

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde a
redação final da tese defendida
por LÚCIA CARMINA MASCIOLI e
aprovado pela comissão julgadora*

4/12/90

Kenneth E. Collins

O cat.

ESTUDO DO PROCESSO DE TROCA DE ^{51}Cr
ENTRE AS FORMAS Cr(III) e Cr(VI)
EM MEIO AQUOSO

Lúcia Carmina Mascioli
Tese de Mestrado

Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins
Orientador

BC/9101042

Collins, Kenneth E

Campinas - SP
1990

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

*Dedico esta tese à minha mãe,
pelo exemplo de perseverança e paciência.*

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins pela orientação.
- À Prof.^a Dr.^a Carol H. Collins pela preciosa colaboração.
- À Prof.^a Dr.^a Ines Joeques e a seus alunos Paulo e Oswaldo, pelo incentivo.
- À Solange pelo constante apoio, pelas correções e inúmeras sugestões.
- À Prof.^a Dr.^a Isabel Jardim pela leitura e correção da tese.
- Ao Paulão pelo auxílio no uso dos programas de computação.
- Ao Prof. Dr. Walter Martins pelas sugestões no tratamento de dados.
- Aos amigos do laboratório: Tânia, Dedê, Fátima, Rosana, Pancho, Hormesino, Chico, Joãozinho, Martha, Dudu, Ernani, Cida, Ileana, Nilza, Cláudio, Sônia e Priscila pela amizade e apoio.
- Ao Laurindo e D. Vara pelo trabalho de xerox e encadernação.
- À minha família pelo apoio.
- Ao CNPq, CAPES e UNICAMP pelo apoio financeiro.
- Ao Instituto de Química pela oportunidade concedida.

ÍNDICE

	Página
- Resumo.....	vi
- Abstract.....	vii
I - INTRODUÇÃO.....	01
1 - A Química do Cromo em Solução.....	01
1.1 - O Cromo (III).....	01
1.2 - O Cromo (VI).....	07
1.3 - A Redução do Cr (VI).....	09
2 - O Processo de Troca Isotópica.....	12
2.1 - Generalidades.....	12
2.2 - Descrição Matemática da Troca Isotópica....	14
2.3 - Aplicaçõesdo Estudo de Processosde Troca Iso tópica.....	16
3 - A Reação de Troca Isotópica no Sistema Cr(III)/ Cr(VI).....	17
3.1 - Descrição Microscópica.....	17
3.2 - Descrição Macroscópica.....	18
3.3 - Descrição Matemática.....	18
3.4 - A Reação de Troca Isotópica em Sistemas não Estáveis.....	21
4 - Métodos de Análise para Especiação de Cr(III) e Cr(VI).....	22
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
III - OBJETIVOS DO TRABALHO.....	27

IV - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL.....	30
1 - Instrumental.....	30
2 - Reagentes, Materiais e Resinas de Troca Iônica..	31
2.1 - Reagentes.....	31
2.2 - Material Radioativo.....	32
2.3 - Materiais Utilizados para a Purificação e Preparação das Soluções de Cromo-51 de Alta Atividade Específica.....	32
3 - Soluções.....	33
3.1 - Generalidades.....	33
3.2 - Soluções para Tratamento da Resina de Tro ca Iônica.....	33
3.3 - Soluções Empregadas para a Determinação de Cr(VI) e Cr(III) pelo Método da Precipita ção do Cromato de Chumbo.....	34
3.4 - Soluções para Preparação e Purificação das Soluções de ^{51}Cr de Alta Atividade Específi ca.....	35
3.5 - Soluções Empregadas para os Estudos do Pro cesso de Troca entre Cr(VI) e Cr(III).....	36
3.6 - Tratamento da Resina Trocadora de Cátions.	40
4 - Determinação da Radioatividade.....	41
4.1 - Generalidades.....	41
4.2 - Condições para Contagem de ^{51}Cr	42
5 - Métodos de Análise.....	50
5.1 - Generalidades.....	50
5.2 - Procedimento para o Método da Precipitação do Cromato de Chumbo.....	52

