

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA



ESTUDO DA COPRECIPITAÇÃO DO SISTEMA
BISMUTO - SULFATO DE CHUMBO
COM AUXÍLIO DOS RESPECTIVOS RADIOISÓTOPOS

FAUSTO W. LIMA

SÃO PAULO

1955

Trabalhos do autor:

On the viscosity of binary liquid mixtures, Thesis, University of Wisconsin, 1950. Apresentado no XII International Congress of Pure and Applied Chemistry, New York, Setembro 1951. J. Phys. Chem. 56, 1052 (1952).

A general relation among the various additive-constitutive physical properties, J. Am Chem. Soc. 70, 3141 (1948).

On the viscosity of liquid hydrocarbon mixtures, J. Chem. Phys. 19, 137 (1951).

Calculation of the amount of tracer separated with precipitates of its radioactive parent, Anal. Chem. 25, 1924 (1953).

Experiments in paper partition chromatography, J. Chem. Ed. 31, 153 (1954).

Síntese de água oxigenada pela ação das radiações de substâncias radioativas em água, em colaboração com R. Garroni, apresentado no X Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, Julho, 1952.

Determinação da composição de misturas líquidas binárias, em colaboração com P. Souza Santos, apresentado no X Congresso Brasileiro de Química, Rio de Janeiro, Julho, 1952.

Relação entre paracoro e refração molecular. Anais assoc. química Brasil, 6, 185 (1947).

A aplicabilidade da constante de viscosidade de Sounders às misturas líquidas binárias, em colaboração com B. Samú, apresentado no V Congresso Sul-Americano de Química, Lima, Perú, 1952.

Contribuição ao estudo do paracoro de ciclos, em colaboração com A.Kuppermann, Anais assoc. química Brasil, 8, 25 (1949).

Macrocrisais de metais, em colaboração com Francisco J. Maffei, Bol. assoc. brasil. metais, 12, 333 (1948).

A aplicabilidade dos isótopos radioativos nas pesquisas técnico-científicas, Ciência e Cultura, 3, 128 (1951).

O uso dos isótopos radioativos na química analítica, Ciência e Cultura, 3, 248 (1951).

Efeitos isotópicos, Ciência e Cultura, 4, 39 (1952).

Radioquímica, Bol. assoc. brasil. quim. 10, 1 (1952).

Relação entre a constante de viscosidade de Sounders e o paracoro, apresentado no IV Congresso Sul-Americano de Química, Santiago, Chile, 1948. Anais assoc. química Brasil, 7, 9 (1948).

Um problema de cinética química, em colaboração com P. Souza Santos, Bol. assoc. química Brasil, 9, 69 (1951).

Uma dedução da correção entre o R_f e o coeficiente de partição, Ciência e Cultura, 6, 79 (1954).

ESTUDO DA COPRECIPITAÇÃO DO SISTEMA BISMUTO-SULFATO DE CHUMBO COM AUXÍLIO DOS
RESPECTIVOS RADIOISÓTOPOS

E R R A T A

| Página | em lugar de | leia-se |
|--------------------------------|--|--|
| 10, linha 25 | separação do Po-210 e Bi-210 | separação de Pb-210, Po-210 e Bi-210 |
| 25 (II-4) | $t_e = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \lambda_2 / \lambda_1$ | $t_e = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \lambda_2 / \lambda_1$ |
| 26 (II-5) | $t_e = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2 - a(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1}$ | $t_e = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2 - a(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1}$ |
| 32, rodapé linha 7 | sulfato de chumbo | sulfato de bário |
| 32, rodapé linha 7 | chumbo | bário |
| 35, linha 17 | $\log \frac{C_{01}}{C_1} = S \log \frac{C_{02}}{C_1}$ | $\log \frac{C_{01}}{C_1} = S \log \frac{C_{02}}{C_2}$ |
| 46, linha 6 | Capítulo II | Capítulo IV |
| 79, linha 23 | $10^{-5}, 10^{-8}, 10^{-10}, 10^{-12} M$ | $10^{-5}, 10^{-8}, 10^{-9}, 10^{-10}, 10^{-12} M$ |
| 94 (VII-8) | $K^v \approx x N^n / C$ | $K^v \approx x N^n / C$ |
| capa, verso penúltima linha | correção | correlação |

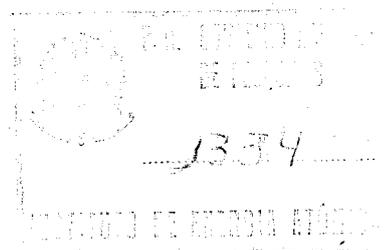
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA



ESTUDO DA COPRECIPITAÇÃO DO SISTEMA
BISMUTO - SULFATO DE CHUMBO
COM AUXÍLIO DOS RESPECTIVOS RADIOISÓTOPOS

FAUSTO W. LIMA

SÃO PAULO
1955



Tese apresentada à Congregação da
Escola Politécnica da Universida-
de de São Paulo como um dos requi-
sitos necessários para obtenção
do título de "Doutor Engenheiro".

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

Desejamos consignar nossos agradecimentos ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica de S. José dos Campos, Departamento de Física da Escola Politécnica e Departamento de Física da Faculdade de Ciências da Universidade de São Paulo, pelo empréstimo de equipamento, durante os anos de 1950 e 1951, e com o qual nos foi possível iniciar o presente trabalho; ao Conselho Nacional de Pesquisas pela doação de um "Scaler" e outros equipamentos com os quais pudemos montar um laboratório para trabalhos em radioquímica e radioatividade; à Secção de Microscopia da Escola Politécnica por nos ter facilitado a obtenção e estudo de várias microfotografias e, em particular, a D. Maria Cecilia Doneux e D. Marina Lia Ribeiro Vairo pela auxílio prestado; aos Engenheiros Pedro Maciel e Alfonso Buccheri por nos ter possibilitado o exame dos diagramas de raios X e espectrogramas, respectivamente. Ao Dr. Paulo Taques Bittencourt pela boa vontade com que várias vezes nos auxiliou no conserto de equipamentos eletrônicos e pelo curso de Eletrônica dado para nosso doutoramento; ao Dr. Mauricio Rocha e Silva pela oportunidade que nos deu de, estagiando por um ano em seus laboratórios, aprender as técnicas de cromatografia as quais foram de extrema utilidade para o presente estudo e para os demais em andamento; ao Dr. Tede Eston, do Laboratório de Isótopos da Faculdade de Medicina da Universidade de São Paulo, pela presteza com que nos conseguiu os radioelementos necessários para este trabalho; aos Srs. Antonio Covelli e Joaquim Jorge Pereira pelo auxílio que nos deram na impropriação de vários aparelhos; a D. Maíalda M. Gonzalez pelo cuidadoso trabalho de datilografia; ao Sr. Batista Forlani pelo esmero com que executou os desenhos; aos Srs. Paulo Bernardino e Jacir Ubirajara da Costa, nossos auxiliares de laboratório, pela boa vontade com que vem nos ajudando em nossos trabalhos; ao Engenheiro Klaus Reinach, sob cuja orientação vem a Secção de Publicações da Escola Politécnica preenchendo plenamente suas finalidades, pelo interesse com que acompanhou a impressão de nossa tese; ao Dr. Aron Kup-

permann e ao Engenheiro Boris Schneiderman pelo estímulo que nos deram com suas discussões; ao Professor Oscar Bergstrom Lourenço pelas sugestões quanto à redação desta tese.

"Last but no least" somos gratos ao Professor Francisco João Maffei por ter criado em nós o interesse pelo trabalho científico; por criar em nós a consciência de que as aparentes dificuldades de laboratório, sempre lembradas no meio brasileiro, são sempre removíveis se se quer realmente obter algum resultado. Somos gratos ao Professor Maffei por ter, com o exemplo de uma vida de trabalho, nos ensinado a trabalhar.

I N D I C E

| | |
|----------------------|---|
| INTRODUÇÃO | 1 |
|----------------------|---|

PARTE I - PARTE GERALCAPÍTULO ICOMPORTAMENTO QUÍMICO E FÍSICO-QUÍMICO DOSISÓTOPOS RADIOATIVOS E DAS SUBSTÂNCIAS EMCONCENTRAÇÕES MUITO BAIXAS

| | |
|--|----|
| Introdução | 4 |
| Formação de Radiocoloides | 10 |
| Teoria da formação de radiocoloides | 13 |
| Métodos de detectar radiocoloides | 15 |
| Extração por Solventes | 16 |
| Cromatografia em Papel | 18 |
| Vaporização | 19 |
| Efeito Isotópico | 20 |
| Efeito das Radiações, Emitidas pelos Radioisótopos no Sistema em Estudo | 22 |

CAPÍTULO IIDESCRIÇÃO E ESTUDO DO SISTEMA RADIOATIVOCHUMBO-210, BISMUTO-210, E POLÔNIO-210

| | |
|------------------------------|----|
| Introdução | 23 |
| Equilíbrio Secular | 24 |

x

| | pag. |
|---|------|
| Cálculo do tempo t_e necessário para atingir o equilíbrio secular | 25 |
| Cálculo de t_e em função da quantidade de bismuto inicialmente presente | 26 |

CAPÍTULO III

COPRECIPITAÇÃO

| | |
|--|----|
| Introdução | 30 |
| Regra de Fajans e Paneth | 32 |
| Lei de Hahn | 33 |
| Coprecipitação por Substituição Isomórfica | 35 |
| Coprecipitação por Pseudo-Isomorfismo | 36 |
| Coprecipitação por Adsorção | 36 |
| Coprecipitação por Adsorção Interna | 37 |
| Adsorção em Precipitados Pré-Formados | 38 |

PARTE II - PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO IV

PROCESSO DE MEDIDAS E EQUIPAMENTO PARA

AS MEDIDAS RADIOATIVAS

| | |
|--|----|
| Introdução | 39 |
| Equipamento para Determinação da Radioatividade | 39 |
| Correções nas Determinações da Radioatividade | 40 |
| Controle da Sensibilidade do Aparelho Contador | 41 |
| Preparo das Amostras para Determinação da Radioatividade | 42 |
| Método de Medida do Sistema Chumbo-210 - Bismuto-210 | 41 |

CAPÍTULO VPURIFICAÇÃO DO NITRATO DE CHUMBO MARCADOE PUREZA RADIOQUÍMICA

| | |
|---|----|
| Introdução | 46 |
| Métodos de Detectar Contaminação | 47 |
| Purificação, por Cromatografia em Papel, do Nitrato de Chumbo Marcado | 48 |
| Preparação do solvente | 51 |
| Preparo da polpa de papel | 51 |
| Tubo usado para o preparo da coluna de polpa | 51 |
| Controle radioativo do volume eluido | 52 |
| Cálculo da quantidade de bismuto existente imediatamente após purificação | 53 |
| Transformação do cloreto de chumbo em nitrato de chumbo | 54 |
| Análise do Nitrato de Chumbo após Purificação | 55 |
| Pureza das demais Drogas Usadas | 58 |

CAPÍTULO VIDETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE BISMUTO-210PRESENTE NO NITRATO DE CHUMBO

| | |
|---|----|
| Introdução | 60 |
| Padrão de RaDEF | 60 |
| Determinação do Bismuto-210 na Solução de Nitrato de Chumbo | 61 |

CAPÍTULO VIICOPRECIPITAÇÃO DO BISMUTO COM SULFATO DE CHUMBO

| | |
|--|----|
| Introdução | 63 |
| Adsorção do Bismuto no Vidro | 67 |
| Efeito da Centrifugação na Remoção do Bismuto | 70 |
| Efeito do Envelhecimento dos Cristais de Sulfato de Chumbo | 70 |
| Determinação do Tempo Necessário para Equilíbrio do Fenômeno de Coprecipitação | 74 |
| Coprecipitação do Bismuto com Sulfato de Chumbo | 78 |
| Planejamento das experiências | 78 |
| Técnica experimental | 80 |
| Resultados Numéricos | 82 |
| Efeito da variação da concentração dos ions bismuto | 83 |
| Efeito da variação da temperatura | 89 |
| Efeito da variação da concentração de ácido nítrico | 90 |
| Calôr de Adsorção | 97 |

PARTE IIICAPÍTULO VIII

| | |
|---|-----|
| DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES | 101 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 106 |

INTRODUÇÃO

Os trabalhos que constituem o assunto da presente tese originaram-se de uma investigação aparentemente não correlacionada com os mesmos. No início de 1951 foram propostos problemas relativos à análise de galenas. Procurando colaborar na solução desses problemas tentamos aplicar os métodos radioquímicos adicionando aos minérios o isótopo do chumbo de número de massa 210, o qual se desintegra dando um isótopo do bismuto também de número de massa 210, e acompanhando as diversas fases de análise pela medida da radioatividade.

Os primeiros resultados encontrados foram absolutamente disparatados. Não só as quantidades de chumbo estavam completamente fora do que se podia esperar como também parecia que o bismuto precipitava como sulfato em meio ácido, o que era inesperado.

Uma consulta à bibliografia no que dizia respeito à possibilidade de coprecipitação do bismuto com o sulfato de chumbo mostrou-nos a existência de uma série de fatos em absoluto desacôrdo. De um lado havia afirmativas peremptórias sobre a coprecipitação mencionada e de outro conclusões sobre a não coprecipitação.

Examinando a bibliografia referente ao fenômeno de coprecipitação de um modo geral, em particular os trabalhos de Kolthoff, Kurbatov, Ratner, Miller, Neuman e Sazonov, e de Paneth, constatamos a extrema complexidade do assunto. Especialmente no que dizia respeito aos radioelementos em baixa concentração o assunto apresentava-se como susceptível de exploração sob vários aspétos. Assim então iniciamos o estudo da coprecipitação do bismuto-sulfato de chumbo.

Os resultados desse estudo, e que consti-

tuem a presente tese, são apresentados em oito Capítulos da seguinte maneira:

No Capítulo I faz-se um apanhado das propriedades das substâncias quando as mesmas se encontram em baixas concentrações e de algumas peculiaridades gerais inerentes ao trabalho com radioisótopos.

No Capítulo II estuda-se o modo de desintegração do chumbo-210 e bismuto-210, e os quais são usados neste trabalho, e a noção de equilíbrio secular. Neste Capítulo mostra-se como o estudo do tempo necessário para se efetuar medidas de sistemas em equilíbrio secular levou-nos ao assunto da presente investigação.

O Capítulo III é um resumo sobre o fenômeno de coprecipitação assinalando a importância do mesmo nos trabalhos com radioelementos.

No Capítulo IV mostra-se a técnica adotada nas várias medidas evitando assim que, na apresentação das experiências sobre coprecipitação, se tenha que repetir várias vezes a explicação sobre a técnica usada. É feita uma descrição do aparelhamento usado para as medidas de radioatividade e para o preparo das amostras.

No Capítulo V examina-se a importância da pureza, sob o ponto de vista radioativo, das substâncias a serem usadas no trabalho e descreve-se os métodos gerais, físicos e químicos, que se usam para detectar contaminação. Descreve-se o método que usamos para purificação e que consiste na aplicação da cromatografia em polpa de papel ao problema de purificação.

No Capítulo VI mostra-se o modo de calcular a quantidade de bismuto-210 existente no nitrato de chumbo marcado com RaDEF, i.e., chumbo-210, bismuto-210 e polônio-210.

O Capítulo VII constitui o estudo propriamente dito da coprecipitação bismuto-sulfato de chumbo. Os problemas cujas soluções prévias foram necessárias para se

poder passar ao estudo da coprecipitação mencionada são apresentados também neste Capítulo.

No Capítulo VIII são discutidos os resultados experimentais e apresentam-se as conclusões a que se chegou.

CAPÍTULO I

COMPORTAMENTO QUÍMICO E FÍSICO-QUÍMICO DOS ISÓTOPOS RADIO- ATIVOS E DAS SUBSTÂNCIAS EM CONCENTRAÇÕES MUITO BAIXAS.

INTRODUÇÃO

A química dos elementos radioativos não difere da dos elementos estáveis. Entretanto, nos casos em que se trabalha com elementos radioativos em concentrações extremamente pequenas, fenômenos que pouca ou nenhuma importância têm quando as concentrações são do domínio da macro ou mesmo da microquímica adquirem um significado extraordinário. Em geral, na macroquímica, não se tomam precauções especiais para evitar a adsorção de solutos nas paredes dos frascos de vidro ou em impurezas, tais como poeira, existentes na solução. Admita-se, entretanto, que a adsorção referida seja regida pela Lei de FREUNDLICH

$$x = k c^n$$

em que x é a quantidade de material adsorvido por unidade de massa de adsorvedor, k e n são constantes, sendo n menor que a unidade e c a concentração de equilíbrio do soluto (Fl)(*). Pela equação de FREUNDLICH observa-se que a quantidade absoluta adsorvida, x , diminui ao diminuir-se a concentração de equilíbrio c ; entretanto, a fração de soluto adsorvido, x/c , aumenta quando a concentração de equilíbrio c diminui, pois

(*) As referências são indicadas pela primeira letra do sobrenome do autor seguida do número da referência.

$$\lim_{c \rightarrow 0} x/c = \lim_{c \rightarrow 0} k c^{n-1}$$

e pondo $n-1$, que é um número negativo, como igual a $(-m)$, tem-se:

$$\lim_{c \rightarrow 0} x/c = \lim_{c \rightarrow 0} k/c^m = \infty$$

A Figura I-1 ilustra o que foi dito.

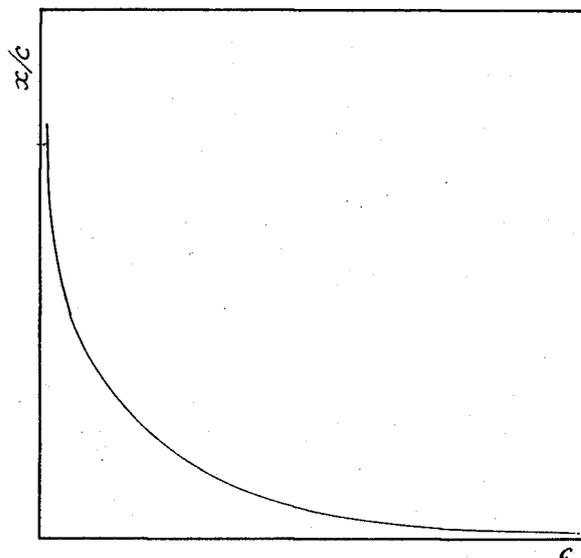


Figura I-1
Fração adsorvida x/c em função da concentração c de equilíbrio.

Precipitados existentes nas soluções, as paredes dos recipientes, baguetas, papel de filtro usado nas filtrações, partículas de poeira, todos funcionam como adsorvedores importantes quando as concentrações são pequenas.

Além da importância primordial dos fenômenos de adsorção, ocorre ainda a formação de radiocoloides (elementos radioativos que apesar de presentes em concentrações extremamente baixas, insuficientes mesmo para que o produto de solubilidade da substância em estudo seja alcançado, apresentam propriedades inerentes aos coloides) que em geral são os responsáveis pela falta de reprodutibilidade em várias experiências levadas a efeito com radioisótopos; o fenômeno de formação dos radiocoloides será tratado mais em detalhe posteriormente.

Alguns elementos como p.ex. polônio-84, astato-85, radônio-86, francio-87, só existem na natureza em quantidades que poderemos chamar de sub-microquímicas (*) e outros não existem mesmo na natureza como p.ex. neptunio-93, plutônio-94, amerício-95, curio-96, berkélio-97, californio-98 e os elementos 99 e 100, só sendo obtidos por reações nucleares, e em quantidades sub-microquímicas as quais poderão depois ser acumuladas pelos métodos da radioquímica.

Para o conhecimento das propriedades desses radioisótopos é necessário saber se se pode interpretar o comportamento dos mesmos, estabelecido em quantidades sub-microquímicas, com o auxílio das leis e princípios que se conhece da macroquímica e se se pode extrapolar as propriedades estabelecidas naquelas quantidades às quantidades habituais e as quais podem ser tratadas pelos métodos usuais da química.

O conhecimento da química dos elementos em quantidades sub-microquímicas é ainda indispensável nas se-

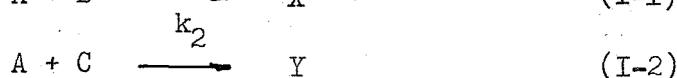
(*) Por "quantidades sub-microquímicas" entende-se, neste trabalho, quantidades de substâncias que só possam ser detectadas pelas características das radiações emitidas pelos elementos radioativos que as constituem. Quantidades que possam ser acusadas pela espectrografia ou por uma reação da microquímica não são, portanto, incluídas naquela classificação.

parações e identificação dos produtos decorrentes da fissão do urânio.

Ainda ao analista o problema interessa, pois que o permitirá saber até que ponto um precipitado é puro ou qual a técnica a adotar para concentrar pequenas quantidades de substâncias, ou que limite de impurezas ainda causa interferência com um dado processo analítico.

Finalmente, olhando o problema sob o ponto de vista puramente especulativo, o campo da sub-microquímica é um campo que não pode deixar indiferente nenhum espírito que procura compreender as leis da natureza.

Para esclarecer os problemas que foram mencionados é necessário considerável prudência na interpretação dos resultados; quando comparamos resultados obtidos com quantidades da ordem de 10^{-10} ou 10^{-15} gramas com os obtidos com quantidades habituais, pode parecer que os mesmos são qualitativamente diferentes embora sejam regidos pelas mesmas leis e princípios. Para ilustrar consideremos o seguinte exemplo de HAISSINSKY (H1) de um problema da cinética química: suponhamos que se tenha as seguintes reações:



e suponhamos que a constante de velocidade da reação (I-1) seja bem maior que a da reação (I-2), p.ex., $k_1/k_2 = 10^6$. Se as concentrações de B e C são da mesma ordem de grandeza, formar-se-á quasi que exclusivamente o corpo X , pois $k_1 \gg k_2$; em consequência, a reação (I-3) desenvolve-se mais para a direita. Mas se a concentração de B é da ordem da que conceituamos como sub-microquímica (p.ex., 10^{-10} molar) e a de C é de ordem macroquímica p.ex. um molar, formar-se-á mais Y que X , num mesmo tempo, o que se vê facilmente, pois

$$V_x = k_1 (A) (B)$$

$$V_y = k_2 (A) (C)$$

$$\frac{V_x}{V_y} = \frac{k_1 (A) (B)}{k_2 (A) (C)} = 10^6 \frac{(B)}{(C)}$$

e se as concentrações de B e C são da mesma ordem,

$$\frac{V_x}{V_y} \approx 10^6$$

porém, se a concentração de (B) é 10^{-10} molar e a de C é 1 molar, conforme o suposto acima,

$$\frac{V_x}{V_y} = 10^6 \frac{10^{-10}}{1} = 10^{-4}$$

Neste segundo caso, i.e., com (B) = 10^{-10} molar, como se forma pouco X, o equilíbrio (I-3) é deslocado no sentido inverso do precedente, i.e., da direita para a esquerda. Um exame menos cuidadoso poderia levar-nos a concluir que o corpo XM se dissocia quando trabalhamos em escala sub-microquímica e que, contrariamente, há uma associação quando em concentrações correspondentes à macroquímica.

Aliás, BONNER e KAHN (B1) chamam a atenção sobre ser sempre perigoso, no que diz respeito aos problemas de velocidade de reação e equilíbrio químico, extrapolar dados obtidos em concentrações sub-microquímicas para concentrações macroquímicas, pois o mecanismo e a velocidade das reações podem mudar de um caso para outro conforme visto no exemplo acima.

Antes de passarmos ao exame de algumas propriedades peculiares à sub-microquímica e aos isótopos radioativos convém indicar as quantidades de alguns elementos

que são facilmente detectáveis pelos aparelhos atuais de medida de radioatividade, p.ex., quantidades que dão 10 000 desintegrações por minuto que é uma radioatividade facilmente mensurável:

| | | | |
|-------------------|-------------------------|--------------|-----------------|
| Ra ²²⁶ | 2 x 10 ⁻¹¹ | átomos grama | |
| Po ²¹⁰ | 5 x 10 ⁻¹⁵ | " " | |
| Pb ²¹² | 1,5 x 10 ⁻¹⁷ | " " | |
| Tl ²⁰⁸ | 7,5 x 10 ⁻²⁰ | " " | (45 000 átomos) |

As particularidades do estudo dos elementos radioativos apresentam-se em três ocasiões:

a) Quando da necessidade de conhecer-se suas propriedades químicas e termodinâmicas gerais.

b) Quando do estudo das soluções extremamente diluídas e onde os métodos habituais da macro ou microquímica são insuficientes. Este estudo apresenta interesse primordial no que diz respeito ao comportamento das substâncias, permitindo verificar se as leis estabelecidas para os sistemas macroquímicos são ainda aplicáveis quando naquelas extremamente baixas concentrações; e quando for o caso da não aplicabilidade, de conhecer o limite de concentração até onde valem as leis estabelecidas em escala macroquímica.

c) Na separação e uso dos radioisótopos em pesquisas de biologia, medicina, física, química ou tecnologia. Com esta finalidade tem-se, frequentemente, que isolar elementos existentes em quantidades imponderáveis e produzidos principalmente por reações de transmutação nuclear. Em geral, os produtos das transmutações são obtidos em quantidades tais que os mesmos são detectados somente pelas suas radiações, e as técnicas convencionais da química são insuficientes para concentração, separação e purificação dos mesmos e métodos especiais devem então ser usados.

Para o exame das particularidades mencio-

nadas serão em seguida abordados os seguintes tópicos, indicando em cada um deles o que de especial tem relativamente aos isótopos radioativos e às substâncias em concentrações sub-microquímicas, e ao mesmo tempo, como podem ser usados na separação e purificação de isótopos radioativos:

- a) Formação de radiocoloides.
- b) Extração por solventes.
- c) Cromatografia em papel.
- d) Vaporização.
- e) Coprecipitação.
- f) Efeito isotópico.
- g) Efeito das radiações sobre o sistema em estudo.

Cada um desses itens será discutido brevemente em função de sua aplicabilidade ao problema de isolar quantidades imponderáveis de elementos químicos ou seus compostos, estendendo-nos em considerações mais detalhadas no que diz respeito aos radiocoloides e à coprecipitação, este último sendo o tema no qual se enquadram as pesquisas relativas a esta tese e que será tratado num Capítulo a parte.

FORMAÇÃO DE RADIICOLOIDES

As primeiras observações relativas ao fenômeno da formação de radiocoloides datam, de acordo com SCHWEITZER e JACKSON (S1), HAISSINSKY (H2), SCHUBERT e CONN (S4), de 1912 quando F. A. PANETH investigando métodos de separação de Po-210, Bi-210 observou que na diálise de uma mistura de nitratos dos tres radioisótopos, somente o chumbo passava através de uma membrana de pergaminho. Esta primeira observação teve como consequência a publicação de vários resultados experimentais os quais levaram à conclusão que radioelementos, quando em concentrações sub-microquími-

cas (em geral da ordem de 10^{-9} molar para baixo), podem apresentar propriedades análogas aos coloides, tais sejam, são dialisáveis, podem ser separados da fase líquida de uma solução por ação de centrifugação concentrando-se no fundo dos tubos da centrífuga, coagulação por adição de eletrólitos adequados, adsorção em material finamente dividido, em papéis de filtro, nas paredes dos recipientes, distribuição descontínua do material radioativo no seio das soluções apresentando-se como agregados e falta de equivalência no comportamento dos isótopos radioativos e não radioativos de um mesmo elemento. Estas substâncias receberam o nome de radiocoloides.

O que é extremamente interessante nos radio coloides, e contrariamente ao que acontece nos coloides da macroquímica, é não haver necessidade de as concentrações serem tais que o produto de solubilidade da substância em questão tenha que ser excedido para que o radiocoloide se forme.

De acôrdo com SCHWEITZER e JACKSON (51) o isótopo chumbo-210 em solução de hidróxido de amônio $3 \times 10^{-3} N$, e em concentração de 10^{-11} molar, comporta-se como radiocoloide. O produto da solubilidade do hidróxido de chumbo é (51), aproximadamente, 10^{-12} ; portanto, naquela concentração de hidróxido de amônio, a concentração de ions chumbo necessária para atingir o produto de solubilidade é dada por:

$$[Pb^{++}] [OH^{-}]^2 = 10^{-12} \quad \therefore$$

$$[Pb^{++}] = 10^{-12} / [OH^{-}]^2 = 10^{-12} / 9 \times 10^{-6} = 1,1 \times 10^{-7}$$

ions grama

e no entanto, já em concentração de 10^{-11} ions-grama, i.e., cerca de 10^4 menor que a concentração necessária para atingir o produto de solubilidade, o comportamento coloidal se manifesta.

Vários pesquisadores que têm encontrado dificuldade em obter resultados reprodutíveis quando traba-

lhando com radioisótopos estão apenas observando, contra vontade, fenômenos de formação de radiocoloides. Em consequência, é necessário o conhecimento das condições que levam à formação de radiocoloides quando se planifica experiências químicas, físicas e biológicas com radioisótopos bem como quando da interpretação dos resultados.

É interessante examinar, antes de passar ao estudo da teoria dos radiocoloides, como estes podem afetar os resultados experimentais, em alguns tipos de pesquisas.

A determinação do produto de solubilidade do sulfato de rádio feita por LIND e colaboradores (11) deram resultados posteriormente verificados como muito baixos. Acontece que a separação das fases fora feita por filtração em algodão e 98% do sulfato de rádio, existente como radio coloide, ficou retido no filtro.

