

SEPARAÇÃO DE TECNÉCIO DE RÉNIO POR ELECTROFORESE E CROMATOGRAFIA EM PAPEL

GUEDES DE CARVALHO, R. A.

Bolseiro da Comissão de Estudos da Energia Nuclear (I. A. C.)

CAPÍTULO 1

Estado actual da química do tecnécio

1.1 — *História do tecnécio*

Em 1877, D. I. Mendeleiev previa algumas das propriedades dos elementos de pesos atómicos aproximadamente 100 e 187, ou seja, dos elementos 43 e 75, baseando-se para isso na lei periódica por ele descoberta. Pouco depois S. Kern [3] (*) anunciava a descoberta de um elemento de peso atómico cerca de 100 e descrevia algumas das suas propriedades, tendo sido os seus resultados confirmados mais tarde, em 1898, por G. Mallet [4].

Estes trabalhos foram porém esquecidos até que em 1925 W. Noddack e colaboradores [5] anunciam terem isolado de minérios de platina e de columbite os elementos de números atómicos 43 e 75, a que deram os nomes de, respectivamente, masúrio e rénio, das províncias alemãs Masurland e Rheinland. É assim pela primeira vez atribuído um nome ao elemento 43 que até aí era conhecido por eka-manganés, como também o germânio foi chamado eka-silício antes da sua descoberta definitiva.

Os trabalhos de Noddack foram retomados e criticados por Prandtl [6] e von Hevesy [7], não tendo estes autores conseguido obter os elementos isolados por Noddack.

Entretanto conseguiam-se isolar quantidades substanciais do elemento 75 cujo nome de rénio se tornou internacionalmente reconhecido. E assim, dos seis elementos que, segundo os trabalhos de Moseley sobre a espectrografia de raios X efectuados em 1914, ainda faltavam entre o hidrogénio e o urânio, restavam somente quatro por descobrir (os n.ºs 43, 61, 85 e 87), uma vez que o háfnio tinha sido isolado em 1923 por Coster e von Hevesy [8] e o rénio em 1925 por Noddack como se viu.

(*) A bibliografia acompanhará a terceira parte deste artigo, a publicar no n.º 4 deste volume.

Sòmente em 1937 se consegue descobrir o primeiro dos quatro elementos ainda desconhecidos, devendo-se essa descoberta a Perrier e Segré [9] que bombardeando átomos de molibdénio ordinário ($Z=42$) com deutões no ciclotrão de Berkley, conseguiram a transmutação daquele no elemento 43, tendo efectuado os primeiros estudos das suas propriedades químicas com quantidades inferiores a 10^{-12} gramas.

Uma vez que este foi o primeiro elemento obtido artificialmente, foi proposto pelos seus descobridores, em 1947, o nome de *tecnécio* e o símbolo *Tc*, do grego τεχνητεσς que significa «artificial», nome este que foi aprovado em 1949 pela Comissão dos Elementos Novos, da União Internacional de Química. Em 1939, Mlle. M. Perey descobre o elemento 87 que provém do actínio por emissão de raios α , e a que chamou *francio*.

Um pouco mais tarde é ainda Segré e os seus colaboradores que obtêm o segundo elemento fabricado artificialmente, o n.º 85, a que chamaram *astato*. E é finalmente em 1947 que Marinsky, Glendenin e Coryell [10] caracterizam o último elemento que faltava entre o hidrogénio e o urânio, separando-o dos produtos de cisão do urânio e dando-lhe o nome de *promécio*.

Verifica-se assim, conforme diz Paneth [11], que enquanto a radioactividade natural nos deu seis elementos (polónio, radon, francio, rádio, actínio e protactínio), a radioactividade artificial forneceu-nos os elementos que ainda faltavam na primitiva tabela (tecnécio, astato e promécio), bem como os transuranianos (elementos 93 a 102), ou seja, um total de 13 elementos, o que constitue uma excelente contribuição para os seus 20 anos de existência. Prevê-se além disso que, talvez em breve, seja descoberto o eka-lutécio (103), o qual completará assim a série dos actinídeos.

1.2 — Química nuclear do tecnécio

Perrier e Segré, como atrás se disse, foram os primeiros que obtiveram um nuclídeo de tecnécio, mas não lhes foi possível determinar qual o isótopo, ou isótopos, conseguido. Foi sòmente em 1939 que Seaborg e Segré [12] conseguiram caracterizar o ^{99}Tc de 6,0 horas de período, pois verificando que o produto resultante do ^{99}Mo (67 h) por emissão β apresentava as mesmas propriedades do tecnécio, puderam atribuir o número de massa 99 ao nuclídeo obtido. Mais tarde confirma-se que esta actividade de 6,0 horas corresponde a um isótopo de tecnécio, pois decái por emissão de raios X K de tecnécio, sendo portanto um isómero, e passando por isso a indicar-se por $^{99\text{m}}\text{Tc}$, o que indica que o período de 6,0 horas pertence ao estado metaestável. O período do estado base não se determinou então, pois como mais tarde se verificou, era muito longo.

Em 1940 Segré e Wu [13] provam que o ^{99m}Tc (6,0 h) é um dos produtos da cisão do urânio que tinha sido então efectuada.

O segundo isótopo de tecnécio encontrado foi o ^{101}Tc (14 m) descoberto por Sagane e outros [14], proveniente do ^{101}Mo (14,5 m) por emissão β .

O terceiro isótopo a ser confirmado aparece somente em 1946 e é, conforme diz Boyd [15] no seu excelente resumo da química nuclear do tecnécio, obtido ainda por uma relação pai-filho. Assim Sullivan e outros [16], bombardeando com deutões de 7,0 Mev ruténio obtido naturalmente, encontram uma actividade de 2,8 d que decai por emissão de raios X K de tecnécio, e ao qual atribuem o número de massa 97. O filho deste verifica-se ser um isómero pois decai por emissão de raios X de tecnécio ^{97m}Tc (90 d).

O quarto nuclídeo de tecnécio a ser caracterizado foi o ^{96}Tc (4,2 d), em 1947, seguindo-se uma técnica de bombardeamento cruzado. Edwards e Pool [17] obtêm aquela actividade do tecnécio por uma reacção (d,n) sobre o molibdénio e em seguida por uma reacção (z,n) sobre o nióbio estável ($^{93}_{41}\text{Nb}$) obtêm a mesma actividade, o que prova que a massa 96 deve ser atribuída a esse nuclídeo.

É finalmente nesta época (1946-1947) que se descobre o primeiro isótopo de vida longa, o ^{99}Tc . São três grupos de investigadores que atingem simultaneamente o mesmo resultado: Lincoln e Sullivan [18], trabalhando em Hanford, Washington, isolam esta actividade do urânio irradiado por neutrões; Schuman [19], no Laboratório Metalúrgico de Chicago, separou esta actividade dos produtos de cisão do urânio; Boyd e outros [20], em Oak Ridge, irradiaram o molibdénio com neutrões para obter o ^{99}Mo (67 h) o qual decai para ^{99m}Tc (6,0 h) que por sua vez se transforma no ^{99}Tc cuja meia vida, depois de sucessivas aproximações, parece estar hoje estabelecida em $2,12 \times 10^5$ anos. Este nuclídeo emite uma radiação β fraca de 0,32 Mev de energia máxima. Em 1948 Parker e colaboradores [21] conseguem isolar, em Oak Ridge, quantidades ponderáveis de ^{99}Tc , isolando-as dos produtos de cisão do urânio, marcando este facto o começo das investigações sobre a química do novo elemento.

Em 1948 a química nuclear do tecnécio sofre um novo impulso quando foi possível obter isótopos estáveis de molibdénio enriquecidos electromagnéticamente. Misturas contendo quantidades predominantes de determinados isótopos de molibdénio eram bombardeadas por deutões e as respectivas actividades de tecnécio determinadas. Assim se estabeleceram ^{94}Tc (50 m) e ^{92}Tc (4,3 m), confirmando-se as actividades já anteriormente estabelecidas.

Em 1956, conforme se encontra resumido por Boyd [22], são conhecidas 17 actividades de tecnécio, que se encontram indicadas no gráfico de isótopos da região daquele elemento (Fig. 1.1).

Como parece que os nuclídeos ^{105}Tc (15 m) e ^{107}Tc (< 1,5 m) foram já anteriormente indicados, embora não confirmados, compreende-se que outros autores indiquem 19 actividades para o tecnécio.

Os seus períodos vão de poucos segundos até $2,2 \times 10^5$ anos para o ^{99}Tc , não se conhecendo ainda o período do recentemente descoberto ^{98}Tc que se sabe porém ser muito longo. É curioso notar o grande número de casos de isomerismo observados.

Nenhum isótopo estável foi descoberto para o tecnécio, o que no quadro periódico só se verifica com este elemento e o promécio. Uma possível razão para este facto foi indicada por Mattauch que estabeleceu a seguinte lei: «não existem pares de isóbaros estáveis cujas cargas difiram só de uma unidade». Se se observar a Fig. 1.1 nota-se que entre as massas 94 e 102 há sempre isótopos estáveis de molibdénio ou de ruténio, não podendo portanto existir nuclídeos estáveis de tecnécio nesta zona, que é precisamente aquela onde deveriam existir os isótopos estáveis.

1.3 — Possibilidade da ocorrência de tecnécio na Natureza

Este problema tem sido muito debatido mas apesar da intensiva investigação que neste sentido se tem feito nos últimos anos, parece não haver ainda uma certeza absoluta da existência deste elemento na Terra.

A possível descoberta de tecnécio no Sol [23] e em determinadas estrelas (Tipo S) [24], revolucionou a especulação dos astrofísicos nestes últimos anos acerca da evolução dos astros, tendo mesmo um deles [25] afirmado que o tecnécio era a pedra angular das teorias cosmológicas.

Quanto à sua presença na Terra quatro comunicações recentes [22, 26, 27, 28] foram feitas indicando a sua possível descoberta, mas com as limitações impostas pela sensibilidade dos métodos utilizados e pelas quantidades extremamente diminutas que poderão existir do elemento. Destas comunicações mereceu maior atenção a de Boyd [22] por ser a mais recente e a mais detalhada, e foi dela que se tiraram alguns dos elementos aqui apresentados.

Conforme diz aquele autor tem que existir tecnécio radioactivo nas substâncias terrestres em quantidades extremamente pequenas em minérios de urânio devido à cisão natural do ^{238}U , ou cisão por captura de neutrões de ^{235}U , e em minerais que contenham molibdénio devido a captura de neutrões das radiações cósmicas.

Mas o que interessa investigar é, não a existência deste «tecnécio secundário» que é certo existir, mas sim do «tecnécio primário», o qual só existirá se houver um isótopo estável ou de período muito longo. Ora como atrás foi indicado não parece viável a existência de isótopos

estáveis e, quanto aos de longa vida, deverão fixar-se nos ^{97}Tc , ^{98}Tc e ^{99}Tc . Destes três o ^{97}Tc decai por captura de um electrão orbital e o ^{99}Tc por emissão β , com períodos que são em qualquer dos casos inferiores a 10^6 anos, o que implica praticamente o seu desaparecimento durante os, aproximadamente, $4,5 \times 10^9$ anos de formação da Terra. Restaria assim a possibilidade do ^{98}Tc que se sabe ter um período muito longo embora ainda não determinado. Se o seu valor for da ordem dos 10^8 anos, ter-se-á possibilidade de encontrar tecnécio em quantidade detectável em materiais terrestres.

1.3.1 — ALGUMAS CONSIDERAÇÕES GEOQUÍMICAS — O conhecimento actual da química do tecnécio permite verificar que este elemento é muito semelhante ao rénio. Ora como a geoquímica do rénio é orientada por uma grande afinidade para o enxôfre, e sabendo-se que os heptassulfuretos de ambos os elementos parecem decompor-se por aquecimento dos dissulfuretos, é provável que nas possíveis condições terrestres e na ausência de excesso de ferro livre (pois ambos os elementos são fortemente siderófilos), os dois elementos se concentrem mais na fase de sulfureto do que na de óxido.

Uma vez que S_2Re e S_2Tc são isomorfos, e conhecida a semelhança de estrutura com o S_2Mo que justifica a concentração de rénio nas molibdenites, será lógico que o tecnécio se concentre também nesses minerais.

A afinidade geoquímica do rénio e do tecnécio é ainda reforçada pela hipótese actualmente admitida de que elementos que têm iões de igual valência e raios semelhantes devem encontrar-se associados na Natureza se têm potenciais de ionização semelhantes, medindo-se essa afinidade pelo «índice de afinidade aniónica (ϕ)» que será o cociente dos potenciais de ionização dos respectivos iões. O valor de ϕ é de 1,20 para os iões heptavalentes e de 1,13 para os iões tetravalentes, o que está de acordo com as considerações feitas anteriormente mostrando uma maior afinidade nas valências quatro do que nas sete.

Por estas razões as investigações visando a pesquisa do tecnécio primário na Terra têm sido conduzidas geralmente sobre molibdenites, e é nestes minerais que parece ter-se encontrado vestígios do elemento. Também se têm feito ensaios com concentrados de minérios da família da platina, dada a transformação do tecnécio em ruténio, mas, que se saiba, sem resultados positivos até esta data.

1.4 — *Propriedades do tecnécio*

O tecnécio pertence ao 7.º grupo do quadro periódico estando situado entre o manganés e o rénio, pelo que é de esperar que as suas propriedades sejam semelhantes às daqueles elementos, com valores intermédios embora muito mais aproximados dos do rénio do que dos do

manganés. Dada a sua posição no 5.º período da classificação (2.ª série de transição), deverá ter analogias também com o molibdénio e o ruténio.

Por estas razões indicam-se por vezes algumas das propriedades dos elementos que o cercam.

1.4.1 – PROPRIEDADES FÍSICAS DO ELEMENTO — Condensam-se no Quadro 1.1 as propriedades físicas mais importantes do tecnécio e dos elementos adjacentes.

Da comparação dos valores indicados ressalta já a grande semelhança do tecnécio com o rénio.

1.4.2 – ESTADOS DE OXIDAÇÃO — O Quadro 1.2 permite efectuar a comparação dos diversos estados de oxidação até agora conhecidos para o tecnécio e elementos que o cercam. São indicados entre parêntesis

QUADRO 1.2

Estados de oxidação do tecnécio e elementos adjacentes

	Manganés (+ 1), + 2, + 3, + 4, (+ 5), + 6, + 7	
Molibdénio + 2, + 3, + 4, + 5, + 6	Tecnécio ?, + 2, ?, + 4, (+ 5), + 6, + 7	Ruténio + 2, + 3, + 4, (+ 5), + 6, (+ 7), + 8
	Rénio (- 1), (+ 1), (+ 2), + 3, + 4, + 5, + 6, + 7	

os estados de oxidação ainda mal caracterizados ou extremamente instáveis.

É provável que um maior conhecimento da química do tecnécio permita determinar a existência das valências - 1, + 1 e + 3, até à data ainda desconhecidas.

Em soluções aquosas Boyd e colaboradores [29] determinaram os potenciais de oxidação-redução entre as diversas valências, encontrando-se os seus resultados condensados na Fig. 1.2 onde se faz também uma comparação com os potenciais do rénio e do manganés.

Este diagrama é perfeitamente elucidativo quanto à grande semelhança existente entre o tecnécio e o rénio, o que aliás seria de esperar pois a semelhança entre a segunda e a terceira série de transição é

já conhecida (zircónio-háfnio, nióbio-tântalo, molibdénio-volfrâmio, etc.).

1.4.2.1 - *Valência (+ 7)* — É a valência mais estável do tecnécio, tal como sucede com o rénio. Assim, em soluções alcalinas molares, observa-se a máxima estabilidade para o tecnécio heptavalente [22]. Concentrações extremamente fracas de tecnécio também favorecem a formação de pertecnetato, pois em soluções 10^{-8} M o potencial do par Tc (VII)/Tc (IV) que em soluções molares ácidas é $-0,738$ V passa para $-0,580$ V, passando em soluções básicas de $0,365$ a $0,523$ V [22] para igual variação de concentração.

Conhece-se o ácido pertécnico (TcO_4H) que cristaliza em cristais vermelho escuros e se dissolve em água dando soluções de cor rosa mas cuja cor desaparece com a diluição [30]. Este ácido obtém-se por hidratação do heptóxido (Tc_2O_7) de cor amarela clara obtido por aquecimento do metal em oxigénio seco a 400° - 600° C [30].

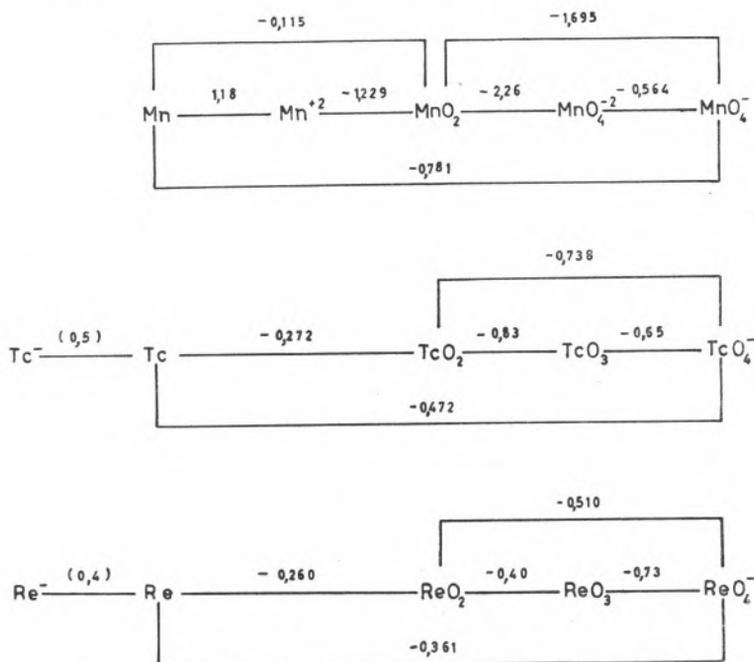
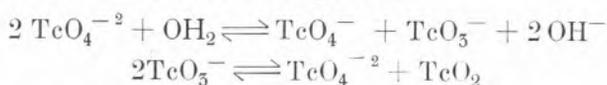


FIG. 1.2 - Diagrama de oxidação-redução (soluções ácidas) dos elementos da 7.ª coluna (Grupo VII-A).

1.4.2.2 - *Valência (+ 6)* — Esta valência é bastante instável e, tal como sucede com o manganés, há uma dismutação em Tc (IV) e Tc (VII) [29], enquanto que das medidas efectuadas se conclui que a valência 6 do rénio é muito mais estável, mesmo em meio ácido.

