

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química - 70 +

"ESTUDO DO COMPORTAMENTO DOS ÁTOMOS DE RECUBRIMENTO  
NO TRIS-TRIFLUOROACETILACETONATO  
DE CROMO (III)".

Tese de Mestrado

Maria Cristina Ambrosetti de Souza

Orientadora

Prof.<sup>a</sup> Dra. Carol Hollingworth Collins

Campinas

1983

Aos meus pais,  
pela presença constante,  
compreensão e incentivo.

AGRADECIMENTOS

- À Prof<sup>a</sup> Dra. Carol H. Collins, pela assistência e orientação - no decorrer deste trabalho.
- Aos diretores e professores do Instituto de Química, pela oportunidade concedida, como também, pelas condições de trabalho.
- À amiga Izabel Maretti, pelas sugestões e principalmente pela amizade dedicada.
- A Lídia Maretti, Aina Yoshikawa e Pierina Bonato, pelo interesse e sugestões.
- Aos colegas do grupo de Radioquímica, especialmente a Izabel - Jardim, Rosalina Nascimento e Prof. Dr. Kenneth Collins, pelo excelente ambiente de trabalho.
- A Angela Araújo, pela inestimável ajuda no início deste trabalho.
- Ao Jesus Teixeira Leite, pela dedicação e paciência com que - confeccionou os desenhos.
- Ao João de Souza, pela boa vontade com que me ajudou no final deste trabalho.
- A todos os funcionários do Instituto de Química, pelos diversos serviços prestados.
- A todos os colegas, que direta ou indiretamente me apoiaram e incentivaram.
- Aos meus irmãos Silvio, Sergio e Paulo, pelo carinho e paciência.
- A FAPESP e CAPES, pelas bolsas concedidas.

ÍNDICE

	Página
Resumo .....	xi
Abstract .....	xii
 <u>Capítulo 1.</u> Consequências químicas das transformações nucleares	
- Revisão da literatura -	
I. "Química dos Átomos Quentes" .....	2
II. O recuo nuclear e a ruptura das ligações químicas	
II.1-Considerações matemáticas sobre o recuo ...	4
II.2-Fenômenos que podem provocar o recuo e a ruptura das ligações químicas	
II.2.A-Captura radioativa de nêutrons térmicos .....	6
II.2.B-Emissão de partículas pesadas .....	7
II.2.C-Processos de auto-ionização .....	7
II.2.D-Rupturas devidas ao decaimento beta	9
II.2.E-Rupturas devidas a outros processos	9
III. A reformação de ligações químicas .....	10
III.1-Reformação das ligações "imediatamente" após a irradiação .....	10
III.2-O recozimento .....	11
 <u>Capítulo 2.</u> O tris-acetilacetato de cromo (III) e seus derivados fluorados irradiados com nêutrons - Revisão da literatura	
I. Introdução .....	14
II. Propriedades físicas e químicas .....	16
III. Métodos analíticos para a separação das espécies de recuo .....	18

	Página
III.1-Extração por solventes .....	18
III.2-Cromatografia .....	20
III.3-Extração por solventes acoplada à cromatografia .....	22
IV. Estudo das espécies de recuo .....	24
V. Separação do fac e mer $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ .....	27
<u>Capítulo 3.</u> Objetivos do trabalho .....	29
<u>Capítulo 4.</u> Parte experimental - Generalidades	
I. Equipamento utilizado .....	32
II. Material utilizado	
a-Ligante .....	32
b-Reagentes .....	32
c-Solventes .....	33
d-Fases estacionárias para cromatografia .....	33
e-Complexo .....	33
f-Espécies deficientes em ligantes .....	34
III. Irradiação de cromo-50 com nêutrons térmicos ...	37
IV. Medidas da radioatividade .....	39
V. Tratamento térmico .....	43
<u>Capítulo 5.</u> Desenvolvimento do método de análise	
I. Introdução .....	45
II. Coluna .....	46
III. Separação dos isômeros fac e mer $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ .....	47
IV. Desenvolvimento do método cromatográfico para a separação das espécies de recuo	
a-Fase estacionária .....	52
b-Sequência de eluição .....	53
c-Verificação da melhor altura da fase estacionária .....	58

	Página
d-Volume ideal dos eluentes .....	59
V. Estudo do comportamento das espécies de recuo com a adição de carregadores .....	62
VI. Estudo do comportamento das espécies de recuo com a adição de complexante .....	62
<u>Capítulo 6.</u> Estudo do comportamento das espécies de recuo	
I. Introdução .....	70
II. Recozimento térmico isócrono .....	71
III. Recozimento isotérmico .....	76
<u>Capítulo 7.</u> Discussão .....	84
Bibliografia .....	93

ÍNDICE DE TABELAS

	Página
Tabela 1- Efeito da introdução de flúor na acidez de penta- no-2,4-diona .....	15
Tabela 2- Retenções iniciais de fac e mer tris-trifluoroace- tilacetato de cromo (III), irradiado a 0°C .....	21
Tabela 3- Tratamento dos dados obtidos em uma experiência pa- ra se obter uma relação entre as espécies de recuo	42
Tabela 4- Atividades relativas (%) das espécies de recuo do Cr(tfa) <sub>3</sub> , variando as concentrações da mistura - CHCl <sub>3</sub> :EtOH .....	56
Tabela 5- Atividades relativas (%) observadas na eluição de cromo-51 iônico .....	57
Tabela 6- Atividades relativas (%) observadas na análise das espécies de recuo obtidas com a irradiação de - Cr(tfa) <sub>3</sub> , variando-se a altura da fase estacionária	59
Tabela 7- Possíveis espécies de cromo-51 obtidas na irradia- ção do Cr(tfa) <sub>3</sub> e o volume ideal de suas eluições	60
Tabela 8- Atividades relativas (%) observadas na análise - cromatográfica das espécies de recuo do Cr(tfa) <sub>3</sub> irradiado, com o uso de carregadores .....	63
Tabela 9- Atividades relativas (%) observadas na análise cromatográfica das espécies de recuo do Cr(tfa) <sub>3</sub> irradiado, com a variação da concentração do - complexante trifluoroacetilacetona .....	65
Tabela 10- Atividades relativas (%) observadas na análise cromatográfica das espécies de recuo do Cr(tfa) <sub>3</sub> irradiado, com o uso de complexante (LM), varian- do o tempo de estocagem entre a dissolução e aná- lise cromatográfica .....	66

Tabela 11-	Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento térmico isócrono (70 min) do - $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , sem adição de complexante .....	73
Tabela 12-	Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento térmico isócrono (70 min) do - $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , com adição de complexante 0,1M .....	74
Tabela 13-	Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento isotérmico (95°C) do $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , sem adição de complexante .....	78
Tabela 14-	Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento isotérmico (95°C) do $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , com adição de complexante 0,1M .....	79
Tabela 15-	Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento isotérmico (115°C) do $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , sem adição de complexante .....	80
Tabela 16-	Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento isotérmico (115°C) do $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , com adição de complexante 0,1M .....	81

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1- Ativação e desexcitação de um núcleo com emissão de um único fóton gama de captura .....	6
Figura 2- Estrutura molecular do fac e mer $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ .....	17
Figura 3- Espectro infra-vermelho de $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , obtido em pastilhas de KBr .....	35
Figura 4- Espectro de massa de $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ .....	36
Figura 5- Esquema do decaimento do $^{51}\text{Cr}$ para $^{51}\text{V}$ por captura eletrônica .....	40
Figura 6- Espectro de energia do cromo-51 obtido por um detector NaI (Tl) .....	41
Figura 7- Coluna cromatográfica utilizada no trabalho (dimensões em mm) .....	46
Figura 8- Radiocromatograma mostrando a possível sepa- ração dos isômeros fac e mer .....	50
Figura 9- Espectro ultra-violeta do $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , dissolvi- do em clorofórmio, antes da eluição .....	54
Figura 10- Espectro ultra-violeta do $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , dissolvi- do em clorofórmio, depois da eluição em colu- na empacotada com alumina ácida .....	55
Figura 11- Radiocromatograma do $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ irradiado com nêutrons .....	61
Figura 12- Variação da espécie pai com a concentração do complexante .....	67
Figura 13- Variação da espécie pai com o tempo de es- tocagem entre a dissolução e análise cromatográfica .....	67

- Figura 14- Radiocromatograma do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$  depois de  
15 minutos da dissolução em uma solução 1M  
do complexante em clorofórmio ..... 68
- Figura 15- Recozimento térmico isócrono (70 min) do  
 $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado com nêutrons ..... 75
- Figura 16- Recozimento isotérmico ( $T=95^\circ\text{C}$ ) do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$   
irradiado com nêutrons ..... 82
- Figura 17- Recozimento isotérmico ( $T=115^\circ\text{C}$ ) do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$   
irradiado com nêutrons ..... 83

RESUMO

Este trabalho descreve a otimização de um método analítico, usando cromatografia de adsorção com alumina ácida, para a separação das espécies de recuo do tris-trifluoroacetilacetona to de cromo (III), irradiado à temperatura ambiente com nêutrons térmicos .

O método aperfeiçoado permite a separação e quantificação de seis espécies marcadas com cromo - 51 .

Estudou-se as reações de recombinação dos fragmentos, posteriores à dissolução das amostras sólidas, com a adição do complexante, trifluoroacetilacetona .

Investigou-se o comportamento das espécies de cromo-51 no tris-trifluoroacetilacetona to de cromo (III), em função de tratamento térmico após a irradiação .

Finalmente, realizou-se uma comparação entre os estudos do comportamento das espécies de recuo do tris-acetilacetona to de cromo (III), tris-trifluoroacetilacetona to de cromo (III) e tris-hexafluoroacetilacetona to de cromo (III), encontrando-se muitas similaridades entre os três complexos .

ABSTRACT

This work describes the optimization of an analytical method, using adsorption chromatography with acidic alumina, for the separation of the recoil species found in chromium (III) tris-trifluoroacetylacetonate which was irradiated at ambient temperature with thermal neutrons.

This method allows the separation and quantification of six  $^{51}\text{Cr}$  - labelled species .

Recombination reactions of the fragments, which occur after the solid samples are dissolved, were studied by addition of the complexing agent, trifluoroacetylacetone, to the dissolving solution.

The behavior of the  $^{51}\text{Cr}$  - labelled species was investigated as a function of post-irradiation thermal treatment .

Finally, a comparison was made between the behaviors of the recoil species found in chromium (III) tris-acetylacetonate, chromium (III) tris-trifluoroacetylacetonate and chromium (III) tris-hexafluoroacetylacetonate. Strong similarities among the complexes were indicated .

CAPÍTULO I

CONSEQUÊNCIAS QUÍMICAS DAS TRANSFORMAÇÕES  
NUCLEARES - REVISÃO DA LITERATURA.

## I. "QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES"

A "Química da Radiação" bem como a "Química dos Átomos Quentes" são duas partes distintas da química nuclear.

A primeira estuda os efeitos químicos produzidos em um sistema pela absorção de radiação ionizante, ou seja, radiações de pequeno comprimento de onda (raios-x, raios- $\gamma$ ), partículas - carregadas com alta energia cinética (elétrons, prótons, deutérios, partículas  $\alpha$  e partículas de recuo) e nêutrons rápidos, que são - partículas sem carga elétrica.

A "Química dos Átomos Quentes" estuda as modificações moleculares provocadas por transformações nucleares que envolvem emissão de radiação.

Por volta de 1934, Fermi e colaboradores (1) conseguiram produzir radionuclídeos artificiais por irradiação com nêutrons. Mas a separação dos mesmos era muito difícil por meios físicos ou químicos, pois em inúmeros casos, os átomos radioativos formados eram isótopos dos átomos alvo.

Szilard e Chalmers (2), na mesma época, irradiaram um composto, ao invés de um elemento, e conseguiram a separação do iodo-128 na forma inorgânica do iodeto de etila irradiado com nêutrons, empregando o método de extração por solventes.

Fermi e colaboradores (3) explicaram os resultados conseguidos por Szilard e Chalmers, devido a emissão de raios gama por núcleos que capturavam nêutrons térmicos. Neste caso, o núcleo do átomo de iodo emitia raios gama, de energia suficiente para provocar o recuo do átomo de iodo, com uma energia muito superior àquela necessária para romper a ligação iodo-carbono.

O que se observou em muitos casos foi que, apesar da e

nergia de recuo ser muito maior que a energia das ligações químicas, frações significativas do sistema em estudo eram constituídas por moléculas indistinguíveis das originais.

Desde então, o principal problema da "Química dos Átomos Quentes" tem sido a explicação da retenção, fenômeno pelo qual parte apreciável da radioatividade apresenta-se sob a mesma forma química da molécula alvo.

Muitos estudos têm sido feitos na tentativa de explicar este fenômeno. Graças a isso, várias causas responsáveis pela reforma das moléculas rompidas pelas transformações nucleares já foram identificadas. As conclusões atingidas levaram a um conhecimento bastante pormenorizado da origem das alterações sofridas no valor da retenção de vários compostos.

Por exemplo, o estado físico da substância irradiada tem grande influência na retenção (4). Uma substância no estado sólido apresenta maior retenção que uma no estado gasoso ou líquido, devido às possíveis reações entre fragmentos de recuo, ou entre os fragmentos e moléculas vizinhas, durante e depois da irradiação.

Williams (5) foi o primeiro a verificar que a radiação ionizante poderia induzir, em muitos sistemas sólidos, uma reação de recombinação dos fragmentos de recuo nuclear, enquanto Green e Maddock (6) foram os primeiros a observar a recombinação devida a processos térmicos. Desde então, inúmeros trabalhos confirmaram estas observações.

Além destes fatores, também exercem influência na retenção, os defeitos pontuais e as impurezas introduzidas antes, durante e após a irradiação neutrônica.

Pode-se ter também uma alteração química rápida dos fragmentos de recuo, por interações com solventes durante a aná-

lise química para determinação da retenção.

Maiores informações podem ser encontradas no trabalho de revisão apresentado por Lanças (7).

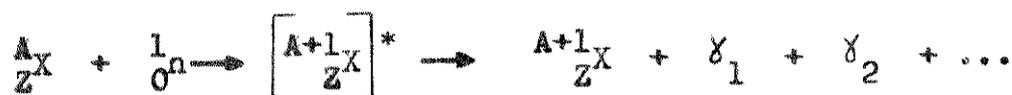
## II. O RECUO NUCLEAR E A RUPTURA DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

### II.1- CONSIDERAÇÕES MATEMÁTICAS SOBRE O RECUO

A reação de produção de um radionuclídeo através da -  
captura radioativa de um nêutron consiste em 2 etapas :

- a) formação de um núcleo composto excitado;
- b) emissão de um ou mais fótons pelo núcleo excitado, com recuo do átomo emissor.

Estas duas etapas podem ser representadas pela equação:



onde:

${}^A_ZX$  = átomo alvejado de número atômico Z e número de massa A,

${}^1_0n$  = nêutron térmico,

$\left[ {}^{A+1}_ZX \right]^*$  = núcleo composto excitado produzido quando  ${}^A_ZX$  captura um nêutron,

${}^{A+1}_ZX$  = radionuclídeo produzido (átomo de recuo),

$\gamma$  = emissão gama responsável pelo recuo.

Um núcleo, ao desexcitar-se com a emissão de um raio -

gama, sofre um recuo com quantidade de movimento igual à do fóton gama e na direção oposta.

A quantidade de movimento,  $P$ , pode ser dada pela equação:

$$P = \frac{E_{\gamma}}{c}$$

onde:

$E_{\gamma}$  = energia do fóton gama emitido,

$c$  = velocidade da luz.

Se somente um fóton gama é emitido no processo, a energia de recuo ( $E_r$ ) pode ser dada pela expressão:

$$E_r = \frac{M_a v^2}{2} = \frac{P^2}{2M_a} = \frac{E_{\gamma}^2}{2M_a c^2}$$

onde:

$v$  = velocidade do átomo alvo,

$M_a$  = massa do átomo alvo.

Convertendo-se as unidades:

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

onde  $E_r$  é dada em eV,  $E_{\gamma}$  em MeV e  $M_a$  em u.m.a. .

Os cálculos mostrados acima são feitos supondo-se a emissão de um único fóton, mas geralmente o que se tem é a emissão de vários fótons gama em cascata. Neste caso, as equações acima podem ser aplicadas, desde que sejam consideradas as características vetoriais da quantidade de movimento dos fótons e dos recuos provocados por cada emissão radioativa.

## II.2- FENÔMENOS QUE PODEM PROVOCAR O RECUO E A RUPTURA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS (7,8)

### II.2A- CAPTURA RADIOATIVA DE NÊUTRONS TÉRMICOS

Quando o núcleo de um átomo captura um nêutron térmico, passa para um estado excitado, o qual tem um tempo de vida muito curto (cerca de  $10^{-18}$  seg). Em seguida, o núcleo composto se desexcita pela emissão de partículas, no caso deste processo ser energeticamente possível, ou pela emissão de fótons  $\gamma$ , geralmente em cascata, denominados fótons  $\gamma$  de captura (como pode ser visualizado na figura 1).

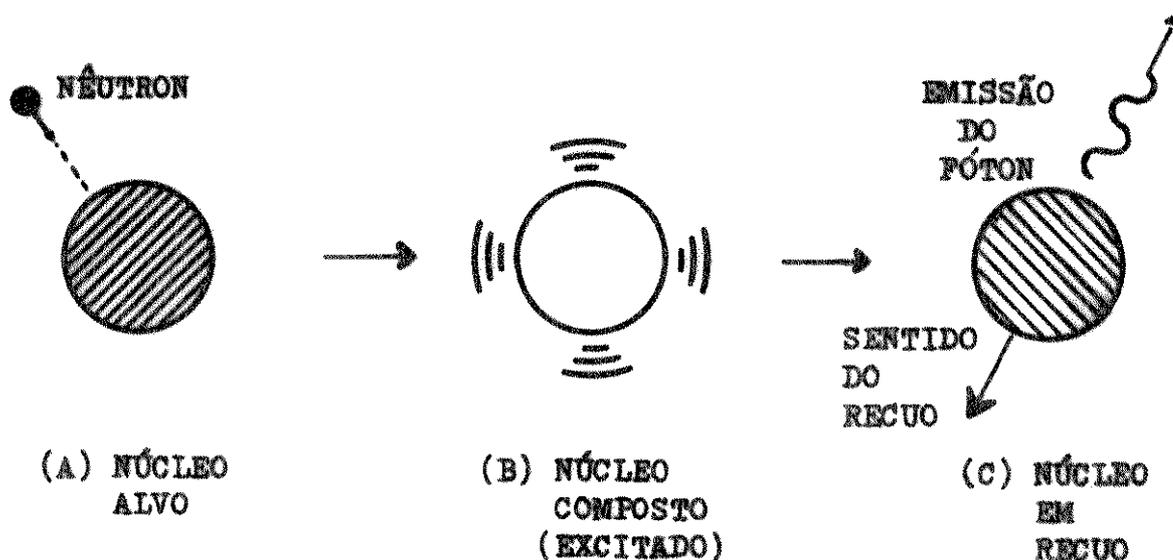


Figura 1- Ativação e desexcitação de um núcleo com emissão de um único fóton gama de captura .

Para que a quantidade de movimento,  $P$ , seja conservada durante o processo de desexcitação nuclear, o núcleo deve sofrer um recuo devido ao fóton emitido.

Como foi citado acima, em um processo de desexcitação, normalmente tem-se a emissão de vários fótons. Quanto maior o nú

mero de fótons  $\gamma$  de captura emitidos, maior será a probabilidade de cancelamento de movimento envolvido, podendo inclusive levar à não-ruptura das ligações químicas do átomo ativado nuclearmente.

### II.2.B- EMISSÃO DE PARTÍCULAS PESADAS

As transformações nucleares, nas quais ocorrem emissões de partículas pesadas, como  $(n,2n)$ ,  $(n,\alpha)$  e  $(n,p)$ , são produzidas geralmente por nêutrons de alta energia.

As energias de recuo neste caso são da ordem de dezenas a centenas de KeV, provocando invariavelmente a ruptura das ligações químicas.

As reações  $(\gamma,n)$  e  $(n,2n)$  são de especial importância, pois com exceção de suas energias que são muito superiores às das reações de captura de nêutrons  $(n,\gamma)$ , elas produzem átomos idênticos a este processo.

### II.2.C- PROCESSOS DE AUTO-IONIZAÇÃO

#### a) Transição isomérica

Um núcleo excitado, durante os processos de ativação, pode ser desexcitado até um estado metaestável (de meia-vida mensurável). A desexcitação deste ao estado fundamental ocorre por emissão de raios gama ou conversão interna.

#### b) Conversão interna

Neste caso, não há emissão de fótons, mas transferência direta de energia a um elétron das camadas mais internas da eletrosfera, que é, em consequência, expulso do átomo. A lacuna -

formada pela expulsão deste elétron tende a ser preenchida pelos elétrons de orbitais atômicos superiores não afetados. Esta lacuna também cria uma alta energia potencial que pode ser minimizada pela emissão de raio-x e/ou pelo chamado processo Auger .

### c) Processo Auger

Um elétron de uma camada mais externa pode ocupar a lacuna provocada pela expulsão do elétron no processo de conversão interna. Como consequência, poderá haver emissão de raio-x ou de um terceiro elétron. O processo de emissão de cascata de elétrons é conhecido como Efeito Auger e os elétrons emitidos, como elétrons Auger.

No caso de ocorrência em cadeia do processo Auger, o átomo pode ejetar vários elétrons (cascata Auger), adquirindo alta carga positiva cujo efeito é uma "explosão molecular" devido às forças de repulsão Coulômbicas criadas.

### d) Processos eletrônicos durante o recuo

O processo de conversão interna pode ocorrer durante a desexcitação de um núcleo composto.

Se o processo ocorre no início da cascata gama, tem-se no final da trajetória de recuo pouca evidência do mesmo, pois - os eventos de neutralização ocorrem antes dele se completar.

No entanto, se o processo de conversão interna se der no final da cascata gama, a energia cinética de recuo poderá ser dissipada antes da ocorrência de conversão interna, alterando o destino químico do átomo de recuo envolvido nestes processos eletrônicos.

