

EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM CRISTAIS DE

K_2CrO_4 DOPADOS COM ^{51}Cr

TESE DE DOUTORAMENTO

JOÃO CARLOS DE ANDRADE - 1980

X

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Classif. Y
Autor CARLOS DE ANDRADE
V. 1
Ex. 1
Tempo BOL 3431

Empel

X

EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM CRISTAIS DE

 K_2CrO_4 DOPADOS COM ^{51}Cr

TESE DE DOUTORAMENTO

X

Autor: JOÃO CARLOS DE ANDRADE

X

Orientador: Prof. Dr. KENNETH E. COLLINS

1980

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos meus pais por tornarem
possível a minha existência
e por terem me acompanhado
passo a passo nesta caminhada.

À Liliana pela compreensão e
incentivo nas horas mais
difíceis.

Aquele que em breve conhecerei
e que desde já amo.

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

- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, pela amizade e dedicação na tarefa de orientar esta tese.
- À Profa. Dra. Carol H. Collins e ao colega Fernando M. Lanças, pelas sugestões e discussões que foram de grande valia na realização deste trabalho.
- A todos os colegas e amigos do Instituto de Química da UNICAMP, em especial aos do Grupo de Radioquímica, pelo excelente ambiente de trabalho.
- Ao Aparecido e à Dna. Iraídes, pela inestimável ajuda no laboratório.
- A todos os amigos da Universidade de São Paulo em Piracicaba (CENA), em particular ao Elias, Osório e Virgílio, pelos valiosos préstimos, sem os quais a irradiação das amostras não seria possível.
- À direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades que me foram concedidas.

O AUTOR DESTA TESE QUER EXTERNAR OS SEUS AGRADECIMENTOS ESPECIAIS AO GRUPO DE DOSIMETRIA E PROTEÇÃO RADIOLÓGICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO EM PIRACICABA (CENA) PELO USO DO IRRADIADOR DE ^{60}Co GAMMABEAM 650, SEM O QUAL ESTE TRABALHO NÃO SERIA REALIZADO.

APRESENTAÇÃO

Esta tese visa essencialmente encontrar possíveis caminhos pelos quais possa-se explicar os vários fenômenos que ocorrem no estado sólido e que ainda são motivo de muita controvérsia, dada a falta de conhecimentos existentes nesta área. O composto químico escolhido para o desenvolvimento destes estudos foi o cromato de potássio, que é bem estável e sobre o qual muitos outros trabalhos já foram realizados, facilitando pois eventuais comparações de dados.

O texto apresentado encontra-se basicamente dividido em quatro capítulos e três apêndices. Cada capítulo contém sua própria bibliografia, de modo que o leitor não necessita recorrer ao final do texto para procurar pelas referências citadas mas, por outro lado, deverá ter em mente que uma mesma referência poderá ser citada em mais de um capítulo. Os apêndices foram colocados com o objetivo de dinamizar a leitura, evitando que muitas tabelas e definições importantes fossem intercaladas no texto ou colocadas em rodapés, o que poderia dificultar o seu entendimento e a sua datilografia.

No apêndice I encontram-se descritas as simbologias utilizadas para descrever os cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr e os tratamentos físicos a que foram submetidos. O apêndice II apresenta um conjunto de tabelas referentes aos gráficos descritos pelas figuras contidas no capítulo IV, numeradas do mesmo modo que as figuras para evitar confusões e para facilitar a comparação das curvas. Todos os gráficos apresentados foram feitos pelo próprio autor. Finalmente, o apêndice III constitui-se em um glossário de termos utilizados correntemente em radioquímica, a maioria com referência na tese, cujas interpretações são muitas vezes ambíguas e/ou confusas em outros textos e que, pretende-se, sejam normalizadas para uso no presente trabalho.

Enfim, procurou-se dar acesso ao leitor aos resultados colhidos e às suas interpretações da melhor maneira possível, mas o autor receberá bem quaisquer tipos de comentários, sugestões ou críticas que tenham como objetivo aprimorar o seu trabalho aqui apresentado.

RESUMO

As distribuições fracionadas das várias espécies aquosas de cromo marcadas com ^{51}Cr foram determinadas por cromatografia de troca catiônica, após a dissolução de cristais de K_2CrO_4 contendo ^{51}Cr como dopante. Estas distribuições foram relacionadas com espécies precursoras contidas na fase sólida.

O comportamento dos cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr , quando irradiados com fótons γ , é bastante dependente de temperatura de irradiação e do método de dopagem. Os resultados numéricos obtidos para a distribuição das várias espécies em solução, marcados com ^{51}Cr , não são consistentes com aqueles encontrados na literatura para amostras de histórico similar e são diferentes daqueles obtidos após a irradiação de cristais de K_2CrO_4 com nêutrons, indicando que o ambiente químico no interior dos cristais dopados deve ser diferente daquele existente em cristais ativados por irradiação neutrônica.

Algumas sugestões de mecanismos, baseadas em reações que envolvem espécies eletrônicas no estado sólido, desenvolvidas inicialmente para explicar o comportamento de alguns sólidos irradiados com nêutrons, são apresentadas para explicar os produtos observados. As medidas de atividade foram interpretadas em termos da formação de defeitos e suas interações no estado sólido. As reações destes defeitos com átomos dopantes no momento da dissolução em um meio aquoso, produzem as espécies detectadas em solução.

ABSTRACT

Fractional distributions of the various ^{51}Cr labelled aqueous species were determined by cation exchange chromatography , after dissolution of K_2CrO_4 crystals containing dopant atoms of ^{51}Cr . These aqueous distributions are related to precursors species in the solid phase.

The behavior of $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ -doped K_2CrO_4 crystals, when irradiated with gamma-ray photons, is strongly dependent on the temperature of irradiation and on the method used for doping. The numerical results obtained for the distribution of the various solution phase species labelled with ^{51}Cr are not consistent with those found in the literature for samples having a similar history and are different from those obtained after the irradiation of K_2CrO_4 crystals with neutrons, indicating that the chemical ambient inside doped crystals must be different from that in crystals activated by neutron irradiation.

Some mechanistic suggestions, based on reactions which involve solid state electronic species, developed initially to explain the behavior of some neutron irradiated solids, are presented to account in a general way for the observed products. The measured activities of the species are interpreted in terms of the formation of defect species and their interactions in the solid state. The reactions of these defect species with dopant atoms at the moment of the dissolution in a aqueous medium give the detected solution phase species.

ÍNDICE

pág.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO	1
BIBLIOGRAFIA	5

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA	7
1. O recuo nuclear e suas consequências químicas	7
2. A ação da radiação ionizante em sólidos inorgânicos	16
3. A química dos cristais dopados	20
4. Os processos de recozimento em sólidos	28
5. O elemento cromo	32
6. O sistema cromato de potássio	37
7. Os métodos de análise	43
BIBLIOGRAFIA	54

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL	66
1. Os métodos de dopagem	66
2. Tratamentos físicos do sólido dopado	73
3. A análise química	77
BIBLIOGRAFIA	103

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO	104
1. Apresentação dos resultados	105
2. Discussão	141
BIBLIOGRAFIA	156

APÊNDICE I	158
APÊNDICE II	159
APÊNDICE III	168

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

A química da radiação pode ser definida como o estudo dos efeitos químicos produzidos em um sistema pela absorção de radiação ionizante. Esta definição inclui os efeitos químicos produzidos por radiações de pequeno comprimento de onda (raios-X, raios γ)^(*), por partículas carregadas com alta energia cinética (eletrons, prótons, dêuteron, partículas α e partículas de recuo) e por neutrons rápidos, que são partículas sem carga elétrica.

Interagindo com a matéria, todas estas radiações podem produzir moléculas excitadas eletronicamente e/ou ionizadas as quais, subsequentemente, podem sofrer rupturas de ligações químicas, como consequência da dissipação da energia de excitação acumulada em energia vibracional (e/ou térmica). Estes eventos químicos podem resultar na formação de radicais livres altamente reativos, que poderão se combinar entre si e/ou reagir com outras espécies do meio, dependendo da distância entre as partículas excitadas e/ou das energias de ativação das possíveis reações químicas, que são competitivas entre si.

Por outro lado, um átomo, ao sofrer uma transformação nuclear, age sobre as espécies químicas contidas no seu ambiente externo imediato gerando vários efeitos diferentes. A transformação nuclear, processo interno do núcleo, cria regiões de alta energia no sistema que, ao ser liberada, pode ser dissipada sob a forma de radiação (fótons γ ou partículas) ou ser transferida diretamente a um dos eletrons mais internos do átomo envolvido (conversão interna), resul

(*) - As radiações nas regiões do visível e do ultra-violeta podem também iniciar reações químicas, mas nestes casos não ocorrem processos de ionização e as reações se dão via espécie excitadas eletronicamente no estado ligado (bounded state). Estas reações são estudadas no campo da fotoquímica.

tando em perturbações eletrônicas (processo Auger) muito diferentes daquelas associadas à absorção de radiação externa. Ainda, além de ser excitado e/ou ionizado pela transformação nuclear, o átomo transformado pode também adquirir uma energia cinética considerável, como consequência do recuo nuclear^(*), muito superior às energias envolvidas com as ligações químicas.

Entretanto, apesar dos processos primários serem diferentes, os efeitos químicos das transformações nucleares podem ser, de algum modo, relacionados com a química das radiações.

Comparando-se as energias de recuo dos vários processos nucleares com as energias de ligação, espera-se que praticamente todas as ligações químicas das moléculas envolvidas no processo nuclear se rompam e que o átomo quente^(**) se projete no ambiente que o rodeia, provocando ainda várias outras perturbações no sistema.

Várias experiências realizadas com gases (1-4) e líquidos (5-7) confirmaram as previsões teóricas (8,9), pois observou-se que a fração de moléculas que se rompe durante o evento nuclear em tais sistemas ultrapassa a 99%, quando os efeitos observados dependem tão somente das energias de recuo e de ligação.

Ao contrário do que acontece nos sistemas gasosos, os percursos dos átomos de recuo nos sólidos e líquidos são muito curtos, da ordem de 1nm (10Å). Entretanto, durante o trajeto destes átomos através do cristal, inúmeros defeitos são criados no retículo do sólido (com tempos de vida variáveis) e além disso, no final da trajetória, podem acontecer reações ainda destes átomos com as espécies químicas situadas ao redor deles, produzindo o chamado rendimento das espécies^(**).

Nos sólidos, para a fragmentação molecular ocorrer, é necessário que energias mínimas de recuo, entre 30 e 60 eV (10-12), sejam liberadas no processo. Estes valores, no entanto, são facilmente superados pela maioria das transformações nucleares, razão pela qual seria de se esperar, também nos sólidos, um elevado grau de fragmentação molecular após um evento nuclear.

Em muitos casos estudados, entretanto, especialmente em sólidos,

(*) - vide cap. II.1.

(**) - vide glossário.

observa-se que, no final, frações significativas do sistema em estudo são constituídas por moléculas indistinguíveis das originais. Estes fatos sugerem a existência de outros fatores que causam a alta retenção^(*) na forma do composto original, como por exemplo, as reações que os átomos de recuo sofrem durante a sua trajetória ou, posteriormente, sob a ação de vários agentes.

Por esta razão o estudo de sólidos ativados por reações nucleares^(**) é bastante complexo porque, de um modo geral, a química dos átomos quentes produzidos na matriz irradiada é uma função do recuo e dos processos de recozimento^(***) induzidos por radiação (ex.: raios γ) e/ou pelo calor, durante o bombardeamento do alvo.

As evidências de que se dispõem até o momento nos leva a crer que as reações dos átomos quentes em sólidos ocorrem em função do recuo nuclear que, pelo menos primariamente, seria o processo de maior significância na formação das espécies detectadas, por medidas de radioatividade, após a análise química do alvo.

Considerando-se estas evidências pode-se pensar que um sólido irradiado com neutrons seria composto por uma matriz, contendo impurezas e defeitos de estrutura, que teria sido submetida concomitantemente a processos de recozimento por radiação e/ou calor. As impurezas a que se refere seriam os átomos de recuo retidos em posições intersticiais no retículo e os radicais, ions e/ou moléculas formados ao longo da trajetória de recuo.

Este quadro permite supor que uma situação parecida poderia ser criada ao se dopar^(****) um sólido, de preferência com a espécie que sofreria o recuo se este sólido fosse ativado nuclearmente, sem a presença dos danos criados pelo recuo e sem os efeitos indesejáveis provocados na matriz pelo calor e/ou radiação.

Também, ao se considerar que o átomo de recuo está obrigatoriamente envolvido nas reações químicas subsequentes ao processo nuclear pode-se, em

(*) - vide glossário.

(**) - Apesar do texto ser genérico, pretende-se focalizar somente as reações (η, γ).

(***) - vide cap. II.4.

(****) - vide cap. II.3.

princípio mas com reservas, comparar os resultados encontrados na análise destes dois sistemas.

O sistema cromato tem sido sistematicamente investigado sob este aspecto já há alguns anos mas, apesar da sua aparente simplicidade, muito ainda tem que ser feito para explicar os fenômenos observados no estado sólido.

Esperava-se que os íons de $^{51}\text{Cr(III)}$ introduzidos em uma matriz de K_2CrO_4 por cocristalização a partir de uma solução aquosa (13-18) e por recristalização de K_2CrO_4 irradiados com neutrons (19-21) estivessem presentes como diferentes espécies em diferentes sítios do retículo do sólido e que, assim sendo, pouca ou nenhuma similaridade com respeito à reatividade das espécies de ^{51}Cr frente ao recozimento térmico fosse encontrada.

Entretanto, em temperaturas relativamente altas ($T \geq 150^\circ\text{C}$) o recozimento destes sistemas mostrou que, em ambos os casos, as velocidades de produção de Cr(VI) eram indistinguíveis, apesar de existirem diferenças marcantes quando recozidas a temperaturas mais baixas (14,15,21). As espécies existentes ou que seriam formadas em baixas temperaturas, bem como os precursores destes processos, não são conhecidos e a situação ainda é totalmente obscura.

Também não são bem conhecidos ainda os processos envolvidos no recozimento de sólidos por radiação e, sob este ponto de vista, crê-se que um estudo envolvendo cristais dopados por processos químicos diferentes e irradiados com fotons γ em várias temperaturas ($-196 \leq T \leq 150^\circ\text{C}$), submetidos ou não a ativações térmicas posteriores, poderia esclarecer alguns pontos confusos e/ou contraditórios com respeito dos processos químicos no estado sólido. Apesar das várias publicações a respeito do comportamento químico de sólidos dopados (complexos (22-24) ou oxi-sais (13,14,19,25-29)), nada de definitivo pode-se afirmar ainda sobre os fenômenos químicos que ocorrem nestas matrizes, no estado sólido.

Os estudos realizados por Stamouli sobre o comportamento químico dos átomos de ^{51}Cr em oxi-sais dopados com $^{51}\text{Cr(III)}$ e submetidos à ação de fotons γ (30-32) foram os precursores deste trabalho, porquanto esta pesquisadora não sugere interpretações para os resultados encontrados os quais, em parte, mostraram-se ainda diferentes daqueles obtidos durante o desenvolvimento experimental desta tese.

CAPÍTULO I

BIBLIOGRAFIA

- 1 - G.P. GENNARO e Y.-N.TANG, J. Inorg. Nucl. Chem., 35(1973) 3087.
- 2 - G.W. STEWART e C.O. HOWER, J. Inorg. Nucl. Chem., 34(1972) 39.
- 3 - C.M. WAI e F.S. ROWLAND, J. Phys. Chem., 74(1970) 434.
- 4 - A.A. GORDUS e C. -H. HSIUNG, J. Chem. Phys., 36(1962) 955.
- 5 - G.P. GENNARO e K.E. COLLINS, J. Phys. Chem., 74(1970) 3094.
- 6 - R.M. IYEV e J.E. WILLARD, Radiochim. Acta, 7(1967) 175.
- 7 - U. ZAHN, Radiochim. Acta, 7(1967) 170.
- 8 - H.C. SCHWEINLER, em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, International Atomic Energy Agency, Viena, p. 63, 1961.
- 9 - C. -H. HSIUNG e A.A. GORDUS, J. Chem. Phys., 36(1962) 947.
- 10 - K. YOSHIHARA, A. FUJITA e T. SHIOKAWA, J. Inorg. Nucl. Chem., 39(1977) 1733.
- 11 - K. YOSHIHARA e T. MIZUSAWA, Radiochem. Radioanal. Lett., 9(1972) 263.
- 12 - K. YOSHIHARA e H. KUDO, J. Chem. Phys., 52(1970) 2950.
- 13 - D.J. APERS, K.E. COLLINS, C.H. COLLINS, Y.F. GHOOS e P.C. CAPRON, Radiochim. Acta, 3(1964) 18.
- 14 - C.H. COLLINS, K.E. COLLINS, Y.F. GHOOS e D.J. APERS, Radiochim. Acta, 4(1965) 211.
- 15 - C.H. COLLINS, R.E. ACKERHALT e K.E. COLLINS, Radiochim. Acta, 17(1972) 73.
- 16 - C.H. COLLINS, K.E. COLLINS e R.E. ACKERHALT, J. Radioanal. Chem., 8(1971) 263.
- 17 - B. MAHIEU, D.J. APERS e P.C. CAPRON, Radiochim. Acta, 16(1971) 100.
- 18 - B. MAHIEU, D.J. APERS e P.C. CAPRON, J. Inorg. Nucl. Chem., 33(1971) 2857.
- 19 - T. ANDERSEN e G. SORENSEN, Trans. Faraday Soc., 62(1966) 3427.

- 20 - R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Trans. Faraday Soc., 67(1971) 1459.
- 21 - C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Nature (Phys. Sec.), 232(1971) 109.
- 22 - G.K. WOLF e T. FRITSCH, Radiochim. Acta, 11(1969) 194.
- 23 - A. NATH, S. KHORANA, P.K. MATHUR e S. SARUP, Indian J. Chem., 4(1966) 51.
- 24 - S. KHORANA e D.R. WILES, Radiochim. Acta, 12(1969) 111.
- 25 - S. KAUCIC[~] e M. VLATKOVIC[~], Croat. Chim. Acta, 35(1963) 305.
- 26 - G.E. BOYD e Q.V. LARSEN, J. Am. Chem. Soc., 90(1968) 254.
- 27 - G.E. BOYD e Q.V. LARSEN, J. Am. Chem. Soc., 91(1969) 4639.
- 28 - A.V. BELLIDO e D.R. WILES, Radiochim. Acta, 12(1969) 94.
- 29 - S. KHORANA e D.R. WILES, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 1589.
- 30 - M.I. STAMOULI, Radiochim. Acta, 22(1975) 83.
- 31 - M.I. STAMOULI, Radiochim. Acta, 23(1976) 6.
- 32 - M.I. STAMOULI, Radiochim. Acta, 26(1979) 37.

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA

1. O recuo nuclear e suas consequências químicas.
 - a - A desexcitação nuclear.*
 - b - Os efeitos primários do recuo.*
 - c - Modelos de reações imediatas em sólidos.*
2. A ação da radiação ionizante em sólidos inorgânicos.
3. A química dos cristais dopados.
 - a - Os processos de dopagem.*
 - b - O fenômeno da transferência de radioatividade*
 - c - Os mecanismos de reação.*
4. Os processos de recozimento em sólidos.
 - a - Recozimento por irradiação.*
 - b - Recozimento térmico.*
 - c - Outros tipos de recozimento.*
5. O elemento cromo.
 - a - Algumas características físicas e químicas.*
 - b - A química em solução aquosa.*
 - c - As espécies hidrolíticas mononucleares.*
 - d - As espécies hidrolíticas polinucleares.*
6. O sistema cromato de potássio.
 - a - Algumas propriedades dos cromatos.*
 - b - O comportamento do K_2CrO_4 frente à radiação γ .*
 - c - A química dos átomos quentes.*
7. Os métodos de análise.
 - a - generalidades.*
 - b - Os métodos físicos.*
 - c - Os métodos químicos.*

CAPÍTULO II

REVISÃO DA LITERATURA1. O recuo nuclear e suas consequências químicas^(*) (1-4)*a - A desexcitação nuclear*

Os efeitos químicos diretos que se seguem às transformações nucleares podem ser provocados pelo recuo nuclear, pela ionização do átomo sob desintegração e pela excitação eletrônica orbital que acompanha tais eventos.

A desexcitação de um núcleo composto (2) (vide fig. II.1)

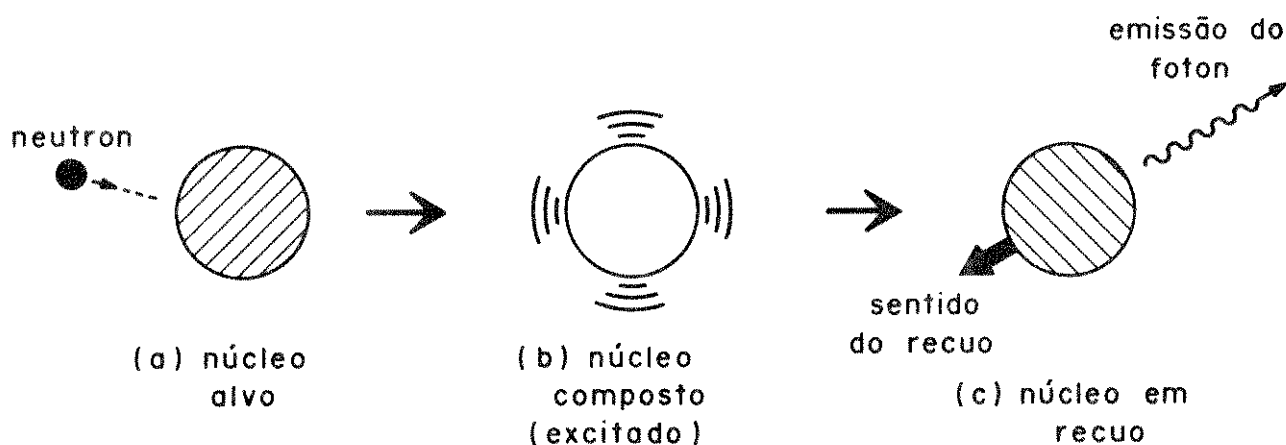


Figura II.1 - Ilustração bastante simplificada mostrando a ativação e desexcitação de um núcleo, com emissão de um único fóton γ de captura (2).

(*) Apesar de se procurar escrever um texto genérico, pretende-se focalizar sobretudo as reações (n, γ) , provocadas por neutrons térmicos.

pode ocorrer pela emissão de partículas, quando este processo é energeticamente possível, ou pela emissão de fótons γ , geralmente em cascata (vide fig. II.2), denominados fótons γ de captura.

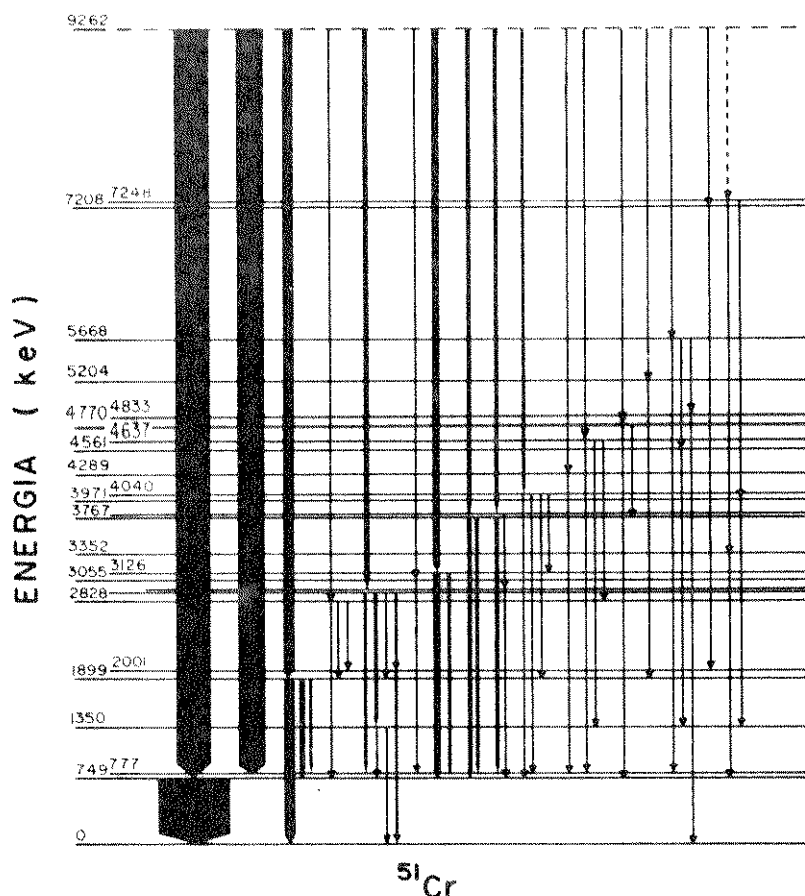


Figura II.2 - Cascata de fótons γ de captura emitidos na desexcitação de núcleos de ^{51}Cr ativados por neutrons térmicos (2).

Modificado de Kopecky (5).

Associado a estas emissões (partículas ou fótons) tem-se uma quantidade de movimento, P , que para ser conservada durante a desexcitação nuclear requer que o núcleo submetido a este processo sofra um recuo, que geralmente provoca fragmentações moleculares no sólido.

O conhecimento detalhado do processo de desexcitação do núcleo composto é essencial para o cálculo do espectro de energia de recuo, pois quanto maior for o número de fótons γ de captura emitidos, maior será a probabilidade de cancelamento da quantidade de movimento envolvida, podendo inclusive

levar à não-ruptura das ligações químicas do átomo ativado nuclearmente (6). Sob estas considerações é fácil perceber que o cálculo da energia de recuo exigiria um conhecimento detalhado do número, energia e correlação angular dos fótons γ de captura emitidos durante a desexcitação nuclear, mas os espectros γ de captura são bem conhecidos somente para alguns nuclídeos, tais como ^{36}Cl (7), ^{32}P (8) e ^{51}Cr (5), fato que dificulta uma interpretação quantitativa mais detalhada deste fenômeno.

No caso de emissão de partículas pesadas, energias de recuo da ordem de dezenas ou centenas de keV podem ser atingidas, mas as energias de recuo devidas a processos de decaimento com emissão de elétrons (β^-) ou pósitrons (β^+) são tipicamente mais baixas (2) que as envolvidas com a captura neutrônica (sempre com uma partição de momentos entre as partículas β e os neutrinos), se bem que elas não possuem valores definidos, mas distribuem-se espectralmente. Por exemplo, supondo-se diferentes interações β -neutrino, calculou-se o espectro de energia de recuo induzido pela emissão β do ^{14}C (9); determinou-se também que para o sistema $^{125}\text{Sn} \xrightarrow{\beta} ^{125}\text{Sb}$ (10) a energia máxima de recuo é de 35 eV e que a maior parte dos átomos recuam com uma energia menor que 10-15 eV.

Sabe-se também que as transformações nucleares resultam frequentemente na ionização do átomo sob desintegração, criando assim um segundo mecanismo pelo qual as mudanças no sistema químico podem ocorrer. Se o núcleo sob desintegração emite partículas carregadas, a ionização pode ser produzida pela interação entre a partícula emitida e os elétrons orbitais do átomo em questão. A ionização induzida pela emissão de fótons tem geralmente poucas possibilidades de ocorrer, a menos que processos de conversão interna^(*) estejam envolvidos. Sob estas circunstâncias no entanto, o que existe é uma interação direta entre o núcleo e os elétrons orbitais, de tal modo que a ionização acontecerá sem a participação do fóton emitido.

Baixas energias de desintegração, grandes diferenças no momento angular entre os núcleos pai e filho e um alto número atômico são fatores

(*) Vide glossário.

que favorecem o processo de conversão interna. A lacuna eletrônica formada após a conversão ocorre geralmente nas camadas K ou L do átomo, mas esta vacância é rapidamente preenchida por elétrons mais externos com a criação de vacâncias muito mais numerosas nas camadas de valência (processo Auger). Estas ionizações subsequentes, experimentalmente confirmadas por medidas da carga elétrica adquirida por átomos que sofrem transição isométrica^(*) (11-13), provocarão a decomposição molecular imediatamente após a estas ionizações, ou quando ocorrer neutralização das cargas elétricas.

Se a variação da carga do núcleo, ocorrida durante um evento nuclear, se dá mais rapidamente que o reajustamento das camadas eletrônicas, o átomo transformado pode sofrer excitação em seus elétrons orbitais. As excitações eletrônicas, que levam às reações químicas, ocorrem em processos que envolvem emissão de partículas (se o núclídeo-filho difere do núclídeo-pai em número atômico), mas podem ocorrer também durante a neutralização da carga adquirida como resultado da transformação nuclear.

b - Os efeitos primários do recuo.

Do ponto de vista químico, a ativação nuclear pode fornecer aos átomos marcados energia cinética, carga elétrica e energia de excitação eletrônica suficientes para promover suas reações com espécies existentes em suas vizinhanças. A energia cinética pode variar de alguns eV (emissão β) a centenas de keV para reações com partículas incidentes rápidas e a perda de elétrons pode ser um processo suave, produzindo espécies com cargas de + 2 unidades ou pode ser um processo violento, causando a perda de 8 a 20 elétrons, como no caso de fissão ou de conversão interna (fig. II.3)

(*) Vide glossário.

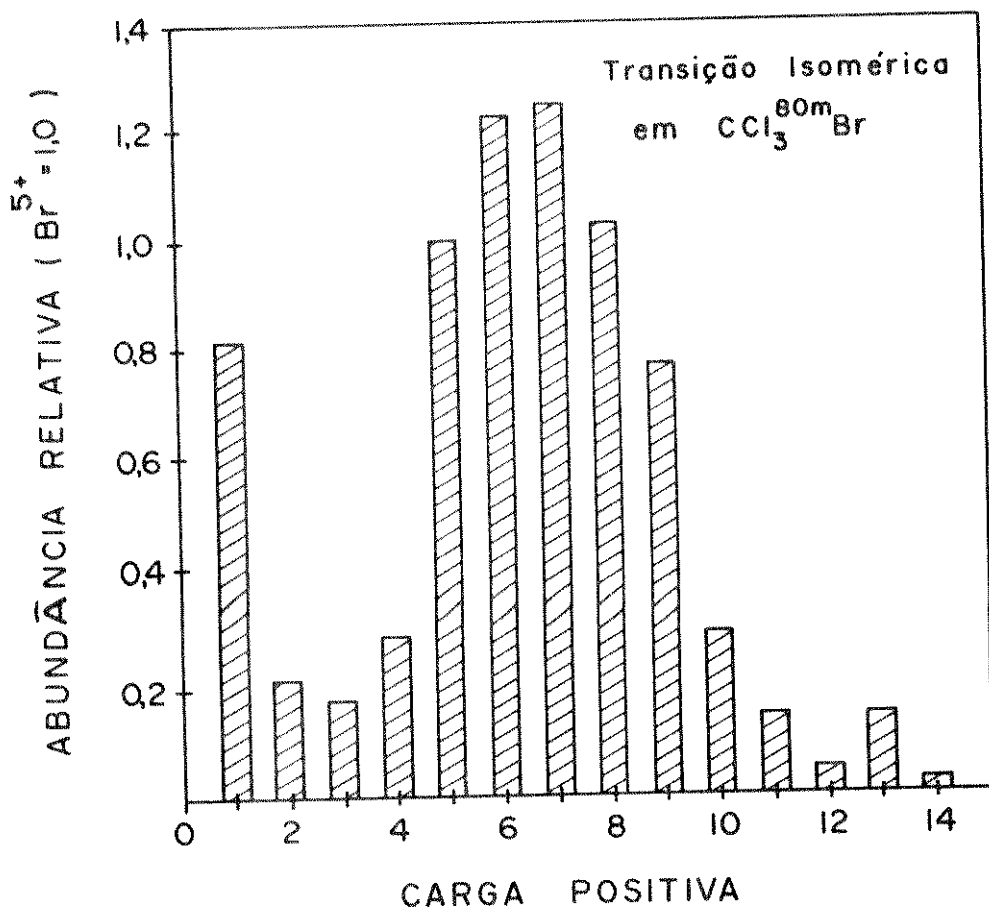


Figura II.3 - Distribuição de ions bromo após a ocorrência de processos Auger induzidos por transição isomérica com conversão interna em $\text{CCl}_3^{80\text{m}}\text{Br}$ (2) - Modificado de Wexler (14).

que poderia resultar, em alguns casos, em uma "explosão coulômbica" (2,15) (fig. II.4). Os processos de excitação eletrônica, provocados pela emissão de partículas (ou de fótons em alguns casos) podem exceder consideravelmente ao primeiro e ao segundo potenciais de ionização do átomo.

Em fases condensadas, a perda de energia cinética por parte da espécie de recuo se dá através de colisões elásticas e inelásticas com átomos ou moléculas contidos em seu ambiente, ou por interação com elétrons do meio em que o recuo ocorre.

Nestas condições, se a velocidade de recuo é muito maior

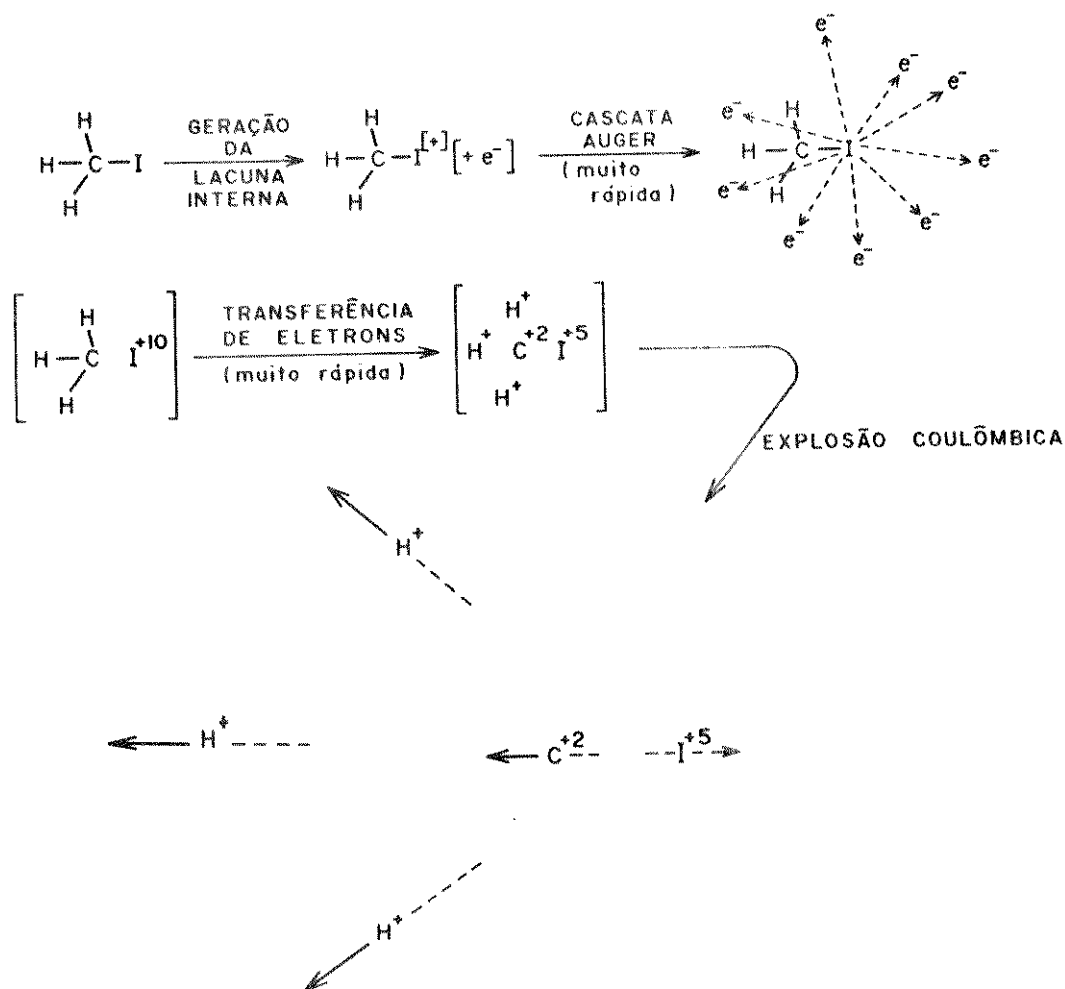


Figura II.4 - Esquema da "explosão coulômbica" sofrida por uma molécula de CH_3I em fase gasosa (2).

que a velocidade orbital dos elétrons, V_e , do átomo com o qual a espécie de recuo colide, quase toda a energia perdida pelo átomo recuado se transforma em ionização ou excitação eletrônica no átomo que sofre a colisão. Em velocidades consideravelmente menores que V_e torna-se predominante no processo de frenagem as colisões elásticas e inelásticas. Em qualquer caso, o átomo de recuo deixa ao longo da sua trajetória um rastro de íons, moléculas e/ou radicais energéticos, prontos para reagirem entre si, com o átomo de recuo ou com outras espécies químicas existentes no ambiente de reação.

O mecanismo exato de dissipação de energia depois das colisões provocadas por um átomo de recuo em sólidos é ainda incerto. Além disso, as investigações teóricas e experimentais mais detalhadas a respeito de deslocamentos em sólidos têm sido feitas para metais (16, 17), dando-se pouca atenção aos processos de deslocamentos que ocorrem em sólidos poliatômicos, geralmente utili

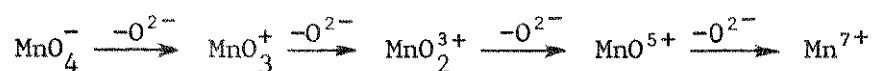
zados nas investigações dos efeitos químicos associados com as reações nucleares.

A ausência de conhecimentos detalhados a respeito destes processos de dissipação de energia (frenagem do átomo de recuo) em sólidos provoca o surgimento de vários modelos para explicar as consequências químicas observadas após as transformações nucleares.

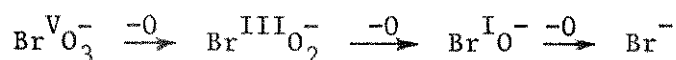
c - Modelos de reações imediatas em sólidos

As reações químicas que se seguem à ativação nuclear podem ocorrer durante a termalização do átomo de recuo^(*) (i.e, imediatamente após ao recuo), como resultado dos choques elásticos e inelásticos destes átomos energéticos com os componentes do retículo cristalino, ou após a sua termalização, através de reações de recozimento (vide cap. II.4). Com respeito aos fenômenos químicos observados após a ativação nuclear em sólidos, vários modelos tentam explicar os resultados encontrados experimentalmente.

Um dos primeiros foi o modelo da perda de ligantes, sugerido por Libby (18) inicialmente para oxianions e posteriormente aplicado a complexos, que supõe a perda de ligantes pelo átomo central e a consequente fragmentação molecular. Por este modelo, a perda de ligantes seria uma função da diferença de eletronegatividade entre o átomo central (ativado) e os ligantes, de tal modo que se o átomo central fosse um metal, os ligantes seriam eliminados na forma de íons.



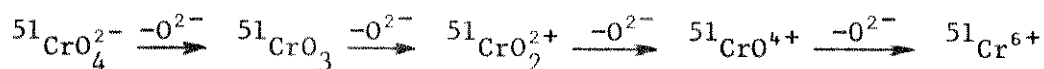
e se fosse um não metal, na forma atômica



Maddock e de Maine utilizaram estas idéias para explicar

(*) Vide glossário

os fragmentos formados na irradiação do K_2CrO_4 com neutrons térmicos (19)



Segundo estes autores, o número de oxidação (VI) do cromo seria mantido no processo de perda e que, ao se dissolver a amostra, as espécies $^{51}CrO_3$ e $^{51}CrO_2^{2+}$ gerariam $^{51}CrO_4^{2-}$ (retenção) enquanto que os íons $^{51}CrO^{4+}$ e Cr^{6+} produziram $^{51}Cr(III)$ por reações com a água, usada como solvente.

Este modelo foi aplicado durante muito tempo a um grande número de compostos diferentes, mas falha em alguns aspectos, principalmente nos relacionados com as reações entre o solvente e as espécies de recuo geradas no sólido durante a ativação nuclear (1).

O chamado modelo da substituição direta é essencialmente o modelo da bola de bilhar (20) (usado para gases) aplicado aos sólidos, o qual sugere que o rendimento na forma do composto pai é devido ao deslocamento de um átomo inativo do retículo pelo átomo de recuo, que ocuparia o sítio anteriormente ocupado pelo átomo ejetado (21, 22). Embora a probabilidade de ocorrência de substituição direta seja pequena, devido a fatores geométricos, este processo pode ocorrer e contribuir para a retenção inicial^(*), nos casos onde a energia do átomo de recuo é da ordem de 30 a 60 eV.

O modelo da zona quente proposto por Harbottle e Sutin (23) foi desenvolvido com base no conceito dos "deslocamentos atômicos" (displacement spikes) de Seitz e Koehler (24) para explicar os danos provocados por radiação em sólidos. De acordo com ele, o átomo de recuo provocaria muitos deslocamentos durante o seu "resfriamento"^(*), provocando o aquecimento de uma pequena zona da rede cristalina, até provocar a fusão desta diminuta região do retículo, que permaneceria no estado fundido por um tempo muito pequeno ($\sim 10^{-11}$ s). Durante este período ocorreriam reações químicas. Os fragmentos que não reagissem durante este tempo seriam "congelados" com o seu resfriamento, mas poderiam participar de outras reações posteriores, após a ativação dos cristais (recozimento).

(*) Vide glossário.

Outro modelo proposto é o do centro de desordem, sugerido por Müller (25-27) com base em cálculos e observações feitas por Vineyard (16). Segundo esta proposição o átomo de recuo perderia rapidamente a sua energia cinética através de colisões com o retículo e ficaria em repouso somente a alguns diâmetros interatômicos do seu ponto de partida, sem envolver no processo uma zona fundida ou um grande número de fragmentos. Se logo após a primeira colisão ele transferir a maior parte desta energia ao outro átomo envolvido no choque, o qual, por sua vez, poderá também transferir a maior parte desta energia a algumas moléculas bem distantes, através das chamadas colisões focalizadas ("focussons") (28, 29), tem-se uma situação onde o átomo recuado permanecerá quase na posição primitiva, com capacidade de reformar suas ligações iniciais (retenção).

Se por outro lado, o átomo de recuo se deslocar através do cristal, o resultado será a formação de uma região densa, composta de átomos em posições intersticiais, adjacente a uma zona quase vazia. O dano provocado no cristal seria pequeno e o átomo de recuo poderia ficar em um estado metaestável em relação a sua vizinhança e, sob a forma de átomo metaestável, ficar em disponibilidade para reações posteriores (ex: recozimento, dissolução, etc.).

Finalmente, um outro modelo, sugerido por Yoshihara et al. (30), descreve a posição do átomo de recuo em um sólido em termos de três domínios ou esferas concêntricas ao ponto de origem deste átomo, cada um com um raio maior que o anterior (fig. II.5).

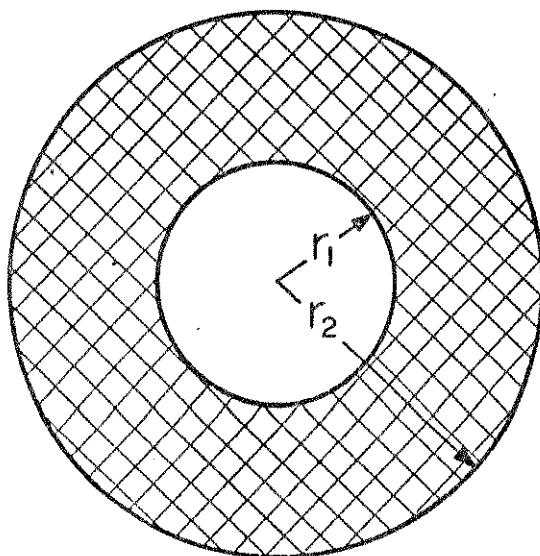


Figura II.5. Esquema do modelo dos três domínios (3) - Modificação de Yoshihara et al. (30)

Um átomo com percurso de recuo menor que r_1 permaneceria no primeiro domínio e poderia recombinar-se com os seus ligantes originais, enquanto que para um percurso maior que r_2 sua reação com os seus ligantes originais seria improvável e, como consequência, o átomo marcado não seria detectado na forma do composto pai. Entretanto, se o átomo de recuo se localizar no domínio intermediário, $r_2 - r_1$, tanto a sua recombinação com os ligantes originais, reformando o composto pai, como a sua interação com outros fragmentos, seriam possíveis.

Baseando-se na concordância entre as descrições teóricas e as observações experimentais, verifica-se que os modelos que sugerem menor desordem no sistema químico (i.e., o do centro de desordem e o dos três domínios) são, até o momento, os que melhor explicam a maior parte dos resultados acumulados na literatura.

2. A ação da radiação ionizante em sólidos inorgânicos

Investigações detalhadas a respeito dos defeitos gerados em cristais irradiados podem informar como a energia absorvida pelo sólido é utilizada na formação destes defeitos reticulares.

Em geral tais estudos são feitos em sólidos "simples" como os haletos de metais alcalinos, mas outros sólidos inorgânicos como nitratos(31) e oxihaleto (32, 33) são também estudados, provavelmente por causa da estabilidade térmica e/ou outras propriedades favoráveis que estes compostos exibem.

A maior parte dos defeitos reticulares observados pode geralmente ser detectada in situ, por medidas de espectroscopia óptica, condutividade térmica e/ou ressonância (ex: R.P.E.), depois da interação deles com um elétron ou um "buraco" (vide fig. II.6)^(*). Sendo assim, a partir do estudo destes centros radiolíticos, pode-se somente deduzir a natureza dos defeitos que são criados pela radiação.

(*) Vide glossário.

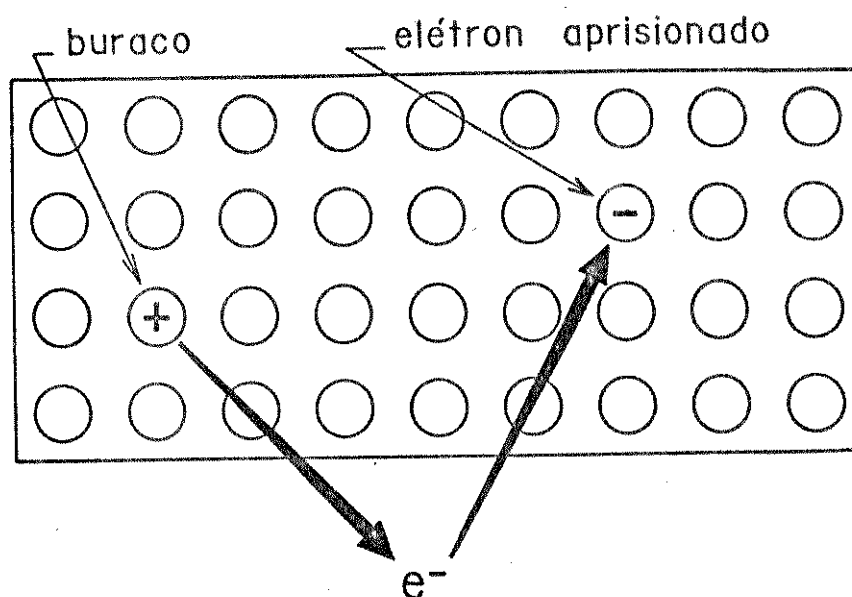


Figura II.6 - Esquema de uma região de um cristal mostrando a formação de um buraco e o correspondente aprisionamento de um elétron (3).

Não se possui ainda uma compreensão clara a respeito do mecanismo de formação de defeitos nos sólidos inorgânicos até agora estudados, por causa da complexidade dos processos que ocorrem.

Estudos envolvendo haletos de metais alcalinos (34-73) e nitratos (31) a 4 K sugerem que os mecanismos mais importantes na absorção de energia por um sólido, em ordem crescente de energia, são:

- Formação de exciton
- Ionizações simples
- Ionizações múltiplas

A formação de excitons é o processo menos energético dos três. O exciton pode ser descrito como uma excitação de um dos elétrons de valência a um estado excitado ligado ("bound excited state"). A desexcitação deste estado pode ocorrer por meio da emissão de calor ou da emissão conjugada de fótons óticos e calor e, pode ser acompanhada de deslocamento de íons das suas posições originais, de reações de decomposição química e/ou de processos de captura eletrônica. Como a desexcitação acompanhada de reações de deslocamento

apresenta uma eficiência muito baixa (38), parece que, neste caso, os processos mais importantes a serem considerados são a captura eletrônica e a decomposição química.

A ionização simples corresponde à remoção de um elétron de um íon em um retículo, induzindo a formação de um átomo, molécula ou íon e um elétron livre. A remoção de um elétron de um íon pode causar a relaxação do retículo ao redor da posição excitada. Se a espécie resultante é suficientemente pequena, pode ocorrer a sua difusão térmica através do cristal, para longe do sítio ativado, até ela ocupar um sítio intersticial. Por outro lado, o elétron removido poderia ser aprisionado ("trapped") na vacância^(*) deste íon (vide fig. II.7). Os processos de ionização simples podem ser acompanhados de reações de decomposição se moléculas ou íons complexos são formados como consequência da radiação incidente.

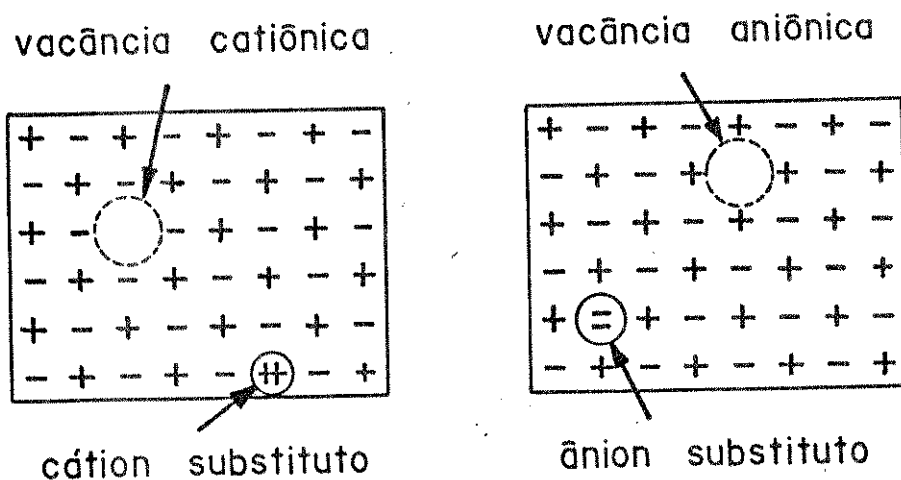


Figura II.7 - Esquema de regiões de um cristal iônico mostrando a formação de vacâncias catiônicas e aniônicas(3).

Entretanto, uma espécie (átomo, molécula ou íon) gerada pelo processo de ionização simples pode também recapturar o elétron ejetado antes dele se difundir através do cristal, reformando o íon original em um estado excitado. Como a energia de recombinação do elétron com a espécie radiolítica é maior

(*) Vide glossário.

que aquela resultante do decaimento do exciton, a probabilidade de ocorrência de reações de deslocamento pode ser apreciavelmente maior no caso da ionização do que no da formação de exciton.

Já houve quem sugerisse que a ocorrência de ionizações simples de dois íons idênticos em posições vizinhas no retículo poderiam ter um papel predominante na produção de defeitos reticulares em sólidos iônicos (39, 40). Dados experimentais posteriores (37) mostraram alguma evidência de que a formação de defeitos em haletos de metais alcalinos, na temperatura do hélio líquido, envolve a ionização simultânea de dois íons vizinhos de halogênio.

O processo de ionização múltipla é o mais energético de todos. Este fenômeno pode ocorrer pela ejeção simultânea de elétrons de valência por um fotoelêtron rápido, por um evento de simples ionização seguido de uma segunda ionização independente ou pela remoção de um elétron das camadas mais internas por um fóton ou fotoelêtron, seguida da remoção de um elétron de valência através do processo Auger.

Segundo Varley (41) existe uma probabilidade razoável de se observar um processo de dupla ionização de um íon haleto, quando um haleto de metal alcalino é irradiado com raios-X. Como resultado deste fenômeno, o íon haleto ficaria carregado positivamente, mas, como resultado da forte afinidade eletrônica desta espécie química, ocorreria rapidamente o aprisionamento de um elétron por este íon, com a conseqüente formação de um átomo neutro.

Entretanto, apesar da grande quantidade de informações de que se dispõe, pouco ainda se conhece a respeito dos detalhes dos processos que levam à formação dos produtos radiolíticos.

Os processos de excitação e de simples e múltipla ionização podem explicar uma grande quantidade dos dados publicados, mas uma compreensão mais detalhada do mecanismo de formação destes produtos radiolíticos poderia incluir também a influência de íons estranhos ao sistema sob estudo e os processos de deslocamentos que, supõe-se, ocorrem dentro do retículo, durante a ativação da amostra.

3. A química dos cristais dopados.

As investigações sobre o comportamento de agentes dopantes introduzidos em cristais hospedeiros são de considerável importância no estudo da química do estado sólido.

Os sólidos dopados, quando ativados, podem sofrer reações chamadas reações de recozimento por transferência (vide cap. II.3.b e II.4) cuja sensibilidade varia com a composição e estrutura do sólido, com número e tipos de defeitos da estrutura cristalina e com a identidade e distribuição espacial das impurezas.

A reação de recozimento por transferência é definida (42, 43) como um processo global pelo qual a atividade de um radiotraçador, contido em um cristal hospedeiro em micro-quantidades, muda a sua forma química. Este fenômeno estaria associado a vários processos individuais como reações de troca, de substituição, de combinação, de dissociação, de adição, ou a uma combinação deles.

a - Os processos de dopagem

O processo de dopagem pode ser definido como um método de se introduzir concentrações controladas de um ou alguns tipos de impurezas (pontuais) no retículo cristalino de um sólido. Uma dopagem ideal seria aquela através da qual as impurezas estariam difundidas mais uniformemente dentro do cristal hospedeiro, sem causar danos adicionais ao retículo. A distribuição das espécies dopantes no sólido pode ser bastante variada, como mostra a fig. II.8.

Basicamente as dopagens podem ser feitas por:

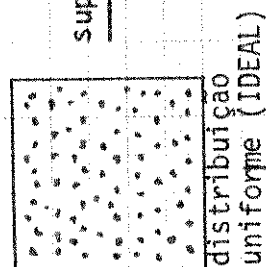
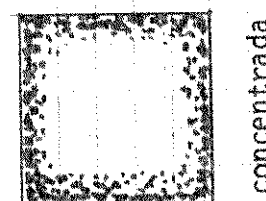
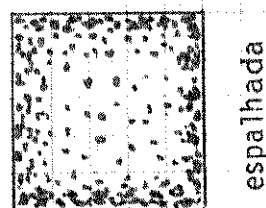
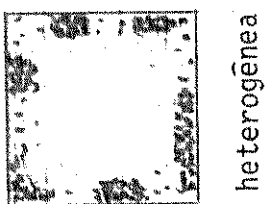
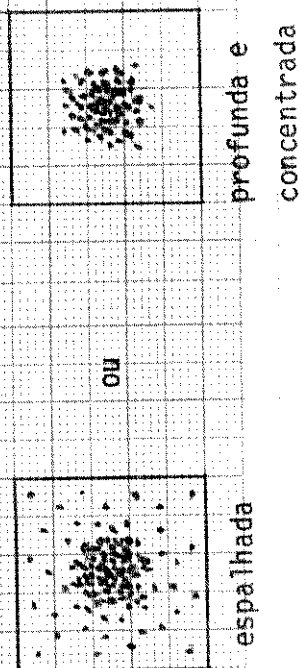
- *Cocristalização*: resfriamento rápido (geralmente a 0°C para soluções aquosas) de uma solução (geralmente saturada) quente (T variável) do composto hospedeiro contendo uma alíquota da espécie dopante dissolvida.

- *Coprecipitação*: adição de um agente precipitante a uma solução do hospedeiro.

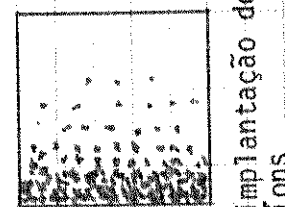
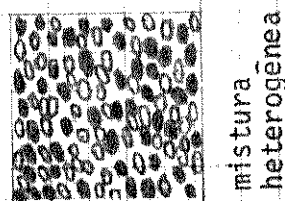
Neste caso a solução não precisa ser saturada, o agente precipitante pode ser

DISTRIBUIÇÃO DO DOPANTE

LOCALIZAÇÃO DO DOPANTE



superficial



Superficial
(pseudo-dopagem)

Figura II.8 - Possibilidades de distribuição do dopante em cristais dopados (modificado de Collins e Collins (43)).

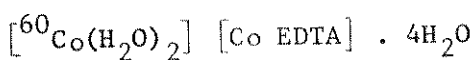
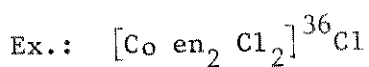
tão somente uma substância que diminua a solubilidade do hospedeiro na solução original e a temperatura da experiência pode ser escolhida e mantida constante durante todo o processo.