A Tabela I-1 dá os resultados por nós obtidos trabalhando com soluções 10^{-12} M de nitrato de bismuto e variando a acidez da solução, quando estas soluções eram passadas através de papel de filtro Whatman nº 41 e o papel posteriormente lavado com um volume de água bi-destilada igual a 10 vezes o da solução original.

| Concentração de HNO_3 | Porcentagem removida |
|--------------------------------|----------------------|
| 0,010 N | 47 % |
| 0,10 N | 12 % |
| 0,50 N | não há remoção |
| 1,0 N | não há remoção |

Tabela I-1

Porcentagem de Bi^{210} removida por adsorção em papel de filtro

Em experiências onde quantidade sub-microquímica é juntada a quantidades macroscópicas do mesmo elemento é frequente não se obter equivalência de comportamento entre o traçador (i.e., o isótopo radioativo em quantidades sub-microquímicas) e o seu isótopo em concentrações ponderáveis em virtude das características irreversíveis do radiocoloide. Assim, se zircônio radioativo é juntado como traçador a uma solução de um sal de zircônio, mesmo bastante ácida, é necessário submeter-se a solução a uma série de reações para se obter completa identidade entre o zircônio radioativo e o isótopo não radioativo.

Em geral leva-se o zircônio à forma de um sal complexo, destroe-se o complexo, torna-se a formá-lo e assim por diante, várias vezes; ou então aquece-se a solução sob refluxo durante várias horas e em meio ácido mineral concentrado.

A presença de agregados radiocoloidais em minérios de urânio (uraninita) já tem sido observada (S4). Quando existem agregados uma radioautografia do mineral mostra-se como um núcleo escuro circundado por um halo de traços produzidos por partículas alfa. A formação desses agregados radiocoloidais em rochas e minérios parece afetar o resultado das determinações da idade das rochas.

Teoria da formação de radiocoloides

Não existe ainda nenhuma teoria sobre a formação de radiocoloides que seja universalmente aceita. Duas principais escolas formaram-se, uma seguindo as idéias de PANETH de que os radioelementos formam realmente verdadeiros coloides e outra liderada por OTTO HAHN e ZSIGMONDY (H3) que acham ser a concentração dos chamados radiocoloides por demais pequena para ser possível a formação de uma fase coloidal; para HAHN e ZSIGMONDY, o que há é adsorção dos íons em impurezas existentes na solução e essas partículas, impurezas-íons adsorvidos, é que apresentariam aquelas propriedades já descritas.

Experiências levadas a efeito por HARRING-

TON e GRATIAS (H4, H5) e CHAMIE (Cl) em meios gasosos, levaram à conclusão que é necessário um "gérmen" (que não é necessariamente poeira) para induzir a formação de radiocoloides. Assim é que os elementos decorrentes da desintegração de radônio apresentavam propriedades coloidais quando em presença de moléculas polares e não apresentavam aquelas propriedades quando em presença de moléculas não polares; p.ex., formavam-se os radiocoloides quando havia ar úmido, cloroformio, mas não havia formação quando as misturas continham ar seco ou tetracloreto de carbono. HARRINGTON explica tais fatos da seguinte maneira: os íons e os átomos ionizados que decorrem das desintegrações, presentes na mistura, tendem a permanecer juntos por um certo tempo, após colisão; existindo moléculas polares na solução formariam com as mesmas um dipolo, aumentando mais ainda o tamanho da partícula; o processo seria acumulativo e a partícula continuaria a crescer até ser removida do seio da solução por ação da gravidade ou por adsorção nas paredes do recipiente. O imaginar-se experiências que comprovassem esta explicação seria do maior interesse no estudo do fenómeno em questão.

De acordo com a teoria de HARRINGTON, radioatividade e ionização do meio em estudo, por ação das partículas e radiações emitidas, são condições necessárias para iniciar a formação de radiocoloides.

Trabalhos bastante recentes de SCHWEITZER e JACKSON (S2) feitos com isótopos radioativos de sódio, céσιο, cálcio, iodo, enxofre e fósforo levam à conclusão de não ser adsorção em impurezas a causa da formação de radiocoloides. Estudo sistemático do assunto vem sendo feito por SCHWEITZER, JACKSON e colaboradores (S3) relativamente aos radioisótopos lantânio-140, prata-111, ytrio-90, berílio-7, ouro-199, antimônio-125 e zinco-65. Entretanto, resposta definitiva sobre o mecanismo de formação dos radiocoloides ainda não existe.

Sejam ou não, os radiocoloides coloides verdadeiros, isto não altera a descrição das propriedades associadas aos mesmos. Não há dúvida de que é sempre difícil obter-se reprodutibilidade quantitativa nas experiências com

radiocoloides, mas as condições sob as quais os mesmos são formados e as suas propriedades são qualitativamente reprodutíveis e previsíveis. Como uma regra grosseira pode-se dizer que um radioisótopo provavelmente formará radiocoloide se a solução do mesmo estiver em condições tais que quantidades macroquímicas do isótopo não radioativo do mesmo elemento precipite ou forme opalescência na solução. Apoiando-se nesta regra percebe-se que elementos cujos compostos são facilmente hidrolisáveis tais como zircônio, chumbo e bismuto podem formar radiocoloides.

Métodos de detectar os radiocoloides

Diálise - O método baseia-se em que os agregados radiocoloidais não atravessam membranas permeáveis aos ions. Na prática faz-se um saco com a membrana e neste coloca-se a solução contendo o radioisótopo; o conjunto fica suspenso numa solução de composição idêntica exceto no que diz respeito ao radioelemento. As soluções, ambas, são mantidas em agitação sendo necessário, em geral, cerca de vinte e quatro horas para atingir o equilíbrio. A análise da solução fora da membrana (determinando-se a radioatividade da solução com um Geiger) indicará se houve ou não passagem de material radioativo e se o radioelemento está presente como ion ou como radiocoloide.

Filtração - O exemplo citado previamente do nitrato de bismuto (Tabela I-1) ilustra este tipo de exame. Da mesma maneira pode-se separar tório de soluções diluídas de nitrato de uranila.

Além de papel de filtro pode-se usar algodão e vidro sinterizado.

Medida de coeficiente de difusão - O coeficiente de difusão dos radioelementos no estado coloidal é menor que o dos radioelementos em estado iônico e portanto a sua medida pode indicar o estado do elemento.

Resinas iônicas - A remoção de cations, quan

do em concentrações sub-microquímicas, pelas resinas iônicas, diminui quando aumentam as concentrações de outros cations presentes na solução. Experiências conduzidas por SCHUBERT (5) mostraram que trabalhando com estrôncio-89 e com "Amberlite IR-1" na forma uranila e em solução de nitrato de uranila 0,1 molar, tem-se 55% de adsorção do estrôncio na resina; se a concentração de nitrato de uranila passa para 0,7 molar a adsorção do estrôncio passa a ser da ordem de 1%. Entretanto, quando o radioelemento está na forma de radiocoloide acontece justamente o inverso; assim é que a adsorção de zircônio-95 no estado radiocoloidal em "Amberlite IR-1" na forma uranila, passa de 20 a 65% quando a concentração em nitrato de uranila, na solução, aumenta de 0,025 molar para 0,95 molar.

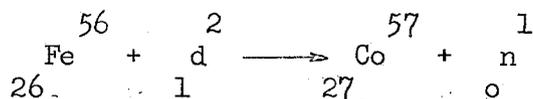
Centrifugação - Se uma solução de radiocoloide é centrifugada durante cerca de uma hora a 4 000 rotações por minuto o radiocoloide concentra-se no fundo do tubo, o que pode ser verificado medindo-se a radioatividade de aliquotas da solução tiradas na superfície e no fundo e comparando com a radioatividade antes da centrifugação.

Radioautografia - Uma radioautografia pode mostrar a existência de agregados radioativos no seio das soluções. Uma gota de solução é evaporada sobre uma lâmina fina de mica ou de vidro e a lâmina é então colocada sobre emulsão fotográfica por tempo adequado, dependendo da concentração do material e do tipo e da energia das partículas ou radiações emitidas. Ao se revelar a chapa fotográfica a mesma estará uniformemente enegrecida, dando a imagem da gota se o radioelemento estiver em estado iônico; ou então a chapa estará impressionada descontinuamente, mostrando pontos de intensa atividade correspondentes aos agregados coloidais.

EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

No estudo das propriedades dos isótopos radioativos em concentrações sub-microquímicas um fenômeno de interesse é o da distribuição entre dois solventes imisci-

veis. O assunto tem interesse não apenas sob o ponto de vista teórico como também por ter uso prático. Assim, o cobalto-57 é obtido a partir do ferro-56 por uma reação (d,n) i.e., por bombardeio do ferro por deuteronos.



Torna-se então necessário separar o cobalto formado, e em quantidades sub-microquímicas, do ferro que servira como alvo para o bombardeio, este último existindo em quantidade macroquímica. O ferro, após o bombardeio, é posto na forma de cloreto férrico e a separação do cobalto é feita por extração com éter em solução ácido clorídrico 6N. Cerca de 99,9% do radiocobalto permanece na camada aquosa e o ferro na camada etérea (G1).

Este tipo de separação é dos mais interessantes para obtenção de um dado radioisótopo quando o mesmo se encontra misturado com outras substâncias em quantidades macro, micro ou sub-microquímicas. Este método de separar quantidades sub-microquímicas de quantidades macroquímicas, é de extrema importância quando a separação por reações de precipitação de um dos componentes de mistura pode trazer como consequência um arrastamento do radioisótopo por adsorção no precipitado formado; neste caso a separação não se dará ou então terá sua eficiência reduzida.

Como regra geral pode-se dizer que a lei de distribuição de BERTHELOT-NERNST é obedecida quer pelos materiais em concentrações sub-microquímicas como em concentrações macroquímicas, desde que não haja adsorção de material na interface dos dois solventes e desde que a natureza do material não seja função de sua concentração. Entretanto, GARRISON e HAMILTON (G2) chamam a atenção para o fato de o ferro, quando em concentração sub-microquímica, não ser extraído por éter de solução aquosa de ácido clorídrico 6 N, embora o seja quando em concentração macroquímica.

CROMATOGRAFIA EM PAPEL

As separações que se consegue com a técnica da cromatografia em papel são as mesmas quer se trate de quantidades micro ou sub-microquímicas. Os valores que se obtêm para os R_f (*), quando há variação na quantidade de substância, são praticamente os mesmos, a menos que o aumento de quantidade de substância seja tal que cause a formação de um precipitado. Por exemplo, o R_f do ion chumbo, com butanol-ácido clorídrico 3 N, é zero (i.e., o ion chumbo não se desloca) quando a quantidade é macroquímica; se a quantidade é a da sub-microquímica, o R_f passa a ter o valor de 0,5. É que no primeiro caso há chumbo em quantidade suficiente para formar-se um precipitado de cloreto de chumbo, e este não se desloca mais ao longo do papel em virtude do cloreto de chumbo ser insolúvel no butanol.

Experiências feitas por LIMA (L2) trabalhando com bismuto em quantidades precipitáveis por gás sulfídrico ou em quantidades sub-microquímicas deram o mesmo R_f , i.e., 0,65.

A separação de radioelementos por cromatografia em papel tem sido pouco empregada nos Estados Unidos onde as resinas iônicas tem preferência, mas é largamente usada na Inglaterra e França. LEDERER (L7) obteve, por este método, a separação de sódio-22 de magnésio-24; ródio-102 de rutênio-102; paládio-103 de ródio-103; zinco-65 de cobre-65; urânio-233 de paládio-233; bem como identificar impureza consistente de cobalto-60 em ferro-55.

A cromatografia em papel consiste excelente instrumento de trabalho em radioquímica por ser de técnica

(*) A grandeza R_f , em cromatografia em papel, é definida como a relação entre a distância onde se deposita a substância e a distância percorrida pela frente do solvente, ambas as distâncias medidas do ponto onde foi colocado o material antes de se iniciar o desenvolvimento do cromatograma.

simples, não é dispendiosa, é muito geral e versátil podendo, com habilidade e paciência, servir para a separação de quaisquer radioelementos.

VAPORIZAÇÃO

No que diz respeito à separação de solutos e solventes líquidos, o comportamento das substâncias em quantidades sub-microquímicas ou macroquímicas é o mesmo. Entretanto, quando se trata de evaporar quantidades sub-microquímicas de superfícies sólidas deve-se observar que em geral não há quantidade suficiente de material para cobrir completamente a superfície do sólido; em consequência, as ligações que devem ser rompidas são as que existem entre a superfície do sólido e o material a ser volatilizado, ao passo que no uso de quantidades macroquímicas as ligações que mais importam são entre as moléculas da própria substância a ser volatilizada. Portanto, nas quantidades macroquímicas, a volatilização depende da substância a ser volatilizada e pouco do suporte sólido onde está depositada a substância. Já no caso da sub-microquímica, dependendo a volatilização mais das ligações entre suporte sólido-substância e ser volatilizada compreende-se facilmente a importância do suporte; assim é que chumbo, bismuto e polônio, em concentração sub-microquímica, são mais voláteis quando depositados em ouro, menos em platina e menos ainda em paládio.

A atmosfera na qual a vaporização tem lugar também é importante. Pequenas impurezas tais como oxigênio, existentes em um vácuo imperfeito, podem afetar completamente os resultados, pois aquelas quantidades de oxigênio, podem ser suficientes para oxidar a substância que se está vaporizando; por esta razão é que, frequentemente, se desconhece a natureza do material sendo vaporizado e os resultados experimentais ficam de difícil interpretação. Pequenas quantidades de chumbo, bismuto e polônio depositadas em níquel são mais voláteis em atmosfera de hidrogênio do que de oxigênio ou ar, provavelmente porque os óxidos desses metais estão mais firmemente presos ao suporte do que os átomos metálicos que devem existir quando se trabalha no atmosfera de hidrogênio.

Além dos tópicos abordados e examinados no que diz respeito a como podem ser usados para separação e purificação dos radioisótopos, uma breve menção deve ser feita a dois outros métodos que não são menos importantes que os apresentados, mas que somente não têm características diferentes, relativamente às leis que os regem, quando se trata de concentrações macroquímicas ou sub-microquímicas.

O primeiro diz respeito à Eletroquímica cujos princípios gerais de acordo com HAISSINSKY (H1) e DANON (D1) são os mesmos para ambas as concentrações havendo naturalmente diferenças nas técnicas experimentais de trabalho (D1).

E o segundo refere-se às resinas iônicas, cujo comportamento é o mesmo quer se trate de macroquantidades, quer de radioelementos em sub-microquantidades, de acordo com BONNER e KAHN (B1).

EFEITO ISOTÓPICO

De acordo com GEORGE HEVESY (H6) "isótopos não são corpos quimicamente idênticos". Existe uma diferença de comportamento de moléculas de um mesmo composto tendo isótopos diferentes, de um mesmo elemento, como fazendo parte da sua estrutura.

O assunto já foi tratado mais extensamente por LIMA (L3) e por LIMA e SOUZA SANTOS (L4) mas cabe, por uma questão de uniformidade, um exame do mesmo neste Capítulo.

De um modo geral o método de estudo consiste em examinar a cinética de uma reação que tem lugar com material marcado e determinar-se o valor da constante de velocidade da reação, de tal modo a se obter o valor dessa constante quando é a molécula marcada que reage e quando é a molécula não marcada que entra em reação; se não houver efeito isotópico obter-se-á um único valor para a constante

de velocidade (i.e., quer para a reação da molécula marcada, quer para a da molécula não marcada); e se houver efeito isotópico encontrar-se-á dois valores para a constante de velocidade: um para a reação da molécula marcada e um para a reação da molécula não marcada.

Por este método LYNDSEY, MC ELCHERAN e THODE (18) estudaram a decomposição de ácido oxálico em monóxido de carbono, gás carbônico e água por meio de ácido sulfúrico concentrado. As conclusões a que chegaram foram: primeiro, há uma preferência do isótopo carbono-13 de aparecer em maior porcentagem na molécula de CO_2 formado do que na de CO ; segundo, há uma maior velocidade de decomposição de moléculas de ácido oxálico contendo somente carbono-12, do que daquelas contendo carbono-12 e carbono-13, o que evidencia o efeito da presença de isótopos diferentes de um mesmo elemento na molécula de um dado composto. É evidente que um investigador que fosse examinar essa reação, ou análoga, por intermédio de análises ou determinações que envolvessem apenas o carbono-13 chegaria a conclusões falsas.

WEIGL e CALVIN (11) constataram a existência do efeito isotópico no fenômeno de fotossíntese, tendo sido observado que as plantas utilizam o gás carbônico contendo somente carbono-12 mais rapidamente do que o gás carbônico tendo em sua molécula o isótopo carbono-14.

O efeito isotópico pode ser previsto e calculado teoricamente, levando em conta a mudança na função de partição de uma molécula quando a mesma tem isótopos diferentes (e portanto de massas diferentes) de um mesmo elemento; detalhes desses cálculos teóricos podem ser encontrados em (13).

O efeito isotópico é realmente importante para os elementos de pequeno número atômico, como o carbono, e onde a diferença da massa dos isótopos de um mesmo elemento é, percentualmente, grande. No caso dos três isótopos de hidrogênio as diferenças de massa são de 100 e 200%. Reações que envolvem elementos pesados como chumbo e bismuto não são afetadas, praticamente, pelo efeito isotópico e as diferenças que existem no comportamento dos vários isótopos são muito inferiores aos erros experimentais.

EFEITO DAS RADIAÇÕES, EMITIDAS PELOS RADIOISÓTOPOS, NO SISTEMA EM ESTUDO

As partículas e radiações emitidas pelas substâncias radioativas podem provocar decomposição das moléculas do sistema onde se encontram aquelas substâncias (radiólise), decomposição da própria molécula de que faz parte o radioisótopo (autoradiólise) e podem, por reações secundárias, provocar a síntese de compostos.

WAGNER e GUINN (W2) verificaram que o iodeto de metila marcado com carbono-14 decompõe-se após certo tempo de armazenagem com a produção de iodo livre. A confirmação de que a decomposição fora ocasionada pelo carbono-14 foi feita mantendo nas mesmas condições, e pelo mesmo espaço de tempo, iodeto de metila não marcado com isótopo radioativo; neste último caso nenhuma decomposição foi observada. WAGNER e GUINN calcularam que 0,3% da massa de iodeto de metila se decompunha por ano.

LIMA e GARRONI (L5) examinaram a formação de água oxigenada em soluções de nitrato de chumbo, bismuto e polônio, radioativos, por ação das partículas emitidas por estes radioisótopos. As conclusões a que chegaram é que as radiações provenientes da desintegração de chumbo-210, bismuto-210 e polônio-210, provocam a formação de água oxigenada no seio da solução aquosa daqueles isótopos; que se há na solução substâncias oxidáveis a água oxigenada age sobre as mesmas e, em caso contrário, decompõe-se com o tempo; que o isótopo potássio-40, existente sempre em todos os compostos que contêm potássio, é também capaz de sintetizar a água oxigenada; que é necessário a presença de ar dissolvido na solução aquosa para que aquela síntese se verifique.

Percebe-se a extrema importância do fenômeno de formação de água oxigenada em experiências que envolvam sistemas de óxido-redução bem como experiências biológicas quando o metabolismo de microorganismos pode ser afetado pela presença da água oxigenada.

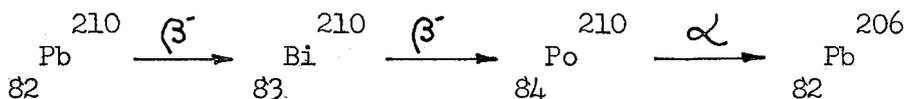
CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO E ESTUDO DO SISTEMA RADIOATIVO CHUMBO-210, BISMUTO-210 E POLÔNIO-210.

INTRODUÇÃO

Sendo o problema de coprecipitação, que constitui o assunto desta tese, estudado por meio dos isótopos radioativos do chumbo e bismuto, faremos neste Capítulo um exame dos isótopos que interessam, sob o ponto de vista de suas desintegrações.

O chumbo-210, também denominado radio-D, é um isótopo radioativo natural de chumbo e pertencente à denominada série-urânio. Tem 22 anos de meia-vida e desintegra-se por emissão de partículas beta-menos de energia máxima igual a 0,0255 Mev, bem como uma pequena porcentagem de raios gama (F2). Resulta dessa desintegração o elemento de número atômico 83, bismuto, e de número de massa 210, também denominado rádio E. O bismuto-210 também é radioativo, tem meia vida igual a 5 dias, e desintegra-se por emissão de partículas beta-menos de energia máxima igual a 1,17 Mev. O elemento que se forma da desintegração do bismuto-210 é o de número atômico 84, polônio, e de número de massa 210 o qual também é radioativo, tem meia vida igual a 140 dias e desintegra-se por emissão de partículas alfa de energia 5,298 Mev; o elemento que se forma desta desintegração tem número atômico 82 (chumbo), número de massa 206 e é estável. O esquema da desintegração é



A desintegração do chumbo-210 e a formação e desintegração do bismuto-210 é descrita pelas equações (F2)

$$A_1 = A_{10} \exp(-\lambda_1 t) \quad (\text{II-1})$$

$$A_2 = \lambda_2 A_{10} \left[\frac{\exp(-\lambda_1 t) - \exp(-\lambda_2 t)}{\lambda_2 - \lambda_1} \right] + A_{20} \exp(-\lambda_2 t) \quad (\text{II-2})$$

A_1 e A_2 são as radioatividades do chumbo e bismuto no tempo t e A_{10} e A_{20} as mesmas radioatividades no tempo zero. λ_1 e λ_2 são as respectivas constantes de desintegração e as quais são relacionadas com as meias-vidas de cada isótopo por

$$\lambda_i = \frac{0,693}{(t_{1/2})_i}$$

em que $(t_{1/2})_i$ é a meia-vida do isótopo i .

EQUILIBRIO SECULAR

Nos sistemas como o que vem sendo descrito uma situação importante pode ocorrer; é quando o "predecessor" (parent), i.e., o primeiro isótopo da série tem a meia-vida muito maior que a do seu "descendente" (daughter) de modo que não há um decrescimento mensurável da radioatividade do predecessor durante várias meias-vidas do descendente. É o que aliás acontece no sistema chumbo-210-bismuto-210. Num caso como este, quando se parte de uma preparação pura de chumbo, i.e., sem nenhuma quantidade de bismuto-210 e se mede a radioatividade deste último vê-se que a mesma vai crescendo até atingir o valor da radioatividade do chumbo. Daí para a frente a radioatividade do bismuto também permanece constante e a cada átomo de bismuto que se desintegra um novo átomo, proveniente da desintegração do chumbo, se forma. Quando isto acontece diz-se que o sistema está em "equilíbrio secular" e então

$$A_1 = A_2$$

Calculo do tempo t_e necessário para atingir o equilíbrio secular

O tempo necessário para se atingir o equilíbrio secular no sistema chumbo-210, bismuto-210, quando a quantidade inicial de bismuto-210 é zero, é de 53 dias; obtém-se este valor igualando as expressões (II-1) e (II-2) fazendo nesta última expressão $A_{20} = 0$ e calculando o tempo t_e para que esta igualdade tenha lugar. Obtem-se então

$$t_e = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot \ln \lambda_2 / \lambda_1 \quad (\text{II-4})$$

Uma representação gráfica do fenômeno descrito tem o aspecto indicado na Figura II-1.

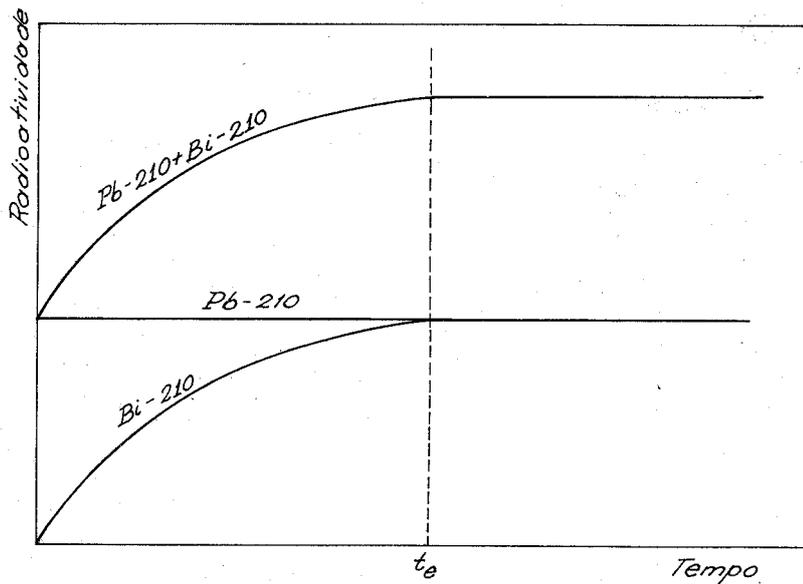


Figura II-1
Equilíbrio secular

Tem-se procurado evitar o uso de sistemas cujo tempo de equilíbrio seja muito longo, conforme o observado por COOK e DUNCAN (C2, p. 192); isto porque quando se faz uma medida com dois radioisótopos que estão em equilíbrio secular e se submete os mesmos a qualquer processo experimental que resulte na remoção de parte do descendente, é necessário esperar-se atingir o equilíbrio secular novamente para que as medidas sejam comparáveis. No caso que estamos examinando seria necessário esperar-se quasi dois meses. Entretanto, LIMA (L6) mostrou que é perfeitamente dispensável esperar-se o restabelecimento do equilíbrio secular, bastando efetuar duas medidas na mesma amostra, mediando entre as duas medidas, p.ex., 5 dias. Este modo de trabalho pode tornar-se importante no cálculo das quantidades de elementos produzidos na fissão de urânio-235 onde surgem sistemas análogos ao visto e que, de acordo com CINTRA DO PRADO (C3, p. 25) e FRIEDLANDER (F2, p. 69) podem ter seis elementos radioativos formados em desintegrações sucessivas.

Calculo de t_e em função da quantidade de bismuto inicialmente presente

Outro caso de interesse que surge no cálculo do tempo de equilíbrio t_e é quando A_{20} não é nulo e (II-2); é o caso real que surge nos processos químicos quando se procura estudá-los acompanhando o seu desenvolvimento pelo chumbo-210 ou bismuto-210. Por exemplo, ao se separar numa reação química, um precipitado contendo o Pb-210 algum Bi-210 acompanhará o precipitado contendo o chumbo. Quanto tempo levará para que esta preparação, já contendo algum Bi-210, atinja novamente o equilíbrio secular? O cálculo é feito igualando (II-1) e (II-2), como antes, mas tomando A_{20} não nulo; pondo, nesta igualdade

$$\frac{A_{20}}{A_{10}} = a$$

obtem-se :

$$t_e = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2 - a(\lambda_2 - \lambda_1)}{\lambda_1} \quad (\text{II-5})_t$$

Observe-se que se \underline{a} (arrastamento) for igual a zero obtém-se justamente a expressão (II-4) para o tempo de equilíbrio quando se supõe que nenhum bismuto foi arrastado. Para uma mesma quantidade inicial de chumbo, \underline{a} será tanto maior quanto maior for a quantidade de bismuto arrastada; é claro que o arrastamento \underline{a} será, no máximo, igual à unidade, que é o caso em que todo o bismuto foi arrastado com o chumbo; será zero quando nenhum bismuto acompanhou o precipitado contendo o chumbo.

O gráfico da expressão (II-5), i.e., do tempo necessário para se atingir o equilíbrio em função da quantidade de bismuto arrastada tem o aspecto apresentado na Figura (II-2)

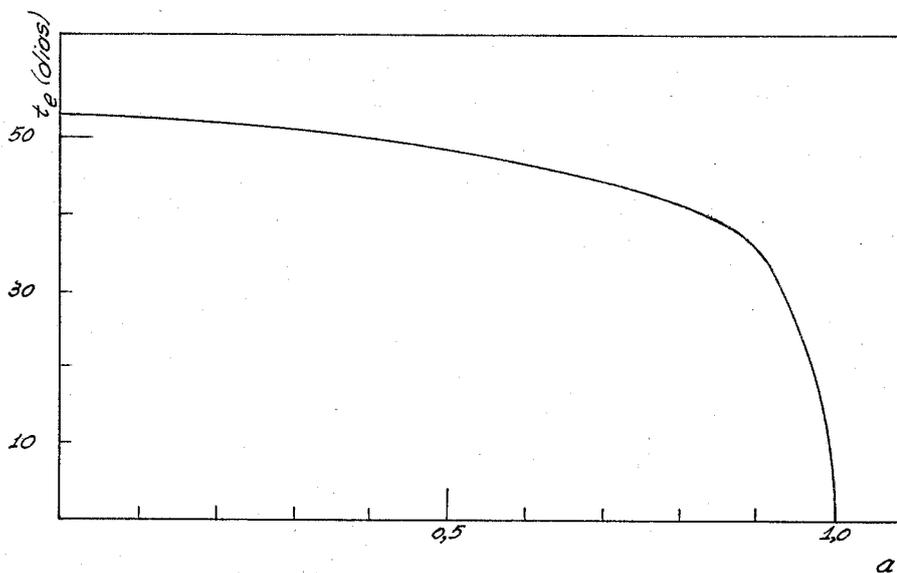


Figura II-2

Tempo necessário para se atingir o equilíbrio secular Pb-210 Bi-210 em função da quantidade de bismuto arrastada.

Observe-se que basta um pequeno afastamento da quantidade de equilíbrio para que se tenha que espe-

rar bastante tempo para que o mesmo se restabeleça. Por exemplo, se se perde 10% de bismuto serão necessários 36 dias para que o equilíbrio se restabeleça novamente.

Com a observação deste fato em 1950 foi que iniciamos as pesquisas relativas a este tese. HEVESY e HOB BIE (H7) ao efetuarem a determinação de pequenos teores de chumbo em rochas, usaram o processo de juntar ao minério uma certa quantidade de chumbo-210 e bismuto-210, em equilíbrio secular, e proceder as separações químicas necessárias; a perda de chumbo nas análises era controlada por medidas da radioatividade das amostras e comparando com a radioatividade de inicialmente juntada. Como o chumbo-210 e bismuto-210 juntados estavam em equilíbrio secular era necessário que se esperasse, em cada amostra recolhida, que esta condição se restabelecesse. Mas, segundo HEVESY e HOB BIE (H7), o bismuto acompanhava o chumbo nas várias fases do processo (*) e "não era necessário esperar muito para efetuar a medição definitiva". Mas esse muito não era dito quanto era, bem como não se dizia quando é que se fazia aquela medição definitiva.