## II.2.D- RUPTURAS DEVIDAS AO DECAIMENTO BETA

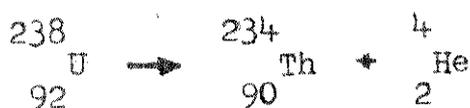
Três fatores são responsáveis pela ruptura das ligações químicas originais e pela destruição de uma molécula devido ou ao decaimento beta ( $\beta^-$ ,  $\beta^+$ ), ou a uma captura de elétrons (C.E.) sofrida por um átomo da molécula:

- a) quando há emissão de partículas  $\beta$ , ocorre transformação de um elemento em outro, portanto é necessário que as ligações químicas do átomo original se acomodem de acordo com as características do novo átomo,
- b) há um distúrbio no sistema eletrônico do novo átomo pela alteração da carga nuclear,
- c) a emissão de partículas  $\beta$ , devida à conservação da quantidade de movimento, põe o átomo emissor em recuo, o que pode afetar suas ligações químicas.

## II.2.E- RUPTURAS DEVIDAS A OUTROS PROCESSOS

Além dos processos citados, outros produzem ruptura de ligações, embora sejam menos usados em estudos da "Química dos Átomos Quentes". Entre eles pode-se citar:

- Emissão alfa obtida no decaimento sofrido, por exemplo, pelo 1 sótopo de urânio - 238,



- Implantação de espécies de alta energia dentro de alvos sólidos.
- Utilização de átomos produzidos pela fissão do U - 235 contido dentro de uma folha de urânio enriquecido .

### III. A REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

Pode-se classificar em duas categorias as reações de -  
reformaço da molécula:

- a) reações que se passam durante a termalização do átomo de re-  
cuo e que são resultantes dos choques elásticos e inelásticos -  
com os átomos e molécula da vizinhança, e processos relacionados,
- b) reações de recozimento ("annealing"), que se passam após a -  
termalização.

#### III.1- REFORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES "IMEDIATAMENTE" APÓS A IRRADIAÇÃO

São indicados a seguir alguns modelos teóricos que ten-  
tam explicar os resultados obtidos experimentalmente, na reforma-  
ção de ligações em uma amostra irradiada e, ainda no que diz res-  
peito à retenção química.

- a) Modelo de Libby-Dodson (9-16) ou modelo das colisões elásti -  
cas e inelásticas, aplicado principalmente a líquidos;
- b) modelo de Willard (17) ou modelo da fragmentação caótica, de-  
senvolvido para líquidos;
- c) modelo de Libby-Maddock (18-20) ou modelo da perda de ligan -  
tes, proposto por Libby. É baseado nos resultados da reação -  
(n,  $\gamma$ ) em oxi-ânions de cloro, bromo e iodo, e aplicado por Mad-  
dock para explicar os fragmentos a partir da irradiação de cromá-  
to de potássio com nêutrons térmicos, no estado sólido;
- d) modelo de Harbottle-Sutin (21) ou modelo da zona quente, ba-  
seado na teoria de Seitz e Koehler (22), e aplicado a sólidos;
- e) modelo de Müller-Vineyard (23-25) ou modelo da desordem, um  
dos mais difundidos atualmente para aplicação no estado sólido;

f) modelo de Yoshihara (26) ou modelo dos três domínios, que descreve a posição do átomo de recuo em um sólido, também um dos modelos mais aceitos atualmente para aplicação no estado sólido.

### III.2- O RECOZIMENTO

Um átomo depois que sofre o recuo, pode vir a formar - novas ligações, reconstituindo o composto-pai através da ação de agentes externos, tais como, radiação ionizante, calor, pressão, radiação ultra-violeta ou ultra-som. A este fenômeno dá-se o nome de recozimento ("annealing"). O recozimento que é definido em termos gerais como o desaparecimento de defeitos em sólidos irradiados, gera um aumento no valor da retenção.

Tem-se vários tipos de recozimento, e entre eles, o recozimento térmico e o recozimento por irradiação.

Alguns modelos são propostos para reações de recozimento. Cita-se aqui alguns, desenvolvidos para explicar o recozimento térmico, que é o envolvido neste trabalho:

- a) modelo proposto por Maddock e colaboradores (20), envolvendo a recombinação dos pares correlacionados com atração eletrostática;
- b) modelo proposto por Harbottle-Sutin (21,27), baseado na recriação ativada dentro da zona que fica depois do resfriamento da zona quente;
- c) modelo proposto por Müller (23) e Yoshihara (26), de recombinação dos fragmentos dentro da zona de desordem;
- d) modelo proposto por Apers-Collins (28) e Nath (29), que implica na aquisição de ligantes pelo átomo de recuo dos compostos vizinhos. A transferência pode ser uma "troca isotópica", ocorren-

do em uma só etapa (29), ou pode envolver várias etapas (30) e -  
várias espécies vizinhas.

Os mecanismos de reconhecimento podem envolver mais de um  
destes processos (31).

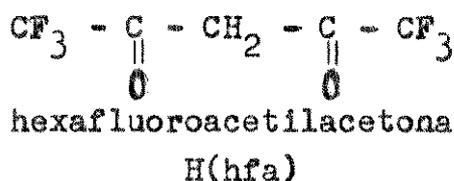
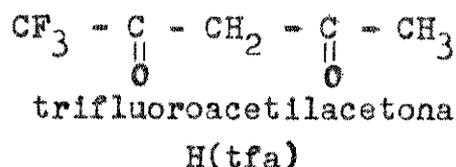
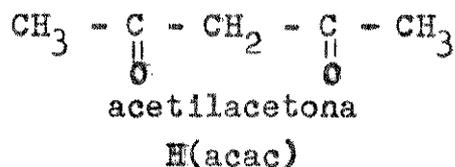
Informações adicionais podem ser obtidas nas revisões  
realizadas por Lanças (7) e Collins (8).

CAPÍTULO 2

O TRIS-ACETILACETONATO DE CROMO (III) E SEUS  
DERIVADOS FLUORADOS IRRADIADOS COM NÊUTRONS  
- REVISÃO DA LITERATURA -

## I. INTRODUÇÃO

Três quelatos de beta-dicetonas são de interesse neste trabalho:



As beta-dicetonas são caracterizadas pelo equilíbrio:



Durante a formação dos complexos, o hidrogênio do grupo hidroxila na forma enólica de uma beta-dicetona pode ser deslocado pelo íon metálico com a subsequente formação do anel, devida ao alto poder de coordenação do grupo carbonila. As duplas ligações conjugadas na forma enólica levam à estabilização do anel quelato ciclo-hexagonal.

As beta-dicetonas apresentam muito interesse, pois formam facilmente quelatos metálicos, por meio de reações bem simples. Suas reações podem ser feitas tanto em meio aquoso quanto não-aquoso; são voláteis, estáveis química e termicamente e são obtidos com alto grau de pureza, permitindo separação por cromatografia gasosa.

Estes complexos se mostram estáveis quando são submeti

dos à radiação e ao aquecimento, podendo ser, portanto, facilmente estudados no aspecto da Química dos Átomos Quentes. Apesar de todas estas vantagens, poucos estudos neste sentido foram realizados com os mesmos.

A substituição de flúor por hidrogênio em beta-dicetonas resulta em um acentuado aumento na acidez do (s) hidrogênio (s) metilênico (s) (32), como mostrado na tabela 1 .

Tabela 1- Efeito da introdução de flúor na acidez de pentano-2,4-diona

$\beta$ - dicetona	pKa	Referência
Pentano-2,4-diona	8,9	33
1,1,1-trifluoropentano-2,4-diona	6,7	34
1,1,1,5,5,5-hexafluoropentano-2,4-diona	4,6	35

O forte efeito retirador de elétrons do flúor é o responsável por este aumento de acidez.

A introdução de flúor aumenta a reatividade da carbonila nas beta-dicetonas para agentes nucleofílicos, particularmente água e álcoois de baixo peso molecular.

Em solução aquosa, a trifluoroacetilacetona forma o hidrato com água e o hemiacetal com álcoois alifáticos mais baixos.

## II. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

### a) Tris-acetilacetionato de cromo (III) $[\text{Cr}(\text{acac})_3]$ (36)

Cristais violeta, em forma de prismas monoclônicos. In solúvel em água e solúvel em vários solventes orgânicos (benzeno, clorofórmio, acetona).

Ponto de fusão =  $216^\circ\text{C}$

Ponto de sublimação =  $100^\circ\text{C}$  (vácuo)

### b) Tris-trifluoroacetilacetionato de cromo (III) $[\text{Cr}(\text{tfa})_3]$ (37)

Cristais violeta. Insolúvel em água, mas solúvel em benzeno, piridina, acetona e clorofórmio. É menos solúvel em etanol e somente pouco solúvel em n-hexano (38).

Ponto de fusão = isômero fac  $112 - 114^\circ\text{C}$

isômero mer  $154,5 - 155^\circ\text{C}$

Como pode ser visto pelo ponto de fusão, tem-se a possibilidade de dois isômeros, fac e mer que podem ser visualizados - na figura 2 .

No isômero fac, todos os três grupos trifluorometil estão adjacentes e situados acima da face superior do octaedro.

No isômero mer, um dos ligantes é inverso, de modo que seus grupos trifluorometil ainda está cis a um dos grupos  $\text{CF}_3$  e trans ao outro.

Como o isômero fac tem todos os três grupos  $\text{CF}_3$  em um lado da molécula, é mais polar que o isômero mer. Em vista desta maior polaridade, o mesmo é esperado ser menos volátil que o isômero mer. Estas propriedades são aplicadas nas tentativas de separação dos isômeros, como será visto na seção V, deste capítulo.

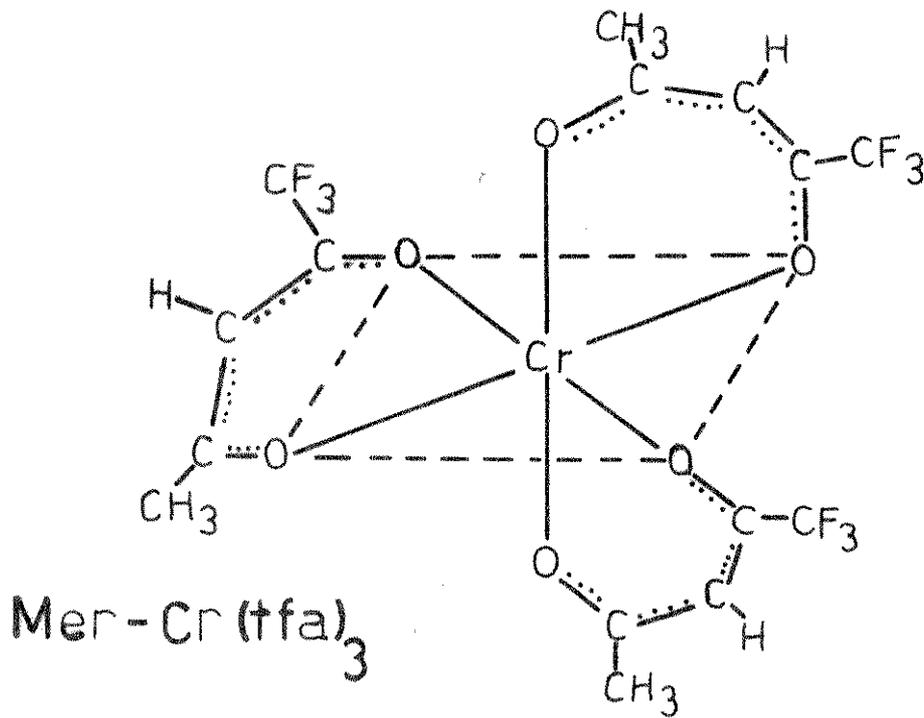
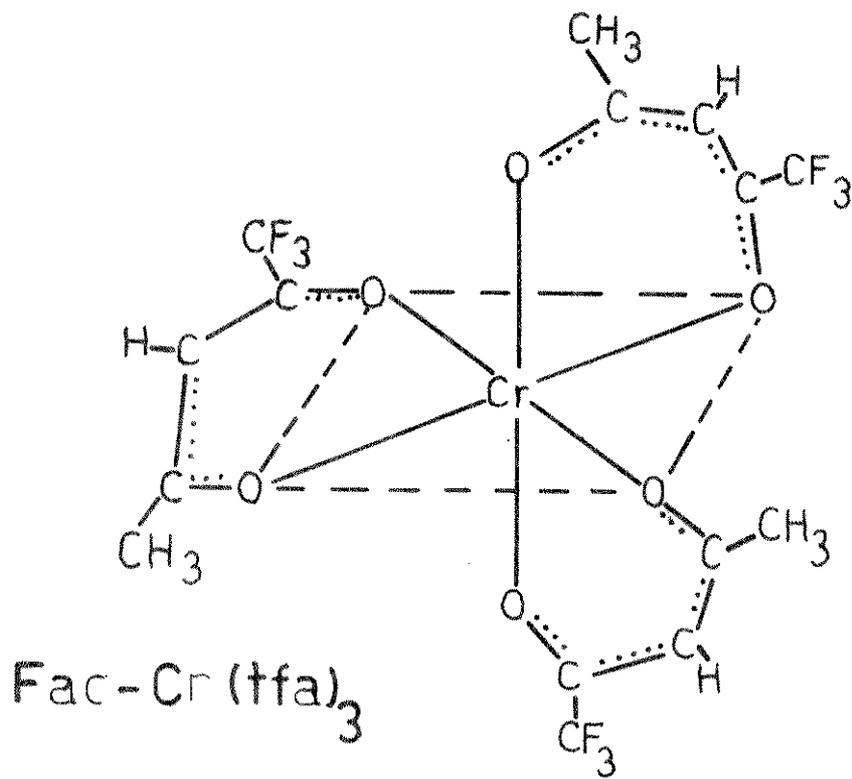


Figura 2- Estrutura molecular do fac e mer Cr(tfa)<sub>3</sub> .

c) Tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III)  $[\text{Cr}(\text{hfa})_3]$  (39)

Cristais verde. Insolúvel em água, solúvel em alguns -  
solventes orgânicos (benzeno, clorofórmio).

Ponto de fusão = 84 - 85°C

Ponto de sublimação = 25°C (vácuo)

### III. MÉTODOS ANALÍTICOS PARA A SEPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE RECUIO

São dois os métodos mais utilizados na separação das -  
espécies de recuo dos complexos considerados neste trabalho: a  
extração por solventes e a cromatografia.

#### III.1- EXTRAÇÃO POR SOLVENTES

A insolubilidade em água e a solubilidade em alguns -  
solventes orgânicos fazem com que este método seja bastante em -  
pregado na separação das espécies de recuo. Ele considera a re -  
tenção como sendo a atividade total encontrada na fase orgânica.

Um dos primeiros trabalhos foi o de Shankar et al. (40),  
por volta de 1961, envolvendo a separação das espécies de recuo  
do tris-acetilacetato de cobalto (III). Eles utilizaram benze-  
no, clorofórmio e acetilacetona como solventes, encontrando valo-  
res de retenção concordantes e ao redor de 11%, quando benzeno e  
clorofórmio foram os solventes, enquanto que para o acetilaceto-  
na um valor de 17% foi encontrado. Esta diferença foi explicada  
pelos autores como possíveis interações entre os fragmentos de -  
recuo e o solvente.

Em 1965, Machado et al. (41) fizeram o mesmo tipo de es

tudo com tris-acetilacetato de cromo (III) e tris-acetilacetato de cobalto (III), encontrando 9,4% de retenção para o  $^{60}\text{Co}$  e 10,4% para o  $^{51}\text{Cr}$ , sendo que estes valores de atividade foram achados na fase orgânica, desde que as tentativas para o seu fracionamento, por extração ou eletroforese, não foram bem sucedidos.

Omorí e Shiokawa (42) utilizaram o método de extração por solventes para a determinação da retenção de tris-acetilacetato de cromo (III) irradiado com nêutrons. Fizeram um estudo utilizando o benzeno como fase orgânica, e em alguns casos, uma solução de 0,5M de acetilacetona em benzeno; e como fase aquosa, ácido clorídrico 0,01M ou ácido oxálico 0,3M. Considerando-se que toda atividade encontrada na fase orgânica é tida como retenção, observou-se que os valores de retenção foram independentes do meio de dissolução, quando a extração foi feita dentro de 1 minuto depois da dissolução (13,7% para benzeno - 0,01M ácido clorídrico, 13,8% para benzeno - 0,3M ácido oxálico, 13,2% para 0,5M acetilacetona em benzeno - 0,01M ácido oxálico). Um estudo variando o tempo entre dissolução da amostra na fase orgânica e a análise também foi feito, concluindo que a retenção foi afetada pelo tempo depois de dissolução, principalmente quando tem-se solução 0,5M de acetilacetona em benzeno (2 minutos depois da dissolução - 26,6%, 130 minutos depois da dissolução - 41,5%) .

Tominaga e Nishi (43,44) estudaram a influência de alguns sais de metais como seqüestradores, na variação da retenção de soluções de tris-acetilacetato de cromo (III) em benzeno, irradiado com nêutrons e também em sólidos irradiados. Observaram que a retenção obtida através de extração por solventes do  $^{51}\text{Cr}$  decresce com o aumento na concentração dos sais de metais. O poder seqüestrador destes sais está relacionado com as constantes de estabilidade de seus acetilacetatos, isto é, os sais de me-

tais que podem formar complexos mais estáveis com acetilacetona livre, são seqüestradores mais efetivos.

### III.2- CROMATOGRAFIA

Gainar e Ponta (45) utilizaram cromatografia em coluna ( $\emptyset = 0,5\text{cm}$ ), usando como fase estacionária alumina tratada com uma solução de NaCl e então secada (altura = 10cm), para a separação das espécies de recuo do tris-acetilacetato de cromo (III). O tris-acetilacetato de cromo (III), espécie pai, foi eluído com 25 ml de benzeno, as espécies deficientes em ligantes com metanol à pH 9 e o cromo iônico com 25 ml de ácido clorídrico concentrado.

Por combinação dos resultados da análise de coluna empacotada com alumina e Amberlite IR - 120, forma  $\text{H}^+$ , as seguintes espécies de  $^{51}\text{Cr}$  podem ser deduzidas (46) : a pai (4,5%) uma ou mais espécies deficientes em ligantes (18,5%), uma espécie iônica monomérica (74%) e uma polimérica (2%).

Goetz (47) utilizou, para a separação das espécies de recuo do tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III), o método cromatográfico com coluna de vidro ( $\emptyset = 0,6\text{cm}$ ) empacotada com alumina ácida (altura = 8cm), conseguindo eluir além da espécie pai (3,38%), duas espécies deficientes em ligantes (possivelmente  $\text{Cr}(\text{hfa})_2^+$  (0,89%) e  $\text{Cr}(\text{hfa})^{+2}$  (3,47%)) e três espécies de cromo iônico (possivelmente nas formas monômero (18,59%), dímero (50,96%) e polímero (9,96%)), sendo que os eluentes utilizados para esta separação foram:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$  (8:2), EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl 1M e HCl 5M, respectivamente.

Mathieu e Vargas (48) fizeram um estudo envolvendo cro

matografia em camada delgada, para a separação e a identificação das espécies de  $^{51}\text{Cr}(\text{acac})_3$  formadas no recuo. Dissolveram a amostra em benzeno contendo uma solução metanólica de nitrato de cromo (usado como carregador). A separação foi feita tendo como fase estacionária celulose (1mm), e eluente, benzeno. Desta maneira, separou-se a espécie pai com  $R_f = 1$  (~2,5%), as espécies iônicas  $R_f = 0$  (~92%) e duas outras espécies com  $R_f = 0,7$  (~2,1%) e  $R_f = 0,4$  (~0,3%), as quais eles identificaram por espectrometria de massa como  $\text{Cr}(\text{acac})^{+2}$  e  $\text{Cr}(\text{acac})_2^+$ .

Mathieu e Vargas (49) também aplicaram o método de cromatografia em camada delgada para a separação das espécies de recuo do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III). O adsorvente usado foi sílica gel G (Merck) e o eluente benzeno, conseguindo assim a separação da espécie pai e  $^{51}\text{Cr}^{+3}$ . Estudaram a distribuição das diferentes espécies radioativas de cromo para os dois isômeros irradiados com nêutrons, sendo que os resultados são mostrados na tabela 2 (50).

Tabela 2- Retenções iniciais de fac e mer tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III), irradiado a 0°C (50)

Duração da ir- radiação (seg)	Dose (Krad)	Fac (%)			Mer (%)		
		$^{51}\text{Cr}^{+3}$	Fac	Mer	$^{51}\text{Cr}^{+3}$	Fac	Mer
5	22,5	93,2	4,0	2,8	96,0	0,0	4,0
20	90,0	97,0	1,9	1,1	96,3	0,0	3,7
60	270	100,0	0,0	0,0	98,2	0,0	1,8
180	810	99,8	0,2	0,0	98,6	0,0	1,4
360	1620	98,3	1,7	0,0	98,8	0,0	1,2

### III.3- EXTRAÇÃO POR SOLVENTES ACOPLADA À CROMATOGRAFIA

A cromatografia também foi aplicada às camadas separadas pela extração. Omori e Shiokawa (42), depois de estudarem a retenção de tris-acetilacetato de cromo (III), que foi considerada como toda atividade encontrada na fase orgânica (benzeno ou 0,5M de acetilacetona em benzeno), passaram a fase aquosa por uma coluna de vidro ( $\varnothing = 8\text{mm}$ ) contendo como fase estacionária - Dowex 50W - X8 (altura = 40mm), 100 -200 mesh, na forma ácida, na tentativa de separar as espécies de cromo iônico. Três eluentes foram utilizados nesta separação: HCl 0,1M, HCl 1M e HCl 4M, mostrando, portanto, a existência de três espécies, as quais foram bem separadas. Depois de passar o eluente HCl 4M pela coluna, a resina ainda apresentava atividade.