- *Evaporação do solvente*: eliminação do solvente sob vácuo e/ou calor. Neste caso as espécies dopantes podem se situar tanto na superfície como no interior do cristal. Quanto menos solúvel for o hospedeiro no solvente utilizado, mais superficialmente serão distribuídas as impurezas no cristal. Também neste caso a temperatura para o processo pode ser escolhida e mantida constante.

Além destes, existem ainda outros meios de se introduzir impurezas em um sólido, chamados métodos de pseudo-dopagem. O uso destes procedimentos não permite um controle mais rígido do número de defeitos, pois envolvem processos mais energéticos, que geralmente fragmentam o retículo. São eles:

- *Irradiação do sólido*: este processo pode envolver a irradiação do alvo com neutrons, fótons, elétrons e íons acelerados. Em qualquer destes casos pode estar associada uma fragmentação reticular de extensão não controlada, gerando defeitos vários no interior do cristal. Muitas vezes, na tentativa de se eliminar estes defeitos adicionais indesejáveis, procede-se a recristalização do sólido irradiado (44), mas este procedimento pode eventualmente não ser eficiente. Logicamente o grau de fragmentação molecular dependerá da energia do processo e do sólido que está sendo irradiado.

- *Sistemas estequiométricos*: quando um composto é preparado de modo a conter dois (ou mais) isótopos de um de seus elementos como componentes estequiométricos



Um outro método pelo qual pode-se introduzir quantidades macroscópicas de impurezas, externamente aos cristais, mas que a rigor não se pode considerar como um método de dopagem, é a mistura mecânica de dois (ou mais) sólidos, que envolve simplesmente a mistura (e/ou trituração) de duas (ou mais)

substâncias sólidas diferentes, formando uma mistura heterogênea, pelo menos ao nível microscópico.

b - O fenômeno da transferência de radioatividade (3, 43)

Até o início da década de 60 as investigações na área da química dos átomos quentes em sólidos estavam relacionadas somente com a verificação da distribuição dos átomos de recuo entre duas ou mais frações, após tratamentos físicos do sólido irradiado.

Entretanto, em 1963, foi publicado um trabalho relatando que radioiodato é produzido quando iodato de cálcio dopado com íons iodeto (^{131}I) é aquecido em temperaturas superiores a 200°C (45). As curvas cinéticas descrevendo a transferência de atividade da forma do dopante para a forma do hospedeiro, sob aquecimento, mostram similaridade com as curvas de recozimento do átomo de recuo (^{128}I), produzido pela transformação nuclear (n,γ) , em cristais similares.

Muitos outros exemplos sobre o fenômeno da transferência de atividade de uma forma química para outra (normalmente de um estado de oxidação menor para um maior) têm aparecido na literatura (42, 46-50). Dentre os vários compostos estudados estão incluídos aqueles usualmente estudados na química do recuo, ou seja, oxiânions, hexaaleto de metais e vários complexos de cromo, cobalto, ferro e outros metais. Frequentemente mostra-se que, em cristais similares, o comportamento do átomo dopante é quase idêntico ao do átomo de recuo.

Um exemplo claro deste fato foi descrito por Khorana (51) que observou um comportamento idêntico para os cristais de perclorato de trispiridilcobalto trihidratado, $[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, dopados superficialmente com íons de $^{57}\text{Co}(\text{II})$ e os irradiados com neutrons, ($^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$), após serem recozidos isotermicamente a 30°C .

Outros trabalhos mostram que a transferência, praticamente, não depende da matriz. Desta maneira, o átomo dopante não precisa ser idêntico a um átomo do cristal para se obter a transferência. Estudos com hexaclorore-

niato de potássio dopado com brometo radioativo (^{82}Br) mostram que, após o aquecimento do cristal, a presença de pentaclorobromoreniato é observada (52). De maneira análoga, quando cromatos, sulfatos, nitratos e outros oxiânios são dopados com $^{51}\text{Cr}^{3+}$, uma nova forma química ($^{51}\text{CrO}_4^{2-}$) é obtida após o tratamento térmico (53-55).

Quando experiências de recozimento são feitas com átomos de recuo e átomos dopantes em cristais essencialmente idênticos, notam-se importantes diferenças na velocidade de formação do composto-pai, que podem ser relacionadas às respectivas estruturas dos sítios dos dois tipos de átomos na rede do cristal. As velocidades de formação do composto-pai são mensuráveis e têm sido determinadas em uma larga faixa de temperatura para os átomos de recuo. Os átomos dopantes apenas sofrem recozimento, em velocidades significativas, acima de certas temperaturas (44, 55, 56). Entretanto, nas faixas em que o recozimento do átomo dopante ocorre, as velocidades de recozimento são parecidas com aquelas sofridas pelos átomos de recuo correspondentes. Estes fatos não informam sobre o estado dos átomos dopantes (ou de recuo) ou dos seus vizinhos, mas certamente refletem o ambiente do cristal, que é diferente para os dois casos.

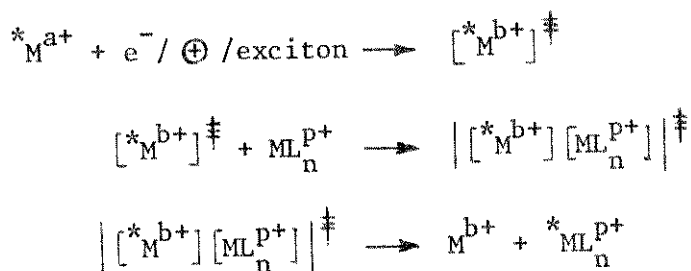
Vale a pena ressaltar ainda, que a faixa de temperatura onde o recozimento dos átomos dopantes são similares ao dos átomos de recuo varia para cada sistema cristalino. Isto é também um reflexo do ambiente químico nos sítios de recozimento.

c - Os mecanismos de reação (3, 43)

Para se provocar um recozimento em um sólido dopado é necessário que a amostra seja ativada de alguma maneira. Esta ativação irá gerar espécies (elétrons, buracos, vacâncias, excitons, fonons ou uma combinação delas) que induzirão o aparecimento das espécies químicas detectadas após a análise.

No momento, são três os mecanismos mais aceitos para explicar os processos de recozimento em sólidos dopados.

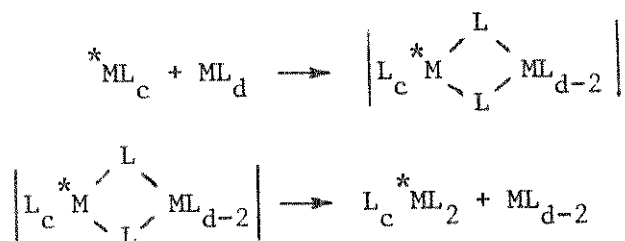
O primeiro é uma "troca ativada", pela qual todas as ligações do dopante ativado são transferidas, em uma única etapa, para uma única molécula do hospedeiro (48, 57-59).



Em contraposição a este mecanismo, desenvolveu-se um outro pelo qual o processo de transferência poderia envolver várias etapas, utilizando vacâncias aniônicas ou catiônicas (52), buracos (46, 47) ou outras espécies móveis (60, 61) e uma transferência de ligante (ex: transferência de oxigênio) com oxidação do átomo dopante.



O terceiro mecanismo proposto sugere uma transferência de ligantes envolvendo espécies polinucleares como intermediários (62, 63). As novas ligações do átomo dopante (ou de recuo) seriam adquiridas das moléculas vizinhas.

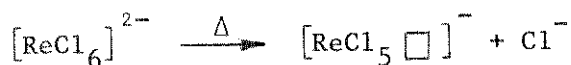


Estes mecanismos generalizados têm sido usados para explicar a maioria dos recozimentos de sólidos dopados que foram registrados na literatura.

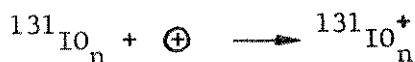
Para alguns sistemas que envolvem a troca de ligantes com uma cinética de primeira ordem, o processo de uma única etapa é tentador, a exemplo do sistema $^{82}\text{Br}^-/\text{K}_2\text{ReCl}_6$



apesar das objeções de Rössler, Stöcklin et al (52) que propuseram um mecanismo de múltiplas etapas envolvendo a difusão de vacâncias de ligantes.



Os processos múltiplos parecem também razoáveis para explicar os resultados obtidos com iodatos e periodatos dopados com $^{131}\text{I}^-$ (64), particularmente porque intermediários têm sido observados em alguns casos e porque o uso do mecanismo de troca ativada levaria a produtos não observados.



Para os cromatos os três processos são aplicáveis.

i) Troca Ativada (58)

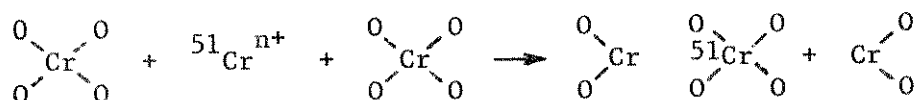




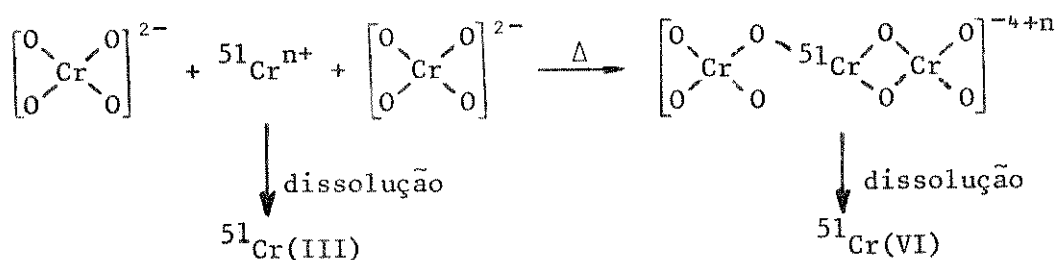
ii) Oxidação passo a passo (46)



iii) Transferência de oxigênio/rearranjo (62, 63) (para maior simplicidade, o balanceamento de cargas foi omitido).



A oxidação passo a passo, por meio de buracos, seguido de transferência de oxigênio, ou a formação de um intermediário polinuclear ou, talvez, uma combinação de ambos os processos, parecem ser os mecanismos que melhor explicam o fenômeno da transferência em cromatos, de modo que a transferência de ^{51}Cr da forma analisada como $^{51}\text{Cr(III)}$ para a forma analisada como $^{51}\text{Cr(VI)}$, nestes compostos poderia envolver o processo (3):



Entretanto, qualquer que seja o mecanismo de transferência, e cada um deles encontra apoio em resultados experimentais, é possível que o processo de transferência seja mecanisticamente similar (ou idêntico) ao processo

de recozimento do átomo de recuo, acima de uma temperatura definida.

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

4. Os processos de recozimento^(*) em sólidos.

Quando um sólido contendo espécies metaestáveis de alta energia potencial como impurezas (ex: átomos e/ou moléculas excitados, defeitos pontuais de diferentes tipos, incluindo agregados destas espécies e radicais, e outras espécies químicas reativas, diferentes de radicais) é convenientemente excitado através de tratamentos físicos adequados (ex: calor, radiação, etc), observa-se geralmente o retorno ao seu estado de equilíbrio inicial, frequentemente em um estado químico indistinguível daquele encontrado no sistema cristalino não perturbado. As reações que provocam este fenômeno são chamados "reações de recozimento".

Os sistemas químicos nos quais os processos de recozimento são observados podem ser estudados tanto por métodos físicos como por métodos químicos e podem ser produzidos por diferentes modos. Um dos mais extensivamente estudados envolvem a irradiação de sólidos com radiação ionizante ou com neutrons rápidos. Estes tratamentos mudam frequentemente as propriedades físicas mesmo dos sólidos mais simples, como os metais, mas estas mudanças podem ser revertidas completamente ou parcialmente (é a maior parte dos casos) por recozimento térmico provocado após a irradiação do sólido.

(*) O termo recozimento é muito usado na literatura técnica e/ou científica para significar a eliminação de defeitos e a reconstituição de uma estrutura organizada, regenerando suas propriedades físicas e químicas originais. Esta palavra é usada em engenharia e metalurgia exclusivamente com o significado de tratamento térmico, mas em radioquímica e em estudos da física e/ou química do estado sólido o seu significado é bem mais amplo.

De modo particular tais efeitos são estudados em sólidos ativados nuclearmente, em especial por meio da captura radiativa de neutrons.

a - Recozimento por irradiação.

Muitos sistemas contendo fragmentos radioativos metaestáveis foram recozidos por influência de radiação ionizante (65, 66), sendo Williams (65) o primeiro a observar tal fenômeno, durante a irradiação de pentafluoreto de antimônio em um reator nuclear. As investigações subsequentes (66, 67-83) mostraram que este tipo de recozimento pode também ser iniciado por partículas α , elétrons, raios γ e raios X.

Este processo é muito estudado em sistemas químicos contendo átomos de recuo os quais, em geral, estão sujeitos a reações de oxidação e/ou formação de fragmentos poliméricos. Quando complexos contendo íons metálicos são utilizados, as possíveis reações de rearranjo envolvendo ligantes devem ser também consideradas. Processos de redução são observados somente para aqueles sistemas que se decompõem facilmente quando irradiados (84).

O recozimento por irradiação é bastante influenciado pela presença de outros defeitos no cristal. Por exemplo, íons Ca^{2+} (79) usados como dopantes em cristais de K_2CrO_4 reduzem o efeito do recozimento. Um aumento na sensibilidade deste fenômeno é também observado quando cristais deste mesmo composto, irradiados com neutrons, são aquecidos (recozidos termicamente) antes da exposição ao campo de radiação γ (78). O aquecimento durante a irradiação também aumenta a velocidade do recozimento por irradiação (66, 70, 78).

Este fenômeno é dependente da temperatura. Para uma dada velocidade de absorção de energia por unidade de massa ("dose rate") a velocidade de recozimento, em geral, diminui com o abaixamento da temperatura. Em temperaturas muito baixas (ex: 77K), nenhum recozimento foi detectado para K_2CrO_4 (85, 86), $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (86) e C_2Br_6 (87) irradiados com neutrons. Esta observação é consistente com o ponto de vista que o processo de recozimento por irradiação possui etapas ativadas termicamente (88).

Para alguns compostos foi observado o chamado efeito de intensidade (66, 70, 89), onde o recozimento por irradiação aparentemente se comporta como uma função da velocidade de absorção de energia por unidade de massa para a mesma dose recebida, fato que deve ser considerado na proposição de mecanismos (3).

b - Recozimento térmico.

O recozimento térmico é feito por tratamento isotérmico ou isocrônico da amostra, e tem sido estudado exaustivamente em muitos sólidos inorgânicos e em alguns sólidos orgânicos. O processo global consiste em reações rápidas e lentas (3) e as curvas de recozimento são sensíveis a outros tratamentos físicos (ex: trituração, irradiação com fótons γ , etc) que induzem defeitos adicionais ao sólido (90, 91).

O número de investigações a respeito das reações de recozimento térmico em sólidos inorgânicos irradiados com fótons energéticos ainda é relativamente pequeno, ao se considerar que estudos sobre a radiólise destes sólidos vêm sendo feitos há vários anos. A complexidade dos produtos formados pela radiólise em sólidos inorgânicos é muito grande, mesmo para compostos simples como haletos de metais alcalinos, razão pela qual as informações sobre as reações de recozimento térmico em sistemas mais complexos, como os oxiânions, é ainda muito limitado.

Para os oxiânions, as reações de recozimento térmico poderiam envolver reações de difusão, de decomposição e/ou reações iniciadas pela liberação de "carregadores de cargas" como elétrons aprisionados (trapped electrons) e buracos.

A presença de outras impurezas no cristal irradiado pode influenciar sensivelmente as reações de recozimento térmico destes sistemas, tanto participando diretamente destas reações como diminuindo a energia de ativação destas reações de recozimento (92).

Os conhecimentos de que se dispõem a respeito dos processos de recozimento térmico de espécies de recuo geradas em sólidos por transformações nucleares são ainda limitados, apesar do grande número de dados experimentais disponíveis na literatura, principalmente porque a maior parte dos resultados foram obtidos a partir de análises químicas realizadas após a dissolução das amostras irradiadas.

Apesar de todos estes problemas no entanto, parece que a decomposição de fragmentos de recuo diméricos e/ou poliméricos, os rearranjos na distribuição de ligantes e os processos de oxidação são os fenômenos geralmente aceitos para explicar os processos de recozimento térmico observados em oxinions e complexos irradiados com neutrons.

Da mesma forma que no caso do recozimento por irradiação, as reações de recozimento térmico envolvem a redução do estado de oxidação dos átomos radioativos presentes no retículo cristalino somente quando o sistema químico usado como alvo possui baixa estabilidade térmica e sofre decomposição, cujos fragmentos competiriam também nos processos de recozimento (93). Evidências para a influência de defeitos de cristal nas reações de recozimento térmico de átomos de recuo foram obtidas introduzindo-se diferentes tipos de defeitos em cristais de K_2CrO_4 , antes e depois do bombardeamento de neutrons. Trituração (91), pré e pós irradiação com elétrons (72, 75, 94) e dopagem com cátions divalentes (ex: Ca^{2+} , (79, 91)) mostraram o mesmo efeito, isto é, um aumento na susceptibilidade de sofrer reações de recozimento.

c - Outros tipos de recozimento.

Além do recozimento térmico e por irradiação, demonstrou-se também a ocorrência deste fenômeno por ação da pressão, à temperatura ambiental, quando cromatos, fosfatos e outros compostos foram submetidos a pressões acima de 500 kg/cm^2 (95-97). Observou-se também o "recozimento por explosão", obtido quando a amostra é exposta às ondas de choque provocadas por uma explosão (95).

Fenômenos similares podem ser induzidos por radiações u.v. (77, 90, 98, 99) e por ultra-som (95, 98, 100). Além disso, mudanças na estrutura do sólido (ex: desidratação), por si sô, podem provocar o seu recozimento (101, 102).

O assunto é sem dúvida muito extenso para ser bem resumido em algumas páginas. Entretanto, com base no texto acima apresentado, sugere-se aos interessados, a leitura dos vários textos de revisão disponíveis a respeito do assunto ora focalizado (1, 3, 4, 103, 104).

5. O elemento cromo (105-110)

a - Algumas características físicas e químicas.

O elemento cromo é um metal branco, lustroso, duro e quebradiço, de densidade $7,2088 \text{ g/cm}^3$ e ponto de fusão $(1903 \pm 10)^\circ\text{C}$, que se apresenta na forma cúbica.

Este metal é extremamente resistente aos agentes corrosivos comuns, mas dissolve-se em ácidos minerais não oxidantes como HF, HCl, HBr, HI, H_2SO_4 , etc. Por causa da sua estabilidade é usado como agente anticorrosivo sobre outros metais (via eletrodeposição), sendo a sua passividade próxima à da platina. Raramente é encontrado na natureza na forma de metal e possui um comportamento muito similar ao do urânio, tungstênio e molibdênio (108). Em temperaturas elevadas este elemento pode se ligar diretamente a halogênios, enxofre, silício, boro, nitrogênio, carbono e oxigênio.

O cromo possui isótopos cujos números de massa variam de 45 a 57 (o ^{47}Cr não tem ainda as suas propriedades nucleares determinadas) (111-113), sendo os isótopos 50, 52, 53 e 54 os naturais, com abundâncias relativas de 4,35%, 83,79%, 9,56% e 2,36%, respectivamente. Destes, o isótopo de maior interesse em radioquímica é o ^{51}Cr (vide cap. III.3).

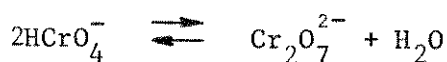
b - A química em solução aquosa.

Pode-se encontrar compostos de cromo com o metal nos estados de oxidação II, III, IV, V e VI. Os compostos de Cr(IV) e Cr(V) são relativamente raros, sendo os de Cr(IV) (ex: Sr_2CrO_4) um pouco mais numerosos e estáveis que os de Cr(V) (ex: CrOF_3). O estado V não é ainda bem conhecido em compostos simples, mas dados de ressonância paramagnética eletrônica (R.P.E.) sugerem que muitos retículos de óxidos de cromo podem conter Cr^{5+} , quando adequadamente oxidados ou reduzidos (105). Em água, no entanto, somente os estados de oxidação II, III e VI são observados.

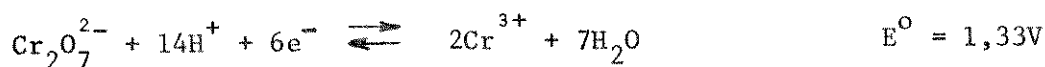
Os íons Cr(II), instáveis em solução aquosa, são rapidamente oxidados pelo ar e, em pH próximo de 6, precipitam como $\text{Cr}(\text{OH})_2$, que também é facilmente oxidável.

O estado de oxidação (III) para o cromo é bastante comum e existem centenas de compostos sob esta forma. Os íons Cr^{3+} , com poucas exceções, apresentam-se hexacoordenados. Os complexos de Cr(III) (ex: F^- , NH_3 , CN^- , SCN^- , SO_4^{2-} , etc.) são bastante estudados porque são muito úteis nos estudos da teoria do campo ligante e da ligação química (110). O íon hexaáquo $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, que possui uma geometria de octaedro regular, ocorre em solução aquosa e em numerosos sais, tais como os hidratos (ex: $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]\text{Cl}_3$ - cor violeta).

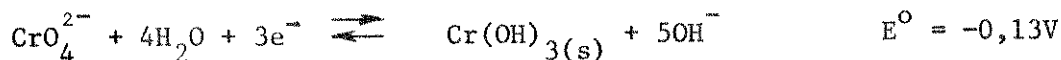
O Cr(VI) é hidrolizado extensivamente em água, gerando espécies neutras ou aniônicas. As espécies hidrolíticas, muito bem estabelecidas, são os íons HCrO_4^- , CrO_4^{2-} e $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Existem evidências da formação de H_2CrO_4 em meio ácido concentrado. Os equilíbrios envolvidos são:



As soluções ácidas de Cr(VI) são oxidantes fortes,

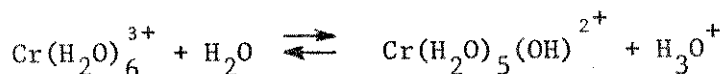


mas em meio básico o seu poder oxidante é muito reduzido

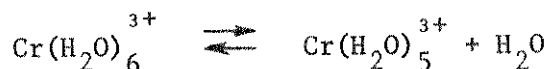


c - As espécies hidrolíticas mononucleares.

As reações de hidrólise mononucleares para o íon hexaaquocromo (III) ocorrem rapidamente. Rich et al (114), usando técnicas de relaxação, estudaram a cinética do primeiro estágio da hidrólise do Cr^{3+} e encontraram que a constante de velocidade para a perda de um próton



é de $1,4 \times 10^5 \text{s}^{-1}$. Esta reação é muito rápida se comparada com a eliminação de uma molécula de água da esfera de coordenação,



que tem uma constante de velocidade da ordem de 10^{-5} a 10^{-6}s^{-1} (115).

Também o primeiro quociente de hidrólise^(*), Q_{11} , para o íon hexaaquo foi determinado por vários pesquisadores (116-122), mas sem uma boa precisão (109),



(*) O quociente de formação global para um produto formado por reação com a água, chamado quociente de hidrólise, é definido por:

$$Q_{xy} = \frac{[\text{M}_x(\text{OH})_y^{(xz-y)+}][\text{H}^+]^y}{[\text{M}^{z+}]^y}$$

onde M é o metal envolvido no processo, x e y são os índices estequiométricos do produto da hidrólise e z a carga do íon metálico em equilíbrio.

enquanto que o da segunda reação de hidrólise



foi bem determinado por Schwarzenbach (119), usando um método de fluxo ($\log Q_{12} = -9,7$ em NaClO_4 0,1M e a 20°C).

d - As espécies hidrolíticas poliméricas.

O íon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ possui um comportamento hidrolítico em solução, caracterizado por reações de polimerização cineticamente lentas.

N. Bjerrum (123, 124) foi o primeiro a demonstrar que soluções hidrolisadas de Cr^{3+} contêm uma certa quantidade de espécies poliméricas. Também foi ele (124) quem demonstrou, através de estudos de equilíbrio, que um dos produtos desta hidrólise poderia ser o dímero $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$.

Este mesmo composto foi descrito em artigos de Ardon, Plane et al (125, 127), como o resultado da oxidação do $\text{Cr}(\text{II})$ pelo oxigênio molecular em solução ácida diluída, apesar do espectro da solução oxidada pelo oxigênio (125) mostrar-se diferente daquele obtido para uma solução de $\text{Cr}(\text{II})$ oxidada com H_2O_2 (126). A observação de uma mudança na condutividade da solução indicou a ocorrência de polimerização, a carga por átomo de cromo foi determinada como sendo $1,97 \pm 0,04$ por titulação condutométrica e o comportamento desta espécie contendo cromo em uma coluna de troca iônica, indicou que a carga total mais provável para este complexo seria + 4 (127).

Estas conclusões foram confirmadas por medidas crioscópicas, que mostram ser dimérica a espécie em questão (128), com duas estruturas possíveis, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}]_2\text{O}^{4+}$ e $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})]_2^{4+}$. Estudos envolvendo troca de ^{18}O mostram que a estrutura $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})]_2^{4+}$ é a correta (129).

O mesmo complexo pode ser obtido por meio da polimerização direta do íon monohidroxocromo (III), durante o aquecimento de uma mistura equi-

molar de NaOH e $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$. O produto deste aquecimento possui um espectro muito similar àquele do dímero proposto por Ardon (125).

Polímeros são também obtidos quando sais de hexaaquocromo (III) são aquecidos refluxados em água (sem a adição de base) por algumas horas.

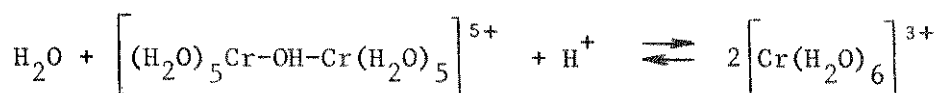
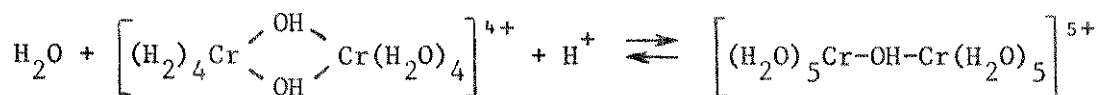
Laswick e Plane (130), após o resfriamento da solução de refluxo, conseguiram separar, por troca catiônica, três espécies contendo cromo: Cr^{3+} (eluída com HClO_4 1M), um polímero azul-esverdeado (eluído com solução 0,02M em La^{3+} mas não com HClO_4 1M) e um polímero verde (eluído com solução 0,2M em La^{3+}).

Em coluna de troca iônica o polímero azul-esverdeado mostra um comportamento correspondente ao do dímero $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ (127), resultados estes confirmados por Finholt (131).

Ainda segundo Finholt (131), o dímero $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, que estruturalmente apresenta duas pontes OH, decompõe-se com uma velocidade mensurável em soluções ácidas moderadas (ex: 6M HClO_4), segundo a reação



Esta conclusão advém do fato do espectro de absorção destas soluções mostrarem uma pequena, mas relativamente rápida, mudança seguida de uma alteração muito lenta, correspondente à geração de Cr^{3+} . Da investigação deste efeito estabeleceu-se a existência de espécies díméricas de cromo com uma só ponte OH, $\text{Cr}(\text{OH})\text{Cr}^{5+}$, e o mecanismo de decomposição do dímero $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$, descrito por:

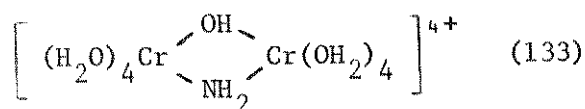


Thompson (132) em estudos posteriores, muito mais completos e cuidadosos, concluiu em seu trabalho que as duas espécies díméricas propostas

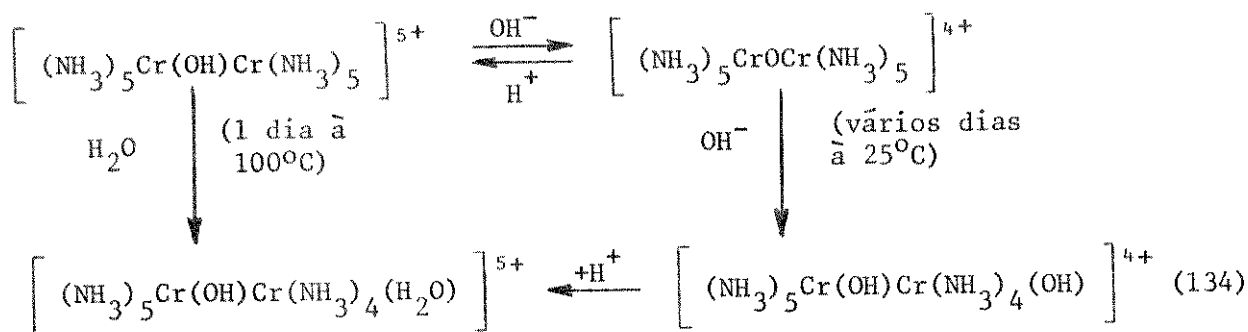
são realmente diméricas, que os átomos de Cr(III) estão realmente ligados por pontes hidroxilas e que a espécie polimérica verde apresenta uma estequiometria consistente com a fórmula $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$. As estruturas possíveis para estas espécies são mostradas na fig. II.9.

Medidas de momentos magnéticos (132) apontam o arranjo linear como o mais provável e adequado para descrever o trímero $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$.

Muitos outros complexos polinucleares de cromo são conhecidos, como o composto



ou

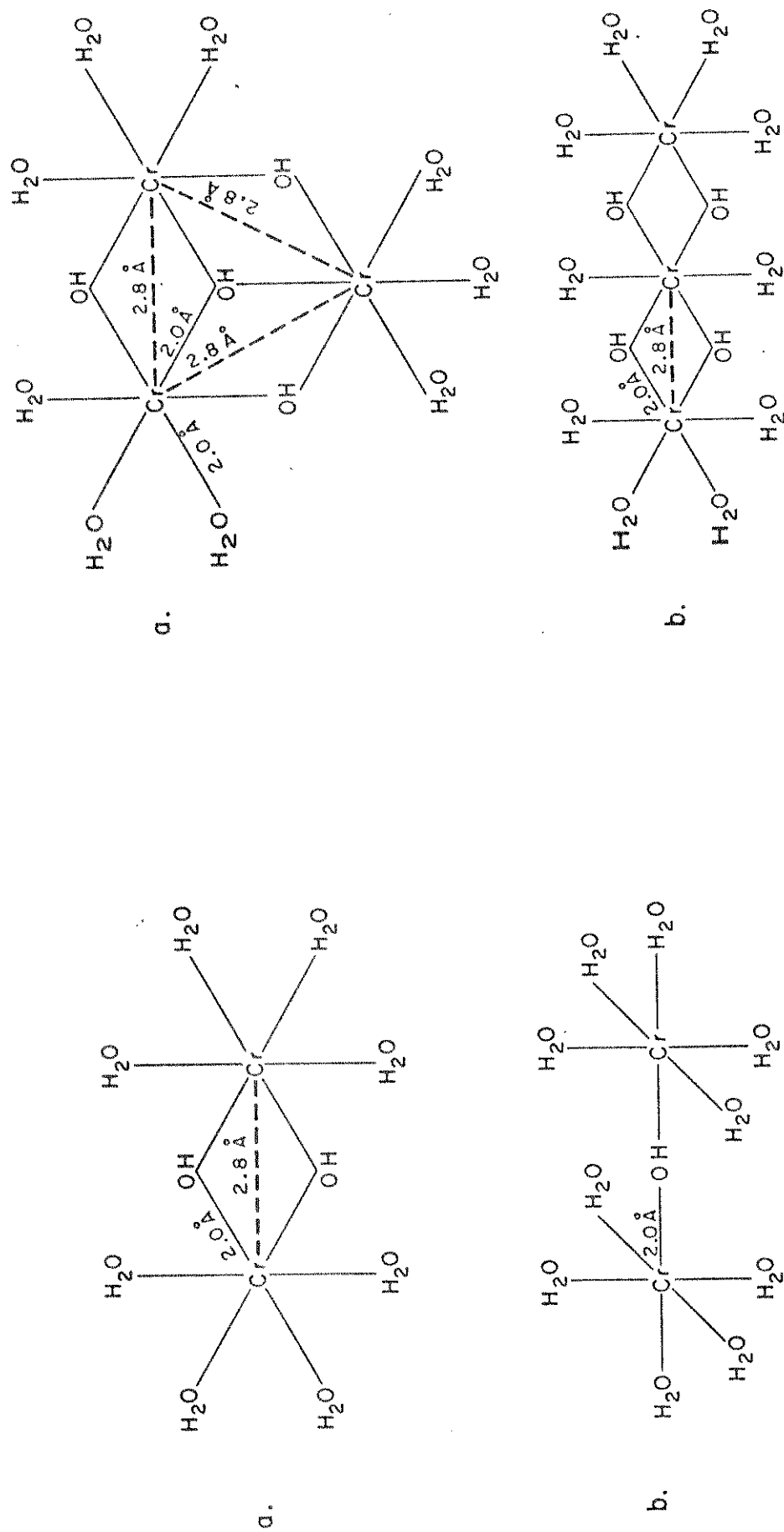


que não serão aqui discutidos por fugirem ao contexto deste trabalho.

Em qualquer caso, os estudos relativos aos processos de polimerização envolvendo íons Cr^{3+} são muito dificultados pelas cinéticas extremamente lentas por eles apresentados, mesmo quando envolvem baixos graus de polimerização (i. é, pequenos polímeros).

6. O sistema cromato de potássio.

Uma das classes de compostos mais estudada no campo da química dos átomos quentes é a dos oxi-sais, em especial os cromatos. Os cromatos têm sido muito estudados devido à relativa simplicidade estrutural do íon CrO_4^{2-} .



e por causa das propriedades nucleares favoráveis do ^{51}Cr (vide cap. III.3), além da estabilidade térmica e à radiação que este sistema químico apresenta.

a - Algumas propriedades dos cromatos (135)

O cromato de potássio tem seu ponto de fusão em 960°C e sua estabilidade térmica é suficiente para se preparar monocristais (136) ou cristais dopados (137-140) a partir do sal fundido. As principais transições de fase no estado sólido, à pressão atmosférica, ocorrem a 663°C para o K_2CrO_4 (141) e em 392°C e 424°C para o Na_2CrO_4 (142).

O dicromato de potássio é estável pelo menos até 800°C (143) mas os compostos de amônio, tais como $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ sofrem decomposição em temperaturas menores que 200°C (54, 144, 145).

Para os cromatos de metais alcalinos observa-se a ocorrência de trocas de átomos de oxigênio de ânion CrO_4^{2-} com os átomos de oxigênio da atmosfera que envolve os cristais, em temperaturas acima de 600°C (146).

De um modo geral os cromatos são também inertes quando expostos a um campo de radiação externa, sendo o K_2CrO_4 incomumente estável. Várias tentativas de se observar uma decomposição radiolítica do Cr(VI) em Cr(III) em cristais de K_2CrO_4 irradiados em reator e analisados por titulação potenciométrica do Cr(III) após a dissolução da amostra resultaram infrutíferas (63, 69, 147).

b - O comportamento do K_2CrO_4 frente à radiação γ .

Mesmo quando o K_2CrO_4 é irradiado por longos períodos não se observa a liberação de gases (oxigênio) como produto de decomposição (147).

Cristais de cromato de potássio irradiados em reator (alta dose absorvida; $>10^4$ MRad) apresentaram um valor $G[\text{Cr(III)}] \sim 10^{-4} (*)$, segundo Gütlich et al (63), enquanto que medidas da quantidade total de radicais presen

(*) Vide glossário.

tes após a irradiação γ de cristais deste composto, na temperatura ambiente (doses até 100 MRad) indicaram um valor $G[\text{radicais}] = 10^{-4}$ (148). Quando cristais de $\text{K}_2^{51}\text{CrO}_4$ são irradiados com doses de radiação relativamente pequenas (≤ 10 MRad) e a determinação da quantidade de $^{51}\text{Cr(III)}$ envolve a dissolução da amostra, maiores valores de $G[\text{Cr(III)}]$ (da ordem de 10^{-2}) são encontrados (149).

Este estudo (149) revelou também que a produção radiolítica de Cr(III) era muito maior ao redor da temperatura ambiente ($0^\circ\text{C} - 17^\circ\text{C}$) do que em temperaturas mais elevadas (96°C) ou mais baixas (-78°C), e que a produção total de Cr(III) radiolítico é menor em presença de ar do que na sua ausência.

Estes resultados foram interpretados (149) em termos de uma competição entre a produção radiolítica de Cr(III) e o recozimento por radiação da amostra, que causaria a reformação do Cr(VI) a partir do Cr(III) radiolítico. As moléculas de oxigênio teriam um importante papel no processo, afetando a velocidade de radiólise primária e/ou a velocidade de recozimento.

O rendimento radiolítico do $^{51}\text{Cr(III)}$ obtido a partir do $\text{K}_2^{51}\text{CrO}_4$ irradiado em um campo de radiação γ (irradiador de ^{60}Co) foi também determinado como uma função da temperatura de irradiação, do gás que circunda os cristais e do pré-tratamento a que foram submetidas as amostras (150). Os valores encontrados foram maiores para temperaturas intermediárias ($0^\circ\text{C} > 20^\circ\text{C} > -78^\circ\text{C} > 100^\circ\text{C}$) e na ausência de oxigênio ($\text{N}_2 > \text{v\u00e1cuo} > \text{ar} > \text{O}_2$). O pré-aquecimento das amostras sob as atmosferas gasosas por 4 horas e a 350°C acentuam estas diferenças.

V\u00e1rias outras investiga\u00e7\u00f5es, utilizando espectroscopias no infravermelho (151) e resson\u00e2ncia paramagn\u00e9tica eletr\u00f4nica (148, 152-156), foram feitas, na tentativa de se identificar, in situ, esp\u00e9cies produzidas pela a\u00e7\u00e3o da radia\u00e7\u00e3o γ sobre o K_2CrO_4 s\u00f3lido, sendo que v\u00e1rias destas observa\u00e7\u00f5es s\u00e3o muito significativas para o estudo da qu\u00edmica dos \u00e1tomos quentes deste composto. Por exemplo, verificou-se que se a irradia\u00e7\u00e3o for realizada em baixas temperaturas (-196°C), existem evid\u00eancias somente para a produ\u00e7\u00e3o de esp\u00e9cies que n\u00e3o sofreram quebra de liga\u00e7\u00f5es Cr-O, tais como CrO_4^- e CrO_4^{3-} (148, 154), enquanto que a a\u00e7\u00e3o dos f\u00f3tons γ \u00e0 temperatura ambiente produziu pelo menos mais quatro ou-

tras espécies, além das duas citadas anteriormente. Dentre elas identificaram-se como fragmentos do íon CrO_4^{--} as espécies CrO_3 (151), CrO_3^- (152, 156) e CrO_2^- (148). Algumas delas sobrevivem a temperaturas superiores a 100°C (148, 151, 153).

Deve-se entretanto ressaltar que, apesar dos estudos por dissolução indicarem a presença de quantidades significantes de espécies contendo Cr(III) marcadas, estas não foram observadas pelos métodos físicos de análise. Esta fato poderia ser uma consequência das próprias limitações destes métodos (ex: RPE detecta somente centros paramagnéticos; IV precisa muitas vezes de concentrações razoáveis do composto, dependendo dos coeficientes de absorção das bandas) ou, talvez seja uma forte indicação de que o processo de dissolução das amostras altera realmente a distribuição das espécies.

c - A química dos átomos quentes.

O número de estudos a respeito da química dos átomos quentes no estado sólido envolvendo o cromato de potássio supera qualquer outro composto químico, devido às suas características físicas e porque a química analítica utilizada na detecção de microquantidades de espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr tem sido bastante estudada (vide cap. II. 7c), o que facilita o trabalho de laboratório.

Estes estudos, no entanto, mostraram que a química do recuo em cromatos (e também para outros sistemas químicos) é bastante complexa, e esta complexidade é refletida pelos vários mecanismos e hipóteses já apresentados na tentativa de se explicar os fenômenos que ocorrem no estado sólido para esta (e outras) classe(s) de compostos.

A reação nuclear mais utilizada na investigação das consequências químicas das transformações nucleares em cromatos é $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$. Segundo cálculos feitos, no processo de desexcitação, quase todos os átomos de ^{51}Cr formados (> 98%) devem adquirir energias de recuo maiores que 50 eV (4, 157), sendo que, destes, cerca de 55% desexcitariam-se com emissões de fótons

com energias maiores ou iguais a 8,5 MeV, os quais produziriam energias de recuo maiores que 700 eV (157), que seriam suficientes para romper todas as ligações químicas do átomo de recuo de cromo e ainda provocariam desordens consideráveis e defeitos de vários tipos no cristal. No entanto, por várias razões (ex: cascata de desexcitação - vide cap. II.1; processos de reformação de ligações (recozimento) - vide cap. II.4) a retenção é bem maior do que a esperada.

Em princípio, o comportamento químico dos cromatos irradiados com neutrons deveria ser simples, porquanto este sistema é composto por apenas cromo e oxigênio, mas o caráter multivalente do cromo, que permite a formação de espécies polinucleares ligadas por pontes de oxigênio (vide cap. II.5.b), as desordens reticulares provocadas pelo recuo e a dependência dos resultados com outros parâmetros, tais como as condições de irradiação (tempo e temperatura da exposição neutrônica, dose de radiação γ e fluxo dos neutrons térmicos e/ou rápidos), a introdução deliberada de defeitos nos cristais (dopagens), o tempo de estocagem das amostras, os tratamentos físicos pré e pós-irradiação, etc..., dificultam a interpretação dos resultados obtidos, criando algumas vezes, confusões com respeito às conclusões.

A sistemática de estudo da química dos átomos quentes em cromatos envolve a análise da distribuição relativa (%) das várias espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr . A maior parte, entretanto, dos artigos científicos publicados a respeito, analisam somente a retenção (%Cr(VI)) a partir das curvas de recozimento térmico isocrômico ou isotérmico, não considerando a participação das espécies de Cr(III), monômero, dímero e polímero, nos mecanismos de reação propostos. Com algumas exceções, o que se encontra na literatura é uma interpretação dos fenômenos que teriam ocorrido no estado sólido, baseados tão somente nos valores de retenção encontrados.

Por estas razões, o uso, a manipulação e/ou a comparação de dados obtidos pelos vários grupos de pesquisa atuantes neste campo torna-se muito difícil e requer algum cuidado.

Este aspecto da química dos cromatos foi revisado recentemente por Nath (58) e Collins (135). Estas revisões são muito críticas e completas, abrangendo o assunto sob todos os aspectos, razão pela qual não caberia

aqui uma outra revisão sobre o mesmo assunto. O texto apresentado objetiva fornecer um breve roteiro sobre a matéria, que poderá ser consultada nas duas referências citadas, se maiores detalhes forem necessários ao leitor.

7. Os métodos de análise.

a - Generalidades.

O maior problema encontrado nos estudos da química do estado sólido relaciona-se com a maneira de se separar e analisar ultra-microquantidades (geralmente cerca de 10^6 a 10^{12} átomos, íons e/ou moléculas) de determinadas espécies químicas contidas em uma matriz no estado condensado, porque a concentração destas espécies, quase sempre, encontra-se aquém dos limites de detecção dos aparelhos de análise convencionais. Além disso, muitas vezes, é necessário determinar ultra-microquantidades de um certo elemento, sob uma dada forma química, em uma matriz composta por este mesmo elemento em outra forma química e/ou outro estado de oxidação. É por esta razão que neste campo de pesquisa, quase sempre, utilizam-se medidas quantitativas de radioatividade (detecção de raios γ ou partículas β (β^- ou β^+)) (158a).

Os métodos de investigação podem ser físicos ou químicos. Os métodos chamados físicos, que analisam as espécies de interesse "in situ", falham muitas vezes por causa de suas próprias limitações (ex: limite de detecção), enquanto que os métodos químicos, por outro lado, envolvem geralmente uma etapa de dissolução da amostra, a qual pode produzir alterações drásticas na natureza e/ou composição química das espécies criadas no estado sólido, por interações destas com o solvente.

Devido a estes aspectos, pretende-se apresentar em seguida, de um modo sucinto, alguns métodos de análise mais relevantes (tanto físicos como químicos), usados em radioquímica. Obviamente, considerando-se que o enfoque des

ta tese prende-se ao estado sólido, a revisão sumária proposta deverá focalizar este estado da matéria, relacionando os métodos analíticos, sempre que possível, com o elemento cromo.

b - Os métodos físicos.

Estes procedimentos analíticos podem ser divididos em dois grandes grupos, quais sejam, os métodos nucleares e os não-nucleares.

Os vários métodos físicos não fundamentados nas propriedades dos radionuclídeos, tais como a Espectroscopia Óptica (158b, 159), Ressonância Paramagnética Eletrônica (22, 160-163), Ressonância Nuclear Quadrupolar (164, 165) e Condutividade Elétrica (136) são de considerável utilidade em química e nos estudos envolvendo o estado sólido, incluindo estudos radioquímicos. Da mesma forma que outros métodos de análise, eles possibilitam relacionar o efeito dos "defeitos" com a química do recuo. Entretanto, por serem métodos bem estabelecidos e por estarem bem referenciados acima, entendeu-se que se deva dar uma maior ênfase descrita aos métodos nucleares, geralmente menos conhecidos.

Os métodos nucleares fazem uso das propriedades nucleares de um radionuclídeo - sonda presente na amostra, o qual poderá ser nela introduzido por marcação química, dopagem ou, alternativamente, por uma reação nuclear. Obviamente as limitações destes métodos estão relacionados com os próprios radionuclídeos a serem estudados.

Um dos mais relevantes atualmente é a espectroscopia Mössbauer que, sem dúvida, é a mais conhecida e aplicada técnica de análise "in situ" em radioquímica. Ela consiste basicamente na absorção (emissão) ressonante de fótons γ de baixa energia ("sem recuo") por um absorvedor (emissor) (166). O uso deste efeito na química (ex: estudos de estrutura e ligação química) é muito comum (167, 168), mas sua aplicação em radioquímica, especialmente no estudo das consequências químicas geradas pelas transformações nucleares é muito importante e também já foi objeto de revisões críticas (169-172).

Os nuclídeos mais estudados em espectroscopia Mössbauer são o $^{57}\text{Co}(\text{CE})^{(*)}$, $^{119\text{m}}\text{Sn}(\text{TI})$, $^{125}\text{I}(\text{CE})$, $^{125\text{m}}\text{Te}(\text{TI})$, $^{83}\text{Br}(\beta)$, $^{237}\text{U}(\beta)$ e $^{241}\text{Am}(\alpha)$, mas atualmente algumas investigações interessantes têm sido feitas também com $^{197}\text{Hg}(\text{CE})$, $^{197}\text{Pt}(\beta)$, $^{153}\text{Gd}(\text{CE})$ e $^{153}\text{Sm}(\beta)$ (172). Infelizmente não se pode aplicar esta técnica para o ^{51}Cr .

Basicamente o espectro Mössbauer fornece informações químicas através dos parâmetros: deslocamento isomérico (ou deslocamento químico = chemical isomer shift), desdobramento quadrupolar, desdobramento magnético, largura das linhas (abertura das bandas de ressonância), grandeza do efeito de ressonância, e a área ou a intensidade da banda.

O deslocamento isomérico, δ , é determinado pelo estado de valência ou carga efetiva do átomo Mössbauer e, em uma extensão menor, pelo número e caráter químico dos ligantes.

O desdobramento quadrupolar, Δ , é determinado pela assimetria do campo elétrico no núcleo Mössbauer e depende, em parte, do estado de valência e spin do átomo e em parte das espécies de maior carga situadas em posições mais longinquis no retículo. Assim sendo, Δ é também afetado pelo estado de oxidação e pelo número, caráter e simetria dos ligantes e outros componentes do retículo.

Um campo magnético permanente no núcleo Mössbauer produzirá um espectro desdobrado magneticamente, a partir do qual a grandeza do campo no núcleo e o seu ângulo com o eixo principal do gradiente do campo elétrico podem ser calculados.

A largura da banda Γ , e a grandeza do efeito Mössbauer, f , são também parâmetros importantes, apesar destas quantidades não serem medidas frequentemente. A assimetria da banda e o coeficiente de temperatura de todos estes parâmetros (dependência com a temperatura) também fornecem informações químicas importantes a respeito do sistema estudado.

(*) Os símbolos entre parêntesis indicam o modo de decaimento do nuclídeo citado.

CE = Captura Eletrônica e T.I = Transição Isomérica.

Várias referências sobre o uso desta técnica em radioquímica, principalmente em química dos átomos quentes e de cristais dopados, podem ser facilmente encontradas na literatura (169, 172-174).

As medidas de espectroscopia Mössbauer, apesar de restritas a alguns nuclídeos, podem ser comparadas e relacionadas com os resultados analíticos obtidos após a dissolução das amostras (175-177). Estas comparações são fundamentais para uma melhor compreensão dos fenômenos que ocorrem no estado sólido.

Entretanto, muitos radionuclídeos importantes em radioquímica não podem, até o momento, ser analisados por métodos nucleares, como é o caso do ^{51}Cr , por causa das suas características nucleares desfavoráveis.

Em 1975 no entanto, Shiokawa e colaboradores (178) propuseram um método para obter indicações sobre o estado químico do ^{51}Cr em vários compostos, baseado em medidas da razão entre as intensidades das linhas de raios-X, $K\beta/K\alpha$ (ou $K\alpha/K\beta$)^(*), emitidas pelo ^{51}V após o decaimento do ^{51}Cr .

O ^{51}Cr , como se sabe, decai por captura eletrônica orbital (vide cap. III.3), gerando no decaimento uma vacância em uma das camadas eletrônicas mais internas do átomo (a maior probabilidade é para a captura de um elétron K). Esta vacância poderá ser preenchida por elétrons das camadas superiores com emissão de raios-X (ex: linhas $K\alpha$ e $K\beta$) ou emissão de elétrons Auger. Estes dois processos de estabilização eletrônica são competitivos entre si e podem provocar várias perturbações eletrônicas nas ligações químicas envolvidas com o átomo radioativo. Estes processos ocorrem depois da captura eletrônica e devem ser vistos, portanto, como uma desexcitação do nuclídeo filho, ^{51}V .

As experiências pioneiras de Shiokawa e colaboradores (178) foram baseadas em medidas anteriores de várias razões $K\alpha/K\beta$ (179-181) e na comparação destes resultados experimentais com cálculos teóricos das velocidades de decaimento radiativo K (182, 183) e buscam encontrar possíveis variações desta razão com o estado de oxidação e as ligações químicas do átomo sonda. Es-

(*) Atualmente, prefere-se descrever a razão entre as intensidades das linhas como $K\beta/K\alpha$, porque $K\alpha$ é constante e possui intensidade maior que $K\beta$.

tudos de fluorescência de raios-X (184) comprovam que ocorrem alterações nas bandas e nas intensidades dos raios-X em função do estado químico dos compostos alvo.

De acordo com os resultados obtidos por Shiokawa (178, 185, 186) e, segundo ele, confirmados por excitação com raios-X (185, 186), a razão entre as intensidades das linhas $K\alpha/K\beta$ emitidas em processos de captura eletrônica depende do estado químico do átomo radioativo e do seu estado de oxidação formal (vide fig. II.10). Além disso, esta técnica, ainda segundo Shiokawa, pode

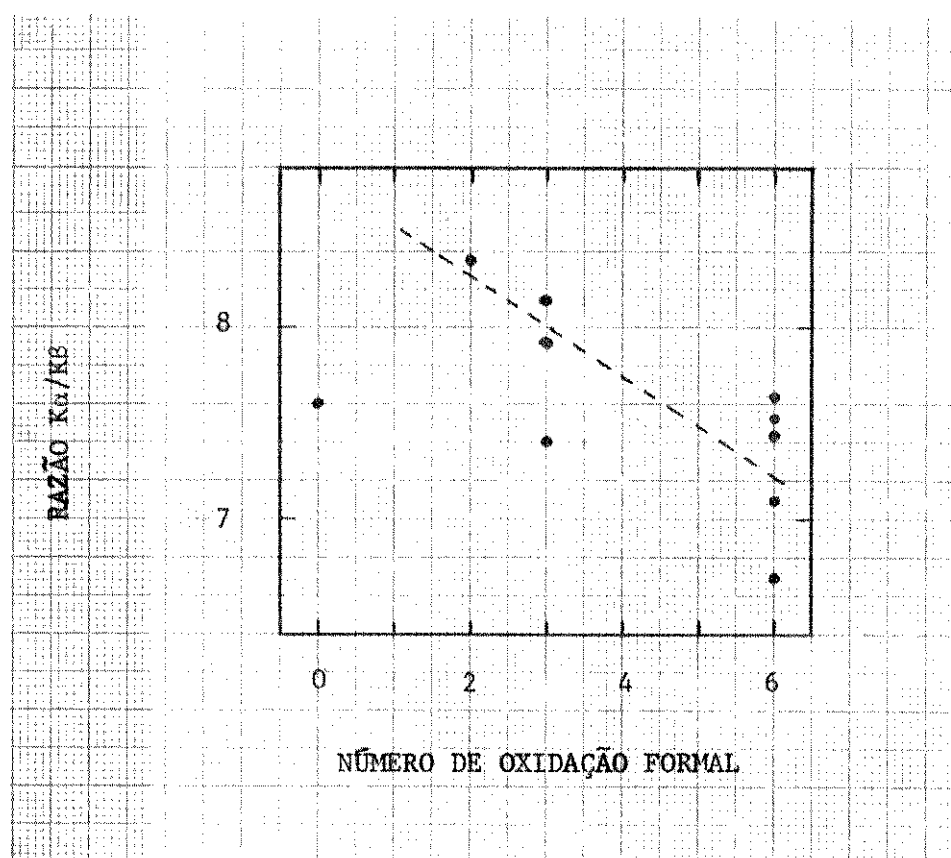


Figura II.10 - Efeitos químicos refletidos pelas razões $K\alpha/K\beta$ em compostos de cromo marcados com ^{51}Cr (186, 187).

ser aplicada na identificação do estado de oxidação de núclídeos em sólidos irradiados (187).

Lazzarini e colaboradores (188) criticaram os resultados de Shiokawa indicando que somente a primeira conclusão seria válida, pois a dispersão dos resultados encontrados invalida a conclusão de que a razão $K\alpha/K\beta$ deve refletir o estado de oxidação do átomo radioativo.

Os resultados de Lazzarini e Shiokawa (178, 185, 186, 188) foram obtidos, no entanto, fazendo-se medidas com pastilhas dos compostos a serem testados, que absorveriam uma boa parte dos raios-X liberados pelos núcleos sonda. Desta forma, a obtenção dos valores $K\beta/K\alpha$ reais devem envolver vários cálculos, que podem gerar erros nos resultados finais.

Por esta razão, Collins et al (189) refizeram, recentemente, as experiências $K\beta/K\alpha$ depositando um filme fino de $^{51}\text{Cr(III)}$ (usando técnicas de microquímica e de eletrodeposição) em suportes de platina, vidro e PTFE (Teflon) ou sobre cristais de K_2CrO_4 , usando como dopante $^{51}\text{Cr(III)}$ nas formas cloreto, nitrato e perclorato.

Dos resultados obtidos (sumarizados na tab. II.1) concluíram que realmente existe uma relação entre $K\beta/K\alpha$ e os estados de oxidação dos núcleos sonda.

Tabela II.1 - Relações entre $K\beta/K\alpha$ e o estado de oxidação do ^{51}Cr , obtidas por Collins et al (189)

Número de Oxidação	Relação $K\beta/K\alpha$
0	0,131 ₆
III	0,138 ₂
VI	0,146 ₇

Estes resultados foram comparados com os obtidos via análise química, incluindo experiências de recozimento, verificando-se uma concordância razoável entre os resultados encontrados (189a).

Um outro método nuclear de análise influenciado por efeitos eletrônicos é o que envolve medidas da alteração das velocidades do decaimento nuclear. A influência do ambiente químico na probabilidade de decaimento de um nuclídeo radioativo é um fenômeno bem conhecido e já foi revisado por Vargas (190) e Emery (191).

O processo de decaimento por captura eletrônica (C.E.) é o que sofre maior influência das ligações químicas (como no caso das medidas $K\beta/K\alpha$). Os elétrons K ou L são os mais prováveis a serem capturados pelo núcleo, mas os elétrons mais externos, que participam das ligações químicas, também possuem um certo grau de contribuição na densidade eletrônica no núcleo. Obviamente quanto mais leve for o elemento, maior será a contribuição destes elétrons mais externos.

As variações nas meias-vidas relativas, $\Delta\lambda/\lambda$, atingem até 0,1% (em compostos de ^7Be) e este parece ser o limite máximo da perturbação química em uma velocidade de decaimento, exceto para o ^{90}Nb , que é considerado uma notável exceção pois variações de até 3,5% foram mencionadas para este nuclídeo (172).

