

CONSEQUÊNCIAS QUÍMICAS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES

Parte II

Carol H. Collins, Fernando M. Lanças*, J. C. de Andrade e Kenneth E. Collins

*Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
CP 1170 – 13.100 Campinas – SP, Brasil*

(Recebido em 25/04/79)

*Dedicated to
Prof. John E. Willard
on the occasion of his 70th birthday*

Na parte I desta revisão apresentou-se uma discussão sobre as “Consequências Químicas das Transformações Nucleares” enfatizando-se, principalmente, o comportamento dos átomos de recuo em sistemas gasosos e líquidos.

Verifica-se, em geral, que o recuo sofrido por um átomo durante uma transformação nuclear lhe confere uma elevada energia cinética, produz espécies altamente carregadas, ou ambos.

Estudos teóricos sobre o assunto são confirmados por alguns resultados experimentais, obtidos com sistemas gasosos e líquidos, para os quais observou-se que a fração de moléculas que sobrevive ao evento nuclear não ultrapassa 1%.

Contudo, em muitos outros casos, especialmente em sólidos, observa-se que uma fração significativa de moléculas apresenta-se radiomarcada e em uma forma química indistinguível da original. Este fenômeno é chamado de retenção na forma do composto-pai.

Estes resultados sugerem a existência de outros fatores, além da não-ruptura das ligações que causam este fenômeno, o qual pode ser explicado levando-se em conta as reações que o átomo de recuo sofre durante a sua trajetória, logo após a transformação nuclear ou, posteriormente, sob a ação de vários agentes.

O comportamento do átomo de recuo em sólidos difere daquele apresentado em sistemas gasosos ou líquidos, devido, principalmente, às diferenças existentes entre estes três estados físicos.

A parte II desta revisão enfocará os fenômenos que ocorrem no estado sólido. O alcance do estudo das “Consequências Químicas das Transformações Nucleares”, tanto em química como em outras áreas de conhecimento humano será também considerado no texto que se segue.

IV. A REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM SÓLIDOS

Em sólidos, o átomo de recuo termalizado pode ser aprisionado em uma estrutura metaestável dentro da matriz, por períodos de tempo significativos (dias, meses e às vezes anos). O processo de difusão é efetivamente interrompido em temperaturas baixas. As espécies metaestáveis podem reagir durante a estocagem do sólido, ou serem ativadas por aquecimento ou outros tratamentos físicos. Estes processos recebem o nome de reações de recozimento (“annealing”).

No estudo dos processos de reformação de ligações químicas em sólidos é necessário distinguir duas etapas: uma referente às reformações que ocorrem imediatamente após a irradiação (reformações rápidas) e a outra correspondente às reações de recozimento (reformações lentas).

Estes dois tipos de processos de reformação de ligações químicas em sólidos, bem como os modelos idealizados para explicar os fenômenos que estariam envolvidos em tais processos serão discutidos a seguir.

IV.A. PROCESSOS DE REFORMAÇÃO IMEDIATAMENTE APÓS A IRRADIAÇÃO

IV.A.1. A Retenção Inicial

A retenção inicial é definida como a quantidade de átomos de recuo encontrados sob a mesma forma química do composto-pai, após a dissolução de um sólido irradiado que tenha sido submetido a uma perturbação mínima antes da sua análise. Ela é o ponto de referência nos estudos das reações do átomo de recuo no estado sólido e o seu valor pode variar entre 0% (para percloratos de sódio ou potássio^{116,117} e 100% (para perrenatos de potássio ou sódio)¹¹⁸⁻¹²⁰

A retenção inicial depende de alguns fatores inerentes ao próprio cristal. Dentre eles inclui-se a identidade dos cátions e ânions (ou das moléculas neutras) que compõem o retículo, a presença ou a ausência de moléculas de hidratação, o número e a identidade dos ligantes e a força das ligações químicas envolvidas no sólido. Depende ainda dos detalhes estruturais do cristal, das condições de irradiação e estocagem da amostra antes da sua análise e das reações que ocorrem no ato da dissolução do sólido. Com a dissolução, espécies estáveis e/ou metaestáveis presentes dentro do sólido podem reagir com o solvente, provocando a formação de outros compostos químicos, os quais, após serem detectados, precisam ser relacionados com as espécies que existiram dentro do cristal, antes da sua dissolução. Este é um problema difícil de ser resolvido e que se torna mais difícil ainda se somente a retenção inicial é medida. Aliás, este é o procedimento mais encontrado na literatura referente aos estudos no estado sólido.

Apesar disto, os estudos sobre os efeitos químicos das transformações nucleares em sólidos continuam a ser importantes, porquanto o comportamento do átomo de recuo dentro de um sólido pode ser relacionado com outros estudos da química e da física do estado sólido.

IV.A.2 Processos que afetam a Retenção Inicial

Pelo balanceamento energético, mostra-se que os processos nucleares fornecem aos átomos transformados uma energia suficiente para romperem suas ligações químicas e provocarem deslocamentos de espécies radiomarcadas para fora do sítio do fenômeno nuclear. Isto é verdade mesmo quando um sólido é usado como alvo.

Por outro lado, após a análise de vários sólidos irradiados, observa-se que uma quantidade mensurável de átomos radioativos é encontrada sob a forma do composto-pai ou em uma forma química muito similar e, portanto, indistinguível dele. Estes dois fatos indicam a necessidade de uma análise mais detalhada dos processos nucleares induzidos em sólidos.

O valor medio da retenção inicial (R_i) é resultado de contribuições de vários fatores, dentre eles a retenção geminada (R_g), a retenção devida à substituição direta do átomo de recuo em outras espécies reticulares (R_s) e a retenção devida às reações que ocorrem entre o átomo de recuo e os fragmentos vizinhos (recozimento) antes da análise (R_r). Então, podemos expressar:

$$R_i = R_g + R_s + R_r$$

A retenção geminada ocorre quando a energia do átomo de recuo é relativamente pequena. Neste processo, possíveis recombinações de fragmentos para produzir a molécula original podem ocorrer em consequência, basicamente, de dois fatores: (1) falha na ruptura das ligações do átomo de recuo e (2) falha no escape do átomo ativado do seu sítio de recuo.

A falha na ruptura das ligações químicas do átomo de recuo ocorre tão somente por problemas energéticos (como por exemplo o cancelamento das quantidades de movimento dos vários gamas de desexcitação emitidos), enquanto que a falha no escape do átomo ativado do seu sítio de ativação depende essencialmente da estrutura cristalina do sólido. Para escapar do seu sítio de ativação, o átomo de recuo precisa utilizar uma parcela substancial da energia de recuo produzida pelo processo nuclear. Por exemplo, a Fig. 14 mostra que átomos de Índio em cristais de In(EDTA) requerem cerca de 60 eV da energia de recuo produzida numa interação nuclear (γ, γ') para serem liberados dos seus sítios de ativação^{121,122}. De modo similar, uma energia de aproximadamente 40 eV é necessária para liberar átomos de lutécio dos seus ligantes em Lu(EDTA) cristalino¹²³.

A contribuição da retenção geminada, entretanto, é geralmente limitada a um valor inferior a 1% nas reações (n, γ), ou reações mais energéticas. Como está indicado na Fig. 14, a reação (n, γ) fornece energia bem acima daquela requerida para o recuo.

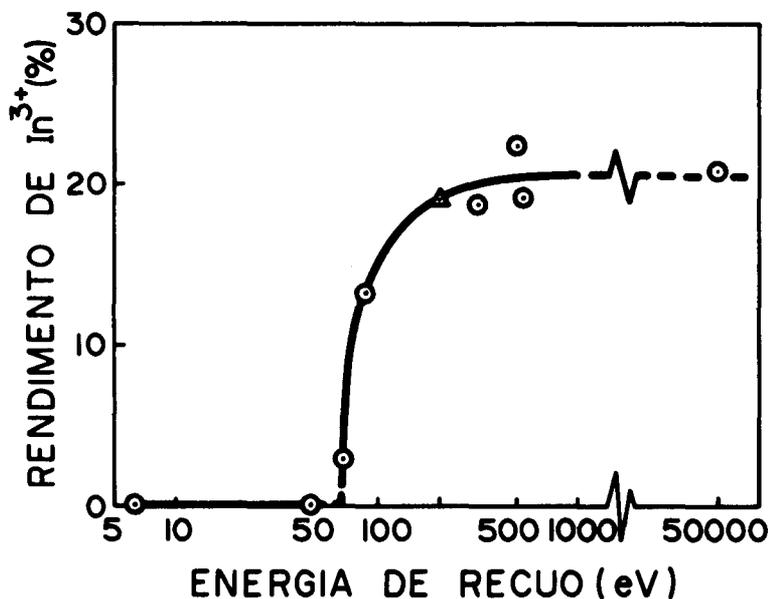


Fig. 14 - Variação do rendimento de In³⁺ em função da energia de recuo nas reações (γ, γ'). O ponto Δ indica o valor obtido para a reação $^{115}\text{In}(n, \gamma)^{116\text{m}}\text{In}$ (modificado de Yoshiara e Kudo¹²¹).

Os átomos de recuo que possuem alta energia cinética sofrem, preferencialmente, um fenômeno chamado substituição direta do átomo de recuo em moléculas não ativadas (processo tipo bola de bilhar), gerando o composto-pai radiomarcado. Este processo, apesar de possível, é improvável energeticamente e mecanisticamente. Tal fato é refletido na sua pequena contribuição (máximo de 5%) no valor da retenção inicial.

Os processos que mais contribuem na retenção inicial são aqueles induzidos por fontes externas de energia, numa região intermediária do espectro da energia de recuo (processos de recozimento). O recozimento do sólido pode ocorrer pelo calor e/ou fluxo de radiação gama presentes durante a irradiação e pelo calor durante a estocagem da amostra. Tais processos são dependentes da estrutura do sólido.

Sendo assim, os valores da retenção inicial, medidos depois da dissolução de um sólido irradiado, dependerão intimamente de todos os tratamentos sofridos antes da dissolução, não só pelos átomos de recuo mas também pelos cristais que os contém. Ao se tentar explicar os resultados observados em tais experiências com sólidos, é necessário considerar todos os fatores importantes da "história química" dos cristais. Tais considerações incluem as quantidades e distribuições de impurezas do cristal inicial, a história térmica dos cristais (que afetam os defeitos próprios dos cristais), a temperatura de irradiação e de estocagem do material irradiado, a dose de nêutrons e de raios gama às quais o sólido foi exposto e a atmosfera gasosa que envolve os cristais. Somente quando todos estes fatores são perfeitamente controlados é que se pode relacionar os vários resultados observados em diferentes experiências.

IV.A.3. O Ambiente do Átomo de Recuo em Sólidos

Não é possível ter-se uma descrição exata do ambiente do átomo de recuo depois do seu resfriamento, porque o número destes átomos é tão pequeno que impede uma observação direta. Porém, com a aplicação de alguns métodos físicos (vide Parte I) para análises "in situ" do sistema e/ou com a utilização dos resultados obtidos através do estudo das espécies formadas por meio da aplicação de radiação ionizante em sólidos, pode-se ter uma idéia deste ambiente, o qual dependerá da energia e da direção de recuo dentro de cristal, assim como da estrutura do cristal.

Como é útil ter-se pelo menos uma compreensão básica dos processos da transferência de energia por colisão e dos defeitos estruturais mais comuns relacionados com o resfriamento do átomo de recuo em um retículo cristalino generalizado, será apresentado, a seguir, uma descrição destes processos.

A Fig. 15 ilustra um conceito de transferência de energia através da colisão de um átomo de recuo de alta energia (cor preta) com uma fila de átomos reticulares. A tendência é transferir a maior parte da energia para os átomos situados no final da fila. Com este tipo de colisão, o átomo de recuo pode permanecer bem próximo de seu sítio de origem e a maior parte da dissipação de energia ocorre bem longe do átomo resfriado.

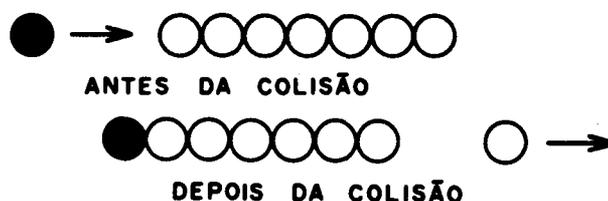


Fig. 15 - Transferência de energia do átomo de recuo por colisão unidimensional.

A Fig. 16 ilustra uma colisão de um átomo de recuo energético com um arranjo bidimensional de átomos com empacotamento denso. Neste caso o átomo de recuo perde a maior parte da sua energia na colisão e provoca uma desordem no arranjo cristalino original.