5.3 - Testes Realizados com o Método da Precipitação do Cromato de Chumbo.....	54
5.3.1 - Influência da Estocagem da Amostra em Refrigerador nos Resultados das Análises.....	54
5.3.2 - Influência da Presença de Cr(VI) e Cr(III) Carregador na Reprodutibilidade das Análises de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$	55
5.3.3 - Influência da Adição de HClO_4 em Amostra de $^{51}\text{Cr(VI)}$ nos Resultados da Análise.....	55
5.3.4 - Variação do pH de Precipitação do PbCrO_4 com o Volume de Solução de Dissolução.....	59
6 - Preparação e/ou Purificação das Espécies de ^{51}Cr	61
6.1 - Generalidades.....	61
6.2 - Procedimentos para a Obtenção das Espécies de ^{51}Cr Utilizadas nos Experimentos de Troca.....	63
6.2.1 - Preparação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$	63
6.2.2 - Preparação de $^{51}\text{Cr(III)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$	65
6.2.3 - Purificação de $^{51}\text{Cr(VI)}$	67
7 - Experimentos para Estudo do Processo de Troca...	69
7.1 - Preparação da Mistura Reacional.....	69
7.1.1 - Preparação da Mistura Reacional pa	

ra Estudo do Processo de Troca à	
Baixas Concentrações de Cr(III) e	
Cr(VI).....	71
7.1.2 - Preparação da Mistura Reacional pa	
ra Estudo do Processo de Troca à	
Altas Concentrações de Cr(III) e	
Cr(VI).....	72
7.2 - Quantidade de Solução de ^{51}Cr de Alta Ati-	
vidade Específica Empregada.....	72
7.3 - Procedimentos.....	73
7.3.1 - Procedimento para os Experimentos	
em Sistema Fechado.....	73
7.3.2 - Procedimento para os Experimentos	
em Sistema Selado.....	74
7.4 - Estudo da Oxidação, Redução e Troca.....	75
V - RESULTADOS.....	76
1 - Processo de Troca à Baixas Concentrações de Cr	
(III) e Cr(VI) em Sistema Fechado.....	76
1.1 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ na Ausência de Carrega-	
dores.....	76
1.2 - Oxidação de $^{51}\text{Cr(III)}$ na Presença de Carre-	
gadores.....	79
1.3 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ na Presença de Carrega-	
dores.....	79
1.4 - Reação de Troca à Baixas Concentrações de	
Cr(III) e Cr(VI). Sistema Fechado.....	79
1.5 - Reação de Troca à Baixas Concentrações de	
Cr(III) e Cr(VI). Sistema Fechado; $ \text{Cr(III)} $	
$\ll \text{Cr(VI)} $	89

2 - Processo de Troca à Baixas Concentrações de Cr (III) e Cr(VI) em Sistema Selado.....	89
3 - Processo de Troca à Altas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI) em Sistema Fechado.....	92
4 - Determinação da Velocidade das Reações de Troca Isotópica entre Cr(III) e Cr(VI) (R).....	98
5 - Tratamento dos Dados Experimentais para Cálculo do Erro em R.....	99
VI - DISCUSSÃO.....	103
1 - A Troca Isotópica à Baixas Concentrações de Cr (III) e Cr(VI).....	103
2 - A Troca Isotópica à Altas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI).....	108
3 - Observações Finais.....	110
VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	112
VIII - APÊNDICES.....	120
1 - Apêndice I.....	120
2 - Apêndice II.....	122
3 - Apêndice III.....	127

RESUMO

A cinética da troca de Cromo-51 entre Cr(III) e Cr(VI), os estados de oxidação mais estáveis do cromo em solução aquosa, foi estudada em função da concentração destas espécies, do pH, da temperatura e do tempo de reação.

Nas condições onde a troca foi estudada, a ocorrência das reações de oxidação do $^{51}\text{Cr(III)}$ e redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ também foi avaliada.

À baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) (da ordem de 10^{-4} M), foi observado que a redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ ocorre simultaneamente à reação de troca isotópica, tanto a 80 como a 95°C. A oxidação do $^{51}\text{Cr(III)}$ não foi observada a níveis apreciáveis. Para o cálculo da velocidade de troca isotópica, foram empregados dados de acompanhamento do sistema dentro do intervalo de tempo no qual a redução do Cr(VI) é menor que 2%.