A ocorrência da alteração da velocidade de decaimento por captura eletrônica com a estrutura química já foi verificada em definitivo através de medidas sofisticadas, mas permanece ainda a dúvida com respeito à possibilidade de se poder determinar o estado químico de um átomo através de medidas de $\Delta\lambda/\lambda$.

Os primeiros requisitos para esta medida ter sucesso é a pureza radioquímica da amostra e a identidade química de todos os átomos radioativos, requisitos estes que dificilmente serão preenchidos em estudos da química dos átomos quentes. Apesar destes problemas, medidas de $\Delta\lambda/\lambda$ já foram feitas em ftalocianina de cobre (^{64}Cu) (192).

A alteração da velocidade de decaimento por transição isomérica (T.I.) pode ser usada da mesma forma e com os mesmos propósitos que no caso anterior, mas os efeitos observados foram da ordem de 0,1% a 0,01% (191) e, até o momento, nenhuma aplicação desta medida no campo da química dos átomos quentes foi relatada na literatura.

As medidas de Correlação Angular γ - γ Perturbada, CAP, apesar de estar em desuso atualmente, foram consideradas no passado como um método de análise "in situ" muito promissor, apesar das suas limitações. Hoje em dia, no entanto, apenas alguns poucos laboratórios ainda o utilizam. A Correlação Angular Perturbada é usada principalmente em física nuclear e física do estado sólido.

lido, sendo escassos os trabalhos publicados relativos à química dos átomos quentes.

Para o leitor interessado, os princípios e aplicações químicas deste método foram revisados por De Benedetti (193) e Vargas (190). Este último autor enfatiza a aplicação desta técnica na área da química dos átomos quentes.

Dois outros métodos nucleares que devem ser ainda mencionados são a Fluorescência Nuclear Ressonante (172, 194) e a Excitação Óptica em decaimentos β (172). Estes métodos não serão aqui discutidos porque apresentam vários problemas técnicos e ainda são considerados métodos de vanguarda, de uso muito restrito. Além disso, as referências citadas podem dar aos interessados uma idéia muito razoável sobre estas técnicas e suas limitações.

c - Os métodos químicos^()*

Dos métodos químicos usados na análise dos sólidos irradiados, a maior parte envolve a dissolução da amostra em um solvente adequado, antes da separação e análise das espécies marcadas. Alternativamente, em alguns casos, ao invés da dissolução, pode-se liberar uma fase gasosa por aquecimento do sólido ou extrair as espécies marcadas em um solvente no qual o sólido original seja pouco solúvel.

O comportamento químico aparente das espécies presentes em concentrações ultra-baixas, como é o caso dos produtos radioativos obtidos após a ativação nuclear de compostos químicos, pode diferir bastante daquele usualmente observado em escala macroscópica. Isto significa que procedimentos usados com sucesso na separação de gramas ou miligramas de uma substância podem não ser satisfatórios ao nível de nano ou picogramas.

(*) Subentende-se por método químico aquele que envolve uma operação que destrui rá, de alguma forma, o retículo original do sólido submetido à irradiação (ex: dissolução, aquecimento, etc.). Os métodos de determinação quantitativa das espécies de interesse, no entanto, podem envolver fenômenos puramente físicos (ex: espectrofotometria, espectrometria γ ou de massa, absorção atômica, etc).

Em radioquímica, geralmente os procedimentos cromatográficos são os mais empregados, mas outros como precipitação, eletrodeposição, extração, etc., também são utilizáveis quando adicionam-se carregadores à amostra, antes da análise, para ajudar nas separações e identificações.

Os métodos químicos podem ser convenientemente empregados, em princípio, para qualquer elemento químico, ao contrário dos métodos físicos, em especial os nucleares.

Entretanto, para não se alongar demasiadamente neste tópico, visto que o método analítico usado na parte experimental desta tese encontra-se bem descrito e referenciado no capítulo III, pretende-se apenas apresentar em seguida um pequeno resumo para os métodos químicos de análise, focalizando-se os procedimentos mais utilizados e/ou estudados na separação do ^{51}Cr em radioquímica. Este radionuclídeo, se por um lado não é bem estudado através dos métodos físicos, por outro lado pode ser analisado por vários métodos químicos.

A determinação radioquímica de cromo é geralmente feita por espectrometria γ , detectando-se os fótons de 0,320 MeV emitidos pelo ^{51}Cr (vide cap. III), após a separação das frações de Cr(VI) das de Cr(III). Estas separações podem envolver vários procedimentos analíticos bem conhecidos como a extração, precipitação e cromatografia.

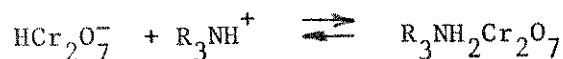
O método de extração, não muito usado atualmente, foi desenvolvido por Deptula (195) e posteriormente adaptado por Apers e colaboradores (196) para uso na separação das espécies de ^{51}Cr em cromatos irradiados. Este método evita precipitações inconvenientes que ocorrem em $\text{pH} > 6$, porque a extração é feita em meio ácido.

Dentre as várias substâncias orgânicas capazes de extrair o cromo destaca-se a tri-n-octilamina (TNOA), uma amina terciária. A TNOA, em benzeno, é tratada com H_2SO_4 para formar o sal $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{SO}_4$ que, ainda na fase orgânica, troca o seu ânion SO_4^{2-} com o $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, produzindo o sal $(\text{R}_3\text{NH})_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, também solúvel em benzeno. Desta forma separa-se o Cr(VI) do Cr(III), porquanto o Cr(III) permanece em solução aquosa.

Em meio H_2SO_4 1M tem-se



porém, em meio ácido mais concentrado, a reação



também participa do processo de extração (195).

Baseados em métodos gravimétricos convencionais e em experiências de coprecipitação (107), foram também desenvolvidas várias técnicas de precipitação (e coprecipitação) para a análise de cromatos irradiados com neutrons, dentre os quais destacam-se a precipitação do Cr(III) como $\text{Cr}(\text{OH})_3$ (69) e como $\text{Cr}_3(\text{PO}_4)_2$ (69), a precipitação do Cr(VI) como PbCrO_4 (69,197) e a coprecipitação do Cr(III) com $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (198) e com $\text{Zn}(\text{OH})_2$ (199).

Em estudos da química dos átomos quentes, o método de precipitação do Cr(VI) como PbCrO_4 , desenvolvido por Green, Harbottle e Maddock(69) foi o mais citado na literatura, até ser modificado por Ackerhalt e Collins(197), devido a problemas de reprodutibilidade. Além disso, esta técnica foi parcialmente abandonada porque ela permite somente a separação das frações Cr(VI) e Cr(III) total.

É no entanto a cromatografia, de um modo geral, o mais estudado e melhor método de separação em radioquímica, pelo menos para o ^{51}Cr . A separação das espécies marcadas com ^{51}Cr (Cr(VI), Cr(III)M, Cr(III)D e/ou Cr(III)P) podem ser feitas por cromatografia sólido-líquido, usando $\text{Fe}(\text{OH})_3$ como fase estacionária (42), cromatografia de camada delgada (placa) (200) ou de adsorção em papel de filtro (201) e em alumina (42, 46, 53, 54), e cromatografia de troca iônica (202, 203), tanto catiônica (81, 85, 204) como aniônica (205,206).

A cromatografia de troca catiônica é a que, pelo menos no caso do ^{51}Cr , apresenta maior reprodutibilidade e eficiência na separação das espécies de cromo (Cr(VI), Cr(III)M, Cr(III)D e Cr(III)P) em solução, sendo vários os procedimentos usados nesta separação (127, 129-132, 207-209).

A dissolução da amostra é feita em pH baixo (204, 210) para minimizar as reações de hidrólise de várias espécies de Cr(III) (129, 130) ,

mas o pH real na interface dos cristais no momento da dissolução é, sem dúvida maior. Este fator, como também os efeitos da mudança de outros parâmetros da dissolução na distribuição medida das espécies de Cr(III), precisam ser ainda melhor estudados.

Em qualquer caso, as relações entre as espécies (ex: marcas com ^{51}Cr) no estado sólido com as encontradas em solução, ainda não são conhecidas. Tanto isto é verdade que muitas dificuldades têm sido ainda encontradas para se explicar os resultados analíticos, quando dados espectroscópicos são comparados com dados radioquímicos obtidos por via úmida, talvez indicando que, realmente, mudanças químicas são provocadas pelo solvente no processo de dissolução da amostra.

Por exemplo, Nath e Klein (175) observaram espectros Mössbauer similares para $[\text{}^{57}\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e para o mesmo composto dopado com $^{57}\text{Co}^{2+}$ e submetido a um recozimento ($t = 4$ dias; $T = 25^\circ\text{C}$), resultados estes plenamente consistentes com aqueles obtidos por análises químicas (100% de transferência). Para oxinatos, $[\text{Co}(\text{Ox})_3]$ e pentaciononitrosil ferratos, $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}]$ dopados com $^{57}\text{Co}^{2+}$ e $^{57}\text{Co}(\text{OH})_3$ (176, 177), no entanto, o espectro Mössbauer não mostra a formação do composto hospedeiro marcado, após o recozimento dos sólidos dopados, mas a análise via úmida indica a formação de uma fração considerável desta espécie química, marcada.

Estes fatos reforçam o pensamento de que as análises destes sistemas devem ser feitas meticulosamente e os resultados analisados com cuidado e prudência.

CAPÍTULO II

BIBLIOGRAFIA

- 1 - G. STÖCKLIN, "Chimie des Atomes Chauds - Réactions Chimiques Consécutives aux Transformations Nucléaires", Masson et ^{ci}~~e~~ Éditeurs, 1972 (Tradução do original alemão por J.P. Adloff).
- 2 - C.H. COLLINS, F.M. LANÇAS, J.C. DE ANDRADE e K.E. COLLINS, "Química Nova", 2 (1979) 4.
- 3 - C.H. COLLINS, F.M. LANÇAS, J.C. DE ANDRADE e K.E. COLLINS, "Química Nova", 2 (1979) 148.
- 4 - T. ANDERSEN, "Experimental Investigations of Chemical Effects Associated with Nuclear Transformations in Some Inorganic Solids", Tese de Doutorado, Universidade de Aarhus, Dinamarca, 1968.
- 5 - J. KOPECKY, "Neutron Capture Gamma - Ray Spectroscopy", International Atomic Energy Agency, p. 155, 1975.
- 6 - H.C. SCHWEINLER, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. I, International Atomic Energy Agency, p. 63, 1961.
- 7 - C.-H. HSIUNG, H.-C. HUSIUNG, e A.A. GORDUS, J. Chem. Phys., 34 (1961) 535.
- 8 - J. CIFKA, Radiochim. Acta, 1 (1963) 125.
- 9 - D.L. BAULCH e J.F. DUNCAN, Quart. Rev., 12 (1958) 133.
- 10 - T. ANDERSEN, F. CHRISTENSEN e K. OLESEN, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 248.
- 11 - S. WEXLER, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. I, International Atomic Energy Agency, p. 115, 1961.
- 12 - A.H. SNELL e F. PLEASANTON, J. Phys. Chem., 62 (1958) 1377.
- 13 - A.H. SNELL, F. PLEASANTON e T.A. CARLSON, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. I, International Atomic Energy Agency, p.147, 1961.

- 14 - S. WEXLER, J. Chem. Phys, 36 (1962) 1992
- 15 - T.A. CARLSON e R.M. WHITE, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. I, International Atomic Energy Agency, p. 23, 1965.
- 16 - J.B. GIBSON, A. N. GOLAND, M. MILGRAM e G.H. VINEYARD, Phys. Rev., 120 (1960) 1229.
- 17 - G.H. VINEYARD, Discus. Faraday Soc., 31 (1961) 7.
- 18 - W. F. LIBBY, J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1930.
- 19 - A.G. MADDOCK e M.M. DE MAINE, Can. J. Chem., 34 (1956) 275.
- 20 - W.F. LIBBY, J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2523.
- 21 - M. HILLMAN, C.K. KIN, E. SHIBATA e A.J. WEISS, Radiochim. Acta, 9 (1968) 212.
- 22 - G. DUPLÂTRE e J. I. VARGAS, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1.
- 23 - G.HARBOTTLE e N. SUTIN, J. Phys. Chem., 62 (1958) 1344.
- 24 - F. SEITZ e J.S. KOEHLER, "Solid State Physics", Vol.II, editado por F. Seitz e B. Turnbull, Academic Press, p. 305, 1956.
- 25 - H. MÜLLER, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. II, International Atomic Energy Agency, p. 359, 1965.
- 26 - H. MÜLLER, J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 1745.
- 27 - H. MÜLLER, Angew. Chem. Internat. Ed., 6 (1967) 133.
- 28 - R.H. SILSBEE, J. Appl. Phys., 28 (1957) 1246.
- 29 - G. LEIBFRIED, J. Appl. Phys, 30 (1959) 1388.
- 30 - K. YOSHIHARA, A. FUJITA e T. SHIOKAWA, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1733.
- 31 - J. CUNNINGHAM, J. Phys. Chem., 66 (1962) 779.
- 32 - L.A. PRINCE e E.R. JOHNSON, J. Phys. Chem., 69 (1965) 359.
- 33 - L.A. PRINCE e E.R. JOHNSON, J. Phys. Chem., 69 (1965) 377.
- 34 - W.H. DUERIG e J.J. MARKHAM, Phys. Rev., 88 (1952) 1043.
- 35 - W.D. COMPTON e C.C. KLICK, Phys. Rev., 110 (1958) 349.

- 36 - H. RABIN e C.C. KLINK, Phys. Rev., 117 (1960) 1005.
- 37 - V.H. RITZ, Phys. Rev., 133 (1964) 1452.
- 38 - J. KINGSLEY, Tese de Doutorado, Universidade de Illinois, 1960 (citado da ref. 4).
- 39 - C.C. KLINK, Phys. Rev., 120 (1960) 760.
- 40 - F.E. WILLIAMS, Phys. Rev., 126 (1962) 70.
- 41 - J.H.O. VARLEY, Nature, 174 (1954) 886.
- 42 - D.J. APERS, K.E. COLLINS, Y.F. GHOS e P.C. CAPRON, Radiochim. Acta, 3 (1964) 18.
- 43 - K.E. COLLINS e C.H. COLLINS, "Transfer Reactions in the Solid State", 8th International Hot Atom Chemistry Symposium, Spa. Bélgica, 1975.
- 44 - R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 1459.
- 45 - S. KAUCIĆ e M. VLATKOVIĆ, Croat. Chim. Acta, 35 (1963) 305.
- 46 - C.H. COLLINS, K.E. COLLINS, Y.F. GHOS e D.J. APERS, Radiochim. Acta, 4 (1965) 211.
- 47 - A.V. BELLIDO e D.R. WILES, Radiochim. Acta, 12 (1969) 94.
- 48 - A. NATH, S. KHORANA, P.K. MATHUR e S. SARUP, Indian J. Chem., 4 (1966) 51.
- 49 - E. LAZZARINI e A.L. FANTOLA - LAZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 657.
- 50 - G. DUPLÂTRE, J. Inorg. Nucl. Chem., 38 (1976) 1769.
- 51 - S. KHORANA, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 2595.
- 52 - R. BELL, K. RÖSSLER, G. STÖCKLIN e S.R. UPADHYAY, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 461.
- 53 - J. KHORANA e D.R. WILES, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 1589.
- 54 - B. MAHIEU, D.J. APERS e P.C. CAPRON, Radiochim. Acta, 16 (1971) 100.
- 55 - C.H. COLLINS, R.E. ACKERHALT e K.E. COLLINS, Radiochim. Acta, 17 (1972) 73.
- 56 - C.H. COLLINS, e K.E. COLLINS, Nature (Phys. Sci.), 232, (1971) 109.

- 57 - J.L. BONTE e D.S. MARTIN, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1481.
- 58 - A. NATH, em Specialist Periodical Reports - Radiochemistry, Vol. II, editado por G.W.A. NEWTON, The Chemical Society, p. 74, 1975.
- 59 - E. LAZZARINI e A.L. FANTOLA - LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1233.
- 60 - K.S. VENKATESWARLU, "Rethinking in Recoil Chemistry of Cobalt (III) Complexes: a New Interpretation", Government of India, Atomic Energy Commission Report B.A.R.C. - 446, 1969.
- 61 - J. SHANKAR, "Hot Atom Chemistry: Annealing of Recoil Damage and Solid State Isotopic Exchange in Cobalt Complexes", Government of India, Atomic Energy Commission Report B.A.R.C. - 348, 1968.
- 62 - A.G. MADDOCK e K.E. COLLINS, Can. J. Chem., 46 (1968) 3924.
- 63 - P. GÜTLICH, K. FRÖLICH e S. ODAR, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 621.
- 64 - Y.-C. LIN e D.R. WILES, Radiochim. Acta, 13 (1970) 43.
- 65 - R.R. WILLIAMS, J. Phys. Colloid. Chem., 52 (1948) 603.
- 66 - J.W. COBBLE e G.E. BOYD, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 1282.
- 67 - G.E. BOYD, J.W. COBBLE e S. WEXLER, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 237.
- 68 - R.E. CLEARY, W.H. HAMILL e R.R. WILLIAMS, J. Am. Chem. Soc., 74 (1952) 4675.
- 69 - J.H. GREEN, G. HARBOTTLE e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 49 (1953) 1413.
- 70 - G. HARBOTTLE, J. Chem. Phys., 22 (1954) 1083.
- 71 - H. RAUSCHER e G. HARBOTTLE, J. Inorg. Nucl. Chem., 4 (1957) 155.
- 72 - A. G. MADDOCK e H. MÜLLER, Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 509.
- 73 - D.J. APERS e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 56 (1960) 498.
- 74 - A.G. MADDOCK e J.I. VARGAS, Trans. Faraday Soc., 57 (1961) 992.
- 75 - R.F.C. CLARIDGE e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 57 (1961) 1392.
- 76 - P.DIMOTAKIS e A.G. MADDOCK, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, International Atomic Energy Agency, Vol. I, p. 365, 1960.

- 77 - R.F.C. CLARIDGE e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 935.
- 78 - A.G. MADDOCK, F.E. TRELOAR e J.I. VARGAS, Trans. Faraday Soc., 59(1963) 924
- 79 - T. ANDERSEN e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 2362.
- 80 - J.S. BUTTERWORTH e I.G. CAMPBELL, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 2618.
- 81 - P. DIMOTAKIS e M.I. STAMOULI, J. Inorg. Nucl. Chem., 26 (1964) 2045.
- 82 - K.E. COLLINS, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. I, International Atomic Energy Agency, p. 421, 1964.
- 83 - A.G. MADDOCK, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, International Atomic Energy Agency, Vol. I, p. 435, 1965.
- 84 - N. GETOFF e A.G. MADDOCK, Radiochim. Acta, 2 (1963) 90.
- 85 - F. BAUMGARTNER e A. G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 63 (1968) 714.
- 86 - M.I. STAMOULI, "Effect of Radiative Neutron Capture in Chromates", Tese de Doutorado, Universidade de Cambridge, Inglaterra, 1971.
- 87 - I. GAINAR e A. PONTA, Rev. Roumaine Phys., 13 (1968) 887.
- 88 - F.R. AL-SIDDIQUE e A.G. MADDOCK, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 3007
- 89 - K.E. COLLINS e G. HARBOTTLE, Radiochim. Acta, 3 (1964) 29.
- 90 - R.F.C. CLARIDGE e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 57 (1961) 1.
- 91 - T. ANDERSEN e A.G. MADDOCK, Nature, 194 (1962) 371.
- 92 - T. ANDERSEN, H.E. LUNDAGER MADSEN e K. OLESEN, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 2409.
- 93 - N. GETOFF, Nature, 192 (1961) 61.
- 94 - A. G. MADDOCK e J.I. VARGAS, Nature, 184 (1959) 1931.
- 95 - T. ANDERSEN e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 1641.
- 96 - T. ANDERSEN, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 2625.
- 97 - V. KACENA e A.G. MADDOCK, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. II, International Atomic Energy Agency, p. 255, 1965.
- 98 - N. GETOFF, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. II,

International Atomic Energy Agency, p. 279, 1965.

- 99 - J.C. MACHADO, R.M. MACHADO e J.I. VARGAS, Proc. Symp. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. II, International Atomic Energy Agency, p. 195, 1965.
- 100 - A. GETOFF, Nature, 199 (1963) 593.
- 101 - J.R. BOLTON e K.J. McCALLUM, Can J. Chem., 35 (1957) 761.
- 102 - J. SHANKAR, A. NATH e S.P. VAISH, Radiochim. Acta, 4 (1965) 162.
- 103 - A.G. MADDOCK, "Chemical Annealing Reactions in Solids", em "Physical Chemistry, an Advanced Treatise, Vol. VII, editado por H. Eyring, Academic Press, p. 473, 1975.
- 104 - J.I. VARGAS e A.G. MADDOCK, "Retention and its Components", em "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems", editado por G. Harbottle e A.G. Maddock, North-Holland Publishing Co., p. 461, 1979.
- 105 - F.A. COTTON e G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", 3^a edição, Interscience Publishers, p. 830, 1972.
- 106 - Handbook of Chemistry and Physics, 58^a edição, The Chemical Rubber Co., CRC press, 1977/1978.
- 107 - W.H. HARTFORD, em "Treatise on Analytical Chemistry", Parte II, Secção A, Vol. VIII, editado por I.M. Kolthoff e P.J. Elving, Interscience Publishers, p. 273, 1963.
- 108 - J. PIJCK, "Radiochemistry of Chromium", Nuclear Science Series, USAEC - NAS - NS - 3007, 1964.
- 109 - C.F. BAES, JR. e R.E. MESMER, "The Hydrolysis of Cations", John Wiley Sons Inc., p. 211, 1976.
- 110 - J.E. EARLEY e R.D. CANNON, "Transition Metal Chemistry - A series of advances", Vol. I, editado por R.L. Carlin, Marcel Dekker, Inc., p. 33, 1965.
- 111 - Chart of the Nuclides, Knolls Atomic Power Laboratory, U.S. Department of Energy, 12^a edição, 1977.

- 112 - Table of Isotopes, editado por C.M. Lederer e V.S. Shirley, John Wiley & Sons Inc., 7^a edição, 1978.
- 113 - G. ERDTMANN e W. SOYKA, "Die γ -Linien der Radionuklide", Band 1, K.F.A., Jülich, 1974.
- 114 - L.D. RICH, D.L. COLE e E.M. EYRING, J. Phys. Chem., 73 (1969) 713.
- 115 - M. EIGEN e R.G. WILKENS, "Mechanisms of Inorganic Reactions", em Advances in Chemistry Series, nº 49, editado por R.F. Gould, American Chemical Society 1965.
- 116 - W.H. HARTFORD, Ind. Eng. Chem., 34 (1942) 920.
- 117 - N. BJERRUM, Z. Phys. Chem., 59 (1907) 336.
- 118 - E. JORGENSEN e J. BJERRUM, Acta. Chem. Scand., 12 (1958) 1047.
- 119 - G. SCHWARZENBACH, Pure Appl. Chem., 5 (1962) 377.
- 120 - K. EMERSON e W.M. GRAVEN, J. Inorg. Nucl. Chem., 11 (1959) 309.
- 121 - R. TSUCHIYA e A. UYAHARA - Bull. Chem. Soc. Japan, 36 (1963) 554.
- 122 - T.W. SWADDLE e P. KONG, Can. J. Chem., 48 (1970) 3224.
- 123 - N. BJERRUM, Z. Physik. Chem., 73 (1910) 724 (citação ref. (110)).
- 124 - N. BJERRUM, "Studier over Basike Kromiformbindelser", Inaugural Dissertation, Copenhagen, Dinamarca, 1903 (citação ref. (110)).
- 125 - M. ARDON e G. STEIN, J. Chem. Soc., (1956) 2095.
- 126 - H. TAUBE e H. MYERS, J. Am. Chem. Soc., 76 (1954) 2103.
- 127 - M. ARDON e R.A. PLANE, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 3197.
- 128 - M. ARDON e A. LINENBERG, J. Phys. Chem., 65 (1961) 1443.
- 129 - R.W. KOLACZOKOWSKI e R.A. PLANE, Inorg. Chem., 3 (1964) 322.
- 130 - J.A. LASWICK e R.A. PLANE, J. Am. Chem. Soc., 81 (1959) 3564.
- 131 - J.E. FINHOLT, "Chemistry of Some Hydrolysed Cr(III) Polymers", Tese de Doutorado, Berkeley, UCRL Rep. nº 8879, 1960.

- 132 - G. THOMPSON, "Hydrolytic Polymerization in Cr(III) Solutions", Tese de Doutorado, Berkeley, UCRL Rep. n^o 11410, 1964.
- 133 - M. ARDON e B.E. MAYER, J. Chem. Soc., (1962) 2816.
- 134 - M. YEVITZ e J.A. STANKO, J. Am. Chem. Soc., 93 (1971) 1512.
- 135 - C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, "Hot Atom Chemistry of Crystalline Chromates" em Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems, editado por G. Harbottle e A.G. Maddock, North-Holland Publishing Co., p. 161, 1979.
- 136 - T. ANDERSEN e K. OLESEN, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 781.
- 137 - T. ANDERSEN e A.G. MADDOCK, Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 2362.
- 138 - T. COSTEA e G. PODEANU, J. Inorg. Nucl. Chem., 29 (1967) 2102.
- 139 - S.M. MILENKOVIĆ e S.R. VELJKOVIĆ, Radiochim. Acta, 8 (1967) 146.
- 140 - S. M. MILENKOVIĆ e A.G. MADDOCK, Radiochim. Acta, 8 (1967) 222.
- 141 - C.W.F.T. PISTORIUS, Z. Physik. Chem., 35 (1962) 109.
- 142 - H. MARCHART e F. GRASS, Monats. Chem., 96 (1965) 1117.
- 143 - V.I. SPITSYN, N.S. AFONSKII e V.I. TSUIEL'NIKOV, Zh. Neorg. Klim., 5 (1960) 1505 (C.A. - 57: 1848g).
- 144 - K. FISCHBECK e H.S. SPINGLER, Z. Anorg. Allgen. Chem., 235 (1938) 183 (C. A. - 32: 3716⁴).
- 145 - J. SIMPSON, D. TAYLOR e D.M. ANDERSON, J. Chem. Soc., (1958) 2378.
- 146 - B.Z. SHAKHASHIRI, e G. GORDON, J. Inorg. Nucl. Chem., 27 (1965) 2161.
- 147 - G. HARBOTTLE e A.G. MADDOCK, J. Inorg. Nucl. Chem., 5 (1958) 249.
- 148 - R. DEBUYST, D. J. APERS e P.C. CAPRON, J. Inorg, Nucl. Chem., 34 (1972) 1541.
- 149 - M.H. YANG, J.C. WEI, J.T. CHUANG, S.J. YEH, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Radiochem. Radioanal. Lett., 13 (1973) 173.
- 150 - K.E. COLLINS, C.H. COLLINS, M.H. YANG, J.T. CHUANG, J.C. WEI e S.J. YEH, Radiat. Phys. Chem., 11 (1978) 103.

- 151 - G.M. BANCROFT, K.G. DHARMAWARDENA e A.G. MADDOCK, Int. J. Radiat. Phys. Chem., 2 (1970) 45.
- 152 - O. CONSTANTINESCU, I. PASCARU e M. CONSTANTINESCU, Rev. Roum. Phys., 13 (1968) 607.
- 153 - M. SCHARA, M. SENTJURC, S.M. MELENKOVIĆ e S.R. VELKOJOVIĆ, J. Inorg. Nucl. Chem., 32 (1970) 369.
- 154 - D.H. LISTER e M.C.R. SYMONS, J. Chem. Soc. (A), (1970) 782.
- 155 - R. DEBUYST, J. LADRIÈRE, D.J. APERS e P.C. CAPRON, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 2705.
- 156 - R. DEBUYST, J. LADRIÈRE e D.J. APERS, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 3607
- 157 - G.A. BARTOLOMEW, E.D. EARLE e M.R. GUNYE, Can. J. Phys., 44 (1966) 2111.
- 158a- G.F. KNOLL, "Radiation Detection and Measurement", John Wiley & Sons, 1979.
- 158b- H.-H. SCHMIDTKE, "Electronic Absorption Spectroscopy" em Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, editado por H.A.O. Hill e P. Day, Interscience Publishers, p. 107, 1967.
- 159 - L. PROSS, K. RÖSSLER e H.J. SCHENK, J. Inorg. Nucl. Chem., 36 (1974) 317.
- 160 - E. KÖNIG, "Electron Paramagnetic Resonance", em Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, editado por H.A.O. Hill e P. Day, Interscience Publishers, p. 266, 1967.
- 161 - A. GOODMAN e J. B. RAYNOR, "ESR of Transition Metal Complexes" em Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, editado por H.J. Emeléus e A.G. Sharpe, Vol. XIII, Academic Press, p. 136, 1970.
- 162 - R.W. FESSENDEN e R.H. SCHULER, "ESR Spectra of Radiation - Produced Radicals" em Advances in Radiation Chemistry, editado por M. Burton e J.L. Magee, Wiley - Interscience, p. 1, 1970.
- 163 - M. COGNEAU, G. DUPLÂTRE e J.I. VARGAS, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 3021.
- 164 - H. SILLESCU, "Nuclear Quadrupole Resonance", em Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, editado por H.A.O. Hill e P. Day, Interscience Publishers p. 434, 1967.

- 165 - H. VARGAS, C. DIMITROPOULOS, O. CONSTANTINESCU e D. DAUTREPPE, Rad. Eff., 18(1973) 9.
- 166 - J. DANON, "Mössbauer Spectroscopy", em Physical Methods in Advanced Inorganic Chemistry, editado por H.A.O. Hill e P. Day, Interscience Publishers, p. 380, 1967.
- 167 - E. FLUCK, "The Mössbauer Effect and its Application in Chemistry", em Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, editado por H.J. Emeléus e A.G. Sharpe, Vol. VI, Academic Press, p. 433, 1964.
- 168 - G.M. BANCROFT e R.H. PLATT, "Mössbauer Spectra of Inorganic Compounds", ibidem, Vol. XIV, p. 59, 1972.
- 169 - A. G. MADDOCK, "Mössbauer Spectroscopy in the Study of the Chemical Effects of Nuclear Reactions in Solids", em MTP International Review of Science, Vol. VIII, Radiochemistry, editado por A.G. Maddock, Butterworths, p. 213, 1972.
- 170 - J.P. ADLOFF e J.M. FRIEDT, "Mössbauer Effects and its Applications", International Atomic Energy Agency, p. 301, 1972.
- 171 - G.K. WERTHEIM, Acc. Chem. Res., 4 (1971) 373.
- 172 - J.P. ADLOFF, "Physical Methods in Hot Atom Chemistry", em Hot Atom Chemistry Status Report, International Atomic Energy Agency, p. 61, 1975.
- 173 - G.W.A. NEWTON, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Specialist Periodical Report, Radiochemistry, Vol. I, The Chemical Society, p. 1, 1972.
- 174 - J.P. ADLOFF, Radiochim. Acta, 23 (1976) 137.
- 175 - A. NATH e M.P. KLEIN, Nature, 224 (1969) 794.
- 176 - V. RAMSHESH, M.C. ANTHONY e K.S. VENKATESWARLU, Radiochem. Radioanal. Lett. 11 (1972) 93.
- 177 - A. CALUSARU, M. MORAIU, D. BARB e A. RUSI, Radiochim. Acta, 19 (1973) 203.
- 178 - Y. TAMAKI, T. OMORI e T. SHIOKAWA, Radiochem. Radioanal. Lett., 20 (1975) 255.

- 179 - V.M. SLIVINSKY e P.J. EBERT, Phys. Rev., A5 (1972) 1581.
- 180 - S.I. SALEM, J.H. FALCONER e R.W. WINCHELL, Phys. Rev., A6 (1972) 2147.
- 181 - H. TAWARA, K. ISHII, S. MORITA, H. KAJI, C.N. HSU e T. SHIOKAWA, Phys. Rev., A9 (1974) 1617.
- 182 - J.H. SCOFIELD, Phys. Rev., 179 (1969) 9.
- 183 - J.H. SCOFIELD, Phys. Rev., A9 (1974) 1041.
- 184 - D.S. CHURCH, Quart. Rev., 25 (1971) 343.
- 185 - Y. TAMAKI, T. OMORI e T. SHIOKAWA, Proc. International Conference on X-Ray and XUV Spectroscopy, Japanese Journal of Applied Physics, 17 (1978) 425.
- 186 - Y. TAMAKI, T. OMORI e T. SHIOKAWA, Radiochem. Radioanal. Lett., 37 (1979) 39.
- 187 - T. SHIOKAWA, "Dependence of $K\alpha/K\beta$ Intensity Ratio of X-Ray Emitted by EC-Decay of Atoms on Chemical States", X International Hot Atom Chemistry Symposium, Loughborough, Inglaterra, 1979.
- 188 - E. LAZZARINI, A.L. FANTOLA - LAZZARINI e M. BETTONI, Radiochim. Acta, 25 (1978) 81.
- 189 - K.E. COLLINS, C. HEITZ e J. CAILLERET, J. Chem. Research, submetido a publicação (1980).
- 189a- K.E. COLLINS, C.H. COLLINS e C. HEITZ, Radiochim. Acta, submetido a publicação (1980).
- 190 - J.I. VARGAS, "The Chemical Applications of Angular Correlations and Half-Live Measurements", em MTP International Review of Science, Radiochemistry, Vol. VIII, Radiochemistry, editado por A.G. Maddock, Butterworths, p. 45, 1972.
- 191 - G.T. EMERY, Ann. Rev. Nucl. Science, 22 (1972) 165.
- 192 - P. AURIC e J. I. VARGAS, Chem. Phys. Lett., 15 (1972) 366.
- 193 - J. DE BENEDETTI, F. DE BARROS e G.R. HOY, Ann. Rev. Nucl. Science, 16 (1971) 31.

- 194 - J.P. ADLOFF, *Radiochim. Acta.* 15 (1971) 135.
- 195 - C. DEPTULA, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 1309.
- 196 - B. MAHIEU, M.PRENDEZ e D.J. APERS, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 25 (1976) 67.
- 197 - R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, *Radiochim. Acta*, 14 (1972) 49.
- 198 - N. IKEDA, *Radiochim. Acta*, 1 (1963) 129.
- 199 - K.E. COLLINS, C.H. COLLINS, M.H. YANG, C.N. KE, J. M. LO e S.J. YEH, J. *Radioanal. Chem.*, 10 (1972) 197.
- 200 - Y. GALETEAM, *J. Chromatog.*, 19 (1965) 208.
- 201 - C. BIGHI, *Ann. Chim.*, 45 (1955) 1087.
- 202 - J.E. SALMON, "Ion - Exchange Chromatography" em *Progress in Nuclear Energy, Series IX, Analytical Chemistry, Vol. II*, editado por C.E. Crouthamel, Pergamon Press, p. 338, 1961.
- 203 - J.X. KLYM, "Analytical Ion - Exchange Procedures in Chemistry and Biology", Prentice-Hall Inc., 1974.
- 204 - C.H. COLLINS, K.E. COLLINS e R.E. ACKERHALT, J. *Radioanal. Chem.*, 8 (1971) 263.
- 205 - D. BRUNE, *Acta Chem. Scand.*, 21 (1967) 2087.
- 206 - P. DIMOTAKIS e M. STAMOULI, J. *Inorg. Nucl. Chem.*, 30 (1968) 23.
- 207 - T. ANDERSEN e G. SORENSEN, *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1966) 3427.
- 208 - P. GÜTLICH e G. HARBOTTLE, *Radiochim. Acta*, 5 (1966) 70.
- 209 - L.S. HEGEDUS e A. HAIM, *Inorg. Chem.*, 6 (1967) 664.
- 210 - R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1969) 1927.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

1. Os métodos de dopagem.

- a - Dopagem por cocristalização.*
- b - Dopagem por coprecipitação.*
- c - Dopagem por evaporação do solvente.*
- d - Preparo das amostras.*

2. Tratamentos físicos do sólido dopado.

- a - As irradiações com fotons gama.*
- b - Ativação térmica do sólido irradiado.*
- c - Outros tratamentos físicos.*

3. As análises químicas.

- a - A separação das espécies marcadas com ^{51}Cr .*
 - As colunas cromatográficas.*
 - O pré-tratamento químico da resina de troca iônica.*
 - A dissolução das amostras.*
 - O procedimento analítico.*
- b - As medidas de radioatividade.*
 - Correção das contagens das frações Cr(III)P .*
- c - Variáveis que afetam a distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr .*

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

1. Os métodos de dopagem

Todas as manipulações foram realizadas usando-se reagentes de qualidade P.A. e água bidestilada. O cromato de potássio (Carlo Erba - RPE/ACS) foi ainda purificado por meio de três recristalizações sucessivas a partir de soluções aquosas, antes do seu uso.

O ^{51}Cr usado com dopante foi adquirido da New England Nuclear (N. E.N.), na forma química $^{51}\text{CrCl}_3$ (em HCl 0,5M) e com purezas radionuclídica e radioquímica > 99,0% (informes do fabricante). Todas as porções recebidas foram diluídas a 2,00ml com água bidestilada (antes do seu uso) e analisadas por cromatografia de troca iônica (vide cap. III, 3.a). As quantidades relativas das várias espécies de ^{51}Cr eluídas foram determinadas por medidas de radioatividade (vide cap. III, 3.b). Além disso, a pureza radionuclídica de cada remessa foi também analisada em um sistema multicanal Northern Econ II Series, operando com 1024 canais, acoplado a um detector de cintilação de NaI(Tl) de 3x3 polegadas, tipo poço.

Por cromatografia verificou-se que o teor de cromo-51 no estado de oxidação III, monomérico, apresentava uma variação de 84% a 97%, dependendo do lote recebido.

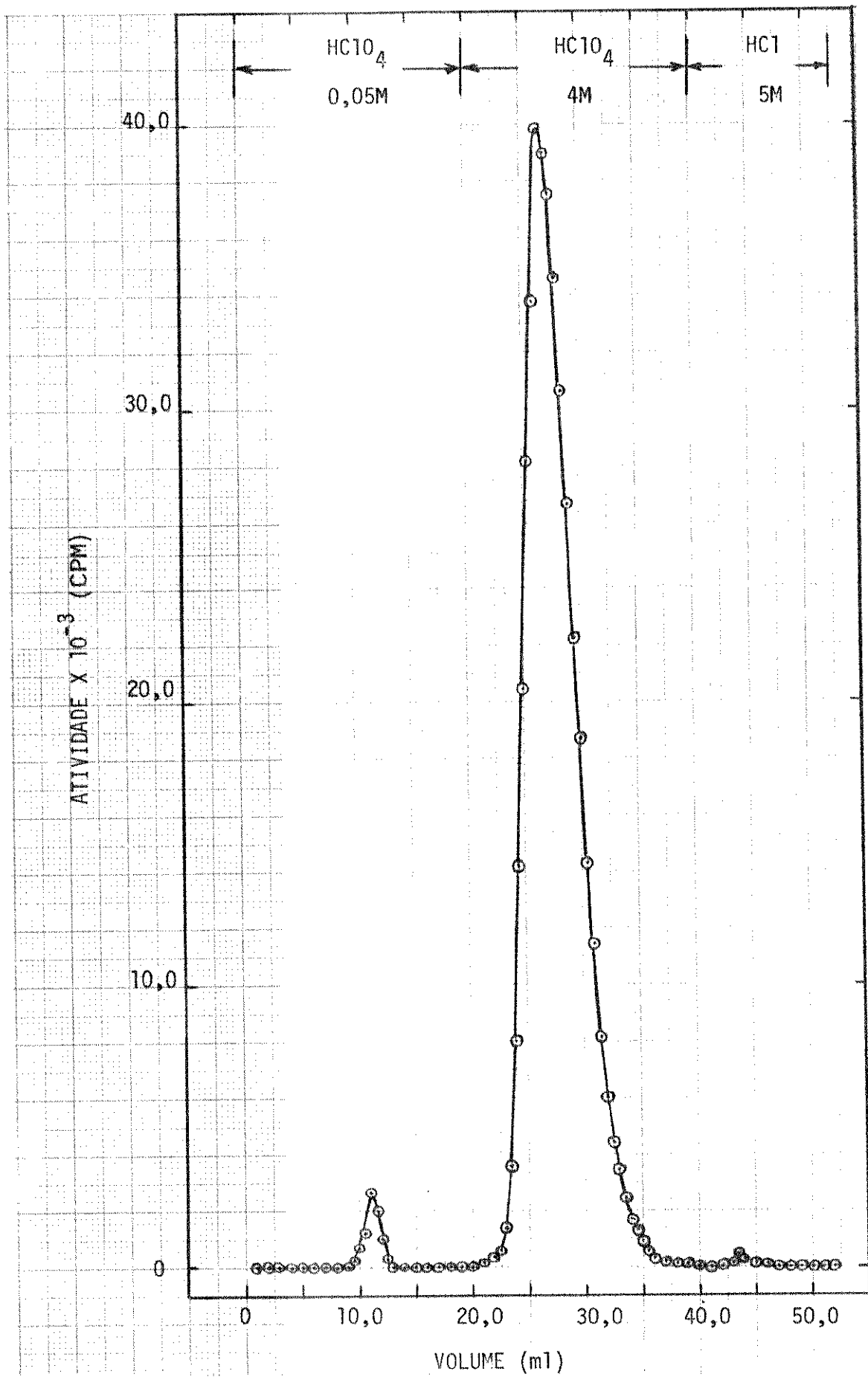


Figura III.1 - Cromatograma típico obtido na análise do ^{51}Cr recebido da NEN.

Tabela III.1 - Resultados encontrados na análise cromatográfica das remessas de ⁵¹Cr.

		Lote nº 1	Lote nº 2	Lote nº 3	Lote nº 4
(*)	%VI	1,7	1,2	0,3	2,7
	%M	97,6	97,5	92,6	84,0
	%D	0,1	0,4	6,4	12,6
	%P	0,6	0,6	0,8	0,7

A última remessa apresentou uma pureza radionuclídica diferente daquela fornecida pelo fabricante. O analisador multicanal acusou, trinta dias após o recebimento do lote de ⁵¹Cr, a presença das seguintes espécies emissoras de ftons γ:

Energia (MeV)	t _{1/2} (dias)	Porcentagem (%)
0,32 (⁵¹ Cr)	27,7	93,8
0,47 (?)	14,9	0,3
0,64 (?)	14,7	5,8
0,77 (?)	7,8	0,1
1,30 (?)	2,8	traços

Obviamente que com o decorrer do tempo a porcentagem de ⁵¹Cr vai aumentando, de vido ao decaimento das outras espécies de t_{1/2} menores. Isto significa que, de corridas algumas meias-vidas do ⁵¹Cr, o lote apresentará uma certa quantidade de impurezas não detectáveis.

(*) Notação : (vide também cap. II, 5.b)

Cr(VI) - íons contendo cromo no estado de oxidação (VI). ex.: CrO₄²⁻, Cr₂O₇²⁻, etc.

Cr(III)M - íons monoméricos de cromo, no estado de oxidação (III). ex.: Cr(H₂O)₆³⁺, Cr(H₂O)₅Cl²⁺, etc.

Cr(III)D - espécies diméricas contendo cromo no estado de oxidação (III). ex.: Cr₂(H₂O)₄(OH)₂⁴⁺.

Cr(III)P - espécies poliméricas contendo cromo no estado de oxidação (III). ex.: Cr₃(H₂O)₁₀(OH)₄⁵⁺.

Considerando-se sugestões de Collins e Collins (1) considera-se VI,M,D,P, como abreviações para as espécies de Cr(VI), Cr(III)M, Cr(III)D e Cr(III)P encontradas em solução aquosa e VI,M,D,P, como símbolos para identificar os respectivos precursores no estado sólido.

Além disso, ao se cromatografar uma alíquota da solução de ^{51}Cr recebida, verificou-se que a resina retém a maior parte destas impurezas, afetando mais, portanto, a fração polímero. Entretanto, estes fatos não interferem sobremaneira nos cálculos das espécies de ^{51}Cr porque, felizmente, a incorporação destes radionuclídeos no sólido dopado é mínima.

As quantidades de ^{51}Cr utilizadas em cada dopagem foi calculada de tal modo que, no final, o sólido dopado apresentasse uma atividade específica de 2×10^3 a 5×10^3 cpm por miligrama de K_2CrO_4 .

Em qualquer método de dopagem, após a secagem, os cristais foram manipulados (ex.: selagem e rotulação das amostras individuais) na temperatura ambiente ($17^\circ\text{C} \leq T \leq 22^\circ\text{C}$), por tempo variável ($8\text{h} \leq t \leq 48\text{h}$) e estocados sob gelo e água até o momento da irradiação, quando então cada conjunto de amostras era colocado nas condições de irradiação e estocagem programadas previamente. Também, todas as análises foram feitas à temperatura ambiente.

a - Dopagem por cocristalização

Preparou-se soluções aquosas saturadas de K_2CrO_4 purificado a $T = 70^\circ\text{C}$ (Solubilidade a 70°C , $S^{70} = 72,5\text{g}/100\text{ml}$) ou a $T = 100^\circ\text{C}$ ($S^{100} = 79,2\text{g}/100\text{ml}$) e deixou-se a temperatura estabilizar em $\pm 1^\circ\text{C}$.

Adicionou-se então, na temperatura escolhida e sob forte agitação, 0,15ml da solução diluída de ^{51}Cr , deixando-se a solução radioativa nestas condições por aproximadamente 15 segundos.

Após este tempo, a solução foi resfriada em um banho de gelo e água ($\sim 0^\circ\text{C}$), inicialmente ainda sob forte agitação ($t = 5\text{ min.}$) e depois em repouso por 25 minutos.

Em seguida a mistura foi filtrada em placa porosa e os cristais dopados lavados com uma quantidade mínima de uma solução saturada de K_2CrO_4 (2) e deixados sob sucção na placa porosa por cerca de 10 minutos. Decorrido este tempo, os cristais foram levados a secar em uma linha de vácuo ($P \leq \text{militorr}$) por, no mínimo, 5 horas.

Quando a temperatura inicial do processo de dopagem é de 100°C ,

observa-se um rendimento de ~20% em cromato de potássio, enquanto que para $T=70^{\circ}\text{C}$ o rendimento cai aproximadamente à metade.

b - Dopagem por coprecipitação

Dissolveu-se 5,0g do cromato de potássio purificado em 10,0 ml de água bidestilada e deixou-se esta solução atingir o equilíbrio térmico em um banho de gelo e água. O mesmo procedimento foi adotado para uma solução de ^{51}Cr (8-10 gotas) em 4,0 ml de metanol (J.T. Baker - PA/ACS).

Ainda a 0°C adicionou-se, com um conta-gotas, a solução de ^{51}Cr em metanol à solução aquosa de K_2CrO_4 , sob agitação forte e constante e com uma velocidade de adição de aproximadamente 2 ml/min.

A mistura foi deixada sob agitação a 0°C por 3 minutos e, em seguida, separada por filtração em placa porosa, sob sucção. O sólido separado foi lavado com duas porções de 5,0 ml de metanol e deixado secar ao ar, ainda sob sucção, por mais 5 minutos, após o que foi revolvido e posto sob vácuo ($P \leq 1$ militorr) por uma hora.

Decorrido este tempo o sólido foi desagregado em partículas menores com uma espátula de aço inox e colocado novamente sob vácuo por mais uma hora.

Observou-se que a eficiência da dopagem é bastante sensível à velocidade de adição da solução metanol/ ^{51}Cr . Quanto maior for a velocidade de adição, menor é a incorporação da atividade no sólido precipitado.

Além disso, verifica-se também que a distribuição VI-M-D-P altera-se. Este fato é ilustrado pela Tab. III.2, que mostra os valores das porcentagens de Cr(VI), Cr(III)M, Cr(III)D e Cr(III)P encontrados em cristais com diferentes preparações.

O rendimento deste processo, em relação à recuperação do sólido dopado, é de cerca de 40%.

O etanol pode também ser usado na preparação de cromato de potássio dopado com ^{51}Cr por coprecipitação, mas o isopropanol mostrou-se inadequado como agente precipitante para o K_2CrO_4 , porque verificou-se que este composto possui uma solubilidade razoável em misturas de isopropanol/ H_2O , fazendo com que o

Tabela III.2 - Distribuição das espécies de ^{51}Cr no sólido $\text{K}_2\text{CrO}_4/^{51}\text{Cr}$, dopado por coprecipitação, em função da velocidade de adição da mistura metanol/ ^{51}Cr .

Espécies de Cromo-51 \ Veloc. de adição (ml/min.)	~1	~2	solução adicionada de uma só vez
%VI	0,3	0,5	1,3
%M	84,7	73,6	70,8
%D	11,5	20,2	22,2
%P	3,5	5,7	5,7

rendimento e a eficiência deste processo de dopagem seja reduzido a valores mínimos.

A acetona também já foi usada como agente precipitante (3) sem resultados satisfatórios, devido a formação aparente de Cr(VI) que ela induz.

c - Dopagem por evaporação de solvente.

Cerca de 3,5g do cromato de potássio purificado, finalmente dividido, foram colocados em um sistema evaporador a vácuo (vide fig. III.2) que foi evacuado por 5 minutos à temperatura ambiente ($P \leq 1$ militorr; $17^\circ\text{C} \leq T \leq 22^\circ\text{C}$) e, em seguida, colocado em um banho de gelo e água até atingir o equilíbrio térmico.

Igualmente, resfriou-se, no mesmo banho, 2,5ml de metanol (J.T. Baker - PA/ACS) contendo uma quantidade adequada da solução diluída de ^{51}Cr (~15 gotas).

Após a termostatização, abriu-se o sistema de evaporação, adicionou-se aos cristais de K_2CrO_4 a solução de ^{51}Cr em metanol (solubilidade do cromato em metanol: $S^{20} = 0,19$ g/100ml), agitou-se a mistura $\text{K}_2\text{CrO}_4 - \text{CH}_3\text{OH} - ^{51}\text{Cr}$ por um minuto e, ainda sob o banho de gelo e água, fez-se vácuo no sistema.

Decorridos 15 minutos sob $P \leq 1$ militorr, abriu-se o evapora-

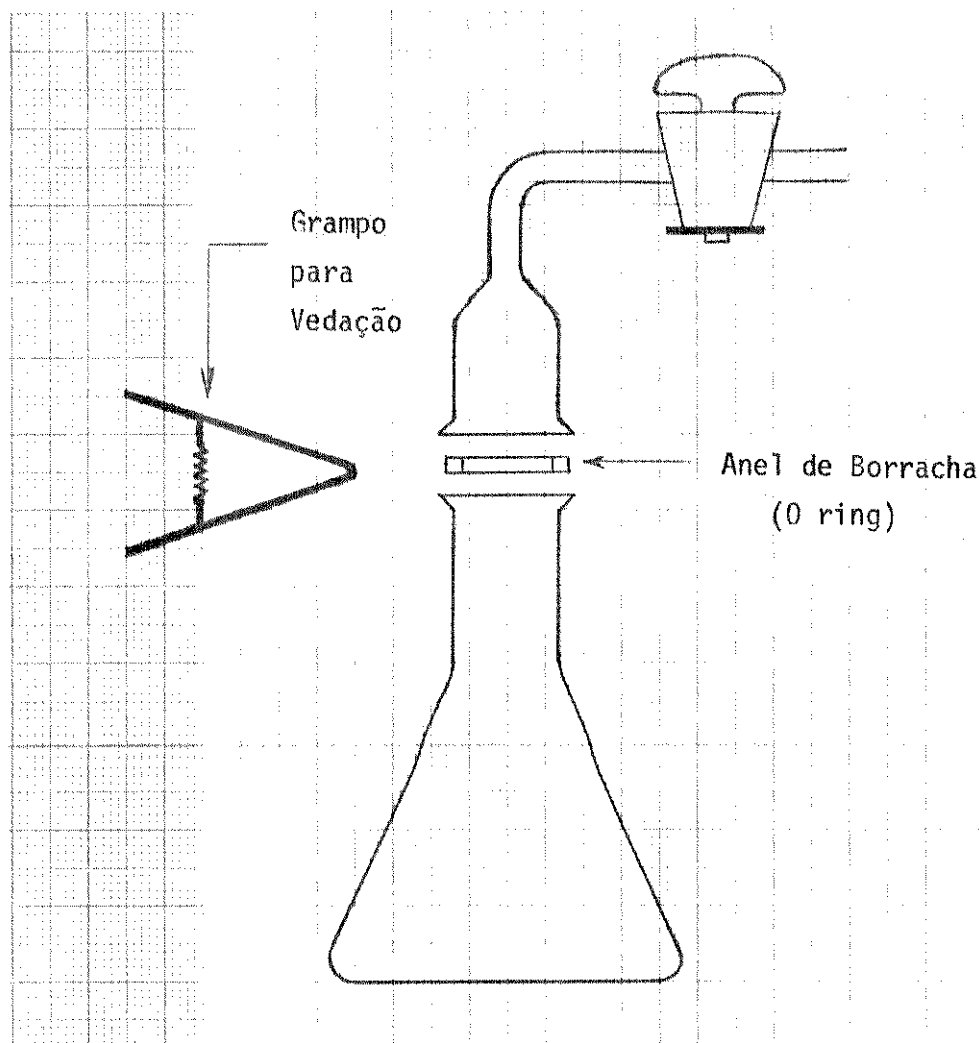


Figura III.2 - Esquema de evaporador usado na dopagem do K_2CrO_4 com ^{51}Cr .

dor e revolveu-se o cromato com uma espátula. Neste estágio, quase todo o metanol já havia sido eliminado. Fez-se vácuo novamente e a cada 15 minutos, ainda sob vácuo e a $T = 0^{\circ}C$, o sistema era agitado para o desagregamento dos cris-tais.

Após 45 minutos sob pressão reduzida e a $0^{\circ}C$, o evaporador foi agitado e deixado à temperatura ambiente, até que fossem completados 60 minutos de secagem. O rendimento do processo foi de aproximadamente 90%.

Sendo, no caso, o sólido muito pouco solúvel no líquido de dopagem, a atividade foi incorporada superficialmente nos cristais.

Este processo pode, a priori, utilizar qualquer líquido, mas deve-se dar preferência àqueles que possuem um baixo ponto de ebulição e uma boa estabilidade na presença do agente oxidante forte, $Cr(VI)$. Por exemplo, tentativas de dopagem em solução aquosa a $0^{\circ}C$ e à temperatura ambiente mostraram-

-se ineficientes devido ao tempo necessário para a evaporação do solvente.

Além disso, verificou-se também que quanto menor a solubilidade do sólido no líquido usado na dopagem, mais superficialmente serão depositados os átomos radioativos nos cristais hospedeiros.

d - Preparo das amostras.

Após cada dopagem, amostras de aproximadamente 55 mg do material dopado eram encapsuladas em tubos de vidro de 2 mm de diâmetro interno e seladas sob ar. Somente algumas amostras dopadas por cocristalização a $T = 100^{\circ}\text{C}$ foram seladas sob vácuo ($P \leq 1$ militorr).

Cada tubo era então convenientemente marcado (com tinta a prova d'água), embrulhado em papel alumínio, marcado novamente e, por fim, vedado com fita adesiva transparente.

Todas as amostras rotuladas eram então agregadas ao seu conjunto e estocadas sob uma mistura de gelo e água em equilíbrio à pressão ambiente, até serem submetidas à radiação γ , conforme o programa pré-estabelecido.

2. Tratamentos Físicos do Sólido Dopado.

a - As irradiações com fotons gama.

Todas as amostras foram irradiadas com um irradiador de ^{60}Co Gammabeam 650, no Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), Seção de Dissimetria e Proteção Radiológica, em Piracicaba, S.P.

O modelo Gammabeam 650, tipo IR-31, é um irradiador construído pela Atomic Energy of Canada, Ltd., com atividade nominal de 29080 Ci em 19 de abril de 1974 (15738 Ci em janeiro de 1979).

Basicamente, este irradiador é constituído de 12 tubos metálicos para exposições, numerados no sentido horário e dispostos radialmente, formando um "cilindro" de diâmetro variável. Cada um destes 12 tubos expositores contém 3 cápsulas de ^{60}Co que são elevadas da blindagem de chumbo até a posi-

ção de irradiação (a posição de irradiação é considerada como a posição média das fontes, que fica situada a 32 cm acima da plataforma de irradiação) por meio de ar comprimido gerado por dois compressores de ar situados na base do aparelho, e de 12 tubos pneumáticos.

As amostras podem ser irradiadas através de exposições panorâmicas (amostras colocadas externamente ao "cilindro" formado pelos tubos de irradiação) ou em cavidade interna (amostras irradiadas na região interior do "cilindro" formado pelos tubos de irradiação). Em ambos os casos, as diferentes taxas de exposição (taxas de dose) podem ser obtidas através da combinação entre a abertura do círculo formado pelos tubos, que pode ser previamente selecionada entre 10 e 84 cm relação ao centro geométrico do irradiador, através de um sistema eletro-mecânico de rotação, e o número de tubos ativos selecionados para a exposição. Um estudo dosimétrico detalhado deste irradiador foi o objeto de uma tese recente (4).