Ora, conforme vimos da expressão (II-5) e da Figura II-2 basta a remoção de uma pequena porcentagem de bismuto para que se tenha que esperar um longo tempo até o restabelecimento do equilíbrio secular.

Seria muito pouco provável que o bismuto acompanhasse quantitativamente o chumbo em toda a série de transformações e operações químicas. Se isto acontecesse, ou mesmo que se perdesse apenas 5% do bismuto, então sim, não seria necessário esperar muito para se poder efetuar as

(*) Este processo consistia na dissolução do minério em ácido fluorídrico e sulfúrico, filtração dos sulfatos formados, reação com carbonato de sódio e de potássio, transformação em acetato, coprecipitação com sulfureto de prata, filtração deste último, dissolução do sulfureto de prata em ácido nítrico, eletrólise dos produtos solúveis assim formados até obtenção de óxido de chumbo no anodo e cuja radioatividade era então determinada.

medidas. Entretanto, como veremos dos dados obtidos no presente trabalho, em poucas situações experimentais o bismuto é arrastado em alta porcentagem, bastando uma concentração em ácido um pouco alta ou uma temperatura um pouco elevada para que o arrastamento caia a valores extremamente baixos, da ordem de 15%.

O exame das condições em que este arrastamento se dá em maior ou menor quantidade é que constitui o objeto da presente investigação.

CAPÍTULO III

COPRECIPITAÇÃO

INTRODUÇÃO

É sabido que quando se separam os precipitados das soluções onde se formaram os mesmos não são puros em geral, mas contêm maior ou menor quantidade de substâncias que também estavam presentes na solução. A contaminação de um precipitado por substâncias que são normalmente solúveis nas condições de precipitação dá-se o nome, de acordo com KOLTHOFF (K2), de "coprecipitação". Este tipo de contaminação deve ser diferenciado daquela que resulta de uma mera precipitação. É comum dizer-se que o magnésio é coprecipitado com oxalato de cálcio; entretanto, este não é realmente o caso se se adota a definição de KOLTHOFF, sendo que a presença do magnésio no precipitado de oxalato de cálcio se deve à pouca solubilidade do oxalato de magnésio. Por outro lado se se junta uma solução de sulfato de potássio a outra de cloreto de bário, o precipitado de sulfato de bário que se forma, mesmo após filtração e lavagem, está impurificado por sulfato de potássio embora este último seja solúvel; este então é um caso de coprecipitação, de acordo com KOLTHOFF.

Se o estudo do fenômeno de coprecipitação é importante na macroquímica, em particular na química analítica, o é ainda mais na sub-microquímica. Muitas vezes é um dos únicos fenômenos de que se pode lançar mão para efetuar-se uma separação de radioisótopos.

Frequentemente a concentração de um radioelemento é tão baixa que a adição de uma substância precipitante não forma o precipitado correspondente, em virtude do produto de solubilidade do composto formado não ser atingido. Entretanto, se está presente com o radioelemento uma outra

substância em quantidades tais que possa ser precipitada, o radioelemento pode ser removido da solução, arrastado pelo precipitado formado. A composição do precipitado praticamente não muda em virtude de ser extremamente pequena a quantidade do radioelemento; em consequência a sua capacidade de servir como arrastador do radioelemento é sempre a mesma e a porcentagem de radioelemento coprecipitado independe, dentro de limites bastante grandes, de sua concentração, desde que se esteja sempre numa concentração de micro ou sub-microquímica.

Para se separar o radioelemento coprecipitado da substância que serviu de carregador deve-se lançar mão de processos que envolvam um número mínimo de operações químicas e físicas. Desse modo deve-se procurar processos de coprecipitação cujo mecanismo seja tal que um simples aquecimento, p.ex., ou uma mudança do pH, provoque a separação do carregador e do radioelemento; além do mais esta separação deve ter lugar em tempo não muito longo. Se o mecanismo da coprecipitação é uma adsorção na superfície das partículas do precipitado carregador, há em geral esta facilidade de separação. Por outro lado se o mecanismo é tal que há uma formação de cristais mistos ou uma oclusão do radioelemento nas partículas do precipitado a separação se torna mais complicada.

São bastante conhecidas as propriedades que têm os precipitados gelatinosos de hidróxidos de alumínio e de ferro e precipitados de bióxido de manganês, de arrastarem vários ions que estejam presentes quando aqueles precipitados se formam. Especialmente uteis são os precipitados de óxido de ferro hidratado em virtude de ser fácil, em geral, a separação posterior do material coprecipitado; isto se deve à solubilidade do cloreto férrico em solventes orgânicos o que permite removê-lo das soluções aquosas deixando apenas o material que fora coprecipitado. Um exemplo típico é a separação de índio-111 de cádmio (BLEULER e GOLDSMITH, B2). Uma lâmina fina de cádmio foi bombardeada com deuteron resultando radioisótopos de cádmio e de índio, predominando o índio-111. Uma das reações nucleares possíveis é



Após bombardeio a lâmina de cádmio é dissolvida em ácido nítrico e à solução junta-se cloreto férrico. Precipita-se o hidróxido férrico com amoníaco em excesso o que faz com que o cádmio fique em solução na forma de complexo e o índio-III fique coprecipitado com o hidróxido de ferro; em seguida o hidróxido de ferro é filtrado e dissolvido em ácido clorídrico 6 M; o cloreto férrico é então extraído com éter ficando o índio na solução.

REGRA DE FAJANS E PANETH

O primeiro estudo sistemático da coprecipitação de quantidades sub-microquímicas de radioelementos foi feito em 1913 por FAJANS e colaboradores (H3, p. 65) e cuja "regra de precipitação" estabelece que quanto menor for a solubilidade do composto formado pelo radioelemento catiónico com o anion do precipitado em macroquantidades, maior será a porcentagem de arrastamento. Assim, o bismuto em quantidade sub-microquímica seria coprecipitado com carbonato de chumbo, pois que o carbonato de bismuto é insolúvel, mas não o seria com o sulfato de chumbo em meio ácido pois que o sulfato de bismuto seria solúvel nestas condições (*).

A regra de PANETH é a mesma de FAJANS só que diz respeito a precipitados pré-formados, i.e., formados na ausência do radioelemento sendo este juntado depois e adsorvendo-se no precipitado; por esta razão as duas regras são conhecidas como de FAJANS-PANETH.

Um bom número de trabalhos que contrariam a

(*) É curioso observar como este exemplo do bismuto vem sendo repetido de livro para livro sem que, no entretanto, o fenômeno se dê da maneira descrita. Compendios modernos ilustram a regra de FAJANS com este mesmo exemplo e depois, paginas adiante, dão uma experiência para ser executada em laboratório e que consiste no estudo do arrastamento do bismuto por sulfato de chumbo, quando o chumbo é precipitado por ácido sulfúrico (veja-se, p.ex., BLEULER e GOLDSMITH, B2, p. 128 e 132).

regra de FAJANS-PANETH têm sido publicados. MIURA (M2) estudou a coprecipitação de nitrato de amônio em sulfato de bário e embora o sulfato de amônio seja solúvel verificou-se a existência daquela coprecipitação. Por outro lado HAHN (H3, p. 66) verificou que o chumbo-212 não é coprecipitado com o iodeto mercurico apesar da pequena solubilidade do iodeto de chumbo; e ainda que apesar do sulfato de rádio ser insolúvel o rádio não é coprecipitado com o sulfato de cálcio. KOLTHOFF (K4) trabalhando em soluções de álcool-água, observou que apesar da solubilidade do iodeto de bário ser maior que a do brometo, ambos são coprecipitados na mesma proporção pelo sulfato de bário; e que embora a solubilidade do perclorato de bário ser maior que a do cloreto, brometo e iodeto, o perclorato é coprecipitado em maior extensão que os três halogenetos; se a regra de FAJANS-PANETH fosse válida deveria coprecipitar mais brometo que iodeto e menos perclorato que os halogenetos.

LEI DE HAHN

Fatos como os mencionados levaram OTTO HAHN a concluir, em 1926, que uma baixa solubilidade somente não era a condição única para a coprecipitação de quantidades sub-microquímicas de radioelementos. Fenômenos tais como isomorfismo entre o precipitado macroscópico e o sal correspondente do radioelemento, de acordo com HAHN, são mais importantes para a coprecipitação do que a solubilidade no sentido de FAJANS-PANETH. E ainda, que a natureza da superfície do precipitado, bem como a superfície específica, eram tão importantes para o arrastamento quanto o isomorfismo.

Se a separação do radioelemento em sub-microquantidade é praticamente independente das condições de precipitação - como p.ex., velocidade com que o ion precipitante é juntado à solução, ou excesso de precipitante - OTTO HAHN chama a separação de "coprecipitação verdadeira"; neste caso, segundo HAHN, a coprecipitação se dá pela formação de cristais mistos. Este processo é então regido pela "Lei de Precipitação de HAHN".

Por outro lado, se a separação é função das

condições de formação do precipitado e se a separação pode ser aumentada ou diminuída mudando-se as condições de precipitação, então a separação é devida a fenômenos de adsorção na superfície das partículas do precipitado. O processo é regido pela "Lei de Adsorção de HAHN".

HAHN (H3, p. 68) chamou de coprecipitação verdadeira aquele caso em que o arrastamento se dá por incorporação no precipitado, bem como KOLTHOF (K2) que chamou de coprecipitação verdadeira o caso em que o material arrastado está no interior das partículas do precipitado, mesmo sem formação de cristais mistos. Atualmente, de acordo com BONNER e KAHN (Bl, p. 104) prefere-se chamar de coprecipitação genericamente a todo arrastamento, seja por adsorção ou por incorporação no precipitado, formação de cristais mistos e pseudo-isomorfismo. É claro que não se inclui em coprecipitação casos como o do oxalato de cálcio e de magnésio, vistos no início deste Capítulo.

Em síntese, a Lei de HAHN pode ser expressa da seguinte maneira: um ion, em quantidade sub-microquímica, é coprecipitado com um precipitado iônico, se:

1 - O ion for incorporado isomorficamente ou pseudo-isomorficamente no reticulado cristalino do precipitado;

2 - o ion formar um composto pouco solúvel com o ion de sinal contrário do reticulado cristalino e se o precipitado tem uma superfície grande e com carga de sinal contrário à do ion a ser adsorvido.

OTTO HAHN subdividiu aquele processo que ele chamou de coprecipitação verdadeira em dois grupos:

1 - Coprecipitação quando existe um isomorfismo entre os componentes.

2 - Coprecipitação de modo tal que sugere isomorfismo, embora os componentes não dêem cristais isomorfos quando em macroquantidades; este processo foi chamado de pseudo-isomorfismo.

Quanto à coprecipitação por adsorção HAHN subdividiu em:

1 - Adsorção na superfície das partículas do precipitado.

2 - Adsorção interna, i.e., a adsorção que se dá enquanto as partículas do precipitado estão em processo de crescimento e ficando o material adsorvido oculto nas partículas do precipitado, à medida que estas vão crescendo.

COPRECIPITAÇÃO POR SUBSTITUIÇÃO ISOMÓRFICA

Este tipo de coprecipitação, em que o material em concentração sub-microquímica forma um sistema cristalino isomórfico com o precipitado em concentração macroquímica, é o que se observa no caso dos sais de rádio e de bário. Para este sistema, quando o precipitado de bário se forma lentamente em uma solução saturada, mas não supersaturada, tem-se, de acordo com DOERNER e HOSKINS (D2), que

$$\log \frac{C_{01}}{C_1} = S \log \frac{C_{02}}{C_2}$$

em que C_{01} e C_{02} são as concentrações iniciais, i.e., antes da precipitação do rádio e do bário, respectivamente, e C_1 e C_2 as mesmas concentrações após precipitação e S é uma constante. Este mesmo tipo de distribuição é ainda encontrado quando a cristalização se dá rapidamente, em soluções supersaturadas, como resultado de uma rápida agitação. A distribuição logarítmica pode ser qualitativamente explicada considerando que quando a cristalização se inicia os cristais se formam na presença das concentrações iniciais C_{01} e C_{02} e que as concentrações subsequentes, à medida que os cristais vão crescendo, são C_1 e C_2 , menores que as iniciais. Como consequência os cristais têm uma proporção maior de um dos componentes no centro dos cristais (aquele componente que for menos solúvel) e essa proporção cresce exponencialmente do centro para a periferia. Este ti

po de distribuição foi observado experimentalmente por meio de radioautografos, notando-se a concentração de um dos componentes no centro do cristal e uma diminuição à medida que se vai do centro para a periferia (H3, p. 82).

Se os pequenos cristais obtidos de uma rápida precipitação de soluções supersaturadas são agitados na solução por várias horas, o componente que se concentrara no centro dos cristais se distribui homogêaneamente e tem lugar uma distribuição do tipo BERTHELOT-NERNST, de acordo com RATNER (R1).

$$\frac{C_{O_2} - C_2}{C_2} = K$$

em que K é uma constante e C_{O_2} , como antes, é a concentração inicial na solução e C_2 a concentração na solução após a formação do precipitado arrastador.

COPRECIPITAÇÃO POR PSEUDO-ISOMORFISMO

Há casos em que se encontra uma coprecipitação de componentes em sub-microquantidades em que os mesmos são incorporados homogêaneamente nos cristais sem que, entretanto, haja isomorfismo. Não se trata de uma mera oclusão das águas-mães porque este tipo de coprecipitação independe da velocidade de formação dos precipitados bem como do excesso de reagentes e o coeficiente de partição do material coprecipitado, entre solução e precipitado, é constante. Assim é que o cloreto de chumbo (Pb-212) romboico coprecipita-se, com distribuição uniforme na fase sólida, com cloreto de bário monoclinico (G2, p. 8).

COPRECIPITAÇÃO POR ADSORÇÃO

Este tipo de coprecipitação é o que em geral se dá quando o precipitado arrastador é formado por um grande número de pequenos cristais, ou mesmo partículas amor

fas, com grande superfície específica. Neste caso é de grande importância a valência do ion que está sendo adsorvido, sendo em geral maior a adsorção dos ions de maior valência. Além disso a carga do precipitado governa o seu comportamento como arrastador; p.ex., o iodeto de prata precipitado com excesso de ion iodeto arrasta cerca de 75% de chumbo-212 quando este está presente; se não há excesso de ion iodeto apenas 2 a 5% do chumbo-212 é coprecipitado.

Há casos em que a explicação do arrastamento por efeito das cargas no precipitado não é satisfatória pois precipitados de sulfato de prata, formados em presença de excesso de ions prata, arrastam cerca de 62% de chumbo-212, de acôrdo com HAHN (H3, p. 96). HAHN esclare que a sua lei de adsorção não é válida em casos como este em que o ion adsorvido e o precipitado arrastador têm o mesmo sinal; neste caso o tamanho do ion adsorvido e a sua polarização influem, de maneira ainda não perfeitamente clara, na coprecipitação.

COPRECIPITAÇÃO POR ADSORÇÃO INTERNA

Neste tipo de coprecipitação os ions que estão sendo adsorvidos nas várias faces dos cristais ainda em processo de crescimento são cobertos por novas camadas do precipitado e ficam ocluídos no interior dos cristais. Ions diferentes concentram-se em faces diferentes mas o comportamento de um mesmo elemento é reprodutível. Se o precipitado é redissolvido e recristalizado mais lentamente do que o fora antes, uma quantidade menor de material radioativo se incorpora ao precipitado.

Não se pode confundir a coprecipitação por adsorção interna com a mera oclusão das águas-mães no interior dos cristais; neste último caso não se observa nenhuma regularidade e o fenômeno não é reprodutível.

Como no caso anterior de adsorção na superfície do precipitado a valência do ion adsorvido é de grande importância, como em todos os fenômenos de adsorção em solução, sendo que em geral os ions de maior valência são

arrastados em maior proporção que os de menor valência.

ADSORÇÃO EM PRECIPITADOS PRÉ-FORMADOS

Na discussão que foi feita até aqui consideravam-se presentes, no momento da precipitação, o material em macroquantidade e que ia ser precipitado e o íon em sub-microquantidade.

Entretanto há um outro processo de coprecipitação tão eficiente quanto os descritos até agora, no que diz respeito à separação de radioelementos em sub-microquantidades. É o caso em que o precipitado é formado na ausência do íon a ser adsorvido e é posteriormente levado à solução em que este se encontra. São usados como arrastadores para este processo o óxido de ferro hidratado, sílica gel, o bióxido de manganês e alumina. Desde que haja uma agitação conveniente este tipo de coprecipitação é tão eficiente quanto os examinados antes.

Os fenômenos de coprecipitação são bastante complexos e o comportamento de um dado sistema pode depender de mais de um dos processos descritos e cada caso deve então ser examinado especificamente.

CAPÍTULO IV

PROCESSO DE MEDIDAS E EQUIPAMENTO PARA AS MEDIDAS RADIOATIVAS

INTRODUÇÃO

No presente Capítulo apresenta-se o equipamento que foi usado para as determinações radioativas, o modo de usá-lo, as correções que eram feitas nas várias medidas, o modo de controle do aparelhamento com a finalidade de se descobrir quando o mesmo estava dando indicações falsas, o preparo das amostras para as contagens e a técnica adotada para se efetuarem as medidas.

EQUIPAMENTO PARA DETERMINAÇÃO DA RADIOATIVIDADE

As medidas feitas para este trabalho foram usando um circuito contador, com escala de 8, "Ciclotron Specialties, Type-A" do Departamento de Física da Escola Politécnica e posteriormente um circuito contador decimal "Berkeley Decimal Scaler, Model 2000", cedido pelo Instituto Tecnológico de Aeronáutica de São José dos Campos e mais tarde um idêntico pertencente ao Departamento de Física da Faculdade de Ciências. De 1952 para cá foi usado um circuito contador decimal de "Nuclear Instrument Corporation, Chicago, U.S.A., Model 166" e um tubo Geiger de janela de mica de espessura $3,12 \text{ mg/cm}^2$. Nenhuma série de experiências foi feita usando dois aparelhos diferentes, o que acarretaria erros na contagem em virtude de diferentes sensibilidades dos aparelhos.

A princípio usaram-se, como medidores de tempo, relógios elétricos ligados diretamente aos circuitos contadores e sincronizados com a chave de contagem do apa-

relho. Entretanto, variações na frequência da rede de distribuição de energia elétrica, especialmente durante certa parte de 1952, acarretavam erros nas medidas e passou-se a usar um cronometro manual comum.

Para a redução da contagem em branco ("back ground") foi usado um cilindro de chumbo de espessura de parede de 3 centímetros e no qual foi colocado o tubo Geiger. Nestas condições a contagem em branco ficava ao redor de 15 impulsos por minuto, o que facilitava muito o exame de amostras de baixa radioatividade.

A Figura IV-1 indica o equipamento usado.

CORREÇÕES NAS DETERMINAÇÕES DA RADIOATIVIDADE

Após a passagem de uma partícula pelo contador há um certo intervalo de tempo, em geral da ordem de 100 microsegundos, durante o qual o contador fica insensível e não acusa outras partículas que entrem no contador; este intervalo de tempo é o chamado "tempo morto" (T₁). De um modo geral procurou-se trabalhar num nível tal de radioatividade que não fosse necessário efetuar-se correções devidas ao tempo morto do aparelho; como entretanto foi necessário efetuar-se a contagem de uma ou outra amostra com radioatividade alta, fazia-se a determinação do tempo morto para estes casos. O modo de determinação adotado foi o usual e indicado, p.ex., por TAYLOR (T₁); para isso tomava-se um papel de filtro cortado num círculo de 2 cm de diâmetro e imergia-se o mesmo numa solução concentrada de nitrato de uranila. Depois que a solução embebia o papel o mesmo era secado e cortado ao meio. Em seguida, levava-se as duas metades ao aparelho contador e contava-se, obtendo-se o resultado n₁₂ impulsos por minuto (ipm); retirava-se uma das metades e contava-se a outra obtendo-se n₁ impulsos por minuto; o mesmo era feito com a segunda metade obtendo-se n₂ impulsos por minuto. O tempo morto era dado por

$$t = \frac{2 (n_1 + n_2 - n_{12})}{(n_1 + n_2) n_{12}}$$

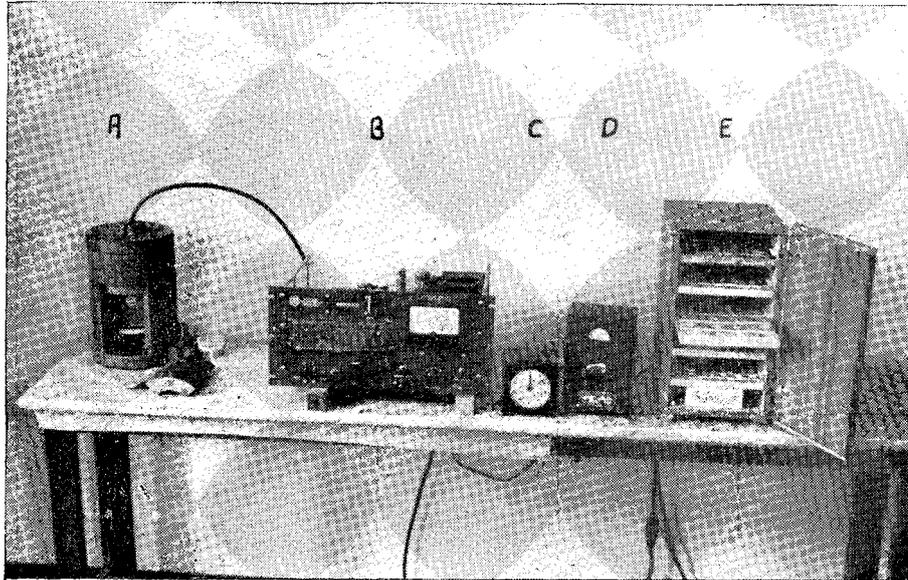


Figura IV-1

Equipamento usado para as determinações de radioatividade

- A - Tubo Geiger dentro do cilindro de chumbo.
- B - Circuito contador ("Scaler").
- C - Relógio elétrico sincronizado com o circuito contador.
- D - Regulador de voltagem.
- E - Armário com prateleira para armazenagem de 100 amostras.

A correção das contagens devidas ao tempo morto era então (Tl)

$$n' = n / (1 - n t)$$

em que n é o número de impulsos por minuto registrados no aparelho, e n' o número de impulsos já corrigidos.

Esta correção era feita todas as vezes que se tinha amostras com atividade de 800 ou 1000 ipm para cima. No aparelho da "Nuclear Instrument Corp" o tempo morto variou de 100 microsegundos quando novo para 400 microsegundos no período de ano e meio.

Além da correção devida ao tempo morto, feita quando necessária, fazia-se sempre a correção devida à contagem em branco; esta era determinada no início e no fim de cada série de contagem das várias amostras, tirando-se a média dos dois valores. Subtraía-se então esta contagem em branco da contagem para cada amostra.

Nenhuma das medidas foi feita antes do aparelho estar ligado por meia hora com a finalidade de que as várias partes do circuito eletrônico entrasse em regime.

CONTRÔLE DA SENSIBILIDADE DO APARELHO CONTADOR

O controle da variação da sensibilidade do aparelho foi feito usando-se um padrão de RaDEF, com uma radioatividade de $1,99 \times 10^{-5}$ milicuries (mC) em 9 de janeiro de 1952, fornecido com certificado por "Tracerlab, Inc. Boston, Mass." A correção do decréscimo da radioatividade do padrão era feita, quando necessário, usando a meia vida de 22 anos. Este processo de controle mostrou-se extremamente útil; as várias vezes em que o aparelho apresentou algum defeito, tal como funcionamento irregular do registrador eletro-mecânico, mau funcionamento nas resistências do circuito, mau contato e queima dos transformadores, aquele processo de controle indicava o funcionamento irregular; isto evitava o registro de informações erradas ou o prosseguir

mento de operações químicas, mais ou menos trabalhosas, antes que o aparelho fosse convenientemente reparado.

PREPARO DAS AMOSTRAS PARA DETERMINAÇÃO DA RADIOATIVIDADE

Para se preparar as amostras a partir das soluções usavam-se recipientes cilíndricos de vidro, Figura IV-2, de altura 1 cm e de diâmetro igual a 2,5 cm. Na parte central dos mesmos havia uma pequena depressão para evitar que, ao se evaporar as soluções, o líquido subisse pelas paredes laterais do recipiente. A solução era evaporada aos poucos colocando-se cerca de 3 a 4 gotas por vez nos recipientes de vidro; a evaporação era feita utilizando-se lâmpadas de raios infra-vermelhos situadas diretamente sobre a solução e a uma distância de 20 a 30 cm. Desta maneira a evaporação se dava em tempo razoavelmente curto e sem projeção de solução.



Figura IV-2

Recipiente de vidro usado para evaporar as soluções e determinar a radioatividade do soluto.

A quantidade de matéria sólida que se depositava no fundo dos recipientes de vidro era muito pequena e não chegava a introduzir erro nas contagens por absorção das partículas ou radiações emitidas. A reprodutibilidade das contagens nas amostras assim preparadas era excelente quando o volume de solução evaporada era de 2 ml ou menos. Com mais de 2 ml de solução a reprodutibilidade diminuiu, provavelmente porque aumenta o resíduo sólido decorrente da evaporação dando um depósito não uniforme de material.

A medida do volume das soluções era feita

com pipetas de 1 ml previamente aferidas. Para permitir o escoamento dessas pipetas por frações de mililitro e para fazer-se a sucção das soluções foi usado o dispositivo indicado na Figura IV-3 e o qual se mostrou de extraordinária utilidade neste trabalho. Adaptava-se à pipeta C um pedaço de tubo de borracha B (borracha "goma pura") com cerca de 5 cm de comprimento; dentro da borracha era colocada uma bolinha de vidro A cujo diâmetro era 1 mm maior que o diâmetro interno do tubo de borracha; na extremidade do tubo de borracha vinha um tubo de vidro D com cerca de 3 cm de comprimento e neste uma pera de borracha de contatgotas, E.

O funcionamento dessas pipetas é feito da seguinte maneira: aperta-se a borracha no ponto A em que está a bola de vidro de modo a deixar uma passagem para o ar entre a parede do tubo de borracha e a esfera de vidro; com a outra mão comprime-se a pera de borracha soltando-se então o tubo de borracha em A. Em seguida leva-se a pipeta à solução que se quer pipetar e aperta-se novamente a esfera de vidro; o líquido é succionado na pipeta; solta-se em seguida a esfera de vidro quando o nível do líquido está na marca desejada. Para escoar a pipeta remove-se a pera de borracha e aperta-se a esfera de vidro.

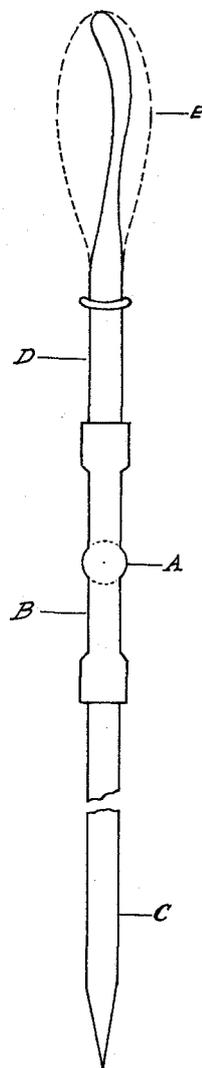


Figura IV-3
Dispositivo usado para pipetar as soluções.

Quando havia necessidade de se determinar a radioatividade dos precipitados, diretamente, e não dos sobrenadantes usava-se o dispositivo indicado na Figura IV-4 para filtrar as soluções: ao cone de vidro, em A, está soldado um disco de vidro sinterizado o qual funciona como suporte para o papel de filtro que era cortado na forma de um círculo com 3 cm de diametro. Sobre o papel de filtro e o disco de vidro sinterizado era colocado o cilindro de vidro B o qual era preso ao cone A por meio de elásticos. Com esse sistema para filtrar as soluções os precipitados tomavam a forma de uma pastilha com um diametro de cerca de 8mm. As filtrações eram feitas sempre com o auxilio de trompa.

Após estar formada a pastilha de precipitado, este era lavado com alcool e removia-se então o cilindro B. A sucção com trompa continuava até o precipitado estar seco. Com uma pinça passava-se o papel de filtro, com o precipitado, para os suportes indicados na Figura IV-5, os quais eram feitos ou de latão ou de material plastico. O precipitado era coberto com papel de celofane e o conjunto preso ao suporte por meio de um anel. A figura IV-5 indica um precipitado pronto para ser levado ao circuito contador.

MÉTODO DE MEDIDA DO SISTEMA CHUMBO-210 E BISMUTO-210

As medidas que nos interessam são aquelas que dão a porcentagem de bismuto arrastada nos vários precipitados de sulfato de chumbo.

