

Set  
Carol Hollingworth  
Baldoan da Trivez  
W. Oliveira  
Doutor Alex

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS  
Instituto de Química

02 5169



TESE-M313R

" Recozimento de  $K_2SO_4$  dopado com cromo - 51 "

José Félix Manfredi

Tese de Doutorado

1 983

Universidade Estadual de Campinas

Instituto de Química

Biblioteca

Orientadora

Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins

## Errata

pg. 23 - último parágrafo: a proporção correta da fase móvel é  
5 : 2 : 1;

pg. 34 - tabela de porcentagens da figura 3.9

forma correta:	eluente	% de atividade
	NH <sub>4</sub> OH	1,5
	H <sub>2</sub> O	0,1
	0,01 M	0,2
	0,1 M	6,5
	1,0 M	0,6
	4,0 M	78,6
	5,0 M	5,8
	Resina	6,7

pg. 36 - os dois últimos cromatogramas estão invertidos; o cromatograma colocado à esquerda, parte inferior da página, corresponde ao sal recozido, enquanto o da direita corresponde ao sal apenas dopado;

pg. 37 - tabela 3.2, linha correspondente a R1: a carga correta para a forma Cr(III) não complexado é n+;

pg. 81 - figura 5.18, curva correspondente à forma dímero: faltou traçar a curva, ligando os pontos;

pg. xviii - referência 51: faltou o ano de edição (1 956);

pg. xx - reagentes utilizados: faltou especificar o radiocromo, como segue:

Cloreto de cromo(III) de alta atividade específica, procedente da New England Nuclear (EUA), reembalado pelo IPEN (SP)

## Índice

Agradecimentos . . . . .	vii
Resumo . . . . .	viii
Abstract . . . . .	x
Glossário . . . . .	xii
Apresentação . . . . .	xiii
Objetivos . . . . .	xiv

### I- Introdução

1- Processos de dopagem . . . . .	1
2- Recozimento . . . . .	3
3- Reações durante o recozimento . . . . .	5
4- Recozimento por transferência . . . . .	7
5- Alguns sistemas sólidos ilustrativos de transferência . . . . .	10
6- Troca não isotópica . . . . .	11

### II- Generalidades

Generalidades . . . . .	15
-------------------------	----

### III- Desenvolvimento do método analítico

Desenvolvimento do método analítico . . . . .	22
---	----

### IV- Desenvolvimento dos métodos de dopagem

1- Dopagem por co-precipitação . . . . .	39
2- Dopagem por co-cristalização . . . . .	41
3- Escolha do método de dopagem . . . . .	43

### V- O recozimento

Os testes de recozimento . . . . .	44
------------------------------------	----

## VI- Discussão

1- O método analítico . . . . .	114
2- As espécies químicas encontradas . . . . .	115
3- Os procedimentos de dopagem . . . . .	116
4- O recozimento térmico . . . . .	118
5- O recozimento gama . . . . .	120
6- O recozimento gama de amostras pré-aquecidas . . . . .	121
7- Recozimento térmico de amostras pré-irradiadas . . . . .	122
8- Comparação com trabalhos anteriores . . . . .	124
Referências . . . . .	xv
Reagentes utilizados . . . . .	xx

## Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Os isótopos do cromo: dados nucleares . . . . .	20
Tabela 2.2 - Algumas propriedades físico-químicas do sulfato de potássio . . . . .	21
Tabela 3.1 - Eluentes e espécies separadas pelo método original de troca iônica . . . . .	37
Tabela 3.2 - Eluentes e espécies separadas pelas sequências analíticas desenvolvidas . . . . .	37
Tabela 3.3 - Cálculo da porcentagem de cada espécie eluída a partir da porcentagem de atividade em cada eluição . . . . .	38
Tabela 4.1 - Desenvolvimento do método de dopagem por co-precipitação . . . . .	42
Tabela 4.2 - Desenvolvimento do método de dopagem por co-cristalização . . . . .	42
Tabela 4.3 - Análise dos lotes de sólido dopado preparados .	43
Tabelas 5.1 a 5.4 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas . . . . .	46 a 52
Tabelas 5.5 a 5.8 - Recozimento isotérmico de amostras dopadas . . . . .	54 a 60
Tabelas 5.9 e 5.10 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas . . . . .	62 e 64
Tabelas 5.11 a 5.14 - Recozimento por irradiação gama de amostras pré-aquecidas . . . . .	66 a 72
Tabelas 5.15 a 5.22 - Recozimento isocrônico de amostras pré-irradiadas . . . . .	74 a 88
Tabelas 5.23 a 5.34 - Recozimento isotérmico de amostras pré-irradiadas . . . . .	90 a 112
Tabela 6.1 - As espécies químicas analisadas neste trabalho .	117

## Índice de figuras

Figura 2.1 - Esquema do contador gama monocanal . . . . .	16
Figura 2.2 - Esquema do forno elétrico utilizado para recozimento térmico das amostras . . . . .	16
Figura 2.3 - Fonte e controles da bomba de cobalto utilizada para as irradiações gama . . . . .	17
Figura 2.4 - Decaimento do $^{51}\text{Cr}$ a vanádio . . . . .	18
Figura 2.5 - Cascata gama de desexcitação do $^{51}\text{Cr}$ . . . . .	19
Figuras 3.1 a 3.10 - Separação por troca iônica de diversas amostras contendo radiocromo . . . . .	26 a 35
Figura 3.11 - Cromatografia em papel de espécies contendo $^{51}\text{Cr}$ . . . . .	36
Figuras 5.1 a 5.4 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas . . . . .	47 a 53
Figuras 5.5 a 5.8 - Recozimento isotérmico de amostras dopadas . . . . .	55 a 61
Figuras 5.9 e 5.10 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas . . . . .	63 e 65
Figuras 5.11 a 5.14 - Recozimento por irradiação gama de amostras pré-aquecidas . . . . .	67 a 73
Figuras 5.15 a 5.22 - Recozimento isocrônico de amostras pré-irradiadas . . . . .	75 a 89
Figuras 5.23 a 5.34 - Recozimento isotérmico de amostras pré-irradiadas . . . . .	91 a 113

## Agradecimentos

À Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins, pela dedicada orientação;

Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, pelo interesse e incentivo;

Aos colegas do grupo de Radioquímica, pelo excelente ambiente de trabalho e participação;

Aos colegas Pires, Izabel e Fernando, pela convivência profissional e amizade;

Ao colega João de Souza, pela ajuda no laboratório;

Aos Diretores e Professores do Instituto de Química, pelas condições de trabalho proporcionadas;

Ao CENA e, em particular, ao Dr. Júlio M. M. Walder, de extrema gentileza quando das irradiações gama;

À FAPESP e ao CNPq, pelas bolsas concedidas;

À Dow Química, pelos fundos utilizados na aquisição de radiocromo;

Ao Sr. Guido, D. Maria, Sr. Pedro e D. Tereza, pela retaguarda proporcionada durante a realização deste trabalho.

## Resumo

É apresentado aqui, inicialmente, o desenvolvimento de um método analítico adequado à conveniente separação das espécies geradas durante a dopagem e o recozimento do sistema  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$ . Os métodos tradicionalmente empregados limitam-se à separação das formas III e VI do cromo, em colunas de alumina, não se mostrando satisfatórios. O método desenvolvido permite a separação das espécies: cromo-VI, cromo-III monômero, dímero e polímero, como complexos catiônicos e aniônicos de cromo-III com sulfato, e cromo-III não complexado com sulfato, como aquocomplexos. Este método baseia-se na separação das espécies por Cromatografia de Troca Iônica, em colunas de baixa pressão, após dissolução das amostras em solventes ácidos ou básicos.

Uma vez desenvolvido o método analítico, a ênfase do trabalho voltou-se ao tratamento sistemático de dois procedimentos tradicionalmente empregados para dopagem: co-cristalização e co-precipitação. Os testes realizados permitiram fixar as condições ideais de dopagem, visando ao máximo rendimento em atividade incorporada ao sólido, assim como uma distribuição favorável das espécies originadas durante a dopagem, a partir do cromo dopante, com vistas à maior participação possível da forma cromo-III monomérico, analisado como aquocomplexo.

A partir de amostras dopadas por cada um dos procedimentos acima, foram feitos recozimentos térmicos isocrônicos por uma hora, a temperaturas de 100 a 600 °C, e isotérmicos (325 e 425 °C) com tempos de exposição variando de 10 a 120 minutos. Os resultados obtidos permitem concluir pela maior facilidade de recozimento das amostras dopadas por co-cristalização, que apresentaram acentuada formação de cromo-VI a temperaturas inferiores às amostras preparadas por co-precipitação.



Os tratamentos com radiação gama, ao ar ou sob vácuo, foram feitos com variação da dose aplicada sobre amostras acondicionadas em ampolas de vidro seladas, em banho de gelo fundente. Esses recozimentos foram, muitas vezes, combinados com tratamentos térmicos anteriores ou posteriores. Os resultados permitem estabelecer uma dependência clara entre a formação de cromo-VI e a dose recebida pela amostra, com recozimento crescente com a dose e formação de pseudo-platôs. As amostras co-cristalizadas mostraram-se, novamente, mais sensíveis.

As amostras co-precipitadas submetidas a aquecimento preliminar à irradiação apresentaram um interessante declínio na quantidade de cromo-VI com o aumento da dose, o que não ocorreu com as amostras co-cristalizadas, evidenciando a importância da estrutura do sólido hospedeiro e da distribuição física da espécie dopante nos fenômenos ligados ao recozimento.

## Abstract

This work first dealt with the development of a convenient method for the separation of species formed during doping and annealing processes in the system  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$ . Traditional methods separate only the chemical states Cr(VI) and Cr(III), on alumina columns, and are not satisfactory. The method now developed permits the separation of Cr(VI) and Cr(III) monomer, dimer and polymer, these latter as cationic and anionic complexes of Cr(III) with sulphate, as well as aquo-complexes of Cr(III) not complexed with sulphate. The method separates these species by Ion Exchange Chromatography, on low pressure columns, after dissolution of samples in acidic or basic solvents.

Once the analytical method was established the emphasis was directed to a systematic study of the two traditional doping methods: co-crystallization and co-precipitation. Tests permitted establishing the ideal conditions for doping samples, to obtain the maximum yield of incorporated activity in solid, as well the most favorable distribution of species from the Cr(III)-dopant, with emphasis on maximizing the Cr(III) monomer.

Samples prepared by both doping methods were heated for one hour at different temperatures (100 to 600 °C), and for times from 10 to 120 minutes at 325 and 425 °C. The results indicate the greater facility of annealing to Cr(VI) in samples prepared by co-crystallization, as compared with co-precipitated samples, which require higher temperatures.

Gamma irradiation, in air or vacuum, was performed on samples sealed in glass tubes and immersed in crushed ice. These annealing treatments were also combined with pre or post thermal treatment. The results indicate a strong dependence of the rate

of Cr(VI) formation on gamma dose, with increasing annealing at higher doses as well as the formation of false plateaus. The co-crystallized samples showed, again, more sensitivity to the annealing treatment.

The co-precipitated samples heated before irradiation showed an interesting behavior, with the amount of Cr(VI) decreasing at higher doses. This behavior was not shown with co-crystallized samples. This result clearly demonstrates the considerable influence of host lattice structure and physical distribution of dopant on the annealing phenomena.

## Glossário

- Nuclídeo** - espécie nuclearmente definida.
- Radionuclídeo** - espécie nuclear que apresente qualquer tipo de atividade de decaimento.
- Isótopos** - nuclídeos com mesmo número de prótons e diferentes números de nêutrons.
- Radioisótopo** - usado, em geral, como sinônimo do termo radionuclídeo.
- Átomo de recuo** - partícula acelerada em decorrência de emissão de decaimento de seu núcleo.
- Carregador** - isótopos inativos de um determinado elemento.
- Meia-vida ( $t_{1/2}$ )** - tempo necessário para que o número de núcleos ativos de uma determinada amostra se reduza à metade, por decaimento espontâneo.
- Dopagem** - introdução controlada de impureza num sólido.
- Dopante** - a impureza que é introduzida no sólido.
- Hospedeiro** - o sólido que recebe a impureza no processo de dopagem.
- Recozimento** - fenômeno ou processo pelo qual um sólido cuja estrutura tenha sido danificada tende a reconstituir as espécies químicas existentes antes da ação do agente causador do dano.

## Apresentação

Muitos estudos têm sido desenvolvidos nos últimos 50 anos com respeito ao comportamento de espécies reagentes no estado sólido. A maior parte desses trabalhos mostra sistemas químicos puros submetidos a alguma forma de excitação externa, como calor, luz, radiação, ou uma combinação desses fatores. Uma variação desse esquema consiste em introduzir no sólido pesquisado quantidades controladas de espécies estranhas, espécies estas que apresentem alguma relação com o sólido matriz, seja uma relação de isotopia, isomorfismo cristalino, ou atuação como produto ou possível intermediário de reações verificadas por algum tipo de tratamento do sólido.

Os procedimentos normalmente empregados na preparação desses sólidos impuros, ditos dopados, variam de acordo com a finalidade e o tipo de distribuição que se deseja provocar, se um sólido homogeneamente dopado (caso ideal) ou apenas superficialmente ou, ainda, com presença do dopante apenas na região central de cada partícula formada. Via de regra, um procedimento de dopagem necessita ser desenvolvido e avaliado para cada caso, com resultados que variam em função da natureza química do hospedeiro e do dopante, e das condições físico-químicas do meio em que se dá a dopagem.

Os tratamentos subsequentes a que o sólido é submetido são, geralmente, determinados por algum tipo de interesse pré-existente, seja para estudo de reações paralelas na produção de radionuclídeos, seja no desenvolvimento de cristais especificamente voltados para aplicação em eletrônica (semicondutores) ou em sistemas ópticos de precisão, ou exista interesse em estabelecer paralelismo entre o comportamento de um dado sistema sólido e sistemas semelhantes, já estudados, com vistas a estabelecer mecanismos e interpretar fenômenos observados.

Este trabalho descreve a dopagem, recozimento e análise de um sistema sólido dopado: o  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$ .

## Objetivos

Este trabalho é dedicado ao estudo sistemático do recozimento, por transferência, provocado por aquecimento e/ou radiação, da forma  $^{51}\text{Cr(III)}$  a  $^{51}\text{Cr(VI)}$ , em cristais de sulfato de potássio.

Os estudos envolvem a medição das quantidades das diferentes espécies de cromo presentes nas amostras sólidas dopadas, recozidas e dissolvidas, com acompanhamento das reações de transferência sob diversas condições de recozimento, com o propósito de obter informações sobre as distintas etapas em que a transferência ocorre, sua extensão e os produtos finais.

A obtenção de resultados confiáveis somente se dá quando se dispõe de um método analítico que permita identificar e quantificar as espécies envolvidas. A pesquisa bibliográfica não possibilitou encontrar um método com essas características, aplicável ao sistema  $\text{K}_2\text{SO}_4/^{51}\text{Cr(III)}$ , o que trouxe, como imposição, um segundo objetivo: o desenvolvimento de um método analítico capaz de fornecer os dados necessários ao acompanhamento dos tratamentos desenvolvidos.

Como terceiro objetivo, este trabalho se propõe a determinar a influência do método de dopagem na preparação das amostras e o comportamento destas com o recozimento, revelando a dependência das reações observadas com relação à estrutura do sólido matriz e o ambiente das formas reagentes.

CAPÍTULO I

---

INTRODUÇÃO

Os estudos sobre o comportamento dos átomos de recuo podem ser conduzidos sobre sistemas químicos irradiados, originando defeitos que interagem com os fragmentos das reações quentes, ou podem ser simulados no uso de sistemas químicos dopados e submetidos a alguma forma de ativação física, produzindo reações termalizadas. Os sistemas dopados são muito utilizados em estudos de transferência e podem ser preparados pela adição de micro-quantidades de uma espécie radioativa a um sistema hospedeiro, de maneira controlada.

A partir de um caso ideal de dopagem, em que o dopante seria distribuído uniformemente por todo o volume do hospedeiro, é possível fazer aproximações práticas, com o radiotraçador presente de maneira heterogênea e espalhado por toda a extensão do cristal dopado, ou apenas presente superficialmente, com profundidade de penetração variável, de forma homogênea ou heterogênea. Os processos de dopagem mais comuns são citados abaixo:

a- Co-cristalização - trata-se de um processo de resfriamento de uma solução saturada (ou bastante concentrada) do hospedeiro em presença do dopante. As condições físico-químicas da operação e a ordem de adição dos reagentes devem ser escolhidas em função do tipo de dopagem desejado (cristais grandes ou pequenos, maior ou menor concentração de dopante na superfície dos cristais, oclusão ou não do dopante, etc.).

b- Co-precipitação - consiste na adição, sob condições controladas, de um agente dopante e um agente precipitante a uma solução do hospedeiro. As condições físico-químicas devem ser escolhidas com vistas à forma de dopagem que se deseja.



- c- Evaporação do solvente - uma solução do hospedeiro na presença do dopante é evaporada sob vácuo e/ou calor, com formação de cristais dopados superficial ou profundamente, em decorrência das condições de equilíbrio solução/cristal, o que é determinado pela escolha do solvente.
- d- Preparação estequiométrica - o sistema hospedeiro/dopante é sintetizado a partir de uma mistura de isótopos (sendo um deles radioativo) de uma das espécies químicas que constituem o hospedeiro, e cujo comportamento se deseja estudar. A distribuição da espécie radioativa no sólido estequiométrico é homogênea, fazendo parte do retículo. Pode ser empregado o mesmo elemento em dois estados de oxidação diferentes, ou em dois complexos com cargas diferentes. O sistema estequiométrico não constitui um caso real de dopagem, já que a forma dopante não é incorporada em nível de traço.
- e- Mistura mecânica - consiste na mistura de dois (ou mais) sólidos finamente divididos, por qualquer meio mecânico que permita obter um sistema homogêneo, pelo menos ao nível macroscópico. Este método permite uma falsa dopagem superficial, podendo ser usadas macro-quantidades do dopante.
- f- Implantação de partículas carregadas - pode ser produzida a implantação de espécies carregadas no cristal hospedeiro, às custas de muitos danos causados à estrutura do mesmo. Uma variação desse processo consiste na sobreposição de uma finíssima folha metálica aos cristais irradiados. A irradiação incide sobre a folha, arrancando átomos da mesma, que penetram os cristais e alojam-se intersticialmente.
- g- Irradiação com nêutrons - a re-cristalização de um sólido irradiado e dissolvido, em condições controladas, pode regenerar a estrutura do mesmo. Estudos com cromato de potássio /1, 5 / mostraram que o sólido obtido por re-cristalização pode

sofrer recozimento, em condições semelhantes às do sólido irradiado e não dissolvido.

## 2 - Recozimento

As reações de recozimento podem ser definidas como alterações na natureza e proporção das espécies químicas observadas num sólido submetido a um procedimento físico qualquer, como irradiação ou alteração de temperatura, entre outros. Essas reações nem sempre são imediatas e envolvem espécies intersticiais, portadoras de alguma forma de excitação, sendo fundamentalmente dependentes do meio e das condições em que a espécie reagente se encontra. As reações de recozimento devolvem um fragmento de uma reação de recuo à sua forma química anterior ao mesmo. Apesar disso, denomina-se reação de recozimento toda e qualquer etapa de uma sequência de reações que se processe num sólido onde haja fragmentos de uma reação originada por recuo nuclear ou presença de dopante.

O recozimento verificado para átomos dopantes é, em geral, similar ao que se dá com espécies de recuo, seja por irradiação ou aquecimento, pois o sólido deve apresentar, em ambas as situações, defeitos em sua matriz original, permitindo a reação termalizada do fragmento de recuo ou da espécie dopante da mesma forma, para as mesmas condições de ativação. São enumerados, a seguir, os tipos mais comuns de recozimento:

a- Recozimento térmico - efetuado por tratamento isotérmico ou isocrônico do sólido. O tratamento a temperatura constante permite a identificação de, pelo menos, duas evoluções distintas do processo com o tempo: inicialmente é possível a observação de reações rápidas, com a conversão acelerada dos fragmentos à forma inicial, no caso de recuo, passando, a se-

guir, a uma quase estabilização das concentrações das diferentes espécies. O recozimento isotérmico a diferentes temperaturas costuma conduzir a distintos níveis de estabilização dos sólidos estudados. O tratamento prévio das amostras no sentido da criação adicional de defeitos na matriz sólida implica em alteração dos valores de estabilização, característicos de cada temperatura. O tratamento a diferentes temperaturas, por tempo determinado, conduz a uma variação de concentrações não linearmente proporcional à temperatura, mas sempre crescente com esta. Isso evidencia a existência de mecanismos diferentes e paralelos a conduzir as reações de recozimento térmico.

b- Recozimento por radiação - foi a primeira forma de recozimento estudada, quando da conversão de Sb(III) em Sb(VI), durante a irradiação de  $\text{NH}_4\text{SbF}_6$  em reator nuclear /53/. Alguns processos de recozimento por radiação podem envolver etapas termo-ativadas, havendo, porém, recozimento por radiação em temperaturas muito baixas, como a do  $\text{N}_2$  líquido. O comportamento das espécies presentes no sólido é função da temperatura e da dose de radiação. O mecanismo mais aceito para este tipo de comportamento dos sólidos envolve uma espécie ativada, formada por efeito da radiação sobre a amostra, que iniciaria a reação de recozimento, frequentemente por ser termicamente ativada. Esse tipo de recozimento pode ser executado por meio de irradiação com fótons gama, elétrons ou partículas pesadas.

c- Recozimento por luz - o primeiro caso de recozimento por luz foi verificado por Herr /25/, em estudos sobre cloroerato(IV) de potássio. São passíveis deste tipo de recozimento os compostos transparentes, ao menos parcialmente, à luz, principalmente na região do UV. Resultados interessantes foram obtidos com fosfatos irradiados /12/, com conversão de P(I) a P(III), e de P(III) a hipofosfato e polifosfatos. As reações citadas costumam ocorrer em temperaturas superiores à do gelo seco,

por processos termicamente ativados. No caso mais geral, as reações provocadas por recozimento por luz apresentam comportamento análogo às obtidas por radiação.

d- Outros processos de recozimento - alguns casos de compostos cristalinos submetidos a compressão isotérmica ou isotrópica, à temperatura ambiente e pressões superiores a  $500 \text{ kg/cm}^2$ , têm sido verificados /4/. As ondas de choque de uma explosão, ou a compressão e o efeito térmico associado durante a trituração de um sólido, também podem produzir reações de recozimento. Alterações na estrutura cristalina, tais como mudança de fase, de estado de hidratação, ou qualquer mudança no arranjo dos átomos no cristal, podem levar os fragmentos de uma reação de recuo (ou espécies dopantes) a reagir, geralmente no sentido da regeneração da espécie-pai.

### 3 - Reações durante o recozimento

As reações que ocorrem durante o recozimento, seja em amostras irradiadas, seja em amostras dopadas, supõem alguns modelos diferentes de interpretação. Os mais ilustrativos são:

- a- Modelo da recombinação de pares correlatos /11/ - baseia-se na recombinação de pares átomo intersticial/vacância, em condições tais que um defeito no cristal permite a movimentação do átomo de recuo ou fragmento até uma vacância nas imediações. Uma modificação desse modelo /36/ admite a atração eletrostática como causa da aproximação átomo intersticial/vacância, em condições favorecidas pelo recozimento térmico.
- b- Modelo da re-cristalização da zona /24/ - admite a reorganização dos fragmentos existentes dentro de uma zona quente já resfriada, originada durante o recuo e mantida em estado meta-

estável até o recozimento, quando é ativada e são deflagradas as reações de reconstrução do retículo destruído, no sentido de fora para dentro da zona, explicando a estereoespecificidade das reações de recozimento.

- c- Modelo dos defeitos móveis /37/ - supõe a reação dos fragmentos de recuo com defeitos pré-existentes no cristal, ou gerados durante a termalização ou, ainda, gerados durante o recozimento. Esses defeitos ganhariam mobilidade durante o recozimento, deslocando-se em função do gradiente de potencial gerado pelo átomo de recuo, nas imediações de sua trajetória e posicionamento final no cristal. Este modelo explica, de forma razoável, a cinética observada para o recozimento térmico, de alto rendimento inicial e aparecimento de pseudo-platô, após algum tempo de recozimento. A existência do pseudo-platô seria decorrente do longo tempo necessário para a aproximação dos defeitos mais distantes no retículo afetado.
- d- Modelo das espécies eletrônicas móveis /17/ - baseia-se na alta mobilidade de elétrons, "buracos" e "excitons" no retículo cristalino. Essas espécies seriam aprisionadas nos defeitos existentes no cristal e liberadas durante o recozimento, quer num espectro contínuo de energias de ativação, quer numa sequência descontínua, de acordo com a existência de "armadilhas" com níveis distintos de energia. Devido à sua mobilidade, essas espécies atingiriam os átomos de recuo termalizados ao longo de todo o cristal, excitando-os e fazendo com que reagissem com fragmentos vizinhos. Este modelo é muito usado na explicação dos resultados obtidos por recozimento por radiação, podendo ser também aplicado ao recozimento térmico.

#### 4 - Recozimento por transferência

A primeira notícia sobre transferência de atividade em sólido dopado foi publicada em I 963 /27/, relatando a produção de radioiodato a partir de iodato de cálcio cristalino marcado com radioiodeto, por aquecimento. Desde então, muitos ânions oxigenados têm sido estudados quanto às suas propriedades de transferência em sólido, verificando-se ser a situação mais comum a obtenção de uma forma mais oxidada, a partir de uma forma reduzida da espécie ou fragmento ativo. Essa situação se repete, seja no caso de cristais dopados e aquecidos, seja no caso de sólidos irradiados e recozidos.

Uma característica interessante deste tipo de recozimento é a possibilidade de serem empregados dopantes de natureza química e nuclear diferentes das encontradas na matriz sólida, o que permite obter, por exemplo, espécie analisada como cromato ativo, tanto quando dopamos um sal de cromato inativo, como quando dopamos um sal de sulfato ou outro ânion oxigenado análogo com  $^{51}\text{Cr(III)}$  /31/.

É aceito /17/ que o mecanismo de transferência entre isótopos seja o mesmo de uma reação de recozimento térmico, acima de uma temperatura crítica. Abaixo dessa temperatura, porém, amostras previamente dopadas e irradiadas, de forma a produzir reações de recuo, apresentam recozimento preferencial dos fragmentos de recuo, praticamente não havendo transferência isotópica, o que implica no reconhecimento da existência de diferentes mecanismos para os dois tipos de reação.

O recozimento por transferência pode ser conduzido por mecanismos de troca isotópica, troca não isotópica, substituição, adição, dissociação ou combinação. O fato de um desses processos ser predominante num dado caso não significa que seja o único, podendo

haver encaminhamento paralelo ou combinado de mais de um processo simultâneo.

As reações de transferência podem ocorrer nos mais variados sistemas sólidos dopados ou que apresentem recuo, com diversos mecanismos propostos no sentido de explicar os produtos obtidos. Como ponto de partida, é necessário estabelecer o número de etapas em que a transferência acontece. No caso da incorporação de um único ligante o caminho mais indicado parece ser a reação numa única etapa, com a simples ruptura e reformação de uma ligação química. Bell e outros /10/, todavia, preferiram explicar a transferência de radiobrometo para o retículo de  $K_2ReCl_6$ , por recozimento térmico, por uma sequência de etapas. A experiência consistiu em tratar termicamente amostras de  $K_2ReCl_6/^*Br^-$ , tendo havido formação de  $K_2ReCl_5/^*Br$ . O mecanismo sugerido é o da formação de uma vacância no retículo do hospedeiro, que perde um  $Cl^-$ . Essa vacância é transferida de uma unidade a outra do retículo, até as imediações do radiobrometo intersticial, que penetra a vacância e se liga ao hospedeiro, reformando a ligação desfeita no início do processo.

Quanto às reações de transferência do átomo central, diversos mecanismos já foram propostos. Nath e outros /39/, estudando o sistema  $Co(dipy)_3^{3+}/^*Co(II)$ , com formação de  $^*Co(dipy)_3^{3+}$ , por recozimento térmico, desenvolveram um modelo de uma única etapa, em que o átomo intersticial do dopante (ou recuo) sofre excitação eletrônica ao receber um elétron (ou outra espécie de alta mobilidade) liberado pelo recozimento. Esse átomo sofre interação com o hospedeiro, com substituição simultânea do átomo central em suas ligações químicas com todos os ligantes.

Collins e outros /16/ sugeriram para o sistema  $CrO_4^{2-}/^*Cr(III)$  um mecanismo de múltiplas etapas, em que o  $^*Cr(III)$  intersticial sofre sucessivas reações de oxidação com "buracos", alterando gradativamente seu estado de oxidação, e assim permanecendo no

sólido. Com a dissolução, as formas (V) e (VI) do radiocromo reagem com o solvente (água), recebendo oxigênio e formando radiocromato.

Até o momento não há qualquer evidência experimental em favor de um ou de outro mecanismo, de maneira a permitir sua aceitação sem maior questionamento.

Em experiência mais recente, Collins e Collins /18/ obtiveram dados que permitem supor ser o mecanismo de múltiplas etapas o que realmente se verifica, ao estudarem os complexos hexatiocianatocromo(III)tetrahidrato de potássio, dopado com  $^{51}\text{Cr(III)}$ , e hexacianocobaltato(III) de potássio, dopado com  $^{57}\text{Co(II)}$ .

Os dois sistemas estudados mostraram formação dos intermediários previstos, desde as espécies neutras, passando pelas sucessivas formas deficientes em ligantes. Surpreendentemente, houve dificuldade na obtenção da espécie-pai, em ambos os casos. Trabalhos recentemente realizados no Laboratório de Radioquímica, sobre os dois últimos sistemas /41,33/, apresentaram novos dados que reforçam e confirmam o mecanismo de múltiplas etapas como o mais aceitável para as reações de transferência verificadas.

Mahieu e outros /38/ admitiram a reorientação das ligações de oxigênio junto ao radiocromo intersticial, em amostras de cromato de potássio dopadas com radiocromo(III) recozidas termicamente. Os autores observaram que, a cada átomo de Cr(VI) formado, correspondia a redução de outro à forma trivalente, mantendo-se a proporção entre as espécies. Isso os levou a excluir a possibilidade de oxidação por ação de "buracos" aceitadores de elétrons. Em lugar disso, a reorientação das ligações de oxigênio seria responsável pela formação de espécies poliméricas, também observadas, e permitiria a migração das ligações ao longo do cristal, compensando a baixa mobilidade dos átomos intersticiais no sólido /35/. A grande diferença de concentração entre as formas oxidada e reduzida deve favorecer a reorientação no sentido da oxidação do radiocromo(III).



## 5 - Alguns sistemas sólidos ilustrativos de transferência

O primeiro sólido estudado quanto à transferência foi o iodato de cálcio, marcado com radioiodeto /27/, preparado por co-cristalização, que evidenciou a formação de radioiodato por recozimento térmico. A preparação de sólidos dopados não isotopicamente deu em resultados semelhantes, casos como o perclorato de céσιο, dopado com radioiodeto, que apresentou formação de radioiodato e radioiodato de céσιο, por recozimento térmico /30/.

O cromato de potássio é, talvez, o sólido mais estudado no tocante às reações de recozimento. Cristais dopados com  $^{51}\text{Cr(III)}$ , por co-cristalização /8/, apresentaram reações de recozimento em nível semelhante ao verificado com cristais irradiados. Collins e outros /14/ prepararam amostras de  $\text{CrO}_4^{2-}/^{51}\text{Cr(III)}$ , submetendo alguns dos cristais a irradiação com nêutrons, obtendo mais  $^{51}\text{Cr(III)}$  por recuo. Alguns cristais não irradiados com nêutrons foram submetidos a irradiação gama em fonte de  $^{60}\text{Co}$ , o que gerou defeitos na rede cristalina do cromato, nos mesmos níveis dos existentes nos cristais irradiados com nêutrons. A comparação dos efeitos de recozimento e transferência isotópica em ambos os casos evidenciou produção similar de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  em temperaturas acima de  $150^\circ\text{C}$ . Na faixa de temperatura entre 0 e  $150^\circ\text{C}$  houve obtenção de maior quantidade de  $^{51}\text{Cr(VI)}$  na amostra irradiada com nêutrons. Esse comportamento foi atribuído à existência de um número grande de fragmentos produzido pelo recuo dos átomos de cromo que sofrem reação  $(n, \gamma)$ .

Dos diversos estudos feitos com  $\text{K}_2\text{CrO}_4/^{51}\text{Cr(III)}$  ficou clara a existência de diferentes espécies de  $\text{Cr(III)}$ , com distintos graus de polimerização, quando da preparação de amostras dopadas, ou devido ao recozimento gama das mesmas /7/. Essas espécies sofrem variação em suas quantidades relativas, mesmo sem variação na quantidade de  $\text{Cr(VI)}$ .

Andersen /6/ sugeriu que apenas as reações ocorridas durante a dissolução de amostras recozidas seriam responsáveis pela formação da espécie-pai, e que, no sólido, apenas espécies precursoras deveriam ser encontradas.

Estudos com cristais de  $\text{Co(III)(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  dopados superficialmente com  $^{57}\text{Co(II)}$  /40,13/ mostraram, por Espectroscopia de Emissão Mössbauer /3/, que o dopante penetra a rede cristalina do complexo, inserindo-se em sua estrutura durante o recozimento, numa evidência de reação de transferência. Ramshesh e outros /42,43/ repetiram o procedimento com acetilacetatos de Fe, Mn, Cr, Al e Co, trivalentes, dopados com  $^{57}\text{Co(II)}$ , e verificaram a ocorrência de transferência no sólido com o Fe e com o Mn, mas não com os demais.

Complexos de  $\text{Co(II)}$ ,  $\text{Co(III)}$  e  $\text{Ni(II)}$  com EDTA, dopados com  $^{60}\text{Co(II)}$  /29/, mostraram recozimento do  $\text{Co(II)}$  e transferência em temperaturas até  $60^\circ\text{C}$ , enquanto o  $\text{Co(III)}$  e o  $\text{Ni(II)}$  apresentaram reações de recozimento somente a temperaturas mais elevadas, com formação de  $^{60}\text{CoEDTA}^-$ , por oxidação.

Estudos efetuados sobre oxalatos complexos /44/ mostraram a transferência de ferro dopante, na forma de óxido hidratado, para a estrutura do tris(oxalato)ferrato(III) de potássio, após tratamento de compressão e aquecimento dos sólidos finamente pulverizados e misturados.

## 6 - Troca não isotópica

Como pode ser observado nos últimos parágrafos, o fenômeno de transferência de atividade pode ocorrer entre átomos de natureza química diferente. A troca não isotópica entre oxinato de cromo, dopado com cobalto, e entre oxinato de cobalto, dopado

com cromo /34/, foi estudada, verificando-se que a troca procede mais rapidamente, e em maior extensão, quando acontece em atmosfera de ar ou  $\text{CO}_2$ , em comparação com argônio ou vácuo. Esses resultados demonstram que pode haver influência do ambiente gasoso nos processos de recozimento e transferência.

Poucos pesquisadores dedicaram-se ao estudo de cristais de sulfato de potássio dopados com radiocromo. Khorana e Wiles /31/ verificaram a conversão de  $^{51}\text{Cr(III)}$  em  $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$  em amostras de sulfato, nitrato e iodato de potássio, por recozimento com radiação gama. O uso de luz UV foi eficiente no recozimento das amostras de nitrato e de iodato, mas com o sulfato somente surtiu efeito na região mais energética (1 850 Å). O recozimento térmico não apresentou resultado com o sulfato, embora funcionasse bem com as outras amostras. Os autores concluíram pela dependência da temperatura no tratamento com fótons, em etapas térmica e eletronicamente ativadas. A etapa foto-ativada seria uma reação de transferência de elétron, e a termo-ativada a movimentação de um átomo ou íon. A separação das formas III e VI do cromo foi feita em coluna de alumina, com remoção da forma cromato com solução de KOH 1 M. As diversas formas de Cr(III) não foram separadas.

Mahieu e outros /38/ doparam amostras de sulfato de potássio com  $^{51}\text{Cr(III)}$  e promoveram seu recozimento térmico, com aumento linear de temperatura. As curvas de recozimento obtidas mostraram que diversas reações se iniciam em temperaturas diferentes. A separação das formas III e VI do cromo foi feita por adsorção em alumina, com eluição do cromato em solução amoniacal pH 9, permanecendo o cromo trivalente na coluna.

Stamouli /46/ estudou a influência da radiação gama sobre cristais de sulfato de potássio dopados com  $^{51}\text{Cr(III)}$ , observando a formação de espécies analisadas como radiocromato. O rendimento da transferência mostrou-se crescente com a dose gama recebida

pelas amostras, com formação de pseudo-platô. O rendimento mostrou-se, também, dependente da temperatura de irradiação, em conformidade com Khorana e Wiles. O método analítico usado foi o mesmo adotado por Mahieu.

Posteriormente /47/, Stamouli promoveu o recozimento térmico do mesmo sistema dopado, não observando qualquer formação de radiocromato até 220 °C. Essas amostras, irradiadas com gama, apresentaram rendimento em radiocromato de 26,6 %. Submetidas a posterior tratamento isotérmico, a diferentes temperaturas, tiveram esse rendimento diminuído continuamente, com formação de pseudo-platô após quatro horas de aquecimento. A não transferência no sulfato de potássio não irradiado foi atribuída à grande energia de excitação necessária à promoção eletrônica, o que não seria conseguido termicamente. A redução do radiocromo oxidado durante a irradiação gama, quando do aquecimento, seria devida à interação com elétrons produzidos durante a irradiação, aprisionados nos defeitos existentes no cristal e termicamente liberados. O método de análise foi o mesmo usado na experiência anterior.

Em trabalho mais recente /48/, Stamouli investigou o recozimento por transferência em cristais de sulfato, cromato e iodato de potássio, dopados com  $^{51}\text{Cr(III)}$ , irradiados com fótons gama e recristalizados. Quanto ao sulfato, especificamente, notou não ocorrer formação adicional de radiocromato por aquecimento, com diminuição da quantidade do mesmo durante recozimento isotérmico, efeito que acentuou-se com o aumento da temperatura empregada. Em qualquer temperatura, contudo, manifestou-se a tendência de formação de pseudo-platôs, com a quase estabilização dos níveis de radiocromato. O mesmo tipo de efeito redutor foi observado para o iodato de potássio. Stamouli atribuiu tais ocorrências à ação de elétrons termicamente liberados, que interagiriam com as espécies de radiocromo, transformando espécies que seriam analisadas como radiocromato em outras, analisadas como formadas

por radiocromo trivalente. Esse efeito redutor não foi observado nas amostras de cromato de potássio, que apresentaram aumento na participação de Cr(VI), nas mesmas condições. Tais resultados foram interpretados como consequência de reações ocorridas durante a dissolução dos cristais. O método analítico empregado foi o mesmo dos trabalhos anteriores desenvolvidos pela pesquisadora.