As amostras de cromato de potássio dopado com ^{51}Cr foram posicionadas nas paredes internas de um recipiente apropriado (um frasco Dewar ou um bēquer, conforme o caso), que por sua vez foi colocado no centro da plataforma de irradiação, de modo que o sólido a ser irradiado ficasse em uma posição perpendicular e na mesma altura das fontes durante a exposição, ou seja, a 32 cm de altura em relação à plataforma de irradiação.

Para cada conjunto submetido à irradiação, as doses recebidas pelas amostras foram cumulativas, segundo uma programação prévia, e para as várias irradiações semelhantes manteve-se os mesmos parâmetros geométricos (distância, número e posições das fontes) usados durante a exposição do primeiro conjunto irradiado.

Os tempos de irradiação foram calculados para cada caso levando-se em conta a taxa de dose (MRad/h) escolhida, em função do número e da distância das fontes em relação ao eixo central do irradiador.

Para as irradiações feitas sob nitrogênio líquido (-196°C), gelo seco (-78°C) e sob uma mistura de gelo e água em equilíbrio (0°C) usou-se como recipiente, para conter as amostras, um frasco Dewar de 8 cm de diâmetro interno, enquanto que para as irradiações em $T > 0^{\circ}\text{C}$ usou-se um bēquer de mesmo

diâmetro envolvido em material isolante (fitas de asbestos), contendo glicerina (usada nas irradiações a 78°C) ou óleo Regal R&O 46 da Texaco (usado nas irradiações a 153°C).

Os banhos utilizados nas irradiações a $T > 0^{\circ}\text{C}$ foram preparados aquecendo-se a glicerina ou o óleo até a temperatura de interesse ($T = 78^{\circ}\text{C}$ e $T = 153^{\circ}\text{C}$, respectivamente), sob agitação magnética constante. Após sua estabilização, a temperatura foi monitorada periodicamente e era anotada após cada leitura, adotando-se o valor médio como o valor mais provável para este parâmetro. Os desvios assinalados ($T=78 \pm 1^{\circ}\text{C}$ e $T=153 \pm 5^{\circ}\text{C}$) indicam os desvios máximos observados durante todo o tempo de controle. As irradiações foram feitas à pressão ambiente.

Todas as amostras, após a dopagem, ficaram estocadas sob uma mistura de gelo e água em equilíbrio (0°C) até o momento de serem irradiadas. Após qualquer irradiação a $T \leq 0^{\circ}\text{C}$ as amostras ficaram estocadas na mesma temperatura de irradiação, até serem analisadas, enquanto que as amostras irradiadas em $T > 0^{\circ}\text{C}$ ficaram estocadas sob gelo e água. Em todos os casos, as amostras foram acondicionadas na temperatura de irradiação, pelo menos uma hora antes de serem expostas ao campo de radiação γ .

Alguns conjuntos receberam doses logarítmicas, de $1,0 \times 10^{-4}$ a $8,0 \text{ MRad}$, enquanto que outros foram irradiados com doses lineares de $1,0 \times 10^{-1}$ a $1,0 \text{ MRad}$. Em todos os conjuntos irradiados foi sempre separada uma amostra de controle, a qual possui o mesmo histórico das demais, incluindo os tratamentos físicos, mas que não foi irradiada (chamadas amostras 0 MRad).

b - Ativação térmica do sólido irradiado.

Alguns conjuntos de amostras ou amostras isoladas foram submetidos a tratamentos térmicos após a irradiação, segundo uma programação prévia. Foram feitos recozimentos isocrônicos e isotérmicos, além de recozimentos pulsados em $T = 150^{\circ}\text{C}$ e $T = 282^{\circ}\text{C}$, para amostras irradiadas e não-irradiadas e de históricos diferentes.

Os tratamentos térmicos até $T = 104^{\circ}\text{C}$ foram realizados em um

banho circulador Haake, modelo NB-22, com óleo Regal R&O 46 da Texaco, enquanto que para $T > 104^{\circ}\text{C}$ usou-se o forno de um cromatógrafo a gás Varian, modelo 1400. As temperaturas foram lidas com uma precisão de $\pm 1^{\circ}\text{C}$. Todas as amostras relativas a uma dada temperatura foram igualmente aquecidas.

Os recozimentos isotérmicos foram feitos a 150°C com um tempo variável entre $0 \leq t \leq 180$ min., enquanto que os isocrônicos foram efetuados entre $0 \leq T \leq 284^{\circ}\text{C}$, com um tempo de aquecimento constante de 60 minutos.

Em todos os casos, as amostras só eram colocadas sob aquecimento após uma perfeita estabilização da temperatura.

c - Outros tratamentos físicos.

Amostras dopadas por cocristalização e por evaporação do solvente e não irradiadas foram, separadamente, submetidas ainda à trituração, calor e/ou expostas à umidade, para se verificar quais seriam os efeitos destes agentes físicos, em conjugação, na distribuição das espécies de cromo detectada após a análise cromatográfica.

A trituração foi feita em almofariz e pistilo de porcelana perfeitamente limpos e secos, até que um pó bem fino fosse obtido.

Algumas das amostras, trituradas e não trituradas, foram então seladas sob ar, enquanto que outras foram colocadas, em tubos abertos, dentro de tubos de vidro maiores, contendo água destilada no seu interior, que foram em seguida selados. (Fig. III.3 - vide cap. III,3.c.)

Exceto as amostras que foram mantidas a 0°C até o momento da análise, todas as outras foram ativadas em $T = 150^{\circ}\text{C}$ ou $T = 282^{\circ}\text{C}$ e, em seguida, analisadas.

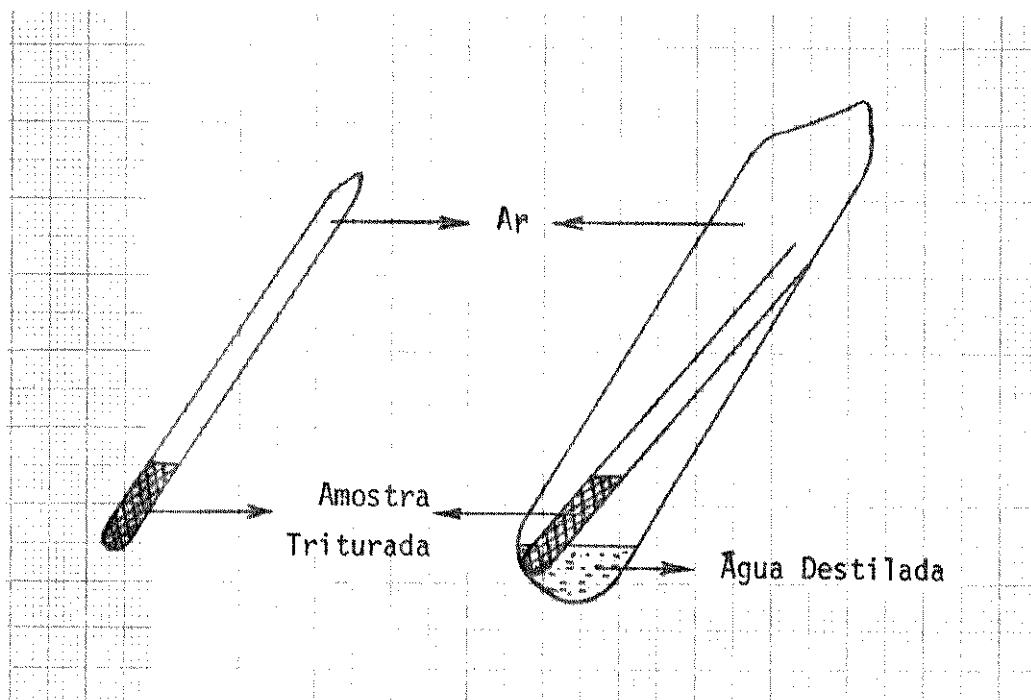


Figura III.3 - Encapsulamento das amostras usando no estudo da influência da trituração e/ou unidade e/ou calor na distribuição das espécies de ^{51}Cr .

3. As Análises Químicas.

As separações das espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr foram efetuadas por cromatografia de troca iônica, e cada fração eluída foi analisada medindo-se a atividade do cromo-51 em um analisador gama monocanal. O desvio médio relativo, $(\bar{d}/\bar{X}) \times 100$, dos resultados encontrados foi estimado em 3%, onde $\bar{d}$ é o desvio médio, $\bar{d} = (\sum |X_i - \bar{X}|)/N$, e $\bar{X}$ a média do conjunto de medidas.

a - A separação das espécies marcadas com ^{51}Cr .

As espécies de cromo em solução, marcadas com ^{51}Cr e especificadas como Cr(VI), Cr(III)-monômero, Cr(III)-dímero e Cr(III)-polímero (abre-

viadamente VI, M, D e P) foram separadas por meio de cromatografia de troca catiônica, usando-se a resina Bio Rad AG 50W-X8^(*) na forma H^+ , 100-200 mesh.

As colunas cromatograficas.

As colunas e as válvulas utilizadas na separação cromatográfica das espécies marcadas com ^{51}Cr foram totalmente desenvolvidas e construídas no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. (Fig. III.4).

Estas colunas foram empacotadas com 1,5 ml da resina Bio Rad AG 50W-X8 pré-tratada (úmida), medidas com uma proveta. Como suporte foram utilizados discos de polietileno poroso. O empacotamento foi feito adicionando-se uma suspensão da resina em água à coluna contendo cerca de 1,5 ml de $HClO_4$ 0,05M, sob vibrações laterais na coluna, para um perfeito assentamento da resina.

O pré-tratamento químico da resina de troca iônica.

A resina usada nas separações foi submetida a um pré-tratamento químico (modificado de Collins e Ackerhalt (6)). Este pré-tratamento foi feito da seguinte maneira:

(*) - A resina AG 50W é um trocador de ions fortemente ácido, composto de grupos de troca de ácido sulfônico ($\phi-SO_3^-H^+$) ligados ao polímero estireno-divinilbenzeno.

AG significa "Analytical Grade" e X8 indica que 8% das ligações cruzadas do divinilbenzeno foram incorporadas ao polímero antes da sua ligação com os grupos iônicos.

A variação do tamanho das partículas do copolímero seco é de 100 a 200 Mesh (unidade padrão americana), significando que o diâmetro das partículas estão compreendidos na faixa de 0,147 (100 Mesh) a 0,075 (200 Mesh) mm.

A fabricação da resina é feita pela Dow Chemicals e a purificação e distribuição da resina chamada AG é feita pela Bio Rad Laboratories.

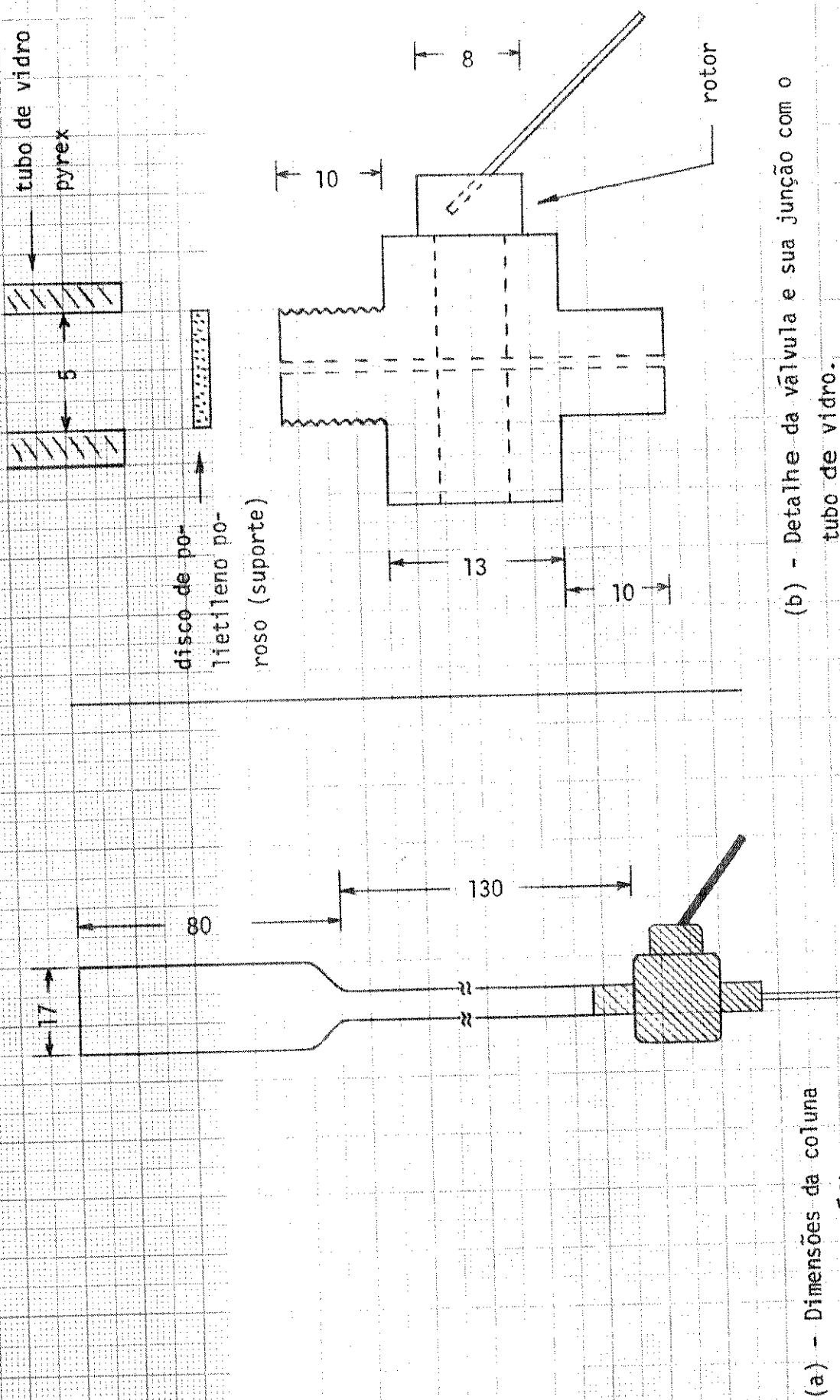


Figura III.4 - Sistema cromatográfico utilizado nas separações das espécies marcadas com ^{51}Cr (medidas em milímetros) (5).

Lavou-se ~300g da resina com água destilada por 3 vezes e, em seguida, adicionou-se a ela 300 ml de NaOH 1M (Matheson, Coleman & Bell, MC&B) sob agitação constante e 1,0 ml de peróxido de hidrogênio (perhydrol Merck, 30% v/v). Sob agitação magnética constante aqueceu-se a mistura até a temperatura atingir 50°C, quando então o aquecedor foi desligado e, ainda sob agitação, deixou-se o sistema resfriar lentamente até $T \approx 30^\circ\text{C}$ ($t \approx 100$ min.). Neste estágio e por decantação, lavou-se a resina dez vezes com porções de 50ml de NaOH 1M, agitando-se a mistura, cada vez, por 5 minutos. Observou-se um escurecimento da resina.

Procedeu-se, em seguida, à sua lavagem com água destilada (cerca de 5 vezes, $V_{\text{H}_2\text{O}} = 300$ ml) até que a fase líquida apresentasse valores de pH entre 8 e 9. Neste ponto o teste de peróxido na fase líquida (I^- em meio sulfúrico) resultou negativo. Caso seja detectado peróxido na água de lavagem, deve-se continuar lavando a resina com água até se eliminar toda a H_2O_2 , detectável com I^- .

A resina foi então tratada, sequencialmente e por 15 minutos, com 100 ml de solução 0,1M de HClO_4 e 100 ml de HClO_4 4M, pela ordem e sob agitação em ambos os casos e, logo a seguir, foi lavada com água destilada até pH 5-6 (3 lavagens com 300 ml de água foram suficientes) e estocada em um refrigerador com o dobro do seu volume de água destilada. Com este tratamento eliminam-se possíveis impurezas (agentes redutores) presentes na resina.

Pode ocorrer entretanto que a resina, durante o seu tempo de estocagem, sofra oxidação com traços de H_2O_2 não eliminada (i.e., não detectada com o teste do I^-), formando espécies redutoras que, durante a eluição (em meio ácido) poderiam reduzir Cr(VI) a Cr(III); além disso, traços de H_2O_2 adsorvidos na resina também poderiam provocar a redução do Cr(VI) durante a eluição da amostra.

Assim, para evitar estas reações colaterais indesejáveis durante a separação das espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr (lembrar que trabalha-se com ultra-micro quantidades de ^{51}Cr) e para assegurar um maior grau de reprodutibilidade dos resultados analíticos, submeteu-se ainda a resina a um outro tratamento (na coluna), momentos antes da injeção das amostras. Este tratamento adicio-

nal consiste em passar 0,5 ml de uma solução 0,2M de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ através da coluna cromatográfica e eluir o Cr(VI), na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, com 10,0 ml de HClO_4 0,05M.

A dissolução das amostras.

As amostras foram dissolvidas em uma solução de dissolução contendo 0,005M de $\text{Cr}_n(\text{III})^{(*)}$ total em HClO_4 0,05M, segundo a sugestão de Collins e Ackerhalt (6). Verificou-se em estudos de cromatos irradiados com neutrons que a dissolução destes compostos em pH baixo confere à análise química, resultados mais reprodutíveis (2).

A presença de espécies de cromo inativo no estado de oxidação III na solução de dissolução tem como função evitar a adsorção dos ions de cromo na resina e nas paredes de vidro das colunas cromatográficas, além de servir como indicador durante a eluição das espécies pois, durante a eluição do Cr(VI), a presença de uma banda verde retida no topo da coluna indica que as espécies de Cr(III) não estão sendo eluídas.

Assim sendo, preparou-se uma solução estoque de $\text{Cr}_n(\text{III})$ (~0,1M) dissolvendo-se 11 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (Merck-P.A.) em 250 ml de água destilada e refluxando-se a solução por 6 horas (7, 8). A partir desta solução estoque foi preparada a solução de dissolução mencionada acima.

As amostras de K_2CrO_4 (~55mg) foram dissolvidas em 7,00ml (medidas com pipeta graduada de 10,00 ml) da solução de dissolução. Destes, 4,00 ml (medidos com pipeta graduada de 5,00ml) foram injetados na coluna e os restantes 3,00 ml, guardados como padrão.

O pH da solução de dissolução foi medido antes e depois da adição do K_2CrO_4 em um medidor de pH, com precisão de $\pm 0,1$ unidades. Os resultados encontrados mostram que antes da adição do cromato o pH era 1,4 e depois 2,3.

(*) - $\text{Cr}_n(\text{III})$ indica que a solução contém as espécies $\text{Cr}(\text{III})\text{M}$, $\text{Cr}(\text{III})\text{D}$ e $\text{Cr}(\text{III})\text{P}$ em equilíbrio (7,8); $\text{Cr}(\text{III})$ total está indicando que a concentração de 0,005M engloba todas as espécies.

Adotou-se e fixou-se o uso desta solução de dissolução porque verificou-se que a utilização de diferentes soluções de dissolução produzem resultados diferentes nas percentagens relativas de ^{51}Cr encontrados após a análise. Esta verificação foi feita usando-se cristais dopados por cocristalização e por evaporação do solvente (vide cap. III, 3.c.).

O uso do HClO_4 como eluente é justificado por ser o ion ClO_4^- bastante inerte. (i.e., agente não complexante).

O procedimento analítico.

Após dissolvidas apropriadamente, alíquotas das soluções das amostras foram injetadas na coluna e eluidas com soluções de HClO_4 e HCl . As frações foram recolhidas em tubos de vidro de 20ml de capacidade, adequados para a contagem da radioatividade. O programa de eluição seguido

Volume (ml)	Eluente	Fração eluída
14,0	HClO_4 0,05M	Cr(VI), como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
18,0	HClO_4 4M	Cr(III)-monômero
18,0	HCl 5M	Cr(III)-dímero

foi proposto por Collins e Ackerhalt (6).

A fração Cr(III)-polímero fica retida na coluna. Aqui, por questão de tempo e maior flexibilidade operacional, ao invés de se adotar os procedimentos usuais descritos na literatura para a eluição da fração polimérica (deixar a resina em contato com HCl 5M por 24 horas e então passar 18,0 ml de HCl equimolar através da coluna (9,10)), optou-se por recolher cuidadosamente a resina no frasco de contagem para posterior determinação da sua atividade.

Em todos os tubos, os volumes de líquido neles contidos foram ajustados a 18,0 ml, incluindo o do padrão e o da fração Cr(III)P, que tiveram seus volumes elevados com água destilada.

Antes das atividades das frações serem medidas, todos os tubos eram agitados para homogeneização.

b - As medidas de radioatividade.

O ^{51}Cr é um radionuclídeo muito conveniente para se medir a sua atividade porque, em geral, obtém-se ^{51}Cr com uma alta pureza radioisotópica e radionuclídica.

O ^{51}Cr decai por captura eletrônica para o ^{51}V com uma meia vida de 27,70 dias (11), sendo que 90% destes eventos levam o ^{51}Cr diretamente ao estado fundamental do ^{51}V , com a emissão de 752 KeV (12) de energia, na forma de eletrons Auger ou ftons pouco energéticos (Raios-X), os quais geralmente não são utilizados nas contagens de radioatividade. Por outro lado, 10% dos eventos de decaimento ocorrem via estado $5/2^-$ do ^{51}V que, ao decair para o estado fundamental, emite ftons γ de 0,320 MeV. Esta radiação é a mais adequada e conveniente para medir o decaimento do ^{51}Cr .

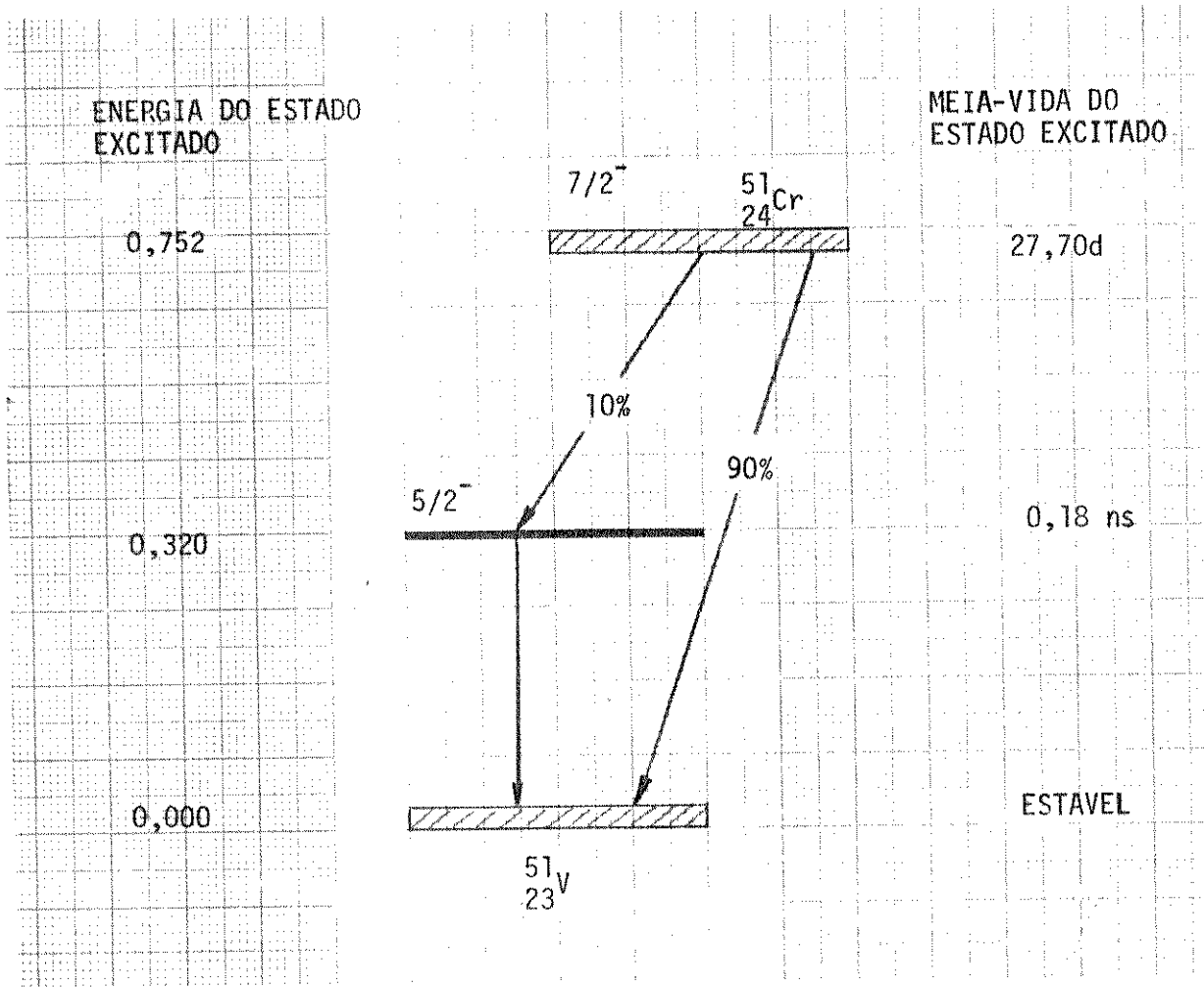


Fig. III.5 - Esquema de decaimento do $^{51}\text{Cr}(11)$

As medidas de radioatividade foram feitas em um analisador gama automático (monocanal) Philips PW 4520, conjugado a um detetor de cintilação sólido de NaI(Tl) 3x3", tipo poço, envolvido em blindagem de chumbo e acoplado a uma impressora para o registro das contagens.

O espectro gama do ^{51}Cr foi obtido (Fig. III.6) e a partir dele determinou-se as condições de medidas para este radioisotopo a serem adotadas em trabalho de rotina. Tais condições de operação são:

Atenuação = $X = 4,0$; $Y = 0,5$.

Nível Inferior = Posição 4,50.

Janela = Posição 4,00.

Voltagem = 800 Volts.

Cada fração foi contada 3 vezes consecutivas utilizando-se o modo de contagem diferencial (somente pulsos com uma amplitude entre os limites inferior e superior são contados) e, para cada contagem o ruído de fundo (background) foi descontado automaticamente pelo analisador e impresso em seguida em contagens por minuto (cpm). O tempo de contagem utilizado foi de 1 ou 2 minutos, conforme a atividade da amostra.

O rendimento (%) de cada espécie foi calculado através da expressão $R_x (\%) = (A_x / \Sigma A) \times 100$, onde R_x é o rendimento da espécie (VI, M, D ou P) sob consideração, A_x é a atividade corrigida (cpm) da espécie X de uma certa amostra, e ΣA é o somatório das atividades, corrigidas, das várias frações de uma determinada amostra (cpm).

Correção das constantes das frações Cr(III)P.

As espécies de cromo designadas por Cr(III)P ficam retidas na resina, que por sua vez fica depositada no fundo do frasco de contagem. Desta forma, a eficiência de contagem destas frações é diferente das demais, cujas atividades

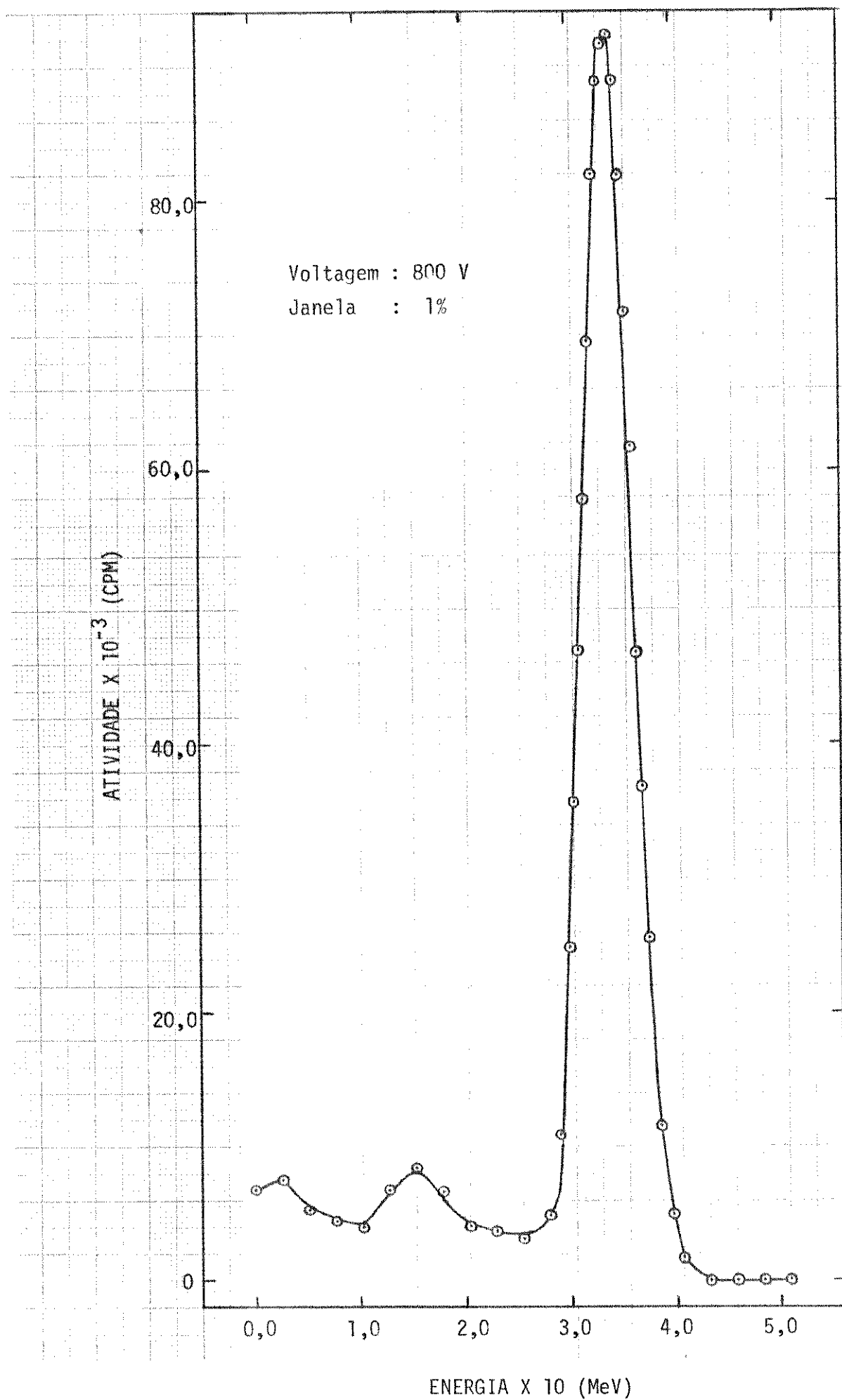


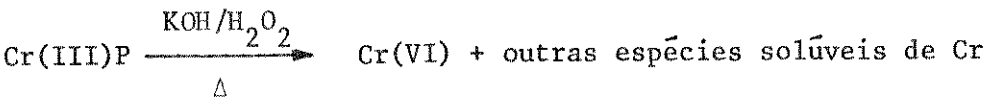
Figura III.6 - Espectro de energia do ^{51}Cr obtido com o analisador gama automático Philips 4520.

estão uniformemente distribuídas por todo o volume de líquido. Devido a este fato torna-se imperativo corrigir as contagens das frações polímero, de modo que os resultados finais não se mostrem distorcidos.

O fator de correção para estas frações foi calculado utilizando-se 7 amostras dopadas por cocrystalização ($T=100^{\circ}\text{C}$) e irradiadas com doses entre $1,0 \times 10^{-4}$ e $6,0$ MRad. Usou-se este intervalo de dose tão amplo para se levar em conta todos os fatores que as amostras estão sujeitas em todo o intervalo de dose. O procedimento adotado foi o seguinte.

Após a separação e contagem das frações Cr(III)P, retirou-se com muito cuidado os líquidos sobrenadantes à resina, transferindo-os para outros frascos de contagem e completando os volumes a $18,0$ ml.

À resina restante em cada tubo, adicionou-se $1,5\text{ml}$ de KOH 4M (Carlo Erba, RPE/ACS) e 6 gotas de H_2O_2 a 30% v/v (perydrol-Merck), aquecendo-os até a reação



se completar. A coloração amarela (CrO_4^{-2}) que se forma indica a ocorrência da reação acima descrita. Cada frasco foi novamente contado, e uma síntese dos resultados obtidos é indicado na tab. III.3.

Tabela III.3 - Cálculo do fator de correção das contagens referentes à fração Cr(III)P.

DOSE RECEBIDA (MRad)	CONTAGEM INICIAL (falsa) (cpm)	CONTAGEM APÓS O TRA- TAMENTO		Σ (cpm)	ERRO (%)	FATOR DE MUL- TIPLI- CAÇÃO
		SOBRE- NADANTE (cpm)	RESINA TRATADA (cpm)			
$1,0 \times 10^{-4}$	5937	41	4680	4721	-25,8	0,80
$3,0 \times 10^{-4}$	5485	8	4251	4259	-28,7	0,78
$3,0 \times 10^{-3}$	6009	7	4655	4662	-28,9	0,78
$1,0 \times 10^{-2}$	4428	10	3427	3437	-28,8	0,78
$1,0 \times 10^{-1}$	4756	24	3630	3654	-30,2	0,77
1,0	3154	23	2411	2434	-29,6	0,77
6,0	3146	19	2352	2371	-32,7	0,75

Os fatores de multiplicação encontrados foram submetidos ao teste estatístico Q (13) ao nível de confiança, onde todos os valores encontrados foram aceitos. Com esta segurança determinou-se que o valor médio destes fatores, $\bar{F} = 0,78$, representa bem o seu valor real.

Considerando-se $\bar{F}$ calculou-se o desvio padrão do conjunto ($s = 0,02$) e, usando-se a distribuição de Student, determinou-se que a média verdadeira (valor verdadeiro) do fator de multiplicação, μ_F , deve estar entre os valores $0,78 \pm 0,02$, com 99% de probabilidade. Assim, com esta segurança, todos os valores de Cr(III)P foram corrigidos pelo fator 0,78.

c) Variáveis que afetam a distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr .

Verificou-se que a distribuição das várias espécies do cromo marcadas com ^{51}Cr (VI, M, D, P), observadas após a dissolução das amostras de K_2CrO_4 dopadas com ^{51}Cr , pode ser bastante afetada por diversos fatores físicos e químicos.

Um dos fatores químicos de fundamental importância na análise destas espécies é a solução utilizada na dissolução dos cristais pois, dependendo dela e do método de dopagem utilizado, diferentes valores podem ser encontrados para as quantidades relativas de Cr(VI), Cr(III)M, Cr(III)D e Cr(III)P, (vide tab. III.4).

Para as amostras cocrystalizadas observou-se que a presença de Cr_n (III) como carregador na solução de dissolução estabiliza a distribuição das espécies de cromo, independentemente da concentração e do ácido utilizados nos testes. Quando se usa HClO_4 0,05M como solução de dissolução, sem carregador, ocorre a formação de uma maior quantidade de dímero às expensas da fração monômero, enquanto que as frações VI e P quase não se alteram; o comportamento é similar, mesmo quando a concentração do ácido é dobrada. O uso de água como solvente para os cristais dopados de K_2CrO_4 altera totalmente a distribuição das espécies de cromo, possivelmente como consequência do pH elevado da solução.

Observa-se também que, para os sólidos cocrystalizados de um modo geral, em pH baixo ($\text{pH} < 2,5$), as frações VI e P não são muito afetadas pela

Tabela III.4 - Variação da distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr para diferentes soluções de dissolução. As amostras não sofreram irradiação γ nem aquecimento.

SOLUÇÃO DE DISSOLUÇÃO	AMOSTRA (*)	pH (a) (**)	pH (d)	%VI	%M	%D	%P
HNO_3 1,6M + Cr_n (III) 0,005M	CPC	0,8	1,3	1,0	43,2	46,3	9,4
HClO_4 0,05M + Cr_n (III) 0,005M	CPC	1,4	2,3	0,9	43,9	45,0	10,3
HClO_4 0,1M + Cr_n (III) 0,005M	CPC	0,7	1,5	1,2	43,0	46,2	9,7
HClO_4 0,05M	CPC	1,2	2,1	1,6	37,2	52,1	9,1
HClO_4 0,1M	CPC	0,5	1,6	1,1	37,0	53,2	8,7
H_2O	CPC	5,9	9,2	3,3	20,5	57,2	19,0
HNO_3 1,6M + Cr_n (III) 0,005M	CPS	0,8	1,3	7,4	29,9	48,3	14,4
HClO_4 0,05M + Cr_n (III) 0,005M	CPS	1,4	2,3	6,3	37,6	35,5	20,6
HClO_4 0,1M + Cr_n (III) 0,005M	CPS	0,7	1,5	7,5	34,4	43,1	15,1
HClO_4 0,05M	CPS	1,2	2,1	5,9	29,4	49,5	15,3
HClO_4 0,1M	CPS	0,5	1,6	5,7	26,8	52,4	15,1
H_2O	CPS	5,9	9,2	6,9	22,9	48,7	21,6

(*) - As amostras utilizadas nesta experiência foram dopadas por cocristalização (CPC) a partir de $T = 70^\circ\text{C}$ e por evaporação do solvente (dopagem superficial, CPS) à $T = 0^\circ\text{C}$.

(**)- pH (a) = pH da solução de dissolução antes da dissolução do K_2CrO_4 .

pH (d) = pH da solução final, após a dissolução do K_2CrO_4 .

solução de dissolução, mas que as frações M e D podem se alterar bastante se $\text{Cr}_n(\text{III})$ não for usado como carregador.

As amostras dopadas superficialmente, por outro lado, mostram-se muito mais sensíveis à solução de dissolução que as cocrystalizadas, pois os resultados encontrados são os mais variados. Pelos dados listados na tab. III.4, parece que existe uma similaridade razoável, somente entre os resultados obtidos com HClO_4 0,05M e 0,1M.

É razoável pensar que o pH na interface dos cristais com a solução, durante o processo químico de dissolução do sólido, é diferente (maior) que o do restante da solução e sob este aspecto pode-se esperar o comportamento apresentado pelas amostras dopadas por evaporação do solvente, pois a atividade, nestes casos, é depositada na superfície dos cristais. Nas dopagens por cocrystalização a atividade está localizada mais no interior dos cristais (14) e por esta razão, talvez, o distúrbio provocado pela solução de dissolução seja menor.

Um comportamento parecido é também observado quando amostras similares são trituradas e/ou submetidas à uma atmosfera de vapor de água e/ou aquecidas (vide tab. III.5). Surpreendentemente as amostras cocrystalizadas são pouco sensíveis ao processo de trituração, mesmo quando submetidas a um aquecimento posterior. Os resultados indicam também que estas amostras sofrem uma pequena alteração na composição das espécies em solução, somente quando aquecidas a 150°C sob vapores de água, e sugerem que neste caso, a trituração é um fator que acentua esta alteração.

As amostras dopadas superficialmente, por outro lado, mostraram-se também muito sensíveis a estes processos físicos e/ou químicos, porquanto os resultados apresentados, mais uma vez, são bem variados (tab. III.5).

Para explicar tais fenômenos razoavelmente deve-se considerar novamente a distribuição da atividade nos cristais dopados. Os cristais cocrystalizados, por exibirem a atividade distribuída no seu interior, se fragmentados, continuariam a mostrar o mesmo comportamento, porquanto a ruptura do retículo, além de alguns defeitos, geraria tão somente muitos outros cristais menores, com características similares às dos que lhes deram origem. Por outro lado, se a dopagem é superficial, os cristais, ao serem triturados, formariam vários fragmen-

Tabela III.5 - Variação da distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr com a trituração, umidade e/ou aquecimento do sólido dopado.

As amostras não sofreram irradiação γ

AMOSTRA (*)	TRATAMENTO (**)	%VI	%M	%D	%P	AMOSTRA (*)	TRATAMENTO (**)	%VI	%M	%D	%P
CPC	Δ_0 (NT)	0,9	43,9	44,9	10,3	CPS	Δ_0 (NT)	6,3	37,5	35,5	20,6
CPC	Δ_0 (T)	1,9	44,8	42,9	10,4	CPS	Δ_0 (T)	11,2	48,9	29,0	10,9
CPC	Δ_{150}^{1h} (NT)	23,1	21,3	43,5	12,1	CPS	Δ_{150}^{1h} (NT)	10,6	24,9	38,1	26,4
CPC	Δ_{150}^{1h} (T)	21,4	22,3	44,0	12,3	CPS	Δ_{150}^{1h} (T)	31,6	24,6	32,3	11,5
CPC	Δ_{282}^{1h} (NT)	88,9	1,7	4,4	5,0	CPS	Δ_{282}^{1h} (NT)	60,8	2,5	18,4	18,3
CPC	Δ_{282}^{1h} (T)	87,7	2,1	5,7	4,5	CPS	Δ_{282}^{1h} (T)	78,7	4,1	10,4	6,8
CPC	(U) Δ_{150}^{1h} (NT)	27,0	16,2	40,4	16,5	CPS	(U) Δ_{150}^{1h} (NT)	31,2	5,8	36,8	26,2
CPC	(U) Δ_{150}^{1h} (T)	22,1	13,3	34,7	29,9	CPS	(U) Δ_{150}^{1h} (T)	18,5	11,9	22,4	47,1

(*) - As amostras utilizadas nesta experiência foram dopadas por cocristalização (CPC) a partir de 70°C e por evaporação do solvente (dopagem superficial, CPS) a $T = 0^\circ\text{C}$.

(**) - Códigos usados para descrever os tratamentos físicos submetidos às amostras:

Δ - Simboliza aquecimento - o subscrito indica a temperatura e o superscrito o tempo de aquecimento.

(T)- Significa que a amostra foi triturada e (NT) que ela não foi triturada.

(U)- Indica que a amostra foi submetida a um ambiente contendo vapor de água.

tos, menores contendo uma grande quantidade de dopante e inúmeros outros quase sem atividade.

Esta suposição, se verdadeira, explicaria os resultados encontrados, porquanto a interação do dopante com o solvente seria desigual nos dois casos considerados. Os cristais cocrystalizados, triturados ou não, por serem similares, sofreriam uma ação mais uniforme do solvente, enquanto que as amostras dopadas superficialmente se comportariam de modo irregular, gerando diferentes gradientes de concentração de ^{51}Cr na região de dissolução (interface dos cristais). Este comportamento estaria sendo refletido na insensibilidade do sólido cocrystalizado e a variação das composições das espécies de ^{51}Cr apresentada pelo sólido dopado por evaporação do solvente.

Obviamente isto não explica o porque do aumento da retenção (%Cr(VI)) e a diminuição das quantidades relativas das outras frações, mas deve-se considerar que ninguém sugeriu ainda mecanismos para explicar tais fenômenos e que estas experiências não buscam explicações detalhadas para estes fatos, por não serem o objetivo desta tese.

Da mesma forma, a ação da umidade observada sobre estes sólidos (tab. III.5) requer ainda uma interpretação que não é possível ser sugerida com os dados de que se dispõem no momento. Neste sentido, para ambos os casos, faltam elementos essenciais para uma discussão mais aprofundada no assunto, sendo necessárias a realização de várias outras experiências mais detalhadas e precisas.

Observou-se também que os cristais dopados por cocrystalização e irradiados com doses logarítmicas de radiação γ apresentavam, quando aquecidos a 150°C por uma hora, uma inflexão nas curvas (ou uma alteração mais sensível nos valores das tangentes) Rendimento vs $-\log|\text{DOSE}|$, no ponto correspondente à dose $3,0 \times 10^{-2}$ MRad e que somente cristais assim dopados mostraram tal comportamento (vide cap. IV).

Como a exposição das amostras a doses γ logarítmicas, situadas no intervalo 0 - 8 MRad, exigiram uma variação drástica na velocidade de emissão de energia (Taxa de Dose), suspeitou-se inicialmente que este parâmetro seria de relevância neste estudo e o responsável pelo comportamento das curvas acima men-

cionado.

Por esta razão irradiou-se algumas amostras dopadas por cocris-
talização ($T = 70^{\circ}\text{C}$) com doses idênticas, mas com diferentes Taxas de Dose,
(vide fig. III.7,8 e 9 e tab. III.6) e verificou-se realmente a existência de
uma variação no rendimento das espécies de cromo com a Taxa de Dose quando es-
tas amostras sólidas eram irradiadas e aquecidas a 150°C , antes da análise.

Tabela III.6 - Verificação da influência da Taxa de Dose na distribuição das es-
pécies marcadas com ^{51}Cr .

Amostras dopadas por cocrystalização ($T = 70^{\circ}\text{C}$)

DOSE (MRad)	-Log DOSE	TD (*) (kRad x h ⁻¹)	NÚMERO DE FONTES	%VI	%M	%D	%P
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	24,0	3	39,6	18,7	32,7	9,0
		85,5	6	39,4	14,9	35,8	10,8
		192,0	6	38,8	14,8	35,6	10,8
		580,0	6	39,3	12,9	37,2	10,6
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	24,0	3	47,0	16,6	29,1	7,4
		85,5	6	46,6	14,7	30,2	8,5
		192,0	6	46,5	12,9	31,6	9,0
		580,0	6	47,5	11,7	31,9	8,9
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	85,5	6	54,4	12,3	26,1	7,3
		192,0	6	54,7	10,7	26,9	7,7
		580,0	6	50,7	10,1	30,7	8,5

(*) - TD significa Taxa de Dose ou velocidade de emissão de energia ("dose rate").

Entretanto, como somente o sólido cocrystalizado, quando irradiado e aquecido apresenta estas alterações (amostras mantidas a 0°C ou aquecidas a 282°C não exibem estas inflexões nas curvas Rendimento vs $-\log|\text{DOSE}|$; vide cap. IV), pode-se pensar também que fatores térmicos estariam agindo sobre o sistema $\text{K}_2\text{CrO}_4/^{51}\text{Cr}$ e que eles seriam, talvez, mais relevantes que aqueles possivelmente devidos à variação da Taxa de Dose.

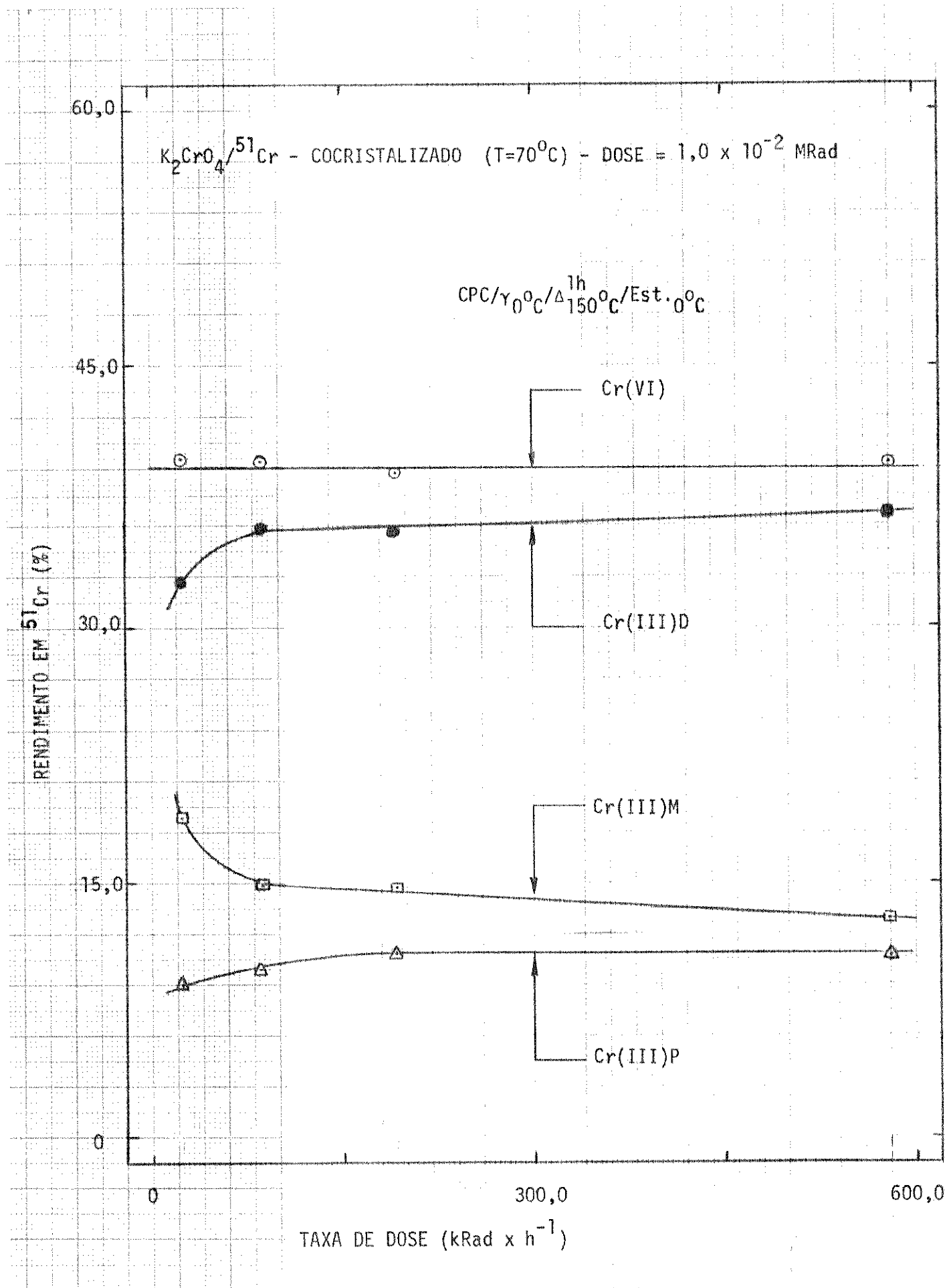


Figura III.7 - Influência da Taxa de Dose na distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr .
Dose = $1,0 \times 10^{-2}$ MRad.

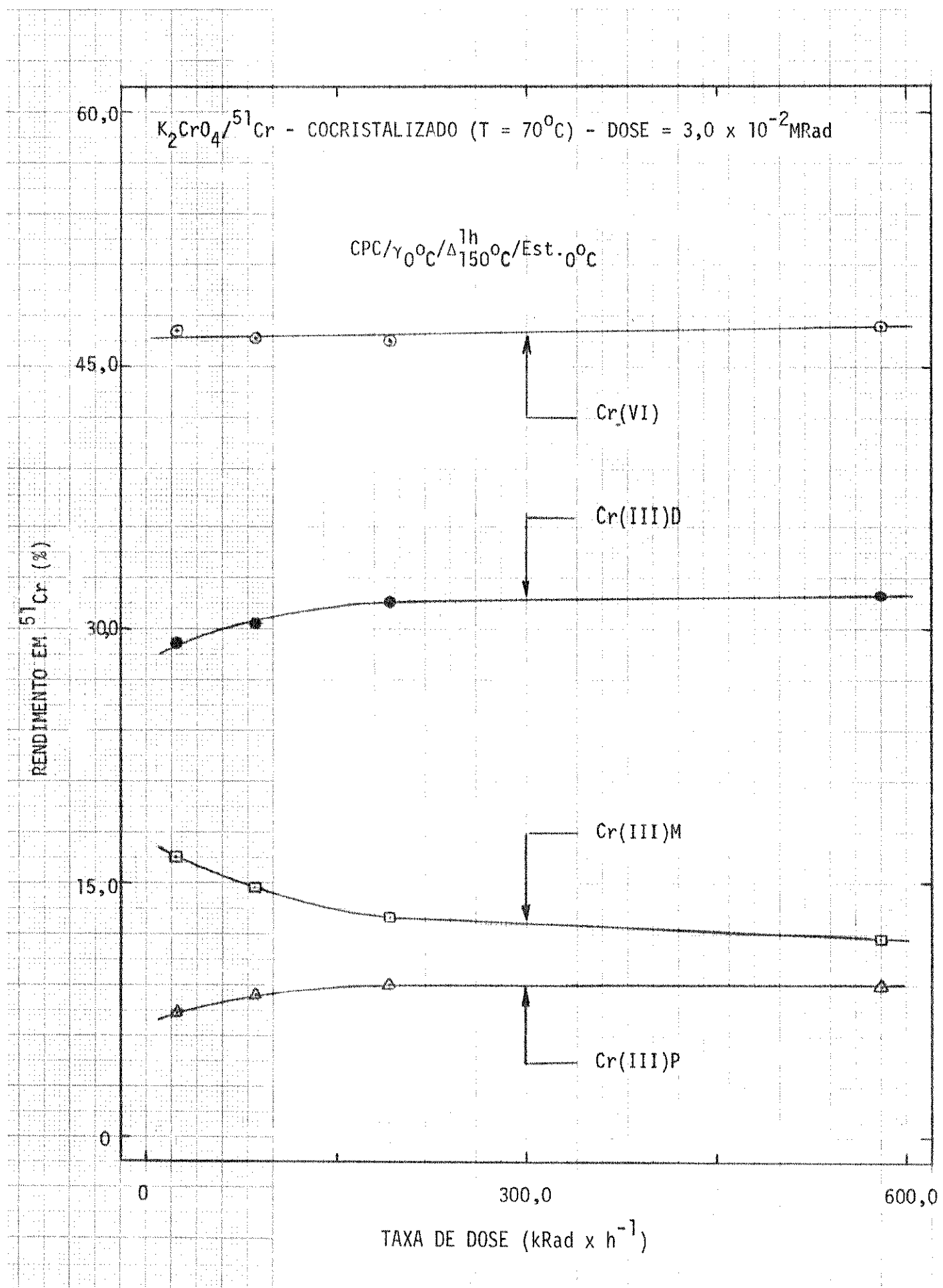


Figura III.8 - Influência da Taxa de Dose na distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr .
Dose = $3,0 \times 10^{-2}$ MRad.

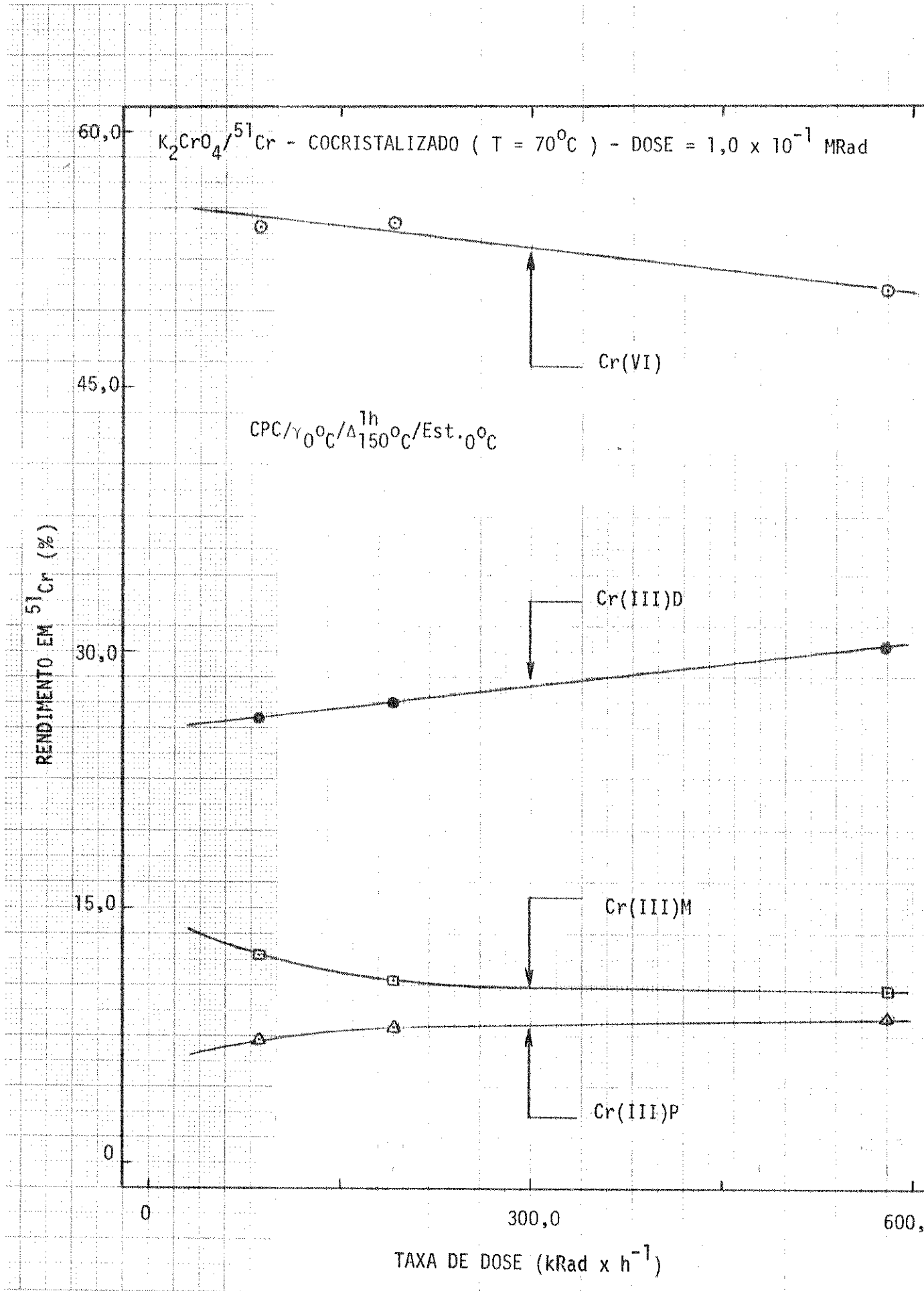


Figura III.9 - Influência da Taxa de Dose na distribuição da espécies marcadas com ^{51}Cr .
Dose = $1,0 \times 10^{-1}$ MRad.