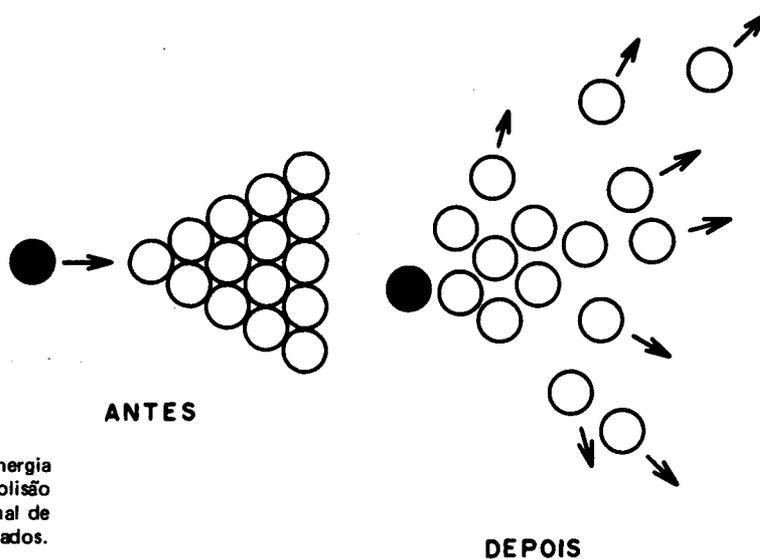


Fig. 16 - Transferência de energia do átomo de recuo por colisão com um arranjo bidimensional de átomos densamente empacotados.

A Fig. 17 mostra uma região de um cristal (uma seção de uma rede de três dimensões) após a transferência da energia do átomo de recuo para o retículo. O átomo de recuo (cor preta) formado pela transformação nuclear, desloca-se para fora do seu sítio inicial no retículo, deixando em seu lugar primitivo uma vaga. Se ele possuir alta energia de recuo, provocará várias colisões até que sua energia de recuo seja dissipada pela rede cristalina e ele ficará em uma posição intersticial. Às vezes, tais colisões provocam o deslocamento de átomos da rede os quais, se possuírem energia suficiente, iniciarão outras cascatas de choques, até se resfriarem.

Em metais e sólidos iônicos simples, estes deslocamentos ocorrerão somente se, no momento do choque, houver uma transferência de energia maior que 25 eV^{124} . Quando um átomo metálico central é ligado covalentemente a vários ligantes, um excesso de energia de $30\text{-}60 \text{ eV}$ pode ser necessário para o seu deslocamento¹²¹⁻¹²³.

A energia necessária para deslocar um íon ou um átomo univalente ligado covalentemente a um átomo central do retículo (por exemplo, cloreto como ligante no K_2ReCl_6) é substancialmente menor que aquela necessária para deslocar os átomos centrais de complexos e quelatos.

A cinemática da perda de energia do átomo de recuo já foi estudada por vários autores^{125,126}, sendo que nestes casos não foi levado em consideração a existência de ligações químicas.

A Fig. 18 evidencia a formação de alguns exemplos de outros tipos de defeitos produzidos pela irradiação, assim como outros possivelmente pré-existentes no cristal. O buraco ("hole") criado pela saída de um elétron de um sítio do cristal, produz sempre uma carga "mais positiva" localizada neste sítio. O elétron ejetado pode ser posteriormente aprisionado por outras espécies contidas na rede cristalina, chamadas armadilhas ("traps"), conferindo-lhes uma carga mais negativa.

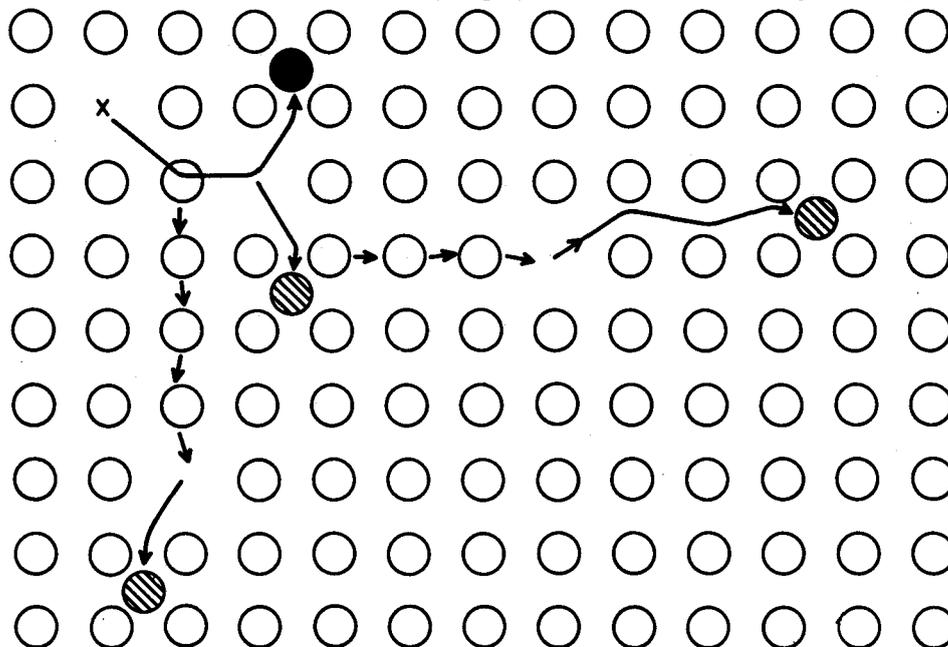


Fig. 17 - Esquema de uma região de um cristal após a transferência de energia do átomo de recuo para o retículo. X é a posição inicial do átomo que sofreu ativação e que, ao recuar, deixou uma vacância em seu lugar; \odot é a posição intersticial do átomo de recuo após as colisões; \circ são as posições dos átomos inativos deslocados, os quais, ao se deslocarem, deixam vacâncias ao longo de suas trajetórias.

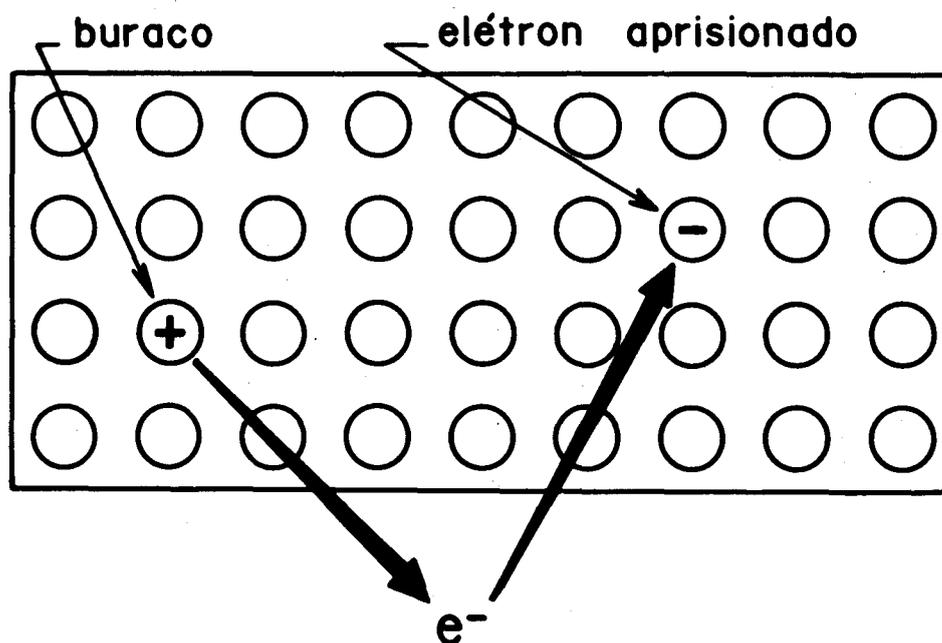


Fig. 18 - Esquema de uma região de um cristal mostrando a formação de um buraco, e o correspondente aprisionamento de um elétron.

Como o princípio da eletroneutralidade deve ser também obedecido para o cristal, a presença de impurezas de cargas diferentes requer a existência de vagas (ou outras espécies correspondentes) no retículo. Quando a impureza é um cátion de carga elétrica maior que a do cátion que compõe o retículo (ver Fig. 19), esta carga pode ser compensada, dentre outros processos, por uma vaga catiônica, representada pela ausência de um cátion do retículo. A impureza, neste caso, será geralmente um aceitador de elétrons ($2+ + e^- \rightarrow +$). Alternativamente, um excesso de carga negativa, introduzida por impurezas aniônicas presentes no retículo, pode ser compensada por vagas aniônicas, que são geralmente doadores de elétrons ($2- \rightarrow - + e^-$).

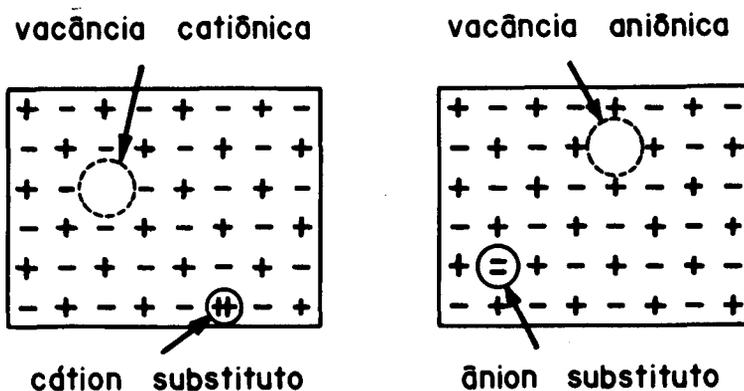


Fig. 19 - Esquemas de regiões de um cristal iônico mostrando a formação de vacâncias catiônicas e aniônicas.

As várias estruturas metaestáveis são importantes na descrição físico-química dos danos provocados por radiação em cristais iônicos simples, sendo que para os mais complexos, tais como quelatos metálicos e sólidos moleculares, a descrição seria mais complicada. Átomos de recuo, outros átomos e íons, radicais e fragmentos estariam localizados em vários sítios diferentes do cristal. Obviamente, o destino subsequente de um átomo de recuo encontrado em tal região danificada dependerá, intimamente, dos detalhes da sua vizinhança.

IV.A.4. Modelos dos Processos de Reformação que ocorrem imediatamente após a Irradiação

Foi mencionado anteriormente que o processo de desexcitação nuclear, seguido do recuo, envolve quantidades de energia suficientes para romper todas ou quase todas as ligações químicas do átomo de recuo, ainda que no estado sólido. Porém, em muitos casos, após a análise da amostra, uma alta porcentagem destes átomos são encontrados na forma do composto-pai (retenção inicial). Por exemplo, a retenção em cromatos (isto é, a quantidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$) pode variar de 10 a 99%, dependendo do cátion no cristal e das condições de irradiação¹²⁷.

Uma parte desta retenção inicial é devida aos processos de recozimento provocados pelo calor e/ou dose de raios gama recebidos pela amostra durante a irradiação no reator, e uma outra resulta de processos de recozimento mais lentos, provocados pelas condições de estocagem, antes da análise.

Certos tratamentos pós-irradiação aumentam, igualmente, a retenção. A maioria dos modelos propostos tentam explicar as reformações das ligações químicas por meio de reações imediatamente subsequentes à irradiação, mas levam também em consideração os processos de recozimento induzidos pelos tratamentos de laboratório.

Nesta secção pretende-se discutir tão somente os modelos relacionados com as reformações rápidas mas na seguinte (IV.B.) serão consideradas as extensões destes modelos aplicáveis aos processos de recozimento após a irradiação, bem como alguns outros desenvolvidos especificamente para explicar o recozimento.

IV.A.4.a. Modelos Bimoleculares

IV.A.4.a(i) Modelo da Perda de Ligantes

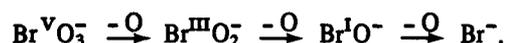
Este modelo¹²⁸, inicialmente proposto para oxianions e, posteriormente, aplicado para complexos, supunha que o átomo central, durante o recuo, perderia seus ligantes dependendo da diferença de eletronegatividade entre o átomo central e os seus ligantes. Se o átomo central fosse um metal, ocorreriam perdas de ligantes na forma de íons, mas se fosse um não-metal os ligantes seriam perdidos na forma atômica. Durante a análise, estes fragmentos, formados dentro do sólido, reagiriam com o solvente usado na dissolução da amostra, resultando nos produtos observados.

Na ativação do cromato de potássio, por exemplo, as seguintes espécies poderiam ser formadas:



Deve-se notar, por esta descrição, que o número de oxidação do cromo (+6) é mantido no processo de perda dos ligantes. Foi proposto que, ao se dissolver a amostra, as espécies $^{51}\text{CrO}_3$ e $^{51}\text{CrO}_2^+$ gerariam $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ (retenção) e que $^{51}\text{CrO}^{4+}$ e $^{51}\text{Cr}^{6+}$ produziram $^{51}\text{Cr(III)}$, por reações destas espécies com a água, usada como solvente.

No caso de bromatos, a perda de ligantes ocorreria na forma atômica, com a consequente redução do número de oxidação do átomo de recuo, como:



Tanto o íon Br^- como as demais espécies foram observadas experimentalmente¹²⁹, fato este que vem a reforçar as idéias expressas por este modelo.

Este modelo foi aplicado durante muitos anos a um grande número de compostos diferentes, incluindo permanganatos, fosfatos, iodatos, hexafluoretos de rênio e ródio, etc., mas falha em alguns aspectos, principalmente nos relacionados às reações entre o solvente usado na dissolução da amostra e as espécies que contêm o átomo de recuo geradas dentro do cristal durante o processo nuclear.

