

Universidade Federal de Minas Gerais

Instituto de Ciências Exatas

Departamento de Química

Ivana Marques Marzano

Estudo de Soluções Sólidas Binárias de Sais Iônicos Duplos de Metais Bivalentes Através da Espectroscopia de Vida Média do Póstron (EVMP) e da Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por efeito DOPPLER (EARAD)

Belo Horizonte

2008

UFMG / ICEX. DQ. 743^a

D. 437^a

Ivana Marques Marzano

Estudo de soluções sólidas binárias de sais iônicos duplos de metais bivalentes através da espectroscopia de vida média do pósitron (EVMP) e da espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito DOPPLER (EARAD)

Dissertação apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas (ICEx) da Universidade Federal de Minas Gerais, como requisito parcial à obtenção do grau de Mestre em Química – Química Inorgânica.

Belo Horizonte

2008

Marzano, Ivana Marques

M393e Estudo de soluções sólidas binárias de sais iônicos
2008 duplos de metais bivalentes através da espectroscopia
D de vida média do pósitron (EVMP) e da espectroscopia
 de alargamento da raia de aniquilação por efeito
 DOPPLER (EARAD)./ Ivana Marques Marzano. 2008.

90 f. : il.

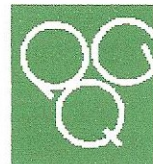
Orientador: José Caetano Machado

Co-Orientador: Geraldo Magela de Lima

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de
Minas Gerais. Departamento de Química.

1.Química Inorgânica - Teses 3.Positroni - Teses
3.Metals de transição divalentes - Teses 4.Soluções
sólidas - Teses I.Machado, José Caetano, Orientador
II.Lima, Geraldo Magela, Co-Orientador III.Título.

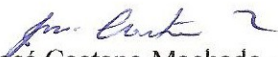
CDU 043



"Estudo de Soluções Sólidas Binárias de Sais Iônicos Duplos de Metais Bivalentes Através da Espectroscopia de Vida Média do Póstron (EVMP) e da Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por Efeito DOPPLER (EARAD)"

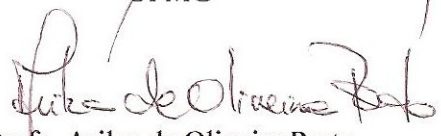
Ivana Marques Marzano

Dissertação aprovada pela banca examinadora constituída pelos Professores:


Prof. José Caetano Machado - Orientador
UFMG


Prof. Geraldo Magela de Lima - Co-Orientador
UFMG


Prof. Willian Ricardo Rocha
UFMG


Profa. Arilza de Oliveira Porto
UFMG

Belo Horizonte, 26 de setembro de 2008.

REFLEXÃO

— “Prá que serve isso?”

Esta é a primeira pergunta que normalmente me fazem quando digo o tema deste trabalho.

As pessoas de modo geral se interessam pela existência de uma finalidade utilitária para todo trabalho de pesquisa, ansiosas ou esperançosas de que a ciência sempre traga milagres tecnológicos num contexto cotidiano, que venha a servir ao conforto, prazer ou saúde do ser humano.

Segundo MALDANER (1997)¹, o desenvolvimento do conhecimento químico está relacionado com a necessidade de resolver novos problemas e atender a novas demandas que surgiram a partir da revolução industrial.

Entretanto, essa visão utilitária sobre a ciência, interessante e até certo ponto necessária, às vezes inferioriza ou menospreza a importância da pesquisa de base, também denominada “fundamental”, que dá suporte a todas as outras. Não menos brilhante que a pesquisa aplicada, nem tampouco menos laboriosa, a pesquisa de base está, quase sempre, nos bastidores das grandes cenas da evolução científica e tecnológica.

O desenvolvimento e aperfeiçoamento de técnicas espectroscópicas e a escolha de condições experimentais adequadas para a obtenção de informações sobre a matéria são de extrema importância para o “conhecimento” e/ou “reconhecimento” dos materiais, o que possibilita ou favorece a intervenção na transformação dos mesmos, obtendo-os com determinadas características desejáveis para os diversos fins, interesse principal da pesquisa aplicada.

¹ MALDANER, O. A. A formação continuada de professores, ensino-pesquisa na escola. Professores de química produzem seu programa de ensino e se constituem pesquisadores de sua prática. Campinas: Universidade estadual de Campinas/ Faculdade de educação, 1997. Tese de doutorado.

De forma bastante direta pode-se dizer que temos uma sonda potente, o pósitron, e para aperfeiçoar e ampliar o uso dessa sonda, temos de conhecer bem como ela interage com os diversos tipos de materiais.

O pósitron é capaz de fornecer informações acerca de "buracos" nas estruturas dos materiais, buracos invisíveis, nanométricos*, bem como informações sobre propriedades físico-químicas do meio com o qual interage.

Diante dessa reflexão, este trabalho foi desenvolvido a fim de compreender um pouco mais da química do pósitron e do positrônio em sistemas sólidos iônicos, estudos ainda incipientes, e continuar estudos de aplicação analítica da Espectroscopia de Vida Média de Pósitrons (EVMP) no estudo de soluções sólidas.

...Nos tempos da nanociência, uma nanossonda não pode ficar "na gaveta"!

DEDICATÓRIA

"Muitas das circunstâncias da vida são criadas por três escolhas básicas: as disciplinas que você decide manter, as pessoas com quem você decide estar; e, as leis que você decide obedecer."

Charles Millhuff

Toda escolha é realizada sob critérios. Muitos, quando vêm fazer mestrado, escolhem suas pesquisas por área, outros pelo projeto que pretendem desenvolver, ou interesses relativos ao mercado de trabalho.

A princípio sou uma eterna "curiosa" e qualquer assunto me interessaria em ciência. Assim, o critério da minha escolha para esse trabalho foi outro: escolhi trabalhar com pessoas que sempre desejaram e contribuíram para o meu crescimento profissional e emocional, pessoas que eu gosto e admiro sobretudo pelo caráter e pelo "jeito-de-ser".

Hoje, feliz por ter feito a escolha certa, dedico este trabalho com gratidão e carinho aos meus eternos orientadores:

José Caetano Machado,

Geraldo Magela de Lima,

Wellington Ferreira Magalhães.

AGRADECIMENTOS

"Existem apenas duas opções relativas a comprometimento. Ou você está DENTRO ou você está FORA. Não existe tal coisa como estar no meio."

Pat Reli

... É impossível ser mais breve, poupei 99 % do que seria justo falar...

Ao professor José Caetano Machado, pelo respeito e atenção de todos esses anos desde a primeira vez que me falou sobre o positrônio, desenhando setas para spins paralelos e antiparalelos numa folha de papel sobre a sua mesa de trabalho... Aprendi muito com você, sobre a ciência - quando me ensinou, sobre a vida- quando te observei, e gastaria mais páginas que este trabalho pra falar sobre suas atitudes e seu jeito-de-ser, excepcionalmente para a realização deste trabalho; Minha eterna admiração e gratidão a você, e...

À Vânia, que não poderia, vivendo ao seu lado e sendo escolhida por você, ser diferente em delicadeza, tolerância e bondade; Agradeço pela compreensão e atenção excepcional nesses últimos meses, tão essenciais para a conclusão deste trabalho.

Ao professor Geraldo Magela de Lima, pelas oportunidades, pela tolerância, confiança e respeito ao longo de todos esses anos que aceitou me orientar (4), excepcionalmente num período tão delicado da minha vida. Você tem uma qualidade rara na espécie: É humano.

Ao professor Wellington Magalhães, que me ofereceu a primeira bolsa de Iniciação Científica, o primeiro degrau que me trouxe até aqui, e por tudo que me ensina até hoje com boa vontade, não obstante, pelas discussões sobre este trabalho.

À prof^a. Irene e Rodrigo (TG), prof^a. Clotilde e Juliana e (RX), Sandra e Gustavo (Abs. Atômica), Marcelo , Luís e prof^a. Nelcy Mohallem (densidades), todos sempre prestativos e eficientes, pelos respectivos resultados envolvidos neste trabalho.

Ao professor Dario, pela manutenção diária e funcionamento dos equipamentos EVMP e EARAD, sem os quais não seria possível desenvolver este trabalho, e figuras.

Aos professores Arilza O. Porto, William R. Rocha e Antônio M. Netto, membros da Banca que avalia, pela leitura atenciosa e sugestões a este trabalho.

À amiga Ana Rosa, sempre prestativa, pela sobreposição dos difratogramas aqui envolvidos.

Ao amigo Fernando Oliveira, por inúmeras figuras deste trabalho, e apoio.

À todos os colegas e amigos do laboratório 149 e 291.

Ao eterno amigo Gustavo Henrique de Oliveira, meu “braço esquerdo” (sou canhota), pela formatação deste trabalho e pelo apoio sem fim em todos os momentos.

Ao eterno amigo Anildo Ferreira de Jesus, pelo *abstract* e apoio emocional.

À equipe administrativa da pós-graduação do Departamento de química, e à agência financiadora Capes pelo apoio financeiro.

Apoios emocionais... tão importantes durante esses 2 anos...

Aos amigos, professores: Tavinho, Elene, Liu, Zenilda, Fabris, pela disposição em sempre ajudar, pelas palavras de conforto imprescindíveis pra que eu chegasse até aqui - pela atenção que torna alegre a jornada no DQ, quando me sinto valorizada como “gente”, partilhando, na rotina profissional, do sentido mais fundamental da vida humana: **a convivência**.

Ao meu filho Artur, por sua presença em minha vida e pela figura 13 !!!

Ao fiel amigo Fernando Lima Guerra, pelo ato de cuidar, sem medir esforços.

Aos “dois irmãos”, Miguel e Gabriel, por serem meus “personagens” - a vida sem sonhos é como a ciência sem teorias.

A todos os amigos, amigas e colegas não citados, mas jamais esquecidos.

Aos meus pais, Ivanete e Francisco, e à Giselda e Rafael, sempre.

Muito obrigada a todos
É maravilhoso contar com vocês!

RESUMO

Estudos utilizando a Espectroscopia de Vida média de Póstron (EVMP) em sistemas sólidos evidenciam a importância de características físico-químicas do íon central e do ligante na formação ou não de Positrônio.

A EVMP vem sendo utilizada como uma técnica potencialmente importante para diferenciação e estudo de sistemas constituídos por soluções sólidas ou por misturas de componentes isomorfos, especialmente em faixa de concentração baixa, inferior a 5% do componente hóspede, na qual a Difração de Raios-X, usualmente utilizada na caracterização de soluções sólidas, apresenta-se limitada.

Em trabalho anterior [1] foram estudados os primeiros sistemas iônicos em soluções sólidas e misturas constituídas a partir dos alumens $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ e $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ com o objetivo principal de investigar propriedades físico-químicas dos cátions Al^{3+} e Cr^{3+} , quanto à formação e inibição da formação de positrônio em sistemas iônicos. Os resultados evidenciaram nesses sistemas o fenômeno de inibição total da formação de positrônio, que se ajusta à equação de Stern-Volmer, coerente com o modelo do Spur.

Neste trabalho, prosseguiu-se com a aplicação da EVMP, combinada com a EARAD, como importante técnica analítica na caracterização de **soluções sólidas binárias iônicas**, entretanto envolvendo o estudo inédito de íons **divalentes** de metais de transição, em lugar de íons trivalentes, como estudados nos sistemas anteriores.

Os compostos envolvidos neste trabalho foram os sais duplos de fórmula geral: $MK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ($M = Zn^{2+}$, Cu^{2+} , Ni^{2+} e Co^{2+}) e $M(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ onde $M = Zn^{2+}$, Cu^{2+} , que foram sintetizados e posteriormente caracterizados por absorção atômica, termogravimetria, difração de raios-X de pó e medidas de densidade por picnometria a gás.

As medidas de EVMP e EARAD foram realizadas nos compostos isolados e nos sistemas preparados a partir deles. Medidas tradicionais de EVMP em misturas mecanicamente preparadas foram utilizadas como "brancos" na comparação com os resultados de EVMP das soluções sólidas. Observou-se o fenômeno de inibição total da formação de positrônio

nas soluções sólidas, evidenciando a diferença estrutural entre esses sistemas (monofásicos) e as misturas (bifásicas). Os resultados experimentais nas soluções sólidas foram tradicionalmente descritos tendo como base o modelo do SPUR de formação de Ps.

Comparando-se os valores das constantes de inibição total, k , a seguinte tendência foi observada:

$$k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) > k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) > \\ k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}).$$

PALAVRAS-CHAVES: positrônio, soluções sólidas, metais de transição divalentes.

ABSTRACT

Studies applying Positron Anihilation Lifetime Spectroscopy (PALS) in solids provide evidence of the importance of physical and chemical properties of the central ion and the importance of the ligand in positronium formation.

PALS has been used as a potentially important technique for differentiation and study of systems constituted by solids or by mixtures of isomorphous compounds, specially in the low concentration range, lower than 5% of the guest compound, in which X-Ray diffraction used in the characterization of solids is limited.

In previous work[1] the first ionic solid solutions and mixtures constituted from alums $KAl(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ and $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$ were studied with the objective of investigating the physical-chemical properties of cations Al^{3+} and Cr^{3+} , related to the formation and inhibition of positronium formation in ionic solid solutions. The results demonstrated in these solutions the phenomenon of total inhibition of positronium formation, that applies to the Stern-Volmer equation, according to the Spur Model.

In this work, PALS has been used combined with EARAD, as an important analytic technique in the characterization of binary ionic solid solutions, however, involving divalent ions of transition metal never studied before instead of trivalent ions, as studied in previous systems [1].

The compounds involved in this work were the double salts of general formula: $MK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, ($M = Zn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}$ e Co^{2+}) and $M(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, where $M = Zn^{2+}, Cu^{2+}$, that were synthesized and later characterized by atomic absorption, thermogravimetry and x-ray powder diffraction.

PALS and EARAD measurements were made in isolated compounds and in systems prepared from them. Traditional measurements of PALS in mechanically prepared mixtures were used as blanks in comparison with the results of the PALS of the solid solutions. The total inhibition of positronium formation phenomenon has been observed in solid solutions, providing evidence of the structural difference between these systems

(monophasic) and the mixtures (biphasic). The experimental results in solid solutions were traditionally described on the basis of the SPUR model of positronium.

Comparing the values of the constants of total inhibition, k , the following tendency has been observed:

$$k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) > k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) > \\ k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}).$$

Keywords: **positron, solid solutions, divalent transition metals.**

LISTAS DE ILUSTRAÇÕES

Figuras

Figura 1 - Modelo de rede cristalina (mecanismo substitucional e intersticial).....	29
Figura 2 - Cristais de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (azuis) e $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (incolor)	34
Figura 3 - Cristais de $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, solução sólida $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	34
Figura 4 - Inibição da formação de positrônio. Espectros matriz, hóspede e solução sólida $X_{\text{Co}}=0,046$	35
Figura 5 - Curva TG /dTG obtida para o composto $\text{Zn K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	37
Figura 6 - Curva TG /dTG obtida para o composto $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	37
Figura 7 - Curva TG /dTG obtida para o composto $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	37
Figura 8 - Célula unitária do sistema monoclinico.....	38
Figura 9 - Difratoograma obtido para $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e difratograma padrão, tubo de Co	40
Figura 10 - Difratoograma obtido para $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e difratograma padrão, tubo de Co	41
Figura 11 - Difratoograma obtido para $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e difratograma (abaixo), tubo de Co.....	41
Figura 12 - Esquema de um sistema de EVMP	42
Figura 13 - Porta-amostra	43
Figura 14 – Espectro de aniquilação típico, água, a 294 K (EVMP).....	44
Figura 15 - Diagrama ilustrativo para as raias de aniquilação por efeito Doppler, para p-Ps, o-Ps , e ⁺	46
Figura 16 - Esquema de montagem do equipamento para medidas de EARAD	47
Figura 17 – Espectros EVMP sobrepostos: Matriz e hóspede comparados com referenciais de formação e não formação de positrônio, $\text{Al}(\text{dpm})_3$ e benzofenona, respectivamente.....	53
Figura 18 – Espectros EVMP sobrepostos : matriz, hóspede e misturas mecanicamente preparadas	54

Figura 19 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Cu} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os compostos Zn(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O e Cu(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O,	58
Figura 20 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Cu} , para as soluções sólidas Zn_(1-x)Cu_(x)(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O,	59
Figura 21 - Variação do parâmetro <i>S</i> obtido por medidas da raia de aniquilação por EARAD, em função da composição das soluções sólidas Zn_(1-x)Cu_(x)(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O	60
Figura 22 - Variação do parâmetro <i>FWHM</i> , obtido por medidas da raia de aniquilação por EARAD, em função da composição das soluções sólidas Zn_(1-x)Cu_(x)(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O	60
Figura 23 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Cu} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os compostos ZnK₂(SO₄)₂·6H₂O e CuK₂(SO₄)₂·6H₂O	64
Figura 24 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Cu} , para as soluções sólidas Zn_(1-x)Cu_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O,	65
Figura 25 - Variação do parâmetro <i>S</i> obtido por medidas de EARAD, em função da composição das soluções sólidas, de fórmula geral Zn_(1-x)Cu_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O.	66
Figura 26 - Variação do parâmetro <i>FWHM</i> , obtido por medidas de EARAD, em função da composição das soluções sólidas Zn_(1-x)Cu_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O.....	66
Figura 27 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Co} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os compostos ZnK₂(SO₄)₂·6H₂O e CoK₂(SO₄)₂·6H₂O,	70
Figura 28 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Co} , para as soluções sólidas de fórmula geral Zn_(1-x)Co_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O	71
Figura 29 - Variação do parâmetro <i>S</i> obtido por medidas de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler, em função da composição das soluções sólidas, de fórmula geral Zn_(1-x)Co_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O.....	72
Figura 30 - Variação do parâmetro <i>FWHM</i> , obtido por medidas de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler, em função da composição das soluções sólidas, de fórmula geral Zn_(1-x)Co_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O.	72
Figura 31 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Ni} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os compostos ZnK₂(SO₄)₂·6H₂O e NiK₂(SO₄)₂·6H₂O	76
Figura 32 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Ni} , para as soluções sólidas de fórmula geral Zn_(1-x)Ni_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O.	76

Equações

- (1) $^{22}\text{Na} \rightarrow ^{22}\text{Ne} + e^+ + \nu$ 23
- (2) $e^+ + e^- \rightarrow 2\gamma$ (aniquilação livre do pósitron) 23
- (3) $\uparrow e^+ + \downarrow e^- \rightarrow (\uparrow e^+ \downarrow e^-)$ (Formação da espécie p-Ps) 23
- (4) $\uparrow e^+ + \uparrow e^- \rightarrow (\uparrow e^+ \uparrow e^-)$ (Formação da espécie o-Ps) 23
- (5) $(\uparrow e^+ \uparrow e^-) + \downarrow e^- \rightarrow (\uparrow e^+ \downarrow e^-) + \uparrow e^-$ 24
- (6) $e^+ + M \rightarrow M^+ + e^-$ (formação de par iônico) 25
- (7) $e^+ + M \rightarrow M^*$ (processo de excitação) 25
- (8) $e^+ + M \rightarrow e^+ + M^+ + e^-$ (ionização) 26
- (9) $e^+ + e^- \rightarrow \text{Ps}$ (formação de Ps, fração (1-f) 26
- (10) $e^- + M^+ \rightarrow M^*$ (recombinação) 26
- (11) $e^+ (e^-) \rightarrow e^+ \text{loc} (e^- \text{loc})$ (localização) 26
- (12) $e^+ \text{loc} + e^- \text{loc} \rightarrow \text{Ps}$ (formação de Ps, (fração f) 26
- (13) $e^+ \text{loc} (e^- \text{loc}) \rightarrow e^+ \text{solv} (e^- \text{solv})$ (solvatação) 26
- (14) $e^+ + e^- \rightarrow \text{Ps}$ 27
- (15) $S + e^- \rightarrow S^-$ 27

(16)
$$I_3 = \frac{I_3^0}{(1 + kC)}$$
 27

(17)
$$\frac{I_3^0}{I_3} = 1 + kC$$
 27

Tabelas

Tabela 1 - Raios iônicos dos íons divalentes constituintes das soluções sólidas.....	30
Tabela 2 - Resultados de absorção atômica (Metal/% experimental) para os compostos isolados	36
Tabela 3 - Parâmetros de rede e densidade para os compostos isolados	39
Tabela 4 - Dados e propriedades físico-químicas para os compostos isolados e íons metálicos divalentes envolvidos	49
Tabela 5 - Parâmetros EVMP para os compostos isolados, tempos de vida (τ) e intensidades (I) de orto-positrônio e pósitron, respectivamente.	50
Tabela 6 - Parâmetros de Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por Efeito Doppler (EARAD) para os compostos iônicos isolados	51
Tabela 7 - Parâmetros de EVMP para misturas de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, mecanicamente preparadas, em que X_{Cu} =fração molar de cobre. Medidas a (294 ± 1) K	56
Tabela 8 - Parâmetros de EVMP para soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	57
Tabela 9 - Parâmetros de EARAD para as soluções sólidas, $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	58
Tabela 10 - Resultados de EVMP misturas mecanicamente preparadas.....	62
Tabela 11 - Resultados de EVMP para soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	63
Tabela 12 - Resultados EARAD para série de soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	64
Tabela 13 - Resultados de EVMP misturas mecanicamente preparadas.....	68
Tabela 14 - Resultados de EVMP para soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	69
Tabela 15 - Resultados EARAD para soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	70
Tabela 16 - Resultados de EVMP das misturas $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fk30	74
Tabela 17 - Resultados de EVMP para Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	75

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

DQ Departamento de Química

EARAD..... Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por Efeito Doppler

EVMP Espectroscopia de Vida Média de Póstrons

FWHM Largura da Banda à Meia-Altura

LEAP Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Póstrons

ns nanosegundo (10^{-9} s)

o-Ps orto-positrônio

p-Ps para-positrônio

Ps positrônio

UFMG Universidade Federal de Minas Gerais

ÍNDICE

1	CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
1.1	INTRODUÇÃO	20
1.2	OBJETIVO.....	21
1.3	ANIQUILAÇÃO DE PÓSITRONS.....	22
1.3.1	Aniquilação "pick-off"	23
1.4	FORMAÇÃO DO POSITRÔNIO NA MATÉRIA CONDENSADA- MODELO DO SPUR	24
1.5	INIBIÇÃO DA FORMAÇÃO DE POSITRÔNIO	26
1.6	EVMP EM SISTEMAS SÓLIDOS	28
1.7	SOLUÇÕES SÓLIDAS	28
2	METODOLOGIA	31
2.1	ESCOLHA DOS SISTEMAS.....	31
2.2	OBTENÇÃO DAS AMOSTRAS	32
2.2.1	Síntese dos compostos isolados (matrizes e hóspedes).....	32
2.2.2	Preparo das soluções sólidas binárias	33
2.2.3	Preparo das Misturas.....	33
2.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	33
2.3.1	Absorção Atômica.....	35
2.3.2	Termogravimetria (TG)	36
2.3.3	Difração de Raios-X de pó e densidades por picnometria a gás	38
2.4	ESPECTROSCOPIA DE VIDA MÉDIA DE PÓSITRONS - EVMP	42
2.5	ESPECTROSCOPIA DE ALARGAMENTO DA RAIA DE ANIQUILAÇÃO POR EFEITO DOPPLER - EARAD	45
2.5.1	Aquisição de dados EARAD e obtenção dos parâmetros <i>FWHM</i> e <i>S</i>	47
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	49
3.1	COMPOSTOS ISOLADOS.....	49
3.2	SISTEMA – NH ₄ /ZN/CU	56
3.2.1	Tabelas.....	56
3.2.2	Figuras	58
	Resumo dos resultados para o sistema Zn _(1-x) Cu _(x) (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O.....	61
3.3	SISTEMA - K/ZN/CU	62

3.3.1	Tabelas.....	62
3.3.2	Figuras	64
	Resumo dos resultados obtidos para o sistema $Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	67
3.4	SISTEMA – K/ZN/CO	68
3.4.1	Tabelas.....	68
3.4.2	Figuras	70
	Resumo dos resultados obtidos para o sistema $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	73
3.5	SISTEMA K/ZN/NI.....	74
3.5.1	Tabelas.....	74
3.5.2	Figuras	76
	Resumo dos resultados obtidos para o sistema $Zn_{(1-x)}Ni_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	77
3.6	ANÁLISE GLOBAL (TODOS OS SISTEMAS).....	78
4	CONCLUSÕES.....	81
	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	83
	BIBLIOGRAFIA.....	84
	ANEXO 1.....	85
	ANEXO 2.....	88
	ANEXO 3.....	89

*"Somente duas coisas são infinitas:
o universo e a estupidez humana, e eu
não estou seguro sobre a primeira."*

Albert Einstein

1 CONSIDERAÇÕES GERAIS

"O começo é a metade do todo."

Platão

1.1 Introdução

As interações radiação-matéria são fenômenos de interesse da química que não provocam um efeito visível como, por exemplo, a mudança de estado físico de uma substância, mas podem ser detectados por espectroscopias específicas.

A existência do pósitron, anti-partícula do elétron, foi indicada por DIRAC [2] em 1930, a partir do tratamento quântico para o movimento de uma partícula carregada sob ação de um campo eletromagnético, e confirmada por ANDERSON [3] em 1932, que identificou o pósitron como um dos constituintes dos raios cósmicos quando estudava esses raios em uma câmara de névoa.

Pósitrons podem também ser produzidos durante o processo de desintegração de certos radionuclídeos instáveis, que apresentam relação carga/massa (Z/N) acima da curva de estabilidade dos nuclídeos.

