

Este exemplar corresponde a versão final da sua  
defensão por Maria Eliana Lopes Ribeiro no dia 22 de  
junho de 1987 e aprovada pela Comissão Julgadora  
Campinas 20 de julho de 1987  
Carol Hall

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE COMPOSTOS

DE Cr(III) DOPADOS COM  $^{51}\text{Cr(VI)}$

Maria Eliana Lopes Ribeiro

Tese de Mestrado

Orientadora: Prof<sup>a</sup>Dr<sup>a</sup> Carol H. Collins

Campinas - 1987

Dedico:

Aos meus pais, João e Maria  
e aos meus irmãos, Antônio,  
Beto, Graça, Robertinho, Zé  
Jackson, Joãozinho e Maria  
Inez, pelo apoio e estímulo  
ao longo desta caminhada.

Ao Humberto, pelo incentivo,  
compreensão e apoio nos  
bons e maus momentos.

Aos amigos pela força e  
amizade ao longo destes anos.

## Agradecimentos

- À Profª Drª Carol H. Collins pela compreensão, amizade e orientação desta tese.
- Ao Prof.Dr. K.E. Collins pelas discussões e sugestões no decorrer deste trabalho.
- Aos Profs.Drs. João Carlos e Walter Martins pela colaboração.
- Aos amigos Martha e Ernani pelo carinho e amizade.
- Aos amigos Bertran, Valim, Pierina, Cida e Dedê pelas discussões, amizade e pelo constante apoio e incentivo ao longo destes anos.
- Aos amigos do grupo de Radioquímica e Cromatografia por proporcionarem um ambiente de trabalho agradável.
- A todos os amigos e funcionários do Instituto de Química, em especial ao Joãozinho, Cássia, Fontana e Arlindo pelos auxílios prestados durante o desenvolvimento da parte experimental.
- Às moradoras da república Coração de Mãe, Bete, Susi, Mércia, Adriana, Sonia, Rô e Isabel, pela amizade e constante apoio.
- Ao Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade concedida, como também pela bolsa de monitor II.
- Ao CNPq, FAPESP e CAPES pelo apoio financeiro, sem o qual seria impossível a realização deste trabalho.
- À Valda e Eliane pela valiosa colaboração.
- À todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

## ÍNDICE

	pag.
CAPÍTULO 1	
APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS .....	1
CAPÍTULO 2	
REVISÃO DA LITERATURA .....	3
2.1. A Química das Transformações Nucleares .....	3
2.1.1. Histórico .....	4
2.1.2. O recuo nuclear e a ruptura de ligações químicas devido à captura radiativa de nêutrons térmicos .	5
2.1.3. Processos de reformação de ligações químicas em sólidos .....	8
2.2. Transferência de Radioatividade .....	8
2.2.1. O fenômeno da transferência de radioatividade ...	9
2.2.2. A cinética do recozimento por transferência .....	12
2.2.3. Mecanismos de reação .....	13
2.3. O Cromo .....	15
2.3.1. Algumas propriedades físicas e químicas .....	15
2.3.2. Estados de oxidação do cromo .....	17
2.3.3. Espécies hidrolíticas do Cr(III) .....	18
2.4. Métodos de Separação .....	25
2.4.1. Método de precipitação .....	25
2.4.2. Método de extração .....	26
2.4.3. Métodos cromatográficos .....	26
2.5. Métodos de Dopagem .....	27
2.6. Medidas de Radioatividade .....	33
2.6.1. Decaimento radioativo .....	33
2.6.2. Instrumentação para a medida de radioatividade ..	35

## CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL .....	39
3.1. Plano Geral .....	39
3.2. Recursos Materiais .....	39
3.2.1. Principais reagentes (P.A.) .....	39
3.2.2. Fases estacionárias .....	40
3.2.3. Espécie radioativa .....	40
3.2.4. Equipamentos e instrumentos .....	41
3.2.5. Sistema para contagem dos fótons gama emitidos pelo $^{51}\text{Cr}$ .....	41
3.2.6. Colunas .....	42
3.3. Preparação de Soluções .....	42
3.3.1. Preparação de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 0,1 M em meio de $\text{HClO}_4$ 0,05 M .....	43
3.3.2. Preparação de $\text{LiCl}$ 33,7% .....	45
3.4. Purificação da Acetona .....	46
3.5. Compostos de $\text{Cr}(\text{III})$ Estudados .....	46
3.5.1. Hidróxido de cromo .....	46
3.5.2. Nitrato de cromo .....	47
3.6. Preparação de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ .....	47
3.6.1. Solução aquosa .....	47
3.6.2. Solução em acetona .....	48
3.6.3. Análise das soluções de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ .....	48
3.7. Métodos de Dopagem .....	49
3.7.1. Dopagem por coprecipitação .....	50
3.7.2. Dopagem por aplicação superficial .....	51
3.8. Recozimento Térmico .....	52
3.8.1. Amostras de hidróxido de cromo dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ .....	52
3.8.2. Amostras de nitrato de cromo dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ .....	54

3.9. Dissolução das Amostras .....	55
3.9.1. Hidróxido de cromo .....	55
3.9.2. Nitrato de cromo .....	55
3.10. Medida de Radioatividade .....	55
3.10.1. Detecção da radiação gama .....	55
3.11. Análise por Cromatografia de Troca Catiônica .....	57
3.11.1. As colunas .....	57
3.11.2. As resinas .....	58
3.11.3. As análises .....	61
3.11.4. Contagem das frações .....	63
3.12. Cálculo da Distribuição Porcentual das Espécies de $^{51}\text{Cr}$ .....	64
3.13. Obtenção do Fator de Correção das Frações de $^{51}\text{Cr(III)}$ P .....	64
3.14. Análises Preliminares .....	66

#### CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	74
4.1. Preparações .....	75
4.1.a. Hidróxido de cromo .....	75
4.1.b. Agente dopante, $^{51}\text{Cr(VI)}$ .....	75
4.2. Métodos de Dopagem .....	77
4.2.a. Coprecipitação .....	77
4.2.b. Aplicação superficial .....	80
4.3. Dissolução das Amostras .....	80
4.3.a. Dissolução de $\text{Cr(OH)}_3$ .....	80
4.3.b. Dissolução de $\text{Cr(NO}_3)_3$ .....	81
4.4. Análise por Cromatografia de Troca Iônica .....	81

4.5. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ Frente a Diferentes Solventes .....	82
4.5.a. Resultados à temperatura ambiente .....	82
4.5.b. Resultados a temperaturas próximas a $-50^{\circ}\text{C}$ .....	86
4.6. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ frente às Soluções Utilizadas na Preparação do Hidróxido de Cromo .....	88
4.7. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ frente às Soluções de Hidróxido de Cromo e Nitrato de Cromo ...	89
4.7.a. Soluções de hidróxido de cromo .....	89
4.7.b. Soluções de nitrato de cromo .....	91
4.7.b.1. Resultados à temperatura ambiente .....	91
4.7.b.2. Resultados a temperaturas próximas a $-50^{\circ}\text{C}$ ....	93
4.8. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ Dopado com Compostos de $\text{Cr(III)}$ .....	94
4.8.a. Hidróxido de cromo dopado com $^{51}\text{Cr(VI)}$ .....	94
4.8.a.1. Aplicação superficial .....	95
4.8.a.2. Coprecipitação .....	97
4.8.a.2.a. Análises das amostras sem recozimento .....	97
4.8.a.2.b. Análises das amostras submetidas a recozimento .....	101
4.8.b. Nitrato de cromo dopado com $^{51}\text{Cr(VI)}$ .....	102
4.8.b.1. Resultados à temperatura ambiente .....	103
4.8.b.1.a. Dopagem sobre os cristais de $\text{Cr(NO}_3)_3$ úmidos.	103
4.8.b.1.b. Dopagem sobre os cristais de $\text{Cr(NO}_3)_3$ secos..	108
4.8.b.2. Análise das amostras submetidas a recozimento térmico .....	112
4.8.b.3. Resultados a $0^{\circ}\text{C}$ .....	115
4.9. Comentários Finais .....	118
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	120

Título: Estudo do Comportamento de Compostos de Cr(III) Dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$

Orientadora: Profª Drª Carol H. Collins

Aluna: Maria Eliana Lopes Ribeiro

Endereço: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - 13081-Campinas-SP

### Resumo

Neste trabalho foi estudado o comportamento de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  dopado em compostos de Cr(III) e em diferentes soluções ácidas e básicas, com ou sem carregador e/ou Cr(III) presente. Foram utilizados, como matrizes,  $\text{Cr(OH)}_3$  e  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por coprecipitação ou aplicação superficial.

As soluções contendo  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e os cristais dopados, dissolvidos em água e em soluções ácidas e básicas em diferentes concentrações, foram analisadas por cromatografia de troca iônica. Através da contagem dos raios gama emitidos pelas frações separadas nestas análises determinou-se a distribuição da radioatividade. As contagens foram feitas em um contador de cintilação sólido NaI(Tl), obtendo-se resultados que permitiram uma avaliação do comportamento de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em soluções e em compostos de Cr(III).

Os resultados obtidos mostram que, em diferentes meios, a presença de grandes quantidades de Cr(III) afeta o comportamento químico do  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , pelo aparecimento de quantidades relativamente altas de  $^{51}\text{Cr(III) M}$  e  $^{51}\text{Cr(III) P}$ . A presença de carregador (Cr(VI) inativo) nas soluções, minimiza, em alguns casos, a formação de  $^{51}\text{Cr(III)}$ , mas não a impede.

Nos estudos envolvendo  $\text{Cr(OH)}_3$  conseguiu-se obter uma dopagem eficiente, porém, problemas de solubilidade impediram o uso deste como matriz, para estudos de recozimento.

As análises com  $\text{Cr(NO}_3)_3$ , dopado superficialmente, indicaram, quase sempre, a presença de uma grande quantidade de  $^{51}\text{Cr(III)}$  após a dissolução.

Comparando os resultados obtidos em dissoluções ácidas e básicas com a presença de carregador, conclui-se que o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  dopado na superfície do  $\text{Cr(NO}_3)_3$  foi reduzido à  $^{51}\text{Cr(III)}$  ainda nesta superfície. Baseados nisto, propomos que as águas de hidratação do  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$ , em contato com os ânions nitratos dentro do cristal, seriam a fonte do agente redutor.



Title: Study of the Behaviour of Cr(III) Compounds doped with  $^{51}\text{Cr(VI)}$

Thesis Supervisor: Profª Drª Carol H. Collins

Student: Maria Eliana Lopes Ribeiro

Address: Instituto de Química - UNICAMP

Caixa Postal 6154 - 13081-Campinas-SP

### Abstract

In this work the behaviour of  $^{51}\text{Cr(VI)}$  doped in Cr(III) compounds and in different acidic and basic solutions has been studied, with and without carrier and/or in the presence of Cr(III).  $\text{Cr(OH)}_3$  and  $\text{Cr(NO}_3)_3$  were doped with  $^{51}\text{Cr(VI)}$  by coprecipitation and by superficial application.

Solutions containing  $^{51}\text{Cr(VI)}$  and doped solids dissolved in water or in acidic or basic solutions, were analysed by ion chromatography.

Gamma ray counting, using a NaI(Tl) scintillation counting system, of fractions separated in these analyses gave the distribution of  $^{51}\text{Cr}$  of the several species. These results allowed an evaluation of the behaviour of  $^{51}\text{Cr(VI)}$  in solutions and Cr(III) compounds.

The results obtained show that in the different media, large quantities of Cr(III) affect the chemical behaviour of  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . The presence of carrier (inactive Cr(VI)) in the solutions reduces, in some cases, the observed quantity of  $^{51}\text{Cr(III)}$ , but does not eliminate it.

Efficient doping has been achieved for  $\text{Cr(OH)}_3$ , but problems of solubility prevent the use of this matrix for annealing studies.

Analysis of superficially doped  $\text{Cr(NO}_3)_3$  has shown the presence of much Cr(III) after dissolution.

Acidic and basic dissolutions with added carrier have shown that  $^{51}\text{Cr(VI)}$  doped onto the surface of  $\text{Cr(NO}_3)_3$  is reduced to  $^{51}\text{Cr(III)}$ . We propose that the hydration water of  $[\text{Cr(H}_2\text{O)}_6]^{3+}$  in contact with nitrate ions may act as the reducing agent.

## CAPÍTULO 1

### APRESENTAÇÃO E OBJETIVOS

Muitos exemplos sobre o fenômeno da transferência de radioatividade de uma forma química para outra, geralmente de um estado de oxidação menor para um maior, são encontrados na literatura. Dentre estes, vários estudos envolvendo métodos de dopagem como fonte para transferência de radioatividade de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  para  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  foram realizados, obtendo-se resultados que comprovam este comportamento. Porém, exemplos que mostrem a transferência de radioatividade de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  para  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  não foram encontrados. Existem, contudo, alguns trabalhos que relatam estudos de recuo em compostos de  $\text{Cr}(\text{III})$ . Entretanto, em nenhum deles o recozimento térmico foi investigado. Uma revisão mais detalhada sobre estes assuntos é apresentada no capítulo 2.

Estes fatos levaram-nos a delinear os principais objetivos deste trabalho, ou seja, o estudo do comportamento de compostos de  $\text{Cr}(\text{III})$  dopados com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , frente à dissolução em diferentes solventes ácidos e básicos, bem como verificar a possibilidade da transferência de radioatividade do  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  para as várias espécies de  $\text{Cr}(\text{III})$ , em amostras tratadas ou não, por processos de recozimento térmico.

Para este estudo, dois compostos de  $\text{Cr}(\text{III})$  foram investigados: hidróxido de cromo dopado por coprecipitação e aplicação superficial; e nitrato de cromo dopado por aplicação superficial. Estas amostras sofreram recozimento térmico isocrônico a várias temperaturas. Os procedimentos experimentais envolvendo as dopagens e os recozimentos são descritos no capítulo 3, seção 3.7 e

3.8, respectivamente.

Para separar as várias espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes nas amostras, utilizou-se cromatografia de troca catiônica, (capítulo 3, seção 3.11). Suas atividades foram determinadas em um sistema de contagens de raios gama monocanal, obtendo-se dados que permitiram avaliar o comportamento dos compostos de Cr(III) dopados com  $^{51}\text{Cr}$ (VI).

Os resultados destes experimentos são descritos no capítulo 4 e as conclusões baseadas nestes resultados, se encontram na seção 4.9 deste capítulo.

## CAPÍTULO 2

### REVISÃO DA LITERATURA

#### 2.1. A Química das Transformações Nucleares

A química das transformações nucleares está relacionada aos estudos dos fenômenos químicos que acompanham as ativações nucleares.

A transformação nuclear é um processo interno do núcleo que cria regiões de alta energia no sistema que, ao ser liberada, pode gerar diferentes processos que afetam marcadamente a natureza do produto. Um destes processos está relacionado com a ruptura de ligações e remoção dos átomos de sua molécula original ou sítio cristalino, devido à energia, suficientemente alta, concedida ao núcleo. Em outro processo, as ligações são quebradas pela ejeção de elétrons orbitais, devido à transferência de energia a um dos elétrons mais internos do átomo envolvido, resultando em perturbações eletrônicas. Em um terceiro processo, espécies atômicas e moleculares com vários estados energéticos e cargas são formadas. Estas espécies interagem com o meio ambiente, formando novos produtos (4).

Embora haja um grande número de trabalhos envolvendo estes estudos, ainda não se chegou a um consenso geral em relação à nomenclatura que melhor especifique este campo de pesquisa. Os termos mais conhecidos são reações de Szilard Chalmers, química dos átomos quentes e consequências químicas das transformações nucleares.

As reações químicas que ocorrem após o processo  $(n, \gamma)$ , isto é, as ativações nucleares produzidas principalmente por nêu-

trons térmicos, gerando emissão de raios gama, são geralmente conhecidas como "reações de Szilard Chalmers" (4), mas este é o termo mais antigo e um desuso no momento. "Química dos átomos quentes" é, atualmente, a expressão mais utilizada na literatura especializada, e abrange os fenômenos que envolvem átomos de alta energia cinética. O termo "consequências químicas das transformações nucleares" é o mais genérico e que abrange qualquer tipo de reação nuclear (5).

### 2.1.1. Histórico

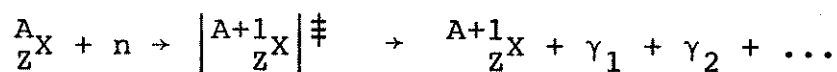
Os primeiros estudos sobre o comportamento químico dos átomos após sofrerem uma transformação nuclear ( $n, \gamma$ ) começaram a ser fomentados em 1934, quando Fermi e colaboradores (1) conseguiram preparar diversos radionuclídeos artificiais, irradiando elementos químicos com nêutrons. Porém, em vários casos, a formação de átomos radiativos, isótopos dos átomos alvo, dificultavam a separação destes por processos químicos. Este fato, levou Szilard e Chalmers (2) a investigarem compostos contendo átomos que sofrem transformações nucleares. Assim, eles irradiaram iodeto de etila com nêutrons térmicos e verificaram que uma fração significativa de  $^{128}\text{I}$ , formado pela reação nuclear  $^{127}\text{I}(n, \gamma)^{128}\text{I}$ , podiam ser separados por uma simples extração em fase aquosa, onde o  $^{128}\text{I}$  estaria sob a forma de  $^{128}\text{I}^-$ .

Baseados no fenômeno da emissão de raios gama por núcleos, após a captura de nêutrons térmicos e na conservação da quantidade de movimento, Fermi e colaboradores (3), em 1935, explicaram a separação observada por Szilard e Chalmers, isto é, após

a captura de um nêutron térmico, raios gama foram emitidos do núcleo excitado e o recuo do núcleo a partir destes raios foi mais do que suficiente para quebrar a ligação iodeto-carbono(7).

### 2.1.2. O recuo nuclear e a ruptura de ligações químicas devido à captura radiativa de nêutrons térmicos

A reação nuclear causada pela captura radiativa de um nêutron pelo núcleo de um átomo pode ser representada pela equação genérica(5):



onde:

${}^A_ZX$  = um átomo de número atômico Z e número de massa A (átomo alvo)

$\left| {}^{A+1}_Z X \right|^{\ddagger}$  = o núcleo excitado

n = nêutron térmico

$\gamma_n$  = fóton(s) emitido(s) durante a desexcitação do núcleo excitado

O processo envolvido nesta reação pode ser descrito da seguinte forma: quando átomos alvo são bombardeados por nêutrons térmicos, o núcleo de um destes átomos captura um nêutron, tornando-se um núcleo excitado. Este núcleo pode desexcitar-se pela emissão de partículas, quando este processo é energeticamente favorável, ou pela emissão de um ou mais fótons gama (denominados fótons  $\gamma$  de captura).

A emissão de um fóton gama está associada a uma quanti-

dade de movimento P.

$$P = \frac{E_{\gamma}}{c} \quad \text{onde: } E_{\gamma} = \text{energia do fóton gama (MeV)}$$

$$c = \text{velocidade da luz}$$

Assim, como a quantidade de movimento total deve ser conservada no sistema, o núcleo irradiado, ao desexcitar-se com a emissão de um raio gama, sofre um recuo com quantidade de movimento igual à do fóton gama, mas em direção oposta.

Para um fóton emitido no processo de transformação a energia do recuo é dada por(8):

$$E_r = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mac^2} = \frac{536E_{\gamma}^2}{Ma}$$

onde:  $E_r$  = energia de recuo

$E_{\gamma}$  = energia do fóton gama (MeV)

Ma = massa atômica do alvo (uma)

c = velocidade da luz

No caso da emissão de um fóton de 8,5 MeV por um átomo de 50 uma (átomo de cromo), a energia de recuo  $E_r$ , será de 775 eV, havendo grandes possibilidades de ocorrer rupturas de ligações químicas em um dado composto, uma vez que as ligações covalentes têm energia ao redor de 4 eV(5).

Entretanto, num processo de desexcitação do núcleo excitado têm-se, geralmente, a emissão de vários fótons gama em cascata e a intensidade da energia será, geralmente, menor devido à possibilidade de anulação das quantidades de movimento que se dirigem opostamente. Mas, mesmo assim, a energia do recuo será suficiente para quebrar ligações e provocar deslocamentos das espê-

cies radiomarcadas para fora do sítio onde se deu o fenômeno nuclear.

Porém, observou-se em muitos casos que, embora a energia do recuo fosse maior que a energia das ligações químicas, frações significativas do sistema final eram constituídas por moléculas indistinguíveis das moléculas iniciais, principalmente em sólidos. A partir deste ponto, surgiram evidências do fenômeno da "retenção", o qual se fundamenta em que parte apreciável da radioatividade apresenta-se sob a mesma fórmula química da molécula alvo. Estas evidências podem ser exemplificadas pelas possíveis reações entre os fragmentos de recuo ou entre os fragmentos e as moléculas vizinhas, que podem ocorrer durante e depois da irradiação.

Um dos fatores que influenciam na retenção é o estado físico da substância irradiada(9). Uma mesma substância no estado sólido, líquido ou gasoso apresenta retenções decrescentes, isto é, uma substâncias no estado sólido apresenta maior retenção do que no estado líquido ou gasoso.

Williams(10) foi o primeiro a verificar que a radiação ionizante poderia induzir, em muitos sistemas sólidos, uma reação de recombinação dos fragmentos do recuo nuclear, enquanto que Green e Maddock(11) foram os primeiros a observarem a recombinação devido a processos térmicos.

Outros fatores que exercem influência na retenção em sólidos seriam os defeitos pontuais e as impurezas introduzidas antes, durante e após a irradiação neutrônica. Estas impurezas podem ser átomos de recuo retidos em posições intersticiais no retículo e os radicais, íons e/ou moléculas formadas ao longo da trajetória



de recuo.

Além disto, pode-se ter também, alterações químicas dos fragmentos de recuo, devido às interações com os solventes durante a análise química para determinação da retenção.

### 2.1.3. Processos de reformação de ligações químicas em sólidos

Existem duas etapas no processo de reformação de ligações químicas em sólidos:

- a. Reformações rápidas - ocorrem imediatamente após a irradiação. São devidas aos choques elásticos e inelásticos destes átomos energéticos com os componentes do retículo cristalino. São classificados como retenção inicial.
- b. Reformações lentas - ocorrem lentamente, e são provocadas pelas condições de estocagem antes da análise ou por aquecimento ou tratamentos físicos posteriores à irradiação. São processos induzidos em laboratórios e são classificados como reações de re-cozimento.

Maiores informações sobre a química das transformações nucleares, bem como os modelos idealizados para explicar os fenômenos e as consequências envolvidas neste processo podem ser encontradas nas referências 5-7.

## 2.2. Transferência de Radioatividade

A transferência de radioatividade de uma forma química radiomarcada para outra espécie não marcada, foi o fenômeno estimulador do nosso interesse pelo estudo do comportamento de compos-

tos de cromo(III) dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ .

Faremos inicialmente uma breve revisão dos estudos deste fenômeno, abordando os principais aspectos que levaram vários pesquisadores a observarem em cristais, após sofrerem processos de recozimento, a transferência de radioatividade em átomo de recuo e em átomos dopantes radiomarcados.

Em seguida faremos uma comparação entre os resultados de recozimento de amostras com átomos de recuo e de amostras com átomos dopantes radiomarcados.

Finalmente, citaremos alguns mecanismos que foram propostos para tentarem explicar este fenômeno.

### 2.2.1. O fenômeno da transferência de radioatividade

Um novo caminho no estudo da química do estado sólido surgiu, em 1963, quando um dos primeiros trabalhos envolvendo cristais dopados foi publicado por Kaucić e Vlatković(12).

Neste trabalho eles investigaram o comportamento de cristais de iodato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ) dopados com traços de iodeto radioativo ( $^{131}\text{I}^-$ ), por cocristalização. O aquecimento destes cristais a temperaturas superiores a  $170^\circ\text{C}$  permitiu que estes pesquisadores observassem que parte da radioatividade se encontrava na forma de iodato ( $^{131}\text{IO}_3^-$ ), sendo verificada a transferência de atividade do dopante radiomarcado para o composto hospedeiro.

As curvas cinéticas descrevendo esta transferência mostraram-se semelhantes às curvas de recozimento obtidas após aquecimento de iodato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ ), ativado com nêutrons, quando o radiodeto de recuo ( $^{128}\text{I}^-$ ) é termicamente transformado em

radiodato ( $^{128}\text{IO}_3^-$ ).

Apers, Collins e colaboradores(63) sugeriram que estes fenômenos, observados para átomos dopantes e átomos de recuo, poderiam ser diferentes manifestações dos mesmos processos.

Muitos trabalhos, utilizando como compostos de estudos oxianions, hexaaleto metálicos, complexos de cromo, cobalto, ferro, etc., e mostrando a transferência de atividade de uma forma química para outra, geralmente do estado de oxidação menor para o maior, evidenciam a semelhança entre o comportamento de átomos dopantes e de átomos de recuo (14-17, 62, 63). Dentre estes trabalhos, estudos do comportamento de compostos de Cr(VI) dopados com  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  mostram a transferência de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  para  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  (74,75).

Porém, para se ter transferência não é necessário que o átomo dopante seja idêntico a um átomo do cristal hospedeiro. Vários pesquisadores comprovaram este fato, utilizando  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  como agente dopante e cromatos, sulfatos, nitratos e outros oxianions como cristais hospedeiros e obtiveram, após tratamentos térmicos, uma nova forma química ( $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ ) (18-20,77).

Para que ocorra a transferência de atividade, geralmente, é necessário que os cristais radiomarcados sejam submetidos a algum processo de recozimento.

Recozimento é um processo muito usado para eliminar os defeitos e reconstituir a estrutura organizada de um sistema cristalino, regenerando as suas propriedades físico-químicas originais.

Vários métodos de recozimento são encontrados na literatura, como por exemplo aquecimento(21), irradiação com ultravioleta(22), aumento de pressão sobre a amostra (23,24), etc.

Falaremos rapidamente sobre recozimento térmico, por ser este, o processo empregado em nossas amostras.

O recozimento térmico é feito por tratamento isotérmico ou isocrônico da amostra(6). O tratamento isotérmico, consiste em aquecer a amostra a uma temperatura constante, por períodos de tempo diferentes. Este processo, geralmente, envolve reações rápidas e lentas. O tratamento isocrônico consiste em aquecer a amostra a temperaturas diferentes por um período de tempo fixo, envolvendo mudanças da retenção do composto pai.

Os processos de recozimento e de transferência de radioatividade em átomos dopantes e de recuo têm sido investigados há vários anos. Uma avaliação dos resultados obtidos durante estes anos, permitiu a Collins e colaboradores(13) traçarem um perfil do comportamento destes átomos dentro da área da química do estado sólido.