Dois modos de medidas foram adotados neste trabalho: no primeiro, as medidas eram feitas sobre os precipitados de sulfato de chumbo e então adotava-se o processo apresentado por LIMA (16) em que se leva em conta o crescimento e o decréscimo do bismuto-210 produzido pela desintegração do chumbo-210. No segundo método as medidas eram feitas no sobrenadante das várias soluções; neste caso não se adotava as equações deduzidas em (16) pois a quantidade de chumbo presente no sobrenadante, após precipitação, era extremamente pequena e a medida era feita como se apenas o bismuto estivesse presente e levando em conta a sua desinte

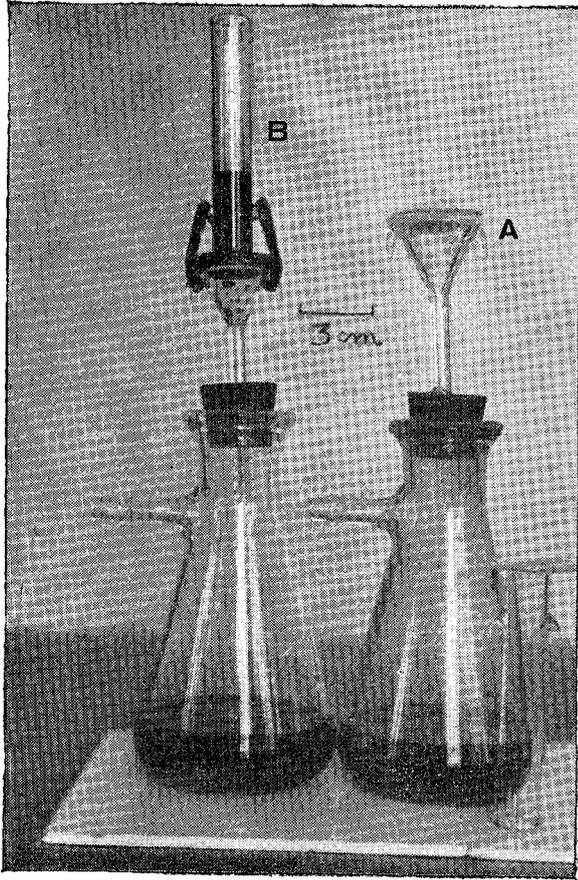


Figura IV-4
Dispositivo usado para
as filtrações.

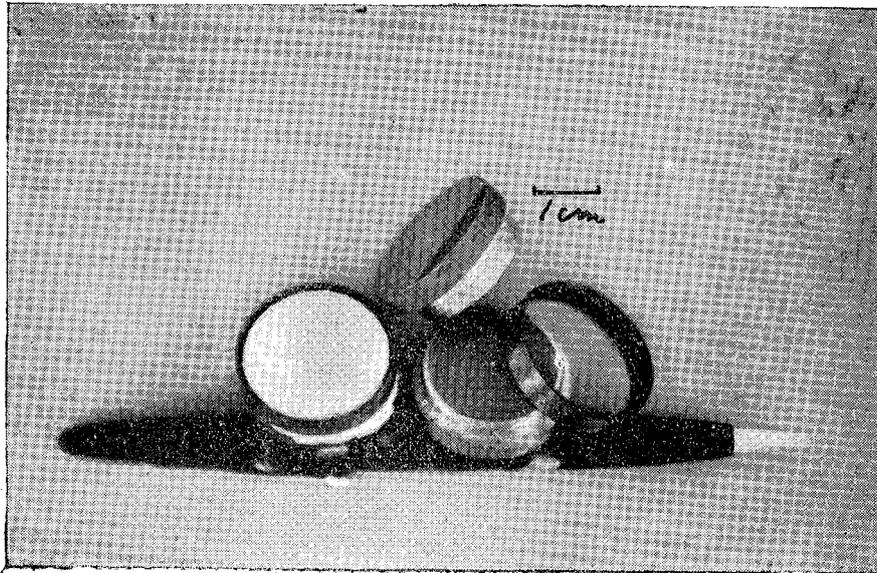


Figura IV-5
Montagem dos precipitados para determinação da radioatividade.

gração com a respectiva meia-vida de 5 dias.

Em qualquer um dos modos adotados estão presentes as radiações provenientes do chumbo-210 (beta-menos de 0,0255 Mev) as do bismuto-210 (beta-menos de 1,17 Mev) e as do polônio-210 (alfa de 5,298 Mev). A contagem era feita de tal-modo que apenas as partículas beta do bismuto-210 eram registradas. Para isso entre as amostras e o contador Geiger colocava-se sempre um absorvedor de alumínio de 6,15 mg/cm² que de acordo com os gráficos de GLENDENIN (G3) absorve completamente as partículas beta de energia 0,06 Mev para baixo. Dessa maneira todas as partículas beta do chumbo eram absorvidas bem como as alfa do polônio. Eram registradas pelo Geiger, então, somente as partículas beta do bismuto. Todas as contagens eram sempre feitas da mesma maneira no que diz respeito à geometria, colocando-se as várias amostras à mesma distancia do tubo Geiger bem como o absorvedor colocado entre a amostra e o tubo.

Quando se usava os precipitados para a determinação da porcentagem de bismuto coprecipitado calculava-se esta porcentagem por meio da relação deduzida por LIMA (L6), i.e.,

$$a = 1 - (A' - A'') / [A' \exp(-\lambda_2 t'') - A'' \exp(-\lambda_2 t')] \quad (IV-1)$$

em que A' é o valor da radioatividade medida no tempo t' e A'' a medida no tempo t'' ; quando se usa o precipitado para o calculo da porcentagem é dispensavel a comparação da radioatividade do precipitado com a de um padrão para saber-se quanto material foi removido, conforme visto em (L6).

Quando se usava o sobrenadante dos precipitados para o calculo considerava-se apenas a desintegração do bismuto-210, i.e.,

$$A = A_0 \exp(-\lambda_2 t) \quad (IV-2)$$

medindo-se no contador o valor de A no tempo t , calculando-se A_0 (i.e., o valor da radioatividade no instante em que o precipitado foi separado da solução) e comparando-se com o valor da radioatividade de uma solução padrão na qual se conhecia a quantidade de bismuto-210 presente.

CAPÍTULO V

PURIFICAÇÃO DO NITRATO DE CHUMBO MARCADO E PUREZA RADIOQUÍMICA

INTRODUÇÃO

Todas as vezes que se tem um material para se determinar sua radioatividade admite-se implicitamente que as únicas radiações presentes provêm de um único radioisótopo o qual sabemos qual seja; ou que, se há mais de um radioelemento, as radiações deste último podem ser eliminadas, conforme foi visto no Capítulo II; ou ainda, quando aquelas não podem ser eliminadas, que seja possível conhecer a porcentagem de radiações devida ao elemento em que se está interessado, por meio de cálculos adequados ao caso. Quando isto não acontece, tem-se o que se chama uma contaminação radioativa e a determinação da radioatividade do material não poderá ser correlacionada com a quantidade do radioelemento que se quer medir.

Uma contaminação pode surgir de várias origens. No caso de isótopos artificiais, obtidos por reações nucleares, há a possibilidade de ativação simultânea de outros isótopos do mesmo elemento ou de impurezas existentes no material a ser bombardeado. A contaminação pode ainda surgir em virtude da formação de descendentes; este tipo de contaminação, porém, pode ser antecipado, ou previsto, pelo conhecimento dos esquemas de desintegração. No caso dos isótopos naturais o material pode estar contaminado com qualquer dos vários radioelementos naturais e seus descendentes, se as técnicas de separação não forem adequadas ou se forem meramente qualitativas. A contagem de um material como esse será função da natureza dos radioelementos presentes e de sua quantidade.

MÉTODOS DE DETECTAR CONTAMINAÇÃO

Os métodos de detectar contaminação podem ser divididos em dois grupos: o primeiro que inclui os métodos que se baseiam nas características das várias espécies radioativas como tais (determinação de meias vidas, tipo de partículas e radiações emitidas, energia das partículas e radiações e esquemas de desintegração); e o segundo incluindo as características químicas das espécies radioativas presentes.

A determinação da meia-vida de um radioelemento pode indicar a presença de contaminação radioativa, desde que, obviamente, se conheça a meia-vida do elemento com que se está trabalhando. Quando a meia-vida do material contaminante é muito próxima à do radioelemento no qual se procura a contaminação, o método é de difícil aplicabilidade; um exemplo é o sódio-24 e o potássio-42, cujas meias-vidas respectivas de 14,8 e 12,4 dias tornam difícil determinar a impurificação de um desses radioelementos pelo outro.

Não sendo possível o uso do método das meias-vidas pode-se recorrer à determinação da energia das partículas emitidas. Este método é aplicado fazendo-se um gráfico das relações-entre as radioatividades da amostra, medidas com absorvedores de várias espessuras e colocados entre a amostra e o tubo contador, e a radioatividade da mesma amostra mas medida sem absorvedor. Anota-se então a espessura do absorvedor capaz de absorver todas as radiações emitidas pela amostra em exame. Relações existentes entre esta espessura (alcance), e a energia das partículas permitem o cálculo da energia das partículas. Uma dessas relações usadas para determinar energia de partículas beta é, de acordo com GLENDEMIN (G3),

$$E = 1,84 R + 0,295$$

em que R é o alcance expresso em g/cm^2 e E a energia em Mev, sendo esta relação válida para energias maiores que 0,7 Mev.

Além da energia das partículas emitidas a natureza da radiação pode auxiliar na elucidação do problema. Assim, a existência de raios gama numa preparação de um radioelemento, o qual é beta-emissor puro indica a presença de contaminação, a qual pode ser ou não, também um beta-emissor.

O método químico de detectar uma contaminação é mais trabalhoso e bem menos geral que o físico. Suspeitando-se que um dado radioelemento é a impureza em questão, a técnica consiste em juntar-se quantidades ponderáveis de um isótopo não radioativo daquele elemento procurando levá-lo ao mesmo estado químico do radioelemento-impureza, especialmente no que diz respeito a estados de oxidação, e proceder-se a separações químicas clássicas, observando-se se a impureza suspeitada acompanha o seu suposto isótopo presente em quantidades ponderáveis. Se, por qualquer razão, não convem juntar quantidades ponderáveis de isótopo radioativo pode-se usar as técnicas de distribuição entre dois solventes, destilação, separação por resinas iônicas, coprecipitação e cromatografia.

Os métodos de detectar contaminação são tratados em detalhe por COHN (C4).

PURIFICAÇÃO, POR CROMATOGRAFIA EM PAPEL, DO NITRATO DE CHUMBO MARCADO

O nitrato de chumbo marcado com RaDEF, fornecido por "Canadian Radium and Uranium Corp.", era obtido por aquela firma como sub-produto em minas de rádio e como tal deveria ser bastante impuro não só no que diz respeito a impurezas radioativas como impurezas de um modo geral. O material, antes de sofrer qualquer processo de purificação, foi submetido a uma análise espectrográfica; o resultado consta da Tabela V-1.

Qualquer processo de purificação para o nitrato de chumbo em questão deve garantir uma remoção praticamente completa do bismuto; observe-se que a análise es-

| <u>Elemento</u> | <u>Porcentagem</u> |
|-----------------|--------------------|
| Al | 0,05 |
| Si | 0,02 |
| Ba | 0,10 |
| B | 0,002 |
| Ca | 0,01 |
| Cu | 0,0004 |
| Fe | 0,01 |
| Mg | 0,01 |
| Ag | 0,0005 |
| Na | 0,05 |
| Sn | 0,001 |
| Sr | 0,002 |
| Cd | 0,0002 |

Tabela V-1

Análise espectrográfica do nitrato de chumbo marcado, antes de purificação.

pectrográfica constante da Tabela V-1 não indica a presença do bismuto; no entanto uma solução 0,1 N em nitrato de chumbo, feita com aquele nitrato, indica, por medida da radioatividade, conforme será visto, que a mesma solução tem bismuto-210 correspondendo a uma solução 10^{-12} M em nitrato de bismuto. É claro que esta quantidade não seria acusada pela análise espectrográfica; mas surge a pergunta: e quantidades compreendidas entre o limite da sensibilidade do método espectroográfico e aquela correspondente à solução 10^{-12} M em nitrato de bismuto? Observe-se que a determinação da molaridade desta solução 10^{-12} M é feita pela contagem de uma alíquota de solução e que portanto apenas os isótopos radioativos do bismuto estão sendo indicados. É o isótopo não radioativo do bismuto que eventualmente (e provavelmente) existiria no nitrato de chumbo original mas em quantidades abaixo do limite da sensibilidade da espectrografia, mas o suficiente para dar soluções mais concentradas que as supostas 10^{-12} M?

KRUMHOLZ (K1) chamou nossa atenção para o fato de que para eliminar completamente o bismuto de cloreto

de chumbo tivera que submeter o sistema a uma série de cristalizações fracionadas e que as nossas soluções 10-12 M em nitrato de bismuto, feitas com o material não purificado, provavelmente seriam mais concentradas do que estávamos supondo. Estas observações e as considerações aqui feitas mostram a necessidade de se usar um processo que eliminasse completamente o isótopo estável do bismuto eventualmente existente e ainda os isótopos radioativos. A preparação assim livre de bismuto deveria então ser armazenada por 53 dias que, conforme vimos no Capítulo II, é o tempo necessário para que o equilíbrio secular chumbo-210, bismuto-210 se restabeleça. Daí para frente a quantidade de bismuto ficaria constante, conforme foi visto no Capítulo II, e as soluções poderiam ser preparadas com a normalidade desejada.

Trabalhos previamente efetuados por LIMA(L2) em cromatografia em fita de papel mostraram que se podia obter, por este processo, chumbo-210 em alto grau de pureza e sem contaminação radioativa. A observação de MOORE e STEIN (M1) de que a experiência ganha em cromatografia com fita de papel e usando pequenas quantidades de substâncias pode ser usada para o trabalho com quantidades maiores de substâncias e trabalhando com polpa de papel, levou-nos a procurar ampliar o trabalho feito em tiras de papel e aplicá-lo na purificação de nitrato de chumbo marcado. Ainda que de extrema simplicidade, o uso de polpa de papel para trabalhos de natureza preparativa e para purificação não tem sido muito explorado. POLLARD e MC OMIE (P1), já em 1951, parecem ser os primeiros a chamarem a atenção para estas possibilidades, sem indicarem, entretanto, nenhum exemplo específico. Também COOK e DUNCAN (C2, p. 15) lembram que, embora de grande versatilidade, o método tem sido muito pouco aplicado para purificação e separação de materiais radioativos mas que deveria ser olhado como alternativa para as resinas iônicas.

Quando trabalhando com pequenas quantidades de chumbo, em fita de papel e solvente butanol-ácido clorídrico 3 N, LIMA (L2) observou que os R_f do chumbo e do bismuto eram suficientemente diferentes, a saber 0,0 e 0,65 respectivamente, para permitir uma separação quantitativa daqueles dois elementos e que, portanto, havia uma boa pro-

babilidade de sucesso na remoção do bismuto do nitrato de chumbo não purificado. Em consequência este método foi tentado e passará a ser descrito em seguida.

Preparação do solvente

O solvente foi preparado misturando-se volumes iguais de butanol normal e ácido clorídrico 3 N; a mistura foi agitada em um funil de separação deixando-se em seguida separar as duas fases; a camada superior, butanol saturado do ácido clorídrico, era usada para desenvolver o cromatograma.

Preparo da polpa de papel

Para preparar a polpa de papel uma folha de papel de filtro Whatman nº 1, com dimensões de 60 x 60 cm, foi cortada em vários pedaços e tratada a quente, durante vinte minutos, com cerca de 300 ml de ácido nítrico a 5 % v/v. De acordo com POLLARD e MC OMIE (P2, p. 29), o tratamento com ácido nítrico aumenta as propriedades de adsorção do papel. A solução de ácido nítrico foi eliminada usando-se um "gooch" e lavando-se a polpa várias vezes com água bi-distilada e secando-a finalmente com álcool e éter.

Tubo usado para o preparo da coluna de polpa

Foi usado um tubo de vidro com 2 cm de diâmetro e 30 cm de comprimento com a extremidade inferior afilada num tubo de 0,5 cm de diâmetro. Uma pequena placa circular de porcelana perfurada foi colocada na extremidade inferior do tubo. A polpa de papel foi sendo transferida para o tubo de vidro, em pequenas porções, e misturada com um pouco do solvente butanol-ácido clorídrico. Um pistão de vidro foi usado para comprimir levemente as várias porções de polpa no tubo até a consistência desejada; tomou-se es-

pecial cuidado para evitar-se a formação de bôlhas de ar na coluna de polpa, o que era conseguido usando-se um longo tubo de vidro de cerca de 0,3 cm de diâmetro e destruindo as bôlhas à medida que as mesmas se formavam. As colunas de polpa foram sempre preparadas com cerca de 10 cm de altura.

Após a coluna de polpa estar pronta, cerca de 20 gramas de nitrato de chumbo marcado foram transferidos para o tubo cromatográfico. Em seguida começava-se a passar o solvente o qual era colocado em um balão ao lado do tubo e chegava a este por um sifão; cerca de 1 litro de solvente era usado para cada 20 gramas de sal. A Figura V-1 ilustra o que foi explicado.

Contrôle radioativo do volume eluido

Para verificar as várias frações líquidas provenientes do desenvolvimento do cromatograma, no que diz respeito ao material radioativo, o líquido que escoava da coluna cromatográfica era recebido em um tubo de vidro no qual foi colocado um contador Geiger de imersão conforme indica a Figura V-2; registrava-se assim a radioatividade em função do volume escoado. Como as paredes do tubo Geiger são de vidro só eram indicados os materiais radioativos beta-emissores. O Gráfico da Figura V-3 é um exemplo típico.

Note-se que a presença de um só pico na curva é uma boa indicação de que apenas um único radioelemento beta-emissor (que seria o bismuto-210) estaria presente, a menos que todos os beta-emissores estivessem sendo removidos ao mesmo tempo pelo solvente, o que é pouco provavel.

Em virtude do ácido clorídrico presente no solvente, o nitrato de chumbo passava para a forma de cloreto de chumbo e ficava no topo da coluna. Ainda que outros elementos, como o bário, p.ex., tenham R_f igual a zero com o solvente butanol-ácido clorídrico 3 N o mesmo era removido do chumbo (até onde a análise espectrográfica indica) provavelmente em virtude do grande volume de solvente usado; outra explicação é que o próprio cloreto de chumbo for-

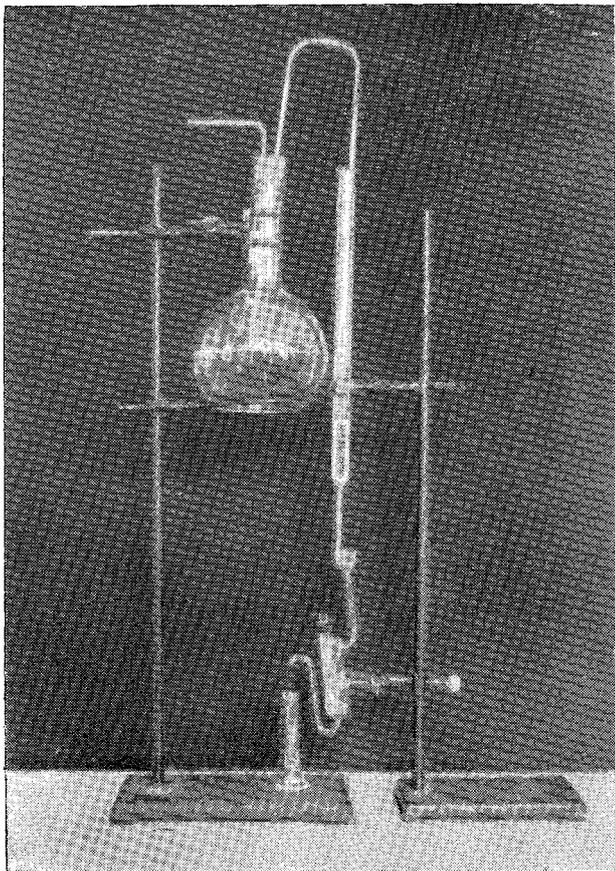


Figura V-1
Purificação, por cromatografia em papel, do nitrato de chumbo marcado.

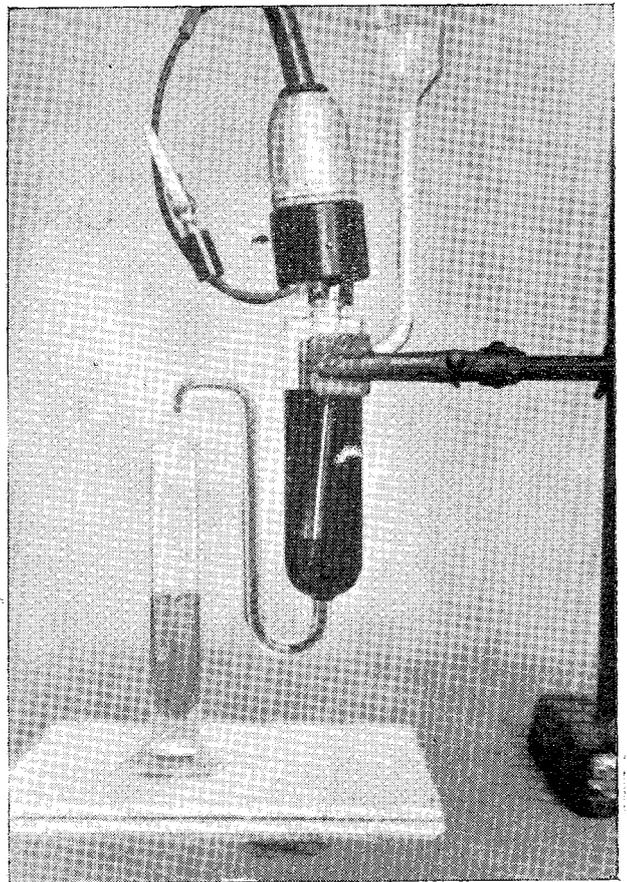


Figura V-2
Detalhe do tubo usado para receber o líquido eluído e do contador Geiger de imersão.

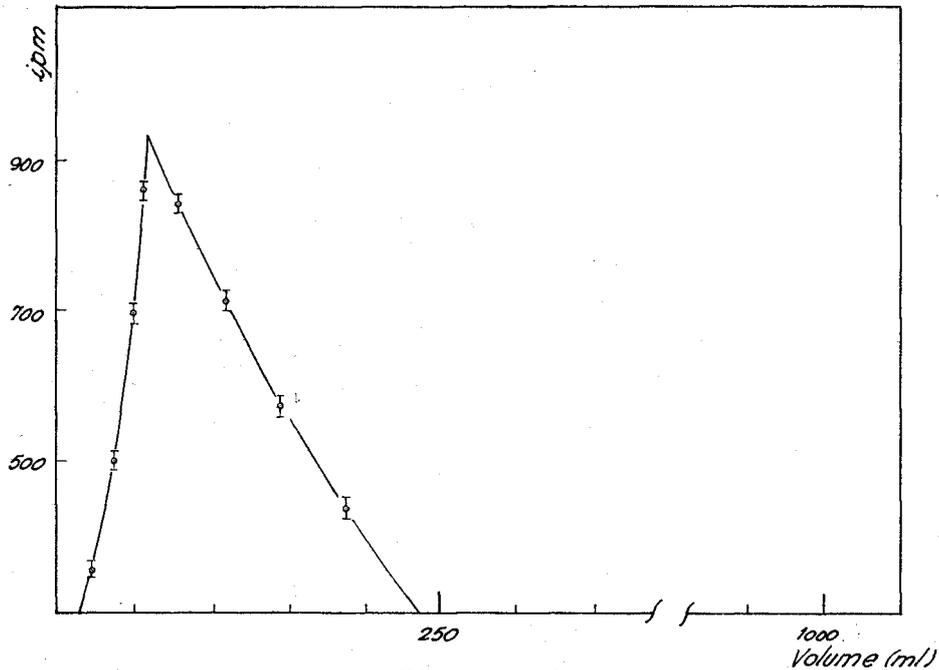


Figura V-3

Radioatividade da solução eluída em função do volume escoado

mado funciona como coluna cromatográfica; nesta situação aquelas impurezas que tinham R_f igual a zero, como o bário, passam a ter outro R_f e são removidas do cloreto de chumbo.

Terminado de escoar todo o solvente o cloreto de chumbo era retirado do topo da coluna, desprezando-se a parte inferior que ficara em contato com a polpa de papel e que pudesse estar contaminada com algum elemento que ficara retido no início da coluna.

Cálculo da quantidade de bismuto existente imediatamente após purificação

Para determinar-se a quantidade de bismuto

presente no cloreto de chumbo esperava-se quando a superfície do líquido (butanol-ácido clorídrico) atingia o cloreto de chumbo. Uma pequena quantidade do cloreto de chumbo era então levada ao contador e sua atividade era determinada em dois tempos diferentes t' e t'' , tomando como tempo zero aquele em que a amostra de cloreto de chumbo fora removido da coluna cromatográfica. A porcentagem a de bismuto era então calculada pela relação já deduzida em (L6)

$$a = 1 - (A' - A'') / [A' \exp(-\lambda_2 t'') - A'' \exp(-\lambda_2 t')]]$$

onde λ_2 é a constante de desintegração do bismuto-210 e A' e A'' as atividades da amostra medidas nos tempos t' e t'' respectivamente. Um exemplo, tirado de uma das várias purificações, é indicado na Tabela V-2.

| Tempo (dias) | | Atividade (impulsos por minuto) | | a |
|--------------|-------|---------------------------------|--------------|---|
| t' | t'' | A' | A'' | |
| 1 | 5 | 351 ± 5 | 1350 ± 8 | 0 |

Tabela V-2

Quantidade de bismuto presente imediatamente após purificação do nitrato de chumbo.

Conforme se vê da Tabela V-2 a quantidade de bismuto presente era nula após a purificação.

Transformação do cloreto de chumbo em nitrato de chumbo

O cloreto de chumbo que ficara no topo da coluna era removido da mesma, lavado com butanol para eliminar o excesso de ácido clorídrico e em seguida tratado a quente com bicarbonato de sódio até reação alcalina em pa-

pel indicador universal (Universal-Indikator-papier Merck pH 1-10). O carbonato de chumbo formado era filtrado e lavado com água bi-destilada até o filtrado não dar mais reação alcalina. O carbonato de chumbo era redissolvido em ácido nítrico e cristalizado em banho-maria; os cristais eram redissolvidos em água bi-destilada e uma nova cristalização era levada a efeito em banho-maria, repetindo-se o processo até eliminação do ácido nítrico em excesso.

O nitrato de chumbo era então guardado em um dessecador por 53 dias, no mínimo, antes de ser usado; dessa maneira, conforme visto no Capítulo II, o equilíbrio secular se restabelecia.

ANÁLISE DO NITRATO DE CHUMBO APÓS PURIFICAÇÃO

Após o processo de purificação fez-se nova análise espectrográfica. O resultado, juntamente com o do material impuro, consta da Tabela V-3; o espectrograma respectivo está na Figura V-4.

| <u>Elemento</u> | <u>PORCENTAGEM</u> | |
|-----------------|--------------------|-------------|
| | <u>Impuro</u> | <u>Puro</u> |
| Al | 0,05 | 0,002 |
| Si | 0,02 | 0,0005 |
| Ba | 0,10 | - |
| B | 0,002 | - |
| Ca | 0,01 | 0,0001 |
| Cu | 0,0004 | 0,0003 |
| Fe | 0,01 | 0,001 |
| Mg | 0,01 | 0,0001 |
| Ag | 0,0005 | 0,0001 |
| Na | 0,05 | - |
| Sn | 0,001 | - |
| Sr | 0,002 | - |
| Cd | 0,0002 | - |

Tabela V-3

Análise espectrográfica do nitrato de chumbo original e após purificação por cromatografia.

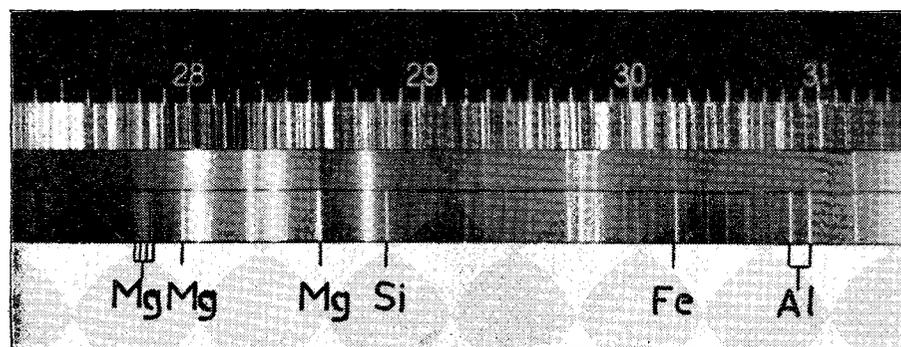
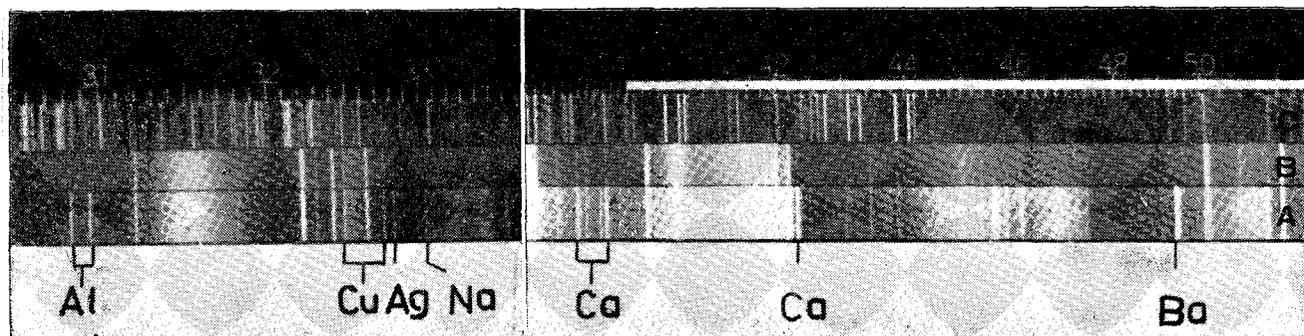
Note-se o excelente resultado conseguido com a purificação pelo método cromatográfico. O material torna-se espectrograficamente puro de bário, boro, sódio, estanho, estrôncio e cádmio; quanto às impurezas constituídas por alumínio, silício, cálcio, cobre, ferro, magnésio e prata estão reduzidas a quantidades que permitem classificar o nitrato de chumbo marcado, após purificação, como "quimicamente puro". E quanto ao bismuto, que seria a impureza que mais interessaria no caso, o material torna-se "radioquimicamente puro", de acordo com a Tabela V-2.