O modelo da perda de ligantes sugere que, no caso de um átomo metálico como átomo central de um oxianião (ou complexo), o seu número de oxidação seria mantido constante, mas já foram observadas algumas espécies que indicam a presença de átomos de recuo metálico, dentro do cristal, com número de oxidação menor que o original¹³⁰⁻¹³².

IV.A.4.a(ii) Modelo da Substituição Direta

Este modelo é, essencialmente, o da bola de bilhar aplicado aos sólidos e sugere que o rendimento na forma do composto-pai é devido ao deslocamento de um átomo inativo pelo átomo de recuo, o qual ocuparia o sítio anteriormente ocupado pelo átomo ejetado^{133,134}. Embora a probabilidade de ocorrência de substituição direta seja pequena por causa de fatores geométricos, este processo pode ocorrer e contribuir na retenção inicial, nos casos onde a energia do átomo recuado é da ordem de 30-60 eV.

IV.A.4.b. Modelos de Zona

IV.A.4.b(i) Modelo da Zona quente

Este modelo¹³⁵ baseia-se no conceito de "deslocamentos atômicos", o qual foi desenvolvido para explicar os danos provocados por radiações em sólidos. De acordo com ele, o átomo de recuo provoca muitos deslocamentos durante o seu processo de resfriamento, utilizando, em cada um deles, cerca de 20 a 50 eV de sua energia. Estes deslocamentos aquecem uma pequena zona da rede cristalina, até provocar a fusão desta diminuta região do retículo. Uma região reticular contendo cerca de 100 átomos, com um raio de 1 a 2 nm, ao sofrer este fenômeno, permanece no estado fundido por um período de tempo de cerca de 10^{-11} segundos. Durante este período, podem ocorrer reações químicas, incluindo aquelas não usuais, tais como a substituição do átomo de recuo por um átomo inativo, em uma molécula vizinha. Se estas reações não se completarem durante o tempo de existência da zona quente, os fragmentos que não reagiram serão "congelados" com o seu resfriamento e poderão participar de reações posteriores, ativadas por meio de um aquecimento ou outro tratamento do cristal (recozimento).

Este modelo trata a retenção e o processo de recozimento de um modo qualitativo, não explicando porque, mesmo envolvendo um grande número de moléculas que sofreram danos acentuados, em muitos casos a retenção é tão favorecida, com prejuízo dos outros produtos (fragmentos moleculares marcados).

IV.A.4.b(ii) Modelo do Centro de Desordem

De acordo com este modelo^{136,137} o átomo de recuo, através de colisões com o retículo, perde rapidamente a sua energia cinética e fica em repouso, somente a alguns diâmetros interatômicos do seu ponto de partida, sem envolver no processo uma zona fundida ou um grande número de fragmentos. Se logo após a primeira colisão ele transferir a maior parte da energia ao outro átomo envolvido no choque, o qual pode transferir a maior parte desta energia a algumas moléculas bem distantes, tem-se uma situação onde o átomo recuado permanecerá quase que na sua posição primitiva, com capacidade para reformar suas ligações, resultando na retenção inicial.

Por outro lado, se o átomo de recuo for capaz de se deslocar através do cristal, o resultado será a formação de uma região densa (comprimida), composta de átomos em posições intersticiais, adjacentes a uma zona quase vazia, cujo raio varia entre 0,5 e 1 nm. O dano provocado no cristal é pequeno e o átomo de recuo poderia ficar em um estado metaestável em relação à sua vizinhança. Sob a forma de átomo metaestável, ele ficaria em disponibilidade para reformar o composto-pai, quando submetido a tratamentos pós-irradiação.

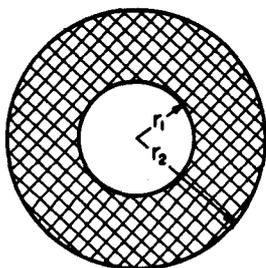


Fig. 20 - Modelo dos três domínios (modificado de Yoshihara *et al*¹²²).

IV.A.4.b(iii) Modelo dos Três Domínios

Este modelo¹²² descreve a posição do átomo de recuo, em um sólido, em termos de três domínios ou esferas concêntricas ao ponto de origem deste átomo, cada uma com um raio maior que o anterior, com está indicado na Fig. 20. Se um átomo possui um percurso de recuo menor que r_1 , ele permanece no primeiro domínio e pode recombinar-se com seus ligantes originais. Se o seu percurso de recuo for maior que r_2 , ele não poderá reagir com os seus ligantes originais e, provavelmente, não será detectado na forma do composto-pai. No domínio intermediário ($r_2 - r_1$), o átomo de recuo poderá recombinar-se com seus ligantes iniciais, reformando o composto-pai, ou com outros fragmentos. A reformação do composto-pai, neste caso, talvez só ocorra por meio de um processo de difusão, induzido, por exemplo, por um tratamento pós-irradiação.

IV.A.5.SUMÁRIO

Baseados na concordância entre as descrições teóricas e as observações da retenção inicial, assim como em estudos físicos no estado sólido, os modelos que sugerem menor desordem (o do centro de desordem e o dos três domínios), são, até o momento, os que melhor explicam a maior parte dos resultados acumulados na literatura. Entretanto, como a explicação da retenção inicial é somente uma parte dos estudos que são feitos no estado sólido, outros modelos precisam ser ainda desenvolvidos para explicarem a existência e o rendimento de todos os produtos observados, como também os efeitos dos tratamentos pós-irradiação, os quais provocam a formação de ligações adicionais.

IV.B. PROCESSOS DE REFORMAÇÃO LENTA EM SÓLIDOS

Se após a transformação nuclear, as amostras sólidas irradiadas forem submetidas a certos tratamentos, observa-se, como regra geral, um aumento na retenção. Este fenômeno é chamado de recozimento e pode ser relacionado, em muitos casos, com o desaparecimento dos defeitos pré-existentes ou dos criados pelas reações nucleares nos sólidos.

O recozimento envolvendo os átomos de recuo é, pelo menos formalmente, similar ao recozimento dos danos criados em sólidos por irradiação com fótons, partículas carregadas ou nêutrons. Em ambos os casos, os sólidos apresentam regiões com estruturas modificadas, devido à produção de defeitos nos cristais. No caso de átomos de recuo, tais defeitos são observados através das mudanças na distribuição das espécies químicas marcadas encontradas na análise da amostra. Por outro lado, os defeitos provocados por irradiações podem ser também estudados por meio das propriedades macroscópicas do sólido e de medidas comuns envolvendo as espécies não marcadas (Espectroscopia Óptica, Ressonância Paramagnética Eletrônica, Ressonância Nuclear Quadrupolar, etc.).

IV.B.1. TIPOS DE RECOZIMENTO

IV.B.1.a. Recozimento Térmico

O recozimento térmico é feito por tratamento isotérmico ou isocrônico da amostra, e tem sido estudado exhaustivamente em muitos sólidos inorgânicos e em alguns orgânicos. O recozimento isotérmico, geralmente consiste de reações "rápidas" e "lentas", à uma temperatura constante (Fig. 21). O valor da retenção global começa ao nível da retenção inicial, passa por uma região de reações rápidas e, em seguida, por uma região de reações lentas, chamada de pseudo-platô. Em alguns casos (vide Fig. 22) a retenção atinge um valor essencialmente constante (R_{∞}), o que indica que aquela etapa do processo já se completou^{138, 139}.

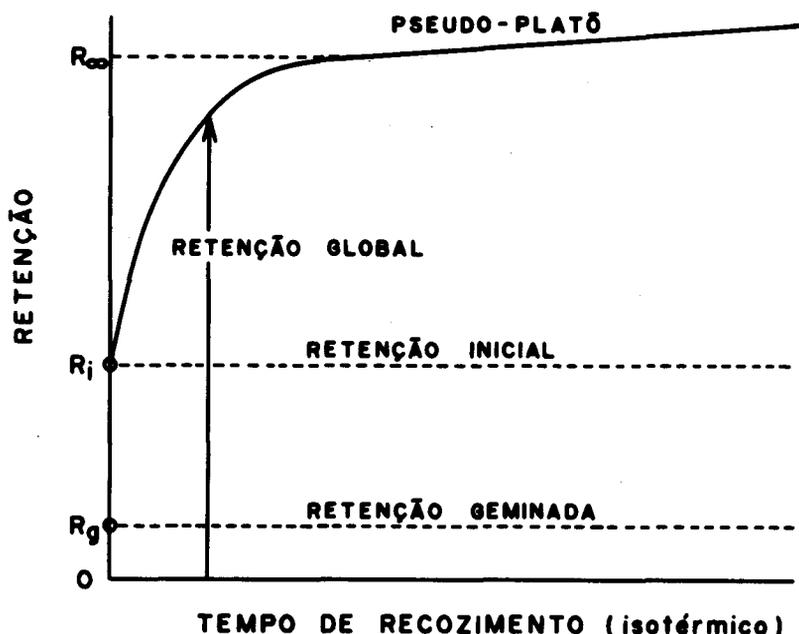


Fig. 21 - Curva típica de um recozimento isotérmico.

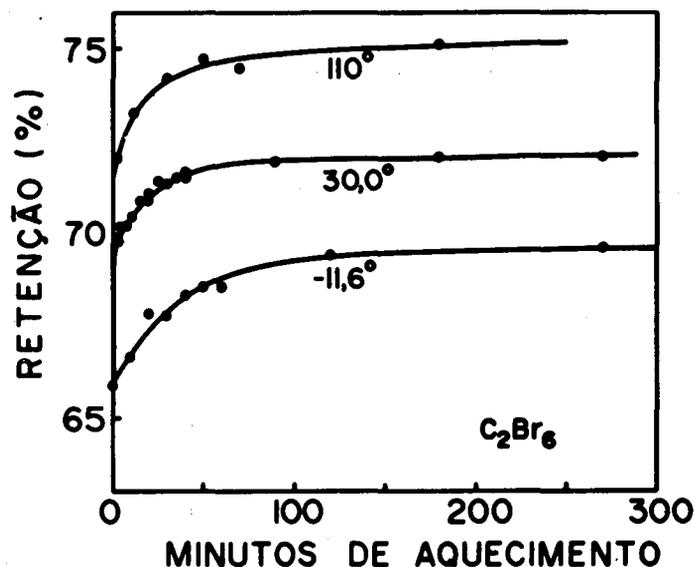


Fig. 22 - Curvas de recozimento isotérmico do composto hexabromoetano (modificado de Collins e Harbottle¹³⁸).

Muitas vezes, se uma amostra é recozida a uma temperatura constante, durante um período de tempo suficiente para que seja atingido o seu pseudo-platô e, em seguida, é novamente recozida a uma temperatura mais elevada, observa-se um outro aumento rápido da retenção e a formação de um novo pseudo-platô, característico desta segunda temperatura^{140, 141}.

Em muitos casos o valor do pseudo-platô, obtido em uma certa temperatura, é modificado (normalmente um aumento é observado) se a amostra, antes do recozimento térmico, é submetida a tratamentos físicos (por exemplo, irradiações com fótons, trituração, etc.) que introduzem defeitos adicionais no sólido^{142, 143}.

O recozimento isocrônico, ilustrado pela Fig. 23, envolve medidas da mudança da retenção com a temperatura, em um período de tempo fixo.

No decurso de uma experiência deste tipo, observa-se aumentos da retenção e a formação de pseudo-platôs sugerindo a ocorrência de uma série de processos independentes, similares àqueles encontrados no recozimento isotérmico.

Em um estudo feito com cromato de potássio, estas etapas foram relacionadas diretamente com as propriedades macroscópicas (dependentes da população de defeitos) da amostra, especificamente a termoluminescência e a condutividade elétrica¹⁴⁵.

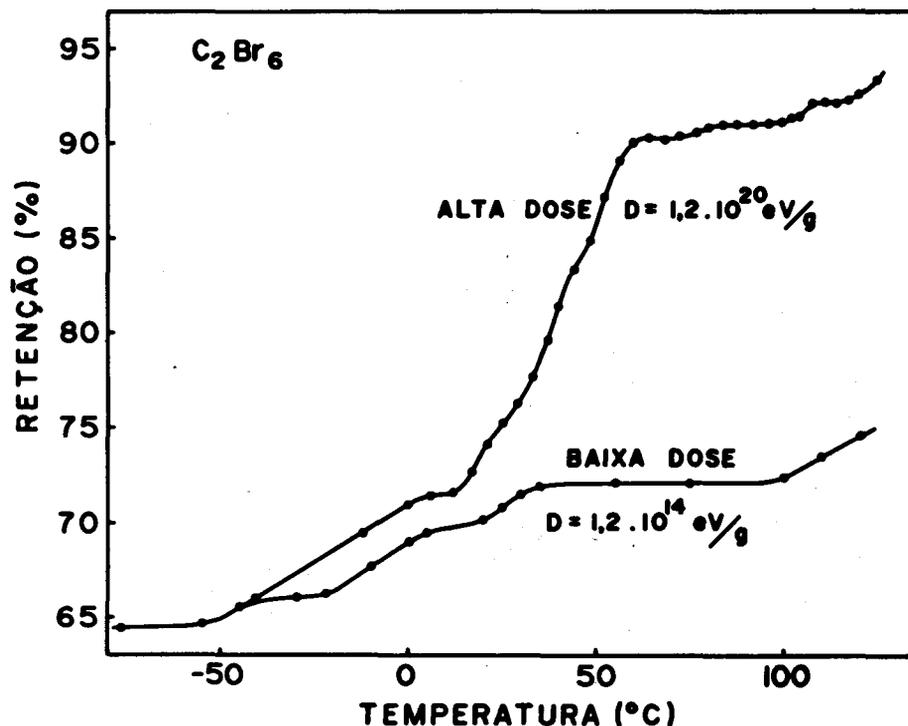


Fig. 23 - Curvas de recozimento isocrônico do composto hexabromoetano (modificado de Collins e Harbottle¹⁴⁴).