Tabela III.7 - Distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr em amostras dopadas por cocristalização ($T = 100^{\circ}\text{C}$) e irradiadas com fotons γ .
Temperatura de irradiação = 0°C ; amostras sob ar.

DOSE (MRad)	$-\log \text{DOSE} $	pH = 7,7				pH = 2,3			
		%VI	%M	%D	%P	%VI	%M	%D	%P
0	-	3,2	9,8	47,3	39,7	2,6	13,1	65,1	19,3
$8,5 \times 10^{-5}$	4,07	3,0	10,3	47,8	39,0	2,9	13,5	65,1	18,5
$3,0 \times 10^{-4}$	3,52	3,1	10,3	48,2	38,4	3,0	13,1	64,9	19,1
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	3,6	10,3	48,4	37,7	-	-	-	-
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	4,6	9,9	48,9	36,6	4,7	12,8	64,6	18,0
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	7,4	8,7	47,9	36,0	7,9	12,4	62,3	17,4
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	11,0	9,6	44,8	34,6	-	-	-	-
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	14,7	9,9	42,7	32,7	15,9	11,9	56,3	16,8
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	21,4	8,5	38,5	31,7	-	-	-	-
1,0	0,00	28,8	9,0	34,4	27,8	29,4	11,1	45,3	13,1
6,0	-0,78	48,7	6,3	25,3	19,7	48,9	9,3	31,6	10,3
8,0	-0,90	-	-	-	-	53,6	8,0	28,5	10,0

Tabela III.8 - Distribuição das espécies marcadas com ^{51}Cr em amostras dopadas por cocrystalização ($T = 100^{\circ}\text{C}$) e irradiadas com fotons γ .
Temperatura de irradiação = 0°C ; amostras sob vácuo.

DOSE (MRad)	$-\log \text{DOSE} $	pH = 8,0				pH = 2,3			
		%VI	%M	%D	%P	%VI	%M	%D	%P
0	-	3,0	9,7	47,8	39,5	2,8	12,6	64,3	20,2
$8,5 \times 10^{-5}$	4,07	3,5	8,7	48,2	39,6	2,9	12,3	63,1	21,7
$3,0 \times 10^{-4}$	3,52	3,8	9,5	47,7	39,0	3,1	13,0	63,6	20,9
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	4,2	9,7	47,0	39,1	-	-	-	-
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	5,3	-	-	-	5,2	12,4	61,8	20,6
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	8,4	-	-	36,9	-	-	-	-
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	-	-	-	-	12,9	11,4	56,5	19,2
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	16,4	8,3	41,0	34,3	-	-	-	-
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	-	-	-	-	23,0	10,9	48,6	17,5
1,0	0,00	30,9	6,4	34,9	27,8	-	-	-	-
2,0	-0,30	-	-	-	-	37,6	9,9	38,0	14,5
6,0	-0,78	51,0	4,9	23,9	20,2	-	-	-	-
8,0	-0,90	-	-	-	-	53,9	8,0	27,0	11,2

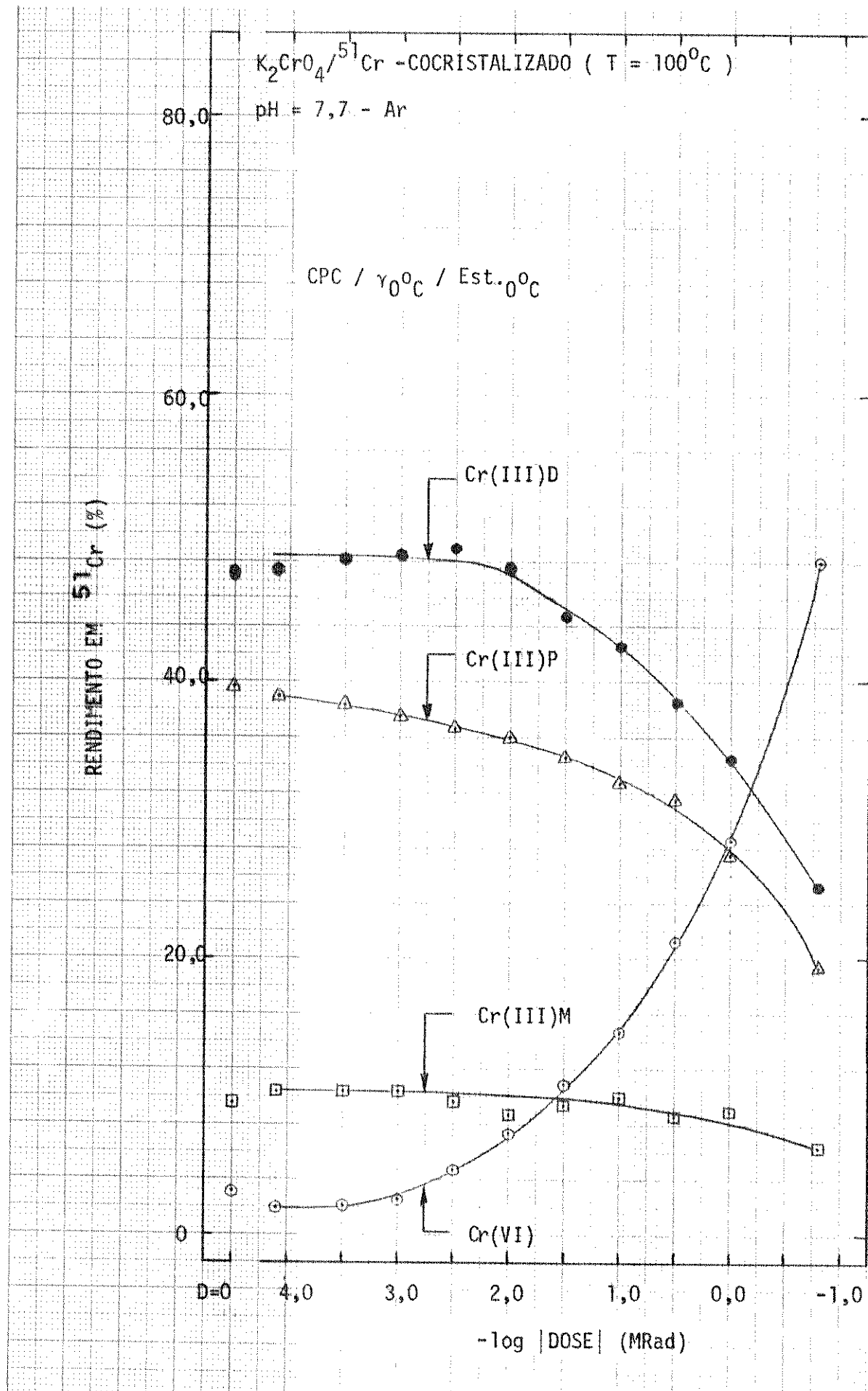


Figura III.10 - Distribuição das espécies de cromo em $K_2CrO_4/^{51}Cr$, irradiado com fotons γ a $0^{\circ}C$.

pH = 7,7 / Ar

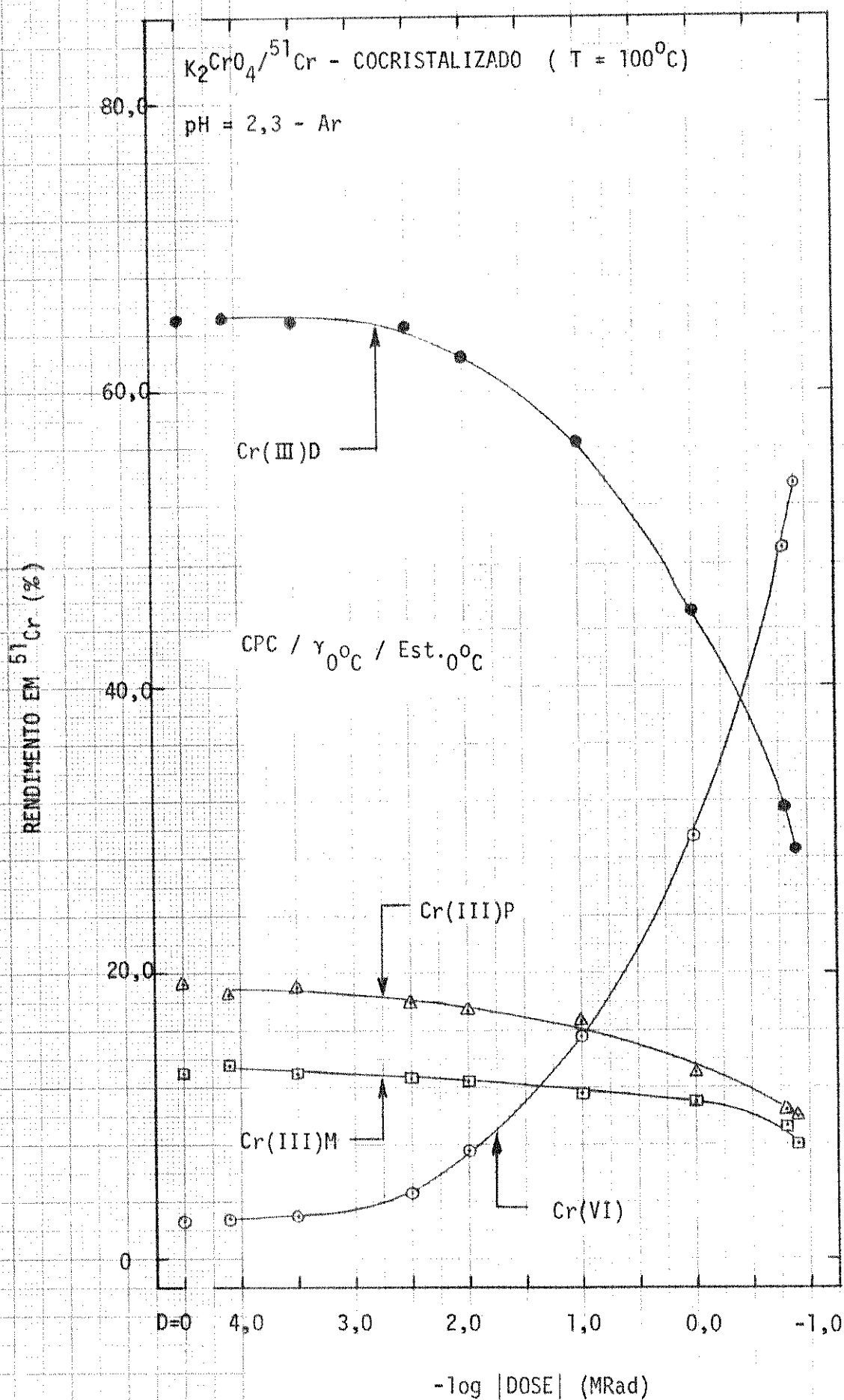


Figura III.11 - Distribuição das espécies de cromo em $K_2CrO_4/^{51}Cr$, irradiado com fotons γ a $0^{\circ}C$.
 pH = 2,3 / Ar

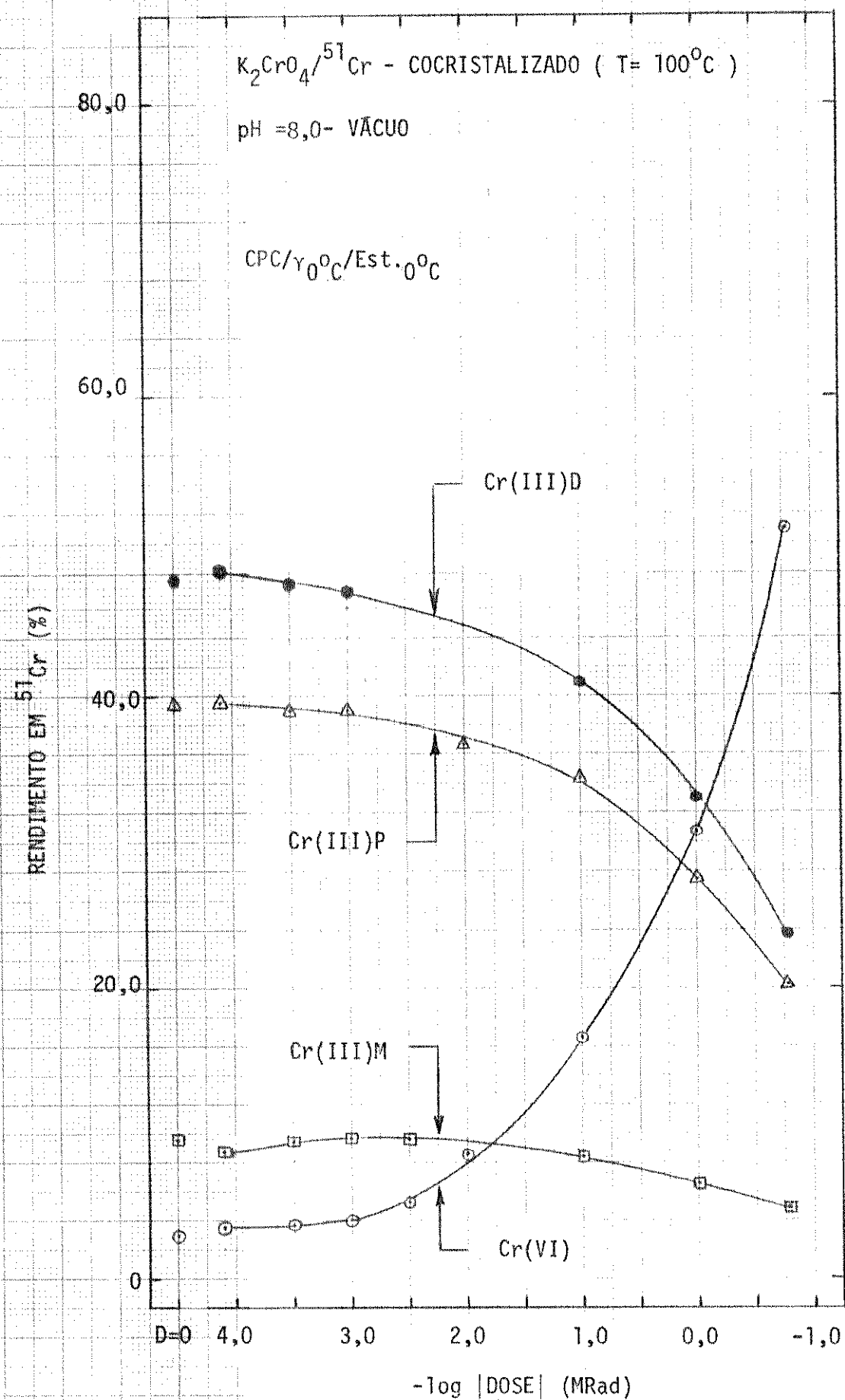


Figura III.12 - Distribuição das espécies de cromo em $K_2CrO_4/^{51}Cr$, irradiado com fotons γ a $0^{\circ}C$.
 $pH = 8,0$ / VÁCUO

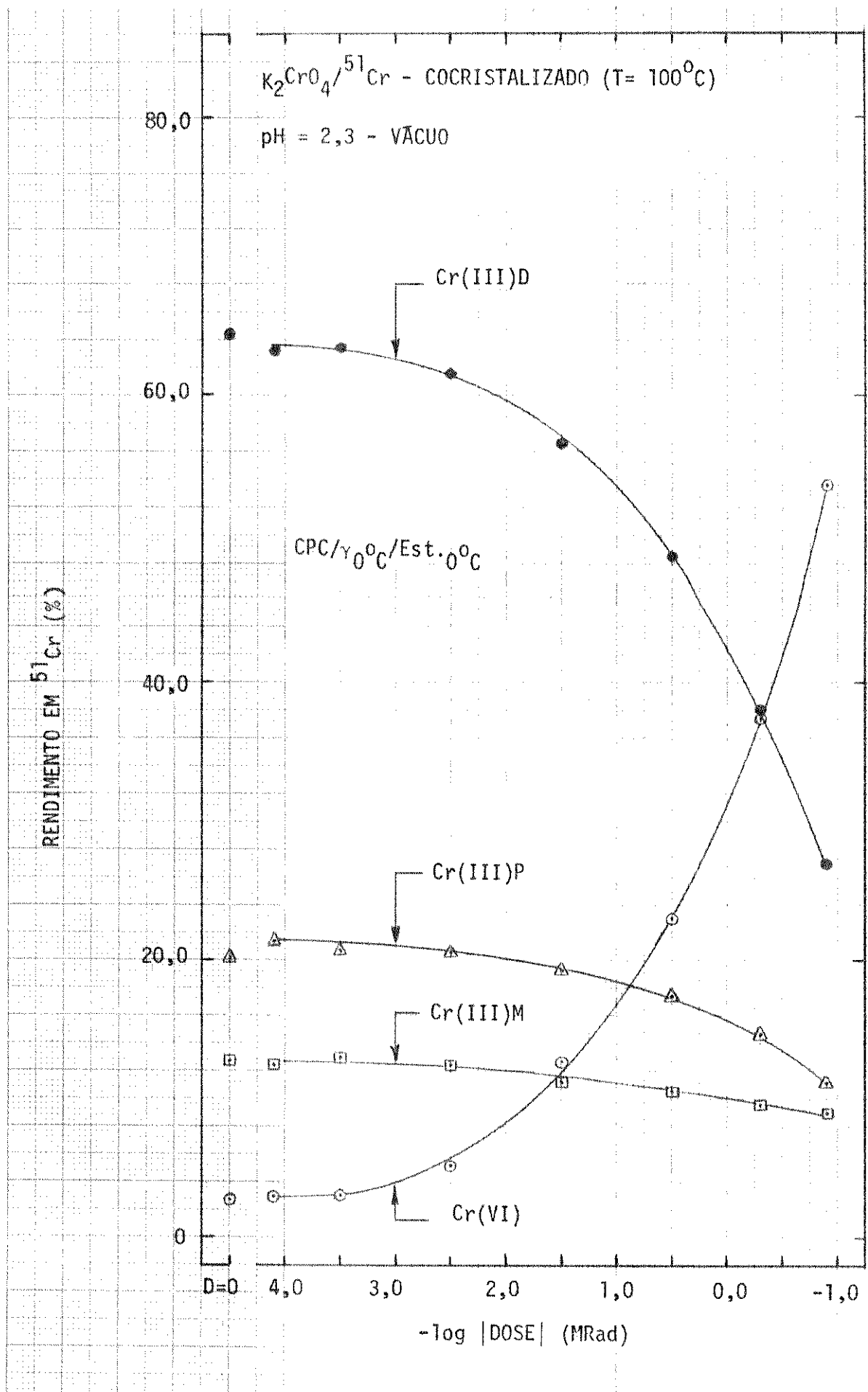


Figura III.13 - Distribuição das espécies de cromo em $K_2CrO_4/^{51}Cr$, irradiado com fotons γ a $0^\circ C$.
pH = 2,3 / VÁCUO

Para finalizar, estudou-se ainda o efeito do pH (da solução de cromato injetada na coluna) e do ambiente gasoso ao redor do sólido, na distribuição das espécies de cromo marcadas, quando várias amostras cocrystalizadas ($T = 100^{\circ}\text{C}$) eram irradiadas com fotons γ , a 0°C (tab. III.7 e 8 ; fig. III. 10, 11, 12 e 13).

Os resultados indicam que a distribuição das espécies não é alterada pela presença ou ausência de ar ao redor dos cristais durante a irradiação, mas é bastante afetada pelo pH da solução de cromato injetada na coluna, resultado este que era esperado, pelo que se observou nos estudos sobre a influência da solução de dissolução sobre os resultados analíticos. As amostras com pH alto foram obtidas dissolvendo-se as amostras em água, e as em pH baixo numa solução de HClO_4 0,05M, contendo $\text{Cr}_n(\text{III})$ como carregador, na concentração de 0,005M.

De um modo geral observa-se que, em todo o intervalo de dose, a variação do pH não afeta muito as distribuições relativas de $\text{Cr}(\text{VI})$ e $\text{Cr}(\text{III})\text{M}$, mas provoca variações relevantes nas frações dímero e polímero.

Todos estes estudos foram levados em consideração na escolha do método analítico descrito no item a deste capítulo.

CAPÍTULO III

BIBLIOGRAFIA

- 1 - C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, "The Hot-Atom Chemistry of Crystalline Chromates" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems" editado por G. Harbottle e A.G. Maddock, North-Holland Publishing Co., p.161-179, 1979.
- 2 - R.E. ACKERHALT, "Thermal Annealing Reactions of Chromium(51) Species in Neutron Activated Potassium Chromate", Tese de Doutorado, Universidade de Nova Iorque (Buffalo), 1970.
- 3 - K.E. COLLINS, trabalho não publicado.
- 4 - J.F. ESCOBEDO, "Dosimetria do Irradiador de ^{60}Co -Gammabeam 650", Tese de Mestrado, Centro de Energia Nuclear na Agricultura (CENA), 1978.
- 5 - K.E. COLLINS e J.C. DE ANDRADE, manuscrito em preparação.
- 6 - C.H. COLLINS, K.E. COLLINS e R.E. ACKERHALT, J. Radioanal. Chem., 8(1971) 261-264.
- 7 - J.A. LASWICK e R.A. PLANE, J. Am. Chem. Soc., 81(1959) 3564.
- 8 - R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Radiochim. Acta 14(1970) 49.
- 9 - M.C. SILVA, "A Química dos Átomos Quentes em Cromato de Zinco", Tese de Mestrado, UNICAMP, 1978.
- 10 - M.F.R.DA ROCHA, "Análise do Cromo-51 em Cromatos", Tese de Doutorado, UNICAMP, 1979.
- 11 - Table of Isotopes - Editado por C.M. Lederer e V.S. Shirley, John Wiley & Sons, Inc., 7^a ed., 1978.
- 12 - J. PIJCK, "Radiochemistry of Chromium", Nuclear Science Series, NAS-NS-3007, USAEC, 1964.
- 13 - E.M. PUGH e G.W. WINSLOW, "The Analysis of Physical Measurements", Addison-Wesley Publishing Co., 1966.
- 14 - R.E. ACKERHALT e K.E. COLLINS, trabalho não publicado.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. Apresentação dos resultados.
2. Discussão.

CAPÍTULO IV

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento dos cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr , submetidos a alguns agentes físicos, conjugados ou não, foram estudados e os resultados obtidos serão apresentados e discutidos em seguida. Antes porém, pretende-se tecer algumas considerações, julgadas relevantes, sobre o assunto a ser apresentado.

Basicamente foram utilizados apenas três métodos de dopagem (vide cap. III) mas, devido ao grande número de resultados e ao fato de que o método de dopagem, por si só, altera a distribuição das espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr , resolveu-se agrupar os dados colhidos em conjunto, de modo a facilitar a compreensão do trabalho experimental.

É necessário esclarecer ainda, que, devido à extensão e complexidade do assunto, houve necessidade de se limitar o conteúdo do trabalho experimental, de modo que, somente as amostras dopadas por coprecipitação a $0^\circ C$ e as dopadas por cocristalização a partir de uma solução saturada de K_2CrO_4 em água a $70^\circ C$ tiveram todo o programa de experiências realizado. As experiências com amostras dopadas por evaporação do solvente (dopagem superficial) foram preteridas porque as curvas $Rendimento \times -\log |Dose|$ obtidas, de início mostraram-se pouco sensíveis à radiação, enquanto que as amostras dopadas por cocristalização a partir de uma solução saturada de K_2CrO_4 a $70^\circ C$ tiveram preferência sobre as dopadas por cocristalização a $100^\circ C$ porque observou-se que, quanto menor a temperatura inicial da solução de dopagem, maior era a quantidade de $Cr(III)M$ incorporada ao cristal. Entretanto, por serem importantes muitos dos resultados obtidos com estas amostras, resolvem-se incorporá-los na

apresentação e discussão deste trabalho de tese. Além disso, devido a vários fatores limitantes, algumas experiências, muitas delas secundárias, foram deixadas para ocasiões posteriores.

Todos os resultados a serem apresentados foram colhidos a partir das análises de amostras de cerca de 55 mg de sólido, seladas sob ar e dissolvidas em 7,00 ml de uma solução de dissolução constituída por HClO_4 0,05M e $\text{Cr}_n(\text{III})$ total 0,005M, usado como carregador. O pH da solução final (antes de ser injetada na doluna), em cada caso, era de $2,3 \pm 0,1$ unidades.

Os resultados analíticos serão apresentados sob a forma de gráficos, agrupados em conjuntos, de acordo com as experiências realizadas. A descrição resumida de cada gráfico será apresentada em uma sequência, suposta como a mais adequada pelo autor. O leitor que se interessar poderá encontrar os dados utilizados no traçado de cada curva, sob a forma de tabelas, no apêndice II. A numeração das tabelas segue a mesma ordem daquela apresentada nas figuras que contêm os gráficos.

1. Apresentação dos resultados.

As amostras dopadas por cocristalização a partir de uma solução saturada de K_2CrO_4 a $T = 100^\circ\text{C}$ foram irradiadas com doses logarítmicas a 0°C , e estocadas na mesma temperatura. Um conjunto destas amostras foi analisado sem ter sido submetido a qualquer aquecimento posterior à irradiação, enquanto que outro foi analisado logo após a um período de ativação térmica (150°C por uma hora).

As amostras não ativadas termicamente (fig. IV.1) exibem predominantemente a transformação química $\text{D} \rightarrow \text{VI}$, mas as contribuições $\text{M} \rightarrow \text{VI}$ e $\text{P} \rightarrow \text{VI}$ também ocorrem, apesar de modestas. Quando ativadas pelo calor (fig. IV.2) nota-se que $\text{D} \rightarrow \text{VI}$ e $\text{P} \rightarrow \text{VI}$ são os processos mais importantes, parecendo ser $\text{D} \rightarrow \text{VI}$ o que mais contribui na formação de $\text{Cr}(\text{VI})$, principalmente quando a dose recebida é maior que $3,0 \times 10^{-3}$ MRad. Entre 10^{-4} e 10^{-3} MRad a produção de VI

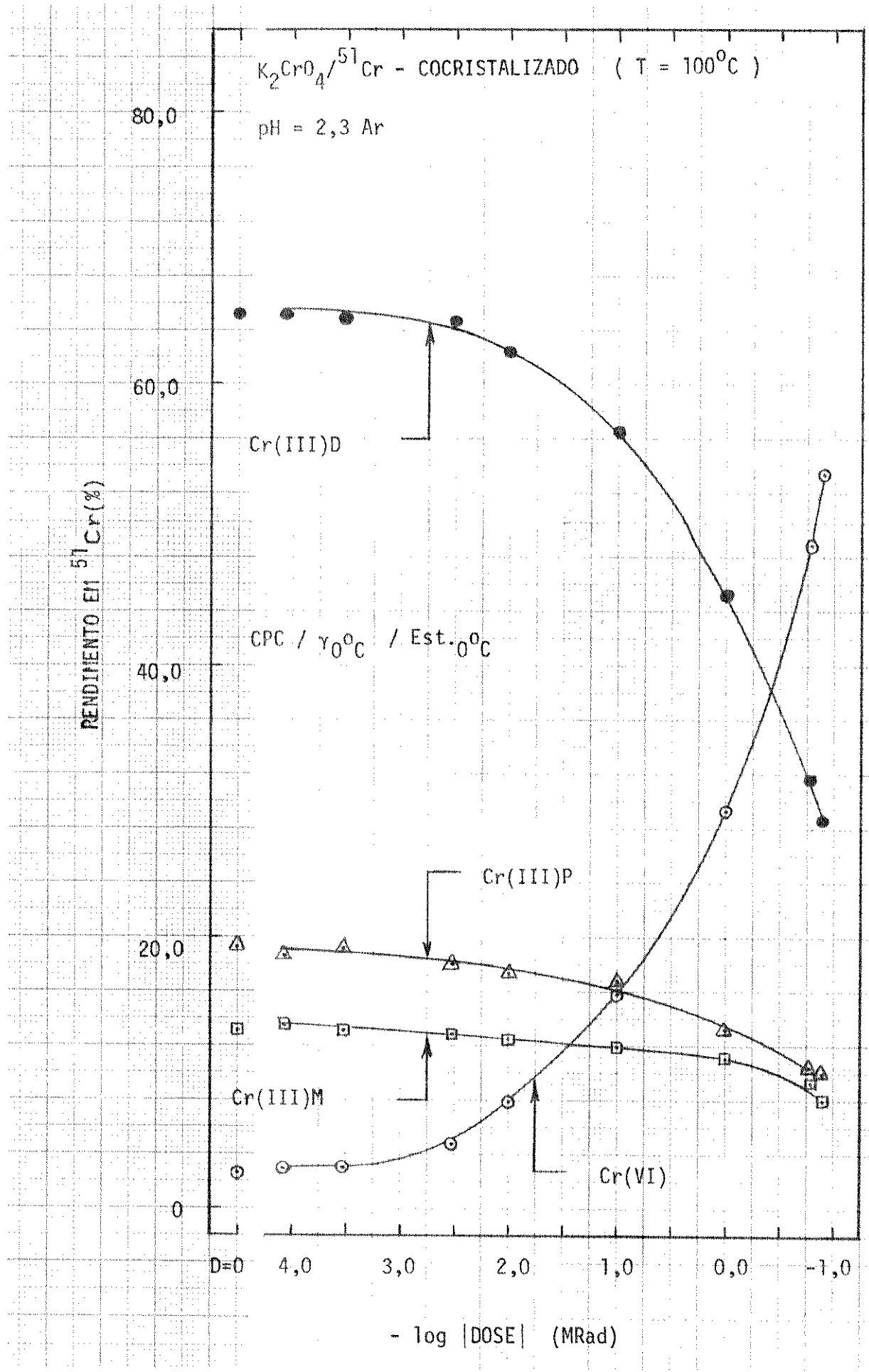


Figura IV.1 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPC($100^{\circ}C$)/ $\gamma_0^{\circ}C$.

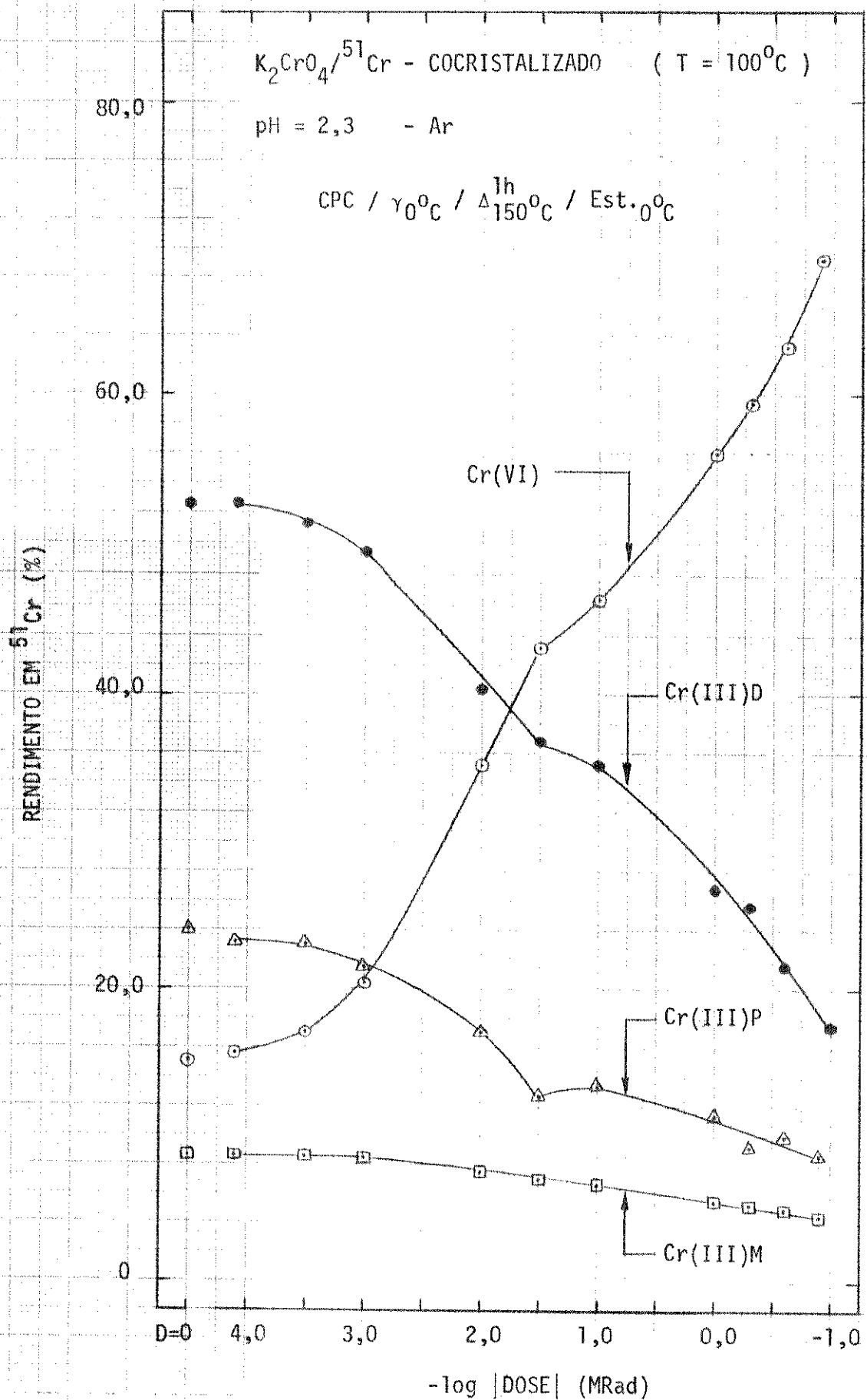


Figura IV.2 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPC($100^{\circ}C$)/ $\gamma_0^{\circ}C$ / $\Delta_{150^{\circ}C}^{1h}$.

ocorre somente via Cr(III)D e Cr(III)P (Cr(III)M ~ constante). Observa-se em Dose = $3,0 \times 10^{-2}$ MRad um ponto de inflexão nas curvas que descrevem o comportamento das frações VI, D e P frente à dose recebida, mas M não mostra tal inflexão. Levantou-se a hipótese da existência de uma contribuição do fator de taxa de dose ("dose rate") neste interessante fenômeno, mas não se pode atribuir somente a este fator o comportamento exibido por estas curvas, por várias razões, algumas delas mencionadas no cap. III. Também, de um modo geral, parece que o aquecimento induz o aumento da contribuição do processo $P \rightarrow VI$.

Os cristais dopados por cocrystalização a partir de uma solução saturada de K_2CrO_4 a $T = 70^\circ C$ mostraram um comportamento diferente, quando submetidos aos mesmos tratamentos físicos, porque houve alterações na distribuição das espécies Cr(VI), Cr(III)M, Cr(III)D e Cr(III)P marcadas com ^{51}Cr (fig. IV.3). Os cristais analisados após a irradiação γ a $0^\circ C$ mostraram $M \rightarrow VI$ e $D \rightarrow VI$ como transformações predominantes sendo que, para Dose $> 3,0 \times 10^{-3}$ MRad, uma pequena contribuição da fração polímero, $P \rightarrow VI$, é também observada.

Se as amostras irradiadas forem aquecidas a $150^\circ C$ por 1 hora (fig. IV.4), nota-se um comportamento parecido com aquele exibido pelo sólido dopado a partir de $T = 100^\circ C$. Observa-se uma variação bem mais suave na tangente das curvas de Cr(VI) e Cr(III)M, ao invés do ponto de inflexão, mas, ainda assim, os resultados concordam com as conclusões tiradas no cap. III. Esta é outra razão pela qual não se pode atribuir a existência da inflexão exclusivamente ao efeito da taxa de dose. Sem dúvida, a produção de Cr(VI) neste caso é devida aos processos $M \rightarrow VI$, $D \rightarrow VI$ e $P \rightarrow VI$, sendo a contribuição de $D \rightarrow VI$ a mais acentuada em todo o intervalo de dose. A partir de $3,0 \times 10^{-3}$ MRad as frações dímero e polímero aumentam sensivelmente suas contribuições no processo de formação de Cr(VI).

A ativação térmica do sólido dopado a $282^\circ C$ por 1 hora (fig. IV.5) mostra que o calor induz a formação de Cr(VI) às expensas de Cr(III)M, Cr(III)D e Cr(III)P, de um modo quase total. A forma da curva de Cr(VI) possui uma correspondência muito pronunciada com as curvas de Cr(III)D e Cr(III)P, possivelmente indicando que o rendimento de Cr(VI) tenha muito a ver com as frações D e P, já que M é constante.

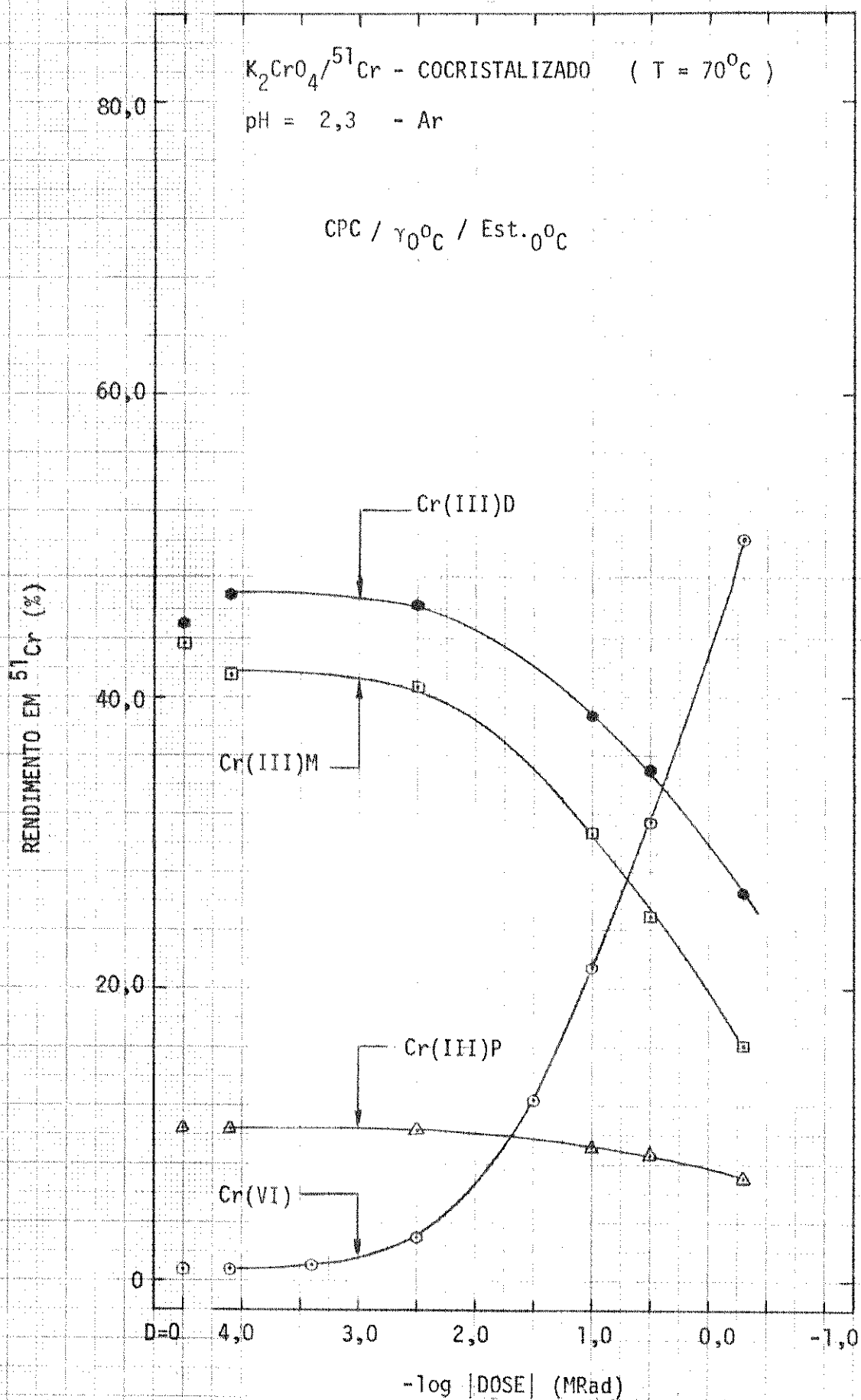


Figura IV.3 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopa-
dos com ^{51}Cr - CPC($70^{\circ}C$)/ $\gamma_0^{\circ}C$.

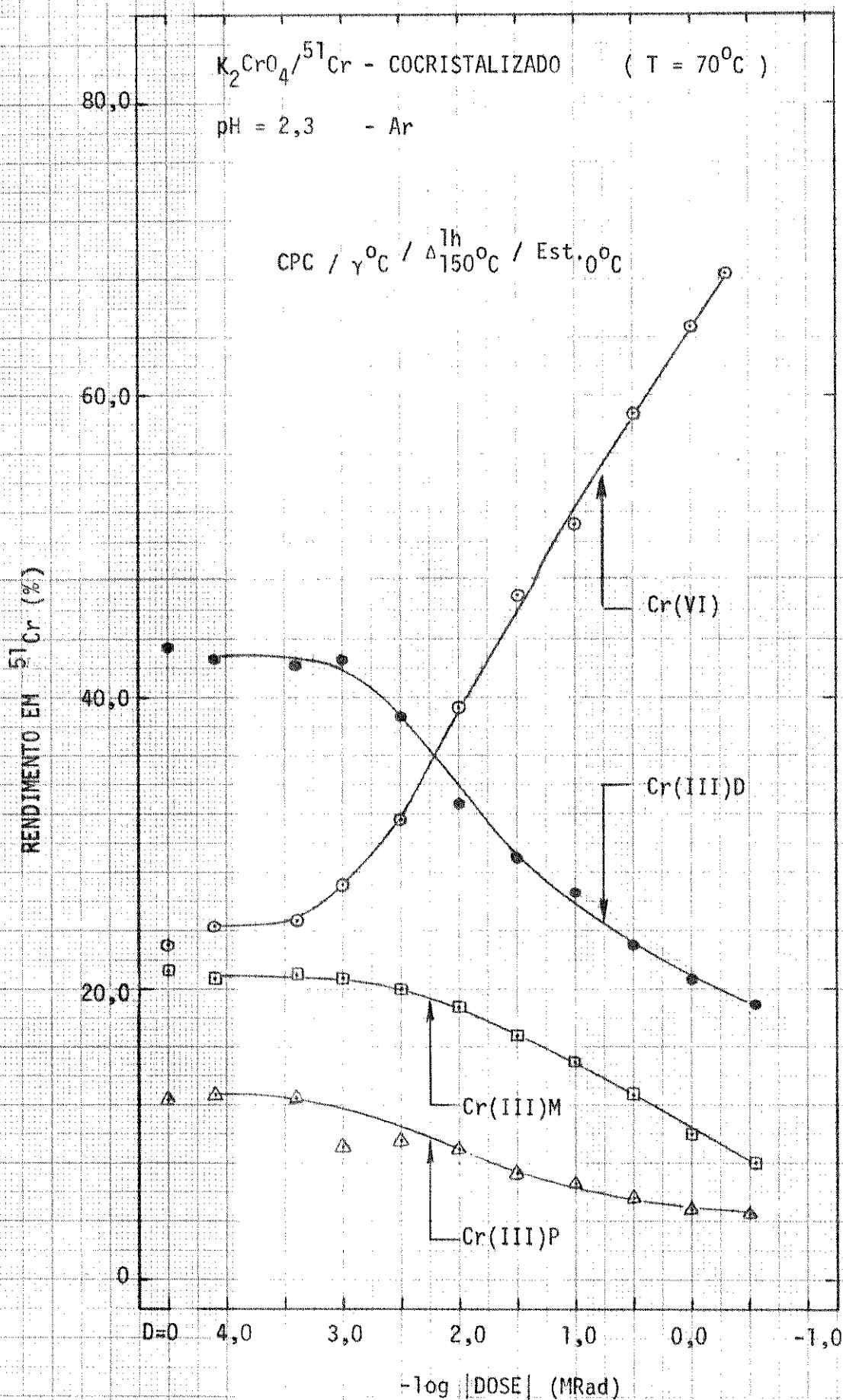


Figura IV.4 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPC(70°C)/ $\gamma_0^\circ C$ / $\Delta_{150^\circ C}^{1h}$.

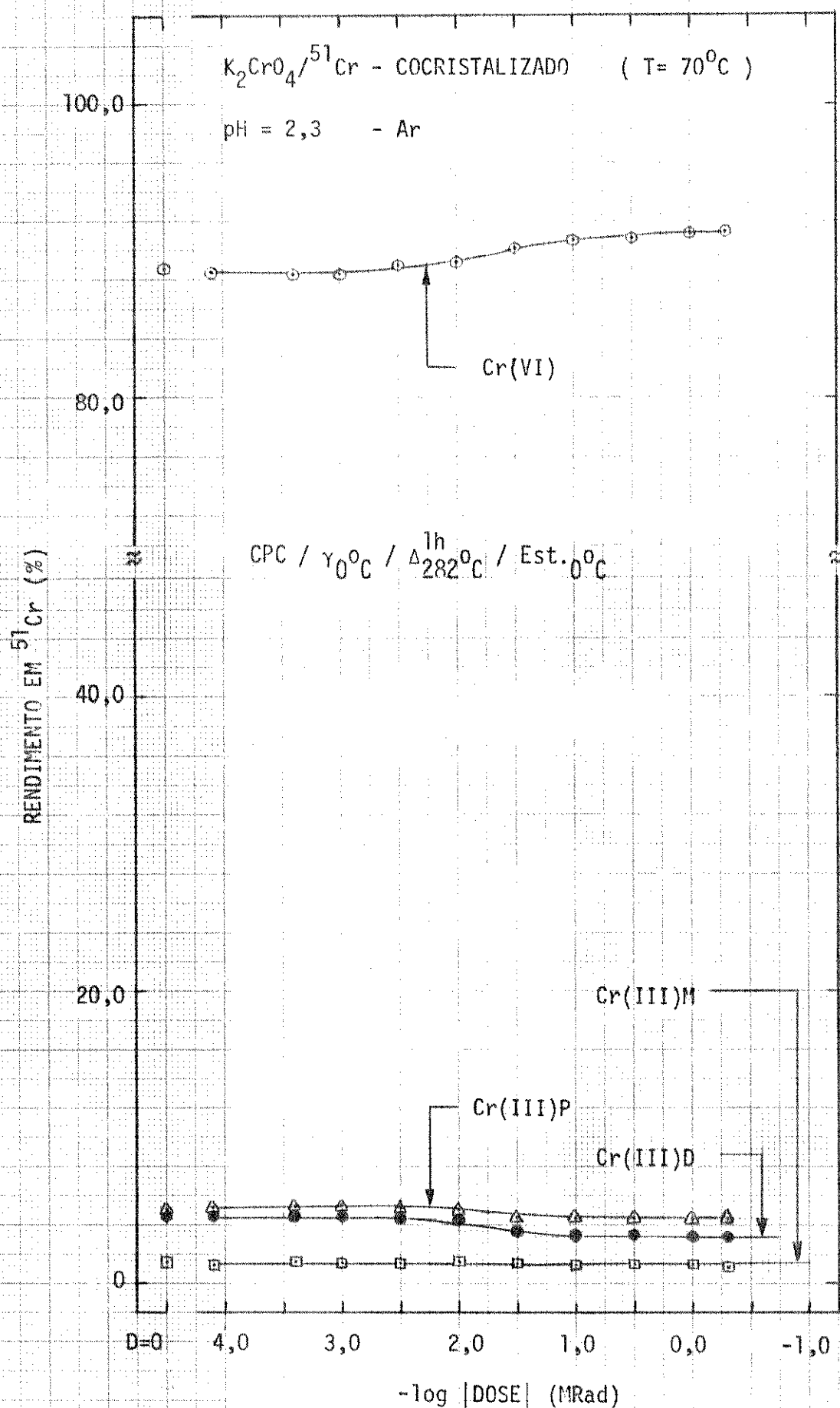


Figura IV.5 - Ação da radiação sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPC($70^{\circ}C$)/ $\gamma_0^{\circ}C$ / $\Delta_{282^{\circ}C}^{1h}$.

Quando o método de dopagem é totalmente modificado, nota-se que o comportamento das curvas de recozimento por irradiação é também modificado drasticamente. Este fato pode ser bem observado ao se analisar o comportamento das curvas obtidas quando da análise das amostras dopadas por coprecipitação e irradiadas com fótons γ a 0°C (fig. IV.6). Indiscutivelmente todas as espécies marcadas com ^{51}Cr são geradas a partir da espécie Cr(III)M , ou seja, $\text{M} \rightarrow \text{VI}$, $\text{M} \rightarrow \text{D}$ e $\text{M} \rightarrow \text{P}$. O processo de formação de polímeros contribui muito pouco no processo global.

Ao serem aquecidos a 150°C por 1 hora (fig. IV.7), estes cristais mostraram um comportamento um pouco diferente do anterior. Praticamente a única transformação química observada é $\text{M} \rightarrow \text{VI}$.

Como nos casos analisados até aqui, após a ativação dos cristais dopados a 282°C por 1 hora (fig. IV.8), observa-se a diminuição do rendimento do Cr(III) monômero, dímero e polímero em favor do Cr(VI) . Todas estas espécies contendo ^{51}Cr parecem possuir pouca ou nenhuma sensibilidade com respeito a dose γ recebida, em todo o intervalo de dose estudado.

As amostras dopadas por evaporação do solvente (dopagens superficiais) a $T = 0^{\circ}\text{C}$ mostraram uma sensibilidade muito menor à radiação γ (fig. IV.9). As curvas que descrevem o comportamento das espécies marcadas com ^{51}Cr não indicam qualquer variação do rendimento em ^{51}Cr com a dose recebida, até 10^{-1} MRad. Acima deste valor de dose observam-se as transformações $\text{M} \rightarrow \text{D}$ e $\text{M} \rightarrow \text{VI}$, esta última em menor escala. Cr(III)P apresenta-se essencialmente constante em todo o intervalo de dose.

Quando o sólido assim dopado é aquecido a 150°C por uma hora (fig. IV.10), nota-se mudanças muito pequenas com respeito às formas das curvas, mas os rendimentos em Cr(VI) , Cr(III)D e Cr(III)P aumentaram sensivelmente, logicamente em detrimento ao rendimento da fração Cr(III)M . Como no caso das amostras não ativadas termicamente, acima de 10^{-1} MRad tem-se $\text{M} \rightarrow \text{D}$, mas a fração Cr(VI) permanece constante em todo o intervalo de dose.

O aquecimento dos cristais dopados superficialmente em 282°C por 1 hora (fig. IV.11) mostrou variações quantitativas nos rendimentos de

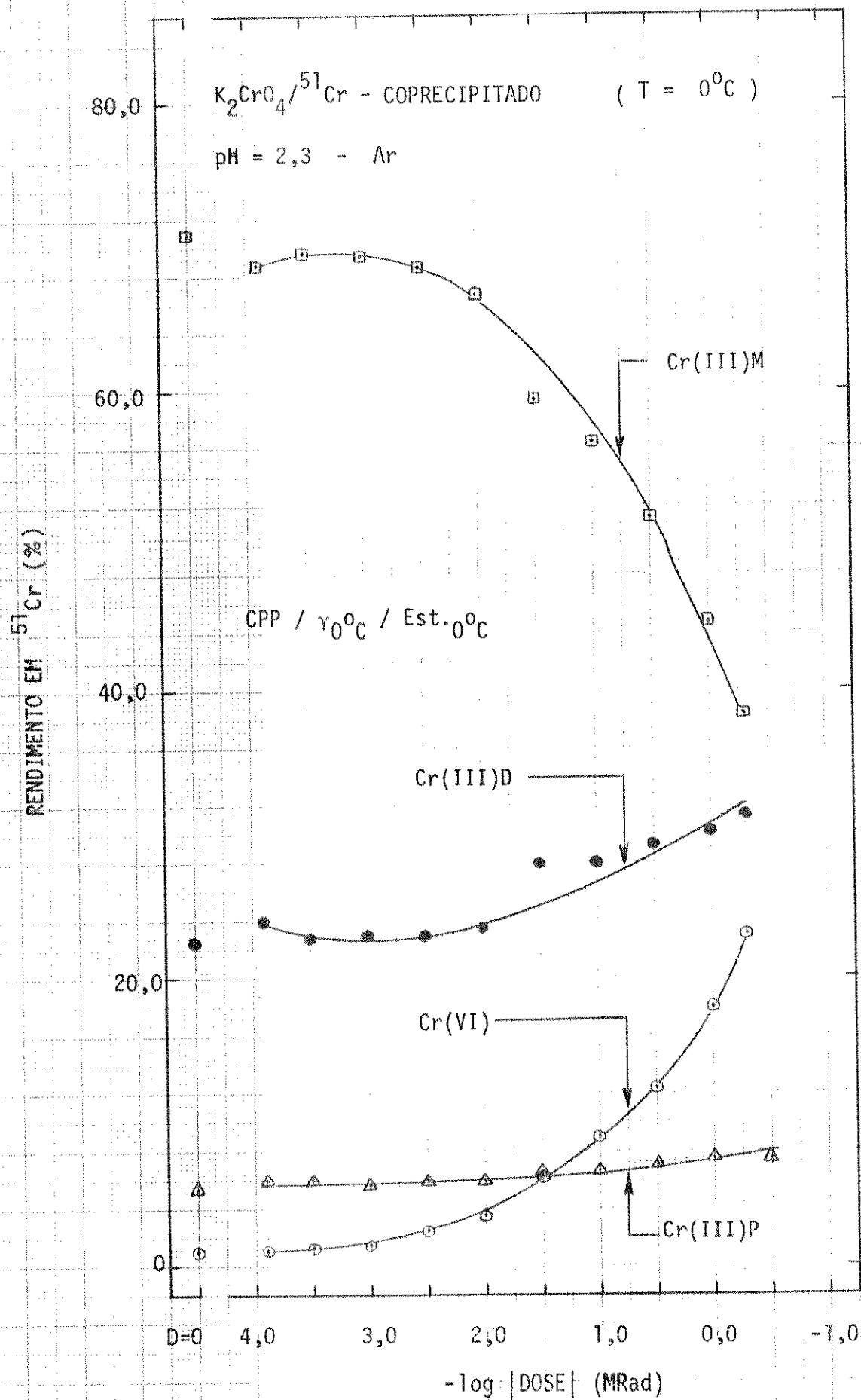


Figura IV.6 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPP/ γ_0^0C .

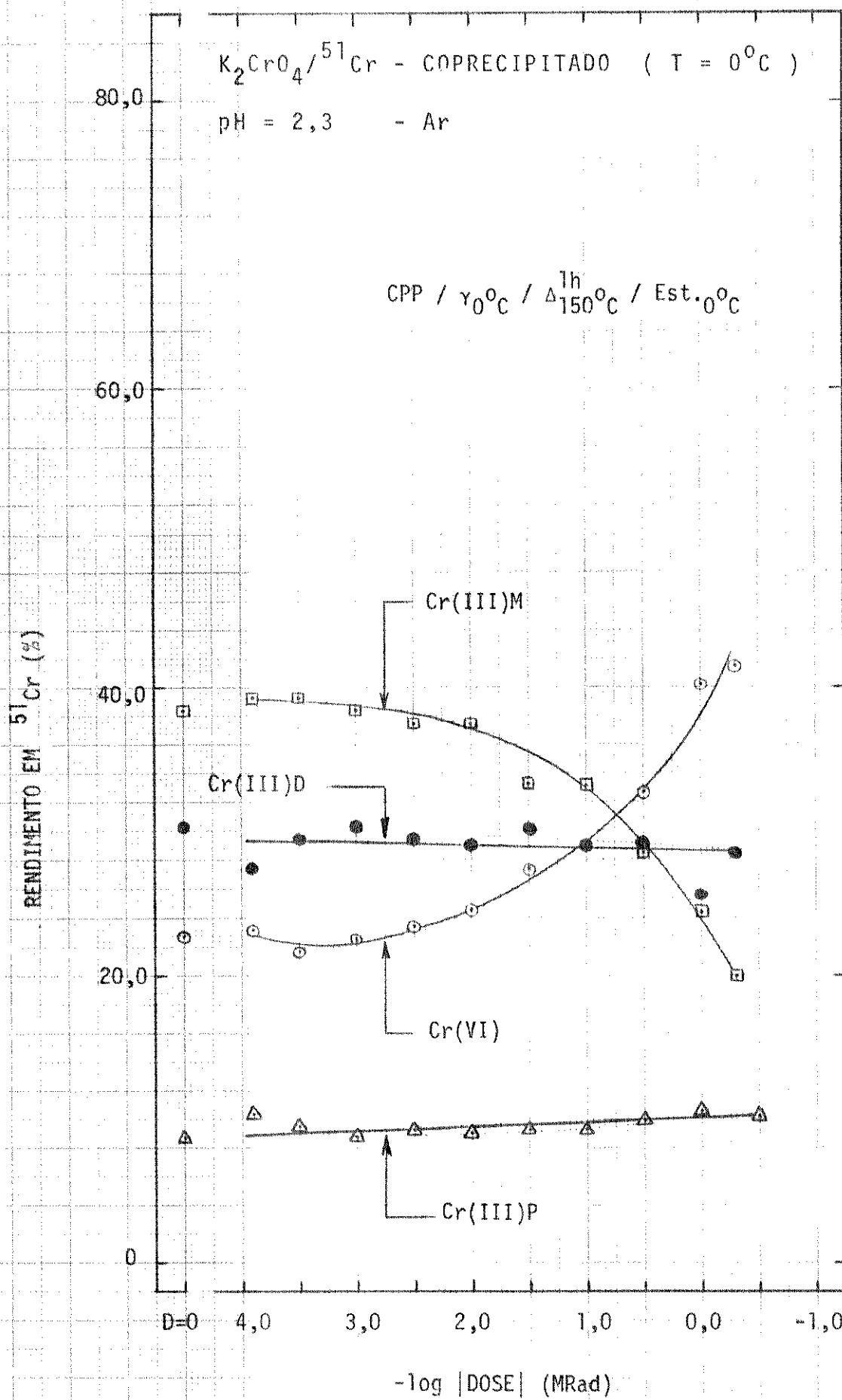


Figura IV.7 - Ação da radiação γ sobre cristais dopados com ^{51}Cr
CPP/ $\gamma_0^\circ C$ / $\Delta_{150^\circ C}^{1h}$.