Posteriormente, os mesmos autores fizeram um estudo re investigando as espécies de recuo do  $^{51}\text{Cr}$ , por meio de uma combinação de extração por solventes e cromatografia (51). Neste estudo, tem-se como fase orgânica benzeno ou solução benzeno - 0,2M acetilacetona e uma fase aquosa de pH 3 contendo  $\text{Cr}^{+3}$ ,  $\text{Cr}(\text{acac})^{+2}$  e  $\text{cis Cr}(\text{acac})_2^+$ , como carregadores. Após a separação das fases, a camada orgânica foi passada por uma coluna de vidro ( $\varnothing = 1,5\text{cm}$ ) contendo alumina ácida (altura = 20cm) como fase estacionária e eluída com benzeno ou clorofórmio. A retenção aparente antes da passagem pela coluna foi 4%; após a passagem, a mesma baixou para 0,9%, significando que grande parte da atividade ficou retida na coluna. Isto ocorreu quando o etanol foi usado como eluente também, o que mostra a existência na fase orgânica de outras espécies que não são a espécie pai.

A fase aquosa foi passada através de uma coluna ( $\varnothing = 1\text{cm}$ ) empacotada com Sephadex C-25, na forma  $\text{K}^+$  (altura = 11cm) e

foram utilizados como eluentes:  $0,05\text{M KClO}_4 - 10^{-3}\text{M HClO}_4$ ,  $0,2\text{M NaCl} - 10^{-2}\text{M HClO}_4$ ,  $1\text{M NaCl} - 10^{-2}\text{M HClO}_4$ , que conseguem eluir -  $\text{Cr}(\text{acac})_2^+$  (trans 3,2% e cis 26,2%),  $\text{Cr}(\text{acac})^{+2}$  (27,1%) e  $\text{Cr}^{+3}$  - (12,5%) respectivamente, além de cinco espécies lábeis marcadas com  $^{51}\text{Cr}$ . Estas espécies não foram totalmente puras e não foram identificadas, mas foram sensíveis às condições de irradiação.

Goetz (47) também estudou as espécies de recuo para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III), utilizando o método de extração por solventes e a cromatografia. A fase orgânica empregada foi clorofórmio e a fase aquosa, ácido perclórico, pH 2. Depois da separação das fases, a fase orgânica foi introduzida - em uma coluna de vidro ( $\varnothing = 0,6\text{cm}$ ), empacotada com alumina ácida (altura = 8cm), sendo usado como eluentes:  $\text{CHCl}_3$ ,  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$  - (8:2),  $\text{EtOH}$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCl}$  1M e  $\text{HCl}$  5M, onde foram eluídas as espécies  $\text{Cr}(\text{hfa})_3$  (12,86%),  $\text{Cr}(\text{hfa})_2^+$  (14,30%),  $\text{Cr}(\text{hfa})^{+2}$  (11,12%),  $\text{Cr}^{+3}$  monômero (28,14%),  $\text{Cr}^{+3}$  dímero (22,20%) e  $\text{Cr}^{+3}$  polímero - (2,40%), respectivamente. As atividades nas frações, que contêm cromo iônico (frações eluídas com água e ácido), foram bastante altas em relação à atividade total encontrada na fase orgânica. Quantidades consideráveis de atividade nas espécies eluídas com  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$  e  $\text{EtOH}$  puro foram verificadas, indicando a presença de espécies deficientes em ligantes na fase orgânica. Esta observação contraria a opinião de vários autores, que consideram a fase orgânica como sendo a retenção na forma do composto pai.

A fase aquosa foi introduzida em uma coluna empacotada com resina de troca catiônica AG50W X 8, forma  $\text{H}^+$ , pré-tratada - pelo método de Collins e colaboradores (52). A sequência de eluição foi  $\text{HClO}_4$  0,05M,  $\text{HClO}_4$  4M,  $\text{HCl}$  5M e  $\text{HCl}$  5M depois de um dia, e as possíveis espécies eluídas,  $\text{Cr}$  (VI) ou outras espécies neutras (53,08%),  $\text{Cr}$ (III) monômero (28,53%),  $\text{Cr}$ (III) dímero (12,76%)

(12,76%) e Cr (III) polímero (4,37%), respectivamente. Os resultados mostraram que as espécies com ligantes e as sem ligantes não foram bem separadas através da extração.

#### IV. ESTUDO DAS ESPÉCIES DE RECUO

##### a) Recozimento térmico isócrono

Machado et al. (41) fizeram um estudo da influência do tratamento térmico por tempo fixo em temperaturas variáveis (50°C - 150°C), antes da irradiação com nêutrons, no valor da retenção para tris-acetilacetato de cromo (III). A retenção inicial foi diminuída pelos defeitos gerados termicamente à temperaturas mais baixas, apresentando um máximo à 90°C, havendo novamente um decréscimo, para depois aumentar novamente à 150°C.

Gainar e Ponta (46) estudaram o recozimento térmico por um tempo fixo de 12 horas, com a temperatura variando de 40°C a 200°C, para o tris-acetilacetato de cromo (III). O rendimento da espécie pai foi constante até cerca de 75°C; a partir daí, aumentou com a temperatura. Enquanto o aumento do rendimento das espécies deficientes de acetilacetona começou à temperaturas relativamente baixas (40°C), diminuindo à temperaturas altas.

Goetz (47) estudou, para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III), o comportamento das espécies de recuo do cromo - 51 em função da temperatura de aquecimento. As amostras irradiadas foram submetidas a um tratamento térmico, por um tempo fixo de uma hora a temperaturas variáveis entre 50°C e 95°C. O que se observou foi que as reações começaram a ocorrer a 85°C,

onde se teve um sensível aumento da espécie pai.

Mathieu e Vargas (49) estudaram o recozimento isócrono para o fac e mer tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III), encontrando para o isômero mer, o início do recozimento em cerca de  $105^{\circ}\text{C}$ . Já no isômero fac, nenhum recozimento foi detectado pelo aquecimento moderado do mesmo.

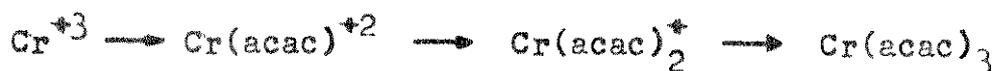
#### b) Recozimento isotérmico

Gainar e Ponta (53,45) verificaram que o valor da retenção para o tris-acetilacetato de cromo (III) foi muito sensível ao aquecimento, pois uma transferência de radioatividade foi observada mesmo à temperatura de  $60^{\circ}\text{C}$ . Quando o estudo do recozimento isotérmico foi feito, o que se observou para a espécie pai foi um aumento inicial rápido da retenção, seguido por um pseudo - platô.

No caso de espécies deficientes em ligantes (acetilacetona), as curvas do recozimento isotérmico foram muito diferentes. À temperaturas superiores a  $115^{\circ}\text{C}$ , um aumento no rendimento das espécies deficientes em ligantes foi verificado, seguido por um decréscimo lento, aproximando-se a um platô. Tal comportamento pode sugerir uma competição entre um processo de transferência da radioatividade de espécies iônicas de cromo - 51 para as espécies deficientes em acetilacetona, e um processo de transferência de radioatividade da última espécie deficiente para a espécie pai. Todavia, um mecanismo de transferência da radioatividade das espécies iônicas de cromo - 51 para a espécie pai, via espécie deficiente em acetilacetona, pode ser imaginado.

Omori e Shiohawa (51), em seus estudos do recozimento térmico juntamente com aqueles de reações de reformação com ace-

tilacetona em fase orgânica, verificaram, em ambos os casos, um aumento no rendimento das espécies da fase orgânica. Na fase aquosa, um aumento no rendimento da fração que continha  $\text{Cr}(\text{acac})_2^+$  como carregador, também foi verificado, enquanto os rendimentos das frações que contém  $\text{Cr}(\text{acac})^{+2}$  e  $\text{Cr}^{+3}$  foram diminuídos. A partir destes resultados, os autores (51) sugeriram as seguintes etapas de reformação, tendo lugar em ambas as fases (orgânica e aquosa):



Gainar e Ponta (54) realizaram um estudo cinético do recozimento isotérmico para o tris-acetilacetato de cromo (III), revelando um comportamento diferente para as espécies de redução de cromo - 51, para temperaturas abaixo e acima de  $102^\circ\text{C}$ . Tal comportamento pode sugerir a existência de diversos processos, tendo lugar em diferentes intervalos de temperatura, sendo que um pode supor a decomposição térmica já influenciada pela sublimação, que devia ocorrer em torno de  $216^\circ\text{C}$ .

Goetz (47) fez o estudo do recozimento isotérmico para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III), observando que as reações se processaram inicialmente com uma cinética rápida, e completaram-se em torno de 4 horas de aquecimento, quando as curvas atingiram o pseudo-platô. Durante o período em que as reações se processaram, ocorreu um aumento no rendimento da espécie pai e espécies deficientes em ligantes, enquanto as espécies de cromo iônico tiveram seus rendimentos diminuídos.

## V. SEPARAÇÃO DO FAC E MER $\text{Cr}(\text{tfa})_3$

Em 1963, Fay e Piper (37) publicaram a separação e a caracterização dos isômeros geométricos de diversos trifluoroacetilacetatos, incluindo  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ . Segundo eles, pelo fato de o isômero fac ser mais solúvel, pode ser concentrado por extração com etanol. Depois do enriquecimento, os mesmos conseguiram a separação dos isômeros fac e mer por cromatografia líquida, usando alumina ácida como fase estacionária e uma mistura benzeno-hexano como eluente. O isômero fac foi supostamente eluído na última fração e o mer em frações anteriores, de acordo com o esperado momento de dipolo. Isto foi mostrado pelos espectros RMN exibidos, onde o isômero mer tem os três grupos  $-\text{CF}_3$ , grupos  $-\text{CH}_3$  e prótons  $-\text{CH}$  não equivalentes, enquanto que para o isômero fac, os grupos idênticos são todos equivalentes. Este método de confirmação no entanto não pode ser usado para o  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , já que o cromo é paramagnético e induz a um excessivo alargamento na linha do espectro RMN. O espectro infra-vermelho, visível e o ultra-violeta não são uma adição para uma caracterização pela sua similaridade. O raio-x também foi tirado. Então, a única diferença característica entre o fac e mer  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  é o ponto de fusão.

Mathieu e Vargas (49) indicaram a separação por cromatografia de camada delgada usando como adsorvente, a sílica gel G (Merck) e como eluente, o benzeno. Os valores de  $R_f$  dos isômeros fac e mer foram 0,65 e 0,70, respectivamente.

Elliott (55) utilizou coluna ( $\emptyset = 2,5\text{cm}$ ) cromatográfica seca na separação dos isômeros. A fase estacionária (altura = 65cm) foi sílica gel ativada, 100 - 200 mesh, tratada com água

destilada, 90:10% por peso, para obtenção da mesma num grau de ativação de II -III na escala Brockman. O eluente usado foi benzeuno - n-hexano, conseguindo-se desta maneira uma fração contendo 97,6% do mer e 2,4% do fac.

A cromatografia gasosa pode ser uma possível solução - para este problema da separação, desde que não se tenha isomerização durante a eluição (56). O problema com este método é a poubre resolução achada entre isômeros, usando as grandes quantidaudes de amostra que são requeridas para trabalhos preparativos.

CAPÍTULO 3

- OBJETIVOS DO TRABALHO -

O objetivo principal deste trabalho foi o estudo do - comportamento do átomo de recuo do cromo - 51 no tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III), para compará-lo com o do tris-acetilacetato de cromo (III) e do tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III).

O trabalho foi desenvolvido nas seguintes etapas:

- a) Preparação e purificação do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III),
- b) otimização do método analítico para a separação das espécies de recuo, formadas pela irradiação do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III) com nêutrons térmicos,
- c) estudo do comportamento dos átomos quentes de cromo - 51 no tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III), com ênfase no registro térmico.

CAPÍTULO 4

— PARTE EXPERIMENTAL — GENERALIDADES —

## I. EQUIPAMENTO UTILIZADO

- a) Espectrofotômetro infra-vermelho Perkin-Elmer, modelo 337.
- b) Espectrofotômetro visível e ultra-violeta Carl Zeiss, modelo DMR - 21.
- c) Microscópio para ponto de fusão Mettler FP 52.
- d) Espectrômetro de raios gama, com um detector de cintilação de NaI (Tl) 2" x 2", tipo poço, da Bicron, em conjugação com uma válvula fotomultiplicadora Hewlett Packard 5554 A, um amplificador linear Hewlett Packard 5512 A, um analisador monocanal Hewlett Packard 5513 A e um contador digital Ortec 776.
- e) Espectrômetro de massa quadrupolar Finnigan, modelo 1015.
- f) Forno de cromatógrafo a gás Varian, modelo 920.
- g) Banho termostático Varian, series 4100.
- h) Balança analítica Carl Zeiss do Brasil.
- i) Coletor de frações Instrumentation Specialities Co. (U.S.A.), modelo 328.

## II. MATERIAL UTILIZADO

- a) Ligante  
- 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona (trifluoroacetilacetona) -  
Pierce Chemical Co., Rockford, Illinois, U.S.A. .
- b) Reagentes  
Todos com grau de pureza P.A. .

- Cloreto de cromo (III) hexahidratado ( $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) - Carlo Erba do Brasil.
- Uréia - Carlo Erba do Brasil.

c) Solventes

- Clorofórmio ( $\text{CHCl}_3$ ) - Merck. Purificado em coluna cromatográfica, destilado e guardado sobre peneira molecular nº 4.
- Etanol ( $\text{EtOH}$ ) - Merck. Destilado e guardado sobre peneira molecular nº 3 .
- Tetracloreto de carbono ( $\text{CCl}_4$ ) - Química Moura Brasil.
- Éter de petróleo - Carlo Erba do Brasil. Destilado.
- n-Hexano ( $\text{C}_6\text{H}_{14}$ ) - Carlo Erba do Brasil. Destilado e guardado sobre peneira molecular nº 4 .
- Benzeno ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) - Carlo Erba do Brasil. Destilado e guardado sobre peneira molecular nº 4.
- Ácido clorídrico ( $\text{HCl}$ ) - Carlo Erba do Brasil. As várias soluções diluídas foram feitas diretamente da solução concentrada.

d) Fases estacionárias para cromatografia

- Alumina ácida - Bio Rad AG 4, 100 - 200 mesh.
- Alumina neutra - Bio Rad AG 7, 100 - 200 mesh.
- Alumina ácida obtida a partir da alumina neutra, com agitação por 24 horas com ácido acético.
- Sílica gel 60 - Merck, 70 - 230 mesh.

e) Complexo

- Tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III)  $[\text{Cr}(\text{tfa})_3]$

Uma parte do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III) usado foi preparado no laboratório, segundo o procedimento -

to descrito por Fay e Piper (37). Uma mistura de 2,66 g de cloreto de cromo hexahidratado, 5 ml de 1,1,1-trifluoro-2,4-pentanodiona e 20 g de uréia em 100 ml de água foi aquecida em banho-maria, por aproximadamente 7 horas, com agitação magnética. Esta mistura foi filtrada, lavada com água e secada em dessecador.

Outra parte do complexo foi adquirida da Research Organic/Inorganic Chemical Corp., Belleville, New Jersey, E.U.A. .

As duas partes foram purificadas por sublimação, em um sistema a vácuo aquecido em banho de glicerina, a uma temperatura inferior a 70°C.

Os pontos de fusão da mistura encontrados foram: 111,6 - 112,0°C para o fac e 149,7 - 152,0°C para o mer, enquanto que o descrito na literatura é 112 - 114°C para o fac e 154 - 155°C para o mer (37).

A figura 3 mostra o espectro na região do infra-vermelho, sendo que as bandas de absorção concordam com as atribuições feitas por Nakamoto, Marimoto e Martell (57).

A figura 4 mostra o espectro de massa, o qual apresenta picos concordantes com os detectados por Baccan (58) e Elliott (55) em seus trabalhos.

#### f) Espécies deficientes em ligantes

##### f.1) Espécies deficientes em ligantes de fórmula geral $\text{Cr}(\text{tfa})_{3-x}^{x+}$

As espécies deficientes em ligantes de fórmula geral  $\text{Cr}(\text{tfa})_{3-x}^{x+}$ , supostas estáveis, foram preparadas por adaptação da técnica descrita por Fay e Piper (37) para a síntese do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III). Utilizou-se para isto 0,9g de cloreto de cromo(III) hexahidratado, 1,1 ml de trifluoroacetilacetona, 25 ml de água destilada. A mistura foi colocada em refluxo por 3 1/2 horas, filtrada, lavada com água e secada em

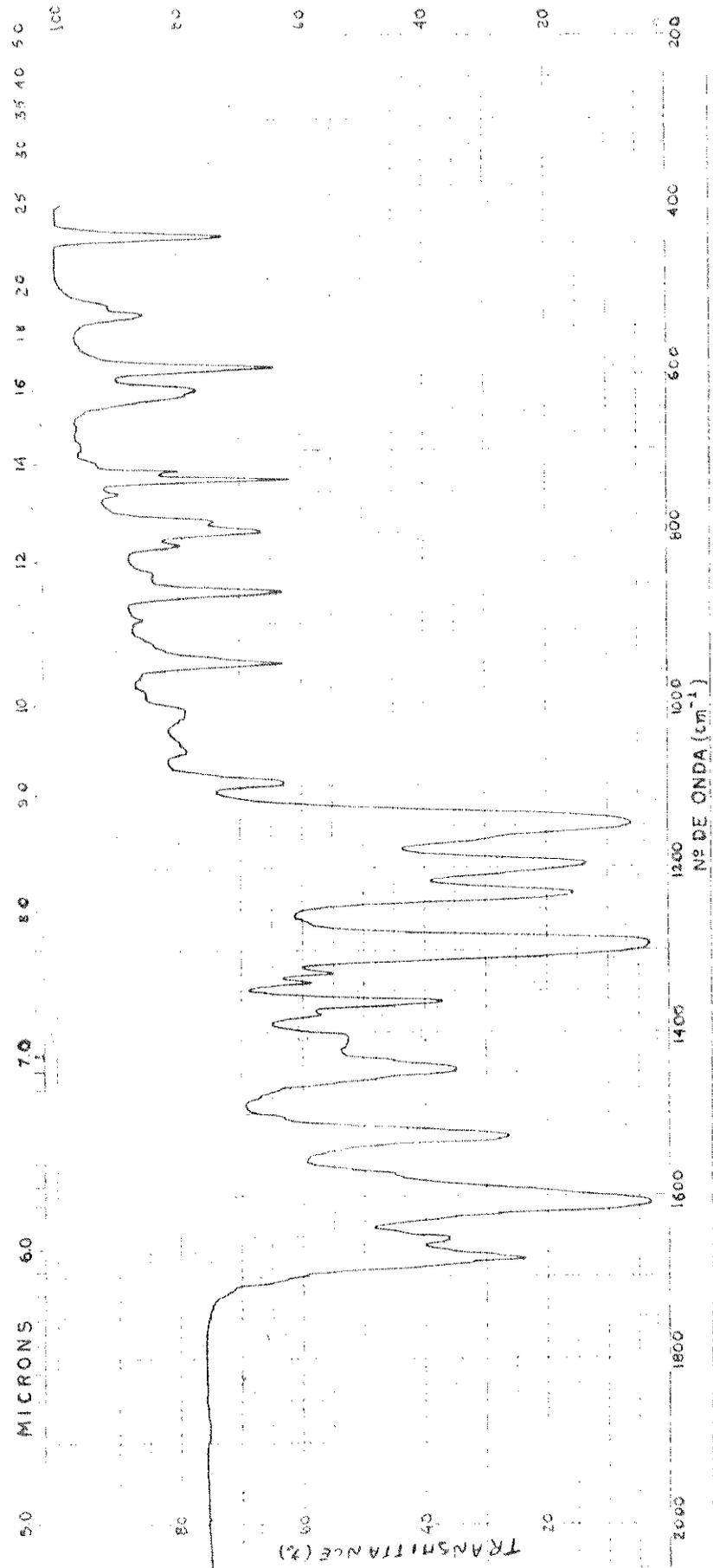


Figura 3- Espectro infra-vermelho de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , obtido em pastilhas de KBr .