IV.B.1.b. Recozimento por Irradiação

O recozimento por irradiação foi o primeiro método de recozimento investigado¹⁴⁶ e consiste na exposição da amostra, após sua ativação nuclear, a raios gama, elétrons ou partículas pesadas (por exemplo, partículas alfa). Geralmente, o efeito observado é um aumento na retenção do composto, similar àquele obtido com o recozimento térmico (veja Fig. 24).

O recozimento por irradiação depende da temperatura. Para uma dada velocidade de absorção de energia por unidade de massa ("dose rate"), a velocidade de recozimento, em geral, diminui com o abaixamento da temperatura. Em temperaturas muito baixas (por exemplo, 77 K), nenhum recozimento por irradiação mensurável foi observado para os compostos K_2CrO_4 ^{147,148}, $K_2Cr_2O_7$ ¹⁴⁸ ou C_2Br_6 ¹⁴⁹. Esta observação é consistente com o ponto de vista de que o processo de recozimento por irradiação possui etapas ativadas termicamente.

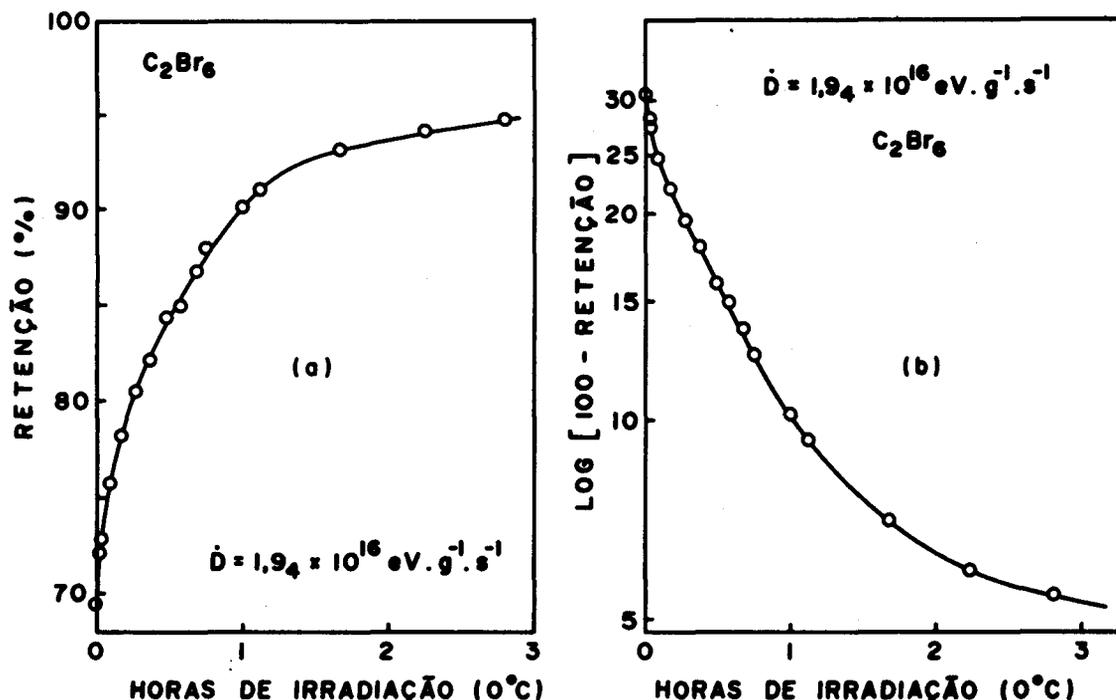
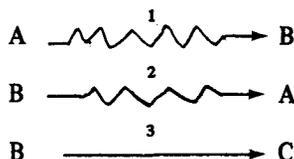


Fig. 24 - Curvas de recozimento por irradiação do composto hexabromoetano. (a) rendimento orgânico; (b) tratamento como um processo de primeira ordem (modificado de Collins e Harbottle¹⁴⁴).

Em vários compostos foi observado o chamado "efeito de intensidade"^{144, 150, 151} (casos onde o recozimento por irradiação aparentemente se comporta como uma função da velocidade de absorção de energia por unidade de massa para a mesma dose recebida). Este fato deve ser considerado na proposição de mecanismos. A presença de um efeito de intensidade é interpretada de uma maneira simples, considerando-se duas ou mais etapas ativadas. Por exemplo:



onde A representa quaisquer espécies que contenham o átomo de recuo, B representa quaisquer espécies intermediárias produzidas por irradiação de A, e C é o composto-pai formado por recozimento. A etapa 3 pode ser o passo ativado termicamente e determinante do processo.

Se a amostra é submetida a baixas velocidades de absorção de energia por unidade de massa, os intermediários B teriam mais tempo para produzir C termicamente e a eficiência do processo aumentaria. O mecanismo acima, e outros similares, utilizados para explicar os efeitos de intensidade, excluem uma análise dos resultados usando um conjunto de reações independentes, oferece uma explicação plausível para as ativações térmicas durante o recozimento por irradiação.

IV.B.1.c. Outros Exemplos de Recozimento

A ocorrência de recozimento por ação da pressão, à temperatura ambiental, foi demonstrada¹⁵²⁻¹⁵⁴ quando cromatos, fosfatos e outros compostos foram submetidos a pressões acima de 500 kg/cm². Observou-se também o "recozimento por explosão", obtido quando a amostra é exposta a ondas de choque provocadas por uma explosão¹⁵².

Fenômenos similares podem ser induzidos por radiações U.V.^{142, 155-157} e por ultrassom^{152, 156, 158}.

Uma mudança na estrutura do sólido (por exemplo, desidratação) pode, por si só, provocar o recozimento¹⁵⁹⁻¹⁶¹.

IV.B.2. ALGUMAS PROPRIEDADES DO RECOZIMENTO

Os valores de retenção observados, depois do recozimento, dependem muitas vezes da densidade de defeitos (de vários tipos) presentes na amostra, tais como vacâncias catiônicas e aniônicas (ver Fig. 19), defeitos pontuais, deslocamentos, bem como de espécies eletrônicas como elétrons e excitons.

As vacâncias catiônicas^{145, 162} produzidas durante cristalização ou, alternativamente, as vacâncias aniônicas correspondentes^{163, 164}, afetam a retenção após o processo de recozimento. Nestes casos, os resultados, (aumento ou diminuição da retenção devido à presença destes defeitos no cristal) variam de um sistema para outro.

O processo de recozimento não depende do número de átomos de recuo presentes na amostra mas envolve átomos de recuo isolados, além dos fragmentos produzidos durante a sua frenagem. Curvas de recozimento quantitativamente similares foram obtidas a partir de amostras recém-irradiadas e de amostras estocadas (sob refrigeração) por um período de tempo suficiente para ter ocorrido 99% do decaimento do átomo radioativo produzido pela transformação nuclear^{165, 166}.

Às vezes, dois radioisótopos diferentes, produzidos por dois isótopos do mesmo alvo, ao mesmo tempo, e pelo mesmo tipo de transformação nuclear (por exemplo, $(n, \gamma)^{167, 168}$), assim como o mesmo radionuclídeo produzido por duas transformações nucleares diferentes (por exemplo, (n, γ) ou $(n, 2n)^{169, 170}$), apresentam curvas de recozimento de formas similares, mas quantitativamente diferentes. É possível que estas diferenças sejam um reflexo dos detalhes da desexcitação do núcleo composto (por exemplo, diferenças nas quantidades que desativam por conversão interna).

Se o recuo ocorre em cristais que contém somente uma pequena porcentagem do composto alvo em um outro composto isomórfico (por exemplo, hexabromoreniato de potássio em cristais de hexacloroestano de potássio), os resultados do recozimento indicam que os radionuclídeos produzidos por uma transformação (n, γ) podem recombinar com alguns de seus ligantes originais. Por outro lado, quando eles são produzidos por transformações $(n, 2n)$ ou (γ, n) , nas quais as energias de recuo envolvidas são muito maiores que nas reações (n, γ) , o átomo de recuo usualmente não se recombina com seus ligantes originais¹⁷¹.

Algumas experiências indicam que os valores da retenção global, resultantes do recozimento, são sensíveis aos ambientes usados durante este tratamento pós-irradiação. Por exemplo, sob uma atmosfera de oxigênio observa-se que após o recozimento, as retenções obtidas para o acetilacetato de Co(III)¹⁷², ftalocianina de Co(II)¹⁷³ e outros compostos são menores que aquelas verificadas quando o recozimento é feito sob vácuo ou nitrogênio.

Uma característica interessante das reações de recozimento é a sua especificidade. Se um isômero cis de um complexo é irradiado e depois recozido, da reformação das ligações resulta principalmente o isômero cis marcado^{174, 175}. O mesmo é observado com enantiômeros, os quais possuem estereoespecificidade no recozimento^{174, 176}.

Por outro lado, alguns processos de recozimento ocorrem, aparentemente, em etapas, isto é, em uma sequência¹⁷⁷⁻¹⁷⁹, sugerindo que os ligantes são anexados um a um. Neste caso, a estereoespecificidade citada acima, resulta da influência da estrutura cristalina não danificada.

IV.B.3. A CINÉTICA DO RECOZIMENTO

Embora as curvas obtidas em quase todos os estudos de recozimento isotérmico em sólidos sejam qualitativamente similares, as tentativas de análise dos dados cinéticos reais obtidos resultaram em interpretações diferentes.

Muitas curvas de recozimento isotérmico foram analisadas como se fossem constituídas por grupos de processos de primeira ordem. Análises envolvendo dois, três ou mais processos de primeira ordem já foram sugeridas na literatura, para vários sistemas^{139, 180-182}. Nestes casos, a curva de recozimento é analisada por meio de um grupo de componentes independentes, cada qual relacionado a uma energia de ativação diferente. Porém, na maioria das análises cinéticas, utiliza-se um número insuficiente de dados, de qualidade geralmente duvidosa, o que faz com que não seja atingida uma confiabilidade razoável.

Existem, também, análises cinéticas feitas em termos de reações de segunda ordem^{149, 183} ou de reações cujas velocidades relacionam-se com espectros de energias de ativação^{184, 185}, em lugar de valores discretos e bem definidos para um número razoável de reações independentes. Tais análises, por serem complexas, resultam, frequentemente, em pouca informação útil para o esclarecimento dos mecanismos de recozimento. Apesar disto, são utilizadas, algumas vezes, como guias qualitativos dos processos envolvidos. Talvez, no futuro, elas possam ser usadas para esclarecer detalhadamente os mecanismos de reação do recozimento.

A cinética do recozimento por irradiação foi também analisada em termos de um processo simples de primeira ordem^{144, 165, 183, 186}, mas verificou-se que somente uma parte dos dados parece ser consistente com tal análise, conforme o exemplo ilustrado na Fig. 24b.

IV.B.4. A ENERGIA DE ATIVAÇÃO DOS PROCESSOS DE RECOZIMENTO

Os cálculos da energia de ativação baseiam-se na hipótese de que os vários processos individuais envolvidos no recozimento, seguem uma cinética geral, indicada pela equação:

$$\frac{dn}{dt} = -n^{\gamma} \exp[-E_a/RT]$$

onde n é o número de centros de recozimento (sob qualquer forma), ν é um termo de frequência, E_a é a energia de ativação, T é a temperatura, t é o tempo, R é a constante geral dos gases e γ é a ordem da reação. Nesta equação, n está relacionado com uma propriedade medida (por exemplo, o número de átomos de recuo que ainda não estão sob a forma do composto-pai) e ν , E_a e γ são parâmetros desconhecidos. A energia de ativação é, quando possível, calculada a partir das curvas de recozimento isotérmico (e/ou isocrônico) construídas para uma série de amostras similares, supondo-se que as constantes ν e γ não dependem significativamente da temperatura.

Duas idéias diferentes são utilizadas nestes cálculos. Uma delas supõe^{138,162} que, em um grupo de processos independentes, cada processo possui uma energia de ativação discreta e diferente que pode ser calculada usando-se o método de Arrhenius. A outra idéia^{184,185,187} é baseada na suposição que existe um espectro de energia de ativação (Fig. 25). Esta análise sugere que os processos não são discretos, mas estão relacionados com a existência de séries contínuas de sítios metaestáveis contendo o átomo de recuo. Cálculos destes espectros de energia de ativação, baseados no tratamento de Vand¹⁸⁸ e modificado por Primak¹⁸⁹, foram feitos para cromato de potássio^{185,190} e outros compostos^{181,191-194}. Infelizmente tais cálculos necessitam de valores obtidos em recozimentos isotérmicos de longa duração, os quais, normalmente, não são efetuados.