Ao penetrar em um material, o pósitron se aniquilará com um elétron, ou poderá ligar-se a ele, dependendo das condições físico-químicas do meio, formando um átomo neutro, denominado **positrônio (Ps)**. O Ps foi detectado pela primeira vez por DEUSTCH [4] em 1951, medindo fótons γ emitidos no processo de aniquilação.

Vários modelos foram propostos para explicar a formação de positrônio na matéria: o Modelo do "Ore Gap" (1949), o Modelo do Volume Livre (1960), o Modelo do "Spur" (1974) e o Modelo Ressonante (1990), embora o modelo do Volume Livre não seja, de fato, um modelo que explica a formação de positrônio.

Estudos envolvendo aniquilação de pósitrons na matéria, emitindo fótons γ , foram cada vez mais explorados e a formação de Positrônio possibilitou o desenvolvimento de várias técnicas espectroscópicas utilizadas nas áreas da física, química e biologia, dentre elas a

Espectroscopia de Vida Média de Póstrons - EVMP e Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por Efeito Doppler - EARAD, utilizadas neste trabalho.

Outras técnicas utilizadas no estudo da aniquilação de póstrons, mas que não serão abordadas aqui, são: a Correlação Angular da Radiação de Aniquilação - ACAR, a "Age-Momentum-Correlation" - AMOC e "Positron Beam" – fontes de póstrons mono energéticos, utilizadas, por exemplo, no estudo de porosidade de materiais. Tanto o póstron quanto o Positrônio podem fornecer informações micro estruturais (nano estruturais) de materiais sólidos. Entretanto, não se observa formação de positrônio em metais, óxidos metálicos, semicondutores e supercondutores. Esses materiais são objetos de estudo da FÍSICA DO PÓSITRON.

1.2 Objetivo

Desde a sua criação em 1980, o Laboratório de Espectroscopia de Aniquilação de Póstron, LEAP, da UFMG, têm se dedicado ao estudo de sistemas sólidos. Diversos resultados mostraram que a formação de positrônio em um dado sistema não depende somente de propriedades físicas, mas depende, igualmente, de suas propriedades químico-estruturais, como mostrado em trabalhos anteriores [5-11], que na realidade formaram a base para os estudos do LEAP com soluções sólidas.

Os primeiros trabalhos demonstrando a eficiência da EVMP em estudos de soluções sólidas [12,13], publicados pelo grupo em 1992, e aqueles que se seguiram [14-17], comprovaram, de modo inequívoco, a validade do modelo do SPUR nesses sistemas, que envolveram soluções sólidas binárias **moleculares** de fórmula geral $\mathbf{M}_{(1-x)}\mathbf{H}_{(x)}\mathbf{L}_3$, em que **M** (matriz) = Al(III), In(III) ou Ga(III), **H** (hóspede) = Cr(III), Mn(III), Fe(III), Co(III), Ru(III), ou Rh(III) e **L** (ligante) = β -dicetonatos (acetilacetona ou dipivaloimetano).

Durante muito tempo acreditou-se que positrônio não poderia ser formado em compostos iônicos, por eles serem densamente empacotados, não oferecendo espaços abertos de dimensões suficientes para alojar o átomo Ps. Sabe-se, entretanto, que na realidade o positrônio pode ser formado não somente em compostos moleculares, mas igualmente em compostos iônicos, mesmo naqueles cujas dimensões disponíveis sejam relativamente

pequenas. Assim é que, por exemplo, Ps é formado em compostos iônicos de redes altamente empacotadas, como no KCl [18].

O nosso estudo pioneiro de soluções sólidas binárias **iônicas** foi publicado em 2006 envolvendo álumens de Al(III) e Cr(III) [1]. O efeito de inibição total da formação de positrônio foi evidenciado ao longo da série de soluções sólidas de fórmula geral $KAl_{(1-x)}Cr_{(x)}(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, verificando-se que a inibição total da formação de positrônio ocorre em torno de $X_{Cr} = 0,142$, com uma constante de inibição $k = 53 \pm 6$. Este valor é bem maior que o valor de k encontrado nos estudos anteriores para o $Al_{(1-x)}Cr_{(x)}(dpm)_3$ ($k = 2,6 \pm 0,8$), e menor que o $Al_{(1-x)}Cr_{(x)}(acac)_3$ ($k = 114 \pm 15$). Não foi observado efeito de “quenching” no sistema iônico em questão, pois a vida média (τ_3) do orto-positrônio (o-Ps) se manteve constante em $1,03 \pm 0,03$ ns.

Visando ampliar o conhecimento da química do pósitron e do positrônio em sistemas sólidos **iônicos**, este trabalho foi desenvolvido dando seqüência ao estudo anteriormente citado, mas desta vez para conhecer o comportamento do o-Ps em soluções sólidas iônicas contendo **íons divalentes de metais de transição** do 4º período da Tabela Periódica.

A determinação de constantes de inibição para os sistemas de soluções sólidas estudados foi realizada com o intuito de tentar relacioná-las às diferenças químicas e físico-químicas dos íons metálicos envolvidos, tais como disponibilidade eletrônica, configuração eletrônica, potenciais de oxi-redução, etc.. A EARAD foi utilizada como técnica complementar, embora em um primeiro momento tenha sido imprescindível para a identificação da formação de positrônio nas matrizes envolvidas neste trabalho.

1.3 Aniquilação de pósitrons

O pósitron, e^+ , também conhecido como radiação β^+ (“beta mais”), conserva as mesmas características do elétron, exceto sua carga, de mesmo módulo, mas de sinal contrário.

O ^{22}Na é o radioisótopo mais utilizado² no preparo de fontes emissoras de pósitrons devido ao seu custo relativamente baixo e uma meia-vida relativamente longa: $t_{1/2} = 2,55$ anos. Além

² Outros radioisótopos emissores de pósitrons são, por exemplo, o ^{44}Ti e o ^{64}Cu .

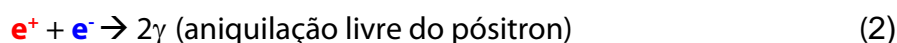
disso, utilizado na forma de $^{22}\text{NaCl}$, é bastante hidrossolúvel, não sendo acumulado no organismo humano em eventuais casos de contaminação.

Os pósitrons são emitidos pelo ^{22}Na segundo a reação de decaimento β^+ :



Devido ao seu caráter de anti-partícula, o pósitron em um meio material encontra o elétron e tem como fim a sua aniquilação, emitindo radiação gama.

A aniquilação do pósitron com um elétron pode ocorrer livremente sem haver formação de positrônio:

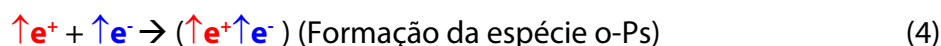


Entretanto, dependendo das condições do meio, poderá ocorrer a formação de positrônio antes da aniquilação. O Ps pode ser formado em dois diferentes estados, de acordo com a orientação dos spins do pósitron e do elétron:

para-positrônio (p-Ps, estado simpleto), se os spins são antiparalelos, com tempos de vida intrínsecos (no vácuo) de 0,125 ns (τ_1).



orto-positrônio (o-Ps, estado tripleto), se os spins são paralelos, com tempos de vida intrínsecos (no vácuo) de 140 ns (τ_3).



1.3.1 Aniquilação "pick-off"

A espécie p-Ps, por ter seus spins contrários, se auto-aniquila, emitindo 2 fótons gama no modo de aniquilação intrínseco (no vácuo) enquanto o o-Ps emite 3 fótons gama nessa condição. Entretanto, o o-Ps pode, em meios materiais, cuja densidade eletrônica seja suficientemente baixa, interagir com um elétron de spin contrário ao spin do pósitron e aniquilar-se com emissão de 2 γ , segundo a reação:



Esse processo é conhecido como aniquilação “pick-off”, e apresenta duas conseqüências principais:

- reduz a vida média do o-Ps de 140 ns para apenas décimos a algumas unidades de nano segundos;
- faz com que praticamente todo o processo de aniquilação, em meios materiais, ocorra **via emissão de 2 γ** (em vez de 3 γ , como citado anteriormente).

O processo de aniquilação de pósitrons depende fortemente das propriedades do meio em que ele se processa, apresentando-se como uma técnica analítica extremamente poderosa, particularmente no que se refere às informações estruturais sub-nanométricas, em relação às moléculas constituintes do meio condensado.

O tempo de “vida” do pósitron, assim como os vários processos (interações e reações) que poderão ocorrer antes de seu desaparecimento, dependerão de diversas características físico-químicas desse meio, relacionadas, por exemplo, a:

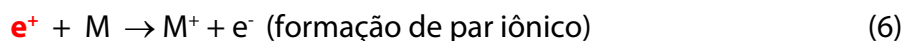
- estrutura química (densidade eletrônica, rede cristalina, defeitos cristalinos, cristalinidade e/ou amorficidade, isomorfismo, densidade, viscosidade, tensão superficial, homogeneidade, etc.),
- composição química (substância pura inorgânica ou orgânica, soluções, misturas etc.)
- reatividade química (potencial redox, caráter ácido-básico dos centros ativos das reações, reatividade relativa a elétrons e pósitrons livres ou solvatados, aspectos termodinâmicos e cinéticos das interações e/ou reações etc.).

1.4 Formação do positrônio na matéria condensada- modelo do SPUR

O **modelo do “SPUR”** (spur = cacho) tem origem na Química sob Efeito de Radiações Ionizantes, e tem sido utilizado, com sucesso, para explicar a formação de Ps em meios condensados.

A literatura especializada em Química do Pósitron e do Positrônio é rica em aplicações desse modelo no estudo de soluções líquidas, para o entendimento dos processos de formação de positrônio, dos efeitos de inibição de sua formação e das reações que levam a uma diminuição da vida média do orto-positrônio, isto é, efeito “quenching”.

De acordo com o modelo do SPUR, o pósitron emitido por um radionuclídeo, com energias iniciais tipicamente da ordem de algumas centenas de keV, quando é injetado em um material, vai perdendo sua energia cinética através da interação com átomos e moléculas do meio, levando à formação de pares iônicos, radicais livres, processos de excitação das espécies do meio, etc.



No final da trajetória da partícula, em uma micro região contendo certo número de espécies lábeis reativas (elétrons, buracos, moléculas excitadas), denominada “Spur”, o Ps seria formado pela reação do pósitron termalizado (ou quase) com um dos elétrons liberados pela ionização do meio.

O “Spur” mais simples conteria o pósitron quase termalizado, um elétron e um cátion provenientes da ionização de moléculas do material. Entretanto, os elétrons arrancados das espécies do meio, dependendo da energia da partícula ionizante, podem carregar uma energia cinética suficiente para participar de novas ionizações/excitações nas espécies vizinhas, esses efeitos sendo denominados secundários, terciários, etc., de tal modo que o percurso da partícula seja ramificado.

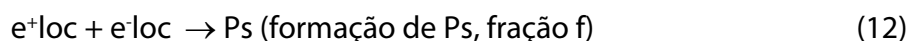
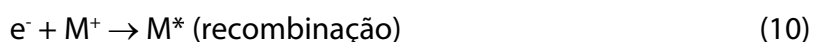
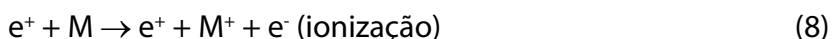
Até início da década de 90, esse modelo foi extensamente estudado pelo Grupo de Estrasburgo, envolvendo, entretanto, sistemas líquidos³. Um grande número de trabalhos investigando a ação de solutos sobre a formação de positrônio nesses sistemas destaca efeitos relacionados a:

- natureza do soluto;

³ A água, por sua qualidade impar de dissolver um grande número de substâncias, é o solvente mais estudado na química do positrônio

- concentração do soluto;
- temperatura;
- natureza do solvente;
- efeito de campos elétrico e magnético.

Algumas reações competitivas são consideradas no modelo do “SPUR” para solventes polares:



Entretanto, em sólidos, a reação 13 não ocorre e a reação 11 é menos provável.

1.5 Inibição da formação de positrônio

Os fenômenos de inibição da formação de positrônio foram estudados em inúmeras **soluções líquidas**, com solventes polares (particularmente água) e apolares, sobretudo pelo Grupo de Estrasburgo [19]. Alguns cátions são citados como inibidores eficientes da formação de positrônio [20], Sn^{4+} , Sn^{2+} , Pb^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} , Tl^{2+} , além de íons halogenetos I⁻ e Br⁻ [21].

Também era bem conhecido que íons semelhantes como Fe^{3+} , Co^{3+} , Cr^{3+} ou seus compostos poderiam inibir a formação de positrônio, ou produzir o efeito de “quenching” em solventes polares e não polares, enquanto outros, como Al^{3+} mostravam-se inertes.

⁴ Fração de orto-positronio

Se o Ps é formado em uma região contendo espécies reativas em relação ao e^- , as reações dessas espécies (**S**) com os elétrons competirão com a reação de formação do positrônio.



Dependendo da eficiência do soluto **S** por captura de elétrons, a reação (15) pode levar a uma **INIBIÇÃO TOTAL** da formação de positrônio, que obedece a uma equação simples do tipo Stern-Volmer:

$$I_3 = \frac{I_3^0}{(1 + kC)} \quad (16)$$

Em que:

- I_3 = intensidade relativa da formação do o-Ps (é um parâmetro ligado à probabilidade de formação de o-Ps),
- I_3^0 = intensidade relativa, medida no solvente puro,
- C = é a concentração de soluto e
- k = é a constante de inibição total.

A equação (16) pode ser linearizada traçando-se então um gráfico de $1/I_3$ em função da concentração do soluto (ou fração molar **X** do inibidor) Os pontos obtidos serão ajustados em uma reta, cuja inclinação permite o cálculo da constante de inibição total, **k**:

$$\frac{I_3^0}{I_3} = 1 + kC \quad (17)$$

De forma geral, tanto a formação de Ps quanto a inibição de sua formação, apresentavam-se mais eficientes em solventes apolares do que em solventes polares (em solventes apolares, as espécies carregadas – pósitrons, elétrons e íons envolvidos nos eventos positrônicos, estão menos sujeitos às interações de solvatação, estando mais disponíveis para esses eventos em cada caso).

1.6 EVMP em Sistemas Sólidos

No final de 1980 pouco se conhecia sobre a EVMP aplicada em sistemas sólidos [18,22,23]. O grupo LEAP, recém criado naquela época, tinha como uma de suas propostas dedicar-se ao estudo da Química do Póstron e Positrônio em sistemas sólidos.

Dos resultados obtidos por EVMP de formação de positrônio em vários sólidos orgânicos foram estabelecidas correlações gerais entre positrônio formado e a vida média em função de algumas propriedades físico-químicas dos sólidos. De fato, publicações envolvendo compostos metálicos e compostos orgânicos [5-11] apontavam para a importância das propriedades químicas dos compostos em relação à formação de positrônio, tendo como base o modelo do SPUR. Nos compostos metálicos estudados não se observou a formação de positrônio naqueles contendo íons com configuração eletrônica d incompleta. Por outro lado, em compostos contendo íons apresentando subnível d totalmente preenchido (d^{10}) ou vazio (d^0), observou-se formação de Ps.

Ficou, assim, evidenciada a importância do íon central na formação ou não de positrônio nos compostos estudados, bem como das características físico-químicas do ligante. Esses resultados, na realidade, formaram a base para os estudos do grupo LEAP com soluções sólidas.

1.7 Soluções sólidas

Termodinamicamente, diz-se que um sistema de dois ou mais componentes forma uma solução sólida se o mesmo é constituído de uma única fase. Soluções sólidas podem ter composição variável [24], o que permite obter materiais com propriedades específicas (condutividade, ferromagnetismo, etc.), uma vez que estas são alteradas com a variação da composição do sistema.

Em uma solução sólida binária, o componente originalmente isolado em que se pretende introduzir frações de outro de estrutura parecida, é chamado de matriz, e o outro, que está sendo introduzido, é chamado de hóspede.

As soluções sólidas podem ser formadas de acordo com dois mecanismos básicos:

- **Substitucional** - onde um íon substitui outro, de mesma carga, na estrutura cristalina da matriz;
- **Intersticial** - onde o íon introduzido ocupa um lugar originalmente desocupado na estrutura cristalina da matriz, não envolvendo, assim, eliminação de outro átomo ou íon da rede.

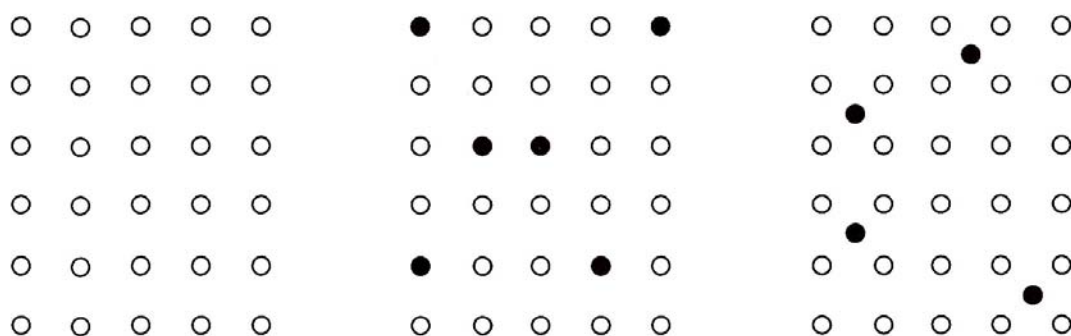


Figura 1 - À esquerda, representação de íons numa matriz cristalina. Ao centro, substituição de íons da matriz por íons diferentes (mecanismo substitucional) e, à direita, introdução de íons diferentes nos interstícios da rede cristalina (mecanismo intersticial)

Soluções sólidas mais complexas podem ser formadas pelos dois mecanismos simultaneamente, ou ainda pela introdução de um íon de carga diferente na matriz, desde que tenha tamanho compatível e que o balanço de cargas seja preservado.

Entretanto, os fatores que determinam a formação de soluções sólidas, especialmente as mais complexas, são entendidos apenas qualitativamente. Assim, deve-se determinar experimentalmente se o sistema constitui uma solução sólida (monofásico) e qual a sua composição.

A Difração de Raios-X é a técnica tradicional para identificação de soluções sólidas, entretanto, apresenta limitações, pois os parâmetros de rede da célula unitária e densidades devem variar significativamente com a concentração do substituinte, o que não acontece, por exemplo, se os compostos matriz e hóspede forem isomorfos e tiverem densidades com valores próximos. Além disso, em concentrações abaixo de 5% do hóspede a DRX também se encontra limitada.

Entretanto, estudos pioneiros do grupo LEAP mostraram ser a EVMP uma técnica analítica qualitativa e até certo ponto quantitativa no estudo de sistemas nessas condições [16].

Soluções sólidas binárias normalmente são formadas em toda faixa de concentração se os compostos matriz e hospede são isomorfos, ou seja, pertencem ao mesmo sistema cristalino. O mecanismo substitucional geralmente ocorre se o tamanho do íon substituinte não diferir em mais que 15% do tamanho do íon substituído, como é o caso dos sistemas estudados neste trabalho.

Tabela 1 - Raios iônicos dos íons divalentes constituintes das soluções sólidas estudadas neste trabalho.

Íon divalente:	Zn²⁺	substituído por:	Cu²⁺	Co²⁺	Ni²⁺
Raios iônicos / pm :	74		72	69	75

No estudo de soluções sólidas através da EVMP, o que caracteriza o sistema monofásico é o fenômeno de inibição da formação de positrônio que não é observado em sistemas polifásicos, onde nota-se apenas o efeito de diluição. Para isso, as matrizes devem ser escolhidas entre os compostos contendo íons apresentando subnível d completo (**d¹⁰**) ou vazio (**d⁰**), como é o caso dos íons Al³⁺([Ne]), Ga³⁺ ([Ar]3d¹⁰), In³⁺ ([Kr]4d¹⁰). Os compostos contendo íons com subnível d incompleto, não formando positrônio, comportam-se como fortes inibidores da formação de Ps e são escolhidos como hóspedes, nas soluções sólidas. Podemos citar, como exemplos dessa classe de compostos, aqueles contendo íons, como Co³⁺ ([Ar]3d⁶), Fe³⁺ ([Ar]3d⁵), Cr³⁺ ([Ar]3d⁴), Ru³⁺ ([Kr]4d⁵), Rh([Kr]4d⁶).

O único exemplo, encontrado até o momento, que contraria essa regra geral, é o caso do composto contendo o íon trivalente Ir³⁺ ([Xe]4f¹⁴5d⁶). Para o acetilacetonato desse íon, Ir(acac)₃, encontrou-se formação significativa de positrônio. Esse comportamento foi atribuído a uma possível blindagem oferecida pelos elétrons do subnível f, completo, tornando esse íon pouco efetivo como inibidor[16].

2 METODOLOGIA

"Eu ouço e esqueço. Eu vejo e me lembro. Eu faço e entendo."

Confúcio

2.1 Escolha dos sistemas

Nos estudos envolvendo soluções sólidas, compostos que formavam positrônio em quantidades relativamente razoáveis foram usados como matrizes e foram comparados a solventes não-polares, enquanto os compostos que dificilmente formavam positrônio foram considerados como solutos.

Diante dessa expectativa e das considerações do capítulo anterior sobre soluções sólidas, preparou-se para este trabalho matrizes que deveriam formar positrônio, contendo íons divalentes Zn^{2+} ($3d^{10}$), e hóspedes com os íons Cu^{2+} , Co^{2+} e Ni^{2+} , todos com subnível d incompleto, que deveriam não formar positrônio e provavelmente ser, também, inibidores da formação de Ps.

Em estudos de aniquilação de pósitrons, em solução líquida, para vários compostos contendo cátions de metais de transição [25] dentre eles os cátions utilizados neste trabalho, Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , observou-se que apenas o Zn^{2+} formava positrônio em quantidade razoável e superior a 3% (I_3^0 no $Znpy_2Cl_2 = 39,0 \pm 1,5\%$, apresentando valor de $\tau_3 = (887 \pm 12$ ps).

Esses resultados estão de acordo com a teoria anteriormente apresentada para formação de positrônio em relação a subnível d completo ou incompleto, embora outro estudo realizado com íons divalentes [26] tenha apontado o íon Zn^{2+} , em solução aquosa, como um inibidor parcial (fraco).

2.2 Obtenção das amostras

A obtenção das amostras seguiu basicamente 3 etapas, igualmente realizadas para todos os sistemas:

- Síntese dos compostos isolados.
- Preparo das misturas sólidas (mecanicamente)
- Preparo das soluções sólidas.

2.2.1 Síntese dos compostos isolados (matrizes e hóspedes)

Os reagentes utilizados foram de procedência da *Synth* e da *VETEC*.

Os compostos utilizados como matrizes e como hóspedes foram preparados de modo análogo ao procedimento descrito na literatura [27]. São eles:

- $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (matriz)
- $Zn(NH_4)_2 (SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (matriz)
- $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, (hóspede)
- $Ni K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, (hóspede)
- $CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e (hóspede)
- $Cu(NH_4)_2(SO_4) \cdot 6H_2O$ (hóspede)

Dissolveu-se em água deionizada, separadamente, quantidades estequiométricas dos sulfatos metálicos envolvidos em cada sal duplo. O aquecimento foi substituído pelo ultrassom para auxiliar na dissolução. Os sulfatos utilizados já eram constituídos pelos metais no estado de oxidação desejável.

As soluções dos dois sulfatos, em cada caso, foram bem misturadas e homogeneizadas, filtradas e deixadas em repouso em placa de Petri para evaporação do solvente e cristalização do sal duplo. Os cristais foram separados ou filtrados ainda na presença do solvente e deixados secar naturalmente ao ar.

2.2.2 Preparo das soluções sólidas binárias

As soluções sólidas de fórmula geral $Zn_{(1-x)} Me_{(x)} K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (Me= Cu, Co, Ni e x=fração molar do hóspede) e $Zn_{(1-x)} Cu_{(x)} (NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ foram preparadas a partir das soluções aquosas dos sais matrizes e hóspedes em diversas frações molares destes últimos ($X < 0,2$).

Os sais duplos foram inicialmente triturados e dissolvidos em quantidade suficiente de água deionizada, com auxílio de banho de ultra-som. As soluções da matriz e do hóspede foram misturadas e a solução resultante homogeneizada e deixada em repouso em placa de Petri, em temperatura ambiente, por tempo suficiente para cristalização do produto misto através da evaporação do solvente.

Os cristais obtidos foram coletados ou filtrados ainda na presença de solvente.

2.2.3 Preparo das Misturas

As séries de misturas foram preparadas a partir dos sais correspondentes às matrizes e hóspedes. Estes foram triturados isoladamente utilizando grau e pistilo, até redução dos cristais a pó visualmente homogêneo e fino, e só então foram misturados. Tal procedimento visa evitar a formação de pontos de solução sólida devido à energia térmica fornecida através do atrito durante a pulverização dos componentes, caso fossem triturados juntos, como apresentado em trabalho anterior [28].

2.3 Caracterização das amostras

Os cristais obtidos mostraram boa estabilidade, mantendo características visuais como cor e forma aparentemente inalteradas por mais de 12 meses quando expostos às condições normais de temperatura e pressão. Não são higroscópicos.

As colorações apresentadas nos compostos isolados foram:

- Incolor, para os compostos com Zn^{+2}
- Azul, para os compostos com Cu^{+2}

- Vermelho bordô para os compostos com Co^{+2}
- Verde para os compostos com Ni^{+2}

Os metais de transição são especialmente “charmosos” quando consideramos tal capacidade de formar compostos coloridos. A variedade de cores apresentada pelos compostos de diferentes metais de transição, de uma forma ou de outra, é devida à estabilidade dos orbitais d incompletos, fato também responsável pelo paramagnetismo apresentado por muitos compostos de metais de transição [29].