Segundo Gerlit [31] uma solução contendo Tc (VI) em meio alcalino tal que $[\text{OH}^-] = 0,02$ a $0,05$ N, dismuta-se totalmente em pouco tempo, provavelmente da forma seguinte:



obtendo-se no final somente Tc (VII) e Tc (IV) na proporção de 2:1.

É curioso notar que enquanto a irradiação de ácido molibdíco por neutrões produz tecnécio heptavalente, a irradiação de azul de molibdênio (Mo (V)) e a dissolução subsequente em álcalis concentrados, conduz a tecnécio hexavalente [31].

1.4.2.3 - *Valência (+ 5)* — Esta valência só foi obtida por polarografia [32] por redução de Tc (VII) num cátodo de gota de mercúrio. É provável que, tal como sucede com o rênio e o manganés, esta valência seja também pouco estável, a menos que seja fixada por uma complexação.

1.4.2.4 - *Valência (+ 4)* — A valência 4 deverá ser, depois da 7, a mais estável para este elemento, dada a sua semelhança com o rênio.

Segundo Gerlit [31] em meio sulfúrico parece que o tecnécio se apresenta sob a forma de dióxido hidratado ($\text{TcO}_2 \cdot \text{OH}_2$), enquanto que em meio alcalino deverá apresentar-se como um hidrato ($\text{Tc}(\text{OH})_4$). Em meio clorídrico parece existir como complexo ($\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$), análogamente ao que se passa com o rênio. Estas conclusões foram obtidas por ensaios de co-precipitação com compostos de rênio de composição já conhecida.

Obtém-se também TcO_2 por depósito electrolítico.

1.4.2.5 - *Valência (+ 2)* — Foi observada por polarografia [32] por redução de Tc (IV) no cátodo de gota de mercúrio.

Gerlit (*loc. cit.*) confirma a existência de Tc (II) reduzindo pelo zinco metálico soluções de tecnécio em ácido clorídrico concentrado, verificando que a nova valência obtida não é co-precipitada nem com o clororenito de tálio nem com os oxalatos de terras raras, o que prova que não se trata de valência 4, sendo contudo co-precipitada quantitativamente com os hidróxidos de ferro, manganés e zircónio, ou com o sulfureto ou oxinato de manganés bivalente, o que prova a bivalência do tecnécio.

Esta valência, tal como a do rênio, é facilmente oxidável pelo oxigénio do ar.

1.4.2.6 - *Reacções redox* — De acordo com Gerlit (*loc. cit.*) podem distinguir-se três casos de redução:

Tc (VII) \rightarrow Tc (VI) — Pela acção de um redutor fraco, tal como o hidrato de hidrazina, em meio alcalino e a frio.

Tc (VII) \rightarrow Tc (IV) — Pela acção de iodeto de potássio em meio clorídrico. Em meio sulfúrico pode conseguir-se a redução com hidrazina, hidroxilamina, ácido ascórbico ou Cl_2Sn .

Em meio alcalino estes mesmos redutores actuam só com ebulição prolongada. A redução por Cl_2Sn em meio alcalino é já citada por Perrier e Segré [33]. Finalmente indica a a redução pelo ácido clorídrico concentrado, cuja velocidade depende da temperatura e da concentração do ácido. Esta redução tinha já sido suspeitada por Flagg e Bleidner [34], quando notaram que a acção do Cl_2Sn ou do ClH sobre uma solução de pertecnetato modificava o carácter aniónico em catiónico o que foi interpretado como uma redução.

Esta redutibilidade pelo ClH concentrado assemelha o tecnécio ao manganés e distingue-o do rénio.

Tc (VII) \rightarrow Tc (II) — A acção de ácido clorídrico concentrado e zinco metálico conduz a uma valência que, pelos ensaios de co-precipitação parece ser (+ 2). O comportamento do rénio em iguais circunstâncias parece ser, segundo diz Gerlit, uma precipitação quantitativa sob a forma de $\text{Re}_2\text{O}_7 \cdot x \text{OH}_2$. Também Flagg e Bleidner (loc. cit.) tinham notado que a acção dos metais (Zn, Sn, Ni, Pb, Cu e Hg) em meio sulfúrico reduzia a actividade devida ao tecnécio existente na solução, o que explicavam ou por uma redução a metal, ou por uma redução a óxido insolúvel, ou ainda por uma adsorção sobre o próprio metal redutor.

O que provavelmente se passará será uma redução parcial a metal ou a um óxido inferior, e uma outra a catião bivalente.

Redução electrolítica — Vários autores têm obtido por electrólise de soluções ácidas de Tc (VII) um depósito escuro catódico. Flagg e Bleidner (loc. cit.) supunham ser tecnécio metálico pois dissolvendo este depósito por ácidos diluídos obtinham-se espécies catiónicas, conforme foi verificado cromatograficamente. Porém actualmente supõe-se ser um óxido inferior de tecnécio, uma vez que esse depósito é solúvel em água oxigenada amoniacal, propriedade que o tecnécio metálico não apresenta.

1.4.3. — PRECIPITAÇÃO E CO-PRECIPITAÇÃO — As reacções de precipitação de um elemento interessam muito para o estudo dos métodos de separação e isolamento de macro e semi-micro quantidades desse elemento. Porém para micro ou sub-micro quantidades tem ainda mais interesse o estudo das co-precipitações, pois é por meio destas que se procede à

separação e concentração do elemento. Sendo o tecnécio um elemento que habitualmente se manipula em micro escala, justifica-se o realce que aqui se dá à co-precipitação.

Sulfureto de tecnécio (S_7Tc_2) — Já Perrier e Segré [33] tinham notado que o sulfureto de tecnécio negro, precipita completamente (ao fim de 24 horas e com co-precipitantes) de soluções clorídricas até 5 N. Mas em soluções 10 N do mesmo ácido a precipitação é quase nula, mesmo na presença de arrastadores, enquanto que o rénio precipita quantitativamente nesta acidez.

Parece porém que o comportamento em meio sulfúrico é diferente [31]. A explicação que se dá actualmente para o facto é a redução a Tc (IV) que se sabe ser efectuada pelo ácido clorídrico concentrado, e a não precipitação de S_2Tc neste meio.

Segundo Rulfs e Meinke [35] a zona 2 a 4 N em meio clorídrico é a mais aconselhada para uma precipitação quantitativa.

Como co-precipitantes têm sido usados por vários autores, rénio, cobre, cádmio e platina. Gerlit (*loc. cit.*) aconselha uma precipitação de sulfureto usando o rénio como adjuvante e o tiosulfato como precipitante em meio sulfúrico 3 N, alegando uma mais rápida e completa precipitação do que usando o ácido sulfídrico.

Pertecnetatos — Anàlogamente aos perrenatos, os pertecnetatos são sais pouco solúveis. Perrier e Segré (*loc. cit.*) estudaram o arrastamento de tecnécio com perrenatos de potássio, de céσιο e de nitron. Mas é Gerlit (*loc. cit.*) quem fornece os melhores elementos acerca da co-precipitação de tecnécio com perrenatos. E é ainda este autor que, baseado na analogia de estruturas dos iões ReO_4^- e ClO_4^- , efectuou ensaios de co-precipitação com percloratos obtendo resultados excelentes como se vê no Quadro 1.3, com a grande vantagem de não ser necessária em seguida a separação de rénio de tecnécio.

QUADRO 1.3

Co-precipitação de tecnécio com perrenatos e percloratos

	Perrenato		Perclorato	
	S	C	S	C
Potássio	0,038	23,8	0,012	28,2
Rubídio	0,0061	81,2	0,0050	85,4
Césio	0,0040	85,7	0,0069	83,2
Tálio	0,0025	91,4	—	—
Nitron	0,0026	99,8	—	99,7

S — solubilidade do co-precipitante (M/l)

C — co-precipitação de tecnécio (em %)

O cloreto de tetrafenilarsónio ($\text{Cl}(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{As}$) precipita os pertecnetatos [36], como seria de esperar uma vez que precipita os ReO_4^- , MnO_4^- , IO_4^- e ClO_4^- .

Também a oxina (8-hidroxiquinoleína), dado o seu carácter anfótero, precipita o pertecnetato [36].

Clorotecnetatos (IV) — Gerlit (*loc. cit.*) indica a co-precipitação do tecnécio tetravalente em meio clorídrico com hexaclorénio de tálio (Cl_6ReTl_2), donde conclui a provável existência do ião $\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$ que se comportaria como o $\text{Cl}_6\text{Re}^{-2}$.

1.4.4 — EXTRACÇÃO — O estudo da extracção de compostos por solventes orgânicos é de grande importância, pois que este é um dos processos que mais fecundo se tem mostrado na separação e isolamento de micro quantidades.

A bibliografia resume-se ao estudo feito por Tribalat [37] sobre a extracção do pertecnetato de tetrafenilarsónio pelo clorofórmio, ao estudo de Goishi e Libby [38] sobre a extracção de pertecnetato (juntamente com MnO_4^- e ReO_4^-) pela piridina de soluções fortemente alcalinas e, finalmente, ao já citado trabalho de Gerlit que é excelente neste capítulo. Este autor verificou que em meio neutro tanto o rénio como o tecnécio são extraídos por alcoóis, cetonas e aminas, em meio alcalino pelas cetonas, piridina e piperidina, e em meio ácido por certos alcoóis. Verificou também que o meio sulfúrico é o mais conveniente para as extracções, pois em meio clorídrico observa-se uma grande diminuição do coeficiente de extracção, o que Gerlit interpreta pela redução de tecnécio a valências inferiores.

O mesmo autor verifica que os solventes não polares (clorofórmio, ciclohexano, heptano, etc.) não extraem o rénio nem o tecnécio e baseia neste facto um método de separação que adiante será indicado.

Observações do mesmo autor relativas à extractibilidade do complexo tiocianico com éter, permitem-lhe concluir que a presença de Cl_2Sn e o aumento de concentração do ácido clorídrico presente, diminuem extraordinariamente o coeficiente de extracção, o que confirma a hipótese já anteriormente formulada de que o tecnécio em valências inferiores deixa de ser extraído pelos solventes que o extraem na valência 7. Pelo contrário, indica Gerlit, no estado hexavalente o tecnécio é extraído por solventes não polares de soluções fracamente alcalinas sob a forma de complexo com algumas dioximas.

1.4.5 — COMPLEXOS — O pequeno tamanho dos iões, as relativamente grandes cargas nucleares ou iónicas e as configurações electrónicas favoráveis, são os factores que determinam a grande tendência para a formação de complexos manifestada pelos elementos de transição.

Embora a aptidão de cada elemento para a complexação seja dependente de muitos factores, podem contudo indicar-se umas linhas gerais quanto à estabilidade dos complexos.

Assim a estabilidade dos complexos aumenta com o número atómico para os elementos de cada série de transição, com a diminuição do volume atómico para cada estado particular de oxidação dentro da mesma família, e com o aumento do número de oxidação para cada elemento. Quando a comparação de complexos se faz entre os elementos de uma série, devem tomar-se as espécies com os mesmos números de oxidação, pois é sabido que os raios dos cristais se mantêm sensivelmente constantes entre elementos da mesma série de transição se os estados de oxidação forem os mesmos.

Feitas estas considerações, podem fazer-se algumas hipóteses relativamente aos complexos do tecnécio, os quais, no estado actual da química deste elemento, são ainda pouco conhecidos.

Assim é natural encontrarem-se complexos de Tc (VI) semelhantes aos de Mo (VI) e Ru (VI), mais estáveis que os de molibdénio e menos estáveis do que os de ruténio. O mesmo será de esperar para as valências inferiores.

Deverão também procurar-se complexos semelhantes aos do rénio e do manganés, sendo de esperar que a sua estabilidade seja superior à dos do rénio e inferior à dos do manganés. Por exemplo, sabe-se que o Mn (III) forma um complexo muito estável com o anião fosfato, e parece que o Re (III) é estável em meio fosfórico devido à formação de um complexo. Será portanto natural supor-se que o Tc (III), ainda desconhecido, forme um complexo fosfatado.

Finalmente será ainda de esperar que os complexos das valências superiores de tecnécio sejam mais estáveis do que os das valências inferiores, tal como já se verifica com o rénio em que a valência 7 se apresenta como a mais estável, seguindo-se a 4, enquanto que as inferiores tendem a transformar-se nestas outras.

1.5 — *Separação do tecnécio de outros elementos*

As separações que até hoje têm sido estudadas, por serem as que mais interesse apresentam dada a forma de obtenção do elemento, são as do nióbio, urânio, manganés, ruténio, molibdénio e rénio. O nióbio, o urânio e o molibdénio por serem elementos a partir dos quais se pode obter por bombardeamento neutrónico, o ruténio por ser o elemento obtido por degradação do tecnécio, o manganés e o rénio por serem elementos da mesma família e usados como arastadores dada a semelhança de propriedades.

1.5.1 – DO NÍOBIO — Precipitando o nióbio pelo hidróxido de sódio sob a forma de niobato insolúvel não há retenção de tecnécio que passa no filtrado como pertecnetato [33].

1.5.2 – DO URÂNIO — A solução clorídrica é oxidada pela água oxigenada para formar Cl_2UO_2 , adicionada de um pouco de Cl_4Pt e saturada de SH_2 . O sulfureto de platina, que arrasta o de tecnécio, é filtrado e depois tratado com amónia e água oxigenada. A solução é evaporada a pequeno volume, tratada com SO_4H_2 (18 N) e destilada, obtendo-se o tecnécio no destilado pois o Tc_2O_7 é volátil [21].

1.5.3 – DO MANGANÉS — Precipitando pelo SH_2 em meio clorídrico (2 a 4 N) e na presença de um arrastador, obtém-se o sulfureto de tecnécio isento de manganés.

1.5.4 – DO RUTÉNIO

1.5.4.1 – *Por extracção* — Este método, descrito por Gerlit (*loc. cit.*), consiste em extrair de uma solução alcalina (3 a 5 N) o tecnécio (e o rénio se existir) por meio de cetonas, pois para a metiletilcetona por exemplo, os coeficientes de distribuição são:

$$\text{Tc} = 49 \quad \text{Re} = 46 \quad \text{Ru} = 0,001 \quad \text{Mo} = 0,2$$

Adicionando em seguida clorofórmio e água e agitando, o tecnécio passa para a fase aquosa por ser insolúvel na fase clorofórmica.

1.5.4.2 – *Por permutadores iónicos* — Este método, que se pode considerar geral para a separação de muitos outros elementos do tecnécio, é citado por Boyd [22].

Consiste em fazer passar a solução fortemente alcalina contendo TcO_4^- e RuO_4^- (eventualmente ReO_4^- , MoO_4^{2-} , Cu^{+2} , Ni^{+2} , etc.) através de uma coluna contendo resina permutadora aniónica fortemente básica, a qual retém todos os aniões deixando passar as espécies catiónicas como Na^+ , Cu^{+2} , Ni^{+2} , etc. Em seguida extraem-se da coluna o rutenato, molibdato, etc., fazendo uma eluição com NO_3Na (1 M) a um pH de 10. Finalmente uma eluição com ClO_4Na (2 N) ou ClO_4H (2 N) extrai o pertecnetato e o perrenato.

1.5.5 – DO MOLIBDÉNIO — É muito frequente esta separação quando o tecnécio se prepara a partir do molibdénio, pois após a dissolução do conjunto $\text{Mo} + \text{Tc}$, precipitam-se os dois elementos pela oxina ou pelo SH_2 e em seguida procede-se à separação por algum dos processos indicados a seguir.

1.5.5.1 – *Por destilação* — Em meio sulfúrico, como se viu em 1.5.2, consegue isolar-se o Tc_2O_7 no destilado, permanecendo o molibdénio no balão de destilação. Para uma perfeita separação convém efectuar três destilações sucessivas [15].

1.5.5.2 – *Por electrólise* — Uma solução alcalina (2 N) dos dois elementos e oxidada por O_2H_2 , é electrolizada a $-1,10$ V em relação ao eléctrodo normal de calomelanos e obtém-se o tecnécio depositado no cátodo, provavelmente como óxido, isento de molibdénio [39]. Há autores que propõem a solução sulfúrica.

1.5.5.3 – *Por extracção* — Tribalat e Beydon [40] aconselham a extracção do pertecnetato de tetrafenilarsónio em solução de $pH = 10 \div 11$, por meio do clorofórmio.

Também pode usar-se o método proposto por Gerlit para o ruténio na alínea 1.5.4.1.

1.5.5.4 – *Por permutadores iónicos* — O método descrito em 1.5.4.2 aplica-se igualmente para a separação do molibdénio.

1.5.5.5 – *Por cromatografia em papel* — Usando como eluente n-butanol + ClH (1 N) ou n-butanol + $OHNH_4$ (1,5 N), Lederer [41] obteve boas separações entre molibdénio e tecnécio. Idêntico resultado obtém Lederer e Levi [2] com n-butanol + ácido acético.

1.5.6 – DO RÉNIO — Esta separação é, juntamente com a do molibdénio, a mais importante, pois não só o rénio é habitualmente o elemento mais utilizado como co-precipitante, mas também nas pesquisas para tentar encontrar tecnécio primário procura-se isolar este dos minerais onde geralmente existe rénio. O problema é particularmente difícil atendendo à grande semelhança de propriedades que se verifica nestes dois elementos.

1.5.6.1 – *Por precipitação* — Já atrás foi indicado que em meio clorídrico (> 9 N) o tecnécio não precipita pelo ácido sulfídrico enquanto que o rénio precipita destas soluções S_7Re_2 .

Este facto tem sido aproveitado para efectuar a separação dos dois elementos. Se se pretende uma separação completa, o filtrado clorídrico é diluído a 1 N, aquecido, oxidado com água de bromo e saturado de SH_2 para precipitar o S_7Tc_2 e o S_7Re_2 residual. Este precipitado é dissolvido em amónia e água oxigenada, a solução resultante é neutralizada, acidificada a 10 N com ClH e novamente saturada com SH_2 .

Um terceiro ciclo fornece uma separação ainda mais perfeita [22] uma vez que está provado que não há, nestas condições, qualquer retenção de tecnécio pelo S_7Re_2 [9].

1.5.6.2 – *Por permutadores iónicos* — Boyd [22] para conseguir uma separação ainda mais perfeita, e que ele utiliza a seguir à indicada anteriormente, faz passar a solução amoniacal de perrenato e pertecnetato numa coluna de permutador aniónico fortemente básico (Dowex 2) e usa uma solução 0,25 M de perclorato de potássio como eluente. Nestas condições obtém-se o perrenato em primeiro lugar e o pertecnetato em seguida.

1.5.6.3 – *Por extracção* — O método indicado por Gerlit, citado para a separação do ruténio em 1.5.4.1 e do molibdénio em 1.5.5.3, aplica-se igualmente para o rénio.