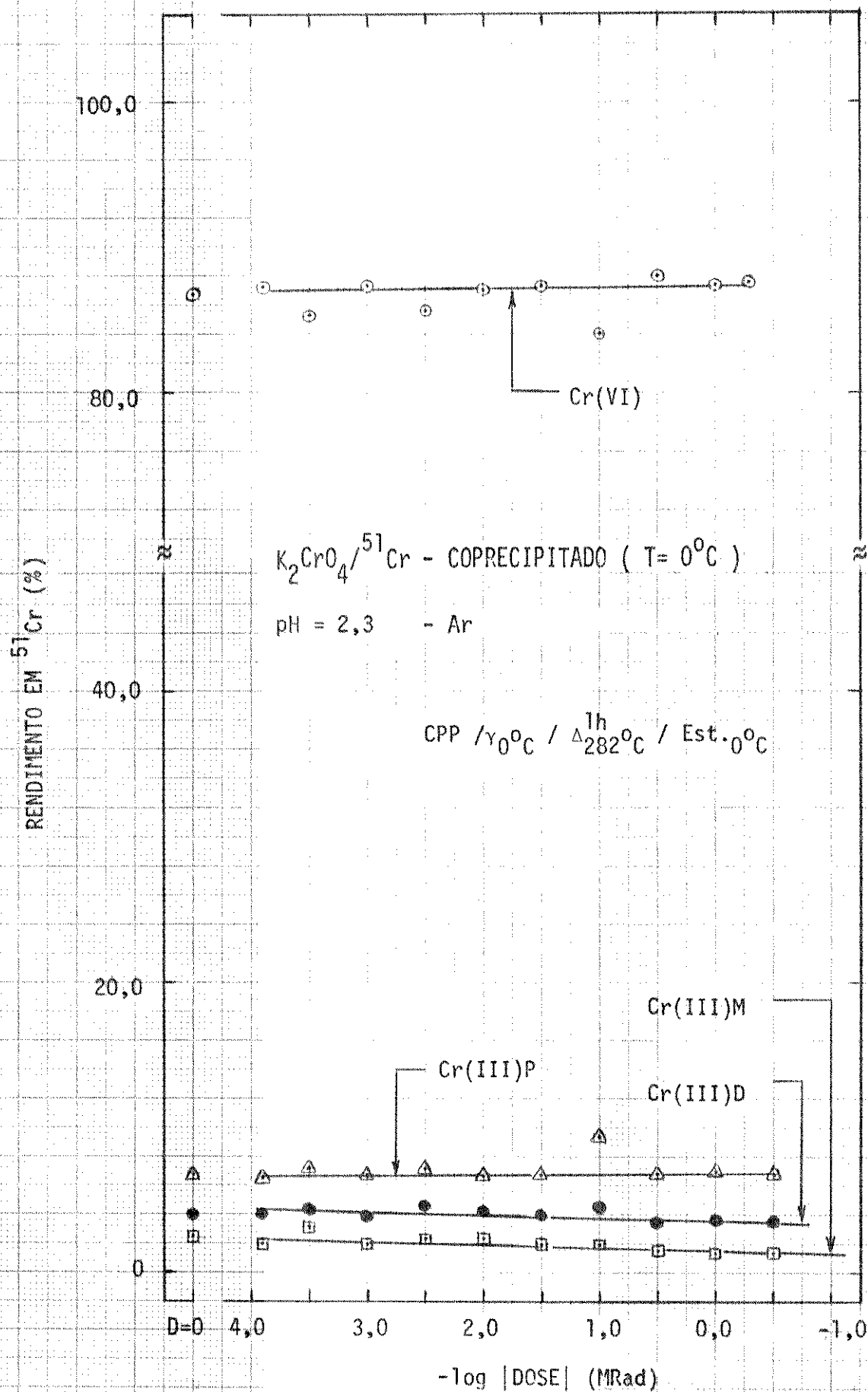


Figura IV.8 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPP/ $\gamma_0^\circ\text{C}$ / $\Delta_{282^\circ\text{C}}^{1\text{h}}$

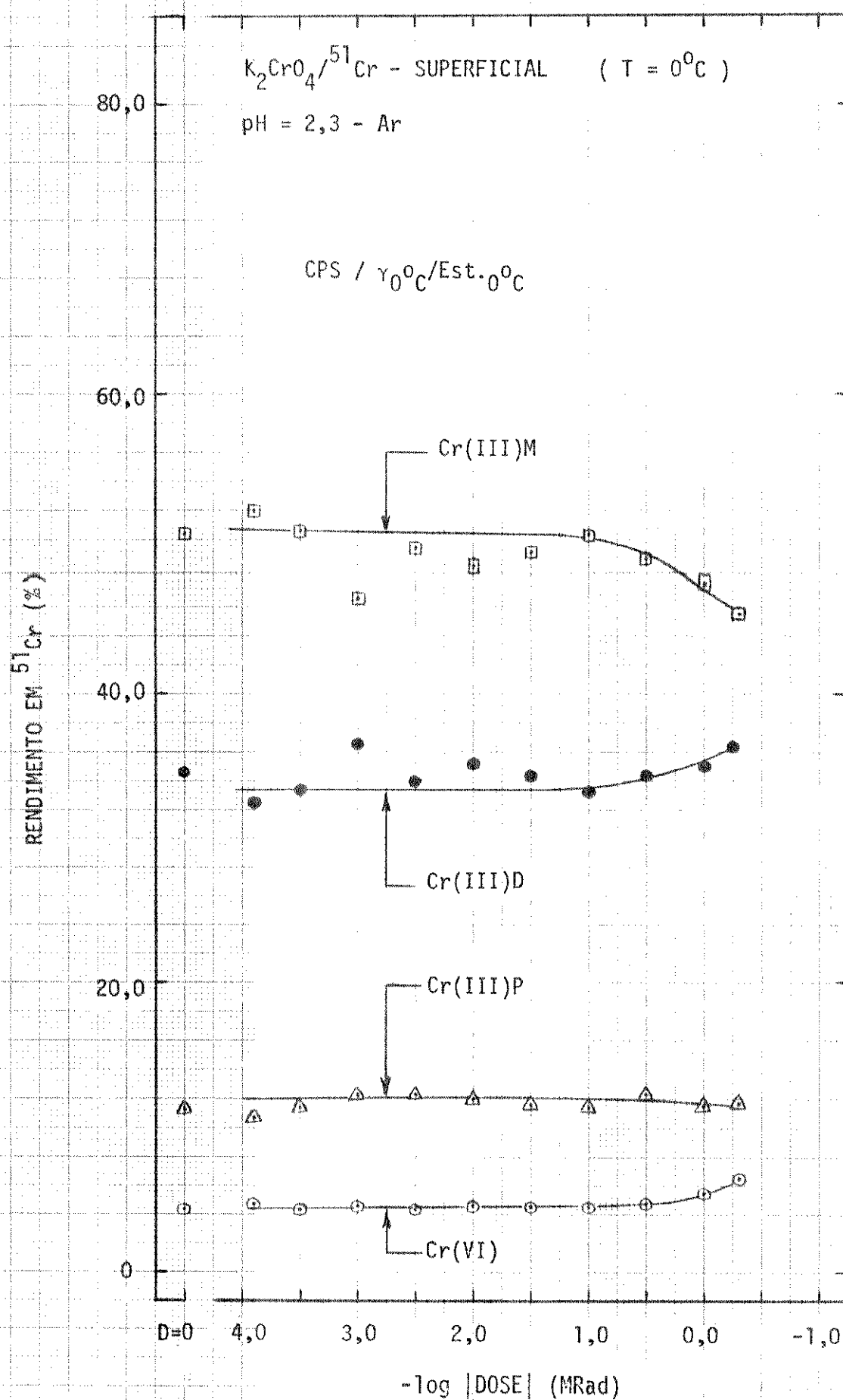


Figura IV.9 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPS/ $\gamma_{0^{\circ}C}$

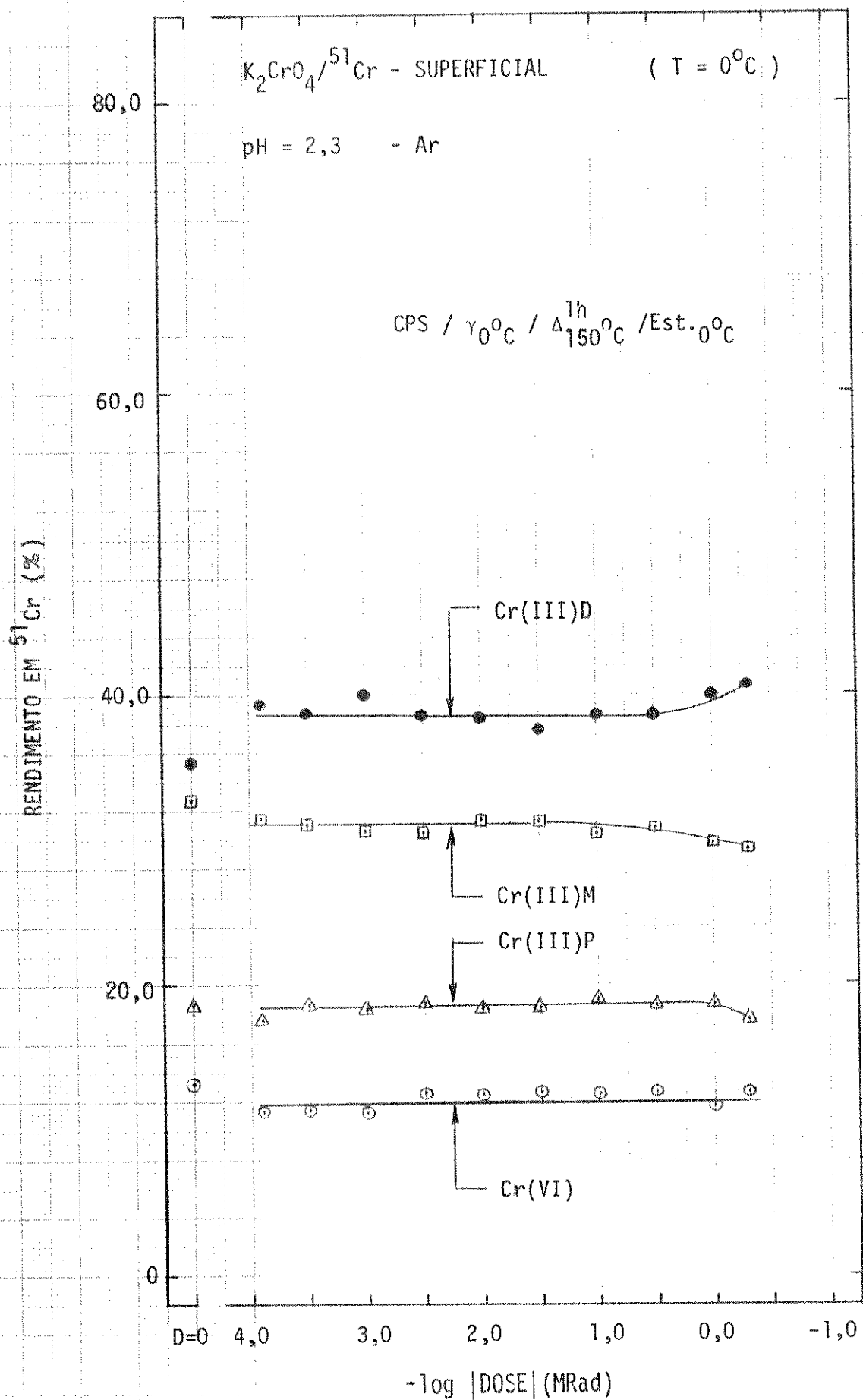


Figura IV.10 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopa dos com ^{51}Cr - CPS/ $\gamma_0^\circ C$ / $\Delta_{150^\circ C}^{1h}$

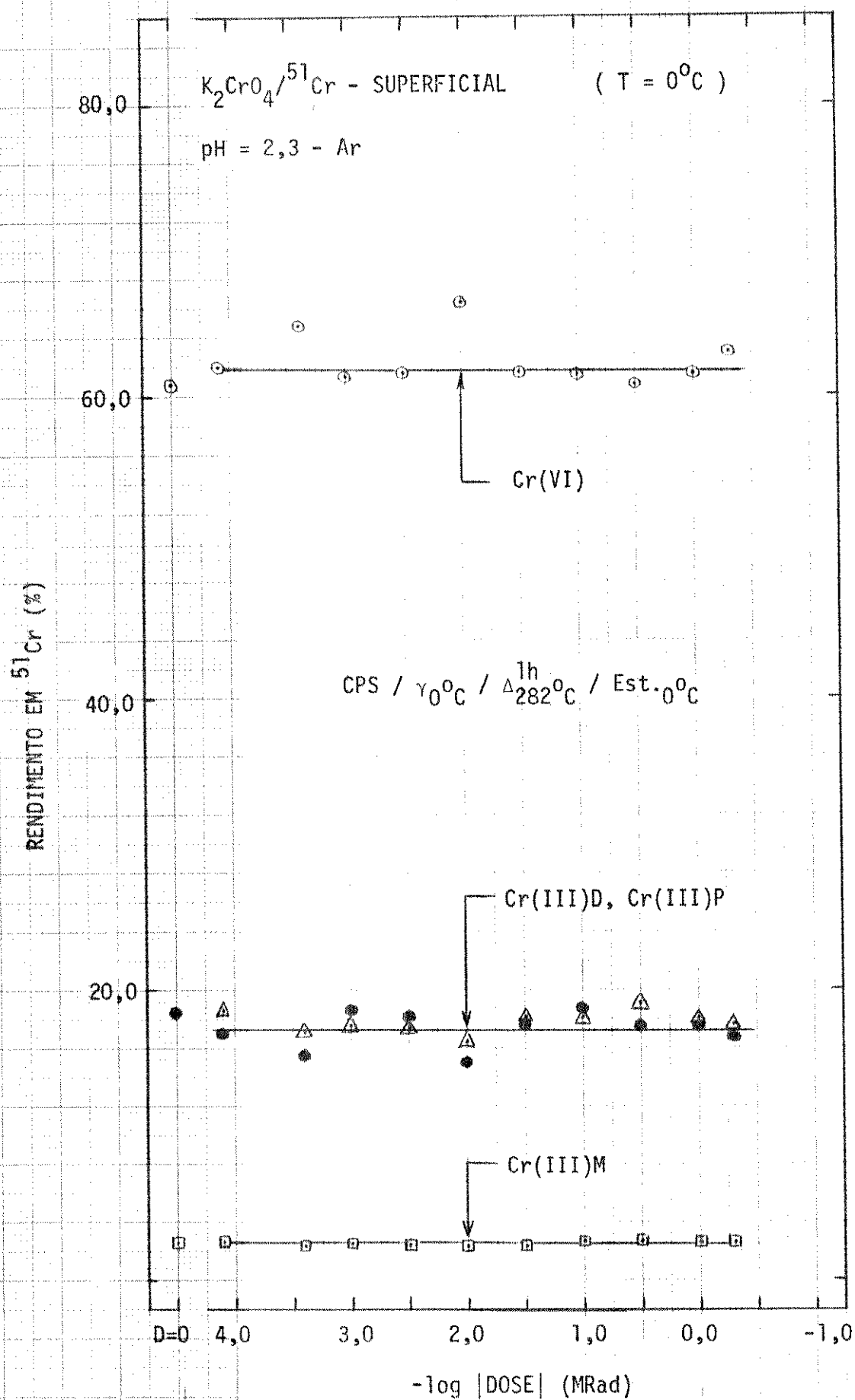


Figura IV.11 - Ação da radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPS/ $\gamma_0^{\circ}C$ / $\Delta_{282^{\circ}C}^{1h}$

cada espécie marcada mas nota-se também aqui a insensibilidade das espécies contendo ^{51}Cr frente a dose recebida. O rendimento da fração polimérica foi pouco afetada pelo aquecimento, em relação às amostras aquecidas a $T = 150^{\circ}\text{C}$.

A influência da temperatura de irradiação na produção e na distribuição das várias espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr foi estudada usando-se os sólidos dopados por cocristalização ($T = 70^{\circ}\text{C}$) e por coprecipitação ($T = 0^{\circ}\text{C}$) no intervalo de temperatura entre -196°C e $+153^{\circ}\text{C}$. Este estudo é relevante ao se pretender sugerir qualquer mecanismo de reação para estes sistemas químicos dopados.

Quando dopado por cocristalização, o K_2CrO_4 apresenta, em baixas temperaturas ($T = -196^{\circ}\text{C}$; $T = -78^{\circ}\text{C}$ - figs. IV.12 e IV.13), um único processo de produção de Cr(VI) , qual seja, $\text{M} \rightarrow \text{VI}$. As frações M e P mostram-se praticamente constantes com as doses recebidas nestas temperaturas, inclusive no que diz respeito aos valores encontrados para o rendimento destas espécies (variação muito pequena com a temperatura). O rendimento da fração VI aumenta um pouco em função do decréscimo do rendimento de Cr(III)M . Para temperaturas de irradiação maiores (no caso, $T \geq 0^{\circ}\text{C}$), o comportamento das curvas em função da dose recebida (figs. IV.14, IV.15, IV.16) é notadamente alterado. Em $T = 0^{\circ}\text{C}$ (fig. IV.14) a fração polímero quase não se modifica com a dose, mesmo em termos do rendimento observado para as curvas obtidas em $T < 0^{\circ}\text{C}$, mas o aumento do rendimento do Cr(VI) em função da dose recebida passa agora a ser uma função do decréscimo da quantidade das espécies monoméricas e diméricas, ou seja, o cromo-VI é formado através das transformações $\text{M} \rightarrow \text{VI}$ e $\text{D} \rightarrow \text{VI}$. Observou-se que para os cristais dopados por cocristalização estas são as transformações químicas de maior importância quando o sólido é irradiado em $T > 0^{\circ}\text{C}$, pelo menos no intervalo de temperatura estudado ($0 < T < 153^{\circ}\text{C}$). Em $T = 78^{\circ}\text{C}$ e $T = 153^{\circ}\text{C}$ observou-se também, além dos processos $\text{M} \rightarrow \text{VI}$ e $\text{D} \rightarrow \text{VI}$, uma pequena contribuição $\text{P} \rightarrow \text{VI}$, especialmente entre 0 e $4,0 \times 10^{-1}$ Mrad. Quando irradiadas em $T = 153^{\circ}\text{C}$ (fig. IV.16) as amostras cocristalizadas mostram um deslocamento muito grande no rendimento em Cr(VI) para o ponto 0 Mrad ($R = 2,7\%$ em $T = 78^{\circ}\text{C}$ e $R = 20,5\%$ em $T = 153^{\circ}\text{C}$), possivelmente devido a fatores térmicos. Surpreendentemente, no entanto, os demais pontos não apresentaram rendimentos alterados com a mesma intensidade (fig.

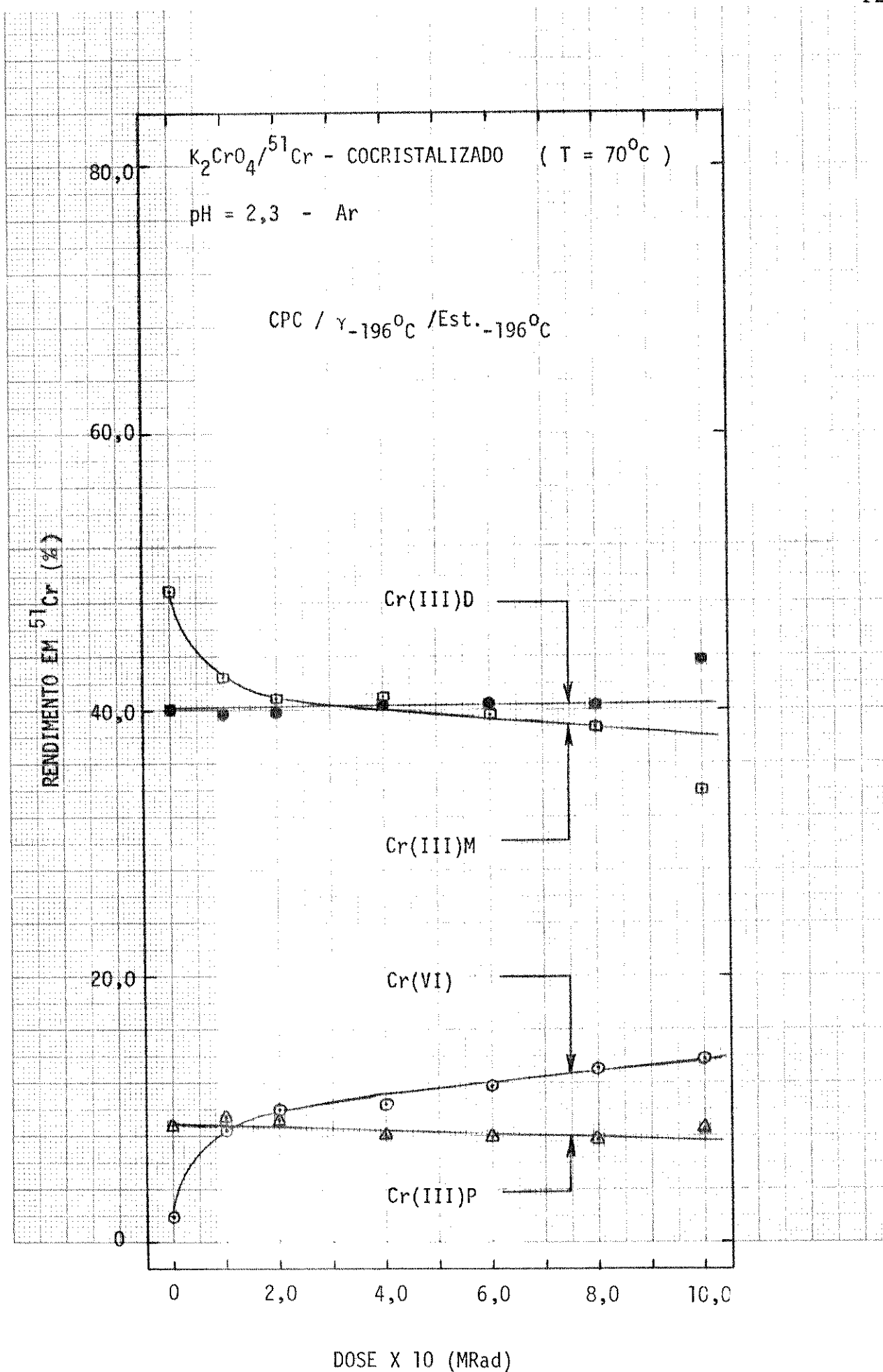


Figura IV.12 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPC(70°C)/ $\gamma_{-196^\circ C}$

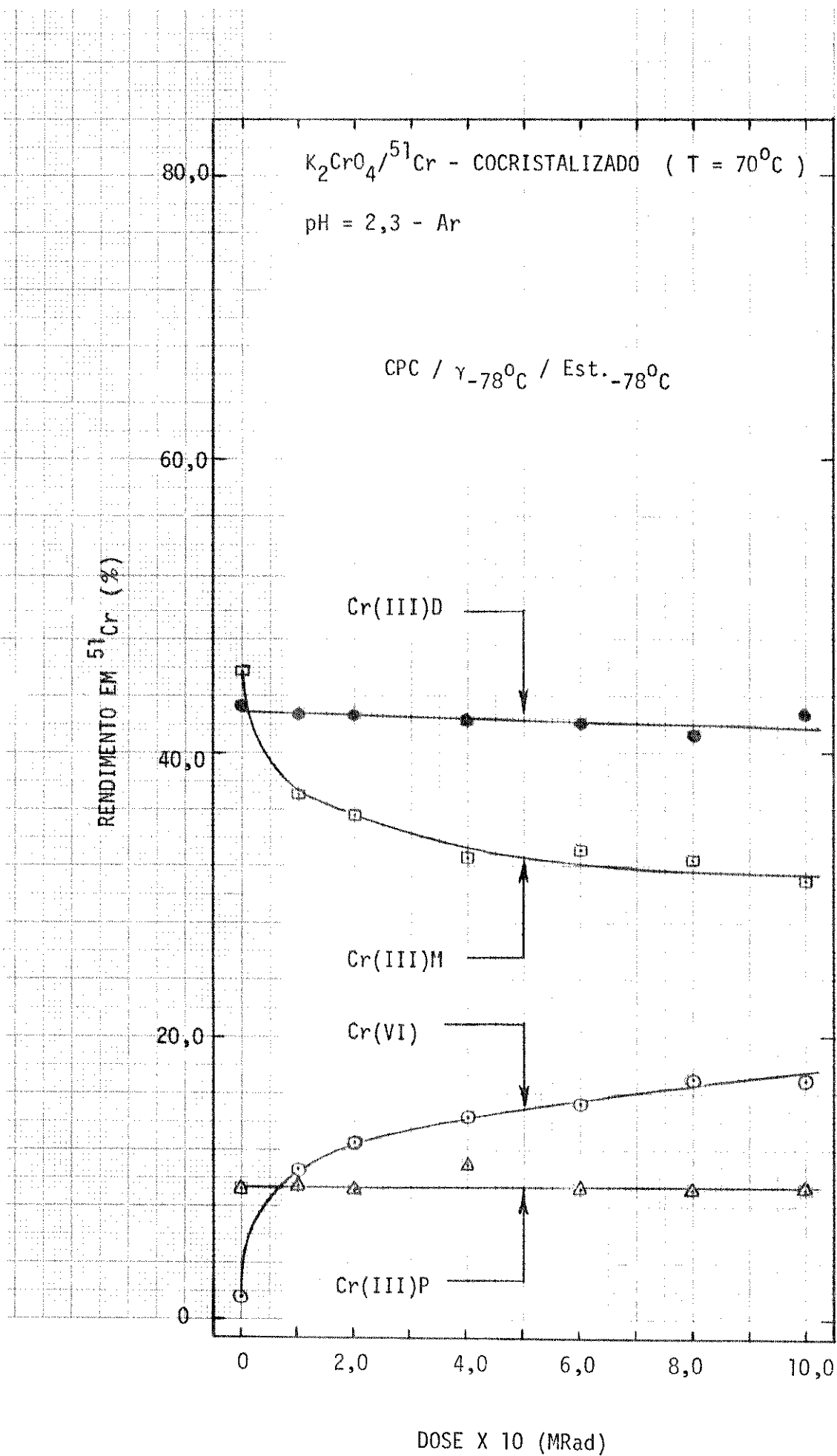


Figura IV.13 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPC($70^{\circ}C$)/ $\gamma_{-78^{\circ}C}$

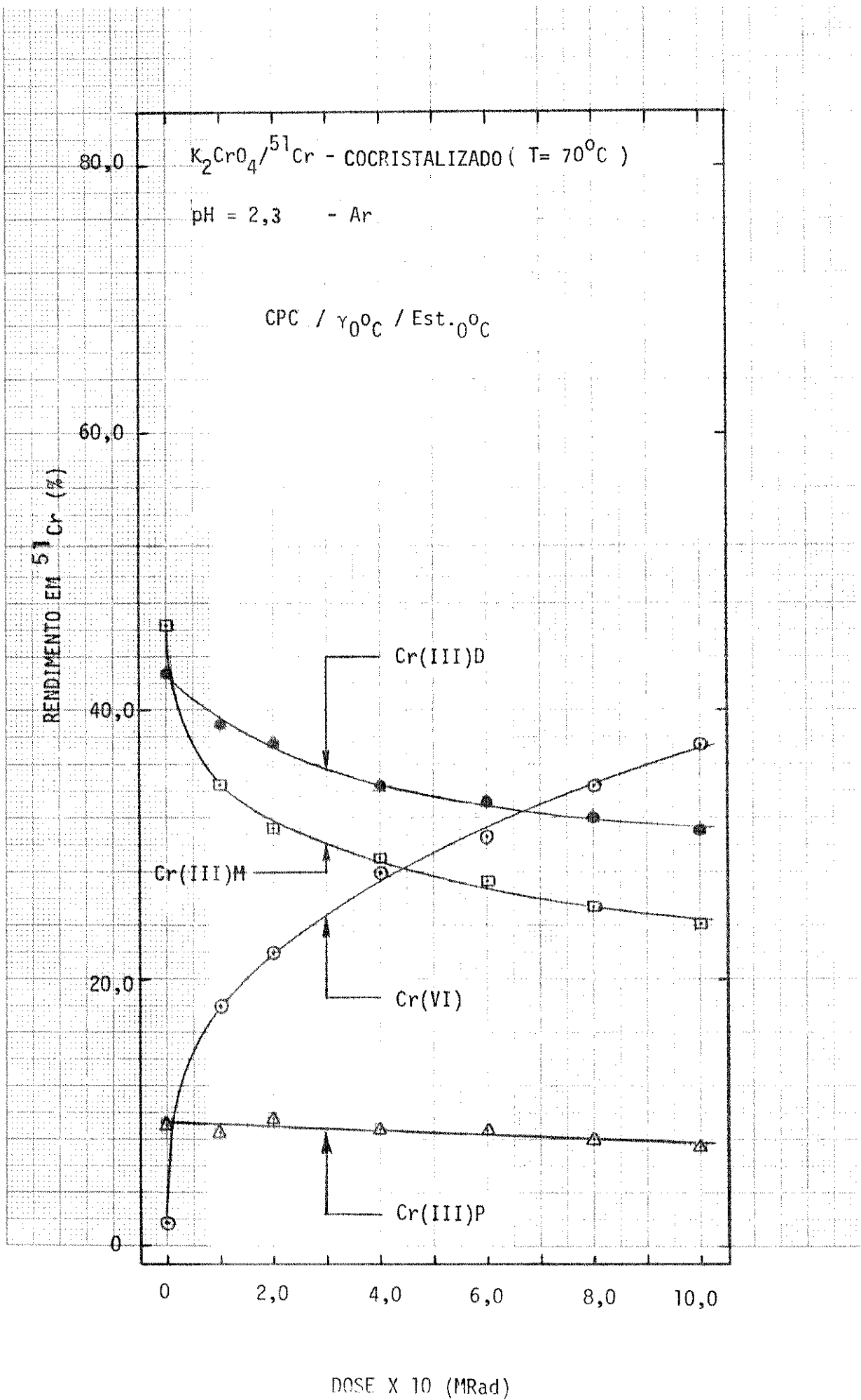


Figura IV.14 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - $CPC(70^{\circ}C)/\gamma_0^{\circ}C$

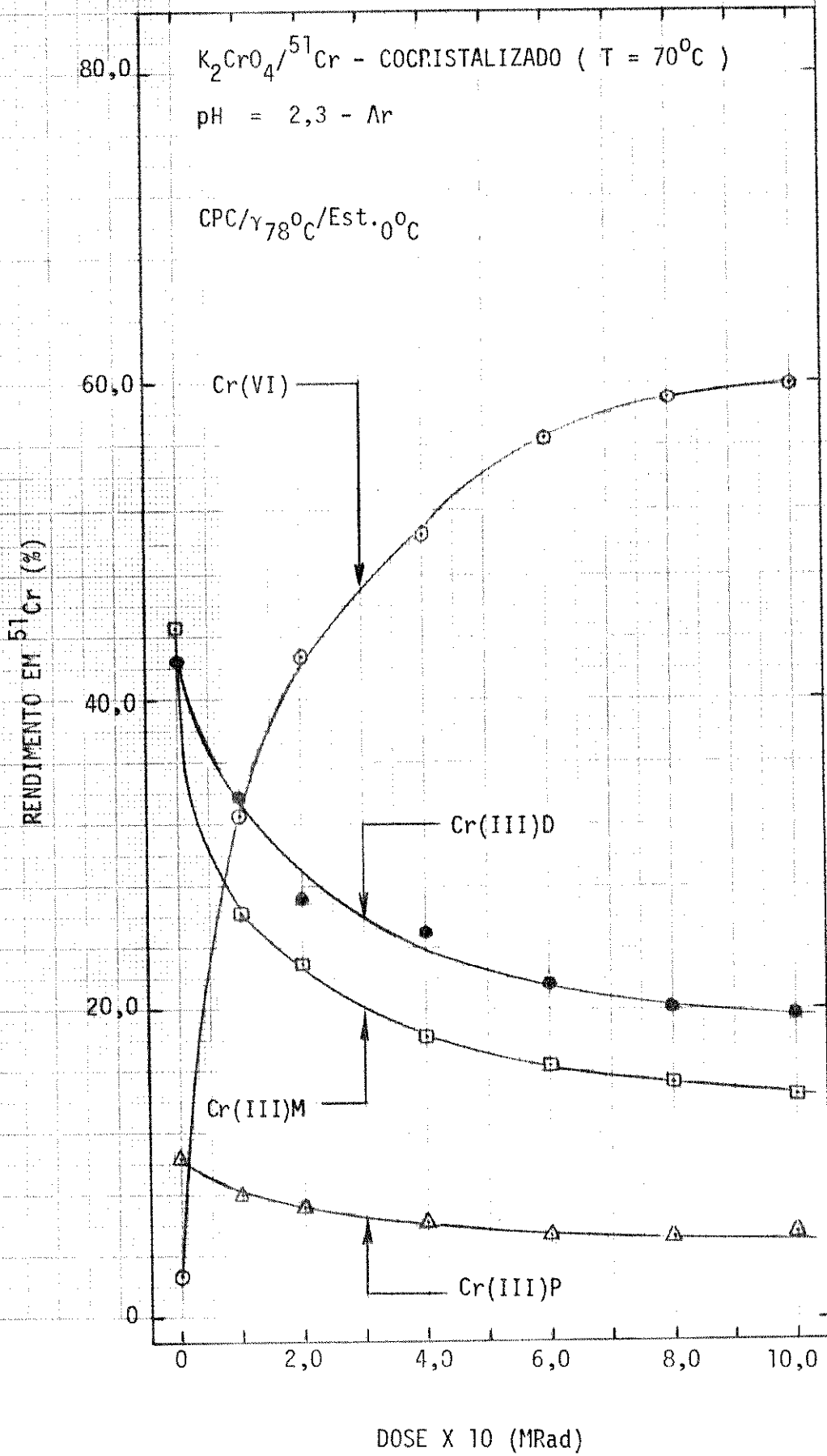


Figura IV.15 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - $CPC(70^{\circ}C)/\gamma_{+78^{\circ}C}$

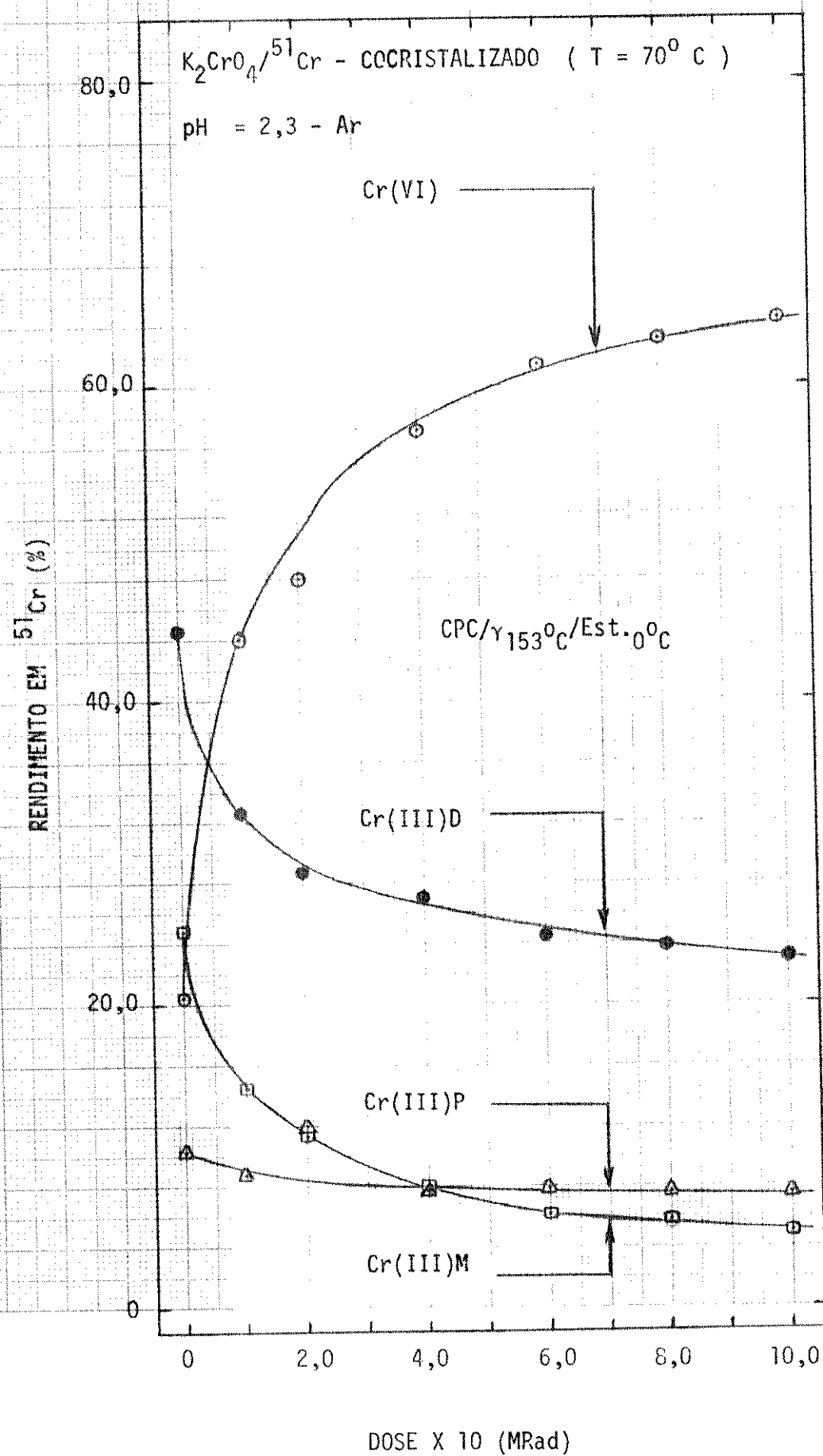


Figura IV.16 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPC($70^{\circ}C$)/ $\gamma_{+153^{\circ}C}$

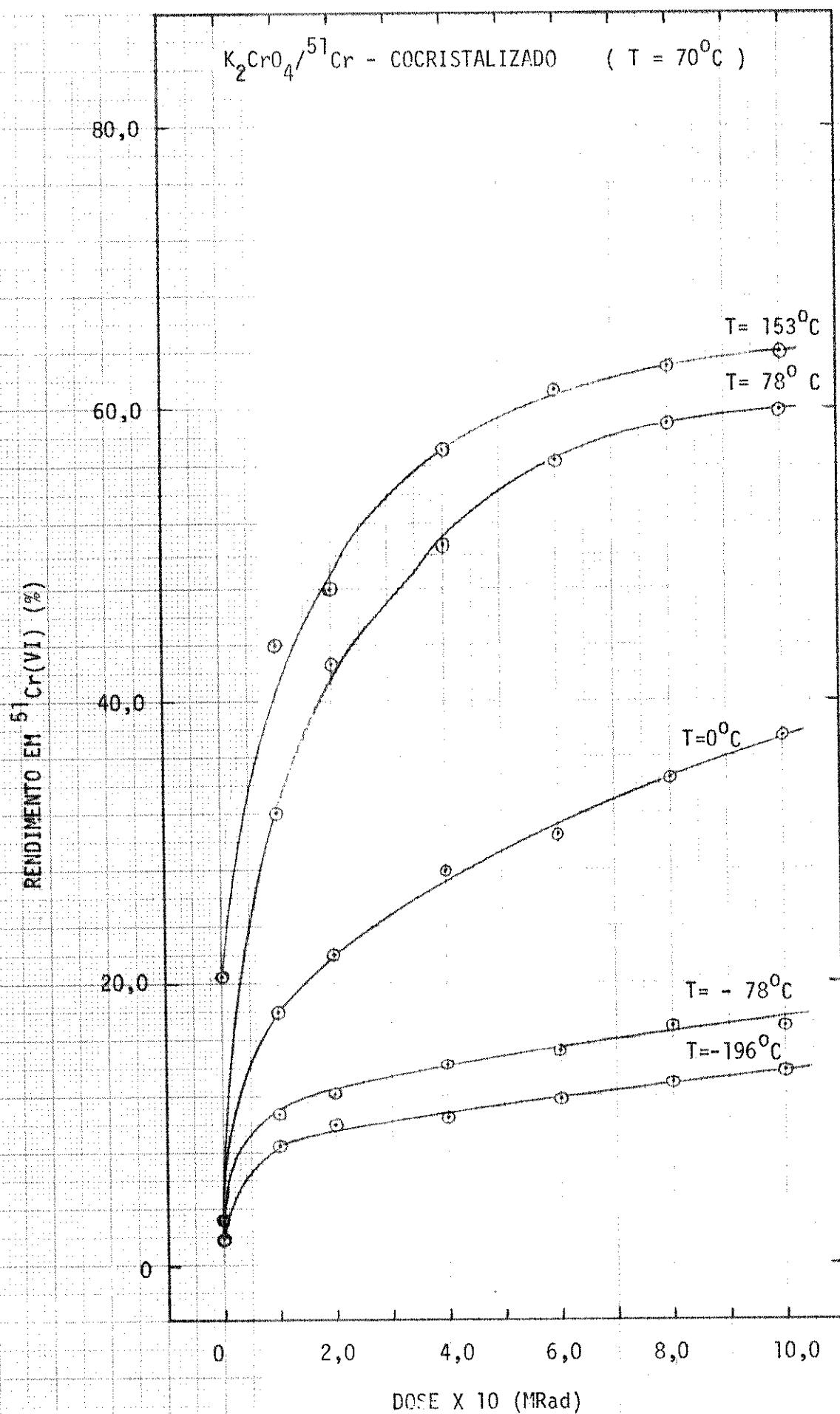


Figura IV.17 - Comportamento das curvas de formação de $^{51}Cr(VI)$ quando da irradiação, em várias temperaturas, de cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por cocrystalização.

IV.17), significando talvez a aproximação de um ponto de saturação ou a presença sensível de fatores térmicos no processo de ativação γ . Observando-se a fig. IV.17 nota-se que a maior diferença nos rendimentos do Cr(VI) foram observados entre 0°C e -78°C e 0°C e $+78^{\circ}\text{C}$.

O sólido dopado por coprecipitação a 0°C exibiu um comportamento totalmente diferente daquele apresentado pelos cristais dopados por cocrystalização ($T = 70^{\circ}\text{C}$), a começar pelos valores dos rendimentos (bem menores) encontrados para o Cr(VI) nas várias temperaturas de irradiação.

Quando as amostras deste sólido são irradiadas na temperatura do nitrogênio líquido ($T = -196^{\circ}\text{C}$), nota-se a formação de Cr(VI) e de Cr(III)D a partir do Cr(III)M (i.e., $M \rightarrow \text{VI}$; $M \rightarrow \text{D}$) no intervalo $0 < \text{DOSE} \leq 4,0 \times 10^{-1}$ MRad (fig. IV.18). Acima de $4,0 \times 10^{-1}$ MRad observa-se apenas o processo $M \rightarrow \text{VI}$, mas em uma escala muito pequena. Estes processos ($M \rightarrow \text{VI}$ e $M \rightarrow \text{D}$ até $4,0 \times 10^{-4}$ MRad e $M \rightarrow \text{VI}$ acima desta dose) são observados em todo o intervalo de temperatura entre -196°C e 78°C , respeitadas logicamente as variações nos rendimentos das espécies (figs. IV.18, IV.19, IV.20 e IV.21), que são bem sensíveis para as frações Cr(VI) e Cr(III)M, porque a contribuição da reação $M \rightarrow \text{VI}$ torna-se cada vez mais acentuada com o aumento da temperatura. Entre $-196^{\circ}\text{C} \leq T \leq 78^{\circ}\text{C}$ nota-se também que as variações dos rendimentos para Cr(III)D são pequenas e que a forma da curva desta espécie não se modifica sensivelmente em todo o intervalo de temperatura considerado.

Em $T = 78^{\circ}\text{C}$ (fig. IV.21), o processo $\text{D} \rightarrow \text{P}$ começa a se manifestar. Este processo pode ser claramente observado em $T = 153^{\circ}\text{C}$ (fig. IV.22), onde as curvas das frações dímero e polímero apresentam-se alteradas em relação às curvas observadas em temperaturas menores. Em $T = 153^{\circ}\text{C}$, além das reações $\text{D} \rightarrow \text{P}$, tem-se presente o processo principal $M \rightarrow \text{VI}$, como em todas as outras temperaturas estudadas (fig. IV.22). A fração P apresentou-se como uma reta em todo o intervalo de dose estudado, mas a sua inclinação aumenta com a temperatura de irradiação. Os rendimentos relativos ao Cr(VI) em função da dose, para cada temperatura, é mostrada em conjunto na fig. IV.23.

Como em geral as transformações mais drásticas foram observadas para os valores de doses mais baixos, resolveu-se estudar também o com-

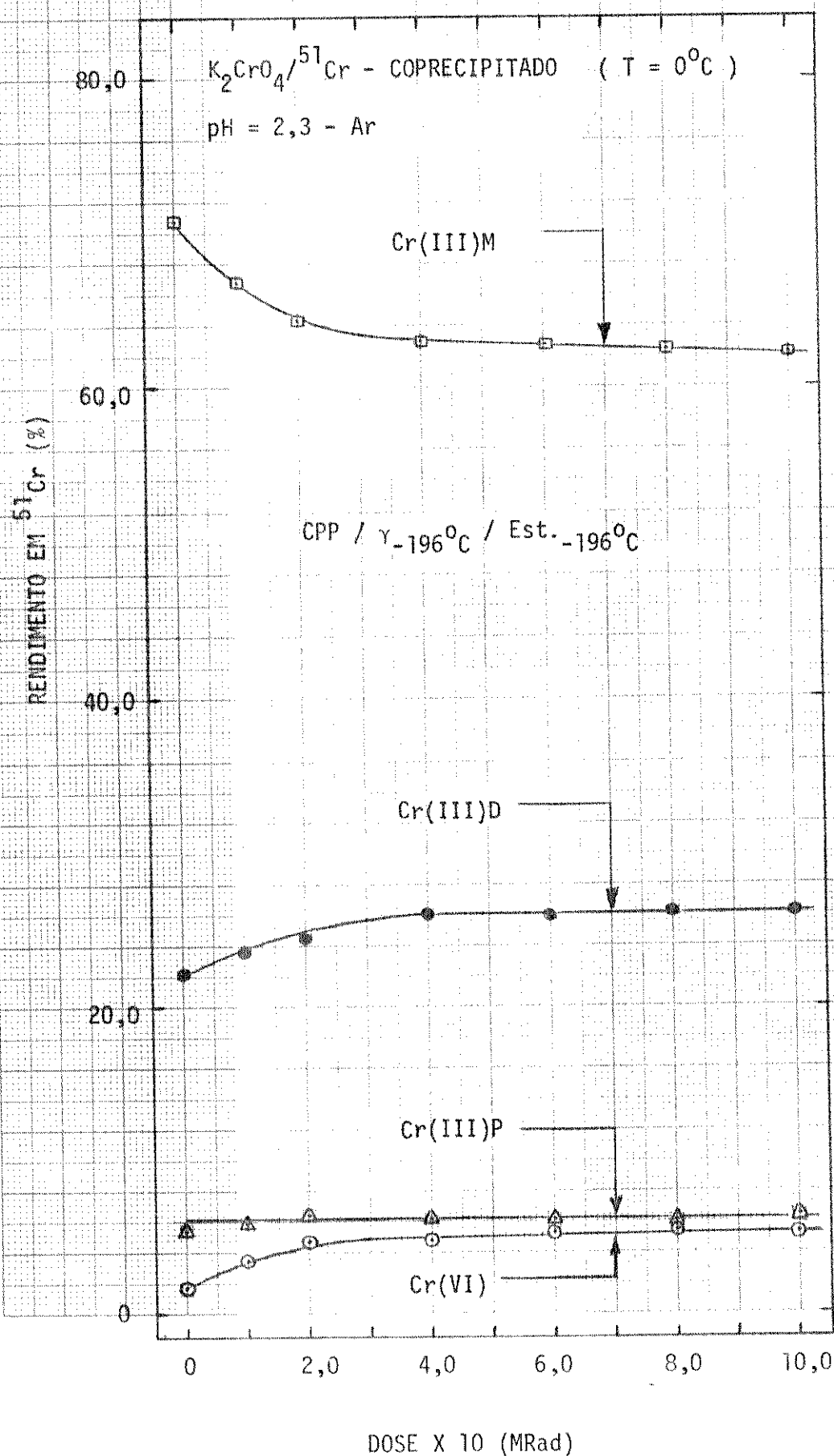


Figura IV.16 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPP/ $\gamma_{-196^\circ C}$

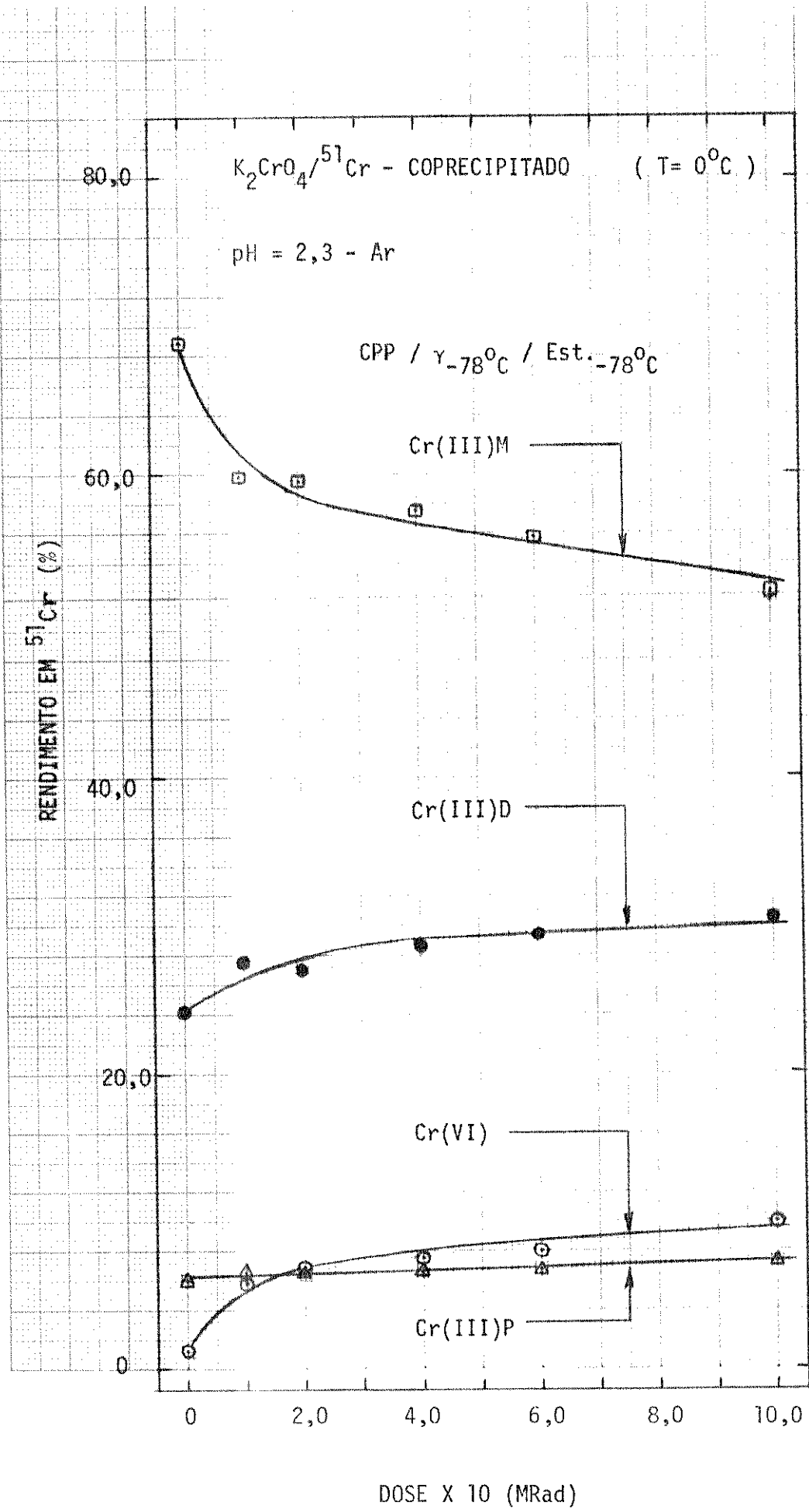


Figura IV.19 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPP/ $\gamma_{-78^\circ C}$

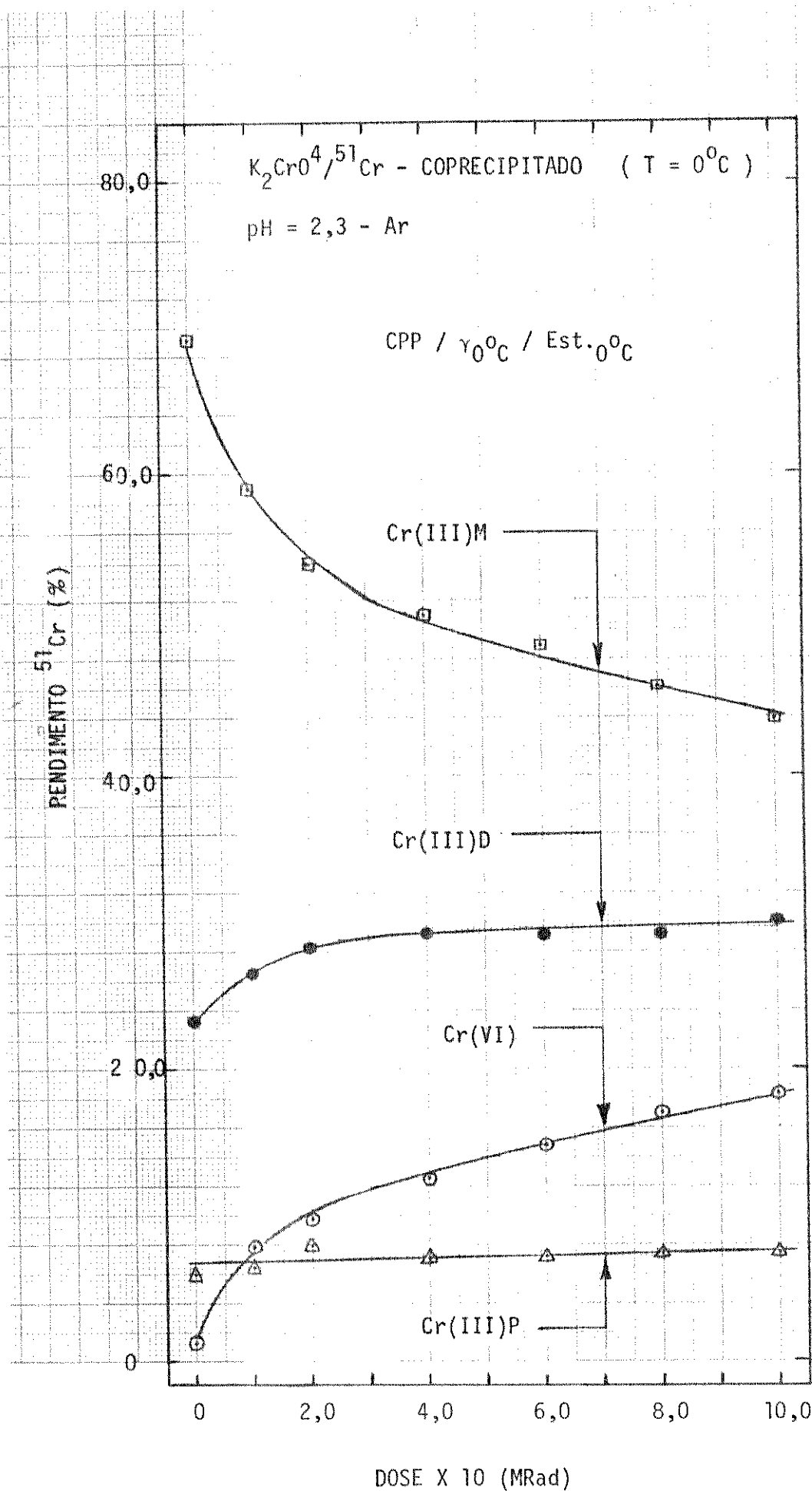


Figura IV.20 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPP/ $\gamma_0^\circ C$

