaldi, O.D'Agostinho, E.Segré, B.Pontecorvo e F.Rosetti, Proc.Roy.Soc.(London), Ser.A 149 , 522 (1935)
- (4) C.H.Collins, F.M.Lanças, J.C.de Andrade e K.E.Collins, Quím.Nova , 2 , 4 (1979)
- (5) D.J.Apers e P.C.Capron em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol.1 , International Atomic Energy Agency , Vienna , 1961 , p.429
- (6) H.C.Schweinler em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol.1 , International Atomic Energy Agency , Vienna , 1961 , p.63
- (7) C.-H.Hsiung e A.A.Gordus , J.Chem.Phys. , 36 , 947 (1962)
- (8) G.P.Genaro e K.E.Collins , J.Phys.Chem. , 74 , 3094 (1970)
- (9) R.M.Iyer e J.E.Willard , Radiochim.Acta , 7 , 175 (1967)
- (10) U.Zahn , Radiochim.Acta , 7 , 170 (1967)
- (11) G.P.Genaro e Y.-N.Tang , J.Inorg.Nucl.Chem. , 35 , 3087 (1973)
- (12) G.W.Stewart e C.O.Hower , J.Inorg.Nucl.Chem. , 34 , 39 (1972)
- (13) C.M.Wai e F.S.Rowland , J.Phys.Chem. , 74 , 434 (1970)
- (14) A.A.Gordus e C.H.Hsiung , J.Chem.Phys. , 36 , 955 (1962)
- (15) K.Yoshihara, A.Fujita e T.Shiohawa , J.Inorg.Nucl.Chem. , 39 , 1733 (1977)
- (16) K.Yoshihara e H.Kudo , J.Chem.Phys. , 52 , 2950 (1970)
- (17) K.Yoshihara e T.Mizusawa , Radiochem.Radioanal.Lett. , 9 , 263 (1972)
- (18) W.F.Libby , J.Am.Chem.Soc. , 69 , 2523 (1947)
- (19) J.M.Miller, J.W.Gryder e R.W.Dodson , J.Chem.Phys. , 18 , 579 (1950)
- (20) F.S.Rowland e W.F.Libby , J.Chem.Phys. , 21 , 1495 (1953)
- (21) J.M.Miller e R.W.Dodson , J.Chem.Phys. , 18 , 865 (1950)
- (22) J.E.Willard , Ann.Rev.Nucl.Sci. , 3 , 193 (1953)
- (23) G.Levey e J.E.Willard , J.Am.Chem.Soc. , 74 , 6161 (1952)
- (24) C.H.Collins, F.M.Lanças, J.C.de Andrade e K.E.Collins , Quím.Nova , 2 , 148 (1979)

- (25) H.Muller , Angew.Chem. , Internat.Ed.Engl. , 6 , 133 (1967)
- (26) G.Harbottle e N.Sutin , J.Phys.Chem. , 62 , 1344 (1958)
- (27) S.Kaucić e M.Vlatković , Croat.Chem.Acta , 35 , 305 (1963)
- (28) D.J.Apers, K.E.Collins, C.H.Collins, Y.F.Ghoos e P.C.Capron ,
Radiochim.Acta , 3 , 18 (1964)
- (29) A.V.Bellido e D.R.Wiles , Radiochim.Acta , 12 , 94 (1969)
- (30) A.Nath, S.Khorana, P.K.Mathur e S.Sarup, Indian J.Chem. , 4 , 51 (1966)
- (31) E.Lazzarini e A.L.Fantolla-Lazzarini , J.Inorg.Nucl.Chem. , 38 , 657 (1976)
- (32) G.Duplatre , J.Inorg.Nucl.Chem. , 38 , 1769 (1976)
- (33) A.Nath e S.Khorana , J.Chem.Phys. , 46 , 2858 (1967)
- (34) A.Nath e S.Khorana , J.Phys.Chem.Solids , 28 , 1081 (1967)
- (35) G.E.Boyd e Q.U.Larsen , J.Am.Chem.Soc. , 90 , 254 (1968)
- (36) V.Ramshesh , J.Inorg.Nucl.Chem. , 31 , 3878 (1969)
- (37) I.Gainar , Rev.Roumaine de Phys. , 11(6) , 539 (1966)
- (38) A.Rusi , J.Phys.Chem.Solids , 30 , 187 (1969)
- (39) W. Herr e K.Rössler , Angew Chem. , 6(11) , 933 (1967)
- (40) K.Rössler e S.R.Apadhyay , Angew Chem. , 8 , 919 (1969)
- (41) S.Khorana e D.R.Wiles , J.Inorg.Nucl.Chem. , 31 , 3387 (1969)
- (42) S.Khorana e D.R.Wiles , J.Inorg.Nucl.Chem. , 33 , 1589 (1971)
- (43) H.Meinhold e P.Reichold , Inorg.Nucl.Chem.Lett. , 6 , 253 (1970)
- (44) E.Lazzarini, A.L.Fantola-Lazzarini e T.Annoni , Radiochim.Acta , 13 , 156 (1971)
- (45) B.Mathieu, D.J.Apers e P.C.Capron , Radiochim.Acta , 16 , 100 (1971)
- (46) C.H.Collins, R.E.Ackerhalt e K.E.Collins , Radiochim.Acta , 17 , 73 (1972)
- (47) A.Nath em "Radiochemistry" , vol.2 , G.W.A.Newton,ed. ,
The Chemical Society , London , 1975 , p. 74
- (48) E.Lazzarini e A.L.Fantola-Lazzarini , J.Inorg.Nucl.Chem. , 39 , 1233 (1977)
- (49) R.Bell, K.Rössler, G.Stocklin e S.R.Apadhyay , J.Inorg.Nucl.Chem. ,
34 , 461 (1972)
- (50) C.H.Collins, K.E.Collins, Y.F.Ghoos e D.J.Apers , Radiochim.Acta ,
4 , 211 (1965)
- (51) Y.C.Lin e D.R.Wiles , Radiochim.Acta , 13 , 43 (1970)