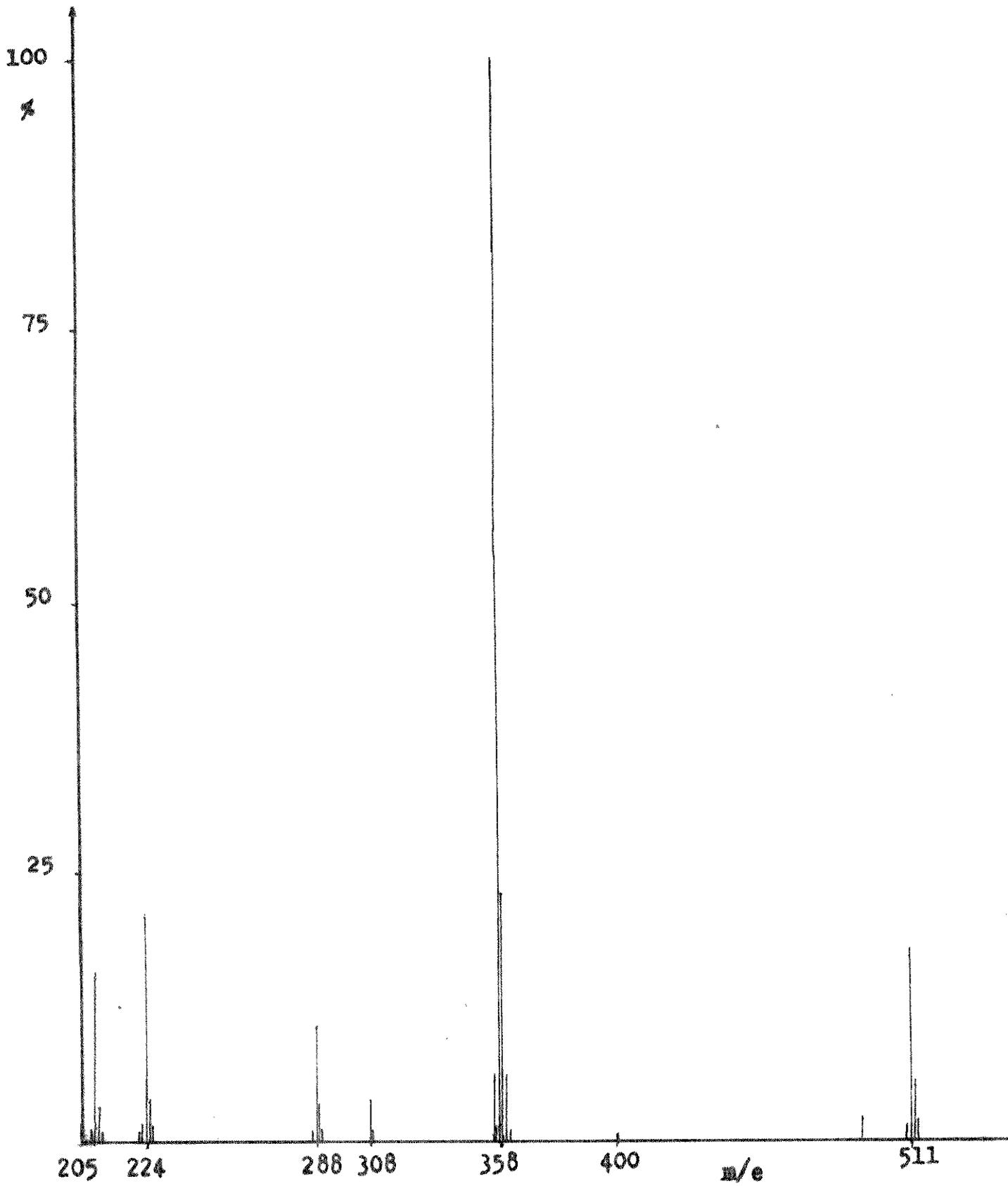


Figura 4- Espectro de massa de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ .

dessecador.

f.2) Espécies deficientes em ligantes de fórmula geral  $\text{Cr}(\text{tfa})_{3-x}^{x+}$ ,  
marcadas com cromo - 51

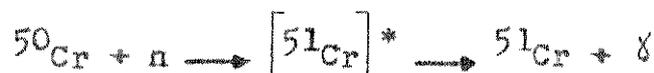
As espécies deficientes em ligantes foram marcadas com cromo - 51 para melhor identificação da separação alcançada.

O cromo - 51 que utilizou-se na síntese destas espécies foi adquirido da New England Nuclear (NEN), sendo a sua forma química  $\text{CrCl}_3$ , em HCl 0,5M.

A preparação foi similar à dada no ítem f.1, exceto que 62,5 ul de  $^{51}\text{Cr}^{+3}$  foi adicionado à mistura, antes da mesma ser refluxada.

III. IRRADIAÇÃO DE CROMO - 50 COM NÊUTRONS TÉRMICOS

A alta secção de choque do isótopo cromo - 50, cerca de  $15,9 \cdot 10^{-24} \text{ cm}^2$  (59), favorece a captura de um nêutron térmico e obtenção do isótopo cromo -51 pela reação:



O núcleo composto de cromo - 51 situa-se num nível energético 9,26 MeV acima de seu estado fundamental. Grande parte desta energia é imediatamente dissipada por emissão de raios gama rápidos. A desexcitação por cascatas de raios gama produz, em cerca de 98% das emissões, energias de recuo superiores a 50 eV, sendo que 55% dos átomos de recuo possuem energia superior a 700 eV (60).

Para a ativação, o composto, depois de purificado, foi selado em ampôlas de vidro a vácuo e envoltas em papel alumínio para evitar as possíveis reações de fotólise.

As amostras assim preparadas foram irradiadas com nêutrons no reator do IPEN, que se encontra na Universidade de São Paulo, em São Paulo, e opera em um fluxo de nêutrons igual a  $2.10^{12} \text{ ncm}^{-2}\text{seg}^{-1}$  :

A quantidade de cromo - 51 foi calculada a partir da equação abaixo (59) :

$$A(\text{mCi}) = n \text{ Ab } N \sigma \lambda t \phi \frac{1}{3,7 \cdot 10^7 \frac{\text{dps}}{\text{mCi}}}$$

onde :

- A = atividade obtida em mCi,
- n = número de equivalentes do alvo,
- Ab = abundância isotópica do núcleo alvo,
- N = número de Avogadro (átomos/mol),
- $\sigma$  = secção de choque do alvo ( $\text{cm}^2$ ),
- $\lambda$  = fator de decaimento ( $\ln 2/t_{1/2}$ ) ( $\text{seg}^{-1}$ ),
- $t_{1/2}$  = tempo de meia-vida (seg),
- t = tempo de irradiação (seg),
- $\phi$  = fluxo do reator ( $\text{n cm}^{-2}\text{seg}^{-1}$ )
- dps = decaimentos por segundo,
- mCi = mili-Curie.

A atividade nos experimentos foi da ordem de 0,0038mCi por 10 mg, para as 8 horas de irradiação.

#### IV. MEDIDAS DA RADIOATIVIDADE

O cromo - 51 produzido da reação nuclear no reator é radioativo, decaindo por captura eletrônica a vanádio - 51, com uma meia-vida de 27,3 dias (61). O decaimento processa-se por duas etapas como mostra a figura 5 .

Cerca de 90% do cromo - 51 decai diretamente ao estado fundamental do vanádio - 51, por captura eletrônica, emitindo fótons de baixa energia, que não são utilizados para contagem. Os restantes 10% passam a um estado excitado do vanádio - 51, pelo mesmo processo, emitindo, após um tempo de meia-vida de 0,2 ns, um raio gama de 0,320 MeV, que é utilizado na detecção e contagem de cromo - 51.

Para a escolha dos parâmetros de contagem da atividade do  $^{51}\text{Cr}$ , foi colocada uma amostra de cerca de 15 mg de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado, em um tubo de contagem. Usando um ganho grosso e um ganho fino de 16 e 3,00 respectivamente, uma janela de 0,10 e um tempo de contagem de 20 segundos, foi obtido o espectro de energia mostrado na figura 6 .

Com base no espectro gama obtido, utilizou-se neste trabalho um nível inferior de 2,50 e nível superior de 3,90 , para as contagens de cromo - 51 .

Todas as medidas de atividade foram feitas com o aparelho nas condições descritas acima. Os resultados assim obtidos foram tratados para que se obtivesse uma relação entre as espécies de cromo - 51.

A tabela 3 mostra como foram tratados os dados obtidos nas diversas experiências .

Toda vez que se mudou o eluente o background foi medido.

ENERGIA DO ESTADO  
EXCITADO (MeV)

0,752

MEIA-VIDA DO  
ESTADO EXCITADO

27,8d

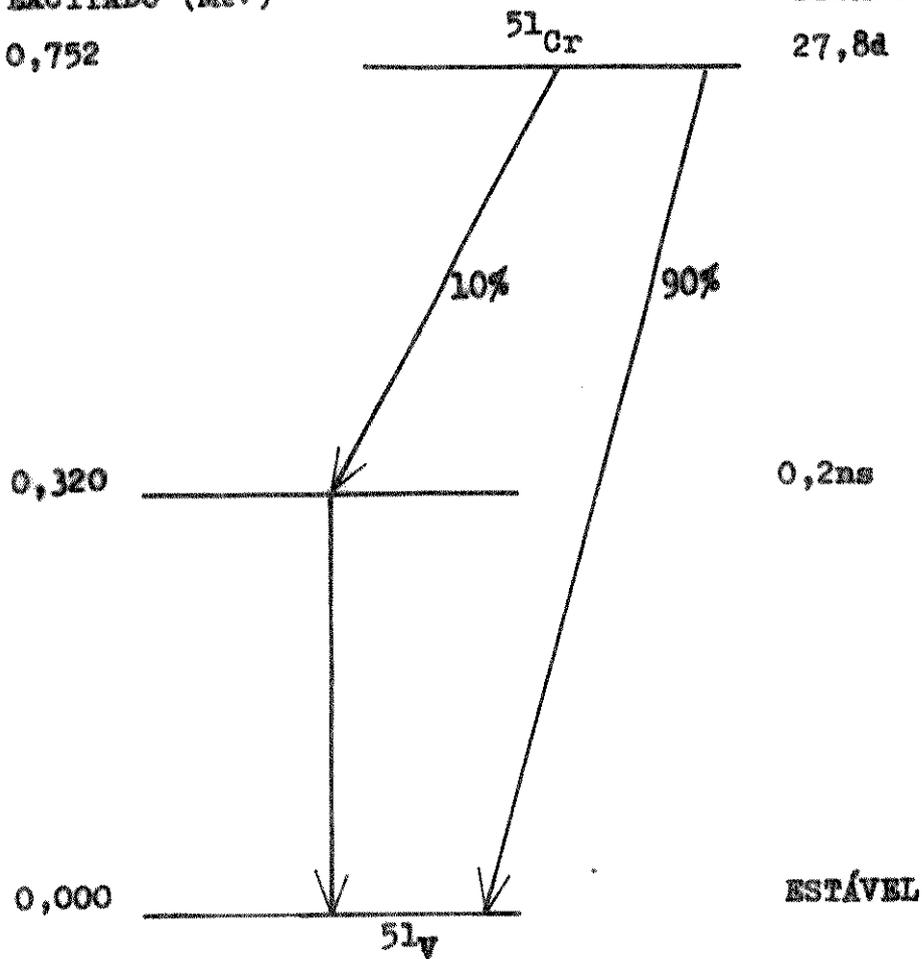


Figura 5- Esquema do decaimento do  $^{51}\text{Cr}$  para  $^{51}\text{V}$  por captura eletrônica .

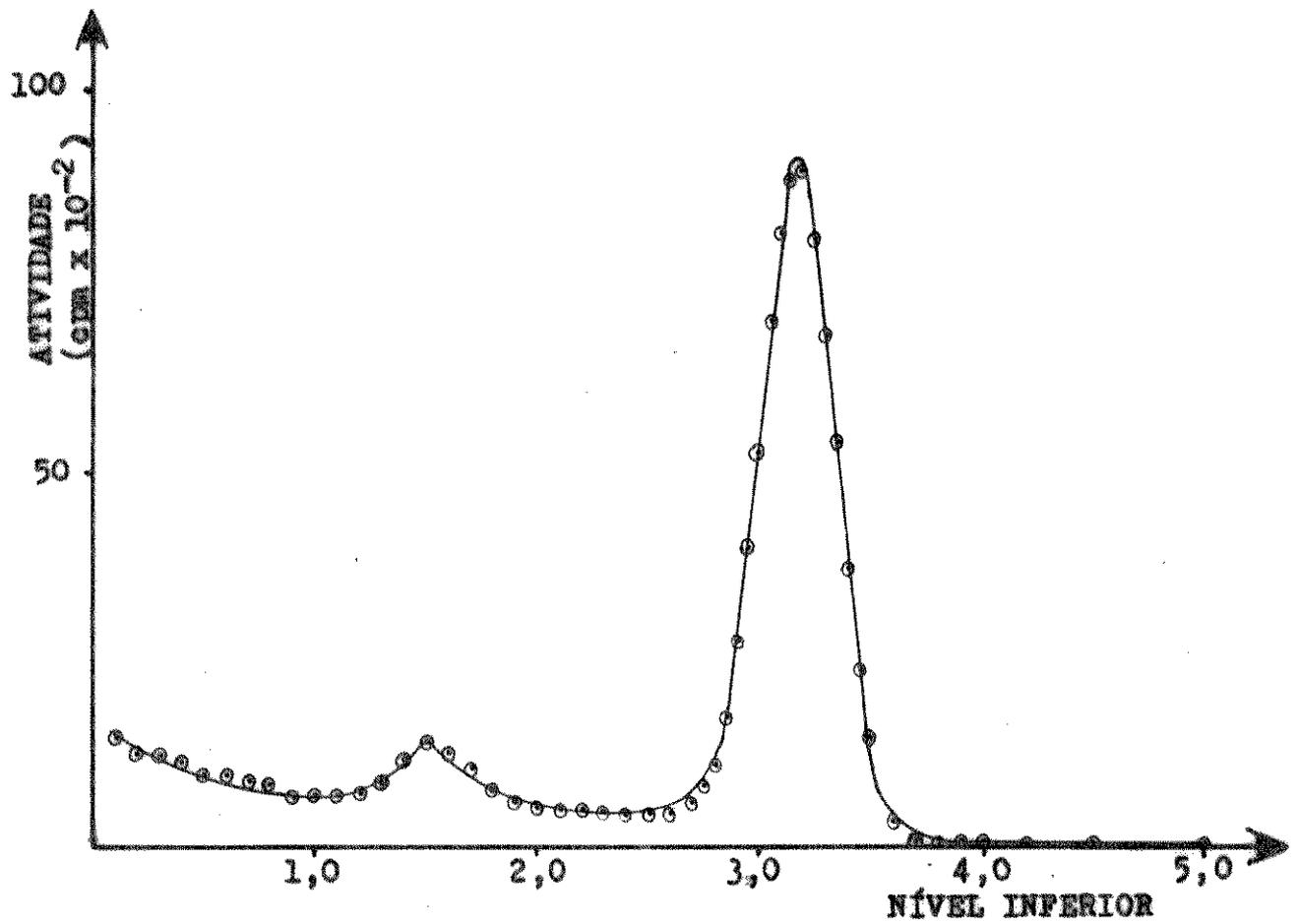


Figura 6- Espectro de energia do cromo - 51 obtido por um deteg tor NaI (Tl) .

Tabela 3- Tratamento dos dados obtidos em uma experiência para se obter uma relação entre as espécies de recuo

Tubos	cpm	$\overline{\text{cpm}}$	$\overline{\text{Bg}}$	$\overline{\text{cpm}}_{\text{Corrig.}}$	$c_t/\text{eluyente}$	%
Padrão	46445 45375 46318	46046	90	45956		
Ref.	18151 18021 18202	18124	90	18034		
Bg	89 90 92	90	90	0		
1	3063 2851 3060	2991	90	2901	3185	18,31
2	387 366 370	374	90	284		
Bg	93 85 91	89	90	0		
3	12010 12120 12230	12120	90	12030	13030	74,90
4	1090 1072 1110	1090	90	1000		
Resina	1213 1312 1287	1270	90	1180	1180	6,79
Ref.	18070 18120 18130	18106	90	18016		

$$c_t = 17395$$

onde:

cpm = contagens por minuto registradas pelo aparelho,

$\overline{\text{cpm}}$  = média das contagens por minuto,

$\overline{\text{Bg}}$  = contagem média do ruído de fundo do aparelho,

$\overline{\text{cpm}}_{\text{Corrig.}}$  =  $(\overline{\text{cpm}} - \overline{\text{Bg}})$ , diferença entre a média das contagens - por minuto e a contagem média do ruído de fundo do aparelho,

$c_t/\text{eluyente}$  = contagem total por eluyente. No exemplo da tabela 3, os tubos 1 e 2, bem como os tubos 3 e 4 são do mesmo eluyente,

% = porcentagem de cada espécie em relação ao total das contagens dos eluyentes.

A amostra padrão foi contada todos os dias, para se verificar se o aparelho estava em condições de operação.

A referência foi uma amostra com a mesma massa da amostra que foi analisada na coluna cromatográfica, para se verificar se a atividade não estava sendo perdida no decorrer da experiência.

#### V. TRATAMENTO TÉRMICO

As amostras, logo após a irradiação com nêutrons, foram guardadas na geladeira. Para se fazer o estudo do recozimento térmico, as mesmas foram retiradas da geladeira para retornarem à temperatura ambiente, e imediatamente após ter atingido esta temperatura foram pesadas (cerca de 20 mg por experiência) e seladas a vácuo em tubos de vidro. As amostras assim tratadas foram levadas ao forno de cromatógrafo a gás (Varian modelo 920), se a temperatura na qual se vai fazer o estudo é superior a 95°C. Caso contrário, um banho termostático foi utilizado. Após o tratamento por tempo e temperaturas desejadas, as mesmas foram guardadas na geladeira até serem analisadas pelo método de análise escolhido.

CAPÍTULO 5

— DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO DE ANÁLISE —

## I. INTRODUÇÃO

Na literatura, encontra-se geralmente dois métodos de análise para a separação de espécies de recuo: a extração por solventes (40-44) e a cromatografia (45-49).

O método de extração por solventes considera a retenção como sendo toda atividade encontrada na fase orgânica. Um dos últimos trabalhos publicados por Goetz (47) para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) e tris-acetilacetato de cromo (III) contradiz esta suposição. A autora, estudando a fração orgânica por cromatografia, encontra espécies diferentes da espécie pai, evidenciando que não ocorre uma separação satisfatória entre as espécies com ligantes e sem ligantes (cromo iônico) por extração. Frente a estes resultados, resolveu-se não considerar este método, neste trabalho.

Na literatura, apenas um trabalho visando a separação das espécies de recuo do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III) é encontrado. O mesmo foi apresentado por Mathieu e Vargas (49) e envolve cromatografia em camada delgada. Neste trabalho, é mostrada somente uma espécie radioativa além do composto-pai, identificada como  $^{51}\text{Cr}^{+3}$ .

Os resultados acima não são concordantes com os obtidos para o tris-acetilacetato de cromo (III) e tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III), no trabalho realizado por Goetz (47), onde obteve-se resultados similares para os dois complexos. Neste trabalho, a autora usando cromatografia de adsorção, consegue a separação da espécie pai, duas espécies deficientes em ligantes e três espécies iônicas (monômero, dímero e polímero).

A partir destes dados, tentou-se otimizar o método de

se desenvolvido por Goetz (47) para o tris-trifluoroacetilacetato - de cromo (III). A separação dos dois isômeros, fac e mer, utilizando o método cromatográfico, foi também tentada .

## II. COLUNA

A coluna utilizada no trabalho foi de vidro com as dimensões indicadas na figura 7.

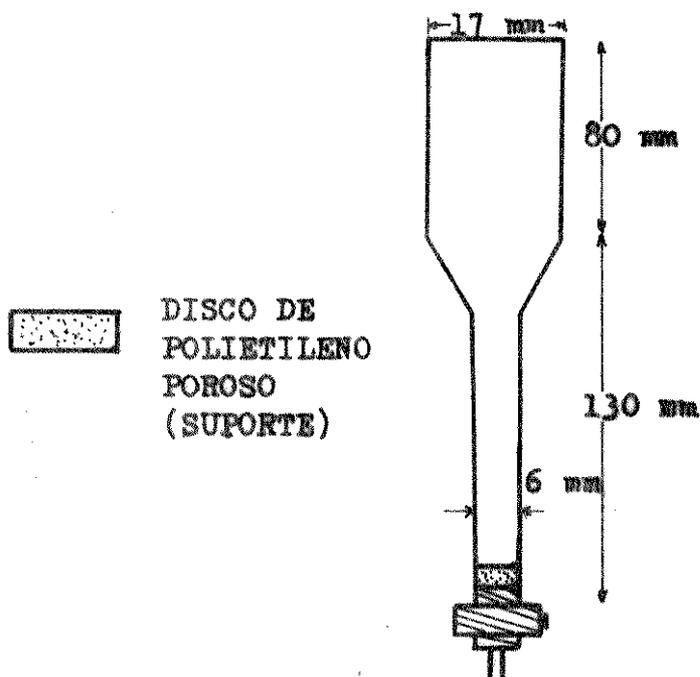


Figura 7- Coluna cromatográfica utilizada no trabalho (dimensões em mm).

### III. SEPARAÇÃO DOS ISÔMEROS FAC E MER Cr(tfa)<sub>3</sub>

A coluna utilizada em todos os experimentos é a mostra da na figura 7, sendo a altura da fase estacionária de 8 cm e a quantidade injetada por volta de 10 mg, visto que tem-se pouca fase estacionária. A análise das frações nestas experiências foi feita através de espectros visível e ultra-violeta, cromatografia em camada delgada e, em alguns casos, ponto de fusão.

a) Numa primeira tentativa, utilizou-se cromatografia líquida em coluna, alumina neutra como fase estacionária e, como eluente, clorofórmio:etanol na proporção 7:3. Algumas frações foram coletadas e analisadas, constatando-se que a separação não ocorria.

b) Outra tentativa foi feita utilizando-se, como fase estacionária, alumina ácida (obtida pelo tratamento de alumina neutra com ácido acético) e, como eluente, misturas de n-hexano - benzeno - nas proporções: 5, 10, 20, 30, 40 e 50% (v/v) em benzeno. Várias frações foram coletadas e foram feitos testes com cada uma. Verificou-se que a separação, embora ocorresse, não era total; isto é, um pouco do fac ainda era encontrado na fração que se supunha ter só mer e vice-versa.

c) Baseando-se nos resultados reportados por Fay e Piper (37), antes da separação dos isômeros, tentou-se a concentração do isômero fac por extração com etanol quente. O resíduo da extração, segundo estes autores (37), deveria conter a espécie menos solúvel, mer, que poderia ser purificada por recristalização com uma mistura pentano - benzeno. O etanol foi removido da porção que deveria conter o fac e a separação do mesmo foi feita por cromatografia líquida em coluna, como no ítem b. Com este tratamento, também não se obteve sucesso, sendo que os resultados encontrados -

foram similares aos da coluna com alumina ácida, sem a separação prévia do fac e mer.

d) A sílica também foi testada como fase estacionária e, como eluentes, as misturas n-hexano - benzeno nas proporções: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 50, 70 e 100% (v/v) em benzeno. Novamente, foram coletadas frações com os diversos eluentes. Ao serem analisadas, mostraram que a separação não ocorria.

e) O mesmo procedimento do Ítem d foi tentado, mudando-se os eluentes para misturas de ciclo hexano - benzeno, sendo que os resultados encontrados foram similares aos do Ítem d.

f) Repetiu-se o procedimento do Ítem b, só que usou-se, como fase estacionária, alumina ácida AG 4, 100 - 200 mesh, comprada da Bio Rad. Os resultados obtidos, embora parecessem um pouco melhores, não foram ainda satisfatórios, pois não mostraram separação total.

g) Tentou-se também o método descrito por Kutal e Sievers (62), onde o isômero menos solúvel, mer, seria obtido por repetidas - cristalizações em benzeno. O fac seria separado do filtrado da primeira cristalização por coluna cromatográfica, tendo alumina ácida como fase estacionária e como eluente, uma mistura n-hexano-benzeno na proporção 7:3. O produto obtido por cristalização, que se supunha ser o mer, apresentava um ponto de fusão maior - que  $210^{\circ}\text{C}$ , o que demonstrou tratar-se de um outro produto, não o desejado. O fac, que deveria ser obtido pelo tratamento cromatográfico, também não foi obtido puro.