Além da análise espectrográfica, para determinação do grau de impureza no que diz respeito aos elementos estáveis, examinou-se radioquimicamente o nitrato com a finalidade de procurar-se contaminação com outros elementos radioativos pertencentes a uma ou às três séries radioativas (urânio, tório e actínio). Para este exame foram adotados métodos físicos e químicos descritos anteriormente.

Como método químico foi feito um cromatograma em fita de papel e solvente butanol-ácido clorídrico 3 N. Após desenvolver o cromatograma o mesmo foi colocado sobre um filme de raio X e deixado durante 20 dias. Após revelação do filme só se observaram três manchas no mesmo com os seguintes R_f : 0,00 - 0,65 e 0,88 indicando com grande probabilidade apenas a presença de chumbo, bismuto e polônio, de acordo com LIMA (12).

Para exame pelos métodos físicos tomou-se o material purificado e que fora armazenado por 53 dias e fez-se uma curva de absorção, a qual consta da Figura V-5; o alcance obtido foi de $4,70 \text{ mg/cm}^2$ o que dá $1,16 \text{ Mev}$ para a energia das partículas beta calculada, de acordo com GLENDENIN (G3), por

$$E = 1,84 R + 0,295$$



C
B
A

Figura V-4

Espectrogramas do nitrato de chumbo antes de purificação (A) e após purificação (B) por cromatografia. (C): padrão para identificação das raias.

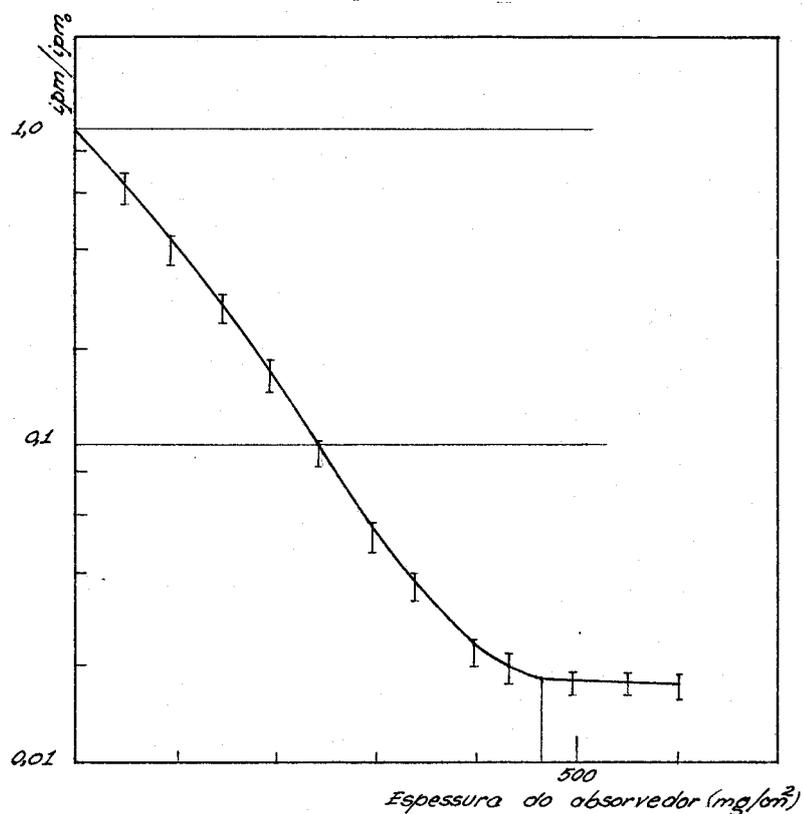


Figura V-5

Curva de absorção de nitrate de chumbo purificado

O valor encontrado já é uma excelente indicação da ausência de outros radioelementos e de radioisótopos do bismuto. A confirmação de que somente o radioisótopo 210 do bismuto estava presente foi feita determinando-se a meia-vida do material separado na fita de papel a $R_f = 0,65$ encontrando-se 5,0 dias o que indica a ausência de outros radioisótopos do bismuto. A Figura V-6 constitui a determinação da meia-vida.

A indicação obtida da cromatografia em fita, da determinação da energia das partículas beta emitidas e a determinação da meia-vida, permitem concluir a ausência de outros radioelementos que não o chumbo-210, bismuto-210 e polônio-210.

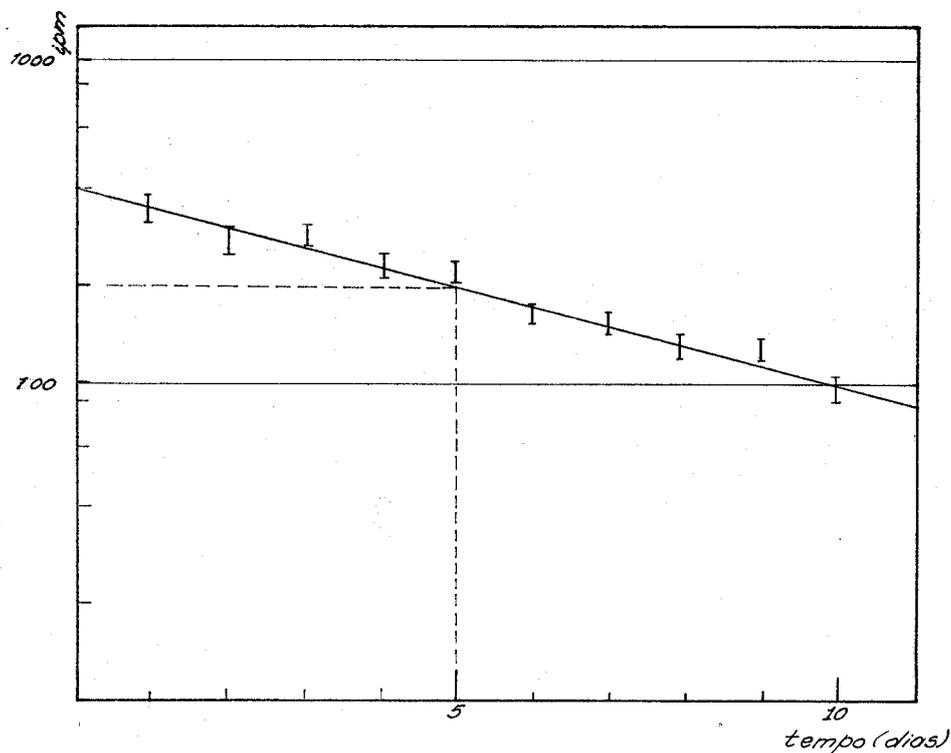


Figura V-6

Determinação da meia-vida do material separado a $R_f = 0,65$

PUREZA DAS DEMAIS DROGAS USADAS

As drogas usadas foram examinadas no que diz respeito à possibilidade de existência de alguma contaminação radioativa tendo todas elas dado resultados negativos. O grau de pureza sob o ponto de vista químico será indicado dando o fabricante e o tipo da droga, i.e., se se trata de material técnico, quimicamente puro, etc. Quando o material sofreu algum tratamento este será indicado.

Ácido Nítrico - Merck Reagenzien, Pro analysi.

Sulfato de Sódio - Analytical Reagent, The British Drugs House Ltd., London.

Carbonato de Sódio - C. P., Baker's Analysed.

Nitrato de Chumbo - C. P., The Coleman and Bell Co., Norwood, O., U.S.A.

Nitrato de Bismuto - Analytical Reagent, Merck (North America) Inc., New York, U.S.A.

Butanol - C. P. Baker's Analysed.

Bicarbonato de Sódio - Analytical Reagent, Mallinkrodt Chemical Works, U.S.A.

Parafina - U.S.P., M.P. 56-58°C, Baker Chemical.

Alcool Etilico - Foi usado alcool fornecido por farmacias (Zulú) e submetendo-se o mesmo a uma destilação.

Ácido Clorídrico - Merck Reagenzien, Pro analysi.

CAPÍTULO VI

DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE BISMUTO-210 PRESENTE NO NITRATO DE CHUMBO

INTRODUÇÃO

Para se preparar as várias soluções de nitrato de chumbo e de bismuto, variando a concentração deste último, tornou-se necessário conhecer a quantidade de bismuto no material purificado.

O princípio desta determinação consiste em comparar-se a radioatividade de uma certa massa de substância problema com a radioatividade de um padrão cuja quantidade em bismuto-210 seja conhecida; desde que a substância problema e o padrão tenham sido preparados da mesma maneira e contados em condições idênticas, uma proporção nos permite calcular a quantidade de bismuto-210 existente no problema.

PADRÃO DE RaDEF

Foi usado como padrão uma fonte calibrada de RaDEF fornecida, com certificado, por "Tracerlab, Inc. Boston, Massachusetts, U.S.A."

Este padrão é constituído de um disco de cobre de dimensões 23 mm de diâmetro por 0,5 mm de espessura e no qual está uniformemente depositada uma quantidade de RaDEF de radioatividade conhecida e a qual era de $1,99 \times 10^{-5}$ milicuries (mC) em 9 de janeiro de 1952. O disco de cobre, com o RaDEF nele depositado, é coberto com uma folha de alumínio de espessura igual a $6,0 \text{ mg/cm}^2$ e o conjunto todo está preso a um anel de alumínio de 25,4 mm

de diâmetro e altura igual a 7 mm. A folha de alumínio absorve as partículas alfa do polônio-210 e as beta do chumbo-210, sendo contadas apenas as beta do bismuto-210.

DETERMINAÇÃO DO BISMUTO-210 NA SOLUÇÃO DE NITRATO DE CHUMBO

Com o nitrato de chumbo purificado e já em equilíbrio secular foi preparada uma solução 0,10 N; a concentração em ácido nítrico desta solução era 1,0 N. Desta solução tomou-se 0,10 ml, com uma micropipeta, os quais foram lentamente evaporados em uma placa de cobre idêntica à do padrão de RaDEF; a evaporação foi feita por meio de aquecimento com raios infra-vermelhos estando a lâmpada distante de 30 cm da chapa de cobre. A quantidade de material sólido na placa de cobre, após evaporação, era muito pequena e não chegava a absorver, dentro dos erros das experiências, as partículas emitidas pelo material.

Esta placa de cobre foi montada de modo idêntico ao padrão e ambas contadas também de modo idêntico. Foram preparadas cinco placas e destas tirou-se o valor médio.

Os resultados obtidos foram:

| | |
|---------------------------|-------------------------|
| Nitrato de chumbo (média) | 280,5 ± 5,2 ipm/0,10 ml |
| Padrão | 1940,6 ± 15,1 ipm |

A radioatividade do padrão no dia em que esta determinação foi feita era de $1,86 \times 10^{-5}$ millicuries, aos quais correspondiam os 1940,6 impulsos por minuto. O cálculo da radioatividade do nitrato de chumbo é então feito por simples proporção:

$$\begin{array}{rcl}
 1940,6 \text{ ipm} & & 1,86 \times 10^{-5} \text{ mC} \\
 280,5 \text{ ipm/0,10} & & y \\
 \therefore & & y = 2,69 \times 10^{-5} \text{ mC/ml} \quad (\text{VI-1})
 \end{array}$$

E como 1 mC corresponde a $3,7 \times 10^7$ desintegrações por segundo (dps), tem-se que a radioatividade A_1 do chumbo-210 ou A_2 do bismuto-210, e as quais são iguais, pois o equilíbrio é secular, será:

$$\begin{aligned} A_2 = A_1 &= 3,7 \times 10^7 \times 2,69 \times 10^{-5} \text{ dps/ml} \\ &= 9,95 \times 10^2 \text{ dps/ml} \end{aligned} \quad (\text{VI-2})$$

O cálculo do número de átomos do bismuto-210 correspondente a esta radioatividade é feito facilmente lembrando que a radioatividade A (número de desintegrações por unidade de tempo) é igual a λN , em que λ é a constante de desintegração e N o número de átomos presentes num dado instante. Portanto, de (VI-2) tem-se:

$$A_2 = \lambda_2 N_2 = 9,95 \times 10^2 \text{ dps/ml}$$

E substituindo λ_2 , constante de desintegração do bismuto-210, pelo seu valor obtem-se

$$N_2 = 6,2 \times 10^{11} \text{ átomos Bi-210/l}$$

Tendo o número de átomos de bismuto-210 por litro é fácil obter-se a molaridade em nitrato de bismuto:

$$\text{solução 1 molar} \quad 6,02 \times 10^{23} \text{ átomos/l}$$

$$y \quad 6,2 \times 10^{11} \text{ átomos/l}$$

$$y = 1,03 \times 10^{-12} \text{ molar}$$

$$\approx 10^{-12} \text{ molar}$$

A precisão de todos estes cálculos fica dependendo principalmente da precisão com que é determinada a radioatividade do padrão a qual é, em termos de desvio padrão, 3% de acordo com o certificado. A incerteza existente nas medidas de radioatividade do nitrato de chumbo, expressa ainda em termos de desvio padrão, foi sempre da ordem de 1 a 2%; de tal forma a radioatividade determinada em (VI-1) teria uma precisão da ordem de 3 a 4% e esta seria a precisão da determinação da molaridade já que os erros na determinação do número de Avogadro, valor do curie, etc., são desprezíveis comparados com os erros mencionados.

CAPÍTULO VII

COPRECIPITAÇÃO DO BISMUTO COM SULFATO DE CHUMBO

INTRODUÇÃO

A coprecipitação do ion bismuto com sulfato de chumbo já foi abordada por SARGOTSCHEW (S6). O trabalho de SARGOTSCHEW foi mais extenso no exame da influência do anion precipitante do que no exame das várias condições de precipitação usando um mesmo anion; os anions precipitantes foram sulfato, cromato e sulfureto. Algumas precipitações foram levadas a efeito a quente e outras a frio, umas em meio ácido outras em meio neutro, de maneira não sistemática, de modo que se tornava difícil a comparação e interpretação de resultados para dois sais, quando os mesmos não tinham sido obtidos da mesma maneira. Entretanto, a contribuição de SARGOTSCHEW é grande quando se examinam os resultados referentes a cada um dos sais de chumbo e cada uma das condições individualmente; é um dos trabalhos que contraria o clássico e repetido exemplo usado para ilustrar a regra de FAJANS-PANETH (ver Capítulo III) da não coprecipitação do sulfato de bismuto com sulfato de chumbo. De acordo com SARGOTSCHEW, em um meio contendo ácido clorídrico em concentração 0,1 N e bismuto em sub-microconcentração, de 13 a 17% do bismuto coprecipitava-se com o sulfato de chumbo; e o que chama a atenção, que quando a concentração do ion bismuto já não era mais a sub-microquímica mas sim da mesma ordem de grandeza que a do chumbo, o arrastamento do bismuto podia atingir até a 90%, em meio 0,1 N em ácido clorídrico. Nas experiências de SARGOTSCHEW a solução precipitante era de sulfato de sódio e o chumbo estava na forma de nitrato.

Além de SARGOTSCHEW, MC HUTCHISON (M3) observou uma coprecipitação de 100% quando a solução precipitante era sulfato de sódio e o chumbo estava na forma de ni

trato de chumbo. Por outro lado se a solução precipitante era de ácido sulfúrico a coprecipitação era nula.

Note-se a falta de acôrdo nesta última observação de MC HUTCHISON com as de HEVESY e HOBBIE (H7), já mencionadas no Capítulo II, e segundo as quais o bismuto seria coprecipitado com o sulfato de chumbo mesmo quando o precipitante era o ácido sulfúrico.

FOUCAUD (F3), por outro lado, num trabalho sobre a separação e purificação de bismuto-210, conseguiu eliminar todo o bismuto do precipitado de sulfato de chumbo usando como precipitante o ácido sulfúrico.

Nesses trabalhos mencionados a concentração do bismuto era, em geral, sub-microquímica. Observação de extremo interesse foi feita por BUCCHERI (B3) na análise espectrográfica do chumbo metálico que continha como impurezas, além do bismuto, arsenico, zinco, antimônio, ferro e estanho. Enquanto o bismuto, em quantidades da ordem de 0,001% era diretamente determinado, as demais impurezas, por se acharem em quantidades inferiores ao limite de sensibilidade do método, só podiam ser dosadas indiretamente após concentração. Para isso o chumbo metálico era atacado por ácido sulfúrico; o sulfato de chumbo era centrifugado e o sobrenadante, onde estariam as impurezas mencionadas e não precipitáveis por ácido sulfúrico, era recolhido. O precipitado de sulfato de chumbo sofria novamente o mesmo tratamento sendo depois lavado com água duas vezes e todos os sobrenadantes, coletados num só volume, eram levados a seco e neste material dosadas as impurezas mencionadas. Se o bismuto não fosse coprecipitado com o sulfato de chumbo deveria estar totalmente neste material proveniente do sobrenadante das centrifugações; entretanto, BUCHERI, após examinar no espectrógrafo o residuo proveniente dos sobrenadantes, observou que cerca de 90% do bismuto ficara retido com o precipitado de sulfato de chumbo.

Examinando estas séries de observações, nota-se uma falta de concordancia entre as mesmas. O problema tem sido abordado de maneira pouco sistemática e quasi sempre subsidiariamente a outra pesquisa, não permitindo portanto o exame conjunto dos vários fatores que possam in-

fluenciar uma coprecipitação dessa natureza.

Nos trabalhos de SARGOTSCHEW (S6), MC HUTCHISON (M3), FOUCAUD (F3), HEVESY e HOBBIE (H7) não é examinada a influência da idade do precipitado e, conseqüentemente, do tamanho das partículas do sulfato de chumbo na coprecipitação do bismuto; conforme será visto, basta coletar amostras do sobrenadante dos precipitados de sulfato de chumbo, em tempos diferentes, para se obter resultados absolutamente discordes no que diz respeito ao teor de bismuto nos mesmos.

O resultado de experiências feitas sem se procurar impedir o crescimento das partículas é a falta de reprodutibilidade de uma experiência para outra.

As experiências de SARGOTSCHEW (S6) e MC HUTCHISON (M3), não estão delineadas de modo a permitir a observação de uma eventual influência de um fator sobre o outro, visto serem umas levadas a efeito a alta temperatura e baixa concentração em ácido e outras, a uma temperatura baixa mas com alta concentração em ácido; como consequência torna-se extremamente difícil uma comparação de resultados e uma vista de conjunto do andamento do fenômeno.

Seria necessário para um estudo desta natureza que o problema fosse bem delimitado primeiramente, incluindo no exame um número máximo de fatores compatível com a exequibilidade prática das experiências. Dessa maneira decidiu-se examinar o problema, no presente trabalho, no que diz respeito à influência da temperatura, acidez do meio e concentração dos ions bismutos. Estes fatores foram os escolhidos pois que se o mecanismo da coprecipitação em estudo fosse o de adsorção, aqueles seriam os parâmetros mais indicados para alguma conclusão a este respeito, pois é conhecido o efeito da temperatura nos fenômenos de adsorção, havendo uma maior adsorção a baixas do que a altas temperaturas; da mesma maneira a acidez do meio deveria, se o fenômeno fosse de adsorção, influir de modo tal a haver pouca adsorção em acidez alta e maior adsorção em baixa acidez; e finalmente, a variação da concentração dos ions bismuto poderia esclarecer de maneira decisiva qual o mecanismo da coprecipitação, pois se aquela variação estivesse de acordo

com alguma das clássicas isotermas de adsorção (FREUNDLICH, LANGMUIR, BERTHELOT-NERNST) ter-se-iam indicações esclarecedoras sobre o mecanismo.

Além dos três fatores mencionados examinou-se o problema também no que diz respeito à reversibilidade da coprecipitação, à influência da idade dos precipitados e do tamanho das partículas e, contemporaneamente, à influência do estado da superfície das partículas do precipitado.

Embora fosse de interesse usar limites de concentração os mais amplos possíveis, desde concentrações macroquímicas às concentrações sub-microquímicas, estes limites foram impostos pelas condições das experiências. Para que se pudesse impedir o crescimento dos cristais dos precipitados foi necessário levar a efeito as experiências em meio alcoólico, conforme se verá em detalhe posteriormente; em consequência a concentração máxima do bismuto teve que ser limitada a 10^{-5} ions-grama por litro, pois soluções mais concentradas já precipitavam o nitrato de bismuto, quando se juntava o álcool. As concentrações utilizadas foram 10^{-5} , 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} e 10^{-12} ions-grama por litro.

Quanto à temperatura foram escolhidos três níveis que permitissem diferenças sensíveis nos resultados, de uma temperatura para outra, mas níveis que não fossem por demais afastados possibilitando então o cálculo do calor de adsorção; as temperaturas de 5, 25 e 40°C mostraram-se adequadas para este tipo de investigação.

O limite mínimo de concentração em ácido foi escolhido de modo a evitar a formação de radiocoloides em condições não reprodutíveis; até uma concentração de ácido nítrico de 0,010 N, e com algumas precauções, foi possível conseguir-se reprodutibilidade comparável com a das demais experiências. As concentrações de ácido nítrico empregadas foram de 1,0 - 0,50 - 0,10 e 0,010 N.

Antes das experiências de coprecipitação propriamente ditas para o exame desses fatores mencionados, vários outros problemas tiveram que ser solucionados e os mesmos serão apresentados primeiramente. Serão então descritos os métodos que foram adotados para o exame dos seguin-

tes tópicos:

- a) Adsorção do bismuto no vidro.
- b) Efeito da centrifugação na remoção do bismuto.
- c) Efeito do envelhecimento dos cristais de sulfato de chumbo.
- d) Determinação do tempo necessário para o equilíbrio do fenômeno de coprecipitação.

ADSORÇÃO DO BISMUTO NO VIDRO

KING e ROMER (K8) trabalhando com bismuto-212, observaram que dependendo da acidez da solução, podia ser considerável a remoção de bismuto por adsorção no vidro.

Para decidir-se, na acidez com que trabalhávamos, haveria uma adsorção pronunciada nos frascos de vidro foram preparadas quatro soluções 0,10 N em nitrato de chumbo e 10^{-12} M em nitrato de bismuto-210 e 1,0 - 0,50 - 0,10 e 0,010 N em ácido nítrico. Cada uma dessas soluções foi diluída com o mesmo volume de álcool etílico; estas soluções serão chamadas soluções originais. Em seguida tomaram-se duas alíquotas de 10 ml de cada solução. Cada grupo de alíquotas foi colocado em dois erlenmeyers Pyrex, um contendo 10 g de bolas de vidro de diâmetro igual a 3 mm e outro contendo 10 g de vidro moído com partículas de tamanho médio igual a 0,15 mm.

Os erlenmeyers foram mantidos em agitação durante três horas a temperatura ambiente; no fim desse período os erlenmeyers foram deixados em repouso por uma hora, e pipetaram-se 0,17 ml de cada frasco. Esses 0,17 ml foram evaporados conforme a técnica indicado no Capítulo IV e a radioatividade dos mesmos foi determinada; da mesma forma foram tratados 0,17 ml de cada solução antes de se colocar as esferas de vidro ou o vidro moído nas mesmas. Os resultados constam da Tabela VII-1.

| Normalidade em HNO ₃ | Radioatividade da solução (ipm) | | | Adsorção | | |
|---------------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|----------|-------------------|-----------------------|------------------|
| | Em contato com vidro moido | Em contato com bolas de vidro | Original | No vidro moido | Nas bolas de vidro | Nos erlenmey. |
| 1,0 | 240 ± 9 | 251 ± 10 | 248 ± 10 | - | - | - |
| 0,50 | 248 ± 10 | 240 ± 9 | 250 ± 10 | - | - | - |
| 0,10 | 220 ± 9 | 246 ± 10 | 246 ± 9 | 10% | - | - |
| 0,010 | 80 ± 7 | 170 ± 8 | 244 ± 9 | 67% | 31% | - |

Tabela VII-1

Radioatividades das soluções e porcentagem de adsorção após 3 horas de agitação com vidro moido e com bolas de vidro.

Observa-se dos dados da Tabela VII-I que as radioatividades das soluções originais são as mesmas, dentro dos desvios padrões das contagens; o valor médio dessas radioatividades é 247,3 ipm. Este resultado indica não haver nessas soluções adsorção nos frascos de vidro, pois levando em conta a diluição devida à mistura com o álcool bem como a contração de volume da mistura (igual a 3,7% para a mistura álcool-água a 50% em volume, M4) tem-se que radioatividade da solução antes da diluição com o álcool seria

$$247,3 \times 2 (1 - 0,037) = 476,3 \text{ ipm}/0,17 \text{ ml}$$

Ora, no Capítulo VI foi visto que a radioatividade da solução 0,10 N em nitrato de chumbo e 10^{-12} M em nitrato de bismuto era 477 ± 9 ipm/0,17ml.

Outra conclusão que se tira é que nas soluções 1,0 e 0,50 N em ácido nítrico não há adsorção nas esferas de vidro e nem mesmo no vidro moído, onde a superfície específica é muito grande.

Por outro lado, na solução 0,10 N não há adsorção nas esferas de vidro mas já o há no vidro moído.

Finalmente, na solução 0,010 N a adsorção se manifesta já nas esferas de vidro aumentando consideravelmente quando a superfície específica do vidro aumenta.

Estas experiências de adsorção no vidro permitiram-nos concluir que as soluções de ácidos 1,0 - 0,50 - 0,10 e 0,010 N, em ácido nítrico, podiam ser manuseadas sem a preocupação de perdas por adsorção nos frascos, e que somente quando a superfície específica do vidro era muito grande a adsorção era pronunciada na solução 0,010 N.

Entretanto, como estas soluções eram preparadas em frascos Pyrex e em seguida armazenadas em pequenos frascos escuros cuja natureza do vidro era desconhecida, tornou-se necessário o exame da adsorção nesses frascos. As experiências foram repetidas analogamente ao descrito para o vidro Pyrex. Os resultados permitiram concluir que as soluções 1,0 - 0,50 e 0,10 N em ácido nítrico não sofriam

adsorção apreciável naqueles frascos; porém, para a solução 0,010 N em ácido nítrico os resultados foram absolutamente irreprodutíveis e havendo sempre uma grande adsorção nos mesmos. Em consequência tornou-se necessário parafinar os frascos onde as soluções eram armazenadas e por uma questão de uniformidade parafinaram-se todos os frascos escuros onde as soluções eram armazenadas. Nos frascos parafinados não houve nenhuma adsorção.

EFEITO DA CENTRIFUGAÇÃO NA REMOÇÃO DO BISMUTO

Como durante as experiências de coprecipitação propriamente ditas fosse preciso centrifugar os sobrenadantes, tornou-se necessário examinar se a própria centrifugação não concentraria o bismuto no fundo dos tubos da centrífuga.

Foram preparadas soluções idênticas àquelas para as experiências de adsorção em vidro e colocadas em quatro tubos da centrífuga, parafinados e fechados com rolhas (10 ml por tubo). Centrifugou-se por meia hora a 3 000 rotações por minuto. Em seguida, coletaram-se 0,17 ml da parte superior da solução e determinou-se a radioatividade. Os valores encontrados para as quatro amostras eram, dentro dos desvios-padrões das contagens, os mesmos que os das soluções originais, i.e., 247,3 ipm, permitindo concluir que a centrifugação não influiu nos resultados.

EFEITO DO ENVELHECIMENTO DOS CRISTAIS DE SULFATO DE CHUMBO

KOLTHOFF (K5), num trabalho sobre o envelhecimento dos precipitados cristalinos, observou que as partículas de precipitados de sulfato de chumbo, obtidos pela mistura rápida de soluções 0,1 M de sulfato de sódio e nitrato de chumbo, sofriam uma diminuição em sua superfície específica quando mantidas em presença das águas-mães. Portanto, qualquer fenómeno de adsorção em que as partículas dos precipitados tomassem parte seria afetado por aquela variação na superfície específica.

Quando, no presente trabalho, foram efetuadas as determinações das quantidades de bismuto arrastadas pelo sulfato de chumbo, notou-se que aquelas quantidades variavam em função da idade do precipitado (*). Em consequência tornou-se necessário o exame daquela variação. Com esta finalidade precipitou-se sulfato de chumbo marcado, por mistura rápida de 5,0 ml de solução 0,10 N de nitrato de chumbo com 5,5 ml de solução 0,10 N de sulfato de sódio ambas as soluções contendo ácido nítrico 1,0 N, em 6 erlenmeyers, os quais foram deixados em agitação e a temperatura ambiente. Os precipitados foram filtrados (papel Whatman 42) em tempos diferentes, lavados duas vezes com 10 ml de água bi-destilada, e uma vez com 10 ml de álcool, cobertos com papel de celofane e a radioatividade determinada conforme a técnica indicada no Capítulo IV.

Os resultados dos cálculos das quantidades arrastadas, a, feitos por meio da relação deduzida em (16) e apresentada no Capítulo IV constam da Tabela VII-2.

| Idade do precipitado | a |
|----------------------|------|
| 5 minutos | 0,28 |
| 1/2 hora | 0,16 |
| 1 hora | 0,15 |
| 2 horas | 0,14 |
| 4 horas | 0,14 |

Tabela VII-2

Fração de bismuto arrastada em função da idade dos precipitados de sulfato de chumbo.

(*) Por "idade do precipitado" entende-se, neste trabalho, o tempo que vai do instante em que se produz a precipitação ao instante em que separa o precipitado da solução.

Com a finalidade de comparar a quantidade de bismuto arrastada, \underline{a} , com a variação da superfície específica do precipitado de sulfato de chumbo, os resultados da Tabela VII-2 foram postos num gráfico juntamente com a variação da superfície específica calculada por KOLTHOFF (K5), Figura VII-1; a superfície específica, no gráfico, é expressa por números proporcionais à superfície.