## CAPÍTULO II

---

GENERALIDADES

## Generalidades

O método de detecção das espécies presentes nas amostras, usado em todo o transcorrer do trabalho experimental, foi o de contagem das emissões gama do  $^{51}\text{Cr}$ . Foi utilizado o contador gama monocanal, tipo modular, de componentes Brasele e Ortec, calibrado para detecção das emissões de 0,32 MeV do radiocromo. A figura 2.1 mostra um esquema sumarizado desse tipo de contador radioativo. A contagem das amostras eluídas foi feita diretamente nos tubos coletores das frações, introduzidos no poço do contador.

O recozimento térmico foi desenvolvido em forno elétrico com controle automático de temperatura, disponível no Laboratório de Radioquímica. As amostras foram acondicionadas em tubos de vidro, dispostos sobre uma navícula de metal colocada no ponto central do forno, junto ao termo-par, conforme a figura 2.2.

As irradiações gama foram feitas junto à bomba de cobalto do CENA, em Piracicaba. A figura 2.3 mostra, de forma pormenorizada, a fonte e o sistema de controle das instalações para irradiação das amostras submetidas às emissões gama do  $^{60}\text{Co}$  (1,17 e 1,33 MeV).

A título de ilustração, são mostradas, a seguir, algumas tabelas e figuras com as principais propriedades nucleares do radiocromo, assim como algumas características e propriedades físico-químicas do sulfato de potássio.

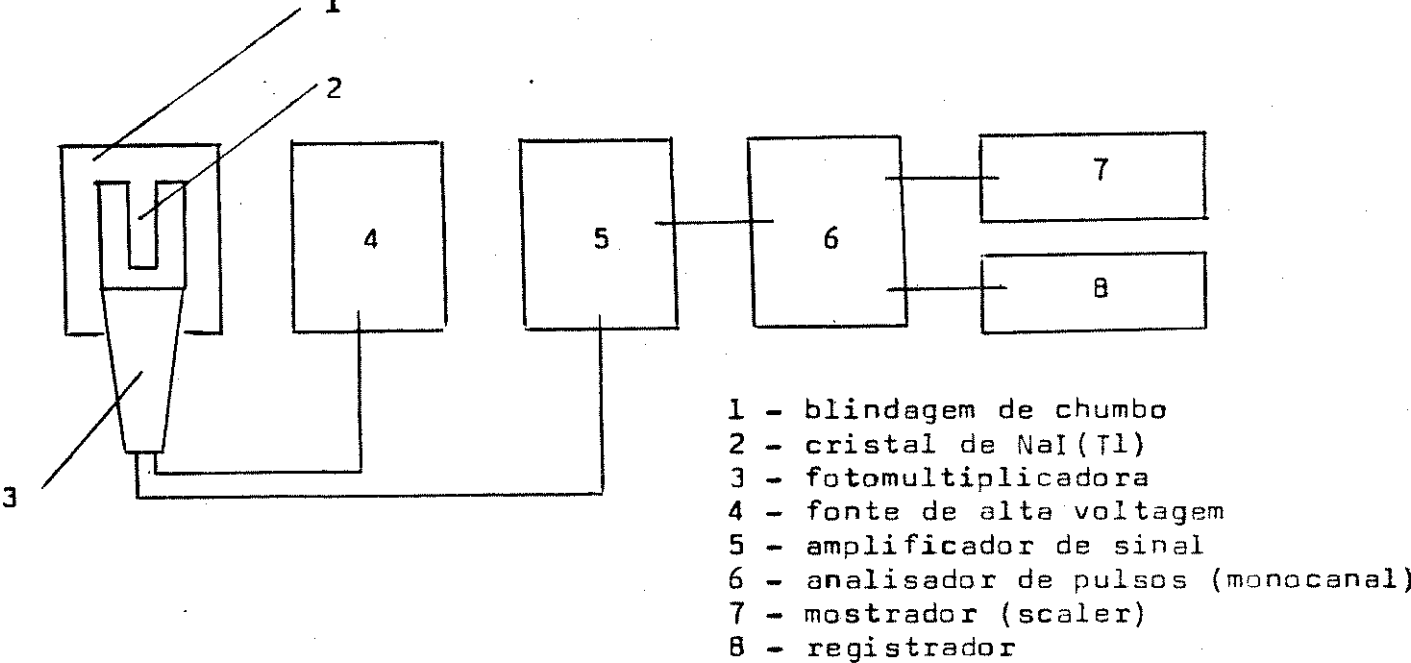


Figura 2.1 - Esquema do contador gama monocanal

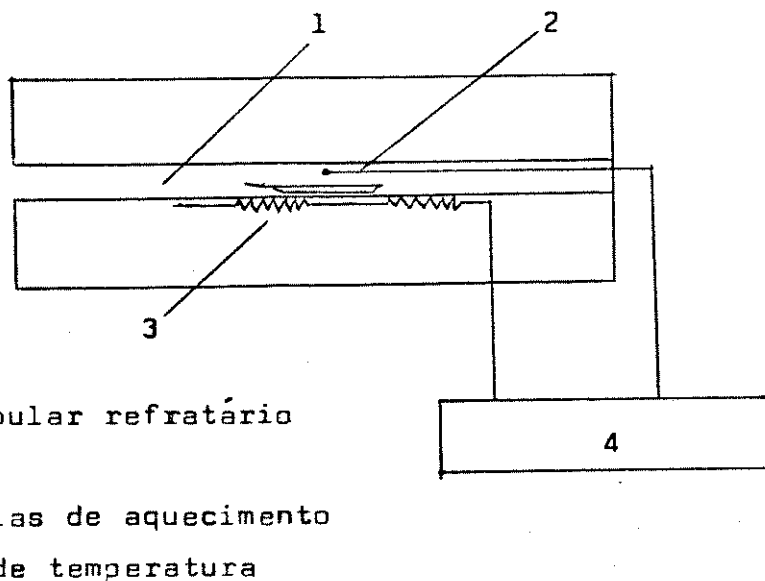


Figura 2.2 - Esquema do forno elétrico utilizado para recozimento térmico das amostras



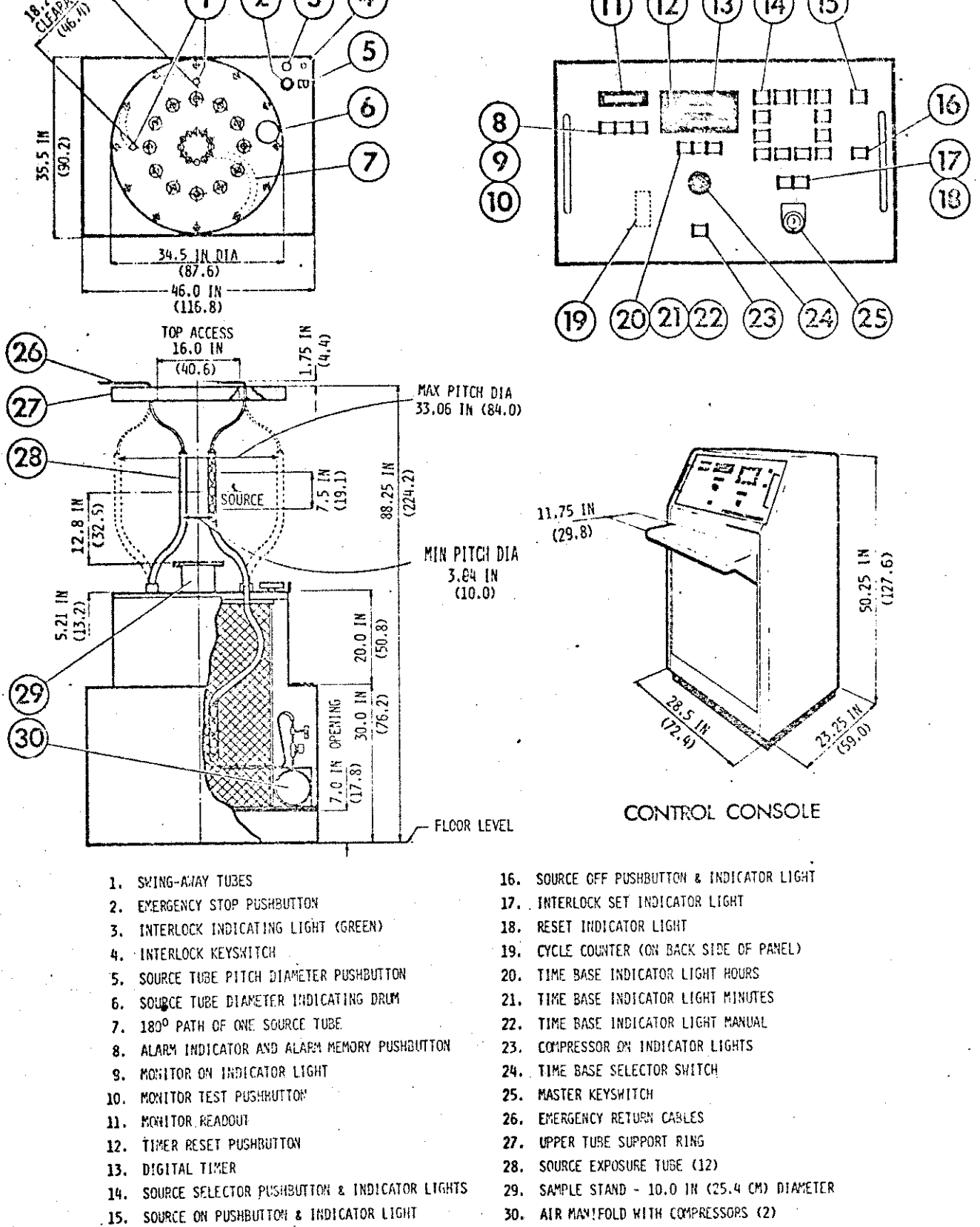


Figura 2.3 - Fonte e controles da bomba de cobalto utilizada para as irradiações gama

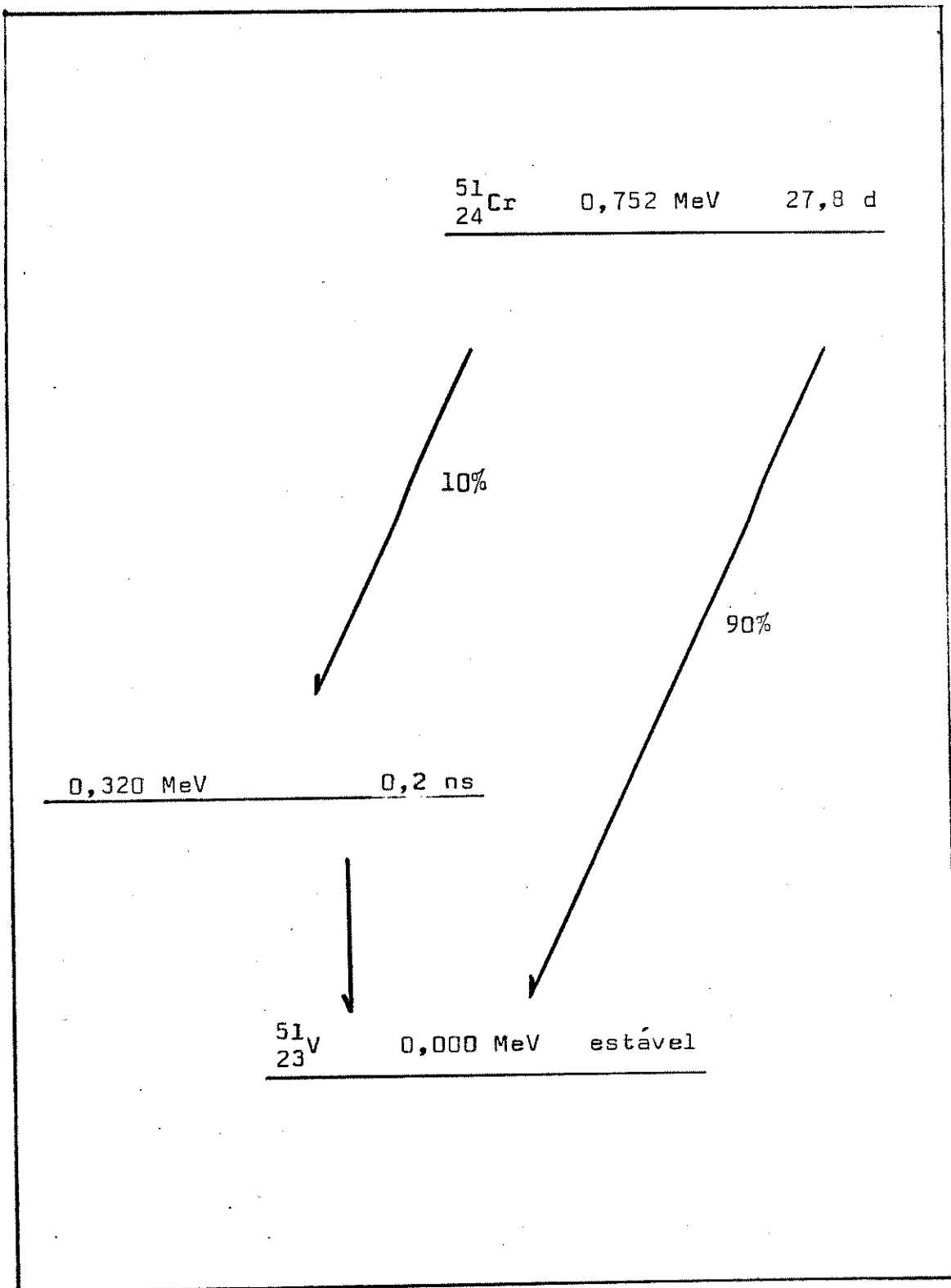


Figura 2.4 - Decaimento do  $^{51}\text{Cr}$  a vanádio /54/

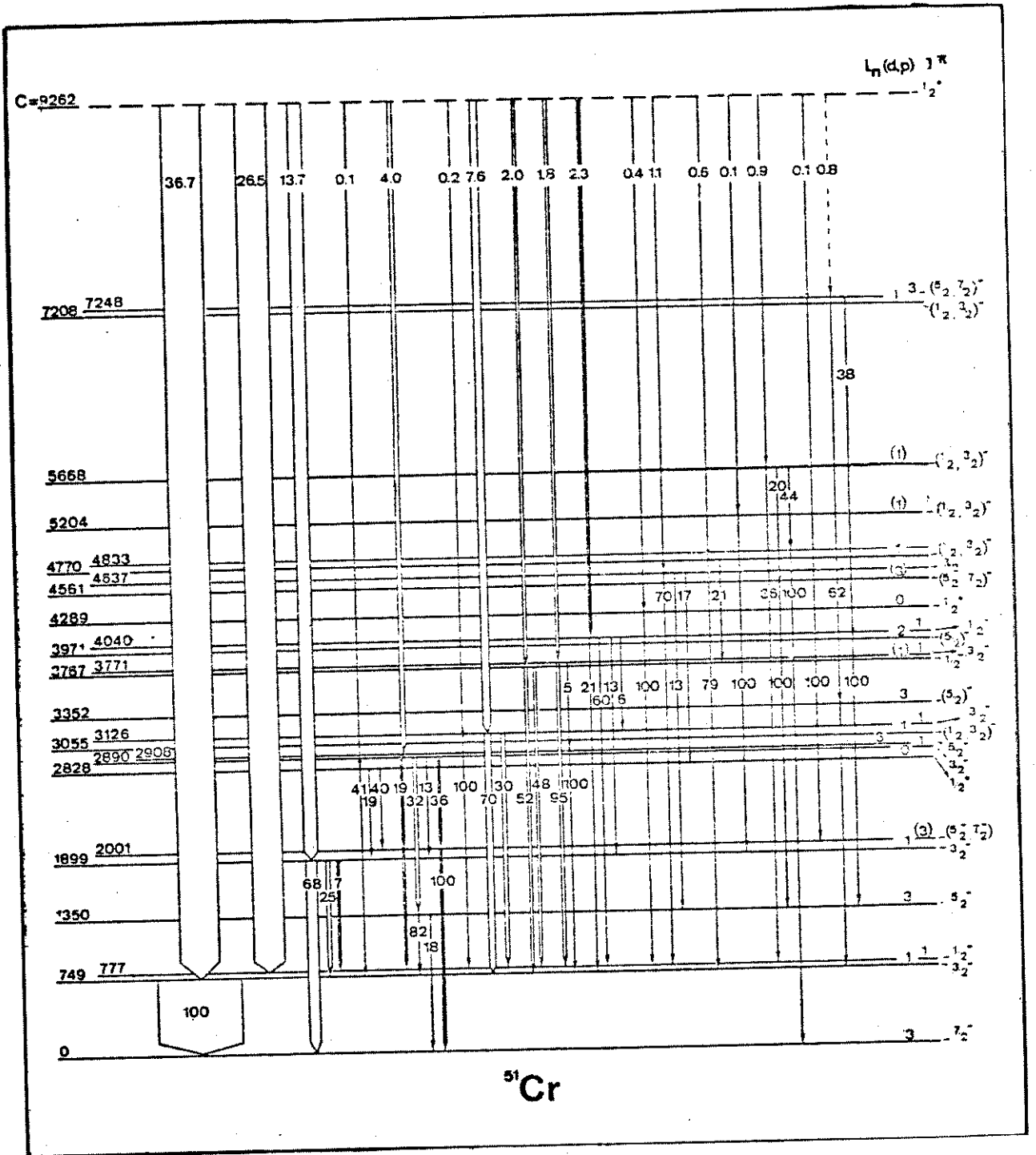


Figura 2.5 - Cascata gama de desexcitação do  $^{51}\text{Cr} / 32/$

Tabela 2.1 - Os isótopos do cromo: dados nucleares /52/

número de massa	% isotópica	seção de choque (barns)	modo de decaimento	meia-vida	energia máxima de decaimento (MeV)	núcleo formado por (n, $\gamma$ )
48	-	-	c e	21,6 h	1,66	-
49	-	-	$\beta^-$	42,0 m	2,928	-
50	4,35	15,9	est.	-	-	51
51	-	-	c e	27,7 d	0,751	-
52	83,79	0,76	est.	-	-	53
53	9,50	18,2	est.	-	-	54
54	2,34	0,36	est.	-	-	55
55	-	-	$\beta^-$	3,5 m	2,60	-
56	-	-	$\beta^-$	5,9 m	1,64	-

c e - captura eletrônica

Tabela 2.2 - Algumas propriedades físico-químicas do sulfato de potássio /56/

---

Fórmula molecular	$K_2SO_4$
Peso molecular	174,27
Ponto de fusão	1 069 °C (transição a 588 °C)
Ponto de ebulição	1 689 °C
Densidade relativa	2 662
Calor de fusão	46,4 cal/g
Solubilidade em água a 25 °C	120 g/l
Estrutura cristalina	rômbico ou hexaédrico
Energia de dissociação da ligação S—O	124,69 kcal/mol
Geometria molecular	tetraédrico

---

CAPÍTULO III

---

DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO

## Desenvolvimento do método analítico

O método analítico tradicionalmente empregado na separação das espécies geradas na dopagem e nos tratamentos térmico e radio-lítico do sistema  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$  tem sido o de adsorção em colunas de alumina / 8 /, que permite a separação cromatográfica das formas VI e III do cromo, não possibilitando qualquer distinção entre as diferentes espécies de  $Cr(III)$ .

Collins e colaboradores / 1 / desenvolveram um método cromatográfico, à base de resina de troca iônica em colunas de baixa pressão, que permite a separação das formas monômero, dímero e polímero de  $Cr(III)$ , além do  $Cr(VI)$ . Esse método foi usado de forma satisfatória no estudo do sistema  $K_2CrO_4/^{51}Cr(III)$  / 7 /, tendo sido adaptado com sucesso a outros sistemas sólidos dopados, como  $K_2Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O/^{51}Cr(III)$  / 33 /. A tabela 3.1 mostra os eluentes e as espécies separadas por este método.

Com base na literatura, é possível tomar conhecimento de inúmeras espécies complexas originadas em soluções diluídas de  $Cr(III)$  na presença de sulfato / 22 /. A separação dessas espécies foi tentada, neste trabalho, a partir de algumas alterações no método de troca iônica. As figuras 3.1 a 3.4 mostram o resultado da aplicação de um método derivado, ao qual foi incorporado o eluente  $HClO_4$  1,0 M, aplicado a amostras de  $^{51}CrCl_3$ ,  $^{51}Cr(ClO_4)_3$ ,  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$  preparado por co-precipitação com metanol (\*), e  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$  recozido termicamente. A inclusão do eluente extra teve como objetivo tentar a eluição de espécies de carga entre 0 e 3+ / 20 /, eventualmente presentes. No caso da amostra de  $^{51}CrCl_3$ , o pico observado com esse eluente pode ser

---

(\*) No Capítulo IV são descritos os métodos de dopagem usados neste trabalho.

---

atribuído às espécies  $\text{CrCl}^{2+}$  e  $\text{CrCl}_2^+$ , já identificadas na literatura /23/. Com a transformação do radiocromo da forma cloreto para perclorato, este pico desapareceu, incorporando-se sua atividade ao pico do monômero. As amostras de sulfato dopado e recozido quase não apresentaram atividade eluída com  $\text{HClO}_4$  1,0 M, e o formato achatado dos picos permite supor uma lenta eluição do monômero. As eluições com ácido 0,05 M deram origem à formação de dois picos, sendo o primeiro correspondente ao Cr(VI), e o segundo a algum complexo de Cr(III).

Com a substituição do eluente  $\text{HClO}_4$  0,05 M por outros dois,  $\text{HClO}_4$  0,01 e 0,1 M, como mostrado nas figuras 3.5 a 3.8, os comportamentos das amostras de cloreto e perclorato de radiocromo não sofreram qualquer mudança (não houve desmembramento do pico anteriormente obtido com ácido 0,1 M, para a amostra de cloreto, o que indica ser ele devido apenas ao  $\text{CrCl}^{2+}$  /23/), enquanto as amostras de sulfato dopado e recozido exibiram desmembramento do pico duplo, com eluição do Cr(VI) com o ácido 0,01 M, e do complexo com o ácido 0,1 M.

A introdução de novos eluentes, a saber: solução amoniacal (pH 10) e água (pH ~ 6), conforme ilustrado nas figuras 3.9 e 3.10, trouxe uma nova distribuição percentual das espécies, que pode ser atribuída à destruição de complexos de Cr(III) com sulfato /51/, que passam a ser eluídos nas formas de monômero, dímero ou polímero. O eluente alcalino remove da coluna o Cr(VI), presumivelmente a única espécie aniônica radiomarcada presente em tais condições. O ácido 0,1 M elui um (ou mais) complexo(s) de carga 1+.

Este método foi confrontado com Cromatografia em Papel, com o uso de tiras de papel Whatman nº 1, de 2 X 10 cm, pré-saturadas por uma hora. A fase móvel empregada foi  $\text{H}_2\text{O} : \text{EtOH} : \text{NH}_3$  concentrado (d = 0,91), na proporção 5 : 3 : 1 /54/. A figura 3.11 mostra os resultados obtidos quando da aplicação de amostras de



$^{51}\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ , com e sem carregador,  $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ , também com e sem carregador, e amostras de  $\text{K}_2\text{SO}_4/^{51}\text{Cr}(\text{III})$  com e sem recozimento térmico, previamente dissolvidas em água. Todas as amostras foram aplicadas com capilares de vidro, em bandas. Após as corridas, as tiras de papel foram secadas sob fluxo de ar frio, cortadas em tiras de 1,0 cm de largura e contadas.

A comparação das distribuições percentuais das espécies radio-marcadas separadas por Cromatografia em Coluna, com dissolução alcalina, e por Cromatografia em Papel, revela excelente concordância no que diz respeito à soma de  $\text{Cr}(\text{VI})$  e complexo(s) de carga 1+, por um lado, e de monômero, dímero e polímero, por outro.

Após os testes realizados, o método analítico pode ser estabelecido em função de duas sequências de eluições, sobre duas porções de uma mesma amostra sólida, a partir de dissolução em meio ácido 0,01 M, e em meio amoniacal pH 10. As tabelas 3.1 a 3.3 mostram as espécies eluídas a partir de cada sequência e a maneira de calcular a porcentagem de cada espécie.

A comparação direta dos cromatogramas (e distribuição percentual das espécies) das figuras 3.7 a 3.10 permite observar a diminuição relativa do pico eluído com ácido 0,1 M, quando da dissolução alcalina, correspondendo à destruição de uma espécie pela solução amoniacal, enquanto outra espécie de mesma carga parece não ser afetada. Essas formas químicas devem corresponder aos complexos descritos por Fogel /22/, sendo um de esfera interna e outro de esfera externa. Doravante, serão aqui referidos como CCE (complexo catiônico estável) e CCI (complexo catiônico instável). A estabilidade aludida é referente à dissolução em meio amoniacal.

Os cromatogramas mostrados nas figuras 3.1 a 3.10 foram obtidos por coleção fracionada dos eluídos, em porções de 1,0 ml, em tubos de contagem. A contagem gama foi conduzida simultaneamente à eluição das amostras, sendo substituído o eluente sempre que

se obtinham sucessivas contagens próximas do nível de ruído de fundo, já descontado nos cromatogramas. Em todos os casos foi usada resina catiônica AG 50W-X8, mesh 100-200, na forma  $H^+$ , com leito de 2,0 cm (~0,5 ml) em coluna de vidro, à pressão atmosférica. A resina fora pré-tratada contra eventuais sítios redutores /15/, em vista da concentração extremamente baixa das espécies radiomarcadas, e mantida sob baixa temperatura em água destilada até o momento de ser transferida para a coluna.

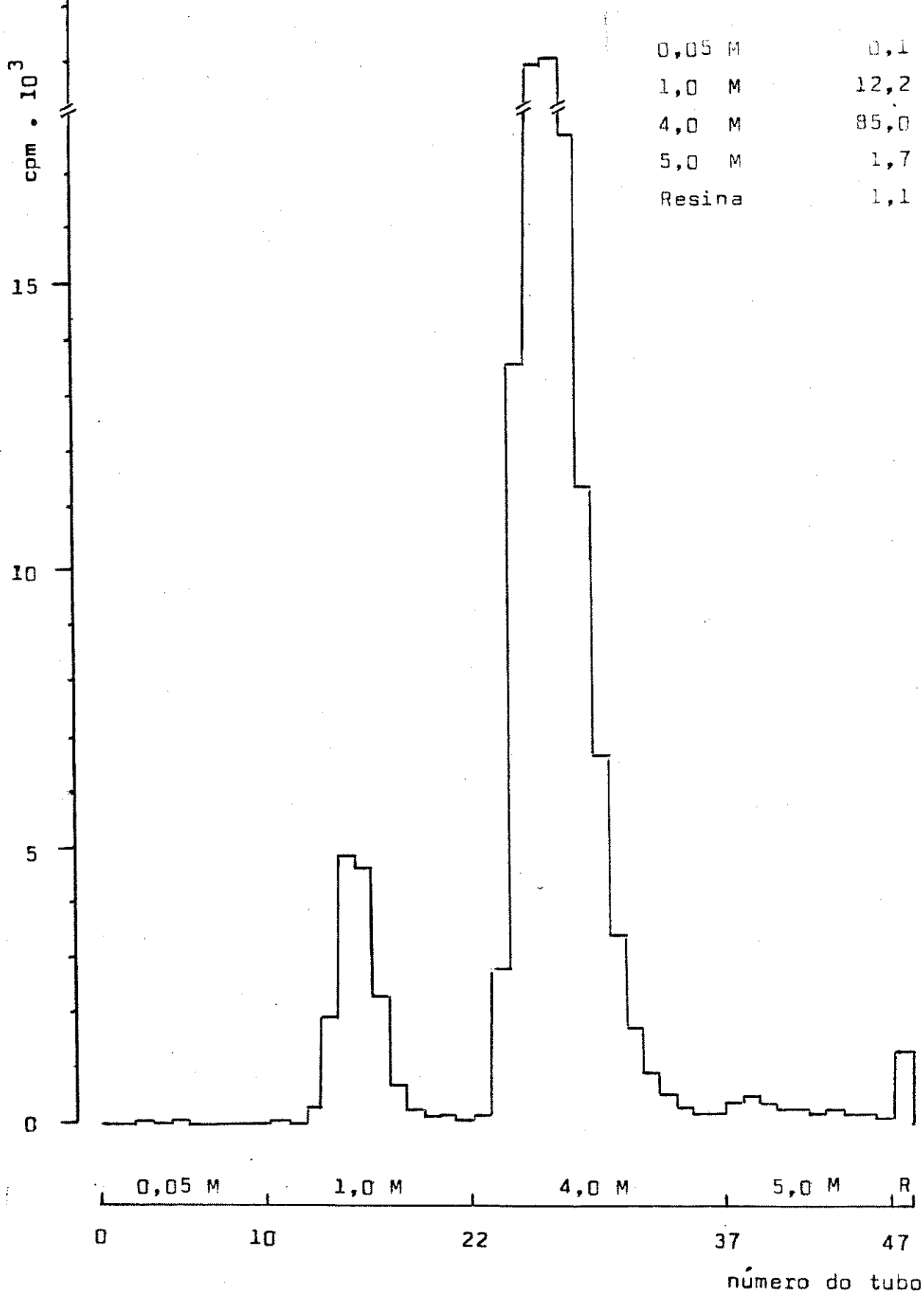


Figura 3.1 -- Aplicação do método original de troca iônica (modificado) / 1 / a amostra de  $^{51}\text{CrCl}_3$

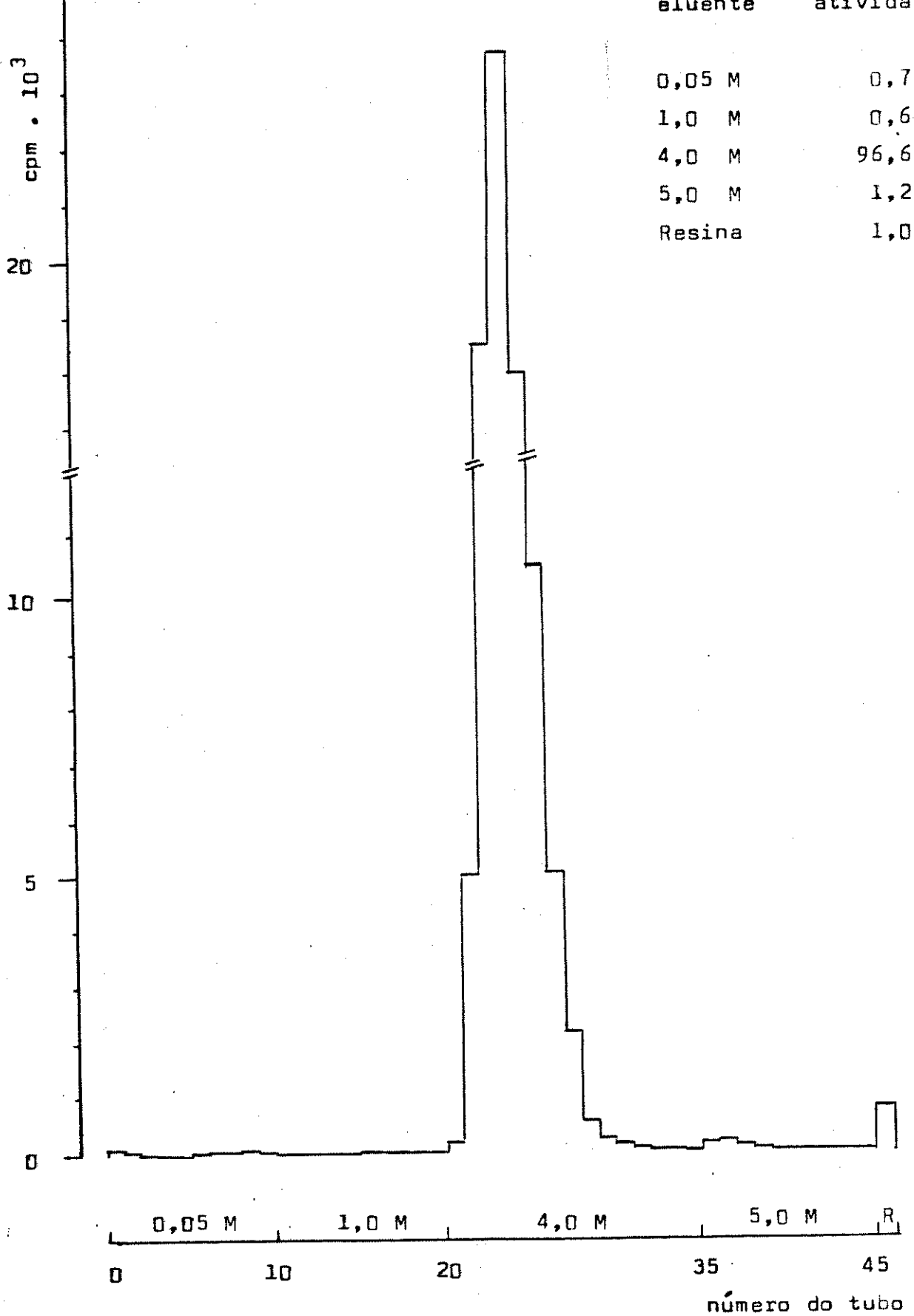


Figura 3.2 - Aplicação do método original de troca iônica (modificado) /1/ a amostra de  $^{51}\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$

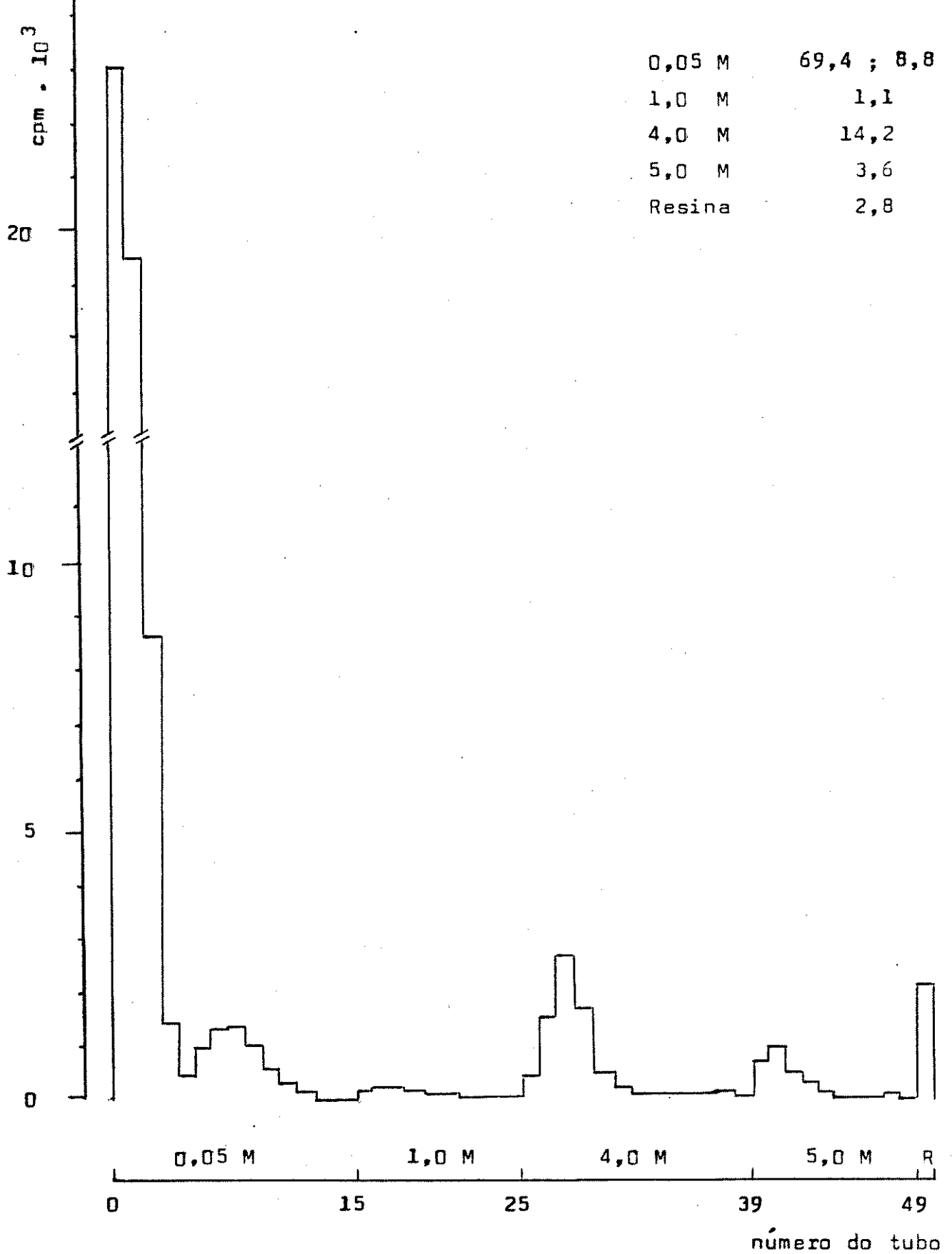


Figura 3.3 - Aplicação do método original de troca iônica (modificado) /1/ a amostra de  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$

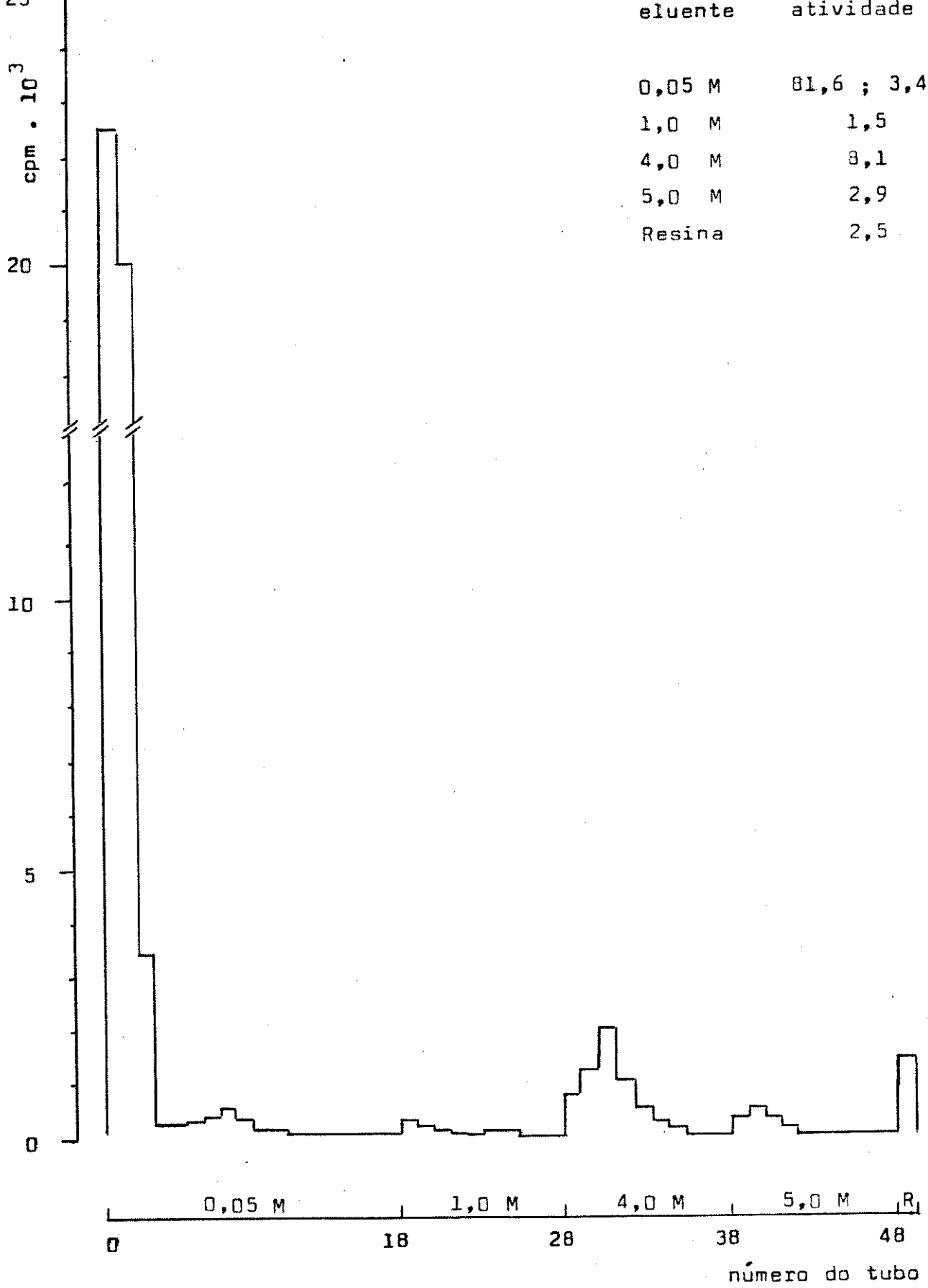


Figura 3.4 - Aplicação do método original de troca iônica (modificado) /1/ a amostra de  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$  recozida termicamente (uma hora a  $500^{\circ}C$ )