1.5.6.4 – *Por redução e co-precipitação* — Gerlit (*loc. cit.*) indica um possível método de separação que consiste em aquecer durante meia hora a solução clorídrica dos dois elementos afim de reduzir o tecnécio, e em seguida juntar um sal de ferro e precipitar o hidróxido respectivo com amónia. Filtrando e lavando com uma solução de sulfato de hidrazina, o tecnécio encontra-se todo no precipitado de hidróxido de ferro. Dissolve-se o precipitado num pequeno volume de NO_3H concentrado o que oxida o tecnécio à valência 7. Então o ferro é novamente precipitado pela amónia e o pertecnetato passa no filtrado.

1.5.6.5 – *Por electrólise* — O método indicado em 1.5.5.2 para o molibdénio parece também ser aplicável para a separação do rénio.

1.5.6.6 – *Por volatilização* — Conforme indicam Edwards e Pool [42] evaporações repetidas cinco vezes e alternadamente com ácidos clorídrico e nítrico, eliminam o rénio (sob a forma de cloreto volátil).

1.5.6.7 – *Por cromatografia em papel* — Lederer [41] indica uma possível separação dos dois elementos usando n-butanol + amónia (1,5 N) como eluente. Porém num trabalho recente [2] em que trabalhou com um isótopo de vida longa (^{99}Tc), verificou que havia a formação de cometas para a frente das manchas, o que tornava a separação incompleta.

Neste mesmo trabalho, Lederer confirma que o único processo cromatográfico existente actualmente é o indicado pelo autor [1] em que se utiliza o n-butanol + ClH (12 N) como eluente.

1.6 — Doseamento de tecnécio

A questão de doseamento de macro quantidades de tecnécio não se põe habitualmente, dadas as quantidades mínimas de elemento de que se dispõe. Se porém houvesse necessidade de resolver esse problema a precipitação de pertecnetatos de nitron ou de tetrafenilarsónio, poderia constituir uma solução adequada.

Vão agora considerar-se os casos de doseamento de pequenas quantidades.

1.6.1 — ESPECTROFOTOMETRIA — O ião TcO_4^- em soluções aquosas provoca uma forte absorção no ultra-violeta, apresentando dois máximos a $247 m\mu$ e $289 m\mu$ [30] com os índices de absorção molares de 6220 e 2360, respectivamente [22]. A lei de Beer é verificada para concentrações até 10^{-3} M.

1.6.2 — ESPECTROGRAFIA — Efectuando um depósito electrolítico de tecnécio num eléctrodo de cobre e utilizando o espectro de emissão obtido por descarga entre o eléctrodo anterior e um outro também de cobre, conseguem dosear-se quantidades da ordem de 0,1 mg, usando a linha $4031,63 \text{ \AA}$.

Este método tem, em relação ao anterior, a desvantagem de ser destrutivo da amostra.

1.6.3 — POLAROGRAFIA — Um método mais sensível que os anteriores foi estabelecido por Miller [32] utilizando a redução polarográfica de Tc (VII) a Tc (IV) numa solução tamponada de fosfato com $pH = 7$. Atinge-se a sensibilidade de $0,05 \mu g/ml$.

1.6.4 — ESPECTROMETRIA DE MASSA (DILUIÇÃO ISOTÓPICA) — Este método, ainda mais sensível que os anteriores e específico para determinados isótopos, foi utilizado por Boyd e colaboradores [43] nos seus trabalhos de pesquisa de tecnécio primário. Neste método adiciona-se ao material a analisar cerca de $1 \mu g$ de ^{99}Tc e quantidades imponderáveis de ^{95m}Tc . Obtém-se depois por processos químicos uma solução aquosa de tecnécio da qual o elemento é depositado electroliticamente num filamento de irídio. Aquecendo este em corrente de hidrogénio obtém-se o tecnécio metálico. Este filamento é agora usado no espectrómetro de massa onde os iões de tecnécio são produzidos por bombardeamento electrónico e ionização térmica. Mostra o método que num depósito de cerca de $1 \mu g$ do elemento podem determinar-se 5×10^{-9} g de ^{97}Tc ou ^{98}Tc .

1.6.5 - ACTIVACÃO NEUTRÓNICA — De todos os métodos propostos até ao momento, este é o mais sensível, pois permite atingir 2×10^{-11} g para ^{99}Tc e 3×10^{-10} g para ^{98}Tc .

Neste método, após uma separação química tão perfeita quanto possível especialmente de molibdénio e rénio, a substância que contém tecnécio é submetida a um bombardeamento de neutrões num reactor, e logo em seguida transferida para um detector de radiações com registo gráfico. Como se dá a seguinte reacção:



pode determinar-se pela curva de queda do ^{99m}Tc a quantidade de ^{98}Tc presente.

Para o isótopo ^{99}Tc usando a activação com neutrões térmicos, obtém-se:



reacção esta que se dá com uma secção de aproximadamente 20 barns ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ cm}^2$), enquanto que a primeira é de $\leq 1,0$ barn.

É talvez interessante transcrever-se do trabalho de Boyd [22] um resumo dos métodos indicados.

QUADRO 1.4

Métodos para a detecção e doseamento de pequenas quantidades de tecnécio

Método	Sensibilidade (em gramas)	Aplicações
Espectrofotométrico	10^{-6}	Todos os isótopos
Espectroquímico	10^{-7}	» » »
Polarográfico	5×10^{-8}	» » »
Espectrométrico de massa (di- lução isotópica)	5×10^{-9}	^{97}Tc e ^{98}Tc
Activação neutrónica	3×10^{-10} 2×10^{-11}	^{98}Tc ^{99}Tc

CAPÍTULO 2

Electroforese em papel

2.1 — Preliminares

A literatura científica indica, até hoje, acerca de trabalhos de electroforese de soluções de rénio ou de tecnécio, unicamente um trabalho de Levi e Lederer [2], em que dizem ter examinado por electroforese o movimento de TcO_4^- e ReO_4^- usando ClH, BrH e NO_3H como electrólitos, e concluído que se deslocam ambos com igual velocidade para o electrodo positivo.

O facto de nada ter sido ainda feito neste campo, juntamente com o de ser hábito do autor conduzir, sempre que possível, ensaios paralelos de cromatografia e electroforese, levou à execução dos ensaios que vão ser descritos neste capítulo.

Os resultados obtidos foram, em certos casos, de tal maneira interessantes, que ultrapassaram em importância prática os obtidos por cromatografia, técnica que tinha sido inicialmente o objectivo principal. E assim, mais uma vez se confirmou que a execução em paralelo de ensaios de cromatografia em papel e electroforese, constitui, geralmente, um meio precioso de interpretação dos fenómenos observados.

2.2 — Algumas considerações teóricas

Quando numa solução contendo iões i se mergulham dois electrodos entre os quais existe uma diferença de potencial, a distância d_i percorrida pelo ião i é dada pela seguinte expressão [44, 45]:

$$d_i = \frac{u_i t i}{\kappa s} \quad (2.1)$$

em que

u_i = mobilidade do ião ($\text{seg} \cdot \text{g}^{-1}$)

t = tempo de passagem da corrente (seg)

i = intensidade da corrente (ampères)

κ = condutibilidade específica da solução ($\text{ohm}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$)

s = secção da solução entre os eléctrodos (cm^2)

A *mobilitade* pode ser expressa por:

$$u_i = \frac{Z_i e_o}{300,6 \pi \tau_i r_i} \quad (2.2)$$

em que

$$\begin{aligned} Z_i &= \text{número de cargas elementares } e_o \\ \tau_i &= \text{viscosidade da solução (cm} \cdot \text{g} \cdot \text{seg}^{-1}) \\ r_i &= \text{raio do ião } i \text{ (cm)} \end{aligned}$$

A *condutibilidade* de uma solução depende da natureza, da concentração e da temperatura do electrólito.

Quanto à *secção s*, se se tratar, como é o caso presente, de uma tira de papel de filtro, será [45]:

$$s = \frac{G_v - G_s}{\delta L} \quad (2.3)$$

em que

$$\begin{aligned} G_v &= \text{peso de papel saturado com a solução (g)} \\ G_s &= \text{peso do papel seco (g)} \\ \delta &= \text{peso específico da solução (g} \cdot \text{cm}^{-3}) \\ L &= \text{comprimento (cm)} \end{aligned}$$

Ainda por se tratar de papel a distância real d'_i percorrida pelo ião i , está relacionada com a distância teórica d_i pela seguinte expressão:

$$d'_i = k k' d_i \quad (2.4)$$

em que

$$\begin{aligned} k &= \text{constante } > 1 \text{ e função da textura do papel utilizado} \\ k' &= \text{constante } < 1 \text{ e que representa a resistência oposta pelo} \\ &\quad \text{papel à deslocação do ião (varia com as propriedades} \\ &\quad \text{do papel e, especialmente, com a sua carga eléctrica).} \end{aligned}$$

Se se substituir em (2.1) os valores de u_i e de d_i , obtém-se:

$$d'_i = \frac{1}{300,6 \pi} \cdot \frac{k k'}{s} \cdot \frac{Z e_o}{r_i} \cdot \frac{1}{\tau_i} \cdot t i \quad (2.5)$$

Deve notar-se ainda que o calor desenvolvido por cada centímetro de tira de papel é dado pela expressão [45]:

$$Q = 0,24 \cdot \frac{i^2 t}{x s} \quad (2.6)$$

Tomando como base as expressões (2.5) e (2.6) e as considerações teóricas de vários autores [44, 45, 46, 47], podem dividir-se os factores que influenciam o movimento iónico em electroforese em cinco grupos conforme são dependentes: de causas externas, do electrólito, dos iões a separar, do papel e do aparelho utilizado.

2.2.1 – FACTORES EXTERNOS

2.2.1.1 – *Diferença de potencial entre os eléctrodos* — Este factor, que é um dos mais importantes, encontra-se explícito na expressão (2.5), pois mantendo constantes todos os outros, o aumento da diferença de potencial aplicada provoca o aumento de i , e portanto de d'_i .

Não há porém uma linearidade perfeita na relação como pareceria dever haver, pois pela expressão (2.6) vemos que o aumento de i tem grande influência no aumento de Q , e o aumento da temperatura vai influenciar por sua vez outros factores da expressão (2.5) tais como τ e α .

2.2.1.2 – *Tempo* — O factor tempo, cuja importância é idêntica à do anterior, está também explícito na expressão (2.5) e a sua acção é semelhante.

A sua influência sobre o aquecimento é porém menor, e como há interesse em reduzir este ao mínimo, quando se pretende aumentar d'_i deve aumentar-se de preferência t , mantendo sempre i em valores baixos.

2.2.1.3 – *Temperatura* — A temperatura à qual se efectua o ensaio tem influência em d'_i conforme já atrás se indicou. Deve recordar-se que a temperatura final de uma electroforese é sempre superior à inicial em virtude da libertação de calor expressa em (2.6).

O aumento de temperatura provoca:

- diminuição de τ e portanto aumento de d'_i
- aumento de α (grau de ionização) logo de α , e portanto diminuição de d'_i
- nas soluções concentradas, diminuição da influência da «atmosfera iónica» que envolve o ião que se desloca, e portanto aumento de d'_i .

Duma forma geral parece verificar-se um aumento de d'_i com a temperatura.

2.2.2. - FACTORES DEPENDENTES DO ELECTRÓLITO

2.2.2.1 - *Natureza do electrólito* — A natureza do electrólito reflete-se explicitamente em τ e κ . Realmente a viscosidade τ de uma solução depende da substância dissolvida, e a condutibilidade κ é função da constante de dissociação (K) e do grau de ionização (α), grandezas estas que dependem do electrólito.

Implicamente a sua influência observa-se na possibilidade de complexar, oxidar ou reduzir o ião que se desloca, alterando assim a espécie iónica quer em mobilidade quer em número e sinal das cargas eléctricas.

2.2.2.2. - *Concentração do electrólito* — Para um determinado electrólito o aumento da concentração provoca um aumento de τ e de κ , logo uma diminuição de d'_i .

O aumento da condutibilidade devido ao aumento de concentração, se bem que pela expressão (2.6) diminua Q , provoca contudo um aumento de i quando, como geralmente se faz, se trabalha a potencial constante ($E = \frac{i}{\kappa}$). Portanto o aumento de concentração traduz-se por um aumento de calor libertado, logo, por uma diminuição de d'_i .

Finalmente, sabe-se também que o aumento de concentração provoca o aumento do efeito de Debye-Hückel que é o retardamento da migração devido à atmosfera iónica que envolve os iões que se deslocam.

Por todas estas razões se conclui que para grandes deslocamentos deve trabalhar-se com electrólitos diluídos.

2.2.2.3 - *pH do electrólito* — Este factor não está explícito nas expressões apresentadas, mas pode ter muita importância nos fenómenos de complexação ou oxidação-redução do electrólito em relação à substância a deslocar.

2.2.3 - FACTORES DEPENDENTES DOS IÕES A SEPARAR

2.2.3.1 - *Carga iónica* — O sinal da carga iónica determina o sentido de deslocação, enquanto que o número dessas cargas (Z_i), aumenta a deslocação d'_i como se compreende da expressão (2.5).

2.2.3.2 - *Raio iónico* — Da mesma expressão se deduz que quanto menor for o raio iónico r_i , maior será a deslocação d'_i , sendo iguais os restantes factores.

2.2.3.3 – *Concentração dos iões a separar* — Se a concentração da solução a separar foi baixa, a migração pode ser reduzida pelo efeito salino do electrólito, ou aumentada no caso dos catiões, pois o electrólito embebendo o papel neutraliza as suas forças de adsorção e permite assim um maior deslocamento dos iões positivos [46]. Se a concentração for alta e o electrólito pouco concentrado, observam-se geralmente manchas difusas, devido ao aumento dos efeitos de electro-osmose.

2.2.4 – FACTORES DEPENDENTES DO PAPEL

2.2.4.1 – *Textura do papel* — Sendo o papel um entrançado de fibras, a distância d'_i que os iões percorrem é superior à que percorreriam em solução (d_i), donde o factor $k > 1$. Este factor dependerá, naturalmente, da textura do papel e da sua densidade.

2.2.4.2 – *Natureza do papel*

2.2.4.2.1 – *Adsorção* — Verifica-se que certas substâncias sofrem uma adsorção pelo papel durante a electroforese, especialmente as catiónicas, dado que a celulose contém numerosos grupos —COOH que se ionizam, e portanto o papel exhibe, normalmente, uma carga negativa. Esta adsorção manifesta-se por manchas em forma de cometa com caudas mais ou menos longas. Foram já indicadas em 2.2.3.3 algumas relações entre a adsorção e a concentração do electrólito e dos iões a separar.

Esta adsorção é função da natureza do papel e encontra-se expressa pelo factor $k' < 1$ que figura em (2.5).

2.2.4.2.2 – *Electro-osmose* — Devido à carga eléctrica da celulose verifica-se durante a electroforese um movimento iónico ao longo do papel, chamado movimento de electro-osmose. O seu sentido depende da carga do papel que é geralmente negativa, e assim a distância d'_i pode ser aumentada ou diminuída.

Pode determinar-se usando partículas não ionizadas e medindo o seu deslocamento em condições semelhantes às do ensaio.

Esta corrente depende da qualidade do papel utilizado.

2.2.4.3 – *Espessura* — Como se vê na expressão (2.5) a secção s , que para uma dada largura de banda depende só da espessura do papel, tem influência em d'_i , diminuindo este valor para um aumento de s .

Além disso o aumento de s implica o aumento de i , e portanto um aumento de Q , o que influi desfavoravelmente sobre d'_i .

O aumento da espessura do papel aumenta a corrente de electro-osmose e a adsorção.

2.2.5 — FACTORES DEPENDENTES DO APARELHO — Quando se mergulham os dois extremos da banda de papel na solução, esta sobe por capilaridade de ambos os lados até se juntar no centro da banda. A partir deste momento continua a verificar-se uma corrente de electrólito muito mais fraca, destinada a compensar as perdas por evaporação sofridas pela banda. Esta corrente, que se chama *corrente de saturação*, depende do dispositivo prático utilizado e pode quase eliminar-se. A sua eliminação provoca uma distribuição uniforme de potencial ao longo da banda de papel, o que não se verifica se essa corrente existir.

O exame detalhado que acaba de efectuar-se aos factores que influenciam a deslocação de um ião em electroforese em papel, mostra que o fenómeno é demasiado complexo para que se possa fazer, à priori, um estudo teórico que determine a deslocação final de um ião. Contudo deste exame alguns factos se salientam que muito ajudam a conduzir os ensaios de electroforese.

Assim se verifica que, habitualmente, há vantagem em:

- trabalhar com valores baixos de i para evitar o aquecimento exagerado;
- compensar com valores de t elevados as intensidades baixas, afim de obter as deslocações desejadas;
- utilizar, de preferência, electrólitos diluídos;
- empregar papéis pouco espessos, a menos que se trate de de macro-quantidades.

2.3 — *Aspecto teórico da separação rênio-tecnécio*

Antes de iniciar a parte experimental cujos resultados são apresentados mais adiante, foi feito um esboço de programa baseado em algumas considerações teóricas que se vão resumir, pois elas determinaram o caminho que foi seguido.

A electroforese dos iões ReO_4^- e TcO_4^- não seria de esperar que conduzisse a deslocações diferentes, dado que é sabido que os iões contendo o mesmo número de átomos de oxigénio têm um volume semelhante [48] o qual é de cerca de 42 ml para iões do tipo XO_4^- , e que a carga eléctrica dos dois iões é a mesma.

Uma hipótese restava tentar que seria encontrar possibilidades de complexar estes aniões. Porém a pesquisa bibliográfica a que se procedeu para o rénio (pois quanto ao tecnécio quase nada existe) não forneceu qualquer complexo conhecido da valência 7.

No diagrama de oxidação-redução representado na Fig. 1.2, nota-se uma diferença notável dos potenciais dos sistemas Re (VII)/Re (IV) e Tc (VII)/Tc (IV), que são, respectivamente, $-0,510$ V e $-0,738$ V. Outra diferença ainda mais notável ocorre nos sistemas (VI)/(IV), mas o seu interesse é mais restrito dado o fenómeno de dismutação conhecido nas valências 6 destes elementos em meio ácido, especialmente no tecnécio, o que complica seriamente o problema. É porém possível que em meio alcalino se possa explorar esta diferença.

Fixando a atenção no sistema (VII)/(IV), pois que a valência 4 tem condições razoáveis de estabilidade, imaginou-se que se se conseguisse um sistema de redox com um valor de E_0 entre $-0,738$ V e $-0,510$ V, se poderia obter uma redução do tecnécio à valência 4, enquanto que o rénio se manteria heptavalente. A modificação da valência traria a alteração do volume iónico, e, possivelmente, da natureza e número de cargas eléctricas, o que nos permitiria obter uma separação por electroforese. Os resultados obtidos vieram confirmar que esta hipótese era aceitável.