Entretanto, os valores até agora obtidos indicam que uma faixa deste espectro de energia de ativação inclui todos os valores de energia de ativação discretos, calculados pelo método de Arrhenius.

Porém, os erros cometidos nos dois procedimentos são, normalmente, de grandeza suficiente para eliminar a possibilidade de se utilizar cálculos simples (de uma ou de um pequeno número de energias de ativação) para esclarecer os processos envolvidos no recozimento.

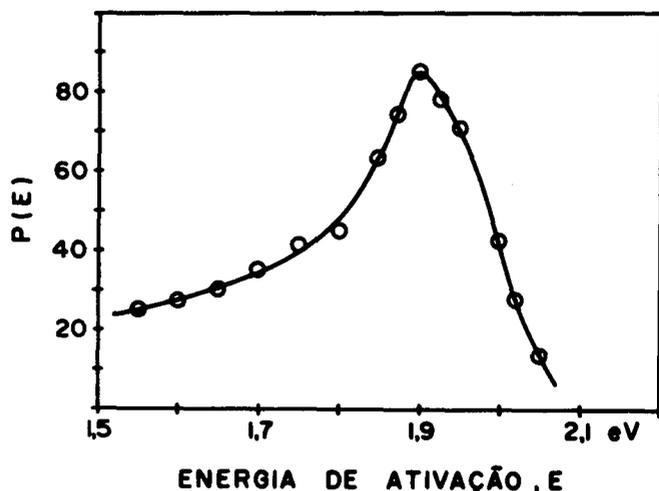


Fig. 25 - Espectro da energia de ativação obtido a partir do recozimento do cromato de potássio (modificado de Costea¹⁸⁵).

IV.B.5. MODELOS DE PROCESSOS DE REFORMAÇÃO LENTA

IV.B.5.a. Modelos do Recozimento Intrínseco

Estes modelos consideram o processo de recozimento envolvendo somente o átomo de recuo e os demais átomos, íons, fragmentos e moléculas do sítio onde a espécie recuada resfriou-se, independentemente das demais espécies existentes fora dele. Devido ao fato de não considerar os efeitos das espécies situadas fora do sítio de recuo, estes modelos não explicam os efeitos causados pela introdução e movimento de defeitos em uma amostra.

IV.B.5.a(i) Modelo da Recombinação de Pares Correlatos

Este modelo^{187,195} é baseado na recombinação de pares átomo intersticial-vaga, onde a vaga é capaz de reagir com o átomo de recuo intersticial. Para os casos simples, diz-se que ocorre recozimento quando uma deformação elástica na rede do cristal resulta em um gradiente de potencial que diminui a barreira de energia de movimento de espécies dentro do retículo. Isto permite a mudança de posição do átomo intersticial (da sua posição inicial) para a vaga mais próxima.

Como o recozimento envolve um número finito de sítios, a curva da cinética do recozimento pode, em princípio, ser representada por uma equação contendo um número finito de termos, envolvendo populações descritas por termos exponenciais, tais como:

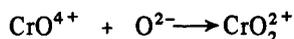
$$n_t = n_{1,0} \exp(-\nu_1 t) + n_{2,0} \exp(-\nu_2 t) + \dots$$

onde n_t é o número de pares não combinados no tempo t ; $n_{1,0}$, $n_{2,0}$, são os números de pares de cada tipo de sítio disponível para recombinação no tempo t_0 ; e ν é o fator de frequência.

Embora este tratamento seja satisfatório para o recozimento de metais, o mesmo não ocorre para a maioria dos sólidos iônicos ou moleculares.

IV.B.5.a(ii) Modelo da Recombinação de Pares Correlatos, com Atração Eletrostática

Em uma modificação do modelo da recombinação de pares correlatos¹⁴⁰, propôs-se que uma atração eletrostática entre as duas espécies pode ajudar o recozimento. Baseando-se na cinética de oxidação de certos metais¹⁹⁶, sugeriu-se que a reação de recozimento dos cromatos é:



onde os íons O^{2-} estão a uma distância x da espécie CrO^{4+} e são móveis.

Se a posição do íon O^{2-} é muito próxima do CrO^{4+} ($x < x_0$, Fig. 26) não existe uma separação razoável entre estas espécies sendo que uma recombinação entre elas, induzida por uma forte atração eletrostática, ocorre imediatamente após o resfriamento do átomo de recuo, produzindo a retenção inicial.

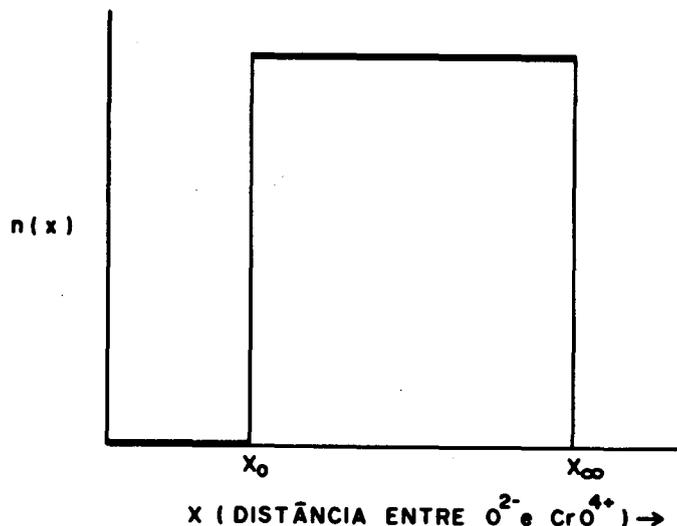


Fig. 26 - Distância entre os íons O^{2-} e CrO^{4+} para o recozimento do cromato de potássio, segundo o modelo da recombinação de pares correlatos, com atração eletrostática (modificado de Maddock e de Maine¹⁴⁰).

Se a distância CrO^{4+} e O^{2-} é maior ($x_0 < x < x_\infty$), os íons O^{2-} se difundirão, por ação do calor, na direção dos íons CrO^{4+} sofrendo recombinação. A velocidade de recombinação, tomando em conta as distâncias de difusão dos íons O^{2-} pode ser descrita por:

$$-\frac{dn}{dt} = n\nu \exp[-E_a/kT] \exp[V/kTx]$$

onde E_a é a energia de ativação do processo, ν é o fator de frequência, T é a temperatura, V é o potencial eletrostático entre as duas espécies, k é a constante de Boltzman, n é o número de pares ($\text{O}^{2-} + \text{CrO}^{4+}$), e x é a distância entre CrO^{4+} e O^{2-} , variando de x_0 até x_∞ (Fig. 25).

Nesta equação, o termo exponencial em V/kT é o que reflete o aumento rápido do composto-pai. Por outro lado, a exponencial depende de E_a relaciona-se com o aumento lento. Este modelo pode explicar algumas recombinações observadas, mas não pode explicar os efeitos de defeitos no recozimento de cromatos e outros compostos.

IV.B.5.a(iii) Modelo da Recristalização da Zona

A possível presença de centros ou zonas de desordem sugere que o recozimento pode envolver reorientações e reconstruções dentro destas zonas, independente das influências exercidas por espécies químicas existentes fora dela^{135, 187}. Este processo é similar a uma recristalização na qual a zona desordenada, dentro de um cristal ordenado, é metaestável, necessitando ser ativada. A recristalização ocorre da parte exterior da zona para o seu interior, sendo que o átomo de recuo sofre recozimento quando o processo de recristalização o envolve.

Este modelo pode explicar a estereoespecificidade do recozimento, onde o átomo de recuo reconstituiria o composto inicial.

IV.B.5.b. Modelos do Recozimento Extrínseco

Os modelos de recozimento extrínsecos envolvem uma ativação dos processos de recozimento por uma espécie incitadora ("trigger"), a qual se difunde dentro do cristal. A maioria destes modelos supõe que todos os elementos constituintes do composto-pai (ou pelo menos um número suficiente para a reconstituição de espécies que serão analisadas como composto-pai) ficam disponíveis dentro de zonas ou sítios, e estão suficientemente próximos, uns dos outros, para reagirem quando ativados. Somente a espécie incitadora se difunde através do cristal. Nestes casos, a velocidade de recozimento está relacionada com o número e a distribuição espacial, dentro do cristal, de qualquer espécie incitadora. Foi também proposta a existência de um possível relacionamento da velocidade de recozimento com as velocidades de produção e de difusão desta espécie e outros fatores interiores do cristal. Com este número de variáveis, muitos modelos poderão ser considerados para descrever os processos de recozimento observados. Alguns deles são descritos a seguir.

IV.B.5.b(i) Modelos dos Defeitos Móveis

Várias experiências mostram que a introdução de defeitos de qualquer espécie no cristal (por exemplo, buracos, vacâncias, defeitos pontuais, deslocamentos) antes da transformação nuclear ou, às vezes, depois, provoca uma modificação no processo de recozimento. Baseando-se nisto, propôs-se^{162, 186, 197} que uma reação de recozimento pode ocorrer através da interação de um destes defeitos com o sítio do átomo de recuo.

O aquecimento do cristal provoca a difusão destes defeitos preferencialmente na direção do sítio do átomo de recuo, devido ao gradiente de potencial favorável existente perto da zona. O defeito, na interação com o sítio do átomo de recuo, fornece a energia de ativação suficiente para promover reconstrução do composto-pai, a partir dos fragmentos já presentes no sítio. De acordo com este modelo, os defeitos existentes perto desta região do retículo se agregam rapidamente, provocando um rápido aumento na retenção, enquanto que os mais distantes sofrem uma difusão mais lenta, resultando no aumento lento do pseudo-platô.

Em uma modificação deste modelo, o sítio do átomo de recuo foi descrito^{147, 198} como um átomo intersticial em um estado de oxidação menor do que aquele que possui no composto-pai. O defeito móvel, neste caso, é um defeito aceitador de elétron. A interação deste defeito com o átomo de recuo resulta na transferência de um elétron do átomo de recuo ao defeito aceitador. O resultado deste processo é um átomo de recuo oxidado, suficientemente excitado para a reconstrução do composto-pai. A velocidade destas reações depende da distribuição dos aceitadores de elétrons em relação aos átomos de recuo, em termos de distância.

IV.B.5.b(ii) Modelos envolvendo espécies eletrônicas

Estes modelos consideram que as espécies incitadoras são pequenas e leves, com alta mobilidade no cristal, principalmente elétrons^{145, 157, 199, 200}, buracos^{132, 177, 201-203} e excítons^{204, 205}. Como estas espécies podem difundir-se com relativa facilidade, sem necessidade da aplicação de alta energia para tal, a cinética do recozimento dependerá da presença de defeitos no cristal que aprisionam estas espécies móveis em armadilhas. Os tratamentos pós-irradiação podem liberar estas espécies móveis das armadilhas, as quais difundem-se no sólido. Estas, ao chegarem nos sítios dos átomos de recuo, ativam a reconstituição do composto-pai.

A velocidade do recozimento e a distribuição da energia de ativação dependem das diferentes profundidades das armadilhas (Fig. 27). O esvaziamento das armadilhas de menor profundidade, libera as espécies móveis com mais facilidade enquanto que o esvaziamento das mais profundas é um processo que requer mais energia. Uma série de armadilhas de profundidades diferentes resulta em uma série de energias de ativação para o processo de recozimento^{206, 207}. Por outro lado, foi também proposto^{164, 185} que, se estas armadilhas constituem uma série contínua, o resultado será um espectro de energias de ativação.

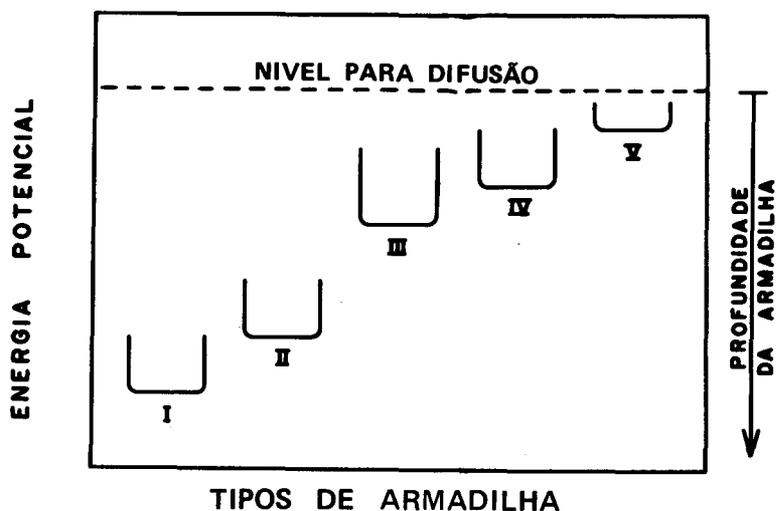


Fig. 27 - Exemplos de armadilhas com profundidades diferentes.

