

A HISTÓRIA DO ELEMENTO 84, O POLÔNIO — A QUÍMICA NO DESENVOLVIMENTO DA ENERGIA NUCLEAR —

Jacques Danon

Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, Wenceslau Braz 71

Rio de Janeiro, RJ — Brasil

(Recebido em 13/07/78)

A QUÍMICA NO DESENVOLVIMENTO DA ENERGIA NUCLEAR

Pierre e Marie Curie, após verificarem que os minérios de urânio apresentavam uma radioatividade mais intensa que a correspondente a quantidade de urânio que encerravam, empreenderam a separação de novas substâncias hipotéticas e radioativas. O método seguido foi efetuar a separação dos diversos elementos do mineral e acompanhar no eletroscópio a radioatividade das frações obtidas. Assim, em 13 de Julho de 1898* observaram eles que uma fração muito mais ativa que o urânio se concentrara com os sulfetos precipitáveis.

De uma fração 19.000 vezes mais ativa que o urânio foi extraído juntamente com o sulfeto de bismuto um novo elemento que foi chamado de Polonio.

O Polonio, mais tarde identificado como sendo o elemento 84, teve um papel destacado em toda época clássica da radioatividade, em consequência de suas peculiaridades físicas e químicas.

O Polonio é um homólogo superior do Telúrio, e o isótopo natural de vida mais longa é o Polonio 210 com período de 138 dias. Este isótopo emite radiação alfa, essencialmente mono-energética de 5,3 Mev acompanhada de fraquíssima radiação gama. Ele não dá filiação radioativa sendo seu descendente um isótopo estável do chumbo. Estas características faziam do Polonio um elemento ideal para a obtenção de fontes de radiação alfa seja para o estudo deste tipo de radiação como para a realização de transmutações nucleares, após a descoberta de Rutherford.

Do ponto de vista químico o Polonio apresentava características muito peculiares. Em primeiro lugar é um elemento do qual não se conhece isótopo estável. Vinha preencher a casa 84 da tabela periódica e era importante verificar se suas propriedades correspondiam às previstas para o Eka-Telúrio. Entretanto os métodos químicos usuais não poderiam ser utilizados em tais investigações, pois as quantidades disponíveis do elemento eram absolutamente imponderáveis. A balança deixava aqui de ser o instrumento fundamental para ser substituída pelo eletroscópio e mais tarde por outros detectores da radioatividade. Procurava-se deste modo estabelecer métodos de separação, purificação e reações entre materiais ponderáveis que fornecessem resultados para ínfimas quantidades de matéria.

Por outro lado, quando se dispunha de quantidades maiores de Polonio, da ordem do milésimo de miligrama, as propriedades físicas e químicas do elemento eram perturbadas pela forte ionização produzida pelas partículas alfa. Basta para tanto notar que 10^{-6} gramas de Polonio 210 emitem cerca de 5×10^8 partículas alfa por segundo. Em solução aquosa, tal radiação é suficiente para decompor a água em hidrogênio e oxigênio.

Marie Curie e os pesquisadores da época se preocuparam fundamentalmente em estabelecer métodos analíticos para obtenção de fontes de polonio e ao mesmo tempo caracterizar a fisionomia química do elemento.

Para quantidades invisíveis de elemento as reações usuais de precipitação não podem ser utilizadas. O método adequado é o da coprecipitação que consiste em ajuntar a solução radioativa um elemento ponderável que quando precipitado carrega consigo o radioelemento. Foi observado que em geral a coprecipitação é mais efetiva quando o elemento adicionado tem propriedades químicas semelhantes às do radioelemento investigado. Para o caso do Polônio, elementos como o Telúrio ou o bismuto são os coprecipitantes indicados.