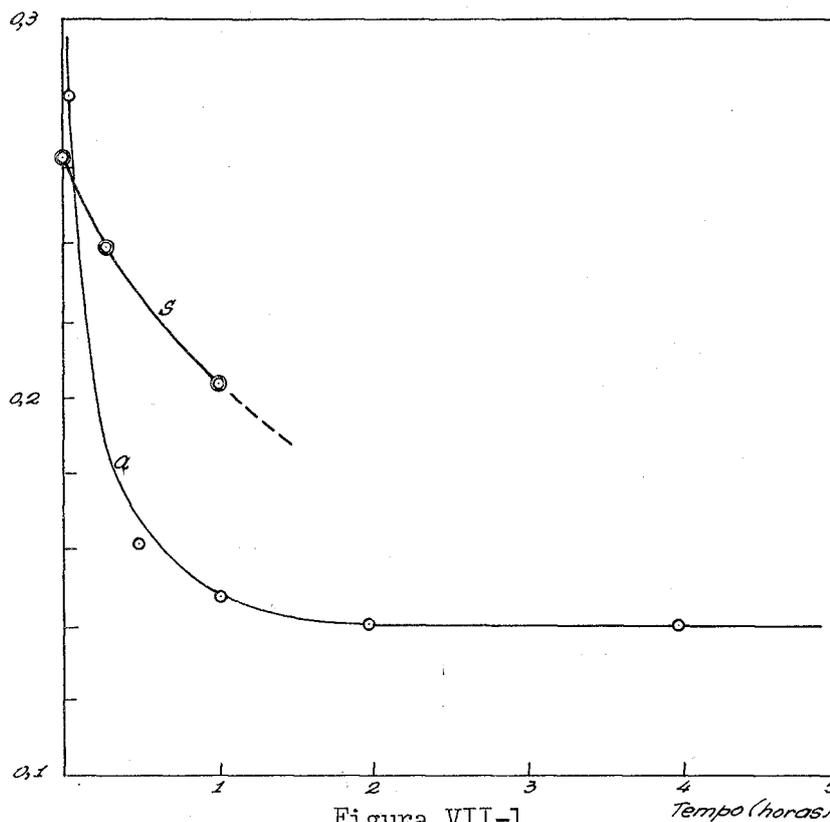


Figura VII-1
Variação da fração de bismuto arrastado, \underline{a} , e da superfície específica, \underline{s} , dos precipitados em função da idade do precipitado.

A maior variação na superfície específica dos cristais parecia dar-se nos primeiros minutos. Para se poder confirmar esta suposição seria necessário examinar-se o precipitado formado em condições tais que não houvesse

crescimento dos cristais com a conseqüente diminuição da superfície das partículas. KOLTHOFF (K5) já observara que o sulfato de chumbo não sofria o processo de envelhecimento, i.e., não havia crescimento dos cristais quando mantidos em álcool etílico. A observação das partículas cristalinas nos primeiros cinco minutos poderia então ser feita precipitando o sulfato de chumbo em meio alcoólico e comparando o precipitado com outro de mesma idade mas precipitado em meio não alcoólico. Com esta finalidade repetiram-se as experiências de precipitação do sulfato de chumbo e os precipitados de idade 5 minutos, 1 hora, etc., foram examinados ao microscópio. Efetuou-se também uma série de precipitações do sulfato de chumbo em meio alcoólico (5 ml de nitrato de chumbo 0,10 N ; 5,0 ml de álcool etílico e 5,5 ml de sulfato de sódio), examinando-se também estes precipitados no microscópio; pode-se observar da Figura VII-2 o aperfeiçoamento e crescimento das partículas de sulfato de chumbo em função da idade e que as partículas de sulfato de chumbo formadas em meio alcoólico não aumentam de tamanho em função do tempo de contato com as águas-mães.

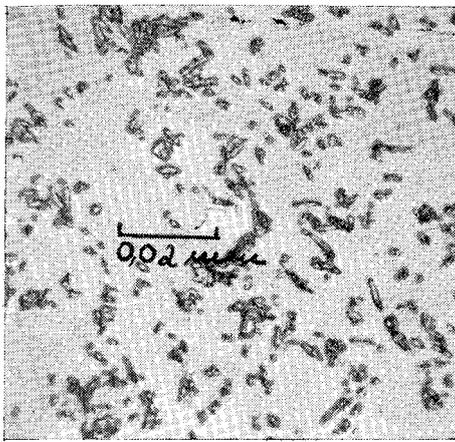
Observe-se que as partículas do precipitado formado em meio aquoso e idade de 5 minutos já são mais perfeitas do que as do precipitado formado em meio alcoólico e com idade de 11 dias; as partículas do precipitado de 11 dias, meio alcoólico, parecem não ter mesmo aspecto cristalino, pelo menos com o aumento com que foram obtidas as fotografias da Figura VII-2 (ao redor da 500 vezes). Para saber se estas partículas tinham estrutura cristalina ou amorfa as mesmas foram examinadas com um maior aumento no microscópio eletrônico. Prepararam-se duas amostras para o microscópio eletrônico com o precipitado alcoólico de 11 dias; uma das amostras foi preparada fazendo-se uma suspensão em água e secando-se rapidamente com o calor de uma lâmpada de iluminação; o tempo que as partículas estiveram em contato com a água foi cerca de meia hora. A outra amostra foi preparada fazendo-se uma suspensão do material em álcool e secando-se da mesma maneira que antes. Observe-se na Figura VII-3 que foi suficiente o contato, por meia hora, da partícula de sulfato de chumbo com a água para a mesma tomar o aspecto cristalino, rapidamente; a que foi suspensa em álcool apresenta uma superfície absolutamente irregular como se fôsse uma esponja.

As partículas dos precipitados formados em meio alcoólico e com tamanho de cerca de 2 micra apresentam-se com o aspeto amorfo e com grande superfície específica, mas são constituídas por cristais pequenos agrupados de maneira desordenada que dão às partículas aquele aspeto de uma esponja. A evidencia da existencia dos individuos cristalinicos foi obtida pela difração de raios X pelos precipitados formados em meio aquoso e em meio alcoólico; o método usado foi o de DEBYE-SCHERRER expondo-se o material pulverizado ao feixe de raios X. Ambos os precipitados dão o mesmo diagrama, indicando que as partículas formadas em meio alcoólico são também constituídas de individuos cristalinicos do mesmo modo que as partículas formadas em meio aquoso. A Figura VII-4 mostra os dois diagramas de difração.

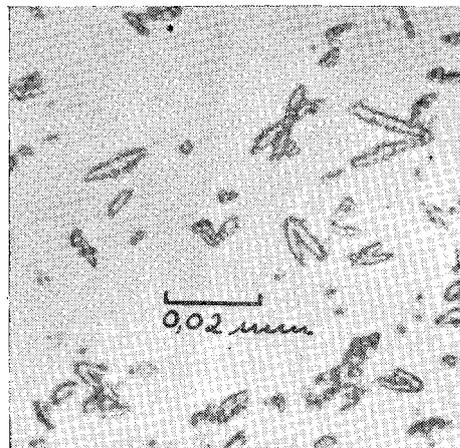
As observações feitas por meio das microfotografias dos cristais ou por meio da variação da quantidade de bismuto arrastada em função do tempo, mostram que para se obter resultados reprodutíveis é necessário impedir o crescimento e aperfeiçoamento das partículas cristalinicas ou então fazer a separação das duas fases, precipitado e solução, num certo tempo determinado e fixo após a formação dos precipitados afim de fixar o tamanho dos cristais. Este último modo de atacar o problema mostrou-se impraticável, pois não seria possível fazer-se, ao mesmo tempo, fracionamento de cinco soluções. Por esta razão decidiu-se examinar o problema de coprecipitação impedindo o crescimento das partículas do precipitado por meio de alcool etílico.

DETERMINAÇÃO DO TEMPO NECESSÁRIO PARA EQUILÍBRIO DO FENÔMENO DE COPRECIPITAÇÃO

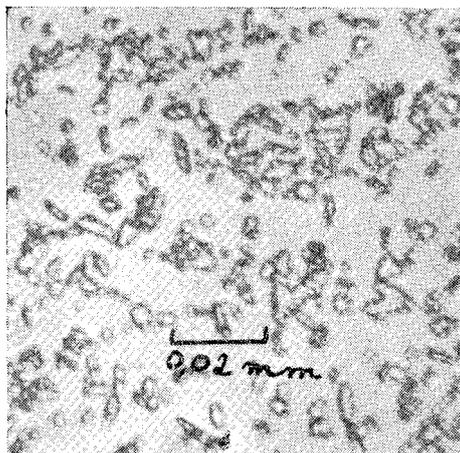
O exame das partículas de sulfato de chumbo ao microscópio mostrou que as mesmas não crescem quando em meio alcoólico. Entretanto, um processo qualquer de modificação na estrutura dessas partículas deve ainda ter lugar durante algum tempo, mesmo em meio alcoólico, modificação esta não perceptível pelo exame do aspeto das partículas ao microscópio. Quando se precipita o sulfato de chumbo em meio alcoólico e se examina a quantidade de bismuto copre-



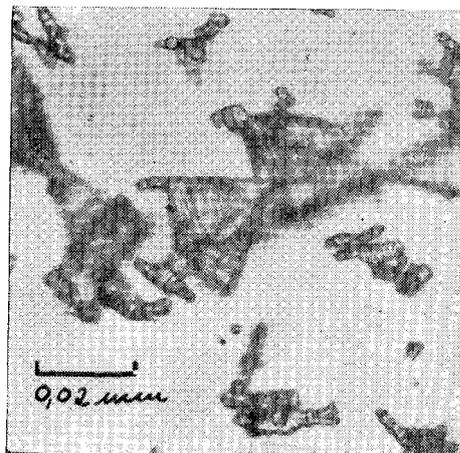
5 minutos (meio aquoso)



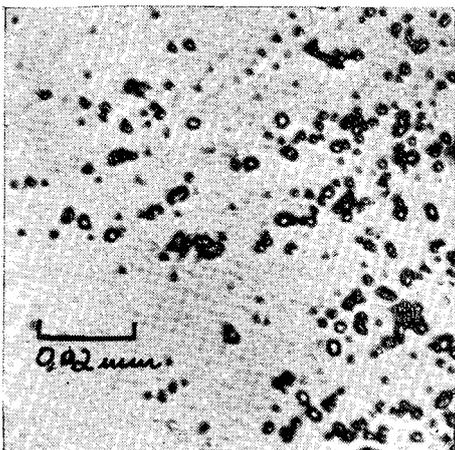
3 horas (meio aquoso)



3 dias (meio aquoso)



11 dias (meio aquoso)



11 dias (meio alcoólico)

Figura VII-2. Aspecto dos precipitados de sulfato de chumbo em função da idade.

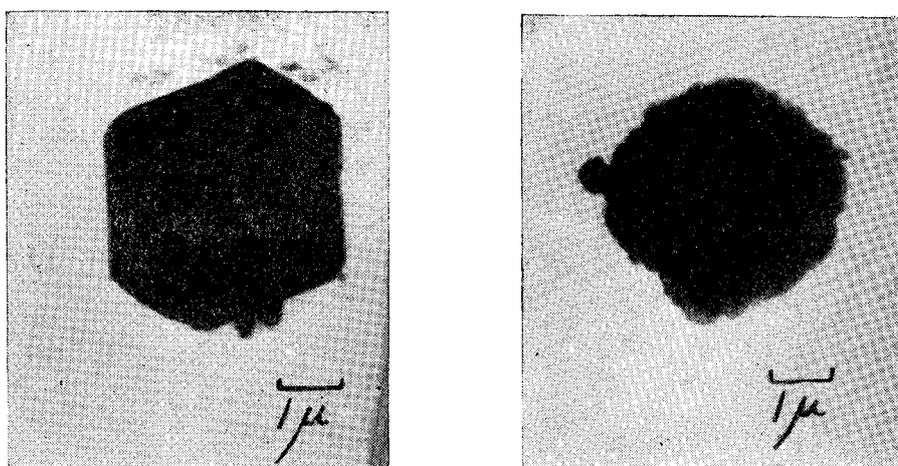


Figura VII-3

Partículas de sulfato de chumbo precipitado em meio alcoólico. A da esquerda foi suspensa em água para preparar a amostra e a da direita, em álcool.

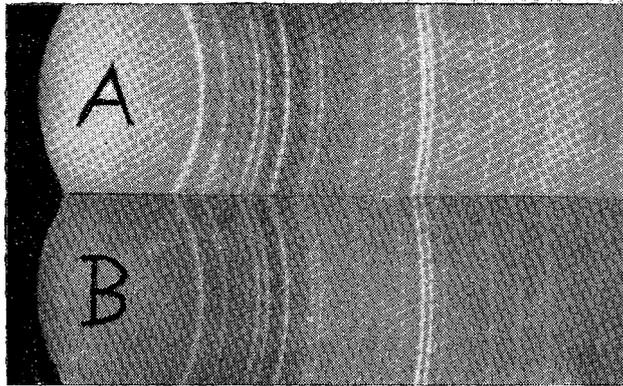


Figura VII-4

Difração dos raios X pelo sulfato de chumbo.

A - precipitado em meio alcoólico.

B - precipitado em meio aquoso.

precipitada em função do tempo, observa-se que esta quantidade diminui de maneira regular durante cerca de duas horas; daí para frente as concentrações de bismuto na fase sólida e na fase líquida permanecem constantes obedecendo a Lei de BERTHELOT-NERNST, conforme será visto em detalhe mais adiante. Ora, levando em conta que o fenômeno de adsorção atinge o equilíbrio rapidamente, de acordo com FREUNDLICH (F1), e DE BOER (D4, p. 11) e ainda de que o exame de vários fatores indicam que a coprecipitação do sistema bismuto-sulfato de chumbo se dá por adsorção, era de se esperar que o equilíbrio fosse atingido num período muito inferior a duas horas. Uma explicação plausível para o fato das partículas ainda sofrerem uma modificação na sua estrutura, em meio alcoólico, é que a solubilidade do sulfato de chumbo ainda não atingiu o equilíbrio e portanto toda partícula de sulfato de chumbo que entra em solução leva consigo o bismuto que estava adsorvido. É possível também que exista nas partículas um grande número de capilares formados como consequência do agrupamento desordenado de pequenos cristais; se as partículas são mantidas em presença das águas-mães, e em meio alcoólico, não aumentam de tamanho mas os capilares vão sendo preenchidos por mais sulfato de chumbo que se separa da solução; à medida que o sulfato de chumbo preenche os capilares das partículas do precipitado o bismuto que estava adsorvido nesses canais vai sendo expulso diminuindo assim a quantidade coprecipitada. Se este for realmente o mecanismo ele não poderá ser apreciado pelo exame das partículas ao microscópio. Esta então seria a razão porque aparentemente a superfície específica das partículas diminui sem que nada se possa observar no microscópio.

Desde que ficou constatado que o fenômeno de coprecipitação entrava em equilíbrio em cerca de duas horas, tornou-se necessária a determinação desse tempo. Para isto precipitou-se o sulfato de chumbo por mistura rápida de 30 ml de solução 0,10 N de nitrato de chumbo marcado, com 33 ml de solução 0,10 N de sulfato de sódio sendo a concentração em ácido nítrico, de ambas as soluções, igual a 0,10 N; a precipitação foi levada a efeito na presença de 30 ml de álcool etílico que foram juntados aos 30 ml de nitrato de chumbo. O precipitado, em presença das águas-mães, foi mantido a $26,0 \pm 0,1^\circ\text{C}$ com agitação intermiten-

te; KOLTHOFF (K5, K7) já observara que a agitação constante ou intermitente davam o mesmo resultado quanto ao envelhecimento dos precipitados de sulfato de chumbo, observação também constatada nesse trabalho no que diz respeito à coprecipitação do bismuto.

De tempos a tempos coletavam-se amostras do sobrenadante as quais eram centrifugadas por 10 minutos a 3 000 rpm; tomava-se 1 ml da parte superior do líquido no tubo da centrífuga e determinavam-se as quantidades de bismuto-210 presentes, com as técnicas descritas no Capítulo IV. Os resultados constam da Tabela VII-3 e Figura VII-5.

| t (horas) | A (ipm/ml) | t (horas) | A (ipm/ml) |
|-----------|------------|-----------|------------|
| 0,5 | 95 ± 4 | 4,5 | 155 ± 4 |
| 1,0 | 120 | 5,0 | 152 |
| 1,5 | 135 | 6,0 | 150 |
| 2,0 | 152 | 21,0 | 156 |
| 2,5 | 153 | 23,0 | 155 |
| 3,0 | 151 | 25,0 | 151 |
| 3,5 | 154 | 43,0 | 150 |
| 4,0 | 148 | - | - |

Tabela VII-3

Radioatividade dos sobrenadantes dos precipitados de sulfato de chumbo, em função do tempo.

Foram construídas cinco curvas análogas à da Figura VII-5 e por meio das mesmas determinou-se graficamente o tempo necessário para o fenômeno da coprecipitação entrar em equilíbrio; o valor médio para este tempo, obtido

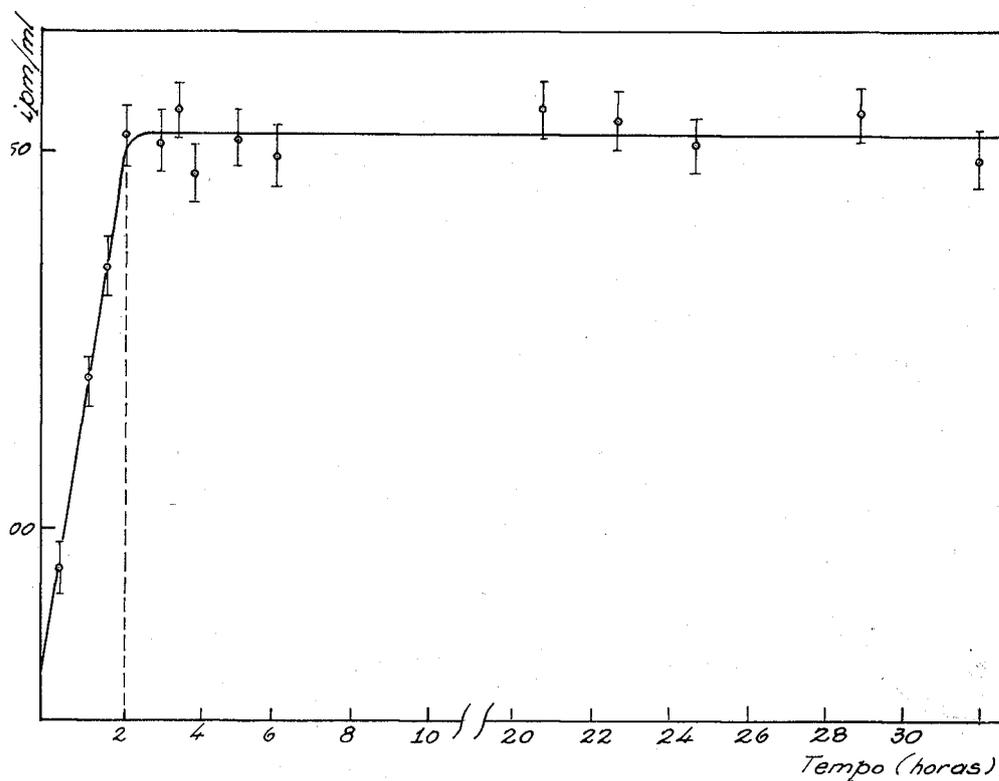


Figura VII-5

Radioatividade dos sobrenadantes dos precipitados de sulfato de chumbo, em função do tempo.

das cinco curvas, foi de duas horas. Por esta razão, e para se ter certeza que o fenômeno já tinha atingido o equilíbrio, adotou-se como sendo de três horas o tempo para se começar a tirar as amostras quando do exame da coprecipitação em função da temperatura, acidez do meio e concentração de ions bismuto.

O fato de que as concentrações do bismuto na solução e na fase sólida permanecem constantes levanta a seguinte importante questão: como é que a concentração do bis

mutu permanece a mesma na solução, mesmo no período de três dias, se o bismuto-210 se desintegra com a meia vida de 5 dias? A quantidade de chumbo-210 na solução é extremamente pequena (em virtude da pequena solubilidade do sulfato de chumbo) e não é suficiente para regenerar o bismuto-210 de modo a manter aquela concentração constante. A explicação para este fato, e que, ao mesmo tempo, é uma boa evidência de que a coprecipitação se dá por adsorção, é a seguinte: o equilíbrio na adsorção é atingido rapidamente, de acordo com FREUNDLICH (F1); a qualquer modificação na concentração do material que está sendo adsorvido, seja na solução seja na fase sólida, o sistema responde de modo tal a restabelecer o equilíbrio de tal forma que os valores das concentrações satisfaçam a isoterma que regula o fenômeno (de FREUNDLICH, de LANGMUIR ou de BERTHELOT-NERNST). - Dessa maneira a diminuição na concentração de bismuto na fase líquida traria como consequência uma dessorção de certa quantidade de bismuto da fase sólida e esta quantidade passaria para a fase líquida, compensando a que desaparecera por desintegração do bismuto-210. Na fase sólida, i.e., no sulfato de chumbo, o bismuto-210 regenerar-se-ia por desintegração do chumbo-210.

O comportamento do sistema no que diz respeito à dessorção do bismuto para que a concentração do mesmo na fase líquida permaneça constante constitui em si mesmo uma experiência que demonstra a reversibilidade do fenômeno. É conhecido o fato de que quando se tem um sistema formado pelo adsorvedor em presença da solução do material a ser adsorvido, qualquer modificação na concentração deste último faz com que o sistema responda de modo que as novas concentrações satisfaçam a isoterma de adsorção. Justamente isso acontece na adsorção do bismuto no sulfato de chumbo, i.e., à medida que a quantidade de bismuto na solução vai diminuindo há uma dessorção do bismuto que então deixa o precipitado e passa para a solução.

COPRECIPITAÇÃO DO BISMUTO COM SULFATO DE CHUMBO

Planejamento das experiências

O grande número de investigações levadas a efeito por KURBATOV e colaboradores (K9, K10, K11 e K12) na Universidade de Ohio, e que constituiu um grupo dos mais recentes trabalhos sobre adsorção de ions em precipitados, foram feitos ecaminando-se, praticamente em cada publicação, o efeito separado do pH, da temperatura, da concentração, etc. Em casos como estes torna-se difícil, se não mesmo impossível, o exame de uma eventual falta de independência dos vários fatores, a saber, se o resultado da mudança de concentração de um dos reagentes, p.ex., a uma certa temperatura é o mesmo a outra temperatura (*).

É de se desejar que as experiências para obtenção das quantidades de bismuto coprecipitadas com o sulfato de chumbo, sejam planejadas de modo a permitir um apanhado de conjunto de todo o campo de variação dos vários fatores a serem examinados, i.e., temperatura, acides do meio e concentração do bismuto.

Com este objetivo em mente as experiências foram planejadas segundo o quadro que é apresentado na Tabela VII-4. A compreensão do quadro é simples; lendo-o a partir da esquerda e de baixo para cima tem-se: foram feitas experiências de coprecipitação com o nitrato de bismuto nas concentrações 10^{-5} , 10^{-8} , 10^{-10} e 10^{-12} M, na temperatura de 5°C e na concentração de ácido nítrico igual a 0,010 N; em seguida as experiências foram feitas com as mesmas concentrações de bismuto, na temperatura de 25°C e na concentração de ácido nítrico igual a 0,010 N; e assim por diante (**).

Foram repetidos dois grupos de experiências idênticas às representadas na Tabela VII-4 para que assim se pudesse calcular o erro experimental e obter-se informações a respeito da reprodutibilidade das determinações. Os resultados serão apresentados mais adiante.

(*) Esta falta de independência é o que se chama, em Estatística, uma Interação de Fatores.

(**) Este tipo de planejamento é conhecido como Delineamento Fatorial.

Técnica experimental

Preparo das soluções de nitrato de bismuto -

As soluções usadas tinham o nitrato de chumbo na concentração de 0,10 N e o nitrato de bismuto nas concentrações de 10^{-5} , 10^{-8} , 10^{-9} , 10^{-10} e 10^{-12} M. A solução 10^{-12} M em nitrato de bismuto era obtida quando se preparava a solução 0,10 N em nitrato de chumbo usando o nitrato de chumbo marcado com RaDEF. As soluções de 10^{-5} a 10^{-10} M em nitrato de bismuto eram preparadas juntando à solução original de 10^{-12} M volumes calculados de soluções 10^{-4} , 10^{-7} , 10^{-8} e 10^{-9} M de nitrato de bismuto não radioativo de modo a obter a concentração final desejada.

Por sua vez, as soluções 10^{-4} , 10^{-7} , 10^{-8} e 10^{-9} M em nitrato de bismuto não radioativas e de acídese desejada tinham sido preparadas por diluições sucessivas de uma solução 10^{-2} M em nitrato de bismuto não radioativo e 0,10 N em nitrato de chumbo também não radioativo, e de mesma acídese; as diluições mencionadas eram feitas não com água pura mas sim com soluções 0,10 N em nitrato de chumbo não marcado. Dessa maneira variava-se a concentração em bismuto sem que as concentrações em nitrato de chumbo deixassem de ser sempre 0,10 N.

Foram preparados quatro volumes de 2 litros cada, de soluções 0,10 N em nitrato de chumbo não marcado e com ácido nítrico na concentração 0,010 N, 0,10 N, 0,50 N e 1,0 N. Dessa maneira ao se fazer as várias diluições usavam-se sempre soluções da mesma acídese e mesmas concentrações em nitrato de chumbo, só variando-a concentração em nitrato de bismuto.

Para evitar o armazenamento de um número grande de soluções (o que daria 120 frascos) armazenavam-se apenas as soluções de concentração 10^{-4} , 10^{-7} , 10^{-8} e 10^{-9} M de nitrato de bismuto não radioativo e 0,10 N em nitrato de chumbo também não radioativo, bem como a 10^{-12} M em nitrato de bismuto-210 e 0,10 N em nitrato de chumbo marcado, preparando-se no momento das experiências as soluções de concentração desejada em bismuto; tinha-se assim apenas 20 frascos.

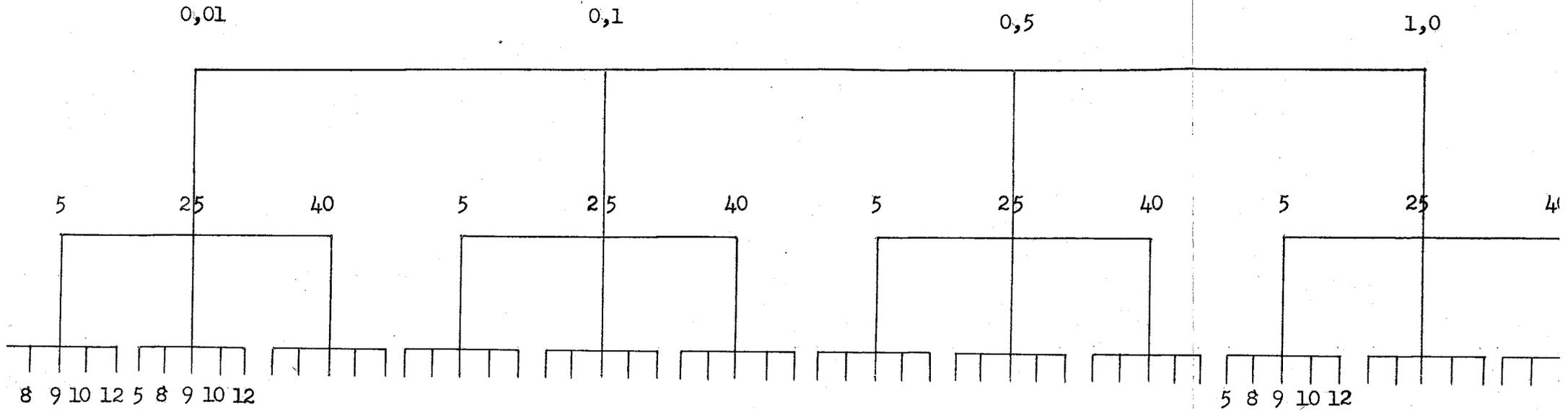


Tabela VII-4

Delineamento (fatorial) para as experiências de coprecipitação em função da acidez, temperatura e concentração dos ions bismuto.

- A - Concentração do ácido nítrico nas soluções (normalidade).
- B - Temperatura (graus centesimais).
- C - Concentração do nitrato de bismuto (cologarítmo da molaridade).

Para guardar as soluções usaram-se frascos escuros, com rolhas de vidro esmerilhado, e parafinados internamente para evitar adsorção, conforme explicado anteriormente.

Prepararam-se também quatro volumes de dois litros cada de solução de sulfato de sódio 0,10 N e nos quatro níveis de acides. Usou-se sempre água bi-destilada para todas soluções.

Precipitação do sulfato de chumbo - Para a precipitação do sulfato de chumbo usaram-se grupos de cinco erlenmeyers de 200 ml cada, de rolha de vidro esmerilhado, e adaptados conforme indica a Figura VII-6. De um lado do septo colocava-se 10 ml de solução 0,10 N de nitrato de chumbo marcado e na concentração desejada de bismuto e 10ml de álcool etílico; do outro, 11 ml de solução 0,10 N de sulfato de sódio e de acides correspondente. Os cinco erlenmeyers eram então levadas ao termostato onde permaneciam durante uma hora (4 horas para as experiências a 5°C); ao fim deste tempo misturavam-se rapidamente as soluções que eram então deixadas no termostato por mais tres horas agitando-se-as manualmente cada 10 ou 20 minutos.