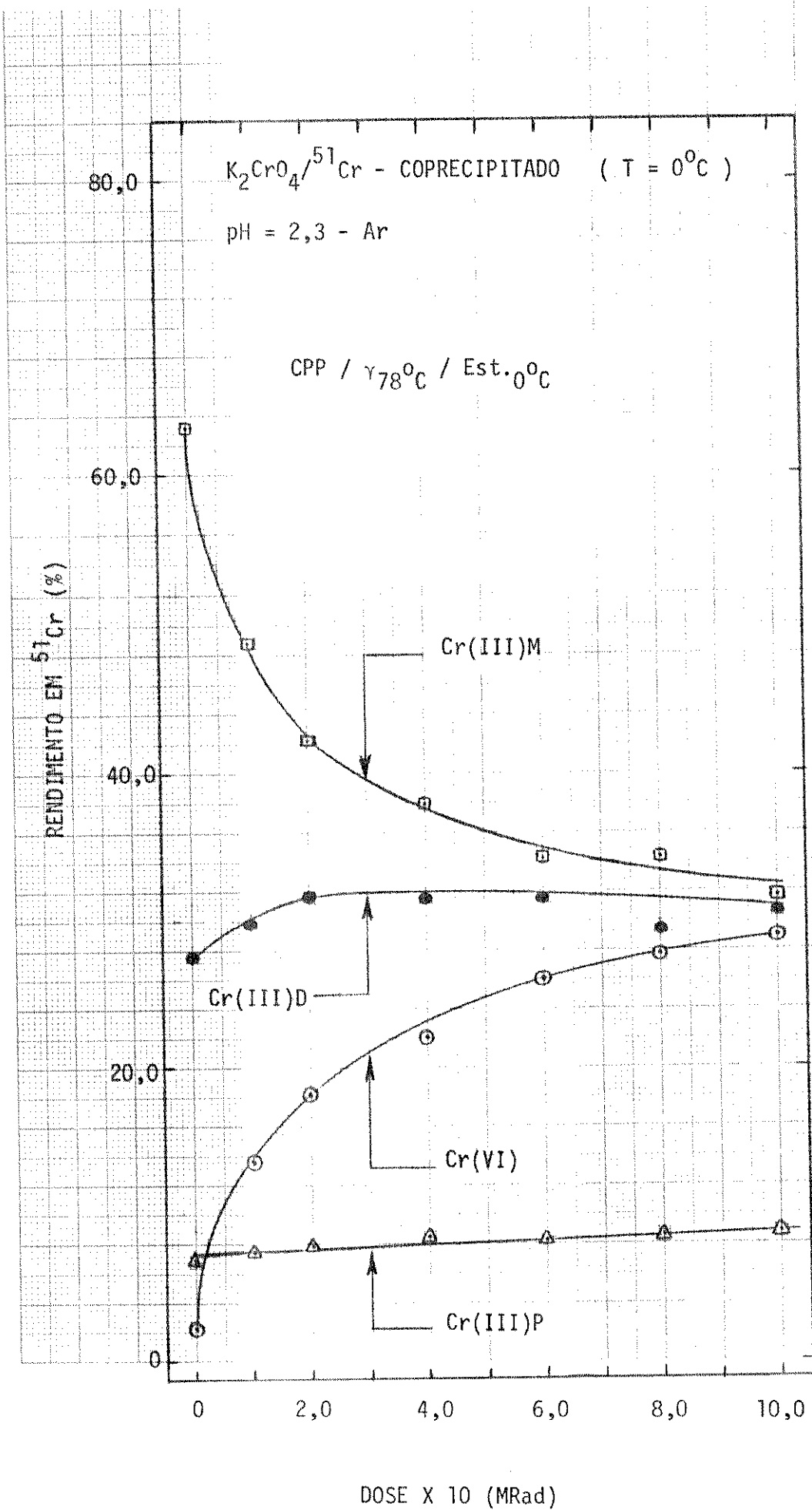


Figura IV.21 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPP/ $\gamma_{+73^\circ C}$

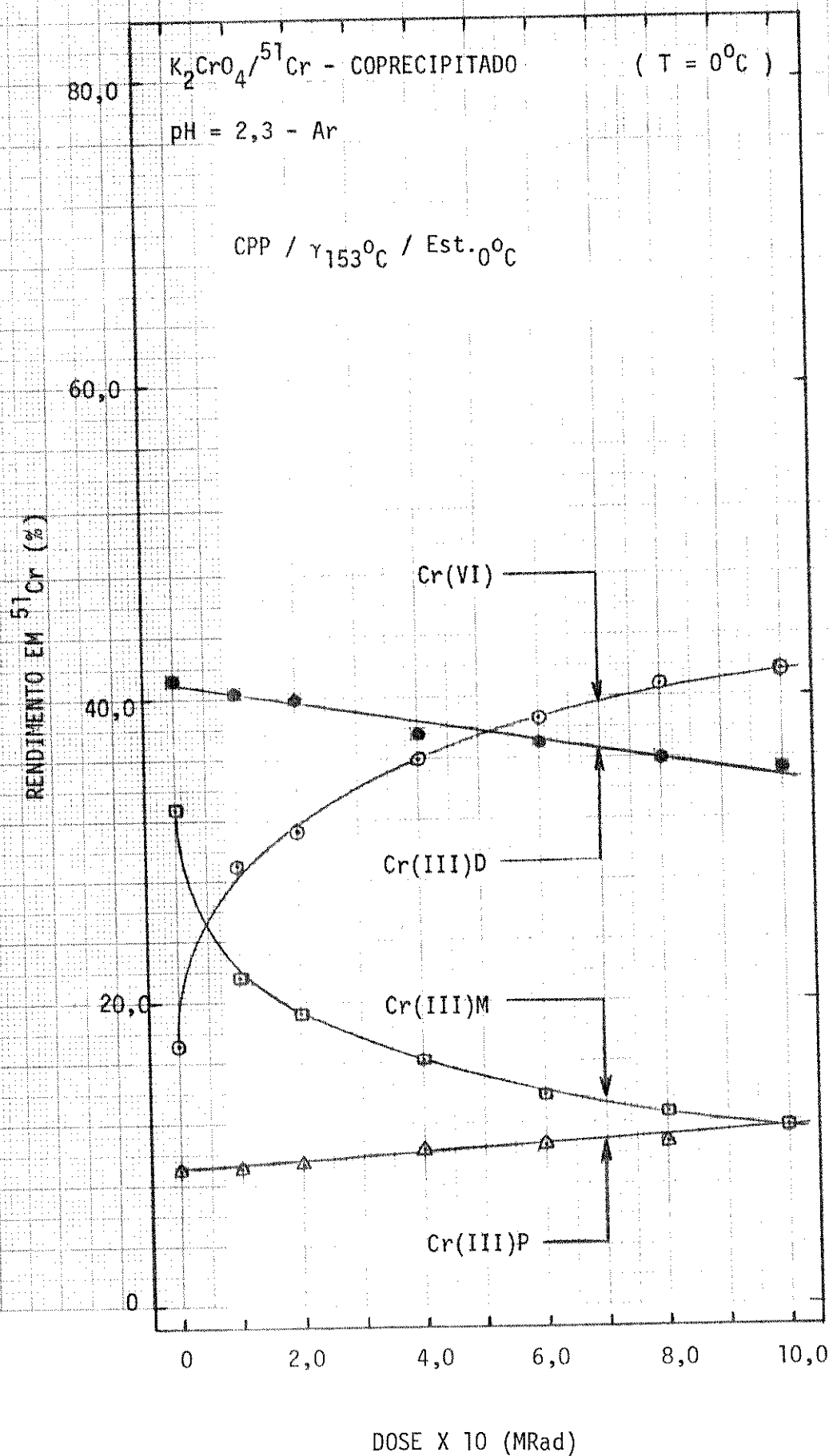


Figura IV.22 - Efeito conjugado do calor e radiação γ sobre cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr - CPP/ $\gamma_{153}^{\circ}C$

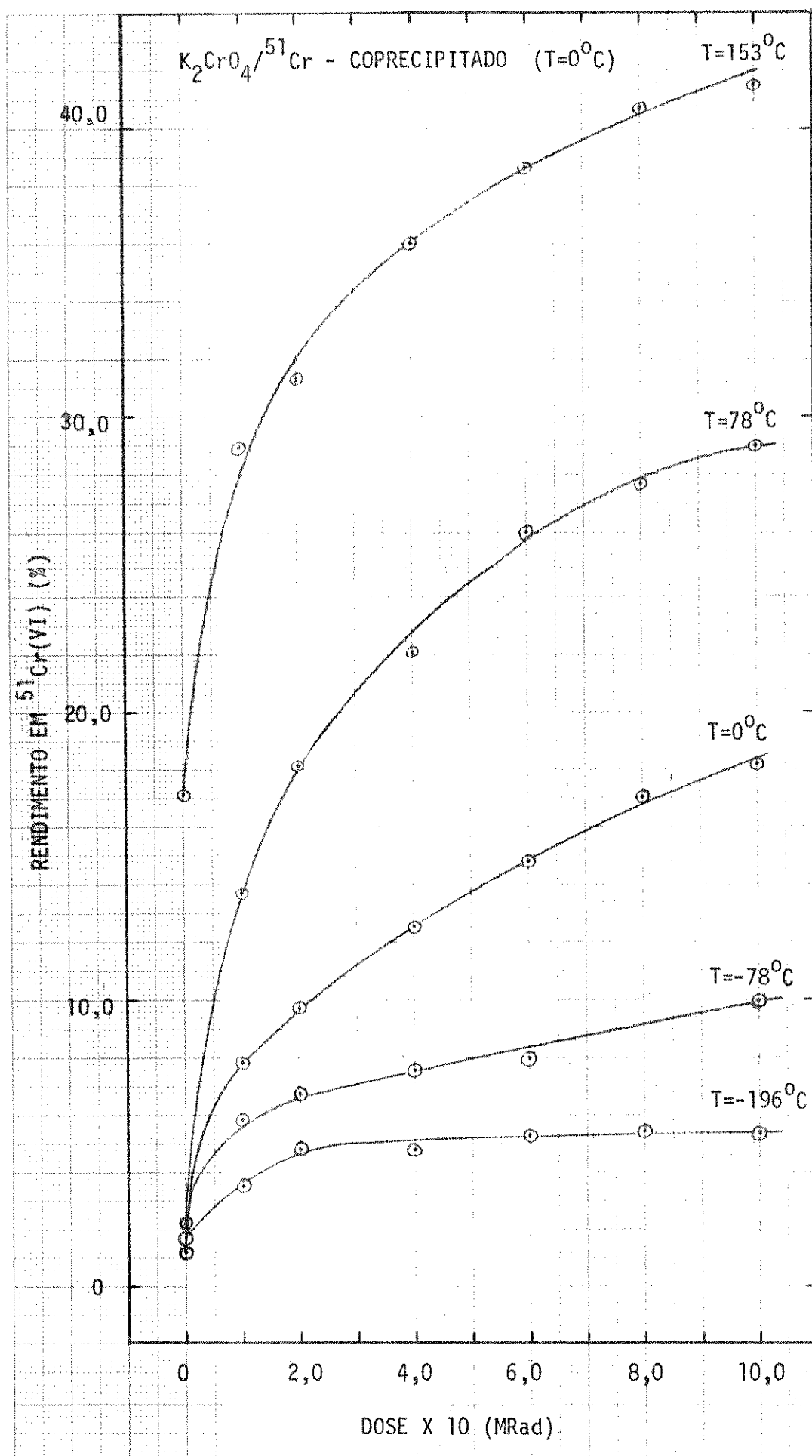


Figura IV.23 - Comportamento das curvas de formação de $^{51}Cr(VI)$ quando da irradiação, em várias temperaturas, de cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por coprecipitação.

portamento das curvas relativas ao recozimento isocrônico para as amostras co-cristalizadas ($T = 70^{\circ}\text{C}$) e coprecipitadas ($T = 0^{\circ}\text{C}$), após receberem em uma dose γ de $1,0 \times 10^{-1}$ MRad. A temperatura de aquecimento escolhida foi $T = 150^{\circ}\text{C}$ porque muitas amostras foram ativadas nesta temperatura e, conseqüentemente, tem-se um maior número de resultados para possíveis comparações.

Em ambos os casos (cristais cocrystalizados e coprecipitados), as curvas mostraram-se muito similares àquelas obtidas quando amostras semelhantes foram aquecidas a $T = 153^{\circ}\text{C}$, durante a irradiação γ (comparar as figs. IV.16 e IV.24 e as figs. IV.22 e IV.25). As amostras cocrystalizadas confirmaram, por meio deste estudo, as transformações $M \rightarrow VI$ e $M \rightarrow D$, se bem que neste caso as quantidades encontradas para o Cr(VI) foram um pouco menores. Os cristais dopados por coprecipitação evidenciaram também a existência de uma correspondência entre o recozimento isotérmico a 150°C e a curva de recozimento por irradiação a 153°C (figs. IV.25 e IV.22), visto que as transformações $M \rightarrow VI$ (mais pronunciada) e $D \rightarrow P$ (mais suave) foram observadas nos dois casos. Nota-se, de um modo geral, que as transformações químicas ocorrem mais rapidamente no intervalo de tempo $0 \leq t \leq 60$ min.

O trabalho foi completado fazendo-se o recozimento isocrônico ($t = 60$ min) dos sólidos cocrystalizado ($T = 70^{\circ}\text{C}$) e coprecipitado ($T = 0^{\circ}\text{C}$) em 0 MRad (amostras não irradiadas) e $1,0 \times 10^{-1}$ MRad.

As curvas resultantes mostram-se bastante complexas e indicam a existência de diferentes transformações químicas em diferentes intervalos de temperatura. Curiosamente as amostras coprecipitadas não exibiram diferenças marcantes entre as curvas obtidas para as amostras irradiadas e não irradiadas (indicando, talvez, a existência de fenômenos térmicos no processo de recozimento por radiação γ), mas diferenças marcantes foram observadas para as curvas relativas ao sólido dopado por cocrystalização.

No sólido cocrystalizado não irradiado (fig. IV.26) parece ser dominante o processo $M \rightarrow D$ em $0^{\circ}\text{C} < T < 80^{\circ}\text{C}$, mas Cr(III)P e Cr(VI) variam muito pouco neste intervalo de temperatura. Entre 80°C e 130°C a fração dímero continua a aumentar, mas o rendimento do Cr(VI) também aumenta neste intervalo. Possivelmente os processos envolvidos nesta região de temperatura sejam $M \rightarrow VI$

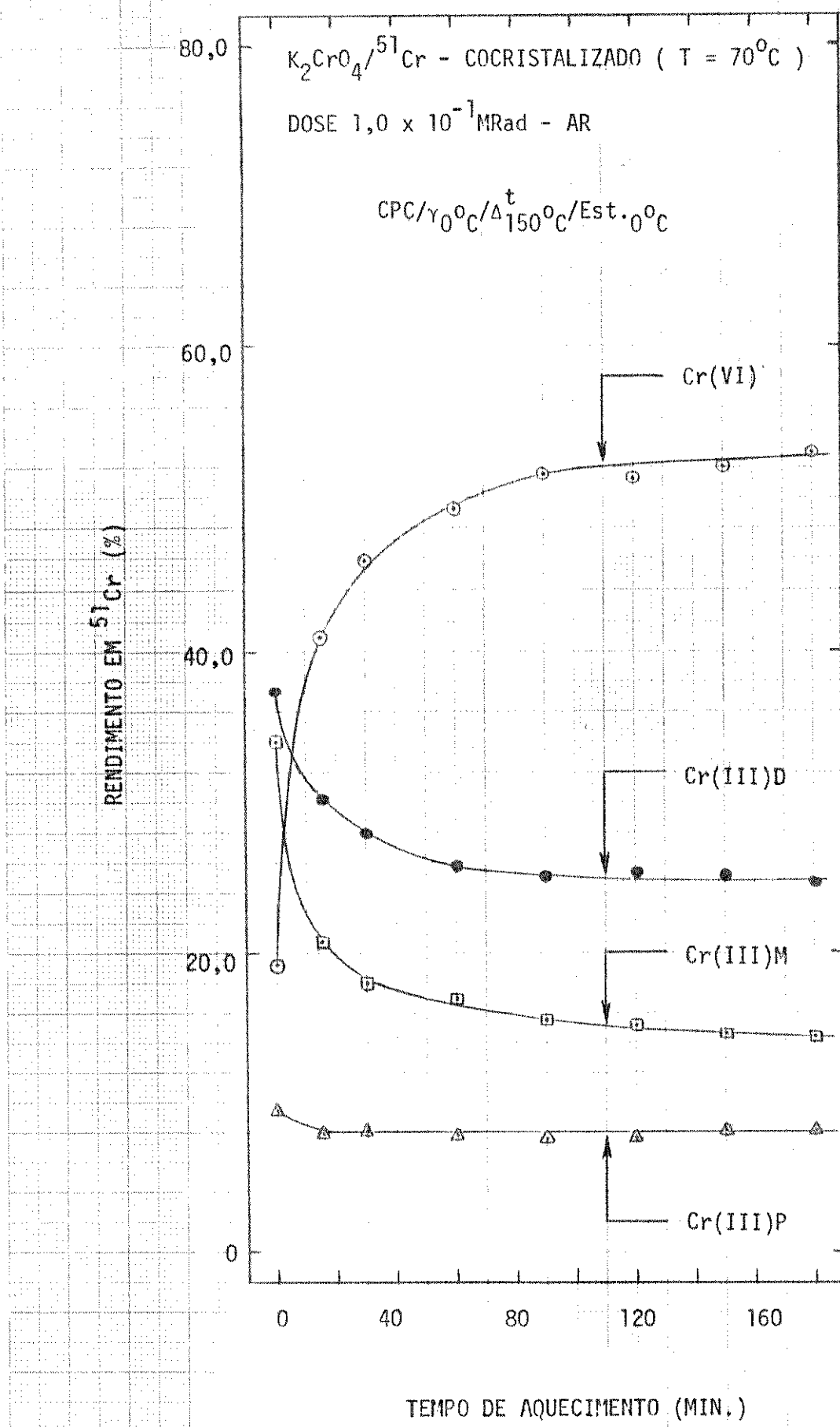


Figura IV.24 - Recozimento isotérmico de amostras de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por cocrystalização. Dose γ recebida pelos cristais: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad.

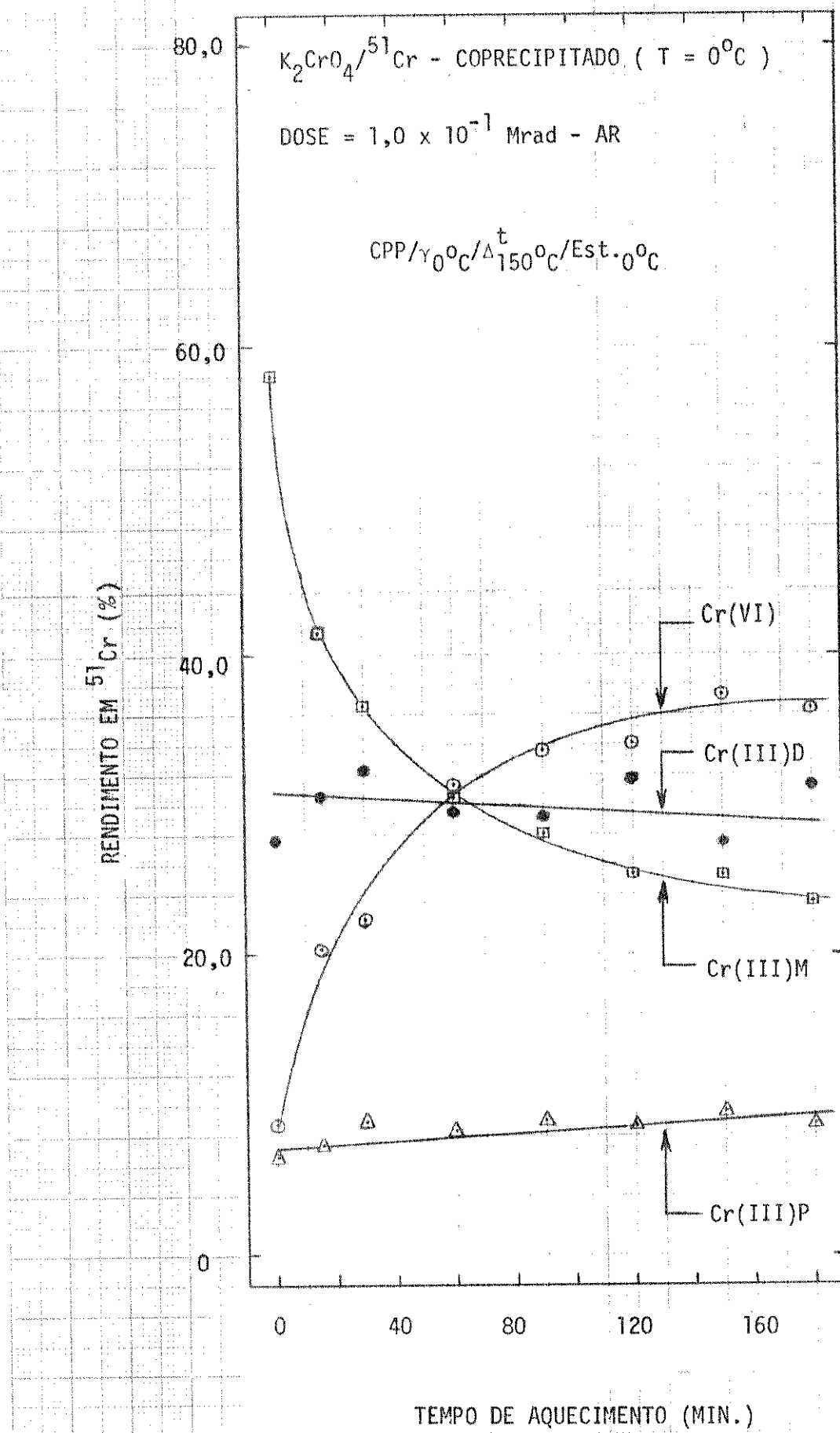


Figura IV.25 - Recozimento isotérmico de amostras de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por coprecipitação. Dose γ recebida pelos cristais: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad.

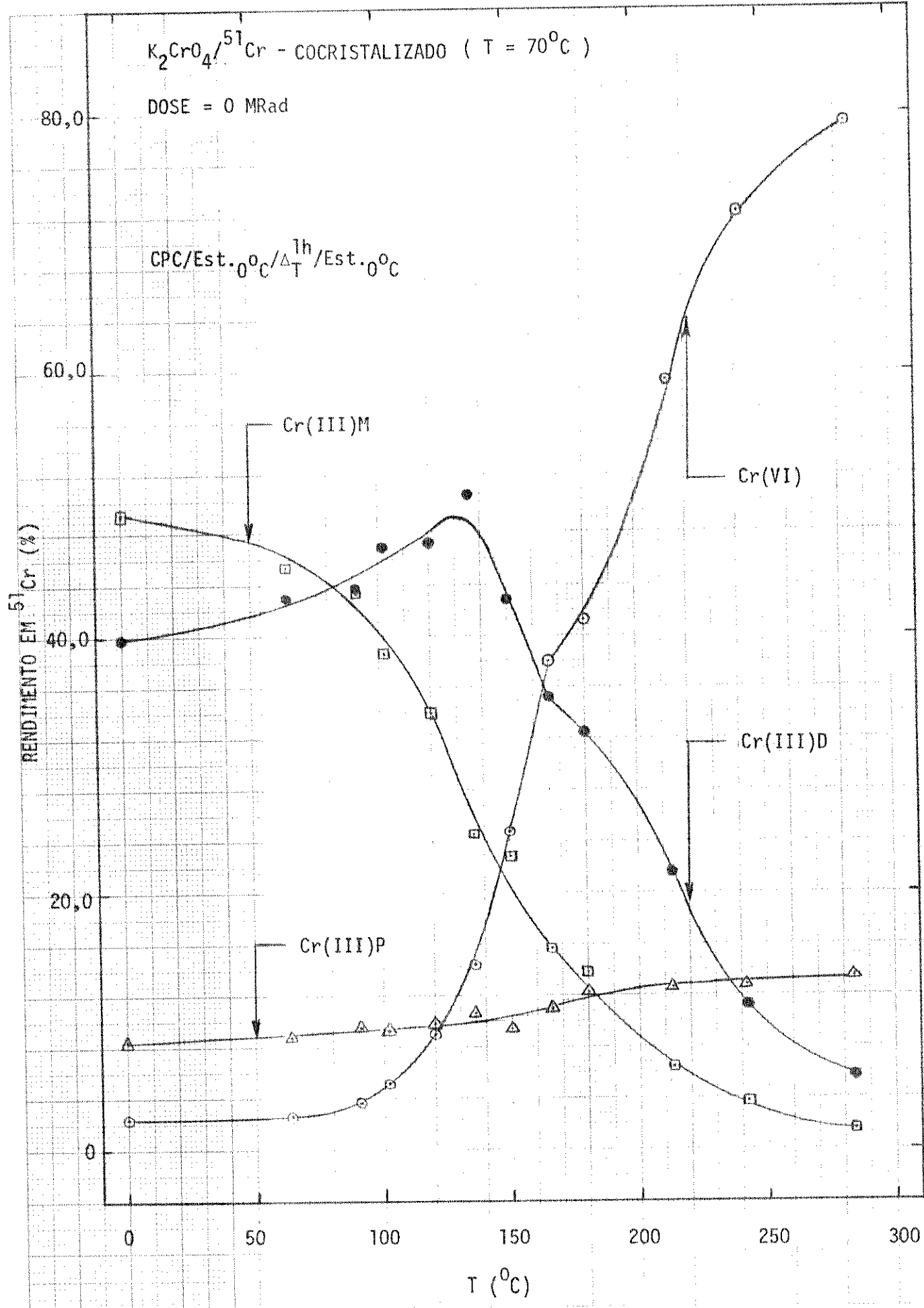


Figura IV.26 - Recozimento isocrônico de amostras de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por cocrystalização. Cristais não irradiados.

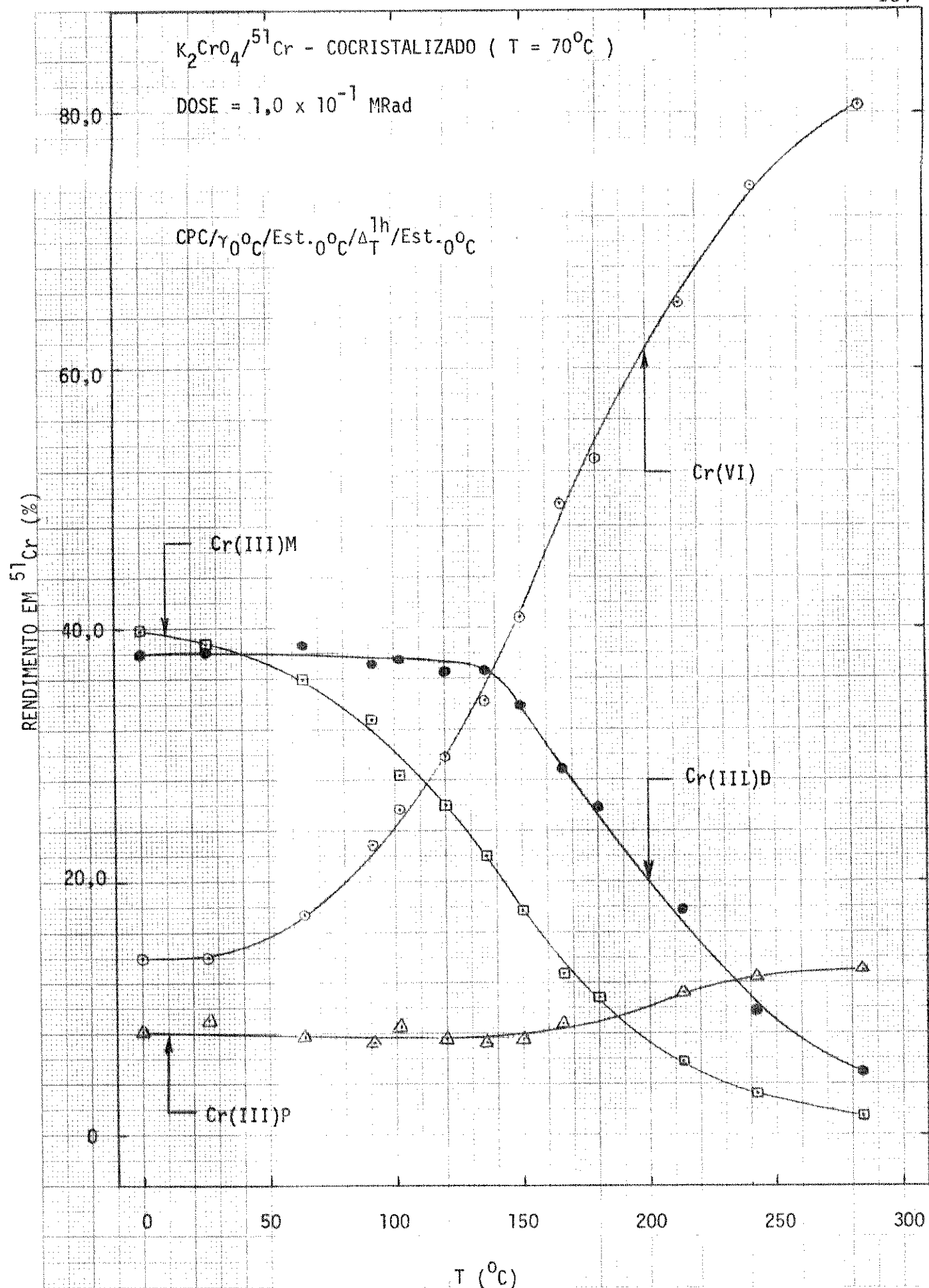


Figura IV.27 - Recozimento isocrônico de amostras de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por cocristalização. Dose γ recebida pelos cristais: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad.

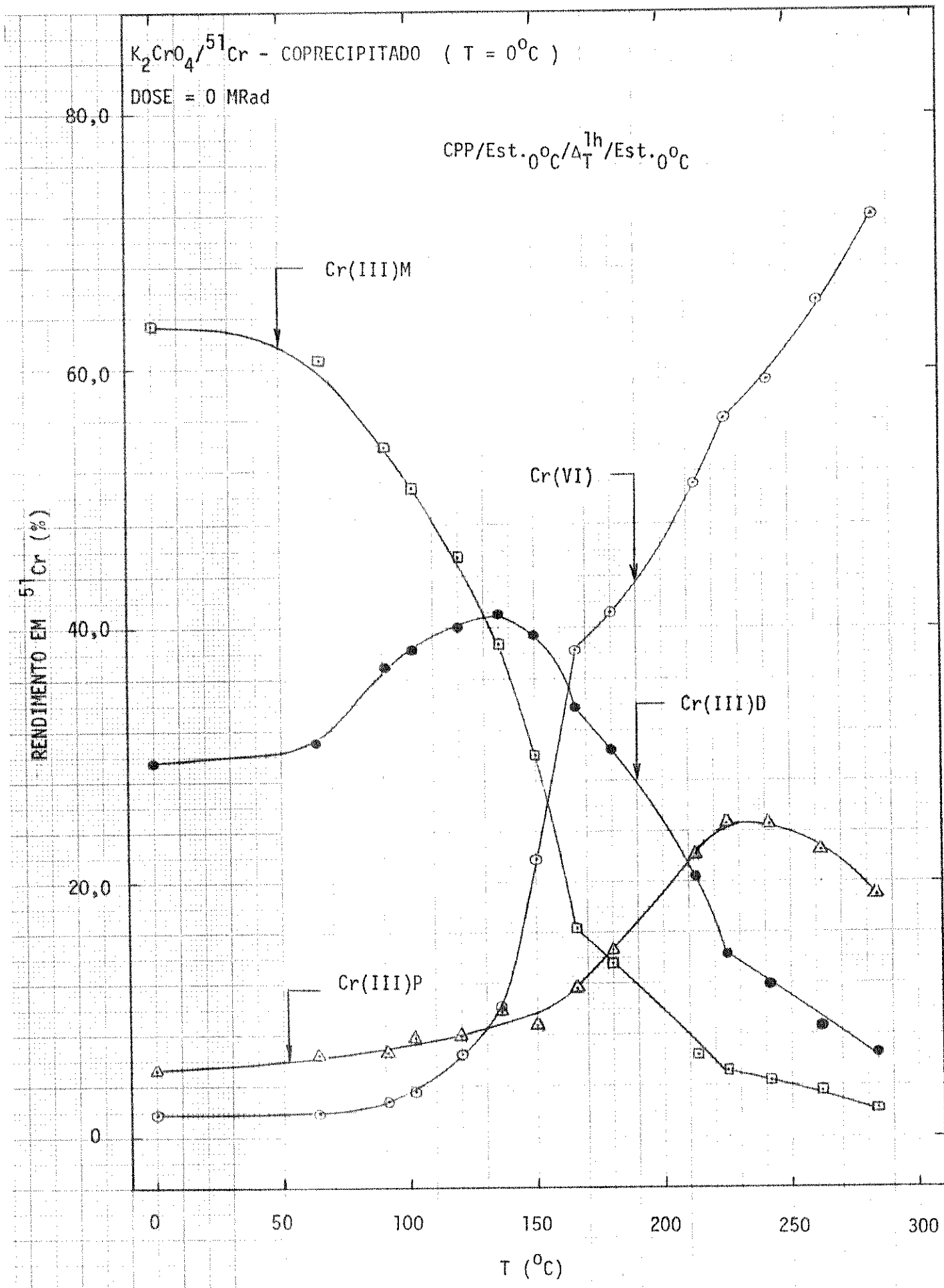


Figura IV.28 - Recozimento isocrônico de amostras de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por coprecipitação. Cristais não irradiados.

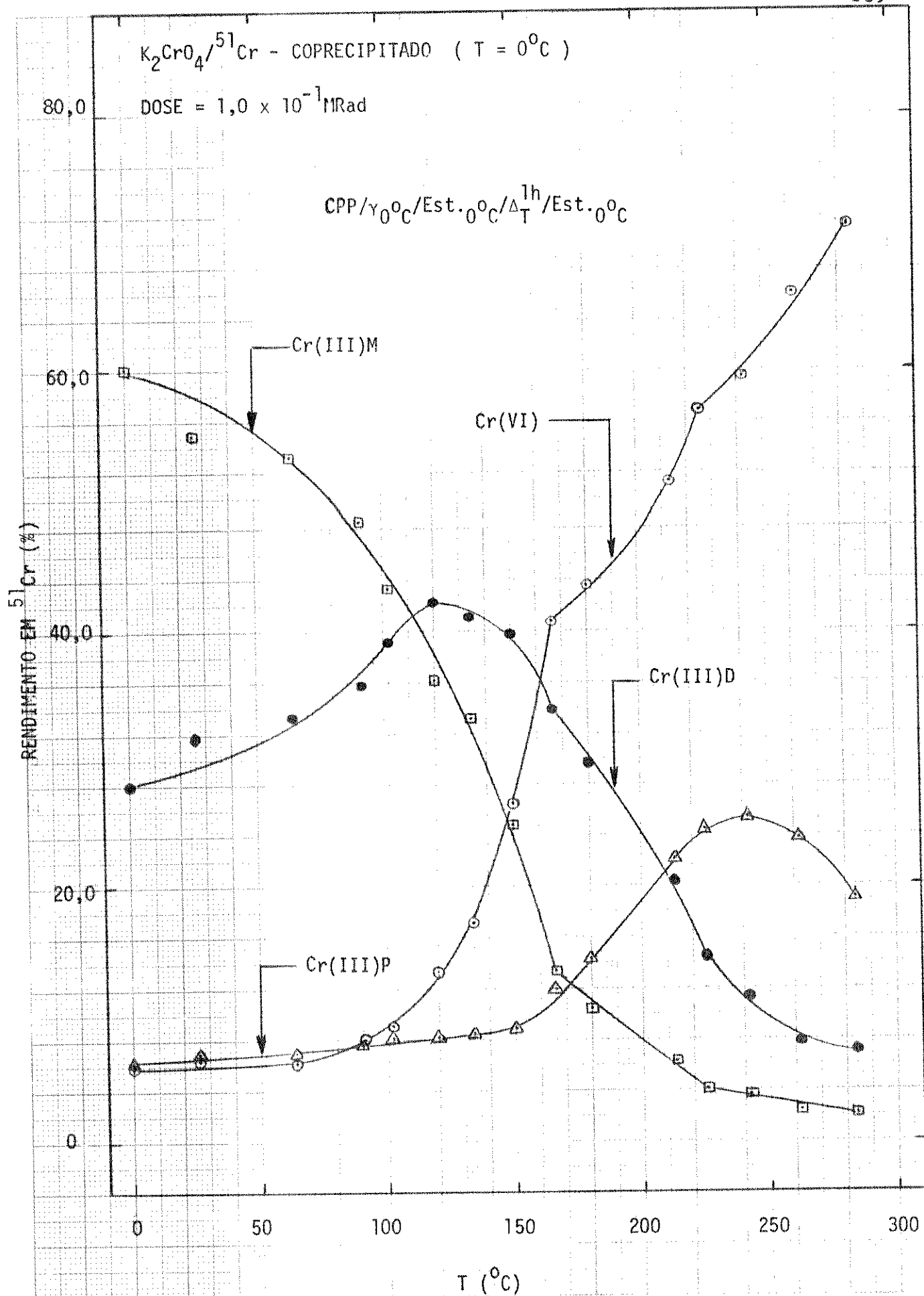


Figura IV.29 - Recozimento isocrônico de amostras de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por coprecipitação. Dose γ recebida pelos cristais: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad.

e $M \rightarrow D$ porque o rendimento de $Cr(III)M$ cai acentuadamente acima de $80^{\circ}C$. A partir de $\sim 130^{\circ}C$ a fração dimérica passa a contribuir substancialmente na formação de $Cr(VI)$ (talvez na de $Cr(III)P$ também), de modo que, acima desta temperatura os processos importantes seriam $M \rightarrow VI$ e $D \rightarrow VI$.

Um ponto de inflexão na curva do rendimento de $Cr(VI)$ foi observado em $166^{\circ}C$, possivelmente devido à fração dímero, porquanto a curva que descreve o comportamento desta espécie é a única que também apresenta inflexão nesta temperatura, além de se mostrar bastante simétrica com a curva do $Cr(VI)$. Pela análise destas curvas, parece provável que a produção de $Cr(VI)$, acima de $166^{\circ}C$, seja devida aos processos $M \rightarrow VI$ e/ou $M \rightarrow D$ e $D \rightarrow VI$. O rendimento da fração polímero não se mostra muito alterado em todo o intervalo de dose estudado e talvez sua produção seja devido a $M \rightarrow D$, $D \rightarrow P$ e/ou ambas, não se tendo meios para apontar qual seria o processo real.

A irradiação das amostras cocrystalizadas altera bastante o comportamento do sólido frente a ativação térmica (comparar as figs. IV.26 e IV.27). Assim, após serem irradiados, tem-se a transformação $M \rightarrow VI$ como a única ocorrendo, até $\sim 130^{\circ}C$. A partir desta temperatura nota-se que, sem dúvida alguma, a produção de $Cr(VI)$ é devida às frações monômero e dímero ($M \rightarrow VI$ e $D \rightarrow VI$), equitativamente. Acima de $150^{\circ}C$ observa-se um aumento na produção de $Cr(III)P$ que poderá ser, como no caso do sólido não irradiado, uma consequência das reações $M \rightarrow P$, $D \rightarrow P$ e/ou ambas.

As curvas de recozimento isocrônico obtidas para o sólido dopado por coprecipitação e não irradiado (fig. IV.28) indicam que, até $\sim 90^{\circ}C$, o processo dominante é a transformação $M \rightarrow D$ (os rendimentos de VI e P aumentam muito pouco nesta região). Entre $90^{\circ}C$ e $140^{\circ}C$ começa a aumentar bastante a quantidade de $Cr(VI)$, além da de $Cr(III)D$, de modo que os processos $M \rightarrow VI$ e $M \rightarrow D$ seriam os mais relevantes. Acima de $140^{\circ}C$ a fração dímero participa ativamente na formação de $Cr(VI)$ e/ou $Cr(III)P$, juntamente com $Cr(III)M$, mas para temperaturas maiores que $225^{\circ}C$ a fração polimérica também apresenta a sua contribuição na produção de $Cr(VI)$ (isto é, para $T > 225^{\circ}C$ tem-se $M \rightarrow VI$, $D \rightarrow VI$ e $P \rightarrow VI$). O rendimento em $Cr(III)P$ aumenta entre $0 \leq T \leq 225^{\circ}C$, mas não se pode precisar quais os processos estariam envolvidos na sua produção ($M \rightarrow P$, $D \rightarrow P$ e/ou ambos).

De resto deve-se destacar a ocorrência de dois pontos de inflexão nas curvas VI, M e D, em 166°C e 225°C .

De um modo geral as curvas não se alteram muito com a irradiação das amostras com fótons γ (fig. IV.29). Até $\sim 120^{\circ}\text{C}$ o processo dominante é $\text{M} \rightarrow \text{D}$, mas acima desta temperatura a fração D atua diretamente na produção de Cr(VI) e/ou Cr(III)P. Observa-se também neste caso a existência de dois pontos de inflexão ($T = 166^{\circ}\text{C}$ e $T = 225^{\circ}\text{C}$) e o aumento do rendimento do Cr(III)P entre 0°C e 225°C , quando então a fração polímero começaria a contribuir na produção de Cr(VI).

As curvas e os rendimentos de Cr(III)D e Cr(III)P praticamente não são afetados pela radiação, mas nota-se que Cr(VI) aumenta sensivelmente o seu rendimento entre 0 e 166°C . A influência da radiação na produção de Cr(VI) é pequena entre 166 e 225°C e quase não existe acima de 225°C . Em qualquer caso deve-se observar que as variações no rendimento do Cr(VI), induzidas pela radiação, são, sem dúvida alguma, devidas quase que exclusivamente à fração Cr(III)M, cujo rendimento diminui nas amostras irradiadas.

2. Discussão.

Apesar de todos os esforços feitos no sentido de se elucidar os processos primários físicos e químicos que se seguem à captura neutrônica em sólidos, nada pode ser dito de definitivo a respeito deste fenômeno porque vários parâmetros, aparentemente importantes, permanecem ainda sem controle.

Com o objetivo de se propor soluções para este problema ainda não resolvido, muitos outros estudos foram desenvolvidos nos campos da química e da física do estado sólido, em especial da química de cristais dopados (1-11), que teve um impulso muito grande após a descoberta do fenômeno da transferência de radioatividade feita por Kausić e Vlatković (1), em cristais de $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ dopados com $^{131}\text{I}^-$.

Após o anúncio desta descoberta verificou-se que alguns

outros sólidos, quando dopados e convenientemente ativados, apresentavam cinéticas de transferência de atividade, da forma química do dopante para a forma química do hospedeiro, muito semelhantes às de recozimento dos átomos de recuo produzidos por reações nucleares, geralmente reações (n, γ) , em cristais similares.

Dentre os sistemas químicos já estudados neste campo encontram-se aqueles cujo átomo dopante possui a mesma identidade que o átomo central do ânion que constitui o cristal hospedeiro, tais como $^{51}\text{Cr}^{3+} - \text{K}_2\text{CrO}_4$ (2, 3, 12), $^{131}\text{I}^- - \text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ (1), $^{80}\text{Br}^- - \text{KBrO}_3$ (13), $^{131}\text{I} - \text{KIO}_3$ (14, 15) e $^{131}\text{I}^- - \text{NaIO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (15), ou átomos dopantes completamente estranhos ao cristal hospedeiro, tais como os sistemas $^{131}\text{I}^- - \text{KClO}_4$ (16), $^{51}\text{Cr}^{3+} - \text{KXO}_3$ ($X = \text{I, N}$) e $^{51}\text{Cr}^{3+} - \text{K}_2\text{SO}_4$ (7, 11) e $\text{M}^{n+} - \text{K}_2\text{SeO}_4$ (17), onde $\text{M}^{n+} = \text{Al}^{3+}$, In^{3+} e Ca^{2+} .

Aquecendo-se cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, observou-se a conversão de uma certa quantidade de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ em $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ (2, 3). As curvas de recozimento isotérmico para estes cristais também assemelham-se às obtidas por aquecimento de cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ e irradiados com fótons γ e cristais de K_2CrO_4 dopados com $\text{Cr}(\text{III})$ inativo e irradiados com nêutrons, os quais teriam recebido doses similares de radiação γ (3). Além disso, a velocidade de formação de $\text{Cr}(\text{VI})$ em cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons e recristalizados antes do recozimento, mostram-se semelhantes àquela observada para uma outra porção dos mesmos cristais, mas não recristalizados (5, 18).

Considerando-se as semelhanças observadas entre as cinéticas de recozimento térmico dos átomos de cromo-51 em cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons, em cristais de K_2CrO_4 dopados com $\text{Cr}(\text{III})$ inativo e em cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ por cocrystalização, após receberem doses idênticas de radiação γ (2, 3, 4), pode-se, em princípio, pensar que o mesmo mecanismo de recozimento seria o responsável pelo comportamento destes sólidos o que, à primeira vista, estaria sugerindo a existência de ambientes químicos similares nestes sólidos de históricos completamente diferentes.

A influência da radiação γ sobre os cristais de oxi-sais dopados com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ também já foi parcialmente estudada (7, 10, 11), mas estes resultados não foram comparados com aqueles que descrevem o comportamento de

cromatos irradiados com nêutrons (19, 29).

Baseando-se em resultados obtidos por Stamouli (10), observou-se que as transformações mais drásticas e relevantes exibidas pelo sistema K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ por cocristalização e irradiados com fótons γ ocorriam em regiões de baixas doses absorvidas (~ 1 MRad), fato que deixava em aberto um campo de trabalho totalmente inexplorado, visto que qualquer tentativa de elucidação destes processos químicos e físicos no estado sólido deveria começar a ser estudada inicialmente nesta região de dose, a qual serviu então de base para este trabalho.

De início verificou-se que estes resultados (10) não coincidem com os apresentados nesta tese. Considerando-se o sólido $K_2CrO_4/^{51}Cr$, dopado por cocristalização e irradiado na temperatura do nitrogênio líquido ($\sim 196^\circ C$), observa-se uma similaridade, quanto à forma das curvas representativas de $Cr(VI)$ e $Cr(III)M$, com aquelas contidas na literatura (10), indicando que o processo $M \rightarrow VI$, nestas condições, é o principal. Os resultados numéricos no entanto são totalmente diferentes e a principal diferença está no fato de Stamouli (10) indicar que o rendimento de $D+P$ é aproximadamente 22%, dados estes contestados pelos números apresentados nesta tese, os quais indicam o total $D+P$ como situado ao redor de 49% (vide fig. IV.12). Além disso, Stamouli (10) indicou também que as curvas obtidas à temperatura ambiente teriam uma forma semelhante à encontrada quando da irradiação na temperatura do nitrogênio líquido, variando apenas os valores dos rendimentos de $Cr(VI)$ e $Cr(III)M$, permanecendo $D+P \approx 22\%$. Outra vez seus resultados mostraram-se totalmente inconsistentes com os aqui apresentados (vide fig. IV.14), porque em temperaturas em redor ou maiores que $0^\circ C$ observa-se a existência de uma contribuição marcante da fração dímera na produção de $Cr(VI)$ (vide figs. IV.14, IV.15 e IV.16) em cristais de $K_2CrO_4/^{51}Cr$ dopados por cocristalização.

Levando-se em conta que os métodos de dopagem, a temperatura de dopagem e o método de análise são quase idênticos em ambos os trabalhos, não se pode atribuir estas diferenças a erros acidentais. Sendo assim, ou considera-se a presença de um erro sistemático de análise em um dos trabalhos ou atribuem-se as diferenças observadas ao $^{51}Cr(III)$ utilizado nas dopagens, visto

que a forma química do agente dopante pode influir nos mecanismos de reação e, consequentemente, nos resultados finais.

A análise dos resultados obtidos durante a execução da parte experimental desta tese mostrou-se, no entanto, totalmente consistente (vide cap. IV.1 e apêndice II), apesar da necessidade de se dopar e irradiar várias porções do sólido em ocasiões diferentes, segundo uma programação prévia, o que mostra um bom grau de confiabilidade nos resultados colhidos. Estes resultados contestam alguns outros (10), mas permitem a elaboração de algumas outras idéias por parte do autor.

Logo de início, ao se considerar as diferenças observadas no comportamento das curvas de recozimento térmico para os cristais dopados por cocrystalização e para os cristais irradiados com nêutrons (vide fig. IV.24 e refs. 10, 20), deve-se deduzir imediatamente que alguma influência estaria sendo exercida nos resultados pelos diferentes tipos de ambientes químicos.

Todas as curvas de recozimento (isotérmicas e por irradiação com fótons γ) encontradas por Stamouli para cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons (20) mostraram formas e rendimentos completamente diferentes daqueles encontrados para os cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$ por cocrystalização (vide fig. IV.24 e ref. 20), mas deve-se levar em consideração que os tempos de aquecimento e as doses γ utilizadas por ela em suas experiências são muito grandes, se comparadas com as usadas nesta tese. Na verdade, o histórico químico de ambos os conjuntos de amostras considerados são diferentes entre si, e talvez por isso não devam ser comparados.

Entretanto, se por um lado os resultados encontrados por Stamouli podem não ser comparáveis com os desta tese, as curvas de recozimento isocrônico encontradas por Ackerhalt (18, 19, 21) para cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons podem, porque as condições de aquecimento (recozimento) e o histórico químico das amostras, exceto pelo fato de terem sido irradiadas com nêutrons, são quase idênticos entre si.

Também aqui, no entanto, diferenças marcantes foram encontradas. As curvas de recozimento isocrônico e isotérmico são totalmente diferentes, tanto quanto a forma quanto aos valores numéricos do rendimento químico

(%) para as várias espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr (vide figs. IV.24, IV.26 e IV.27 e refs. 19 e 21). As diferenças maiores foram encontradas nas curvas de recozimento isocrônico, porquanto este tipo de recozimento, quando utilizado para o K_2CrO_4 irradiado com nêutrons, mostrou a existência da chamada "região de cruzamento" (cross-over region - refs. 19 e 21), caracterizada pela conversão D e/ou $\text{P} \rightarrow \text{M}$, fato não observado para os cristais dopados, nem por Stamouli (10), nem pelo autor deste trabalho. Estas informações são consistentes com outros dados da literatura (22) que mostram a não existência de tais reações em cristais de K_2CrO_4 dopados por cocristalização, irradiados ou não com fótons γ .

Collins et al (4) verificaram também que acima de uma certa temperatura (para cromatos, possivelmente acima de 150°C) o comportamento das curvas de formação de Cr(VI) é idêntico tanto para K_2CrO_4 dopado como para K_2CrO_4 irradiado com nêutrons, mas nada indicaram a respeito do comportamento das outras espécies marcadas com ^{51}Cr .

Enfim, analisando-se os resultados experimentais observados para os recozimentos de cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons e cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}\text{Cr(III)}$, ou consideram-se fortuitas as similaridades observadas na formação de Cr(VI) durante o recozimento (2,3,5,21), ou estas similaridades estariam indicando que a estrutura detalhada ao redor do sítio de recozimento não é um fator dominante na produção de Cr(VI) , pelo menos acima de 150°C , e que as reações de recozimento seriam cineticamente controladas pelas populações de defeitos e/ou fenômenos de transporte que estariam ocorrendo dentro do cristal, considerado como um todo, no momento do recozimento. Como a primeira hipótese parece ser inviável, visto que a idéia da existência de ambientes químicos similares nestes sólidos de históricos totalmente diferentes não parece ter consistência suficiente para ser levada em consideração, a segunda proposição deve ser analisada com bastante atenção.

Observando-se ainda os outros resultados apresentados neste capítulo (item 1), verifica-se que o método ou as condições de dopagem do sólido influi sebremaneira na forma das curvas Rendimento vs Dose obtidas, indicando, provavelmente, a ocorrência de fenômenos diferentes.

O calor parece influenciar de modo similar as amostras coprecipitadas (CPP), irradiadas ou não, mas o comportamento de sólido cocrystalizado (CPC) mostrou-se bastante sensível ao aquecimento, indicando que os processos de difusão são muito importantes para as amostras cocrystalizadas mas não para as coprecipitadas (vide figs. IV.26 a IV.29).

A razão deste comportamento talvez seja devida ao próprio método de dopagem. O processo de precipitação utilizado para coprecipitar $^{51}\text{Cr(III)}$ é realizado pela adição do agente precipitante (metanol + $^{51}\text{Cr(III)}$) a uma solução aquosa não saturada de K_2CrO_4 (vide cap. III), de modo que o dopante, ^{51}Cr , não seria introduzido dentro da rede cristalina do sólido, mas tão somente ficaria depositado ou adsorvido na superfície de pequenos cristais, os quais, ao se aglomerarem, reteriam o dopante na interface de pequenas partículas do sólido. Por outro lado, a cocrystalização é um processo pelo qual os cristais são formados em um meio (aquoso) que já contém o dopante, de modo que este, durante o processo de cocrystalização, seria introduzido diretamente no retículo dos cristais, ocupando posições do próprio retículo e produzindo vacâncias catônicas. Sob estas considerações pode-se compreender as diferentes sensibilidades apresentadas pelos diferentes tipos de cristais dopados. Um outro fato a ser mencionado, que pode vir a confirmar as suposições acima descritas, é que as amostras dopadas por evaporação do solvente (dopante localizado ainda em posições mais superficiais) apresentam-se bem menos sensíveis ao calor e à radiação γ (vide figs. IV.9 e IV.10).

Deve-se considerar ainda que, além das diferentes distribuições do dopante nos cristais, as formas químicas iniciais destas impurezas seriam também diferentes. No caso da coprecipitação, o agente precipitante é uma solução de $^{51}\text{Cr(III)}$ em metanol, o que implicaria em uma solvatação do íon de cromo diferente daquela que seria encontrada em uma solução aquosa. Além disso, os traços de metanol existentes no sólido sofreriam um processo de radiólise e/ou termólise diferente daquele sofrido pelos traços de água que possam estar presentes no cristal.

A temperatura de dopagem também influencia os resultados

encontrados, conforme pode ser visto ao se comparar as figuras IV.1 e IV.3. Experiências complementares (23) mostram que quantidades relativas de $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)M}$, $^{51}\text{Cr(III)D}$ e $^{51}\text{Cr(III)P}$ diferentes são encontradas quando quantidades semelhantes de $^{51}\text{Cr(III)}$, em solução aquosa, são adicionadas em soluções quase saturadas de K_2CrO_4 e aquecidas a diferentes temperaturas. Observou-se que para uma mesma temperatura de aquecimento, quanto maior o tempo de aquecimento, maiores são as concentrações das frações VI, D e P e menores a de M. Quantidades idênticas de $^{51}\text{Cr(III)}$ em água, submetidas paralelamente ao mesmo esquema de aquecimento, mostraram que o agente provocador da polimerização dos íons cromo é o íon CrO_4^{2-} presente na solução.

Estes dados são consistentes com os descritos pelas curvas das figuras IV.1 e IV.3 pois, ao serem comparadas, observa-se um aumento na fração dîmera, em detrimento à fração monomérica, para a temperatura de cocristalização de 100°C (fig. IV.1). Estas idéias são conclusivas somente para os sólidos cocristalizados, mas têm-se evidências que permitem deduzir variações semelhantes quando a temperatura de dopagem é modificada em outros métodos de dopagem.

Estas experiências também são importantes porque suportam a hipótese de que, ao se dopar os cristais de K_2CrO_4 com $^{51}\text{Cr(III)}$, já se está introduzindo as espécies VI, M, D e P no cristal (Cr(VI) em pequena quantidade, dependendo do meio de dopagem). Isto significa que, ao contrário do pensamento de alguns pesquisadores, estas espécies estariam sendo incorporadas ao cristal no momento da dopagem (razão pela qual preferiu-se utilizar a solução de dissolução descrita no cap. III) e que a radiação γ e/ou o aquecimento, agindo isoladamente ou em conjunto, apenas alterariam a composição relativa destas espécies, devido à oxidação delas a Cr(VI). Com os dados de que se dispõem (vide figs. IV.6, IV.7, IV.9 e IV.10), observa-se que quanto mais superficial for a dopagem, menores são as alterações verificadas.