Um tipo de espécie que pode ser armazenada é o elétron que, ao ser liberado, pode reagir com um átomo de recuo para produzir uma "espécie reduzida altamente excitada"^{208,209}. Neste momento, o átomo de recuo, ativado, interage com fragmentos ou compostos vizinhos para produzir o composto-pai. Se a espécie móvel for um elétron, a presença, no sólido, de defeitos capazes de competirem, com o átomo de recuo na captura de elétrons diminuirá a suscetibilidade ao recozimento, como foi observado em estudos de acetilacetatos de cromo e cobalto¹⁵⁷. A diminuição da suscetibilidade ao recozimento, pela presença de oxigênio ou outros gases capazes de capturar elétrons^{172,210}, também está de acordo com a proposição de que as espécies incitadoras do processo são elétrons.

Outras espécies móveis, que não necessitam da suposição que um átomo de recuo reduzido possa ter energia suficiente para a oxidação e reconstrução do composto-pai, também foram propostas. Uma delas é o exciton²⁰⁴, uma espécie excitada eletronicamente que, quando chega ao sítio do átomo de recuo, deposita a sua energia, provocando ativação do processo de recozimento pela combinação de fragmentos ou pela reação com compostos vizinhos inativos.

Uma outra classe significativa de espécies incitadoras é a dos buracos. Elas são entidades oxidantes que, chegando ao sítio do átomo de recuo o oxidam, podem fornecer energia suficiente para provocar reação entre o átomo de recuo oxidado e os fragmentos vizinhos^{132,177}. Este modelo também pode explicar os efeitos produzidos pela presença de vagas catiônicas e aniônicas nos cristais. Os resultados mostram que a susceptibilidade ao recozimento aumenta ou diminui segundo o comportamento doador (como La^{3+} ou Ba^{2+} em cromato de potássio^{162,211,212}) ou aceitador (como PO_4^{3-} em cromato de potássio^{163,164} ou K^+ e Ba^{2+} em cromato de lantânio¹⁹⁰) das vagas.

IV.B.5.b(iii) Modelo da Recombinação Ativa na Zona

Este modelo²¹³, uma extensão do modelo de recristalização da zona, propõe que um defeito de qualquer tipo pode interagir na zona de recuo para ativar um processo envolvendo um ou mais átomos, íons ou fragmentos dentro desta região reticular. Nos casos favoráveis, essa ativação provoca uma recombinação dos fragmentos ou a recristalização da zona.

IV.B.5.c. Modelos de Transferência da Radioatividade

Em 1963 foi apresentado o primeiro trabalho relatando que radioiodato é produzido quando iodato de cálcio é dopado com íons iodeto radioativos (^{131}I) e aquecido em temperaturas superiores a 200°C ²¹⁴. As curvas cinéticas descrevendo a transferência da atividade da forma do dopante para a forma do composto hospedeiro, sob aquecimento, mostram uma similaridade com as curvas de recozimento do átomo de recuo (^{128}I) produzido pela transformação nuclear (n, γ) em cristais similares.

Desde este primeiro relato, muitos outros exemplos sobre esta transferência de atividade de uma forma — normalmente de um estado de oxidação menor — a uma outra, geralmente mais complexa, têm aparecido na literatura (veja, por exemplo, as referências 131, 132, 177, 208, 215, 216). Dentre os vários tipos de compostos estudados estão incluídos aqueles usualmente estudados na química de recuo, ou seja, oxianions, hexaaleto de metais, vários complexos de cromo, cobalto, ferro e de outros metais. Frequentemente mostra-se que, em cristais similares, o comportamento do átomo dopante é quase idêntico ao do átomo de recuo.

Outros trabalhos mostram que a transferência praticamente não depende da matriz. Desta maneira, o átomo dopante não precisa ser idêntico a um átomo do cristal para se obter a transferência. Estudos com hexaclororeniato de potássio dopado com brometo radioativo ($^{82}\text{Br}^-$), mostram que após o aquecimento do cristal dopado é observada a presença de pentaclorobromoreniato¹⁷⁸. De maneira análoga, quando cromatos, sulfatos, nitratos e outros oxianions são dopados com $^{51}\text{Cr}^{3+}$, uma nova forma química, análoga ao CrO_4^{2-} , é obtida após o tratamento térmico²¹⁷⁻²¹⁹.

Quando experimentos de recozimento são feitos com átomos de recuo e átomos dopantes em cristais essencialmente idênticos, existem importantes diferenças na velocidade de formação do composto-pai, as quais podem ser relacionadas às respectivas estruturas dos sítios dos dois tipos de átomos na rede do cristal. As velocidades de formação do composto-pai são mesuráveis e têm sido determinadas em uma larga faixa de temperatura para o recozimento de átomos de recuo. Os átomos dopantes apenas sofrem recozimento, em velocidades significativas, acima de certas temperaturas²¹⁹⁻²²¹. Entretanto, nas faixas nas quais o recozimento do átomo dopante ocorre, as velocidades do recozimento são idênticas aquelas para os átomos de recuo correspondentes.

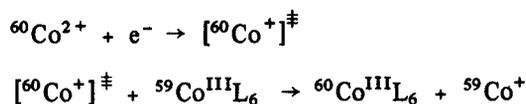
Estes resultados têm levado à proposição de que o recozimento de átomos de recuo em sólidos deve ser descrito em termos de, pelo menos, dois processos distintos:

a) Para temperaturas abaixo de certo valor característico (que depende do tipo de cristal) o aumento no rendimento do composto-pai é atribuído a reações envolvendo os fragmentos primários de recuo. Estes processos dependem do fato de que o átomo primário foi formado por uma transformação nuclear acompanhada de alta energia de recuo. O mecanismo deste aumento pode ser interpretado tanto pelo recozimento intrínseco quanto pelo extrínseco.

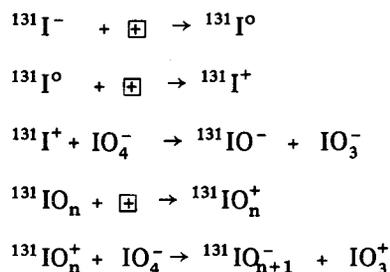
b) Acima desta temperatura, o aumento no rendimento do composto-pai não depende das propriedades do átomo de recuo ou das espécies produzidas especificamente pelo recuo. O mecanismo, neste caso, envolve a transferência de ligações de átomos inativos para o átomo ativo (de dopagem ou de recuo). A reorientação destas ligações pode provocar uma redistribuição do estado de oxidação dos átomos envolvidos, fato favorável à formação do composto-pai radioativo, devido às grandes diferenças de concentração entre as espécies dopantes (ou de recuo) e o composto-pai.

Este processo de transferência de ligantes pode ocorrer em apenas uma etapa^{176,208,209,222}. Neste caso, o átomo de recuo ou o dopante é ativado pela reação com um elétron móvel e, subsequentemente, adquire, de uma só vez, todos os ligantes de

uma única molécula vizinha, como:

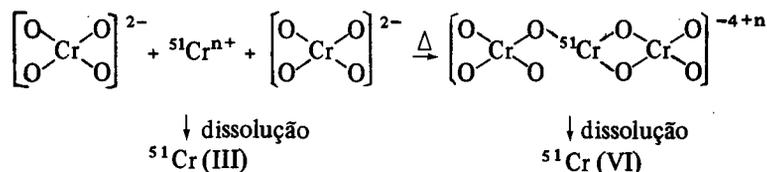


Em contraposição a este mecanismo, o processo de transferência pode envolver várias etapas, utilizando vacâncias aniônicas ou catiônicas¹⁷⁸, buracos^{132, 177} ou outras espécies móveis^{203, 223}. Neste caso, se os produtos intermediários forem estáveis, poderão ser detectados, como no caso de iodatos e periodatos dopados com ${}^{131}\text{I}^-$ (ref. 203):



onde \oplus representa um buraco.

Um outro mecanismo proposto é o que sugere uma transferência de ligantes envolvendo espécies polinucleares como intermediários^{224, 225}. As novas ligações do átomo dopante, ou de recuo, serão oriundas de moléculas vizinhas. Então, para cromatos, a transferência de ${}^{51}\text{Cr}$ da forma analisada como ${}^{51}\text{Cr}(\text{III})$ para a forma analisada como ${}^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ pode envolver o processo:



Entretanto, qualquer que seja o mecanismo de transferência, e cada um deles encontra apoio em resultados experimentais, é provável que o processo de transferência seja mecanisticamente similar (ou idêntico) ao processo de recozimento do átomo de recuo, acima de uma temperatura definida.

Aceitando esta suposição, o processo de recozimento, acima desta temperatura, não é especificamente sensível aos fragmentos produzidos pelo recuo ou à estrutura da zona desordenada. Ao invés disto, os processos de recozimento, acima desta temperatura, podem ser relacionados às propriedades do cristal bruto, e/ou as refletam.

IV.B.6. SUMÁRIO

As reações de recozimento, aparentemente, envolvem interações do átomo de recuo resfriado com átomos, fragmentos e moléculas vizinhas para produzir uma espécie que contém o átomo radioativo e que pode ser analisada como o composto-pai inicial. Embora muitas experiências já feitas sugiram alguns modelos para este processo, é interessante lembrar que, na elucidação dos mecanismos de reformação em cristais iônicos, existem muitos problemas ainda pendentes. Desta maneira, torna-se cada vez mais importante a comparação, nos mesmos compostos, de resultados obtidos por via química com os resultados obtidos por métodos físicos os quais sendo não destrutivos, evitariam reações das espécies de recuo com os solventes usados na dissolução da amostra²²⁶.

Outras discussões sobre as reformações em sólidos, tanto imediatas como as de recozimento, assim como alguns tratamentos matemáticos mais explícitos, podem ser encontradas em outras revisões^{209, 213, 227-234}.

V. APLICAÇÕES DAS CONSEQÜÊNCIAS QUÍMICAS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES

Os parágrafos seguintes objetivam ilustrar, por meio de vários exemplos, o alcance do estudo das Conseqüências Químicas das Transformações Nucleares, tanto sob o ponto de vista químico, como das outras áreas relacionadas com este campo de pesquisa.

Desde os trabalhos de Szilard e Chalmers²³⁵, nos quais separaram o isótopo radioativo ${}^{128}\text{I}$, na forma de iodeto, do isótopo de iodo natural ${}^{127}\text{I}$, após a indução da reação nuclear ${}^{127}\text{I}(n, \gamma) {}^{128}\text{I}$ em compostos que continham ligações C-I, separações similares têm sido utilizadas para a preparação de vários outros isótopos radioativos com alta atividade específica.

A atividade específica é a razão entre a quantidade de atividade de um radioisótopo e a massa total (isótopos ativos + inativos) deste elemento presente em uma amostra. O uso de radioisótopos com alta atividade específica é de extrema importância nos estudos de distribuição de substâncias radioativas em seres vivos. Nestes casos, o radionuclídeo deve ser administrado em doses (massas) extremamente pequenas para não afetar a fisiologia do animal ou vegetal sob estudo, mas deve possuir atividade suficiente para ser mensurável.

Há mais de 25 anos, o radiocromo (^{51}Cr), com alta atividade específica, tem sido obtido por irradiação de K_2CrO_4 com nêutrons, procedendo-se, em seguida, à separação química do $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ da grande quantidade de $\text{Cr}(\text{VI})$ do alvo²³⁶⁻²³⁹. Sob esta forma, tal nuclídeo é usado em Medicina Nuclear para aplicações *in vitro* e *in vivo*, em Hidrologia, para medidas do movimento de areia ou do fluxo de grandes volumes de água e em vários outros campos.

Cobre radioativo (^{64}Cu) e outros radioisótopos metálicos com alta atividade específica podem ser produzidos rotineiramente usando-se um quelato estável (por exemplo: ftalocianina de cobre) como alvo²³⁹⁻²⁴¹. Após a irradiação no reator ($^{63}\text{Cu}(n, \gamma) ^{64}\text{Cu}$), as pequenas massas do radiometal podem ser prontamente separadas quimicamente do quelato alvo (presente em relativamente grande quantidade). De modo similar, o isótopo ^{36}Cl , o qual possui uma meia vida muito longa, pode ser obtido com atividade específica quase máxima a partir de $\text{K}_2[\text{ReCl}_6]$ irradiado com nêutrons²⁴².

Este processo de produção de um radionuclídeo com alta atividade específica, pela ruptura de ligações químicas induzidas por transformações nucleares, também foi aplicado nos casos de ^{82}Br ^{243, 244}, ^{76}As ²⁴⁵, ^{59}Fe ^{246, 247}, $^{69\text{m}}\text{Zn}$ ^{248, 249}, ^{203}Hg ^{250, 251} e outros²⁵².

Algumas destas técnicas são de interesse especial para os países que possuem somente reatores de baixo fluxo para fins de produção de radioisótopos. Entretanto, mesmo em países que dispõem de reatores de alto fluxo (nos quais a alta atividade específica pode ser obtida gerando uma alta quantidade de radioisótopo), alguns radioisótopos (ex. ^{64}Cu e ^{36}Cl) são produzidos através da separação dos átomos recuados após a reação nuclear.