Após as três horas deixavam-se decantar os precipitados, pipetavam-se cerca de 3 ml do sobrenadante de cada frasco os quais eram centrifugados por 10 minutos a 3 000 rpm. Da parte superior das soluções nos tubos da centrífuga pipetava-se 1 ml o qual era transferido para os recipientes de vidro já indicados na Figura IV-2, secado com raios infra-vermelhos e levados para o contador onde a radioatividade era determinada de acordo com a técnica vista no Capítulo IV. Para pipetar os volumes de 3 ml usavam-se seringas de injeção adaptadas às pipetas e para os de 1 ml a pipeta indicada na Figura IV-3; cada uma das soluções nos cinco erlenmeyers era pipetada com uma pipeta que era posta imediatamente de lado para descontaminação, não se usando nunca a mesma pipeta para mais de uma solução sem descontaminação prévia.

A temperatura das experiências levadas a efeito a 25 e 40°C eram controladas a $\pm 0,01^\circ\text{C}$ usando-se um termostato de água e de volume igual a 90 litros. Usava-se

um regulador de temperatura de mercúrio e um "relay" eletrônico igual ao indicado por SERFASS (S8). Para as experiências à temperatura de 5°C usou-se uma geladeira, com uma variação de temperatura de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$. As Figuras VII-7 e VII-8 indicam o termostato e a bateria de cinco lâmpadas para evaporação das cinco amostras ao mesmo tempo.

Descontaminação dos frascos e pipetas - Os erlenmeyers usados para as precipitações do sulfato de chumbo eram primeiramente lavados com água; em seguida fervia-se dentro dos mesmos uma solução de ácido acético e acetato de amônio, durante dez minutos, repetindo-se a operação duas vezes. Lavava-se depois com água, com solução de ácido nítrico 2 N, com água novamente e finalmente com água bi-distilada sendo postos a secar na estufa e guardados até serem usados para a próxima série de experiências.

As pipetas eram lavadas dez vezes com água e o mesmo número de vezes com solução 2 N de ácido nítrico, lavadas novamente com água duas vezes e finalmente com água bi-distilada sendo postas a secar.

Os erlenmeyers usados eram de marca "Pyrex" bem como os frascos volumétricos para o preparo das soluções, e as pipetas de marca "Kimble". Neste tipo de material o processo de descontaminação descrito foi perfeitamente suficiente. Somente num tipo de pipeta, "Assistent", de procedência alemã, a adsorção no vidro era por demais pronunciada; a descontaminação só era possível deixando a pipeta durante cerca de 12 horas, numa solução de nitrato de chumbo e de bismuto não radioativos e lavando-se em seguida com ácido nítrico e água; estas pipetas, aliás, foram postas de lado por não permitirem reprodutibilidade nos resultados.

RESULTADOS NUMÉRICOS

As determinações das porcentagens de bismuto adsorvidas nos precipitados de sulfato de chumbo foram feitas medindo-se a radioatividade de 1 ml do sobrenadante dos vários precipitados e comparando-se o valor encontrado com

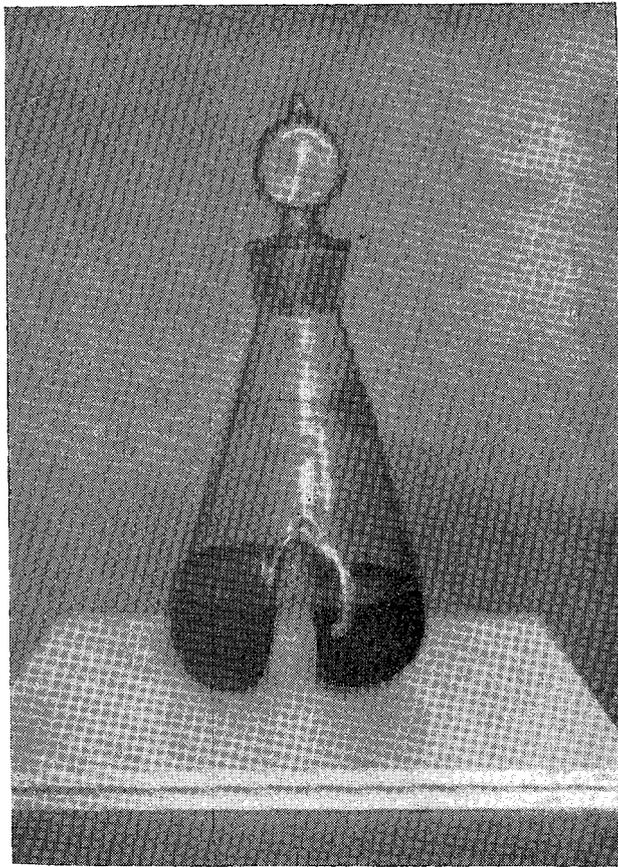


Figura VII-6

Frasco usado para a precipitação do sulfato de chumbo.

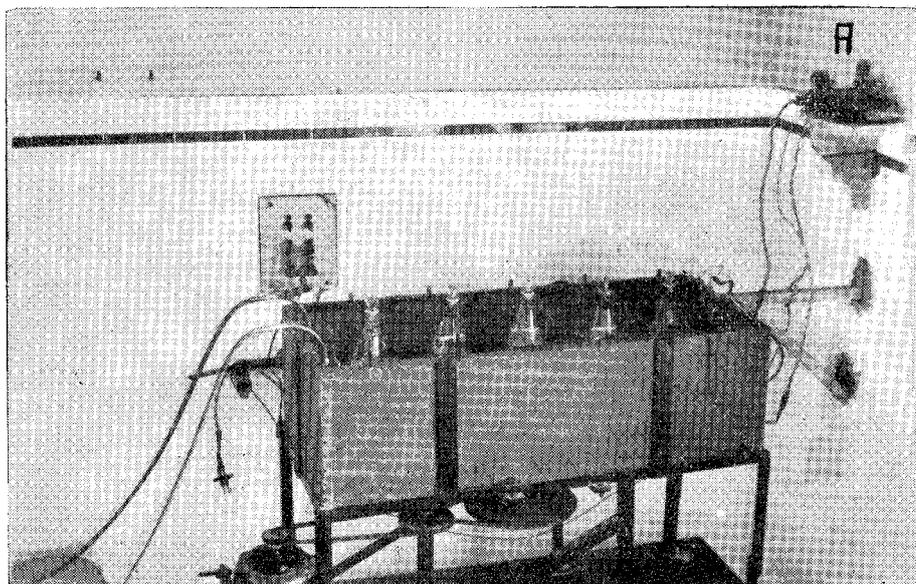


Figura VII-7
Termostato usado para as experiências a 25 e 40°C.
(A) - "relay" eletrônico (Serfass, S8).

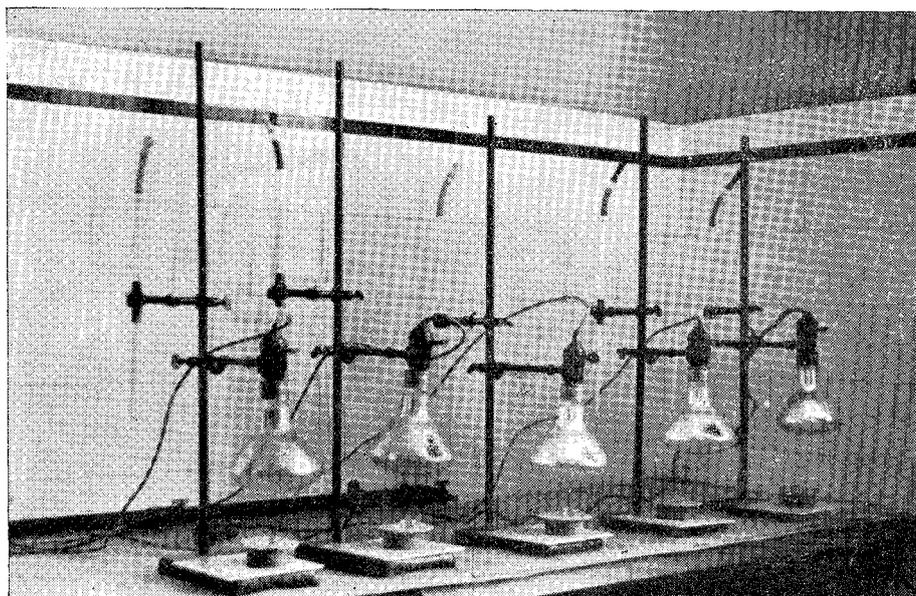


Figura VII-8
Bateria de lampadas de raios infra-vermelhos usadas para evaporação de cinco amostras
ao mesmo tempo.

o da solução antes da precipitação. Para evitar correções de volumes e cálculo da contração de volume devido à mistura com o álcool, as soluções que serviam de comparação eram preparadas tomando-se 1 volume de solução de nitrato de chumbo-bismuto marcados, mais 1 volume de álcool e mais 1,1 volumes de solução de ácido nítrico da mesma normalidade que a solução de nitrato de chumbo-bismuto. Dessa maneira bastava determinar a radioatividade de 1 ml do sobrenadante dos precipitados e comparar com a radioatividade de 1 ml da solução antes da precipitação e diluída como explicado antes.

Os resultados encontrados, seguindo o delineamento da Tabela VII-4, constam das Tabelas VII-5, VII-6, VII-7 e VII-8, nas quais se representam os dois conjuntos de experiências repetidos, cada um, de acordo com o planejamento da Tabela VII-4.

Efeito da variação da concentração dos ions bismuto

O exame das Tabelas VII-5 a VII-8 indica não haver variação, dentro dos erros experimentais, na porcentagem coprecipitada, para cada temperatura e concentração de ácido nítrico. Ora, este fato já leva a concluir que a coprecipitação segue a Lei de BEREHTLOT-NERNST a saber:

$$\frac{X}{m} = k C \quad (\text{VII-1})$$

em que X é a quantidade de bismuto adsorvida pela massa m de sulfato de chumbo, C a concentração de equilíbrio dos ions bismuto na solução e k é uma constante para cada condição de experiência. Como a quantidade de sulfato de chumbo, em todas as experiências, é constante, esta quantidade será adotada como massa unitária. Há uma pequena variação na massa do adsorvedor, i.e., do sulfato de chumbo, quando se trabalha em temperaturas e concentrações de ácido diferentes, devido à variação da solubilidade do sulfato de chumbo. Em virtude da quantidade de adsorvedor ser muito grande comparada com a quantidade de bismuto aquela pequena va-

| HNO ₃ 0,010 N | | | |
|--------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| t C | 5° | 25° | 40° |
| 10 ⁻⁵ | 98,0 ^{±0,3} | 93,5 ^{±1,6} | 88,8 ^{±1,7} |
| 10 ⁻⁸ | 98,4 | 93,9 | 90,2 |
| 10 ⁻⁹ | 98,5 | 95,0 | 92,5 |
| 10 ⁻¹⁰ | 98,9 | 94,7 | 90,1 |
| 10 ⁻¹² | 98,5 | 94,8 | 92,3 |
| 10 ⁻⁵ | 98,3 | 94,0 | 88,0 |
| 10 ⁻⁸ | 98,5 | 94,9 | 91,0 |
| 10 ⁻⁹ | 98,2 | 94,6 | 93,5 |
| 10 ⁻¹⁰ | 98,6 | 94,9 | 90,8 |
| 10 ⁻¹² | 98,4 | 94,9 | 92,6 |

Tabela VII-5

Porcentagens de bismuto coprecipitadas com o sulfato de chumbo

t = temperatura (graus centesimais).

C = concentração de nitrato de bismuto (molaridade).

| HNO ₃ 0,10 N | | | |
|-------------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| t C | 5° | 25° | 40° |
| 10 ⁻⁵ | 72,4 ^{±1,7} | 52,2 ^{±3,1} | 43,0 ^{±2,5} |
| 10 ⁻⁸ | 72,1 | 51,6 | 47,3 |
| 10 ⁻⁹ | 71,5 | 58,0 | 47,4 |
| 10 ⁻¹⁰ | 72,4 | 56,1 | 42,6 |
| 10 ⁻¹² | 70,9 | 57,6 | 46,9 |
| 10 ⁻⁵ | 67,5 | 50,9 | 44,4 |
| 10 ⁻⁸ | 68,5 | 51,9 | 43,2 |
| 10 ⁻⁹ | 70,3 | 50,5 | 42,1 |
| 10 ⁻¹⁰ | 71,8 | 56,3 | 40,1 |
| 10 ⁻¹² | 70,9 | 55,0 | 45,1 |

Tabela VII-6
Porcentagens de bismuto coprecipitadas com o sulfato de chumbo

t = temperatura (graus centesimais).

C = concentração de nitrato de bismuto (molaridade).

| HNO ₃ 0,50 N | | | |
|-------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| t C | 5° | 25° | 40° |
| 10 ⁻⁵ | 20,0 [±] 1,0 | 16,0 [±] 2,0 | 12,6 [±] 1,0 |
| 10 ⁻⁸ | 14,9 | 11,0 | 12,1 |
| 10 ⁻⁹ | 13,9 | 12,0 | 15,1 |
| 10 ⁻¹⁰ | 18,1 | 17,7 | 13,6 |
| 10 ⁻¹² | 19,5 | 10,6 | 14,2 |
| 10 ⁻⁵ | 20,4 | 15,2 | 14,7 |
| 10 ⁻⁸ | 18,0 | 12,8 | 11,4 |
| 10 ⁻⁹ | 12,8 | 14,4 | 12,8 |
| 10 ⁻¹⁰ | 17,3 | 15,9 | 13,5 |
| 10 ⁻¹² | 20,0 | 12,7 | 12,2 |

Tabela VII-7

Porcentagens de bismuto coprecipitadas com o sulfato de chumbo

t = temperatura (graus centesimais).

C = concentração de nitrato de bismuto (molaridade).

| HNO ₃ 1,0 N | | | |
|------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|
| t C | 5° | 25° | 40° |
| 10 ⁻⁵ | 19,3 [±] 3,0 | 11,4 [±] 2,0 | 13,5 [±] 2,0 |
| 10 ⁻⁸ | 10,5 | 12,5 | 11,9 |
| 10 ⁻⁹ | 18,4 | 15,6 | 11,6 |
| 10 ⁻¹⁰ | 15,9 | 11,3 | 14,9 |
| 10 ⁻¹² | 13,6 | 12,7 | 11,8 |
| 10 ⁻⁵ | 20,1 | 12,4 | 13,6 |
| 10 ⁻⁸ | 20,4 | 14,7 | 11,2 |
| 10 ⁻⁹ | 18,0 | 16,9 | 12,0 |
| 10 ⁻¹⁰ | 15,5 | 15,0 | 13,6 |
| 10 ⁻¹² | 13,0 | 13,3 | 15,1 |

Tabela VII-8

Porcentagens de bismuto coprecipitadas com o sulfato de chumbo

t = temperatura (graus centesimais).

C = concentração de nitrato de bismuto (molaridade).

riação não afeta entretanto os resultados.

Desde que a massa de adsorvedor é constante em todas as experiências representadas nas Tabelas de VII-5 a VII-8, bem como o volume final da solução após a precipitação, tomar-se-á, neste trabalho, a quantidade C expressa em gramas apenas, e não em gramas por volume; isto em nada afeta a representação da equação de BERTHELOT-NERNST, mudando apenas as unidades de k . Dessa maneira, X e C são quantidades homogêneas e $X/(X + C)$ é a própria porcentagem de material adsorvido pela massa unitária de adsorvedor. A equação de BERTHELOT-NERNST (VII-1) será representada então por

$$X = k C \quad (\text{VII-2})$$

Esta expressão pode ser escrita como

$$\frac{X}{C} = k$$

e por uma propriedade conhecida das proporções, tem-se

$$\frac{X}{X + C} = \frac{k}{k + 1} = \text{const}$$

i.e., se o fenômeno segue a Lei de BERTHELOT-NERNST a porcentagem de material adsorvido é uma constante; é claro que o valor da constante mudará ao se mudarem as condições da experiência, a saber, temperatura e (ou) acidez. Exatamente isto é o que se observa das Tabelas de VII-5 a VII-8 e tirando-se os valores médios para cada temperatura e concentração de ácido-nítrico tem-se os resultados da Tabela VII-9.

Note-se que se o fenômeno seguisse a isoterma de FREUNDLICH a porcentagem coprecipitada não seria constante pois neste caso ter-se-ia

$$X/(X + C) = k' C^{n-1} / (k' C^{n-1} + 1)$$

e portanto as porcentagens adsorvidas dependeriam da concentração de equilíbrio C .

| $t^{\circ}\text{C}$ HNO ₃ normalidade | 5 | 25 | 40 |
|--|----------------|----------------|----------------|
| 0,010 | 98,4 \pm 0,1 | 94,5 \pm 0,5 | 91,0 \pm 0,5 |
| 0,10 | 70,8 \pm 0,5 | 54,0 \pm 1,0 | 44,2 \pm 0,8 |
| 0,50 | 17,5 \pm 0,3 | 13,8 \pm 0,6 | 13,2 \pm 0,3 |
| 1,0 | 17,4 \pm 0,9 | 13,6 \pm 0,6 | 12,9 \pm 0,6 |

Tabela VII-9

Valores médios das porcentagens de bismuto coprecipitado, em função concentração de ácido nítrico e temperatura.

Efeito da variação da temperatura

Da Tabela VII-9 conclue-se que a porcentagem de material coprecipitado diminui ao se aumentar a temperatura em que o sulfato de chumbo é precipitado. Conclue-se também que há uma interação entre a temperatura e a acidez, i.e., o efeito causado por uma mesma variação de temperatura é mais pronunciado a uma concentração de ácido nítrico igual a 0,10 N do que à concentração de ácido igual a 1,0 N, 0,50 N ou 0,010 N; o mesmo tipo de interação foi observado por FLAGG (F4) no estudo da coprecipitação cobalto-sulfureto de estanho. Estas observações são elucidadas pela Figura VII-9.

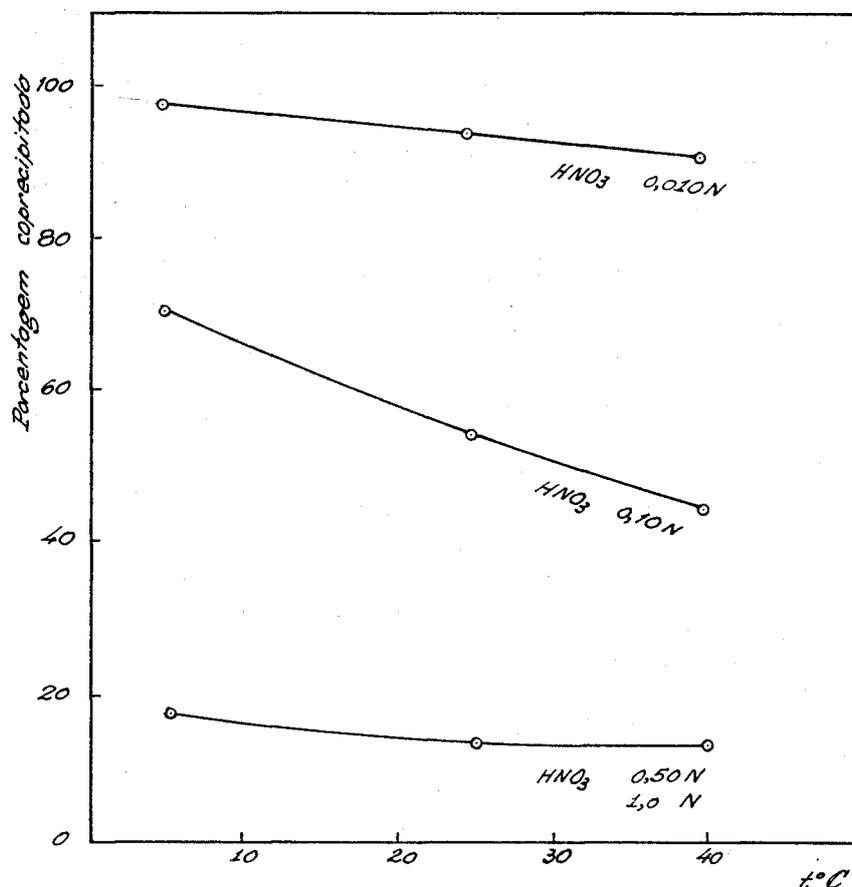


Figura VII-9

Efeito da variação de temperatura na coprecipitação do bismuto.

Efeito da variação da concentração de ácido nítrico

O efeito da variação da concentração de ácido nítrico pode também ser obtido da Tabela VII-9, concluindo-se que um aumento na concentração do ácido, em uma mesma temperatura, acarreta uma diminuição da porcentagem coprecipitada. A representação gráfica desta variação está na Figura VII-10.

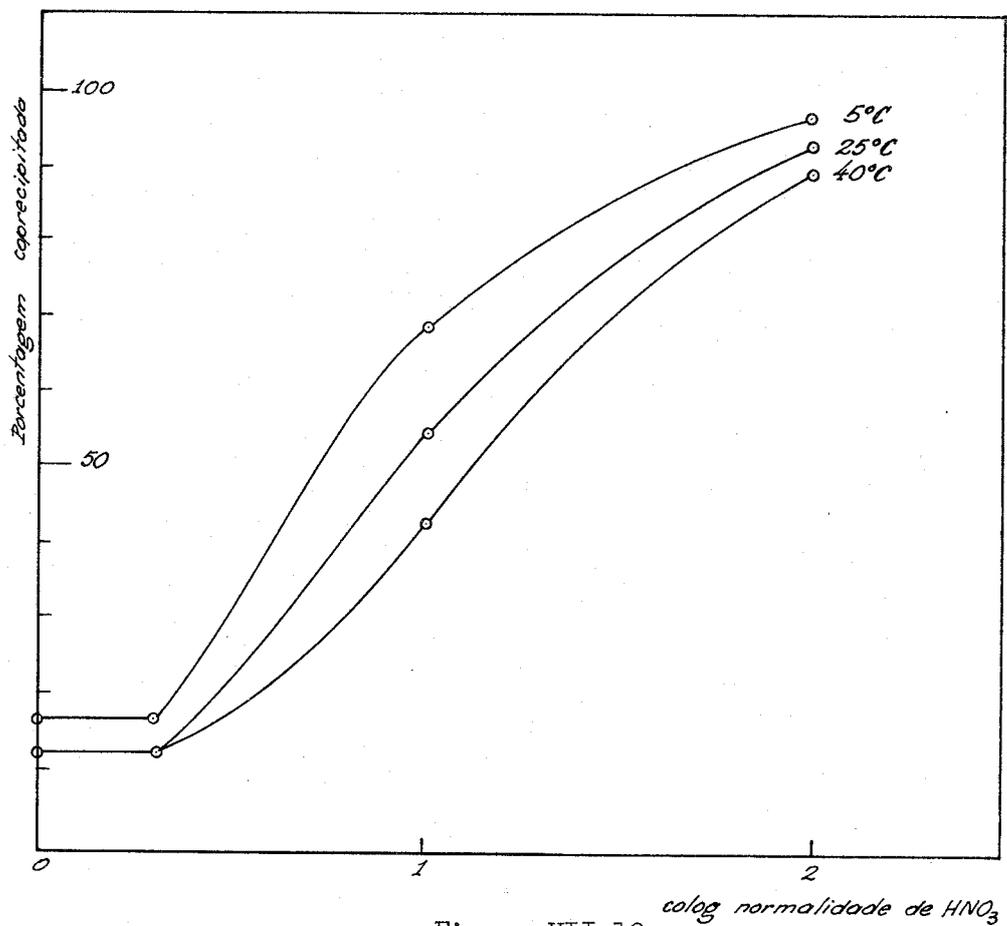


Figura VII-10

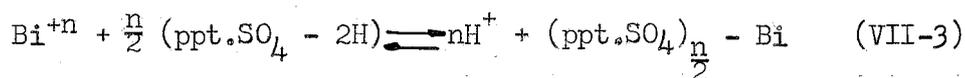
Efeito da variação da concentração de ácido nítrico na coprecipitação do bismuto.

O aspecto das curvas da Figura VII-10 é absolutamente idêntico ao obtido por KURBATOV, WOOD e KURBATOV (K9) para o caso da adsorção de ions cobalto em óxido de ferro hidratado e o qual foi tratado por KURBATOV como se fosse o mesmo problema que se encontra nas resinas iônicas ("ion exchangers"). KURBATOV considerou o óxido de ferro hidratado como sendo a forma ácida de uma resina iônica e na qual os ions hidrogênio nela adsorvidos seriam trocados pelos

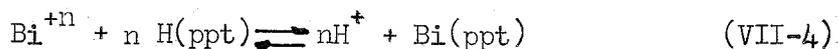
ions cobalto atingindo o sistema um estado de equilíbrio. Aplicando então a esse as equações clássicas que regem os equilíbrios nas resinas iônicas, de acordo com SCHUBERT(S5), NACHOD (N1), BOYD e colaboradores (B5), foi possível estabelecer uma correlação entre o pH das soluções e a porcentagem de ions cobalto adsorvidos.

No caso do bismuto-sulfato de chumbo o problema pode ser abordado da seguinte maneira: o excesso de sulfato de sódio sempre presente nas várias soluções faz com que, pelo conhecido mecanismo da dupla camada elétrica (BONNER e KAHN, Bl, p. 124), as partículas de sulfato de chumbo adquiram uma carga negativa em virtude dos ions sulfato ligarem-se aos ions chumbo da superfície do cristal; a estas partículas negativamente carregadas podem ligar-se os ions positivos existentes na solução, i.e., sódio, bismuto e hidrogenio de tal forma que variando as concentrações dos mesmos poderá haver maior adsorção de um ou outro ion. Como a concentração dos ions sódio é constante, pois a quantidade de sulfato de sódio é sempre a mesma em todas as experiências, interessará estudar a competição dos ions bismuto e hidrogenio, em função de suas concentrações, pelas partículas negativamente carregadas. A Figura VII-11 é uma imagem de uma partícula de sulfato de chumbo e da camada iônica na qual existiriam os ions bismuto e (ou) hidrogenio:

Este tipo de adsorção tem sido estudado por KURBATOV e colaboradores (K9, K10, K12) no caso da adsorção de ions cobalto e bário em óxido de ferro hidratado, por KOLTHOFF (K4) para a adsorção de ions actínio em sulfato de bário e VERWEY (V1) para a adsorção de ions bário em sulfureto de arsenico. O modo de atacar o problema consiste em admitir que se estabeleça um equilíbrio entre os ions existentes na solução e os da camada iônica. Para o sulfato de chumbo, ions bismuto e hidrogenio poder-se-ia então, formalmente, escrever



ou então



te. A relação (VII-5) transforma-se então em

$$K' = [\text{Bi(ppt)}] [\text{H}^+]^n / [\text{Bi}^{+n}] \quad (\text{VII-6})$$

A quantidade de bismuto no precipitado, i.e., $[\text{Bi(ppt)}]$ é dada pela porcentagem de bismuto adsorvida... $X/(X + C)$, e a quantidade de bismuto na solução por $C/(X + C)$; a expressão VII-6 transforma-se em

$$K' = X [\text{H}^+]^n / C \quad (\text{VII-7})$$

O valor de $[\text{H}^+]$ pode ser posto em função da normalidade N em ácido nítrico admitindo que, nas concentrações de ácido que se trabalha, a adsorção dos ions hidrogenio no precipitado já atingiu uma saturação; dessa maneira uma variação na concentração N de ácido nítrico acarretará apenas uma variação proporcional na concentração $[\text{H}^+]$ dos ions hidrogenio das soluções, i.e.,

$$[\text{H}^+] \cong kN$$

e este valor substituído em (VII-7) dá

$$K' \cong X N^n / C \quad (\text{VII-8})$$

Se as hipóteses feitas forem verdadeiras, a saber:

a) que haja uma competição entre os ions hidrogenio e os ions bismuto existentes na solução no sentido de se adsorverem no precipitado negativamente carregado;

b) que se estabeleça o equilíbrio formalmente representado por (VII-3) ou (VII-4);

c) que se possa escrever, para este equilíbrio, a constante de equilíbrio K' da expressão (VII-6), ter-se-á, da expressão (VII-8), que a representação do logaritmo de X/C em função do cologaritmo da normalidade em ácido nítrico será linear. O coeficiente angular desta reta permitirá o cálculo de n e portanto conhecer-se o grau de oxidação dos ions bismuto.

Com a finalidade de examinar estes tópicos calcularam-se os dados da Tabela VII-10 na qual se tem a relação das quantidades de bismuto no precipitado e na solução X/C, em função da concentração de ácido nítrico e a temperatura; com os dados desta tabela tem-se a Figura VII-12.

| $t^{\circ}\text{C}$ HNO ₃ normalidade | 5 | 25 | 40 |
|--|------|------|------|
| 0,010 | 61,5 | 17,2 | 10,1 |
| 0,10 | 2,4 | 1,17 | 0,79 |
| 0,50 | 0,21 | 0,16 | 0,15 |
| 1,0 | 0,21 | 0,16 | 0,15 |

Tabela VII-10

Relação X/C das quantidades de bismuto no precipitado e na solução, em função da variação de temperatura e concentração em HNO₃.

O aspecto das curvas da Figura VII-12 é exatamente o mesmo que o obtido por KURBATOV e colaboradores (K12) para a adsorção dos ions cobalto e bário em óxido de ferro hidratado, sendo que também para estes dois ions os pontos correspondentes a uma alta concentração em ácido caem fora da linha reta.

O cálculo do coeficiente angular das curvas da Figura VII-12 dá para o grau de oxidação do bismuto os valores constantes da Tabela VII-11.