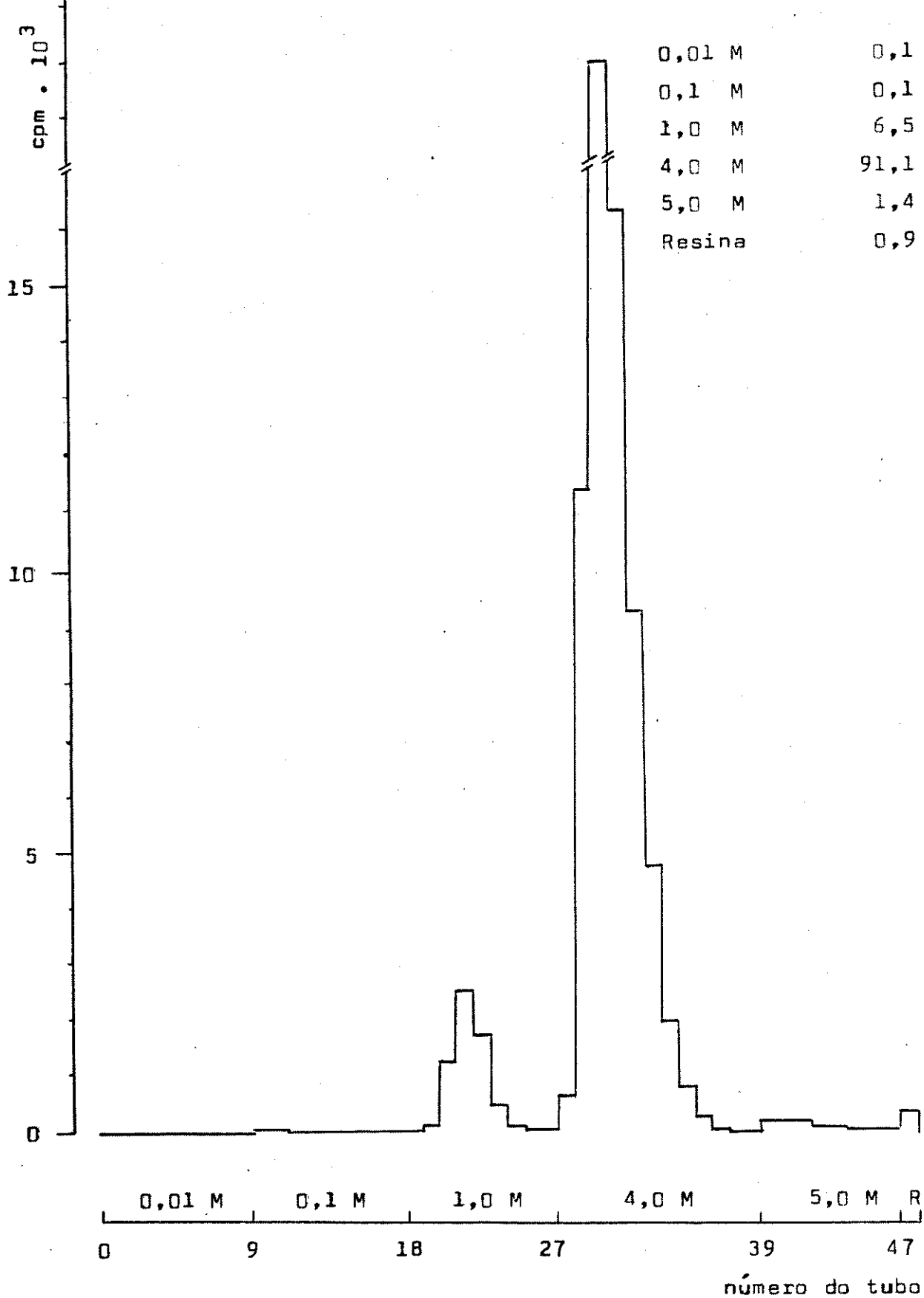


Figura 3.5 - Aplicação do método de troca iônica desenvolvido, com dissolução ácida, a amostra de  $^{51}\text{CrCl}_3$

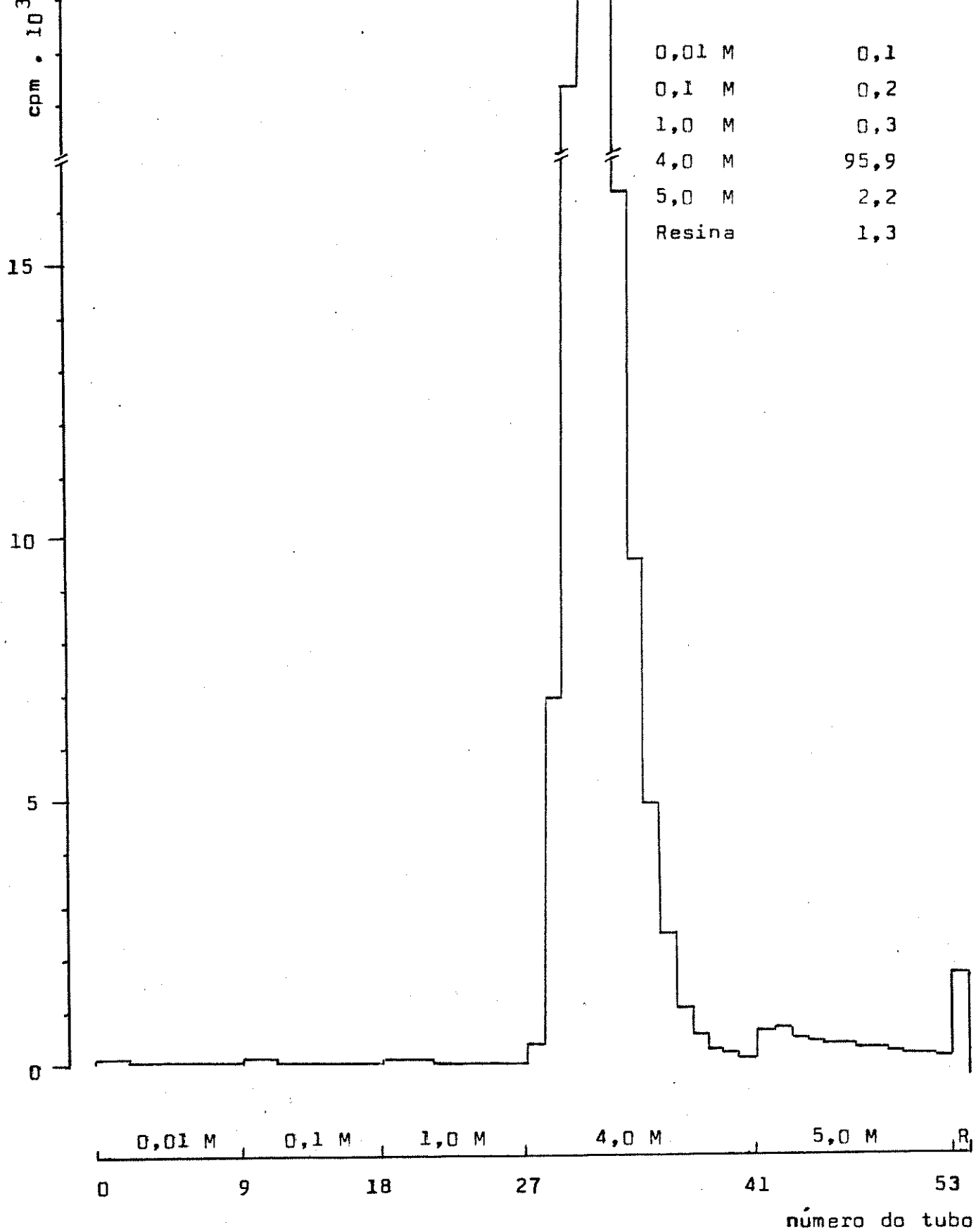


Figura 3.6 - Aplicação do método de troca iônica desenvolvido, com dissolução ácida, a amostra de  $^{51}\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$



eluente	atividade
0,01 M	67,2
0,1 M	11,2
1,0 M	0,8
4,0 M	15,1
5,0 M	2,6
Resina	3,1

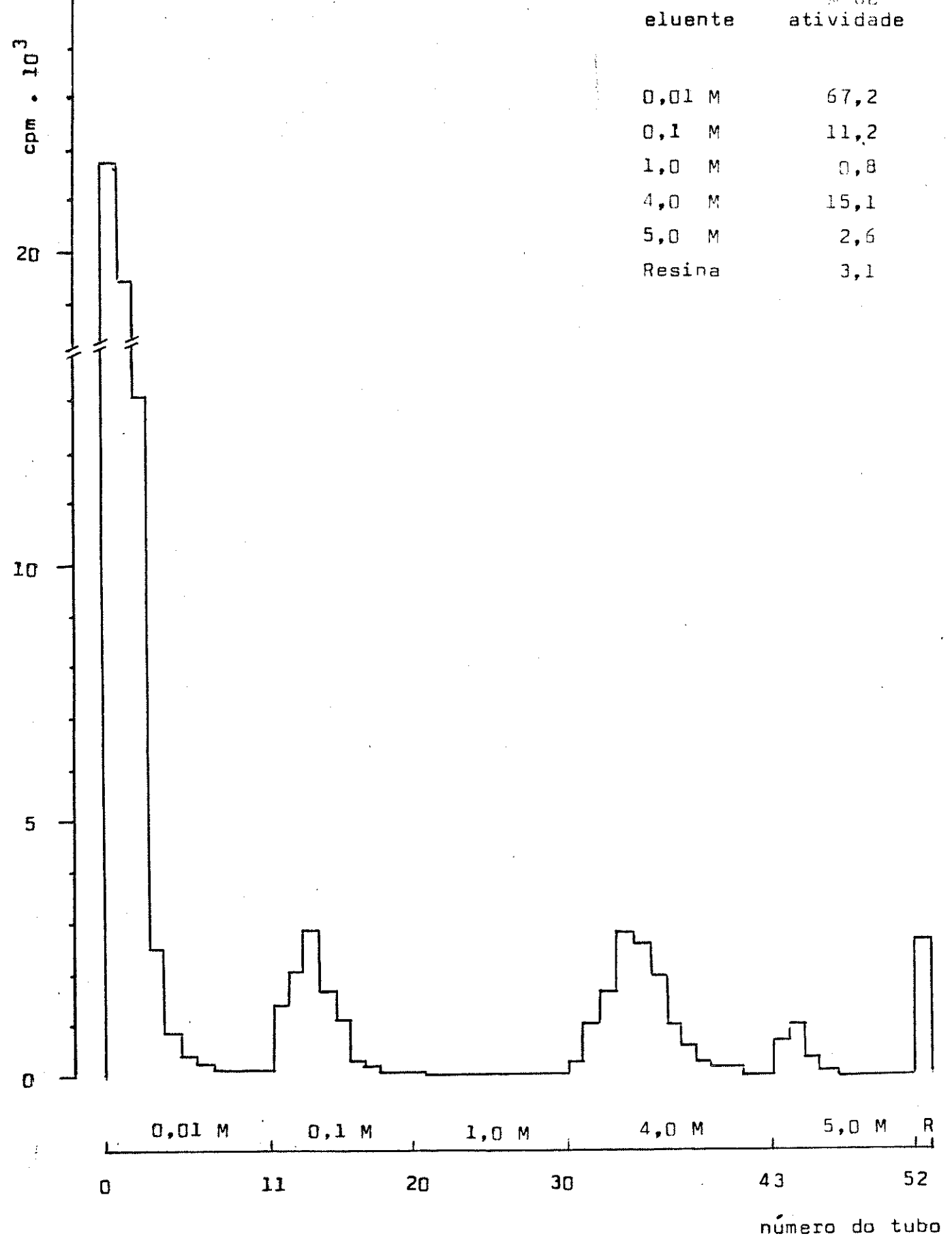


Figura 3.7 - Aplicação do método de troca iônica desenvolvido, com dissolução ácida, a amostra de  $\text{K}_2\text{SO}_4/^{51}\text{Cr(III)}$

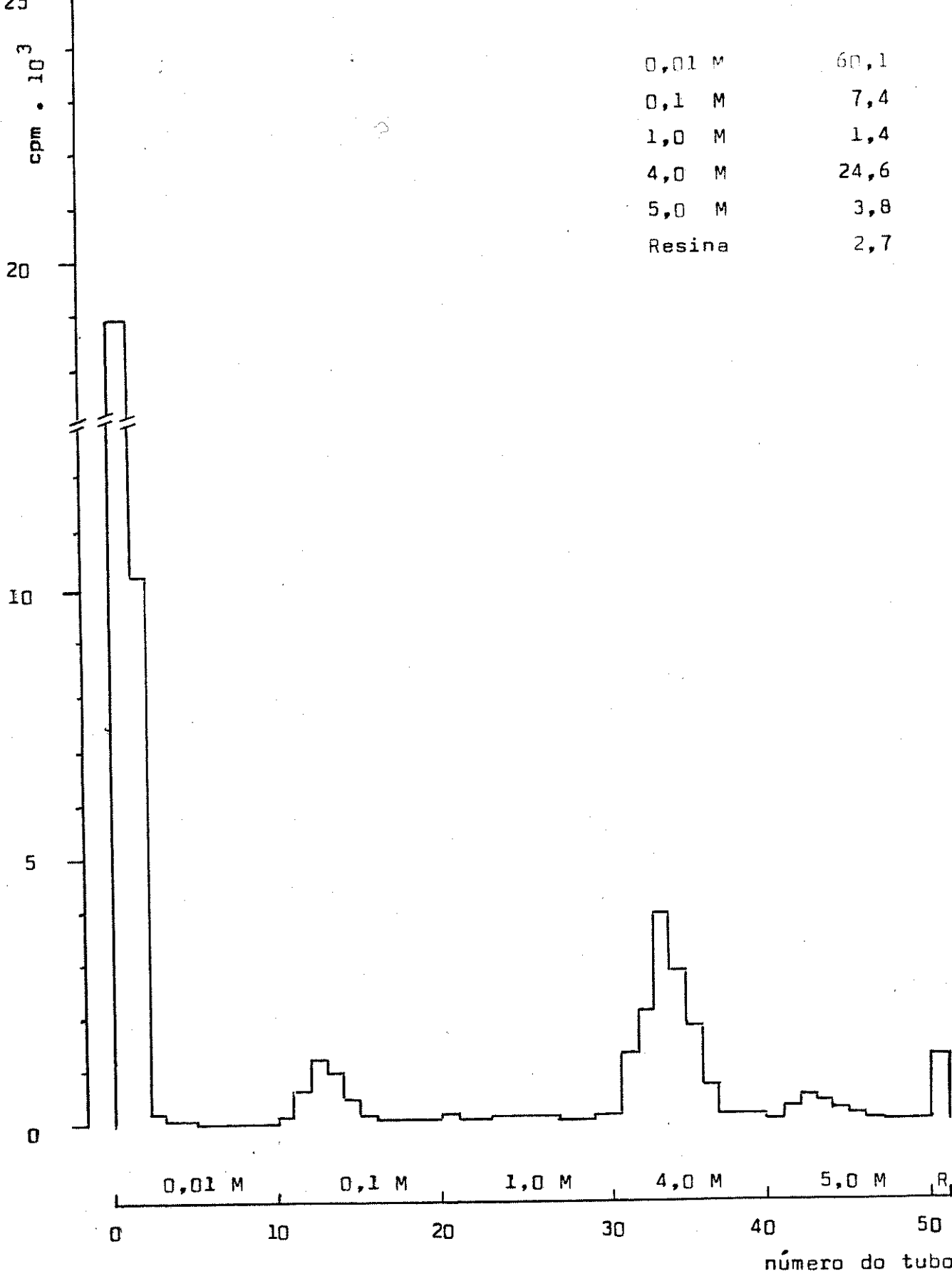


Figura 3.8 - Aplicação do método de troca iônica desenvolvido, com dissolução ácida, a amostra de  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$  recozida termicamente (uma hora a  $300^{\circ}C$ )

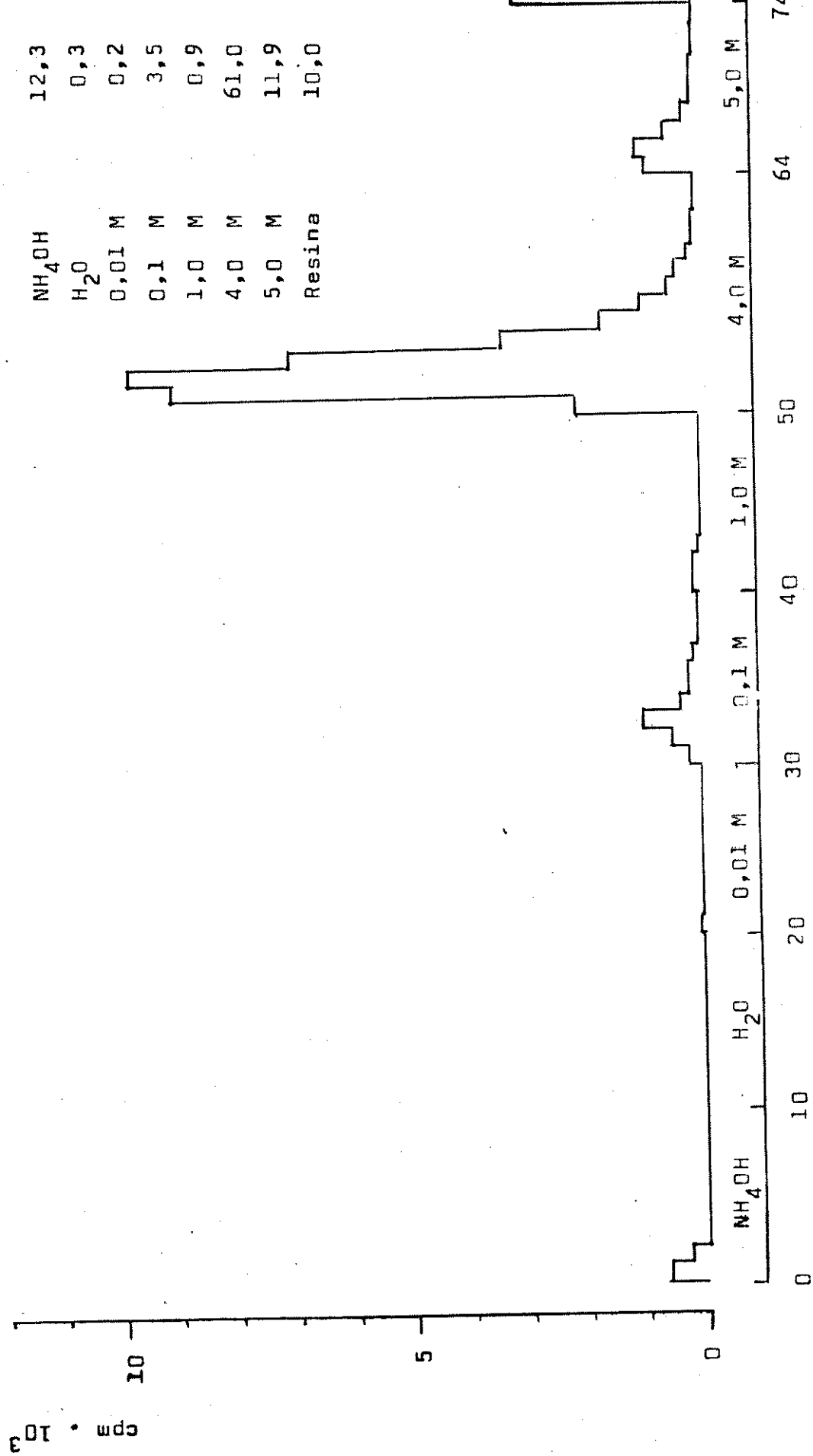


Figura 3.9 - Aplicação do método de troca iônica desenvolvido, com dissolução básica, a amostra de  $K_2SO_4 / {}^{51}Cr(III)$

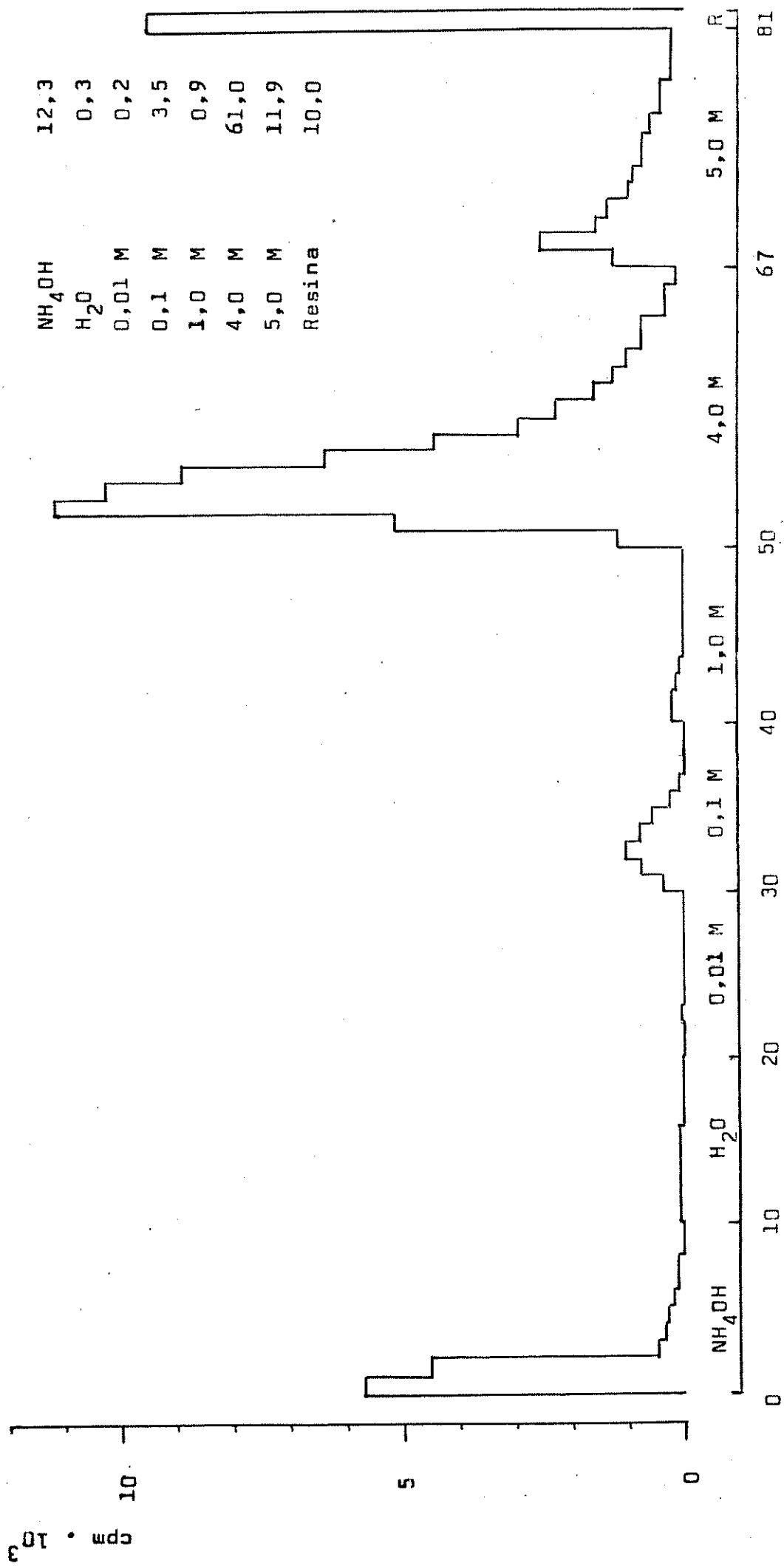


Figura 3.10 - Aplicação do método de troca iônica desenvolvido, com dissolução básica, a amostra de  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$  recozida termicamente (uma hora a  $300^{\circ}C$ )

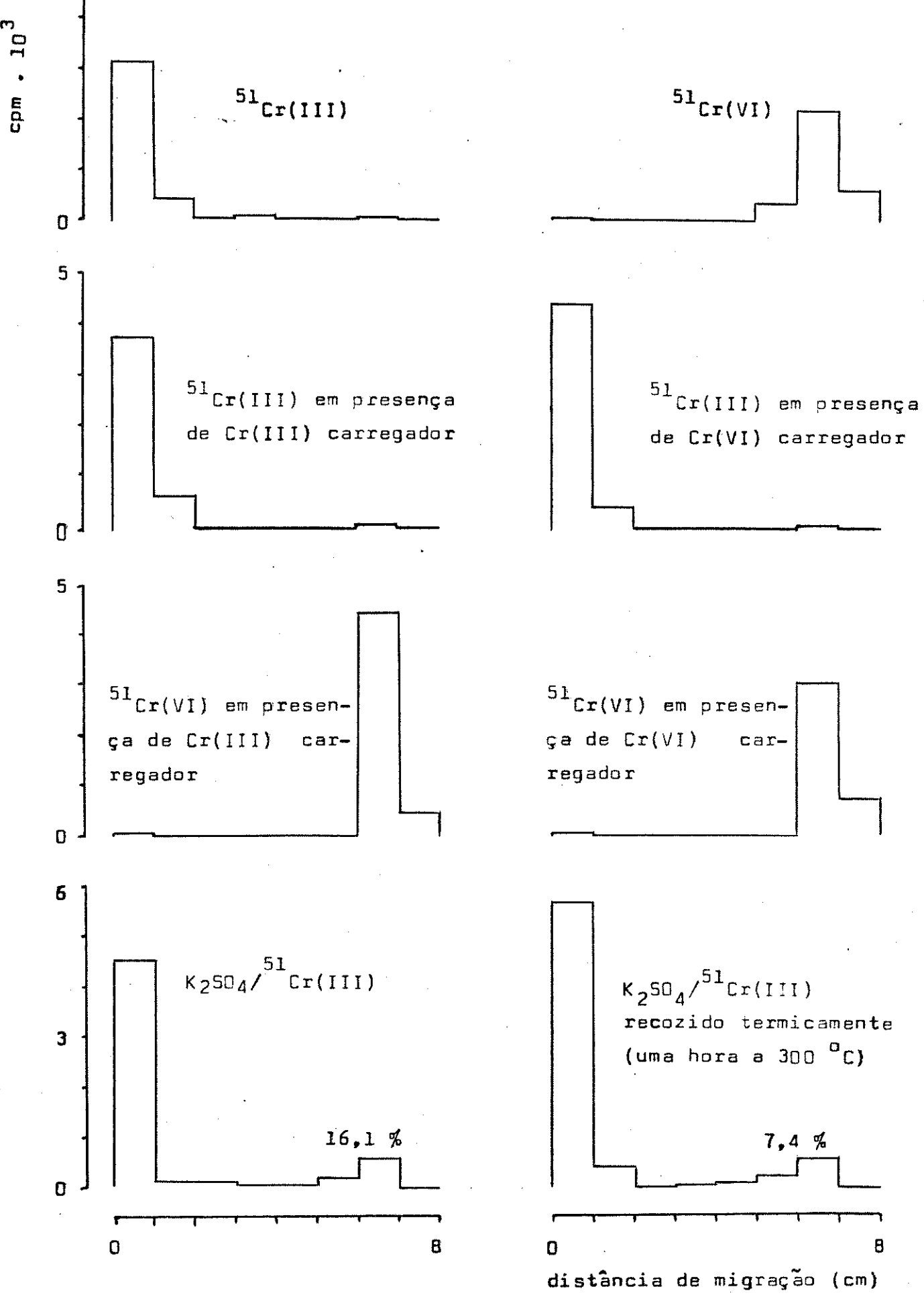


Figura 3.11 - Cromatografia em papel de espécies contendo  $^{51}\text{Cr} / 54/$

Tabela 3.1 - Eluentes e espécies separadas pelo método original de troca iônica /1/

eluente	pH	espécie eluída	carga
HClO <sub>4</sub> 0,05 M	1,6	Cr(VI)	2-
HClO <sub>4</sub> 4,0 M	-	Cr(III) monômero	3+
HCl 5,0 M	-	Cr(III) dímero	4+
Resina	-	Cr(III) polímero	n+

Tabela 3.2 - Eluentes e espécies separadas pelas sequências analíticas desenvolvidas

eluição	eluente	pH	volume (ml)	espécie(s) eluída(s)	carga	
dissolução ácida	a1	HClO <sub>4</sub> 0,01 M	2,0	7,0	Cr(VI) e complexos aniônicos de Cr(III)	2-; n-
	a2	HClO <sub>4</sub> 0,1 M	1,0	7,0	CCE + CCI	1+
	R1	Resina	-	-	Cr(III) não complexado	3+
dissolução básica	b1	NH <sub>4</sub> OH dil.	10	4,0	Cr(VI)	2-
		H <sub>2</sub> O dest.	~6	3,0	-	-
	b2	HClO <sub>4</sub> 0,1 M	1,0	7,0	CCE	1+
	b3	HClO <sub>4</sub> 4,0 M	-	14,0	Cr(III) monômero	3+
	b4	HCl 5,0 M	-	14,0	Cr(III) dímero	4+
	R2	Resina	-	-	Cr(III) polímero	n+

Tabela 3.3 - Cálculo da porcentagem de cada espécie eluída a partir da porcentagem de atividade em cada eluição

espécie química	sigla (*)	cálculo
Cr(VI)	Cr(VI)	b1
Cr(III) monômero total	M <sub>t</sub>	b2 + b3
Complexos aniônicos de Cr(III)	CA	a1 - b1
Cr(III) não complexado com SO <sub>4</sub> <sup>-</sup>	III <sub>nc</sub>	R1
Complexo catiônico de Cr(III), estável em solução amoniacal	CCE	b2
Complexo catiônico de Cr(III), instável em solução amoniacal	CCI	a2 - b2
Cr(III) dímero	D	b4
Cr(III) polímero	P	R2

(\*) As siglas adotadas tem por objetivo simplificar a notação correspondente a cada forma química, podendo representar uma espécie ou um conjunto de espécies não identificadas por não serem separáveis pelo método analítico usado.

Obs.: Cada átomo de cromo é contado duas vezes, já que a mesma amostra de sólido dopado é subdividida e submetida a duas sequências de eluições. Assim sendo, a soma das porcentagens de todas as espécies deve ser 200 %. O Cr(VI) é eluído como tal nas duas sequências, enquanto o Cr(III) é eluído ora em função de seu estado de complexação (dissolução em meio ácido), ora em função de seu grau de polimerização (dissolução em meio amoniacal).

## CAPÍTULO IV

---

### DESENVOLVIMENTO DOS MÉTODOS DE DOPAGEM



## Desenvolvimento dos métodos de dopagem

Foram desenvolvidos dois métodos de dopagem, a partir de testes que determinaram os reagentes e condições ideais para se conseguirem alto rendimento e alta participação da forma monômero.

### 1 - Dopagem por co-precipitação

O metanol tem sido usado na dopagem por co-precipitação de cromato de potássio /7/ com bastante sucesso. Um teste preliminar (amostras preparadas para desenvolvimento do método analítico) permitiu concluir por sua aplicabilidade, sem maiores dificuldades, ao sistema  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$ . As condições ótimas de co-precipitação foram determinadas a partir de algumas sequências de dopagem, esquematizadas abaixo, cujos resultados são mostrados na tabela 4.1. Todos os testes foram executados com o uso de uma solução saturada de  $K_2SO_4$  em água, à temperatura ambiente ( $\sim 22^\circ C$ ), mantida sob agitação magnética constante. A solução de dopante empregada consistiu em  $^{51}Cr(ClO_4)_3$  dissolvido em  $HClO_4$  0,01 M. As variações testadas foram:

- 1- 2,0 ml de metanol foram gotejados lentamente sobre 2,0 ml de solução de sulfato, contendo algumas gotículas de dopante;
- 2- 2,0 ml de metanol, contendo algumas gotículas de dopante, foram gotejados lentamente sobre 2,0 ml de solução de sulfato;
- 3- 2,0 ml de metanol foram derramados bruscamente sobre 2,0 ml de solução de sulfato, contendo algumas gotículas de dopante;
- 4- 2,0 ml de metanol, contendo algumas gotículas de dopante, foram derramados bruscamente sobre 2,0 ml de solução de sulfato.

Após a formação de precipitado, as amostras foram centrifugadas e separadas dos sobrenadantes. Os precipitados foram lavados com 2,0 ml de metanol, por agitação, sendo novamente centrifugados, separados dos sobrenadantes e secados a vácuo, à temperatura ambiente, após o que foram mantidos a baixa temperatura em congelador, para análise pelo método descrito no Capítulo III.

A distribuição percentual das espécies foi bastante semelhante nos quatro casos testados, podendo as pequenas variações ser atribuídas à reprodutibilidade do método analítico. Contudo, o teste nº 3 apresentou o mais alto grau de incorporação de atividade, indicando ser este o procedimento mais adequado, sobre o qual foram feitas duas variações:

- 5- 2,0 ml de metanol foram derramados bruscamente sobre 2,0 ml de solução de sulfato acidulada com  $H_2SO_4$  até pH 2,0, contendo algumas gotículas de dopante;
- 6- 2,0 ml de metanol foram derramados bruscamente sobre 2,0 ml de solução de sulfato, contendo algumas gotículas de dopante. O precipitado formado permaneceu sob agitação por 30 minutos, à temperatura ambiente.

Os dois últimos testes sofreram prosseguimento como descrito para os anteriores. Os resultados obtidos em todos os testes são mostrados na tabela 4.1, e deixam claro que a distribuição percentual das espécies não é alterada pelo baixo pH ou pelo tempo de digestão do precipitado. O mais alto rendimento continua sendo o do teste nº 3, com a incorporação de maior quantidade de atividade ao sólido.

## 2 - Dopagem por co-cristalização

Foram preparadas soluções saturadas (a 70 °C) de  $K_2SO_4$  em água e em  $H_2SO_4$  pH 2,0. Essas soluções foram mantidas aquecidas até o início de cada um dos testes abaixo:

- 1- 2,0 ml de solução de sulfato em ácido, contendo algumas gotículas de dopante, foram resfriados rapidamente por imersão em gelo picado;
- 2- 2,0 ml de solução de sulfato em água, contendo algumas gotículas de dopante, foram resfriados rapidamente por imersão em gelo picado;
- 3- 2,0 ml de solução de sulfato em ácido, contendo algumas gotículas de dopante, foram resfriados lentamente (40 minutos) em frasco térmico;
- 4- 2,0 ml de solução de sulfato em água, contendo algumas gotículas de dopante, foram resfriados lentamente (40 minutos) em frasco térmico.

As amostras foram mantidas, em todos os testes, sob agitação magnética constante. Após a formação dos cristais, as amostras foram centrifugadas, os sobrenadantes removidos, e promovida a secagem a vácuo dos sólidos obtidos, a temperatura ambiente, após o que foram mantidos a baixa temperatura até análise, da mesma forma que os precipitados obtidos pelo método de co-precipitação.

A tabela 4.2 mostra que o teste nº 2 possibilitou rendimento bastante superior aos demais, sendo que a distribuição percentual das espécies foi semelhante nos quatro casos.

Tabela 4.1 - Desenvolvimento do método de dopagem por co-precipitação

teste	1	2	3	4	5	6
% de atividade incorporada	69,4	65,0	80,4	78,9	71,0	71,0
Cr(VI)	1,7	1,1	1,1	1,6	1,3	1,0
M <sub>t</sub>	77,8	82,2	81,1	80,8	81,2	82,0
D	12,8	10,0	11,3	10,4	10,3	10,1
P	7,7	6,7	6,5	7,2	7,3	6,9
CA	68,4	65,4	68,7	67,6	67,5	69,8
CCE	4,0	4,0	3,4	3,6	5,2	4,2
CCI	5,4	8,1	7,5	7,8	4,6	5,2
III <sub>nc</sub>	20,5	21,4	19,3	21,4	20,4	19,8

Tabela 4.2 - Desenvolvimento do método de dopagem por co-cristalização

teste	1	2	3	4
% de atividade incorporada	65,0	79,4	34,7	39,0
Cr(VI)	2,1	1,9	2,4	1,2
M <sub>t</sub>	80,2	78,1	81,4	75,0
D	9,3	9,9	8,2	11,5
P	8,4	10,1	8,0	12,4
CA	59,1	57,4	61,0	57,6
CCE	3,1	3,6	4,9	4,3
CCI	22,6	24,3	22,7	25,2
III <sub>nc</sub>	13,1	13,9	9,1	11,7

### 3 - Escolha do método de dopagem

A comparação entre os dados obtidos a partir das dopagens por co-precipitação e por co-cristalização mostra diferenças significativas quanto à distribuição percentual das espécies encontradas. Dessa forma, optou-se por desenvolver os testes de recozimento com amostras preparadas por dois métodos de dopagem diferentes, ou seja, amostras contendo espécies marcadas em quantidades diferentes. Com base nos rendimentos obtidos, foram escolhidos os procedimentos nº 3 para co-precipitação e nº 2 para co-cristalização.

Dada a necessidade de preparação de vários lotes de material dopado para os testes de recozimento, devido ao decaimento da atividade do radiocromo ( $t_{1/2} = 27,8$  dias), os testes mostrados no Capítulo V, a seguir, apresentam junto a cada tabela ou figura a identificação do lote de onde provém a amostra. Os lotes são identificados pelas letras C, para amostras co-cristalizadas, e P, para as co-precipitadas, seguidas do número do lote.

A tabela 4.3 traz os resultados obtidos quando da análise de cada um dos lotes preparados, imediatamente após a preparação.