Sendo assim, os mecanismos de reação para o recozimento de sólidos dopados dependem basicamente do modo com que foram dopados (método e temperatura de dopagem), de modo que descarta-se a idéia de um mecanismo de reação

generalizado, segurindo-se que cada caso deva ser estudado em separado. Os fenômenos no estado sólido, processos primários que ocorreriam no cristal durante a sua ativação, seriam os mesmos em qualquer situação (ex: transferência de elétrons, criação de buracos e excitons, efeitos provocados pelas vacâncias, etc), mas as reações químicas que formariam os produtos finais ocorreriam somente no momento da dissolução e poderiam ser diferentes para cada sólido. Esta suposição pode ser bem visualizada observando-se as figuras IV.1/IV.3 e IV.2/IV.4. Para cristais dopados a 100°C e irradiados com fótons γ a 0°C (fig. IV.1) o processo principal é $\text{D} \rightarrow \text{VI}$, mas para os dopados a 70°C e irradiados a 0°C (fig. IV.3), o Cr(VI) é formado a partir de Cr(III)M e Cr(III)D . Quando aquecidos a 150°C , após a irradiação γ a 0°C , os dopados a 100°C mostram principalmente as transformações $\text{D,P} \rightarrow \text{VI}$ e os dopados a 70°C , $\text{M,D,P} \rightarrow \text{VI}$.

O comportamento dos cristais coprecipitados e cocrystalizados frente a radiação γ e/ou calor é, sem dúvida, bastante complexo, fato que pode ser facilmente verificado observando-se as figuras IV.12 a IV.16, IV.18 a IV.22 e IV.26 a IV.29. Os recozimentos isocrônicos (figs. IV.26 a IV.29) mostram uma dependência bastante acentuada do sólido dopado, irradiado ou não, com a temperatura. As amostras dopadas, e não irradiadas sofrem a ação do calor de modo semelhante (figs. IV.26 e IV.28), mas a ação combinada radiação γ / calor (Dose = $1,0 \times 10^{-1}$ MRad) tem um efeito marcante sobre o sólido cocrystalizado (figs. IV.26 e IV.27), enquanto que quase não altera as curvas do sólido coprecipitado (figs. IV.28 e IV.29). Este fato, por si só, vem confirmar a idéia de que os processos de difusão são realmente importantes para o sólido cocrystalizado mas provavelmente são de importância secundária para os cristais coprecipitados.

Além da complexidade das curvas de recozimento isocrônico, que refletem o comportamento do sólido dopado nas condições das experiências, observam-se ainda regiões onde, ou se verifica a ocorrência de pontos de inflexão, ou uma mudança mais sensível no valor da tangente das curvas descritas nos gráficos. A existência destas inflexões deve ser mencionada com muita cautela, principalmente por se considerar que a natureza, na maioria das vezes, não exhibe processos descontínuos. Entretanto resolveu-se deixar estes pontos explicitamente descritos nas curvas porque os resultados obtidos foram considerados totalmen

te confiáveis pelo autor e porque experiências independentes (ex: Rend. vs $-\log |Dose|$, fig. IV.2 e IV.4) mostraram comportamentos semelhantes.

Ademais, este comportamento estaria de acordo com a hipótese de que as reações de recozimento térmico para a produção de Cr(VI) seria o resultado do incitamento ("triggering") dos centros de recozimento por carregadores de cargas (elétrons ou buracos) que se difundiriam até os sítios de ^{51}Cr , após serem liberados das suas armadilhas ("traps") pela ação do calor.

Curiosamente Andersen e Olesen (24) verificaram que, durante o recozimento térmico de cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons, a termoluminiscência e a condutividade térmica observada nestes cristais eram particularmente importantes, isto é, apresentavam um máximo, em temperaturas ao redor de 150°C , entre 200 e 250°C e entre 300 e 350°C . Coincidentemente, as duas primeiras regiões de temperatura são exatamente aquelas onde ocorrem as inflexões nas curvas de recozimento isocrônico (fig. IV.26, IV.28 e IV.29).

A ação conjunta da radiação γ e do calor alteram sobremaneira as curvas de recozimento isocrônico do sólido cocrystalizado porque, como já foi discutido, os processos de difusão seriam mais efetivos em cristais deste tipo.

A proposição de mecanismos de reação para estes sistemas e realmente uma tarefa muito difícil, visto que ainda não se tem informações suficientes que assegurem um bom grau de certeza nas proposições. Entretanto, considerando-se alguns dados já disponíveis na literatura e os resultados apresentados nesta tese, pode-se sugerir algumas hipóteses razoáveis que certamente devem ser consideradas.

Pretende-se focalizar de um modo especial os modelos de reação que envolvem ativações por uma espécie incitadora, a qual se difundiria dentro do cristal durante o processo de recozimento. Nestes casos a velocidade de recozimento deve estar relacionada com o número e a distribuição espacial das espécies incitadoras, bem como com as velocidades de produção e difusão destas espécies.

Os modelos envolvendo espécies eletrônicas, desenvolvidos para explicar o comportamento de alguns sólidos irradiados com nêutrons, na

opinião do autor, são também os mais adequados para explicar os comportamentos observados para os sólidos dopados, visto que as espécies incitadoras, por serem pequenas e leves, poderiam se movimentar dentro do cristal, mesmo em baixas temperaturas. Tais espécies seriam, principalmente, elétrons (5, 24, 25), buracos (3, 15, 26-28) e excitons (29), cujos processos de difusão através do sólido se dariam com relativa facilidade e sem a necessidade de aplicação de altas quantidades de energia, de modo que a cinética de recozimento dependeria apenas da presença de defeitos no cristal (ex: dopante), capazes de aprisionar estas espécies móveis em armadilhas. O elétron é uma espécie muito adequada para ser armazenada, que ao ser liberada por processos de ativação, poderia reagir com o meio produzindo outras espécies reduzidas altamente excitadas. O exciton, uma espécie excitada eletronicamente, é um outro tipo de espécie móvel que pode provocar ou induzir o processo de recozimento no sólido, ao depositar energia em um sítio contendo o dopante. Os buracos, entidades oxidantes, podem interagir com o meio fornecendo energia suficiente para provocar a reação do dopante com átomos ou grupamento de átomos reticulares (vide cap. II).

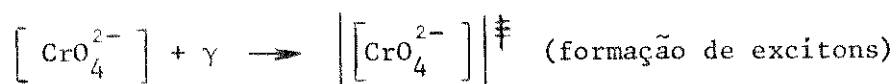
Como tem-se evidências de que todas as espécies de cromo, VI, M, D e P, marcadas com ^{51}Cr e em equilíbrio, são introduzidas ou depositadas no cristal de K_2CrO_4 no momento da dopagem, e considerando-se as diferenças entre os vários processos de dopagem, pode-se descrever o sólido dopado por cocristalização como sendo um retículo composto por íons K^+ e CrO_4^{2-} , contendo como impurezas íons $[\text{}^{51}\text{Cr}_n(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{Cl})_m]^{3n-y-m}$ em posições reticulares, substituindo K^+ e gerando vacâncias catiônicas no cristal. O sólido dopado por coprecipitação (ou no caso extremo, por evaporação do solvente) poderia ser descrito como um retículo composto pelos íons K^+ e CrO_4^{2-} e impurezas do tipo $[\text{}^{51}\text{Cr}_n(\text{H}_2\text{O})_x(\text{MeOH})_z(\text{OH})_y(\text{Cl})_m]^{3n-y-m}$ adsorvidas na superfície de microcristais de K_2CrO_4 , os quais posteriormente formariam aglomerados^(*).

(*) A estequiometria do dopante depende de vários fatores mas, na falta de outras informações adicionais a respeito da sua identidade, considera-se genericamente $n=1,2,\dots,n$; z e x = quantidades suficientes para completar a coordenação do(s) átomo(s) de Cr(III) ; $y=0,n-1,n,n+2,\dots$ etc e $m=0,1,2$ (os mais prováveis). Considera-se a presença de Cl^- porque inicialmente os íons de ^{51}Cr encontravam-se em meio HCl 0,5M. Considera-se possível a presença de moléculas de metanol (MeOH) na esfera de solvatação do íon Cr(III) , quando da dopagem por coprecipitação e por evaporação do solvente, porque esta substância é utilizada nestes procedimentos. Por fim, a presença de OH^- ligados a íons Cr(III) são também considerados porque trabalhos anteriores mostram esta situação como sendo real em solução aquosa (vide cap. II).

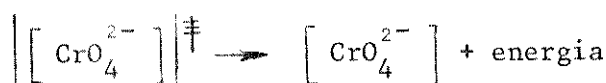
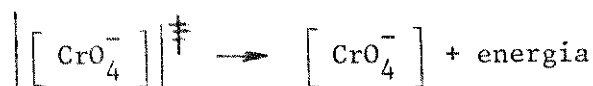
As evidências mostram que quanto menor a temperatura de do pagem maior a quantidade de $^{51}\text{Cr(III)M}$ retido no cristal, onde $^{51}\text{Cr(III)M}$ indica indistintamente a presença de espécies monoméricas contendo ^{51}Cr , tais como $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{Cl}^{2+}$, $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{Cl}_2^+$, $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_4\text{OHCl}^+$, etc.

Entretanto, na opinião do autor, as transformações no esta do sólido são induzidas por ativações das espécies componentes do retículo normal e não por ativação das impurezas (apesar de possíveis), pois a quantidade de ^{51}Cr no cristal é muito pequena (traços), já que sua função é apenas a de uma sonda.

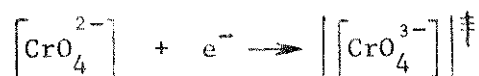
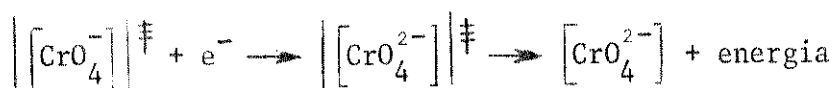
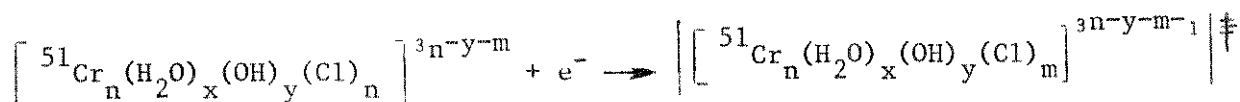
A ativação com fótons γ deve provocar primariamente a formação de espécies reticulares (e/ou impurezas) excitadas, tais como



que são as mais prováveis. As várias espécies excitadas formadas poderiam se rearranjar no cristal, estabilizando-se de alguma forma até o momento da dissolu^{ção}ção



ou provocando outras excitações como



onde energia = fonons, calor, etc.

Todas estas espécies teriam vidas médias razoavelmente longas e ficariam retidas no cristal até o momento da análise, quando então, ao ser dissolvido, reagiriam entre si formando as várias espécies marcadas detectadas por cromatografia. Esta hipótese é perfeitamente viável porque a possibilidade de se encontrar um sítio no cristal contendo espécies reticulares excitadas tais como $[\text{CrO}_4^{2-}]^{\ddagger}$, $[\text{CrO}_4^-]^{\ddagger}$, etc, juntamente com, por exemplo, íons $[\text{}^{51}\text{Cr}_n(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_y(\text{Cl})_m]^{3n-y-m}$, excitados ou não, é muito maior que no caso inverso, onde somente a excitação do dopante levaria a formação dos produtos finais. Na verdade, considera-se que a excitação do dopante seria um processo muito menos efetivo, dada a sua pequena quantidade contida no cristal. Outra boa evidência, que deve-se levar em conta ao se considerar a existência deste mecanismo, é a detecção, por Ressonância Paramagnética Eletrônica, das espécies paramagnéticas CrO_4^- e CrO_4^{3-} em K_2CrO_4 irradiado com fótons γ , mesmo a -196°C (30, 31), além de outras espécies que envolveriam a quebra de ligações Cr-O, tais como CrO_2^- e CrO_3^- , que foram detectadas após a irradiação γ de cristais de K_2CrO_4 à temperatura ambiente (30, 32). Qualquer uma destas espécies excitadas seria suficientemente reativa para provocar reações químicas que iriam gerar as espécies marcadas com ^{51}Cr , durante o processo de dissolução das amostras.

A ativação térmica, por outro lado, deve atuar de modo diferente nos sólidos dopados, pois sem a ação da radiação ionizante (antes ou durante o aquecimento) os fenômenos de transporte de energia responsáveis pela formação dos precursores no estado sólido, mencionados anteriormente, estariam bloqueados ou, pelo menos, seriam dificultados. Esta suposição é bastante razoável e na verdade parece ser comprovada pela semelhança observada entre as curvas de recozimento isocrônico dos cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ por cocristalização e por coprecipitação (figs. IV.26 e IV.28). A similaridade observada parece sugerir que fenômenos muito parecidos estariam sendo igualmente induzidos, no estado sólido, para ambos os tipos de cristais, que foram preparados por métodos totalmente diferentes.

Possivelmente, nestes casos, a ativação sirva apenas para promover interações locais entre o dopante e o retículo, nos próprios sítios

de recozimento, sendo pouco efetivos os fenômenos de transporte através do cristal. Estas interações iriam gerar, sem dúvida, os precursores das espécies detectadas após a análise.

Qualquer descrição detalhada deste fenômeno seria prejudicada pela falta de informações adicionais, mas tentativamente pode-se supor que a ativação térmica do retículo regaria espécies do tipo



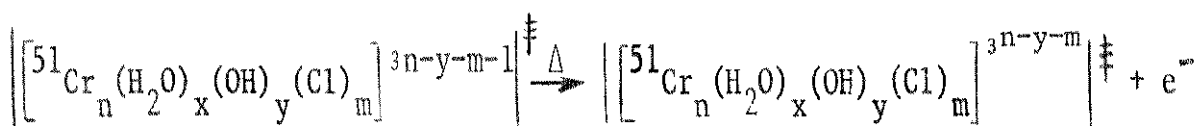
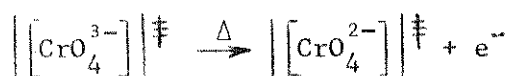
os quais interagiriam com o dopante (excitado termicamente ou não) no estado sólido, formando outras espécies energéticas tais como



que reagiriam quando da dissolução dos cristais formando os produtos observados, como, por exemplo, o íon $\left[{}^{51}\text{CrO}_4^{2-} \right]$



Como já foi mencionado anteriormente, os cristais coprecipitados mostram comportamentos muito similares frente ao calor, independentemente do fato de terem sido irradiados com fótons γ ou não (fenômenos de difusão pouco efetivos), o que não acontece com os cocristalizados. Estes cristais cocristalizados quando irradiados e ativados termicamente, induziriam o aparecimento de espécies reticulares do tipo



que também poderiam utilizar os seus excessos de energia de diversas maneiras, incluindo a quebra de ligações para produzir átomos de oxigênio e íons ou espécies de cromo deficientes em oxigênio, altamente reativas (ex: CrO_2^-) (33).

O aquecimento destes sólidos, alternativamente, pode gerar deslocamentos mais rápidos de espécies de diferentes sítios do retículo devido ao aumento da energia vibracional do cristal como um todo, propiciando um aumento na velocidade de interação das espécies no estado sólido e/ou alteração destes processos, quando comparados com os submetidos a um aquecimento mais brando.

Isto foi verificado tanto para as amostras cocrystalizadas (figs. IV.12 a IV.16) como para as coprecipitadas (figs. IV.18 a IV.22), variando-se a temperatura de irradiação. A irradiação a 0°C das amostras cocrystalizadas (fig. IV.14) mostra que o processo de produção de Cr(VI) modifica-se em relação às irradiações efetuadas a temperaturas mais baixas. Acima de 0°C observa-se uma intensificação na participação das espécies M e D na formação de VI. As amostras coprecipitadas, por outro lado, mostraram basicamente poucas modificações no processo de formação de Cr(VI), mesmo assim quando irradiadas em temperaturas mais altas. Nestes casos o processo $\text{M} \rightarrow \text{VI}$ manteve-se como o principal em todo o intervalo de temperatura estudado. Estas observações vêm, outra vez, reforçar as hipóteses feitas, em especial quanto à influência do processo de dopagem nos mecanismos de reação e no que diz respeito à proposição pela qual sugere-se que os processos de difusão são efetivos e muito importantes somente para as amostras cocrystalizadas.

Neste sentido a idéia do mecanismo da troca ativada (transferência) sugerido por vários pesquisadores (34-36) seria reforçada, mas com algumas modificações (vide cap. II.3 para uma comparação). A principal delas é que somente no processo de dissolução ocorrerá a formação das espécies detectadas.

A consistência destes resultados pode ser também testada ao se comparar as curvas de recozimento isotérmico a 150°C para os cristais cocrystalizados e coprecipitados (figs. IV.24 e IV.25) com as obtidas durante a irradiação destes sólidos a 153°C (figs. IV.16 e IV.22). As formas das curvas são basicamente idênticas (comparar as figs. IV.16/IV.24 e figs. IV.22/IV.25), diferenciando-se entre si somente no valor dos rendimentos encontrados, mostrando

que a irradiação γ realizada simultaneamente com aquecimento é muito mais efetiva que o processo de irradiação γ (em temperaturas mais baixas) com aquecimento posterior. Entretanto, estas curvas deixam claro que os processos químicos e/ou físicos gerados nos cristais e/ou durante o processo de dissolução dos mesmos, são idênticos nos dois casos.

Os resultados obtidos e apresentados nesta tese permitem apenas as sugestões e conclusões apresentadas, sendo temário ir mais adiante sem a posse de outras informações adicionais. Infelizmente houve necessidade de se limitar o conteúdo deste trabalho, como foi explicado no início deste capítulo, visto que um sem número de outras experiências poderiam ser programadas para esclarecer os pontos ainda obscuros no estudo da química do estado sólido, em especial a química dos sólidos dopados. A necessidade de se desenvolver novos métodos de análise para estes sistemas, especialmente métodos físicos, que permitam estabelecer a identidade, no sólido, dos precursores das espécies encontradas após a análise química, relacionando-os entre si, é o fator limitante deste estudo, porquanto, devido a esta deficiência, pouco ainda se conhece a respeito dos estados condensados, onde várias e diferentes interações químicas ocorrem ao mesmo tempo. Entretanto, tem-se plena consciência de que o trabalho ora apresentado, sem dúvida, propõe algumas sugestões que provocarão a rediscussão do assunto em pauta, o que certamente levará ao desenvolvimento de outras idéias e conceitos que ajudem a aplicar tais fenômenos.

CAPÍTULO IV

BIBLIOGRAFIA

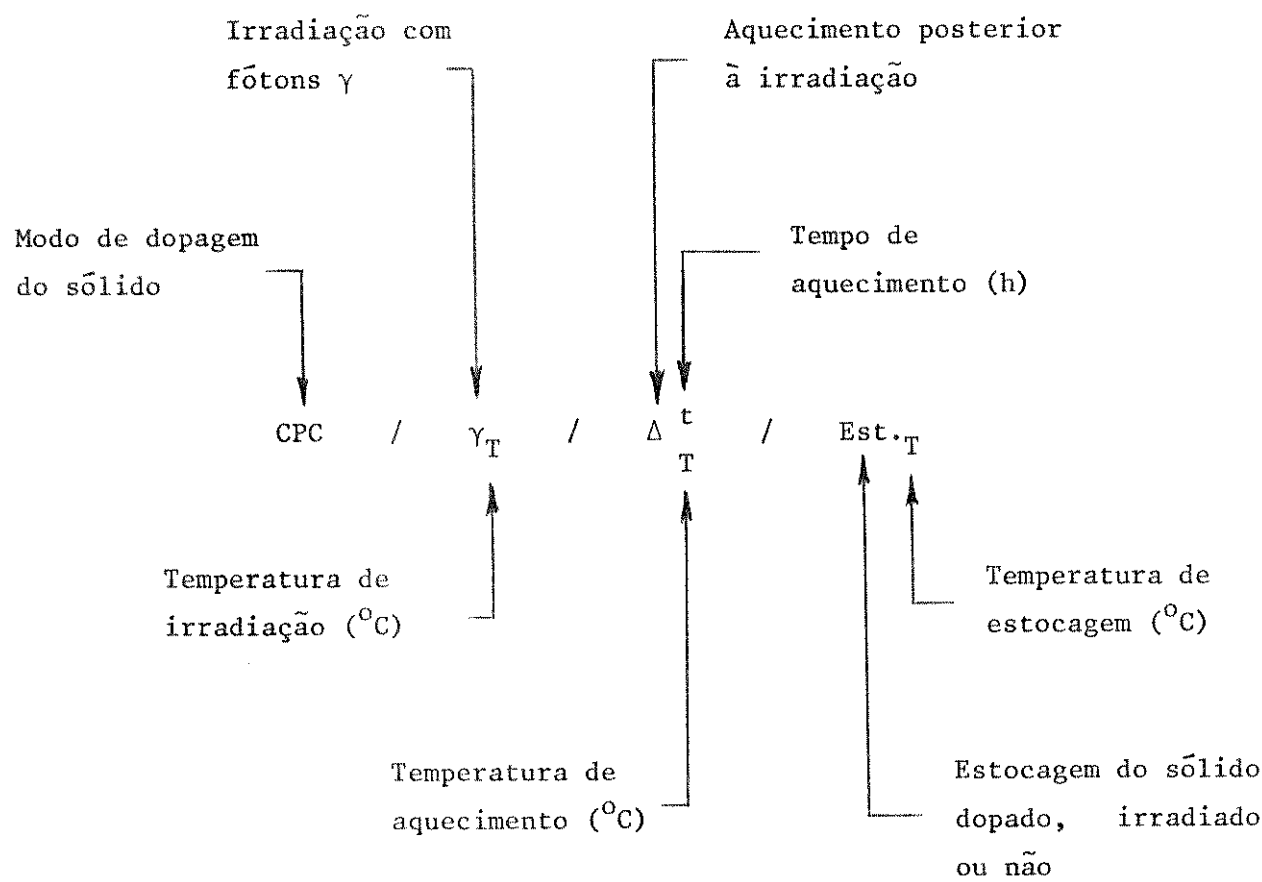
- 1 - S. KAUSIČ e M. VLATKOVIČ, Croat. Chim. Acta, 35 (1963) 305.
- 2 - D.J. APERS, K.E. COLLINS, C.H. COLLINS, Y.F. GHOOS e P.C. CAPRON, Radiochim. Acta, 3 (1964) 18.
- 3 - C.H. COLLINS, K.E. COLLINS, Y.F. GHOOS e D.J. APERS, Radiochim. Acta, 4 (1965) 211.
- 4 - C.H. COLLINS, R.E. ACKERHALT e K.E. COLLINS, Radiochim. Acta, 17 (1972) 73.
- 5 - T. ANDERSEN e G. SORENSEN, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 3424.
- 6 - B. MAHIEU, D.J. APERS e P.C. CAPRON, Radiochim. Acta, 16 (1971) 100.
- 7 - S. KHORANA e D.R. WILES, J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1971) 1589.
- 8 - T.G. LADRIÈLLE, M.A. COGNEAU e D.J. APERS, Radiochim. Acta, 22 (1975) 65.
- 9 - T.G. LADRIÈLLE, M.A. COGNEAU e D.J. APERS, Radiochim. Acta, 22 (1975) 173.
- 10 - M.I. STAMOULI, Radiochim. Acta, 23 (1976) 6.
- 11 - M.I. STAMOULI, Radiochim. Acta, 26 (1979) 37.
- 12 - T. ANDERSON e G. SORENSEN, Trans. Faraday Soc., 62 (1966) 3427.
- 13 - G.E. BOYD e Q.V. LARSON, J. Am. Chem. Soc., 90 (1968) 254.
- 14 - G.E. BOYD e Q.V. LARSON, J. Am. Chem. Soc., 91 (1969) 4639.
- 15 - A.V. BELLIDO e D.R. WILES, Radiochim. Acta, 12 (1969) 94.
- 16 - S. KHORANA e D.R. WILES, J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1969) 3387.
- 17 - M.F. DE JESUS, F.R.M. MACHADO e G. DUPLÂTRE, Radiochim. Acta, 26 (1979) 41.
- 18 - R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Trans. Faraday Soc., 67 (1971) 1459.

- 19 - R.E. ACKERHALT, "Thermal Annealing Reactions of Chromium (51) Species in Neutron Activated Potassium Chromate", Tese de Doutorado, Universidade de Nova Iorque (Buffalo), 1970.
- 20 - M.I. STAMOULI, "Effect of Radiative Neutron Capture in Chromates", Tese de Doutorado, Universidade de Cambridge, 1971.
- 21 - R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Trans. Faraday Soc., 65 (1969) 1927.
- 22 - C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, Nature (Phys. Sci.), 232 (1971) 109.
- 23 - J.C. DE ANDRADE, trabalho não publicado.
- 24 - T. ANDERSEN e K. OLESEN, Trans. Faraday Soc., 61 (1965) 781.
- 25 - A. NATH, Indian J. Chem., 2 (1964) 332.
- 26 - G. PODEANU e T. COSTEA, Radiochim. Radioanal. Lett. 6 (1971) 57.
- 27 - S.M. MILENKOVIĆ e S.R. VELJKOVIĆ, Radiochim. Acta, 8 (1967) 146.
- 28 - Y.-C. LIN e D.R. WILES, Radiochim. Acta, 13 (1970) 43.
- 29 - P.N. DIMOTAKIS e M.I. STAMOULI, J. Inorg. Nucl. Chem., 30 (1968) 23.
- 30 - R. DEBUYST, D.J. APERS e P.C. CAPRON, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 1541.
- 31 - D.H. LISTER e M.C.R. SYMONS, J. Chem. Soc., A 1970, 782.
- 32 - R. DEBUYST, J. LADRIÈLLE e D.J. APERS, J. Inorg. Nucl. Chem., 34 (1972) 3607.
- 33 - K.E. COLLINS, C.H. COLLINS, M.H. YANG, J.T. CHUANG, J.C. WEI e S.J. YEH, Radiat. Phys. Chem., 11 (1978) 103.
- 34 - J.L. BONTE e D.S. MARTIN, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1481.
- 35 - A. NATH, em Specialist Periodical Reports - Radiochemistry Vol. II, editado por G.W.A. Newton, The Chemical Society, p. 74, 1975.
- 36 - E. LAZZARINI e A.L. FONTOLA - LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 1233.

APÉNDICES

APÊNDICE I

SIMBOLOGIA UTILIZADA NOS GRÁFICOS E TABELAS



TIPOS DE DOPAGEM UTILIZADOS

- CPC - dopagem por cocristalização
- CPP - dopagem por coprecipitação
- CPS - dopagem por evaporação do solvente (superficial)

APÊNDICE II

TABELAS

DOSE RECEBIDA (MRad)	$-\log DOSE $	%Cr(VI)	%Cr(III)M	%Cr(III)D	%Cr(III)P
-------------------------	----------------	---------	-----------	-----------	-----------

Tabela IV.1 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO ($T = 100^{\circ}C$)CPC/ $\gamma_{0^{\circ}C}$ /Est. $0^{\circ}C$

0	-	2,6	13,1	65,1	19,3
$8,5 \times 10^{-5}$	4,07	3,0	13,5	65,1	18,5
$3,0 \times 10^{-4}$	3,52	3,0	13,1	64,9	19,1
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	4,7	12,8	64,6	18,0
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	7,9	12,4	62,3	17,4
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	15,9	11,9	56,3	16,8
1,0	0,00	29,4	11,1	45,3	13,1
6,0	-0,78	48,9	9,3	31,7	10,3
8,0	-0,90	53,6	8,0	28,5	10,0

Tabela IV.2 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO ($T = 100^{\circ}C$)CPC/ $\gamma_{0^{\circ}C}/\Delta_{150^{\circ}C}^{1h}$ /Est. $0^{\circ}C$

0	-	15,0	8,6	52,4	24,0
$8,5 \times 10^{-5}$	4,07	15,8	8,6	52,4	23,1
$3,0 \times 10^{-4}$	3,52	17,1	8,7	51,4	23,0
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	20,6	8,4	49,4	21,5
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	35,3	7,6	40,2	17,0
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	43,4	7,1	36,9	12,7
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	46,5	6,8	33,2	13,5
1,0	0,00	56,1	5,6	26,8	11,5
2,0	-0,30	59,3	5,6	25,9	9,1
4,0	-0,60	63,1	5,1	21,8	10,0
8,0	-0,90	69,4	4,4	17,4	8,8

DOSE RECEBIDA (MRad)	$-10g DOSE $	%Cr(VI)	%Cr(III)M	%Cr(III)D	%Cr(III)P
-------------------------	--------------	---------	-----------	-----------	-----------

Tabela IV.3 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)

$$CPC/\gamma_{0^{\circ}C}/Est. 0^{\circ}C$$

0	-	0,9	43,9	45,0	10,3
$8,0 \times 10^{-5}$	4,10	0,9	41,7	47,0	10,3
$3,6 \times 10^{-4}$	3,44	1,1	-	-	-
$2,9 \times 10^{-3}$	2,54	3,1	40,7	46,1	10,2
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	12,3	-	-	-
$9,9 \times 10^{-2}$	1,00	21,5	30,6	38,8	9,1
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	31,4	24,9	35,0	8,6
2,0	-0,30	50,2	16,1	26,7	7,1

Tabela IV.4 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)

$$CPC/\gamma_{0^{\circ}C}/\Delta_{150^{\circ}C}^{1h}/Est. 0^{\circ}C$$

0	-	23,1	21,3	43,6	12,1
$8,0 \times 10^{-5}$	4,10	24,1	20,7	42,6	12,6
$3,6 \times 10^{-4}$	3,44	24,6	21,0	42,1	12,3
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	27,4	20,7	42,7	9,2
$2,9 \times 10^{-3}$	2,54	31,8	20,0	38,5	9,7
$1,0 \times 10^{-2}$	1,99	39,6	18,7	32,7	9,0
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	47,0	16,6	29,1	7,4
$9,9 \times 10^{-2}$	1,00	51,2	15,0	26,4	6,4
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	58,7	12,4	23,0	5,8
1,0	0,00	64,6	10,1	20,6	4,8
2,0	-0,30	68,4	8,0	19,0	4,6

Tabela IV.5 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)

$$CPC/\gamma_{0^{\circ}C}/\Delta_{282^{\circ}C}^{1h}/Est. 0^{\circ}C$$

0	-	88,9	1,7	4,4	5,0
$8,0 \times 10^{-5}$	4,10	88,8	1,4	4,4	5,2
$3,6 \times 10^{-4}$	3,44	88,2	1,6	4,8	5,4
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	88,3	1,6	4,6	5,5
$2,9 \times 10^{-3}$	2,54	89,0	1,5	4,2	5,3
$1,0 \times 10^{-2}$	1,99	89,2	1,6	4,3	4,9
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	90,1	1,4	3,8	4,6
$9,9 \times 10^{-2}$	1,00	90,7	1,3	3,3	4,7
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	90,9	1,3	3,4	4,4
1,0	0,00	91,1	1,2	3,3	4,4
2,0	-0,30	91,2	1,2	3,3	4,4

DOSE RECEBIDA (MRad)	$-\log DOSE $	%Cr(VI)	%Cr(III)M	%Cr(III)D	%Cr(III)P
-------------------------	----------------	---------	-----------	-----------	-----------

Tabela IV.6 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}C$)

$$CPP/\gamma_{0^{\circ}C}/Est.0^{\circ}C$$

0	-	1,1	71,0	22,5	5,5
$1,2 \times 10^{-4}$	3,92	1,2	68,8	24,0	6,0
$3,1 \times 10^{-4}$	3,51	1,4	69,8	22,8	6,0
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	1,7	69,5	22,9	5,9
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	2,3	68,7	23,0	6,0
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	3,8	66,7	23,6	6,0
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	6,2	59,3	28,0	6,5
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	8,9	56,3	28,0	6,7
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	12,2	51,2	29,4	7,1
1,0	0,00	17,9	44,6	30,1	7,3
2,0	-0,30	23,0	38,1	31,2	7,7

Tabela IV.7 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}C$)

$$CPP/\gamma_{0^{\circ}C}/\Delta_{150^{\circ}C}^{1h}/Est.0^{\circ}C$$

0	-	22,8	38,3	30,2	8,8
$1,2 \times 10^{-4}$	3,92	23,1	39,3	27,5	10,2
$3,1 \times 10^{-4}$	3,51	21,8	39,2	29,5	9,5
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	22,6	38,4	30,3	8,8
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	23,6	37,6	29,5	9,3
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	24,4	37,7	29,0	9,0
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	27,3	33,2	30,2	9,3
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	28,9	33,1	28,7	9,3
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	32,8	28,4	28,8	10,0
1,0	0,00	40,1	24,1	25,3	10,5
2,0	-0,30	41,6	19,9	28,4	10,1

Tabela IV.8 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}C$)

$$CPP/\gamma_{0^{\circ}C}/\Delta_{282^{\circ}C}^{1h}/Est.0^{\circ}C$$

0	-	86,9	2,4	4,0	6,8
$1,2 \times 10^{-4}$	3,92	87,4	2,1	4,0	6,5
$3,1 \times 10^{-4}$	3,51	85,3	3,2	4,3	7,1
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	87,4	2,1	4,0	6,6
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	85,9	2,3	4,8	7,1
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	87,0	2,2	4,1	6,7
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	87,4	2,0	4,0	6,7
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	84,0	2,0	4,7	9,3
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	88,0	1,6	3,5	6,8
1,0	0,00	87,5	1,6	3,8	7,0
2,0	-0,30	87,9	1,7	3,7	6,7

DOSE RECEBIDA (MRad)	$-\log DOSE $	%Cr(VI)	%Cr(III)M	%Cr(III)D	%Cr(III)P
-------------------------	----------------	---------	-----------	-----------	-----------

Tabela IV.9 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - SUPERFICIAL ($T = 0^\circ C$)CPS/ $\gamma_{0^\circ C}$ /Est. $_{0^\circ C}$

0	-	4,1	50,3	34,4	11,2
$1,2 \times 10^{-4}$	3,92	4,7	52,0	32,5	10,8
$3,1 \times 10^{-4}$	3,51	4,2	50,5	33,6	11,6
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	4,5	46,5	36,8	12,2
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	4,2	49,6	34,1	12,2
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	4,8	48,2	35,2	11,9
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	4,7	49,2	34,3	11,9
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	4,7	50,2	33,3	11,8
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	4,8	48,9	34,2	12,1
1,0	0,00	5,8	47,7	34,9	11,7
2,0	-0,30	6,4	45,5	36,3	11,8

Tabela IV.10 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - SUPERFICIAL ($T = 0^\circ C$)CPS/ $\gamma_{0^\circ C}/\Delta_{150^\circ C}^{1h}$ /Est. $_{0^\circ C}$

0	-	13,2	32,5	35,5	18,9
$1,2 \times 10^{-4}$	3,92	11,4	31,4	39,5	17,8
$3,1 \times 10^{-4}$	3,51	11,6	31,0	38,8	18,6
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	11,1	30,6	40,2	18,1
$3,0 \times 10^{-3}$	2,52	12,4	30,5	38,5	18,7
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	12,3	31,4	38,2	18,1
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	12,7	31,2	37,8	18,3
$1,0 \times 10^{-1}$	1,00	12,4	30,1	38,5	19,0
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	12,5	30,8	38,3	18,4
1,0	0,00	11,8	29,8	40,1	18,4
2,0	-0,30	12,7	29,2	40,3	17,8

Tabela IV.11 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - SUPERFICIAL ($T = 0^\circ C$)CPS/ $\gamma_{0^\circ C}/\Delta_{282^\circ C}^{1h}$ /Est. $_{0^\circ C}$

0	-	60,8	2,5	18,4	18,3
$8,0 \times 10^{-5}$	4,10	62,0	2,6	16,9	18,5
$3,6 \times 10^{-4}$	3,44	64,9	2,4	15,7	17,1
$1,0 \times 10^{-3}$	3,00	61,3	2,5	18,7	17,6
$2,9 \times 10^{-3}$	2,54	61,9	2,3	18,3	17,5
$1,0 \times 10^{-2}$	2,00	66,5	2,2	15,0	16,2
$3,0 \times 10^{-2}$	1,52	61,8	2,3	17,9	18,1
$9,9 \times 10^{-2}$	1,00	61,5	2,5	18,9	18,2
$3,0 \times 10^{-1}$	0,52	60,7	2,5	17,6	19,2
1,0	0,00	61,8	2,5	17,7	18,0
2,0	-0,30	63,1	2,4	16,7	17,9

DOSE RECEBIDA (Mrad)	%Cr (VI)	%Cr (III)M	%Cr (III)D	%Cr (III)P
Tabela IV.12 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)				
CPC/ $\gamma_{-196^\circ C}$ /Est. -196°C				
0	1,9	49,3	40,1	8,7
$1,0 \times 10^{-1}$	8,5	42,5	39,6	9,3
$2,0 \times 10^{-1}$	10,0	41,0	39,8	9,2
$4,0 \times 10^{-1}$	10,5	41,1	40,5	8,0
$6,0 \times 10^{-1}$	11,8	39,7	40,6	7,9
$8,0 \times 10^{-1}$	13,1	38,8	40,4	7,8
1,0	13,8	33,9	43,8	8,5

Tabela IV.13 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)

CPC/ $\gamma_{-78^\circ C}$ /Est. -78°C

0	1,6	45,7	43,4	9,3
$1,0 \times 10^{-1}$	10,7	37,0	42,8	9,5
$2,0 \times 10^{-1}$	12,5	35,6	42,9	9,1
$4,0 \times 10^{-1}$	14,1	32,5	42,3	11,1
$6,0 \times 10^{-1}$	15,2	33,3	42,0	9,5
$8,0 \times 10^{-1}$	16,9	32,4	41,5	9,1
1,0	16,9	31,0	42,8	9,3

Tabela IV.14 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)

CPC/ $\gamma_{0^\circ C}$ /Est. 0°C

0	1,8	46,4	42,8	9,0
$1,0 \times 10^{-1}$	18,0	34,5	39,0	8,5
$2,0 \times 10^{-1}$	22,0	31,2	37,5	9,6
$4,0 \times 10^{-1}$	27,9	29,1	34,3	8,7
$6,0 \times 10^{-1}$	30,5	27,4	33,4	8,8
$8,0 \times 10^{-1}$	34,5	25,5	32,0	8,1
1,0	37,4	24,0	31,1	7,6

Tabela IV.15 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)

CPC/ $\gamma_{78^\circ C}$ /Est. 0°C

0	2,7	44,5	42,4	10,3
$1,0 \times 10^{-1}$	32,1	26,2	33,9	7,9
$2,0 \times 10^{-1}$	42,7	22,9	27,1	7,3
$4,0 \times 10^{-1}$	50,7	18,3	24,9	6,1
$6,0 \times 10^{-1}$	56,4	16,4	21,8	5,4
$8,0 \times 10^{-1}$	59,0	15,3	20,3	5,5
1,0	59,9	14,7	19,7	5,7

DOSE RECEBIDA (MRad)	%Cr(VI)	%Cr(III)M	%Cr(III)D	%Cr(III)P
-------------------------	---------	-----------	-----------	-----------

Tabela IV.16 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO ($T = 70^{\circ}C$)CPC/ $\gamma_{153^{\circ}C}$ /Est. $0^{\circ}C$

0	20,5	24,8	44,5	10,2
$1,0 \times 10^{-1}$	44,0	14,5	32,7	8,9
$2,0 \times 10^{-1}$	47,9	11,4	28,7	12,1
$4,0 \times 10^{-1}$	57,1	8,1	26,9	7,9
$6,0 \times 10^{-1}$	61,4	6,3	24,4	7,9
$8,0 \times 10^{-1}$	63,0	5,7	23,8	7,5
1,0	64,4	5,0	23,0	7,6

Tabela IV.18 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}C$)CPP/ $\gamma_{-196^{\circ}C}$ /Est. $-196^{\circ}C$

0	1,7	70,8	22,2	5,3
$1,0 \times 10^{-1}$	3,5	66,9	23,7	5,9
$2,0 \times 10^{-1}$	4,8	64,3	24,5	6,4
$4,0 \times 10^{-1}$	4,8	63,0	26,1	6,2
$6,0 \times 10^{-1}$	5,3	62,8	25,8	6,1
$8,0 \times 10^{-1}$	5,4	62,3	26,3	6,0
1,0	5,3	62,3	26,2	6,3

Tabela IV.19 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}C$)CPP/ $\gamma_{-78^{\circ}C}$ /Est. $-78^{\circ}C$

0	1,1	63,8	24,1	6,0
$1,0 \times 10^{-1}$	5,9	59,9	27,6	6,7
$2,0 \times 10^{-1}$	6,7	59,6	27,0	6,7
$4,0 \times 10^{-1}$	7,6	57,4	28,4	6,7
$6,0 \times 10^{-1}$	8,0	55,9	29,3	6,9
$8,0 \times 10^{-1}$	-	-	-	-
1,0	10,0	52,2	30,4	7,5

Tabela IV.20 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}C$)CPP/ $\gamma_{0^{\circ}C}$ /Est. $0^{\circ}C$

0	1,3	69,3	23,5	5,8
$1,0 \times 10^{-1}$	7,9	59,0	26,6	6,5
$2,0 \times 10^{-1}$	9,7	53,9	28,4	8,0
$4,0 \times 10^{-1}$	12,5	51,1	29,3	7,1
$6,0 \times 10^{-1}$	14,8	49,0	29,0	7,2
$8,0 \times 10^{-1}$	17,0	46,1	29,3	7,6
1,0	18,2	44,1	30,1	7,6

DOSE RECEBIDA (MRad)	%Cr (VI)	%Cr (III)M	%Cr (III)D	%Cr (III)P
Tabela IV.21 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO (T = 0°C)				
CPP/ $\gamma_{78^\circ C}$ /Est. 0°C				
0	2,2	63,1	27,8	6,9
$1,0 \times 10^{-1}$	13,7	48,7	30,0	7,6
$2,0 \times 10^{-1}$	18,1	42,1	31,8	7,9
$4,0 \times 10^{-1}$	22,1	37,9	31,6	8,4
$6,0 \times 10^{-1}$	26,0	34,3	31,6	8,1
$8,0 \times 10^{-1}$	27,7	34,5	29,3	8,5
1,0	29,0	31,8	30,5	8,8

Tabela IV.22 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO (T = 0°C)

CPP/ $\gamma_{153^\circ C}$ /Est. 0°C

0	17,2	32,8	41,2	8,8
$1,0 \times 10^{-1}$	29,0	21,6	40,4	9,0
$2,0 \times 10^{-1}$	31,3	19,3	40,0	9,4
$4,0 \times 10^{-1}$	36,0	16,2	37,6	10,2
$6,0 \times 10^{-1}$	38,6	13,9	37,0	10,5
$8,0 \times 10^{-1}$	40,8	12,6	35,9	10,7
1,0	41,5	11,6	35,3	11,6

TEMPO DE AQUE CIMENTO (MIN)	%Cr (VI)	%Cr (III)M	%Cr (III)D	%Cr (III)P
Tabela IV.24 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO (T = 70°C)				
CPC/ $\gamma_{0^\circ C}/\Delta_{150^\circ C}^t$ /Est. 0°C - DOSE RECEBIDA: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad				
0	19,2	33,9	37,4	9,5
15	41,0	20,9	30,2	7,9
30	45,8	18,0	28,0	8,2
60	49,3	17,0	25,8	7,9
90	51,6	15,6	25,1	7,7
120	51,3	15,3	25,5	7,9
150	52,1	14,6	25,1	8,2
180	52,9	14,5	24,4	8,2

TEMPO DE AQUE
CIMENTO (MIN)

%Cr(VI)

%Cr(III)M

%Cr(III)D

%Cr(III)P

Tabela IV.25 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}C$)CPP/ $\gamma_{0^{\circ}C}/\Delta_{150^{\circ}C}^t$ /Est. $_{0^{\circ}C}$ - DOSE RECEBIDA: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad

0	7,7	58,0	27,9	6,5
15	20,2	41,6	30,6	7,7
30	22,2	36,6	32,3	9,0
60	31,5	30,5	29,7	8,2
90	33,7	28,1	29,3	8,9
120	34,1	25,2	32,0	8,7
150	37,6	25,2	27,5	9,7
180	36,3	23,6	31,6	8,6

TEMPERATURA DE
AQUEC. ($^{\circ}C$)

%Cr(VI)

%Cr(III)M

%Cr(III)D

%Cr(III)P

Tabela IV.26 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO ($T = 70^{\circ}C$)CPC/Est. $_{0^{\circ}C}/\Delta_T^{1h}$ /Est. $_{0^{\circ}C}$ - DOSE RECEBIDA: 0 MRad

0	2,4	49,2	39,8	8,7
64	2,7	45,5	43,0	8,8
91	3,7	43,3	43,5	9,5
102	5,2	38,7	46,9	9,3
120	9,1	34,0	47,2	9,8
136	14,4	24,6	50,4	10,6
150	24,8	22,9	42,9	9,4
166	38,0	15,7	35,4	10,9
180	41,3	13,9	32,5	12,3
213	59,4	6,4	21,6	12,6
242	72,3	3,7	11,2	12,8
284	79,3	1,5	5,7	13,5

Tabela IV.27 - $K_2CrO_4/^{51}Cr$ - COCRISTALIZADO ($T = 70^{\circ}C$)CPC/ $\gamma_{0^{\circ}C}$ /Est. $_{0^{\circ}C}/\Delta_T^{1h}$ /Est. $_{0^{\circ}C}$ - DOSE RECEBIDA: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad

0	14,0	39,9	38,0	8,2
26	14,0	38,8	38,1	9,1
64	17,5	36,0	38,7	7,8
91	22,9	32,8	37,0	7,3
102	25,7	28,4	37,5	8,5
120	29,9	26,0	36,6	7,5
136	34,3	22,0	36,5	7,3
150	40,9	17,7	33,9	7,5
166	49,6	12,7	28,8	8,8
180	53,0	10,9	25,8	10,4
213	65,3	5,7	17,8	11,2
242	74,4	3,3	9,9	12,5
284	80,6	1,5	4,9	13,1

TEMPERATURA DE AQUEC. ($^{\circ}\text{C}$)	%Cr(VI)	%Cr(III)M	%Cr(III)D	%Cr(III)P
---	---------	-----------	-----------	-----------

Tabela IV. 28 - $\text{K}_2\text{CrO}_4/^{51}\text{Cr}$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}\text{C}$)

CPP/Est. $_{0^{\circ}\text{C}}/\Delta_T^{1h}/\text{Est.}_{0^{\circ}\text{C}}$ - DOSE RECEBIDA: 0 MRad

0	1,8	63,4	29,6	5,2
64	2,0	60,5	31,1	6,4
91	2,8	53,8	36,9	6,6
102	3,6	50,5	38,2	7,7
120	6,6	45,5	40,0	7,9
136	10,3	38,7	41,2	9,9
150	21,8	30,0	39,5	8,7
166	38,2	16,3	33,8	11,6
180	41,2	13,5	30,5	14,8
213	51,0	6,4	20,5	22,1
225	56,2	5,1	14,1	24,6
242	59,2	4,3	11,9	24,5
262	65,4	3,5	8,7	22,5
284	72,1	2,5	6,5	18,9

Tabela IV. 29 - $\text{K}_2\text{CrO}_4/^{51}\text{Cr}$ - COPRECIPITADO ($T = 0^{\circ}\text{C}$)

CPP/ $\gamma_{0^{\circ}\text{C}}/\text{Est.}_{0^{\circ}\text{C}}/\Delta_T^{1h}/\text{Est.}_{0^{\circ}\text{C}}$ - DOSE RECEBIDA: $1,0 \times 10^{-1}$ MRad

0	5,7	60,2	28,0	6,0
26	6,4	54,9	31,7	6,9
64	6,3	53,2	33,4	7,1
91	8,1	48,5	35,8	7,6
102	9,2	43,4	39,2	8,2
120	13,4	36,1	42,3	8,2
136	17,1	33,2	41,2	8,5
150	26,6	24,8	39,7	9,0
166	40,7	13,5	33,9	12,0
180	43,5	12,4	29,8	14,3
213	51,3	6,3	20,3	22,2
225	57,0	4,0	14,5	24,5
242	59,5	3,7	11,4	25,5
262	66,1	2,4	7,8	23,7
284	71,6	2,2	7,1	19,2

APÊNDICE III

GLOSSÁRIO DE TERMOS

1. *Atividade de um radioisótopo*: É definida como sua velocidade de decaimento e é descrita pela lei fundamental do decaimento radioativo.

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda N$$

onde N é o número de núcleos radioativos e λ é a constante de decaimento do radioisótopo.

2. *Atividade específica*: Existem três conceitos correntes para definir a atividade específica de uma fonte radioativa, a saber: a) É a razão entre a quantidade de atividade de um radioisótopo e a massa total deste elemento (isótopos ativos + inativos) presente em uma amostra; b) É a atividade por unidade de massa de um radioisótopo constituinte da amostra; c) É a atividade por unidade de peso de qualquer amostra de material radioativo. Infelizmente estes três conceitos são utilizados indistintamente, de acordo com a conveniência. A definição c) é a mais facilmente aplicável (este conceito foi o utilizado no texto da tese), mas a definição b) parece ser a mais aceita. Neste caso (definição b)), considerando-se uma amostra pura ou livre de carregador, isto é, não misturada com outros nuclídeos emissores, a atividade específica pode ser calculada por

$$AE = \frac{\text{atvid.}}{\text{massa}} = \frac{\lambda N}{nM/A_v} = \frac{\lambda A_v}{M}$$

onde M é o peso molecular da amostra, A_v é o número de Avogadro ($6,02 \times 10^{23}$ núcleos/mol) e λ é a constante de decaimento radioativo do nuclídeo emissor ($\lambda = (\ln 2)/(t_{1/2})$).

3. *Átomos quentes*: É a denominação que se dá a átomos que se encontram em estados de alta energia cinética e/ou potencial, independentemente do processo de ativação. A ativação nuclear é apenas um dos vários métodos de que se dispõe para a produção destas espécies energéticas.
4. *Buraco ("hole")*: É uma espécie criada no sólido pela saída de um elétron de um sítio do cristal. Obviamente neste sítio ficará localizada sempre uma "carga mais positiva". O elétron ejetado pode ser posteriormente aprisionado ("trapped") por outras espécies contidas na rede cristalina, chamadas armadilhas ("traps"), conferindo-lhes uma carga mais negativa (vide fig. II.6).

5. *Captura eletrônica*: É um processo de decaimento nuclear através do qual a carga nuclear é diminuída de uma unidade, devido a captura de um elétron orbital (geralmente elétrons K) pelo núcleo. Este processo de decaimento pode gerar vários outros fenômenos subsequentes, como a emissão de raios-X, a emissão de raios γ e/ou a geração de uma cascata de elétrons Auger.
6. *Carregador*: É uma quantidade mensurável de uma substância (geralmente um isótopo estável ou um elemento químico) que, quando adicionada a traços de uma outra substância (geralmente radioativa e contendo o mesmo elemento químico), "conduz" estes traços durante os processos químicos, físicos e/ou biológicos que esta amostra possa vir a sofrer.
7. *Conversão interna*: É o processo pelo qual a energia de excitação nuclear é transferida diretamente a um elétron orbital do átomo, por interação deste com o núcleo. O elétron de conversão poderá se originar de qualquer camada eletrônica e, da mesma forma que a captura eletrônica, poderá induzir a emissão de raios-X e/ou elétrons Auger. Estes dois processos de emissão são competitivos entre si.
8. *Curie (Ci)*: É uma unidade histórica de atividade, mas ainda em uso, definida como exatamente $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. Este valor originou-se na melhor estimativa da atividade de 1g de ^{226}Ra puro. Os submúltiplos desta unidade (mCi e μCi) são os mais usados em radioquímica. A unidade de Curie está sendo gradualmente substituída pelo seu equivalente em unidades SI que é o Becquerel (Bq) e seus múltiplos kBq e MBq. A conversão de Bq em Ci e vice-versa é feita considerando-se que $1\text{Bq} = 2,703 \times 10^{-11}\text{Ci}$ ($1\text{mCi} = 37\text{MBq}$).
9. *Dose Absorvida*: É definida como a energia (de qualquer tipo de radiação) absorvida por unidade de massa de absorvedor. A unidade histórica deste parâmetro é o Rad, definida como 100 ergs/g. Como as outras unidades no entanto, o Rad está sendo substituído pelo seu equivalente em unidades SI, chamado Gray (Gy), definido como 1 Joule/kilograma, ou seja, $1\text{Gy} = 100\text{Rad}$.
10. *Exposição à radiação ionizante*: Este conceito foi introduzido logo no início das pesquisas com radioisótopos. É uma quantidade definida de modo muito parecido com a força de um campo elétrico criado por uma carga pontual. A exposição é linear e é definida somente para fontes de raios X e γ . A unidade básica da exposição aos raios γ é definida em termos de carga dQ criada pela ionização provocada por elétrons secundários, formada em um volume elementar de ar de massa dm, quando estes elétrons são completamente parados pelo ar. O valor de exposição é dado por dQ/dm. A unidade SI para a exposição aos raios γ é o coulomb por quilograma (C/kg), à qual não foi dado nenhum nome especial. A unidade histórica deste parâmetro foi o Roentgen (R) e a relação entre os dois sistemas de unidades é dado por $1\text{R} = 2,58 \times 10^{-4}\text{C/kg}$ (para maiores detalhes, vide ref. 158a, cap. II).
11. *Meia-vida*: É o tempo no qual metade dos átomos de uma substância radioativa desintegra-se em outra forma nuclear.
12. *Pureza radioisotópica*: Indica a pureza de uma amostra com respeito à existência de outros isótopos do mesmo elemento (radioativo ou não).
13. *Pureza radionuclídica*: Indica o grau de pureza de um determinado radionuclídeo em uma amostra, com respeito à todos os outros radionuclídeos presentes nesta amostra (tidos como impurezas).

14. *Pureza radioquímica*: Indica a pureza de uma substância radioativa quanto à sua forma química.
15. *Rad*: Abreviação de Radiation Absorbed Dose (vide dose absorvida).
16. *Rendimento das espécies*: É a fração ou porcentagem dos átomos de recuo encontrados em formas químicas diferentes daquelas idênticas ou quimicamente indistinguíveis ao composto pai.
17. *Retenção*: É a fração (ou porcentagem) das espécies quimicamente indistinguíveis do composto pai que incorporou o átomo de recuo.
18. *Retenção inicial*: É definida como a quantidade de átomos de recuo (ou de dopagem) encontrados sob a mesma forma química do composto pai, após a dissolução de um sólido irradiado (dopado) que tenha sido submetido a uma perturbação mínima antes da sua análise. Este parâmetro depende de alguns fatores inerentes ao próprio cristal, tais como a identidade dos cátions e ânions (ou das moléculas neutras) que compõem o retículo, a presença ou ausência de moléculas de solvatação e a força das ligações químicas envolvidas no sólido. Depende também dos detalhes estruturais do cristal, das condições de irradiação (dopagem) e estocagem da amostra antes da sua análise e das reações que ocorrem no ato da dissolução do sólido.
19. *Resfriamento do átomo de recuo*: É o processo através do qual o átomo de recuo perde a sua energia cinética e/ou potencial, até ficar retido intersticialmente no retículo cristalino, pronto para sofrer reações posteriores, se ativados adequadamente.
20. *Roentgen*: É a unidade histórica de exposição a um campo de radiação ionizante, definida como a exposição que resulta na produção de uma unidade de carga eletrostática por 0,001293 g de ar (1 cm^3 de ar nas CNTP - vide exposição a radiação ionizante).
21. *Taxa de dose*: É definida como a velocidade de absorção de energia (por unidade de massa da amostra). No presente texto, a taxa de dose foi citada em $\text{MRad} \times \text{h}^{-1}$ ou em $\text{kRad} \times \text{h}^{-1}$.
22. *Termalização do átomo de recuo*: Mesmo que "resfriamento do átomo de recuo".
23. *Transferência linear de energia*: É definida como a velocidade local (i.e., em um determinado ponto) de deposição de energia, ao longo da trajetória da partícula ou foton incidente. Este parâmetro é aproximadamente igual à perda específica de energia, $-dE/dx$.
24. *Transição isomérica*: É um processo de decaimento nuclear pelo qual o núcleo produzido em uma transformação nuclear desexcita-se até um estado metaestável, antes de decair ao estado fundamental.
25. *Vacância*: Para sólidos iônicos, é considerada como a ausência de íons em determinadas posições do retículo, frequentemente para compensar a presença de impurezas de cargas diferentes, de modo que o cristal possa obedecer o princípio da eletroneutralidade. Quando a impureza é um cátion de carga elétrica maior que a do cátion que compõe o retículo, esta carga em excesso é compensada, dentre outros processos, por uma vacância catiônica, represen

tada pela ausência de um cátion do retículo. Alternativamente, um excesso de cargas negativas pode ser compensada por vacâncias aniônicas.

26. *Valor G*: Expressa o número de moléculas, N, produzidas por mol de composto irradiado por 100 eV de energia absorvida, por grama de amostra. Calcula-se o valor G por meio da equação

$$G = \frac{N}{D \times 10^{-2}}$$

onde D é a dose absorvida pela amostra em termos de $\text{eV} \times \text{g}^{-1}$. Na realidade, o valor G é uma relação proporcional entre a dose absorvida e o rendimento dos produtos da radiólise. Atualmente, no sistema SI, a dose absorvida deve ser dada em termos de $\text{J} \times \text{kg}^{-1}$ (vide Dose Absorvida).