Utilizou-se em algumas experiências  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , para verificar a separação dos dois isômeros, visto que, dados os recursos do laboratório, seria mais conveniente a detecção de frações por sua radioatividade.

a) Tentou-se primeiramente alumina ácida, adquirida da Bío Rad, como fase estacionária e misturas de n-hexano - benzeno nas proporções 9:1, 7:3, 0:10 como eluentes. Algumas frações dos diversos eluentes foram coletadas e contadas no contador de raios gama, construindo-se, desta forma, o radiocromatograma mostrado na figura 8. Tem-se três picos, sendo que o primeiro pode ser atribuído ao isômero menos solúvel, mer, o segundo a uma mistura dos isômeros e o terceiro ao isômero fac. Outra hipótese seria pensar que um dos picos pudesse ser atribuído às espécies deficientes em ligantes ou ao cromo iônico. Esta hipótese logo foi afastada quando procedeu-se à corrida cromatográfica, injetando-se a amostra com os carregadores  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_{3-x}^{x+}$  e  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ . Constatou-se que os picos não se alteravam, portanto não havia espécies deficientes em ligantes ou cromo iônico sendo eluídos.

Outros testes foram feitos com as frações eluídas para confirmar se a separação estava realmente ocorrendo. Verificou-se então, mais uma vez, que não se tinha nem o fac, nem o mer totalmente puros.

b) Tentou-se proceder como no ítem a, só mudando o eluente para uma mistura tetracloreto de carbono - clorofórmio. Desta maneira, não se conseguiu novamente a separação.

c) Mais uma vez o ítem a foi repetido, mudando-se a fase estacionária para sílica, não se obtendo também a separação desejada.

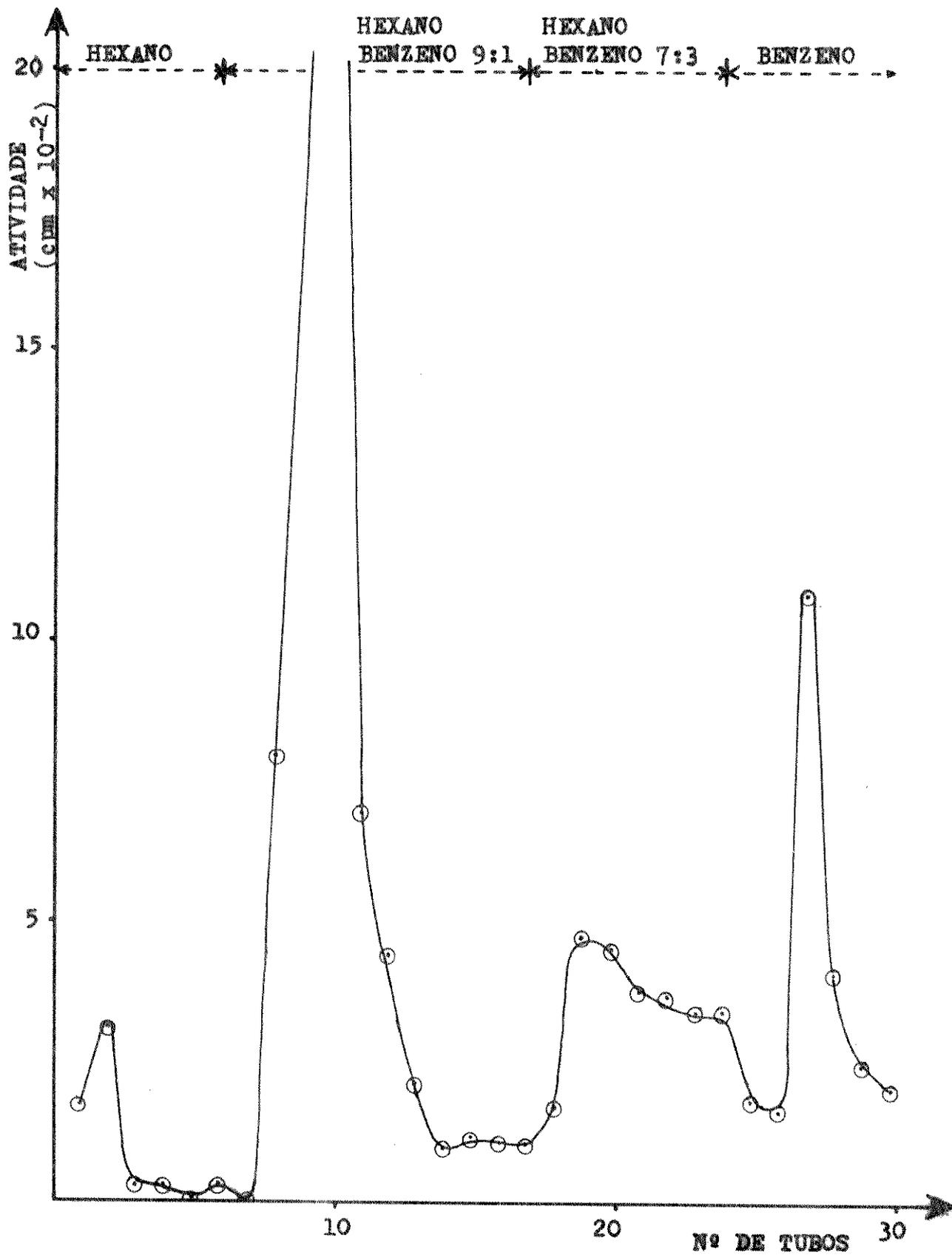


Figura 8- Radiocromatograma mostrando a possível separação dos isômeros fac e mer .

d) Como última tentativa, testou-se o método descrito por Mathieu e Vargas (49), utilizando cromatografia em camada delgada tendo sílica gel HF<sub>254</sub> tipo 60, Merck, como adsorvente, e benzeno como eluente. A sílica foi aplicada sobre uma placa de vidro de 20 x 10 cm com uma espessura de 0,5 mm. No final da corrida cromatográfica, obteve-se duas manchas muito próximas com Rf = 0,50 e 0,55. Apesar das manchas ficarem tão próximas e a separação não ser 100%, este talvez fosse o método mais indicado.

Esta parte do trabalho teve como único objetivo a separação completa dos isômeros fac e mer, para que os seus comportamentos individuais pudessem ser comparados com os da literatura (49).

Como foi visto acima, muitos métodos para separação foram tentados. Com alguns deles, teve-se algum sucesso, e com outros não obteve-se nenhuma separação. Em nenhum deles, conseguiu-se a separação total, como é sugerido na literatura (37,49,62).

Por isto, os métodos não foram investigados no sentido de se saber qual a porcentagem do isômero fac contida na fração que se supunha o mesmo puro, ou do isômero mer nas mesmas condições.

Só muito mais tarde, quando esta parte do trabalho já tinha sido deixada de lado, visto que a completa separação não ocorria, encontrou-se um trabalho realizado por Elliott (55), onde a mesma chega à idêntica conclusão, ou seja, a separação 100% não ocorre usando cromatografia líquida. Ela utilizou cromatografia em camada delgada com várias fases estacionárias, sendo a melhor sílica, num grau de atividade II - III na escala Brockman. Quando se trata de separação em escala preparativa, utiliza-se coluna cromatográfica seca, que é um método dito teoricamente e-

quivalente à cromatografia em camada delgada. No seu trabalho, - Elliott (55), usando uma coluna com a fase estacionária indicada acima, com 124 cm de comprimento por 2,5 cm de diâmetro, conseguiu a separação de 0,2 - 0,5 g do complexo, obtendo-se frações com 97,6% do mer : 2,4% do fac e 95% do fac : 5% do mer . A análise da porcentagem foi feita por cromatografia gasosa.

No presente trabalho, não foi tentado este método, sendo esta uma pesquisa para o futuro.

#### IV. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO PARA A SEPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE RECUO

##### a) Fase estacionária

Goetz (47), em seu trabalho, fez um estudo bastante detalhado com várias fases estacionárias, testando alumina ácida, alumina neutra, florissil de 60 a 100 mesh, florissil de 100 a 200 mesh e óxido de zircônio, como eluentes, usou-se  $\text{CHCl}_3$ , EtOH,  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl 1M e HCl 5M. Alumina básica e alumina neutra também foram testadas com os eluentes  $\text{CHCl}_3$ , EtOH, MeOH pH=9 e  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Concluiu-se que, quando eluentes básicos eram usados, grande parte da atividade de  $^{51}\text{Cr}$  ficava retida na fase estacionária. Florissil, por ser fortemente básico, reagiu com os eluentes ácidos, havendo desprendimento de gás. O mesmo efeito foi observado quando óxido de zircônio era a fase estacionária, além de retenção de grande parte da atividade. A alumina neutra, Merck, reteve grande parte da atividade na fase estacionária também. Portanto, de

todas as fases estacionárias testadas, a que se mostrou mais eficiente foi a alumina ácida adquirida da Bio Rad, pois a mesma foi a que reteve menor atividade e produziu melhor separação das espécies de recuo do tris-acetilacetato de cromo (III) e tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III).

Tendo em vista estes resultados e como este trabalho teve como objetivo principal investigar se o tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III) tinha comportamento semelhante aos dois complexos estudados por Goetz (47), resolveu-se usar alumina ácida, Bio Rad, como fase estacionária para a separação das espécies de recuo deste complexo.

#### b) Sequência de eluição

Depois da fase estacionária ter sido escolhida, foi investigada uma sequência de eluentes que conseguisse separar a espécie pai, as espécies deficientes em ligantes e o cromo iônico, que foram as supostas espécies formadas no recuo.

A espécie pai,  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , foi totalmente eluída com clorofórmio, o que foi comprovado pela semelhança do espectro ultravioleta, mostrados nas figuras 9 e 10, tirados antes e após a eluição, respectivamente.

As espécies deficientes em ligantes poderiam ser eluídas com etanol mas, como se supunha a existência de 2 espécies, um eluente de polaridade intermediária entre  $\text{CHCl}_3$  e  $\text{EtOH}$  deveria ser experimentado.

Para isto, foi feito um estudo da melhor proporção da mistura  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$  com o composto irradiado, variando-se a concentração destes solventes de 9:1 até 5:5 em volume. Os resultados são encontrados na tabela 4.

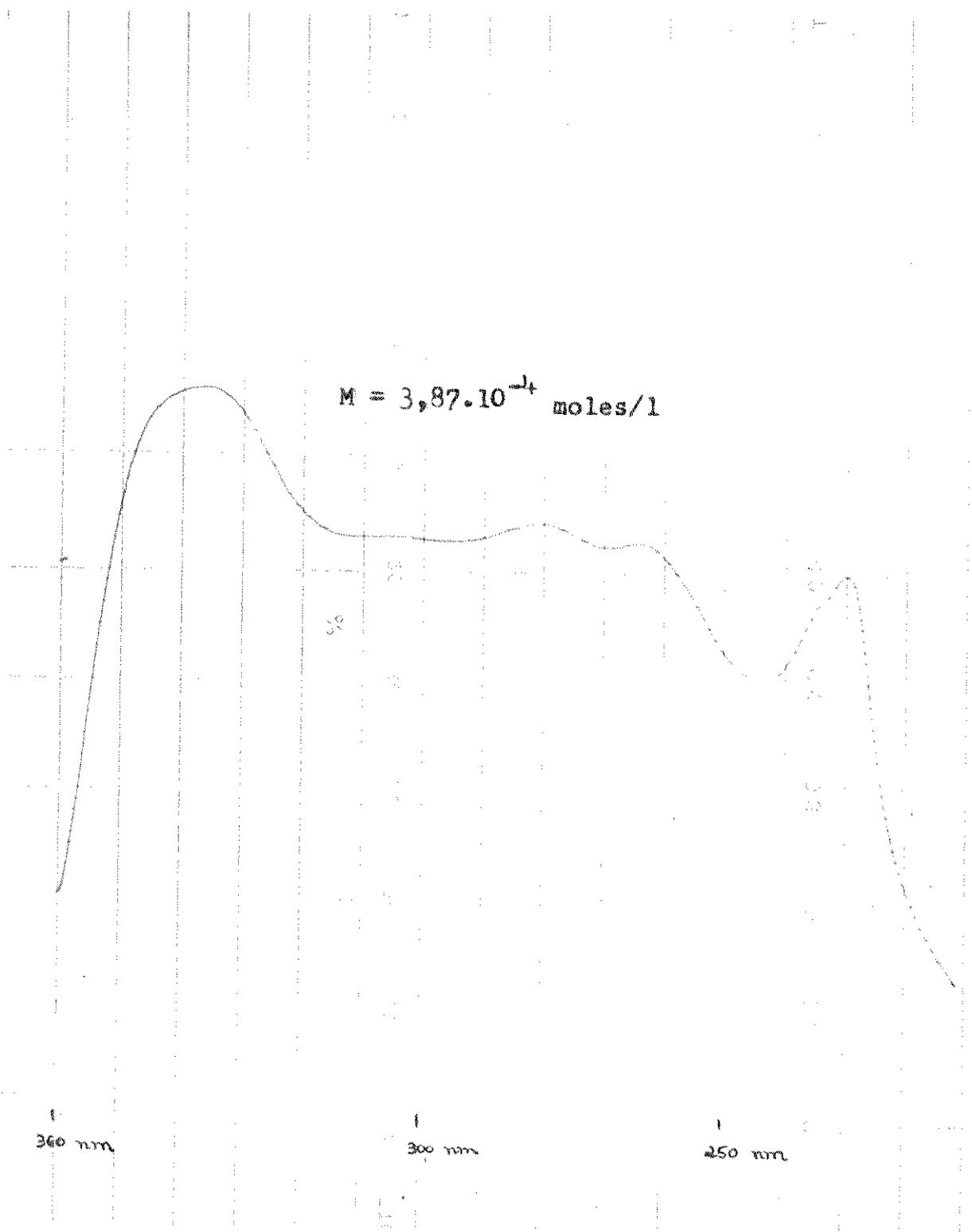


Figura 9- Espectro ultra-violeta do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , dissolvido em cloroformio, antes da eluição .

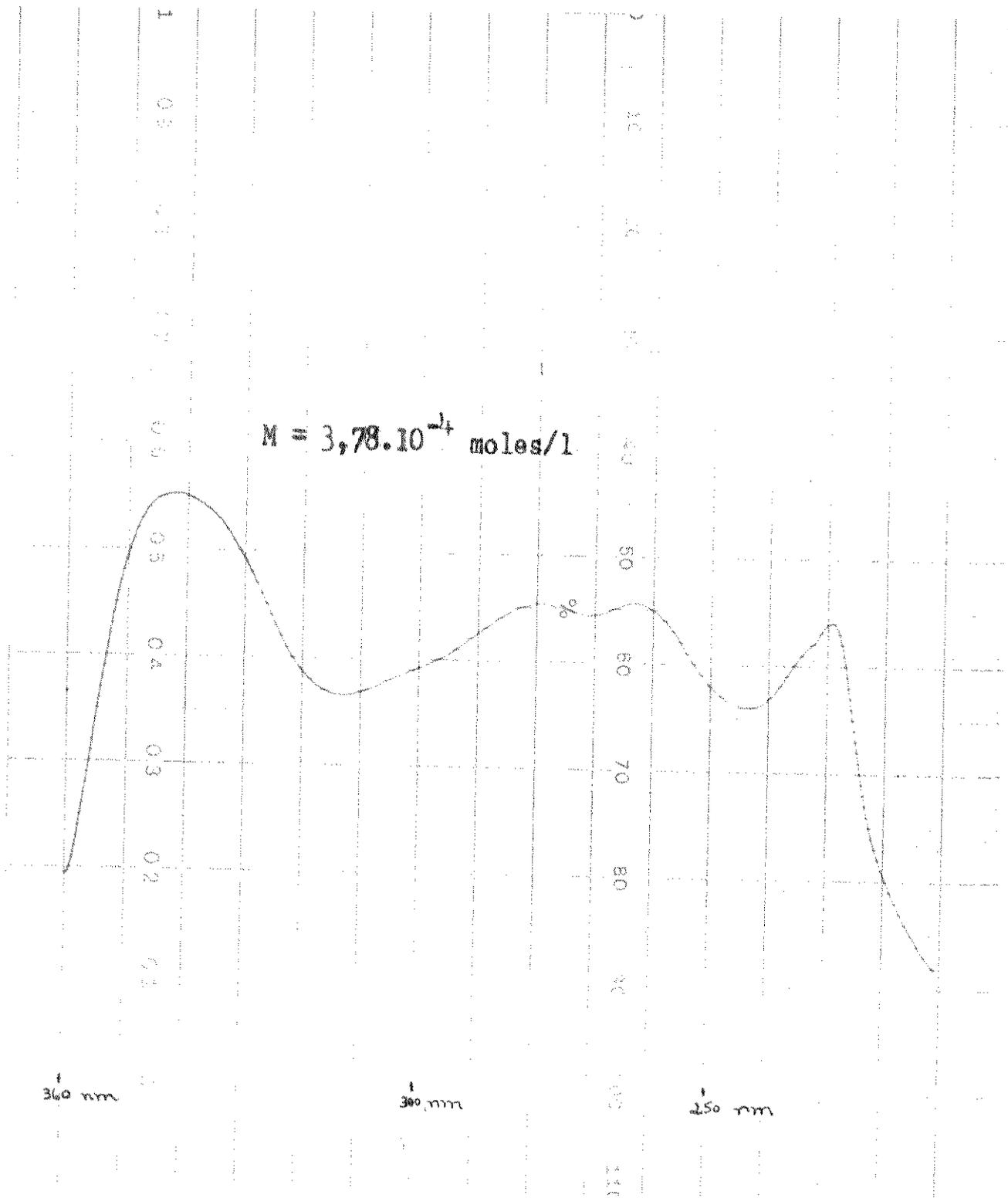


Figura 10- Espectro ultra-violeta do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , dissolvido em  $\text{ClO}$  rofórmio, depois da eluição em coluna empacotada com alumina ácida .

Tabela 4- Atividades relativas (%) das espécies de recuo do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  variando as concentrações da mistura  $\text{CHCl}_3$  -  $\text{EtOH}$

Eluente	Variação da concentração da mistura $\text{CHCl}_3$ : $\text{EtOH}$				
	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5
$\text{CHCl}_3$	9,64	9,99	9,41	9,50	8,92
$\text{CHCl}_3$ : $\text{EtOH}$	23,26	29,48	33,37	37,78	34,80
$\text{EtOH}$	24,81	20,32	16,86	13,36	12,01
$\text{H}_2\text{O}$	19,68	20,59	18,55	19,68	22,28
$\text{HCl}$ 1M	13,94	12,08	13,58	11,88	12,93
$\text{HCl}$ 5M	1,97	1,60	1,48	1,73	3,38
Alumina	6,70	5,94	6,75	6,07	5,68

Com estes resultados, pode-se verificar que à medida que a polaridade do solvente aumentava, a espécie que estava sendo eluída com a mistura  $\text{CHCl}_3$ : $\text{EtOH}$  aumentava, e a espécie que estava sendo eluída com  $\text{EtOH}$  puro diminuía. Isto sugeriu que parte da espécie que deveria ser eluída com  $\text{EtOH}$  estava sendo eluída junto com a mistura  $\text{CHCl}_3$ : $\text{EtOH}$ . Portanto optou-se pelo uso da mistura de concentração 9:1  $\text{CHCl}_3$ : $\text{EtOH}$  e  $\text{EtOH}$  puro para a separação das duas espécies deficientes em ligantes.

Alguma dúvida poderia ainda existir se realmente eram as espécies deficientes em ligantes que estavam sendo eluídas ou

se era o cromo iônico. Esta dúvida pôde ser afastada quando se fez um teste com o cromo - 51 iônico adquirido da New England Nuclear (NEN), utilizando os eluentes acima. O resultado é mostrado na tabela 5 (47) .

Tabela 5- Atividades relativas (%) observadas na eluição de cromo -51 iônico

Eluente	% de atividade
$\text{CHCl}_3$	—
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	—
EtOH	—
$\text{H}_2\text{O}$	45,16
HCl 1M	41,58
HCl 5M	10,52
Alumina	2,74

Como pode ser visto na tabela 5, existem três espécies químicas diferentes de cromo iônico, que podem ser eluídas com  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl 1M e HCl 5M.

Neste ponto, aplicou-se o método desenvolvido por Collins e colaboradores (52) para cromatos, onde conseguiu-se a separação das espécies de cromo (VI) ou outras espécies aniônicas ou neutras, cromo (III)-monômero, cromo (III)-dímero e cromo (III)-polímero. O método utiliza resina de troca catiônica

AG 50 Wx8, forma  $H^+$ , pré-tratada e como eluentes  $HClO_4$  0,05M, -  $HClO_4$  4M,  $HCl$  5M e  $HCl$  5M deixado um dia na coluna, respectivamente. Constatou-se que as espécies de cromo iônico, eluídas pelo método analítico que estava sendo desenvolvido, deveria estar na forma de monômero, dímero e polímero, visto que pela análise, feita com o método de Collins (52), apresentava atividade nas frações onde se supunha a presença de cromo iônico.

Por isto a sequência de eluentes utilizada neste trabalho foi:

$CHCl_3$

$CHCl_3$ :EtOH (9:1)

EtOH

$H_2O$

$HCl$  1M

$HCl$  5M

### c) Verificação da melhor altura da fase estacionária

Depois de definida a sequência de eluição, podia-se determinar qual seria a altura mínima da fase estacionária que se deveria utilizar, para conseguir a separação de todas as espécies formadas no recuo. Tendo-se sempre em vista, que a coluna utilizada foi aquela mostrada na figura 7.

Os resultados se encontram na tabela 6 .

Como se pôde verificar, as colunas com 5 cm de fase estacionária foi a menor altura onde se consegue uma boa separação das espécies de recuo.