Através desta análise eles verificaram a similaridade qualitativa e a falta de correspondência quantitativa entre os resultados de recozimento e transferência dos dois tipos de átomos em questão.

Eles observaram que os resultados qualitativos obtidos para o recozimento dos átomos de recuo e dos cristais dopados eram muito semelhantes, independentemente do método de dopagem utilizado.

Os resultados quantitativos, no entanto, não foram tão similares. Esta falta de correspondência quantitativa nos dados foi atribuída à impossibilidade de se reproduzir o ambiente dos átomos de recuo nas espécies dopantes.

Como este é um campo da química relativamente recente,

pesquisas futuras poderão esclarecer e ampliar os conhecimentos que fundamentam estes estudos.

Algumas informações, que julgamos relevantes serão dadas nos itens seguintes.

### 2.2.2. A cinética do recozimento por transferência

Quando são feitos recozimentos de sólidos com átomos de recuo e com átomos dopantes em cristais semelhantes, são observadas diferenças marcantes na velocidade de formação do composto pai(5).

Para o recozimento de átomos de recuo, as velocidades de formação do composto pai têm sido determinadas em uma larga faixa de temperatura. Os átomos dopantes sofrem recozimento em velocidades significativas, acima de certas temperaturas (20,25 26). Entretanto, nas faixas nas quais o recozimento dos átomos dopantes ocorre, as velocidades de formação do composto pai são muito similares às velocidades observadas no recozimento destes mesmos átomos quando sofrem o processo de recuo(20).

Estes resultados levaram à proposição da existência de pelo menos dois processos para o recozimento em sólidos(20):

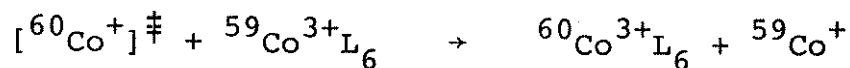
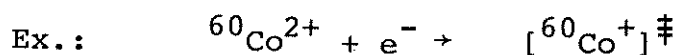
- a) Para temperaturas abaixo de certo valor característico, determinado pelo tipo de cristal, o aumento do composto pai é atribuído a reações envolvendo os fragmentos primários de recuo.
- b) Acima deste valor de temperatura, o aumento no rendimento do composto-pai não depende das propriedades do átomo de recuo, ou das espécies produzidas pelo recuo. Neste caso, supõe-se que haja a transferência de ligações de átomos inativos para o áto-

mo ativo (de dopagem ou recuo), onde a reorientação destas ligações pode provocar uma redistribuição do estado de oxidação dos átomos envolvidos, favorecendo à formação do composto pai radioativo.

### 2.2.3. Mecanismos de reação

Até o momento, são três os mecanismos mais aceitos para explicarem os processos de recozimento em sólidos dopados. Todos eles se baseiam na hipótese de que para se provocar recozimento em um sólido, este deve sofrer algum tipo de ativação, para gerar espécies como elétrons, buracos, vacâncias, ou uma combinação delas, as quais induzirão a formação das novas espécies químicas(5).

No primeiro processo, denominado troca ativada, a transferência de ligantes ocorre em uma só etapa. O átomo dopante é ativado pela reação com um elétron móvel, adquirindo de uma só vez todos os ligantes de uma única molécula vizinha.

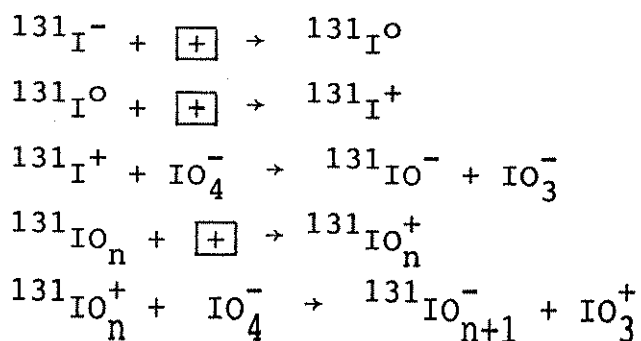


Como resultado, obteve-se o complexo radiomarcado com ligantes e o outro átomo de cobalto não radioativo, sem ligantes. Este mecanismo é observado para os complexos de cobalto com cianocobalamina e tris-acetilacetato(15).

Em contraposição a este mecanismo, o processo de transferência pode envolver várias etapas, utilizando vacâncias aniôni-

cas ou catiônicas, buracos, ou outras espécies móveis. Neste caso se os produtos intermediários forem estáveis, poderão ser detectados.

Ex: Iodatos e periodatos dopados com  $^{131}\text{I}^-$

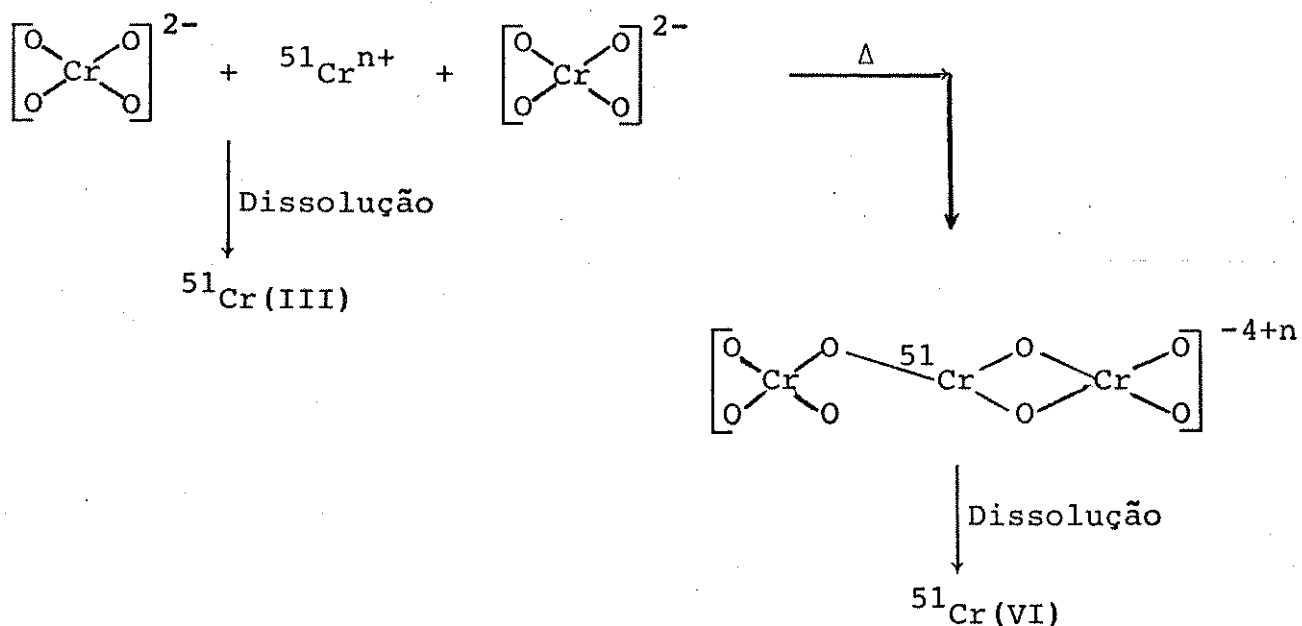


$\boxed{+}$  = buraco

Neste mecanismo são propostas várias formas de  $^{131}\text{I}$ , sendo que pelo menos  $^{131}\text{IO}_3^-$  e  $^{131}\text{IO}_4^-$  foram realmente identificados (14).

O terceiro mecanismo proposto é o que sugere uma transferência de ligantes envolvendo espécies polinucleares como intermediários.

Ex:



Este mecanismo apresenta um possível caminho para explicar os resultados, até hoje obtidos, em sistemas contendo  $^{51}\text{Cr(III)-CrO}_4^{2-}$  (13,19,20).

A dependência da velocidade de formação do composto pai com a temperatura e os mecanismos propostos sugerem que qualquer que seja o mecanismo de transferência, sendo que cada um deles encontra apoio em resultados experimentais, é provável, que o processo de transferência seja similar ao processo de recozimento do átomo de recuo, acima de uma temperatura definida.

### 2.3. O Cromo

#### 2.3.1. Algumas propriedades físicas e químicas

O cromo é o primeiro metal de transição do grupo 6 (VIB) na tabela periódica.

Algumas propriedades físicas do cromo são dadas na tabela 2.1 (31-34).

O metal cromo é insolúvel em água fria ou quente, ácido nítrico e água régia, sendo solúvel em ácidos diluídos tais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$ , etc. (31).

Raramente é encontrado na natureza na forma de metal, sendo difícil prepará-lo em estado puro. O seu comportamento é semelhante aos elementos tungstênio e molibidênio (35).

São conhecidos quatro isótopos não radioativos do cromo e nove radioisótopos produzidos artificialmente. O  $^{51}\text{Cr}$  é o radioisótopo produzido artificialmente mais empregado como traçador, devido ao seu tempo de meia vida ser relativamente grande, em com-



Tabela 2.1. Propriedades físicas do cromo metálico

---

Aparência: metal branco, brilhante, duro

Nº atômico: 24

Massa atômica: 51,9961

Densidade: 7,2088 g.cm<sup>-3</sup>

Ponto de ebulição: 2672°C

Ponto de fusão: 1857 ± 20°C

Estrutura do cristal: cúbica

Isótopos: <sup>45</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 0,05 s, emissor β<sup>+</sup>  
<sup>46</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 0,26 s, emissor β<sup>+</sup>  
<sup>47</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 460 ms, emissor β<sup>+</sup>  
<sup>48</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 21,6 h, captura elet., emissor β<sup>+</sup> e γ  
<sup>49</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 42,1 h, captura elet., emissor β<sup>+</sup> e γ  
<sup>50</sup>Cr: natural, estável, abundância = 4,35%  
<sup>51</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 27,8 d, captura elet., emissor γ  
<sup>52</sup>Cr: natural, estável, abundância = 83,79%  
<sup>53</sup>Cr: natural, estável, abundância = 9,50%  
<sup>54</sup>Cr: natural, estável, abundância = 2,36%  
<sup>55</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 3,50 min, emissor β<sup>-</sup> e γ  
<sup>56</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 5,9 min, emissor β<sup>-</sup> e γ  
<sup>57</sup>Cr: artificial, radioativo, t<sub>1/2</sub> = 21 s, emissor β<sup>-</sup> e γ

---

paração ao dos outros isótopos artificiais deste elemento (tabela 2.1.).

### 2.3.2. Estados de oxidação do cromo

O cromo possui estados de oxidação que variam de -2 a +6. Além dos estados de oxidação mais conhecidos, +2, +3 e +6, compostos e íons contendo os estados de oxidação -2, -1, 0, +1, +4 e +5 também são encontrados (36). No entanto, em água, somente os estados de oxidação +2, +3 e +6 são observados como formas estáveis.

Os compostos contendo cromo em estados de oxidação menores do que +3 são fortemente redutores, enquanto que em estados de oxidação acima deste valor são fortemente oxidantes.

Neste momento, é interessante citar alguns compostos que contêm cromo em diferentes estados de oxidação.

Um dos compostos mais conhecidos, contendo cromo no estado de oxidação zero é o hexacarbonil,  $\text{Cr}(\text{CO})_6$ . As suas reações com soluções alcalinas produzem compostos com o cromo nos estados -1 e -2 (36).

Ressonância paramagnética eletrônica e medidas óticas têm mostrado a presença de íons efetivos  $\text{Cr}^+$  e  $\text{NO}^+$  em complexos do tipo  $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{CN})_5\text{NO}]\text{H}_2\text{O}$  (37).

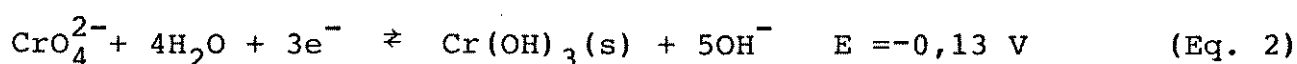
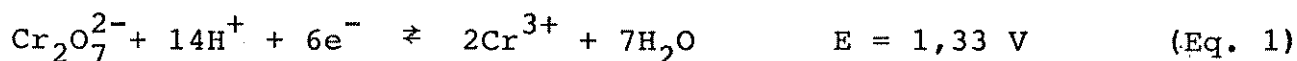
Dentre os compostos contendo cromo no estado de oxidação +2 pode-se citar os haletos, sulfatos, acetatos, etc. Embora seja observado em solução aquosa, o íon  $\text{Cr}(\text{II})$  é facilmente oxidado a  $\text{Cr}(\text{III})$  pelo oxigênio e, em pH próximo de 6, precipita como  $\text{Cr}(\text{OH})_2$ , que também é facilmente oxidável.

O estado de oxidação +3 é o estado mais estável do cromo. Existem centenas de compostos de  $\text{Cr}(\text{III})$ , sendo os óxidos, haletos, sulfatos e nitratos os mais comuns.

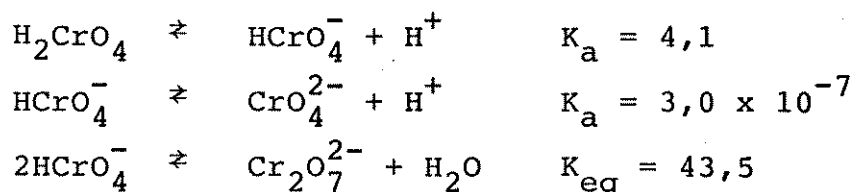
Alguns compostos sólidos e gasosos de Cr(IV) e Cr(V) têm sido preparados (39), tais como  $\text{Ba}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_5$ ,  $\text{CrOF}_3$ , etc. Além disso, várias espécies aquosas de Cr(IV) e Cr(V) têm sido consideradas como intermediárias em reações de óxido redução (36).

Como o Cr(VI) é a base de nossos estudos, faremos uma descrição mais extensa sobre este estado de oxidação do cromo.

Vários compostos iônicos ou não contendo Cr(VI) são conhecidos e têm sido bastante investigados. Os compostos e íons mais comuns, contendo Cr(VI) são:  $\text{CrO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  (aq),  $\text{HCrO}_4^-$  (aq) e  $\text{CrO}_4^{2-}$  (aq). Vários destes compostos e íons são fortes agentes oxidantes em solução ácida (32,40,41) (Eq. 1), mas em meio básico seu poder oxidante é muito reduzido (Eq. 2).



Outro aspecto a ressaltar, é o equilíbrio em soluções concentradas de ácidos (pH ~1) em que há evidências da formação de  $\text{H}_2\text{CrO}_4$  (32,40,41):



### 2.3.3. Espécies hidrolíticas de Cr(III)

Os íons Cr(III), com poucas exceções, se apresentam he-

xacoordenados. O íon hexaaquo de cromo(III),  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , ocorre em soluções aquosas e em numerosos sais. Esta espécie, com um único átomo de cromo, é denominada monômero e possui estrutura octaédrica (Figura 2.1.) (36,42).

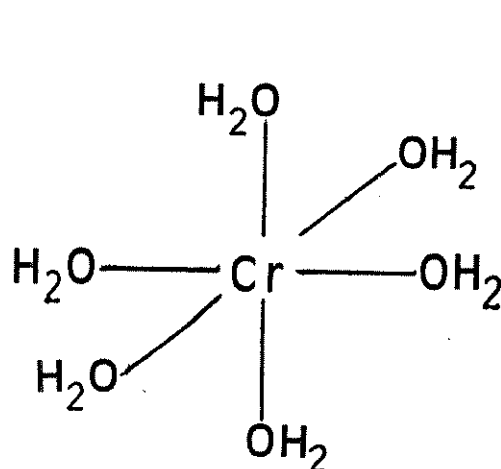


Figura 2.1. Estrutura do monômero.

Uma das características marcantes do íon  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$  é o seu comportamento hidrolítico em solução, onde há, através de reações lentas, formação de espécies poliméricas de carga elevada. A tabela 2.2. apresenta alguns destes polímeros (43). À medida em que se aumenta o grau de polimerização, há um aumento na carga da espécie.

Tabela 2.2. Espécies poliméricas do cromo(III)

nº de átomos de cromo	nomenclatura	fórmula
2	dímero	$[\text{Cr}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8]^{4+}$
3	trímero	$[\text{Cr}_3(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_9]^{5+}$
4	tetrâmero	$[\text{Cr}_4(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_{11}]^{6+}$

Numerosos pesquisadores têm mostrado por vários métodos a polimerização hidrolítica do Cr(III). Um dos primeiros estudos sobre este tema foi desenvolvido por Bjerrum, em 1908, quando através de medidas de concentração hidrogeniônica, com o uso de eletrodo de hidrogênio, determinou o grau de hidrólise, postulando a presença de espécies diméricas em soluções hidrolisadas de Cr(III) (44).

Apesar de vários trabalhos sugerirem a formação de espécies poliméricas para explicarem as medidas de concentração de íons  $H^+$  (44-46) e os dados sobre o abaixamento do ponto de congelamento de soluções de nitrato de cromo (47), somente a partir de 1959, os métodos de separação de espécies hidrolíticas de Cr(III) começaram a ser desenvolvidos. Laswick e Plane (48) e Finholt (49,50) empregando refluxo de soluções de perclorato e nitrato de cromo para obtenção destas espécies, conseguiram separar, usando técnicas de troca iônica, o monômero, o dímero e o trímero.

Existem na literatura, vários trabalhos que relatam a obtenção de soluções contendo uma mistura destas espécies (48-55). Uma destas foi a oxidação do Cr(II) a Cr(III) por oxigênio, obtendo-se predominância da espécie dimérica (52,53,56).

Mais recentemente, Stunzi e colaboradores (43,57), obtiveram numerosos produtos hidrolíticos, através da adição de hidróxido a soluções de Cr(III). Por cromatografia de troca iônica, conseguiram separar o monômero, o dímero, o trímero e o tetrâmero.

Um fator importante a ser levado em consideração é a identificação destas espécies. Monômero, dímero e trímero foram identificados pelos seus espectros de absorção (50,51). A determinação do número de grupos OH por átomo de cromo (50) confirmou

a composição  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$  para o trímero. Stunzi e colaboradores (43) titularam soluções de tetrâmero com hidróxido de sódio, até o primeiro ponto de equivalência, obtendo a espécie monodesprotonada. A determinação do número de grupos  $\text{OH}^-$  por átomo de cromo levou à composição  $\text{Cr}_4(\text{OH})_7^{5+}$  para esta espécie monodesprotonada e conseqüentemente à composição  $\text{Cr}_4(\text{OH})_6^{6+}$  para o tetrâmero, o que foi confirmado posteriormente através de duas rotas alternativas de síntese (43).

O estabelecimento da composição de cada uma das espécies hidrolíticas de Cr(III) separadas abriu novas perspectivas para a proposição das estruturas destas espécies.

O monômero, como foi visto anteriormente, tem estrutura octaédrica com seis moléculas de água na esfera de coordenação do cromo (Figura 2.1.).

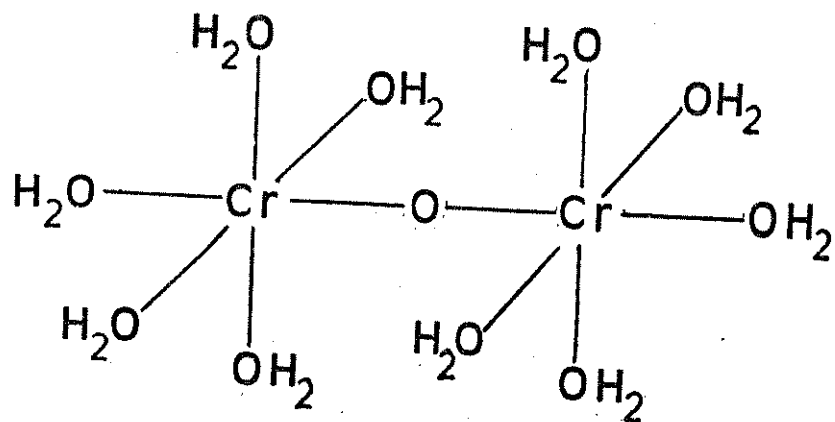
Duas possíveis estruturas têm sido propostas para o dímero. Uma com ponte "O",  $\text{Cr}_2\text{O}^{4+}$  (Figura 2.2a), ou duas pontes "OH",  $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ , (Figura 2.2b), ligando os dois átomos de cromo, sendo a carga final, em ambos os casos, 4+.

Kolaczowska e Plane (53), através de estudos empregando  $^{18}\text{O}$ , propuseram que a estrutura dimérica com duas pontes de OH (Figura 2.2b) seria a mais correta.

Thompson (51) e Stunzi (43) e colaboradores, continuando os estudos de Finholt (49,50), relataram que em presença de ácidos, o dímero de duas pontes se decompõe para o monômero, através de um intermediário dimérico com apenas uma ponte "OH" e carga 5+ (Figura 2.3.).

Para o complexo trimérico,  $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{3+}$ , foram propostas duas estruturas baseadas em dados de susceptibilidade magnética e

a)



b)

4+

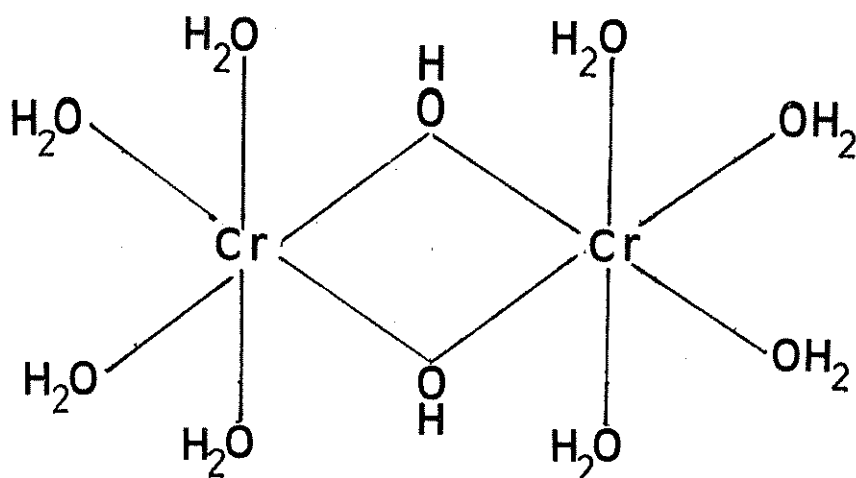


Figura 2.2. Estruturas do dímero (43)

a) Com uma ponte "O"

b) Com duas pontes "OH"

5+

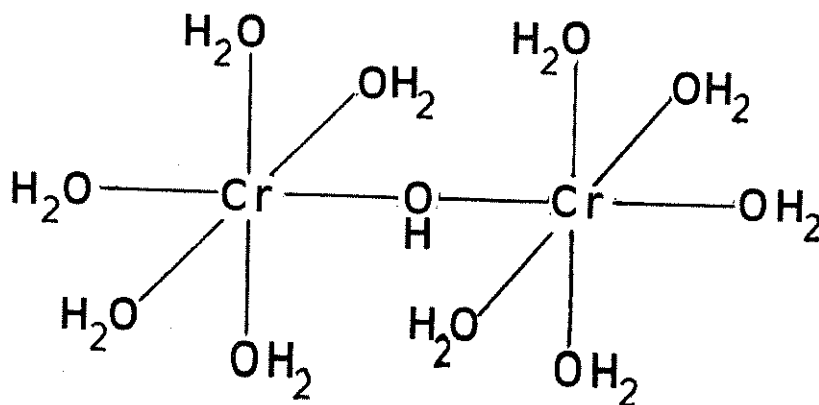


Figura 2.3. Estrutura do dímero com apenas uma ponte "OH" (43).

ressonância paramagnética (50,51) (Figura 2.4), mas estes dados não permitiram uma dedução definitiva da estrutura do trímero.

Stunzi e colaboradores baseando-se em medidas de pKa das espécies hidrolíticas de Cr(III), sugeriram que a estrutura da figura 2.4.a melhor representaria a espécie trimérica.

Considerando que apenas recentemente obteve-se sucesso na separação de espécies com maior grau de polimerização, muito pouco ainda foi feito para elucidar a estrutura do tetrâmero.

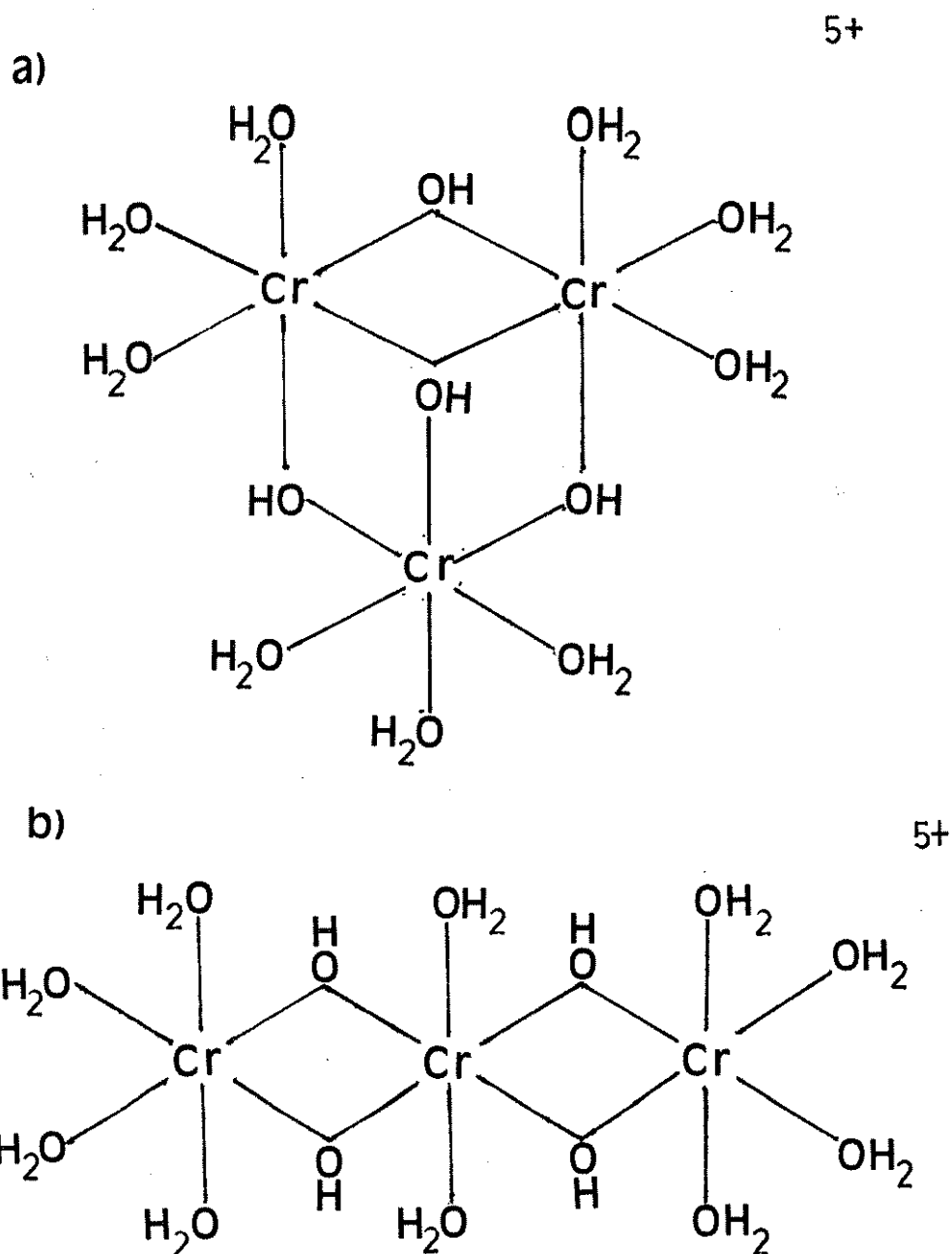


Figura 2.4. Estruturas do trímero (43).