Figura 2 - Cristais de $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (azuis) e $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (incolor)

Os compostos matrizes (incolores) e os compostos hóspedes (coloridos) proporcionaram cristais de soluções sólidas em matizes da cor do hóspede (figura 3), mais intensas, quanto maior a fração molar deste componente ao longo da série.



Figura 3 - À esquerda, cristais de $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, solução sólida $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ao centro, e $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ à direita.

A ilustração 4, obtida de sobreposição de espectros de EVMP dos compostos da figura 3, matriz, solução sólida de baixa concentração ($X_{Co}=0,046$), e hospéde, respectivamente, mostra nitidamente o tradicional comportamento de inibição do hospéde em uma matriz formadora de positrônio, pois a linha em vermelho, solução $X_{Cu}=0,046$, quase já se sobrepõe à curva do inibidor, $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$.

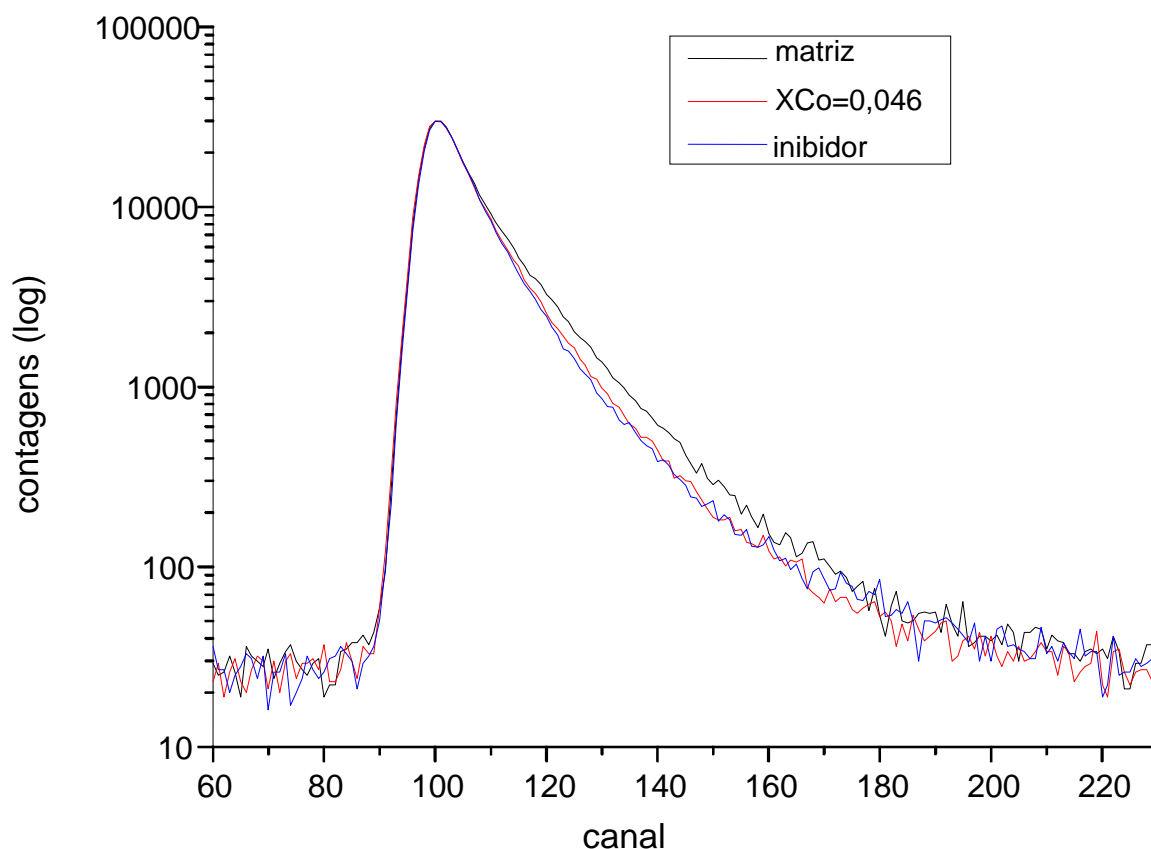


Figura 4 - Sobreposição dos espectros matriz, solução sólida $X_{Co} = 0,046$ e hospéde. Nota-se que nesta concentração de cobalto há pouca formação de positrônio, linha (vermelha) já próxima à linha do inibidor (azul).

2.3.1 Absorção Atômica

As porcentagens em massa dos metais bivalentes nas amostras foram determinadas por técnica clássica de Absorção Atômica (A.A.), em espectrômetro Hitachi modelo Z-8200.

As amostras foram solubilizadas em água sem necessidade de aquecimento ou abertura em meio ácido. O teor de metal (%) determinado nas amostras está de acordo com as

quantidades teóricas dos metais, em massa, nos respectivos compostos com 6 moléculas de H₂O de hidratação.

As concentrações das soluções sólidas foram corrigidas a partir dos resultados de absorção atômica para todas as amostras, exceto para o sistema com níquel, recentemente preparado.

Tabela 2 - Resultados de absorção atômica (Metal/% experimental) para os compostos isolados

Composto	Massa g.mol ⁻¹	M calculado / %	M experimental /%
Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	401,6	16,3	15,5
Cu(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	399,7	15,9	14,7
ZnK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	443,8	14,7	13,8
CuK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	441,9	14,4	13,8
CoK ₂ (SO ₄) ₂ . 6H ₂ O	437,1	13,5	13,5
NiK ₂ (SO ₄) ₂ . 6H ₂ O	437,1	13,4	nd

2.3.2 Termogravimetria (TG)

As curvas de termogravimetria foram realizadas em atmosfera de ar, registradas em equipamento da marca Mettler TG-50, modelo STARe.

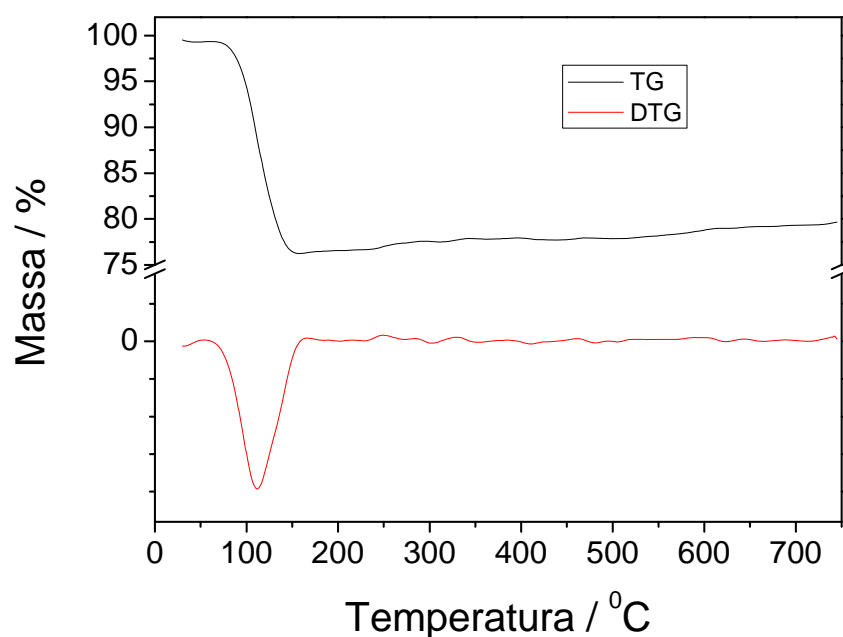
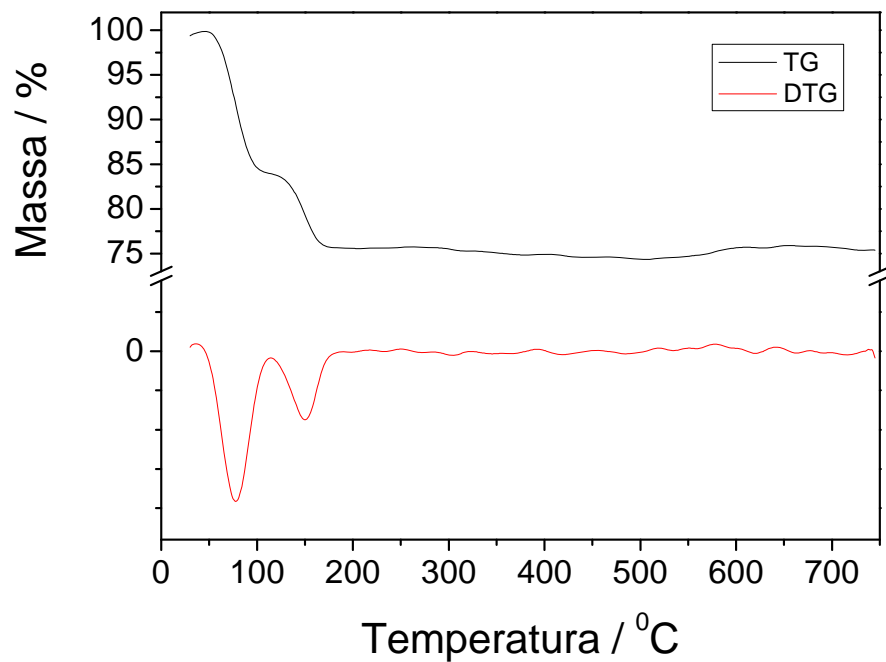
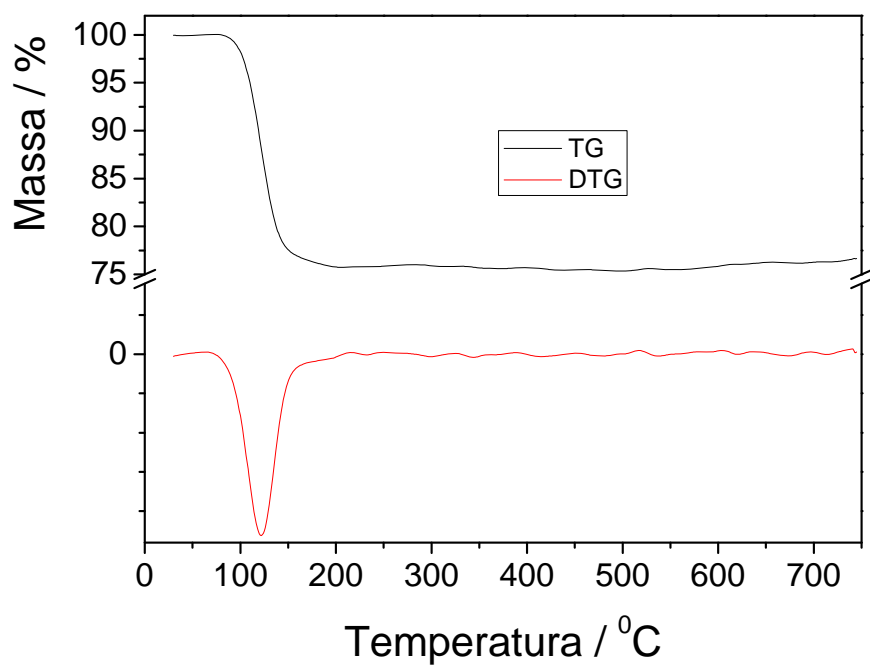


Figura 5 - Curva TG /dTG obtida para o composto $Zn K_2 (SO_4)_2 \cdot xH_2O$ Figura 6 - Curva TG /dTG obtida para o composto $CuK_2 (SO_4)_2 \cdot xH_2O$ Figura 7 - Curva TG /dTG obtida para o composto $CoK_2 (SO_4)_2 \cdot xH_2O$

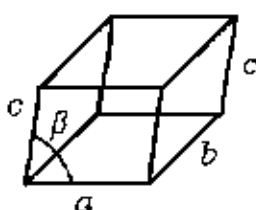
Os cálculos através das porcentagens de H₂O de hidratação fornecidas pelas curvas termogravimétricas (ATG) possibilitaram encontrar coeficientes moleculares entre 5,2 a 6,0 para x H₂O nos diversos compostos, confirmando-se a obtenção dos produtos hexahidratados.

Os resultados de ATG para as outras amostras de compostos isolados Zn(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O, Cu(NH₄)₂(SO₄)₂·6H₂O, e NiK₂(SO₄)₂·6H₂O, estão mostrados no Anexo 1.

Outro cálculo pertinente para encontrar esses coeficientes pode ser feito a partir do teor (%) do metal determinado pela absorção atômica. A partir desse dado, calcula-se a massa molar “experimental” dos compostos isolados, da qual subtrai-se a massa molar do sal anidro, e divide-se essa diferença por 18g (massa molar da H₂O). Encontrou-se dessa maneira valores entre 5,9 e 7,0 moléculas de água para todos os compostos isolados.

2.3.3 Difração de Raios-X de pó e densidades por picnometria a gás

De acordo com a literatura [30], os compostos pertencem ao mesmo sistema cristalino: **monoclínico**. Assim são isomorfos, ideais para a formação das soluções sólidas no que diz respeito a esse aspecto.



Monoclínica
 $a \neq b \neq c, \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$

Figura 8 - Célula unitária do sistema monoclinico e relações entre arestas e ângulos

Tabela 3 - Parâmetros de rede e densidades para os compostos isolados

Composto	Sistema	dens.	Dens. pic. a	a	b	c	b	Nº fichas
		RX gcm ⁻³	gás** ⁸ gcm ⁻³					
K ₂ Zn(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	monoclínico	2.242	2,232±0,013(a) 2,258±0,020(b)	9.041	12.215	6.156	104.800	20-958
K ₂ Cu(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	monoclínico	2,224*	2,220±0,009(a)	9.080	12.123	6.164	104.441	35-769
K ₂ Co(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	monoclínico	2.207	2,231±0,006(a) 2,170±0,022(b)	9.059	12.209	6.152	104.900	21-632
K ₂ Ni(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	monoclínico	2,241**	2,181±0,009(a)	8.998	12.182	6.132	105.054	35-760
NH ₄ Zn(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	monoclínico	1,928	Não medido	9.239	12.517	6.252	106.852	35-767
NH ₄ Cu(SO ₄) ₂ .6H ₂ O	monoclínico	1,925	1,908±0,012(a)	9.206	12.380	6.299		11-660

Banco de dados Crystallografica Search-Match, version 2.0 , 2.0- 1996 – 1999.

*PHYS. PROP.(Enc. of Minerals,2nd ed.,1990) OPTIC PROP.(Enc. of Minerals,2nd ed.,1990)

**Cryst. Res. Technol. 41, No. 10 (2006) 1035

***Valores obtidos por picnometria a gás, no Laboratório de Materiais Nanoestruturados do DQ/UFMG.

(a) medidas em pó e (b) medidas em cristal.

Como mostram os resultados reunidos na tabela 3, as medidas de densidade estão em excelente acordo com aquelas obtidas na literatura, determinadas por DRX, indicando confiabilidade na caracterização de nossas amostras.

As medidas de difração de raios-X foram realizadas em difratômetro da marca Rigaku Geigerflex com monocromador de grafite, utilizando-se a linha K α do Co ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$). Os difratogramas foram obtidos com velocidade de varredura de $4^\circ / \text{min.}$, na faixa angular $4^\circ < 2\theta < 90^\circ$, e sobrepostos ao padrão através do Programa Crystallografica Search-Match [30].

Os difratogramas possuem picos em referências características para cada rede cristalina, que dependem dos átomos que a compõem, da posição dos átomos no retículo, das distâncias entre eles e do tipo de rede. Os espaçamentos interplanares d podem ser determinados a partir da equação para a Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta, \quad (18)$$

onde n é um número inteiro, denominado ordem de reflexão, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d a distância interplanar e θ é o ângulo formado entre o raio incidente e a amostra [31]

As intensidades dos picos nos difratogramas estão sujeitas a variações devido a fatores como, por exemplo, a orientação preferencial dos grãos ou interferências relacionadas com o preparo da lâmina. Entretanto nota-se claramente nos difratogramas das amostras os picos nas posições semelhantes àsquelas dos difratogramas-padrão, confirmando a composição da amostra.

2.3.4 Difratogramas



Figura 9 - Difratograma obtido para $ZnK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ (acima) e difratograma padrão (abaixo), tubo de Co

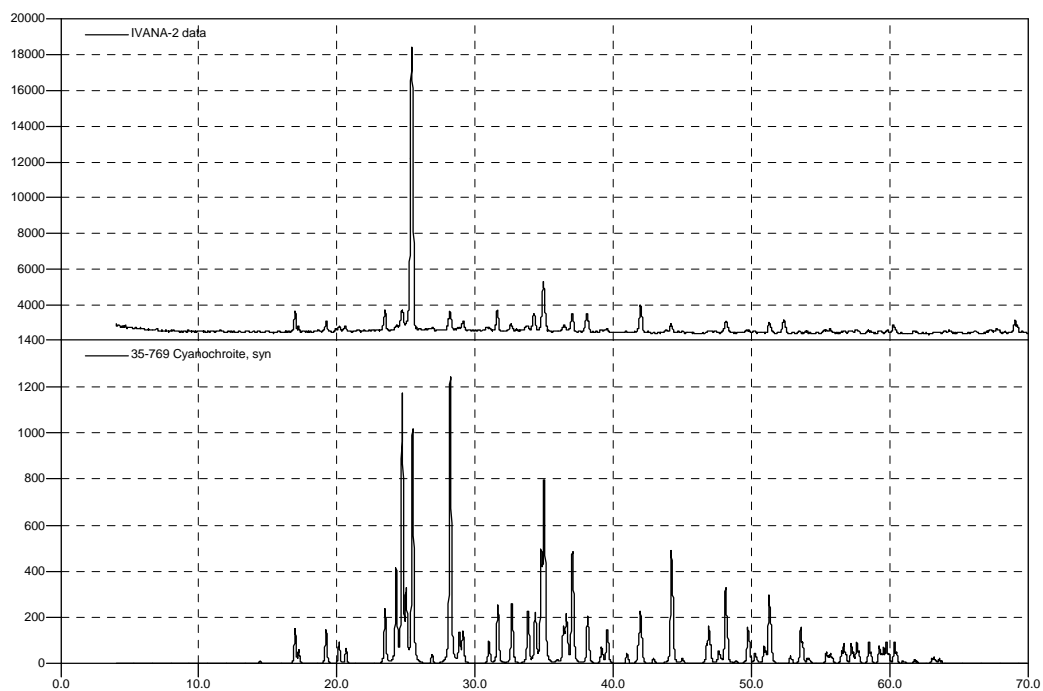


Figura 10 - Difratoograma obtido para $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (acima) e difratoograma padrão (abaixo), tubo de Co

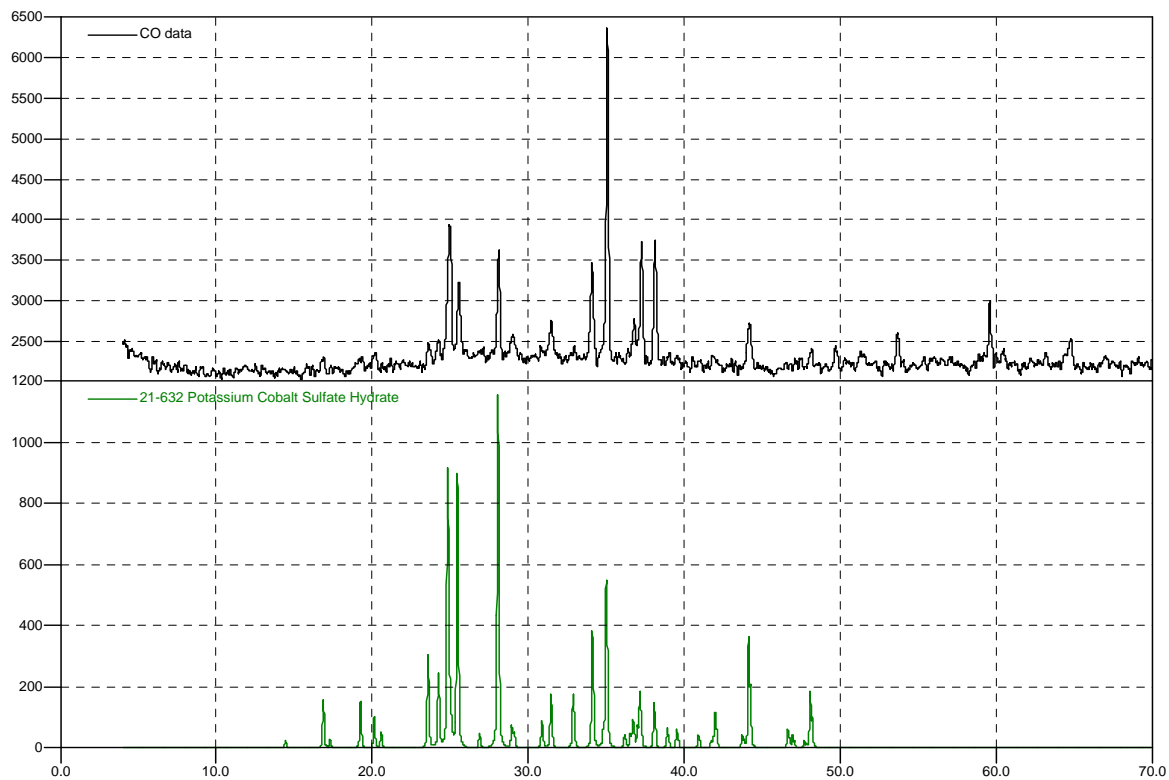


Figura 11 - Difratoograma obtido para $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (acima) e difratoograma padrão (abaixo), tubo de Co

2.4 Espectroscopia de Vida Média de Póstrons - EVMP

A Espectroscopia de Vida Média de Póstrons (EVMP) é uma técnica **não destrutiva**, isto é, não consome nem mesmo altera as características e propriedades do material (amostra), que poderá servir a outros procedimentos de análise.

Esta técnica baseia-se na medida do tempo decorrido entre a emissão do póstron pela fonte e sua desmaterialização na amostra. O equipamento usado para adquirir o espectro EVMP está esquematizado na figura 12 e tem a capacidade de medir espécies com tempo de vida média da ordem de picossegundos (10^{-12} s).

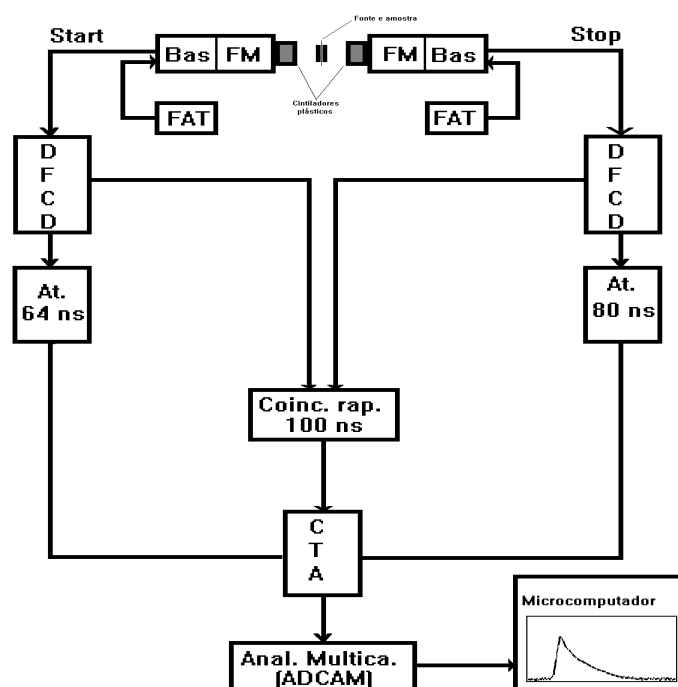


Figura 12 - Esquema de um sistema de EVMP (rápido-rápido), onde FM = Fotomultiplicadora / cintiladores (plástico), Bas = Base das Fotomultiplicadoras, FAT = Fontes de Alta Tensão, DFCD = Discriminadores Diferenciais a Fração Constante, At. = Unidade de Atraso, CTA = Conversor Tempo Amplitude.

A emissão do póstron pelo ^{22}Na ocorre simultaneamente com a emissão de fótons γ de 1,28 MeV ("START") e, quando este se aniquila com os elétrons da matéria, ocorre a emissão de fótons com energia de 0,511 MeV ("STOP"). O tempo decorrido entre *start* e *stop* é o tempo de vida média do póstron e de suas espécies positrônicas.

A fonte emissora de pósitrons: O $^{22}\text{NaCl}_{(\text{aq})}$ utilizado, de procedência da Amersham, foi gotejado entre 2 folhas de kapton de $7\mu\text{m}$ de espessura e aproximadamente 1cm de diâmetro (ou de lado, dependendo do formato). O solvente é então evaporado com o auxílio de uma lâmpada de infravermelho. Foi repetido esse procedimento até a obtenção da atividade desejada. Posteriormente as duas folhas de kapton foram unidas e seladas com cola de secagem rápida, evitando-se seu contato com o ^{22}Na .