Tabela 4.3 - Análise dos lotes de sólido dopado preparados (\*)

	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
C1	60,2	25,6	14,2	1,5	3,1	74,5	8,7	12,2
C2	59,5	29,1	11,4	1,6	2,4	76,3	9,0	10,7
C3	61,5	27,6	10,8	1,3	2,6	74,6	8,9	12,6
P1	70,7	10,7	18,6	2,0	4,8	77,3	9,0	7,0
P2	69,3	12,7	18,0	2,3	4,3	78,3	8,1	7,0
P3	72,5	12,1	15,5	1,2	4,2	75,2	10,7	8,7

(\*) dados fornecidos em % de atividade

CAPÍTULO V

---

D RECOZIMENTO

## Os testes de recozimento

Para os procedimentos de recozimento térmico e/ou por radiação, as amostras foram acondicionadas em ampolas de vidro seladas, sob ar ou vácuo. O tratamento térmico foi desenvolvido nas seguintes condições:

- a- recozimento isocrônico, por uma hora, a temperaturas variáveis de 100 a 600 °C;
- b- recozimento isotérmico, a 325 e 425 °C, por tempos variáveis de 10 a 120 minutos.

Após o recozimento, as ampolas foram mantidas resfriadas até os procedimentos analíticos.

O recozimento gama foi realizado em Piracicaba, junto à bomba de cobalto do CENA. O transporte das amostras foi feito em gelo picado, da mesma forma que as irradiações. Estas foram feitas pela exposição das amostras, por tempo variável, à radiação proveniente dos tubos contendo o cobalto (figura 2.3), permitindo variar a dose recebida. Após a irradiação as amostras foram mantidas resfriadas até análise ou tratamento térmico.

Os testes de recozimento gama realizados podem ser classificados como indicado abaixo:

- a- variação de dose aplicada a amostras dopadas;
- b- variação de dose aplicada a amostras dopadas e pré-aquecidas a 325 ou 425 °C, por uma hora;
- c- aplicação de dose fixa a amostras dopadas, com pós-tratamento isocrônico ou isotérmico.

As tabelas e figuras mostradas nas próximas páginas indicam as condições empregadas em cada caso de recozimento térmico e/ou por radiação, o lote de dopagem do qual as amostras são provenientes e os resultados obtidos após análise. O procedimento analítico empregado foi o apresentado no Capítulo III, e os resultados tabelados são expostos em porcentagem de atividade eluída com cada uma das fases móveis usadas. O tratamento dessas porcentagens, como indicado no Capítulo III, produz os resultados apresentados na figura correspondente.

Para maior clareza na leitura das diversas curvas, foi adotado o desmembramento das mesmas em três conjuntos, tendo sido seguida a convenção abaixo para todas as figuras:

---

parte superior:	□ polímero	P
	○ dímero	D
parte intermediária:	△ complexo catiônico instável	CCI
	□ complexo catiônico estável	CCE
	○ Cr(III) não complexado	III <sub>nc</sub>
parte inferior:	△ complexo(s) aniônico(s)	CA
	□ monômero total	M <sub>t</sub>
	○ Cr(VI)	Cr(VI)

---

A disposição gráfica das tabelas e figuras, formando pares correspondentes em formato de página dupla, foi escolhida para facilitar a verificação dos dados tabelados e plotados.



Tabela 5.1 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (Cl)

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	60,1	25,6	14,3	1,5	3,1	74,5	8,7	12,2
100	80,6	11,0	8,4	3,2	3,9	72,3	8,6	12,1
200	85,9	7,0	7,1	8,9	4,3	60,1	12,7	14,0
250	81,3	5,2	13,5	13,8	2,1	50,0	14,1	20,1
300	51,6	3,5	45,0	23,5	1,5	41,4	15,8	17,8
325	73,5	2,0	24,5	58,0	1,2	16,5	12,2	12,1
350	70,9	2,0	27,0	65,7	1,5	11,2	9,7	12,0
400	82,0	3,5	14,5	76,3	0,9	9,4	5,2	8,3
425	83,5	2,4	14,1	78,7	0,9	5,6	5,8	8,9
450	84,3	2,0	13,7	79,6	1,0	7,1	4,2	8,1
500	90,2	1,5	8,3	85,0	1,1	2,2	4,7	7,0
600	92,6	1,7	5,7	88,1	0,7	2,8	3,5	5,0

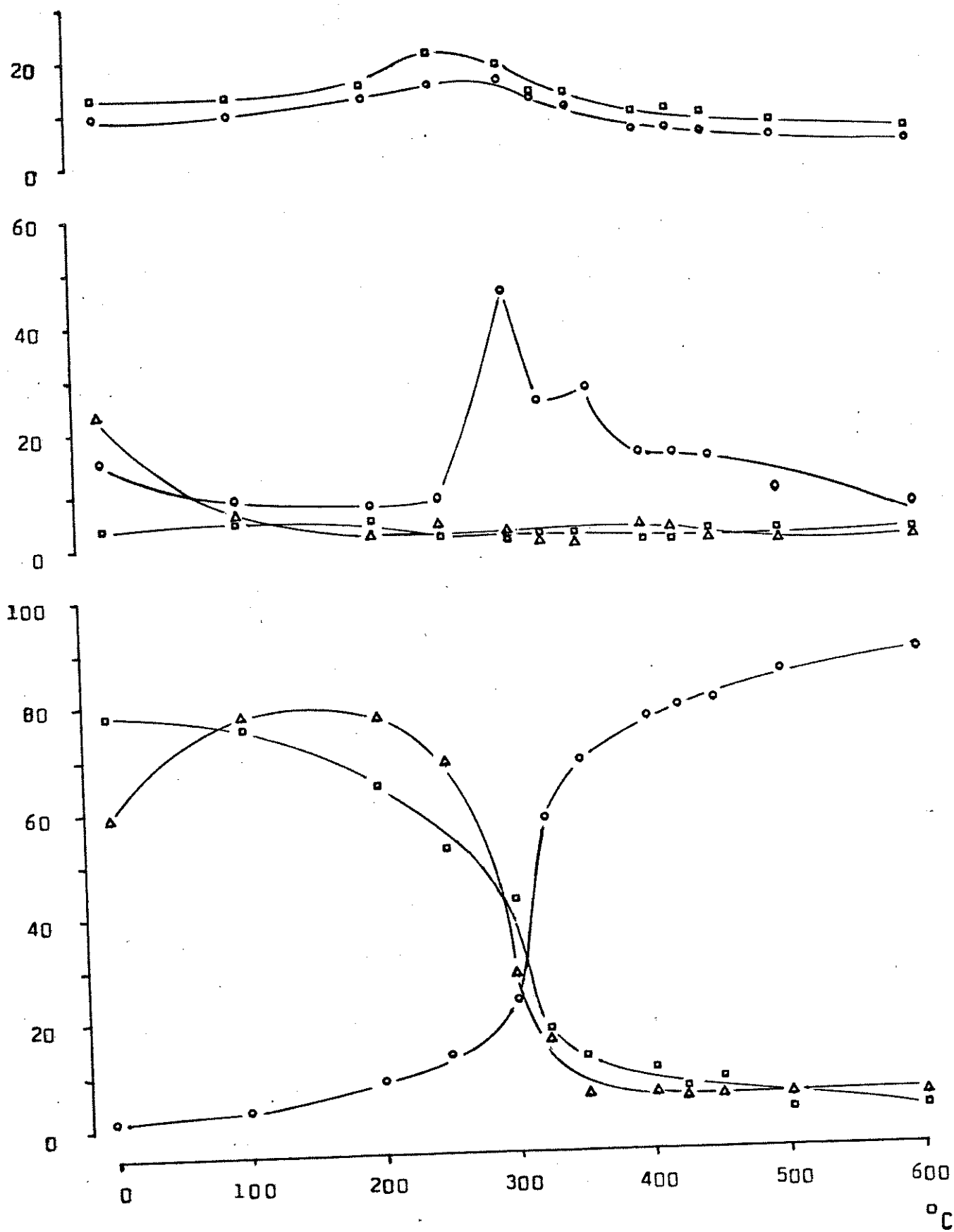


Figura 5.1 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C1)

Tabela 5.2 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P1)

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	70,2	10,7	19,2	2,0	5,8	77,3	9,5	7,5
100	82,1	9,2	8,7	5,3	3,3	70,8	11,7	8,9
200	78,8	8,8	12,4	6,9	4,8	61,7	14,4	12,3
270	70,5	7,6	21,9	8,2	3,0	62,4	14,0	12,4
300	58,8	7,1	33,1	10,1	2,5	63,7	12,1	11,5
325	73,7	10,7	15,7	26,9	3,5	44,6	12,4	12,6
350	65,4	7,5	27,2	28,6	3,4	44,4	10,8	12,9
400	48,4	5,4	46,2	31,9	2,2	45,4	8,4	12,1
425	83,4	4,4	12,3	78,5	1,4	7,5	4,1	8,5
450	84,5	4,5	11,1	78,0	1,3	8,3	3,2	9,3
500	83,3	2,6	14,1	79,0	0,6	8,1	2,5	9,8
600	89,4	2,6	8,0	86,0	0,7	7,0	1,1	5,2

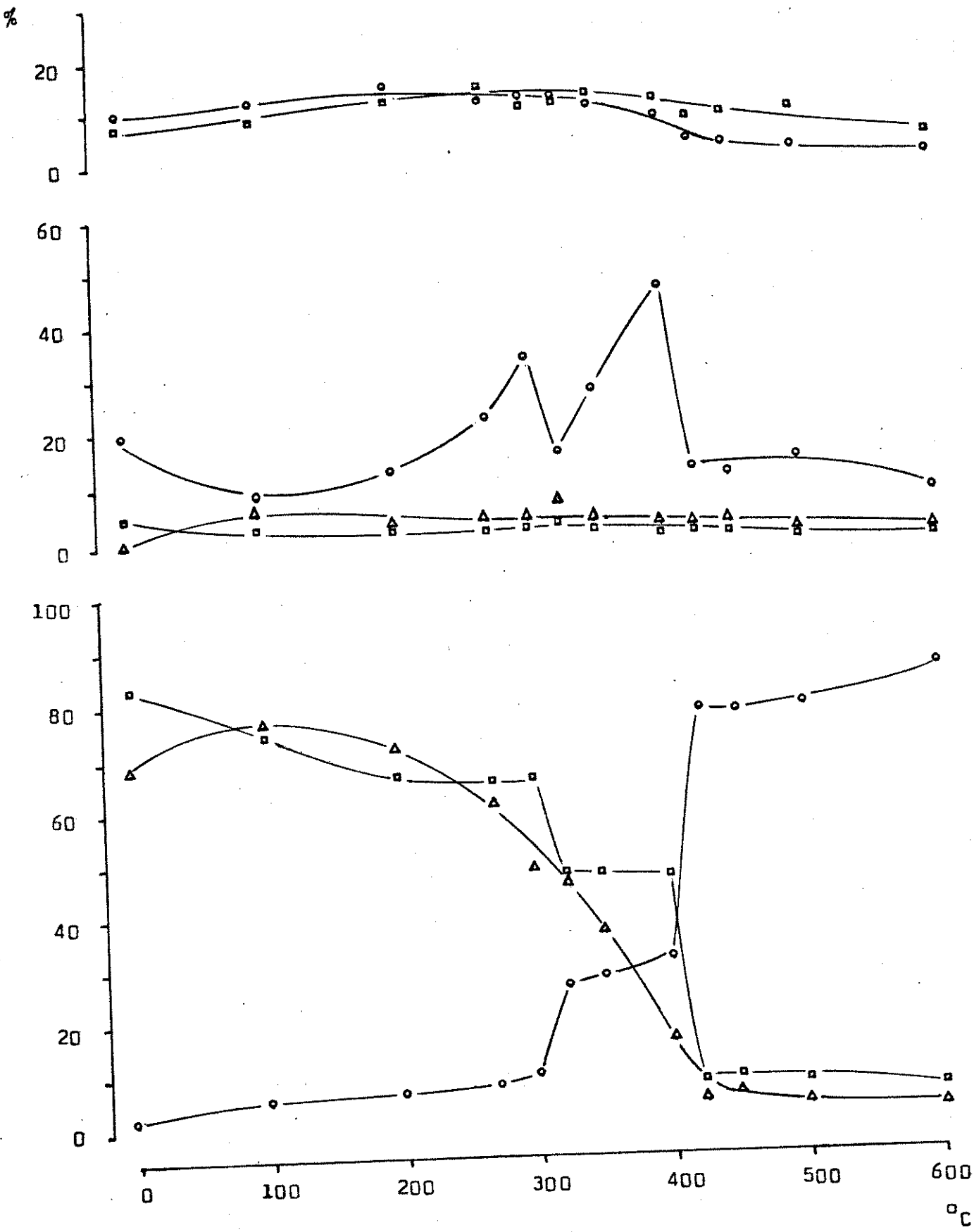


Figura 5.2 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P1)

Tabela 5.3 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e seladas a vácuo

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	61,5	27,4	11,2	1,3	2,6	74,6	8,9	12,6
100	81,4	3,3	15,2	3,0	1,8	74,1	11,0	10,1
200	87,2	3,5	9,3	3,2	1,4	70,4	13,5	11,5
250	84,6	4,9	10,6	6,5	1,8	61,3	16,3	14,1
300	52,4	4,9	42,7	18,4	1,7	48,9	16,5	14,5
350	83,2	5,2	11,6	64,7	1,4	7,9	13,5	12,5
400	79,5	4,7	15,8	74,7	1,6	2,8	11,2	9,8
450	80,2	4,8	15,0	77,2	1,2	1,3	9,8	10,5
500	81,2	3,3	15,5	77,0	1,8	2,1	10,1	9,1
600	85,2	1,5	13,3	83,2	1,0	2,3	8,4	7,1

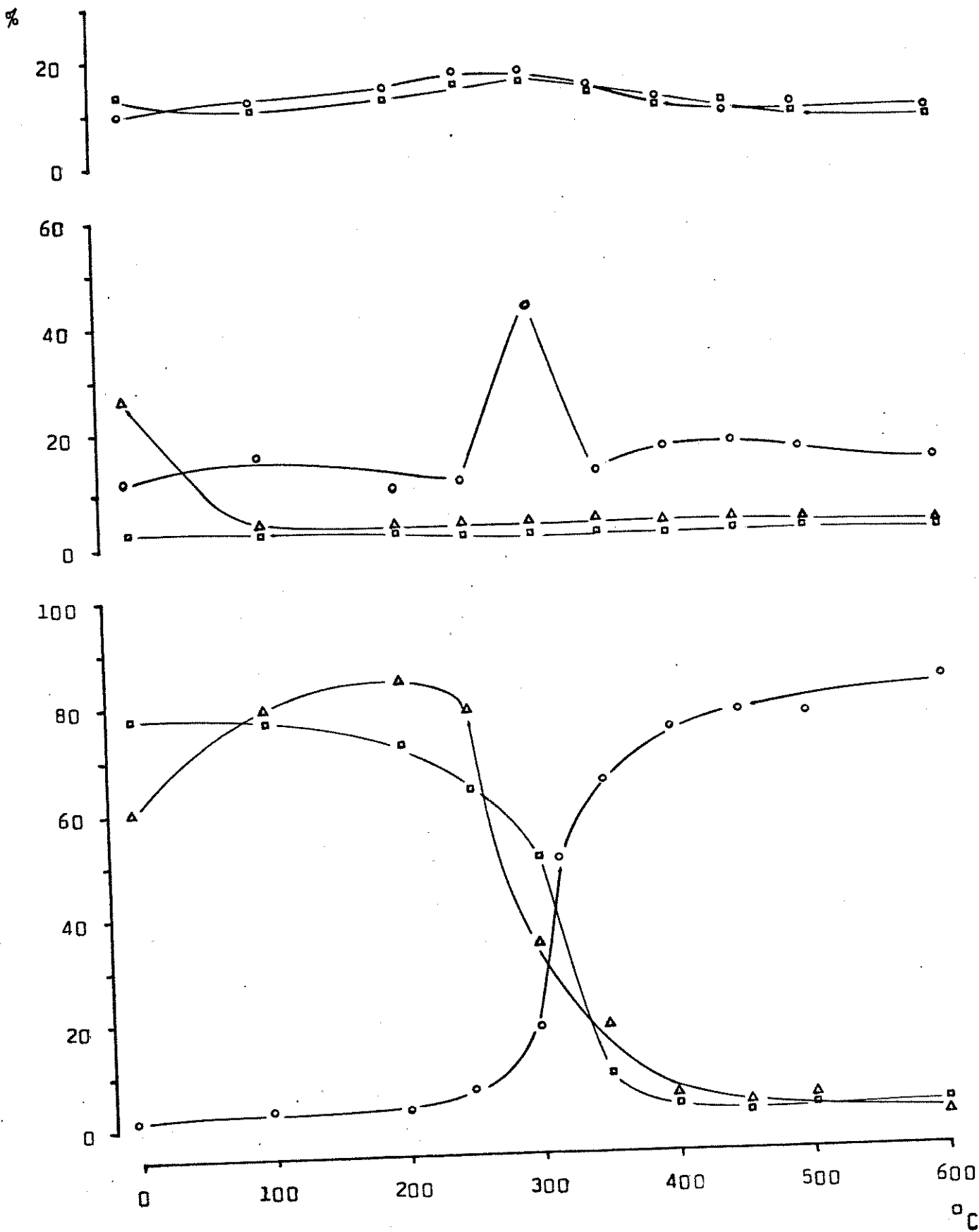


Figura 5.3 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e seladas a vácuo

Tabela 5.4 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e seladas a vácuo

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R4
0	73,5	12,1	14,4	1,2	4,2	75,2	10,7	8,7
100	85,3	7,2	7,6	2,5	3,5	73,7	10,6	9,6
200	83,2	6,6	10,2	2,5	2,9	74,3	10,4	10,0
250	81,6	6,5	11,9	3,3	2,6	75,1	10,0	9,1
300	75,5	7,6	16,9	7,2	3,0	70,4	10,1	9,4
350	58,2	6,5	45,3	16,1	2,6	61,2	8,0	12,2
400	39,5	4,6	56,0	17,9	2,4	58,7	9,5	11,5
450	80,0	6,5	13,5	73,6	2,3	5,9	8,9	9,2
500	87,7	4,2	8,1	79,5	1,5	3,3	7,3	8,5
600	86,5	3,2	10,3	81,5	1,0	3,5	6,4	7,6

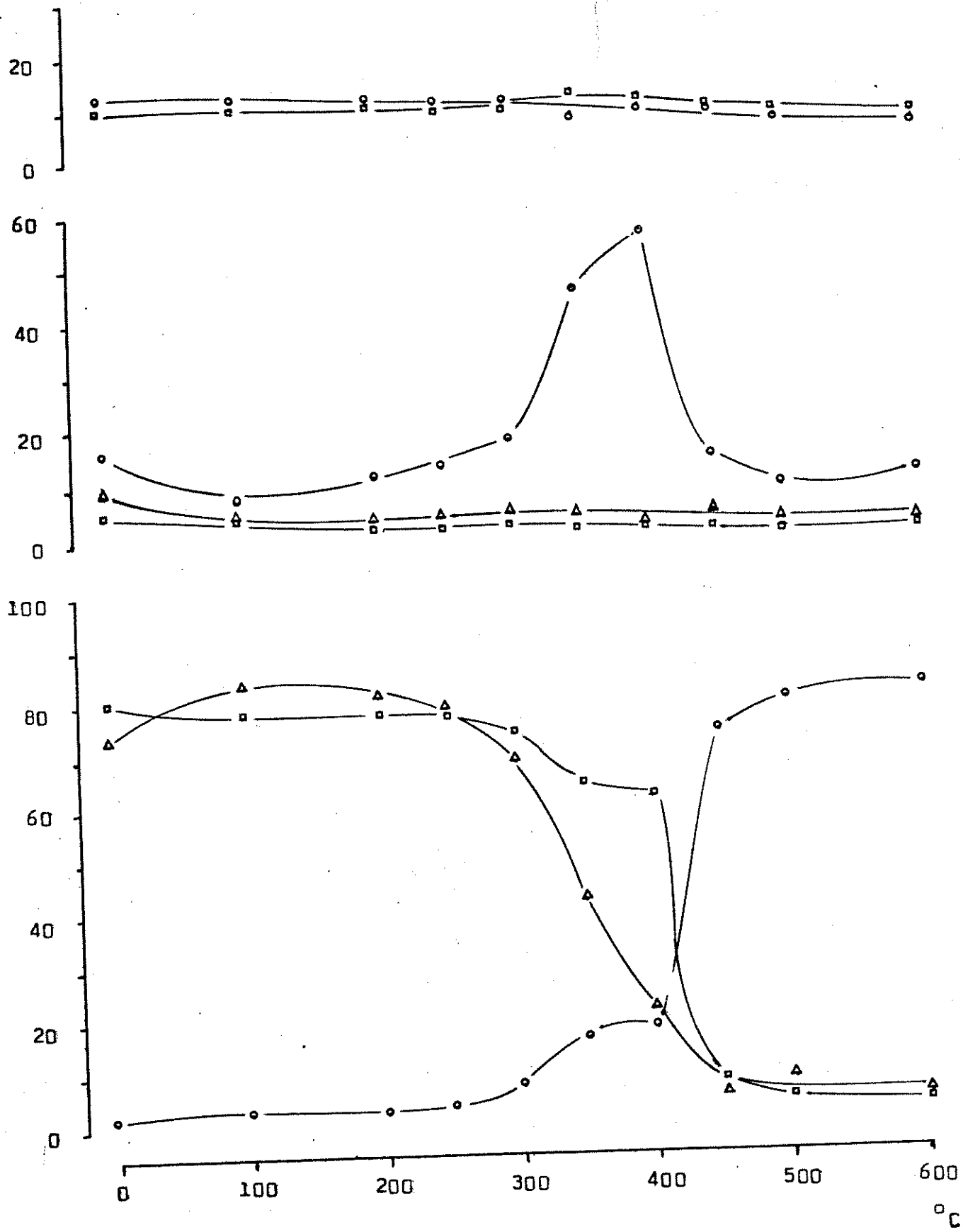


Figura 5.4 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e seladas a vácuo



Tabela 5.5 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (Cl)

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	60,1	25,6	14,3	1,5	3,1	74,5	8,7	12,2
10	67,6	7,1	25,4	36,0	4,0	29,9	11,0	19,1
20	70,3	6,0	23,7	46,7	4,4	19,9	9,7	19,3
30	69,4	3,4	27,2	48,0	2,7	20,0	11,7	17,6
45	74,1	3,1	22,8	56,6	2,6	17,7	7,7	15,6
60	73,5	2,0	24,5	58,0	1,2	16,5	12,2	12,1
75	78,6	2,9	18,5	62,4	1,5	15,6	7,9	12,6
90	77,6	3,0	19,3	62,3	2,7	13,2	10,5	11,3
105	77,7	1,7	20,6	66,1	1,1	12,3	9,1	11,3
120	79,2	2,9	17,9	65,1	2,2	13,4	8,6	10,9

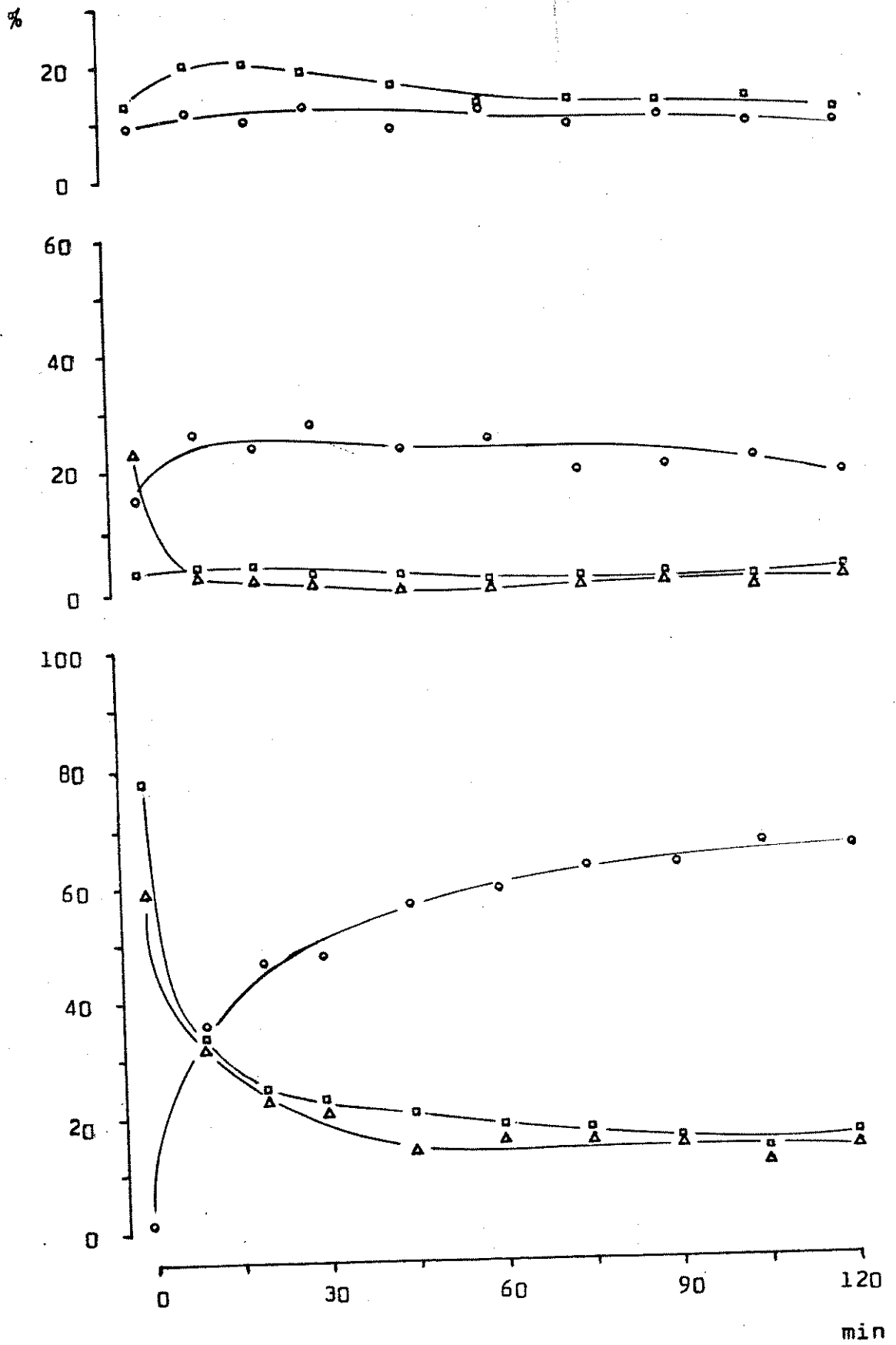


Figura 5.5 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (CI)

Tabela 5.6 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C1)

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	60,1	25,6	14,3	1,5	3,1	74,5	8,7	12,2
10	87,9	2,1	9,9	76,7	0,8	5,3	6,3	11,0
20	88,2	2,2	9,5	78,1	0,8	5,1	5,1	10,9
30	86,1	2,2	11,7	78,0	0,7	2,6	6,0	12,9
45	88,6	3,2	8,2	79,7	0,8	4,7	4,0	10,8
60	83,5	2,4	14,1	78,7	0,9	5,6	5,8	8,9
75	85,5	2,1	12,4	80,5	0,9	4,3	4,8	9,5
90	84,0	2,2	13,8	81,2	0,8	4,6	4,0	9,4
105	85,7	1,0	13,3	82,2	0,8	4,5	3,1	9,4
120	85,0	0,9	14,1	83,3	0,7	4,2	3,3	8,5

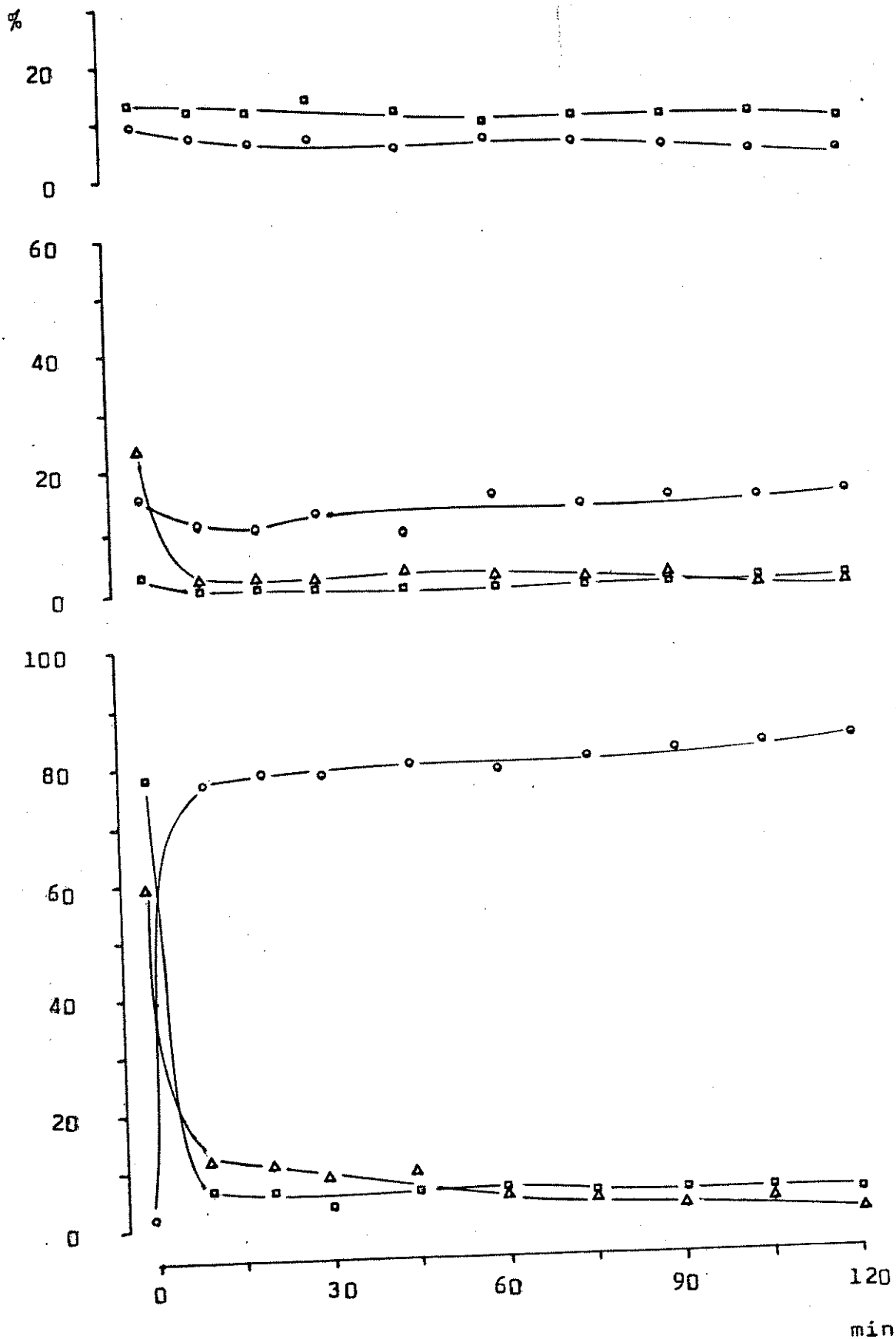


Figura 5.6 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (Cl)

Tabela 5.7 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P1)

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	70,2	10,7	19,2	2,0	5,8	77,3	9,5	7,5
10	76,1	10,7	13,2	16,5	5,1	56,2	10,8	11,5
20	81,3	10,7	8,0	25,9	6,2	50,0	7,2	10,8
30	75,8	9,6	14,6	25,5	3,3	50,4	9,6	11,2
45	78,1	9,1	12,8	28,8	4,7	45,5	9,9	11,2
60	73,7	10,7	15,7	26,9	3,5	44,6	12,4	12,6
75	73,1	8,9	18,0	27,3	3,3	45,4	9,5	14,6
90	73,1	7,7	19,2	32,6	3,4	41,2	8,1	14,6
105	80,6	7,0	12,4	38,8	4,0	36,8	7,7	12,6
120	77,7	8,3	13,9	40,0	4,6	37,3	9,2	9,0

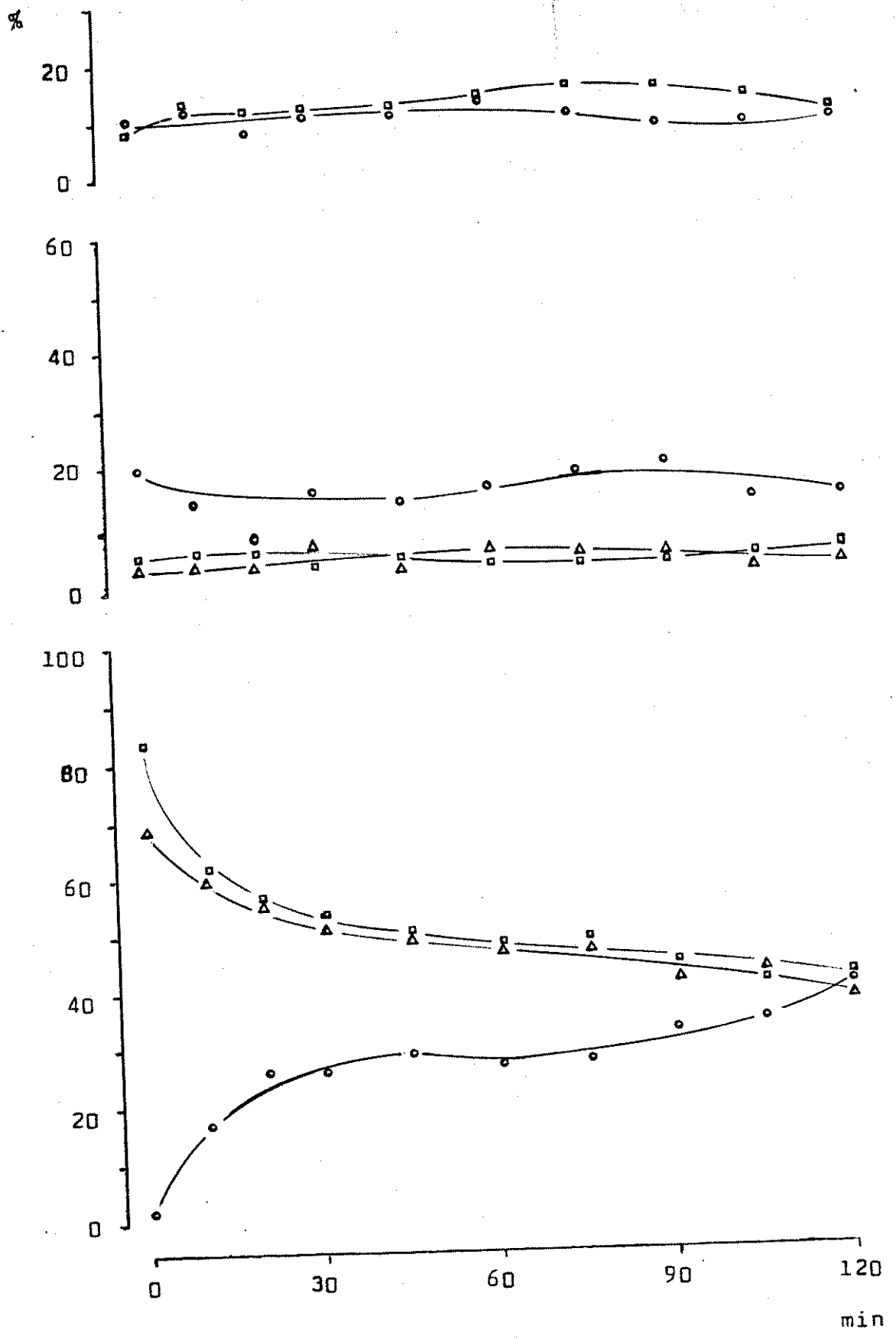


Figura 5.7 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P1)

Tabela 5.8 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P1)

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	70,2	10,7	19,2	2,0	5,8	77,3	9,5	7,5
10	78,5	3,0	18,5	64,6	0,6	17,6	6,2	10,9
20	82,5	3,4	14,1	73,9	0,9	8,8	5,0	11,4
30	85,2	1,5	13,2	78,9	1,2	7,2	3,2	9,5
45	85,0	2,5	12,5	79,2	1,6	6,2	4,1	8,9
60	83,4	4,4	12,3	78,5	1,4	7,5	4,1	8,5
75	84,7	2,0	13,2	80,1	2,1	6,2	3,3	8,3
90	84,0	4,0	12,1	79,0	3,6	6,5	2,1	8,8
105	83,2	3,5	13,3	78,5	2,9	7,5	2,6	8,5
120	85,3	3,8	10,9	82,2	2,8	6,0	1,7	7,2

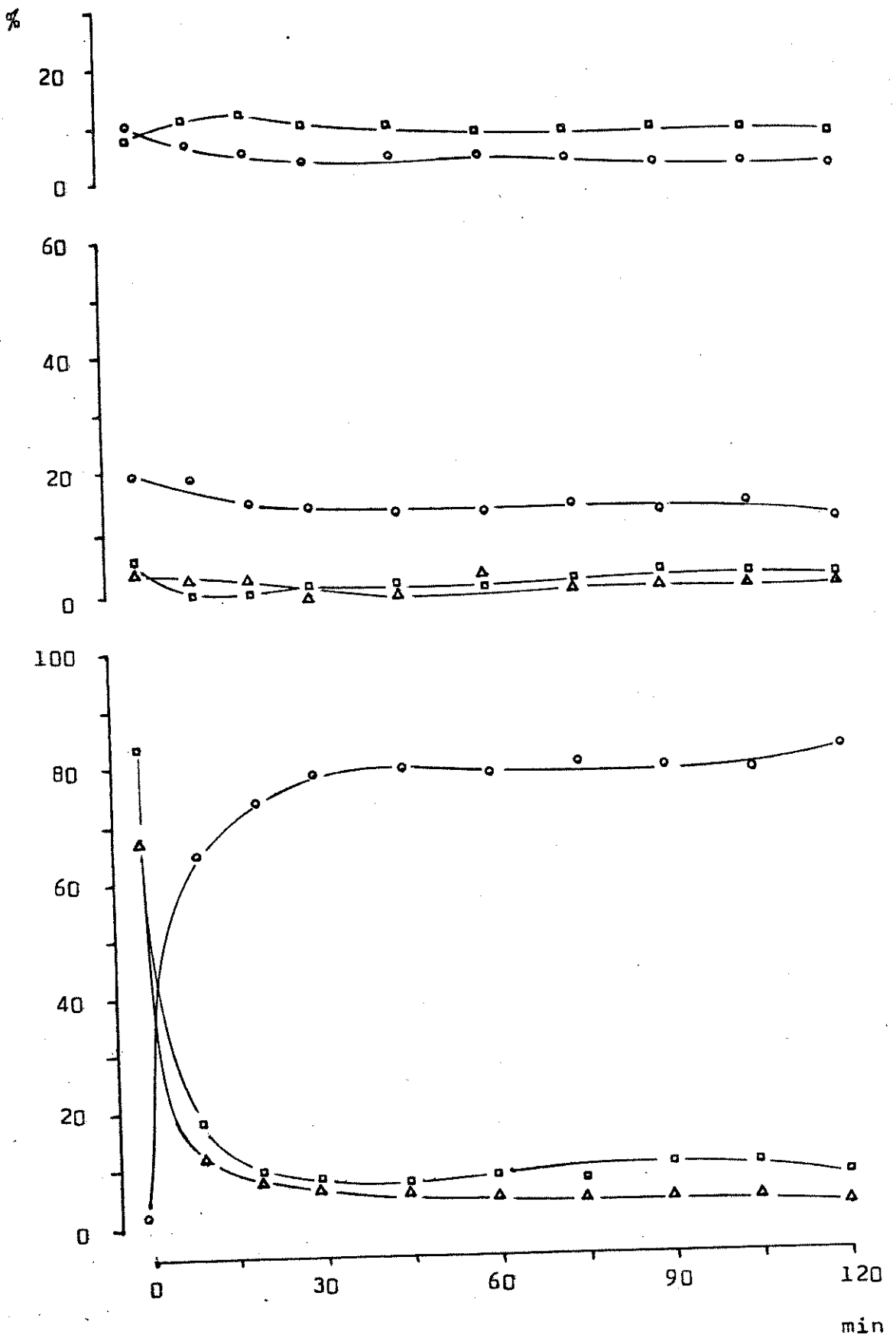


Figura 5.8 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P1)