Por este método foi possível determinar algumas das propriedades gerais do Polônio. Do mesmo modo que o bismuto, ele forma compostos facilmente hidrolisáveis, que formam precipitado por H_2S em meio ácido, formam pirogalato insolúvel, são reduzíveis por redutores enérgicos como o $SnCl_2$ ou SO_2 , hidrazina, etc. Estas propriedades são comuns ao Telúrio, e portanto não permitiam prever se a valência do polônio era +3 como a do bismuto ou +4 como a do Telúrio. Aliás, pela sua posição na classificação periódica poderia o Polônio apresentar as valências -2, +2, +4 e +6, em analogia com seus homólogos inferiores. Como investigar as valências de um elemento em quantidades imponderáveis?

Os métodos de formação de cristais mistos verdadeiros, baseados nas leis do isomorfismo, podem dar indicações sobre a questão da valência de um elemento. Assim, por exemplo, os elementos tetravalentes como o Te, o Sn, a Pt e o Pb formam compostos insolúveis da forma $K_2[M_{IV}Cl_6]$ em meio de HCl concentrado.

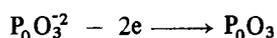
Os elementos trivalentes como o irídio formam compostos da forma K_2IrCl_6 . As investigações de Guillot com este composto e o Polônio não deram evidências conclusivas para a existência de uma trivalência do radioelemento.

A existência de um hidreto volátil de Polônio comprovada por Hevesy pela redução do elemento em solução de HCl pelo magnésio metálico sugeria a possibilidade da valência -2.

Os estudos da formação de depósitos eletroquímicos de Polônio, orientados a princípio para a obtenção de fontes de Polônio em alto grau de pureza, deram importantes contribuições para o conhecimento da química deste elemento.

* Nota do Editor: numa rara coincidência o Prof. Jacques Danon entregou-me pessoalmente este Artigo no exato dia que se completava o 80º aniversário da descoberta do Polônio em 13 de julho de 1898.

A existência de dois potenciais críticos de deposição bem definidos, um em meio neutro e outro em meio redutor indicava a existência de dois estados de oxidação positivos diferentes. Por outro lado, a formação de depósito anódico de Polônio obtida em meio alcalino sugeria a possibilidade da hexavalência do radioelemento, interpretada na reação:



Conferência Solvay em 1911. À direita de Maria Curie, vê-se Perrin e à sua esquerda, Poincaré. Atrás dela, encontra-se Rutherford; à esquerda deste estão: Kamerlingh Onnes, Einstein e Langevin.

Até recentemente a questão da bi ou trivalência do Polônio foi objeto de discussão. Trabalhos recentes provaram a existência de um estado bivalente relativamente estável, sem contudo excluir a possibilidade de valência +3 em certos compostos do Polônio.

A maioria das operações com quantidades muito reduzidas de matéria se efetuam em solução aquosa. Importa em consequência conhecer a situação do elemento na fase aquosa, se está em estado iônico ou coloidal, complexado ou livre etc. Uma técnica simples e direta que pode fornecer informações neste sentido é a investigação da migração iônica no campo elétrico. As experiências com Polônio revelaram que ele forma complexos de carga negativa em praticamente todos os meios investigados, mesmo com ligantes até então considerados não complexantes como o nitrato.

Estes métodos forneceram assim uma caracterização geral da conduta química do Polônio.

Em 1949 foi tornado público o trabalho de G. T. Seaborg e A. Wahl sobre a química do Neptunio e Plutônio realizado no início de 1942 quando se iniciaram os trabalhos para a fabricação de armas nucleares. Os trabalhos com o Plutônio foram efetuados inicialmente com o isótopo 238, de 89,6 anos de período, que emite radiação alfa de 5,4 Mev de energia. Vimos que este radioelemento artificial se apresenta com características radioativas semelhantes as do Polônio 210. Entretanto, suas propriedades químicas diferem fundamentalmente das do Polônio.

Pela posição esperada na classificação periódica dos elementos o Plutônio, elemento 94, deveria ser um eka-ósmio, homólogo superior do ósmio.