Preparo das amostras: As amostras são geralmente trituradas⁵ em graal de ágata, até redução das partículas a pó e, então, prensadas com espátula sobre o buraco central (de ~ 8 a 10 mm de diâmetro e $\sim 1,5$ mm de profundidade) das duas partes de um porta-amostra de acrílico, que são montadas na forma de sanduíche, colocando-se, entre as duas partes, a fonte selada emissora de pósitrons, representada aqui por:

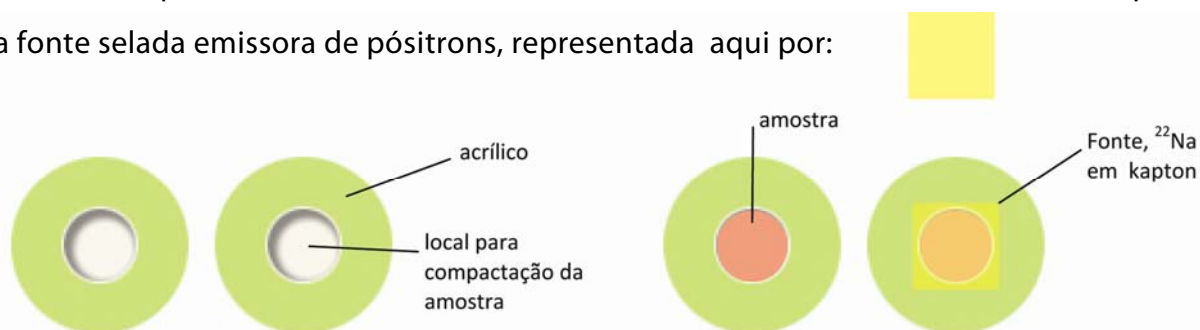


Figura 13 - Porta-amostra vazio, à esquerda. As partes à direita, com amostra e fonte, são cuidadosamente viradas face-a-face, então envolvidas por fita adesiva.

Condições de medida: As medidas de EVMP foram efetuadas em atmosfera de ar, à temperatura de $(294 \pm 1)\text{K}$, em um sistema de coincidência rápido-rápido (ORTEC), com resolução temporal de 260 ps. Foram obtidos 6 espectros (replicatas) por amostra, com 30.000 contagens no pico máximo do espectro, o que leva a um número total de contagens de $\sim 4,0 \times 10^5$. O tempo de acumulação de cada espectro foi de aproximadamente 30 a 60 minutos.

⁵ Amostras sólidas com superfícies planas de área suficiente para o contato total com a superfície da fonte são medidas diretamente, sem trituração e sem uso de porta-amostra. Monta-se um sanduíche com a fonte entre 2 “plaquinhas” da amostra.

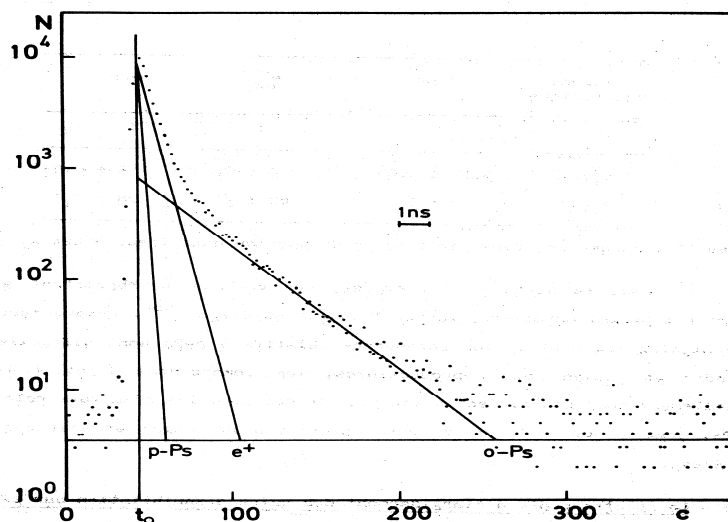


Figura 14 - Espectro de aniquilação típico, água, a 294 K (EVMP).

Tratamento de dados (convencional): O programa utilizado para tratamento dos espectros é o Positronfit-Extended [32, 33], que fornece, dentre outros, os parâmetros de vida média e intensidades relativas de formação das espécies positrônicas. Os espectros normalmente são resolvidos com 3 componentes (que correspondem a 3 decaimentos exponenciais) obtendo-se então τ_1 , τ_2 , τ_3 , que se referem à vida média do **p-Ps**, **e⁺** livre e **o-Ps**, respectivamente (a vida média é um valor médio da distribuição das espécies positrônicas). Usa-se normalmente fixar o parâmetro τ_1 em 0,120 ns.

A área sob cada componente do espectro em relação à área total fornece a quantidade relativa de cada espécie, I_1 , I_2 , e I_3 , novamente associadas ao **p-Ps**, **e⁺** livre e **o-Ps**, respectivamente. O espectro experimental é corrigido da função resolução temporal do aparelho fornecida pela curva de decaimento do ⁶⁰Co.

Entretanto, nos sistemas estudados neste trabalho, os ajustes com todos os parâmetros livres e fixando-se $\tau_1 = 0,120$ ns (tempo de vida média intrínseco do p-Ps), como normalmente se faz, forneceram resultados incoerentes. Esse problema será discutido detalhadamente no próximo capítulo e foi resolvido fixando-se valores de τ_2 .

2.5 Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por efeito Doppler - EARAD

A EARAD é uma técnica complementar à EVMP no estudo da química do positrônio. Essas duas técnicas associadas podem confirmar seguramente a formação ou não de positrônio em um material - o que foi de fundamental importância nesse trabalho.

Enquanto a EVMP fornece informações sobre o tempo de vida média das espécies positrônicas e suas respectivas intensidades relativas de formação, a EARAD fornece informações sobre a quantidade de movimento linear (p) do par pósitron/ elétron (e^+/e^-) no momento da aniquilação.

Se estivesse em repouso, o par e^+/e^- ao se aniquilar emitiria 2 fótons de 0,511 MeV cada, e o ângulo entre os fótons emitidos seria de 180° , o que levaria a um espectro de linha. Entretanto, um desvio desse ângulo ($\Delta \Theta$) ocorre, pois o par não está em repouso e, além disso, pode formar o positrônio (mais pesado) antes da aniquilação, **gerando uma diferença, por efeito Doppler⁶, para mais ou para menos de 0,511 MeV, que provoca o alargamento da raia de aniquilação em torno desse valor.**

$\Delta \Theta$ é proporcional à velocidade do centro de massa (v) do par, dividida pela velocidade da luz (c):

$$\Delta \Theta = 2 (v/c)$$

A medida direta desse desvio, da ordem de miliradianos, pode ser obtida através da correlação angular de fótons 2γ .

O espectro deconvoluído apresenta uma soma de 3 gaussianas (raias de aniquilação) correspondentes às 3 espécies positrônicas: p-Ps, o-Ps, e^+ , respectivamente.

⁶ A frequência da radiação eletromagnética é alterada para valores maiores ou menores que o valor característico desse processo, 0,511 MeV, levando a uma banda de distribuição de energia, gaussiana.

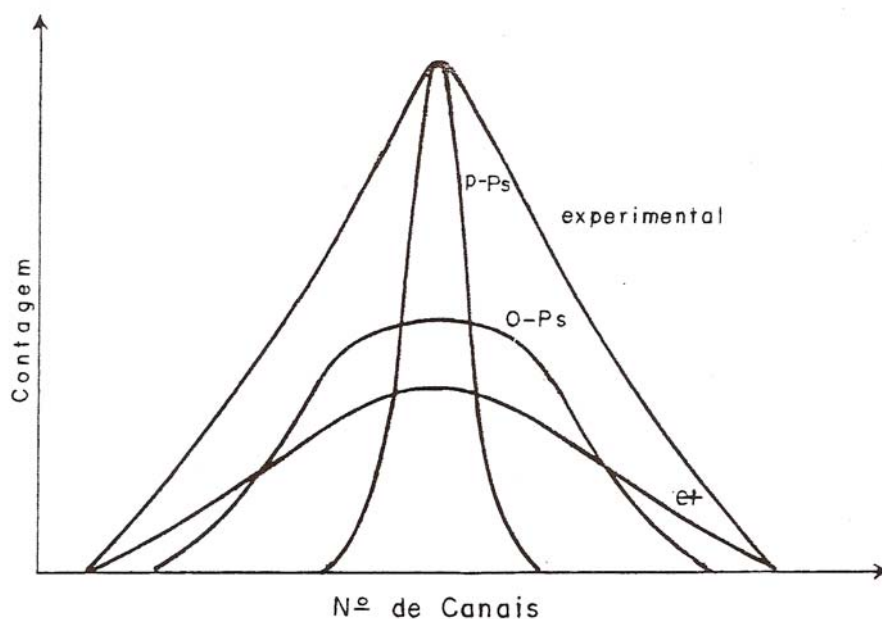


Figura 15 - Diagrama ilustrativo para as raiais de aniquilação por efeito Doppler, para p-Ps, o-Ps, e⁺.

- O **p-Ps** tem tempo de vida média muito curto ($\tau_1=0,12$ ns) e se auto-aniquila logo que termalizado, não possibilitando que ocorram reações químicas ou aniquilação com elétrons do meio, correspondendo à componente mais estreita (Γ_1) na curva de distribuição de energia.
- A componente associada à aniquilação do **o-Ps**, (Γ_3), é mais larga que a fornecida pela auto-aniquilação do p-Ps (self-annihilation), pois decorre de vários tipos de reações desta espécie com elétrons do meio (pick-off)
- A energia cinética de pósitrons livres, **e⁺**, um pouco antes da aniquilação (sem formar positrônio) é maior que a energia cinética do p-Ps e do o-Ps, que são espécies mais pesadas, o que leva a existência da componente mais larga de todas na curva de distribuição de energia (Γ_2).

Outra informação que esta técnica pode fornecer, além de confirmar a formação de Ps, é quanto a alguns mecanismos de reações envolvidas na interação do **o-Ps** com a matéria.

Por exemplo:

- A reação de conversão de spin de o-Ps para p-Ps ocasiona um aumento relativo da intensidade da componente estreita, já que ocorre o aumento da concentração de p-Ps no meio.

- A oxidação e aniquilação “pick-off” do o-Ps levam a um aumento da intensidade da componente larga já que a quantidade de e^+ aumenta.

2.5.1 Aquisição de dados EARAD e obtenção dos parâmetros $FWHM$ e S .

As medidas de EARAD foram realizadas simultaneamente com as medidas de EVMP, em atmosfera de ar, com controle de temperatura ambiente a $(294 \pm 1)K$.

Os espectros são obtidos através de medidas realizadas com a fonte de ^{22}Na , cujo pico é o correspondente à aniquilação.

Dois outros radioisótopos são colocados próximo da amostra (aprox. a 40 cm), e tem seus picos também registrados no espectro. São eles o ^{227}Bi e o ^{133}Ba , ambos com a função de manter o controle de estabilidade à detecção e a definição precisa da conversão energia /canal.

O detector usado é de Germânio ultra puro, que necessita de baixa temperatura para responder à detecção (N_2 líquido). A figura 16 mostra o esquema do equipamento.

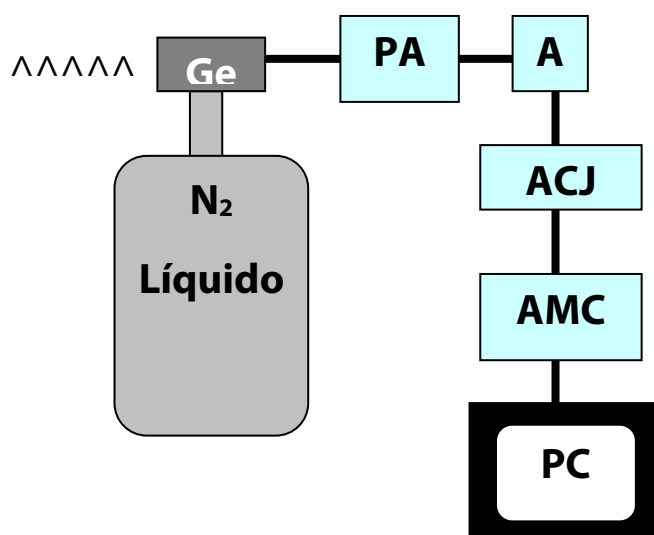


Figura 16 - Esquema de montagem do equipamento para medidas de EARAD – ACJ = Amplificador com Janela, PA = Pré-amplificador, AMC = Analisador Multicanal, A = Amplificador, PC = Microcomputador

Em soluções sólidas, o efeito de inibição da formação de positrônio (melhor detalhado em 1.4) pode ser acompanhado utilizando-se medidas de EARAD ao longo de uma série onde se variou a concentração do inibidor, devido ao alargamento da raia de aniquilação (aumento

de *FWHM*) em função da maior quantidade de pósitron que se aniquila sem formar o positrônio quanto maior a concentração do inibidor na matriz.

A curva obtida para o parâmetro **S** (sharpness) também ilustra a inibição da formação de Ps, como veremos no próximo capítulo, e coincide com a forma da curva obtida para intensidade de o-Ps ao longo de uma série de soluções sólidas (*I₃ versus* concentração).

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

"A descoberta consiste em ver o que todo mundo viu e pensar o que ninguém pensou."

Jonathan Swift, em As Viagens de Gulliver

Os resultados foram apresentados e discutidos no mesmo capítulo, por motivo didático, devido à grande quantidade de dados numéricos e figuras.

Inicialmente serão apresentados os resultados de EVMP e EARAD para os compostos isolados que foram usados como matrizes ou hóspedes nas soluções sólidas.

3.1 Compostos isolados

A tabela 4 reúne alguns dados e propriedades físico-químicas dos 6 compostos iônicos estudados e de seus respectivos íons divalentes.

Tabela 4 - Dados e propriedades físico-químicas para os compostos isolados e íons metálicos divalentes envolvidos.

Composto	Estrutura Cristalina (a)	Conf. Eletrônica dos íons (M^{2+})	$E^\circ/V(b)$
$ZnK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	monoclínico	$[Ar]3d^{10}$	-0,76
$Zn(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	monoclínico	$[Ar]3d^{10}$	
$CuK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	monoclínico	$[Ar]3d^9$	+0,34
$Cu(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	monoclínico	$[Ar]3d^9$	
$CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	monoclínico	$[Ar]3d^7$	-28,0
$NiK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	monoclínico	$[Ar]3d^8$	-23,0

(a) Programa Crystallografica Search-Match, (version 2.0 , 2.0- 1996 – 1999)

(b) E° Potencial padrão de redução do íon aquoso do metal que aparece em primeiro lugar nas fórmulas químicas dos sais. P. W. Atkins, Physical Chemistry, fourth edition, Oxford University Press, Oxford, 1990

*dados não registrados na fonte.

De acordo com a tabela 4, os compostos tendo como íon central Cu^{+2} , Ni^{+2} ou Co^{+2} , todos eles com configuração eletrônica apresentando subnível d **incompleto**, **não** deveriam formar positrônio e aqueles com o íon central Zn^{+2} , com subnível d **completo**, formariam Ps.

As tabelas 5 e 6 apresentam parâmetros EVMP e EARAD, respectivamente, dos compostos isolados.

Tabela 5 - Parâmetros EVMP para os compostos isolados, tempos de vida média ($\bar{\tau}$) e intensidades (I) de orto-positrônio e pósitron, respectivamente.

Composto/ Espectros	τ fixo/ns	τ_3 / ns		τ_2 / ns		I_3 / %		I_2 / %	
ZnK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O 23127 - 23136	-	1,28	±0,18	0,542	±0,03	7,8	±3,3	60,7	±2,3
	0,12	1,4	±0,17	0,564	±0,01	5,5	±1,7	61,6	±1,4
	0,35	0,77	±0,01	0,35		38,6	±1,2	37,3	±1,7
	0,37	0,78	±0,02	0,37		36,0	±1,4	39,2	±1,8
	0,40	0,82	±0,02	0,40		31,3	±1,5	42,8	±1,9
Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O 23348 - 23359	0,35	0,69	±0,01	0,35		38,7	±1,4	38,5	±1,9
	0,37	0,71	±0,01	0,37		35,2	±1,4	41,3	±1,9
	0,40	0,74	±0,01	0,40		29,3	±1,4	46,1	±1,8
Cu(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O 23391 - 23395	0,35	2,71	±0,37	0,35		0,6	±0,1	53,1	±3,0
	0,37	2,77	±0,39	0,37		0,5	±0,1	39,8	±3,0
	0,40	2,85	±0,42	0,40		0,5	±0,1	26,5	±2,6
CuK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O 23402 - 23407	0,35	2,18	±0,16	0,35		1,4	±0,1	48,5	±1,5
	0,37	2,23	±0,17	0,37		1,3	±0,1	37,7	±1,6
	0,40	2,29	±0,18	0,40		1,3	±0,1	26,7	±1,4
NiK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O 23414 - 23419	0,12	2,25	±0,44	0,3	±0,00	0,7	±0,1	80,8	±1,3
	0,35	3,12	±0,55	0,35		0,5	±0,1	41,9	±1,6
	0,37	3,25	±0,57	0,37		0,5	±0,1	31,9	±1,4
	0,40	3,43	±0,62	0,40		0,5	±0,1	22,0	±1,2
CoK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O 23119 - 23123	0,35	2,22	±0,17	0,35		1,3	±0,0	31,6	±1,9
	0,37	2,28	±0,20	0,37		1,2	±0,0	24,6	±1,6
	0,40	2,27	±0,15	0,40		1,2	±0,0	17,6	±1,3

Tabela 6 - Parâmetros de Espectroscopia de Alargamento da Raia de Aniquilação por Efeito Doppler (EARAD) para os compostos iônicos isolados

Composto	<i>FWHM/keV</i>	Parâmetro <i>S</i>
ZnK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	3,129±0,005	0,0497
	3,201±0,001	0,0496
Zn(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	3,145±0,007	0,0501
CuK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	3,385±0,013	0,0472
Cu(NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	3,379±0,011	0,0473
NiK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	3,395±0,004	0,0473
CoK ₂ (SO ₄) ₂ .6H ₂ O	3,463±0,013	0,0463

De fato, os valores de I_3 obtidos por EVMP (Tabela 5) confirmam a regra geral descrita anteriormente. Não se observou formação de positrônio nos compostos **CuK₂(SO₄)₂.6H₂O**, **NiK₂(SO₄)₂.6H₂O** e **CoK₂(SO₄)₂.6H₂O**, **Cu(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O** enquanto nos compostos com o íon central **Zn²⁺** observou-se formação significativa do átomo Ps.

Essa observação é confirmada com as medidas de EARAD. De acordo com essa técnica, é de se esperar valores mais elevados para *FWHM* (largura à meia altura do espectro experimental), isto é, há predominância da espécie positrônica **e⁺** e, para situações em que se observa formação de Ps, esse parâmetro deve ser bem mais estreito.

Para o parâmetro **S**, que está relacionado à probabilidade relativa de formação de positrônio, espera-se uma tendência contrária, isto é, o valor desse parâmetro deve ser maior em compostos que apresentem predominância de aniquilação via o-Ps e menor quando há predominância de aniquilação via pósitron livre.

Análise dos espectros EVMP

Normalmente os espectros são deconvoluídos em 3 componentes, fixando-se a componente de vida mais curta, τ_1 , em **0,12 ns**. Entretanto, para os sistemas deste trabalho, não houve reprodutividade nos valores de τ_3 e de I_3^0 nessas condições de análise, embora os valores de χ^2 estivessem bons.

O tratamento convencional muitas vezes reproduzia valores de τ_3 muito altos com respectivos valores de I_3 muito baixos. Entretanto, podia-se observar, nesses mesmos conjuntos de dados, valores atipicamente altos para τ_2 , acima de 0,5 ns, que não nos parecia razoável, já que valores típicos para tempos de vida do pósitron para compostos iônicos é da ordem de 0,30 a 0,40 ns

Os valores obtidos nessa condição inviabilizavam inclusive a atribuição do composto com Zn^{2+} como matriz formadora de positrônio, pois os resultados sugeriam uma condição limite para valores de τ_3 em que o programa de conversão **espectro** → **resultados ajustados**, não correspondia eficientemente; concluiu-se que as componentes τ_2 e τ_3 pareciam estar se misturando, o que provavelmente estava levando a aqueles valores altos de τ_2 , superiores aos valores normalmente apresentados para compostos iônicos.

Supondo-se a não formação de Ps nos compostos com Zn^{2+} , uma das hipóteses que se poderia levantar seria imaginar dois tipos de e^+ , sendo o de tempo de vida média mais elevado considerado como pósitron armadilhado em defeitos no cristal (gerados no processo de cristalização, entretando mais comuns durante a formação de soluções sólidas). Esta hipótese, entretanto, foi descartada com as medidas de EARAD, que confirmaram a presença de positrônio.

Assim, para se evitar aquela compensação, os ajustes foram testados fixando-se τ_2 em valores fisicamente mais aceitáveis, isto é 0,350; 0,370 ou 0,400 ns. Esses ajustes forneceram resultados coerentes, reprodutíveis num conjunto de 6 replicatas, cujos valores de χ^2 médio ficaram em torno de $1,08 \pm 0,10$ com quis-quadrado reduzidos aceitáveis na grande maioria dos testes. (Ajustes para $\tau_2 = 0,350$ e $0,400$ são apresentados no Anexo 1).

Os tempos de vida média para orto-positrônio foram relativamente baixos, entre 0,7 e 0,8 ns, o que pode ser considerado razoável, em se tratando de compostos iônicos.

A figura 17 ilustra curvas dos extremos inicialmente trabalhados (matriz e inibidor), com $Al(dpm)_3$ e benzofenona, compostos de referência quanto à formação e não formação de

positrônio, respectivamente. Pode-se observar claramente diferenças espectroscópicas entre os 2 compostos isolados (pontos azuis e pretos), o que reforça a conclusão de que o composto com Zn^{2+} formava positrônio e que poderia ser utilizado como matriz.

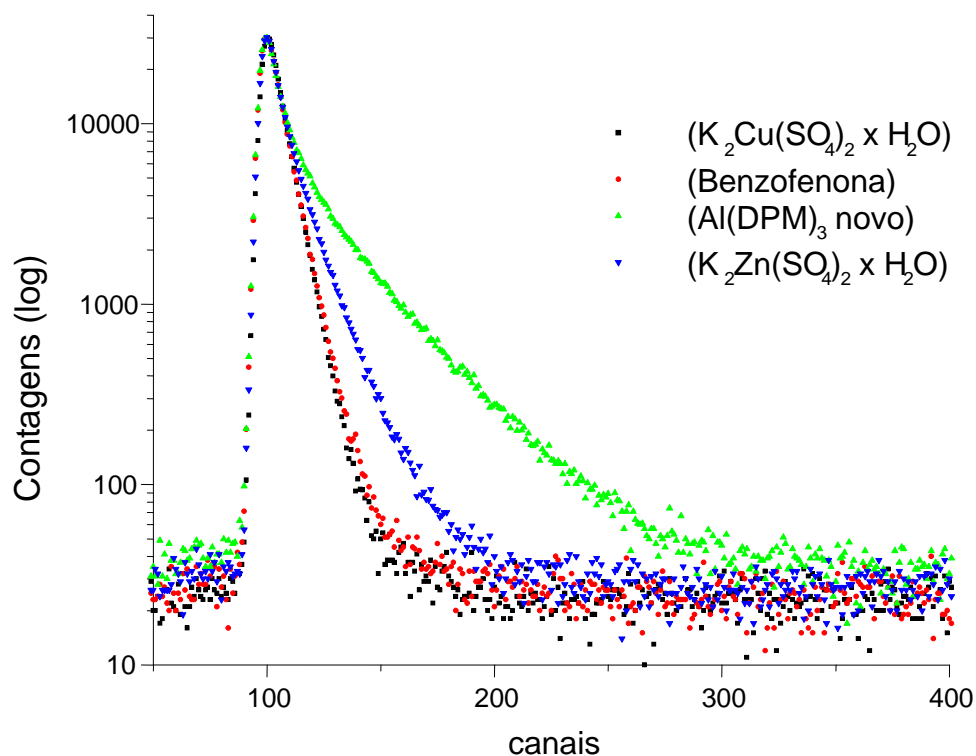


Figura 17 - Espectros EVMP sobrepostos: Matriz e hóspede comparados com referenciais de formação e não formação de positrônio, $Al(dpm)_3$ e benzofenona, respectivamente.

Em misturas mecanicamente preparadas, nota-se diferenças espectroscópicas gradativas, relativamente proporcionais às concentrações de cada composto nas amostras (efeito de diluição), o que pode ser observado na figura 18 a seguir, obtida da sobreposição de espectros para misturas bifásicas e extremos, matriz e hóspede. Pode-se notar que ainda se observa a formação de positrônio em $X_{Cu} = 0,8$.