Tabela 5.9 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-cristalização (C2)

Mrad	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	59,5	29,1	11,4	1,6	2,4	76,3	9,0	10,7
0,05	59,1	25,9	15,0	27,3	4,7	49,4	5,1	13,5
0,1	65,4	26,6	8,0	32,1	4,9	42,0	4,8	16,3
0,2	57,4	25,6	17,0	33,6	4,7	42,0	3,4	16,3
0,3	64,4	19,5	16,1	38,9	4,7	41,8	2,9	13,8
0,5	61,4	18,4	20,3	43,0	4,8	39,0	3,4	9,8
0,8	57,6	22,7	19,8	46,3	4,6	38,0	2,5	8,3
1,0	56,5	23,9	19,7	45,8	3,5	37,6	3,3	9,8
1,5	50,7	26,7	22,6	45,0	5,3	38,7	2,4	8,7
2,0	49,1	25,8	25,1	46,9	5,3	37,9	2,9	7,0
3,0	49,3	27,5	22,3	47,6	4,7	37,4	2,6	7,7
4,0	53,2	29,9	17,0	49,8	3,4	35,8	1,9	9,3
6,0	53,3	30,9	15,9	50,0	4,0	37,3	1,5	7,2
8,0	56,8	29,2	14,0	52,5	4,8	37,2	1,0	4,5

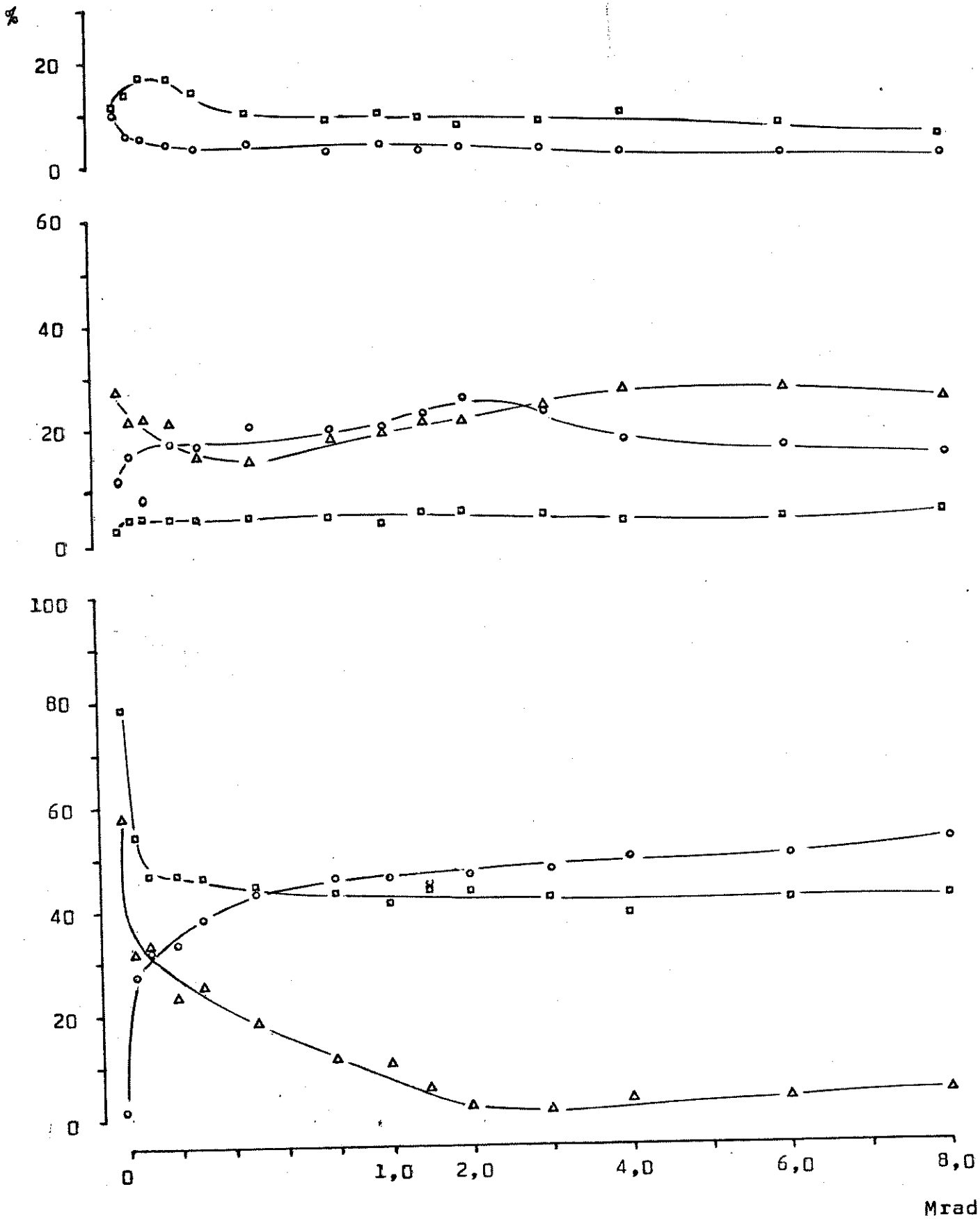


Figura 5.9 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-cristalização (C2)

Tabela 5.10 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-precipitação (P2)

Mrad	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	69,3	12,2	18,5	2,3	4,3	78,3	8,1	7,0
0,05	58,6	16,2	25,2	11,7	6,9	68,9	4,0	8,5
0,1	62,3	16,6	21,2	14,3	6,5	65,6	3,6	10,1
0,2	56,4	15,3	28,4	15,2	6,3	63,4	2,3	12,9
0,3	56,0	17,7	26,3	16,8	7,2	63,1	3,3	9,6
0,5	56,9	17,0	26,1	17,2	6,0	62,9	4,3	9,6
0,8	58,9	21,1	20,0	17,9	6,7	62,9	3,3	9,3
1,0	60,3	21,9	17,8	20,8	6,7	58,8	2,2	11,5
1,5	60,9	21,7	17,4	20,0	5,8	59,8	4,9	9,5
2,0	65,1	19,0	15,9	22,8	6,4	59,4	2,6	8,8
3,0	60,3	21,9	17,8	22,1	7,0	59,6	3,4	8,0
4,0	59,2	23,0	17,8	23,8	6,3	59,5	2,3	8,2
6,0	57,3	23,5	19,3	24,7	7,4	59,5	2,0	6,5
8,0	56,1	24,6	19,3	25,5	6,1	60,8	2,2	5,4

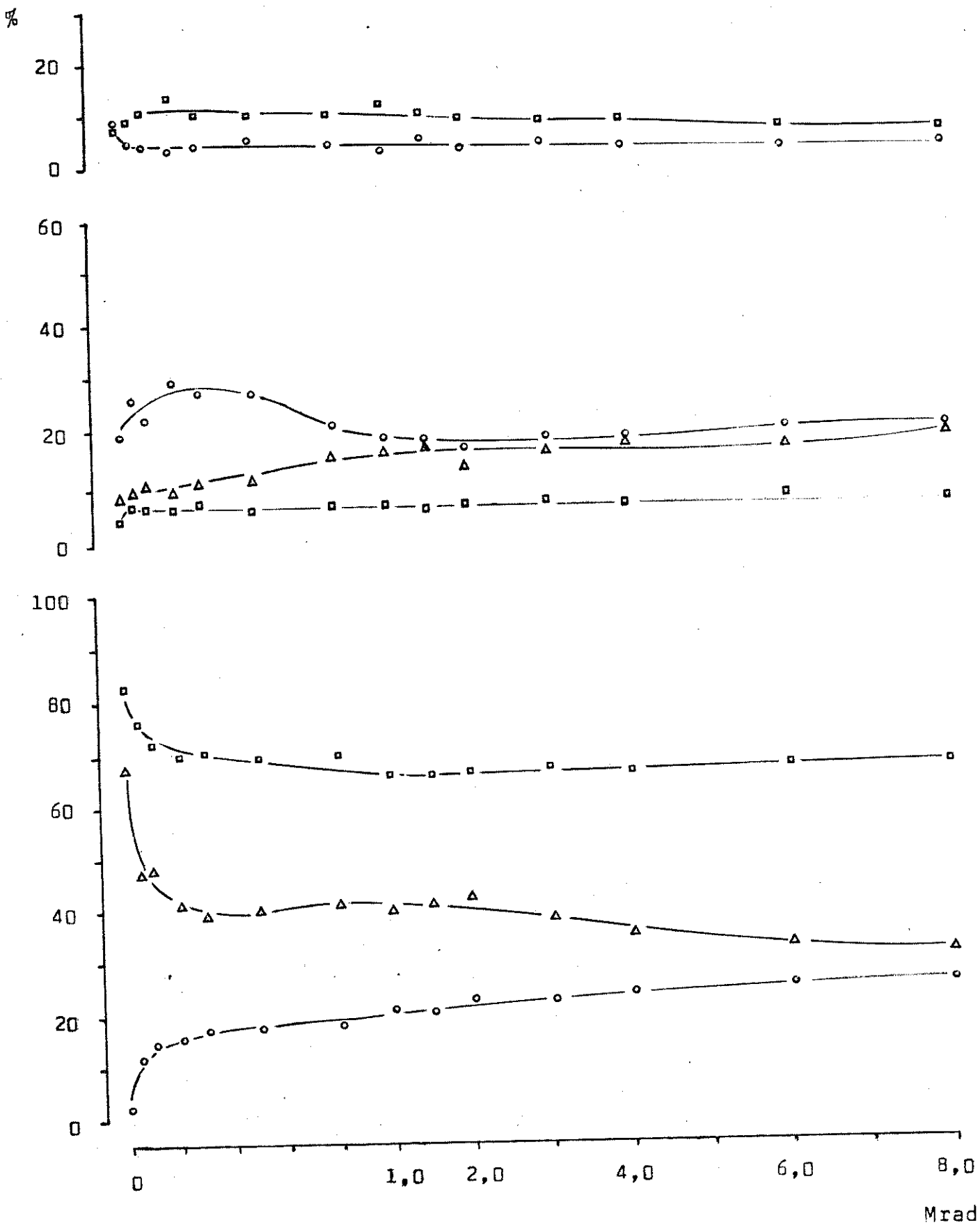


Figura 5.10 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-precipitação (P2)

Tabela 5.11 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e aquecidas a 325 °C por uma hora

Mrad	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	80,5	3,4	16,2	59,1	1,2	16,1	12,3	11,3
0,05	73,3	7,3	19,4	52,4	0,8	16,5	19,3	11,0
0,1	71,3	7,4	21,3	51,8	0,7	15,8	20,8	10,8
0,2	69,0	11,2	19,8	50,7	0,8	16,4	22,4	9,6
0,3	69,4	11,1	19,5	50,9	0,9	14,7	21,6	11,8
0,5	68,2	9,6	22,2	49,8	1,1	14,8	22,8	11,5
1,0	70,4	10,9	18,7	52,8	0,7	13,8	19,9	12,7
2,0	70,5	9,5	20,0	53,5	0,8	14,6	18,7	12,3
4,0	66,4	11,3	22,3	52,8	0,9	13,8	20,6	11,8
6,0	65,2	16,1	18,8	53,9	1,3	12,9	19,0	12,8
8,0	64,6	16,1	19,3	57,4	1,2	13,6	17,0	10,8

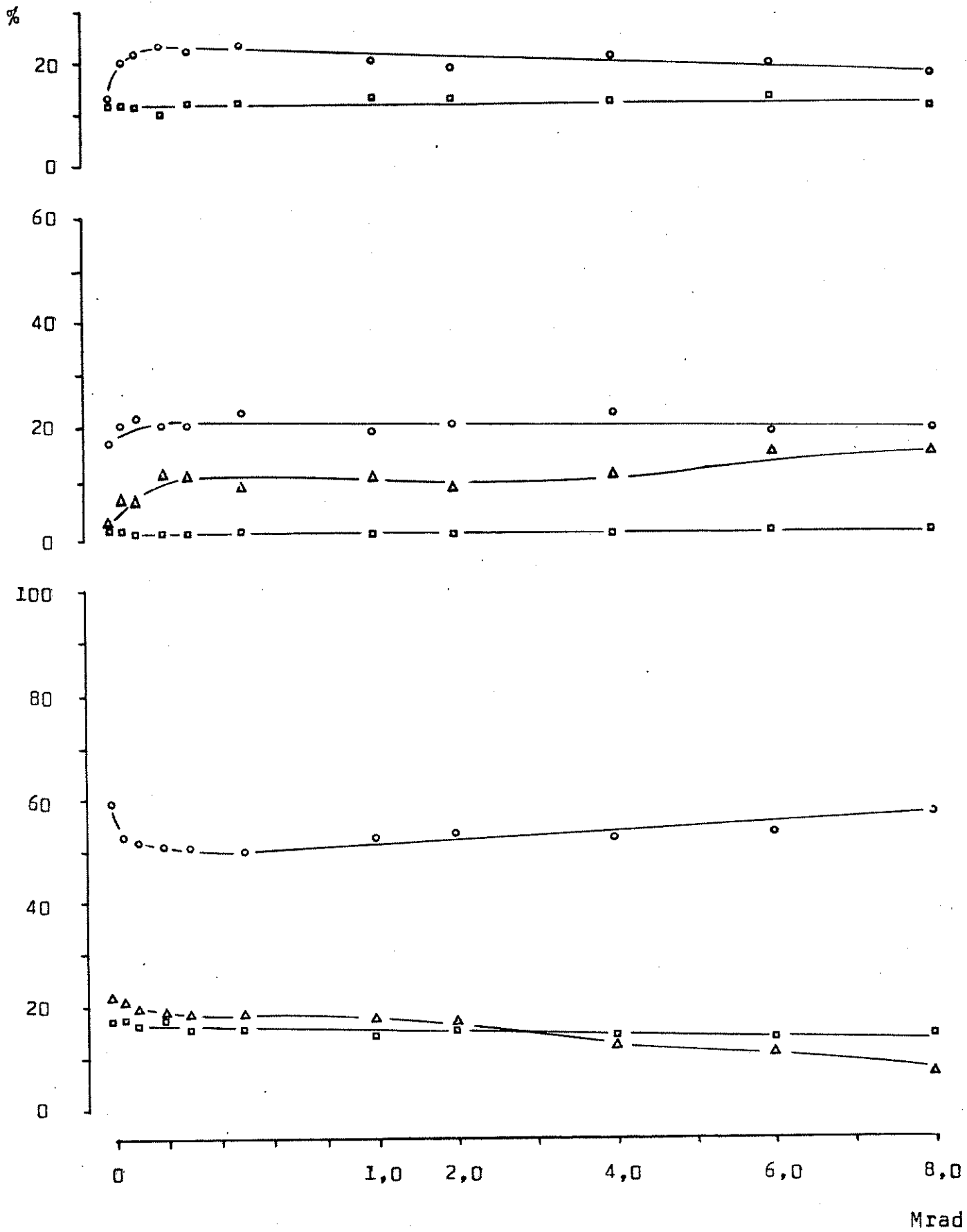


Figura 5.11 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e aquecidas a 325 °C por uma hora

Tabela 5.12 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e aquecidas a 425 °C por uma hora

Mrad	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	84,0	4,5	11,6	77,5	1,4	6,2	7,3	7,5
0,05	83,5	3,6	12,9	77,2	0,5	5,2	8,6	8,4
0,1	84,1	3,2	12,7	76,3	0,6	7,4	8,2	7,5
0,2	85,0	4,0	11,0	77,3	0,4	7,3	6,7	8,3
0,3	84,0	6,0	10,0	76,2	0,6	7,1	8,9	7,2
0,5	86,6	4,8	8,7	76,4	0,4	8,6	7,9	6,8
1,0	84,4	9,6	6,1	77,2	0,5	8,4	8,1	5,7
2,0	81,8	6,6	11,6	76,4	0,5	7,3	8,0	7,8
4,0	80,5	10,4	9,1	76,3	0,7	7,5	8,1	7,4
6,0	80,6	8,8	10,6	77,8	0,6	6,4	7,6	7,6
8,0	80,0	10,2	9,9	78,4	0,8	5,6	7,4	7,8

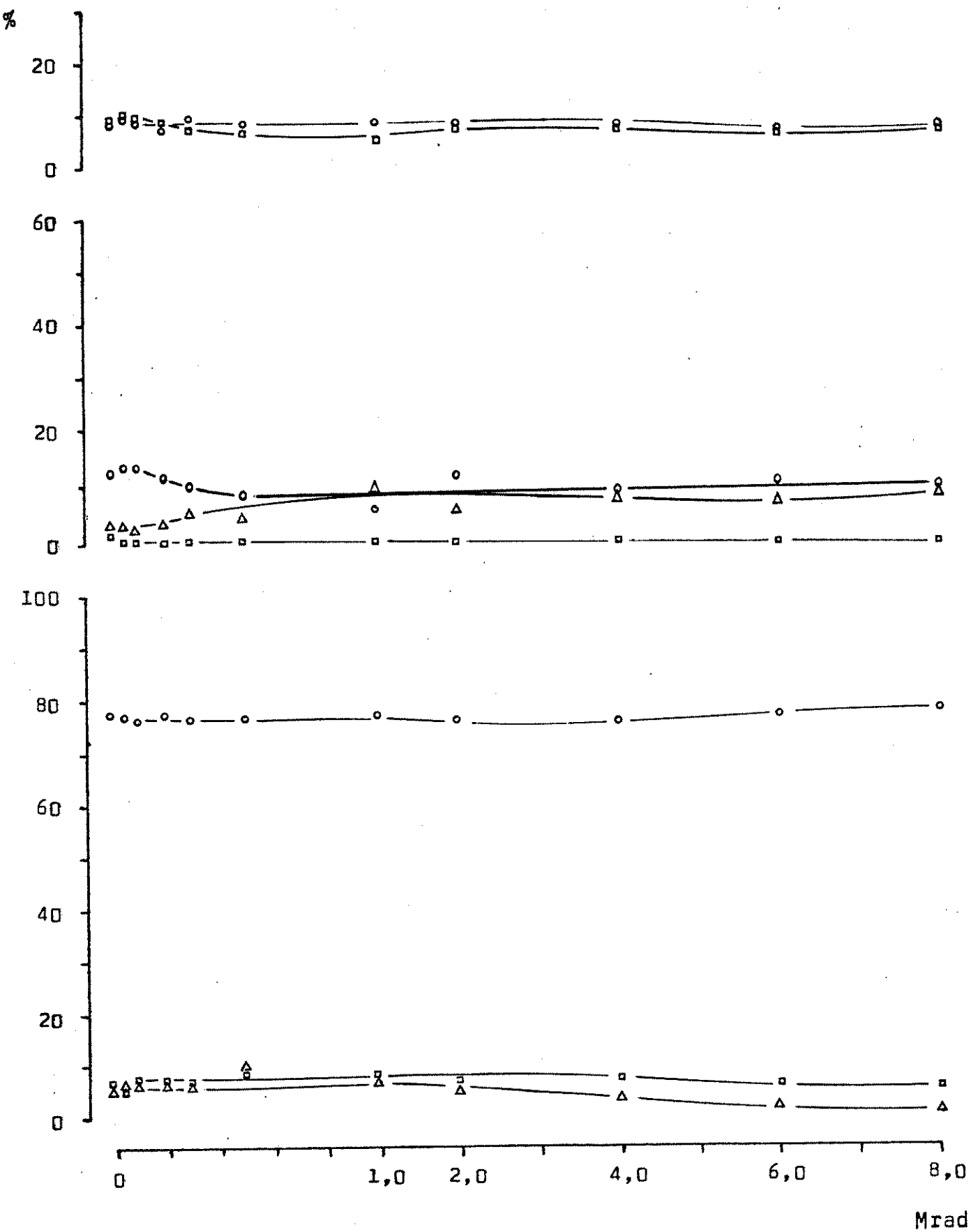


Figura 5.12 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e aquecidas a 425 °C por uma hora



Tabela 5.13 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e aquecidas a 325 °C por uma hora

Mrad	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R4
0	75,1	8,3	16,6	25,4	3,2	44,8	12,6	14,0
0,05	80,0	11,4	8,7	18,6	2,3	46,5	17,8	14,7
0,1	82,2	13,4	4,4	15,3	2,3	44,6	21,7	16,0
0,2	82,9	10,3	6,9	13,3	2,3	43,5	26,0	15,0
0,3	78,6	13,9	7,5	11,9	1,6	44,9	26,6	14,9
0,5	78,3	15,2	6,5	11,6	1,5	43,1	26,4	17,4
1,0	74,6	14,7	10,7	12,0	1,8	41,5	27,0	17,7
2,0	75,8	15,3	8,9	12,5	1,5	41,7	27,7	16,6
4,0	72,4	16,3	11,3	12,8	1,7	40,9	28,7	15,9
6,0	74,2	18,2	7,7	13,3	1,9	40,7	29,0	15,1
8,0	71,9	16,4	11,7	12,5	1,8	39,9	28,7	16,8

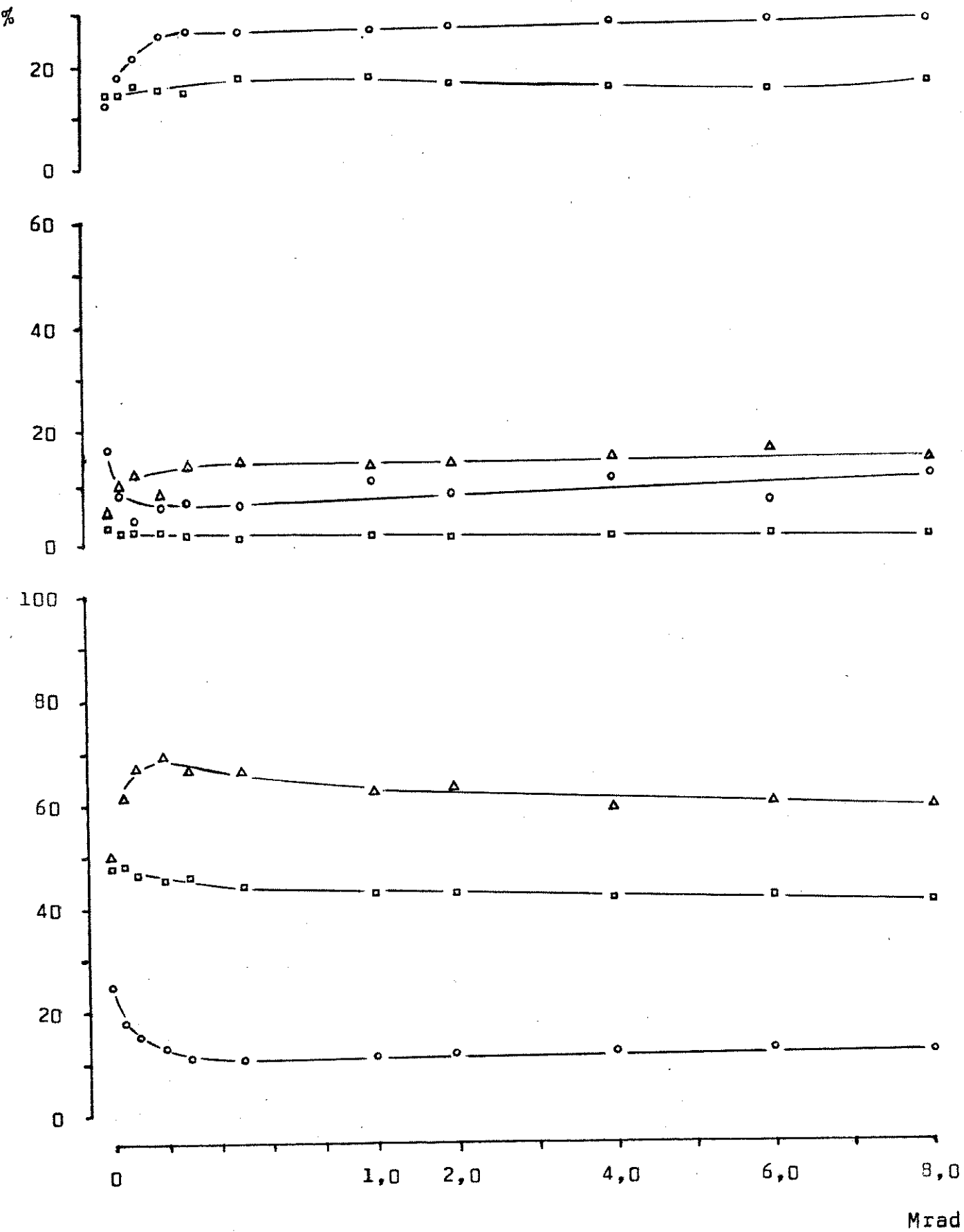


Figura 5.13 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e aquecidas a 325 °C por uma hora

Tabela 5.14 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e aquecidas a 425 °C por uma hora

Mrad	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	83,6	4,2	12,2	75,5	1,6	7,7	5,4	9,5
0,05	85,0	6,9	8,1	77,2	1,6	10,3	5,6	5,3
0,1	80,8	8,1	11,1	75,4	1,6	10,3	5,1	7,5
0,2	80,0	8,5	11,5	77,4	1,7	11,1	5,2	4,6
0,3	79,1	9,9	11,0	76,0	1,5	12,0	6,9	3,8
0,5	77,5	9,0	13,5	75,4	1,8	12,3	5,7	4,9
1,0	68,8	9,6	21,6	65,2	1,9	15,5	10,0	7,5
2,0	66,0	12,7	21,3	60,9	1,8	16,6	11,8	8,8
4,0	61,3	10,3	28,3	55,0	1,5	19,1	13,2	11,1
6,0	57,2	14,3	28,5	50,2	1,4	21,2	14,1	13,0
8,0	42,5	12,4	45,1	37,1	2,0	21,2	26,0	13,8

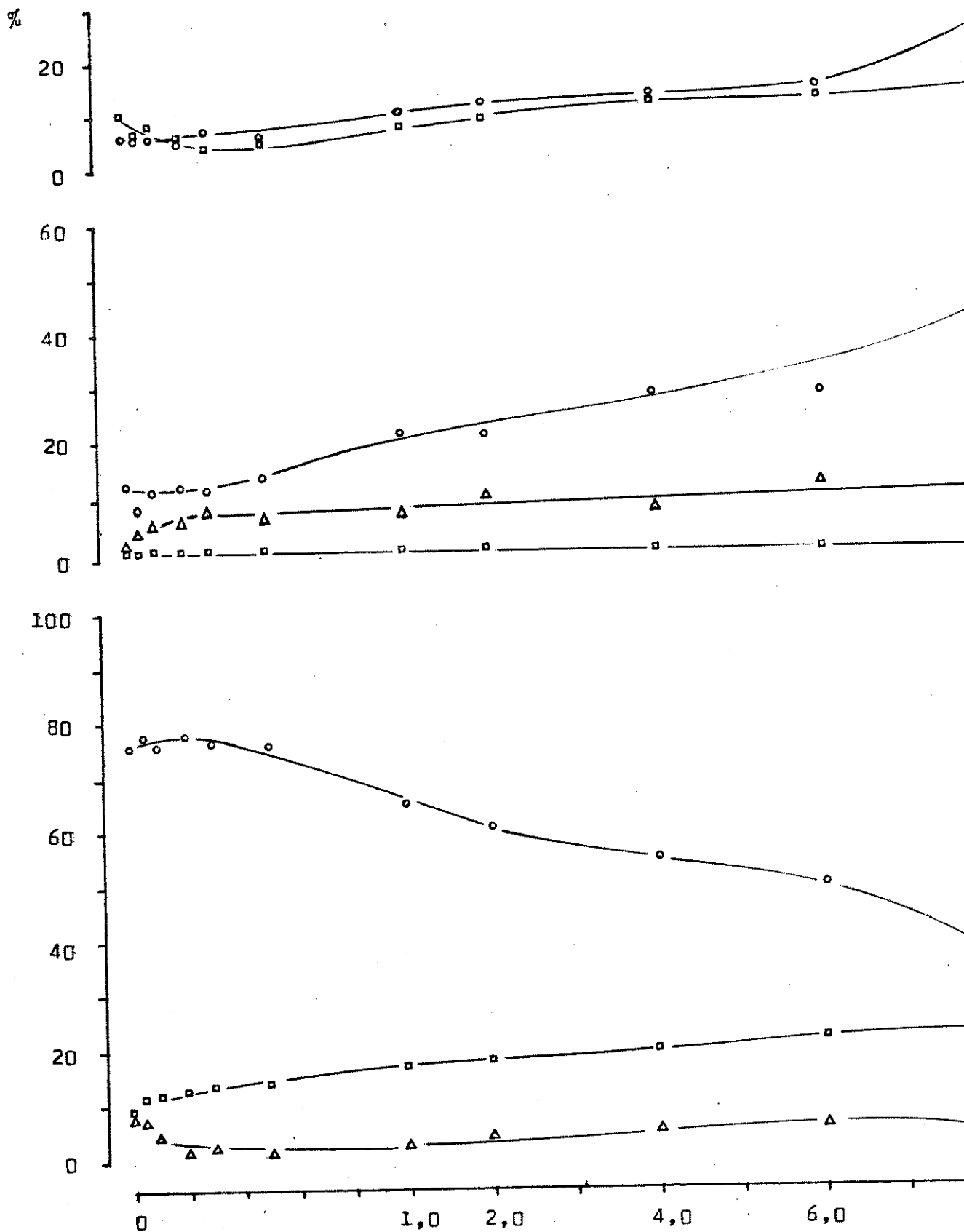


Figura 5.14 - Recozimento por irradiação gama de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e aquecidas a 425 °C por uma hora

Tabela 5.15 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

$^{\circ}\text{C}$	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	65,3	27,4	7,3	30,2	5,1	45,3	5,2	13,2
100	76,1	16,8	7,2	37,6	3,2	36,8	9,8	12,7
200	87,3	6,4	6,2	46,9	2,7	30,2	10,5	10,3
250	90,2	4,6	5,2	55,3	2,6	23,4	11,6	7,2
300	85,9	2,8	11,3	59,1	2,1	19,1	11,3	8,3
350	88,8	2,6	8,6	68,5	1,9	11,2	10,6	7,7
400	90,8	2,2	7,0	73,8	1,9	10,4	7,3	6,6
450	87,0	2,7	10,3	80,9	2,3	4,2	6,0	6,6
500	88,7	1,7	9,5	84,9	1,7	2,3	4,7	6,5
600	97,0	2,2	0,9	96,3	1,8	0,5	0,3	1,1

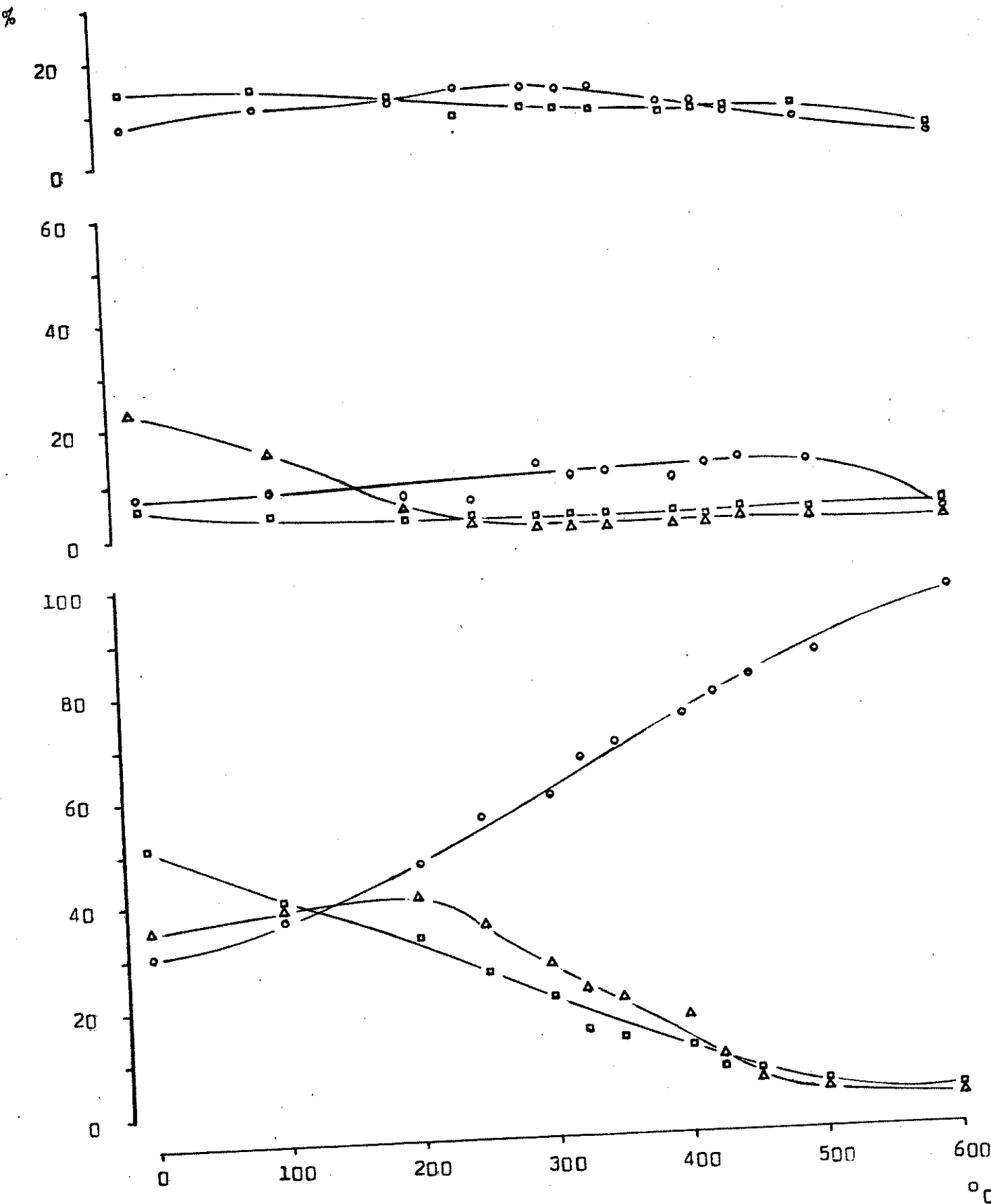


Figura 5.15 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

Tabela 5.16 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	61,4	18,4	20,3	43,0	4,8	39,0	3,4	9,8
100	69,2	17,7	13,2	50,3	4,0	34,2	5,1	6,5
200	72,1	9,4	18,5	54,4	3,1	30,5	5,5	6,6
250	78,3	7,4	14,3	57,3	2,5	27,3	5,9	7,1
300	75,4	4,1	20,6	60,0	4,1	21,5	6,0	8,5
325	77,3	7,4	18,4	65,5	3,2	15,3	8,2	7,8
350	76,6	4,2	19,2	67,3	2,0	17,2	6,8	6,7
400	75,5	2,4	22,2	71,9	2,8	12,1	5,9	7,2
425	77,5	2,0	20,5	72,6	2,2	10,2	6,3	8,7
450	77,5	4,2	18,4	74,5	3,2	10,5	4,3	7,5
500	79,3	2,3	18,4	77,0	2,4	9,2	3,1	8,2
600	81,2	3,8	15,0	78,1	2,0	7,3	2,4	10,2

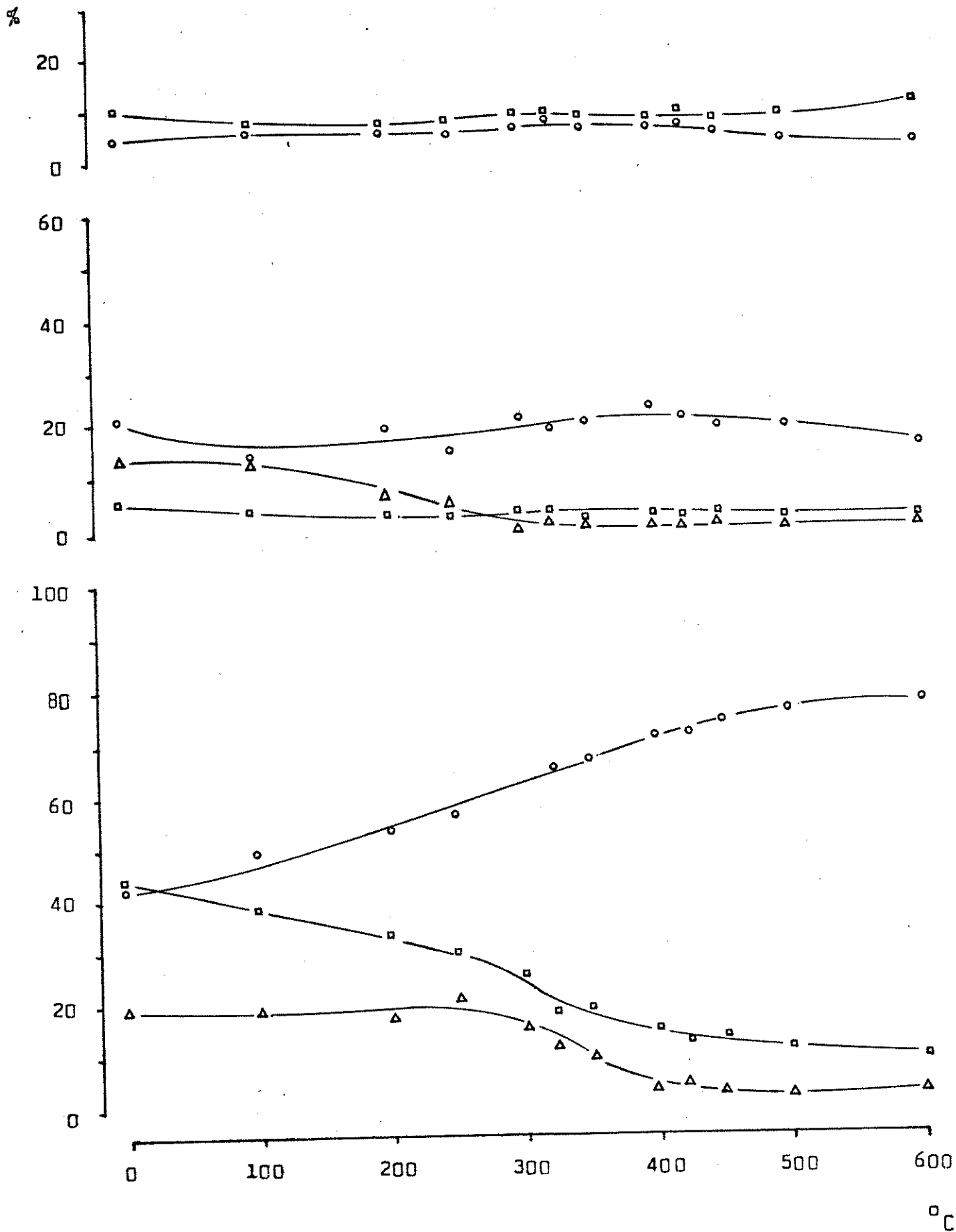


Figura 5.16 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama



Tabela 5.17 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C3), seladas a vácuo e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R1
0	63,4	11,4	25,2	43,0	3,0	41,0	4,0	9,0
100	74,7	8,0	17,3	52,2	1,9	30,4	6,2	9,3
200	83,0	10,1	6,8	63,4	1,7	17,1	10,4	7,3
250	90,1	6,6	3,4	67,4	1,7	16,8	8,1	6,0
300	87,0	1,7	11,2	69,8	1,9	11,1	9,4	7,8
350	85,0	2,0	13,0	72,7	1,4	5,0	10,7	10,2
400	84,7	3,6	11,7	77,3	1,5	5,5	8,7	7,0
450	87,7	2,9	9,4	83,0	1,3	1,9	6,5	7,4
500	87,7	2,0	10,3	83,4	1,3	1,5	6,4	7,4
600	89,0	1,5	9,5	86,2	1,4	1,9	4,2	6,3