Uma outra aplicação interessante é a utilização da transição isomérica na produção do estado fundamental com uma pureza altíssima para uso em padronização ou determinações de meia-vida, como foram demonstradas nos casos do $^{80\text{g}}\text{Br}$ ²⁵³ e $^{82\text{g}}\text{Br}$ ²⁵⁴.

A incorporação de certos radioisótopos, de pequena meia vida (ex.: ^{11}C , ^{15}N , ^{15}O , ^{18}F), em moléculas orgânicas ou bio-orgânicas é um dos maiores desafios do campo de sínteses em química, porque o processo, desde a produção do radioisótopo até a última purificação do composto desejado, precisa ser finalizado muito rapidamente e com alto rendimento radioisotópico.

As reações do átomo de recuo em fase gasosa, produzidas por bombardeamento em aceleradores (ciclotrons), de certas misturas de gases, podem produzir espécies moleculares, radicais ou íons, contendo o átomo radioativo em uma forma utilizável diretamente ou como um intermediário que poderia ser utilizado em sínteses.

Por exemplo, H^{11}CN é prontamente isolado de uma mistura de N_2 e H_2 submetida a ação de átomos de ^{11}C energéticos, obtidos através da reação $^{14}\text{N}(p, \alpha) ^{11}\text{C}$ ²⁵⁵. Este H^{11}CN serve então como um precursor para sínteses rápidas (em uma escala de tempo ao redor da meia vida do ^{11}C , i.e., 20 minutos). Sínteses de vários compostos marcados com radioisótopos de meia vida ainda mais curta (^{13}N : 10 min; ^{15}O : 2 min.) estão também sendo desenvolvidas, usando técnicas de recuo, para uso em Medicina Nuclear e outras aplicações biológicas^{256, 257}.

A marcação direta de moléculas complicadas por substituição de átomos inativos por átomos de recuo de alta energia, dentro de uma molécula, tem sido, a bastante tempo, o objetivo de muitos trabalhos e sujeita à muitas especulações. Com as técnicas atuais, tal marcação pode ser realmente feita. Entretanto, o rendimento com que se obtém a molécula marcada é frequentemente desencorajador, especialmente para moléculas complicadas. Por exemplo, o bombardeamento da vitamina B-12 com átomos de recuo ou átomos acelerados de radiocobalto produz vitamina B-12 marcada, mas com rendimento ao redor de 1%²⁵⁸. Outras moléculas alvo complicadas, submetidas a tratamento idênticos, produzem geralmente (mas não sempre) baixos rendimentos (1-10%)^{259, 260}.

Apesar disto, como muitos estudos estão sendo feitos em vários laboratórios no sentido de se aumentar o rendimento de tais processos, espera-se para breve o desenvolvimento de novos procedimentos que produzam resultados mais satisfatórios.

O estudo das mudanças estruturais e funcionais causadas pela transformação nuclear de radioisótopos incorporados em sistemas biológicos é uma área de grande interesse para a biologia. Por exemplo, quando um átomo de um radioisótopo é colocado em um sítio conhecido em uma molécula de DNA, o decaimento deste átomo pode causar a quebra de uma ou várias ligações naquele sítio. Quebras de fitas simples ("single strand breaks") são prontamente provocadas na estrutura de dupla fita (double strand) do DNA, por decaimento de um átomo de ^3H , ^{32}P ou ^{14}C ²⁰¹. Tal efeito tem sido denominado de "microcirurgia". Como a fita é usualmente reconstituída em uma célula com funcionamento normal, os fatores que afetam sua reconstituição podem ser estudados.

As quebras de fitas duplas ("double-strand breaks"), que não são facilmente estudadas em sítios específicos da molécula, estão sendo agora investigadas por meio de DNA marcado com ^{125}I via 5-iododeoxyuridina radiomarcada²⁶². Tais quebras ocorrem em um sítio conhecido, com probabilidade de cerca de 50% por decaimento do ^{125}I . Um resultado relacionado com o processo de ionização Auger acompanha o decaimento. O principal resultado biológico deste modo de decaimento é uma baixa probabilidade de reconstituição do DNA, o qual tem, geralmente, implicações letais para a célula. A letalidade celular foi interpretada como um fator causado pelo ^{125}I , considerado como um radioisótopo incomumente tóxico, comparado com, por exemplo, o ^3H , ^{32}P e ^{14}C , em cujos decaimentos, geralmente, não estão presentes processos Auger (com a consequente quebra da fita dupla).

A microcirurgia usando átomos quimicamente quentes em sítios conhecidos de macromoléculas biológicas está em expansão, fornecendo informações a respeito dos mecanismos de reconstituição e da letalidade seguida de dano ou quebra de tais moléculas, e ajudando bastante na compreensão destes processos.

Outra aplicação que tem sido considerada de grande interesse e cuja atividade de pesquisa científica também está em expansão por causa da sua relevância no campo tecnológico (produção de energia por meio da fusão nuclear), é a química da implantação de íons, onde espécies iônicas são implantadas em alvos sólidos, por impactos de alta energia. No momento, a maior parte dos países desenvolvidos está desenvolvendo muitos programas de pesquisa no sentido de se estudar os efeitos químicos provocados pelo bombardeamento de espécies de ultra-alta energia (similar ao plasma produzido por fusão através de espécies de alta energia) em alvos sólidos. Tais experiências se constituem na primeira barreira a ser vencida para o desenvolvimento de sistemas que pudessem servir como "recipientes" para uma reação nuclear de fusão, controlada.

Além de todas estas aplicações, as investigações sobre os efeitos químicos das transformações nucleares provavelmente é a melhor maneira de se treinar radioquímicos versáteis. Esta observação é particularmente importante tendo-se em vista que, com os recentes desenvolvimentos nas áreas de produção de radioisótopos, Medicina Nuclear e pesquisa de medicamentos radiomarcados, muitos pesquisadores com bom treinamento e especialização em diquímica são procurados.

AGRADECIMENTOS

Os autores expressam sua gratidão aos Srs. William Kalaf e Luiz Carlos Pinheiro pela datilografia e ao Sr. Celso Craveiro Gusmão pela confecção dos desenhos.

Aos Professores Antonio Luiz Pires Valente e Oswaldo Luiz Alves, nossos agradecimentos pelos valiosos comentários.

- ¹¹⁶M. Vlatković e A. H. W. Aten, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **24**, 139 (1962).
- ¹¹⁷N. K. Aras, B. Kahn e C. D. Coryell, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 527 (1965).
- ¹¹⁸W. P. Herr, *Z. Elektrochem.*, **56**, 911 (1952).
- ¹¹⁹G. K. Schweitzer e D. L. Wilhelm, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **3**, 1 (1956).
- ¹²⁰T. Bădică, A. Gelberg, S. Salageanu, E. Ianovici e N. G. Zaitseva, *Radiochim. Acta*, **16**, 36 (1971).
- ¹²¹K. Yoshihara e H. Kudo, *J. Chem. Phys.*, **52**, 2950 (1970).
- ¹²²K. Yoshihara, A. Fujita e T. Shiokawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1733 (1977).
- ¹²³K. Yoshihara e T. Mizusawa, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **9**, 263 (1972).
- ¹²⁴D. S. Billington e J. H. Crawford, "Radiation Effects in Solids", Princeton University Press, Princeton, 1961.
- ¹²⁵J. B. Gibson, A. N. Goland, M. Milgram e G. H. Vineyard, *Phys. Rev.*, **120**, 1229 (1960).
- ¹²⁶M. T. Robinson, K. Rössler e I. M. Torrens, *J. Chem. Phys.*, **60**, 680 (1974).
- ¹²⁷C. H. Collins e K. E. Collins em "Chemical and Physical Effects of Nuclear Transformations in Solids", G. Harbottle e A. G. Maddock, ed., North-Holland Publishing, Amsterdam, 1979.
- ¹²⁸W. F. Libby, *J. Am. Chem. Soc.*, **62**, 1930 (1940).
- ¹²⁹G. E. Boyd e Q. V. Larsen, *J. Am. Chem. Soc.*, **90**, 254 (1968).
- ¹³⁰D. J. Apers e G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, **1**, 188 (1963).
- ¹³¹D. J. Apers, K. E. Collins, C. H. Collins, Y. F. Ghoss e P. C. Capron, *Radiochim. Acta*, **3**, 18 (1964).
- ¹³²C. H. Collins, K. E. Collins, Y. F. Ghoss e D. J. Apers, *Radiochim. Acta*, **4**, 211 (1965).
- ¹³³M. Hillman, C. K. Kin, E. Shibata e A. J. Weiss, *Radiochim. Acta*, **9**, 212 (1968).
- ¹³⁴G. Duplatre e J. I. Vargas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **39**, 1 (1977).
- ¹³⁵G. Harbottle e N. Sutin, *J. Phys. Chem.*, **62**, 1344 (1958).
- ¹³⁶H. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **27**, 1745 (1965).
- ¹³⁷H. Müller em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 259.
- ¹³⁸K. E. Collins e G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, **3**, 21 (1964).
- ¹³⁹J. Shankar K. S. Venkateswarlu e M. Lal em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 417.
- ¹⁴⁰A. G. Maddock e M. M. de Maine, *Can. J. Chem.*, **34**, 275 (1956).
- ¹⁴¹L. L. Williams, N. Sutin e J. M. Miller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **19**, 175 (1961).
- ¹⁴²R. F. C. Claridge e A. G. Maddock, *Trans. Faraday Soc.*, **57**, 1 (1961).
- ¹⁴³T. Andersen e A. G. Maddock, *Nature (London)*, **194**, 371 (1962).
- ¹⁴⁴K. E. Collins e G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, **3**, 29 (1964).
- ¹⁴⁵T. Andersen e K. Olesen, *Trans. Faraday Soc.*, **61**, 781 (1965).
- ¹⁴⁶R. R. Williams, *J. Phys. Colloid. Chem.*, **52**, 603 (1948).
- ¹⁴⁷F. Baumgärtner e A. G. Maddock, *Trans. Faraday Soc.*, **63**, 714 (1968).
- ¹⁴⁸M. I. Stamouli, "Effect of Radiative Neutron Capture in Chromates", tese de doutoramento, University College, Cambridge (Inglaterra), 1971.
- ¹⁴⁹K. E. Collins e J. E. Willard, *J. Chem. Phys.*, **37**, 1908 (1962).
- ¹⁵⁰J. W. Cobble e G. E. Boyd, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 1282 (1952).
- ¹⁵¹G. Harbottle, *J. Chem. Phys.*, **22**, 1083 (1954).
- ¹⁵²T. Andersen e A. G. Maddock, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 1641 (1963).
- ¹⁵³T. Andersen, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2625 (1963).
- ¹⁵⁴V. Káčena e A. G. Maddock em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 255.
- ¹⁵⁵R. F. C. Claridge e A. G. Maddock, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 935 (1963).
- ¹⁵⁶N. Getoff em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 279.
- ¹⁵⁷J. C. Machado, R. M. Machado e J. I. Vargas em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 195.
- ¹⁵⁸N. Getoff, *Nature (London)*, **199**, 593 (1963).
- ¹⁵⁹J. R. Bolton e K. J. McCallum, *Can. J. Chem.*, **35**, 761 (1975).
- ¹⁶⁰J. Shankar, A. Nath e S. P. Vaish, *Radiochim. Acta*, **4**, 162 (1965).
- ¹⁶¹S. J. Yeh, N. Shibata, H. Amano, K. Yoshihara, M.-H. Yang, P.-Y. Chen, C.-N. Ke e H. Kudo, *J. Nucl. Sci. Tech. (Tokyo)*, **6**, 75 (1969).
- ¹⁶²T. Andersen e A. G. Maddock, *Trans. Faraday Soc.*, **59**, 2362 (1963).
- ¹⁶³S. M. Milenković e A. G. Maddock, *Radiochim. Acta*, **8**, 222 (1967).
- ¹⁶⁴T. Costea, I. Negoescu e G. Podeanu, *Radiochim. Acta*, **16**, 86 (1971).
- ¹⁶⁵M. Cogneau, G. Duplatre e J. I. Vargas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 3021 (1972).
- ¹⁶⁶K. E. Collins, trabalho não publicado.
- ¹⁶⁷I. G. Campbell e C. H. W. Jones, *Radiochim. Acta*, **9**, 71 (1968).
- ¹⁶⁸H. R. Groening e G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, **14**, 109 (1970).
- ¹⁶⁹A. H. W. Aten, Jr., M. Lindner-Groen e L. Lindner em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 2, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 125.
- ¹⁷⁰R. E. Ackerhalt e G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, **17**, 126 (1972).
- ¹⁷¹H. Müller, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **31**, 1579 (1969).
- ¹⁷²A. Nath, K. Rao e V. G. Thomas, *Radiochim. Acta*, **3**, 134 (1964).