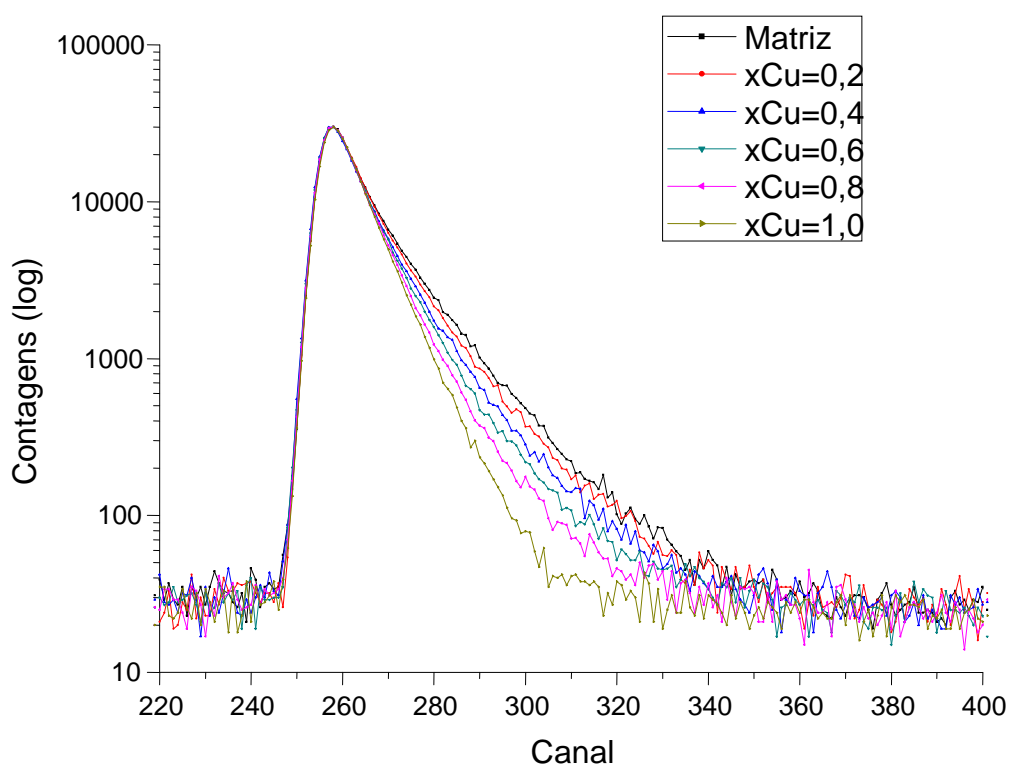


Figura 18 - Sobreposição de espectros EVMP dos compostos isolados e da série de misturas mecanicamente preparadas (X_{Cu} variando em intervalos iguais de 0,2)

Outras formas de ajuste dos dados foram experimentadas, criteriosamente analisadas e serão apenas comentadas, dentre elas:

- Espectros com 3 componentes, com valores de τ_3 fixos . Não apresentaram bons χ^2 .
- Proporção fixa de intensidades relativas de 3:1 (o-Ps e p-Ps respectivamente)- Os ajustes apresentaram resultados incoerentes e χ^2 muito elevados.
- Espectros com 4 componentes, fixando-se τ_3 em diversos valores em torno do valor apresentado nos espectros tratados com 3 componentes – Ajustes bons, com quarta componente de valor variável e maior que 1,0 ns, porém de intensidade muito baixa.
- Espectros com 4 componentes, fixando τ_3 e τ_2 . Esses tratamentos ficaram razoáveis nas soluções sólidas. Os pontos parecem melhor ajustados em uma reta em vez da tradicional equação de Stern-Volmer para inibição total da formação de positrônio.

Entretanto, algumas intensidades ficam negativas, o que dificulta a representação numérica dos dados. (Alguns desses resultados estão tabelados no anexo3)

A seguir, os resultados de EVMP e EARAD para os 4 sistemas estudados serão apresentados e discutidos individualmente na seguinte ordem:

- Resultados de EVMP para misturas mecanicamente preparadas, que serão utilizadas como “brancos” na comparação com as soluções sólidas.
- Resultados de EVMP para soluções sólidas.
- Resultados de EARAD para soluções sólidas.

As quatro séries de soluções sólidas estudadas foram:

- $Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- $Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$
- $Zn_{(1-x)}Ni_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

3.2 Sistema – NH₄/Zn/Cu

3.2.1 Tabelas

a) EVMP - Misturas - Cu(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O + Zn(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O

Tabela 7 - Parâmetros de EVMP para misturas de Cu(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O + Zn(NH₄)₂(SO₄)₂.6H₂O, mecanicamente preparadas, em que X_{Cu}=fração molar de cobre. Medidas a (294±1) K, em ar.

X _{Cu}	Espectros	$\tau_{\text{fixo}}/\text{ns}$	τ_3 / ns		τ_2 / ns		$I_3 / \%$		$I_2 / \%$	
0,00	23348 - 23359	-								
		0,350	0,69	±0,01	0,350		38,7	±1,4	38,5	±1,9
		0,370	0,71	±0,01	0,370		35,2	±1,4	41,3	±1,9
		0,400	0,74	±0,01	0,400		29,3	±1,4	46,1	±1,8
0,25	23607 - 23612	-								
		0,120	1,49	±0,05	0,47	±0,00	6,3	±0,3	62,0	±1,9
		0,350	0,94	±0,02	0,350		19,1	±0,7	59,3	±0,2
		0,370	1,00	±0,02	0,370		16,2	±0,5	61,1	±0,2
0,50	23613 - 23618	livre	1,13	±0,19	0,38	±0,02	7,1	±2,2	65,6	±2,2
		0,120	1,16	±0,11	0,39	±0,01	6,3	±1,2	64,9	±0,7
		0,350	0,95	±0,03	0,350		10,4	±0,5	67,5	±1,0
		0,370	1,04	±0,04	0,370		8,1	±0,5	66,9	±1,2
		0,400	1,20	±0,07	0,400		5,6	±0,5	64,3	±1,2
0,75	23619 - 23624	livre	1,52	±0,09	0,36	±0,01	5,3	±0,5	68,3	±2,7
		0,120	1,52	±0,06	0,36	±0,00	5,3	±0,3	68,8	±0,4
		0,350	1,44	±0,04	0,350		5,8	±0,2	71,6	±0,3
		0,370	1,56	±0,05	0,370		5,0	±0,2	67,1	±0,6
		0,400	1,73	±0,06	0,400		4,2	±0,2	59,0	±0,7
1,00	23391 - 23395	0,350	2,71	±0,37	0,350		0,6	±0,1	53,1	±3,0
		0,370	2,77	±0,39	0,370		0,5	±0,1	39,8	±3,0
		0,400	2,85	±0,42	0,400		0,5	±0,1	26,5	±2,6

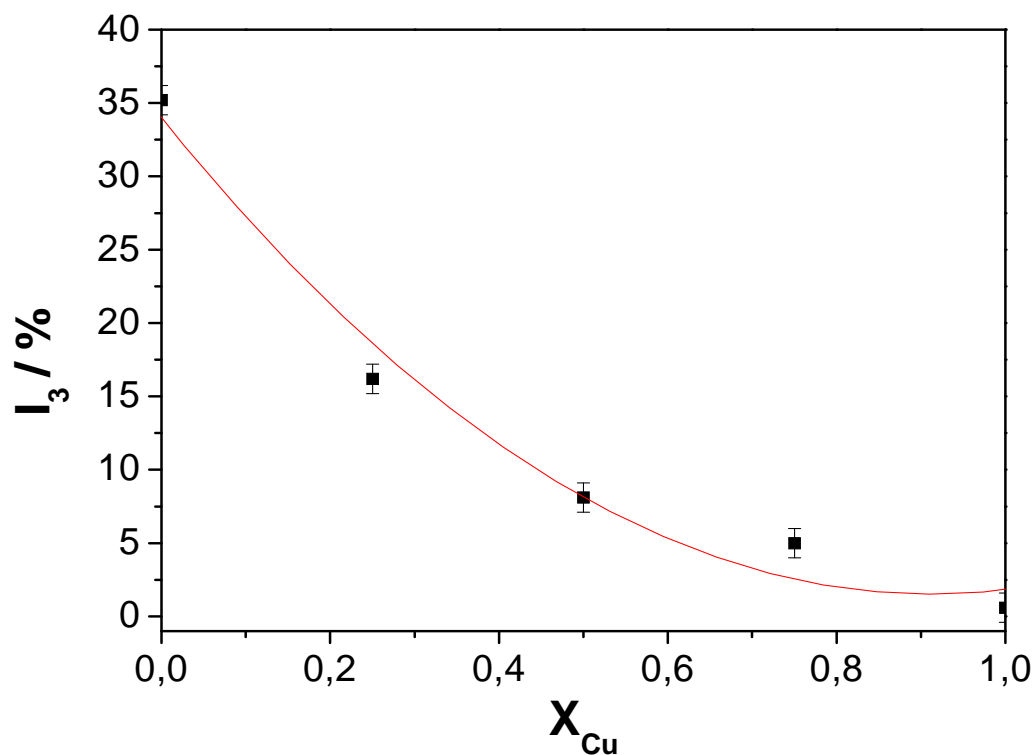
b) EVMP - Soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Tabela 8 - Parâmetros de EVMP para soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, Medidas a (294 ± 1) K, em ar.

X_{Cu}	Espectros	τ_{fixo}/ns	τ_3 / ns		τ_2 / ns	$I_3 / \%$		$I_2 / \%$	
0,000	23348 - 23359	0,350	0,69	$\pm 0,01$	0,350	38,7	$\pm 1,4$	38,5	$\pm 1,9$
		0,370	0,71	$\pm 0,01$	0,370	35,2	$\pm 1,4$	41,3	$\pm 1,9$
		0,400	0,74	$\pm 0,01$	0,400	29,3	$\pm 1,4$	46,1	$\pm 1,8$
0,013	23360 - 23365	0,350	0,92	$\pm 0,01$	0,350	17,4	$\pm 0,2$	62,5	$\pm 1,7$
		0,370	1,03	$\pm 0,01$	0,370	13,6	$\pm 0,2$	67,6	$\pm 1,1$
		0,400	1,25	$\pm 0,01$	0,400	9,0	$\pm 0,2$	71,8	$\pm 0,8$
0,027	23366 - 23371	0,350	1,19	$\pm 0,02$	0,350	7,7	$\pm 0,2$	70,8	$\pm 1,1$
		0,370	1,46	$\pm 0,03$	0,370	5,4	$\pm 0,1$	77,3	$\pm 1,6$
		0,400	1,86	$\pm 0,05$	0,400	3,7	$\pm 0,1$	77,0	$\pm 0,5$
0,044	23372 - 23377	0,350	1,57	$\pm 0,05$	0,350	3,2	$\pm 0,1$	77,7	$\pm 4,2$
		0,370	1,99	$\pm 0,04$	0,370	2,3	$\pm 0,1$	81,1	$\pm 0,7$
		0,400	2,18	$\pm 0,07$	0,400	2,0	$\pm 0,1$	68,4	$\pm 1,8$
0,053	23378 - 23383	0,350	1,93	$\pm 0,23$	0,350	1,1	$\pm 0,1$	84,5	$\pm 0,8$
		0,370	2,37	$\pm 0,30$	0,370	0,8	$\pm 0,0$	77,7	$\pm 0,9$
		0,400	2,50	$\pm 0,28$	0,400	0,7	$\pm 0,1$	55,9	$\pm 1,5$
0,083	23384 - 23389	0,350	2,18	$\pm 0,15$	0,350	1,4	$\pm 0,1$	73,9	$\pm 3,2$
		0,370	2,20	$\pm 0,15$	0,370	1,4	$\pm 0,1$	57,0	$\pm 4,2$
		0,400	2,41	$\pm 0,46$	0,400	1,3	$\pm 0,1$	37,8	$\pm 3,9$
1,000	23391 - 23395	0,350	2,71	$\pm 0,37$	0,350	0,6	$\pm 0,1$	53,1	$\pm 3,0$
		0,370	2,77	$\pm 0,39$	0,370	0,5	$\pm 0,1$	39,8	$\pm 3,0$
		0,400	2,85	$\pm 0,42$	0,400	0,5	$\pm 0,1$	26,5	$\pm 2,6$

c) EARAD - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tabela 9 - Parâmetros de EARAD para as soluções sólidas, $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, medidas a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar.

X_{Cu}	<i>FWHM/keV</i>	Parâmetro S
0,0000	$3,1451 \pm 0,0068$	0,05005
0,0125	$3,1686 \pm 0,0139$	0,05010
0,0273	$3,2165 \pm 0,0183$	0,04960
0,0438	$3,2677 \pm 0,0021$	0,04900
0,0533	$3,2928 \pm 0,0084$	0,04890
0,0830	$3,3161 \pm 0,0059$	0,04820
1,0000	$3,3790 \pm 0,0114$	0,04730

3.2.2 Figuras

a) EVMP - Misturas - $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Figura 19 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Cu} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os sais $\text{Zn}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cu}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, medidos a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar

Como pode ser visto na figura anterior (19), o melhor ajuste mostra uma pequena curvatura e não uma reta, como é de se esperar, já que os dois compostos têm densidades praticamente iguais e os compostos foram triturados separadamente e, somente após, foram misturados, por agitação. Como o procedimento de separação granulométrica não foi feito, esse fato poderia justificar a ligeira curvatura, supondo-se que o processo de trituração não foi suficientemente uniforme para produzir grãos de mesma dimensão. Assim, grãos do sal de cobre ligeiramente maiores que para o sal de zinco, justificariam a concavidade positiva observada na figura 19.

b) EVMP - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

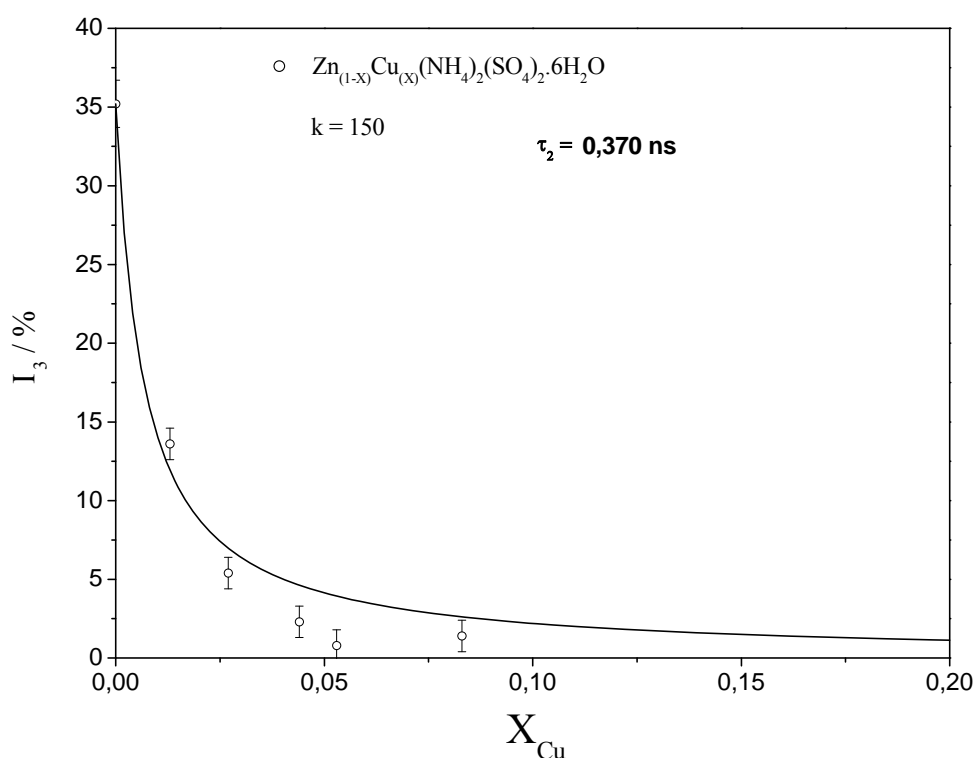


Figura 20 - Variação da intensidade relativa (I_3 %) em função da fração molar, X_{Cu} , para as soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, medidas por EVMP, à $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar. A curva cheia foi traçada utilizando-se ajuste dos dados obtidos fixando-se $\tau_2 = 0,370 \text{ ns}$ de acordo com a expressão para inibição total $I_3 = I_3^0 / (1 + kX)$.

Esse comportamento de inibição total da formação de positrônio para as soluções sólidas de fórmula geral $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi confirmado pelos resultados das medidas de EARAD.

c) EARAD - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

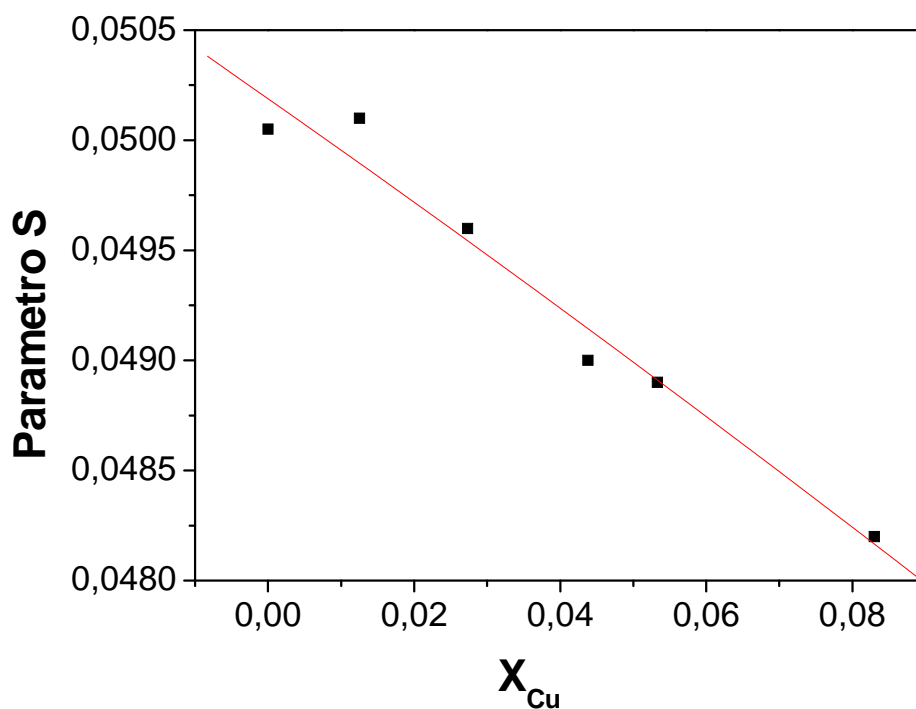


Figura 21 - Variação do parâmetro S obtido por medidas da raia de aniquilação por EARAD, em função da composição das soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

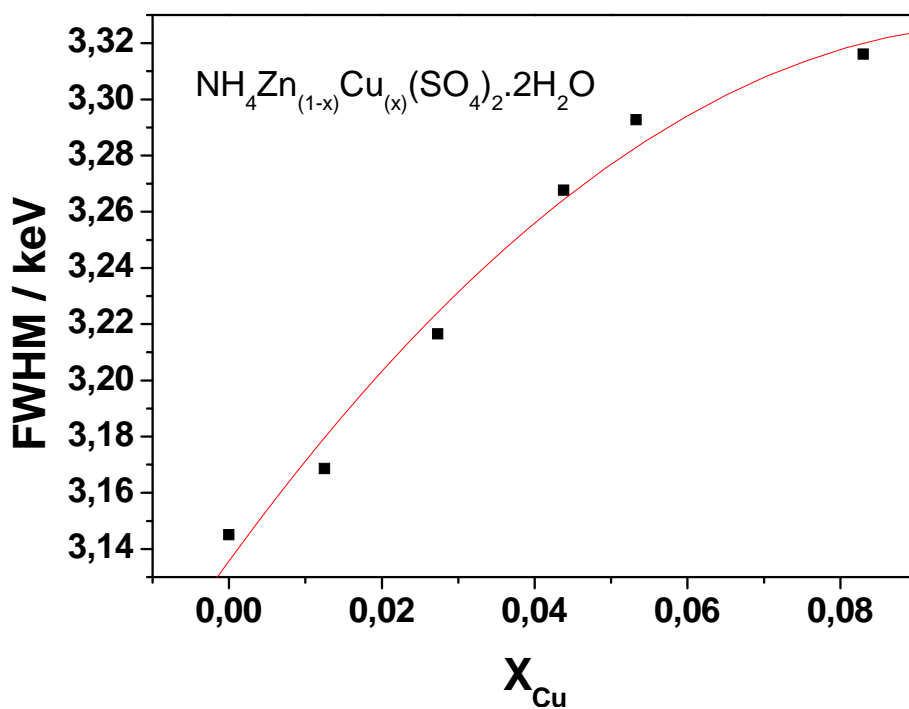


Figura 22- Variação do parâmetro $FWHM$, obtido por medidas da raia de aniquilação por EARAD, em função da composição das soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Como comentado no capítulo anterior (item 2.5.1), em sistemas apresentando o efeito de inibição da formação de positrônio (diminuição de $I_3\%$), o parâmetro S deverá igualmente diminuir e $FWHM$ deverá aumentar com o aumento da concentração do inibidor.

Isto foi confirmado nas medidas EARAD, como ilustrado pelas figuras 16 e 17. Este resultado confirma, mais uma vez, a utilidade da combinação das duas técnicas (EVMP e EARAD) no estudo da química do pósitron e positrônio [16].

Resumo dos resultados para o sistema $Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

O sistema apresenta o efeito de inibição total, como mostrado pelos resultados de EVMP. A constante de inibição, k , encontrada, é bem elevada, fornecendo valor igual a 150, com coeficiente de correlação, r , iguais a 0,980, para os ajustes com τ_2 fixado em 0,370 ns, mostrado como exemplo típico. (Tal coeficiente de correlação refere-se ao ajuste obtido a partir da regressão linear sobre a equação de Stern Volmer, utilizando no eixo das ordenadas o inverso de I_3 .)

Ajustes realizados com τ_2 fixado em 0,350 e 0,400 ns levam a valores de k nessa mesma faixa encontrada para τ_2 fixado em 0,370 ns.

A inibição da formação de Ps foi confirmada por medidas pela técnica EARAD, que mostra uma diminuição do parâmetro S e um aumento dos valores de $FWHM$ com o aumento da concentração do inibidor (Cu^{2+})

Medidas EVMP para as misturas mecanicamente preparadas mostram uma diminuição da intensidade relativa de o-Ps, em função da composição das mesmas, exibindo um comportamento não linear que, tentativamente, atribuiu-se a uma possível diferença de granulometria nos dois compostos isolados, após trituração dos mesmos, já que suas densidades são idênticas ($1,93 \text{ g.cm}^{-3}$). Entretanto, observa-se nitidamente o fenômeno de diluição da matriz, diferente da inibição, pois nota-se a formação de positrônio ainda em concentrações elevadas do hospede, enquanto que já não se observa mais a formação de positrônio nas soluções sólidas em concentrações ainda muito baixas.

3.3 Sistema - K/Zn/Cu

3.3.1 Tabelas

a) Misturas - $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabela 10 - Parâmetros de EVMP misturas $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, preparadas mecanicamente, medidas a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar.

X_{Cu}	Espectros	$\tau_{\text{fixo}}/\text{ns}$	τ_3/ns	τ_2/ns	$I_3/\%$	$I_2/\%$				
0	23127 - 23136	-	1,28	$\pm 0,18$	0,542	$\pm 0,03$	7,8	$\pm 3,3$	60,7	$\pm 2,3$
		0,12	1,4	$\pm 0,17$	0,564	$\pm 0,01$	5,5	$\pm 1,7$	61,6	$\pm 1,4$
		0,35	0,77	$\pm 0,01$	0,35		38,6	$\pm 1,2$	37,3	$\pm 1,7$
		0,37	0,78	$\pm 0,02$	0,37		36	$\pm 1,4$	39,2	$\pm 1,8$
		0,4	0,82	$\pm 0,02$	0,4		31,3	$\pm 1,5$	42,8	$\pm 1,9$
0,2	22707 - 22712	0,35	0,81	$\pm 0,01$	0,35		29,2	$\pm 0,7$	47,2	$\pm 1,0$
		0,37	0,83	$\pm 0,01$	0,37		26,4	$\pm 0,7$	48,9	$\pm 0,9$
		0,4	0,88	$\pm 0,01$	0,4		22	$\pm 0,7$	51,5	$\pm 1,0$
0,4	22713 - 22718	0,35	0,84	$\pm 0,01$	0,35		19,4	$\pm 0,9$	55,4	$\pm 2,2$
		0,37	0,88	$\pm 0,01$	0,37		16,8	$\pm 0,8$	55,6	$\pm 2,2$
		0,4	0,95	$\pm 0,03$	0,4		13,1	$\pm 0,8$	57,3	$\pm 1,6$
0,6	22719 - 22724	0,35	1,05	$\pm 0,03$	0,35		10,4	$\pm 0,3$	66,4	$\pm 0,1$
		0,37	1,15	$\pm 0,04$	0,37		8,7	$\pm 0,3$	65	$\pm 0,4$
		0,4	1,27	$\pm 0,02$	0,4		6,6	$\pm 0,3$	61,3	$\pm 0,7$
0,8	22725 - 22730	0,35	1,44	$\pm 0,02$	0,35		6,6	$\pm 0,2$	68	$\pm 1,5$
		0,37	1,53	$\pm 0,02$	0,37		5,7	$\pm 0,2$	63,1	$\pm 0,9$
		0,4	1,64	$\pm 0,02$	0,4		5	$\pm 0,2$	54,2	$\pm 1,3$
1	23402 - 23407	0,35	2,18	$\pm 0,16$	0,35		1,4	$\pm 0,1$	48,5	$\pm 1,5$
		0,37	2,23	$\pm 0,17$	0,37		1,3	$\pm 0,1$	37,7	$\pm 1,6$
		0,4	2,29	$\pm 0,18$	0,4		1,3	$\pm 0,1$	26,7	$\pm 1,4$

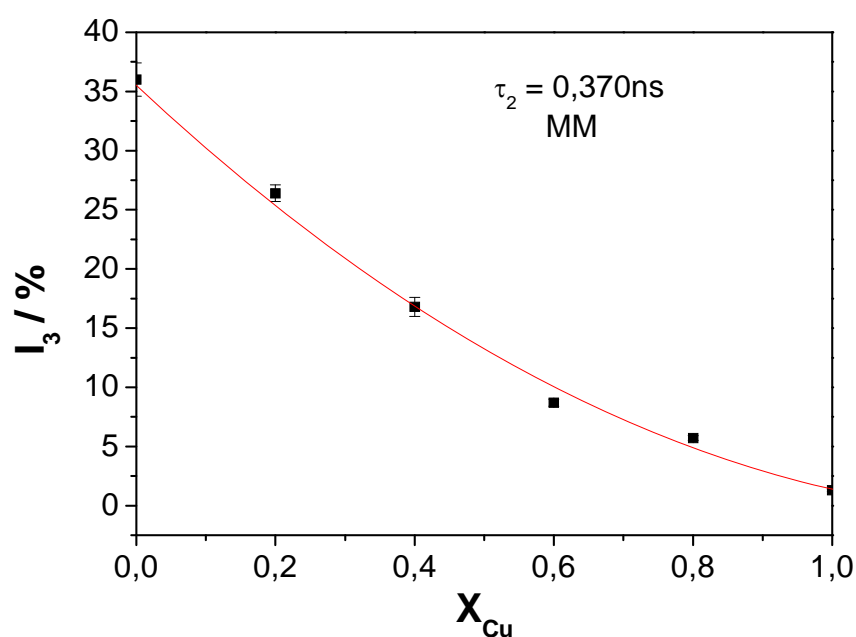
b) EVMP - Soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Cu_xK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Tabela 11 - Parâmetros de EVMP para soluções sólidas $K_2Zn_{(1-x)}Cu_x(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, medidas a $(294 \pm 1)K$, em ar.