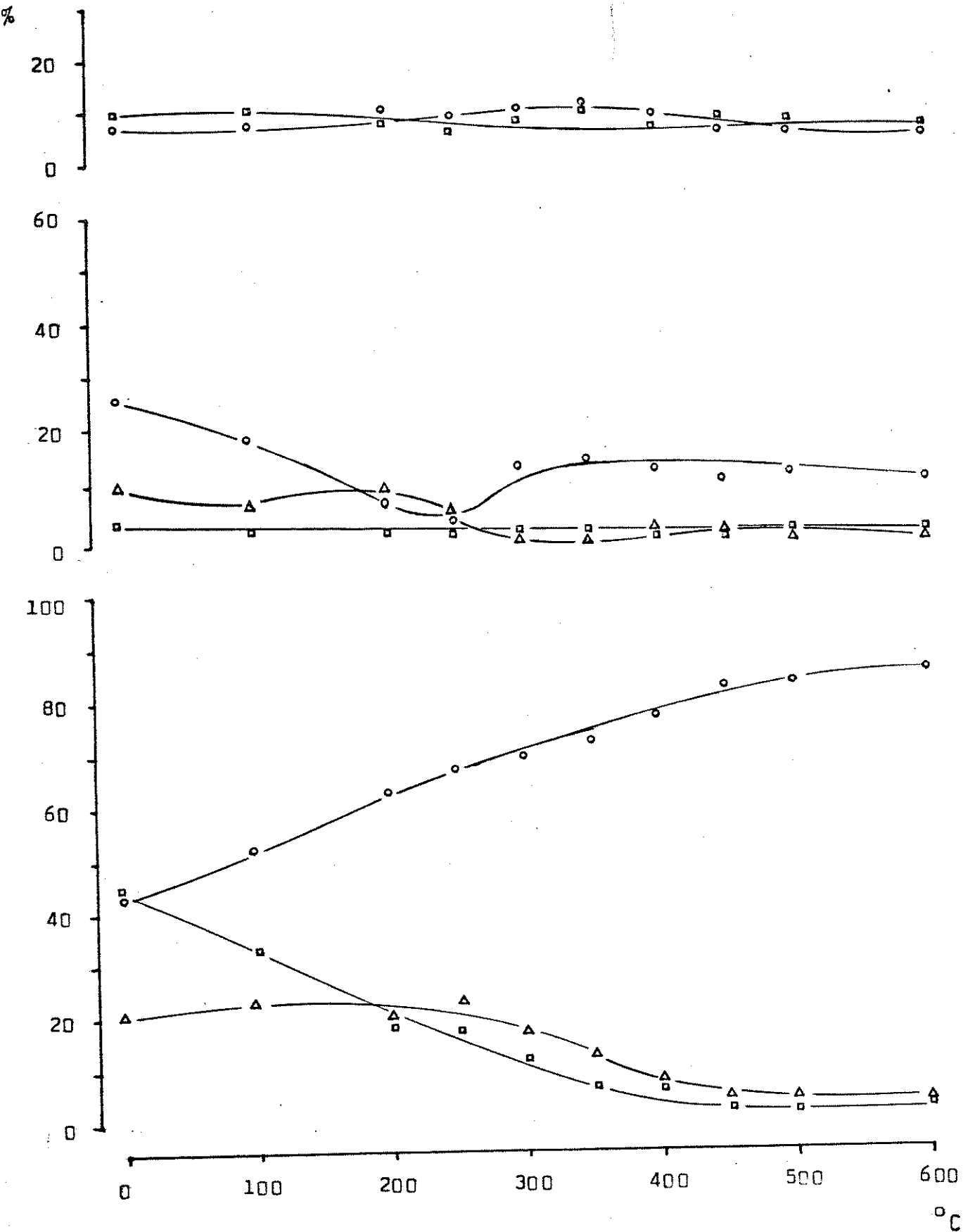


Figura 5.17 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C3), seladas a vácuo e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

Tabela 5.18 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R4
0	49,1	25,8	25,1	46,9	5,3	37,9	2,9	7,0
100	61,0	21,1	18,0	52,8	5,8	31,6	4,4	5,5
200	76,5	12,1	11,4	65,1	5,5	20,1	5,1	4,3
250	81,0	4,4	14,6	70,5	2,9	15,5	5,8	5,4
300	79,0	3,7	17,3	74,3	1,7	12,5	5,4	6,2
325	80,4	3,9	15,7	77,3	1,6	11,0	5,0	5,2
350	79,8	4,5	15,7	79,0	1,4	9,0	4,0	6,7
400	81,6	2,8	15,7	78,1	1,4	9,0	5,2	6,2
425	83,5	2,1	14,4	80,1	2,0	6,9	5,5	5,5
450	81,3	2,5	16,2	78,1	1,8	7,2	5,1	7,9
500	83,4	3,1	13,5	81,4	2,0	7,4	3,3	5,9
600	83,3	4,9	11,4	83,6	2,4	4,0	2,1	8,0

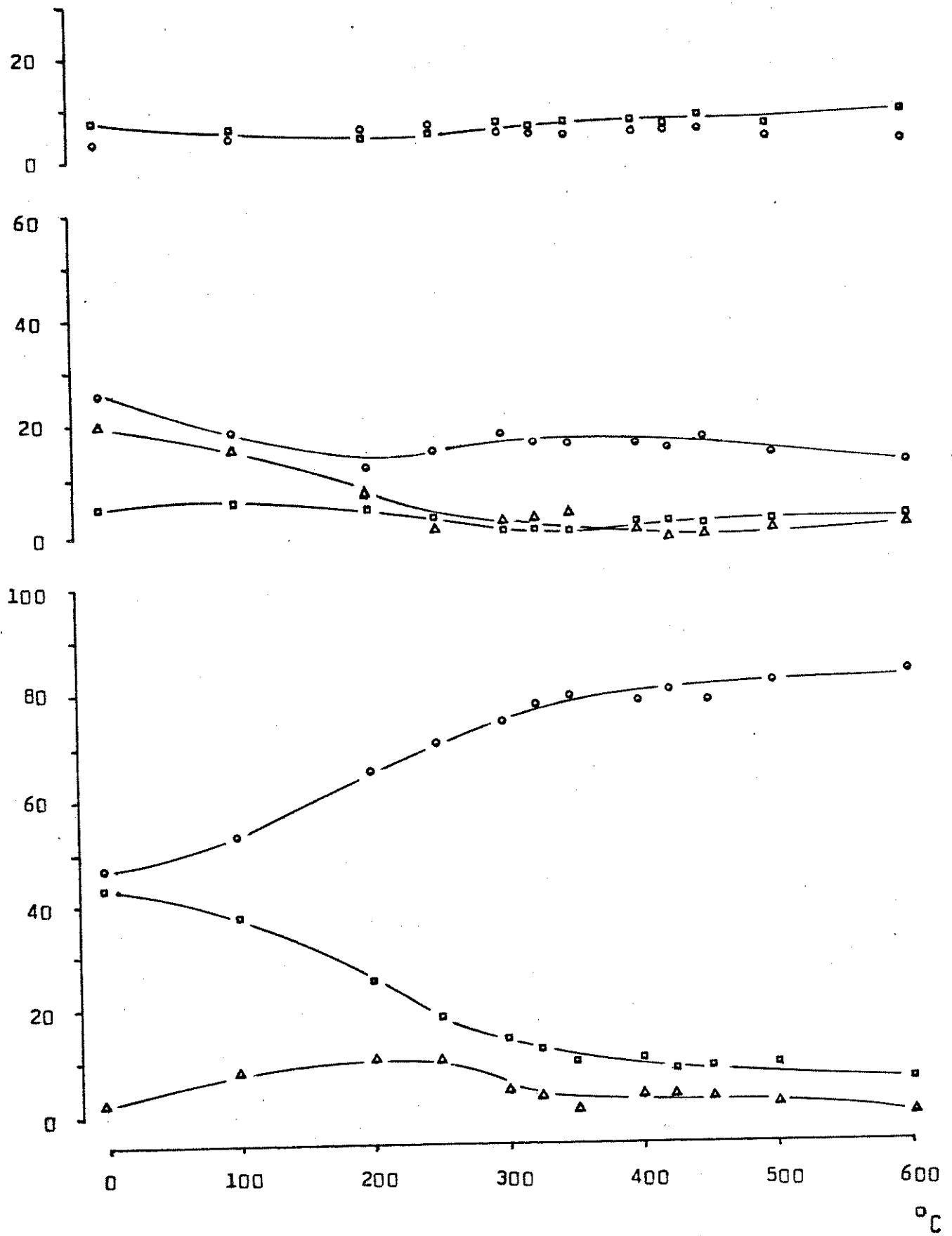


Figura 5.18 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

Tabela 5.19 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	63,4	14,7	21,9	13,3	5,4	64,3	5,3	11,7
100	80,5	11,9	7,7	18,8	3,0	59,8	8,7	9,7
200	86,7	9,8	3,5	24,2	2,9	54,5	8,2	10,3
250	87,8	8,2	3,9	28,3	2,3	51,3	8,2	10,0
300	88,3	9,2	2,5	31,2	3,1	48,3	6,3	11,2
350	84,0	9,1	6,8	41,9	2,2	37,7	6,6	11,6
400	83,1	6,6	10,3	55,7	2,9	26,5	6,5	8,3
450	82,5	6,3	11,2	76,8	2,4	8,3	7,0	9,5
500	85,6	6,5	7,9	77,1	1,8	8,0	7,2	7,9
600	92,1	5,4	2,6	83,7	1,4	7,0	4,5	3,5

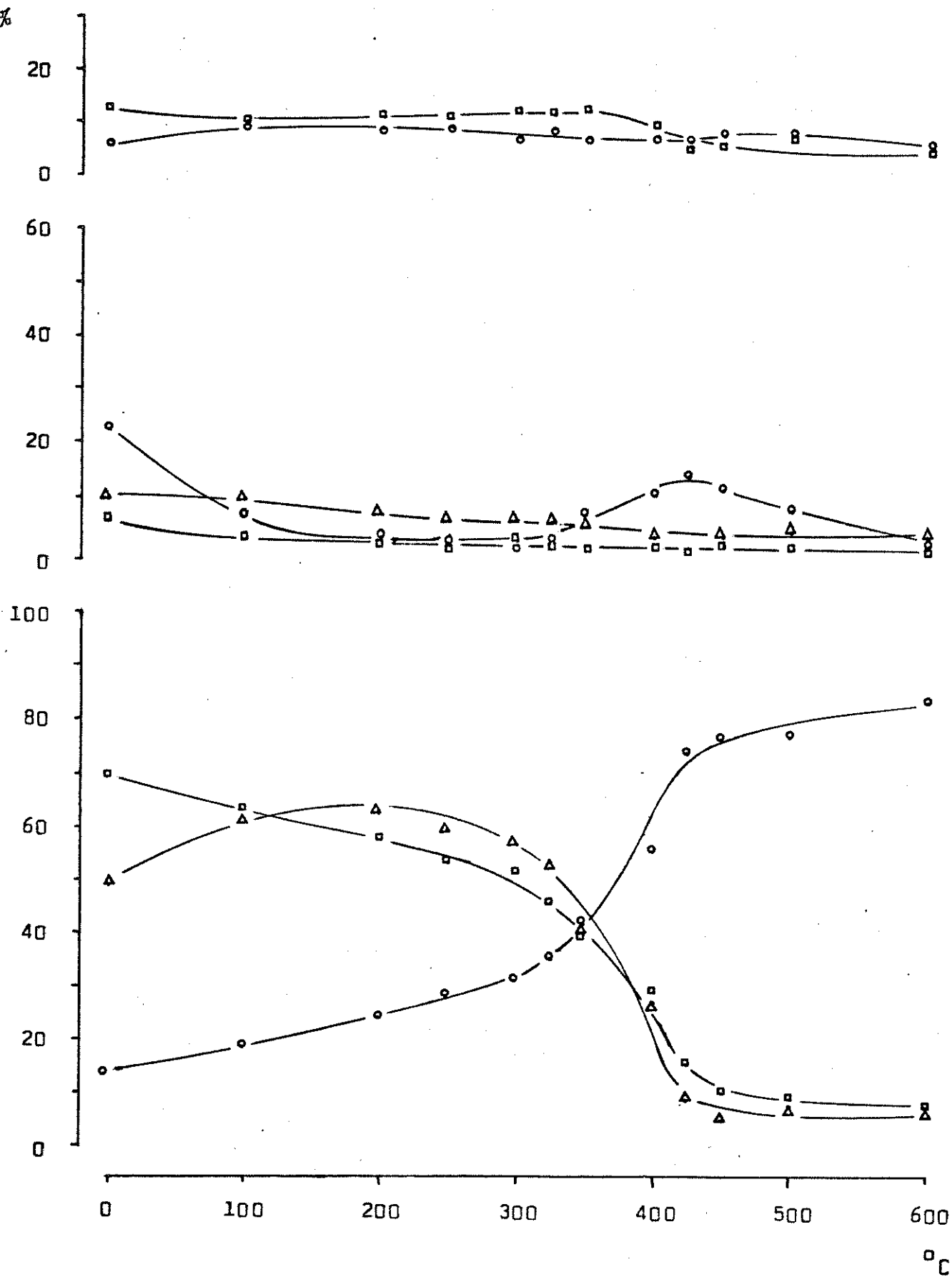


Figura 5.19 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

Tabela 5.20 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P2) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	69,3	12,2	18,5	2,3	4,3	78,3	8,1	7,0
100	62,1	15,7	22,3	22,0	5,1	62,0	5,0	6,0
200	77,3	13,4	9,4	29,7	3,9	56,6	3,6	6,2
250	80,7	9,3	10,0	30,2	2,6	53,2	6,1	8,0
300	85,1	6,9	8,0	36,8	3,9	43,5	6,6	9,1
325	78,7	8,9	12,4	36,1	3,2	42,7	6,0	12,0
350	84,3	5,9	9,8	42,2	3,9	36,5	6,2	11,3
400	71,4	7,1	21,5	54,0	4,4	24,0	7,7	9,8
425	77,3	5,4	17,4	68,9	3,1	15,0	6,1	7,0
450	89,3	3,5	7,2	84,1	2,0	5,3	3,3	5,3
500	92,2	5,5	2,4	88,6	1,6	3,0	2,0	4,8
600	95,0	3,8	1,2	91,3	1,0	3,3	1,1	3,3

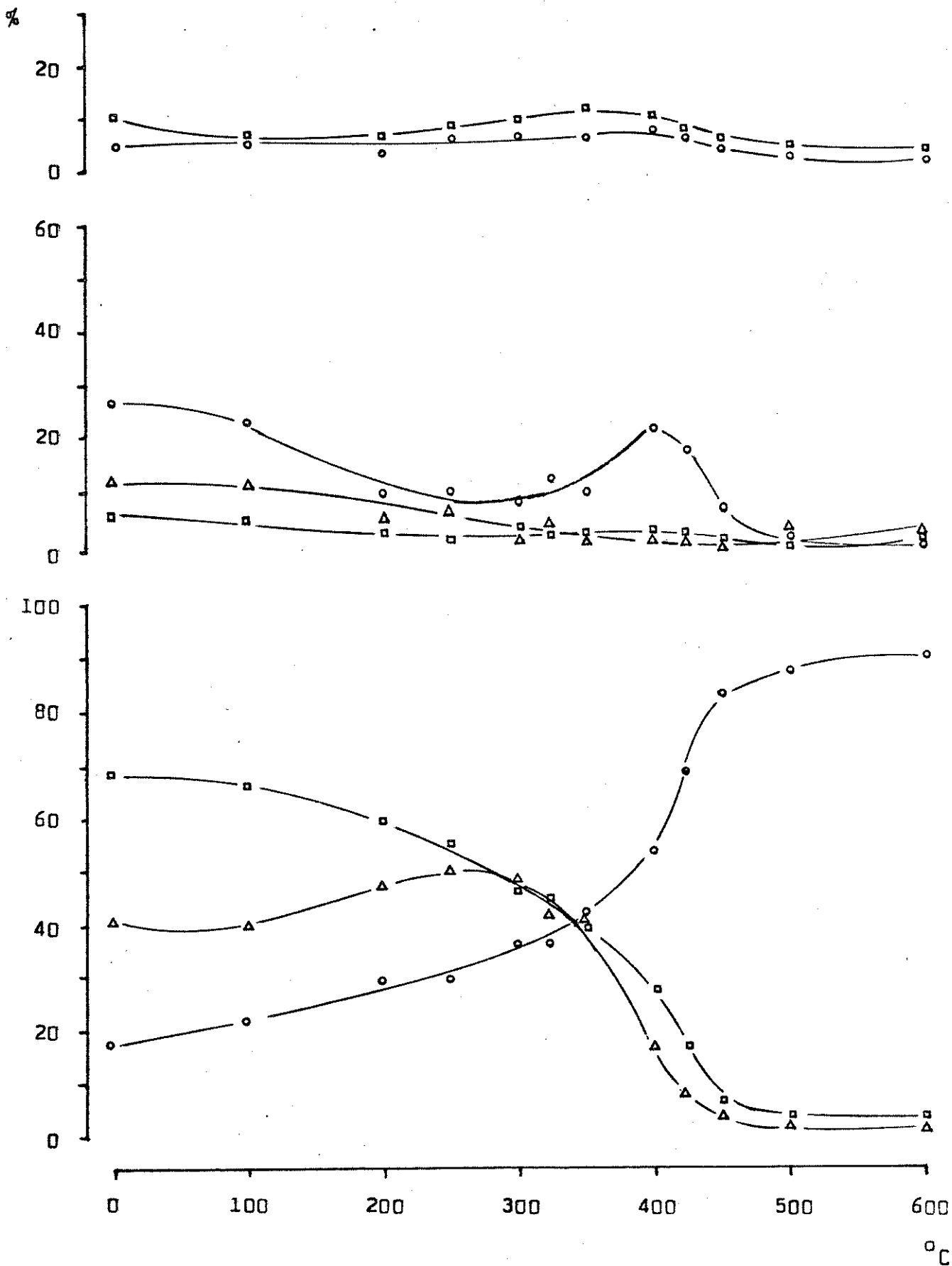


Figura 5.20 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por coprecipitação (P2) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama



Tabela 5.21 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P3), seladas a vácuo e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	59,0	16,1	24,9	15,9	4,2	66,9	4,1	8,9
100	66,5	11,5	22,0	20,4	4,0	57,6	7,6	10,5
200	83,4	9,3	7,4	28,6	5,3	45,0	7,7	13,4
250	86,4	6,9	6,7	33,0	3,3	40,1	9,9	13,7
300	86,9	7,9	5,2	36,8	3,5	33,7	10,9	15,1
350	85,7	4,3	10,1	46,1	2,0	29,2	10,3	12,4
400	74,6	6,3	19,1	55,3	2,0	22,3	11,3	9,1
450	78,7	3,5	17,9	72,1	1,2	8,1	9,0	8,6
500	83,0	2,2	14,8	80,3	1,5	4,3	6,4	7,6
600	90,1	3,3	6,6	85,9	1,0	3,8	3,2	6,2

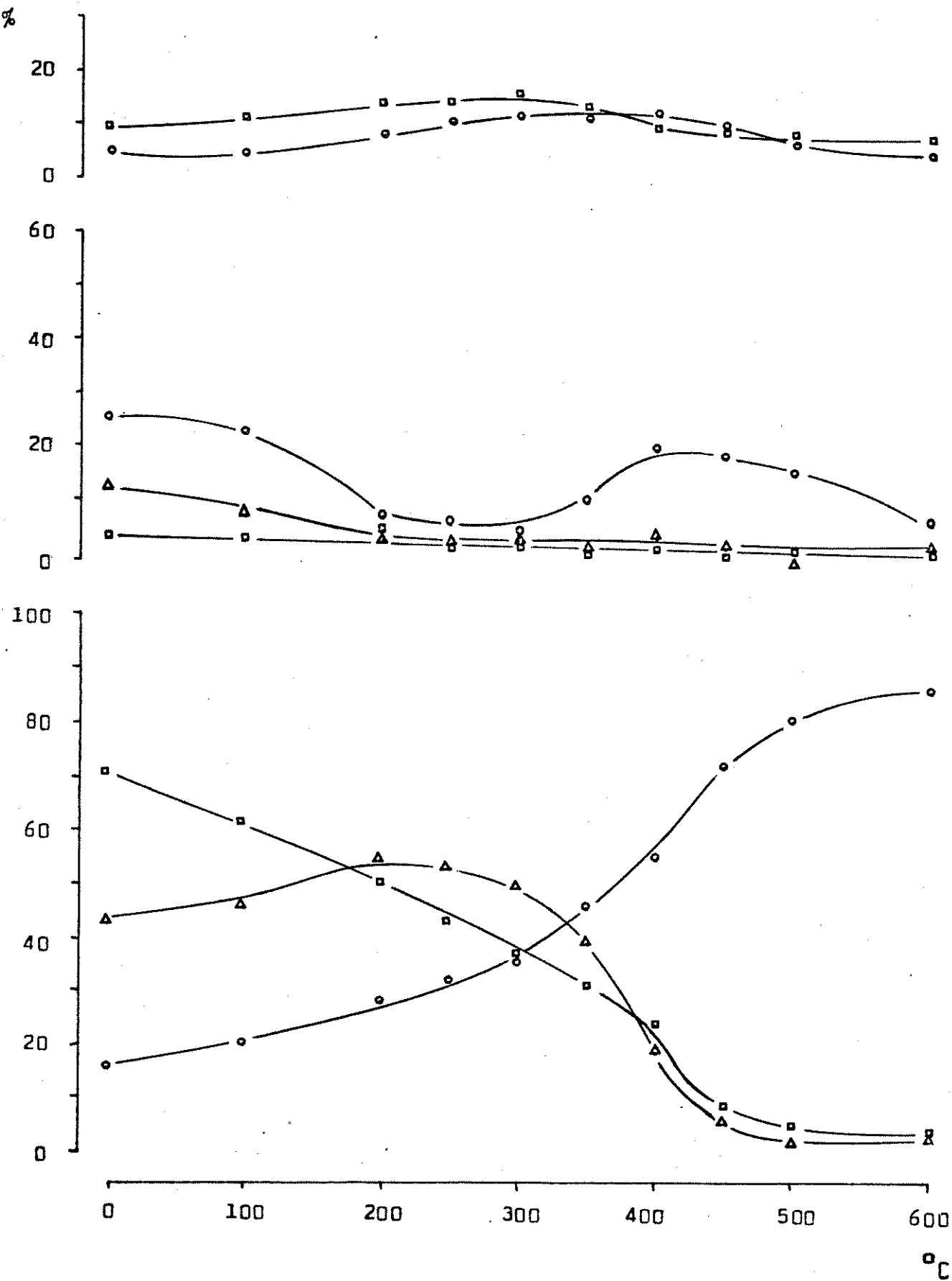


Figura 5.21 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por coprecipitação (P3), seladas a vácuo e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

Tabela 5.22 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

°C	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	65,1	19,0	15,9	22,8	6,4	59,4	2,6	8,8
100	66,9	17,2	15,9	25,8	6,5	59,5	3,0	5,1
200	72,8	13,0	14,3	26,6	6,3	57,2	4,4	5,5
250	79,6	9,7	10,7	32,2	5,0	53,3	4,4	5,2
300	84,0	9,7	9,8	35,2	4,7	48,0	6,0	6,1
325	82,2	8,4	9,4	37,5	6,2	46,0	4,1	6,2
350	80,4	7,5	12,2	42,5	4,1	41,9	3,6	8,0
400	65,6	7,8	26,6	48,4	3,5	38,4	4,3	5,4
425	61,4	6,2	32,4	53,8	3,0	34,7	3,2	5,3
450	90,0	5,7	4,3	85,2	3,2	4,6	3,0	4,0
500	91,1	5,0	3,9	86,3	2,8	3,4	3,0	4,6
600	91,3	2,9	5,8	88,3	2,5	5,3	1,5	2,6

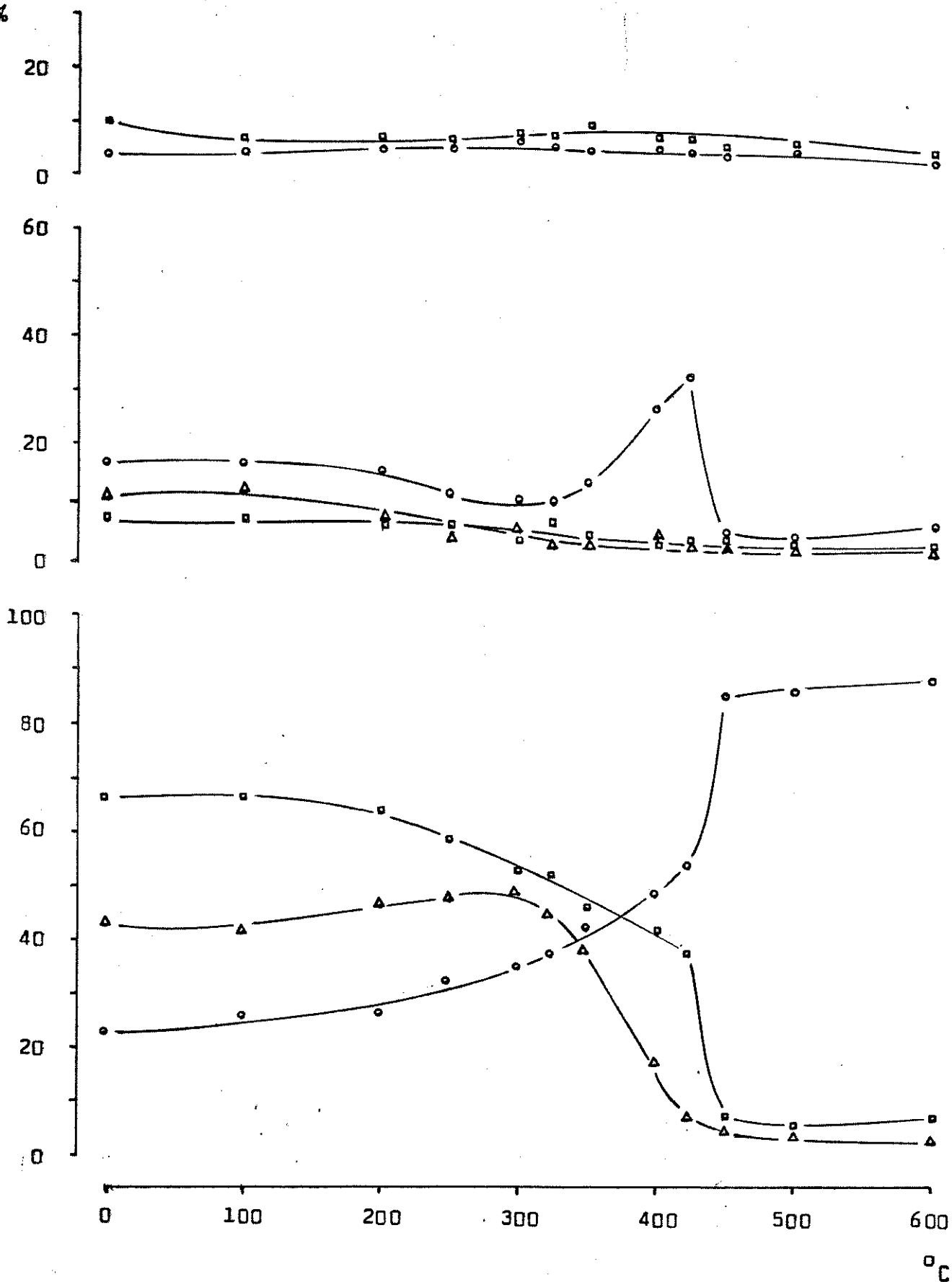


Figura 5.22 - Recozimento isocrônico de amostras dopadas por co-precipitação (P2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

Tabela 5.23 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	65,3	27,4	7,3	30,2	5,1	45,3	5,2	13,2
10	84,6	3,4	10,0	50,9	2,5	27,8	11,0	7,7
20	90,5	1,9	7,6	61,5	2,7	17,0	10,6	8,3
30	88,6	2,0	9,4	62,1	2,9	13,4	11,9	9,7
45	86,8	1,9	11,3	63,6	2,0	16,3	11,4	6,8
60	88,4	3,0	8,6	66,0	2,0	13,0	10,9	8,3
75	86,6	2,5	10,9	68,4	1,8	11,0	10,4	8,4
90	78,5	9,8	17,7	68,5	1,4	10,6	10,8	8,7
120	78,5	2,3	19,2	68,1	1,6	13,0	9,7	7,6

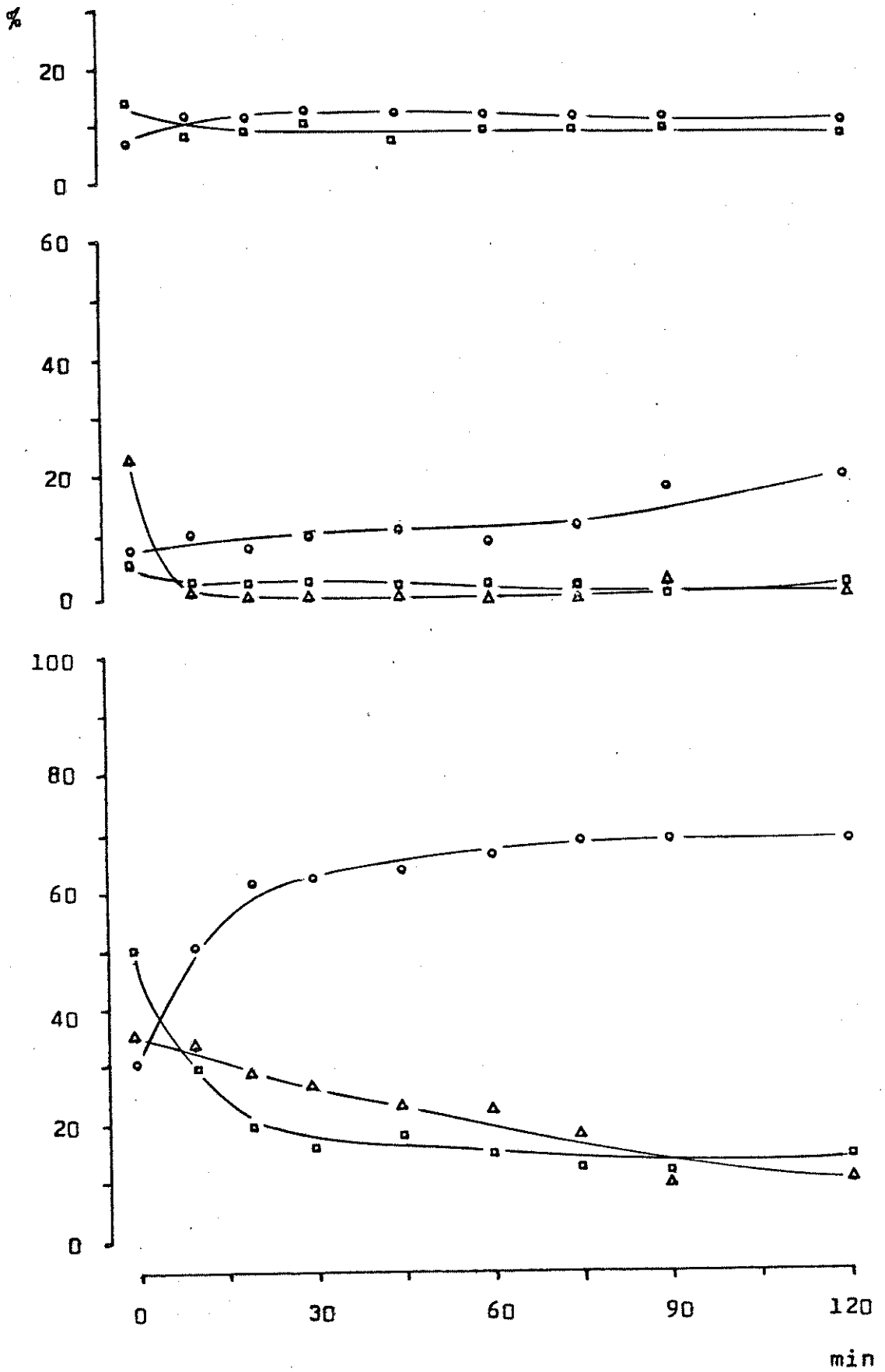


Figura 5.23 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

Tabela 5.24 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	65,3	27,4	7,3	30,2	5,1	45,3	5,2	13,2
10	88,0	3,5	8,5	74,5	2,5	6,4	9,6	6,9
20	86,1	2,8	11,0	75,1	2,5	6,0	9,1	7,4
30	87,9	3,6	8,4	77,2	2,6	6,2	7,6	6,5
45	88,0	2,5	9,5	75,7	2,6	6,0	8,6	7,3
60	87,0	3,1	9,9	77,6	1,5	6,6	7,3	7,0
75	88,1	2,6	9,3	81,8	1,3	2,2	6,9	7,8
90	84,0	2,2	13,8	79,8	1,5	3,8	7,1	7,8
120	87,1	2,0	10,9	83,9	1,3	1,3	7,1	6,4

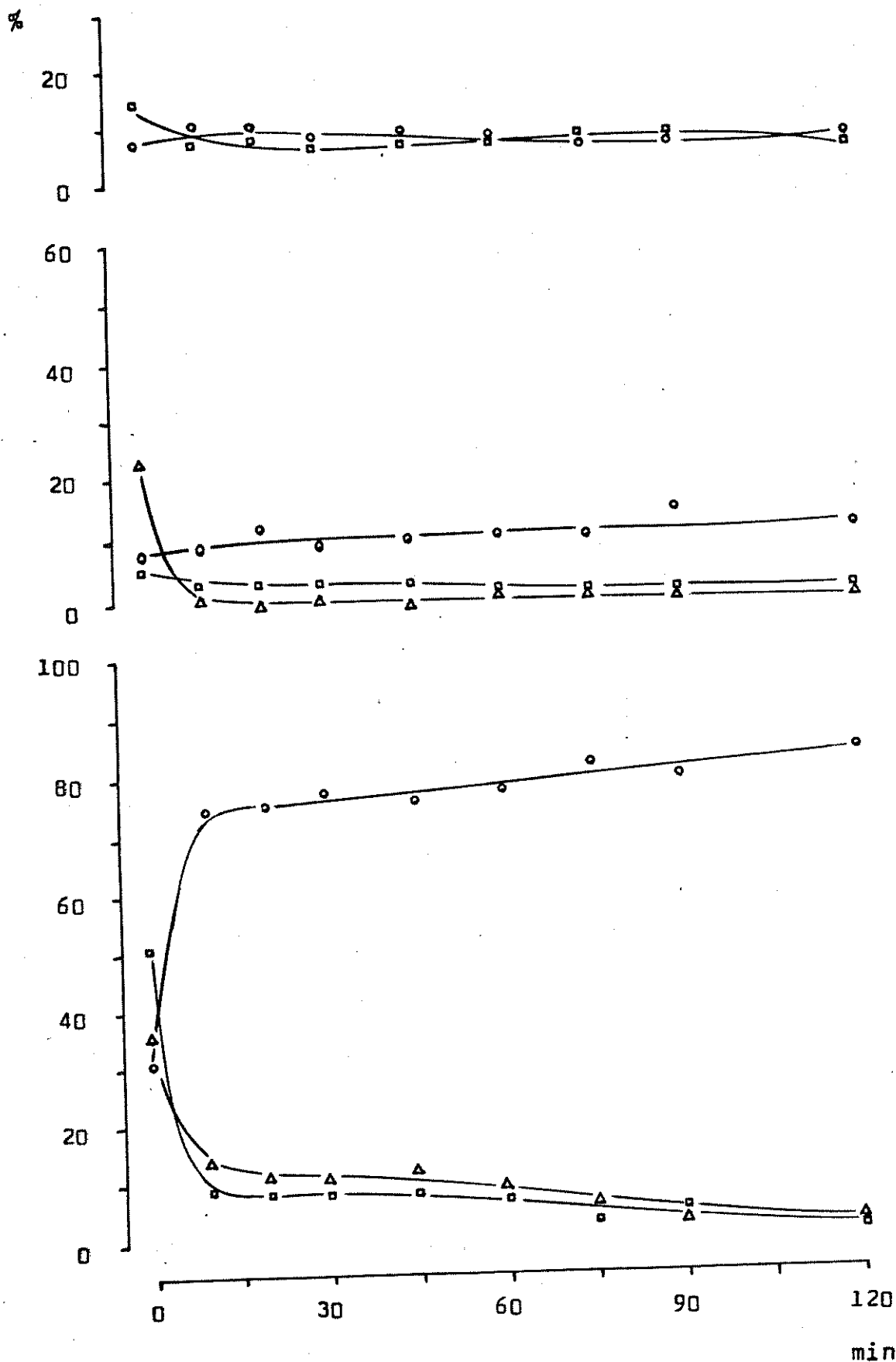


Figura 5.24 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama



Tabela 5.25 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	60,5	14,3	25,2	39,9	3,8	41,8	5,7	8,8
10	82,5	6,8	10,6	67,8	1,4	19,2	6,5	4,4
20	83,8	4,1	12,2	69,7	1,0	15,1	7,6	6,7
30	86,5	3,4	10,2	72,6	0,7	12,4	7,0	7,4
45	81,6	3,6	14,8	69,1	1,3	13,1	8,4	8,1
60	80,7	2,9	16,3	67,1	2,6	16,2	7,9	6,2
75	85,7	2,1	12,1	71,5	1,3	11,1	8,7	7,5
90	82,0	4,3	13,7	68,5	1,4	13,9	8,8	7,5
120	84,2	3,7	12,2	71,9	0,8	11,5	9,0	6,8