- 173 M. D. Scanlon e K.E. Collins, *Radiochim. Acta*, 15, 141 (1971).
- 174 A. Zuber, H. B. Raucher, J. M. Miller e N. Sutin em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 359.
- 175 P. Dimotakis e A. G. Maddock em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 365.
- 176 J. L. Bonte e D. S. Martin, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1481 (1977).
- 177 A. V. Bellido e D. R. Wiles, *Radiochim. Acta*, 12, 94 (1969).
- 178 R. Bell, K. Rössler, G. Stöcklin e S. R. Upadhyay, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 461 (1972).
- 179 F. M. Lanças, "Efeitos Químicos das Transformações Nucleares em $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ ", tese de mestrado, Universidade Estadual de Campinas (Brasil), 1978.
- 180 J. S. Shankar, V. G. Thomas e A. Nath em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 383.
- 181 A. Rusi e S. Ionescu, *Radiochim. Acta*, 3, 137 (1964).
- 182 H. Kudo e K. Yoshihara, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 2845 (1970).
- 183 J. H. Green, G. Harbottle e A. G. Maddock, *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1413 (1953).
- 184 J. Shankar, K. S. Venkateswarlu e A. Nath em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 309.
- 185 T. Costea, "Influence des défauts cristallins sur la réactivité chimique des atomes de recul dans des composés oxygénés du chrome", tese de doutoramento, Université d'Orsay (França), 1968.
- 186 A. G. Maddock, F. E. Treloar e J. I. Vargas, *Trans. Faraday Soc.*, 59, 924 (1963).
- 187 G. Harbottle e N. Sutin em "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol. 1, H. J. Emekús e A. G. Sharpe, ed., Academic Press, New York, 1959, p. 267.
- 188 V. Vand, *Proc. Phys. Soc. (London)*, 55, 222 (1943).
- 189 W. Primak, *Phys. Rev.*, 100, 1677 (1955).
- 190 T. Costea, I. Negoescu e G. Podeanu, *Radiochim. Acta*, 16, 91 (1971).
- 191 T. Costea, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 27 (1961).
- 192 K. Yoshihara e G. Harbottle, *Radiochim. Acta*, 1, 68 (1963).
- 193 K. Yoshihara e H. Ebihara, *J. Chem. Phys.*, 45, 896 (1966).
- 194 I. Gainar e A. Ponta, *Rev. Roumaine Phys.*, 13, 887 (1968).
- 195 W. L. Brown, R. C. Fletcher e S. Machlup, *Phys. Rev.*, 90, 709 (1953).
- 196 N. F. Mott, *Trans. Faraday Soc.*, 43, 429 (1947).
- 197 A. G. Maddock, e J. I. Vargas, *Nature (London)*, 184, 1931 (1959).
- 198 J. M. P. Cabral e A. G. Maddock, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 29, 1825 (1967).
- 199 A. Nath, *Indian J. Chem.*, 2, 332 (1964).
- 200 T. Andersen e G. Sorensen, *Trans. Faraday Soc.*, 62, 3427 (1962).
- 201 G. Podeanu e T. Costea, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 6, 57 (1971).
- 202 S. M. Milenković e S. R. Veljković, *Radiochim. Acta*, 8, 146 (1967).
- 203 Y.-C. Lin e D. R. Wiles, *Radiochim. Acta*, 13, 43 (1970).
- 204 K. S. Venkateswarly, "Rethinking in recoil chemistry of cobalt (III) complexes: a New interpretation", Government of India Atomic Energy Commission Report B.A.R.C. - 446, 1969.
- 205 P. N. Dimotakis e M. I. Stamouli, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 23 (1968).
- 206 K. E. Collins em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1965, p. 421.
- 207 R. M. Machado, "Contribution à l'étude des conséquences chimiques de la réaction (n, γ) dans le tri-acétylacetonate de Co(III)", tese de doutoramento, Université de Grenoble (França), 1968.
- 208 A. Nath, S. Khorana, P. K. Mathur e S. Sarup, *Indian J. Chem.*, 4, 51 (1966).
- 209 A. Nath em "Radiochemistry", vol. 2, G. W. A. Newton, ed., The Chemical Society, London, 1975, p. 74.
- 210 K. S. Venkateswarlu e K. Kishore, *Radiochim. Acta*, 15, 70 (1971).
- 211 T. Costea e G. Podeanu, *Radiochim. Acta*, 10, 53 (1968).
- 212 T. Costea, I. Negoescu e G. Podeanu, *Radiochim. Acta*, 14, 87 (1970).
- 213 H. Müller, *Angew. Chem., Ind. Ed. Engl.*, 6, 133 (1967).
- 214 S. Kaucić e M. Vlatković, *Croat. Chem. Acta*, 35, 305 (1963).
- 215 E. Lazzarini e A. L. Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 657 (1976).
- 216 G. Duplatre, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1769 (1976).
- 217 S. Khorana e D. R. Wiles, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33, 1589 (1971).
- 218 B. Mahieu, D. J. Apers e P. C. Capron, *Radiochim. Acta*, 16, 100 (1971).
- 219 C. H. Collins, R. E. Ackerhalt e K. E. Collins, *Radiochim. Acta*, 17, 73 (1972).
- 220 R. E. Ackerhalt, C. H. Collins e K. E. Collins, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1459 (1971).
- 221 C. H. Collins e K. E. Collins, *Nature Phys. Sci.*, 232, 109 (1971).
- 222 E. Lazzarini e A. L. Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1233 (1977).
- 223 J. Shankar, "Hot atom chemistry: annealing of recoil damage and solid state isotopic exchange in cobalt complexes", Government of India Atomic Energy Commission Report B. A. R. C. - 348, 1968.
- 224 A. G. Maddock e K. E. Collins, *Can. J. Chem.*, 46, 3924 (1968).
- 225 P. Güttlich, K. Frölich e S. Odar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 621 (1971).
- 226 H. Sano, M. Harada e K. Endo, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 51, 2583 (1978).
- 227 G. Harbottle em "Annual Reviews of Nuclear Science", vol. 15, E. Segrè, ed., Annual Reviews, Inc. Palo Alto, 1965, p. 89.
- 228 I. Gainar, *St. Cerc. Chim. (Roumânia)* 14, 275 e 331 (1966).
- 229 T. Stchouzkoy, *Rev. Chim. Minerale*, 5, 683 (1968).
- 230 G. W. A. Newton em "Radiochemistry", vol. 1, G. W. A. Newton, ed., The Chemical Society, London, 1972, p. 1.
- 231 B. Mahieu, D. J. Apers e P. C. Capron, *Rev. Quest. Sci.*, 143, 223 e 335 (1972).
- 232 A. G. Maddock em "MTP International Review of Science, Inorganic Chemistry, Series Two, Radiochemistry", vol. 8, A. G. Maddock, ed., Butterworths, London, 1975, p. 273.
- 233 P. Glentworth em "Radiochemistry", vol. 2, G. W. A. Newton, ed., The Chemical Society, London, 1975, p. 114.
- 234 A. G. Maddock em "Physical Chemistry: An Advanced Treatise, Reactions in Condensed Phases", vol. 7, H. Eyring, ed., Academic Press, New York, 1975, p. 473.
- 235 L. Szilard e T. A. Charlmers, *Nature (London)*, 134, 462 (1934).
- 236 J. I. Vargas, M. G. Alvarenga e E. de A. Pimentel em "Inter-american Symposium on Peaceful Application of Nuclear Energy", vol. 2, Organization of American States, Mexico City, 1963, p. 35.
- 237 N. Shibata, H. Amano, K. Yoshihara e H. Ebihara, *Atompraxis*, 15, 43 (1969).
- 238 C. N. Ke, S. J. Yeh e M. H. Yang, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 25, 17 (1976).

- ²³⁹ "Radioisotope Production and Quality Control" Technical Report Series no. 128, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971.
- ²⁴⁰ H. Ebihara, *Radiochim. Acta*, **6**, 120 (1966).
- ²⁴¹ K. E. Collins, J. C. Catral, W. T. Toh, S. D. Detera e P. A. Kapauan, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **11**, 303 (1972).
- ²⁴² R. Bell e G. Stöcklin, *Radiochim. Acta*, **13**, 57 (1970).
- ²⁴³ G. E. Boyd, J. W. Cobble e S. Wexler, *J. Am. Chem. Soc.*, **74**, 237 (1952).
- ²⁴⁴ M. Anbar e P. Neta, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **14**, 634 (1963).
- ²⁴⁵ N. Saito, M. Furukawa e I. Tominaga, *J. Chem. Phys.*, **27**, 1432 (1957).
- ²⁴⁶ D. Naumann e S. Riedel, *Kernenergie*, **2**, 1122 (1959).
- ²⁴⁷ C. Chang e C. Lin, *J. Chin. Chem. Soc. (Taipei)*, **11**, 14 (1964).
- ²⁴⁸ W. Herr, *Z. Naturforsch.*, **7B**, 201 (1952).
- ²⁴⁹ B. R. Payne, P. Scargill e G. B. Cook em "Radioisotopes in Scientific Research", vol. 2, Pergamon Press, London, 1957, p. 154.
- ²⁵⁰ C. Heitz, *Bull. Soc. Chim. (France)*, 2442 (1967).
- ²⁵¹ K. E. Collins e C. H. Collins, *Nucl. Appl.*, **5**, 140 (1968).
- ²⁵² G. Harbottle e M. Millman em "Radioisotope Production and Quality Control", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971, p. 617.
- ²⁵³ K. E. Collins, C. H. Collins, P. A. Kapauan, Q. O. Navarro, A. F. Kapauan e G. P. Gennaro, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **34**, 2971 (1972).
- ²⁵⁴ K. E. Collins, C. H. Collins, P. A. Kapauan, A. F. Kapauan, R. Kuloh, A. Taufiq e P. Amin Singgih, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, **13**, 169 (1973).
- ²⁵⁵ D. R. Christman, R. D. Finn, K. I. Karlstrom e A. P. Wolf, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **26**, 435 (1975).
- ²⁵⁶ D. L. Silvester em "Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1973, p. 197.
- ²⁵⁷ A. P. Wolf em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, 1975, p. 271.
- ²⁵⁸ A. G. Maddock e F. P. Coelho, *J. Chem. Soc.*, 4702 (1954).
- ²⁵⁹ A. Black e A. Morgan, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **21**, 5 (1970).
- ²⁶⁰ E. Lebowitz, P. Richards e J. Baranosky, *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, **23**, 392 (1972).
- ²⁶¹ L. E. Feinendegen em "Hot Atom Chemistry Status Report", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1975, p. 285.
- ²⁶² A. Schmidt e G. Hotz, *Int. J. Rad. Biol.*, **24**, 307 (1973).

* Universidade de São Paulo – Instituto de Física e Química de São Carlos – Departamento de Química e Física Molecular – CP 369 – 13560 – São Carlos – SP.

† Para conferir maior flexibilidade ao texto e evitar que o leitor seja obrigado a recorrer à Parte I deste artigo (*Química Nova*, **2**, 4 (1979)), as referências citadas nesta Parte II serão iniciadas pelo número 116 e incluirão algumas das referências já citadas na anterior.

ARTIGO

ORDENS DE REAÇÃO E COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

Willy Günter Engel

Instituto de Matemática
Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Rua Prof. Sarmiento Leite, 425
90000 – Porto Alegre, RS, Brasil

(Recebido em 15/03/1979)

1. INTRODUÇÃO

A completa independência das ordens de reação dos coeficientes estequiométricos usualmente é considerada como um fato empírico em Cinética Química, o que é amplamente ilustrado por textos de inúmeros autores tais como Laidler¹, Frost e Pearson², Benson³, Amdur e Hammes⁴, Stevens⁵, King⁶, Dawson⁷, Emanuel e Knorre⁸, Cremer e Pahl⁹, Kehlen, Kuschel e Sackmann¹⁰, Christen¹¹, Glasstone¹², More¹³, Castellan¹⁴, Rosenbaum¹⁵, Duffey¹⁶, Rose¹⁷, Ulich e Jost¹⁸, Eucken e Wicke¹⁹, e outros. Dentro deste contexto, Denbigh²⁰ e outros^{21,22} mostram que as restrições termodinâmicas relativas à forma permissível das equações cinéticas são menos restritivas do que muitas vezes é suposto. Por outro lado, embora seja dada por Aris²³ uma prova puramente matemática e um tanto esotérica da equivalência das *cinéticas* descrevendo o mesmo conjunto de reações, o tratamento abaixo é estabelecido de maneira bem mais simples, mostrando que a mencionada independência possui um caráter puramente racional, isto é, não empírico, independente da experiência.

2. UM TEOREMA SOBRE ORDENS DE REAÇÃO E COEFICIENTES ESTEQUIOMÉTRICOS

A equação estequiométrica de uma reação quimicamente irreversível pode ser escrita empregando um número teoricamente infinito de conjuntos finitos e não vazios de coeficientes positivos, não necessariamente inteiros $\{a, b, \dots, m, n, \dots\}$, $\{a', b', \dots, m', n', \dots\}$, ...:



Suponhamos que uma reação quimicamente irreversível obedeça à assim chamada *lei da ação das massas* e que o conceito de *ordem de reação* possua para ela um significado bem definido, como é conhecido da Cinética Química. Então a *velocidade* v da reação (1) pode ser expressa por²⁴

$$v = -\frac{1}{a} \frac{d[A]}{dt} = -\frac{1}{b} \frac{d[B]}{dt} = \dots = k[A]^\alpha [B]^\beta \dots (3),$$