X_{cu}	Espectros	τ_{fixo}/ns	τ_3 / ns		τ_2 / ns		$I_3 / \%$		$I_2 / \%$	
0,000	23127 - 23136	-	1,28	$\pm 0,18$	0,54	$\pm 0,03$	7,8	$\pm 3,3$	60,7	$\pm 2,3$
		0,120	1,40	$\pm 0,17$	0,56	$\pm 0,01$	5,5	$\pm 1,7$	61,6	$\pm 1,4$
		0,350	0,77	$\pm 0,01$	0,350		38,6	$\pm 1,2$	37,3	$\pm 1,7$
		0,370	0,78	$\pm 0,02$	0,370		36,0	$\pm 1,4$	39,2	$\pm 1,8$
		0,400	0,82	$\pm 0,02$	0,400		31,3	$\pm 1,5$	42,8	$\pm 1,9$
0,005	23275 - 23280	0,350	0,94	$\pm 0,01$	0,350		29,7	$\pm 0,6$	49,0	$\pm 0,7$
		0,370	0,98	$\pm 0,01$	0,370		27,1	$\pm 0,6$	50,9	$\pm 0,7$
		0,400	1,04	$\pm 0,00$	0,400		23,0	$\pm 0,3$	53,7	$\pm 0,5$
0,007	23269 - 23274	0,350	0,72	$\pm 0,01$	0,350		37,0	$\pm 2,2$	39,4	$\pm 3,1$
		0,370	0,74	$\pm 0,01$	0,370		34,0	$\pm 2,4$	41,5	$\pm 3,2$
		0,400	0,77	$\pm 0,02$	0,400		29,1	$\pm 2,6$	45,1	$\pm 3,3$
0,014	23263 - 23267	0,350	0,71	$\pm 0,01$	0,350		34,4	$\pm 1,2$	43,6	$\pm 1,0$
		0,370	0,73	$\pm 0,01$	0,370		30,9	$\pm 1,2$	46,0	$\pm 1,1$
		0,400	0,77	$\pm 0,01$	0,400		25,3	$\pm 1,1$	50,2	$\pm 1,0$
0,018	23257 - 23262	0,350	0,74	$\pm 0,01$	0,350		29,0	$\pm 0,9$	49,4	$\pm 1,4$
		0,370	0,77	$\pm 0,01$	0,370		25,4	$\pm 0,9$	51,9	$\pm 1,4$
		0,400	0,82	$\pm 0,01$	0,400		20,0	$\pm 0,8$	55,8	$\pm 1,3$
0,029	23251 - 23256	0,350	0,84	$\pm 0,02$	0,350		21,3	$\pm 1,2$	59,8	$\pm 0,7$
		0,370	0,89	$\pm 0,03$	0,370		17,8	$\pm 1,0$	62,6	$\pm 0,8$
		0,400	0,99	$\pm 0,03$	0,400		13,1	$\pm 0,8$	65,3	$\pm 0,7$
0,047	23192 - 23196	0,350	0,76	$\pm 0,02$	0,350		15,4	$\pm 0,8$	65,6	$\pm 1,4$
		0,370	0,83	$\pm 0,02$	0,370		11,6	$\pm 0,6$	67,9	$\pm 0,9$
		0,400	0,96	$\pm 0,02$	0,400		7,0	$\pm 0,5$	68,8	$\pm 0,6$
0,070	23185 - 23190	0,350	0,97	$\pm 0,03$	0,350		7,8	$\pm 0,6$	75,6	$\pm 1,0$
		0,370	1,13	$\pm 0,04$	0,370		5,4	$\pm 0,5$	75,4	$\pm 1,0$
		0,400	1,39	$\pm 0,08$	0,400		3,5	$\pm 0,3$	70,6	$\pm 1,0$
0,140	23137 - 23142	0,350	1,89	$\pm 0,17$	0,350		2,4	$\pm 0,2$	75,8	$\pm 1,0$
		0,370	2,02	$\pm 0,20$	0,370		2,2	$\pm 0,1$	65,1	$\pm 1,2$
		0,400	2,15	$\pm 0,22$	0,400		2,0	$\pm 0,1$	49,6	$\pm 1,5$
0,160	23143 - 23148	0,350	1,90	$\pm 0,06$	0,350		3,8	$\pm 0,1$	73,2	$\pm 0,8$
		0,370	1,98	$\pm 0,07$	0,370		3,6	$\pm 0,1$	63,1	$\pm 1,2$
		0,400	1,89	$\pm 0,44$	0,400		3,4	$\pm 0,1$	47,9	$\pm 1,5$
1,000	23402 - 23407	0,350	2,18	$\pm 0,16$	0,350		1,4	$\pm 0,1$	48,5	$\pm 1,5$
		0,370	2,23	$\pm 0,17$	0,370		1,3	$\pm 0,1$	37,7	$\pm 1,6$
		0,400	2,29	$\pm 0,18$	0,400		1,3	$\pm 0,1$	26,7	$\pm 1,4$

c) EVMP - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Tabela 12 - Parâmetros de EARAD para as soluções sólidas, $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar

X_{Cu}	<i>FWHM/keV</i>	Parâmetro S
0,00	$3,1292 \pm 0,0048$	0,04971
0,005	$3,1420 \pm 0,0118$	0,05047
0,007	$3,1770 \pm 0,0163$	0,05002
0,014	$3,1919 \pm 0,0079$	0,04985
0,018	$3,2041 \pm 0,0082$	0,04969
0,029	$3,2341 \pm 0,0321$	0,04934
0,047	$3,2972 \pm 0,0149$	0,04857
0,070	$3,326 \pm 0,0086$	0,04831
0,095	$3,3789 \pm 0,0118$	0,04755
0,142	$3,3789 \pm 0,0078$	0,04769
1,00	$3,3848 \pm 0,0129$	0,04715

3.3.2 Figuras

a) Misturas - $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ Figura 23 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Cu} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os compostos $\text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, medidos a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar.

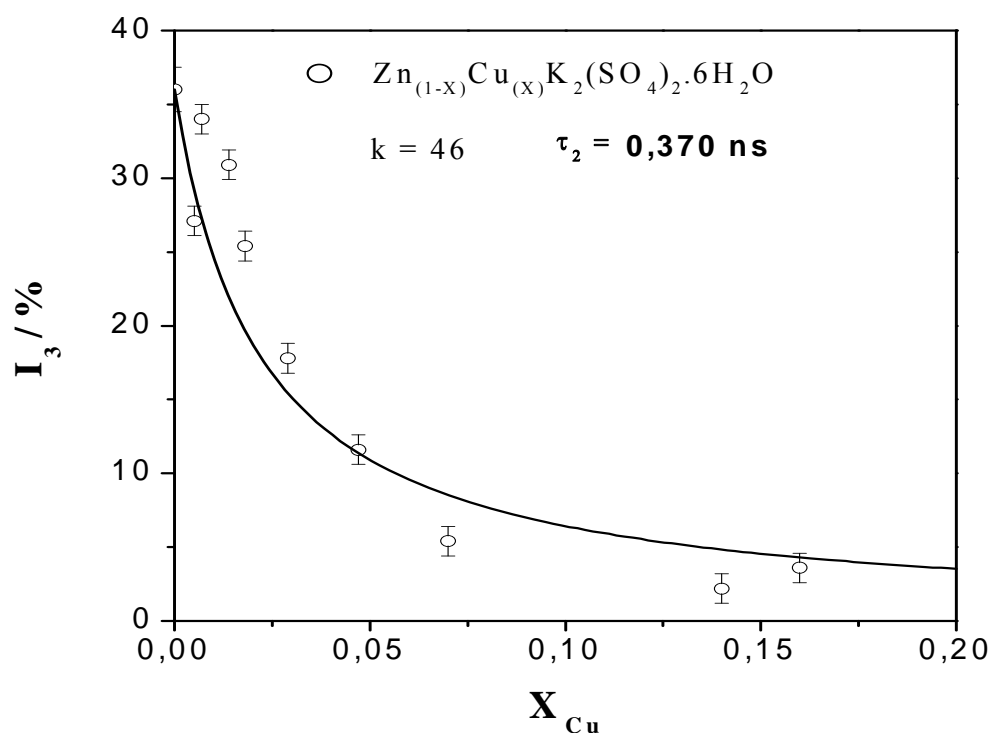
b) EVMP - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Figura 24 - Variação da intensidade relativa (I_3 %) em função da fração molar, X_{Cu} , para as soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, medidas por EVMP, a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar. A curva cheia foi traçada utilizando-se ajuste dos dados obtidos fixando-se $\tau_2 = 0,370 \text{ ns}$ de acordo com a expressão para inibição total $I_3 = I_3^0 / (1 + kX)$.

O melhor ajuste para esse sistema foi conseguido com uma constante de inibição $k = 46$, com um coeficiente de correlação, $r = 0,990$, para os ajustes com $\tau_2 = 0,370 \text{ ns}$. Esse comportamento de inibição total da formação de positrônio para as soluções sólidas de fórmula geral $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foi confirmado pelos resultados das medidas de EARAD, como ilustrado pelas figuras 24 e 25.

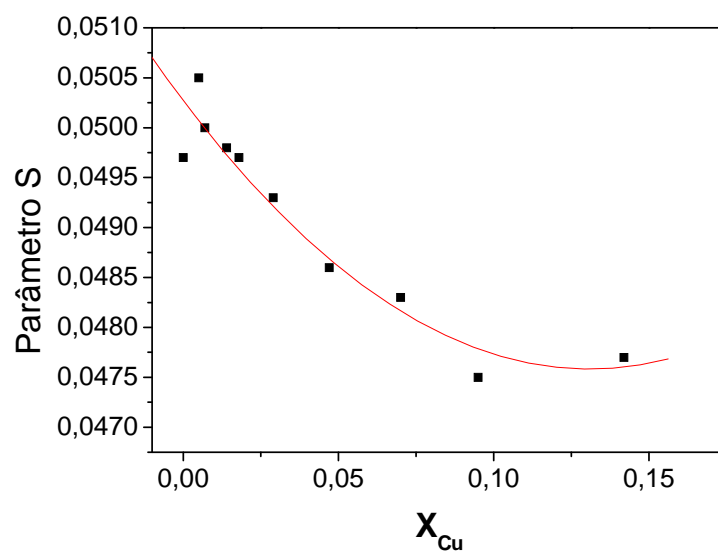
c) EARAD - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Figura 25 - Variação do parâmetro **S** obtido por medidas de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler, em função da composição das soluções sólidas (EARAD), em função da composição das soluções sólidas, de fórmula geral $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Curva traçada apenas para melhor visualização.

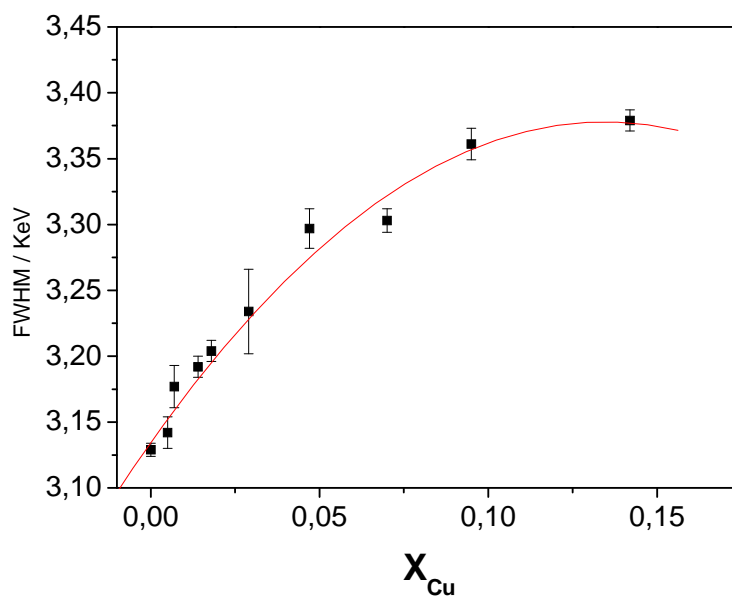


Figura 26 - Variação do parâmetro **FWHM**, obtido por medidas da raia de aniquilação por efeito Doppler, em função da composição das soluções sólidas (EARAD), em função da composição das soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Curva traçada apenas para melhor visualização.

Resumo dos resultados obtidos para o sistema $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Como observado para o sistema anterior, o sistema $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mostrou inibição total, como sugerem os resultados por medidas de EVMP, sustentados por medidas de EARAD. Entretanto, o processo de inibição leva a uma constante de inibição total significativamente menor que aquela observada para o sistema anterior, $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, onde o cátion NH_4^+ é substituído por K^+ . Os melhores ajustes foram obtidos fixando-se τ_2 em 0,370ns ($k = 46$, com $r = 0,990$).

As duas matrizes pertencem ao mesmo sistema monoclinico e suas densidades são significativamente diferentes, isto é, cerca de 14% menor para o sistema contendo o cátion NH_4^+ . A variação de $I_3/\%$ em função da composição das misturas mostrou, igualmente, uma ligeira curvatura positiva.

3.4 Sistema – K/Zn/Co

3.4.1 Tabelas

a) EVMP - Misturas- $\text{CoK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabela 13 - Resultados de EVMP misturas $\text{CuK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ mecanicamente preparadas, medidas a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar

X_{Co}	Espectros	$\tau_{\text{fixo}}/\text{ns}$	τ_3 / ns		τ_2 / ns		$I_3 / \%$		$I_2 / \%$	
0,00	23127 - 23136	-	1,28	$\pm 0,18$	0,54	$\pm 0,03$	7,8	$\pm 3,3$	60,7	$\pm 2,3$
		0,120	1,40	$\pm 0,17$	0,56	$\pm 0,01$	5,5	$\pm 1,7$	61,6	$\pm 1,4$
		0,350	0,77	$\pm 0,01$	0,350		38,6	$\pm 1,2$	37,3	$\pm 1,7$
		0,370	0,78	$\pm 0,02$	0,370		36,0	$\pm 1,4$	39,2	$\pm 1,8$
		0,400	0,82	$\pm 0,02$	0,400		31,3	$\pm 1,5$	42,8	$\pm 1,9$
0,25	22523 - 22528	0,120	0,80	$\pm 0,03$	0,40	$\pm 0,01$	21,1	$\pm 2,5$	45,7	$\pm 1,8$
		0,350	0,75	$\pm 0,01$	0,350		26,4	$\pm 0,8$	45,8	$\pm 1,3$
		0,370	0,77	$\pm 0,01$	0,370		23,9	$\pm 0,9$	46,4	$\pm 1,3$
		0,400	0,81	$\pm 0,01$	0,400		20,0	$\pm 0,9$	47,9	$\pm 1,6$
0,50	22529 - 22534	0,120	0,90	$\pm 0,04$	0,36	$\pm 0,07$	14,0	$\pm 2,0$	55,3	$\pm 1,1$
		0,350	0,87	$\pm 0,01$	0,350		15,0	$\pm 0,7$	55,4	$\pm 1,3$
		0,370	0,91	$\pm 0,02$	0,370		13,1	$\pm 1,0$	53,6	$\pm 1,8$
		0,400	0,98	$\pm 0,03$	0,400		10,5	$\pm 0,8$	51,0	$\pm 1,9$
0,75	22535 - 22540	0,120	0,94	$\pm 0,04$	0,32	$\pm 0,00$	9,8	$\pm 2,2$	63,0	$\pm 0,6$
		0,350	1,06	$\pm 0,04$	0,350		5,6	$\pm 0,3$	50,5	$\pm 4,8$
		0,370	1,12	$\pm 0,04$	0,370		4,8	$\pm 0,3$	51,0	$\pm 0,7$
		0,400	1,22	$\pm 0,05$	0,400		3,8	$\pm 0,2$	44,6	$\pm 0,9$
1,00	23119 - 23123	0,120	-		-		-		-	
		0,350	2,22	$\pm 0,17$	0,350		1,3	$\pm 0,0$	31,6	$\pm 1,9$
		0,370	2,28	$\pm 0,20$	0,370		1,2	$\pm 0,0$	24,6	$\pm 1,6$
		0,400	2,27	$\pm 0,15$	0,400		1,2	$\pm 0,0$	17,6	$\pm 1,3$

b) EVMP - Soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Tabela 14 - Resultados de EVMP para soluções sólidas $K_2Zn_{(1-x)}Co_{(x)}(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, medidas a $(294 \pm 1)K$, em ar

X_{Co}	Espectros	τ_{fixo}/ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$				
0,000	23127 - 23136	-	1,28	$\pm 0,18$	0,54	$\pm 0,03$	7,8	$\pm 3,3$	60,7	$\pm 2,3$
		0,120	1,40	$\pm 0,17$	0,56	$\pm 0,01$	5,5	$\pm 1,7$	61,6	$\pm 1,4$
		0,350	0,77	$\pm 0,01$	0,350		38,6	$\pm 1,2$	37,3	$\pm 1,7$
		0,370	0,78	$\pm 0,02$	0,370		36,0	$\pm 1,4$	39,2	$\pm 1,8$
		0,400	0,82	$\pm 0,02$	0,400		31,1	$\pm 1,5$	43,0	$\pm 1,9$
0,008	23065 - 23070	0,350	0,90	$\pm 0,01$	0,350		27,7	$\pm 0,3$	49,0	$\pm 0,2$
		0,370	0,93	$\pm 0,01$	0,370		25,2	$\pm 0,3$	50,4	$\pm 0,3$
		0,400	0,99	$\pm 0,01$	0,400		21,3	$\pm 0,4$	52,5	$\pm 0,6$
0,014	23071 - 23076	0,350	0,76	$\pm 0,01$	0,350		30,7	$\pm 1,1$	43,6	$\pm 1,4$
		0,370	0,77	$\pm 0,01$	0,370		28,1	$\pm 1,1$	44,8	$\pm 1,4$
		0,400	0,81	$\pm 0,01$	0,400		23,9	$\pm 1,1$	47,0	$\pm 1,4$
0,021	23077 - 23082	0,350	0,85	$\pm 0,02$	0,350		24,0	$\pm 1,1$	50,6	$\pm 1,6$
		0,370	0,89	$\pm 0,03$	0,370		21,2	$\pm 1,5$	49,8	$\pm 4,5$
		0,400	0,94	$\pm 0,03$	0,400		17,7	$\pm 1,0$	52,7	$\pm 1,5$
0,030	23083 - 23088	0,350	0,82	$\pm 0,01$	0,350		23,0	$\pm 0,5$	52,1	$\pm 0,8$
		0,370	0,85	$\pm 0,01$	0,370		20,3	$\pm 0,6$	52,8	$\pm 1,0$
		0,400	0,90	$\pm 0,02$	0,400		16,4	$\pm 0,7$	53,8	$\pm 1,3$
0,046	23089 - 23094	0,350	1,02	$\pm 0,02$	0,350		15,0	$\pm 0,5$	60,0	$\pm 0,8$
		0,370	1,08	$\pm 0,02$	0,370		13,1	$\pm 0,5$	59,2	$\pm 1,1$
		0,400	1,18	$\pm 0,03$	0,400		10,6	$\pm 0,5$	57,3	$\pm 1,4$
0,073	23095 - 23100	0,350	1,00	$\pm 0,05$	0,350		10,8	$\pm 0,9$	63,7	$\pm 2,2$
		0,370	1,07	$\pm 0,06$	0,370		9,1	$\pm 0,8$	61,5	$\pm 2,2$
		0,400	1,18	$\pm 0,09$	0,400		7,1	$\pm 0,8$	57,6	$\pm 2,1$
0,137	23107 - 23112	0,350	1,40	$\pm 0,09$	0,350		4,2	$\pm 0,6$	62,2	$\pm 1,3$
		0,370	1,50	$\pm 0,11$	0,370		3,9	$\pm 0,3$	56,0	$\pm 1,2$
		0,400	1,64	$\pm 0,13$	0,400		3,3	$\pm 0,2$	47,5	$\pm 1,1$
0,174	23113 - 23118	0,350	1,57	$\pm 0,10$	0,350		3,0	$\pm 0,3$	57,4	$\pm 1,4$
		0,370	1,65	$\pm 0,12$	0,370		2,7	$\pm 0,2$	50,1	$\pm 1,3$
		0,400	1,79	$\pm 0,14$	0,400		2,4	$\pm 0,2$	43,5	$\pm 6,4$
1,000	23119 - 23123	0,350	2,22	$\pm 0,17$	0,350		1,3	$\pm 0,0$	31,6	$\pm 1,9$
		0,370	2,28	$\pm 0,20$	0,370		1,2	$\pm 0,0$	24,6	$\pm 1,6$
		0,400	2,27	$\pm 0,15$	0,400		1,2	$\pm 0,0$	17,6	$\pm 1,3$

c) EARAD - Soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Tabela 15 – Parâmetros EARAD soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, medidas a $(294 \pm 1)K$, em ar.

X_{Co}	<i>FWHM/keV</i>	Parâmetro S
0,00	3,201±0,001	0,04960
0,008	3,218±0,006	0,04946
0,014	3,223±0,012	0,04893
0,021	3,240±0,002	0,04909
0,030	3,258±0,008	0,04884
0,046	3,250±0,013	0,04893
0,073	3,288±0,002	0,04831
0,137	3,326±0,015	0,04789
0,174	3,350±0,007	0,04773
1,00	3,463±0,013	0,04634

3.4.2 Figuras

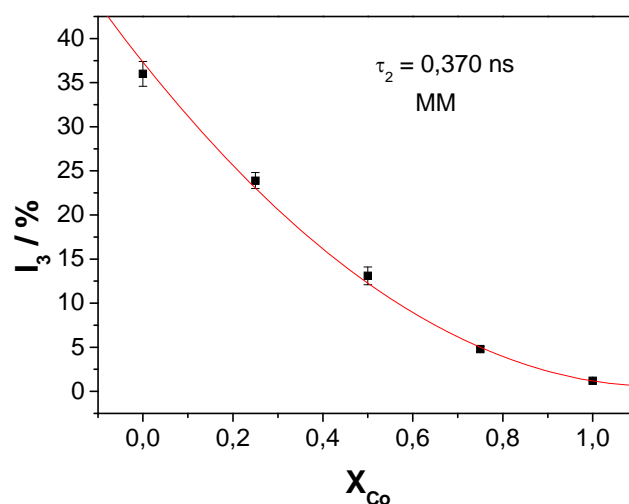
a) EVMP - Misturas- $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O + ZnK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ 

Figura 27 - Variação da intensidade relativa (I_3 %) em função da fração molar, X_{Co} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os compostos $ZnK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ e $CoK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$, medidos a $(294 \pm 1)K$, em ar. Curva traçada apenas para melhor visualização.

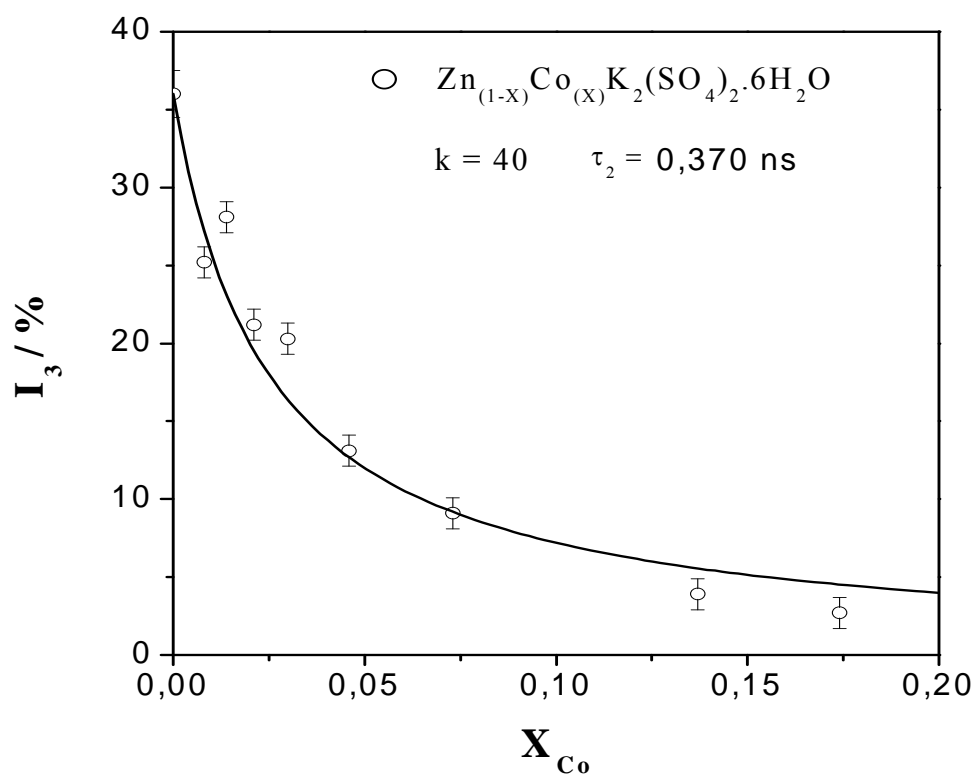
b) EVMP - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Figura 28 - Variação da intensidade relativa (I_3 %) em função da fração molar, X_{Co} , para as soluções sólidas de fórmula geral $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, para amostras medidas a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar. A curva mostrada é um ajuste utilizando a expressão $I_3 = I_3^0 / (1 + kX)$, para análises com τ_2 fixado em 0,370 ns, levando às constantes $k = 40$, com coeficiente de correlação, $r = 0,997$. Ajuste igualmente bom foi obtido com τ_2 fixado em 0,400 ns, fornecendo $k = 70$ ($r = 0,993$).