Para a escolha do redutor, embora inicialmente tivessem servido de guia as tabelas existentes de E_0 , verificou-se que o melhor seria proceder a uma experimentação sistemática, pois muitos são os factores que influem nos valores dos potenciais normais: temperatura, pH do meio, estabilidades dos possíveis complexos formados com os elementos a reduzir, concentração dos elementos a reduzir, etc., não falando ainda na possível influência do papel com as suas conhecidas propriedades redutoras. Experimentaram-se assim todos os redutores indicados na literatura relativa a estes elementos, especialmente aqueles que conduzem à tetravalência. Alguns ensaios ainda foram conduzidos para estudar as alterações provocadas por agentes complexantes, pois as valências 4 destes elementos formam grande número de complexos.

Muito restaria a fazer ainda com as valências intermédias 6 e 5, e inferiores 3 e 2. Dado porém o fraco conhecimento actual destas valências e o facto de se ter esgotado a pequena quantidade de tecnécio de que se podia dispor, os ensaios com este elemento foram interrompidos, prosseguindo somente em parte com o rénio para recolher elementos capazes de servirem para futuras investigações logo que se disponha de nova quantidade de tecnécio. Estes resultados encontram-se no capítulo 4.

2.4 — Técnica experimental

2.4.1 — APARELHAGEM E MATERIAIS — A grande maioria dos ensaios foram executados por uma técnica que se assemelha às de Lederer [44] e de Kunkel e Tiselius [44], e cujo esquema está representado na Fig. 2.1.

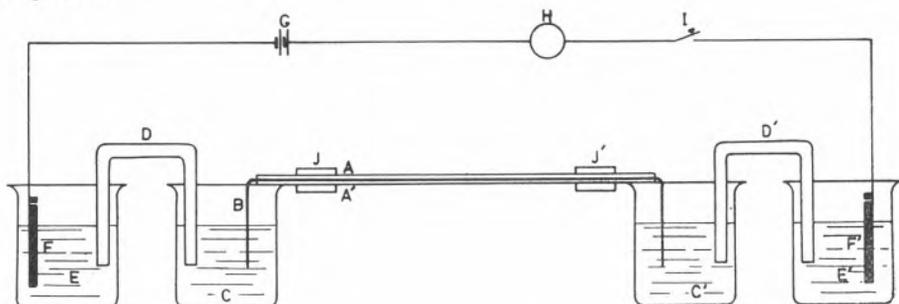


FIG. 2.1 — Esquema da instalação para electroforese em papel.

- A, A' — Placas rectangulares de chapa de vidro (200 × 60 × 2 mm).
- B — Banda de papel de 360 × 30 mm.
- C, C' — Copos de 150 ml contendo 60 ml de electrólito.
- D, D' — Pontes de agar-agar (solução a 2 % de agar-agar e 4 % de ClK).
- E, E' — Copos de 150 ml contendo 60 ml de ClK a 4 %.
- F, F' — Eléctrodos de grafite.
- G — Alimentador de corrente contínua.
- H — Miliamperímetro.
- I — Interruptor.
- J, J' — Molas de fixação das placas A e A'.

A modificação mais importante que se introduziu foi a utilização das pontes de agar-agar que têm por fim evitar o contacto entre o papel e os produtos de decomposição electrolítica. Isto era fundamental no caso presente pois sendo alguns desses produtos oxidantes enérgicos (cloro, bromo, etc.), se estivessem em contacto com o papel poderiam, pelo atrás citado fenómeno de electro-osmose, alterar o potencial de redox que se pretendia estabelecer na banda de papel.

Utilizou-se habitualmente a fixação de potencial, pois os alimentadores de corrente contínua eram rectificadores de corrente alternada que não tinham uma regulação contínua de voltagem, mas sim pontos isolados, tais como 100 V, 150 V, 200 V, etc. Quando se trabalha com fixação de potencial o miliamperímetro tem mais uma função de verificador da passagem de corrente, podendo mesmo ser dispensado. Contudo foi empregado quase sempre, pois se a corrente ultrapassava os 15 a 20 mA, isso indicava que o aquecimento das placas viria a ser considerável.

A ligação dos eléctrodos de grafite aos fios condutores deve ser feita com fios de platina para evitar a contaminação do electrólito com o cobre que é facilmente solúvel em meios ácidos.

É também muito importante que o nível dos líquidos nos copos *C* e *C'* seja o mesmo, para evitar correntes de nivelamento ao longo do papel. Com o mesmo fim devem ser evitados aquecimentos desiguais do conjunto, pelo que a incidência directa dos raios solares ou a proximidade dos radiadores ou outras fontes de calor, deve ser evitada.

O papel que se empregou em todos os ensaios foi da Papeterie d'Arches, n.º 302, qualidade que é muito semelhante ao Whatman n.º 1.

2.4.2 - EXECUÇÃO DOS ENSAIOS — A banda de papel tendo ao centro e segundo a dimensão transversal um traço feito a lápis, é mergulhada totalmente no electrólito que vai utilizar-se, e em seguida colocada sobre uma folha do mesmo papel. Coloca-se então por cima uma nova folha fazendo um pouco de pressão com os dedos para assim remover da banda o excesso de solução. Retirando o papel que cobre a banda procede-se à colocação das gotas das soluções a ensaiar sobre o traço central com a ajuda de micropipetas. A banda é então colocada sobre uma das placas de vidro de forma que o traço coincida com o centro da placa. Sobre esta coloca-se a segunda placa de vidro usando duas ou quatro molas de fixação para manter uma boa aderência. O conjunto é apoiado nos bordos dos dois copos *C* e *C'* de modo que os extremos da banda mergulhem igualmente no líquido que aqueles contêm.

Terminada a electroforese a banda de papel é retirada, colocada sobre uma folha de papel e seca ao ar ou debaixo da lâmpada infra-vermelha. Procede-se então à revelação das manchas por pulverização ou por imersão num revelador adequado. À banda final obtida, certos autores chamam *ferograma*.

Procede-se finalmente à medida da distância percorrida pelo ião, distância esta que é medida entre o centro da mancha e a linha central do ferograma, e que leva a indicação do sinal da carga do ião.

2.5 — Resultados

Na apresentação dos resultados seguiu-se uma ordem sensivelmente cronológica relativamente à execução.

Com base nas indicações do trabalho de Gerlit já citado, foram experimentados todos os redutores ali indicados, e ainda outros. Para a parte final foram deixados os ensaios feitos com hidrácidos com os quais o estudo foi mais detalhado.

Antes porém de se proceder aos ensaios com redutores, foram feitas determinações prévias com os iões ReO_4^- e TcO_4^- em electrólito ácido, neutro e alcalino, para avaliar do seu comportamento, uma vez

que nada havia sido ainda publicado sobre o assunto. Em todos os ensaios eram marcados no traço central da banda de papel dois pontos à distância de 15 mm um do outro, sendo num deles depositada uma gota de solução de perrenato e no outro uma gota de solução de pertecnetato. Desta forma os ensaios eram conduzidos em idênticas condições e portanto os resultados eram comparáveis.

Convencionou-se que na apresentação dos valores obtidos quando o ião se deslocasse para o polo positivo se atribuiria o sinal - à distância percorrida e, inversamente, se atribuiria o sinal + quando a deslocação fosse para o polo negativo. Pareceu esta a convenção mais lógica pois assim haverá concordância entre os sinais das distâncias percorridas e os das espécies iónicas respectivas.

O tecnécio foi também revelado por meio de um contador Geiger. Para isso a banda era envolvida em papel celofane para evitar o contacto directo, e fixada numa régua de plexiglas que possuía uma escala

QUADRO 2.1

Electroforese em soluções ácidas, neutras e alcalinas de cloreto de amónio

Características dos ensaios	Composição do electrólito			
	ClNH_4 (4 %) + ClH (1 N)	ClNH_4 (4 %)	ClNH_4 (4 %) + OHNH_4 (1 N)	
Ensaio	E.1	E.2	E.3	
Solução de rénio (ReO_4K)	← aquosa saturada →			
Solução de tecnécio (TcO_4NH_4)	← aquosa (0,2 %) →			
Tensão (em V)	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA)	—	—	—	
Tempo (em minutos)	120	120	120	
Revelador (*)	SCNK + Cl_2Sn e contador Geiger			
Distância percorrida (em mm)	Re... ..	- 12	- 60	- 54
	Tc... ..	- 13	- 61	- 54

(*) A revelação foi feita por pulverização da banda, já seca, com solução concentrada de SCNK, seguida de secagem e nova pulverização com Cl_2Sn . O rénio apresenta uma mancha laranja enquanto que o tecnécio exibe, nas mesmas condições, uma mancha amarela.

Embora se obtivesse idêntico resultado com uma só pulverização com as duas soluções misturadas, foi preferida a dupla pulverização pois, como se verá em ensaios adiante descritos, este processo permite obter informações complementares.

milimétrica gravada de tal forma que o traço central da banda coincidissem com o zero da escala. Então esta régua é colocada debaixo do tubo do contador Geiger, mas interpondo entre este e a régua de plexiglas uma placa de chumbo que possui uma fenda rectangular de 30×5 mm. Desta forma fica exposta ao contador uma secção rectangular da banda de papel cujo comprimento é igual à largura da banda (30 mm) e cuja largura é de 5 mm. Mede-se o número de pancadas do contador num certo intervalo de tempo (geralmente 15 ou 30 segundos) com a banda na posição 0. Em seguida desloca-se 5 mm a régua e volta a fazer-se nova leitura. Desta forma percorre-se toda a banda tanto na parte anódica como na catódica. Os valores obtidos registam-se num gráfico e assim se localiza a posição do elemento no

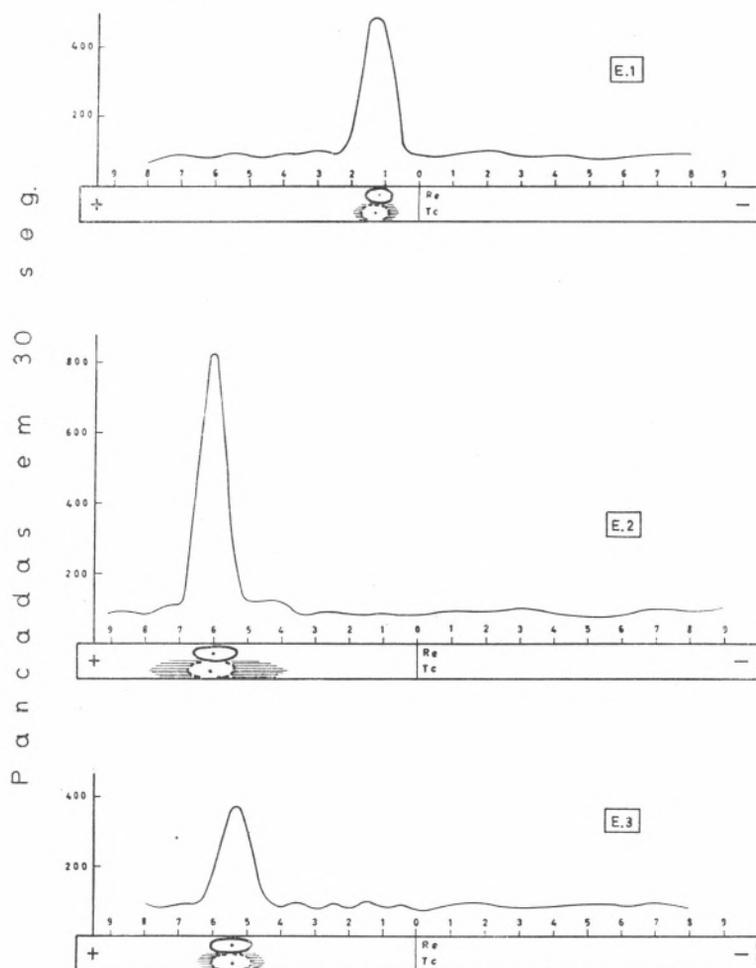
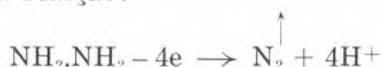


FIG. 2.2 - Radioferogramas referentes ao Quadro 2.1.

ferograma. A título de exemplo indicam-se na Fig. 2.2 os gráficos obtidos com os ensaios do Quadro 2.1. Porém em ensaios futuros só se apresentarão os gráficos respectivos quando haja nisso vantagem para a interpretação dos resultados.

Indique-se ainda que se verificou que a sensibilidade de revelação do tecnécio era sensivelmente a mesma pelo método colorimétrico ($\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$) que pelo método radioactivo. Isto pode parecer estranho pois habitualmente este último método é muito mais sensível. A explicação é que a energia de radiação β do ^{99}Tc é bastante fraca (0,290 MeV) e temos ainda que considerar a absorção das radiações devida ao papel de filtro e ao celofane que o envolve.

2.5.1 – HIDRAZINA — Os potenciais normais aparentes indicados por Charlot [49] para a reacção:



são:

$$\begin{aligned} & - 0,45 \text{ V a pH} = 0 \\ & - 0,10 \text{ V a pH} = 8 \div 12 \\ & + 0,4 \text{ V a pH} = 14 \end{aligned}$$

Acrescenta também o mesmo autor que todas as reacções com hidrazina são lentas.

Não serão portanto de esperar reduções fáceis de perrenato e de pertecnetato ($E_0 = -0,510$ e $-0,738$ V) em meio muito ácido, embora os valores dos potenciais permitam esperar essa redução. Porém à medida que o pH vai aumentando, a redução deve começar a poder dar-se mesmo a frio.

Como de acordo com as indicações de Gerlit (*loc. cit.*) a hidrazina reduz o pertecnetato tanto em meio alcalino como ácido, foi resolvido efectuar alguns ensaios prévios em que se usou como electrólito sulfato de hidrazina em solução aquosa, ácida e alcalina, e cujos resultados se encontram agrupados no Quadro 2.2. Em todos eles foram utilizadas as mesmas soluções de perrenato e pertecnetato referidas no Quadro 2.1, e os processos de revelação foram os mesmos ali indicados.

Verificou-se por estes ensaios que em meio sulfúrico não havia qualquer separação, enquanto que em meio amoniacal se obtinha uma excelente separação.

Como atrás se indicou após a colocação da gota de TcO_4NH_4 sobre o papel embebido em sulfato de hidrazina amoniacal observa-se um gradual escurecimento daquela, o que se supõe ser devido a uma redução ao estado de TcO_2 , dada a sua cor cinzento-escura semelhante à do ReO_2 , e a sua quase imobilidade no papel. Porém nos radioferogramas da Fig. 2.3 pode observar-se que em meio amoniacal 1 N há um começo

QUADRO 2.2

Electroforese em soluções de sulfato de hidrazina

Características dos ensaios	Composição do electrólito				
	$\text{SO}_4\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_4 (0,2\text{M}) + \text{SO}_4\text{H}_2$		$\text{SO}_4\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_4 (0,2\text{M})$	$\text{SO}_4\text{H}_2, \text{N}_2\text{H}_4 (0,2\text{M}) + \text{OH}^- \text{NH}_4^+ (d=0,925)$	
	até pH=1,2	até 1N	pH=1,4	até 1N	até 4N
Ensaio	E.4	E.5	E.6	E.7	E.8
Tensão (em V)	300	300	300	300	300
Intensidade da corrente (em mA)	—	—	—	—	—
Tempo (em minutos) ...	90	90	90	90	90
Distância percorrida (em mm) ...					
Re ...	-82	-24	-78	-88	-94
Tc ...	-82	-24	-78	0 ($\rightarrow +2$)	0 ($\rightarrow -0,5$)
Diferenças (Δ) (em mm)	0	0	0	88	94

Observações: Na revelação dos ensaios 4, 5 e 6 notou-se a mancha amarela do tecnécio com o $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$. Porém nos E. 7 e E. 8 a mancha do tecnécio que ficou na origem tinha a cor negra (cor que tomou logo alguns minutos após a sua colocação no papel) e a cauda positiva não era visível nem foi revelada cromaticamente, sendo só a revelação radioactiva que a determinou.

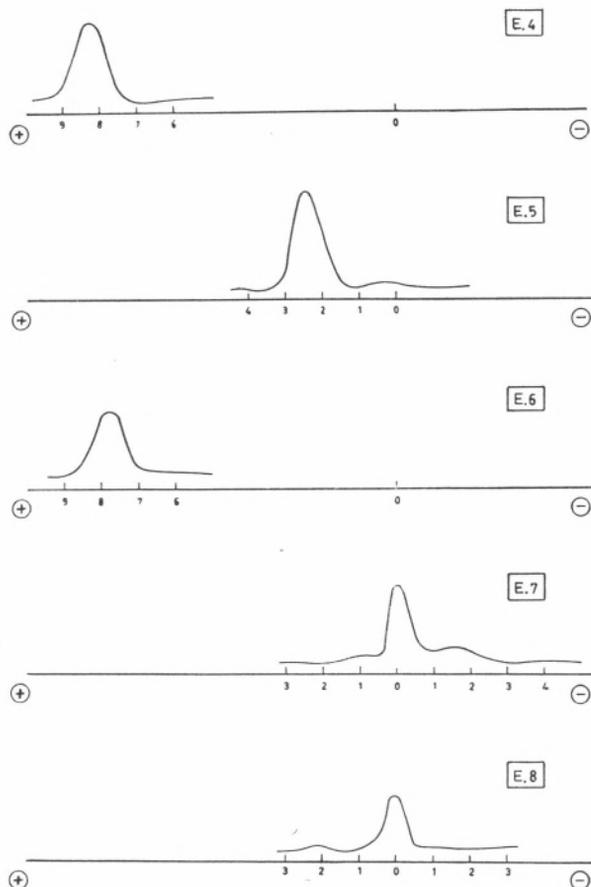


FIG. 2.3 - Radioferogramas do Quadro 2.2.

de migração catiónica e toda a mancha escura se acha deslocada naquele sentido, enquanto que em meio 4 N há uma ligeira tendência aniónica, encontrando-se a mancha ligeiramente deslocada do centro.

A fim de estudar a influência do pH nesta separação foi efectuada uma nova série de ensaios em que se tentaram preparar electrólitos tamponados utilizando soluções de sulfato de hidrazina misturadas com quantidades variáveis de hidrato de hidrazina.

O processo de preparação foi dissolvendo 3,9 g de sulfato de hidrazina em x ml de hidrato de hidrazina (a 98 %) completando com água a 150 ml. Deste modo obtinha-se sempre uma solução 0,2 M de sulfato de hidrazina, mas com pH diversos. O Quadro 2.3 resume a composição das soluções usadas e indica o pH de cada uma, o qual foi determinado num aparelho «Radiometer» momentos antes da solução ser utilizada.