- (52) J.Shankar , "Hot Atom Chemistry : annealing of recoil damage and solid state isotopic exchange in cobalt complexes", Government of India , Atomic Energy Comission Report , B.A.R.C. - 348 (1968)
- (53) A.G.Maddock e K.E.Collins , Can.J.Chem. , 46 , 3924 (1968)
- (54) P.Gutlich, K.Frolich e S.Odar , J.Inorg.Nucl.Chem. , 33 , 621 (1971)
- (55) S.M.Fernandez-Valverde , "Effect Szilard Chalmers et Reactions D'Echange Isotopique dans un compose a valence miste $Tl_3^{I}(Tl^{III}Cl_6)^{-}$ " , Tese de Doutoramento , Université Louis Pasteur de Strasbourg , France , 1977 .
- (56) E.Lazzerini e A.L.Fantola-Lazzarini , J.Inorg.Nucl.Chem. , 34 , 817 (1972)
- (57) E.Lazzarini e A.L.Fantola-Lazzarini , J.Inorg.Nucl.Chem. , 35 , 2653 (1973)
- (58) G.Albarrán, C.Archundia e A.G.Maddock , Radiochim.Acta , 30 , 199 (1982)
- (59) A.M.Passaglia-Schuch e A.G.Maddock , Inorg.Chem.Acta , 63 , 27 (1982)
- (60) A.Nath e M.Kalliat , J.Inorg.Nucl.Chem. , 43 , 271 (1981)
- (61) K.S.Venkateswarlu e V.Ramshesh , Indian.J.Chem.Educn.Nov. , 70 , 1 (1972)
- (62) V.Ramshesh , J.Inorg.Nucl.Chem. 31 , 3878 (1969)
- (63) F.H.Burstall e R.S.Nyholm , J.Chem.Soc.London , 3570 (1952)
- (64) V.Ramshesh , "Recoil Chemistry and Solid State Exchange in Cobalt Complexes : a new model", Government of India , Bhabha Atomic Research Centre , Bombay , B.A.R.C. - 1111 (1981)
- (65) H.E.Le May, L.Ash e W.Jones , Inorg.Nucl.Chem.Lett. , 15,191 (1979)
- (66) S.Sengupta , IndianJ.Chem. , 7 , 818 (1969)
- (67) A.Nath, K.A.Rao e V.G.Thomas , Radiochim.Acta , 5 , 162 (1966)
- (68) S.Khorana e D.R.Wiles , Radiochim.Acta , 12 , 111 (1969)
- (69) A.Nath e S.P.Vaish , J.Chem.Phys. , 46 , 4660 (1967)
- (70) A.Nath, J.Shankar e S.P.Vaish , Radiochim.Acta , 4 , 162 (1965)
- (71) G.W.Ewing , "Instrumental Methods of Chemical Analysis" , McGraw Hill Book Co. , 4th ed. , p.475 , 1975
- (72) A.Nath e M.P.Klein , Nature(London) , 224 , 794 (1969)
- (73) C.H.Collins, K.E.Collins, M.de Jesus F^o e J.M.Friedt , J.Inorg.Nucl.Chem. , 43 , 1735 (1981)
- (74) T.Andersen, T.Langvad e G.Sorensen , Nature(London) , 218 , 1158 (1968)

- (75) S.Khorana , J.Inorg.Nucl.Chem. , 30 , 2595 (1968)
- (76) A.Nath, M.P.Klein, W.Kündig e D.Lichtenstein , Radioat.Eff. , 2 , 211(1970)
- (77) J.M.Friedt e J.P.Adloff , Compt.Rend.Acad.Sciences , Paris , 264C,1356(1967)
- (78) J.M.Friedt, G.K.Shenoy, G.Abstreiter e R.Poinsot , J.Chem.Phys. , 59 , 3831 (1973)
- (79) E.D.Olsen , "Modern Optical Methods of Analysis" , McGraw-Hill Book Co. , 1st ed. , p.579 , 1975
- (80) R.L.Auble , "Nuclear Data Sheets" , 20 , 327 (1977)
- (81) C.M.Lederer e V.S.Shirley , "Table of Isotopes" , John Wiley and Sons Inc., 7th ed. , p.179 , 1978
- (82) G.M.Weind e B.Martin , J.Inorg.Nucl.Chem. , 8 , 551 (1958)
- (83) L.F.Fieser e M.Fieser , "Reagents for Organic Synthesis" , John Wiley and Sons Inc. , Vol.5 , p.1030
- (84) F.A.Cotton e G.Wilkinson , "Advanced Inorganic Chemistry", 3th ed. , Interscience Publishers , 1972 , p. 881
- (85) A.L.P.Valente , "Estudo, por eletroforese, do comportamento das espécies de recuo e dopagem no $K_2Co(CN)_6$ " , Tese de Mestrado, Unicamp , 1979
- (86) A.Nath e A.N.Nesmeyanov , Sov.Radiochem. , 5 , 108 , (1963)
- (87) J.C.de Andrade , "Efeitos térmicos e radiolíticos em cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr " , Tese de Doutorado , Unicamp , 1980