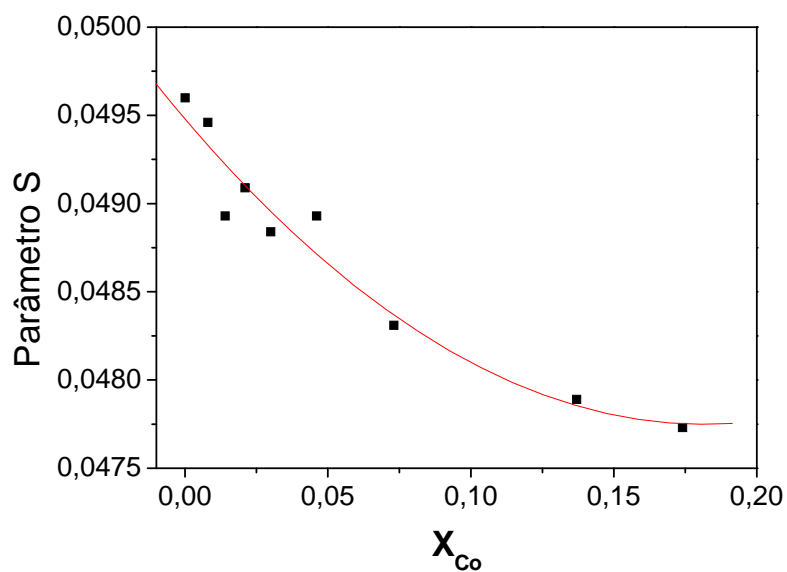
c) EARAD - Soluções sólidas $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 

Figura 29 - Variação do parâmetro S obtido por medidas de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler, em função da composição das soluções sólidas, de fórmula geral $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Curva traçada apenas para melhor visualização.

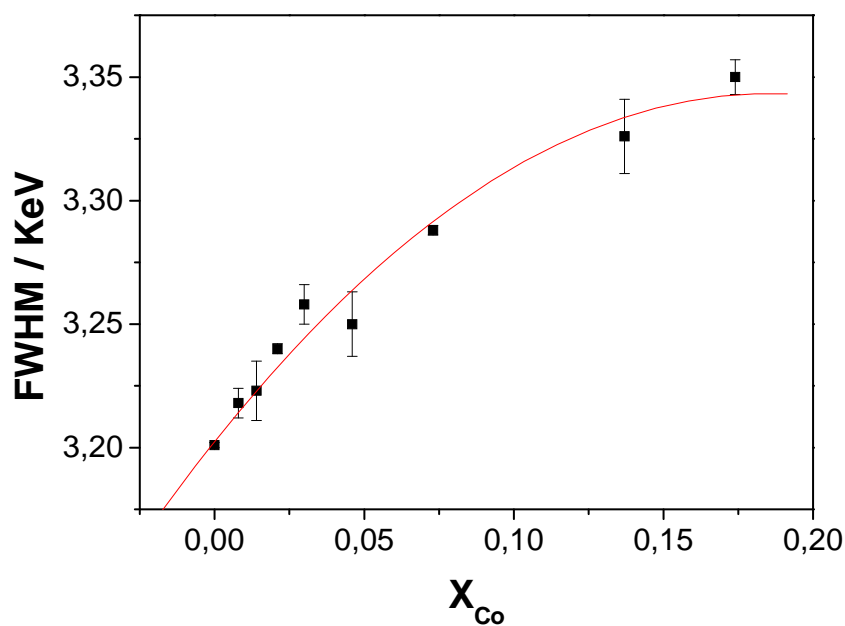


Figura 30 - Variação do parâmetro $FWHM$, obtido por medidas de alargamento da raia de aniquilação por efeito Doppler, em função da composição das soluções sólidas, de fórmula geral $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Curva traçada apenas para melhor visualização.

Para este terceiro sistema, $\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, foi observado comportamento semelhante àquele encontrado para os dois sistemas anteriores: uma inibição total da formação de positrônio, como mostrado na figura 27, variação de 1,3% em função de X_{Co} , e confirmado

com as medidas de alargamento da linha de aniquilação por medidas EARAD (figura 28 e 29). As medidas de aniquilação de pósitron nas misturas mecanicamente preparadas mostraram, como nos dois sistemas anteriores, ligeira curvatura na representação de $I_3\%$ em função da composição dessas misturas.

Resumo dos resultados obtidos para o sistema $Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

Este é o terceiro sistema apresentado, mostrando comportamento semelhante aos dois anteriormente discutidos: efeito de inibição total da formação de positrônio. Para esse sistema, como nos anteriores, foram calculadas constantes de inibição total, utilizando-se a expressão empírica $I_3 = I_3^0 / (1 + kX)$, para diferentes condições de análise. Os melhores ajustes foram obtidos com as análises com τ_2 fixado em 0,370 ns, resultando em valores de $k = 40$ e, com coeficiente de correlação, r , igual a 0,997.

A variação da intensidade, $I_3\%$, em função da composição das misturas mecanicamente preparadas, exibiu a mesma ligeira curvatura, já discutida anteriormente para os outros sistemas.

3.5 Sistema K/Zn/Ni

3.5.1 Tabelas

a) EVMP - Misturas- $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$

Tabela 16 - Parâmetros EViMP das misturas $\text{NiK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + \text{ZnK}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, fk30, mecanicamente preparadas, medidas a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar

X_{Ni}	Espectros	$\tau_{\text{fixo}}/\text{ns}$	τ_3 / ns		τ_2 / ns		$I_3 / \%$		$I_2 / \%$	
0	23127 - 23136	-	1,28	$\pm 0,18$	0,54	$\pm 0,03$	7,8	$\pm 3,3$	60,7	$\pm 2,3$
		0,12	1,4	$\pm 0,17$	0,56	$\pm 0,01$	5,5	$\pm 1,7$	61,6	$\pm 1,4$
		0,35	0,77	$\pm 0,01$	0,35		38,6	$\pm 1,2$	37,3	$\pm 1,7$
		0,37	0,78	$\pm 0,02$	0,37		36	$\pm 1,4$	39,2	$\pm 1,8$
		0,40	0,82	$\pm 0,02$	0,40		31,3	$\pm 1,5$	42,8	$\pm 1,9$
0,25	23553 - 23558	-	1,27	$\pm 0,09$	0,47	$\pm 0,02$	10,2	$\pm 1,7$	57,1	$\pm 1,2$
		0,12	1,34	$\pm 0,08$	0,49	$\pm 0,01$	8,7	$\pm 1,3$	56,8	$\pm 1,0$
		0,35	0,93	$\pm 0,02$	0,35		22,8	$\pm 1,0$	53	$\pm 1,1$
		0,37	0,97	$\pm 0,02$	0,37		20,3	$\pm 1,0$	54,3	$\pm 1,2$
		0,40	1,04	$\pm 0,03$	0,40		16,8	$\pm 1,0$	55,9	$\pm 1,3$
0,5	23559 - 23564	-	1,41	$\pm 0,13$	0,43	$\pm 0,03$	8	$\pm 1,9$	56,1	$\pm 3,2$
		0,12	1,33	$\pm 0,07$	0,41	$\pm 0,01$	8,8	$\pm 1,0$	58,3	$\pm 0,8$
		0,35	1,12	$\pm 0,01$	0,35		12,9	$\pm 0,3$	62,5	$\pm 0,8$
		0,37	1,18	$\pm 0,02$	0,37		11,3	$\pm 0,4$	61,3	$\pm 0,9$
		0,40	1,29	$\pm 0,02$	0,40		9,3	$\pm 0,4$	58,7	$\pm 1,0$
0,75	23565 - 23570	-	0,97	$\pm 0,05$	0,31	$\pm 0,01$	8,2	$\pm 0,9$	71,1	$\pm 0,8$
		0,12	1,09	$\pm 0,05$	0,34	$\pm 0,00$	6,3	$\pm 0,5$	67	$\pm 0,7$
		0,35	1,17	$\pm 0,04$	0,35		5,3	$\pm 0,2$	64,5	$\pm 0,5$
		0,37	1,25	$\pm 0,04$	0,37		4,5	$\pm 0,2$	59,1	$\pm 0,5$
		0,40	1,36	$\pm 0,06$	0,40		3,6	$\pm 0,2$	51,2	$\pm 0,6$
1,00	23414 - 23419	-								
		0,12	2,25	$\pm 0,44$	0,30	$\pm 0,00$	0,7	$\pm 0,1$	80,8	$\pm 1,3$
		0,35	3,12	$\pm 0,55$	0,35		0,5	$\pm 0,1$	41,9	$\pm 1,6$
		0,37	3,25	$\pm 0,57$	0,37		0,5	$\pm 0,1$	31,9	$\pm 1,4$
		0,40	3,43	$\pm 0,62$	0,40		0,5	$\pm 0,1$	22,0	$\pm 1,2$

b) EVMP - Soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Ni_xK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ Tabela 17 - Parâmetros EVMP para soluções sólidas $Zn_{(1-x)}Ni_xK_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$ medidas a $(294 \pm 1)K$, em ar

X_{Ni}	Espectros	τ_{fixo}/ns	τ_3 / ns	τ_2 / ns	$I_3 / \%$	$I_2 / \%$
0,000	23127 - 23136	-	1,28 $\pm 0,18$	0,54 $\pm 0,03$	7,8 $\pm 3,3$	60,7 $\pm 2,3$
		0,120	1,40 $\pm 0,17$	0,56 $\pm 0,01$	5,5 $\pm 1,7$	61,6 $\pm 1,4$
		0,350	0,77 $\pm 0,01$	0,350	38,6 $\pm 1,2$	37,3 $\pm 1,7$
		0,370	0,78 $\pm 0,02$	0,370	36,0 $\pm 1,4$	39,2 $\pm 1,8$
		0,400	0,82 $\pm 0,02$	0,400	31,3 $\pm 1,5$	42,8 $\pm 1,9$
0,005	23577 - 23582	0,120	0,97 $\pm 0,06$	0,48 $\pm 0,01$	13,0 $\pm 2,8$	54,3 $\pm 2,1$
		0,350	0,76 $\pm 0,01$	0,35	31,0 $\pm 0,7$	44,3 $\pm 1,2$
		0,370	0,78 $\pm 0,01$	0,37	28,2 $\pm 1,1$	45,9 $\pm 1,4$
		0,400	0,82 $\pm 0,02$	0,40	23,7 $\pm 1,3$	48,6 $\pm 1,6$
0,010	23583 - 23588	0,120	1,07 $\pm 0,06$	0,45 $\pm 0,01$	7,9 $\pm 2,0$	58,3 $\pm 1,3$
		0,350	0,81 $\pm 0,01$	0,35	22,7 $\pm 1,7$	53,4 $\pm 0,6$
		0,370	0,84 $\pm 0,01$	0,37	21,3 $\pm 0,5$	54,4 $\pm 0,6$
		0,400	0,90 $\pm 0,01$	0,40	16,9 $\pm 0,6$	56,6 $\pm 0,8$
0,015	23589 - 23594	0,120	1,38 $\pm 0,03$	0,46 $\pm 0,00$	7,6 $\pm 0,3$	60,6 $\pm 0,2$
		0,350	0,96 $\pm 0,02$	0,35	18,4 $\pm 0,6$	59,7 $\pm 0,6$
		0,370	1,02 $\pm 0,03$	0,37	15,9 $\pm 0,6$	60,7 $\pm 0,9$
		0,400	1,12 $\pm 0,03$	0,40	12,4 $\pm 0,5$	62,5 $\pm 1,2$
0,020	23595 - 23600	0,120	1,44 $\pm 0,05$	0,44 $\pm 0,01$	8,7 $\pm 0,6$	59,5 $\pm 0,5$
		0,350	1,11 $\pm 0,01$	0,35	15,4 $\pm 0,2$	62,2 $\pm 0,2$
		0,370	1,18 $\pm 0,01$	0,37	13,5 $\pm 0,2$	62,7 $\pm 0,5$
		0,400	1,30 $\pm 0,01$	0,40	10,9 $\pm 0,2$	61,5 $\pm 0,6$
0,025	23499 - 23504	0,120	1,39 $\pm 0,08$	0,39 $\pm 0,01$	7,8 $\pm 0,9$	63,3 $\pm 0,8$
		0,350	1,17 $\pm 0,02$	0,35	11,0 $\pm 0,4$	67,9 $\pm 1,1$
		0,370	1,26 $\pm 0,03$	0,37	9,4 $\pm 0,5$	66,0 $\pm 1,2$
		0,400	1,40 $\pm 0,05$	0,40	7,6 $\pm 0,5$	62,3 $\pm 1,4$
0,050	23517 - 23522	0,120	0,94 $\pm 0,03$	0,36 $\pm 0,01$	7,7 $\pm 0,5$	65,3 $\pm 0,6$
		0,350	0,94 $\pm 0,02$	0,35	8,0 $\pm 0,3$	67,3 $\pm 0,8$
		0,370	1,01 $\pm 0,04$	0,37	6,3 $\pm 0,3$	65,0 $\pm 0,8$
		0,400	1,16 $\pm 0,03$	0,40	4,4 $\pm 0,2$	60,0 $\pm 0,8$
1,00	23414 - 23419	-				
		0,12	2,25 $\pm 0,44$	0,30 $\pm 0,00$	0,7 $\pm 0,1$	80,8 $\pm 1,3$
		0,35	3,12 $\pm 0,55$	0,35	0,5 $\pm 0,1$	41,9 $\pm 1,6$
		0,37	3,25 $\pm 0,57$	0,37	0,5 $\pm 0,1$	31,9 $\pm 1,4$
		0,40	3,43 $\pm 0,62$	0,40	0,5 $\pm 0,1$	22,0 $\pm 1,2$

3.5.2 Figuras

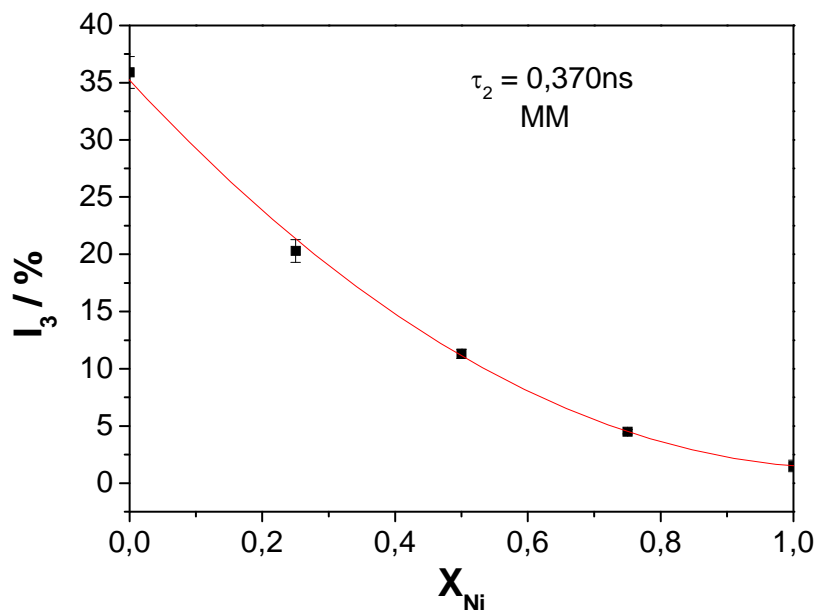


Figura 31 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Ni} , para as misturas mecanicamente preparadas, envolvendo os compostos **ZnK₂(SO₄)₂·6H₂O** e **NiK₂(SO₄)₂·6H₂O**, medidos a $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar. Curva traçada apenas para melhor visualização.

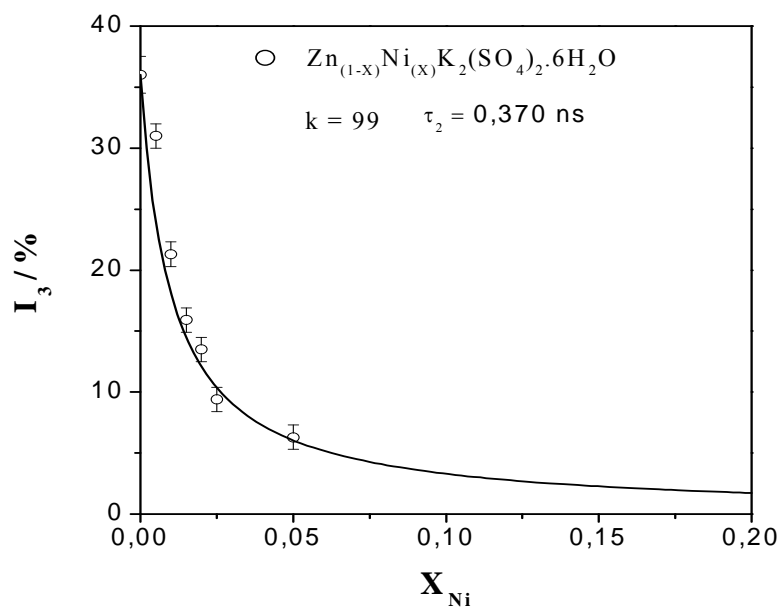


Figura 32 - Variação da intensidade relativa ($I_3\%$) em função da fração molar, X_{Ni} , para as soluções sólidas de fórmula geral **Zn_(1-x)Ni_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O**, para amostras medidas à $(294 \pm 1)\text{K}$, em ar. A curva mostrada representa um ajuste utilizando a expressão $I_3 = I_3^0 / (1 + kX)$, para análise com τ_2 fixado em 0,370 ns, levando à constante $k=99$, com coeficiente de correlação, $r = 0,990$.

Para esse sistema, bons ajustes são igualmente obtidos para τ_2 fixado em 0,350 ns e 0,400 ns, fornecendo constantes de inibição total iguais a 78 com $r = 0,999$, e 128 com $r = 0,992$, respectivamente.

Para o sistema **Zn_(1-x)Ni_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O**, o último a ser preparado, ainda não foram feitas medidas por EARAD.

Resumo dos resultados obtidos para o sistema Zn_(1-x)Ni_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O

O sistema **Zn_(1-x)Ni_(x)K₂(SO₄)₂·6H₂O**, como os três outros sistemas anteriormente apresentados, mostrou o efeito de inibição total da formação de positrônio, exibindo, como nos demais sistemas, uma ligeira curvatura na variação da intensidade relativa, $I_3\%$, em função da composição das misturas mecanicamente preparadas. O melhor ajuste foi obtido com τ_2 fixado em 0,370 ns, levando a uma constante de inibição total, k , igual 99, com um coeficiente de correlação, r , igual a 0,990.

3.6 Análise Global (Todos os sistemas)

Os quatro sistemas estudados envolvendo íons divalentes, de fórmula geral $\mathbf{Zn}_{(1-x)}\mathbf{M}^{2+}_{(x)}\mathbf{C}^+(\mathbf{SO}_4)_2 \cdot 6 \mathbf{H}_2\mathbf{O}$, em que $\mathbf{M}^{2+} = \mathbf{Cu}^{2+}, \mathbf{Ni}^{2+}, \text{ ou } \mathbf{Co}^{2+}$ e $\mathbf{C}^+ = \mathbf{K}^+, \text{ ou } \mathbf{NH}_4^+$, mostraram efeito de inibição da formação de positrônio. Como previsto pela regra geral, apresentada no início desse capítulo, somente para os compostos contendo o \mathbf{Zn}^{2+} , que apresenta configuração eletrônica $[\text{Ar}]3d^{10}$ (subnível d completo) observou-se formação significativa de positrônio. Nos demais compostos, todos eles apresentando subnível d incompleto, **não** se observou formação de Ps. Esses compostos exibiram comportamento de fortes inibidores da formação de Ps.

As curvas relativas às misturas mecanicamente preparadas, em todos os quatro sistemas, exibiram ligeira curvatura que, tentativamente poderia ser explicado em termos de diferenças de densidade entre os compostos isolados e/ou granulometria. Entretanto, tendo em vista o pequeno número de misturas e a curvatura que não é muito pronunciada, poderíamos propor que, na realidade ela não deveria ser levada em conta. De fato, tratando essas curvas linearmente, são encontrados coeficientes de correlação linear iguais ou melhores que 0,97, com valores de I_3^o concordantes com os valores experimentais, dentro dos desvios inerentes a esse parâmetro.

Uma análise preliminar do conjunto de resultados sugere que os valores das constantes de inibição total, considerando-se os valores encontrados para ajustes com τ_2 fixado em 0.370 ns, encontram-se na seguinte ordem crescente:

$$k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \gg k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \\ > k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}) \approx k(\text{Zn}_{(1-x)}\text{Co}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}).$$

Em outras palavras, o sistema $\mathbf{(Zn}_{(1-x)}\mathbf{Cu}_{(x)}(\mathbf{NH}_4)_2(\mathbf{SO}_4)_2 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O})$ apresenta uma constante de inibição total da formação de positrônio significativamente maior que aquelas dos três outros sistemas, o que nos parece surpreendente, particularmente quando se compara os dois sistemas $\mathbf{(Zn}_{(1-x)}\mathbf{Cu}_{(x)}(\mathbf{NH}_4)_2(\mathbf{SO}_4)_2 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O})$ e $\mathbf{k(Zn}_{(1-x)}\mathbf{Cu}_{(x)}\mathbf{K}_2(\mathbf{SO}_4)_2 \cdot 6\mathbf{H}_2\mathbf{O})}$, para os quais a

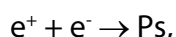
única diferença está na substituição do cátion K^+ , por NH_4^+ . No presente estágio de nosso estudo ainda não temos uma explicação definitiva para esse comportamento.

No entanto, podemos levantar uma explicação plausível. O íon amônio é menor que o íon potássio. Assim, na rede cristalina das solução sólida contendo o íon amônio teríamos espaços intersticiais ligeiramente maiores em torno desse íon que na solução sólida contendo o íon potássio. Isso pode resultar numa maior mobilidade das espécies precursoras para a formação do Ps no interior do spur, numa vida média maior dessas espécies precursoras de Ps ou em um maior volume do spur, acarretando uma maior eficiência do íon cobre em promover a inibição da formação do Ps.

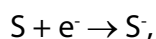
As constantes de inibição total da formação de positrônio apresentam valores na mesma faixa de grandeza que aquela encontrada para o então único exemplo de soluções sólidas binárias iônicas estudado ($k = 53$) [1].

Para soluções aquosas, o Grupo de Estrasburgo propõe uma correlação entre as constantes de inibição total e o inverso da constante de velocidade para a reação de solvatação de elétrons, $k_s(1/37)$, obtida por medidas por radiólise pulsada de picossegundo [18,34].

A justificativa para tal correlação estaria no fato dos elétrons solvatados serem menos móveis e contribuir muito menos para a reação de formação de positrônio. Esta correlação, entretanto, não é válida para soluções sólidas, onde o efeito de solvatação não existe. Por outro lado, em fase sólida podemos falar de elétron localizado, ou "trapeado", que analogamente ao elétron solvatado na fase líquida, teria menor mobilidade em fase sólida. Até o momento, ainda não temos argumentos razoáveis para justificar um maior ou menor valor das constantes de inibição total da formação de positrônio. O que podemos afirmar, qualitativamente, é que, de acordo com o modelo do SPUR, a presença de um soluto, **S**, que tenha afinidade eletrônica expressiva, compete com a reação de formação de Ps,



através da reação competitiva,



sendo a inibição da formação de Ps mais pronunciada quanto maior a afinidade eletrônica do soluto inibidor (S). Podemos portanto esperar uma maior eficiência de inibição do cobre relativamente ao níquel e ao cobalto, uma vez que esses dois últimos apresentam potenciais padrão de redução muito próximos entre si e muito menores que o do cobre, conforme indicado na Tabela 4. Vale lembrar, no entanto, que os potenciais da Tabela 4 são para os íons aquosos e não em fase sólida. Isso pode justificar a maior constante de inibição do níquel que do cobalto, nas soluções sólidas estudadas, não obstante o maior potencial de redução padrão do cobalto.

4 CONCLUSÕES

"A verdadeira viagem da descoberta consiste não em buscar novas paisagens, mas em ter olhos novos."

Marcel Proust

Este estudo, ligado ao campo da Química do Pósitron e Positrônio, contribui, de modo expressivo, no entendimento do modelo do SPUR aplicado a sistemas sólidos, particularmente no entendimento de soluções sólidas iônicas. Além de inédito, acreditamos apresentar resultados que podem ajudar no melhor entendimento dos processos de aniquilação em sistemas sólidos, tema esse com muito pouca informação na literatura especializada.

Foram estudados quatro sistemas de soluções sólidas iônicas binárias tendo o Zn^{2+} como íon central no composto matriz (que forma quantidade expressiva de positrônio) e os íons Cu^{2+} , Ni^{2+} e Cu^{2+} , como íons centrais nos compostos hóspedes (que não formam positrônio em quantidades significativas (acima de 3%).