Tabela 6- Atividades relativas (%) observadas na análise das espécies de recuo obtidas com a irradiação de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , variando-se a altura da fase estacionária

Eluente	Altura da fase estacionária		
	4 cm	5 cm	8 cm
$\text{CHCl}_3$	9,04	8,86	9,64
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	31,38	25,10	23,26
$\text{EtOH}$	16,14	18,00	24,81
$\text{H}_2\text{O}$	27,13	31,38	19,68
$\text{HCl 1M}$	10,18	10,25	13,94
$\text{HCl 5M}$	1,52	1,43	1,97
Alumina	4,61	4,98	6,70

d) Volume ideal dos eluentes

Depois de escolher a coluna, fase estacionária, eluentes e a altura da fase estacionária a serem empregados neste trabalho, faltava apenas se determinar o volume ideal de cada eluente.

Para isto, foi acoplado, à saída da coluna, um coletor automático de frações, com opção para se fixar o número de gotas (volume) ou tempo de eluição para cada tubo. Neste trabalho, utilizou-se uma foto-célula sensível a número de gotas, fixando-se

o mesmo de maneira a obter-se 1,0 ml de cada eluente por tubo.

Como as espécies eluídas apresentavam radioatividade devido ao  $^{51}\text{Cr}$ , bastou contar a radioatividade de cada tubo para construir-se um radiocromatograma e, desta maneira, determinar o volume ideal de cada eluente. O radiocromatograma é mostrado na figura 11.

Com base nos resultados conseguidos até aqui, pode-se sugerir a sequência de eluição mais conveniente e o volume ideal de cada eluente, bem como as possíveis espécies eluídas. Tudo isto pode ser resumido na tabela 7.

Tabela 7- Possíveis espécies de cromo - 51 obtidas na irradiação do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  e o volume ideal de suas eluições

Eluente	Espécies eluídas	Volume ideal
$\text{CHCl}_3$	$\text{Cr}(\text{tfa})_3$	12 ml
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ (9:1)	$\text{Cr}(\text{tfa})_2^+$	15 ml
$\text{EtOH}$	$\text{Cr}(\text{tfa})^{+2}$	15 ml
$\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{III})$ monômero	10 ml
$\text{HCl}$ 1M	$\text{Cr}(\text{III})$ dímero	8 ml
$\text{HCl}$ 5M	$\text{Cr}(\text{III})$ polímero	5 ml

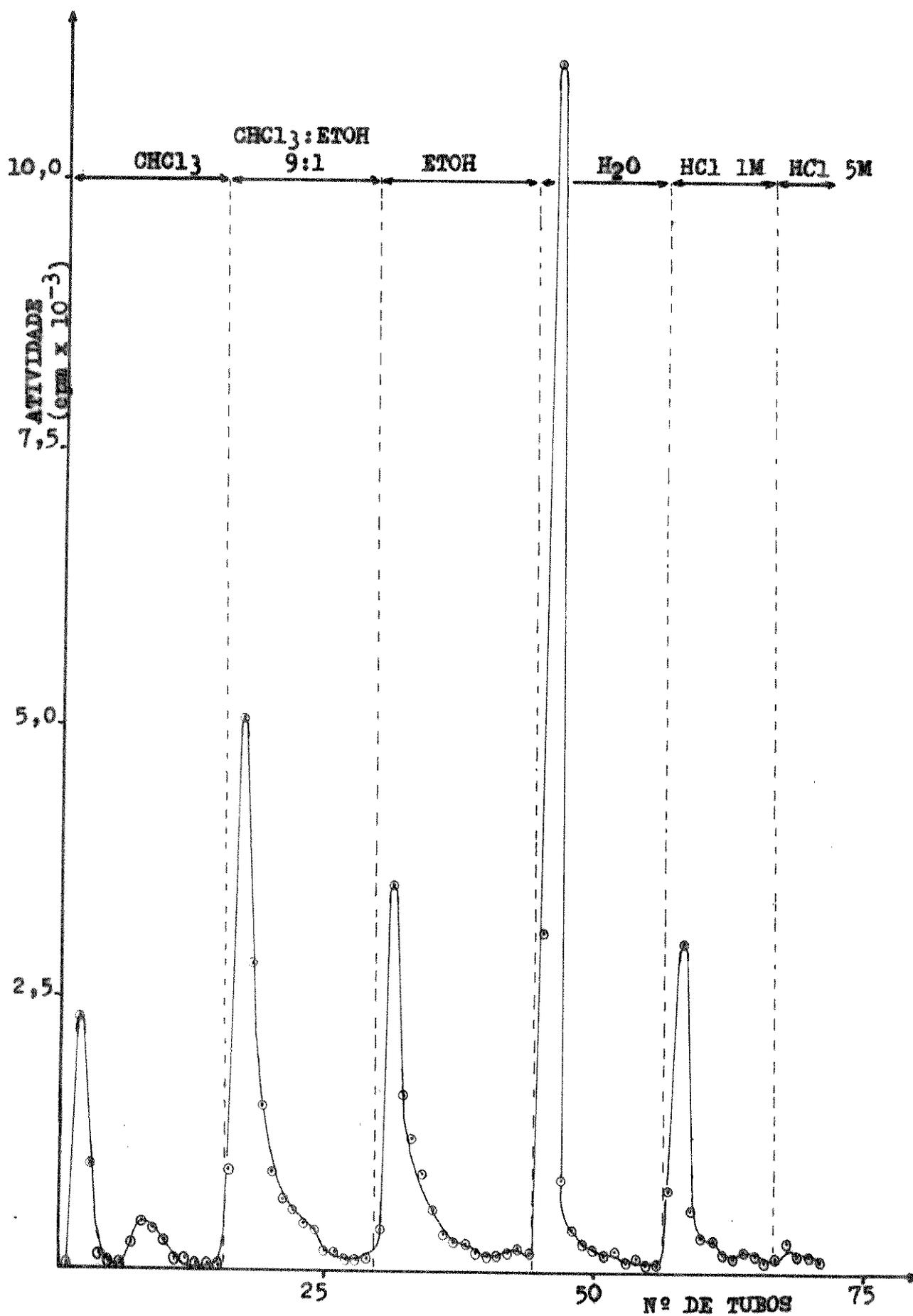


Figura 11- Radiocromatograma do Cr(tfa)<sub>3</sub> irradiado com nêutrons.

## V. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE RECUO COM A ADIÇÃO DE CARREGADORES

Três carregadores foram utilizados visando estudar o comportamento das espécies de recuo:  $\text{Cr}(\text{tfa})_{3-x}^{x+}$  para as espécies deficientes em ligantes,  $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sólido, provavelmente em forma de monômero para o cromo iônico e  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  aquecido sob refluxo, por aproximadamente 6 horas, em uma concentração de aproximadamente 1M, o que provavelmente produziu uma mistura de cromo (III)-monômero, dímero e polímero.

Estes carregadores foram adicionados ao clorofórmio em pequenas quantidades, antes da dissolução da amostra de  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiada.

Os resultados se encontram na tabela 8 .

Como se pode ver com os resultados da tabela 8, o  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  mostrou-se relativamente estável com a adição dos carregadores acima. As pequenas diferenças encontradas entre uma corrida cromatográfica e outra pode ser atribuída ao uso de duas colunas semelhantes, mas não idênticas e ao empacotamento das mesmas que não é reprodutível.

## VI. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE RECUO COM A ADIÇÃO DE COMPLEXANTE

Para o tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III), nenhum trabalho ainda foi feito estudando-se o comportamento das -

Tabela 8- Atividades relativas (%) observadas na análise cromatográfica das espécies de recuo do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado, com o uso de carregadores

Eluente	Carregadores			
	sem carregador	$\text{Cr}(\text{tfa})_{3-x}^{x+}$	$\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
$\text{CHCl}_3$	8,86	8,72	9,68	12,12
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	25,10	21,15	27,48	18,24
EtOH	18,00	21,41	21,90	24,76
$\text{H}_2\text{O}$	31,38	32,12	28,28	28,93
HCl 1M	10,25	10,99	7,69	9,54
HCl 5M	1,43	1,87	1,20	1,75
Alumina	4,98	3,74	3,77	4,66

espécies de recuo, com a adição de complexante ao clorofórmio, antes da dissolução da amostra.

Para o tris-acetilacetonato de cromo (III) (42,44,47, 51) e tris-hexafluoroacetilacetonato de cromo (III) (47), alguns trabalhos têm sido feitos, mostrando a influência do complexante na distribuição das espécies de recuo, depois da dissolução do complexo. Observou-se que, para ambos os complexos, ocorreu aumento da quantidade das espécies com mais ligantes (aparentemente reações de reformação) com o aumento da concentração do complexante e com o tempo de repouso entre a dissolução do sólido -

irradiado e a análise destas soluções. Estas reações foram mais rápidas para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III), provavelmente devido à maior reatividade do complexante, hexafluoroacetilacetona.

No presente trabalho, preparou-se trifluoroacetilacetona em diversas concentrações usando, como solvente, o clorofórmio. Dissolveu-se as amostras nestas soluções e fez-se o estudo cromatográfico.

Observou-se o comportamento destas soluções com a variação da concentração do complexante, trifluoroacetilacetona, (tabela 9) e com o tempo entre a dissolução do complexo irradiado em solução com complexante 1M e a análise cromatográfica (tabela 10).

Os resultados da tabela 9 podem ser melhor visualizados através da figura 12, onde se tem a espécie pai aumentando com a concentração do complexante, enquanto que as espécies deficientes diminuem. Isto mostra que reações de reformação estão ocorrendo de maneira mais acelerada, conforme se aumenta a concentração do complexante.

Na figura 13, pode-se ter uma melhor visualização dos dados mostrados na tabela 10, onde se constata que as reações de reformação estão ocorrendo, causando novamente um aumento da espécie pai com o aumento do tempo entre a dissolução e análise cromatográfica.

A figura 14 mostra o radiocromatograma de uma amostra depois de 15 minutos da dissolução do sólido em uma solução 1M do complexante, em clorofórmio. Comparando esta figura com a da sem adição de complexante (figura 10), verifica-se que as espécies eluídas são bem caracterizadas e semelhantes.

Tabela 9- Atividades relativas (%) observadas na análise cromatográfica das espécies de recuo do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado, com a variação da concentração do complexante trifluoroacetilacetona

Eluente	Concentração do complexante				
	0,0M	0,001M	0,01M	0,1M	1M
$\text{CHCl}_3$	8,70	8,34	10,10	12,91	16,79
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	20,67	19,66	21,88	31,63	34,80
$\text{EtOH}$	23,74	24,69	25,80	19,71	17,54
$\text{H}_2\text{O}$	31,90	32,92	28,92	24,83	21,90
$\text{HCl 1M}$	7,49	7,06	7,34	5,59	4,61
$\text{HCl 5M}$	2,19	2,13	2,09	1,56	1,27
Alumina	5,31	5,20	4,39	3,77	3,09

Tabela 10- Atividades relativas (%) observadas na análise cromatográfica das espécies de recuo do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado, com o uso de complexante (IM), variando o tempo de estocagem entre a dissolução e análise cromatográfica

Eluente	Tempo entre dissolução e injeção (h)							
	0,0	0,25	0,50	1,0	1,5	2,0	2,5	17,5
$\text{CHCl}_3$	9,14	10,44	12,80	16,05	18,02	19,95	22,40	39,49
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	29,28	26,43	27,99	33,18	31,81	29,26	33,22	27,63
$\text{EtOH}$	24,24	26,41	22,57	19,28	20,23	18,56	17,29	12,44
$\text{H}_2\text{O}$	26,67	28,05	27,26	21,82	23,93	24,64	19,46	14,75
$\text{HCl IM}$	6,24	5,27	5,30	5,51	3,29	4,26	4,14	3,01
$\text{HCl 5M}$	1,20	1,32	1,21	1,16	0,60	0,77	0,76	0,56
Alumina	3,23	2,08	2,87	3,00	2,12	2,56	2,73	2,12

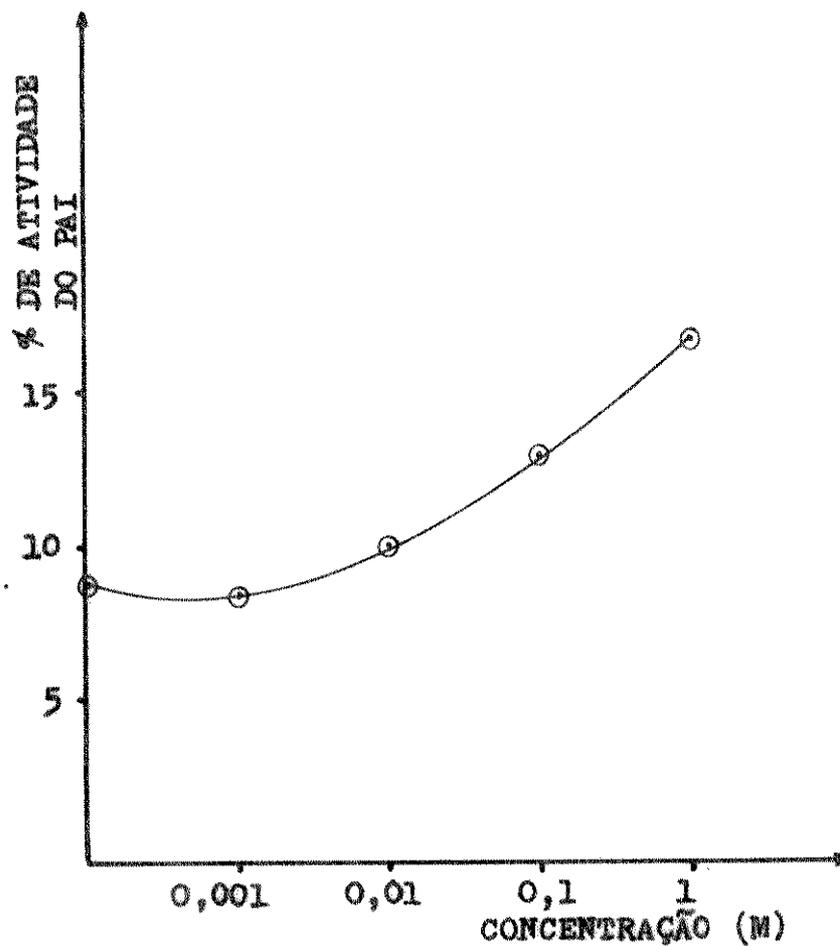


Figura 12- Variação da espécie pai com a concentração do complexante.

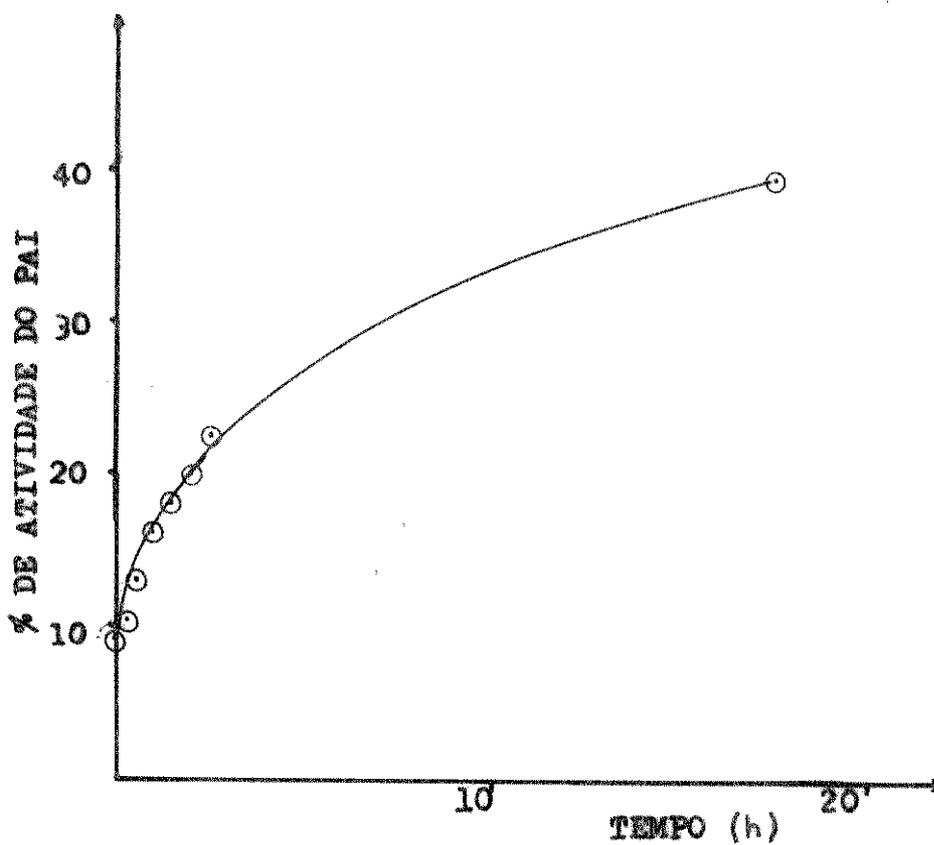


Figura 13- Variação da espécie pai com o tempo de estocagem entre a dissolução e análise cromatográfica.

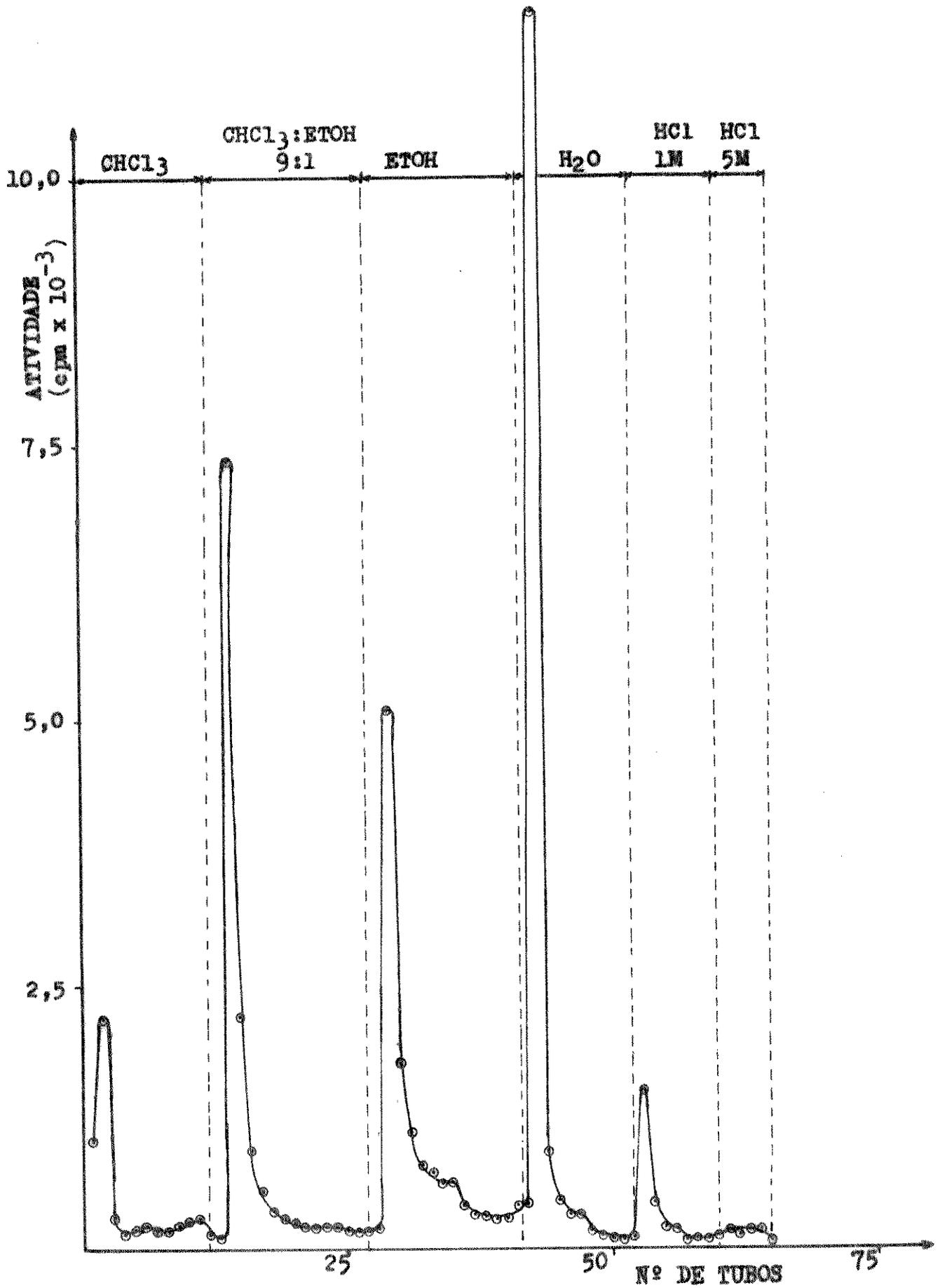


Figura 14- Radiocromatograma do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$  depois de 15 minutos da dissolução, em uma solução 1M do complexante em cloreto de formio.

CAPÍTULO 6

— ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE RECUO —

## I. INTRODUÇÃO

Após uma irradiação, amostras submetidas a tratamentos com radiação ionizante, calor, pressão, radiação ultra-violeta - ou ultra-som podem vir a formar novas ligações, reconstituindo o composto pai, ou seja, provocando um aumento de retenção. Este fenômeno é interpretado como o desaparecimento dos defeitos em sólidos, criados pelas reações nucleares, que é definido como recozimento .

Durante a irradiação com nêutrons térmicos, pode estar ocorrendo recozimento por radiação devido aos raios gama dentro do reator, e, se a temperatura de irradiação não for muito baixa, pode ocorrer também recozimento térmico. Portanto, as medidas da retenção logo após a irradiação dão os valores da retenção inicial, que é usado como referência.

Uma análise do mecanismo dos processos em que o átomo de recuo é envolvido auxilia em uma melhor compreensão das propriedades intrínsecas do sólido, que devem afetar as reações de recozimento. Este estudo não pode ser feito no estado sólido devido à falta de métodos físicos para isto, portanto a dissolução do cristal irradiado é feita em um solvente apropriado, e assim é feito o estudo do recozimento, no caso do presente trabalho, - recozimento térmico.