Stunzi e colaboradores (43,57) sugeriram a estrutura do tetrâmero (Figura 2.5), baseando-se em dados sobre quebra e síntese deste polímero marcado com  $^{51}\text{Cr}$ ; utilizando-se de medidas de pKa das espécies hidrolíticas de Cr(III) e estudando a estabilidade desta espécie em ácido perclórico.

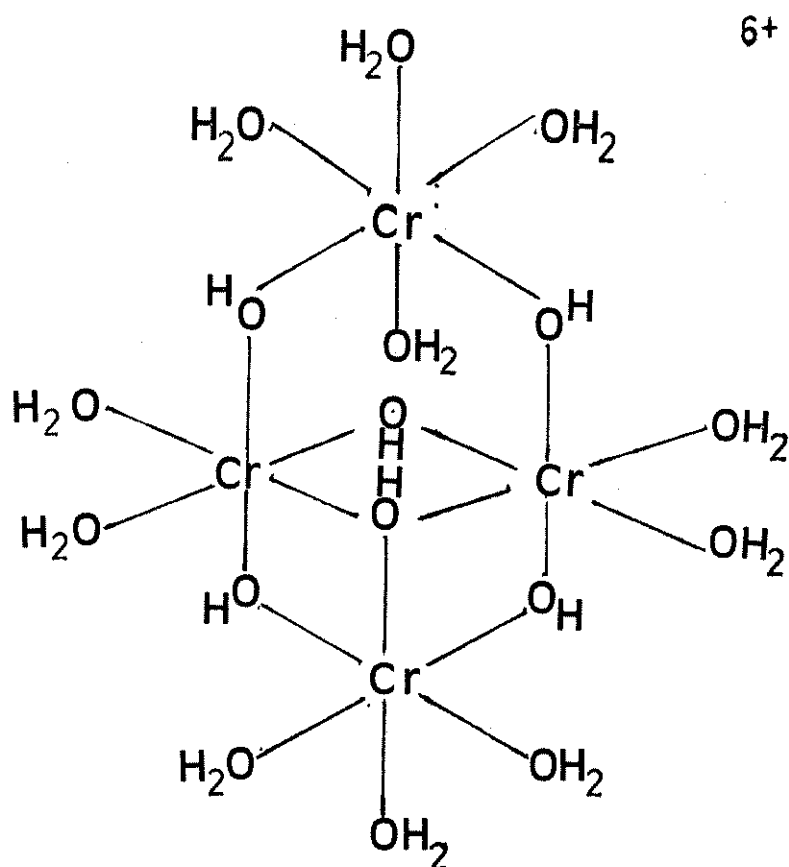


Figura 2.5. Estrutura do tetrâmero (43,57).

## 2.4. Métodos de Separação

Diferentes procedimentos, empregados na separação e subsequente análise de  $^{51}\text{Cr(III)}$  e  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , são encontrados na literatura. Entre estes se encontram métodos que envolvem precipitação, extração, cromatografia, etc.

Dentre estes métodos de separação se destacam: a precipitação do  $^{51}\text{Cr(III)}$  como  $\text{Cr(OH)}_3$  e  $\text{Cr(PO}_4)_3$  (58), a precipitação do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  na forma de  $\text{PbCrO}_4$  (59), a coprecipitação do  $^{51}\text{Cr(III)}$  com  $\text{Fe(OH)}_3$  (60) ou com  $\text{Zn(OH)}_2$  (61), a separação do  $^{51}\text{Cr(III)}$  do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por pré-atomização em forno de grafite (66), a extração do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  pela tri-n-octilamina (68). Também se destacam vários métodos cromatográficos que empregam diferentes fases estacionárias como papel de filtro (71), resinas de troca iônica (72,73), etc., entre outros.

Uma visão geral de alguns métodos que utilizam  $^{51}\text{Cr}$  é mostrado na tabela 2.3.

Apresentaremos a seguir, um resumo de alguns métodos empregados para a separação das espécies de  $^{51}\text{Cr}$ .

### 2.4.1. Método de precipitação

Um dos métodos de separação bastante citado na literatura é o que se refere à precipitação do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  como  $\text{PbCrO}_4$ , pela adição de  $\text{Pb(NO}_3)_2$  em soluções de sais de cromato (ex.  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ) irradiados com nêutrons (58,59,69). Este método foi utilizado inicialmente por Green, Harbottle e Maddock (58) e posteriormente modificado por Ackerhalt, Collins e Collins (59) para minimizar os

problemas de reprodutibilidade causados por variações de pH no decorrer do procedimento.

#### 2.4.2. Método de extração

A extração é um método de separação, que consiste em extrair o íon dicromato, em meio ácido, com substâncias orgânicas. Este método foi desenvolvido por Deptula (67) e adaptado por Mahieu, Prendez e Apers (68).

Existe uma grande variedade de compostos orgânicos, que usados no método de extração efetuam uma boa separação entre o Cr(VI) e o Cr(III), podendo-se citar a tri-n-octilamina (TNOA), como um deles. Neste método, junta-se sucessivamente benzeno em TNOA, ácido sulfúrico e solução aquosa de cromato. O mecanismo de extração do Cr(VI) pela amina terciária alifática (TNOA), consiste na formação de compostos do tipo  $(R_3NH)_2Cr_2O_7$ , que é muito solúvel em solventes orgânicos. O Cr(VI) fica retido na fase orgânica, enquanto o Cr(III) permanece na solução aquosa.

#### 2.4.3. Métodos cromatográficos

Vários métodos cromatográficos podem ser utilizados na separação das espécies de cromo.

$^{51}Cr(VI)$  pode ser separado de  $^{51}Cr(III)$  empregando-se uma coluna contendo alumina ( $Al_2O_3$ ) como fase estacionária (62,63). O  $^{51}Cr(VI)$  é eluído com uma solução de KOH diluída e o  $^{51}Cr(III)$  fica retido na fase estacionária.

Outros métodos cromatográficos, como cromatografia de ca

mada delgada (70), cromatografia em papel de filtro (71) e cromatografia de troca aniônica (72), são mostrados na tabela 2.3.

Dentre os métodos cromatográficos, o mais utilizado atualmente é a cromatografia de troca catiônica, que permite a separação não somente do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e  $^{51}\text{Cr(III)}$ , como os demais métodos, mas também das várias espécies de Cr(III) hidratadas: monômero, dímero, trímero, etc. (64,65,73). Este método utiliza colunas recheadas com resinas de troca catiônica como fase estacionária. Para separar as espécies de cromo, vários procedimentos de eluição podem ser empregados (64,65,73). Basicamente, o  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , na forma de  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  ou  $^{51}\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  não é retido pela resina de troca catiônica, sendo facilmente eluído com água ou ácido diluído. Para se eluir as espécies hidratadas de  $^{51}\text{Cr(III)}$ , geralmente faz-se uso de sais ou ácidos com concentrações que variam do menos para o mais concentrado, obtendo-se respectivamente as espécies mais simples (monômero, dímero) até as mais complexas (trímero, tetrâmero), etc., ficando os polímeros retidos na resina.

Devido às vantagens deste método, esta foi a técnica de separação escolhida para as análises das espécies de Cr(III) neste trabalho.

## 2.5. Métodos de Dopagem

Para se modificar as propriedades de um sólido, muitas vezes, introduz-se deliberadamente impurezas no retículo cristalino deste. Estas impurezas são denominadas dopantes.

O processo de dopagem pode ser definido como o método de se introduzir concentrações controladas de agentes dopantes no re-

Tabela 2.3. Resumo de alguns métodos de separação das espécies de cromo-51

	Precipitação do $^{51}\text{Cr(III)}$ como $\text{Cr(OH)}_3$	Precipitação do $^{51}\text{Cr(VI)}$ como $\text{PbCrO}_4$	Coprecipitação com $\text{Zn(OH)}_2$	Extração com TNOA
1. Método				
2. Mecanismo	Precipitação	Precipitação	Precipitação	Partição
3. Desenvolvimento				
4. Fase Estacionária		Filtração com Alumina ou Celite (tratada a pH=10 (KOH))		
5. Dimensões: a. d x h da coluna b. espessura da placa		0,6 x 10 cm.		
6. Soluções usadas	1ª alíquota: $\text{NH}_4\text{OH}$ em excesso 2ª alíquota: $\text{SO}_2$ (reduzir $^{51}\text{Cr(VI)}$ ) + $\text{NH}_4\text{OH}$	$\text{Pb(NO}_3)_2$ saturado $\text{Pb(NO}_3)_2$ 0,06 M em pH 2 (lavagens)	solução de KOH (pH = 10)	TNOA em benzeno, 0,5 M ácido sulfúrico 2 M
7. Vazão da F.M.			Sem pressão	
8. Tempo de desenvolvimento				
9. Detecção	Contador Geiger-Mueller	Contador de cintilação $\gamma$ - NaI(Tl)	Contador de cintilação $\gamma$ - NaI(Tl)	Contador de cintilação $\gamma$ - NaI(Tl)
10. Separação observada	1. $^{51}\text{Cr(III)}$ 2. $^{51}\text{Cr}$ total	$^{51}\text{Cr(VI)}$ -precipitado $^{51}\text{Cr(III)}$ -sobrenadante	Razão de $10^5$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$ para o $^{51}\text{Cr(III)}$	$^{51}\text{Cr(VI)}$ -fase orgânica $^{51}\text{Cr(III)}$ -fase aquosa
11. Outros dados			Precipitação com $\text{OH}^-$ a quente com solução contendo 1 mg de $\text{Zn}^{2+}$ . ml $^{-1}$	As soluções de desenvolvimento são adicionadas sobre uma solução aquosa de cromato irradiado
12. Referência	58	59	61	68

continua

continuação

	Cromatografia sólido-líquido	Cromatografia de placa	Cromatografia em papel	Cromatografia de troca aniônica
1. Método				
2. Mecanismo	Adsorção	Adsorção	Partição	Troca iônica
3. Desenvolvimento	Eluição descendente	Ascendente	Ascendente	Eluição descendente
4. Fase Estacionária	Fe(OH) <sub>3</sub> precipitado	Alumina (150-200 mesh)	Papel de filtro Whatman nº 1 impregnado com Zr <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>4</sub>	Dowex - 1 X 8 100 - 200 mesh
5. Dimensões				
a. d x h da coluna	0,4 x 7 cm			0,8 x 2 cm
b. espessura da placa		0,2 mm		
6. Soluções usadas	1. solução dissolvente 2. HCl concentrado	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (solução saturada)	Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (solução saturada)	1. HCl - 1 - 2N 2. HCl 6N, NaOH 2N, H <sub>2</sub> O
7. Vazão da F.M.	Sem pressão			
8. Tempo de desenvolvimento		2 h	2 h	
9. Detecção	Contador de cintilação γ - NaI(Tl)	autoradiografia	autoradiografia	Contador de cintilação γ - NaI(Tl)
10. Separação observada	<sup>51</sup> Cr(VI) eluato <sup>51</sup> Cr(III) retido	<sup>51</sup> Cr(VI) R <sub>f</sub> =0,60 <sup>51</sup> Cr(III) R <sub>f</sub> =0,00	<sup>51</sup> Cr(VI) R <sub>f</sub> =0,38 <sup>51</sup> Cr(III) R <sub>f</sub> =0,91	1. <sup>51</sup> Cr(III) 2. <sup>51</sup> Cr(VI)
11. Outros dados	A coluna é dissolvida em HCl para contagem		Observou-se redução: Cr(VI) para Cr(III)	HCl 6N - transforma cromato em dicromato para ser eluído mais facilmente pelo NaOH 2N
12. Referência	60	70	70	72

continua

continuação	Cromatografia de troca ca- tônica	Cromatografia de troca ca- tônica	Cromatografia líquida de alta eficiência
1. Método			
2. Mecanismo	Troca iônica	Troca iônica	Troca iônica
3. Desenvolvimento	Eluição descendente	Eluição descendente	Eluição descendente
4. Fase estacionária	Resina Bio Rad AG 50 W X 8 100-200 mesh	Resina Bio Rad AG 50 W X 4 < 400 mesh (H <sup>+</sup> )	Vydac SC Cation
5. Dimensões a. d x h da coluna b. espessura da placa	0,4 x 2,0 cm	0,6 x 2,0 cm	1,0 x 25 cm
6. Soluções usadas	1. HClO <sub>4</sub> 0,05 M 2. HClO <sub>4</sub> 4 M 3. HCl 5 M	1. HClO <sub>4</sub> 0,05 M 2. Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,3 M pH 2 3. Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5 M pH 2 4. Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 1,0 M pH 2 5. La(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> 0,5 M pH 2	Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 1 M pH 3 (gradiente)
7. Vazão da F.M.		0,5 ml.min <sup>-1</sup> (bomba peristáltica)	2 ml.min <sup>-1</sup>
8. Tempo de desenvolvimento			alta pressão
9. Detecção	Contador de cintilação γ - NaI(Tl)	Contador de cintilação γ - NaI(Tl)	Contador de cintilação γ - NaI(Tl)
10. Separação observada	1. <sup>51</sup> Cr(VI) 2. <sup>51</sup> Cr(III) M 3. <sup>51</sup> Cr(III) D 4. <sup>51</sup> Cr(III) P - resina	1. <sup>51</sup> Cr(VI) 2. <sup>51</sup> Cr(III) M 3. <sup>51</sup> Cr(III) D 4. <sup>51</sup> Cr(III) T 5. <sup>51</sup> Cr(III) T+P 6. <sup>51</sup> Cr(III) P-resina	1. <sup>51</sup> Cr(VI) 2. <sup>51</sup> Cr(III) M 3. <sup>51</sup> Cr(III) D 4. <sup>51</sup> Cr(III) P - resina
11. Outros dados		T + P = tetramero + pentamero	
12. Referência	64	73	73

título cristalino do cristal hospedeiro.

Em radioquímica, os métodos de dopagem têm denominações que representam, com frequência, fenômenos típicos da química analítica, tais como coprecipitação, cocrystalização, etc. Porém, no caso da radioquímica, o significado destas denominações não é tão amplo como na química analítica, isto é, os termos foram adaptados por sua semelhança, para melhor se entender o processo de dopagem envolvido.

Numa dopagem ideal o agente dopante se distribui uniformemente no cristal, porém, os métodos de dopagem nem sempre apresentam uma concentração constante de impurezas distribuída em todo o volume do cristal.

A figura 2.6. apresenta um esquema das possíveis distribuições das espécies dopantes no cristal hospedeiro.

Os métodos mais empregados no preparo de sólidos dopados são:

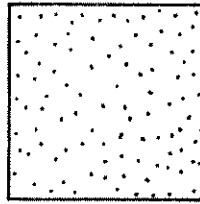
**COPRECIPITAÇÃO:** A uma solução contendo o composto hospedeiro e o agente dopante, adiciona-se um agente precipitante, que geralmente é um solvente que diminui a solubilidade do cristal, precipitando-o juntamente com o dopante.

**COCRISTALIZAÇÃO:** Resfria-se rapidamente uma solução quente do hospedeiro, na qual adicionou-se uma pequena alíquota da solução dopante (76). Geralmente a solução do hospedeiro é saturada a uma temperatura alta antes do resfriamento.

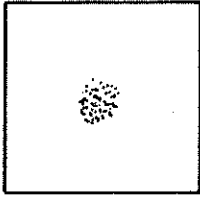
**DOPAGEM SUPERFICIAL:** Coloca-se uma solução volátil contendo o agente dopante sobre os cristais hospedeiros. O solvente é então removido do sistema por evaporação sob vácuo ou por aquecimento, obtendo-se uma camada do dopante tanto no interior como na superfície



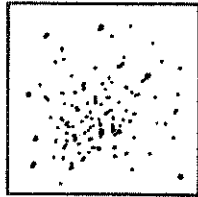
DISTRIBUIÇÃO UNIFORME  
(IDEAL)



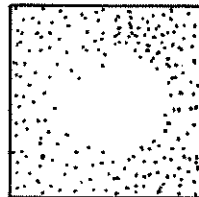
COCRISTALIZAÇÃO E COPRECIPITAÇÃO :



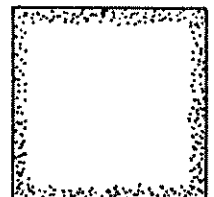
GRAD. INTERNO  
ACENTUADO



GRADIENTE  
INTERNO

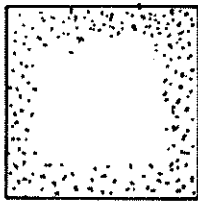


GRADIENTE  
EXTERNO

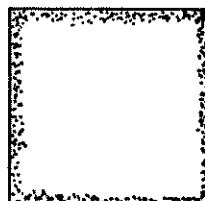


GRAD. EXTERNO  
ACENTUADO

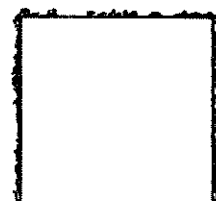
DOPAGEM SUPERFICIAL



GRADIENTE  
EXTERNO

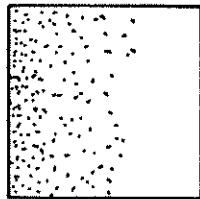


GRAD. EXTERNO  
ACENTUADO



HE TEROGENEA

IMPLANTAÇÃO DE ÍONS



MISTURA MECÂNICA  
( HETEROGÊNEA )

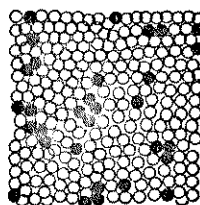


Figura 2.6. Esquema representativo das possíveis distribuições do agente dopante nos cristais hospedeiros em alguns procedimentos de dopagem (76).

dos cristais ou, às vezes, uma mistura de dopante e hospedeiro nas camadas exteriores dos cristais.

Aplicações destes métodos podem ser encontradas nas referências 74-77 e 63.

Outros métodos que se aproximam da dopagem são: a implantação de íons, onde os íons dopantes são acelerados e implantados diretamente nos cristais hospedeiros; e a mistura mecânica, onde o agente dopante e o hospedeiro, ambos sólidos, são misturados formando uma mistura heterogênea (76). Estes métodos podem ser classificados como pseudo-dopagem.

## 2.6. Medidas de Radioatividade

### 2.6.1. Decaimento radioativo

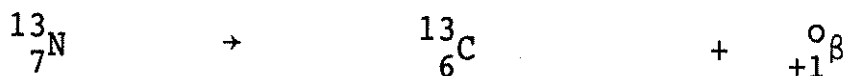
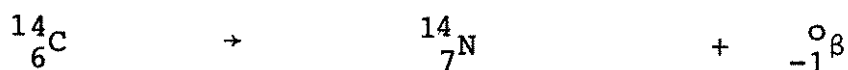
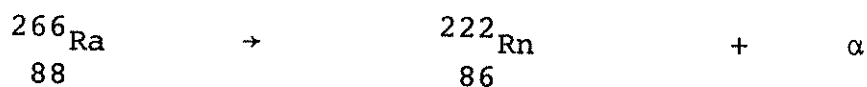
Hoje são conhecidos cerca de 1700 nuclídeos, dos quais somente 271 são estáveis (78). Os nuclídeos restantes são instáveis ou radioativos. Para alcançar maior estabilidade, estes nuclídeos sofrem um ou sucessivos processos de decaimento por emissão de partículas e, em alguns casos, de radiação eletromagnética.

O decaimento radioativo é um fenômeno, onde um núcleo transforma-se, independentemente, em outro em função do tempo. Cada radionuclídeo tem a sua probabilidade de decaimento característica, que é determinada pelas propriedades do núcleo atômico e independe do seu estado químico e físico.

Quando um núcleo decai, passando para um estado mais estável, ele pode fazê-lo de duas maneiras:

a) Nuclídeo pai passa diretamente para o estado fundamental do nuclídeo filho, por emissão de partículas (alfa, beta (négatron,  $\beta^-$ , ou pósitron,  $\beta^+$ ) etc.) não havendo emissão de energia na forma de fótons gama.

Ex.: Nuclídeo pai  $\rightarrow$  nuclídeo filho + partícula



b) Nuclídeo pai decai para um nível de energia superior ao nível fundamental do nuclídeo filho através da emissão de partículas (alfa, beta, etc.) ou por captura de elétrons. Em seguida, para alcançar o estado fundamental, o nuclídeo filho emite fótons gama que podem ser medidos, uma vez que as emissões gama têm energias discretas e bem definidas.

Como exemplo deste decaimento indireto pode-se citar o decaimento radioativo do  ${}_{24}^{51}\text{Cr}$ .

O  ${}_{24}^{51}\text{Cr}$  resultante da reação  ${}_{24}^{50}\text{Cr}(n, \gamma){}_{24}^{51}\text{Cr}$ , entre outras, decai para o  ${}_{23}^{51}\text{V}$  com uma meia vida de 27,8 dias (79). O decaimento se processa via dois caminhos (Figura 2.7), sendo que, por um dos caminhos cerca de 90% do  ${}_{24}^{51}\text{Cr}$  decai diretamente ao estado fundamental do  ${}_{23}^{51}\text{V}$  por captura de elétrons, com perda de 0,752 MeV. Esta energia é perdida pela emissão de alguns fótons de baixa energia, usualmente não utilizados em contagens de radioatividade. Pelo outro caminho, os 10% do  ${}_{24}^{51}\text{Cr}$  restantes decaem para o estado excita-

do  $5/2^-$  do  $^{51}\text{V}$ , que, ao decair para o estado fundamental emite fótons gama com energia igual a 0,320 MeV. Esta é a radiação mais conveniente para medir a radioatividade do  $^{51}\text{Cr}$ .

### 2.6.2. Instrumentação para a medida de radioatividade

Os raios gama são fótons de alta energia emitidos pelos núcleos dos átomos radioativos durante o seu decaimento. A energia do raio gama é característica do radioisótopo que o emite.

Um excelente instrumento para se contar as radiações gama é o espectrômetro de cintilação sólido, ilustrado pelo diagrama de blocos da figura 2.8.