Verificou-se que o Plutônio apresentava pelo menos dois estados de oxidação em solução: na presença de redutores ele é coprecipitado pelos fluoretos de elementos trivalentes o que não ocorre na presença de oxidantes. No estado oxidado, formava iodato insolúvel, assim como o hidróxido. Os sulfetos são solúveis em ácido diluído. A presença ou ausência de redutores não permitia a obtenção de depósitos por via eletroquímica, indicando um elemento fortemente eletropositivo. Uma verificação importante foi a de que Plutônio não forma tetróxido volátil como o ósmio ou o rutênio.

Experiências de migração em campo elétrico indicaram que no estado reduzido o Plutônio não é praticamente complexado por nenhum ligante, enquanto que no estado oxidado ele forma complexos com nitrato, cloreto, sulfato, etc.

A oxidação enérgica das soluções de Plutônio conduzia ainda a evidência de um terceiro estado de oxidação, cujas propriedades químicas assemelhavam-se as do urânio sob a forma de uranila.

Concluiu deste modo Seaborg e colaboradores por uma semelhança entre o estado de valência inferior do plutônio e os elementos das terras raras trivalentes, com o tório e o cério tetravalentes para o estado intermediário e com o urânio hexavalente no estado de oxidação superior. Posteriormente foi encontrada uma outra valência intermediária, +5.

Nestes trabalhos Seaborg lembra a sugestão de Niels Bohr de que no último período da classificação periódica apareceria um grupo análogo ao das terras raras. Na estrutura eletrônica destes novos elementos transurânicos os elétrons da camada externa em vez de ocuparem orbitais 6 d vão preencher os níveis 5 f. Deste modo os elementos apresentam semelhança química horizontal, como no caso das terras raras. A esta nova família, Seaborg chamou de Actíneos, admitindo que o primeiro membro da série seja o elemento 81, Actínio.

Logo a seguir Cuningham e Werner estudaram as propriedades de outro isótopo do Plutônio, o 239, de 83.000 anos de período sobre 5×10^{-5} gramas do elemento e confirmaram praticamente todos os resultados obtidos anteriormente por Seaborg. Estes resultados forneceram as bases para os processos industriais de separação e purificação do Plutônio obtido nos reatores nucleares, nos quais dezenas de quilogramas são processados. Foram então as técnicas desenvolvidas no estudo do Polônio e de outros radioelementos naturais que permitiram a determinação das propriedades químicas do Plutônio. É verdade que quando foi necessário purificar grandes quantidades de Plutônio novos métodos foram elaborados como veremos mais adiante.

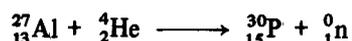
As fontes de Polônio preparadas cuidadosamente pelos métodos químicos permitiram a descoberta de uma partícula de importância fundamental, na energia nuclear, o nêutron. O bombardeio de elementos leves como berilo por partículas alfa produz nêutrons, de acordo com a reação.



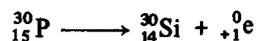
Foram assim construídas as chamadas fontes de Po-Be ou de Ra-Be, misturando intimamente o radioelemento com o berilo. Até hoje estas fontes são de muita utilidade nos estudos de física e química nucleares.

Ainda graças as fontes de Polônio foi feita uma descoberta fundamental na ciência nuclear. Em 1934, Frederic e Irene Joliot-Curie descobriram a radioatividade artificial, e pela qual obtiveram o prêmio Nobel de Química.

Marie Curie acumulara em seu laboratório quantidades relativamente elevadas de Polônio tendo em vista o estudo das propriedades do elemento e a obtenção de fortes fontes de radiação. Assim é que no laboratório Curie dispunha-se de fontes intensas para o estudo das reações nucleares. Nesta época, já se conhecia o elétron positivo e se sabia que certos elementos como o alumínio quando bombardeado por partículas alfa emitia positrons. Foi quando F. Joliot e Irene Curie observaram que após o bombardeamento a emissão de positrons decrescia exponencialmente com o tempo de modo análogo ao decréscimo dos radioelementos naturais. Interpretaram eles este fato como sendo consequência de uma transmutação nuclear do Alumínio produzindo um novo núcleo que é radioativo:



Este fósforo radioativo se desintegra de acordo com a reação:

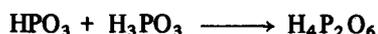


Nesta ocasião foi fornecida a primeira prova química da transmutação nuclear: o alumínio irradiado foi dissolvido em HCl e constatou-se que os gases produzidos eram acompanhados de radioatividade. Como é sabido, esta acompanhava os átomos de fósforo 30 que se tinham combinado ao hidrogênio formando o PH_3 gasoso.

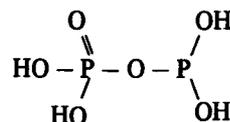
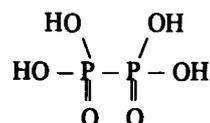
Esta descoberta fundamental marca talvez mais que a da fissão do urânio, o início da chamada era atômica. Assim como para o carvão e o petróleo em que a química dos derivados do alcatrão e a petroquímica invadiram todos os domínios da tecnologia e da ciência, os isótopos radioativos são hoje aplicados nos mais variados campos da atividade humana e sua importância cresce vertiginosamente.

Uma das aplicações fundamentais dos isótopos radioativos é a dos indicadores ou traçadores. Esta aplicação baseia-se no fenômeno de isotopia, que nos garante (dentro de exceções para elementos de pequena massa) a identidade de conduta química entre os isótopos. É instrutivo recordar como foi descoberto o método dos indicadores, por Hevesy e Paneth em 1912. Nesta época Rutherford em Manchester tinha encarregado Hevesy de efetuar a separação entre RaD e chumbo. Hoje sabemos que isto não é possível pelos métodos utilizados na época pois o RaD é um isótopo do chumbo. Hevesy tentou várias dezenas de processos e evidentemente não conseguiu. Já que o RaD acompanhava o chumbo em todas as modificações que este sofria, ocorreu a Hevesy juntamente com Paneth a idéia de adicionar o radioelemento quando se desejasse investigar as propriedades do chumbo, sendo o RaD facilmente detectado pelas radiações que emite. Esta é a idéia básica do método dos indicadores radioativos que, como dissemos anteriormente, baseia-se na identidade de propriedades químicas dos isótopos.

Uma aplicação típica do método é, por exemplo, a da determinação da estrutura do ácido hipofosfórico $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$. Este ácido é formado pela adição de ácido metafosfórico HPO_3 ao ácido fosforoso H_3PO_3 :



Dois estruturas são possíveis para o $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_6$, uma com os átomos de fósforo pentavalentes e outra assimétrica, tendo os dois átomos de fósforo valências diferentes.



A decisão desta estrutura foi facilmente resolvida sintetizando-se o $H_4P_2O_6$ com um dos ácidos HPO_3 ou H_3PO_3 marcado com fósforo radioativo. Após a síntese, o ácido hipofosfórico é dissociado nos ácidos que o originaram. Se a molécula de $H_4P_2O_6$ for simétrica os dois átomos de fósforo que ela contém são indistinguíveis e, portanto, a radioatividade que originalmente marcava um só dos átomos aparecerá em ambos após a dissociação. Caso contrário, encontraremos o fósforo radioativo no mesmo ácido marcado inicialmente. Realmente as experiências indicam que a estrutura assimétrica é a verdadeira. O uso dos isótopos como indicadores estende-se aos mais variados domínios científicos e técnicos, sendo que muitos problemas só podem ser resolvidos por este método. Além desta aplicação, os isótopos são utilizados como fontes de radiação. Um aspecto deste tipo de aplicação decorre da facilidade e sensibilidade dos métodos de medida das radiações: podemos detectar níveis de líquidos, fugas em tubulações, movimento de areias submarinas, etc., marcando convenientemente os materiais com radioisótopos que emitam radiações penetrantes. Um outro aspecto mais promissor baseia-se nas propriedades das radiações.