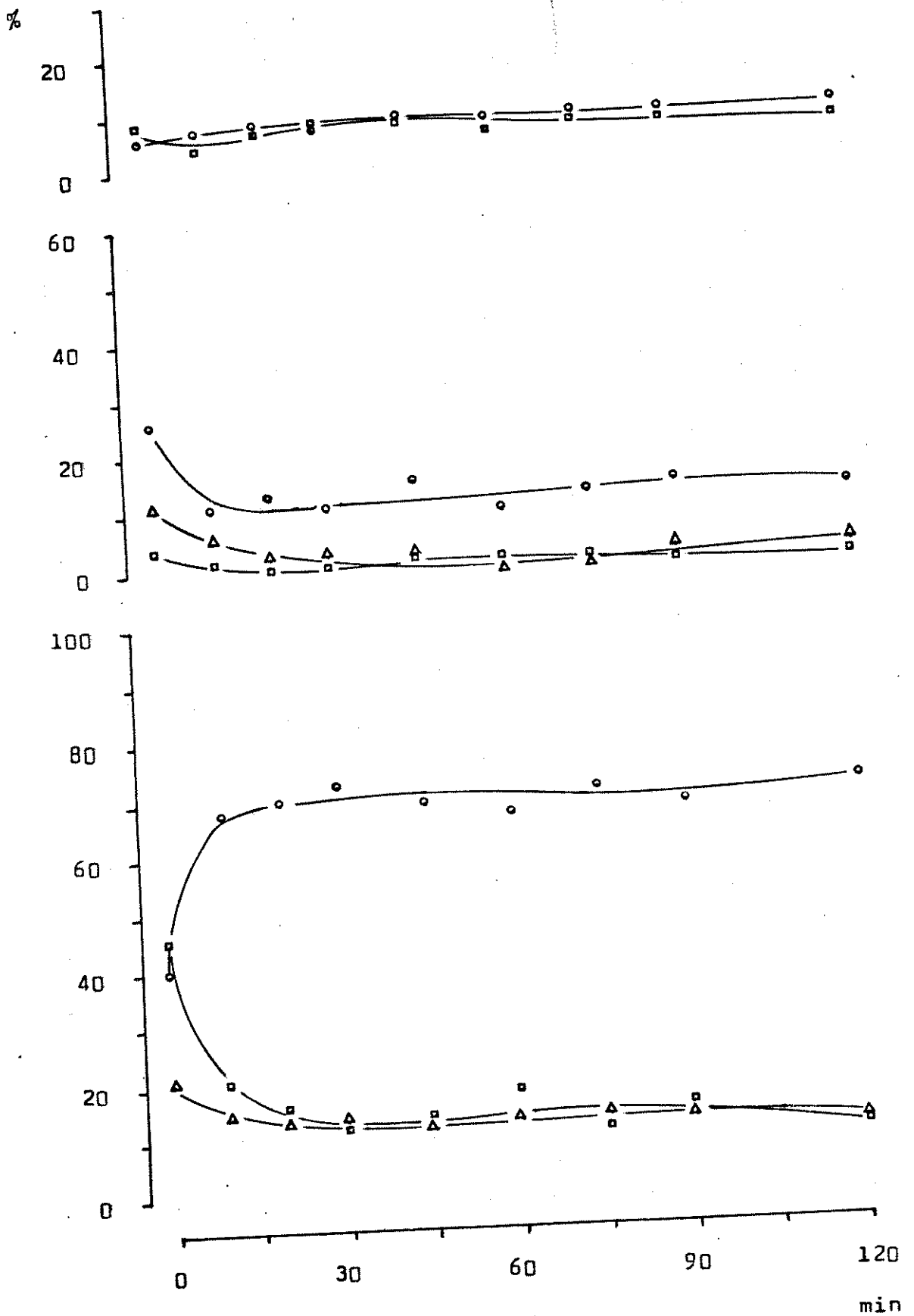


Figura 5.25 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

Tabela 5.26 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	60,5	14,3	25,2	39,9	3,8	41,8	5,7	8,8
10	83,0	2,2	14,8	67,3	1,3	16,1	8,6	6,7
20	83,4	2,1	14,5	71,5	0,9	12,1	8,7	6,8
30	85,0	3,0	12,0	75,1	1,2	9,8	7,9	6,0
45	83,9	2,8	13,4	73,2	1,2	12,4	7,0	6,1
60	85,8	2,5	11,7	78,5	1,3	3,5	7,4	9,4
75	83,3	2,9	13,9	77,1	1,2	7,1	6,8	7,8
90	83,2	2,6	14,3	80,8	1,1	4,8	6,5	6,6
120	85,9	4,1	10,0	84,9	1,2	1,9	5,7	6,2

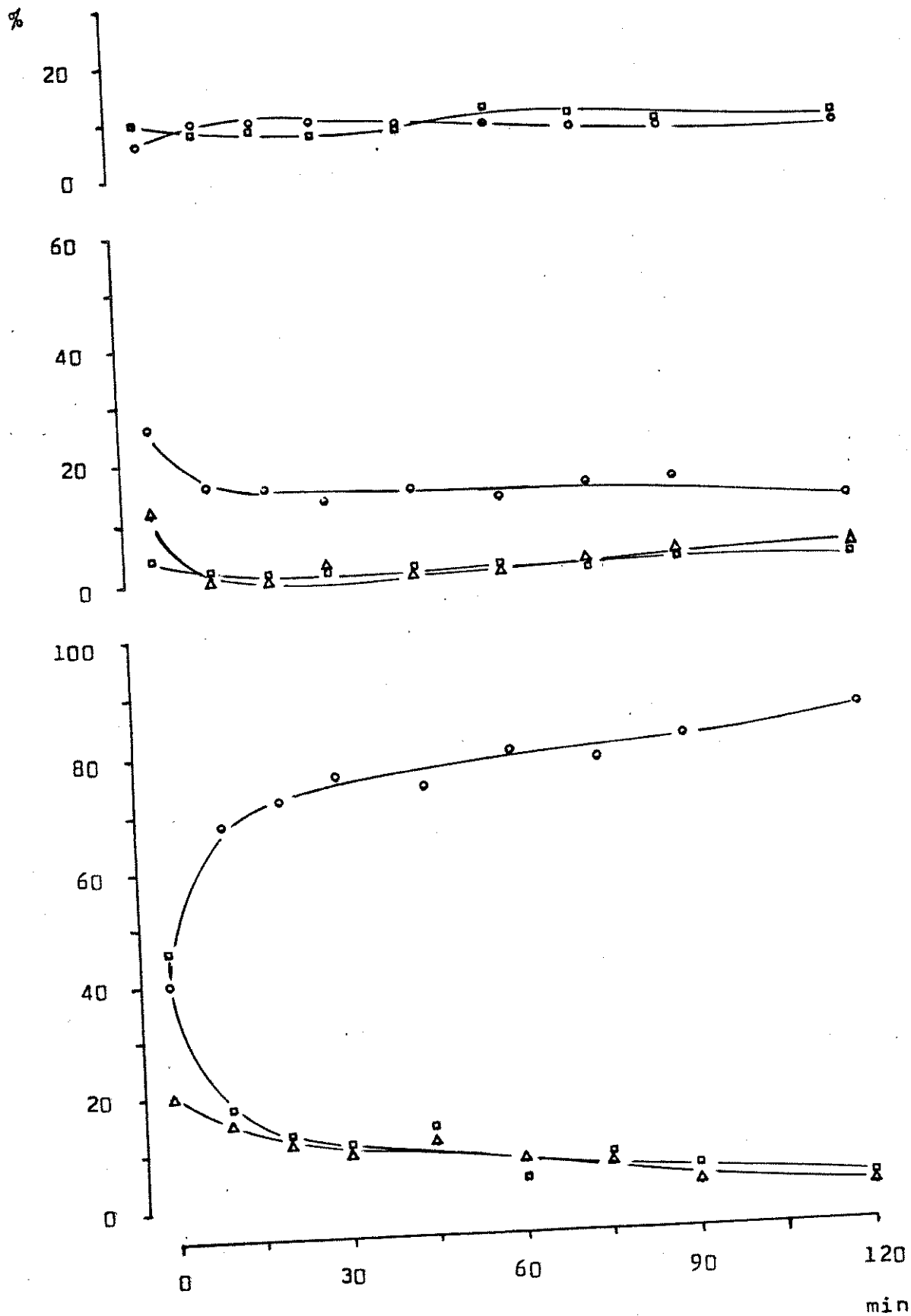


Figura 5.26 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

Tabela 5.27 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	49,1	25,8	25,1	46,9	5,3	37,9	2,9	7,0
10	75,8	7,3	16,9	70,1	1,4	17,2	4,3	7,1
20	78,9	5,2	15,9	74,8	1,7	14,0	4,2	5,3
30	80,6	3,7	15,8	75,2	1,5	13,3	3,3	6,8
45	83,5	5,0	11,5	77,8	1,2	10,5	4,6	6,0
60	80,4	3,9	15,7	77,3	1,6	11,0	5,0	5,2
75	82,4	3,8	13,8	77,7	2,4	10,0	4,0	6,1
90	86,1	5,3	8,5	82,4	0,9	10,2	2,6	4,0
120	87,7	9,1	3,2	83,6	1,2	7,3	2,3	5,6

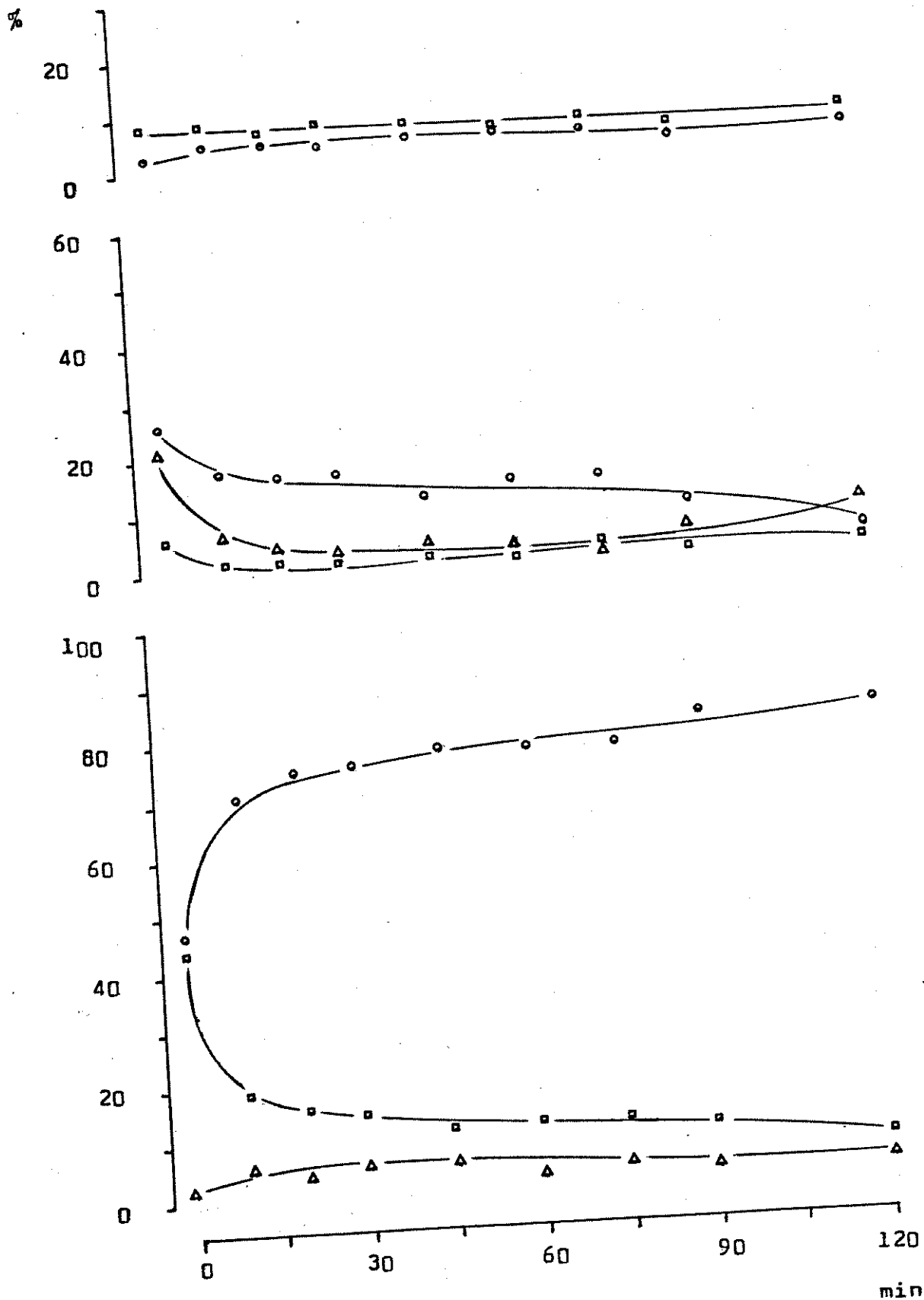


Figura 5.27 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

Tabela 5.28- Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	49,1	25,8	25,1	46,9	5,3	37,9	2,9	7,0
10	84,8	8,2	13,0	78,0	2,9	11,0	4,1	4,0
20	86,0	6,2	7,8	80,2	2,7	8,1	4,2	4,8
30	84,6	5,6	9,8	80,0	2,2	9,7	4,1	4,1
45	86,0	4,4	9,6	81,0	2,0	6,1	4,1	6,8
60	83,5	2,1	14,4	80,1	2,0	6,9	5,5	5,5
75	84,2	3,8	12,0	81,1	1,8	5,5	4,4	7,3
90	80,8	3,5	15,7	80,3	1,4	8,5	3,5	6,3
120	87,0	3,5	9,5	84,2	1,3	6,2	3,2	5,0

5169/116

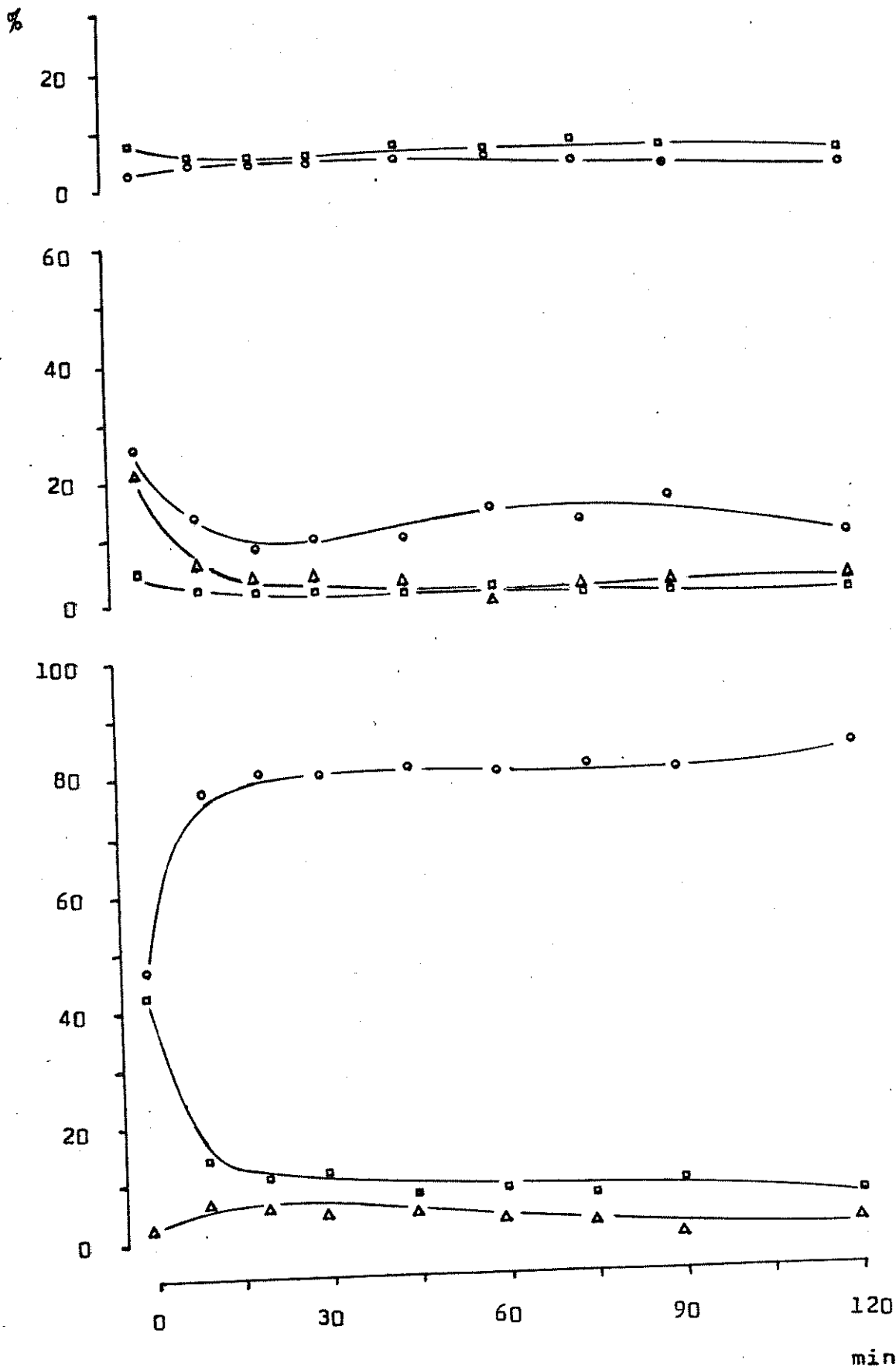


Figura 5.28 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-cristalização (C2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama



Tabela 5.29 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	63,4	14,7	21,9	13,3	5,4	64,3	5,3	11,7
10	81,4	7,8	10,8	28,4	2,6	48,2	7,2	13,6
20	90,7	7,4	1,9	35,3	2,3	45,2	6,0	11,2
30	90,4	7,9	1,7	36,0	2,3	42,4	8,3	11,1
45	91,0	7,8	1,3	36,4	2,7	43,3	6,7	11,0
60	88,8	8,4	2,8	35,5	2,5	43,2	8,2	10,6
75	87,9	9,0	3,0	35,6	2,0	42,4	7,8	12,2
90	89,7	6,8	3,4	36,2	1,7	43,5	7,5	11,0
120	88,5	6,7	4,7	38,2	2,2	40,2	7,2	12,3

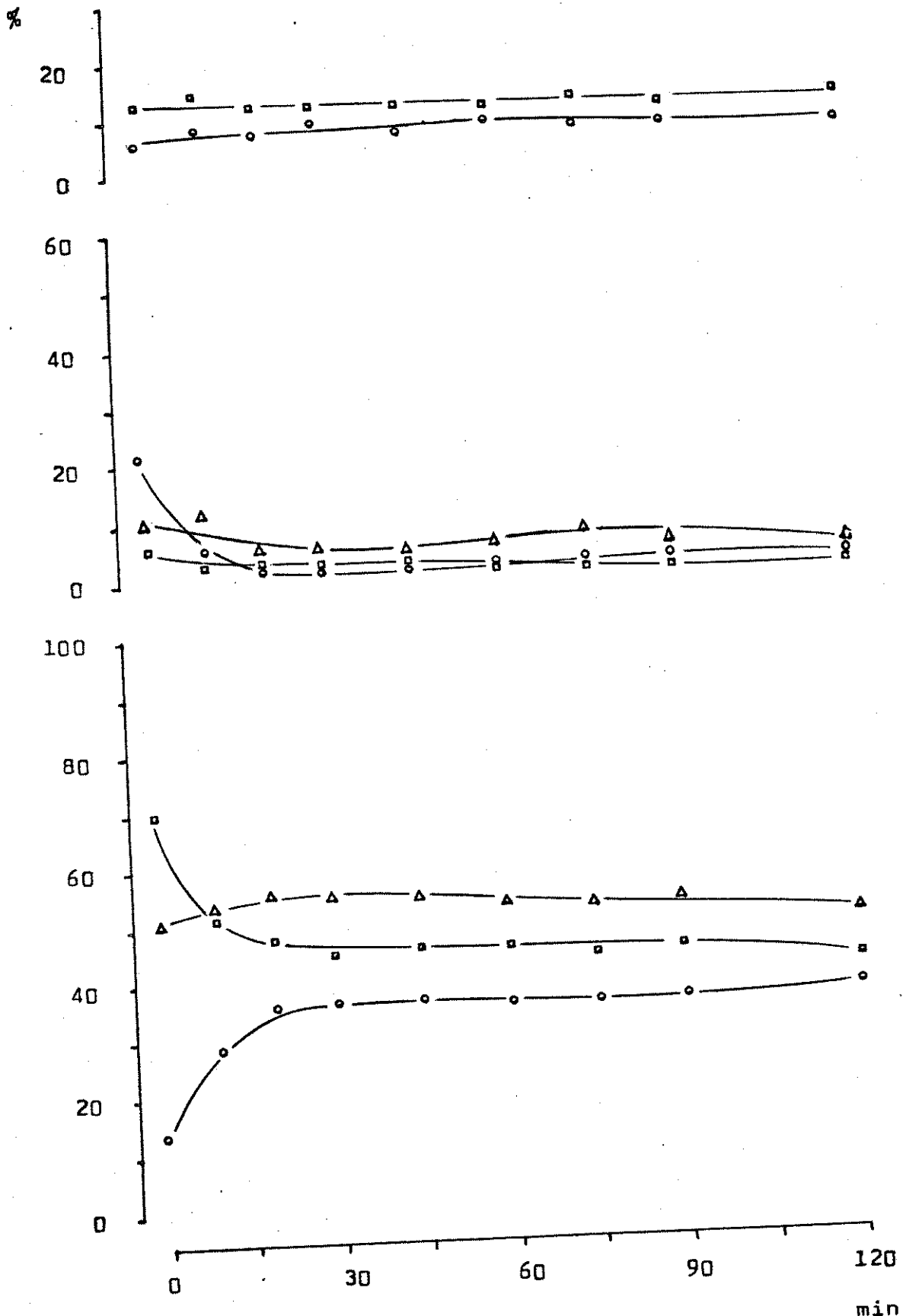


Figura 5.29 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

Tabela 5.30 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,1 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	63,4	14,7	21,9	13,3	5,4	64,3	5,3	11,7
10	86,6	3,6	9,9	63,0	1,8	22,0	6,2	7,1
20	89,6	2,2	8,2	68,9	2,1	16,6	7,5	4,9
30	85,8	2,5	11,7	69,6	1,8	17,2	7,0	4,5
45	86,5	3,2	10,3	74,2	2,1	13,2	6,1	4,4
60	83,0	3,7	13,3	73,9	1,9	14,0	5,6	4,5
75	83,4	2,6	14,0	81,0	1,5	9,6	4,4	3,5
90	81,0	3,3	15,7	78,0	1,4	9,4	5,9	5,3
120	83,8	3,0	13,2	80,0	1,7	7,1	6,1	5,1

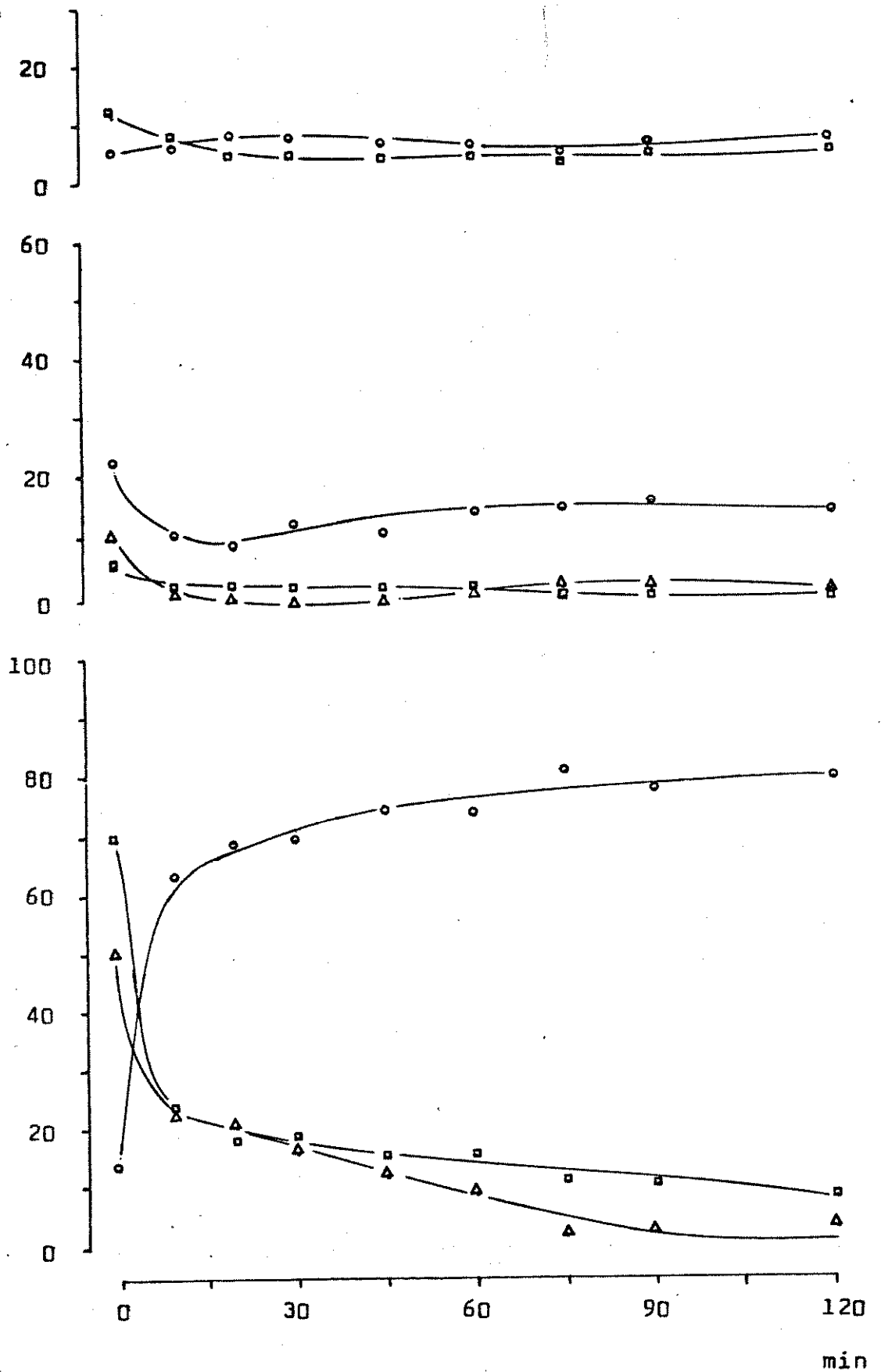


Figura 5.30 - Recozimento isotérmico a  $425^{\circ}\text{C}$  de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a  $0,1$  Mrad de radiação gama

Tabela 5.31 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	61,4	13,4	25,2	16,5	5,1	60,6	6,4	11,4
10	75,5	9,2	15,3	28,1	2,9	51,1	5,1	12,9
20	76,6	10,0	13,4	32,2	2,8	45,6	6,7	12,7
30	75,6	11,8	12,6	36,0	2,9	43,2	6,8	11,1
45	75,7	8,0	16,3	35,9	2,7	40,8	7,8	12,8
60	73,5	8,3	18,2	33,8	2,4	43,8	7,4	12,6
75	73,0	9,3	17,7	33,0	2,1	47,2	7,2	10,5
90	75,1	10,7	14,2	36,7	1,8	44,8	6,8	9,9
120	73,6	12,1	14,3	38,5	1,5	44,5	6,0	9,9

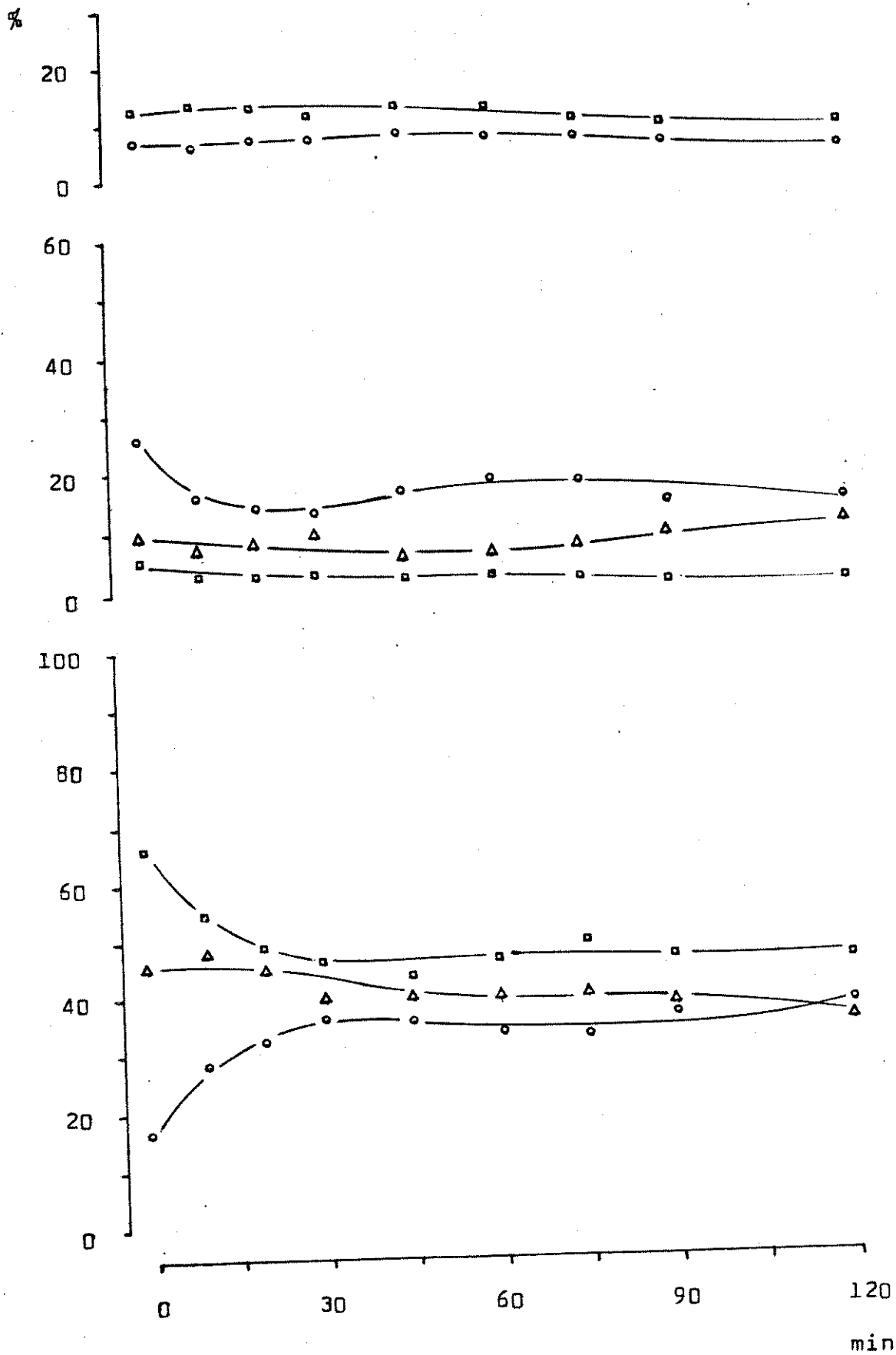


Figura 5.31 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

Tabela 5.32 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	61,4	13,4	25,2	16,5	5,1	60,6	6,4	11,4
10	81,3	8,6	10,1	42,0	1,9	41,0	9,3	5,8
20	85,8	6,4	7,8	57,0	2,0	25,0	9,6	6,5
30	85,0	6,0	9,0	65,9	1,9	20,8	6,4	4,9
45	79,1	5,5	15,4	70,6	1,6	17,7	6,0	4,1
60	78,2	5,5	16,2	72,0	2,0	14,7	5,6	5,7
75	82,3	3,2	14,5	75,9	1,8	13,7	5,0	3,6
90	85,4	4,4	10,2	81,3	1,6	9,0	4,5	3,7
120	86,4	4,8	8,8	82,3	1,6	7,5	4,8	3,8

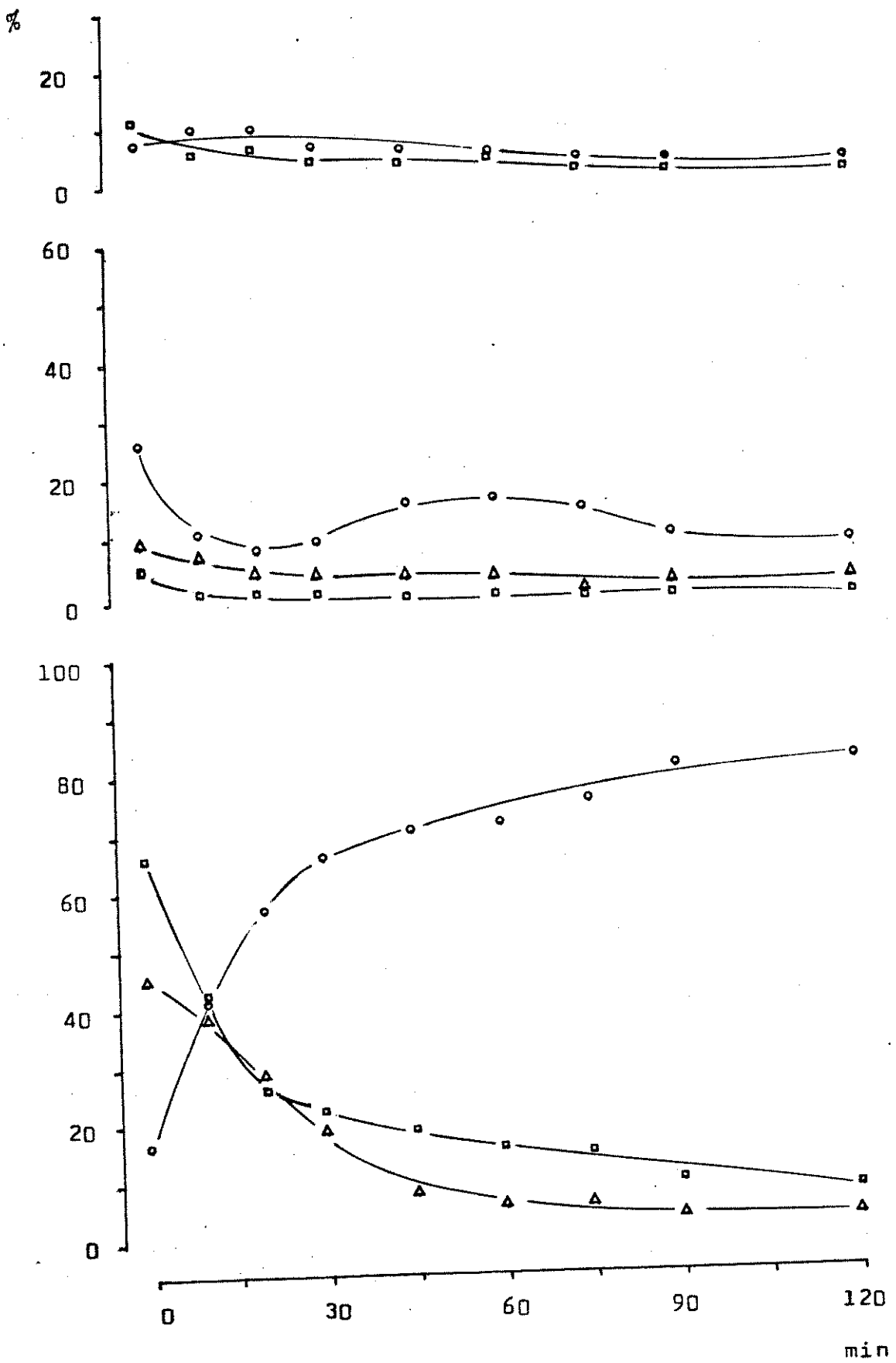


Figura 5.32 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P3) e submetidas a 0,5 Mrad de radiação gama



Tabela 5.33 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	65,1	19,0	15,9	22,8	6,4	59,4	2,6	8,8
10	75,1	12,2	12,7	31,6	6,2	51,9	3,7	6,6
20	79,1	11,1	9,8	34,5	5,4	48,0	5,6	6,7
30	81,3	11,3	7,4	37,1	6,1	45,0	4,1	7,7
45	81,7	9,2	9,1	38,3	5,8	47,5	3,5	4,9
60	82,2	8,4	9,4	37,5	6,2	46,0	4,1	6,2
75	81,4	8,4	10,2	36,9	6,3	44,6	3,8	8,4
90	82,0	8,5	9,5	41,8	5,1	44,6	3,0	5,6
120	78,5	11,6	9,9	43,2	5,0	45,0	1,8	5,0