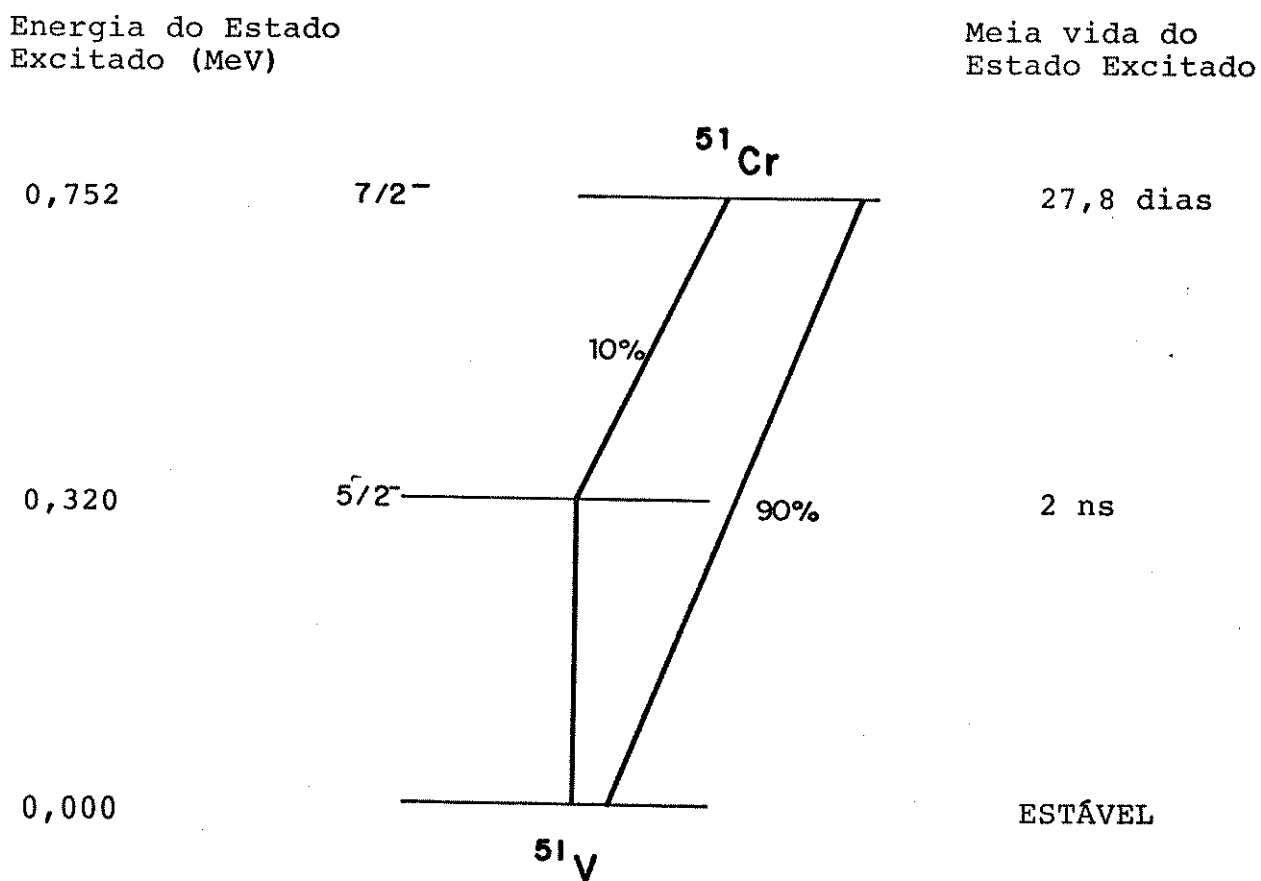
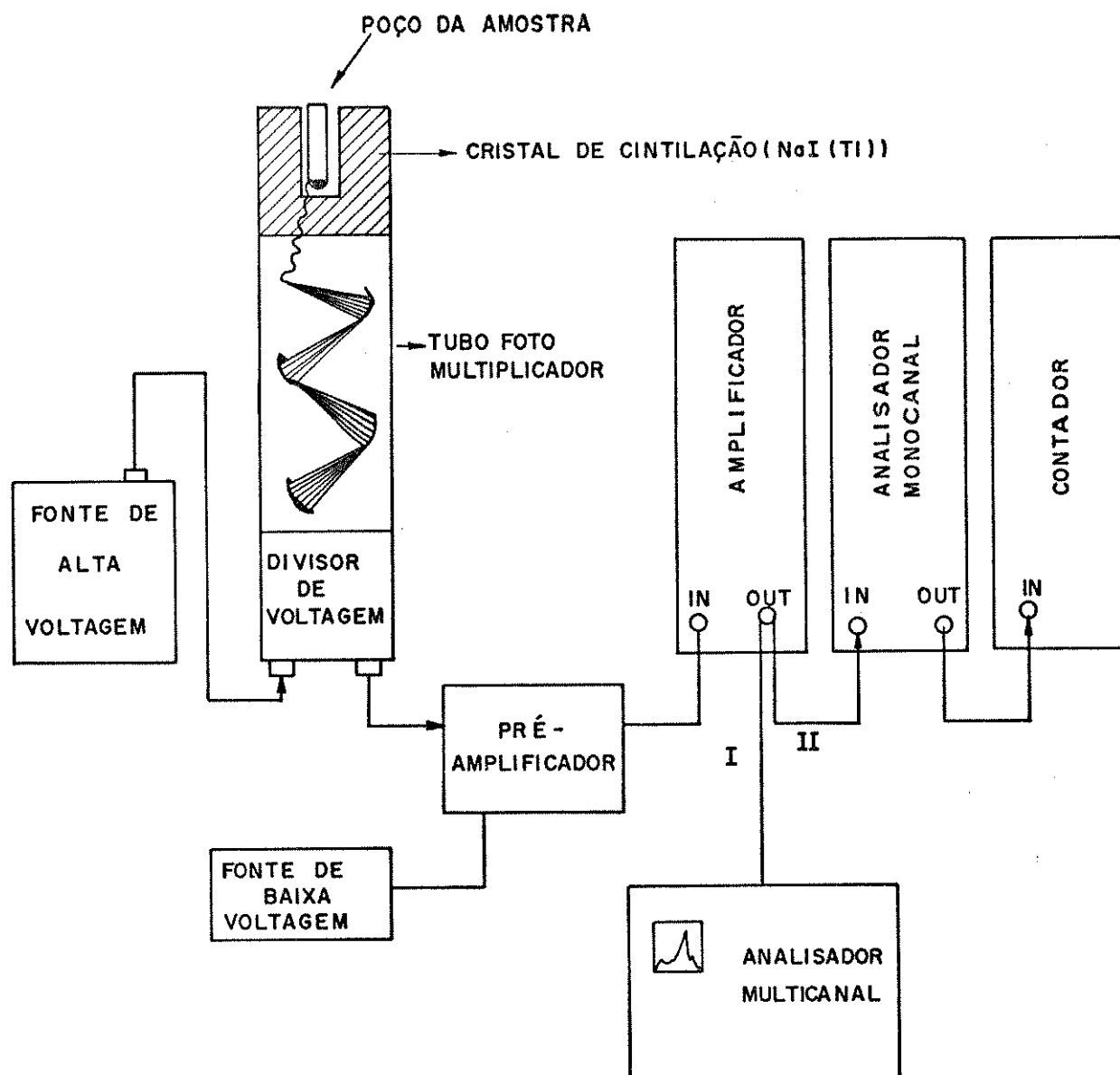


Figura 2.7. Esquema do decaimento do  $^{51}\text{Cr}$  para  $^{51}\text{V}$  por captura eletrônica (79).



IN = ENTRADA DE PULSOS  
 OUT = SAÍDA

Figura 2.8. Diagrama de blocos de um sistema de contagem de raios gama (Espectrômetro de cintilação sólido).

Os cintiladores são próprios para a detecção da radiação gama apresentando alta eficiência. O cristal de cintilação (contendo um poço que aceita os tubos a serem medidos), um monocristal de NaI dopado com  $Tl^+$ , é revestido com um cilindro metálico (aço inoxidável, alumínio ou berílio). A parte interna do cilindro metálico é revestida com um material que reflete luz, como, por exemplo,  $Al_2O_3$ , MgO ou  $TiO_2$ , todos com alto poder de reflexão.

Quando uma amostra de um determinado isótopo radioativo emissor de somente uma energia de radiação gama é colocada em um poço contendo o cristal de cintilação, cada raio gama emitido faz com que o cristal cintile produzindo fótons de luz visível. O número de fótons produzidos é diretamente proporcional à energia de radiação gama absorvida pelo cristal.

Estes fótons chocam-se com o fotocátodo do tubo fotomultiplicador e uma certa porção deles (cerca de 10%) ejetam elétrons. Estes elétrons são acelerados e multiplicados conforme passam de dinodo a dinodo através do fotomultiplicador. Na saída, há ao redor de um milhão de vezes mais elétrons do que havia na entrada do fotomultiplicador. Estes elétrons são levados do fotomultiplicador a uma resistência, ao longo da qual uma queda de voltagem é produzida. Isto representa um pulso que é diretamente proporcional à energia do raio gama original.

Este pulso entra no pré-amplificador, é amplificado, passando posteriormente para o amplificador, o qual atua no sinal do pré-amplificador mudando a forma e o tamanho do pulso.

O sinal do pulso de voltagem amplificado chega ao analisador de pulsos monocanal, o qual trabalha somente em uma região do espectro a cada medida. Através do sistema analisador de pulsos

multicanal, que monitora simultaneamente várias regiões do espectro, determina-se a região do espectro própria para cada radioisótopo, acertando-se em seguida, as condições do sistema monocanal para a análise do isótopo radioativo emissor de interesse.

Os pulsos padrões selecionados pelo analisador monocanal são registrados no contador. É daqui que se obtêm os resultados das medidas de radioatividade presente nos tubos colocados no poço do cristal de cintilação.

## CAPÍTULO 3

## PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Plano Geral

Na expectativa de alcançar os objetivos propostos, este trabalho se subdividiu nas seguintes etapas:

- a) Dopagem de compostos de Cr(III) com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  (na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ) por coprecipitação e aplicação superficial.
- b) Recozimento dos sólidos dopados, quando apropriado.
- c) Dissolução do sólido dopado em diferentes meios.
- d) Análise por cromatografia de troca iônica, das soluções obtidas após dissolução.
- e) Cálculo da distribuição percentual das espécies marcadas.

3.2. Recursos Materiais

## 3.2.1. Principais reagentes (PA)

## Fabricante

Ácido clorídrico	Merck
Ácido nítrico	Ecibra Reagentes Analíticos
Ácido perclórico	Reagem
Dicromato de potássio	Riedel - De Haenag
Dicromato de sódio	Baker
Hidróxido de sódio	Ecibra Reagentes Analíticos
Iodeto de potássio	Merck
Permanganato de potássio	Distribuidor Analítica
Nitrato de cálcio	Qeel



Nitrato de cromo	Merck
Peróxido de hidrogênio	Merck
Carbonato de lítio	Carlo Erba
Acetona	Merck
Nitrogênio (gás)	Oxigênio do Brasil
Nitrogênio (líquido)	Física - Unicamp

### 3.2.2. Fases estacionárias

Resina catiônica: Bio Rad AG 50W X 4, < 400 mesh, forma  $H^{+*}$

Resina catiônica: Bio Rad AG 50W X 8, 100-200 mesh, forma  $H^{+**}$

Resina aniônica: Anionenaustauscher, forma  $Cl^{-}$

### 3.2.3. Espécie radioativa

$^{51}Cr$ , na forma de cloreto de cromo(III) em HCl 0,3 M, fornecido pelo CNEN-SP (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN).

---

\* e \*\* As resinas AG 50W são trocadores de cátions fortemente ácidos formados por grupos de troca de ácido sulfônico ( $\text{OSO}_3\text{-H}^+$ ) ligados ao polímero estireno divinilbenzeno. O AG significa "Analytical Grade" e os "X 4" e "X 8" indicam que 4% e 8% das ligações cruzadas do divinilbenzeno foram incorporadas ao polímero, antes da sua ligação com os grupos iônicos, respectivamente. Os "400 mesh" e "100-200 mesh" indicam o tamanho (malhas) das partículas do copolímero seco.

## 3.2.4. Equipamentos e instrumentos

pHmetro	ORION RESEARCH - Modelo 301
Centrífuga	LSZ-49 (LZ-207) - HUNGARO
Sistema de filtração	MILLIPORE
Placa de aquecimento	CORNING PC 351
Bomba de vácuo	WELCH - Modelo nº 1400
Bomba peristáltica	MILAN EQUIPAMENTOS CIENTÍFICOS LTDA., série p-200
Regulador de voltagem	TELEVOLT STATIC
Coletor de frações	INSTRUMENTATION SPECIALITIES COMPANY Modelo 328
Forno	EUROTHERM
Ultra-som	BRANSON SONIC POWER COMPANY SONIFIER B-12

3.2.5. Sistema para contagem dos fótons gama emitidos pelo  $^{51}\text{Cr}$ 

Detector com cristal de NaI(Tl) tipo poço	BICRON CORPORATION, Modelo M W2/2
Pré-amplificador	HEWLETT PACKARD COMPANY Modelo 5554 A
Amplificador linear	EG&G-ORTEC Modelo 570
Contador e marcador de tempo	EG&G-ORTEC Modelo 871
Fonte de alta voltagem	EG&G-ORTEC Modelo 456
Fonte de baixa voltagem	EG&G-ORTEC Modelo 113
Analizador monocanal	HEWLETT PACKARD COMPANY Modelo 5583A

Analizador multicanal NORTHERN SCIENTIFIC INC. Modelo  
ECON III

### 3.2.6. Colunas

Coluna de vidro: (6,0 x 0,6) cm  
(15,0 x 0,5) cm

### 3.3. Preparação de Soluções

As seguintes soluções foram utilizadas durante o desenvolvimento da parte experimental deste projeto. Todas foram preparadas utilizando reagentes P.A. e água desionizada.

- $\text{HClO}_4$ : 0,05 M, 4 M e 5,85 M
- $\text{HCl}$ : 0,2 M e 2 M
- $\text{NaOH}$ : 0,5 M, 1 M e 4 M
- $\text{HNO}_3$ : 0,01 M e 5 M
- $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ : 0,3 M, 0,5 M e 1 M, em meio de  $\text{HNO}_3$  0,01 M (pH 2)
- $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ : 0,05 M e 0,1 M em meio de  $\text{HClO}_4$  0,05 M
- $\text{LiCl}$  ~ 33,7%
- $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ : 0,2 M
- $\text{K}_2\text{CrO}_4$ : 0,2 M

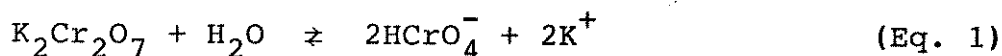
Como não dispúnhamos de  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$  e  $\text{LiCl}$ , foi necessária a sua obtenção.

### 3.3.1. Preparação de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 0,1 M em meio de $\text{HClO}_4$ 0,05 M

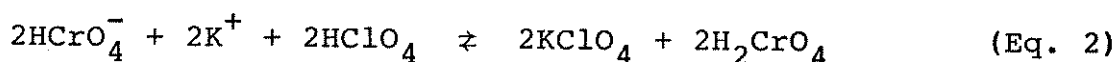
Por ser o perclorato de cromo um sal bastante higroscópico, o que dificulta muito a preparação de uma solução de concentração exata, optou-se em utilizar um método de preparação desenvolvido por Lingane e Pecsok (38), o qual consiste em reduzir uma solução de dicromato de potássio com peróxido de hidrogênio, em presença de ácido perclórico.

O procedimento de preparação desta solução foi o seguinte:

Dissolveu-se 1,47 g de dicromato de potássio, puro e seco a  $105^\circ\text{C}$ , em 75 ml de água desionizada, (Eq. 1), usando-se um erlenmeyer de 100 ml.

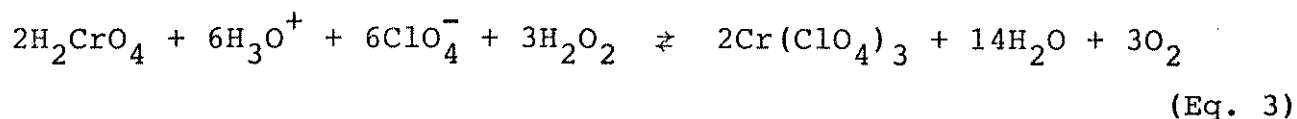


Acidificou-se a solução com 8,7 ml de ácido perclórico 5,85 M (Eq. 2).



O precipitado branco de perclorato de potássio foi eliminado por filtração.

Para se reduzir cromato ao íon crômico, adicionou-se, lentamente, ao filtrado, 3,7 ml (duas vezes em excesso) de peróxido de hidrogênio (30% v/v). Para minimizar a polimerização do Cr(III), esta adição foi feita, mantendo-se a solução em banho de gelo (Eq. 3).



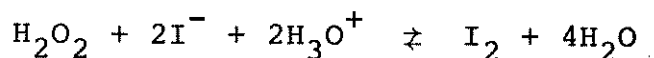
A solução obtida, após redução, apresentou pH aproximadamente igual a 1 e coloração violeta, correspondente à espécie monomérica  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ .

Eliminou-se o oxigênio formado e o excesso de peróxido de hidrogênio, deixando-se a solução sob um fluxo de  $\text{N}_2$  por 12 horas, sob constante agitação. Em seguida, deixou-se a solução em contato com negro de platina (oxidação de peróxido de hidrogênio) por 4 horas, sob agitação, e posteriormente, a mesma foi filtrada para eliminar as partículas de platina.

Em outra preparação, um método alternativo foi utilizado para eliminar o oxigênio formado e o excesso de peróxido de hidrogênio da solução de perclorato de cromo. Este método consistiu em aquecer a solução por várias horas e posteriormente deixá-la exposta a um feixe de luz ultra-violeta, que auxiliou a decomposição do peróxido de hidrogênio. Este procedimento foi seguido até não se observar a presença de peróxido de hidrogênio na solução.

Para se testar a presença de peróxido de hidrogênio, dois testes foram feitos simultaneamente, sendo que em um deles adicionou-se pequenas quantidades de iodeto de potássio a uma alíquota da solução. Se peróxido de hidrogênio ainda estivesse presente na solução, a superfície dos cristais apresentaria uma coloração castanha, devido à formação de  $\text{I}_2$ .

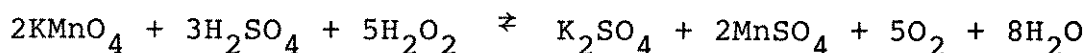
Reação envolvida:



A adição de amido a esta solução auxilia a percepção da presença do peróxido, intensificando a coloração azul da solução de perclorato de cromo, pela formação do complexo iodo-amido (de cor azul).

O outro método consistiu em adicionar pequenas quantidades de permanganato de potássio e algumas gotas de ácido sulfúrico a uma alíquota da solução de perclorato de cromo. A presença de água oxigenada na solução favoreceria a reação abaixo, que poderia ser observada pela descoloração da solução violeta de permanganato.

Reação envolvida:



Depois de se eliminar o peróxido de hidrogênio, resfriou-se a solução à temperatura ambiente e esta foi transferida para um balão volumétrico de 100 ml, completando-se o volume com água desionizada. Esta solução foi de aproximadamente 0,1 M de  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$  e 0,05 M de  $\text{HClO}_4$ .

### 3.3.2. Preparação de LiCl 33,7%

Cloreto de lítio foi preparado a partir de carbonato de lítio e ácido clorídrico, seguindo o seguinte procedimento:

Para se preparar 250 ml de LiCl 33,7%, pesou-se 73,89 g de  $\text{LiCO}_3$  e adicionou-se aproximadamente 166,5 ml de ácido clorídrico concentrado, completando-se o volume com água desionizada.

Eliminou-se o excesso de ácido da solução, aquecendo-a

até a secura e dissolvendo o sal formado em água desionizada. Repetiu-se este processo por três vezes, até que o pH da solução se encontrasse em torno de cinco (pH=5). A solução obtida foi resfriada e filtrada em balão volumétrico de 250 ml, completando-se o volume com água desionizada.

#### 3.4. Purificação da Acetona

Geralmente, a acetona P.A. apresenta impurezas orgânicas que, mesmo em baixo teor, podem causar a redução de Cr(VI) a Cr(III). Purificou-se a acetona, conforme procedimento descrito na literatura (82). A pureza deste compostos foi confirmada por cromatografia gasosa.

#### 3.5. Compostos de Cr(III) Estudados

Foram dois os compostos de Cr(III) estudados:

##### 3.5.1. Hidróxido de cromo

Preparado a partir de soluções de perclorato de cromo 0,1 M ou nitrato de cromo 0,1 M, pela adição de hidróxido de sódio 1 M.

Perclorato e nitrato de cromo foram escolhidos preferencialmente por não apresentarem indicação de formação de complexos de substituição de água pelo ânion correspondente na esfera de coordenação do cátion (62,63); íons do tipo  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}^{2+}$  e  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2^+$  (15) e análogos para a série de sulfatos (16) são bas-

tante conhecidos.

### 3.5.2. Nitrato de cromo

Úmido e desidratado sob vácuo.

## 3.6. Preparação do $^{51}\text{Cr(VI)}$

### 3.6.1. Solução aquosa

O agente dopante,  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , foi preparado a partir da solução comercial de  $^{51}\text{Cr(III)}/\text{HCl}$ , obtida do CNEN, SP, de acordo com o método desenvolvido por Collins e Archundia (83).

Para converter quantitativamente  $^{51}\text{Cr(III)}$  a  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , colocou-se 0,5 ml da solução de  $^{51}\text{Cr(III)}/\text{HCl}$  em um bquer de "teflon" (10 ml), o qual foi levemente aquecido em uma placa de aquecimento, com o objetivo de evaporar lentamente o solvente até a secura, sem permitir, no entanto, que este entrasse em ebulição.

Após a evaporação, adicionou-se ao bquer uma solução de 1,0 ml de NaOH 0,02 M e 1,0 ml de  $\text{H}_2\text{O}_2$  1%, que foi cuidadosamente passada pelas paredes do bquer, para assegurar que todo  $^{51}\text{Cr}$  depositado entrasse em contato com a solução. Esta solução foi lentamente evaporada com o auxílio de uma placa de aquecimento e posteriormente aquecida por aproximadamente 1 h à temperatura de 100-120°C, para decompor o peróxido residual. Obteve-se um resíduo amarelado, correspondente ao  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . Este resíduo foi dissolvido em 4,0 ml de água desionizada para dar uma solução básica de  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ , que foi estocada em um frasco de polietileno e utilizada



como dopante, até não apresentar atividade suficiente para se desenvolver a parte experimental ( $t_{1/2}^{51\text{Cr}}=27,8$  dias).

### 3.6.2. Solução em acetona

Para se realizar dopagens a temperaturas próximas a  $-50^{\circ}\text{C}$ , foi necessário preparar o agente dopante em acetona, o que foi feito, tomando-se 1 ml da solução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  (na forma de  $\text{CrO}_4^{2-}$ ), previamente preparada, aquecendo-se até a secura. Os resíduos amarelados obtidos foram dissolvidos em 1 ml de acetona já purificada. Esta solução foi armazenada em frasco de vidro, o qual foi colocado em um recipiente de chumbo e guardado em geladeira.

### 3.6.3. Análise das soluções de $^{51}\text{Cr(VI)}$

Para verificar a porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  presente nas soluções estoque do agente dopante, alíquotas destas amostras foram analisadas por cromatografia de troca iônica.

Para realizar estas análises foram utilizadas quatro colunas de vidro (15 x 0,5) cm acopladas com válvulas de teflon (74) (ver Figura 3.5.):

- Colunas A e B: recheadas com 0,7 ml de resinas de troca catiônica, Bio Rad AG 50WX 8 100-200 mesh, previamente tratada (seção 3.11).

Antes da injeção das amostras as resinas foram tratadas, na coluna, com 0,5 ml de dicromato de sódio 0,2 M, a fim de evitar agentes redutores, e em seguida foi lavada com ácido perclórico 0,05 M e água desionizada.

Injetou-se 10  $\mu$ l das soluções de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em água e acetona respectivamente sobre as resinas das colunas A e B, com auxílio de uma micropipeta. O  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi eluído com 20 ml de ácido perclórico 0,05 M, recolhendo-se frações de 5,0 ml em tubos de contagem. Na resina ficou retida a fração correspondente ao  $^{51}\text{Cr(III)}$ , não oxidado durante a preparação das soluções, que foi recolhida em um quinto tubo de contagem. Este procedimento foi seguido para as duas amostras analisadas.

- Colunas C e D: recheadas com 0,7 ml de resina de troca aniônica, que foi tratada na coluna com 20 ml de água desionizada. Com auxílio de uma micropipeta, injetou-se 10  $\mu$ l das soluções de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em água desionizada e acetona, respectivamente sobre as resinas das colunas C e D, eluindo-se o  $^{51}\text{Cr(III)}$  com água desionizada, recolhendo-se frações de 5,0 ml em 4 tubos de contagem. As resinas contendo  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foram recolhidas, respectivamente, em um quinto tubo de contagem.

Os tubos de contagem recolhidos das colunas A, B, C e D foram homogeneizados e levados aos sistemas de contagem de raio gama, para determinação de suas atividades.

### 3.7. Métodos de Dopagem

Coprecipitação e aplicação superficial foram os métodos escolhidos para dopar  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em compostos de  $\text{Cr(III)}$ . Será descrito, a seguir, o procedimento de dopagem envolvido em cada um deles.

### 3.7.1. Dopagem por coprecipitação

#### a) Hidróxido de cromo a partir de perclorato de cromo

Para se preparar hidróxido de cromo dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por coprecipitação, tomou-se 1,5 ml da solução de perclorato de cromo 0,1 M em ácido perclórico 0,05M, adicionou-se, empregando uma micropipeta, 10-50  $\mu\text{l}$ \* da solução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , sob agitação. Em seguida, adicionou-se 0,6 ml de hidróxido de sódio 1 M, obtendo-se hidróxido de cromo (III), de cor verde, dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ .

#### b) Hidróxido de cromo a partir de nitrato de cromo

O hidróxido de cromo(III) formado a partir de nitrato de cromo foi preparado de maneira semelhante.

Conseguiu-se uma melhor incorporação de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  ao precipitado, deixando-se esta suspensão em repouso por 30 min, antes de ser centrifugada.

Após este tempo, a amostra foi centrifugada por 20 min a 3500 rpm, para que ocorresse a sedimentação do precipitado. Em seguida, o sobrenadante foi retirado e filtrado usando o sistema de filtração "Millipore". O precipitado foi lavado e agitado com um volume de água desionizada equivalente ao volume do sobrenadante e uma nova centrifugação por 15 min foi feita. Repetiu-se este procedimento até não se encontrar porcentagem significativa de radioatividade na fração líquida de lavagem do sólido dopado. Geralmente duas a três lavagens foram suficientes para se obter o sólido

---

\* O volume de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  utilizado varia de acordo com a atividade da amostra. Amostra mais ativa, volume menor e vice-versa.

do dopado e baixa atividade no sobrenadante.

### 3.7.2. Dopagem por aplicação superficial

#### a) Dopagens à temperatura ambiente

Várias dopagens por aplicação do agente dopante sobre os compostos de Cr(III) foram realizadas. Estas dopagens foram feitas, aplicando-se 10-50  $\mu\text{l}^*$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em  $\text{Cr(OH)}_3$  e cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  úmidos ou secos. Para se obter uma dopagem mais uniforme, os cristais foram misturados com um bastão de vidro, após a aplicação do agente dopante. Após a dopagem, os cristais foram imediatamente secados sob vácuo, obtendo-se  $\text{Cr(OH)}_3$  e  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , prontos para serem dissolvidos e analisados por cromatografia de troca catiônica.

#### b) Dopagens a $0^\circ\text{C}$

A dopagem superficial à  $0^\circ\text{C}$  foi feita tomando-se 15 mg de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  seco em um tubo apropriado (Figura 3.1), que foi colocado em um isopor contendo gelo. Após aproximadamente 15 min, aplicou-se 50  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  sobre os cristais. O tubo foi acoplado à bomba de vácuo, mantendo-se a temperatura de  $0^\circ\text{C}$  até o final da secagem.

Após a secagem os cristais dopados foram imediatamente dissolvidos em  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada e analisados por cromatografia de troca catiônica.

#### c) Dopagens à $-50^\circ\text{C}$

Para realizar dopagens por aplicação superficial a temperaturas próximas à  $-50^\circ\text{C}$  foi seguido o seguinte procedimento:

Colocou-se o tubo contendo aproximadamente 60 mg de

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco (Figura 3.1.) em um recipiente de isopor, contendo gelo seco e  $\text{LiCl}$  ( $T \approx -50^\circ\text{C}$ ) e deixou-se por aproximadamente 15 min, para que a temperatura do ambiente interno do tubo atingisse a temperatura externa. Aplicou-se 100  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  sobre os cristais, acoplando-se o tubo, que foi mantido em banho de gelo e  $\text{LiCl}$ , à bomba de vácuo, para proceder a secagem. Obteve-se assim os cristais prontos para serem dissolvidos e analisados.

Repetiu-se este procedimento em ausência de ar, utilizando um "glove bag" (Figura 3.2.), que foi previamente evacuado com a bomba de vácuo e posteriormente inflado colocando-se um frasco aberto com nitrogênio líquido dentro deste.

Para as dopagens à temperatura ambiente utilizou-se a solução de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  em água. Para as dopagens a baixas temperaturas utilizou-se a solução de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  em acetona.

Algumas análises por cromatografia de troca catiônica foram feitas imediatamente após a aplicação superficial do agente dopante sobre os cristais, isto é, sem o procedimento de secagem dos cristais após a aplicação do dopante.

### 3.8. Recozimento Térmico

Amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  e  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  foram submetidas a processos de recozimento térmico, utilizando-se um forno controlador de temperatura da Eurotherm.