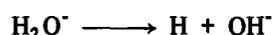
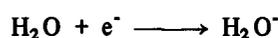
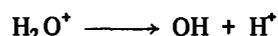


Pierre e Maria Curie pouco tempo após o casamento.

Neste domínio já são bem conhecidas as aplicações biológicas na radioterapia anteriormente feitas com o radium e hoje com cobalto 60. A radiografia industrial com fontes de radiação gama é outro exemplo deste tipo de aplicação.

Devemos aqui destacar o domínio das ações químicas das radiações. O efeito de altas doses de partículas ionizantes sobre a água foi investigado em 1910 por A. Debiere com Polônio. Já nesta época Debiere emitiu a hipótese de que na água irradiada formam-se radicais livres que explicam sua alta reatividade.

O mecanismo da formação de radicais livres na água irradiada foi proposto por Weiss em 1944:



Os efeitos das radiações sobre soluções aquosas são marcantes: reduções e oxidações de sais de ferro e de cério do ácido nítrico, do ácido fosforoso etc. Estas reações são interpretadas como sendo uma consequência da formação dos radicais H e OH na água. No domínio da química orgânica devemos destacar os efeitos de polimerização obtido com a radiação gama e que já encontram aplicações importantes no domínio industrial.

Muitos e variados são os usos dos isótopos e só fizemos aqui mencionar brevemente alguns exemplos. Outros e de muita significação referem-se ao emprego do isótopo como padrão de tempo. Esta utilização é baseada na constância do período de desintegração dos radioelementos, e a idéia desta aplicação foi sugerida por Pierre Curie. A mais famosa é sem dúvida a baseada no Carbono 14, de 5568 anos de período que tem fornecido resultados notáveis à antropologia e história.

A história da descoberta da fissão do núcleo de urânio em 1939 encerra alguns episódios que servem para ilustrar modificações básicas introduzidas pelos químicos no desenvolvimento da energia nuclear.

Irene Joliot-Curie e Pavel Savitch estudaram cuidadosamente a formação de um radioelemento de 3,5 horas de período, formado pelo bombardeio de urânio por neutrons lentos. Este radioelemento tinha propriedades capazes de serem utilizadas para se distinguir se o radioelemento de 3,5 horas era um isótopo do actínio ou do lantânio. As propriedades do actínio são muito semelhantes às das terras raras. Como é sabido a separação entre estes elementos constitui um dos mais difíceis problemas da química. O método clássico empregado era o da cristalização fracionada sendo que certas separações exigiam mais de 15.000 cristalizações. Se Irene Curie e Savitch dispusessem de um método rápido para separar terras raras teriam observado que o radioelemento de 3,5 horas era um isótopo de lantânio e não um de actínio, e teriam assim descoberto o fenômeno de fissão.

O problema da separação das terras raras tornou-se um problema crucial para o desenvolvimento da energia nuclear.



Maria Curie

Devido sua grande tendência a capturar neutrons as terras raras são impurezas dos produtos de fissão é constituído por terras raras e o reprocessamento dos combustíveis exige uma separação cuidadosa destes elementos.

O método elaborado pelos químicos para efetuar o tratamento das terras raras baseia-se no fenômeno de troca iônica com resinas sintéticas. Estas resinas foram preparadas pela primeira vez em 1935 mas somente com o desenvolvimento da química nuclear é que seu emprego se generalizou. Elas são constituídas por polímeros insolúveis que contém grupamentos iônicos móveis que podem ser de natureza catiônica ou aniônica. Se tivermos, por exemplo, uma resina catiônica na forma sódica, que pode ser representada por R-Na, numa solução ácida estabelecer-se-á o equilíbrio:



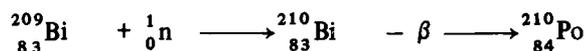
O H^+ é assim retirado da solução e passa para a fase sólida.