QUADRO 2.3

Composição e pH das soluções de sulfato e hidrato de hidrazina

Soluções	Peso de $\text{SO}_4\text{H}_2 \cdot \text{N}_2\text{H}_4$ (g)	Volume de $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{OH}_2$ (ml)	Volume final (ml)	pH
S. I	3,9	0	150	1,30
S. II	3,9	1,0	150	1,91
S. III	3,9	1,5	150	6,57
S. IV	3,9	2,0	150	7,62
S. V	3,9	3,0	150	8,14
S. VI	3,9	4,0	150	8,30
S. VII	3,9	10,0	150	8,95
S. VIII	3,9	25,0	150	9,67
S. IX	3,9	50,0	150	10,44
S. X	3,9	100,0	150	11,72
S. XI	3,9	150,0	150	12,74

Como se tivesse verificado que a separação de rénio de tecnécio era possível, foi resolvido, em alguns dos ensaios, verificar também o comportamento do molibdénio. Para isso utilizou-se uma solução de molibdato de amónio e a revelação foi feita pelo $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$. O quadro que segue resume os resultados encontrados e a Fig. 2.4 fornece os radioferogramas correspondentes.

QUADRO 2.4

Electroforese em soluções de sulfato e hidrato de hidrazina

Características dos ensaios	Composição do electrólito											
	S.I	S.II	S.III	S.IV	S.V	S.VI	S.VII	S.VIII	S.IX	S.X	S.XI	
Ensaio	E.9	E.10	E.11	E.12	E.13	E.14	E.15	E.16	E.17	E.18	E.19	
Tensão (em V)	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA)	5,2	4,0	3,4	3,8	3,4	3,8	3,4	3,8	3,6	3,4	2,4	
Tempo (em minutos) ...	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	90	
pH	1,30	1,91	6,57	7,62	8,14	8,30	8,95	9,67	10,44	11,72	12,74	
Distância percorrida (em mm)	Re...	-30	-33	-36	-34	-31	-31	-35	-30	-30	-26 (0)	-24 (0)
	Tc...	-28	-30	-33	-30 (→0)	0 (→+0,5)	0 (→+0,5)	+1 (→0)	+1 (→0)	+0,5(→0)	+0,5(→0)	0 (→+0,5)
	Mo..	0	—	-39 (→0)	—	—	—	-56	—	—	-37	-20
Diferença (Δ) (em mm)	Re-Tc...	2	3	3	4	31	31	30	31	30,5	26,5	24
	Re-Mo...	30	—	3	—	—	—	21	—	—	11	4
	Tc-Mo...	28	—	3	—	—	—	57	—	—	37,5	20

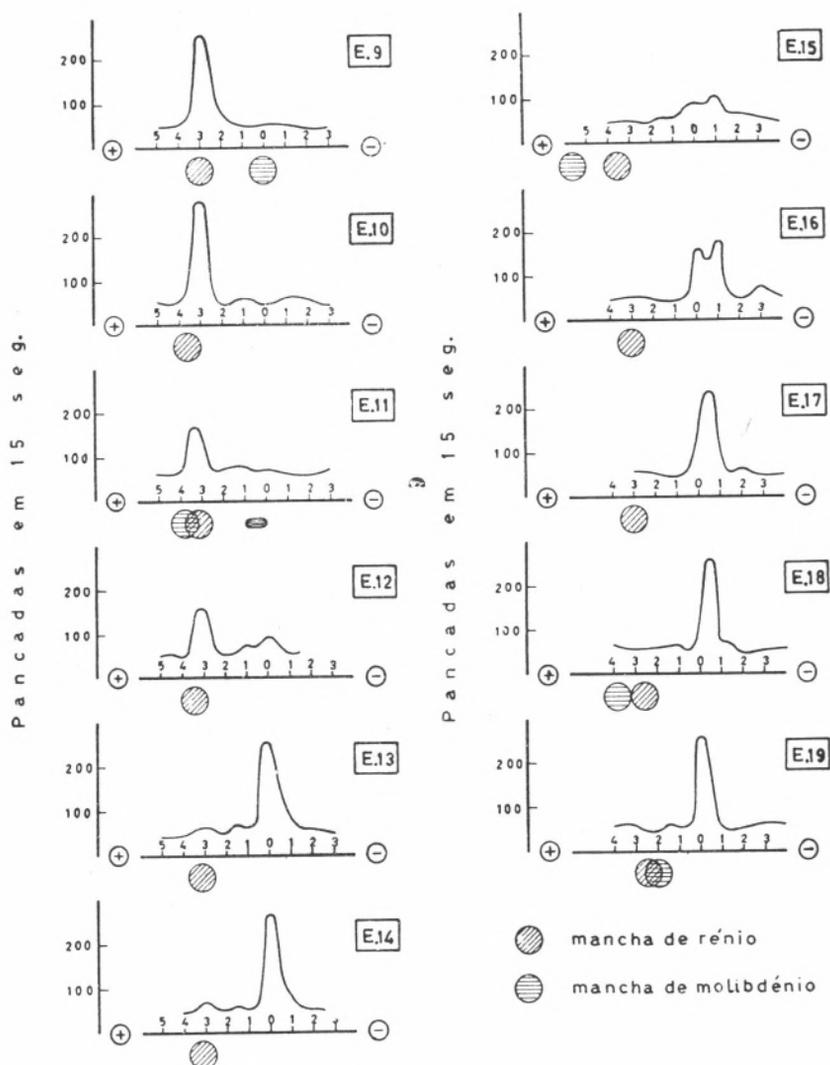


FIG. 2.4 - Radioferogramas do Quadro 2.4.

2.5.1.1 - Observações aos resultados obtidos

Rênio — Migra sempre como anião e sòmente nos dois últimos ensaios, quando o pH atinge 11,7, se verifica uma pequena retenção na origem, que se notou logo de início pela formação de uma mancha escura que não se move.

É curioso registrar que se se deixarem as bandas de electroforese secar durante algumas horas, começa a notar-se um escurecimento no

local onde se encontra o rénio após a migração, quando a electroforese se faz em meio alcalino, isto é, só a partir do E.12. O tempo que essa mancha demora a aparecer é função do pH, pois enquanto em E.13 demorou 14 horas, nos outros ensaios este tempo era tanto mais reduzido quanto o pH aumentava.

Tecnécio — Em meio ácido a migração é aniônica e semelhante ao rénio. Porém no E.12, primeiro ensaio em que o pH ultrapassa 7, há já uma nítida retenção na origem embora a maioria migre com o rénio. Notar porém que a mancha original não deu cor com o SCNK + Cl₂Sn, mas sim enegreceu mais tarde e foi revelada por radioactividade.

Nos ensaios E.13 e E.14 a quase totalidade de tecnécio fica retida na origem com tendência de migração catiónica. Nestes ensaios a mancha de tecnécio enegrece passados poucos minutos da sua colocação sobre o papel e não dá, depois, qualquer coloração com o SCNK + Cl₂Sn.

Nos ensaios E.15 e E.16 nota-se uma franca migração catiónica com uma retenção igualmente forte na origem. Nestes ensaios o escurecimento do tecnécio é ainda mais rápido não chegando a demorar 1 minuto.

Finalmente nos ensaios E.17, E.18 e E.19 a migração catónica diminui e acaba por ficar só uma retenção original. O escurecimento do tecnécio nestes ensaios é quase instantâneo.

Molibdénio — Este elemento em meio ácido fica retido na origem onde a mancha toma imediatamente uma cor azul. Em meio quase neutro (E.11), migra já nitidamente como anião, embora ainda com retenção original (azul). À medida que o pH aumenta, a sua migração aumenta também, atingindo um valor muito elevado com pH = 8,95. A partir daí parece haver uma brusca diminuição de deslocação.

2.5.1.2 — *Interpretação dos resultados* — Não é possível em fenómeno tão complexo como este e com tão reduzidos elementos experimentais, apresentar uma explicação com pretensões de completa. Porém algumas hipóteses são de considerar.

No que diz respeito ao *rénio* pode admitir-se que se trate de uma redução, provavelmente ao estado tetravalente, e, como se trata de um meio alcalino, formar-se-á ReO₂ a avaliar pela cor e pela imobilidade das duas pequenas manchas dos ensaios E.18 e E.19. A redução porém seria muito lenta com pH baixos, aumentando a velocidade de reacção com a alcalinidade.

Quanto ao *tecnécio*, segundo Gerlit, a sua redução deveria dar-se à valência 6 em meio alcalino, embora o autor não dê pormenores de pH, temperatura, etc. Esta valência, a verificar-se, deveria ser do tipo TcO₄⁻², a menos que haja a formação de um complexo com os iões hidrazina (N₂H₅⁺). Porém, de qualquer maneira, não parece ser de atri-

buir à valência 6 as manchas escuras que se observam após a colocação das gotas de tecnécio, e as quais, conforme opinião manifestada para o rénio, parecem ser de TcO_2 .

Examinando os radioferogramas da Fig. 2.4 nota-se contudo um facto que poderia fazer pensar na existência da valência 6. Nos ensaios E.10 a E.15 nota-se, talvez, um pequeno máximo aniónico entre 1 e 2 cm. A sensibilidade da medida, ou melhor, a quantidade empregada de tecnécio, não foi suficiente para que se possa garantir que é um máximo. A existir realmente esse máximo poderia tratar-se da valência 6. Porém parece mais razoável explicá-lo como sendo uma ligeira redução que começa a dar-se da valência 7 quando esta começa a movimentar-se, e que fica fixada após a redução.

A migração catiónica verificada pode ter três explicações:

- formação de uma valência inferior a 4 (3 ou 2), catiónica
- formação de um complexo catiónico entre a hidrazina ($N_2H_5^+$) e o Tc (IV)
- formação de um colóide positivo de TcO_2 .

A primeira hipótese é bastante de considerar, se se atender a que o manganés é um elemento que se reduz com facilidade ao estado catiónico de Mn^{+2} . Ora estando o tecnécio entre o rénio e o manganés, é possível que tenha uma ligeira tendência a passar a catiónico por redução, o que não se verifica com o rénio.

Verifica-se que o aumento exagerado da alcalinidade reduz a tendência catiónica, o que também não é de estranhar.

Finalmente quanto ao *molibdénio* verifica-se que apresenta grandes deslocções em meio alcalino, mas sujeito a grandes variações com o pH. Na zona ácida poderiam interpretar-se essas variações pela formação de isopoliácidos. Mas como na zona alcalina só é de crer a presença de MoO_4^{-2} , terá que admitir-se que as grandes variações observadas no deslocamento são motivadas pela hidrazina, quer por uma redução de Mo (VI), quer pela formação de complexos.

2.5.1.3 – *Zonas de separação* — Os resultados mostram que a separação rénio-tecnécio pode ser eficazmente realizada numa zona de pH compreendida entre 8,9 e 10,4.

A separação do molibdénio destes dois elementos pode efectuar-se com $pH = 8,9$.

Este resultado é extremamente interessante pois permite uma rápida separação de três elementos difíceis de separar por outros processos.

2.5.2. - HIDROXILAMINA — A hidroxilamina (NH_2OH) é uma substância com propriedades redutoras embora menos pronunciadas do que a hidrazina. Charlot [49] indica os potenciais normais aparentes de:

$$+ 0,3 \text{ V a pH} = 14$$

e

$$- 0,35 \text{ V a pH} = 0$$

Haveria portanto possibilidade teórica de obter uma redução tanto de perrenato como de pertecnetato. Não deverá esquecer-se todavia que este redutor é geralmente muito lento.

Efectuaram-se alguns ensaios utilizando para isso o sulfato de hidroxilamina ($\text{SO}_4\text{H}_2\text{NH}_2$) e fazendo variar o pH e a concentração do sal. Os resultados obtidos encontram-se condensados no Quadro 2.5.

QUADRO 2.5

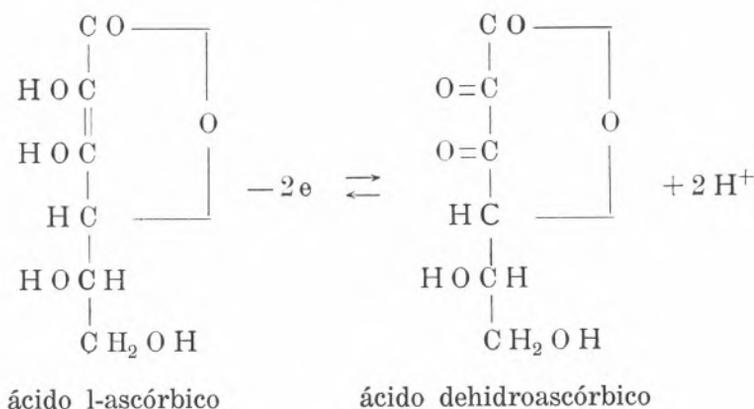
Electroforese em soluções de sulfato de hidroxilamina

Características dos ensaios	Composição do electrólito					
	Sulfato de hidroxilamina					
	0,2 M em O H_2	0,2 M em SO_4H_2 (1N)	0,2 M em OHNH_2 (1N)	0,2 M em OHNH_2 (6N)	0,6 M em OHNH_2 (6N)	
Ensaio	E.20	E.21	E.22	E.23	E.24	
Tensão (em V)	200	200	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA) ...	2,8	8,0	3,6	3,0	4,8	
Tempo (em minutos)	90	90	90	90	90	
pH	2,87	0,73	10,10	—	—	
Distância percorrida (em mm) {	Re ...	-33	-8	-32	-27	-18
	Tc ...	-31	-8	-31	-27	-18

Não se observa qualquer separação dos dois elementos, caminhando ambos aniõnicamente. Parece que, portanto, nas condições experimentadas não se observa redução de qualquer dos elementos. Gerlit (*loc. cit.*) indica a hidroxilamina em meio ácido como um redutor do tecnécio, mas é possível que essa redução se deva efectuar a quente, ensaio esse que não foi executado por se não dispor de quantidade suficiente de pertecnetato. Além de tudo havia principalmente interesse em estudar redutores que actuassem a frio, visto que com os que actuam a quente são mais difíceis de fixar as condições óptimas de redução, pois não deve esquecer-se que se pretendiam estabelecer as condições de uma redução selectiva do tecnécio.

Contudo deve dar-se uma redução do tecnécio mas muito lenta, pois tendo deixado a secar durante dois dias as bandas de electroforese, a mancha do tecnécio apresentava a cor rosa, o que indica uma valência inferior, pois a valência 7, em solução diluída, é incolor. Noutros ensaios descritos adiante nota-se o aparecimento desta cor rosa em meios redutores fracos, enquanto que a cor amarela é característica das valências mais baixas, provavelmente 4. É possível que seja a valência 6 que dá a cor rosa, conforme adiante tentará demonstrar-se.

2.5.3 - ÁCIDO ASCÓRBICO — O ácido l-xiloascórbico (ácido ascórbico ou vitamina C) possui a propriedade de se oxidar reversivelmente em ácido dehidroascórbico, actuando assim como um redutor:



O potencial normal aparente da 1.^a fase desta redox é $E'_0 = +0,127\text{ V}$ a $\text{pH} = 5,0$ [50].

Este valor e o facto de Gerlit (*loc. cit.*) indicar que o Tc (VII) é reduzido por este reagente a Tc (IV), motivaram a execução de alguns ensaios cujos resultados se indicam a seguir.

QUADRO 2.6

Electroforese em soluções de ácido l-ascórbico

Características dos ensaios	Composição do electrólito					
	Ácido ascórbico (0,2 M) em:					
	OH ₄	OHNH ₄ (1 N)	SO ₄ H ₄ (1 N)	SO ₄ H ₄ (0,1 N)	SO ₄ H ₄ (3 N)	
Ensaio	E.25	E.26	E.27	E.28	E.29	
Tensão (em V)	200	200	200	200	100	
Intensidade da corrente (em mA) ...	0,3	4,0	16,4	4,8	10,0	
Tempo (em minutos)	90	90	90	90	120	
Distância percorrida (em mm) {	Re ...	-59	-66	-19	-56	-6
	Tc ...	-63	-66	-19	-56	-6

Nenhuma separação se observa, pois mesmo a aparente separação do E.25 é motivada pela mancha do rénio ser alongada, não permitindo assim o isolamento do tecnécio na presença de rénio.

Nos ensaios 27 e 28 após a secagem notava-se a mancha do tecnécio com uma cor escura, apresentando mesmo o E.27 uma ligeira cauda até à origem, enquanto que no E.29 essa mancha começou a notar-se mesmo durante a electroforese. Isto leva a crer que há efectivamente uma redução do Tc (VII), provávelmente a Tc (IV) a avaliar pela cor da mancha final, mas que seria muito lenta e que será favorecida pelo aumento de acidez do meio.

O aquecimento favorece provávelmente a redução, pois parece que foi motivado pelo aquecimento verificado em E.27 devido à intensidade ser elevada, que a redução foi mais intensa e deu portanto lugar à formação de cauda.

2.5.4 - ÁCIDO HIPOFOSFOROSO — O ião hipofosfito (PO_2H_2^-) é muito redutor, actuando lentamente a frio e rapidamente a quente ou na presença de catalizadores (Pd^{+2}). Como este reagente tinha sido proposto por Rulfs e Meyer [51] para a preparação de hexaclororenitos (embora em meio clorídrico concentrado e a quente), foi resolvido experimentá-lo. Os ensaios iniciais foram conduzidos com hipofosfito de sódio e os últimos já com ácido hipofosforoso.

QUADRO 2.7

Electroforese em soluções de hipofosfito de sódio e ácido hipofosforoso

Características dos ensaios	Composição do electrólito							
	A	B	C	D	E	F	G	
Ensaio	E.30	E.31	E.32	E.33	E.34	E.35	E.36	
Tensão (em V)	150	150	150	150	100	200	200	
Intensidade da corrente (em mA)	2,6	3,4	42,0	5,2	22,0	10,0	10,0	
Tempo (em minutos)	90	90	90	90	120	60	150	
Distância percorrida (em mm)	Re ...	-60	-57	-62	-51	-11	-8	-5,-13,-24
	Tc ...	-60	-57	-62	-51	-11	-8	-5

A - $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ (0,2 M) em solução aquosa.

B - $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ (0,2 M) em OHNH_4 (1 N)

C - $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ (0,2 M) em SO_4H_2 (1 N).

D - $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ (0,2 M) em SO_4H_2 (0,1 N).

E - $\text{PO}_2\text{H}_2\text{Na}$ (0,2 M) em SO_4H_2 (3 N).

F - PO_2H_3 (50 % p/p) em solução aquosa a 20 % (v/v).

G - O mesmo electrólito, mas tendo sido as gotas de ReO_4K e TcO_4NH_4 tratadas previamente com PO_2H_3 (50 %) e aquecidas a banho maria. A solução de rénio tornou-se verde e depois amarela escura, e a de tecnécio tornou-se amarela clara.