#### 3.8.1. Amostras de hidróxido de cromo dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$

Amostras contendo  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por copre-

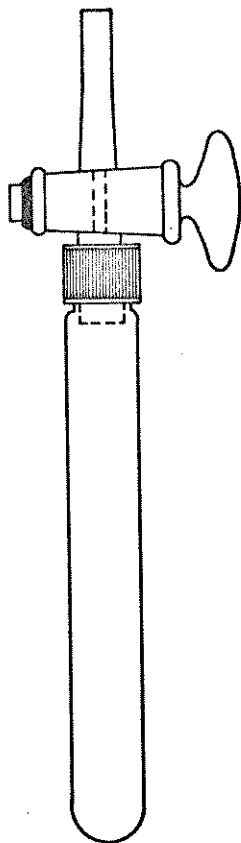


Figura 3.1. Tubo de ensaio com torneira.



Figura 3.2. Sistema com atmosfera controlada - Glove-bag

cipitação foram preparadas de acordo com o procedimento descrito na seção 3.7.1 deste capítulo.

Algumas destas amostras foram secadas sob vácuo por aproximadamente 3 horas e imediatamente submetidas a um recozimento a  $90^{\circ}\text{C}$  por 30 min e 1 h, enquanto outras sofreram recozimento nas mesmas condições sem, no entanto, passarem pela etapa de secagem sob vácuo.

Tentou-se dissolver as amostras em  $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M, obtendo-se os resultados descritos no capítulo 4 seção 4.8.a.2.a.

### 3.8.2. Amostras de nitrato de cromo dopado com $^{51}\text{Cr(VI)}$

As amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por aplicação superficial foram submetidas a processos de recozimento térmico isocrônico.

Para efetuar este recozimento, preparou-se um único lote contendo  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  de acordo com o procedimento descrito na seção 3.7.2. deste capítulo.

Este lote foi secado a vácuo por 4 horas, sendo transferido posteriormente para 4 tubos que sofreram recozimento térmico a diferentes temperaturas (30, 40, 50 e  $60^{\circ}\text{C}$ ) pelo período de 1 hora.

Após o recozimento, cada um dos quatro tubos foram divididos em quatro porções as quais foram dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M com e sem carregador e  $\text{NaOH}$  4 M com e sem carregador respectivamente.

Após a dissolução, alíquotas das amostras foram analisadas por cromatografia de troca catiônica.

### 3.9. Dissolução das Amostras

#### 3.9.1. Hidróxido de cromo

Tentou-se dissolver cerca de 15 mg de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  em 2 ml dos solventes:  $\text{HClO}_4$  2 M e 6 M;  $\text{HNO}_3$  5M;  $\text{NaOH}$  4 M;  $\text{NH}_4\text{OH}$  1 M e concentrado, etc., com ou sem presença de carregadores (0,5 ml de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,2 M + 1,5 ml da solução dissolvente).

#### 3.9.2. Nitrato de cromo

Aproximadamente 15 mg de amostras contendo  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , por aplicação superficial, foi dissolvido em 2 ml dos solventes: água,  $\text{NaOH}$  0,1 M e 4M;  $\text{HNO}_3$  0,5 M, 1 M e 5 M e  $\text{LiCl}$  33,7%, com ou sem presença de carregadores (0,5 ml de  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  0,2 M + 1,5 ml da solução dissolvente).

### 3.10. Medida de Radioatividade

#### 3.10.1. Detecção da radiação gama

Como foi visto no capítulo anterior, a radiação mais conveniente para se medir a radioatividade do  $^{51}\text{Cr}$  é o decaimento deste radioisótopo para o estado excitado do  $^{51}\text{V}$ , que ao decair para o estado fundamental, emite fótons gama de 0,320 MeV.

Utilizou-se um analisador gama monocanal acoplado a um detector de cintilação sólido de  $\text{NaI}(\text{Tl})$  "2x2" tipo poço, para analisar este raio gama de 0,320 MeV do decaimento do  $^{51}\text{Cr}$ .



O detector de cintilação sólido está envolvido em uma blindagem de chumbo, para minimizar o ruído de fundo (background) causado pela radiação ambiente.

Usando uma amostra padrão de  $^{51}\text{Cr}$ , fez-se o espectro de radiação gama (Figura 3.3.) para determinar as condições ideais de medidas da radioatividade deste radionuclídeo a serem utilizadas neste trabalho. Estes parâmetros, que se encontram na tabela 3.1., foram determinados com o auxílio de um analisador gama multicanal.

Tabela 3.1. Parâmetros do aparelho

Parâmetros do aparelho	Valores estabelecidos
Fonte de alta voltagem	900 V
Ganhos do amplificador	1,4 e 20
Nível inferior da janela	4,00 V
Nível superior da janela	6,00 V

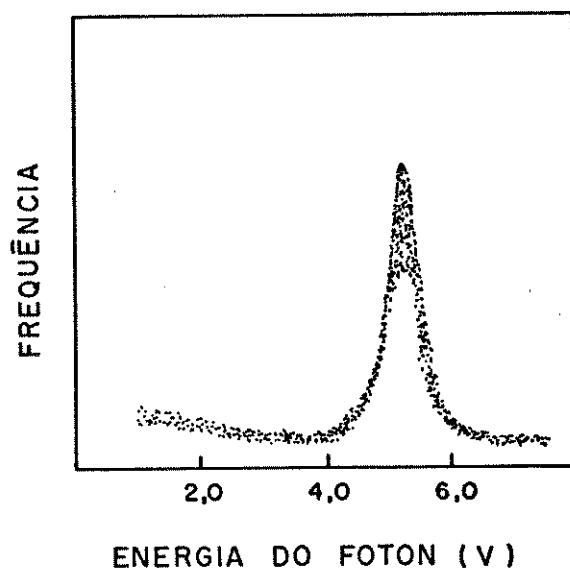


Figura 3.3. Espectro de energia do  $^{51}\text{Cr}$  obtido com o analisador gama multicanal NORTHERN ECON III

### 3.11. Análise por Cromatografia de Troca Catiônica

#### 3.11.1. As colunas

Após a dissolução dos sólidos (compostos de Cr(III) dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ ), alíquotas destas soluções foram analisadas por cromatografia de troca catiônica, para verificar as espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes nas amostras dissolvidas.

Para se efetuar estas análises, dois tipos de colunas de vidro, acopladas a adaptadores e torneiras de teflon (Figuras 3.4. e 3.5.) foram empregadas:

Coluna A: (6 x 0,6) cm

Coluna B: (15 x 0,5) cm

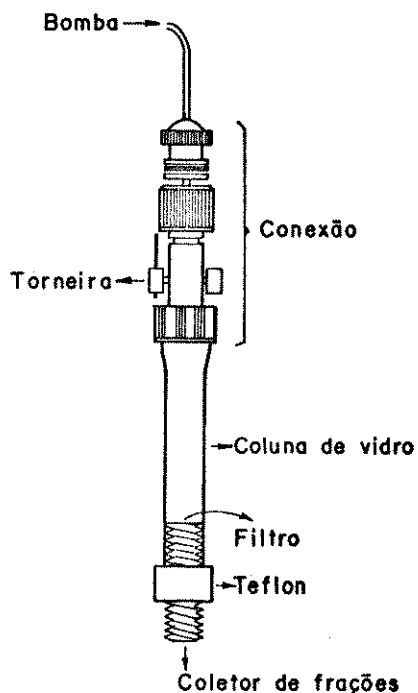


Figura 3.4. Coluna de vidro (6,0 x 0,6) cm acoplada a um adaptador de teflon.

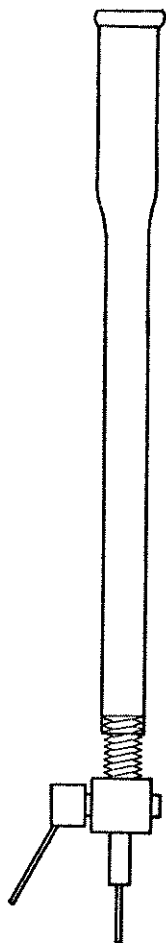


Figura 3.5. Coluna de vidro (15,0 x 0,5) cm acoplada a uma torneira de teflon.

### 3.11.2. As resinas

Estas colunas foram recheadas com resinas:

#### Coluna A:

a - 0,7 ml de resina de troca catiônica Bio Rad AG 50W X4, <400 mesh

b - 0,7 ml de resina de troca catiônica Bio Rad AG 50W X8, 100 - 200 mesh

#### Coluna B:

0,7 ml de resina de troca catiônica Bio Rad AG 50 W X8, 100-200 mesh.

Em algumas análises, que serão especificadas no capítulo 4, foi necessário empregar cromatografia de troca aniônica, para frações previamente separadas por cromatografia de troca catiônica, sendo utilizada, para este fim, as colunas B (coluna de vidro, 15 x 0,5 cm) recheadas com resina de troca aniônica.

Antes de serem utilizadas nas separações, as resinas de troca catiônica foram submetidas a um pré tratamento químico, para se eliminar as possíveis impurezas (agentes redutores) presentes, de acordo com os seguintes procedimentos:

a- Resina AG 50W X4,  $\leq$  400 mesh (73)

100 g de resina foram lavadas, três vezes, com 200 ml de água desionizada. Em seguida, adicionou-se 200 ml de hidróxido de sódio 0,1 M e posteriormente, 200 ml de peróxido de hidrogênio 1% em hidróxido de sódio 0,1 M.

Para eliminar peróxido de hidrogênio e base, a resina foi lavada com porções de 200 ml de água desionizada até atingir pH neutro. Adicionou-se então, 10 ml de dicromato de sódio 0,2 M e 200 ml de ácido perclórico 0,1 M. Frações de 200 ml de ácido perclórico 0,1 M foram empregados para lavar a resina, até toda coloração amarela do dicromato de sódio desaparecer.

Novas lavagens com 200 ml de água desionizada foram feitas até pH neutro.

b- Resina AG 50W X8, 100-200 mesh (27)

100 g de resina foram lavadas com 200 ml de água desionizada por três vezes e em seguida foram adicionados 100 ml de hidróxido de sódio 1 M e 0,5 ml de peróxido de hidrogênio (30% v/v). Aqueceu-se a mistura até a temperatura atingir 50°C, quando se desligou a placa de aquecimento e deixou-se o sistema resfriar lentamente até T = 30°C. Em seguida, lavou-se a resina com porções

de 20 ml de hidróxido de sódio 1 M, por dez vezes, agitando-se a mistura por aproximadamente 5 min após cada adição.

Para eliminar peróxido de hidrogênio e base, lavou-se a resina com frações de 100 ml de água desionizada, até que a fase líquida atingisse um pH entre 8 e 9. Testou-se a presença de peróxido de hidrogênio, recolhendo-se uma fração da fase líquida sobre a qual adicionou-se algumas gotas de ácido sulfúrico e uma pequena quantidade de iodeto de potássio (84). Repetiu-se o procedimento até não se detectar peróxido de hidrogênio com  $I^-$ .

Posteriormente, adicionou-se em duas etapas sequenciais, 35 ml de ácido clorídrico 0,2 M e 35 ml de ácido clorídrico 2 M. Lavou-se a resina com água até não se detectar a presença de  $Cl^-$ . Testou-se a presença de  $Cl^-$ , adicionando-se pequenas quantidades de nitrato de prata a uma fração da fase líquida (85).

Em cada um dos tratamentos das resinas, a homogeneização das soluções adicionadas foi feita com auxílio de um agitador magnético, e após cada etapa do tratamento, a resina foi decantada e separada do sobrenadante.

As duas resinas de troca catiônica, assim preparadas, foram estocadas em um refrigerador com o dobro de seu volume em água desionizada.

Para se evitar reações colaterais indesejáveis durante a separação das espécies de cromo marcadas com  $^{51}Cr$ , como por exemplo traços de peróxido de hidrogênio adsorvidos na resina, que poderiam provocar a redução do  $^{51}Cr(VI)$  durante a eluição da amostra, submeteu-se as resinas a um outro tratamento, na coluna, imediatamente antes de se injetar a amostra. Este tratamento foi feito, eluindo-se 0,5 ml de dicromato de sódio 0,2 M, 5 ml de ácido

perclórico 0,05 M e 20 ml de água desionizada.

### 3.11.3. As análises

Após o tratamento das resinas, nas colunas, estas se encontravam preparadas para receber as amostras.

Para as análises empregando a Coluna A, injetou-se 50  $\mu$ l de amostra sobre as resinas, com o auxílio de uma micropipeta (50  $\mu$ l).

Para as análises empregando a Coluna B, aplicou-se 2 ml de amostra sobre as resinas.

Para separar as espécies de cromo marcadas com  $^{51}\text{Cr}$ , utilizou-se duas sequências de eluentes, que foram chamadas de método convencional e método do nitrato de cálcio, cujos eluentes se encontram nas tabelas 3.2. e 3.3..

Tabela 3.2. Programa de eluição do método convencional (64,65)

Eluente	Espécie eluída
$\text{HClO}_4$ 0,05 M	$^{51}\text{Cr(VI)}$
$\text{HClO}_4$ 4 M	$^{51}\text{Cr(III) M}$
$\text{HCl}$ 5 M	$^{51}\text{Cr(III) D}$

Tabela 3.3. Programa de eluição do método do nitrato de cálcio (73)

Eluente	Espécie eluída
$\text{HClO}_4$ 0,05 M	$^{51}\text{Cr(VI)}$
$\text{Ca(NO}_3)_2$ 0,3 M pH 2	$^{51}\text{Cr(III) M}$
$\text{Ca(NO}_3)_2$ 0,5 M pH 2	$^{51}\text{Cr(III) D}$
$\text{Ca(NO}_3)_2$ 1,0 M pH 2	$^{51}\text{Cr(III) T}$

As espécies eluídas, ou seja  $^{51}\text{Cr(VI)}$ ,  $^{51}\text{Cr(III) M}$  (monômero),  $^{51}\text{Cr(III) D}$  (dímero),  $^{51}\text{Cr(III) T}$  (trímero) e a fração correspondente aos polímeros, que ficou retida na resina, foram recolhidas em tubos de contagem, homogeneizados e levados ao sistema de contagem de raios gama, para determinação de suas atividades.

Devido ao pequeno diâmetro das partículas da resina de troca catiônica AG 50W X4 <400 mesh (partículas de 38-75  $\mu\text{m}$ ), o tempo de análise era muito longo, tornando-se necessário o emprego de uma bomba peristáltica na eluição dos solventes e um regulador de voltagens, para manter a vazão constante (0,5 ml/min).

A bomba peristáltica e o regulador de voltagem também foram empregados nas análises em que se utilizou a coluna A recheada com resina de troca catiônica AG 50W X8, 100-200 mesh, embora o tempo de análise fosse razoável, devido ao uso de partículas maiores (150-75  $\mu\text{m}$ ). Porém isto se tornou conveniente, visto que gostaríamos de comparar os resultados obtidos na separação das espécies, utilizando-se as duas resinas.

Recolheu-se frações de 2,0 ml nos tubos de contagem, com o auxílio do coletor de frações. O conteúdo de cada tubo foi homogeneizado antes de ser levado para a contagem dos raios gama.

As amostras injetadas na coluna B, recheada com resina de troca catiônica Bio Rad AG 50W X8, 100-200 mesh, foram eluídas com os eluentes do método convencional. Devido ao tamanho das partículas desta resina, não foi necessário empregar-se a bomba peristáltica, sendo a força gravitacional, a responsável pela passagem dos eluentes neste sistema.

Frações de 2,0 ml foram recolhidas em tubos de contagem.

Estes tubos foram manualmente trocados, após a passagem de 2,0 ml do eluente, que foram medidos com auxílio de uma proveta, e aplicados sobre a resina contendo a amostra. Os tubos recolhidos, foram homogeneizados e levados para contagem dos raios gama.

As amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dopadas com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  à baixa temperatura, foram dissolvidas em 8 ml de  $\text{LiCl}$  33,7% ( $T \approx -50^\circ\text{C}$ ) e divididas em 4 frações. A primeira fração de 2 ml foi analisada por cromatografia de troca catiônica imediatamente após a dissolução. As outras amostras foram retiradas do banho de gelo seco e  $\text{LiCl}$  33,7%, e analisadas após 10, 20 e 30 min. Para estas análises utilizou-se a coluna B, recheada com 0,7 ml de resina de troca catiônica, Bio Rad AG 50W X8, 100-200 mesh, e o método de eluição convencional. O primeiro tubo de cada uma destas análises foi submetido a uma resina de troca aniônica, usando coluna B, sendo as espécies de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  e espécies neutras eluídas com 10 ml de  $\text{H}_2\text{O}$  (2 ml em cada tubo de contagem) e o  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  retido na resina, recolhido em um sexto tubo de contagem.

#### 3.11.4. Contagem das frações

Os tubos recolhidos nestas análises foram homogeneizados e levados ao sistema de contagem de raios gama.

As frações foram contadas duas vezes consecutivas, utilizando-se o método de contagem diferencial, isto é, somente pulsos com uma amplitude entre os limites inferiores e superiores são considerados, anotando-se os valores médios de cada fração.

A contagem de cada tubo foi feita por um tempo que variava de 1 a 5 minutos, dependendo da radioatividade da amostra,



descontando-se o ruído de fundo ("background") contado pelo mesmo tempo.

### 3.12. Cálculo da Distribuição Porcentual das Espécies de $^{51}\text{Cr}$

Através da contagem da atividade de cada fração obtida pela análise cromatográfica de uma amostra, um cromatograma foi montado e uma análise da distribuição das espécies marcadas foi feita, calculando-se a porcentagem de cada espécie através da expressão:

$$\text{RX (\%)} = \frac{\Sigma \text{cpm corrig da espécie}}{\Sigma \text{cpm corrig total}} \times 100$$

onde:

RX = rendimento da espécie X ( $^{51}\text{Cr(VI)}$ , monômero, dímero, trímero e polímeros)

cpm = contagem por minuto

$\overline{\text{BG}}$  = contagem média do ruído de fundo por minuto (background)

cpm corrig =  $(\text{cpm} - \overline{\text{BG}})$  = diferença entre a contagem por minuto da espécie considerada e a contagem por minuto média do ruído de fundo.

$\Sigma$  cpm corrig = somatório das contagens por minuto corrigida de todos os tubos contendo uma ou todas as espécies.

### 3.13. Obtenção do Fator de Correção das Frações de $^{51}\text{Cr(III)}$ P

As espécies de  $^{51}\text{Cr(III)}$ , denominadas polímeros, ficam

retidas na resina, que, por sua vez, fica depositada no fundo do tubo de contagem. Portanto, é de se esperar que a eficiência de contagem destas frações seja diferente das demais, onde a atividade está uniformemente distribuída por todo o volume do líquido.

Para corrigir esta possibilidade foi calculado um fator de correção para as contagens das frações dos polímeros.

Para efetuar este cálculo, tomou-se 10 tubos de contagem contendo 0,7 ml de água desionizada e adicionou-se 5,0 µl de  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . Estes tubos foram homogeneizados e levados ao sistema de contagem, procedendo-se de forma semelhante às contagens das análises das amostras. Em seguida, adicionou-se 1,3 ml de água a cada um destes tubos. Novas homogeneizações e contagens foram feitas e, baseando-se nestes dois valores de cpm (contagens por minuto), calculou-se o fator de correção para os polímeros, segundo a expressão:

$$\text{FATOR DE CORREÇÃO} = \frac{\text{cpm corrig (2,0 ml)}}{\text{cpm corrig (0,7 ml)}}$$

onde:

$\text{cpm corrig (2,0 ml)} = \text{cpm} - \overline{\text{BG}} = \text{contagens por minuto menos o valor da contagem do ruído de fundo para o tubo contendo 2,0 ml de água.}$

$\text{cpm corrig (0,7 ml)} = \text{contagens por minuto menos o valor da contagem do ruído de fundo para o tubo contendo 0,7 ml de água.}$

A tabela 3.4. apresenta os dados obtidos na determinação do fator de correção.

Tabela 3.4. Determinação do fator de correção

Tubo	cpm corrig (0,7 ml)	cpm corrig (2,0 ml)	Fator de correção
1	54 948	53 034	0,965
2	56 209	54 530	0,970
3	61 608	60 158	0,976
4	56 058	54 903	0,979
5	57 526	55 570	0,966
6	57 268	56 122	0,980
7	56 159	54 836	0,976
8	56 796	55 155	0,971
9	57 437	55 591	0,968
10	56 293	54 920	0,976

Analisando os valores do fator de correção observou-se que sua média é de 0,973 ( $\pm 0,005$ ). Isto significa que as contagens observadas para a resina apresentam um erro de 3%. No decorrer deste trabalho a correção para a fração de  $^{51}\text{Cr(III)}$  P não foi feita, uma vez que não consideramos este erro significativo para os nossos resultados.

### 3.14. Análises Preliminares

Nesta seção, apresentaremos alguns dados preliminares, que foram relevantes na determinação do número de tubos de contagens necessários para as análises, bem como alguns resultados que nos levaram a separar somente o  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , o  $^{51}\text{Cr(III)}$  M e a considerar as outras espécies retidas na resina, como polímeros.

Um dos primeiros testes realizados tinha como finalidade verificar as propriedades da resina de troca catiônica Bio Rad AG 50W X4 <400 mesh e dos eluentes do método do nitrato de cálcio (Tabela 3.3.), que seriam utilizados nas análises cromatográficas de amostras que continham  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . Para efetuar esta análise, empregou-se a coluna A recheada com 0,7 ml da resina, previamente tratada, injetando-se 10  $\mu\text{l}$  de uma amostra de  $^{51}\text{Cr(III)}$ , existente no laboratório de radioquímica, sobre esta. Devido à ausência de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  na amostra o eluente  $\text{HClO}_4$  0,05 M não foi utilizado.

A tabela 3.5. indica o número de tubos, os eluentes e as espécies de  $^{51}\text{Cr(III)}$  separadas. Foram recolhidas frações de 2,0 ml em cada tubo de contagem.

Tabela 3.5. Número de tubos, eluentes e espécies de  $^{51}\text{Cr(III)}$  eluídas

Número de tubos	Eluente	Espécie eluída
1 - 7	$\text{Ca(NO}_3)_2$ 0,3 M pH 2	$^{51}\text{Cr(III)}$ M
8 - 18	$\text{Ca(NO}_3)_2$ 0,5 M pH 2	$^{51}\text{Cr(III)}$ D
19 - 27	$\text{Ca(NO}_3)_2$ 1,0 M pH 2	$^{51}\text{Cr(III)}$ T

No tubo 28 recolheu-se a resina com a fração correspondente a polímeros.

Os tubos recolhidos foram homogeneizados e a sua atividade foi contada.

A tabela 3.6. apresenta as porcentagens das espécies hidrolíticas de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  obtidas na análise desta amostra. Estes valores foram calculados a partir da expressão que se encontra na seção 3.12.

Tabela 3.6. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em uma solução de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ . Foram empregados: coluna A, Método de eluição do nitrato de cálcio.

%	%	%	%
$^{51}\text{Cr}(\text{III})$ M	$^{51}\text{Cr}(\text{III})$ D	$^{51}\text{Cr}(\text{III})$ T	$^{51}\text{Cr}(\text{III})$ P
15,4	7,8	20,7	56,1

A figura 3.6. mostra o cromatograma montado a partir da atividade de cada fração.

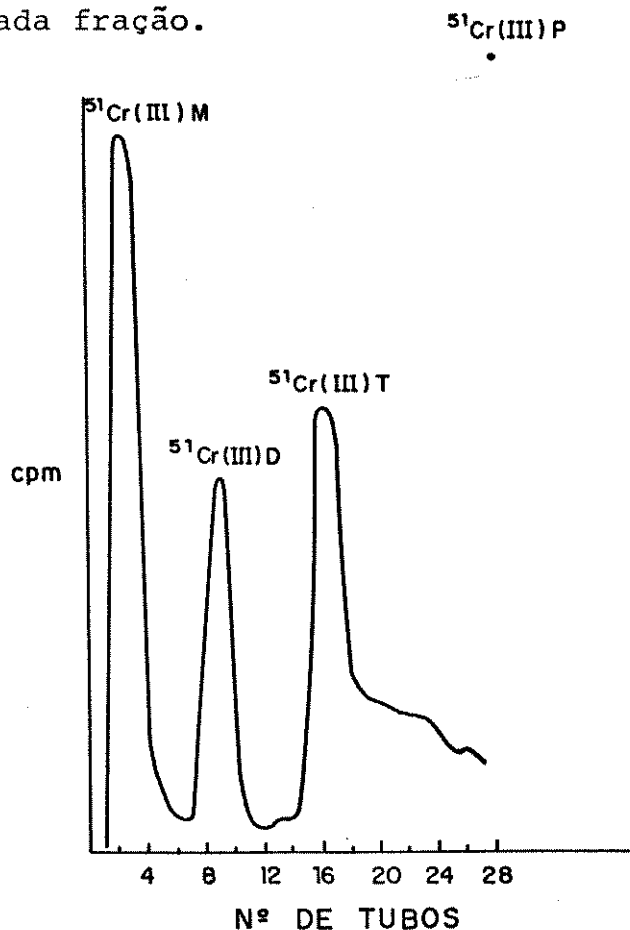


Figura 3.6. Distribuição das espécies de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ .

A partir daí, as primeiras análises por cromatografia de troca catiônica, de amostras dopadas por coprecipitação e dissolvidas em ácidos e bases foram feitas, empregando a resina Bio Rad AG 50W X4 <400 mesh.

A tabela 3.7 apresenta o número de tubos utilizados para cada espécie eluída e o seu respectivo eluente, correspondente a duas análises de amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M.

Tabela 3.7. Número de tubos, eluentes e espécies eluídas

Número de tubos	Eluente	Espécie eluída
1 - 2	$\text{HClO}_4$ 0,05 M	$^{51}\text{Cr}(\text{VI})$
3 - 8	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,3 M pH 2	$^{51}\text{Cr}(\text{III})$ M
9 - 21	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 0,5 M pH 2	$^{51}\text{Cr}(\text{III})$ D
22 - 33	$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ 1,0 M pH 2	$^{51}\text{Cr}(\text{III})$ P

No 34º tubo recolheu-se a resina com a fração correspondente a polímeros.

A tabela 3.8. apresenta os resultados obtidos na análise dessas duas amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M. Foram analisadas 50  $\mu\text{l}$  de cada uma das soluções das amostras, empregando a coluna A e o método do nitrato de cálcio.

As figuras 3.7. e 3.8. apresentam cromatogramas característicos das separações das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , dissolvido em  $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M.