Estas resinas são empregadas no método de cromatografia de coluna; o processo de adsorção-desorção do íon na resina é multiplicado por um número muito elevado de vezes. Deste modo se tivermos em solução uma mistura de íons uma pequena diferença na seletividade pela resina será amplificada pelo número elevado de atos elementares e obter-se-á a separação entre os íons.

Por este processo é possível efetuar qualquer tipo de separação, desde que se escolha convenientemente o meio e a resina apropriada. Em particular é muitas vezes necessário complexar os cátions por ligantes orgânicos ou mesmo inorgânicos. Para frisar a importância atual dos processos de troca iônica basta recordar que o urânio produzido nos U.S.A. para energia nuclear é processado por resinas trocadoras. No caso das terras raras é possível em poucas horas efetuar a separação completa entre estes elementos, e em quantidades ponderáveis.

Como vimos, os estudos com Polônio contribuíram para o desenvolvimento da ciência nuclear. Não seria justo terminar sem mencionar a contribuição recente que a ciência nuclear deu para o conhecimento da química do Polônio.

Com o advento dos reatores de alto fluxo de nêutrons foi possível produzir miligramas de Polônio pela reação nuclear:



O estudo com tais quantidades de radioelemento foi realizado em condições de grande dificuldade, bastando lembrar que 1 miligrama de Polônio 210 encerrado num tubo eleva a temperatura do mesmo a 75°C estando o exterior à 25°C. A densidade de radiação é tal que altera o vidro, decompõe a água etc. Apesar destas condições adversas, as investigações conduzidas por W. Bagnall do Centro Atômico de Harwell esclareceram de modo amplo a química do Polônio, de tal modo que este elemento é hoje quase tão conhecido como aqueles que existem normalmente em quantidades ponderáveis.

Não foi sem emoção que aqueles que durante anos trabalharam com quantidades invisíveis do radioelemento vieram a saber das belas colorações dos sais de polônio que são azuis, rosas, amarelos etc.

E, assim como ocorreu com o plutônio, a maioria das conclusões obtidas operando com traços de matéria foram confirmadas pelo trabalho em escala ponderável.

ARTIGO

MODELOS SIMPLES EM MECÂNICA QUÂNTICA

Eduardo M. A. Peixoto

Instituto de Química, Universidade de São Paulo

São Paulo, SP, Cxa. Postal 20.780 - Brasil

(Recebido em 08/08/78)

1. INTRODUÇÃO

A grande maioria dos problemas em mecânica quântica não tem solução analítica exata. No entanto, existem alguns problemas que têm grande interesse em química quântica e que podem ser resolvidos exatamente. Obviamente o átomo de hidrogênio¹ é um destes sistemas. Muitas vezes porém, certos fenômenos complexos podem ser melhor compreendidos quando eles são estudados através de modelos hipotéticos simples para os quais nós podemos resolver exatamente a correspondente equação de Schrödinger. Entre estes temos o problema da *partícula na caixa*, do *oscilador harmônico simples*, da *partícula livre* e o da *partícula numa caixa de paredes finitas*. Estes modelos são simples mas de grande utilidade por serem aproximações teóricas de fenômenos naturais importantes e de difícil resolução. A partícula na caixa é de grande valia para a compreensão inicial das transições eletrônicas em moléculas com ligações duplas e triplas e conseqüente interpretação dos seus espectros eletrônicos. O oscilador harmônico fornece uma descrição bastante precisa para parte dos espectros vibracionais causados pelos movimentos de vibrações das moléculas. Por sua vez o modelo da partícula livre é de grande importância prática nos estudos de interações de feixes de partículas e o modelo de uma partícula num poço de potencial (numa "caixa") de paredes finitas, fornece uma descrição útil para a compreensão do fenômeno de radioatividade, isto é, do *efeito Tunel* que é um fenômeno puramente quântico, ou seja, um efeito sem análogo clássico.

Destes modelos, somente dois serão aqui tratados com maior riqueza de detalhes, deixando os outros entre os exercícios apresentados no final.