Nos ensaios E.32, E.34 e E.35 após a secagem das bandas notava-se uma mancha amarelada para o tecnécio, o que não se observava com os E.30, 31 e 33. Quando se efectuava a pulverização com tiocianato a mancha tomava a cor rosa e ao tratar, em seguida, com Cl_2Sn , a cor tornava-se amarela. Isto parece indicar que o tecnécio se encontra num estado de oxidação inferior a 7, pois quando neste estado, não dá cor rosa com o tiocianato. Encontra-se porém num estado de oxidação superior àquele a que o Cl_2Sn o reduz, pois quando do tratamento por este reagente a cor muda para amarelo. Supondo, por analogia com o rénio, que o Cl_2Sn efectua a redução à valência 4, a valência em que se encontraria o tecnécio seria a 6 ou a 5.

Com o ensaio E.36 as soluções foram colocadas sobre a banda já reduzidas e, como tinham cor castanha, pôde ser observada a sua

marcha. Caminharam ambas catiõnicamente de início alguns milímetros, mas depois pararam e começaram a caminhar lentamente como aniônicas. No rénio nota-se uma mancha amarela que se forma a partir da castanha e que vai à sua frente como aniônica. Após revelação apareceu uma terceira mancha para o rénio (-24 mm) que não se notava por ser incolor. No tecnécio não se observou o desdobraimento de manchas e só a castanha se manteve idêntica à da mesma cor do rénio (-5 mm).

Estes fenómenos poderiam interpretar-se da forma seguinte: o ácido hipofosforoso reduziu os dois elementos à valência 4, provavelmente, a avaliar pela cor e pelos resultados de Rulfs. A valência 4 mostrar-se-ia ligeiramente catiônica, como já se viu com a hidrazina e se verá com outros ensaios. Porém, devido talvez ao complexo catiônico formado entre a valência 4 e o anião PO_2H_2^- não ser muito estável, e dada a facilidade de oxidação das valências reduzidas de rénio, começaria a dar-se uma oxidação com a formação de um complexo mais aniônico e que daria a cor amarela que apresentava a mancha de -13 mm. Este composto por sua vez continuaria a oxidar-se transformando-se possivelmente em ReO_4^- , incolor, que só a revelação indicou a -24 mm. As três manchas encontram-se ligadas por zonas também coradas, o que mais faz crer na hipótese da transformação sucessiva.

O facto de não se ter observado fenómeno idêntico com o tecnécio, explicar-se-ia pela maior estabilidade da valência 4.

É possível que este método devidamente explorado pudesse conduzir a uma separação dos dois elementos.

2.5.5 - CLORETO ESTANOSO — Segundo Charlot (*loc. cit.*) o potencial normal aparente do sistema Sn (IV)/Sn (II) é:

$$- 0.15 \text{ V em meio ClH (1 N)}$$

e

$$- 0,07 \text{ V em meio ClH (0,1 N)}$$

Trata-se de um redutor enérgico e rápido, cuja acção sobre o rénio e sobre o tecnécio se encontra descrita na literatura, indicando-se em ambos os casos a redução à valência 4.

Foram efectuados simplesmente dois ensaios que são descritos no quadro que segue. Em ambos as gotas colocadas sobre o papel eram de perrenato e de pertecnetato.

QUADRO 2.8

Electroforese em soluções clorídricas de cloreto estanoso

Características dos ensaios	Composição do electrólito		
	Cl,Sn, 2OH ₂ (1 %) em ClH (1 N)	Cl,Sn, 2OH ₂ (1 %) em ClH (0,1 N)	
Ensaio	E.37	E.38	
Tensão (em V)	150	340	
Intensidade da corrente (em mA)	70,0	13,8	
Tempo (em minutos)	180	95	
Distância percorrida (em mm) {	Re	0 e -6	0 (→ -75)
	Tc	+17	0

No ensaio E.37 quando as gotas foram colocadas sobre o papel enegreceram imediatamente, o que se supõe ser devido à redução a ReO_2 e TcO_2 . Durante a passagem da corrente a mancha de rénio alongou-se aniõnicamente formando um pequeno cone escuro, e a de tecnécio deslocou-se catiõnicamente, foi diminuindo de cor e acabou por não ser visível. A sua detecção foi feita pelo contador Geiger. Parece, embora a sensibilidade da medida não o permita afirmar, que há uma tenue cauda até à origem.

No ensaio E.38 as manchas escuras formaram-se, mas aparentemente não se deslocaram. Porém após secagem apareceu uma mancha escura de rénio a 75 mm, o que mostra que uma parte migrou aniõnicamente.

Estes ensaios provam que a redução do tecnécio em meio moderadamente clorídrico (1 N) conduz a uma espécie catiônica, o que já tinha sido indicado por Flagg e Bleidner [34]. Isto porém está aparentemente em desacordo com as hipóteses que se puseram de a redução em meio clorídrico conduzir a complexos do tipo $\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$ análogos aos do rénio.

A hipótese de se tratar de TcO_2 coloidal com carga positiva não parece de aceitar, porquanto a coloração escura vai lentamente desaparecendo, até que no final nada se vê, continuando contudo a mancha compacta como o provaram as medidas da actividade. Parece mais provável que se trate de uma redução a uma valência inferior a quatro, provavelmente +2, uma vez que a +3 não está ainda bem determinada e deverá ser muito instável. Se se recordar a posição intermédia do tecnécio entre o rénio e o manganés, e o facto deste último elemento

ter uma valência + 2 bastante estável, não repugna aceitar, em princípio, a hipótese apresentada.

O facto de no E.38 não haver migração catiónica e alguma aniónica como o rénio, mostra que a acidez tem uma grande importância nesta redução, como aliás se tinha já visto pelos valores de E_0 dados por Charlot.

É lamentável que não se possa trabalhar com electrólitos mais ácidos, pois tudo parece indicar que se conseguiria uma separação ainda melhor entre rénio e tecnécio. Observe-se que no E.37 já se trabalhou com uma intensidade de 70 mA o que provocou um considerável aquecimento das placas. O aumento de acidez acarretaria um aquecimento ainda maior e uma deslocação ainda menor, pois se aumentaria ainda mais o efeito da «atmosfera iónica».

2.5.6 – TIOCIANATO — O ião tiocianato é um redutor fraco em meio ácido ($E'_0 = -0,57$ V, até pH = 7,5) mas bastante mais enérgico em meio alcalino, atingindo cerca de 0 volts a pH = 14 [49].

Atendendo também a que este ião é um bom complexante e que é conhecida a redução de Mo (VI) a Mo (V) em meio $SCN^- + H^+$, foi resolvido efectuar alguns ensaios prévios de electroforese somente com tiocianato a diferentes pH. Não se tendo conseguido resultados interessantes, foram efectuados dois outros em que se usaram redutores mais enérgicos (hidrazina e Cl_2Sn) juntamente com o tiocianato. Procurava assim verificar-se o que se passava quando a redução era feita na presença de um ião fortemente complexante das valências inferiores do rénio e tecnécio, como o é o SCN^- .

QUADRO 2.9

Electroforese em soluções de tiocianato de amónio

Características dos ensaios	Composição do electrólito				
	SCNNH ₄ (0,2 M) em:				
	água	OHNH ₄ (1 N)	ClH (0,1 N)	OHNH ₄ (1 N) e sulfato de hidrazina (0,2 M)	ClH (0,1 N) e Cl ₂ Sn. 2OH ₂ (1 %)
Ensaio	E.39	E.40	E.41	E.42	E.43
Tensão (em V)	300	300	300	300	200
Intensidade da corrente (em mA) ...	12,0	13,0	35	28,0	5,8
Tempo (em minutos)	60	60	60	60	105
pH	5,67	10,35	—	—	—
Distância percorrida (em mm) { Tc ...	-91	-93	-94	-78	0 a -22
{ Re ...	-91	-93	-94	0	0 a -22

O ensaio E.42 indica que a presença de tiocianato não alterou, aparentemente, o comportamento que se verifica com a hidrazina. Já no E.43 em que se notam manchas laranja e amarelas, respectivamente com o rénio e o tecnécio, que se deslocam para o ânodo deixando como cauda a mancha castanha que se forma ao colocar as gotas no papel, se verifica que a presença de SCN^- altera o comportamento, formando provavelmente complexos aniônicos com as valências inferiores. Como porém nestas condições o comportamento dos dois complexos é semelhante, não se consegue uma separação dos dois elementos.

2.5.7 – ÁCIDO OXÁLICO — O ácido oxálico é um redutor lento necessitando geralmente de catalizadores e de temperaturas elevadas.

Conhecidas porém as suas propriedades como complexante, e tendo sido descrito o complexo formado com Re (V) por Tribalat [52], foi resolvido efectuar ensaios com ácido oxálico como electrólito. Tentou-se num dos ensaios adicionar Cl_2Sn ao electrólito, mas, dada a insolubilidade do $\text{C}_2\text{O}_4\text{Sn}$, foi ensaiado o ácido ascórbico.

QUADRO 2.10

Electroforese em soluções de ácido oxálico

Características dos ensaios	Composição do electrólito			
	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (0,2 M)	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (0,2 M)	$\text{C}_2\text{O}_4\text{H}_2$ (0,2 M) + +ác. ascórbico (0,2 M)	
Ensaio	E.44	E.45	E.46	
Tensão (em V)	500	150	150	
Intensidade da corrente (em mA)	20,0	—	—	
Tempo (em minutos)	30	90	90	
Distância percorrida (em mm)	Re ...	-72	-50	-32
	Tc ...	-72 (cauda)	-50 (cauda)	-25 (m. longa)

Nos ensaios E.44 e E.45 a mancha de tecnécio é sempre um pouco alongada e toma a cor amarela na cabeça e rosa na cauda, sendo este fenómeno mais notório em E.44 o que se supõe ser devido ao aquecimento que se verificou durante o ensaio. Estas cores apareceram poucos momentos depois de iniciada a electroforese. Quando pulverizadas com tiocianato tornam-se ambas lilazes, passando a amarelo com Cl_2Sn . No ensaio E.46 notavam-se bem as duas cores e na zona

de ligação a cor era castanha. Aqui o alongamento é maior e há mesmo um nítido atraso em relação ao rénio, cuja mancha é perfeitamente compacta e circular. É curioso notar que após a secagem de um dia para o outro, a mancha do rénio aparece negra, indício de que se deu uma redução lenta.

Estes fenómenos poderiam explicar-se por uma redução do tecnécio, favorecida pelo aumento de temperatura e pela presença de um outro redutor (ácido ascórbico), a qual produziria, na presença de ácido oxálico, um complexo, ou complexos, aniônicos, que caminham juntamente com o rénio.

O último ensaio (E.46) é animador e é possível que uma variação de pH ou uma maior concentração de ácido ascórbico ou oxálico, conduzam a uma separação razoável, pois verifica-se que a acção conjunta dos dois ácidos é superior à acção separada de cada um.

2.5.8 - ÁCIDO TARTÁRICO —

A série de ensaios a que se procedeu com o ácido tartárico como o electrólito teve por fim, não efectuar a redução dos pertecnetatos e perrenatos, mas sim, tal como nas alíneas anteriores, complexar as valências inferiores do rénio e tecnécio. O complexo tartarato-Re (V) é verificado por Tribalat [52]. Será lógico esperar que o tecnécio também forme complexos com o tartarato, pois também o molibdénio e o volfrâmio os formam.

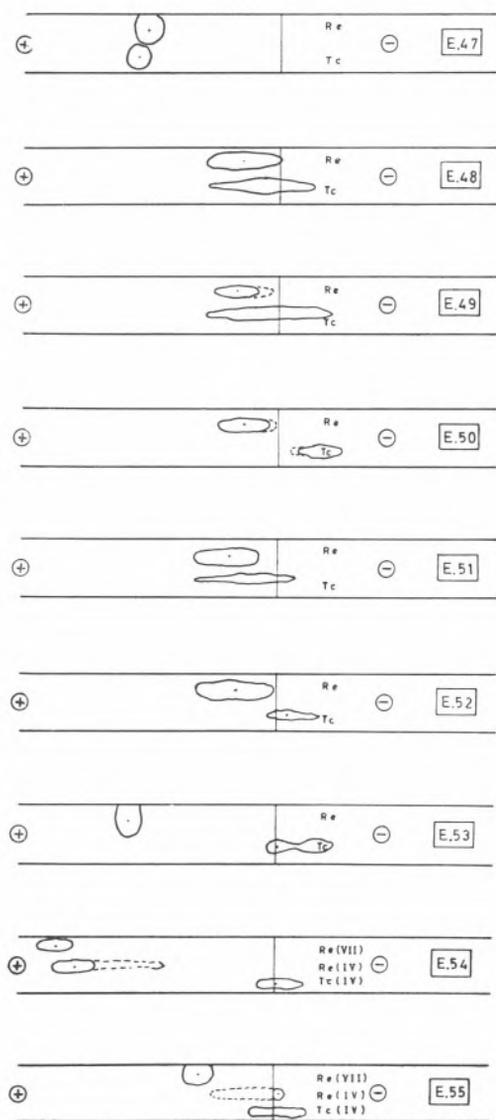


FIG. 2.5 - Ferogramas do Quadro 2.11.

QUADRO 2.11

Electroforese em soluções de ácido tartárico

Características dos ensaios	Composição do electrólito									
	A	B	C	D	E	F	G	H	I	
Ensaio	E.47	E.48	E.49	E.50	E.51	E.52	E.53	E.54	E.55	
Tensão (em V)	200	200	200	100	200	200	200	200	150	
Intensidade da corrente (em mA)	1,6	9,0	11,0	28,0	6,0	19,0	7,5	17,0	20,0	
Tempo (em minutos)	90	90	90	240	90	90	105	180	150	
Distância percorrida (em mm) {	Re	-72	-20 (l)	-22 (l)	-22 (l)	-26 (l)	-22 (l)	-80	-120	-42
	Tc	-77	ver Fig. 2.5		+22 (l)	←	ver Fig. 2.5	→	0 (l)	0 (l)

(l) — manchas alongadas

A - $C_4O_6H_6$ (0,2 M)B - $C_4O_6H_6$ (0,2 M) + Cl_2Sn , 2OH₂ (1 %)C - $C_4O_6H_6$ (0,2 M) + Cl_2Sn , 2OH₂ (1 %) + ClH (0,01M)D - $C_4O_6H_6$ (0,2 M) + Cl_2Sn , 2OH₂ (1 %) + ClH (0,5 H)E - $C_4O_6H_6$ (0,2 M) + Cl_2Sn , 2OH₂ (0,5 %) + ClH (0,01M)F - $C_4O_6H_6$ (0,2 M) + Cl_2Sn , 2OH₂ (0,5 %) + ClH (0,1 M)G - 150 ml $C_2O_4H_6$ (0,2 M) + 10 ml de S. IX (ver Quadro 2.3)H - $C_2O_4H_6$ (0,2 M) + ClH (0,1 M)I - $C_2O_4H_6$ (0,2 M) + ClH (1 M)

Nos ensaios E.54 e E.55 foram colocadas 3 gotas em cada banda de papel: uma de ReO_4^- , uma de ReO_4^- tratada com uma gota do electrólito e uma gota de Cl_2Sn (1%) e uma de TcO_4^- tratada da mesma forma.

Nos ensaios que se fizeram empregou-se um redutor (Cl_2Sn , hidrazina) e procurou ver-se o comportamento electroforético dos respectivos complexos tartáricos, residindo a principal esperança numa redução diferencial de rênio e tecnécio, tal como sucedeu com a hidrazina. Foi também tentado com a adição de ácido tartárico ao electrólito, conseguir separações que em meio clorídrico-cloreto estanoso não eram possíveis, por ter que se usar grandes concentrações de ClH.

No ensaio E.47 a mancha do tecnécio corou-se de rosa com a pulverização com SCNK. Segundo a hipótese anteriormente admitida, deveria haver uma redução do Tc (VII) talvez a Tc (VI). É também de notar que pela primeira vez se observa uma deslocação maior para o tecnécio que para o rênio.

A comparação de E.48, E.49 e E.50 permite verificar a grande influência que tem a concentração do ClH neste ensaio.

Comparando o ensaio E.50 com os E.37 e E.38, nota-se bem a vantagem do uso do ácido tartárico, pois conseguiu-se que não houvesse retenção na origem de qualquer dos elementos, e que caminhasse cada um no seu sentido, o que deve ser de atribuir à complexação das valências inferiores pelo ião tartarato.

Os ensaios E.51 e E.52 mostram que a diminuição da concentração de Cl_2Sn para metade não influencia os resultados.

O ensaio E.53 comparado com os ensaios E.12 a E.19 mostra que o resultado obtido é semelhante se bem que com maior migração tanto do rênio como do tecnécio.

Nos ensaios E.54 e E.55 as gotas colocadas eram de cor amarela, cor que apresentam as soluções de Re (IV) e Tc (IV). Começam por migrar catiõnicamente, depois param, a cor vai-se diluindo pouco a pouco e acaba por desaparecer em E.54 para o rênio. A forma e posição das manchas de rênio leva a crer que o complexo cloro-Re (IV) é inicialmente catiónico, mas que sofre uma transformação dando talvez o complexo tartarato-Re (IV) que é aniónico.

O aumento de concentração de ClH favorece como seria de esperar a tendência catiónica (E.55). A mancha de tecnécio tem uma cor ligeiramente acastanhada.

É curioso notar que em todos os ensaios em que se utilizou um redutor (Cl_2Sn ou hidrazina), o revelador SCNK + Cl_2Sn quase não dá cor com o rênio ou tecnécio, o que prova que houve uma redução, pois é sabido que o Re (VII) e o Tc (VII) dão cores laranja e amarela nítidas com aquele revelador.

2.5.9 – DIVERSOS — Agruparam-se nesta rubrica alguns ensaios que foram executados com electrólitos de carácter redutor. Como porém nenhuma destas linhas de investigação foi seguida, quer por falta de tempo, quer por falta de interesse, foram agrupados os resultados obtidos sem que contudo haja analogias entre eles.

QUADRO 2.12

Electroforese em soluções de ácido fórmico, aldeído fórmico, estanito de potássio e hexacianoferrito de potássio

Características dos ensaios	Composição do electrólito					
	HCOOH (1 M)	HCOOH (1M) + OHNH ₄ (5 M)	HCHO (2 M)	SnO ₂ K ₂ (1 M) + OHK (2 M)	[Fe (CN) ₆] K ₃ (0,1 M) + ClH (0,1 M)	
Ensaio	E.56	E.57	E.58	E.59	E.60	
Tensão (em V)	200	200	200	200	150	
Intensidade da corrente (em mA)	1,7	12,0	0,1	5,0	6,8	
Tempo (em minutos) ...	180	130	120	120	105	
Distância percorrida (em mm)	Re	-103	-24	-77	-80	-37 → 0
	Tc	-100	-24	-77	-80 e 0	—

O ácido fórmico é um redutor lento e que necessita de catalizadores para acelerar a sua acção. Nos ensaios E.56 e E.57 foi experimentada simplesmente a acção a frio, e sem catalizadores, de uma solução aquosa e outra amoniacal de ácido fórmico. Verifica-se um comportamento idêntico para o rénio e tecnécio, sendo ambos aniónicos.