Tabela 3.8. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por coprecipitação

Item	Solvente	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$			
			% M	% D	% T	% P
1	$\text{HNO}_3$ 5 M	20,7	66,2	2,5	1,2	9,4
2	$\text{NaOH}$ 4 M	83,6	1,8	1,0	0,9	12,7

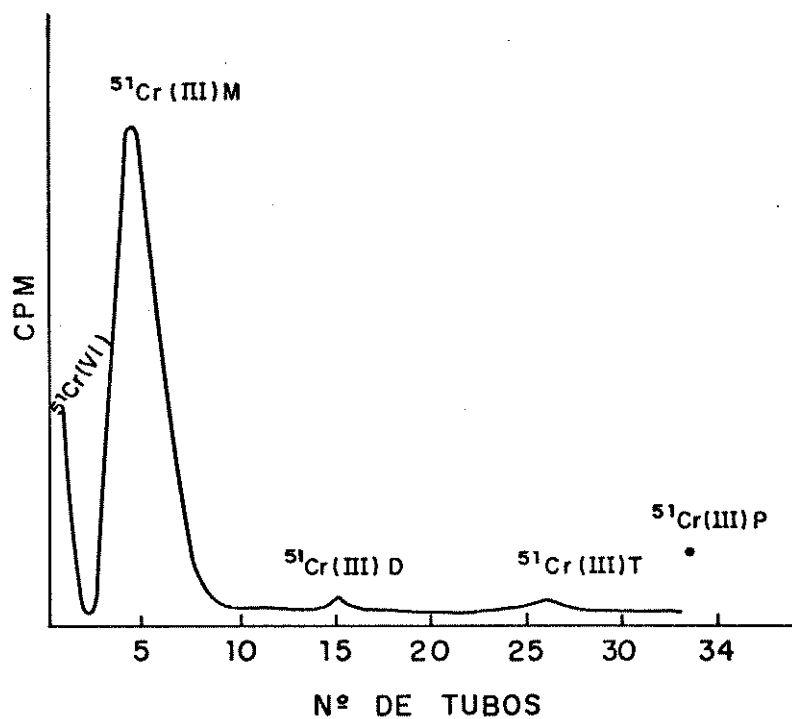


Figura 3.7. Cromatograma característico das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopada com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  e dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M.

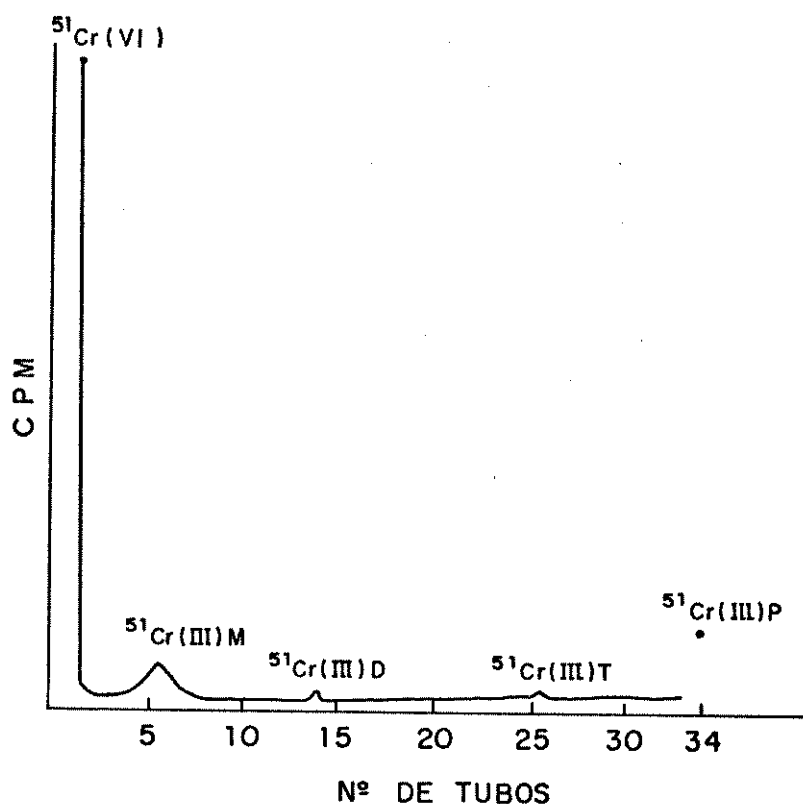


Figura 3.8. Cromatograma característico das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopada com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  e dissolvida em  $\text{NaOH}$  4 M.

A contagem da atividade das amostras foi feita simultaneamente com a eluição, com o objetivo de se mudar o eluente no tubo que apresentasse atividade igual à do ruído de fundo.

Devido à baixa atividade apresentada pelo  $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{D}$  e  $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{T}$ , optou-se em separar apenas o  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  e o  $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{M}$  e em considerar o dímero e o trímero como polímeros.

Isto ocasionou uma redução do tempo total de análise, pois de um modo geral, para a separação de todas estas espécies,



cerca de 30 a 35 tubos de contagem eram necessários ( $\sim 2$  horas, 30 tubos, vazão de  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ), enquanto que para as análises em que apenas o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e o  $^{51}\text{Cr(III) M}$  foram eluídos, cerca de 12-15 tubos eram suficientes ( $\sim 1$  hora, 15 tubos, vazão de  $0,5 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

As figuras 3.9. e 3.10. apresentam cromatogramas característicos de análises de  $\text{Cr(OH)}_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  dissolvidos em  $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M, onde apenas o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e o  $^{51}\text{Cr(III) M}$  foram eluídos.

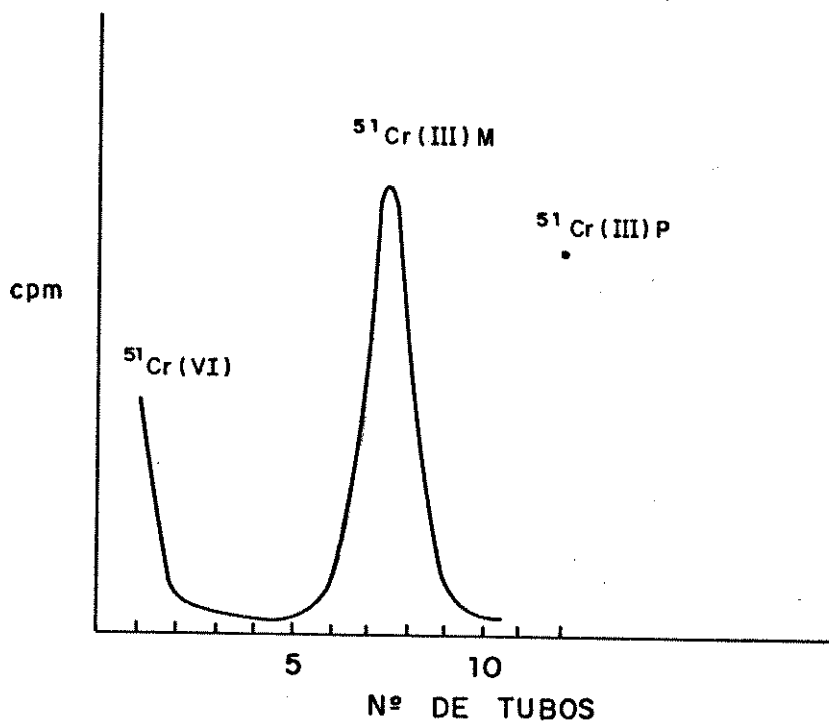


Figura 3.9. Cromatograma característico das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em amostras de  $\text{Cr(OH)}_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M.

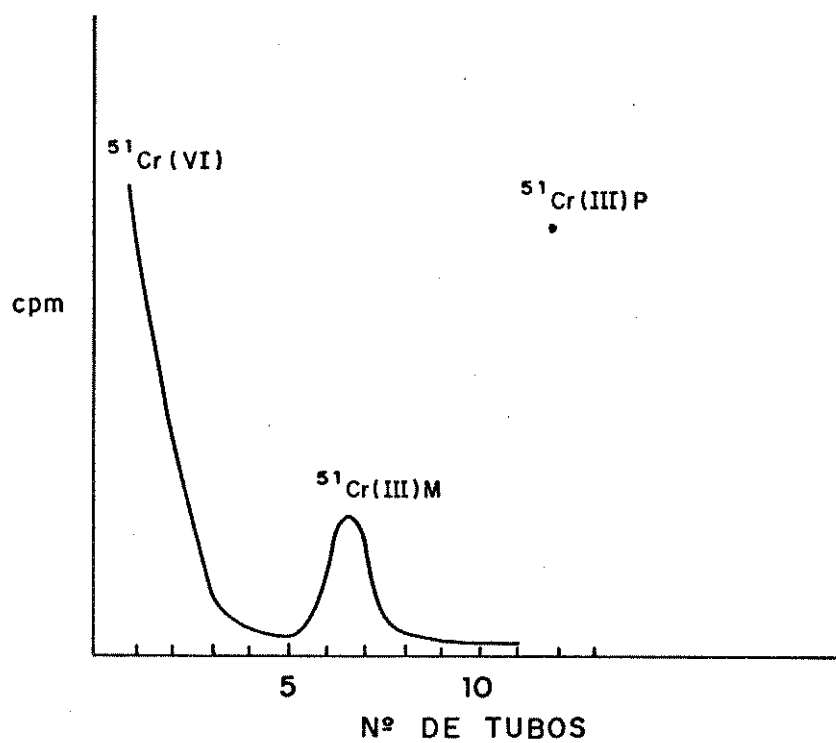


Figura 3.10. Cromatograma característico das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em amostras de  $\text{Cr(OH)}_3$  dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , dissolvidas em  $\text{NaOH}$  4 M.

## CAPÍTULO 4

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, apresentaremos os resultados obtidos durante o desenvolvimento da parte experimental deste projeto. Na tentativa de apresentá-los de forma clara e compreensível, optamos por uma descrição destes em uma ordem não cronológica.

Descreveremos, inicialmente, os resultados relativos às diversas preparações envolvidas neste trabalho: preparações do hidróxido de cromo, do agente dopante, dos cristais dopados, etc.

Posteriormente descreveremos os resultados das separações das espécies de  $^{51}\text{Cr}$ , presentes nas amostras, por cromatografia de troca catiônica: resultados obtidos no comportamento de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  frente a diferentes solventes, os quais foram utilizados na dissolução dos compostos de  $\text{Cr(III)}$  dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ ; resultados correspondentes à aplicação do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  sobre soluções dos compostos de  $\text{Cr(III)}$  estudados, dissolvidos em diferentes solventes; e finalmente, resultados obtidos nas análises dos compostos de  $\text{Cr(III)}$  sólidos dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por coprecipitação ou aplicação superficial.

Um aspecto importante a ser ressaltado é que, embora tivéssemos investigado o comportamento de compostos sólidos de  $\text{Cr(III)}$ , dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , as suas análises foram feitas após a dissolução das amostras em vários solventes, como água, ácidos e bases. Como se sabe, de modo geral, os solventes podem causar alterações na natureza e/ou composição química das espécies criadas no estado sólido, por interações destas com o solvente. Devido a isto, foram feitas as investigações já mencionadas sobre o compor-

tamento do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  frente aos diferentes solventes, para que pudessemos eliminar o efeito destes, quando tivéssemos analisando os resultados dos sólidos dopados.

#### 4.1. Preparações

##### 4.1.a - Hidróxido de cromo

Várias tentativas foram feitas no sentido de se encontrar o método ideal para a preparação de hidróxido de cromo a partir de perclorato ou nitrato de cromo, que produzisse quantidades razoáveis do hidróxido. A concentração 0,1 M destes compostos de cromo foi a que apresentou as melhores condições de dopagem.

O melhor método consistia em adicionar 0,6 ml de hidróxido de sódio 1 M sobre 1,5 ml das soluções de nitrato de cromo 0,1 M ou perclorato de cromo 0,1 M em meio de ácido perclórico 0,05 M.

Sabe-se que o hidróxido de cromo torna a se dissolver acima de pH 12, formando cromito ( $\text{CrO}_2^-$ ). Devido a isto, cuidados foram tomados no sentido de que o pH da solução, após a adição do hidróxido de sódio, estivesse entre 10 e 11.

O método aqui indicado para a preparação do hidróxido de cromo foi empregado nos vários estudos envolvendo este composto.

##### 4.1.b - Agente dopante, $^{51}\text{Cr(VI)}$

O agente dopante,  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , foi preparado a partir de  $^{51}\text{CrCl}_3/\text{HCl}$  0,3 M de acordo com o procedimento descrito no capítu-

lo 3 seção 3.6.

A tabela 4.1. apresenta a porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  presente nas soluções estoque do agente dopante (análises indicadas no capítulo 3 seção 3.6.2.). Estes resultados correspondem à dados obtidos em diferentes preparações do agente dopante.

Tabela 4.1. Porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  presente nas soluções estoque de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em água (preparações 1-4), e em acetona (preparação 5).

Nº da prepa- ração	Resina de troca aniônica		Resina de troca catiônica	
	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$
1	97,4	2,6	97,8	2,2
2	97,5	2,5	98,3	1,7
3	96,9	3,1	97,1	2,9
4	98,7	1,3	97,9	2,1
5	95,0	5,0	90,1	9,9

Baseando-se nestes resultados, pode-se estimar que, de modo geral, o procedimento de preparação de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  tem um rendimento de aproximadamente 97% em água e 93% em acetona. Desta forma, em todas as separações cromatográficas das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes nas diversas amostras analisadas, que continham  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em água como dopante, aproximadamente 3% de  $^{51}\text{Cr(III)}$  já era esperado, enquanto que para as amostras dopadas com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em acetona, isto é, amostras preparadas a baixas temperaturas, aproximadamente 7% de  $^{51}\text{Cr(III)}$  era esperado.

## 4.2. Métodos de Dopagem

Como foi mencionado, basicamente dois métodos de dopagem foram investigados: coprecipitação em  $\text{Cr(OH)}_3$  e aplicação superficial em  $\text{Cr(OH)}_3$  e  $\text{Cr(NO}_3)_3$ .

### 4.2.a - Coprecipitação

Para se efetuar análises do sólido dopado, quanto maior a porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  incorporado ao precipitado,  $\text{Cr(OH)}_3$ , melhor, pois isto implica em maior radioatividade na amostra e consequentemente menor tempo de contagem dos raios gama emitidos após a separação das espécies de  $^{51}\text{Cr}$ , tornando menor o tempo total de análise.

Devido a isto, várias tentativas foram feitas no sentido de se obter maior porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  no precipitado de  $\text{Cr(OH)}_3$ . Estas tentativas vão desde a ordem de adição dos reagentes, até o aquecimento da amostra.

Observou-se que, para se obter uma maior porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  incorporado ao precipitado, a ordem de adição dos reagentes é extremamente importante. Primeiramente adiciona-se o agente dopante,  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , sobre a solução de perclorato ou nitrato de cromo 0,1 M, seguido pela adição de NaOH 1 M até um pH entre 10 e 11.

Outros testes, relacionados com o aquecimento das amostras de  $\text{Cr(OH)}_3$  a uma temperatura de  $70^\circ\text{C}$  (86) por diferentes tempos (zero a cinco horas), foram efetuados para verificar se este tratamento térmico modificaria a incorporação do  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . O aquecimento foi feito em banho termostaticado, retirando-se uma amos-

tra de hora em hora e procedendo-se como em 3.9.1. e 3.11.3., calculando-se a porcentagem da atividade do sobrenadante e do sólido dopado. Os resultados obtidos estão indicados na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Porcentagem de  $^{51}\text{Cr}$  presente no precipitado e no sobrenadante, após diferentes tempos de aquecimento

Tempo de Aquecimento (h)	% $^{51}\text{Cr}$ no sobrenadante	% $^{51}\text{Cr}$ no precipitado
0,0	28,0	72,0
1,0	21,0	79,0
2,0	18,7	81,3
3,0	21,7	78,3
4,0	19,4	80,6
5,0	13,8	86,2

Para verificar se a incorporação do agente dopante estava relacionada com o aquecimento, ou com o tempo em que os reagentes ficavam em contato, realizaram-se testes, onde se deixava a mistura (sólido dopado e sobrenadante) em repouso à temperatura ambiente, por tempo equivalente ao tempo de aquecimento do teste anterior, obtendo-se os resultados indicados na tabela 4.3.

Comparando-se os resultados obtidos nos dois procedimentos (tabela 4.2. e 4.3.), verificou-se que o fator determinante para ocorrer maior incorporação do agente dopante foi o tempo de contato entre este, a solução do hospedeiro e o agente precipitante. Por isto, as outras amostras foram deixadas em repouso por aproximadamente 30 minutos, sem aquecimento, antes de se efetuar a

Tabela 4.3. Porcentagem de  $^{51}\text{Cr}$  presente no precipitado e no sobrenadante após diferentes tempos de repouso à temperatura ambiente

Tempo de Repouso (h)	% $^{51}\text{Cr}$ no sobrenadante	% $^{51}\text{Cr}$ no precipitado
0,0	27,5	72,5
1,0	24,7	75,3
2,0	23,7	76,3
3,0	20,0	80,0
4,0	17,6	82,4
5,0	11,1	88,9

dissolução e a análise cromatográfica.

A fração líquida (sobrenadante) obtida na preparação do hidróxido de cromo foi analisada por cromatografia de troca catiônica, obtendo-se os resultados que se encontram sumarizados na tabela 4.4.

Tabela 4.4. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes no sobrenadante obtido na preparação do hidróxido de cromo dopado. Foram empregados: coluna de vidro (6x0,6)cm; resina de troca catiônica Bio Rad AG 50W X8,100-200 mesh; eluentes do método convencional

Item	Tempo de repouso	% $^{51}\text{Cr}$ (III)		
		% $^{51}\text{Cr}$ (VI)	% M	% P
1	30'	89,8	8,2	2,0
2	2 h 30'	84,7	11,9	3,4



#### 4.2.b - Aplicação superficial

Este método de dopagem, relativamente mais simples do que a coprecipitação, apresenta alta incorporação de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  aos cristais. Porém, a distribuição de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por toda a amostra nem sempre é uniforme, o que causou, em muitas análises, problemas de reprodutibilidade.

#### 4.3. Dissolução de $\text{Cr(OH)}_3$

4.3.a - Tentou-se dissolver o hidróxido de cromo em vários solventes (seção 3.9.), sendo ácido ou base os solventes que apresentaram melhor dissolução.

Observou-se que após cinco horas de repouso, a dissolução do hidróxido de cromo tornava-se bastante difícil, o que levou-nos a usar ácidos e bases mais concentrados como  $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M.

Com o objetivo de se verificar a dissolução do hidróxido de cromo em  $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M, após diferentes tempos de repouso do precipitado, preparou-se 14 amostras de hidróxido de cromo dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . De tempo em tempo dois tubos foram filtrados e solubilizados em  $\text{HNO}_3$  ou  $\text{NaOH}$  4 M, obtendo-se os resultados indicados na tabela 4.5.

Conseguiu-se dissolver as amostras que ficaram em repouso por mais de cinco horas, com o auxílio do ultra-som, que tende a quebrar as partículas amorfas do  $\text{Cr(OH)}_3$ , aumentando a sua superfície de contato e conseqüentemente, facilitando a sua solubilização.

Tabela 4.5. Tentativas de dissolução de amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  que ficaram em repouso por diferentes tempos

Tempo de repouso	NaOH 4 M	$\text{HNO}_3$ 5M
30 min -5 h	solúvel	solúvel
> 5 h	turva	turva
16 h	turva	turva

O tempo em que uma amostra ficou no ultra-som variou de 10 min a 1 hora, dependendo da amostra.

Foi observado, nestas amostras, a formação de dois tipos de cristais de hidróxido de cromo: um verde mais claro, solúvel, e outro verde mais escuro, praticamente insolúvel (87,88). As quantidades relativas destas formas dependem do tempo de repouso, da secagem e da temperatura a que estas amostras são submetidas.

#### 4.3.b - Dissolução de $\text{Cr}(\text{NO})_3$

Os cristais de nitrato de cromo, dopados por aplicação superficial, foram facilmente solubilizados em água, base ou ácido. No entanto, para fins de comparação foram utilizados com estes sólidos alguns dos solventes nas mesmas concentrações utilizadas com o hidróxido de cromo.

#### 4.4. Análise por Cromatografia de Troca Iônica

Para facilitar a análise dos dados obtidos e evitar o

retorno ao capítulo 3, vamos fazer um resumo dos tipos de colunas, resinas e eluentes, que servirá como guia para as tabelas, que serão mencionadas a seguir.

Colunas:

Coluna A: coluna de vidro (6,0 x 0,6) cm

Coluna B: coluna de vidro (15,0 x 0,5) cm

Resinas:

Resina 1: Resina de troca catiônica-Bio Rad AG 50W X4, <400 mesh

Resina 2: Resina de troca catiônica-Bio Rad AG 50W X8, 100-200 mesh

Resina 3: Resina de troca aniônica -Anionenaustauscher

Métodos de Eluição:

Eluentes 1: Método do nitrato de cálcio (seção 3.11.3)

Eluentes 2: Método convencional (seção 3.11.3)

Eluentes 3: H<sub>2</sub>O

Carregador:

K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> 0,2 M

#### 4.5. Estudo do Comportamento de <sup>51</sup>Cr(VI) Frente a Diferentes Solventes

Inicialmente, vamos relatar os resultados das investigações do comportamento de <sup>51</sup>Cr(VI) frente aos diferentes solventes empregados na dissolução dos cristais dopados.

##### 4.5.a - Resultados à temperatura ambiente

A tabela 4.6., apresenta os resultados do comportamento de <sup>51</sup>Cr(VI) frente à água. As águas estudadas sofreram diferentes

tratamentos de preparação: água destilada (pH 5,43), água bidestilada (pH 6,25), água desionizada 1 (pH 5,43) e água desionizada 2 (pH 5,43). As águas desionizadas 1 e 2 foram obtidas de tratamentos diferentes.

Tabela 4.6. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em águas diferentes. Foram empregados: coluna B, resina 2, eluentes 2, tempo de contato 1'

Item	Solvente ( $\text{H}_2\text{O}$ )	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$		
		% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% M	% P
1	destilada	97,8	1,6	0,6
2	bidestilada	93,7	3,6	2,7
3	desionizada 1	97,9	1,7	0,4
4	desionizada 2	98,7	0,9	0,4

Os resultados da tabela 4.6. mostram que a água não afeta o comportamento do  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  como agente dopante, pois este permaneceu em seu estado de oxidação inicial. Portanto, é de se esperar que este solvente não cause alterações na natureza dos sólidos dopados.

Outro solvente utilizado na dissolução dos cristais dopados foi  $\text{HNO}_3$  5 M. A tabela 4.7. apresenta o comportamento de 10  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  frente a este solvente.

Embora o tempo de contato da análise da tabela 4.7. item 1 não tenha sido marcado, os resultados indicam que, independente-

Tabela 4.7. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em soluções de  $\text{HNO}_3$  5 M, contendo  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , com ou sem carregador. Foi empregado: coluna A

Item	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr(III)}$		
					% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% M	% P
1	1	1	sem	--	55,4	31,6	13,0
2	1	1	com	2'05"	87,0	8,2	4,8
3	1	2	sem	1'25"	77,6	16,4	6,0
4	1	2	com	1'35"	96,6	1,2	2,2
5	2	1	sem	2'57"	58,6	27,9	13,5
6	2	1	com	1'47"	89,8	6,8	3,4
7	2	2	sem	1'50"	66,4	26,2	7,4
8	2	2	com	1'15"	87,9	7,2	4,9

mente do tipo de resina ou de eluente, em meio ácido ocorre redução do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$ , em função do tempo em que o  $^{51}\text{Cr}$  permanece em contato com o ácido, isto é, quanto mais tempo o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  permanece em contato com o  $\text{HNO}_3$ , maior a redução. A presença de carregador ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) na solução minimiza a redução, mas não a impede.

Haight, Richardson e Coburn (90) atribuíram a redução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$  em soluções aquosas concentradas de ácido perclórico, à água. Collins, Archundia e Collins (89) examinaram a redução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em soluções de ácido perclórico de diferentes concentrações, e observaram que em soluções aquosas diluídas, onde a atividade da água é maior do que nas soluções aquosas concentradas de ácido perclórico, não havia nenhuma redução do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$  em muitas semanas de estocagem. Utilizando cromatografia de troca

catiônica (64), eles observaram que em meio ácido o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  reduz a  $^{51}\text{Cr(III)}$  em função do tempo de contato. Porém, o mecanismo em que tal redução ocorre, ainda não foi esclarecido.

Hidróxido de sódio 4 M, foi o outro solvente utilizado na dissolução dos sólidos dopados com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . A tabela 4.8. apresenta os resultados obtidos nas análises por cromatografia de troca catiônica, empregando resinas e eluentes diferentes, de amostras deste solvente contendo 10  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$ .

Estes resultados mostram que, independentemente do tipo de resina ou de eluente, o comportamento de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  não é fortemente afetado em meio básico, a não ser pela formação de uma maior porcentagem de polímeros em algumas análises (itens 1, 2 e 4 da tabela 4.8.).

Tabela 4.8. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em soluções de NaOH 4 M contendo  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , com ou sem carregador.

Foi empregado: coluna A

Item	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de Contato	% $^{51}\text{Cr(VI)}$		% $^{51}\text{Cr(III)}$	
					% M	% P	% M	% P
1	1	1	sem	2' 30"	82,2	3,4	14,4	
2	1	1	com	2' 36"	87,2	2,7	10,1	
3	1	2	sem	2' 30"	95,1	1,4	3,5	
4	1	2	com	1' 09"	92,3	1,7	6,0	
5	2	1	sem	2' 39"	91,2	5,4	3,4	
6	2	1	com	1' 34"	97,4	0,4	2,2	
7	2	2	sem	1' 15"	97,3	1,3	1,4	
8	2	2	com	1' 23"	97,6	1,1	1,3	

A presença de carregador ( $\text{CrO}_4^{2-}$ ) nestas soluções não afetam marcadamente a distribuição das espécies de  $^{51}\text{Cr}$ , como é o caso das amostras dissolvidas em meio ácido.

#### 4.5.b - Resultados a temperaturas próximas a $-50^\circ\text{C}$

Finalizando este estudo do comportamento de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  frente a diferentes solventes, apresentaremos os dados correspondentes às análises por cromatografia de troca iônica das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{LiCl}$  33,7% ( $T = -50^\circ\text{C}$ ).

A 2,0 ml de uma solução de  $\text{LiCl}$  33,7%, mantida a  $-50^\circ\text{C}$  por meio de gelo seco e  $\text{LiCl}$  33,7%, adicionou-se 10  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em acetona. Este conteúdo foi transferido para uma coluna contendo resina catiônica, procedendo-se à eluição. O primeiro tubo eluído, contendo espécies aniônicas e neutras, foi transferido para outra coluna recheada com resina aniônica. A tabela 4.9. apresenta os dados obtidos nestas duas análises.