O único trabalho envolvendo recozimento térmico para o fac e mer tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III) foi realizado por Mathieu e Vargas (49). O complexo foi aquecido usando-se gradiente linear de temperatura ("linear tempering"). A amostra foi aquecida em tubos de vidro de parede delgada, imersos em banho de óleo. Eles foram sendo retirados do banho a tempos esco

lhidos e rapidamente resfriados antes da análise química. Para o isômero mer, o recozimento começou em cerca de 105°C, já para o isômero fac, nenhum recozimento termal foi detectado.

Este resultado é muito diferente daqueles observados - por vários autores para o tris-acetilacetato de cromo (III) - (41,45,46,47,51,53,54) e tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) (47), onde observou-se, para a espécie pai, um rápido aumento inicial da retenção, seguido por um pseudo-platô. Novos estudos, sobre o recozimento térmico do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III) utilizando um outro método cromatográfico, foram feitos.

Dois tipos de recozimento térmico foram realizados no presente trabalho: recozimento térmico isócrono e recozimento isotérmico.

O comportamento das seis espécies formadas no recuo, após estes tratamentos térmicos, foram observados, com e sem a adição de complexante. Para isto, as amostras recozidas foram divididas em duas partes. Uma foi dissolvida em clorofórmio e a outra em solução 0,1M de trifluoroacetilacetona em clorofórmio, - pois o complexante nesta concentração provoca reações de reformação lentamente, como pode ser visto pela tabela 9 e figura 12. As amostras assim tratadas foram analisadas pelo método cromatográfico descrito no capítulo 5 .

## II. RECOZIMENTO TÉRMICO ISÓCRONO

Para se fazer um estudo do efeito da temperatura na -

distribuição relativa das espécies de recuo do cromo -51, fez-se uma série de experimentos submetendo-se as amostras, irradiadas e seladas à vácuo, a um tratamento térmico por um tempo fixo de 70 minutos, variando-se a temperatura de aquecimento entre  $40^{\circ}\text{C}$  e  $180^{\circ}\text{C}$ .

Depois do recozimento isócrono, fez-se um estudo para determinar-se cada espécie formada no recuo em cada temperatura, a fim de se ter o comportamento global e não apenas de retenção da espécie pai.

Os resultados são mostrados nas tabelas 11 e 12 e podem ser melhor visualizados pelas curvas da figura 15.

O comportamento das espécies de recuo sob recozimento isócrono foi similar para o estudo com e sem a adição de complexante, como pode ser verificado na figura 15.

As reações começaram a ocorrer por volta de  $80^{\circ}\text{C}$ . Até esta temperatura, o comportamento de todas as seis espécies foi praticamente inalterado.

A espécie eluída com clorofórmio apresentou um pequeno aumento de rendimento até  $95^{\circ}\text{C}$ ; a partir daí, observou-se um aumento rápido até  $130^{\circ}\text{C}$ , ficando em seguida aproximadamente constante com a variação de temperatura.

As espécies eluídas com a mistura  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$  e  $\text{EtOH}$  puro aumentaram ligeiramente até  $95^{\circ}\text{C}$  e  $100^{\circ}\text{C}$ , respectivamente, apresentando a seguir uma diminuição rápida até  $130^{\circ}\text{C}$ , ficando depois aproximadamente constante.

As demais espécies têm seus rendimentos diminuídos até aproximadamente 0%.

Tabela 11- Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento térmico isócrono (70 min) do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , sem adição de complexante

Eluente	Temperatura de aquecimento ( $^{\circ}\text{C}$ )														
	40	60	80	95	100	105	110	115	130	140	145	155	170	180	
$\text{CHCl}_3$	4,69	4,54	6,39	7,41	13,10	33,74	45,30	56,59	91,59	92,53	93,98	93,19	90,43	88,16	
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	20,81	17,76	25,14	30,05	30,24	17,00	13,89	13,22	1,95	2,10	1,99	1,68	2,73	3,87	
$\text{EtOH}$	23,92	24,69	24,58	28,83	23,68	20,80	17,67	13,71	2,76	3,63	2,27	3,14	4,03	4,59	
$\text{H}_2\text{O}$	34,83	36,88	28,40	22,91	22,48	19,09	15,35	10,34	2,17	1,06	1,12	1,38	2,26	2,51	
$\text{HCl 1M}$	9,36	9,62	9,25	6,04	5,87	4,37	3,22	2,59	0,77	0,32	0,21	0,21	0,23	0,42	
$\text{HCl 5M}$	1,75	1,85	1,60	1,14	1,21	1,03	0,83	0,61	0,03	0,04	0,04	0,12	0,00	0,08	
Alumina	4,64	4,66	4,64	3,62	3,42	3,97	3,74	2,94	0,73	0,32	0,39	0,28	0,32	0,37	

Tabela 12- Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento térmico isócrono (70 min) do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , com adição de complexante 0,1M

Eluente	Temperatura de aquecimento (°C)														
	40	60	80	95	100	105	110	115	130	140	145	155	170	180	
$\text{CHCl}_3$	5,85	5,54	6,83	9,61	13,63	37,19	49,78	56,80	93,92	93,81	95,06	94,31	93,41	90,62	
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	30,58	27,94	36,10	39,25	42,27	18,10	18,48	15,87	2,65	2,37	2,18	2,13	2,52	3,89	
EtOH	22,86	24,24	24,74	26,18	22,64	17,44	14,97	14,97	2,03	1,94	1,63	2,19	2,35	3,20	
$\text{H}_2\text{O}$	28,83	28,25	22,03	16,65	14,34	16,99	11,15	7,37	0,36	1,50	0,85	1,06	1,30	1,57	
HCl 1M	6,96	8,57	5,74	4,67	3,42	5,27	2,48	2,01	0,39	0,13	0,11	0,13	0,22	0,31	
HCl 5M	1,22	1,36	1,27	0,89	0,96	0,90	0,50	0,60	0,13	0,07	0,00	0,01	0,00	0,11	
Alumina	3,70	4,10	3,29	2,75	2,74	4,11	2,64	2,38	0,52	0,18	0,17	0,17	0,20	0,30	

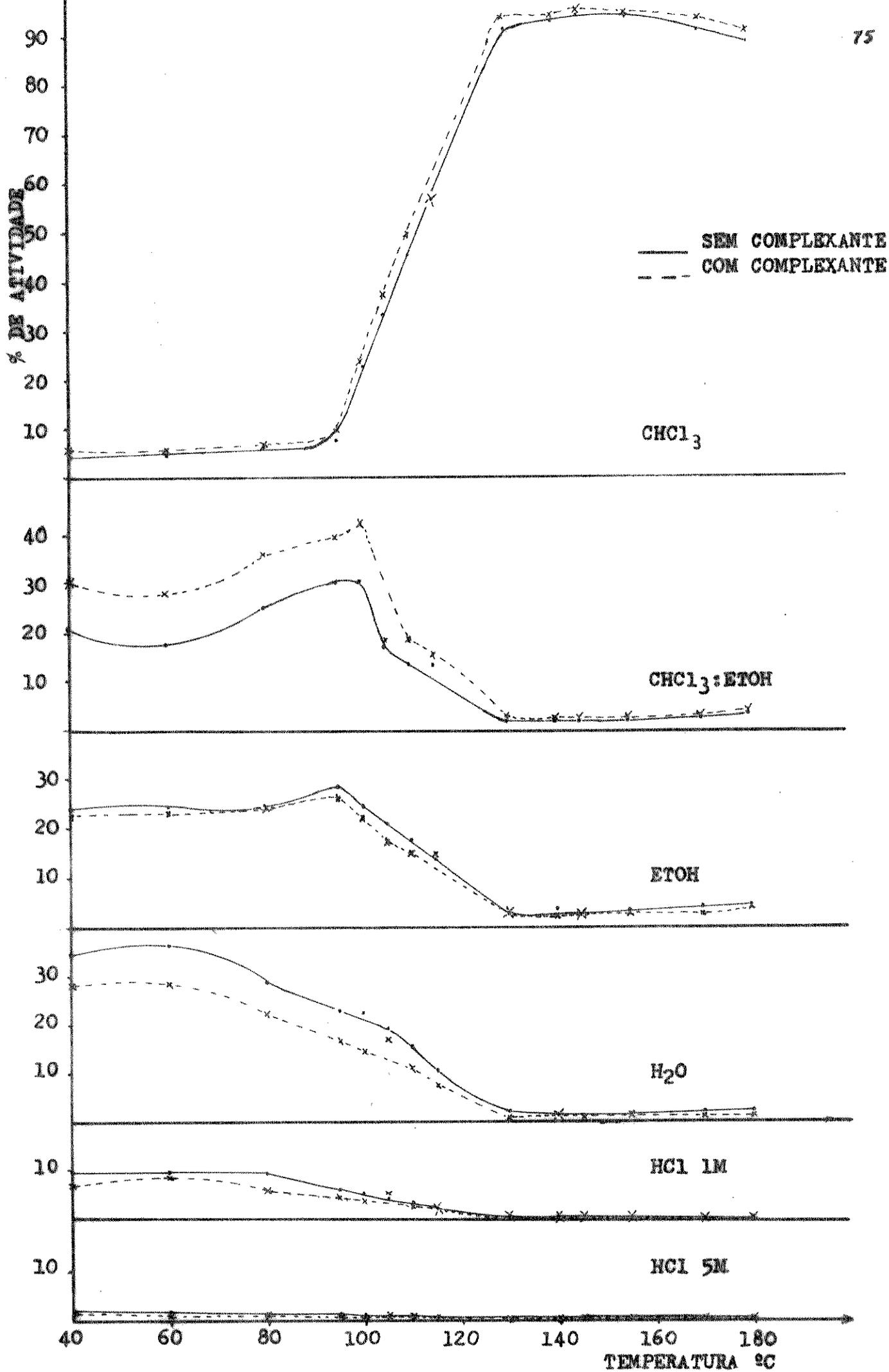


Figura 15- Recozimento térmico isócrono (70 min) do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado com nêutrons.

### III. RECOZIMENTO ISOTÉRMICO

Para se fazer um estudo da influência do tempo de aquecimento sobre a distribuição relativa das espécies, fez-se uma escolha da temperatura baseando-se nos resultados do recozimento isócrono. Analisando-se a figura 15, escolheu-se  $95^{\circ}\text{C}$ , pois a esta temperatura, praticamente não se observou mudanças na espécie pai provocadas por efeitos térmicos em 70 minutos e  $115^{\circ}\text{C}$ , onde já se tem as mudanças provocadas por efeitos térmicos bem evidenciadas.

Portanto, os estudos do recozimento isotérmico foram feitos para temperaturas de  $95^{\circ}\text{C}$  e  $115^{\circ}\text{C}$ , por um tempo de aquecimento variando entre 0,25 e 12,0 horas .

Os resultados se encontram nas tabelas 13, 14, 15 e 16 e figuras 16 e 17 .

O comportamento de todas as espécies foram similares, tanto para o estudo sem adição de complexante, trifluoroacetilacetona, como com adição de complexante 0,1M, exceto para a espécie eluída com  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$  que se manteve aproximadamente constante na presença do complexante.

Para a espécie pai, eluída com clorofórmio, observou-se que à temperatura de  $115^{\circ}\text{C}$ , reações de recombinação ocorriam mais rapidamente que à temperatura de  $95^{\circ}\text{C}$ . Nesta temperatura, as reações foram bem mais lentas, mostrando que o recozimento isotérmico pouco influenciou na distribuição relativa das espécies de recuo, sendo necessário um tempo de aquecimento de aproximadamente 8 horas para que as mudanças se tornassem mais evidentes.

Para  $115^{\circ}\text{C}$ , as reações de reformação da espécie pai se processaram com uma cinética inicialmente rápida, e completaram-se em torno de 4 horas de aquecimento, quando as curvas atingiram

um pseudo-platô.

Para a temperatura de  $95^{\circ}\text{C}$ , as demais espécies variaram muito pouco com o tempo de aquecimento. Já à temperatura de  $115^{\circ}\text{C}$ , um decréscimo rápido foi observado até cerca de 4 horas de aquecimento, para depois atingir um pseudo-platô.

Tabela 13- Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento isotérmico (95°C) do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , sem adição de complexante

Eluente	Tempo de aquecimento (h)									
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0		
$\text{CHCl}_3$	3,05	3,14	3,59	4,54	8,68	8,28	15,13	25,22		
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	31,12	30,82	31,81	26,67	23,58	20,88	31,49	21,61		
$\text{EtOH}$	27,76	27,71	27,51	26,62	16,03	28,00	23,95	21,60		
$\text{H}_2\text{O}$	22,11	23,01	23,92	25,70	32,56	24,73	19,25	20,43		
$\text{HCl 1M}$	12,21	11,02	7,39	9,68	11,28	10,21	4,86	5,38		
$\text{HCl 5M}$	2,23	1,32	1,64	1,65	1,72	2,05	1,25	1,13		
Alumina	1,52	2,98	4,14	5,14	6,15	5,85	4,07	4,63		

Tabela 14- Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento isotérmico (95°C) do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , com adição de complexante 0,1M

Eluente	Tempo de aquecimento ( h )										
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0			
$\text{CHCl}_3$	3,45	3,56	3,61	4,91	8,86	10,93	15,70	21,44			
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	38,14	37,81	39,76	40,53	40,63	39,86	42,76	38,19			
EtOH	26,01	26,02	26,03	22,42	24,60	25,21	20,95	19,67			
$\text{H}_2\text{O}$	20,01	20,84	20,68	21,01	17,51	16,80	13,86	13,67			
HCl 1M	8,65	7,02	5,43	6,12	4,44	3,61	3,33	3,08			
HCl 5M	1,91	0,89	1,01	0,99	0,88	1,06	0,75	0,89			
Alumina	1,83	3,86	3,48	4,02	3,08	2,53	2,65	3,06			

Tabela 15- Atividades relativas (%) observadas na análise do recozimento isotérmico (115°C) do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , sem adição de complexante

Eluente	Tempo de aquecimento (h )										
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0			
$\text{CHCl}_3$	6,37	21,15	41,35	49,87	64,35	65,92	66,01	60,01			
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	8,77	8,48	7,15	7,82	6,09	10,84	9,62	11,31			
$\text{EtOH}$	27,81	23,95	18,19	20,11	14,51	10,73	9,01	14,22			
$\text{H}_2\text{O}$	45,20	36,49	26,32	17,86	11,95	8,38	8,49	9,05			
$\text{HCl } 1\text{M}$	6,72	5,16	3,44	2,22	1,47	2,03	2,63	2,56			
$\text{HCl } 5\text{M}$	1,04	1,07	0,96	0,16	0,26	0,30	1,38	0,60			
Alumina	4,09	3,70	2,59	1,96	1,37	1,80	2,86	2,25			

Tabela 16- Atividades relativas observadas na análise do recozimento isotérmico (115°C) do  $^{51}\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , com adição de complexante 0,1M

Eluente	Tempo de aquecimento (h)									
	0,25	0,5	1,0	2,0	4,0	6,0	8,0	12,0		
$\text{CHCl}_3$	8,02	22,53	43,52	52,78	66,58	69,22	70,02	71,93		
$\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$	30,01	27,98	21,47	15,43	12,49	18,04	14,90	13,98		
$\text{EtOH}$	29,10	27,20	17,77	18,98	11,41	6,96	6,51	7,00		
$\text{H}_2\text{O}$	25,68	17,35	12,91	10,13	7,19	3,80	4,19	4,87		
$\text{HCl } 1\text{M}$	4,17	2,54	2,13	1,22	1,02	0,82	1,01	0,88		
$\text{HCl } 5\text{M}$	0,75	0,36	0,46	0,42	0,39	0,09	0,63	0,10		
Alumina	2,27	2,04	1,74	1,04	0,92	1,07	2,74	1,24		

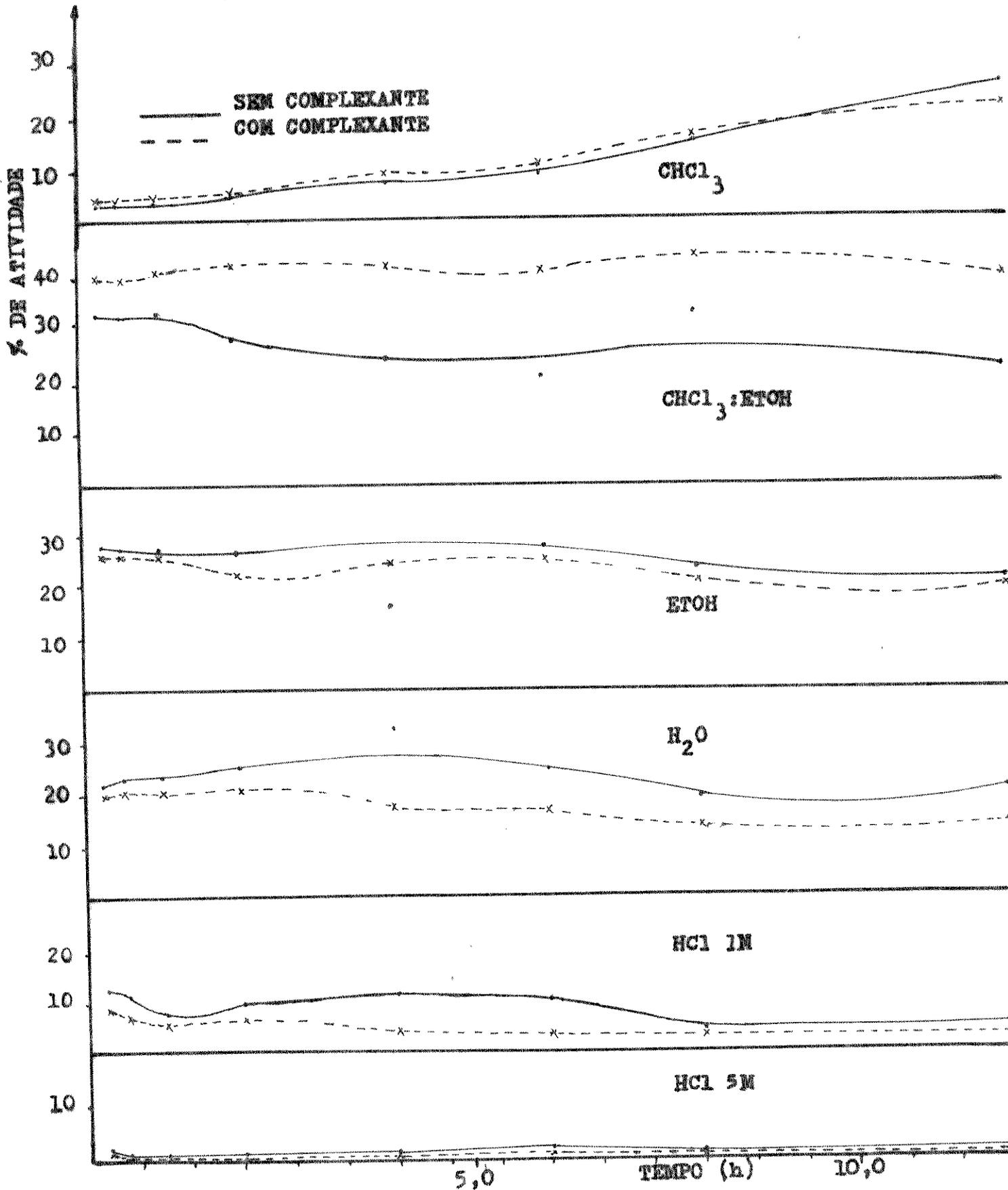


Figura 16- Recozimento isotérmico ( $T = 95^{\circ}\text{C}$ ) do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado com nêutrons.

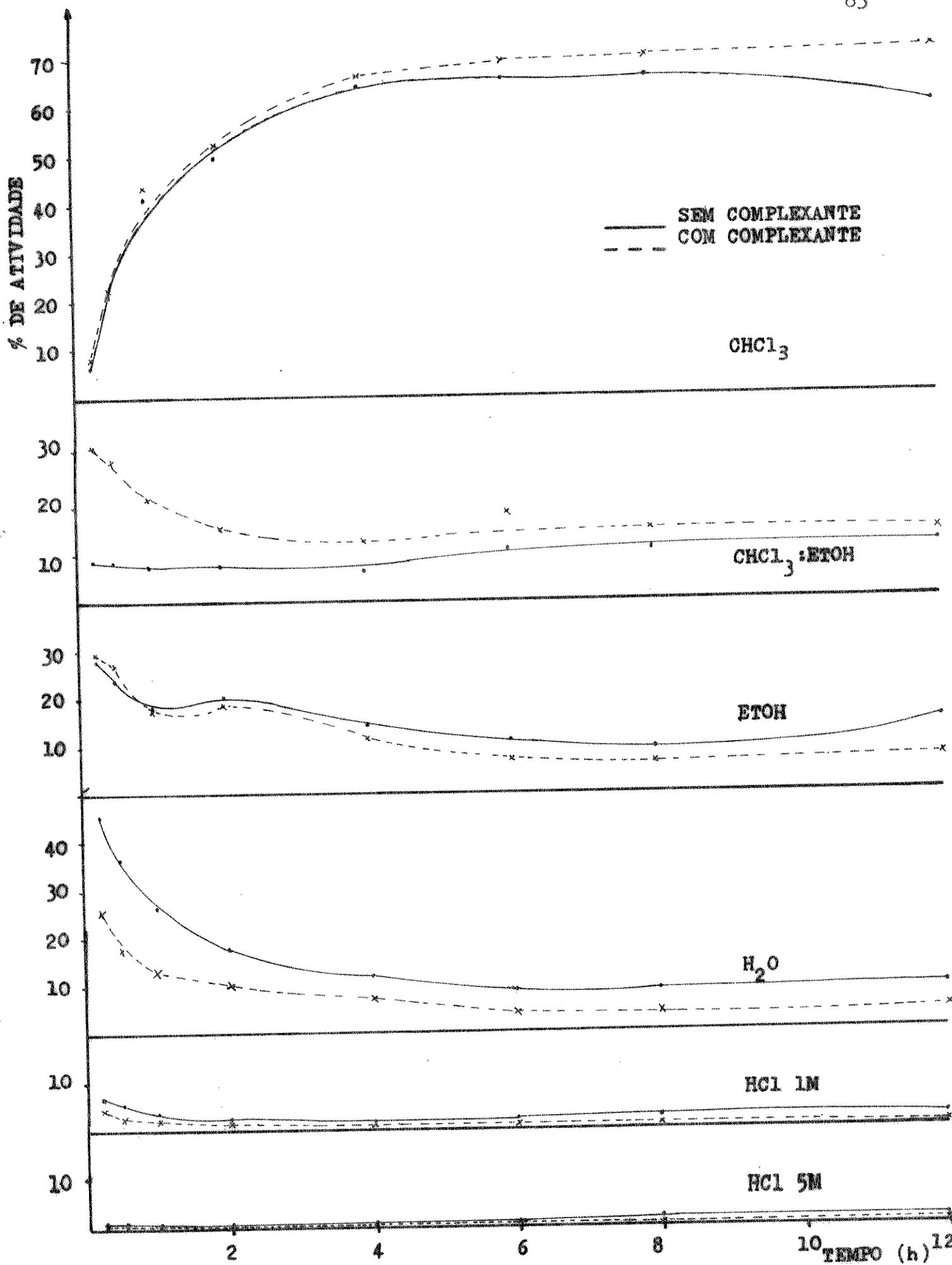


Figura 17- Recozimento isotérmico ( $T=115^{\circ}\text{C}$ ) do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$  irradiado com nêutrons.