Não obstante, este trabalho foi também um estudo da própria técnica utilizada, no qual foi imprescindível a busca sistemática e criteriosa das melhores condições de análise para obtenção de dados de EVMP, estatisticamente adequados ou aceitáveis, que fossem coerentes com os fenômenos positrônicos confirmados por EARAD e espectroscopicamente evidentes.

No momento, alguns resultados interessantes permanecem sem uma justificativa sólida, como por exemplo, o comportamento dos cátions K^+ e NH_4^+ , a presença deste último levando a uma inibição total bem maior que o primeiro, quando o íon central na matriz (Zn^{2+}) e hóspede (Cu^{2+}) são os mesmos.

A continuidade deste trabalho prevê:

- medidas de densidade por picnometria de deslocamento de gás para os sistemas estudados neste trabalho, incluindo os compostos isolados e soluções sólidas de diferentes composições;

- medidas de difração de Raios-X de monocristal para os sistemas estudados neste trabalho, incluindo os compostos isolados e soluções sólidas de diferentes composições;
- preparação de soluções sólidas iônicas de fórmula geral $Zn_{(1-x)}I_{(x)}M_2(SO_4)_2$, em que I= íon inibidor, M = cátion monovalente K^+ e NH_4^+ ; com outros íons divalentes inibidores, como Fe^{2+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , V^{2+} , Ti^{2+} ;
- preparação de soluções sólidas iônicas de fórmula geral $Zn_{(1-x)}I_{(x)}(NH_4)_2(SO_4)_2$, em que I= íon inibidor, por exemplo Co^{2+} , Ni^{2+}
- preparação de outras soluções sólidas iônicas envolvendo íons trivalentes, como Fe^{3+} , Co^{3+} , por exemplo;
- medidas de difração de Raios-X de monocristal para os sistemas estudados neste trabalho, incluindo os compostos isolados e soluções sólidas de diferentes composições.
- estudo de soluções sólidas ternárias, que podem envolver os dois cátions monovalentes K^+ e NH_4^+ com o mesmo metal divalente, a fim de buscar novas informações sobre a influencia desses cátions nas diferentes constantes de inibição, como por exemplo, ocorreu neste trabalho com os sistemas que envolviam o íon Cu^{2+} .
- estudo de soluções sólidas ternárias envolvendo 2 inibidores numa matriz formadora de positrônio.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

"As pessoas podem duvidar do que você diz, mas elas acreditarão no que você faz."

Lewis Cass

- [1] J. C. Machado, G. M. de Lima, F. C. Oliveira, I. M. Marzano, Chem. Phys. Lett. 418(2006)292
- [2] P.A.M. Dirac, Proc. Cambridge Phil.Soc., 26: 361, (1930)
- [3] C. D. Anderson, Phys. Ver. 43 (1933) 491
- [4] M. Deutsch, Phys. Ver. 82,455; 83,866 (1951)
- [5] A. Marques Netto, S. M. C. Máximo Bicalho, C. A. Filgueiras, J. C. Machado, Chem. Phys. Lett. 119(1985)507
- [6] S. I. Klein, R. S. Barbieri, A. Marques Netto, M.E. S. R. Silva, J. C. Machado, J. Braz. Chem. Soc. 1 (1990)80
- [7] A. Marques Netto, S. I. Klein, R. S. Barbieri, A. E. Mauro, W. F. Magalhães, J. C. Machado, Mater. Sci. Forum 105-110(1992)1653
- [8] A. O. Porto, A. Marques Netto, W. F. Magalhães, C. F. Carvalho, J. C. Machado, J. Phys. IV (Colloque C4, supplément au J. Phys. II) 3 (1993) 205
- [9] A. Marques Netto, M.E. S. R. Silva, J. C. Machado, S. M. C. Máximo Bicalho, J. Ch. Abbé, G. Duplâtre, in Positron Annihilation-8, Woeld Science Publis. Co, Singapore, 1989, p.815
- [10] A. Marques Netto, S. M. C. Máximo Bicalho, J. C. Machado, E. O. Fantine, J. Ch. Abbé, G. Duplâtre, Chem. Phys. Lett. 141(1987)198
- [11] A. Marques Netto, C. F. Carvalho, C. A. Alves de Carvalho, R. D. Sinisterra, H. F. Brito, J. C. Machado, Chem. Phys. Lett. 333(2001)371
- [12] J. Ch. Abbé, G. Duplâtre, A. G. Maddock, A. Haessler, J. Talamoni, J. Inorg. Nucl. Chem. 43(1981)2603
- [13] J. C. Machado, C. F. Carvalho, W. F. Magalhães, A. Marques Netto, G. Duplâtre, J. Ch. Abbé, Mater. Sci. Forum 105-110(1992)1645
- [14] J. Ch. Abbé, Mater. Sci. Forum 105(1992)2025
- [15] W. F. Magalhães, A. O. Porto, J. C. Machado, G. Duplâtre 175-178(1995)719
- [16] A. O. Porto, W. F. Magalhães, C. F. Carvalho, J. C. Machado, J. Radiochem. Nucl. Chem. 198(1995)151
- [17] A. O. Porto, W. F. Magalhães, J. C. Machado, Chem. Phys. Lett. 266(1997)329
- [18] Y. C. Jean, P. E. Mallon, D. M. Schrader (Eds.) Principles and Applications of Positron & Positronium Chemistry, World Scientific, New Jersey, London, Singapore, Hong Kong, 2003 p. 87
- [19] G. Duplâtre, J.C. Abbé, A. G. Maddock, A. Haessler, J. Chem. Phys. 72(1980)89
- [20] L. J. Bartal, J. B. Nicholas, H. J. Ache, J. Phys. Chem., 76(1974)1124
- [21] Y. Ito, Y. Tabata, Proc. 4th Int. Conf. Positron Annihilation, Denmark, (1976)

- [22] W. F. Magalhães, Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France, (1987)
- [23] O. E. Mogensen, J. Chem. Phys., 60(1974)998
- [24] WEST, Anthony R. *Sólid State Chemistry and its aplications*. 1985. Edt. John wiley & Sons Ltd.
- [25] Levay, Cs. Varhelyi and K. Burger, Positron Life Time and Annihilation Doppler Broadening Measurements on Transition Metal Complexes, *Acta Chimica Academiae Scientiarum Hungaricae* 109(1982)303
- [26] L. J. Bartal, J. B. Nicholas, H. J. Ache, J. Phys. Chem., 76(1974)1124
- [27] BRAUER, Georg. *Quimica Inorgânica Preparativa*. Barcelona, 1189p. (1958) p.643
- [28] CARVALHO, Cornélio de Freitas " Estudo de misturas e soluções sólidas binárias envolvendo beta-dicetonatos da coluna IIIA com beta-dicetonatos de Co(III), Cr(III) e Fe(III) através da Técnica de Espectroscopia de Vida Média de Pósitron –tese de doutorado, UFMG-BH, 1992
- [29] ORGEL, Leslie E. (traduzido por Tizue S. Nardi) *Introdução à química dos metais de transição* – Editora Edgard Blücher Ltda. da Universidade de São Paulo- (1970)p.1
- [30] Programa Crystallografica Search-Match (version 2.0 , 2.0- 1996 – 1999).
- [31] MOORE, D. M. REYNOLDS, R. C., Jr. *X-ray Diffraction and the Identification and Analysis of Clay Minerals*. Nova York: Oxford University Press. (1989).
- [32] KIRKEGARD P. & ELDRUP M. *Computer Phys. Commun.*, 3: 240 ,1972
- [33] KIRKEGARD P. & ELDRUP M. *Computer Phys. Commun.*, 7:401 ,1974
- [34] G. Duplâtre, C. D. Jonah, *Radiat. Phys. Chem.*24(1985)557

Bibliografia

SHRIVER, D.F *Quimica inorgânica* / D.F. Shriver e P.W. Atkins; trad. Maria Aparecida Gomes. – 3. Ed. – Porto Alegre: Brookman, 2003.

MACHADO, J.C. *Aniquilação de pósitrons: Conceitos básicos da química do pósitron e do positrônio e aplicações das técnicas de aniquilação no estudo de sistemas orgânicos, inorgânicos e poliméricos*, 2007- apostila de curso.

PORTO, Arilza de Oliveira. *Estudo de soluções sólidas binárias de beta-dicetonatos de metais das colunas IIIA, IIIB, VB, VIB, VIIB e VIIIB através da espectroscopia de alargamento da raia de aniquilação por efeito doppler (EARAD) e espectroscopia de tempo de vida média do pósitron (EVMP)* Belo Horizonte, 1993- dissertação de mestrado(UFMG)

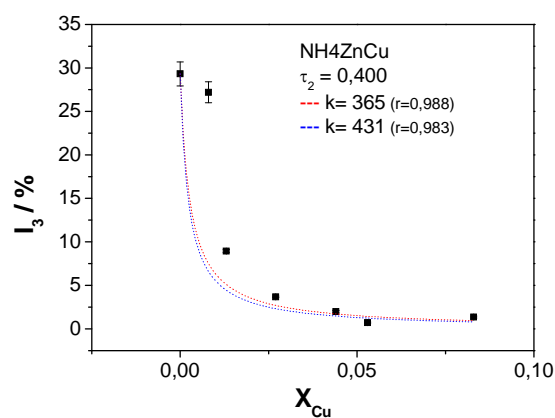
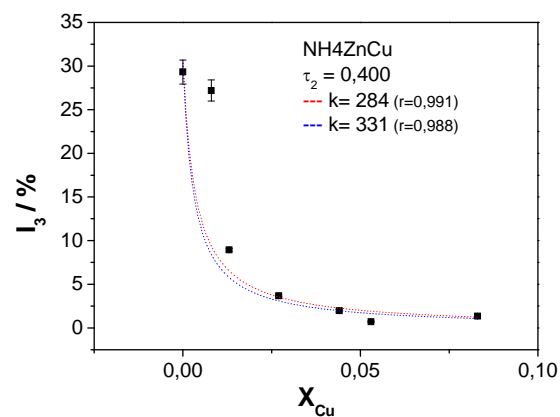
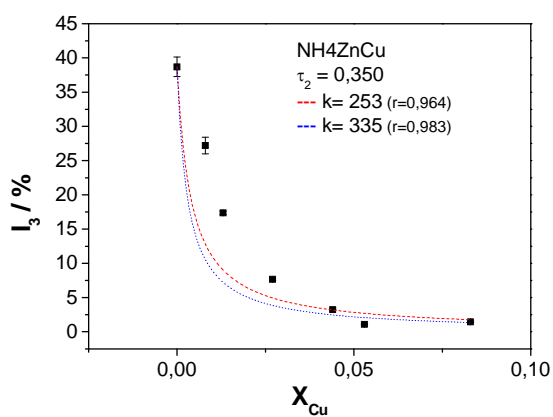
MACHADO, J.C. *Utilização do pósitron como nanossonda no estudo da matéria condensada*. DQ- UFMG, 2007.

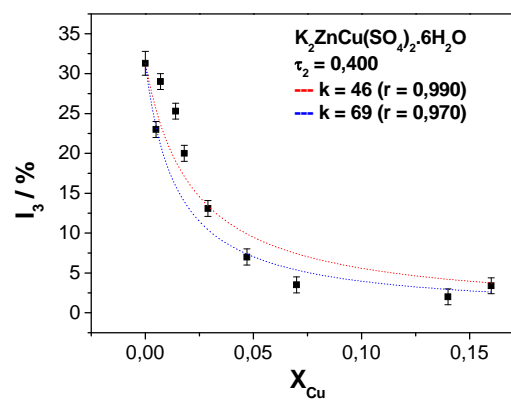
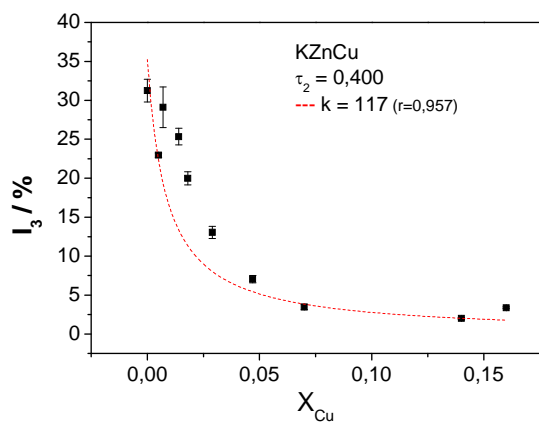
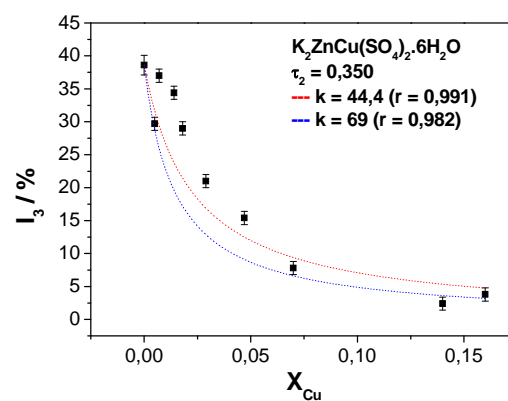
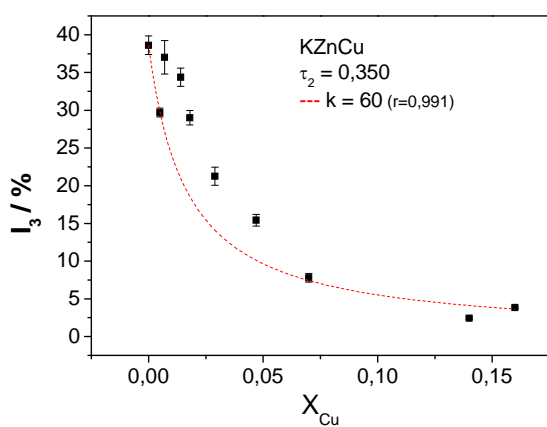
ANEXO 1

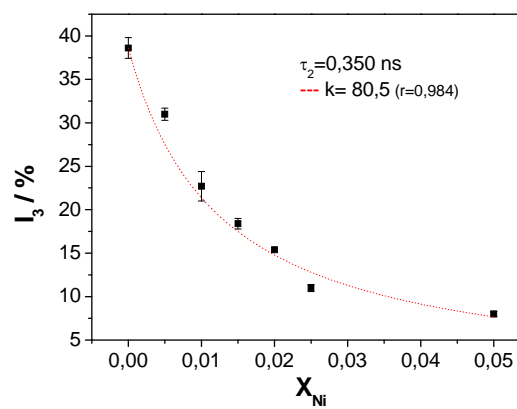
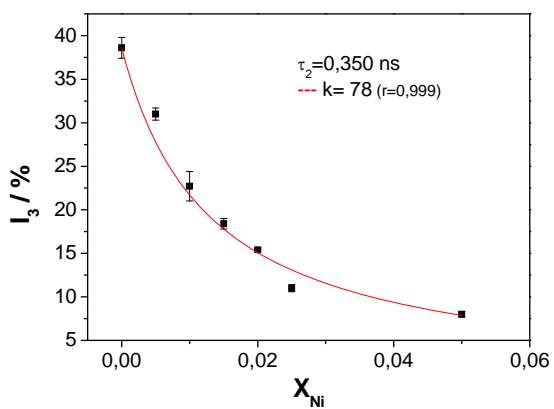
Exemplos de ajustes das curvas da variação da intensidade relativa, $I_3/\%$, em função da fração molar do hóspede (inibidor), para os quatro sistemas iônicos binários, fixando-se τ_2 em 0,350 ns e 0,400 ns.

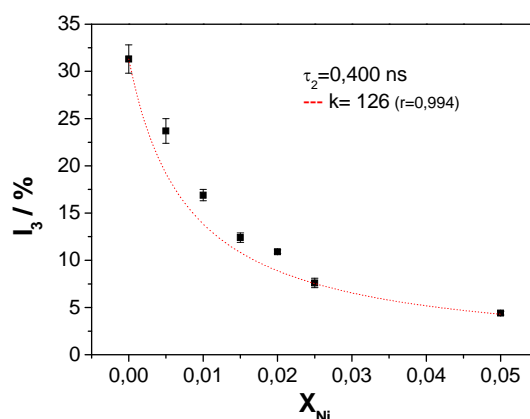
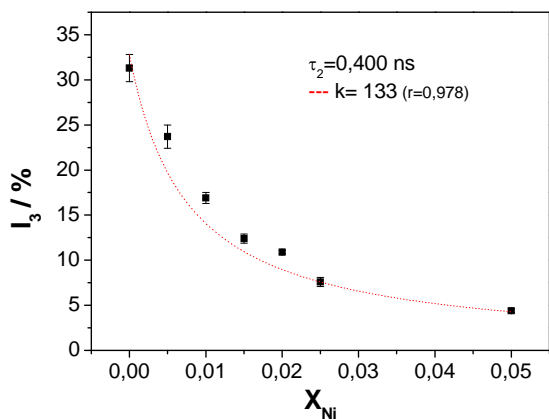
Observação: Medidas EVMP realizadas em ar, a (273 ± 1) K. Os valores de $I_3/\%$ representam médias de no mínimo seis espectros experimentais.

$Zn_{(1-x)}Cu_x(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$

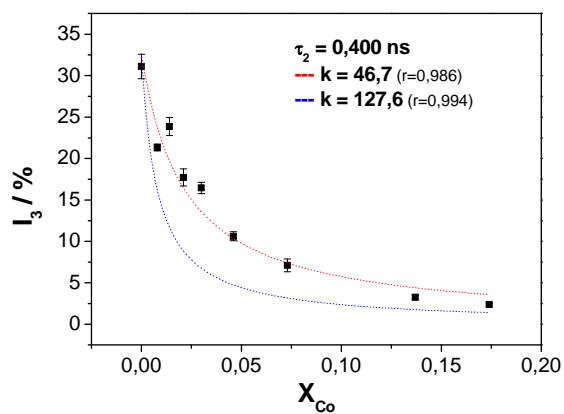
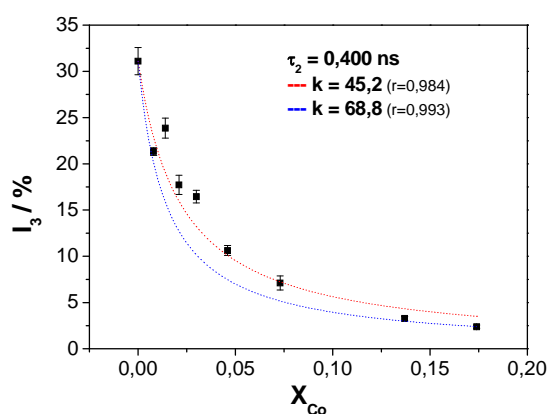
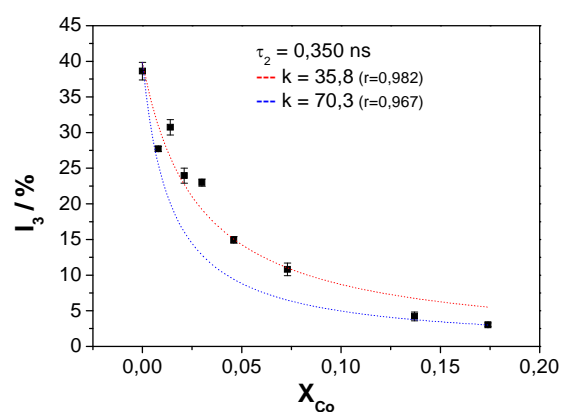
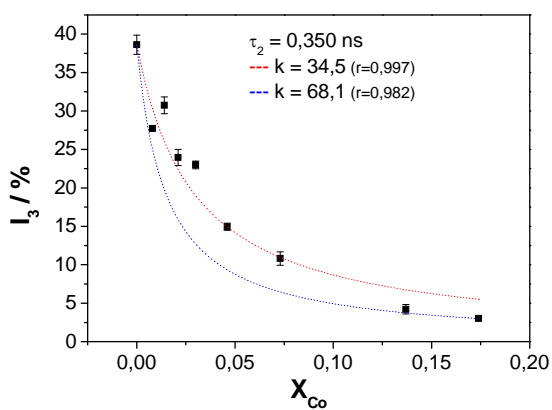


$$\text{Zn}_{(1-x)}\text{Cu}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$


$$\text{Zn}_{(1-x)}\text{Ni}_{(x)}\text{K}_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$$




$Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$



ANEXO 2

Ajustes das Curvas da Variação da Intensidade Relativa, $I_3/\%$, em Função da Fração Molar do Hóspede (inibidor), para os quatro sistemas iônicos binários, fixando-se τ_2 em 0,370 ns, para 75% de Inibição, isto é, Utilizando-se os valores de I_3 Maiores ou Iguais a 9%.

Tabela I - Constantes de inibição total, calculadas a partir de $I_3 = I_3^0 / (1 + kX_{in})$, considerando valores de $I_3 \geq 9\%$ (diminuição dos valores de I_3 até o limite de $I_3 \geq 9\%$).

Sistema	k tabelados no Capítulo 3	K calculado, abandonando valores de I_3 menores que 9 %
$Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	150 (r = 0,980)	205 (r = 0,976)
$Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	46,0 (r = 0,980)	42,4 (r = 0,969)
$Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	40,0 (r = 0,997)	42,0 (r = 0,988)
$Zn_{(1-x)}Ni_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	99 (r = 0,990)	108 (r = 0,972)

ANEXO 3

Ajustes de espectros EVMP tratados com 4 componentes.

Tabela II - Parâmetros EVMP obtidos para ajustes com 4 componentes.

Sistema	X _{Cu}	τ ₄ / ns	I ₄ / %	I ₃ / %	Espectros
Zn _(1-x) Cu _(x) (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ (τ ₂ = 0,370 e τ ₃ = 0,700 ns FIXOS)	0,00	5,12±1,05	0,4±0,1	35,3±0,6	23348/59
	0,008				
	0,013	2,5±0,2	2,2±0,2	18,9±2,2	23360/65
	0,027	1,9±0,1	3,4±0,3	4,7±0,7	23366/71
Zn _(1-x) Cu _(x) (NH ₄) ₂ (SO ₄) ₂ (τ ₂ = 0,400 e τ ₃ = 0,700 ns FIXOS)	0,044	1,4±0,1	4,5±0,2	5,8±0,4	23372/77
	0,00	3,8±0,9	0,4±0,1	32,8±0,7	23348/59
	0,008				
	0,013	2,2±0,2	2,9±0,2	13,8±1,0	23360/65
Zn _(1-x) Cu _(x) (K) ₂ (SO ₄) ₂ (τ ₂ = 0,370 e τ ₃ = 0,700 ns FIXOS)	0,027	1,6±0,1	5,3±0,7	5,5±1,2	23366/71
	0,044	-	-	-	23372/77
	0,000	2,5±0,1	1,3±0,3	41,9±1,0	23127/36
	0,005	2,1±0,1	4,2±0,4	36,9±1,2	23275/80
Zn _(1-x) Cu _(x) (K) ₂ (SO ₄) ₂ (τ ₂ = 0,370 e τ ₃ = 0,700 ns FIXOS)	0,007	4,2±1,8	0,5±0,1	38,0±0,8	23270/74
	0,014	3,0±0,6	0,4±0,1	33,1±0,7	23263/68
	0,018	3,0±1,0	0,7±0,1	29,2±0,7	23257/62
	0,029	2,0±0,3	1,9±0,6	22,8±1,9	23251/56
	0,047	1,7±0,7	1,4±1,2	14,4±3,3	23192/96
	0,070	1,7±0,1	1,9±0,2	6,9±1,2	23185/90
	0,000	2,5±0,4	1,3±0,3	41,9±1,0	23127/36
Zn _(1-x) Co _(x) (K) ₂ (SO ₄) ₂ (τ ₂ = 0,370 e τ ₃ = 0,700 ns FIXOS)	0,008	2,0±0,3	3,3±0,5	33,5±1,1	23065/70
	0,014	3,0±0,9	0,7±0,1	33,2±0,7	23071/76
	0,021	2,0±0,4	2,2±1,8	27,9±2,4	23077/82
	0,030	1,7±0,4	2,3±1,2	24,2±2,3	23083/88
	0,046	1,8±0,3	3,7±1,1	17,5±2,7	23089/94
	0,073	1,4±1,2	4,0±1,2	8,9±2,3	23095/100
	0,000	2,2±0,3	1,6±0,4	39,2±1,4	23127/36
Zn _(1-x) Co _(x) (K) ₂ (SO ₄) ₂ (τ ₂ = 0,400 e τ ₃ = 0,700 ns FIXOS)	0,008	1,9±0,2	3,8±0,6	30,2±1,4	23065/70
	0,014	2,5±0,8	0,9±0,2	30,6±1,0	23071/76
	0,021	1,9±0,4	2,8±1,2	24,3±3,6	23077/82
	0,030	1,4±0,4	4,7±3,8	17,5 ±6,2	23083/88
	0,046	1,7±0,2	4,4±1,5	13,4±3,8	23089/94
	0,073	1,1±0,1	7,9±4,2	3,5±4,2	23095/100

Observação: a variância nos ajustes desses espectros esteve entre 1,04 e 1,15.

Tabela III – Constantes de inibição total, k , determinadas a partir dos parâmetros EVMP obtidos para ajustes com 4 componentes (dados da Tabela II)

Sistema	Parâmetros Fixados (ns)	k	r
$Zn_{(1-x)}Co_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,370 e 0,700	29,5	0,984
	0,400 e 0,700	43,1	0,981
$Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}K_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,370 e 0,700	41,5	0,975
$Zn_{(1-x)}Cu_{(x)}(NH_4)_2(SO_4)_2 \cdot 6H_2O$	0,370 e 0,700	154	0,986
	0,400 e 0,700	182	0,975