Tabela 4.9. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em soluções de  $\text{LiCl}$  33,7%, contendo  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em acetona. Foi empregado: coluna B

Item	Tempo de Contato	Resina 2, Eluente 2			Resina 3, Eluente 3	
		% Espécies aniônicas e neutras	% $^{51}\text{Cr(III)}$ M	% $^{51}\text{Cr}$ P	% Espécies aniônicas	% Espécies neutras
1	10'	84,3	9,3	6,4	2,1	97,9
2	32"	92,5	6,2	1,3	2,0	98,0

Analisando os resultados das análises com resina de troca catiônica (tabela 4.9.), observamos que no primeiro tubo foi eluído juntamente com o  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , uma grande quantidade de espécies neutras, as quais foram também eluídas da resina de troca aniônica.

Dos 84,3 % das espécies neutras e aniônicas, referentes ao item 1 da tabela 4.9., 97,9% correspondem às espécies neutras e apenas 2,1% correspondem ao  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . Isto implica que na solução original, aproximadamente 83% representam as espécies neutras, 2%  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e o restante, 15%, correspondem a monômeros e polímeros, podendo conter também complexos de cargas diferentes.

Este fato observado nos fez supor a existência de  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ , como uma das prováveis espécies neutras,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cl}_2]^+$  e  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cl}]^{2+}$  como as espécies de cargas diferentes, eluídas juntamente com a espécie monomérica,  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ , na análise por cromatografia de troca catiônica.

Sabendo-se que a espécie  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3$  hidroliza lentamente em soluções aquosas ligeiramente ácidas (15), verificamos a sua presença, analisando o eluato da coluna recheada com resina aniônica (tabela 4.9.), após 2 e 4 dias de repouso. A tabela 4.10 apresenta os resultados obtidos nestas análises.

O primeiro tubo eluído da coluna recheada com resina de troca catiônica continha cerca de 52% de espécies neutras e aniônicas, sendo que cerca de 97% deste valor correspondem às espécies neutras e somente 3% às espécies aniônicas, o que foi observado pela separação efetuada na resina de troca aniônica (item 1 tabela 4.10.).

Observou-se também, a formação de uma maior porcentagem



Tabela 4.10. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em soluções de LiCl 33,7% contendo  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . Foi empregado: coluna B

Item	Tempo de contato	Resina 2, Eluente 2			Resina 3, Eluente 3	
		% Espécies aniônicas e neutras	$^{51}\text{Cr(III)}$ M	$^{51}\text{Cr(III)}$ P	% Espécies aniônicas	% Espécies neutras
1	48 h	52,3	45,7	2,0	3,2	96,8
2	96 h	48,4	49,9	1,7	0,8	99,2

de monômeros após 96 horas de repouso, o que confirma a hidrólise da espécie neutra  $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3\text{Cl}_3]$ , que pode ser observada também, ao compararmos estes dados com os da tabela 4.9.

#### 4.6. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ frente às Soluções Utilizadas na Preparação do Hidróxido de Cromo

Perclorato de cromo 0,1 M em meio de ácido perclórico 0,05 M e nitrato de cromo 0,1 M foram as soluções empregadas para a preparação de hidróxido de cromo.

A tabela 4.11. apresenta os resultados das análises destas soluções, contendo 10  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , por cromatografia de troca catiônica.

Devido ao baixo pH destas soluções, uma pequena redução do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$  foi observada.

Tabela 4.11. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em soluções de  $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$  0,1M em meio de  $\text{HClO}_4$  0,05 M (ítem 1) e em soluções de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  0,1 M (ítem 2), contendo  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ . Foram empregados: coluna A, resina 2, eluentes 2, tempo de contato 1 min.

Item	%	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
		% M	% P
1	90,5	6,8	2,7
2	91,2	6,1	2,7

#### 4.7. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ frente às Soluções de Hidróxido de Cromo e Nitrato de Cromo

Passaremos a discutir o comportamento de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  frente a soluções que contêm  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  ou  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , dissolvidos em  $\text{HNO}_3$  5 M,  $\text{NaOH}$  4 M, com ou sem carregador, seguido pela adição de 50  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  à solução.

##### 4.7.a. Soluções de hidróxido de cromo

As tabelas 4.12. e 4.13. apresentam os resultados obtidos quando analisamos  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , dissolvido em  $\text{HNO}_3$  5 M ou  $\text{NaOH}$  4 M com ou sem carregador. O  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  foi adicionado após a dissolução dos cristais.

Tabela 4.12. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes quando o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi adicionado às amostras de  $\text{Cr(OH)}_3$  dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M, com ou sem carregador. Foi empregado: coluna A

Item	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	
						% M	% P
1	1	1	sem	2' 18"	54,0	40,2	5,8
2	1	1	com	--	81,9	9,2	8,9
3	1	1	sem	2' 14"	56,0	38,2	5,8
4	1	2	sem	2' 25"	52,6	40,5	6,9
5	1	2	com	1' 32"	90,0	7,3	2,7
6	2	2	sem	1' 20"	55,8	37,5	6,7
7	2	2	com	1' 40"	75,8	20,2	4,0

Tabela 4.13. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes quando o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi adicionado às amostras de  $\text{Cr(OH)}_3$  dissolvidas em  $\text{NaOH}$  4 M, com ou sem carregador. Foi empregado: coluna A

Item	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	
						% M	% P
1	1	1	sem	--	79,2	6,5	14,3
2	1	1	com	--	94,2	1,4	4,4
3	1	1	sem	3' 30"	86,2	6,4	7,4
4	1	2	sem	1' 49"	92,7	3,1	4,2
5	1	2	com	2' 54"	89,6	3,8	6,6
6	2	2	sem	1' 35"	94,8	2,6	2,6
7	2	2	com	1' 43"	93,6	1,8	4,6

Comparando estes resultados (Tabelas 4.12. e 4.13.), correspondentes à aplicação de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  sobre soluções dos cristais dissolvidos em meios diferentes, com os das tabela 4.7. e 4.8., onde se encontram os dados referentes à adição do agente dopante sobre estes diferentes solventes ( $\text{HNO}_3$  5 M e  $\text{NaOH}$  4 M), observamos que os resultados não apresentam diferenças marcantes.

Analisando e comparando os resultados das tabelas 4.12. e 4.13. entre si, com o objetivo de verificar as diferenças entre a utilização de resinas, e métodos de eluição diferentes, podemos dizer que para estas análises este não é um fator relevante, podendo, ambos serem utilizados indistinguívelmente.

#### 4.7.b. Soluções de nitrato de cromo

##### 4.7.b.1. Resultados à temperatura ambiente

As tabelas 4.14., 4.15. e 4.16 apresentam os resultados das análises dos cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dissolvidos em  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  5 M ou  $\text{NaOH}$  4 M, com ou sem presença de carregador, seguido pela adição de 50  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  às amostras dissolvidas.

Tabela 4.14. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes quando o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi adicionado à amostra de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dissolvida em  $\text{H}_2\text{O}$ . Foram empregados: coluna B, resina 2, eluentes 2, tempo de contato 1'.

Item	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	
		% M	% P
1	87,2	7,5	5,3

Tabela 4.15. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes quando o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi adicionado às amostras de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M. Foram empregados: coluna A, resina 1, eluentes 1.

Item	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	
				% M	% P
1	sem	1' 48"	45,9	44,8	9,3
2	com	1' 05"	94,2	2,8	3,0

Tabela 4.16. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes quando o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi adicionado às amostras de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dissolvidas em  $\text{NaOH}$  4 M. Foram empregados: coluna A, resina 1, eluentes 1

Item	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	
				% M	% P
1	sem	1' 45"	87,7	4,8	7,5
2	com	1' 10"	94,6	1,1	4,3

Embora não tenham sido feitas investigações alternando-se as resinas e os métodos de eluição, comparando-se os dados destas tabelas entre si, pode-se observar uma redução na porcentagem de polímeros retidos na resina, quando o carregador foi utilizado.

De um modo geral, a análise destes resultados indica que a presença do sólido dissolvido em diferentes meios, não afeta o comportamento do  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , isto é, estes resultados não são muito diferentes dos obtidos para o estudo do comportamento de  $^{51}\text{Cr}$ ,

frente a diferentes solventes (Tabelas 4.6.-4.8.).

#### 4.7.b.2. Resultados a temperaturas próximas a $-50^{\circ}\text{C}$

A tabela 4.17. apresenta os dados obtidos em duas análises consecutivas, onde uma mesma amostra,  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dissolvida em  $\text{LiCl}$  33,7% a cerca de  $-50^{\circ}\text{C}$ , foi primeiramente analisada por cromatografia de troca catiônica e posteriormente por cromatografia de troca aniônica, após a adição de 10  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  em acetona.

Tabela 4.17. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes quando  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  foi adicionado às amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dissolvido em  $\text{LiCl}$  33,7%. Foi empregado: coluna B

Item	Tempo de contato	Resina 2, Eluente 2			Resina 3, Eluente 3	
		% Espécies aniônicas e neutras	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{M}$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{P}$	% Espécies aniônicas	% Espécies neutras
1	10'	83,9	6,9	9,2	1,2	98,8
2	32"	86,5	6,0	7,5	0,7	99,3

Os resultados da tabela 4.17. confirmam os dados da tabela 4.9., onde foi observada uma grande quantidade de espécies neutras eluídas juntamente com o  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ . Dos 84% de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  e espécies neutras, 99% correspondem, principalmente, às espécies neutras.

Foi observado que imediatamente após a dissolução o pH da solução se encontrava em torno de 4, tornando-se aproximadamente 2 no momento da análise.

Estes fatos nos levaram a crer na provável redução do

$^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$  e, na formação de espécies neutras a partir do  $^{51}\text{Cr(III)}$ .

Novas análises foram feitas, utilizando os eluatos das resinas de troca aniônica, após 2 e 4 dias de repouso (eluatos dos itens 1 e 2 da tabela 4.17.).

A tabela 4.18. apresenta os resultados destas análises, que confirmam a hidrólise da espécie neutra  $\text{Cr(H}_2\text{O)}_3\text{Cl}_3$  em soluções ácidas, discutida anteriormente (ver tabela 4.10.).

Tabela 4.18. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  em soluções de  $\text{LiCl}$  33,7% e  $\text{Cr(NO}_3)_3$ , contendo  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , após estocagem. Foi empregado: coluna B

Item	Tempo de contato	Resina 2, Eluente 2			Resina 3, Eluente 3	
		% Espécies aniônicas e neutras	% $^{51}\text{Cr(III)M}$	% $^{51}\text{Cr(III)P}$	% Espécies aniônicas	% Espécies neutras
1	48 h	50,3	48,1	1,6	4,2	95,8
2	96 h	45,5	52,7	1,8	0,5	99,5

#### 4.8. Estudo do Comportamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ Dopado em Compostos de $\text{Cr(III)}$

Para discutir os resultados das análises dos sólidos dopados, estes foram divididos em dois grupos de acordo com os compostos de  $\text{Cr(III)}$  estudados.

##### 4.8.a. Hidróxido de cromo dopado com $^{51}\text{Cr(VI)}$

O hidróxido de cromo foi dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por dois

métodos: aplicação superficial e coprecipitação.

#### 4.8.a.1. Aplicação superficial

As tabelas 4.19. e 4.20. apresentam os resultados obtidos nas análises por cromatografia de troca catiônica de soluções obtidas, dissolvendo em  $\text{HNO}_3$  5 M ou  $\text{NaOH}$  4 M, com ou sem carregador, o hidróxido de cromo dopado com 50  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por aplicação superficial.

Tabela 4.19. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr(OH)}_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por aplicação superficial, dissolvido em  $\text{HNO}_3$  5 M, com ou sem carregador. Foi empregado: coluna A

Item	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	
						% M	% P
1	1	1	sem	--	71,0	19,4	9,6
2	1	1	com	--	84,1	8,4	7,5
3	1	1	sem	2' 15"	60,6	34,8	4,6
4	1	1	sem	3' 12"	43,3	50,4	6,3
5	1	1	sem	3' 38"	34,0	52,0	14,0
6	1	2	sem	2' 13"	50,4	44,6	5,0
7	1	2	com	1' 29"	91,8	3,8	4,4
8	2	2	sem	2' 22"	44,1	47,4	8,5
9	2	2	com	1' 42"	83,4	9,3	7,3



Tabela 4.20. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial, dissolvido em  $\text{NaOH}$  4 M, com ou sem carregador. Foi empregado: coluna A

Item	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	%	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
						$^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% M
1	1	1	sem	--	71,8	3,7	24,5
2	1	1	com	--	63,1	4,4	32,5
3	1	1	sem	--	70,1	8,6	21,3
4	1	1	com	--	69,4	5,9	24,7
5	1	2	sem	1' 45"	92,4	2,7	4,9
6	1	2	com	3' 14"	95,8	1,4	2,8
7	2	2	sem	3' 00"	92,1	4,1	3,8
8	2	2	com	1' 54"	95,7	1,5	2,8

Como já foi mencionado na seção 4.5.a., em meio ácido o comportamento do  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  é influenciado pelo tempo de contato e pela presença de carregador. Os resultados da tabela 4.19. confirmam este comportamento.

É interessante observar que, de modo geral, temos um aumento da porcentagem de polímeros em meio básico, principalmente quando usamos o eluente 1 (método do nitrato de cálcio) (tabela 4.20., itens de 1-4.). Isto nos fez pensar na possibilidade da formação de polímeros devido ao meio básico. Como já foi mencionado, a alcalinização de soluções de  $\text{Cr}(\text{III})$  favorece a formação de espécies poliméricas (43,45), porém, para que isto ocorra vários dias são necessários. Embora os tempos de contato das nossas análises não tenham sido rigidamente controlados, eles não ultrapassavam dez mi-

nutos. Além disso, quando os eluentes 2 (método convencional) foram utilizados, a porcentagem da fração polimérica não foi tão elevada (tabela 4.20., itens de 5-8), o que eliminou esta possibilidade.

#### 4.8.a.2. Coprecipitação

##### 4.8.a.2.a. Análises das amostras sem recozimento

As tabelas 4.21. e 4.22. apresentam os resultados das análises por cromatografia de troca catiônica de soluções obtidas dissolvendo-se amostras de hidróxido de cromo dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , por coprecipitação, em  $\text{HNO}_3$  5 M ou  $\text{NaOH}$  4 M.

Os dados das tabelas 4.21. e 4.22. muito nos surpreenderam, principalmente pela elevada porcentagem de polímeros em todas as amostras, independentemente do tipo de resina, eluente, carregador, ou mesmo da solução ácida ou básica utilizada na dissolução do hidróxido de cromo.

O item 2 da tabela 4.21., se refere à mesma amostra do item 1, que permaneceu em repouso pelo tempo da análise da amostra do item 1. Mais uma vez, observou-se uma alta porcentagem de  $^{51}\text{Cr(III)}$ , o que era de se esperar, se nos lembrarmos das discussões anteriores relacionadas com a redução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$  em meio ácido, em função do tempo de contato. Estes resultados também indicam que a fração polimérica retida na resina no item 1 foi eluída como monômero no item 2, indicando que o ácido quebra os polímeros formando monômeros.

Tabela 4.21. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por coprecipitação, dissolvido em  $\text{HNO}_3$  5 M, com ou sem carregador. Foi empregado: coluna A.

Item	Resina	Eluente	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
						% M	% P
1	1	1	sem	--	44,9	31,5	23,6
2	1	1	sem	3 h *	0,5	98,2	1,3
3	1	1	com	--	59,6	19,4	21,0
4	1	1	com	--	44,0	14,3	41,7
5	1	1	com, adicionado após dis.	--	10,8	51,1	38,1
6	1	1	com, adicionado após dis.	---	26,6	38,4	35,0
7	1	1	presente na coluna	--	4,7	76,5	18,8
8	1	1	presente na coluna	--	12,9	46,7	40,4
9	1	2	sem	1'22"	59,6	27,7	12,7
10	1	2	com	1'37"	70,2	13,3	16,5
11	2	2	sem	2'01"	34,1	41,9	24,0
12	2	2	com	1'12"	69,3	10,9	19,8

\* Foi analisada a mesma solução do item 1.

Tabela 4.22. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por coprecipitação, dissolvido em  $\text{NaOH}$  4 M, com ou sem carregador. Foi empregado: coluna A.

Item	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
						% M	% P
1	1	1	sem	--	39,0	6,3	54,7
2	1	1*	sem	--	45,7	23,0	31,3
3	1	1	com	--	43,7	1,8	54,5
4	1	1*	com	--	43,3	18,7	38,0
5	1	1	com, adicionado após dis.	--	52,5	4,0	43,5
6	1	1*	com, adicionado após dis.	--	57,6	6,1	36,3
7	1	1	presente na coluna	--	39,9	6,1	54,0
8	1	1*	presente na coluna	--	42,6	22,3	35,1
9	1	2**	sem	1'52"	62,4	5,2	32,4
10	1	2**	com	2'15"	83,0	1,1	15,9
11	2	2**	sem	1'55"	80,9	2,2	16,9
12	2	2**	com	1'47"	70,0	1,9	28,1

\* O  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  foi eluído com  $\text{H}_2\text{O}$  (8 ml)

\*\* O  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  foi eluído com  $\text{H}_2\text{O}$  (4 ml) e  $\text{HClO}_4$  0,05 M (4 ml)

Os resultados dos itens 3-8 das tabelas 4.21. e 4.22. se referem à testes realizados com o objetivo de se verificar o efeito da adição de carregadores, antes e depois da dissolução dos

cristais nos diferentes meios, bem como o seu efeito na coluna.

Os dados da tabela 4.21 mostram que a adição de carregador antes da dissolução em ácido (ítems 3 e 4) aumenta a porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e conseqüentemente diminui a de monômeros. O efeito do carregador, no sentido de minimizar a redução do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$ , é mínimo, quando este é adicionado após a dissolução do sólido dopado em  $\text{HNO}_3$  5 M (ítems 5 e 6). Este efeito é menor ainda quando a amostra é injetada na coluna contendo a resina embebida em carregador (ítems 7 e 8), pois a redução ocorreu como no item 1, onde o carregador não foi utilizado.

Os dados da tabela 4.22. geraram várias discussões, que muito contribuíram para o desenvolvimento desta etapa do trabalho.

Em primeiro lugar, comparando estes dados com os da tabela 4.21., observamos que quando o sólido dopado foi dissolvido em  $\text{NaOH}$  4 M, a porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi bem maior do que na dissolução destes em  $\text{HNO}_3$  5 M, porém a porcentagem dos polímeros, em meio básico, aumentou consideravelmente.

Os ítems 2, 4, 6 e 8 tiveram como eluentes os eluentes 1, porém o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  foi eluído com água ao invés de  $\text{HClO}_4$  0,05 M; isto implicou em uma redução da porcentagem de polímeros, e um aumento da porcentagem de monômero.

Estas observações nos levaram a crer que a mudança brusca do pH da coluna causou a precipitação de algumas partículas que ficaram retidas na resina, aumentando-se a porcentagem de polímeros. Para minimizar este tipo de problema, as análises correspondentes aos ítems 9-12 foram feitas, utilizando-se inicialmente a  $\text{H}_2\text{O}$  e depois o  $\text{HClO}_4$  0,05 M como eluentes do  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em uma

mesma análise.

#### 4.8.a.2.b. Análises das amostras submetidas a recozimento

Dando continuidade às investigações, amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopadas com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por coprecipitação foram submetidas a tratamentos térmicos (ver capítulo 3 seção 3.8.1.) à temperatura de  $90^\circ\text{C}$ .

A tabela 4.23. apresenta um resumo das observações feitas, quando efetuamos o recozimento térmico destas amostras.

Tabela 4.23. Tentativas de dissolução de amostras de  $\text{Cr}(\text{OH})_3$  dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , por coprecipitação, submetidas a vários tratamentos térmicos

Item	Tempo de secagem	Tempo de recozimento à $90^\circ\text{C}$	Dissolução em $\text{HNO}_3$ 5 M	Dissolução em NaOH 4 M
1	--	--	sim	sim
2	3h 30'	--	sim, após $\pm 15'$	não
3	--	30'	sim, após $\pm 15'$	não
4	--	1 h	sim, após $\pm 15'$	não
5	3 h	30'	não	não
6	3 h	1 h	não	não

Estes resultados nos deixaram bastante desanimadas, pois quando íamos estudar nosso principal objetivo, isto é, verificar a

possibilidade da transferência de radioatividade de uma forma química para outra, deparamos com o problema da dissolução do  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , que não ocorreu nem através do uso do ultra-som.

Em alguns casos, a dissolução em ácido nítrico foi possível, no entanto já havíamos comprovado a redução de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  a  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  em meio ácido, em função do tempo de contato. Portanto os resultados obtidos nas análises destas amostras não nos permitiram discriminar se o fenômeno observado era devido ao recozimento ou ao efeito do solvente.

Mais uma vez ficou confirmada a presença de dois tipos de hidróxido de cromo, predominando a forma mais insolúvel após a secagem ou recozimento.

Devido a isto, encerramos aqui o estudo do comportamento de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  em  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , mas achamos importante deixar este estudo registrado, esperando que seja útil para alguém que venha a trabalhar com  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ .

#### 4.8.b. Nitrato de cromo dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$

Para investigar o comportamento de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  dopados por aplicação superficial sobre cristais de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ , dois tipos de amostras foram selecionadas: uma, contendo  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, ou seja, a dopagem foi feita sobre os cristais, da forma que saiam do frasco; outra contendo  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, ou seja, a dopagem foi feita sobre os cristais secos sob vácuo.

Apresentaremos em primeiro lugar, os resultados das análises empregando os cristais de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmidos e em seguida os resultados com os cristais secos.

## 4.8.b.1. Resultados à temperatura ambiente

4.8.b.1.a. Dopagem sobre os cristais de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmidos

As tabelas de 4.24.-4.29. apresentam os resultados obtidos nas análises por cromatografia de troca catiônica do  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, dopado por aplicação superficial com 5  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , e, em seguida, secados sob vácuo e dissolvidos em  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  e  $\text{NaOH}$  em diferentes concentrações.

Tabela 4.24. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em água. Foram empregados: coluna B, resina 2, eluentes 2, tempo de contato 1 min.

Item	Água	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$		
		% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% M	% P
1	Destilada	9,4	39,0	51,6
2	Bidestilada	9,0	39,4	51,6
3	Desionizada 1	8,7	37,8	53,5
4	Desionizada 2	5,8	41,0	53,2



Tabela 4.25. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{HNO}_3$  0,1 M com ou sem carregador. Foi empregado: eluente 2.

Item	Coluna	Resina	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
						% M	% P
1	A	1	sem	1'05"	1,0	84,6	14,4
2	A	1	com	1'24"	2,0	76,4	21,6
3	B	2	sem	1'	1,5	73,5	25,0
4	B	2	com	1'	2,6	72,2	25,2

Tabela 4.26. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{HNO}_3$  1 M com ou sem carregador. Empregou-se o eluente 2.

Item	Coluna	Resina	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
						% M	% P
1	A	1	sem	1'24"	1,1	82,5	16,4
2	A	1	com	1'22"	1,7	81,3	17,0
3	B	2	sem	1'	1,0	83,0	16,0
4	B	2	com	1'	1,2	82,6	16,2

Tabela 4.27. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{HNO}_3$  5 M com ou sem carregador. Empregou-se o eluente 2.

Item	Coluna	Resina	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
						% M	% P
1	A	1	sem	1'13"	1,5	83,3	15,2
2	A	1	com	1'20"	1,8	81,9	16,3
3	B	2	sem	1'	1,3	84,7	14,0
4	B	2	com	1'	1,6	82,5	15,9

Tabela 4.28. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{NaOH}$  0,1 M com ou sem carregador. Empregou-se o eluente 2.

Item	Coluna	Resina	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
						% M	% P
1	A	1	sem	1'13"	1,0	68,9	30,1
2	A	1	com	3'27"	1,2	76,4	22,4
3	B	2	sem	1'	1,4	55,4	43,2
4	B	2	com	1'	5,6	60,9	33,5

Tabela 4.29. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{NaOH}$  4 M com ou sem carregador. Foram empregados: resina 2, eluentes 2, tempo de contato 1'

Item	Coluna	Carregador	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$		
			% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% M	% P
1	A	sem	84,2	1,5	14,3
2	A	com	85,2	2,0	12,8
3	B	sem	97,1	1,6	1,3
4	B	com	96,0	0,4	3,6

Analisando primeiramente os resultados obtidos para as análises relatadas na tabela 4.24., correspondente à dissolução dos cristais dopados em diferentes águas, observou-se que obtivemos alta porcentagem de monômeros e polímeros. Comparando estes dados com os da tabela 4.14., correspondentes à dissolução dos cristais em água desionizada, seguido pela adição de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , observamos que estes são bastante diferentes, o que sugere que modificações na forma do  $^{51}\text{Cr}$  poderiam estar ocorrendo na superfície sólida ou no ato de dissolução.

A possibilidade de que algumas alterações poderiam estar ocorrendo na superfícies sólida ou no ato de sua dissolução foi confirmada pelos dados das tabelas 4.25.-4.28., onde também foram observadas altas porcentagens de monômeros e polímeros e baixa porcentagem de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ .

Em nenhuma destas análises, a presença de carregador acrescentou alguma contribuição aos resultados, nem mesmo em meio

ácido, onde sua presença sempre foi marcante, no sentido de minimizar a redução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$  (ver tabela 4.15.). Isto indicou a possibilidade de que as alterações no  $^{51}\text{Cr}$  estão ocorrendo sobre a superfície sólida dos cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dopados à temperatura ambiente e não devido a alguma reação durante a dissolução, onde o carregador poderia modificar os resultados.

Os dados da tabela 4.29. foram os únicos que se mostraram contrários às observações anteriores, sendo que os dados da tabela 4.28. que correspondem às análises dos cristais dopados e dissolvidos em  $\text{NaOH}$  0,1 M, mostram pouco  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , resultados similares às dissoluções em ácidos e soluções neutras. Esta observação nos levou a efetuar outras análises, passando o primeiro tubo eluído por uma resina de troca aniônica.

A tabela 4.30. apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.30. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr(NO}_3)_3$  úmido, dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e dissolvido em  $\text{NaOH}$  4 M.

Foi empregado: coluna B.

Item	Resina 2; Eluentes 2			Resina 3; Eluentes 3	
	% espécies aniônicas e neutras	% $^{51}\text{Cr(III)M}$	% $^{51}\text{Cr(VI)P}$	% espécies aniônicas	% espécies neutras
1	94,6	4,5	0,9	6,8	93,2

Os resultados da tabela 4.30. mostram que, dos 94,6% das espécies eluídas pela resina 2, aproximadamente 7% correspondem ao  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e os 93% restantes são espécies neutras. Estes resultados indicam que mesmo em soluções básicas, quantidades significativas

de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  não são observadas.