CAPÍTULO 7

- DISCUSSÃO -

DISCUSSÃO

O presente trabalho foi desenvolvido em duas partes, - uma que utiliza cromatografia preparativa e outra, cromatografia analítica.

A primeira envolveu a tentativa de separar os isômeros fac e mer do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III).

Para este fim, vários métodos foram testados (capítulo 5, ítem III), na tentativa de obter os dois isômeros puros, conforme descrito na literatura (37,49,62). Nenhum dos testes feitos levou à obtenção dos produtos desejados. O método que se mostrou mais eficiente foi a cromatografia em camada delgada, onde se obteve um maior enriquecimento de cada fração que continha um isômero. Nenhum teste foi feito na tentativa de se determinar as porcentagens obtidas nas frações dos isômeros enriquecidos, sendo que isto poderia ser feito utilizando-se cromatografia gasosa (55).

Estes resultados foram concordantes com os obtidos por Elliott (55) em seu trabalho, onde a mesma utilizou, na separação dos dois isômeros, cromatografia em coluna seca, que é um método equivalente à cromatografia em camada delgada em escala preparativa. Analisou-se as frações obtidas utilizando-se cromatografia gasosa com coluna QF - 1 3%, sob Varaport 30, 100 - 200 mesh. A melhor separação por ela conseguida desta maneira, foi frações contendo 97,6% mer:2,4% fac e 95% fac:5% mer.

A separação completa talvez pudesse ser conseguida utilizando-se cromatografia gasosa. Devido à dificuldade na separação de dois isômeros, a mesma deveria ser feita em escala analítica. O problema de decomposição na coluna parece não existir -

nas temperaturas requeridas ( $-120^{\circ}\text{C}$ ), como foi visto no trabalho realizado por Baccan (58). Por outro lado, a isomerização na coluna deve ser investigada.

Na literatura, encontrou-se um trabalho (55) envolvendo o estudo da isomerização fotoquímica e térmica do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ . Observou-se que, com ambas as técnicas, a tendência da amostra foi a de alcançar uma razão de equilíbrio 12,4% fac:87,6% mer. Na isomerização fotoquímica, este equilíbrio foi alcançado depois de 1000 minutos de fotólise. As amostras com uma razão consideravelmente diferente da razão de equilíbrio procederam a uma isomerização mais rápida, resultando em um aparecimento de crescimento exponencial. Na isomerização térmica, dois estudos foram feitos com razões de 87,81% fac:12,19% mer e 1,48% fac:98,5% mer, em benzeno, sob refluxo à  $80^{\circ}\text{C}$ . Uma terceira amostra de 2,22% fac:97,78% mer foi aquecida sob refluxo de o-xileno destilado a  $144,4^{\circ}\text{C}$ . A isomerização nas amostras com benzeno foi baixa, linear e contínua. No estudo térmico em o-xileno observou-se a porcentagem de fac aumentando de 2,22% à 13,5% em 130 minutos, mas logo havendo fragmentação. A isomerização térmica em benzeno, começando de 1,5% de fac, mostrou estranhos picos depois de 1000 minutos. A outra fração em benzeno, não mostrou tais decomposições. Uma possível explicação seria a presença de impurezas do solvente. Este resultado poderia apontar o isômero fac como o mais estável termicamente; mesmo assim, a cinética de equilíbrio favoreceu o isômero mer.

A cromatografia analítica foi a parte do trabalho que visou à separação das espécies de recuo do cromo - 51.

Mathieu e Vargas (49) aplicaram o método de cromatografia em camada delgada para a separação das espécies de recuo do

tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III). Utilizaram sílica como adsorvente e benzeno como eluente, encontrando somente uma espécie radioativa ao lado do composto pai, que foi identificada como  $^{51}\text{Cr}^{+3}$ .

No presente trabalho, o método cromatográfico desenvolvido, que tem como fase estacionária alumina ácida, conseguiu a separação de seis espécies, como pode ser visto no radiocromatograma mostrado na figura 11 (vide capítulo 5). Estas espécies foram identificadas como: a espécie pai, eluída com clorofórmio; duas espécies deficientes em ligantes; provavelmente uma espécie deficiente em um ligante, eluída com a mistura  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ ; e outra deficiente em dois ligantes, eluída com EtOH puro; além de três espécies de cromo iônico, provavelmente nas formas monômero, dímero e polímero, eluídas com  $\text{H}_2\text{O}$ , HCl 1M e HCl 5M, respectivamente.

O tris-acetilacetato de cromo (III) (45,46,47,51) e tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) (47), quando analisados por métodos similares a este, apresentaram também seis espécies semelhantes ao do complexo estudado neste trabalho.

A retenção do  $\text{Cr}(\text{tfa})_3$ , determinada à temperatura ambiente após 8 horas de irradiação, pode ser considerada baixa (por volta de 8,9%), se levar-se em conta a provável ocorrência de recozimento por radiação gama no reator durante a ativação e o recozimento térmico (apesar das irradiações serem feitas a temperatura ambiente). Levando-se esta possibilidade em conta, seria de se esperar que, caso a ativação ocorresse a temperaturas baixas, o valor da retenção diminuiria ainda mais, manifestando-se apenas a contribuição nuclear.

A retenção inicial para os outros complexos foi baixa também, sendo 14,05% para o tris-acetilacetato de cromo (III) -

(47) e 3,38% para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) (47), o que mostrou que, à medida que substituiu-se os hidrogênios por flúors, a retenção inicial diminuiu, isto é, as reações de recombinação dos fragmentos de recuo para formação da espécie pai diminuiu.

Mathieu (63) efetuou cálculos aproximados que permitiram explicar baixos valores da retenção inicial de alguns compostos de  $\beta$ -dicetonas. Segundo seus cálculos, cerca de 62% dos átomos de recuo possuem uma energia de 630 eV, enquanto que apenas 3,3% possuem uma energia de 14 eV. Levando-se em conta que as energias de deslocamento em sólido oscilam entre 10 e 25 eV, aproximadamente 3% das moléculas são previstas para permanecerem na mesma forma do pai.

Foram estudadas reações de reformação das espécies de recuo do cromo - 51 no tris-trifluoroacetilacetato de cromo - (III), com a adição do complexante trifluoroacetilacetona às soluções, antes da dissolução dos cristais irradiados com nêutrons. Observou-se que as mesmas aumentaram com a concentração do complexante na solução dos cristais irradiados (tabela 9, figura 12, vide capítulo 5), e com o tempo entre a dissolução e a análise destas soluções (tabela 10, figura 13, vide capítulo 5).

Quanto às reações de reformação, o comportamento do complexo aqui estudado, do tris-acetilacetato de cromo (III) (47) e do tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) (47) foram semelhantes, embora as reações de reformação fossem mais rápidas à medida que o número de flúors do complexo aumentava. Isto deve-se à maior reatividade do flúor no hexafluoroacetilacetona, em relação ao trifluoroacetilacetona e acetilacetona.

Um outro tipo de estudo que envolveu reações de reformação foi o induzido pelo recozimento térmico.

Um estudo neste sentido foi realizado por Mathieu e Vargas (49) para os isômeros supostamente separados, fac e mer, do tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III). Eles usaram um método de aquecimento que envolveu gradiente linear de temperatura, encontrando-se para o isômero mer o recozimento começando em cerca de 105°C, já para o isômero fac, nenhum recozimento foi detectado.

No presente trabalho, dois tipos de recozimento térmico foram investigados: recozimento térmico isócrono e recozimento isotérmico.

Depois do recozimento térmico isócrono, a espécie pai mostrou um aumento muito lento até 95°C, para a seguir crescer rapidamente até 130°C e em seguida atingir o pseudo-platô.

Um comportamento semelhante foi observado para o tris-acetilacetato de cromo (III) (47), onde encontrou-se um pequeno aumento na espécie pai até 110°C e à partir daí, um aumento rápido até 220°C. Para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) (47), tem-se as reações começando a ocorrer por volta de 85°C, onde há um aumento rápido até 95°C (temperatura acima do ponto de fusão deste complexo).

Como se pode verificar, à medida que aumentou-se o número de flúors, as reações de recozimento térmico isócrono, para a espécie pai, ocorreram à temperaturas mais baixas e se completaram mais rapidamente.

Quanto às espécies deficientes em ligantes, as mesmas aumentaram seus rendimentos ligeiramente até 95°C, apresentando a seguir uma diminuição rápida até 130°C, ficando então aproximadamente constante.

Para o tris-acetilacetato de cromo (III) (47), tem-se um comportamento semelhante para a espécie eluída com a mistu

tura  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ , onde verifica-se um pequeno aumento até  $110^\circ\text{C}$ . A partir daí, esta espécie diminuiu aproximando-se de zero quando atingiu  $220^\circ\text{C}$ . A espécie eluída com etanol diminuiu regularmente até  $220^\circ\text{C}$ .

Para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) - (47), observou-se um pequeno aumento a partir de  $85^\circ\text{C}$ , para as duas espécies deficientes em ligantes.

Verificou-se assim que as reações de recombinação para as espécies deficientes em ligantes se processaram de maneira diferente nos três complexos. A espécie deficiente em 1 ligante, que foi eluída com  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ , tem comportamento semelhante para o tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III) e tris-acetilacetato de cromo (III), sendo diferentes somente as temperaturas onde começou a ocorrer o recozimento, devido aos flúors presentes no tris-trifluoroacetilacetato de cromo (III).

As espécies iônicas se comportaram de maneira similar para os três compostos, sendo que as mesmas tiveram seus rendimentos diminuídos até aproximadamente 0%, começando no início da experiência para o acetilacetato, a  $85^\circ\text{C}$  para o hexafluoroacetilacetato e antes de  $80^\circ\text{C}$  para o trifluoroacetilacetato.

Para o recozimento isotérmico, duas temperaturas foram escolhidas para este estudo,  $95^\circ\text{C}$  e  $115^\circ\text{C}$ . Todas as espécies apresentaram, nestas temperaturas, comportamentos semelhantes; as reações se processaram rapidamente no início do aquecimento para se completarem logo a seguir, sendo mais rápidas a  $115^\circ\text{C}$  do que a  $95^\circ\text{C}$ .

Depois do recozimento isotérmico, a espécie pai mostrou um rápido aumento no seu rendimento inicialmente, para logo a seguir atingir o pseudo-platô.

Este fato também foi comprovado quando fez-se o recozi

mento isotérmico, juntamente com a reação de reformação com trifluoroacetilacetona em solução orgânica.

As frações que continham as espécies deficientes em ligantes e cromo iônico tiveram seus valores diminuídos abruptamente nas primeiras 4 horas de aquecimento, para depois atingir um pseudo-platô.

Os comportamentos das espécies descritas acima, quando comparados ao do tris-acetilacetato de cromo (III) (47) e do tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) (47), apresentaram algumas similaridades.

Para a espécie pai, os dois complexos apresentaram um aumento significativo com o tempo de aquecimento, como aconteceu com o composto estudado neste trabalho.

Para a espécie eluída com a mistura  $\text{CHCl}_3:\text{EtOH}$ , os dois complexos se comportaram de maneira similar, mas não semelhantes ao complexo aqui estudado. Ou seja, a espécie deficiente em um ligante teve seu rendimento aumentado na primeira hora de aquecimento para depois diminuir até que as curvas atingissem um pseudo-platô.

A espécie eluída com etanol puro, no caso do tris-acetilacetato de cromo (III), teve comportamento similar ao complexo estudado, ou seja, seu rendimento foi diminuído abruptamente no início da experiência, para logo a seguir, se aproximar de zero. Já para o tris-hexafluoroacetilacetato de cromo (III) observou-se um aumento no seu rendimento inicialmente, seguido da diminuição com o tempo de aquecimento, que foi um comportamento diferente do complexo estudado.

Para as espécies iônicas, os três complexos se comportaram de maneira similar, ou seja, os seus rendimentos foram diminuídos de uma forma abrupta inicialmente, para logo a seguir -

se aproximarem de zero.

Baseado nos resultados obtidos, principalmente com o recozimento térmico isócrono (figura 15, vide capítulo 6), pode-se sugerir que as reações de reformação ocorressem em etapas, ou seja,



Esta proposta se baseia na observação de que a espécie pai só começou a ter seu rendimento aumentado a 100°C, enquanto que as espécies iônicas tiveram seus rendimentos começando a diminuir antes de 80°C e as espécies deficientes em ligantes apresentaram um ligeiro aumento nos seus rendimentos, a deficiente em dois ligantes até 95°C e a deficiente em um ligante até 100°C, seguido por um decréscimo.

— BIBLIOGRAFIA —

BIBLIOGRAFIA

- (1) Fermi, E. et al., Proc. Roy. Soc., Ser. A. 146 (1934) 483 .
- (2) Szilard, L. e Chalmers, T.A., Nature 134 (1934) 462 .
- (3) Fermi, E. et al., Proc. Roy. Soc., Ser. A. 149 (1935) 522 .
- (4) Vargas, J.I., "The Chemical Consequences of Thermal Neutron Capture in Solids", publicação I.P.R. nº 43, Belo Horizonte, 1963.
- (5) Williams, R.R., J. Phys. Colloid Chem. 52 (1948) 603 .
- (6) Green, J.H. e Maddock, A.G., Nature 164 (1949) 788 .
- (7) Lanças, F.M., "Consequências químicas das reações nucleares em  $K_3|Cr(CNS)_6|.4H_2O$ ", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1978.
- (8) Collins, C.H., Lanças, F.M., Andrade, J.C. e Collins, K.E., Química Nova 2 (1979) 4 , 148.
- (9) Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2523.
- (10) Libby, W.F., Science 93 (1941) 283 .
- (11) Friedman, L. e Libby, W.F., J. Chem. Phys. 17 (1949) 647 .
- (12) Fox, M.S. e Libby, W.F., J. Chem. Phys. 20 (1952) 487.
- (13) Rowland, F.S. e Libby, W.F., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1495 .
- (14) Mac Kay, C.F. e Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc. 79 (1957) 6366 .
- (15) Miller, J.M., Gryder, J.W. e Dodson, R.W., J. Chem. Phys. 18 (1950) 579 .
- (16) Miller, J.M. e Dodson, R.W., J. Chem. Phys. 18 (1950) 865 .
- (17) Willard, J.E., Ann. Rev. Nucl. Sci. 3 (1953) 193 .
- (18) Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc. 62 (1940) 1930.
- (19) Green, J.H., Harbottle, G. e Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc. 49 (1953) 1413 .

- (20) Maddock, A.G. e de Maine, M.M., Can. J. Chem. 34 (1956) 275.
- (21) Harbottle, G. e Sutin, N., J. Phys. Chem. 62 (1958) 1344.
- (22) Seitz, F. e Koehler, J.S., em "Solid State Physics", F. Seitz e B. Turlbull, ed., Academic Press, New York, vol. 2 (1956) 305 .
- (23) Müller, H., "Chemical Effects of Nuclear Transformation", I.A.E.A., Viena, vol. 2 (1965) 359 .
- (24) Gibson, J.B., Goland, A.N., Milgran, M. e Vineyard, G.H., Phys. Rev. 120 (1960) 1229 .
- (25) Müller, H., J. Inorg. Nucl. Chem. 22 (1965) 1741 .
- (26) Yoshihara, K., Fujita, A. e Shiokawa, T., J. Inorg. Nucl. Chem. 39 (1977) 1733 .
- (27) Harbottle, G. e Sutin, N., em "Advances in Inorganic - Chemistry and Radiochemistry, H.J. Emeléus e A.G. Sharpe, ed., Academic Press, New York, vol. 1 (1959) 267 .
- (28) Apers, D.J., Collins, K.E., Collins, C.H., Ghoos, Y.F. e Capron, P.C., Radiochim. Acta 3 (1964) 18 .
- (29) Nath, A., Khorana, S., Mathur, P.K. e Sarup, S., Indian J. Chem. 4 (1966) 51 .
- (30) Collins, C.H., Collins, K.E., Ghoos, Y.F. e Apers, D.J. , Radiochim. Acta 4 (1965) 211 .
- (31) Collins, C.H., Ackerhart, R.E. e Collins, K.E., Radiochim. Acta 17 (1972) 73 .
- (32) Mushak, P., Glenn, M.T. e Savory, J., Fluorine Chem. Rev. 6 (1973) 43 .
- (33) Stary, J., "The Solvent Extraction of Metal Chelates", - Pergamon, Oxford, 1964 .
- (34) Calvin, M. e Wilson, K.W., J. Am. Chem. Soc. 67 (1945) 2003.
- (35) Belford, R.L., Martell, A.E. e Calvin, M., J. Inorg. Nucl. Chem. 2 (1956) 11 .

- (36) Weast, R.C., ed., "Handbook of Chemistry and Physics", 54<sup>th</sup> ed., CRC Press, Cleveland, 1963 .
- (37) Fay, R.C. e Piper, T.S., J. Am. Chem. Soc. 85 (1963) 500 .
- (38) Charles, R.G., Inorg. Syn. 8 (1966) 138 .
- (39) Morris, M.L., Moshier, R.W. e Sievers, R.E., Inorg. Chem. 2 (1963) 411 .
- (40) Shankar, J., Venkateswarlu, K.S. e Nath, A., em "Chemical Effects of Nuclear Transformation", I.A.E.A., Viena, vol. 1 (1961) 309 .
- (41) Machado, J.C., Machado, R.H. e Vargas, J.I., em "Chemical Effects of Nuclear Transformation", I.A.E.A., Viena, vol. 2 (1965) 195 .
- (42) Omori, T. e Shiokawa, T., Radiochem. Radioanal. Lett. 3 - (1970) 39 .
- (43) Tominaga, T. e Nishi, Y., Radiochem. Radioanal. Lett. 8 - (1971) 151 .
- (44) Tominaga, T. e Nishi, Y., Radiochem. Radioanal. Lett. 11 (1972) 289 .
- (45) Gainar, I. e Ponta, A., Rev. Roum. Phys. 13 (1968) 645 .
- (46) Gainar, I. e Ponta, A., J. Inorg. Nucl. Chem. 33 (1971) 2291.
- (47) Goetz, C.M., "Estudo do comportamento dos átomos de recuo do cromo -51 em acetilacetato de cromo (III) e hexafluoroacetilacetato de cromo (III)", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1979 .
- (48) Mathieu, J. P. e Vargas, J.I., Radiochem. Radioanal. Lett. 24 (1976) 323 .
- (49) Mathieu, J.P. e Vargas, J.I., Radiochem. Radioanal. Lett. 28 (1977) 145 .
- (50) Mathieu, J.P., "Etude de défauts dans les solides: I- Effets Chimiques associés à la réaction (n,γ) et à la capture élec

- tronique, II- Déshydratation du chlorate de baryum monohydrate", Tese de Doutorado, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble, 1975 .
- (51) Omori, T. e Shiokawa, T., Radiochem. Radioanal. Lett. 17 (1974) 167 .
- (52) Collins, K.E., Collins, C.H. e Ackerhalt, R.E., J. Radioanal. Chem. 8 (1971) 263 .
- (53) Gainar, I. e Ponta, A., Rev. Roum. Chim. 13 (1968) 401 .
- (54) Gainar, I. e Ponta, A., Rev. Roum. Phys. 13 (1968) 887 .
- (55) Elliott, K., "Photochemical studies of volatile metal chelates", Tese de Mestrado, University of Massachusetts, 1972 .
- (56) Moshier, R.W. e Sievers, R.E., "Gas Chromatography of Metal Chelates", Pergamon Press, Oxford, 1965 .
- (57) Nakamoto, K., Marimoto, M. e Martell, A.E., J. Phys. Chem. 66 (1962) 346 .
- (58) Baccan, N., "Desenvolvimento de métodos conjugados com a cromatografia de gás para a análise de compostos inorgânicos", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1975 .
- (59) Friedlander, G., Kennedy, J.W. e Miller, J.M., "Nuclear and Radiochemistry", 3<sup>a</sup> ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1965 .
- (60) Anderson, T., "Experimental investigation of chemical effects associated with nuclear transformations in some inorganic solids", Tese de Livre Docência, Universidade de Aarhus, Dinamarca, 1963 .
- (61) Pijck, J., "Radiochemistry of Chromium", Nuclear Science Series, USAEC - NAS - NS - 3007, 1964 .
- (62) Kutal, C. e Sievers, R.E., Inorg. Chem. 13 (1974) 897 .
- (63) Mathieu, J.P., "Contribution à la chimie de recue du chrome

dans quelques solides  $\beta$ -dicétoniques", Thèse de docteur 3<sup>ème</sup>  
cycle, Grenoble, Université de Grenoble, 1969 .