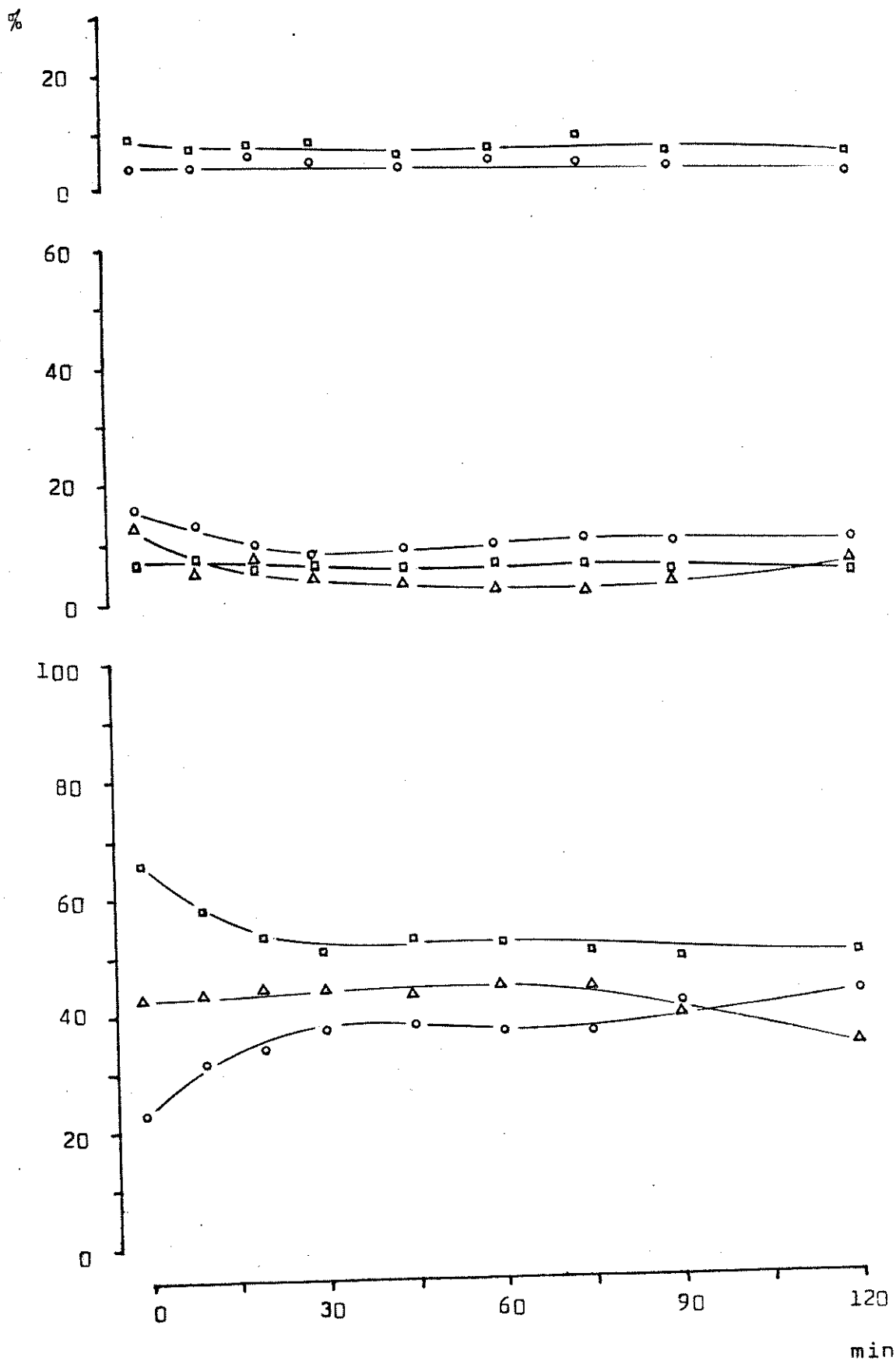


Figura 5.33 - Recozimento isotérmico a 325 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

Tabela 5.34 - Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

min	a1	a2	R1	b1	b2	b3	b4	R2
0	65,1	19,0	15,9	22,8	6,4	59,4	2,6	8,8
10	68,7	9,8	21,5	30,2	5,3	55,2	3,2	6,0
20	71,5	7,9	20,5	36,5	5,3	50,0	2,8	5,4
30	65,3	7,5	27,1	42,0	6,2	44,0	2,9	5,0
45	61,1	7,6	31,3	46,4	5,1	39,0	3,7	5,8
60	61,4	6,2	32,4	53,8	3,0	34,7	3,2	5,3
75	64,8	8,8	26,4	59,5	2,1	28,5	3,4	6,5
90	65,5	9,3	25,2	61,5	1,8	22,5	6,7	7,5
120	74,2	9,0	16,8	68,0	1,6	18,0	4,1	8,2

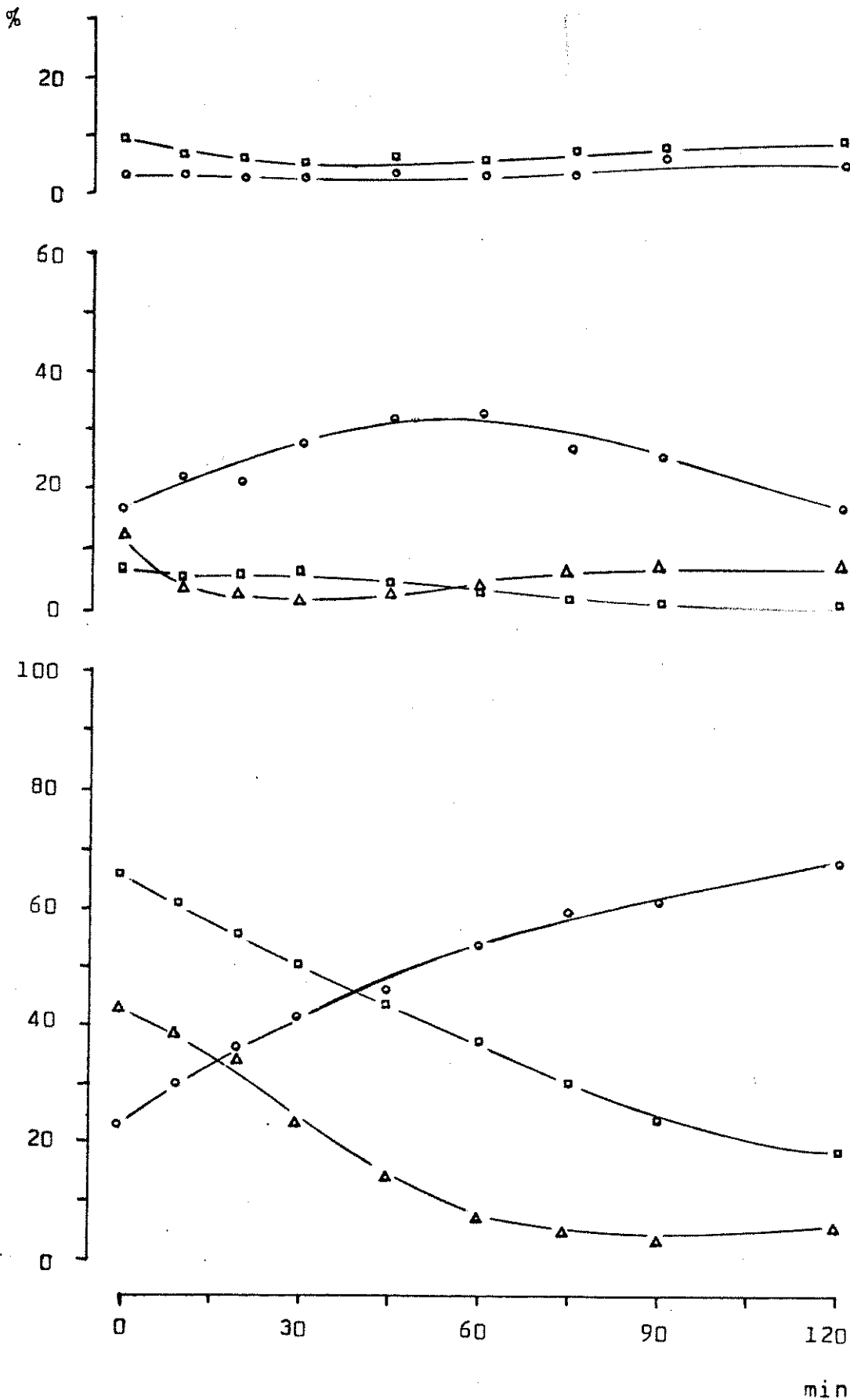


Figura 5.34- Recozimento isotérmico a 425 °C de amostras dopadas por co-precipitação (P2) e submetidas a 2,0 Mrad de radiação gama

CAPÍTULO VI

---

DISCUSSÃO

## 1 - O método analítico

O desenvolvimento de um método cromatográfico para separação das diferentes espécies originadas através de complexação e polimerização do Cr(III), além do Cr(VI), permitiu a obtenção de dados diferentes dos encontrados na literatura, referentes ao estudo sistemático do sistema  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$ . O método analítico tradicional, baseado na separação de Cr(VI) e Cr(III) em colunas de alumina, não permitia a observação de formas aniônicas diferentes do cromato, fazendo com que os que trabalharam anteriormente com este sistema incorressem em erros de interpretação dos dados obtidos. Da mesma forma, as diversas espécies de Cr(III), não sendo identificadas, impediam o conhecimento e a interpretação das reações verificadas no sistema tratado. O método aqui desenvolvido permite enfocar de maneira mais próxima o intrincado processo de transformações encadeado durante dopagem e tratamento das amostras. De fato, é difícil imaginar o número, mesmo que aproximado, de espécies aniônicas existentes, bem como de formas poliméricas de Cr(III). Tais estudos, embora fugindo da proposta inicial deste trabalho, conduziriam a um conhecimento mais aprofundado do sistema estudado, permitindo, talvez, esclarecer o que aqui não foi possível interpretar. O emprego de equipamento mais sofisticado e eficiente possibilitaria um tal aperfeiçoamento do método analítico que, sem dúvida, traria resultados rápidos e elucidativos. Um cromatógrafo líquido de média pressão, operando com programação de fase móvel, coluna de resina de comprimento da ordem de 20-30 cm e detector gama acoplado seria, possivelmente, o instrumento analítico mais indicado, podendo operar, em princípio, numa sequência de eluições semelhante à aqui apresentada. Fica, também, a sugestão do uso de Eletroforese como método de investigação, uma vez que as espécies estudadas são portadoras de cargas elétricas diferentes, podendo ser este método de grande valia no reconhecimento das formas químicas envolvidas.

## 2 - As espécies químicas encontradas

As figuras 3.7 e 3.8 exibem picos correspondentes a formas de carga positiva inferior a 3+, eluídas com ácido 0,1 M. Deve ser observado que, para dissolução ácida, a participação percentual da atividade do pico é pouco superior ao dobro da que se verifica com dissolução alcalina. Isso indica ser o pico resultante da atividade de mais de uma espécie, aqui denominadas CCE e CCI e, confrontadas com a literatura /28,45/, identificadas como os complexos  $\text{CrSO}_4(\text{H}_2\text{O})_5^+$ , estável em meio alcalino (CCE) /21,26/, e  $(\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}\text{SO}_4^{2-})^+$ , complexo lábil de associação de esfera externa (CCI) /22/.

Quanto às espécies aniônicas, além da forma  $\text{CrO}_4^{2-}$ , identificada anteriormente /31/, e  $\text{HCrO}_4^-$ , pela faixa de pH em que ocorrem a dissolução ácida e a eluição, evidenciou-se a participação de outra(s) forma(s) quando da dopagem e tratamento térmico e/ou radiolítico das amostras de sulfato, como pode ser constatado pela observação das figuras 3.7 a 3.10. Não tendo sido possível separar cada uma das espécies eventualmente presentes, limitamo-nos a apresentar aqui algumas espécies já identificadas na literatura e que podem, ou não, estar presentes nas amostras nas condições consideradas neste trabalho.

A espécie  $\text{Cr}(\text{SO}_4)_2^-$  já foi identificada e separada em dois isômeros (cis e trans) em coluna de troca aniônica /22/, devendo ser o componente majoritário entre os possíveis complexos aniônicos. A participação de espécies constituídas por  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , ou derivados, parece pouco provável, devido ao baixo pH de dissolução e eluição ácida, que implicariam na decomposição dessas espécies /9,19/. Em meio alcalino, contudo, é possível admitir a existência de espécies como  $\text{CrS}_2\text{O}_6^{2-}$  que, embora instáveis, poderiam formar-se na coluna, decompondo-se após eluição /19/.

As atividades eluídas com ácido perclórico 4,0 M e clorídrico 5,0 M, bem como a retida na resina, são atribuídas às formas monômero, dímero e polímero, respectivamente, como estabelecido na literatura /1, 7/.

Com essas considerações, a tabela 3.2 (pg. 37), representativa das espécies eluídas com cada fase móvel, adquire as características mostradas na tabela 6.1, uma vez reconhecidas as espécies predominantes em cada eluição. Seria interessante, neste ponto, retornar à tabela 3.3 (pg. 38), para recordar a sistemática de cálculo quantitativo das espécies em função da atividade percentual de cada eluição.

### 3 - Os procedimentos de dopagem

As diferenças encontradas entre as distribuições percentuais das espécies contendo cromo ativo, quando comparados os dois métodos de dopagem desenvolvidos, podem ser atribuídas a fatores como diferença de temperatura da solução original, composição química do meio e processo de associação física hospedeiro/dopante. Assim considerando, a pequena diferença entre os percentuais de Cr(VI) pode ser explicada com base no aquecimento necessário à preparação de amostras dopadas por co-cristalização, embora seja difícil afirmar que realmente houve alguma diferença, considerando-se a reprodutibilidade do método de análise.

As dopagens por co-cristalização apresentaram (sempre) maior participação de Cr(III) polimerizado, pois as amostras preparadas por co-precipitação foram preparadas em meio contendo metanol, que reage com  $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , substituindo algumas moléculas de água e dificultando a polimerização. A maior quantidade de polímero nas amostras dopadas por co-cristalização.



Tabela 6.1 - As espécies químicas analisadas neste trabalho

	eluente	espécie	carga	ref.
dissolução ácida	HClO <sub>4</sub> 0,01 M	Cr(VI)	2-	31
		Cr(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> <sup>-</sup>	1-	22
	HClO <sub>4</sub> 0,1 M	CrSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1+	21,26
	(Cr(H <sub>2</sub> O) <sub>6</sub> <sup>3+</sup> SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ) <sup>+</sup>	1+	22	
	Resina	Cr(III) não complexado com SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	n+	-
dissolução básica	NH <sub>4</sub> OH 0,01 M	Cr(VI)	2-	31
	H <sub>2</sub> O	-	-	-
	HClO <sub>4</sub> 0,1 M	CrSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>5</sub> <sup>+</sup>	1+	21,26
	HClO <sub>4</sub> 4,0 M	Cr <sup>3+</sup>	3+	1
	HCl 5,0 M	Cr <sub>2</sub> (OH) <sub>2</sub> <sup>4+</sup>	4+	49
	Resina	Cr <sub>x</sub> (OH) <sub>y</sub> <sup>3x-y</sup>	n+	50

pode ser atribuída, também, ao aquecimento a que foram submetidas as soluções contendo dopante e hospedeiro, sob agitação, antes do resfriamento para formação dos cristais. Como já foi constatado para o sistema  $K_2CrO_4/^{51}Cr(III)$  / 2,7 /, o aquecimento da solução acentua o processo de formação de espécies poliméricas, fazendo crer que a temperatura seja o fator preponderante.

#### 4 - O recozimento térmico

Os testes de recozimento isocrônico das amostras preparadas por co-precipitação e co-cristalização (figuras 5.2 e 5.1) ressaltam a influência do ambiente químico das espécies reagentes. Um exemplo evidente dessa influência é observado quando se comparam as curvas obtidas para as formas Cr(VI) e monômero, que apresentam boa simetria, nos dois casos de dopagem, tornando clara a relação entre ambas as espécies. As temperaturas necessárias para o início da reação de formação do Cr(VI) são muito próximas, e a subida inicial da curva é muito semelhante para os dois tipos de amostra. Todavia, o sólido preparado por co-precipitação apresenta um patamar intermediário, caracterizando uma reação em etapas, o que não ocorre com a amostra preparada por co-cristalização, o que pode ser interpretado de duas maneiras diferentes:

a- o monômero obtido por co-precipitação deve apresentar moléculas de água e metanol na sua esfera de coordenação, em proporções variáveis. As energias necessárias para ativação e transformação dos diferentes complexos de Cr(III) solvatado, sendo diferentes, implicariam em reações a temperaturas distintas, com os complexos predominantemente aquosos reagindo em temperatura semelhante à verificada para o sólido obtido por co-cristalização, e os predominantemente alcoólicos reagindo em temperatura mais alta. As temperaturas encontradas corresponderiam às energias de remoção de água e metanol da esfera de

coordenação do Cr(III). Como é óbvio pelo exposto até aqui, esta hipótese admite a entrada do radiocromo no sólido na forma de complexo solvatado, o que, embora incomum, passa a ser admissível em se tratando da baixíssima quantidade de radiocromo que é incorporada;

b- a dopagem por co-cristalização permite melhor distribuição do dopante no hospedeiro, dentro de uma estrutura cristalina mais ordenada. Considerando-se que o Cr(III) não complexado é octaédrico, disposto intersticialmente em um cristal constituído por estruturas tetraédricas (sulfato), e que o Cr(VI) (cromato) é tetraédrico, pode-se inferir que o cromo livre acomoda-se melhor no cristal à medida que sofre oxidação, o que deve implicar numa diminuição da energia necessária à transferência.

As curvas correspondentes às formas aniônicas indicam a decomposição dessas espécies a temperaturas pouco inferiores às de formação de Cr(VI), com produção de  $\text{III}_{nc}$ , consumido na formação daquele. O formato da curva do  $\text{III}_{nc}$  indica, sem qualquer margem a dúvida, ser esta a forma consumida por oxidação, e sua origem é claramente estabelecida como sendo a forma CA. As formas dímero e polímero apresentam ligeiro incremento com o aquecimento, mais pronunciado para o sólido co-cristalizado. A partir de  $300^\circ\text{C}$  ambas as formas passam a sofrer decomposição térmica, com diminuição constante de participação percentual. Torna-se interessante notar que, enquanto a forma CCI se decompõe antes de  $100^\circ\text{C}$ , para o sólido co-cristalizado, a forma CA tem comportamento contrário, indicando ser o complexo com dois sulfatos (em posição trans) mais estável que a forma monosulfato.

Os recozimentos a vácuo (figuras 5.3 e 5.4) reproduziram, de maneira geral, as características aqui discutidas, não sugerindo diferenciação quanto ao mecanismo geral das transformações químicas ou intensidade dos fenômenos observados.

Os testes de recozimento isotérmico (figuras 5.5 a 5.8) confirmaram a maior sensibilidade das amostras preparadas pelo método de co-cristalização. Os pseudo-platôs observados para Cr(VI) e monômero mostram dependência da temperatura, nos dois casos de dopagem, havendo sempre maior formação de Cr(VI) nas amostras co-cristalizadas, sendo que esta diferença mostrou-se mais pronunciada a temperaturas mais baixas. Os mesmos comentários são válidos para a forma CA.

O aquecimento parece provocar reações de desidratação dos cristais, que, devido ao movimento em escala molecular, permitiriam aos grupos sulfato complexados com cromo o ingresso na rede cristalina normal, removendo-os das esferas de coordenação do cromo, que permaneceria com esses orbitais vazios até o momento da dissolução, quando ocorreriam ligações com moléculas do solvente, ou formação de cromato /16/.

## 5 - O recozimento gama

As amostras irradiadas mostraram sensibilidade à radiação gama (figuras 5.9 e 5.10), exibindo formação de Cr(VI) desde doses muito baixas, com formação de pseudo-platô com o aumento de dose. As amostras dopadas por co-cristalização foram, também neste caso, as mais sensíveis ao tratamento, fazendo crer que a estrutura dos cristais irradiados é fundamental quanto à intensidade das reações induzidas por radiação. A produção de Cr(VI) se deu com relativa simetria com relação ao desaparecimento de monômero, indicando ser esta a forma consumida. Observa-se, também, o consumo da forma CA, mais acentuado nas amostras co-cristalizadas, resultado que mostra ser a radiação gama absorvida pelo sólido suficientemente energética para destruir o complexo aniônico e remover os sulfatos da esfera de coordenação do cromo. Os cristais dopados por co-cristalização, melhor ordenados, permitem a incorporação mais fácil do

chromo livre à rede cristalina, com menor regeneração do complexo inicial. O chromo livre resultante da decomposição do complexo pode ser incorporado à rede, por transferência, ou reagir quando o sólido é dissolvido, originando novos complexos. O crescimento da participação da forma CCI pode ser interpretado como resultante da destruição parcial dos complexos aniônicos no sólido.

## 6 - O recozimento gama de amostras pré-aquecidas

O fenômeno mais interessante observado nessas condições (figuras 5.11 a 5.14) diz respeito à manutenção da quantidade de Cr(VI) gerada pelo aquecimento, sem geração adicional devida apenas à irradiação, no referente ao sólido co-cristalizado aquecido a 425 °C antes da irradiação (figura 5.12), enquanto o sólido obtido por co-precipitação, nas mesmas condições (figura 5.14) mostrou diminuição da quantidade de Cr(VI) com o aumento de dose. Essa diferença de comportamento pode ser interpretada como decorrência dos diferentes ambientes cristalinos em que se encontram as espécies radiomarcadas, pois, enquanto o sólido co-cristalizado tem estrutura mais ordenada e estabilizada após tratamento térmico a 425 °C (figura 5.1), os cristais preparados por co-precipitação estão, nessa temperatura, completando um ciclo de reações químicas e, provavelmente, rearranjos estruturais decorrentes dessas mesmas reações (figura 5.2). Observe-se que, a 325 °C, as amostras dopadas estão completando (co-precipitação, figura 5.2) ou em meio a (co-cristalização, figura 5.1) uma transformação pronunciada na distribuição das espécies. Quando do recozimento gama dessas amostras pré-aquecidas a 325 °C (figuras 5.11 e 5.13) ambos os tipos de sólido apresentaram curvas correspondentes ao Cr(VI) com formato semelhante, para faixas diferentes de participação percentual. Esse comportamento permite supor a entrada do chromo intersticial no retículo por um mecanismo em etapas, ativado termicamente. Num sólido menos ordenado temperaturas mais altas se-

riam necessárias, e menor número de átomos de cromo conseguiria completar todas as etapas da transferência, gerando espécies estáveis perante a radiação ionizante. As formas intermediárias, sofrendo radiólise, devolveriam o cromo à forma reduzida, em posição intersticial, correspondendo ao observado para a forma  $\text{III}_{\text{nc}}$  no sólido co-precipitado pré-aquecido a  $425^{\circ}\text{C}$  (figura 5.14).

## 7 - Recozimento térmico de amostras pré-irradiadas

O sólido dopado por co-cristalização apresentou resultados de recozimento isocrônico (figuras 5.15 a 5.18) que sugerem ser o  $\text{Cr(III)}$  monomérico facilmente radiolizado, reagindo à medida que a difusão no sólido é facilitada pelo aumento de temperatura, acarretando aumento gradual e contínuo de atividade na forma  $\text{Cr(VI)}$ . Essa interpretação é confirmada quando são comparadas as curvas resultantes do tratamento térmico isocrônico posterior a diferentes doses de radiação (figuras 5.15 a 5.18), pois, à medida que é aumentada a dose recebida pelas amostras, mais acentuada é a formação de  $\text{Cr(VI)}$ .

As curvas correspondentes à forma CA (figuras 5.15 a 5.18) mostram dependência com relação à dose recebida e uma marcada tendência à recombinação dos fragmentos até os  $200^{\circ}\text{C}$ , quando a decomposição térmica se inicia, dando origem ao aumento de participação da forma  $\text{III}_{\text{nc}}$ .

No caso das amostras preparadas por co-precipitação (figuras 5.19 a 5.22), os resultados são um tanto diferentes, com formação de  $\text{Cr(VI)}$  sem o patamar intermediário, verificado quando do tratamento térmico isocrônico sem irradiação prévia (figura 5.2). Tanto a temperatura necessária para se atingirem os pseudo-platôs, como a participação percentual do  $\text{Cr(VI)}$ , são praticamente constantes nas doses estudadas. Tais resultados sugerem que algumas

"barreiras" impostas ao cromo intersticial pela deficiente organização do sólido co-precipitado podem ser vencidas pela submissão deste à irradiação gama, que talvez gere defeitos de natureza eletrônica capazes de provocar a oxidação do cromo. Uma vez que a estrutura cristalina, em si mesma, não deve ser afetada pelos fótons gama, é plausível supor que o cromo intersticial junte-se aos fragmentos apenas quando da dissolução do sólido. Com isso, teríamos oxidação do dopante sem transferência real no sólido.

A forma CA mostrou-se sensível à dose gama recebida, porém muito menos que nas amostras co-cristalizadas, preservando melhor as características da curva verificada quando do recozimento isocrônico do sólido não irradiado (figura 5.2).

Nos dois casos de dopagem as demais formas parecem não ser afetadas pela radiação, ao menos de maneira detectável. Assim, dímero e polímero sofrem lenta decomposição com o aumento da temperatura, independentemente da dose recebida, da mesma forma que os complexos catiônicos.

O recozimento a vácuo das amostras irradiadas (figuras 5.17 e 5.21) não implicou em qualquer alteração no comportamento das espécies consideradas, comparativamente ao tratamento sob ar, indicando que a influência do ambiente gasoso sobre as amostras pode ser desprezada, nas condições dos testes realizados.

Os testes de recozimento isotérmico, a 325 e 425 °C (figuras 5.23 a 5.28), com amostras co-cristalizadas pré-irradiadas, produziram resultados semelhantes aos obtidos com as mesmas amostras sem irradiação prévia (figuras 5.5 e 5.6). As diferentes proporções das curvas são decorrentes das condições iniciais das amostras, diferentes quanto ao percentual de cada espécie, e não parecem incorporar influências decorrentes dos danos de radiação. Com base no recozimento isocrônico das amostras irradiadas (fi-

guras 5.15 a 5.18) foi constatada a decomposição radiolítica das formas  $\text{III}_{\text{nc}}$  e CA. Pelas curvas obtidas do recozimento isotérmico dessas amostras (figuras 5.23 a 5.28), observa-se que, para uma temperatura fixa, o comportamento dessas espécies não depende da dose (e do número de defeitos e fragmentos), mas do tempo de aquecimento e da temperatura em si (ativação e mobilidade dos defeitos e fragmentos).

O recozimento isotérmico de amostras dopadas por co-precipitação e pré-irradiadas (figuras 5.29 a 5.34) mostra pouca influência da dose gama na distribuição das espécies e seu comportamento quando do tratamento térmico a  $325^{\circ}\text{C}$ . O mesmo pode ser dito sobre o recozimento a  $425^{\circ}\text{C}$ , no referente à maioria das espécies presentes, exceto  $\text{III}_{\text{nc}}$ , monômero e Cr(VI). Observe-se que, à medida em que a dose é aumentada, mais lenta se torna a formação de Cr(VI), fazendo com que ocorra um acúmulo de  $\text{III}_{\text{nc}}$  até 60 minutos de aquecimento. O consumo de monômero também torna-se mais lento com o aumento da dose.

## 8 - Comparação com trabalhos anteriores

No primeiro trabalho sobre o sistema estudado, Khorana e Wiles /31/ não observaram recozimento térmico, tendo sido utilizado aquecimento até  $205^{\circ}\text{C}$ . Este resultado está de acordo com os aqui apresentados, pois os primeiros sinais de recozimento térmico significativo foram obtidos a temperaturas superiores a  $250^{\circ}\text{C}$ . Os resultados obtidos por Khorana e Wiles para o tratamento gama indicam dependência da temperatura de irradiação, com recozimento rápido a baixas doses, e formação de pseudo-platôs para doses superiores a  $0,2\text{ Mrad}$ . O formato das curvas obtidas e a extensão do recozimento concordam com os resultados aqui apresentados.



Stamouli, em seu primeiro estudo deste sistema /46/, promoveu a irradiação gama de amostras co-cristalizadas. As irradiações foram conduzidas à temperatura ambiente e resultaram na formação de Cr(VI) de acordo com curva compatível com a mostrada na figura 5.9. Em estudo posterior /47/, Stamouli investigou os efeitos provocados pelo aquecimento sobre amostras preparadas por co-cristalização e pré-irradiadas com gama. Os resultados por ela obtidos indicam que o Cr(VI) é consumido com o aquecimento, seja em condições isocrônicas (quatro horas, de 30 a 230 °C), seja em condições isotérmicas (90, 130 e 170 °C, de zero a vinte horas). Se comparados com as figuras 5.15 a 5.34, os dados obtidos por Stamouli podem ser interpretados como decorrentes do método analítico por ela usado (separação cromatográfica em coluna de alumina), que analisa a contribuição de formas complexadas de Cr(III) como sendo Cr(VI).

Em estudo cujas condições não foram repetidas neste trabalho, Stamouli /48/ promoveu o recozimento isotérmico de amostras de  $K_2SO_4/^{51}Cr(III)$  preparadas por co-cristalização, irradiadas com gama e re-cristalizadas. Não foram observadas mudanças significativas com relação a seus trabalhos anteriores.

Sumarizando, os resultados aqui apresentados são consistentes com os da literatura, com diferenças que podem ser atribuídas à diversidade de recursos dos métodos analíticos utilizados, com a incorporação aos dados já conhecidos de informações adicionais sobre os complexos de Cr(III) envolvidos.

---

REFERÊNCIAS

## Referências

- 1- Ackerhalt, R.E., et al., "Annealing Reactions in Potassium Chromate", *Trans. Faraday Soc.*, 65 (1 959) 1 927;
- 2- Ackerhalt, R.E., "Thermal Annealing Reactions of Chromium(51) Species in Neutron Activated Potassium Chromate", Tese de Doutorado, Universidade de New York (Buffalo), (1 970);
- 3- Adloff, J.P., e Friedt, J.M., "Mössbauer Studies of Chemical Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A., Viena, (1 972);
- 4- Andersen, T., "Chemical Effects of Thermal Neutron Capture", *Trans. Faraday Soc.*, 59 (1 963) 2 625;
- 5- Andersen, T., e Sørensen, G., "Chemical Reactions with Accelerated Ions", *Trans. Faraday Soc.*, 62 (1 966) 3 427;
- 6- Andersen, T., et al., "Chemical Effects of Ion Implantation in Molecular Solids", *Nature*, 218 (1 968) 1 158;
- 7- Andrade, J.C., "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de  $K_2CrO_4$  Dopados com  $^{51}Cr$ ", Tese de Doutorado, UNICAMP, (1 980);
- 8- Apers, D.J., et al., "Transfer Annealing in Chromic-Doped Potassium Chromate", *Radiochim. Acta*, 3 (1 964) 18;
- 9- Baldea, I., e Niac, G., "The Reaction between Chromate and Thiosulfate. I. The Chromatothiosulfate Intermediate", *Inorg. Chem.*, 7 (1 968) 1 232;
- 10- Bell, R., et al., "Ligand Recoil and Solid State Exchange Reactions in Hexahalo Complexes of  $Re(IV)^*$ ", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1 972) 461;
- 11- Brown, W.L., et al., "Annealing of Bombardment in Solids", *Phys. Rev.*, 90 (1 953) 709;
- 12- Claridge, R.F.C., e Maddock, A.G., "Annealing of Recoil Damage by Ultraviolet Light", *Nature*, 184 (1 959) 1 932;
- 13- Collins, C.H., et al., "Reinvestigation of the Thermal Annealing of  $^{57}CoCl_2 \cdot nH_2O$ -Doped Tris-Dipyridylcobalt(III) Perchlorate Trihydrate", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43 (1 981) 1 735;
- 14- Collins, C.H., et al., "Annealing Reactions in Potassium Chromate", *Radiochim. Acta*, 17 (1 972) 73;

- 15- Collins, C.H., et al., "Cation Exchange Separation of  $^{51}\text{Cr}$ -Labelled Species in Aqueous Cr(VI)-Cr(III) Solution", J. Radioanal. Chem., 8 (1 971) 263;
- 16- Collins, C.H., et al., "Thermal Annealing in Potassium Chromate: A Comparison of Chromium-51 Annealing Kinetics in Neutron-Irradiated and in  $^{51}\text{Cr}$ (III)-doped Potassium Chromate", Radiochim. Acta, 4 (1 965) 211;
- 17- Collins, C.H., et al., "Consequências Químicas das Transformações Nucleares (Parte II)", Química Nova, 2 (1 979) 148;
- 18- Collins, K.E., e Collins, C.H., "The Chemistry of Dopant Atoms: Transfer Annealing in Oxyanion Salts and Transition Metal Complexes", III Simpoósio sobre Química Nuclear, Radioquímica e Química das Radiações, Cidade do México, (1 980);
- 19- Edmonds, M.I., et al., "Kinetics and Mechanisms of Redox Reactions in Aqueous Solutions. Part III. The Reaction between Chromium (VI) and Thiosulfate", J. Chem. Soc. (A), (1 970) 2 866;
- 20- Finholt, J.E., e Deming, S.N., "The Rate of Aquation of Sulfatopentaaquochromium(III) Ion in Acidic, Aqueous Solution", Inorg. Chem., 6 (1 967) 1 533;
- 21- Finholt, J.E., et al., "Preparation and Characterization of  $\mu$ -Hydroxo- $\mu$ -sulfato-octaaquodichromium(III)", Inorg. Chem., 7 (1 968) 610;
- 22- Fogel, N., et al., "Chromium(III) Sulfate in Acid Sulfate Solutions", J. Am. Chem. Soc., 84 (1 962) 1 145;
- 23- Gates, H.S., e King, E.L., "A Study of the Equilibria in Acidic Chromium(III) Chloride Solutions", J. Am. Chem. Soc., 80 (1 958) 5 011;
- 24- Harbottle, G., e Sutin, N., "The Szilard-Chalmers Reaction in Solids. Part I. Chemical Effects of Nuclear Recoil", J. Phys. Chem., 62 (1 958) 1 344;
- 25- Herr, W., "Verteilung und chemische Reaktion der durch (n, $\gamma$ )-Prozess entstandenen radioaktiven Rückstoßatome in verschiedenen Rhenium-Salzen", Z. Elektrochem., 56 (1 952) 911;
- 26- Indubala, S., e Ramaswamy, D., "Separation, Characterization and Ligand Exchange Studies of  $\mu$ -Sulphato di-Chromium Complexes", J. Inorg. Nucl. Chem., 35 (1 973) 2 055;

- 27- Kaucić, S., e Vlatkovic, "Thermal Annealing Reactions in the Neutron Irradiated Calcium Iodate", Croat. Chem. Acta, 35 (1 963) 305;
- 28- Kawamura, A., e Wada, K., "Composition of Chrome Tanning Liquors and their Reaction with Hide Substance", J. Am. Leather Chem. Ass., 62 (1 967) 612;
- 29- Khorana, S., e Nath, A., "Thermal Annealing and Thermal Exchange in a few Neutron Irradiated and  $^{60}\text{Co}^{2+}$ -Doped Ethylenediamine-tetracetate Chelates Respectively", J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1 969) 1 283;
- 30- Khorana, S., e Wiles, D.R., "Transfer Annealing in  $^{131}\text{I}$ -Doped  $\text{CsClO}_4$  and  $\text{CsIO}_4$ ", J. Inorg. Nucl. Chem., 31 (1 969) 3 387;
- 31- Khorana, S., e Wiles, D.R., "Thermal and Radiation Effects on  $^{51}\text{Cr(III)}$ -Doped Crystalline Oxy-salts", J. Inorg. Nucl. Chem., 33 (1 971) 1 589;
- 32- Kopecky, J., "Neutron Capture  $\gamma$ -ray Spectra", I.A.E.A., viena, (1 975) 155;
- 33- Lanças, F.M., "Estudos sobre o Recozimento do  $\text{K}_2\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  Dopado com  $^{51}\text{Cr(III)}$ ", Tese de Doutorado, UNICAMP, (1 981);
- 34- Lazzarini, E., "On the Isotopic Exchange Reaction in Solid State between  $\text{Cr(III)}$  Oxinate and Dopant  $^{51}\text{Cr}^{3+}$  Ions", Radiochim. Acta, 15 (1 971) 93;
- 35- Maddock, A.G., e Collins, K.E., "Role of polynuclear species in the processes following nuclear transformations in solids", Can. J. Chem., 46 (1 968) 3 924;
- 36- Maddock, A.G., e de Maine, M.M., "Recombination of Recoil Fragments in Neutron-Irradiated Potassium Chromate", Can. J. Chem., 34 (1 956) 275;
- 37- Maddock, A.G., e Vargas, J.I., "Influence of Crystal Defects on the Szilard-Chalmers Process in Solids", Nature, 184 (1 959) 1 931;
- 38- Mahieu, B., et al., "Transfer and Exchange of Trivalent Chromium in Solids", Radiochim. Acta, 16 (1 971) 100;
- 39- Nath, A., et al., "Isotopic Exchange in the Solid State & Thermal Annealing of Recoil Damage in Cobalt Complexes: A New Model", Indian J. Chem., 4 (1 966) 51;

- 40- Nath, A., e Klein, M.P., "Direct Observation of Isotopic Exchange in the Solid State", *Nature*, 224 (1 969) 794;
- 41- Pires Valente, A.L., "Estudo, por Eletroforese, do Comportamento das Espécies de Recuo e Dopagem no  $K_3(Co(CN)_6)$ ", Tese de Mestrado, UNICAMP, (1 980);
- 42- Ramshesh, V., et al., "Solid State Exchange Studies of tris(oxinato)cobalt(III) and tris(oxinato)iron(III) by Mossbauer Spectroscopy", *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 11 (1 972) 93;
- 43- Ramshesh, V., et al., "Emission Mössbauer Spectroscopy in  $^{57}Co$ -Doped Metal Acetylacetonates of Al(III), Cr(III), Mn(III), Fe(III) and Co(III)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34 (1 972) 2 121;
- 44- Rusi, A., "Transfer of activity of Iron(III) in potassium tris-oxalato ferrate", *J. Phys. Chem. Solids*, 30 (1 969) 187;
- 45- Slabbert, N.P., "Separation and Characterization of Monopositive, Sulphato Complexes of Chromium(III)", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1 977) 883;
- 46- Stamouli, M.I., "Radiation Effects on  $^{51}Cr(III)$ -Doped Chromates and Other Oxy-Salts", *Radiochim. Acta*, 23 (1 976) 6;
- 47- Stamouli, M.I., "Thermal Effects on  $^{51}Cr(III)$ -Doped Oxy-salts Pre-irradiated with Gamma Radiation", *Radiochim. Acta*, 26 (1 979) 37;
- 48- Stamouli, M.I., "Thermal Effects on  $^{51}Cr(III)$ -Doped Potassium Chromate and Other Oxy-Salts Recrystallized from Aqueous Solutions after Gamma Irradiation", *Radiochim. Acta*, 29 (1 981) 29;
- 49- Thompson, M., e Connick, R.E., "Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 1. Two Dimeric Species", *Inorg. Chem.*, 20 (1 981) 2 279;
- 50- Thompson, M., et al., "Hydrolytic Polymerization of Chromium(III). 2. A Trimeric Species", 20 (1 981) 4 151;
- 51- Udy, M.J., "Chromium", vol. 1, Reinhold Publishing Corp., New York, ( ) 213;
- 52- Walker, F.W., et al., "Chart of the Nuclides", 20<sup>o</sup> ed., Knolls Atomic Power Laboratory, General Electric, Schenectady, New York, (1 977);

- 53- Williams, R.R., "The Szilard-Chalmers Reaction in the Chain-  
Reaction File", J. Phys. Chem., 52 (1 948) 603;
- 54- "Radioisotope Production and Quality Control", Technical Reports  
Series n° 128, I.A.E.A., Viena, (1 971) 644;
- 55- idem, 124;
- 56- "Handbook of Chemistry and Physics", Weast, R.C. (editor),  
58<sup>e</sup> ed., CRC Press, West Palm Beach, Florida, (1 971).

## Reagentes utilizados

$K_2SO_4$  p.a. Riedel - de Haen AG

$HClO_4$  70 % p.a. Reagen

$HCl$  37 % RPE. Carlo Erba

$NH_4OH$  25 % (d 0,91) p.a. Merck

Etanol 99,8 % p.a. Merck

Metanol 99,5 % p.a. Merck

Resina AG 50W-X8 mesh 100-200 Bio-Rad, na forma  $H^+$

Papel Whatman nº 1