Como consideramos anteriormente, que pudesse estar ocorrendo algum tipo de alteração na superfície do cristal dopado duas hipóteses foram levantadas:

1. Em relação à dissolução dos cristais dopados em NaOH 4 M.

O uso de uma base muito concentrada poderia estar causando perda das propriedades de troca da resina, principalmente quando a coluna B e a resina 2 foram utilizadas, devido ao volume de amostra empregado (2 ml). Porém, o uso de base diluída não modificou a pequena quantidade de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  observada (tabela 4.28.), levando-nos a descartar esta hipótese.

2. Em relação aos cristais dopados.

Os cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  úmidos poderiam sofrer hidrólise formando  $\text{HNO}_3$ , o qual poderia causar a redução de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  a  $^{51}\text{Cr(III)}$  na superfície, em virtude do tempo em que permanecem em contato (isto é, até serem totalmente secados sob vácuo, cerca de 3 h e 30 min).

Para testar esta hipótese, novas análises foram feitas empregando, como amostras, cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  secos sob vácuo antes de se efetuar a dopagem.

4.8.b.1.b. Dopagem sobre os cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  secos

As tabelas de 4.31-4.34 apresentam os resultados obtidos nas análises de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  seco, dopado por aplicação superficial com 5  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , secados sob vácuo e dissolvidos em  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$  e NaOH em diferentes concentrações.

Como os resultados das análises dos cristais úmidos em

meio ácido foram semelhantes, realizou-se somente as análises dos cristais secos dissolvidos apenas em  $\text{HNO}_3$  5 M.

Tabela 4.31. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em água. Foram empregados: coluna B, resina 2, eluentes 2, tempo de contato 1'

Item	Água	%	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
			$^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% M      % P
1	Destilada	7,6	41,9	50,5
2	Bidestilada	7,6	40,7	51,7
3	Desionizada 1	5,0	44,0	51,0
4	Desionizada 2	5,5	42,2	52,3

Tabela 4.32. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{HNO}_3$  5 M com ou sem carregador

Item	Coluna	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	%	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
							$^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% M      % P
1	A	1	1	sem	2'39"	62,6	30,0	7,4
2	A	1	1	com	1'10"	74,5	10,0	15,5
3	B	2	2	sem	1'	23,1	57,7	19,2
4	B	2	2	com	1'	22,9	58,8	18,3

Tabela 4.33. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{NaOH}$  0,1 M. Foram empregados: coluna B, resina 2, eluente 2, tempo de contato 1'

Item	Carregador	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
			% M	% P
1	sem	4,6	38,2	57,2
2	com	5,4	40,9	53,7

Tabela 4.34. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  por aplicação superficial e dissolvido em  $\text{NaOH}$  4 M

Item	Coluna	Resina	Eluentes	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
							% M	% P
1	A	1	1	sem	1'15"	76,2	3,0	20,8
2	A	1	1	com	1'22"	84,3	1,4	14,3
3	B	2	2	sem	1'	97,1	0,6	2,3
4	B	2	2	com	1'	94,8	0,9	4,3

Analisando os dados obtidos nas análises do  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco dissolvido em água (tabela 4.31.) pode-se dizer que estes foram muito similares aos obtidos nas análises do  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmido (tabela 4.24.), ou seja, alta porcentagem de monômeros e polímeros e baixa porcentagem de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ .

Continuando as comparações entre as análises de cristais de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  secos e  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  úmidos correspondentes observamos

que, quando os cristais secos são dissolvidos em NaOH 0,1 M (tabela 4.33), a porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  é um pouco maior do que a do  $\text{Cr(NO}_3)_3$  úmido (tabela 4.28.) sob as mesmas condições, e a maior distribuição da radioatividade se encontra na fração polimérica e não na forma de  $^{51}\text{Cr(III)}$  M.

Comparando os resultados da tabela 4.34. e da tabela 4.29., que correspondem à dissolução dos cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  secos e úmidos em NaOH 4 M, respectivamente, elas também se mostram bastante semelhantes.

Por outro lado, comparando os dados da tabela 4.32. e 4.27., observamos uma diferença radical entre a distribuição das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  nos dois casos. No primeiro, (tabela 4.32.), encontramos uma alta porcentagem de  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , em relação a outra (tabela 4.27.), onde a espécie monomérica predomina.

Para verificar estas diferenças, novas análises foram feitas tomando-se duas amostras de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  seco dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  que foram dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M e NaOH 4 M, respectivamente. Estas amostras foram analisadas por cromatografia de troca catiônica, sendo o primeiro tubo de cada análise transferido para uma resina de troca aniônica, após a contagem de suas radioatividades. Os resultados obtidos são apresentados na tabela 4.35.

Comparando os resultados da tabela 4.35. item 1 com o item 3 da tabela 4.32., bem como o item 2 da tabela 4.35. com o item 3 da tabela 4.34., vimos que as análises com coluna catiônica são bastante similares. As análises com coluna aniônica indicam que as amostras apresentam uma maior porcentagem de espécies neutras, o que indica que as alterações no  $^{51}\text{Cr(VI)}$  ocorrem na superfície sólida do cristal dopado.



Tabela 4.35. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dissolvido em  $\text{HNO}_3$  5 M (item 1) e  $\text{NaOH}$  4 M (item 2). Foi empregado: coluna B

Item	Resina 2; Eluente 2			Resina 3; Eluente 3	
	Aniônica + neutras	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{M}$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{P}$	Aniônicas	Neutras
1	21,1	60,3	18,6	2,2	97,8
2	96,7	0,5	2,8	7,7	92,3

#### 4.8.b.2. Análise das amostras submetidas a recozimento térmico

As tabelas 4.36. e 4.37. apresentam os resultados obtidos nas análises por cromatografia de troca catiônica de amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado por aplicação superficial, submetidas à recozimento térmico (procedimento descrito em 3.8.2.).

As amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco dopadas com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , após sofrerem tratamentos térmicos, apresentaram, com algumas exceções, uma maior porcentagem de espécies monoméricas. Isto pode ser confirmado se compararmos estes resultados com os das análises das amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco sem recozimento, tabelas 4.32. e 4.33. Porém, esperava-se que este fenômeno ocorresse gradativamente, à medida em que a temperatura de recozimento fosse aumentada. Estes resultados mostram, no entanto, que o fenômeno observado é aleatório, isto é, ocorre independentemente da temperatura.

Observou-se também que a presença de carregador em meio ácido (tabela 4.36.) afeta ligeiramente a distribuição das espécies

Tabela 4.36. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , submetidas a recozimento térmico e dissolvidas em  $\text{HNO}_3$  5 M, com ou sem carregador. Foram empregados: coluna A, resina 1, eluentes 2.

Item	Temperatura de recozim. ( $^{\circ}\text{C}$ )	Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
					% M	% P
1	25	sem	1'09"	6,5	76,8	16,7
2	25	com	1'15"	8,2	75,7	16,1
3	30	sem	1'04"	2,7	70,3	27,0
4	30	com	1'25"	5,3	64,0	30,7
5	40	sem	1'59"	1,8	83,1	15,1
6	40	com	1'03"	5,3	78,0	16,7
7	50	sem	1'	1,4	90,4	8,2
8	50	com	32"	4,2	87,3	8,5
9	60	sem	39"	2,0	92,9	5,1
10	60	com	58"	0,7	91,2	8,1

Tabela 4.37. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , submetidas a recozimento térmico e dissolvidas em  $\text{NaOH}$  4 M, com ou sem carregador. Foram empregados: coluna A, resina 1, eluentes 2

Item	Temperatura recoz. ( $^{\circ}\text{C}$ )	de Carregador	Tempo de contato	% $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	
					% M	% P
1	25	sem	1'22"	56,9	17,4	25,7
2	25	com	1'34"	54,1	18,6	27,3
3	30	sem	2'17"	20,9	43,5	35,6
4	30	com	2'15"	5,8	11,0	83,2
5	40	sem	2'00"	69,9	1,9	28,2
6	40	com	2'04"	53,2	12,0	34,8
7	50	sem	3'02"	44,6	19,3	36,1
8	60	sem	1'08"	54,1	29,1	16,8

de  $^{51}\text{Cr}$ , favorecendo a eluição do  $^{51}\text{Cr(VI)}$ . Em meio básico (tabela 4.37.), no entanto, esta contribuição não foi observada.

Estes resultados nos chamaram a atenção para a possibilidade da ocorrência de recozimento à temperatura ambiente, uma vez que o ponto de fusão do  $\text{Cr(NO}_3)_3$  é  $60^\circ\text{C}$ .

Para verificar tal fato, foram realizadas análises à baixas temperaturas.

#### 4.8.b.3. Resultados a $0^\circ\text{C}$

O procedimento de dopagem envolvido nesta análise encontra-se no capítulo 3 seção 3.7.2.

A tabela 4.38. apresenta os resultados obtidos.

Tabela 4.38. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr(NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr(VI)}$  e dissolvido em  $\text{H}_2\text{O}$  desionizada à  $0^\circ\text{C}$ . Foram empregados: coluna B, resina 2, eluentes 2, tempo de contato 1'

Item	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	% $^{51}\text{Cr(III)}$	
		% M	% P
1	55,7	16,8	27,5

Comparando os resultados da tabela 4.38. com os das tabelas 4.24. e 4.31., observamos que estes são bastante diferentes em relação à distribuição das espécies de  $^{51}\text{Cr}$ . A  $0^\circ\text{C}$  observou-se que a porcentagem aparente de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  é bem maior do que para as análises envolvendo cristais de  $\text{Cr(NO}_3)_3$  dopados à temperatura ambiente. Este fato sugere que podem estar ocorrendo alterações no

$^{51}\text{Cr(VI)}$  na superfície do cristal dopado à temperatura ambiente. No entanto, testes envolvendo os outros solventes ácidos e básicos, que pudessem confirmar este fato não foram realizados.

#### 4.8.b.4. Resultados a temperaturas próximas a $-50^{\circ}\text{C}$

Passaremos a discutir os resultados obtidos para as análises das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em cristais de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com 100  $\mu\text{l}$  de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  por aplicação superficial e secados sob vácuo. Todo este procedimento de dopagem e secagem foi feito à temperatura de aproximadamente  $-50^{\circ}\text{C}$  (gelo seco e  $\text{LiCl}$  33,7%) (ver seção 3.7.2.). Os cristais foram dissolvidos em  $\text{LiCl}$  33,7%, estando a temperatura em torno de  $-50^{\circ}\text{C}$ . O pH inicial da solução de  $\text{LiCl}$  era aproximadamente 5, passando para 1 após a dissolução dos cristais.

Após a dissolução das amostras, estas permaneceram em repouso à temperatura ambiente por diferentes tempos, sendo submetidas à análises por cromatografia de troca catiônica. De cada amostra, o primeiro tubo analisado por troca catiônica foi transferido, após contagem, para uma resina de troca aniônica e analisado. A tabela 4.39. apresenta os dados obtidos nesta análise.

Para verificar o efeito da presença do ar sobre a dopagem e dissolução dos cristais, repetiu-se este procedimento em um "glove bag", que permitiu a preparação da amostra sob uma atmosfera controlada (seção 3.7.2.). Os resultados obtidos se encontram na tabela 4.40..

Os resultados da tabela 4.39. mostram um pequeno aumento das espécies aniônicas e neutras contidas nas amostras em função do tempo de contato. Esta pequena diferença é observada apenas en-

Tabela 4.39. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  e dissolvido em  $\text{LiCl}$  33,7%.

Foi empregado: coluna B

Item	Tempo de contato	Resina 2; eluente 2			Resina 3; eluente 3	
		% espécies aniônicas e neutras	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{M}$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{P}$	% espécies aniônicas	% espécies neutras
1	1'	84,2	5,4	10,4	2,2	97,2
2	10'	88,9	3,7	7,4	1,0	99,0
3	20'	88,3	5,2	6,5	3,0	97,0
4	30'	88,8	4,0	7,2	2,0	98,0

Tabela 4.40. Porcentagem das espécies de  $^{51}\text{Cr}$  presentes em  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  seco, dopado com  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  e dissolvido em  $\text{LiCl}$  33,7%.

Foi empregado: "glove bag", coluna B

Item	Tempo de contato	Resina 2			Resina 3	
		% Espécies aniônicas e neutras	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{M}$	% $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{P}$	% espécies aniônicas	% espécies neutras
1	1'	90,4	2,4	7,2	0,4	99,6
2	6'	91,9	2,4	5,7	0,6	99,4
3	20'	81,9	6,1	12,0	1,0	99,0
4	30'	84,5	6,0	9,5	0,6	99,4

tre o item 1 e os demais (2.3.4.), que não apresentam diferenças significativas entre si.

Os resultados da tabela 4.40. indicam uma redução das espécies aniônicas e neutras e um aumento de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{M}$  e  $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{P}$  em função do tempo de contato. Esta diferença é observada princi-

palmente para os itens 1 e 2 em relação aos itens 3 e 4.

Em ambos os casos, os resultados das análises por troca aniônica mostram que as amostras de  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$  dissolvidas em  $\text{LiCl}$  33,7% são constituídas, principalmente, por espécies neutras.

Embora as condições utilizadas para estas análises sejam bastante diferentes das demais realizadas no decorrer deste projeto, não só pelo emprego de baixas temperaturas, como também pela mudança do solvente, sugerimos que em várias análises por cromatografia de troca catiônica, o que apresenta-se como  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , provavelmente contem uma alta quantidade de espécie neutra.

#### 4.9. Comentários Finais

Como ressaltamos no início deste capítulo, os resultados foram agrupados pelo assunto e não pela ordem cronológica. Sendo assim, alguns experimentos talvez pareçam desnecessários ou repetitivos, após a análise de outros resultados.

De modo geral, podemos concluir que o comportamento de  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  em solução aquosa ainda não é bem explicado. Os nossos resultados mostram que em diferentes meios, a presença de grandes quantidades de  $\text{Cr}(\text{III})$  afeta o comportamento do  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ , pelo aparecimento de quantidades relativamente altas de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  M e  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  P. A presença de carregador ( $\text{Cr}(\text{VI})$  inativo) nas soluções minimiza, em alguns casos, a formação de  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ , mas não a impede.

Estas observações apresentaram problemas que afetaram todos os outros resultados, porém estes testes foram realizados após os estudos envolvendo o sólido dopado, na tentativa de descobrir a origem da redução do  $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$  para  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ .

Os resultados envolvendo as soluções dos sólidos dopados indicaram que a presença de grande quantidade de Cr(III), dificultava a observação da presença de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  nas análises.

Nos estudos envolvendo  $\text{Cr(OH)}_3$ , conseguiu-se obter uma dopagem eficiente, apresentando incorporação de cerca de 85% de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  no hospedeiro. Porém, fatores como secagem e/ou aquecimento geraram problemas de dissolução, pela formação do 2º tipo de hidróxido de cromo, que impediu o uso deste como matriz.

Nos estudos envolvendo  $\text{Cr(NO}_3)_3$ , o único método de dopagem foi a superficial. Sendo este sal bastante solúvel, grande número de solventes diferentes, com ou sem presença de carregador, foram utilizados para a sua dissolução, seguido pela análise.

As análises indicaram, quase sempre, a presença de grande quantidade de  $^{51}\text{Cr(III)}$  após a dissolução.

Nas análises por cromatografia de troca catiônica, as espécies eluídas nos primeiros tubos como  $^{51}\text{Cr(VI)}$  se revelaram como espécies neutras de Cr(III), após análises por cromatografia de troca aniônica.

Comparando os resultados obtidos em dissoluções ácidas e básicas com presença de carregador, conclui-se que o  $^{51}\text{Cr(VI)}$  dopado na superfície do  $\text{Cr(NO}_3)_3$  foi reduzido a  $^{51}\text{Cr(III)}$  ainda nesta superfície.

Sabendo-se que  $^{51}\text{Cr(VI)}$  é facilmente reduzido em solução ácida, propomos que as águas de hidratação do  $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$  em contato com os ânions nitratos dentro de cristal, seriam a fonte do agente redutor.



Referências Bibliográficas

1. E. FERMI, E. AMALDI, O. D'AGOSTINO e E. SEGRÈ, Proc. Roy. Soc. (London), A 146 (1934) 483.
2. L. SZILARD e T.A. CHALMERS, Nature 134 (1934) 462.
3. E. AMALDI, O. D'AGOSTINO, E. FERMI, B.P. CORVO, F. RASETTI e E. SEGRÈ, Proc. Roy. Soc. (London), A 149 (1935) 522.
4. G. HARBOTTLE e M. HILLMAN em "Radioisotope Production and Quality Control", Technical Reports Series nº 128, IAEA, Viena, 1971, pag. 617.
5. C.H. COLLINS, F.M. LANÇAS, J.C. de ANDRADE e K.E. COLLINS, Quím. Nova 2 (1979) 4.
6. C.H. COLLINS, F.M. LANÇAS, J.C. de ANDRADE e K.E. COLLINS, Quím. Nova 2 (1979) 148.
7. G. HARBOTTLE e A.G. MADDOCK, em "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems" North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979.
8. W.F. LIBBY, J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2523.
9. J.J. VARGAS, "The Chemical Consequences of Thermal Neutron Capture in Solids", publicação I.P.R. nº 43, Belo Horizonte, 1963.
10. R.R. WILLIAMS, J. Phys. Colloid Chem. 52 (1948) 603.
11. J.H. GREEN e A.G. MADDOCK, Nature 164 (1969) 788.
12. S. KAUCIĆ e M. VLATKOVIĆ, Croat. Chim. Acta 35 (1963) 305.
13. C.H. COLLINS, K.E. COLLINS, J.C. de ANDRADE, O.A.E. YOSHIKAWA e F.M. LANÇAS, "Memorias del IV Simposio sobre Química Nuclear, Radioquímica y Química de Radiaciones", 1982, M. Jimenez-Reyes, ed. CNEN-UNAM, México, 1984, pag. 99.
14. A.V. BELLIDO e D.R. WILES, Radiochim. Acta 12 (1969) 94.

15. A. NATH, S. KHORANA, P. MATHUR e S. SARUP, *Indian J. Chem.* 4 (1966) 51.
16. E. LAZZARINI e A.L.F. LAZZARINI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 657.
17. G. DUPLÂTRE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 38 (1976) 1769.
18. J.M. MANFREDI, "Recozimento de  $K_2SO_4$  dopado com cromo-51", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1983.
19. B. MAHIEU, D.J. APERS e P.C. CAPRON, *Radiochim. Acta* 16 (1971) 100.
20. C.H. COLLINS, R.E. ACKERHALT e K.E. COLLINS, *Radiochim. Acta* 17 (1972) 73.
21. T. ANDERSEN, H.E.L. MADSEN e K. OLESEN, *Trans. Faraday Soc.* 62 (1966) 2409.
22. R.F.C. CLARIDGE e A.G. MADDOCK, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 935.
23. T. ANDERSEN e A.G. MADDOCK, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 1641.
24. T. ANDERSEN, *Trans. Faraday Soc.* 59 (1963) 2625.
25. R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, *Trans. Faraday Soc.* 67 (1971) 1459.
26. C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, *Nature Phys. Sci.*, 232 (1971) 109.
27. J.C. de ANDRADE, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de  $K_2CrO_4$  Dopados com  $^{51}Cr$ ", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.
28. A.G. MADDOCK e M.M. DE MAINE, *Can J. Chem.* 34 (1956) 441.
29. L.M. FISHMAN e G. HARBOTTLE, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1088.
30. G. HARBOTTLE, *J. Chem. Phys.* 22 (1954) 1083.
31. R.C. WEAST, ed., "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 65<sup>th</sup> edition, CRC Press, Inc., Boca Raton, 1984-1985.

32. I.M. KOLTHOFF e P.S. ELVING, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Vol. 8, Interscience Publishers, New York, 1963, pag. 273.
33. F.A. COTTON e G. WILKINSON, "Advanced Inorganic Chemistry", 3<sup>rd</sup> edition, Interscience Publishers, New York, 1972, pag. 830.
34. F.W. WALKER, D.J. MILLER e F. FEINER, 13<sup>th</sup> edition, General Electric Company, San José, 1984.
35. J. PIJCK, "Radiochemistry of Chromium", Nuclear Science Series, USAEC-NAS-NS-3007, 1964.
36. I. DELLIEN, F.M. HALL e L.G. HEPLER, Chem. Rev. 76 (1976) 283.
37. I. BERNAL e S.E. HARRISON, J. Chem. Phys. 34 (1961) 102.
38. J.J. LINGANE e R.L. PESCOCK, Anal. Chem. 20 (1948) 425.
39. N.C. TOMBS, W.J. CROFT, J.R. CARTER e J.F. FITZGERALD, Inorg. Chem. 3 (1964) 1791.
40. J.D. NEUSS e R. WILLIAM, J. Am. Chem. Soc. 56 (1934) 2238.
41. P. MOORE, S.F.A. KETTLE e R.G. WILKINS, Inorg. Chem. 5 (1966) 220.
42. J.P. HUNT e H. TAUBE, J. Chem. Phys. 19 (1951) 602.
43. H. STUNZI e W. MARTY, Inorg. Chem. 22 (1983) 2154.
44. N. BJERRUM, "Studiere Over Basiske Kromiforbindelsen", Ph.D. Thesis, Copenhagen, Dinamarca, 1908, (citação da referência 43).
45. R. SCHAAL e J. FAUCHERRE, Bull. Soc. Chim. France 14 (1947) 927.
46. H.T. HALL e H. EYRING, J. Am. Chem. Soc. 72 (1950) 782.
47. P. SOUCHAY, Bull. Soc. Chim. France 15 (1948) 143.
48. J.A. LASWICK e R.A. PLANE, J. Am. Chem. Soc. 81 (1959) 3564.
49. J.E. FINHOLT, "Chemistry of some Hydrolyzed Cr(III) Polymers",

Tese de Doutorado, University of California e Laurence Radiation Laboratory, 1960.

50. J.E. FINHOLT, M.E. THOMPSON e R.E. CONNICK, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 4151.
51. M.E. THOMPSON e R.E. CONNICK, *Inorg. Chem.* 20 (1981) 2279.
52. M. ARDON e R.A. PLANE, *J. Am. Chem. Soc.* 81 (1959) 3197.
53. R.W. KOLACZKOWSKI e R.A. PLANE, *Inorg. Chem.* 3 (1964) 322.
54. A.C. ADAMS, J.R. CROOK, F. BOCKHOFF e E.L. KING, *J. Am. Chem. Soc.* 90 (1968) 5761.
55. M. ARDON e B. BLEICHER, *J. Am. Chem. Soc.* 88 (1966) 858.
56. M. ARDON e A. LINENBERG, *J. Phys. Chem.* 65 (1961) 1443.
57. H. STUNZI, F.P. ROTZINGER e W. MARTY, *Inorg. Chem.* 23 (1984) 2160.
58. J.H. GREEN, G. HARBOTTLE e A.G. MADDOCK, *Trans. Faraday Soc.* 49 (1953) 1413.
59. R.E. ACKERHALT, C.H. COLLINS e K.E. COLLINS, *Radiochim. Acta* 14 (1970) 49.
60. N. IKEDA, *Radiochim. Acta* 1 (1963) 129.
61. 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.
62. C.H. COLLINS, K.E. COLLINS, Y.F. GHOOS e D.J. APERS, *Radiochim. Acta* 4 (1965) 24.
63. D.J. APERS, K.E. COLLINS, C.H. COLLINS, Y.F. GHOOS e P.C. CAPRON, *Radiochim. Acta* 3 (1964) 18.
64. C.H. COLLINS, K.E. COLLINS e R.E. ACKERHALT, *J. Radioanal. Chem.* 8 (1971) 263.
65. P. GUTLICH e G. HARBOTTLE, *Radiochim. Acta* 5 (1966) 70.
66. S. ARPADJAN e V. KRIVAN, *Anal. Chem.* 58 (1986) 2611.
67. C. DEPTULA, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 1309.

68. B. MAHIEU, M. PRENDEZ e D.J. APERS, *Radiochem. Radioanal. Lett.* 25 (1976) 67.
69. A.G. MADDOCK e J. VARGAS, *Trans. Faraday Soc.* 57 (1961) 992.
70. J. GALETEANU, *J. Chromatogr.* 19 (1965) 208.
71. C. BIGHI, *Ann. Chim. (Roma)* 45 (1955) 1087 (Citação da referência 70).
72. P.N. DIMOTAKIS e M.I. STAMOULI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 30 (1968) 23.
73. P.S. BONATO, "Desenvolvimento de Métodos Cromatográficos para a Separação de Espécies Hidrolíticas de Cr(III)", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1986.
74. K.E. COLLINS, J.C. de ANDRADE e C.H. COLLINS, *Radiochim. Acta* 29 (1981) 117.
75. K.E. COLLINS, J.C. de ANDRADE e C.H. COLLINS, *Radiochim. Acta* 35 (1984) 71.
76. K.E. COLLINS e C.H. COLLINS, Eighth International Hot Atom Chemistry Symposium, Spa, Belgica - 1975.
77. S. KHORANA e D.R. WILES, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 33 (1971) 1589.
78. C. KELLER, "Radioquímica", Editora Universitária - UFPE, Recife, 1981.
79. J. PIJCK, "Radiochemistry of Chromium" Nuclear Science Series, USAEC-NAS-NS, 3007 (1964), pag. 5.
80. E.D. OLSON, "Modern Optical Methods of Analysis", McGraw-Hill Book Co., New York, 1975, pag. 579.
81. C.H. WANG, D.L. WILLIS e W.D. LOVELAND, "Radiotracer Methodology in the Biological, Environmental and Physical Sciences". Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, 1975.
82. A.I. VOGEL, "Vogel's Textbook of Practical Organic Chemistry" 4<sup>th</sup> edition, Longmans, London, 1979.

83. K.E. COLLINS e C. ARCHUNDIA, J. Appl. Radiat. Isot. 35 (1984) 910.
84. A.I. VOGEL, "Química Analítica Cualitativa", quinta edição, Editorial Kapelusz S.A., Buenos Aires, 1969, pag. 283 e 340.
85. Idem, pag. 145.
86. R. DEMCHAK e E. MATIJEVIC, J. Colloid. Interface Sci. 31 (1969) 257.
87. U.V. MEGENBURG, O. SIROKG e G. SCHUARZENBACH, Helv. Chim. Acta 56 (1973) 1099.
88. S. OSAKI, T. OSAKI, M. SETOYAMA e Y. TAKASHIMA, J. Chromatogr. 257 (1983) 180.
89. K.E. COLLINS, C. ARCHUNDIA e C.H. COLLINS, Quím. Nova 6 (1983) 164.
90. G.P. HAIGHT, D.C. RICHARDSON e N.H. COBURN, Inorg. Chem. 3 (1964) 1777.