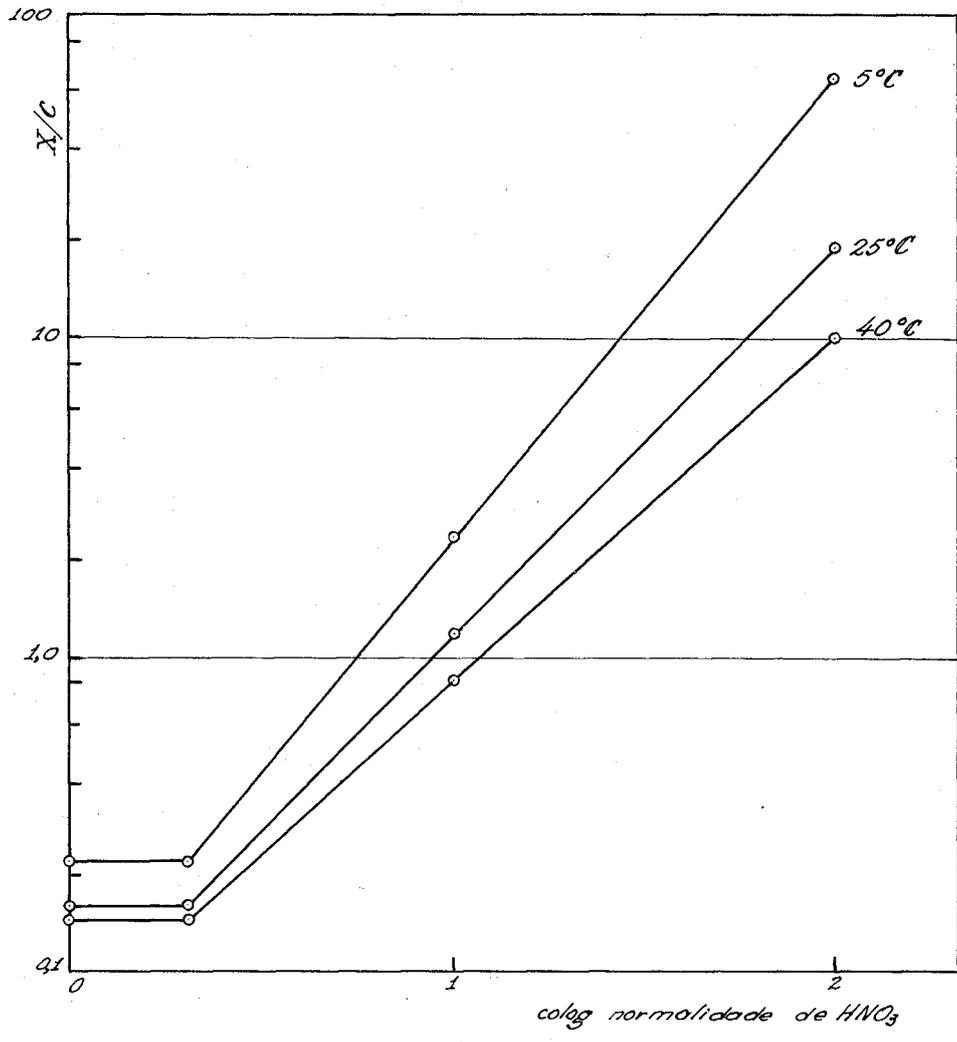


Figura VII-12

Relação X/C das quantidades de bismuto no precipitado e na solução, em função da concentração de ácido nítrico.

| t°C | n |
|-----|-----|
| 5 | 1,5 |
| 25 | 1,2 |
| 40 | 1,1 |

Tabela VII-11
Estado de oxidação do ion bismuto

BONNER e KAHN (B1, p. 167) chamam a atenção para o fato de ser pouco conhecida a natureza dos ions bismuto quando em soluções nítricas. SMITH (S7) concluiu que nas soluções contendo um grande excesso de ácido nítrico os ions apresentam-se em sua quasi totalidade na forma trivalente Bi^{+++} e que, dependendo da concentração de ácido nítrico, uma quantidade apreciável de bismuto pode estar na forma $\text{Bi}(\text{OH})_2^+$. Os valores de n , i.e., da valência do bismuto (ou do bismuto ligado á oxidrila) indicam que se tem uma mistura de ions trivalentes e bi ou monovalentes, em virtude da hidrólise sofrida pelo ion bismuto, hidrólise esta que aumenta à medida que aumenta a temperatura, como era de se esperar.

CALÔR DE ADSORÇÃO

Os dados obtidos até aqui permitem que se calcule o valor aproximado do calor de adsorção do bismuto no sulfato de chumbo. De acordo com BRUNAUER (B5, p. 27) um dos meios de se decidir se se tem uma quimiossorção ou uma adsorção de natureza física, é o estudo do calor de adsorção; este é da ordem de algumas unidades de quilocalorias por mol de material adsorvido no caso de uma adsorção física. No caso de uma quimiossorção, onde há a formação de

um composto entre o material adsorvido e o adsorvedor, o calor de adsorção é da mesma ordem de grandeza que os calores das reações químicas, i.e., várias dezenas de quilocalorias por mol.

A equação que liga o calor de reação ΔH e a constante de equilíbrio K

$$d \ln K / dT = \Delta H / RT^2 \quad (\text{VII-9})$$

pode ser usada, segundo DANIELS (D3, p. 280), de um modo geral e incluir qualquer tipo de equilíbrio, tais como vaporização de líquidos, sublimação, solubilidade, etc. A equação de CLAUSIUS-CLAPEYRON ligando a pressão de vapor e o calor de vaporização é um caso particular desta equação geral. De acordo com a equação (VII-9), se o calor ΔH for independente da temperatura, tem-se

$$\ln K = -(\Delta H/R) \cdot (1/T) + \text{const} \quad (\text{VII-10})$$

i.e., a variação do logaritmo da constante de equilíbrio com o inverso da temperatura absoluta é linear; o coeficiente angular da curva $\log K$ em função de $1/T$ permite o cálculo do calor ΔH . Em geral ΔH não é independente da temperatura, mas tomando-se um intervalo de temperatura não muito grande pode-se admitir ΔH como constante e determiná-lo, para aquele intervalo de temperatura, a partir de (VII-10).

Aplicando este ponto de vista para o caso da adsorção bismuto-sulfato de chumbo construíram-se os gráficos da variação do logaritmo da constante de equilíbrio $k = X/C$ em função de $1/T$ para o intervalo de temperatura de 5 a 40°C, os quais constam da Figura VII-13; os dados foram obtidos da Tabela VII-10.

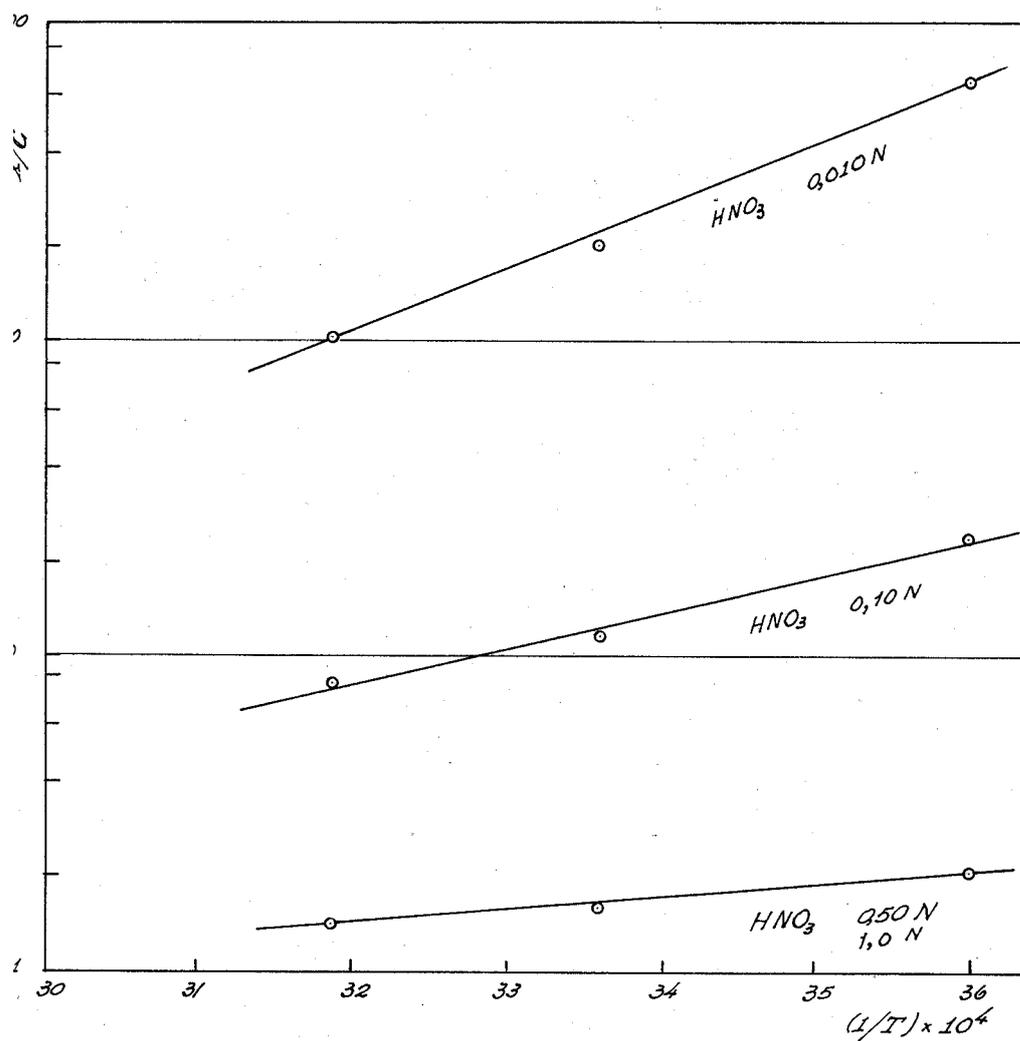


Figura VII-13
 Determinação do calor de adsorção do
 bismuto no sulfato de chumbo.

A Tabela VII-12 dá os valores de ΔH calculados pela representação gráfica da equação (VII-10) e pelos quais se conclui ser a adsorção do bismuto no sulfato de chumbo uma adsorção física.

| HNO ₃ normalidade | - ΔH kcal/ion g Bi |
|---------------------------------|-------------------------------|
| 0,010 | 9,0 |
| 0,10 | 6,0 |
| 0,50 | 1,8 |
| 1,0 | 1,8 |

Tabela VII-12

Calôr de adsorção do bismuto no sulfato de chumbo em função da concentração do ácido nítrico.

CAPÍTULO VIII

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS E CONCLUSÕES

As experiências relatadas no Capítulo VII mostram que não se pode afirmar pura e simplesmente que o bismuto é coprecipitado ou não com o sulfato de chumbo, dependendo a coprecipitação ou não coprecipitação das condições de experiência.

A variação da temperatura de precipitação do sulfato de chumbo e da concentração em ions hidrogênio da solução podem criar condições tais que se tenha uma coprecipitação praticamente total ou então uma pequena coprecipitação.

Os resultados da Tabela VII-9 e Figura VII-9 levam-nos a concluir que, mantendo constante a concentração do ácido nítrico, a porcentagem de bismuto coprecipitada diminui à medida que a temperatura aumenta. E que, além disso, essa diminuição é menos pronunciada quando a concentração em ácido é alta (0,50 e 1,0 N) do que quando essa concentração é baixa (0,010 N); assim é que se obtém praticamente os mesmos resultados a 25° e 40°C quando a concentração em ácido nítrico é 0,50 e 1,0 N. A influência da temperatura é a que se deve esperar quando o mecanismo da coprecipitação é o de adsorção.

A influência da concentração em ácido pode ser observada também da Tabela VII-9 e Figura VII-10. A uma mesma temperatura há uma diminuição na quantidade de bismuto coprecipitado à medida que aumenta a concentração em ácido.

Resumindo as conclusões relativas à variação da temperatura e da concentração em ions hidrogenio pode-se dizer que à medida que a temperatura e a concentração de

ions hidrogênio aumentam, diminui a coprecipitação.

O estudo das Tabelas de VII-5 a VII-8 mostra que, para uma mesma temperatura e concentração de ions hidrogênio, não há variação da relação entre o bismuto adsorvido e o bismuto total em função da concentração inicial de ions bismuto, dentro da faixa de concentração de ions bismuto estudada. Isto leva a concluir que a isoterma que regula a adsorção dos ions bismuto é a de BERTHELOT-NERNST, pois conforme visto no Capítulo VII, da expressão $X = k C$ conclui-se que $X/(X + C) = \text{const.}$ Entretanto, pode ser que a aplicabilidade da Lei de BERTHELOT-NERNST, no caso presente, não passe de um caso particular da Lei de LANGMUIR em que $X = k_1 C / (1 + k_2 C)$ e que por ser a concentração C muito pequena, o termo $k_2 C$ torna-se desprezível quando comparado com a unidade. De tal forma o que se pode dizer é que, dentro dos erros da experiência, o fenômeno segue a Lei de BERTHELOT-NERNST e não a de LANGMUIR.

As experiências que deram os resultados representados na Figura VII-12 em que se tem a variação de X/C em função da concentração em hidrogenio ions permitiram concluir que o bismuto pode sofrer hidrólise e apresentar-se parcialmente na forma de ions bivalentes ou mesmo monovalentes ligando-se, de acordo com SMITH (S7), com a hidroxila.

A aplicação da equação que correlaciona a constante de equilíbrio de um dado processo com a quantidade de calor posta em jogo nesse processo e com a temperatura em que o mesmo tem lugar, permitiram o cálculo do calor de adsorção. O calor de adsorção, de acordo com a Tabela VII-12 vai de 1,8 a 9,0 kcal por ions-grama de bismuto adsorvido, o que vem a indicar uma adsorção física sem a formação de nenhum composto de bismuto com o sulfato de chumbo.

Um dos característicos do fenômeno de adsorção física é a reversibilidade do mesmo, i.e., atingido que seja o estado de equilíbrio uma modificação na concentração do material em solução (ou do material adsorvido) faz com que o sistema se modifique no sentido de que as novas concentrações satisfaçam ainda a isoterma de adsorção. Portan-

to, se a coprecipitação do bismuto com o sulfato de chumbo se dá por adsorção deve-se poder observar aquela reversibilidade. A reversibilidade foi observada quando se efetuou a determinação do tempo necessário para se atingir o equilíbrio na adsorção, conforme visto no Capítulo VII. A medida que se reduzia a concentração do ion bismuto pela sua desintegração na solução, havia uma dessorção do bismuto que estava adsorvido no chumbo, de tal forma que a concentração na solução ficava constante, conforme as medidas o mostram.

De acordo com a classificação do fenômeno de coprecipitação feita por OTTO HAHN (Capítulo III) e com as conclusões acima, pode-se enquadrar a coprecipitação do bismuto com sulfato de chumbo como o de uma coprecipitação por adsorção, visto que:

a) A coprecipitação é grandemente influenciada pelas condições da experiência (variação de temperatura e concentração em ácido), o que não se daria se a coprecipitação se desse por formação de cristais mistos;

b) a influência da temperatura no fenômeno é a que se esperaria de um fenômeno de adsorção, i.e., diminuição da coprecipitação com o aumento da temperatura e vice-versa;

c) a concentração do bismuto na solução e a quantidade adsorvida no precipitado satisfazem uma das conhecidas isotermas de adsorção, a saber, a de BERTHELOT - NERNST;

d) o fenômeno é reversível, o que se verificou pelas experiências de determinação do tempo de equilíbrio, o que é também característico de um fenômeno de adsorção;

e) o calor despreendido no processo de coprecipitação é da mesma ordem de grandeza que o calor despreendido nas adsorções de natureza física.

Além dessas conclusões, que dizem respeito

diretamente à coprecipitação bismuto-sulfato de chumbo, outras que decorrem de nossa contribuição pessoal aos demais Capítulos desta tese, devem ser feitas.

No Capítulo I foi visto a importância da concentração de ions hidrogenio na retenção, por papeis de filtro, de radioelementos em soluções, mas em concentrações sub-microquímicas, sendo que a uma concentração em ácido nítrico igual a 0,010 N há uma retenção de cerca de 50%. É plausível supor que o mesmo se dê com os elementos não radioativos.

Da relação (II-5), deduzida no Capítulo II e da Figura II-2, conclui-se que, na coprecipitação do bismuto-210 com o chumbo-210, se 10% da quantidade inicial de bismuto-210 deixa de acompanhar o chumbo, o equilíbrio secular não se restabelece rapidamente como dito no trabalho de HEVESY e HOBBIE (H7), mas que são necessários 36 dias para que o equilíbrio se restabeleça.

A expressão (IV-1) apresentada no Método de Medida do Capítulo IV, e deduzida em detalhe em (L6), mostra ser desnecessário esperar-se o restabelecimento do equilíbrio secular quando se quer determinar a quantidade de bismuto-210 coprecipitada com o chumbo-210, bastando efetuar duas medidas, na mesma amostra, separadas, p.ex., por 5 dias.

Dos trabalhos de purificação do nitrato de chumbo, relatados no Capítulo V, pode-se concluir ser o uso da cromatografia em polpa de papel um excelente processo de purificação de substancias inorgânicas; isto vem a favor das sugestões de POLLARD e MC OMIE (P1) e COOK e DUNCAN (C2) sobre a substituição das resinas iônicas nos trabalhos de purificação de substancias inorgânicas pela cromatografia em papel.

As experiências feitas para verificar a adsorção do bismuto-210 no vidro, e relatadas no Capítulo VII, mostraram que dentro dos erros das experiências, não há adsorção nos frascos de vidro no intervalo de concentração de ácido nítrico de 0,010 N a 1,0 N. Se a superfície específica do vidro é muito grande há uma adsorção apreciável pa-

ra as soluções 0,010 N em ácido nítrico; para as soluções 0,10 N em ácido nítrico há alguma adsorção no vidro moido. Nas soluções 0,50 N e 1,0 N em ácido nítrico não há adsorção nem mesmo no vidro moido.

Os trabalhos feitos sobre o envelhecimento dos cristais de sulfato de chumbo, também relatados no Capítulo VII, mostram que o álcool inibe o crescimento dos cristais; entretanto, essa inibição só se dá após duas horas, embora o exame microscópico das partículas não acuse nenhuma modificação das mesmas. Esta modificação, porém, é evidenciada por diminuir a quantidade de bismuto inicialmente adsorvida no precipitado de sulfato de chumbo, quando o precipitado é mantido em contato com as águas-mães.

REFERÊNCIAS

As indicações bibliográficas são feitas dis-
pondo-se os trabalhos citados em ordem alfabética e pelo so-
brenome do autor, cuja primeira letra precede o número da
citação. As abreviações usadas são as adotadas pelo Chemi-
cal Abstracts.

- B1 BOMNER, N.A. and KAHN, M., Behavior of carrier-free tra-
cers, in Radioactivity Applied to Chemistry, Edited by
A.C. Wahl and N.A. Bonner, John Wiley & Sons, Inc., N.
Y. (1951).
- U B2 BLEULER, E. and GOLDSMITH, G.J., Methods for obtaining
carrier-free material, in Experimental Nucleonics, Rei-
nehart & Co. Inc., N.Y. (1952).
- B3 BUCCHERI, A., Comunicação pessoal sobre a coprecipita-
ção bismuto-sulfato de chumbo.
- B4 BRUNAUER, S., The adsorption of gases and vapors, Volu-
me I, Physical adsorption, Princeton University Press,
Princeton (1945).
- B5 BOYD, G.E., SCHUBERT, J. and ADAMSON, A.W., The exchan-
ge adsorption of ions from aqueous solutions by orga-
nic zeolites. I. Ion -exchange equilibria, J. Am.Chem.
Soc. 69, 2818 (1947).
- C1 CHAMLE, C., Le groupement d'atomes radioactifs dans les
gas, J. chim. phys. 28, 228 (1931).
- C2 COOK, G.B. and DUNCAN, J.F., Modern Radiochemical Pra-
ctice, Oxford at the Clarendon Press (1952).
- C3 CINTRA DO PRADO, L., As reservas intra-atômicas de ener-
gia e sua utilização, Separata de "Engenharia", nº 37
(1945).
- C4 COHN, W.E., Radioactive contaminants in tracers. Ori-
gin, detection, identification and removal, Anal. Chem.
20, 498 (1948).

- D1 DANON, J., Técnicas experimentais no estudo da eletroquímica dos radioelementos, *Ciencia e Cultura*, 5, 33 (1953).
- D2 DOERNER, H.A. and HOSKINS, W.M., Coprecipitation of barium and radium salts, *J. Am. Chem. Soc.* 47, 662 (1925).
- D3 DANIELS, F., *Outlines of physical chemistry*, John Wiley & Sons, Inc. N.Y. (1948).
- D4 DE BOER, J.H., *The Dynamical Character of Adsorption*, Oxford at the Clarendon Press (1953).
- F1 FREUNDLICH, H., Adsorption and its significance, in *Colloid Chemistry*, Edited by J. Alexander, The Chemical Catalog Co. Inc., Vol. I, New York (1926).
- F2 FRIEDLANDER, G. and KENNEDY, J.W., *Introduction to Radiochemistry*, John Wiley and Sons, Inc., N.Y. (1949).
- F3 FOUCAUD, P., Extraction e purification du radium E, *J. chim. phys.* 29, 479 (1932).
- F4 FLAGG, J.F., The entrainment of cobalt by tin (IV) sulfide, *J. Am. Chem. Soc.* 63, 3150 (1941).
- G1 GRAHAME, D. and SEABORG, G., The distribution of minute amounts of material between liquid phases, *J. Am. Chem. Soc.* 60, 2524 (1938).
- G2 GARRISON, W.M. and HAMILTON, J.G., Production and isolation of carrier-free radioisotopes, *Chem. Rev.* 49, 237 (1951).
- G3 GLENDENIN, L.E., Determination of the energy of beta particles and photons by absorption, *Nucleonics*, 2, nº 1, 161 (1948).
- H1 HAISSINSKY, M., Le lois physico-chimiques à l'échelle des quantités infiniment petites, *Bull. Soc. Roy. Sci. Liège*, nºs 8-9-10 (1951).
- H2 HAISSINSKY, M., *Les radiocolloïdes*, Herman et Cie., Editeurs, Paris (1934).

- H3 HAHN, O., Applied Radiochemistry, Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1936).
- H4 HARRINGTON, E.L., Experimental evidence of the existence of aggregates of active-deposit atoms in gases containing radon, Phil. Mag. (7), 6, 685 (1928).
- H5 HARRINGTON, E.L. and GRATIAS, O.A., Formation of molecular aggregates in radon-gas mixtures containing polar molecules, Phil. Mag. (7), 11, 285 (1931).
- H6 HEVESY, G., Chemical nonidentity of isotopes, in Radioactive Indicators, Interscience Publishers, Inc. N. Y. (1948).
- H7 HEVESY, G. and HOBBIÉ, R., Über die Ermittlung des Bleigehalts von Gesteinen, Z. f. anal. chem. 88, 1 (1932).
- K1 KRUMHOLZ, P., Comunicação pessoal sobre a purificação de cloreto de chumbo.
- K2 KOLTHOFF, I.M., Theory of coprecipitation, J. Phys. Chem. 36, 860 (1932).
- K3 KOLTHOFF, I.M. and SANDELL, E.B., Textbook of Quantitative Analysis, The Mac Millan Co., N.Y. (1943).
- K4 KOLTHOFF, I.M., Adsorption on ionic lattice, J. Phys. Chem. 40, 1027 (1936).
- K5 KOLTHOFF, I.M., Ageing of crystalline precipitates, The Analyst 77, 1000 (1952).
- K6 KOLTHOFF, I.M., FISHER, W. von, and ROSENBLUM, C., The adsorption of wool violet (4BN) by lead sulphate and the influence of the adsorbed dye on the speed of kinetic exchange, J. Am. Chem. Soc., 56, 832 (1934).
- K7 KOLTHOFF, I.M. and ROSENBLUM, C., Structural changes taking place during the aging of freshly formed precipitates. VIII. Influence of agitation upon the aging and

- the speed of distribution of thorium B, J. Am. Chem. Soc. 58, 121 (1936).
- K8 KING, J.F. and ROMER, A., The adsorption of thorium B and thorium C from solution, J. Phys. Chem. 37, 663 (1933).
- K9 KURBATOV, M.H., WOOD, G.B. and KURBATOV, J.D. Isothermal adsorption of cobalt from dilute solutions, J. Phys. Colloid Chem. 55, 1170 (1951).
- K10 KURBATOV, M.H., WOOD, G.B. and KURBATOV, J.D., Application of the mass law to adsorption of divalent ions on hydrous ferric oxide, J. Chem. Phys. 19, 258 (1951).
- K11 KURBATOV, M.H. and WOOD, G.B., Rate of adsorption of cobalt ions on hydrous ferric oxide, J. Phys. Chem. 56, 698 (1952).
- K12 KURBATOV, M.H. and DUVAL, J.E., The adsorption of cobalt and barium ions by hydrous ferric oxide at equilibrium, J. Phys. Chem. 56, 932 (1952).
- L1 LIND, S.C., UNDERWOOD, I.E. and WHITTEMORE, C.F., Solubilities of pure radium sulphate, J. Am. Chem. Soc. 40, 465 (1918).
- L2 LIMA, F.W., Experiments in paper partition chromatography with tagged material, J. Chem. Ed., 31, 153 (1954).
- L3 LIMA, F.W., Efeitos isotópicos, Ciência e Cultura, 4, 39 (1952).
- L4 LIMA, F.W. e SOUZA SANTOS, P., Um problema de cinética química, Boletim assoc. quim. Brasil, 2, 69 (1951).
- L5 LIMA, F.W. e GARRONI, R., Síntese de água oxigenada por ação de substâncias radioativas em água, X^o Congresso Brasileiro de Química, Julho 1952, Rio de Janeiro.
- L6 LIMA, F.W., Calculation of amount of tracer separated with precipitates of its radioactive parent, Anal. Chem. 25, 1924 (1954).

- L7 LEDERER, M., The preparation of carrier-free isotopes by paper chromatography, *Anal. Chim. Acta*, 8, nº 2, 134 (1953).
- L8 LINDASY, J.G., MC ALCHERAN, D.E. and THODE, H.G., The isotopes effect in the decomposition of oxalic acid, *J. Chem. Phys.* 17, 589 (1949).
- M1 MOORE, S. and STEIN, W.H., Chromatography, *Ann. Rev. Biochem.* 21, 521 (1952).
- M2 MIURA, M., Coprecipitation of ammonium nitrate with barium sulphate, *J. Sci. Hiroshima Univ.* 16, 563 (1953).
- M3 MC HUTCHISON, J.P., Adsorption experiments with radium D and radium E, *Proc. Roy. Soc. (London)* 111A, 134 (1926).
- M4 MELONI, G., L'industria dell'alcole I. *Alcolometria*, Editore Ulrico Hoepli, Milano (1952).
- M5 MILLER, V.B., NEUMAN, M.B. and SAZONOV, L.A., General method for studying coprecipitation and adsorption with tagged atoms, *Zhur. Anal. Khim.* 7, 269 (1952).
- N1 NACHOD, F.C., *Ion Exchange, Theory and Application*, Academic Press, Inc. Publishers, N.Y. (1949).
- P1 POLLARD, F.H. and MC OMIE, J.F.W., The analysis of inorganic compounds by paper chromatography, *Endeavour*, 10, 213 (1951).
- P2 POLLARD, F.H. and MC OMIE, J.F.W., *chromatographic Methods of Inorganic Analysis*, Butterworths Scientific Publications, London (1953).
- P3 PANETH, F.A., Echange des ions entre les surfaces des cristaux et les solutions, *J. chim.* 45, 205 (1948).
- R1 LATNER, A.P., On the theory of the distribution of electrolytes between a solid crystalline and a liquid phase, *J. Chem. Phys.* 1, 789 (1933).

- S1 SCHWEITZER, G.K. and JACKSON, M., Radiocolloids, *J. Chem. Ed.* 29, 513 (1952).
- S2 SCHWEITZER, G.K. and JACKSON, M., Low concentration chemistry. VII. Investigations on the role of adsorption in radiocolloid formation, *J. Am. Chem. Soc.* 76, 941 (1954).
- S3 SCHWEITZER, G.K. and JACKSON, M. e colaboradores, Studies in low concentration chemistry, *J. Am. Chem. Soc.* 74, 4178, 6186 (1952) ; 75, 793, 4354, 6330 (1953) ; 76, 3348, 4321 (1954).
- S4 SCHUBERT, J. and CONN, E.E., Radiocolloidal behavior of some fission products, *Nucleonics*, 4, n^o 6, 2 (1949).
- S5 SCHUBERT, J., The use of ion exchangers for the determination of physical-chemical properties of substances, particularly radiotracers, in solution, *J. Phys. Colloid Chem.* 52, 340 (1948).
- S6 SARGOTSCHEW, B., Über die Untersuchung von Fällungsvorgängen, bei denen sich Wismut- und Blei-Ionen beteiligen, mit Hilfe der entsprechenden radioaktiven Isotope, *Z. für Anal. Chem.* 116, 21 (1939).
- S7 SMITH, D.F., The condition of bismuth salts in aqueous solutions and the molal electrode-potential of bismuth, *J. Am. Chem. Soc.* 45, 360 (1923).
- S8 SERFASS, E.J., A simple vacuum tube relay, *Ind. Eng. Chem. Anal. Ed.* 13, 262 (1941).
- T1 TAYLOR, D., The measurement of radioisotopes, Methuen's and Co., London (1951).
- V1 VERNEY, E.J.W., The electrical double layer and the stability of lyophobic colloids, *Chem. Rev.* 16, 378 (1935).
- W1 WEIGL, J.W. and CALVIN, M., An isotope effect in photosynthesis, *J. Chem. Phys.* 17, 210 (1949).

- W2 WAGNER, C.D. and GUIN, V.P., Self-radiolysis of compounds, J. Am. Chem. Soc. 75, 4861 (1953).

C14