Com o aldeído fórmico as manchas são bastante longas, mas idênticas entre si.

Com o estanito observa-se com o tecnécio uma mancha escura que fica na origem (ao colocar a gota no papel esta escurece) e uma outra incolor que caminha como a de rénio e que só por revelação final com SCNK se torna visível. Pode interpretar-se este resultado admitindo que se tenha dado a redução à valência + 6, a qual segundo Gerlit (*loc. cit.*) é muito pouco estável em meio alcalino e se dismuta total e rapidamente em TcO₄⁻ e TcO₂ na proporção de 2:1 (ver equações pág. 25). Ora sucede que a mancha aniónica revelada parece ter bastante mais tecnécio que a mancha escura que se manteve na origem e não há qualquer zona de ligação entre ambas, o que exclui a hipótese

de uma redução progressiva ou de uma re-oxidação. Tudo parece indicar que a dismutação se deu na origem onde ficou o TcO_2 tendo migrado o TcO_4^- .

Com o rénio nada de extraordinário se observou o que poderia justificar-se pelo potencial mais electro-negativo do sistema ReO_4^-/ReO_3 (-0,73 V).

Finalmente no ensaio E.60 só foi experimentada uma solução de perrenato. Há uma mancha contínua entre a origem e 37 mm. Deverá tratar-se de uma transformação progressiva provocada por uma redução, uma oxidação ou uma precipitação.

2.5.10 - HIDRÁCIDOS — Conforme foi indicado, Gerlit verificou que o ião pertecnetato é reduzido a Tc (IV) pelo ClH concentrado, propriedade semelhante à do ião permanganato, mas que não se verifica com o ião perrenato. Nenhuma referência se encontrou relativa à acção dos restantes hidrácidos, que contudo se afiguram poder fornecer interessantes resultados. Na verdade os potenciais normais de oxidação-redução são os seguintes [49]:



para concentrações fictícias de $[F_2] = [Cl_2] = [Br_2] = [I_2] = 1$.

Não considerando o sistema $F_2/2 F^-$ devido ao seu baixo valor de E_o que confere ao flúor a propriedade de ser o mais enérgico oxidante conhecido, verifica-se que dos outros três sistemas o único que, aparentemente, deveria ter interesse seria o $I_2/2 I^-$, pois o seu E_o tem um valor situado entre os valores dos sistemas TcO_4^-/TcO_2 (-0,738 V) e ReO_4^-/ReO_2 (-0,510 V). Porém Charlot (*loc. cit.*), indica os seguintes valores para E aparente em função da concentração de ClH:

$[ClH] = 0,3 \text{ N}$	1 N	4 N	6 N	8 N	12 N
$E' = 1,54 \text{ V}$	1,39 V	1,26 V	1,21 V	1,13 V	1,04 V

Por aqui se pode admitir que, com base na afirmação de Gerlit da redução do TcO_4^- pelo ClH concentrado, a acção de BrH deverá igualmente reduzir o mesmo anião, pois o seu E_o é sensivelmente o mesmo do do ClH (12 N). Com efeito como se verá pelos resultados adiante apresentados, esta hipótese foi confirmada.

É contudo curioso verificar que sistemas com um E_0 da ordem de -1 volt, reduzam o TcO_4^- a $Tc(IV)$ sendo o seu $E_0 = -0,738$ V, Provavelmente a complexação da valência 4 pelos iões Cl^- e Br^- será a responsável pela variação do potencial aparente necessária para que a redução seja possível.

Nas três alíneas que se seguem descrevem-se os ensaios realizados com ClH , BrH e IH como electrólitos, sendo as gotas de soluções aquosas de perrenato e pertecnetato. Numa quarta alínea descrevem-se os ensaios executados usando gotas das soluções de rénio e tecnécio tratadas previamente com os respectivos hidrácidos concentrados.

2.5.10.1 – *Ácido clorídrico* — O Quadro 2.13 faz a condensação dos ensaios realizados.

QUADRO 2.13

Electroforese em soluções de ácido clorídrico

Características dos ensaios	Composição do electrólito		
	ClH (1M)	ClH (4M)	ClH (10M)
Ensaio	E.61	E.62	E.63
Tensão (em V)	200	200	200
Intensidade da corrente (em mA)	—	—	—
Tempo (em minutos)	120	120	120
Distância percorrida (em mm)	Re	-5	-5
	Tc	-12	-3

Nada de notável se observa caminhando os dois elementos igualmente como aniões.

2.5.10.2 – *Ácido bromídrico* — O Quadro 2.14 condensa todos os ensaios realizados com BrH como electrólito. Os três primeiros ensaios (E.64 a E.66) são considerados de exploração, enquanto que os seis últimos são para investigar sistematicamente a influência da concentração do electrólito e a do tempo de redução das gotas de ReO_4^- e TcO_4^- pelo Br_2Sn .

QUADRO 2.14

Electroforese em soluções de ácido bromídrico

Características dos ensaios	Composição do eletrólito									
	BrH (0,2M)	BrH (0,2M)	BrH (0,5M)	BrH (0,1M)	BrH (0,3M)	BrH (0,5M)	BrH (0,5M)	BrH (1,0M)	BrH (1,0M)	
		(1)	(1)	(2)	(3)	(2)	(3)	(2)	(3)	
Ensaio	E.64	E.65	E.66	E.67	E.68	E.69	E.70	E.71	E.72	
Tensão (em V)	150	150	150	200	200	200	200	200	200	
Intensidade da corrente (em mA)	17,0	17,0	32,0	8,0	—	12,0	12,0	18,0	18,0	
Tempo (em minutos)	150	150	255	180	180	180	180	180	180	
Distância percorrida (em mm) {	Re	-81	-70 a+10	-90 a+10	0	-42 a+9	0 → -35	0 → -35	0 → -23	0 → -16
	Tc	-81	0 a+53	-5 a+10	0 a+60	-40 a+21	0 a+10	-5 a+20	-5 a+10	0 a-15

- (1) Gotas de TcO_4^- e ReO_4^- tratadas previamente com 1 gota de solução saturada de Br_2Sn em BrH (1:1). A solução de tecnécio fica amarela e a de rênio castanha após o tratamento com Br_2Sn .
- (2) As gotas foram preparadas do seguinte modo: 1 gota de TcO_4^- (ou ReO_4^-) + 1 gota de BrH conc. + 1 gota de solução saturada de Br_2Sn em BrH concentrado. Após a preparação as gotas foram colocadas imediatamente sobre o papel. A cor de ambas era amarela, pois foi usada uma solução mais diluída de rênio para evitar a cor castanha escura.
- (3) As mesmas gotas anteriores mas após 4 horas de preparadas. Notavam-se ligeiramente mais escurecidas.

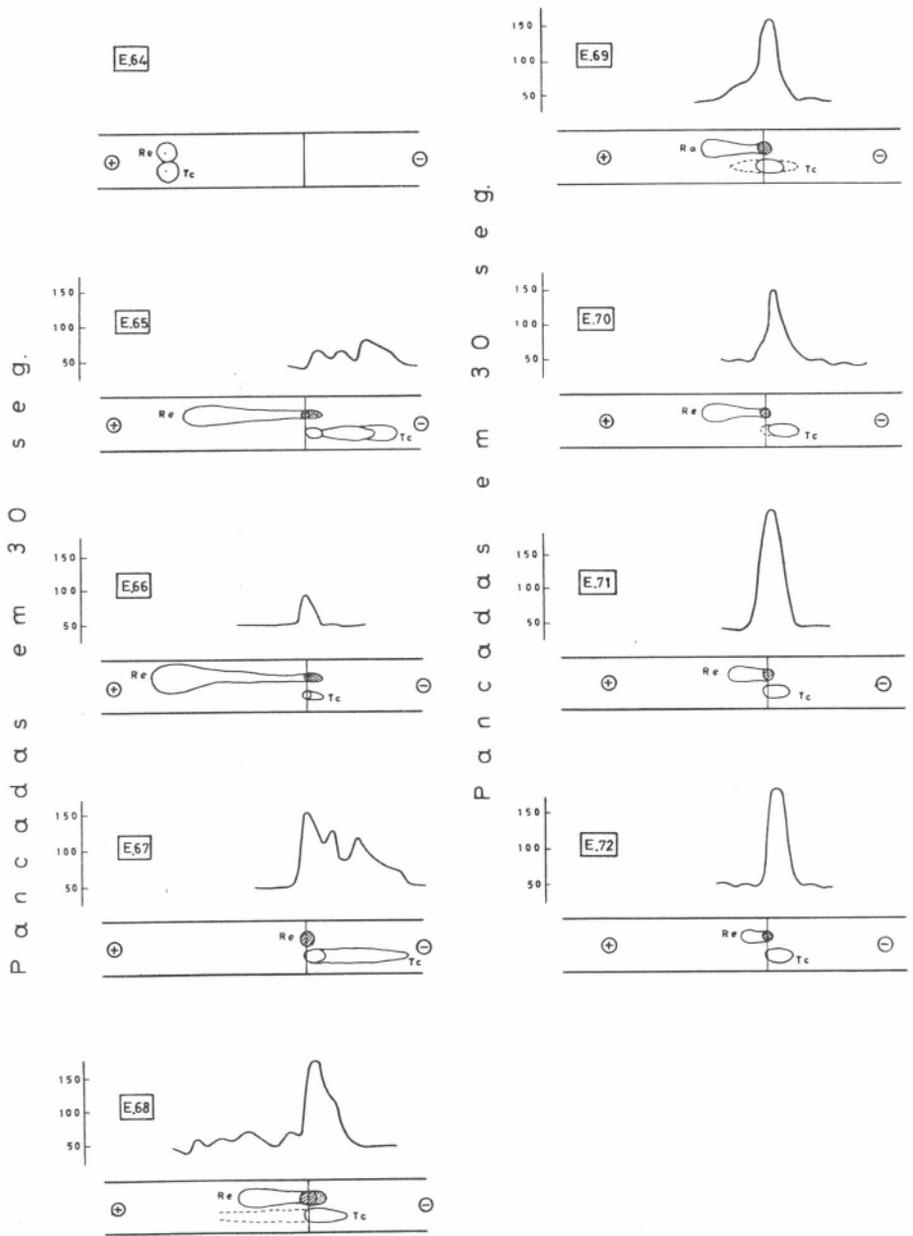


FIG. 2.6 - Ferogramas e radioferogramas do Quadro 2.14.

Em E.64 nota-se que o tecnécio se encontra já numa forma diferente pois depois de seco a mancha tem a cor amarela e pulverizada com SCNK toma a cor violeta. Esta espécie é aniônica e desloca-se da mesma forma que a do rénio.

Resolveu-se em seguida a este primeiro ensaio experimentar o comportamento do rénio e tecnécio após uma redução das soluções com Br_2Sn , redutor enérgico que tem a vantagem de não introduzir um anião diferente do do electrólito.

Em E.65 observa-se que a mancha inicial de rénio, de cor castanha, apresenta uma ligeira cauda catiónica da mesma cor e uma longa cauda amarela clara. Supõe-se que a mancha castanha seja de ReO_2 que talvez tenha uma carga ligeiramente positiva, e a cauda amarela seja devida ao ião $\text{Br}_6\text{Re}^{-2}$. Esta cauda vai lentamente desaparecendo e no fim a revelação com $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$ localiza uma mancha aniônica mais intensa no extremo da cauda. Poderá admitir-se a hipótese de que o $\text{Br}_6\text{Re}^{-2}$ existente inicialmente se vá oxidando e passando a ReO_4^- incolor, que só aparece com a revelação. Com o tecnécio vê-se que é reduzido a espécies catiónicas e notavam-se, após a pulverização com SCNK, as três manchas representadas na Fig. 2.6 e que o radioferograma confirma: a mais próxima da origem de cor amarela, a seguinte verde-azulada e a última rosa. Supõe-se que se trate de três espécies iônicas que, neste momento, não se podem identificar, mas de que se voltará a falar.

Em E.66 pode observar-se que o aumento da concentração de BrH favorece a formação das espécies aniônicas, pois a cauda amarela do rénio é maior e mais intensa e o tecnécio exhibe um começo de cauda aniônica de cor rosa com o SCNK, enquanto a fracção catiónica apresenta a cor amarela com o SCNK. Admite-se facilmente que assim seja pois o aumento da concentração de Br^- provoca o aumento da concentração do complexo $\text{Br}_6\text{Re}^{-2}$.

Comparando E.67 com E.65 confirma-se a influência da concentração do BrH na formação do complexo aniônico do rénio, pois no E.67 com $[\text{BrH}] = 0,1 \text{ M}$ não há cauda alguma aniônica, ficando todo o elemento possivelmente sob a forma de ReO_2 .

Com o tecnécio notam-se as mesmas três espécies catiónicas de E.65, mas com predomínio da primeira, enquanto que em E.65 havia quase igualdade, ou predomínio da terceira.

O ensaio E.68 nada acrescenta aos resultados do rénio, mas mostra para o tecnécio o desaparecimento dos três máximos catiónicos no radioferograma, que se reduzem ao primeiro e notando-se talvez o segundo quase ligado, enquanto que há uma difusão aniônica com uma série de pequenos máximos, correspondendo a uma cauda rosa depois da revelação com SCNK.

Os ensaios E.69 e E.70 mostram que o aumento de concentração de BrH reduz as caudas aniónicas de ambos os elementos.

Os ensaios E.71 e E.72 apresentam uma redução ainda maior das caudas do rénio (o que pode ser devido a uma maior condutibilidade do electrólito) e a fixação do tecnécio como ligeiramente catiónico.

Estes quatro últimos ensaios não mostram que haja diferenças sensíveis entre soluções reduzidas «novas» ou velhas».

Se se comparar a série E.67, E.65, E.68, E.69 e E.71, em que as concentrações de BrH sobem de 0,1 M a 1,0 M, pode resumir-se assim o comportamento do tecnécio:

Em meio 0,1 M há a formação de três espécies iónicas que se designarão por amarela, verde-azul e rosa, conforme se indicou atrás, havendo predomínio da amarela.

Em meio 0,2 M as espécies separam-se mais e tendem a igualar-se.

Em meio 0,3 M parece que a espécie amarela se confunde com a verde, e a rosa, que ainda se nota ligeiramente à direita, já aparece também aniónica.

Em meio 0,5 M só se nota a espécie amarela e duas caudas rosas.

Em meio 1,0 M quase só se nota a espécie amarela.

Uma hipótese que se apresenta é a de que a espécie amarela é catiónica e que em meio bromídrico se vai transformando num complexo aniónico do tipo $\text{Br}_6\text{Tc}^{-2}$, ou numa forma mais oxidada e já aniónica que seria a espécie rosa, sendo a espécie verde-azul uma transição. Com o aumento de BrH a espécie rosa começaria a caminhar mais na zona aniónica, mas a partir de uma determinada concentração de BrH, dadas as propriedades redutoras deste ácido, a fixação na espécie amarela aumentaria, até quase desaparecer a espécie rosa.

2.5.10.3 — *Ácido iodídrico* — Nos ensaios que vão seguir-se utilizaram-se ou as soluções aquosas de perrenato e pertecnetato, ou essas soluções tratadas com soluções de IH. Os resultados obtidos estão condensados no Quadro 2.15 e Fig. 2.7.

Os resultados registados naquele quadro mostram que:

— Não há redução quando as soluções de perrenato e pertecnetato são tratadas a frio por IH (0,1 M) (E.73 e E.74), mas com aquecimento a banho-maria o Tc (VII) torna-se catiónico (E.75), provavelmente devido a redução a Tc (IV) ou valência inferior.

— Se se usar uma solução de perrenato e pertecnetato em IH (3 M), verifica-se que o tecnécio se comporta como

um catião, provavelmente Tc (IV) ou inferior, enquanto que o rênio não sofre alteração, mesmo após quatro dias de contacto (E.76 e E.77).

— No ensaio E.78 tentou obter-se a redução no próprio papel usando IH (0,5 M) como electrolito e soluções simplesmente aquosas de ReO_4^- e TcO_4^- . Porém como se verificou pelos resultados, não se efectuou a redução do tecnécio.

— A fim de estabelecer a mínima concentração de IH que, a frio, poderá reduzir o tecnécio, efectuaram-se os seis últimos ensaios. Assim se verifica que IH (0,3 M) é insuficiente mesmo ao fim de dois dias. Com IH (1,0 M) não se observa redução instantânea (E.82), mas ao fim de 4 horas a transformação já foi total (E.83). Ao fim de 24 horas parece não haver modificação sensível (E.84).

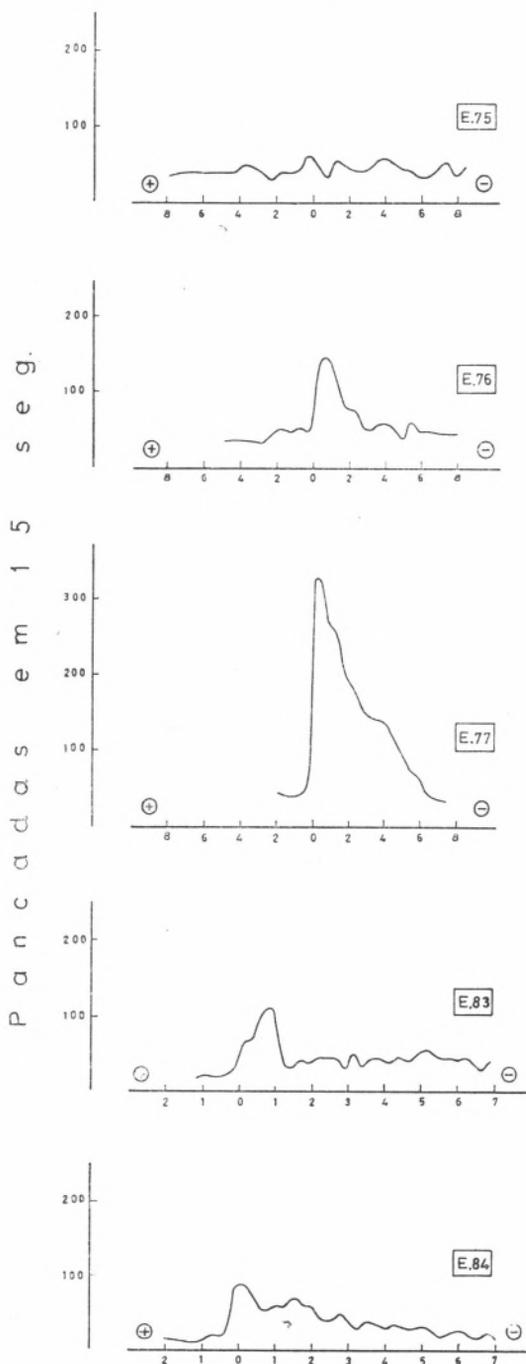


FIG. 2.7- Alguns radioferogramas do Quadro 2.15.

QUADRO 2.15

Electroforese em soluções de ácido iodídrico

Características dos ensaios	Composição do electrólito												
	IH (0,1 M)					IH (0,5 M)			IH (0,1 M)				
Ensaio	E.73	E.74	E.75	E.76	E.77	E.78	E.79	E.80	E.81	E.82	E.83	E.84	
Tensão (em V)	←————— 200 —————→					200	←—————			200	—————→		
Intensidade da corrente (em mA)	←————— 7,0 —————→					13,0	←—————			7,0	—————→		
Tempo (em minutos)	120	150	180	180	180	180	←—————			180	—————→		
Distância percorrida (em mm)	Re	-77	-85	-94	-93	-89	-44	-96	-94	-94	-94	-92	-89
	Tc	-77	-85	-40 a +50	0 a +50	0 a +60	-44	-96	-94	-94	-94	0 a +60	0 a +60

E.73 - Gotas de ReO_4^- e TcO_4^- em IH (0,1 M)

E.74 - Idem, envelhecidas 150 minutos

E.75 - As mesmas gotas de E.73 após aquecimento a banho maria durante 2 horas

E.76 - Gotas de ReO_4^- e TcO_4^- em IH (3 M)

E.77 - Idem, envelhecidas 4 dias

E.78 - Gotas de ReO_4^- e TcO_4^- em água

E.79 - Gotas de ReO_4^- e TcO_4^- em IH (0,3 M)

E.80 - Idem, envelhecidas 210 minutos

E.81 - Idem, envelhecidas 2 dias

E.82 - Gotas de ReO_4^- e TcO_4^- em IH (1,0 M)

E.83 - Idem, envelhecidas 4 horas

E.84 - Idem, envelhecidas 24 horas

Conclui-se portanto que o tratamento, a frio, de uma solução de perrenato e pertecnetato com IH de modo que a concentração final deste esteja compreendida entre 1,0 e 3,0 M, seguida, após algum tempo, de electroforese em meio iodídrico, conduz a uma excelente separação dos dois elementos.

Foi dada a preferência a uma concentração pequena (0,1 M) de IH como electrólito, para trabalhar com uma fraca intensidade de corrente e conseguir assim uma mais distinta separação em menos tempo. Por este facto também será de aconselhar efectuar o tratamento prévio da solução contendo os elementos a separar por IH (1,0 M), para que os fenómenos que se observam devido a desigualdades de concentração entre o electrólito e as gotas se reduzam ao mínimo.

2.5.10.4 – *Tratamento prévio das gotas com os respectivos hidrácidos* —

Após os resultados animadores conseguidos com o IH, resolveu-se tentar a redução do tecnécio com ClH e BrH concentrados, e, após diluição, tentar a electroforese, uma vez que não é possível efectuá-la em meio concentrado como já foi discutido. O assunto é particularmente interessante porquanto só tinha sido estudado o comportamento dos dois elementos após redução com Sn^{+2} , tendo-se verificado que havia sempre uma redução simultânea do rénio o que impedia a separação completa do tecnécio. Além disso a possível redução dos pertecnetatos pelo BrH não tinha sido ainda descrita, tal como sucedia com a redução pelo IH.

A observação da Fig. 2.8 permite verificar que em nenhum dos casos ensaiados há redução do rénio, sendo os grandes cometas encontrados em E.85 e E.87 explicáveis pela elevada concentração em ClH e BrH, respectivamente, das gotas ensaiadas, relativamente à concentração dos mesmos ácidos no electrólito.

O radioferograma de E.85 é de difícil interpretação porque se usou uma solução demasiado diluída de tecnécio, de forma que a actividade devida a este é da mesma ordem de grandeza do movimento próprio do contador utilizado, o que reduz imenso a sensibilidade da detecção.

Porém, em E.86 já a localização é fácil e obteve-se a confirmação pela reacção cromática com $\text{SCNK} + \text{Cl}_2\text{Sn}$. Nota-se uma mancha aniónica próxima da do rénio, uma cauda difusa até à origem e uma pequena mancha catiónica alongada. Presume-se que o ClH concentrado tenha reduzido o Tc (VII) a Tc (IV) como é sabido, mas depois, em meio diluído, se vá formando um ião do tipo $\text{Cl}_6\text{Tc}^{-2}$ ou semelhante, ou se vá mesmo dando uma oxidação lenta a TcO_4^- , o que, em qualquer caso, obrigaria a mancha catiónica a desaparecer gradualmente em proveito da aniónica. A hipótese da transformação gradual é baseada na existência de ponte entre as duas manchas.

Com o BrH observa-se em ambos os casos ensaiados que o tecnécio se mantém todo catiónico, sendo a redução já observável pela mudança

QUADRO 2.16

Electroforese em ácido clorídrico e ácido bromídrico de perrenatos e pertecnetatos tratados com ClH e BrH, respectivamente

Características dos ensaios	Composição do electrólito			
	ClH (0,1M)	ClH (0,1M)	BrH (0,1M)	BrH (0,1M)
Ensaio	E.85	E.86	E.87	E.88
Tensão (em V)	200	200	200	200
Intensidade da corrente (em mA)	8,0	8,0	7,0	7,0
Tempo (em minutos)	180	180	180	180
Distância percorrida (em mm)	Re	-93	-100→-15	-97
	Tc	?←0→?	-83→0→-30	-5→+20

E.85 - As gotas colocadas foram de uma mistura de 2 partes de solução de pertecnetato (ou perrenato) e 6 partes de ClH concentrado, o que fornece uma concentração final de cerca de 9 M de ClH. Esta mistura foi preparada com 24 horas de antecedência, mantendo-se as soluções sempre incolores.

E.86 - As soluções anteriores foram deixadas evaporar a seco, à temperatura ambiente, e retomadas por ClH (0,1 M).

E.87 - Preparação idêntica à do ensaio E.85, sendo a concentração final cerca de 5 M de BrH. A solução de tecnécio torna-se imediatamente amarela, cor que mantém permanentemente.

E.88 - Preparação idêntica à de E.86, partindo das soluções de E.87.

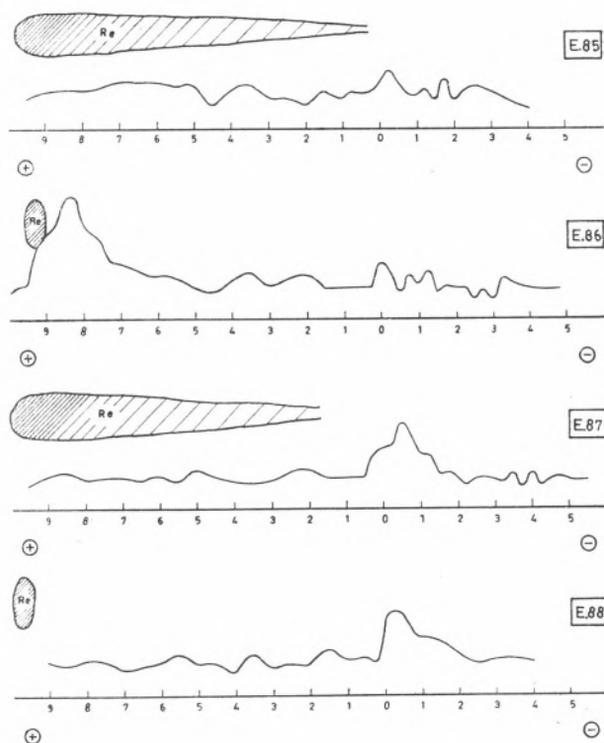


FIG. 2.8 - Radioferogramas do Quadro 2.16.

de cor da solução quando tratada pelo BrH. Sendo assim, a operação realizada nas condições do ensaio E.88, constitui um excelente processo de separação dos dois elementos.

2.6 — Electroforese com gradiente de potencial de redox

Se fosse possível conseguir ao longo de uma tira de papel um gradiente de potencial de redox, ao efectuar uma electroforese de rénio e tecnécio ao longo de uma tal tira, sucedia que o tecnécio se reduziria primeiramente estacionando nesse ponto ou mesmo invertendo a sua marcha por tornar-se catiónico, enquanto que o rénio continuaria ainda a caminhar aniõnicamente até encontrar a zona do seu potencial de redução onde estacionaria ou retrocederia, devendo assim obter-se uma separação dos dois elementos.

Sendo:

$$E = E_o + \frac{0,058}{n} \cdot \log \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

poderia conseguir-se esse gradiente se ao longo da tira de papel a concentração da fase oxidada do sistema utilizado fosse crescendo e a da fase reduzida diminuindo de tal forma que a concentração total se mativesse constante.

Escolhendo o sistema Sn (IV)/Sn (II) pois já havia alguns resultados obtidos por redução com Cl₂Sn, idealizou-se o dispositivo representado na Fig. 2.9, o qual tem como base uma tina de electroforese em

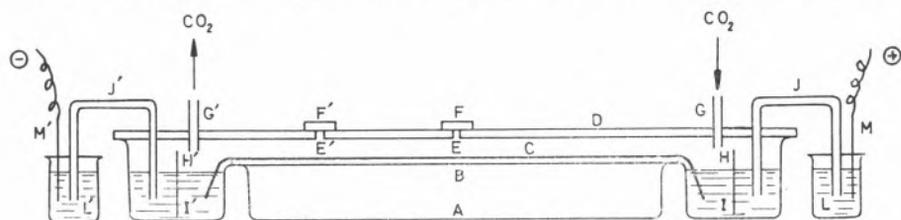


FIG. 2.9 - Aparelho utilizado para ensaios de electroforese com gradiente de potencial de redox.

- A - Tina de electroforese, em plexiglas
- B - Placa de vidro de 220 × 80 mm, para apoio de C
- C - Tira de papel de filtro de 360 × 30 mm
- D - Tampa em placa de plexiglas
- E, E' - Fendas transversais de 40 × 5 mm
- F, F' - Placas de 60 × 40 mm para tapar as fendas
- G, G' - Tubos de entrada e saída de CO₂
- H, H' - Paredes divisórias para diminuir a difusão dos produtos libertados nos eléctrodos
- I, I' - Soluções, respectivamente de Cl₂Sn (xM) e Cl₄Sn (xM)
- J, J' - Pontes de agar-agar (Ver Fig. 2.1)
- L, L' - Soluções a 4 % de ClK
- M, M' - Eléctrodos de platina ou grafite

plexiglas (A) de um modelo concebido por M. Lederer. As modificações que se introduziram foram: utilização de pontes de agar-agar para evitar a difusão na atmosfera da tina do cloro libertado no ânodo, substituição da tampa em forma de campânula da tina primitiva por uma simples placa com fendas para se poderem colocar as gotas com o aparelho já fechado, e circulação de um gás inerte (CO_2 ou N_2) antes e durante a operação.

Começa-se por colocar a tira de papel de filtro seco C, sobre a placa B, não havendo ainda neste momento qualquer solução nos reservatórios da tina. A tampa D é adaptada e fixada, as pontes J e J' colocadas no seu lugar, e uma corrente de CO_2 feita passar durante 10 minutos para «lavar» o aparelho do ar. Só então são lançadas, se possível simultaneamente, as soluções de Cl_2Sn (I) e Cl_4Sn (I') utilizando para isso os tubos G e G', para o que se interrompe por momentos a corrente de gás. Estas soluções, que devem possuir a mesma molaridade e a mesma concentração de ClH , serão preparadas momentos antes do seu emprego para evitar fenómenos de hidrólise no Cl_4Sn e de oxidação pelo ar no Cl_2Sn . O volume lançado em cada recipiente deverá ser o mesmo (cerca de 200 ml).

Devido à capilaridade a tira de papel começa a embeber-se, simultaneamente nas duas soluções e com velocidade sensivelmente igual, pelo que a zona de encontro das duas frentes se dá ao centro da tira.

Só neste momento e através ou da fenda E ou da fenda E', são colocadas sobre a tira de papel as gotas de ReO_4^- e TcO_4^- , utilizando para isso uma micropipeta. A posição das gotas já tinha sido marcada previamente, a lápis, sobre a tira, antes da colocação desta na tina.

Liga-se a corrente e procede-se à electroforese nas condições que forem fixadas.

Se se atentar no dispositivo descrito, verifica-se que os iões Sn^{+2} deverão dirigir-se para o cátodo, enquanto que os iões $\text{Cl}_6\text{Sn}^{-2}$ se dirigirão para o ânodo, e assim haverá uma interpenetração das duas zonas de tal forma que, ao fim de algum tempo de electroforese, deveria

existir ao longo da tira um gradiente de $\frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}}$ e, portanto, um

gradiente de potencial E. Como sucede porém que na fórmula intervêm as actividades e não as concentrações, e que é provável que a mobilidade dos iões cloro-estânicos ($\text{Cl}_6\text{Sn}^{-2}$) seja diferente da dos estanosos, verifica-se que em lugar de haver uma interpenetração perfeita das zonas, parece haver uma frente que avança para o ânodo, o que parece levar a crer que, nas condições de igual molaridade de soluções, os iões estânicos se deslocam mais do que os estanosos. É possível porém que um estudo mais detalhado das condições experimentais permita obter uma melhor difusão iónica. Não se conseguiu dispor de tempo suficiente

para o aperfeiçoamento, e por isso se indica sòmente a ideia e o caminho seguido, bem como os resultados obtidos que, se bem que imperfeitos, não deixam de ser interessantes, permitindo prever melhoramentos futuros.

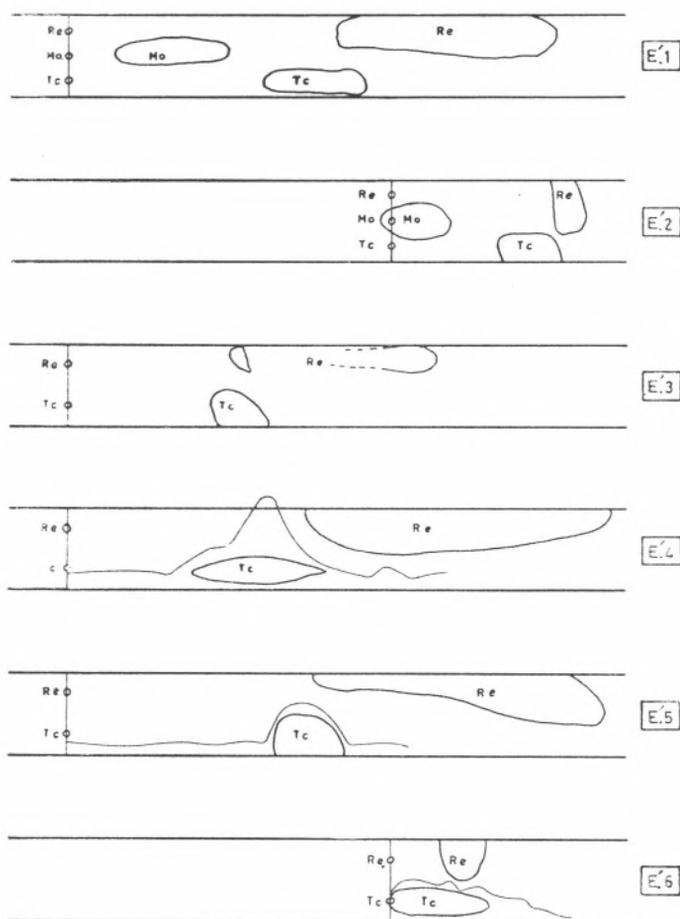


FIG. 2.10 - Fero-gramas referentes ao Quadro 2.17.

Obs. - Nos fero-gramas E'4, E'5 e E'6 traçaram-se as curvas de localização do tecnécio por radioactividade.

Excluindo os ensaios E'3 e E'6, cujos resultados são francamente maus, os restantes permitem uma separação quase completa de rénio e de tecnécio, e completa de molibdénio.

Não parece haver necessidade de demorar a operação tanto tempo, pois em muitos casos o aspecto da tira ao fim de 1 ou 2 horas era o que se mantinha depois até final. Se se demorou tanto os ensaios foi com o fim de tentar obter uma melhor separação que afinal não se conseguiu.

Parece notar-se que o tecnécio ao reduzir-se se fixa sobre o papel no local da redução, enquanto que o rénio se reduz gradualmente,

QUADRO 2.17

Electroforese com gradiente de potencial de redox no sistema cloreto estânico (clorídrico) \rightleftharpoons cloreto estanoso (clorídrico)

Características dos ensaios	Ensaio						
	E'.1	E'.2 (1)	E'.3 (2)	E'.4	E'.5	E'.6 (3)	
Electrólito:							
[Cl ₂ Sn] (em M/l) ←		0,076	→	0,038	0,019	0,019	
[Cl ₄ Sn] (em M/l) ←		0,076	→	0,038	0,019	0,019	
[ClH] (em M/l) ←		0,20	→	0,10	0,20	0,20	
Fenda usada para a colocação das gotas	E'	E	E'	E'	E'	E	
Intervalo de tempo (em min.) entre o encontro das frentes e a colocação das gotas	0	0	30	0	10	120	
Tensão (em V)	150	150	150	150	150	150	
Intensidade (em mA)	40,0	45,0	42,0	—	—	—	
Tempo (em horas)	4	7	6	7	7	7	
Distância percorrida (em mm)	Re	-68 a-120	-40 a-48	-40 a-92	-58 a-135	-61 a-133	-13 a-24
	Tc	-48 a-74	-26 a-43	-36 a-50	-30 a-64	-51 a-69	0 a-25
	Mc	-12 a-40	0 a-15	—	—	—	—

- (1) Neste ensaio a tira de papel foi previamente embebida na solução de Cl₄Sn, colocada no aparelho, as gotas depositadas na forma habitual e a electroforese executada.
- (2) Neste ensaio foi colocada em primeiro lugar a solução de Cl₂Sn e só 30 minutos depois a de Cl₄Sn, de tal forma que a junção das duas frentes se fez a cerca de 30 mm para o lado do cátodo.
- (3) Neste ensaio após a junção das duas frentes ao centro da tina ligou-se a corrente durante duas horas mas com os pólos invertidos em relação ao indicado na Fig. 2.9. Ao fim deste tempo colocaram-se as gotas e iniciou-se a electroforese.