À altas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) (da ordem de 10^{-2} M), dentro do intervalo de tempo estudado, não foram observadas a oxidação do $^{51}\text{Cr(III)}$ e nem a redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$, a níveis apreciáveis.

Os valores de velocidade de troca isotópica à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) (da ordem de 10^{-4} M), representam uma extensão significativa dos valores da literatura.

Na região de altas concentrações de Cr(III) e Cr(VI), os valores de velocidade de troca obtidos neste trabalho foram comparados com os já existentes na literatura. As diferenças observadas foram explicadas em termos das técnicas experimentais empregadas que, apesar de serem basicamente as mesmas, são mais aprimoradas no presente trabalho.

ABSTRACT

The kinetics of Chromium-51 exchange between Cr(III) and Cr(VI), the most stable chromium oxidation states in aqueous solution, was studied as function of species concentration, pH, temperature and reaction time.

The occurrence of $^{51}\text{Cr(III)}$ oxidation and $^{51}\text{Cr(VI)}$ reduction was evaluated under conditions in which the exchange was studied.

At low Cr(III) and Cr(VI) concentrations, approximately 10^{-4}M , the $^{51}\text{Cr(VI)}$ reduction was observed to occur simultaneously to the isotopic exchange, both at 80 and 95°C. The $^{51}\text{Cr(III)}$ oxidation was not observed to occur at a detectable rate. For the isotopic exchange rate studies, the data were obtained in a time interval in which the $^{51}\text{Cr(VI)}$ reduction was lower than 2%.

At high Cr(III) and Cr(VI) concentrations, approximately 10^{-2}M , in the studied time interval, neither the $^{51}\text{Cr(III)}$ oxidation nor the $^{51}\text{Cr(VI)}$ reduction occurred at an appreciable rate.

The isotopic exchange rates at low Cr(III) and Cr(VI) concentrations, approximately 10^{-4}M , given by this work, greatly extend the concentration range of previous work.

At high Cr(III) and Cr(VI) concentrations, the isotopic exchange rates calculated are compared with those of the literature. The observed differences are explained in terms of the experimental techniques used: the present work has employed better experimental methods and improved instrumentation.

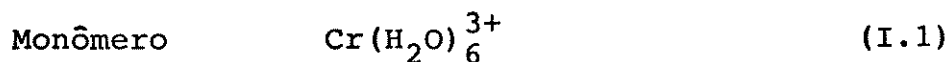
I - INTRODUÇÃO

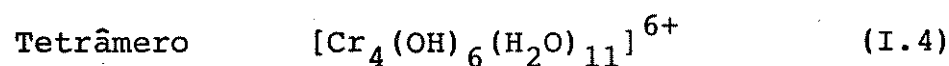
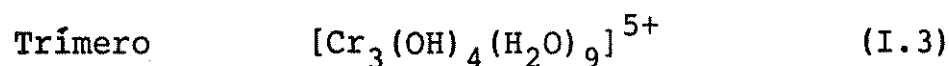
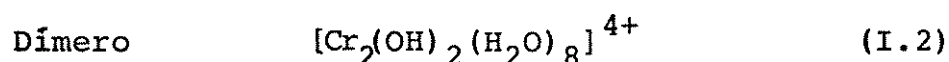
1 - A Química do Cromo em Solução

Alguns aspectos da química do cromo em solução serão discutidos com a finalidade de avaliar seu comportamento nas condições de estudo do processo de troca. Apenas os estados de oxidação (III) e (VI), que são os mais estáveis e estão envolvidos no processo de troca, serão discutidos.

1.1 - O Cromo (III)

Em soluções aquosas o íon Cr^{3+} sofre reações de hidrólise produzindo espécies mononucleares, carregadas ou neutras, como CrOH^{2+} , Cr(OH)_2^+ , Cr(OH)_4^- , $\text{Cr(H}_2\text{O)}_5\text{OH}^{2+}$ e Cr(OH)_3 aquoso¹¹. Estas espécies estão em rápido equilíbrio com o íon Cr(III) hexahidratado ($\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$) e são imediatamente convertidas a ele à medida que se aumenta a acidez do meio⁸. A espécie $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ é monomérica e possui estrutura octaédrica, com seis moléculas de água na esfera de coordenação. Produtos polinucleares de Cr(III) , resultado de hidrólise da espécie monomérica, foram encontrados em soluções de perclorato de cromo(III) envelhecidas ($\text{pH} > 3$) ou fervidas^{3, 8, 14}. Estes compostos são extremamente solúveis, apresentam velocidades lentas de formação e decomposição e possuem carga positiva elevada. Dímero e trímero são espécies com 2 e 3 átomos de cromo e carga 4+ e 5+, respectivamente. Tetrâmero, é a espécie com 4 átomos de cromo e carga 6+. As fórmulas são indicadas abaixo¹⁴:





À medida que aumenta o grau de polimerização, ocorre um aumento na carga positiva das espécies. Acredita-se que esses compostos polinucleares sejam formados por íons Cr(III) com moléculas de água de hidratação e conectados por pontes "ol" ($\text{Cr}-\text{H}_2\text{O}-\text{Cr}-\text{H}_2\text{O}$) ou pontes "oxo" ($\text{Cr}-\text{O}-\text{Cr}-\text{O}$)⁸.

A extrema solubilidade dos compostos polinucleares e o fato de as soluções normalmente apresentarem mais de um deles se constituem em dificuldades na determinação de suas fórmulas estruturais, identificação e demais investigações a seu respeito⁸. Até recentemente, apenas a estrutura do dímero e do trímero haviam sido determinadas, devido à falta de métodos de separação adequados.

Investigando a estabilidade de espécies hidrolíticas de Cr(III) para desenvolvimento de métodos cromatográficos, Bonato¹⁴ observou que, em meio ácido ($\text{pH} < 3$), predomina a presença de espécies monoméricas. Quando são aciduladas soluções contendo polímeros, estes, na escala de tempo de horas até dias, sofrem reações de despolimerização, resultando em espécies de menor grau de polimerização ou monoméricas. Esta observação concorda com o fato de diversos pesquisadores empregarem valores baixos de pH para evitar reações de polimerização. Baloga e Earley¹² mantêm o pH de soluções estoque de Cr(III) em 2,5 e Bonato¹⁴ usa eluentes com pH 2. Ainda no trabalho de Bonato¹⁴ são mostrados dados que evidenciam que soluções contendo espécies polinucleares de Cr(III), quan

do estocadas em pH 1, sofrem uma diminuição na porcentagem de dímero e aumento na de monômero, além de um pequeno aumento na porcentagem de trímero. Bonato atribui estas alterações à quebra do dímero ou de espécies de maior grau de polimerização e cita, entre outros, os trabalhos de Thompson⁵¹ e de Stunzi e Marty⁴⁸ onde se relata a reação de decomposição do dímero em presença de ácidos, formando um intermediário com uma única ponte "OH". Segundo estes autores, a reação de decomposição do dímero com 2 pontes "OH" para o intermediário com uma única ponte é rápida ($t_{1/2} = 23$ minutos em ácido perclórico 1 M a 25°C). Este intermediário pode sofrer uma nova etapa de decomposição resultando em monômero ($t_{1/2} = 6$ dias em ácido perclórico 2 - 6 M a 25°C). O trímero tem uma maior estabilidade em meio ácido ($t_{1/2} = 21$ dias em ácido perclórico 1 M a 25°C)¹⁴.

Baes e Mesmer¹¹ fornecem diagramas, que são reproduzidos na Figura I.1, de distribuição dos produtos de hidrólise em função do pH, para soluções 10^{-1} e 10^{-5} mol kg⁻¹ em Cr(III). Estes diagramas, juntamente com as outras informações acima, sugerem que soluções estocadas em pH < 2 contêm Cr(III) principalmente na forma do íon hexaaquo cromo(III) monomérico.

Com o aumento de temperatura ou diminuição da acidez do meio, sabe-se que existe a formação das espécies polinucleares. Laswick e Plane³⁵ utilizaram um método de cromatografia por troca iônica para analisar soluções 0,05 a 0,10 M em perclorato de cromo(III) (não foi feita menção quanto ao pH), submetidas a aquecimento sob refluxo, e observaram a presença de três componentes principais em tais soluções:

- 1) íon hexaaquo cromo(III) hexavalente não alterado, que se constitui no principal componente solúvel, independentemente do tempo pelo qual a solução é submetida a aquecimento. A concen-

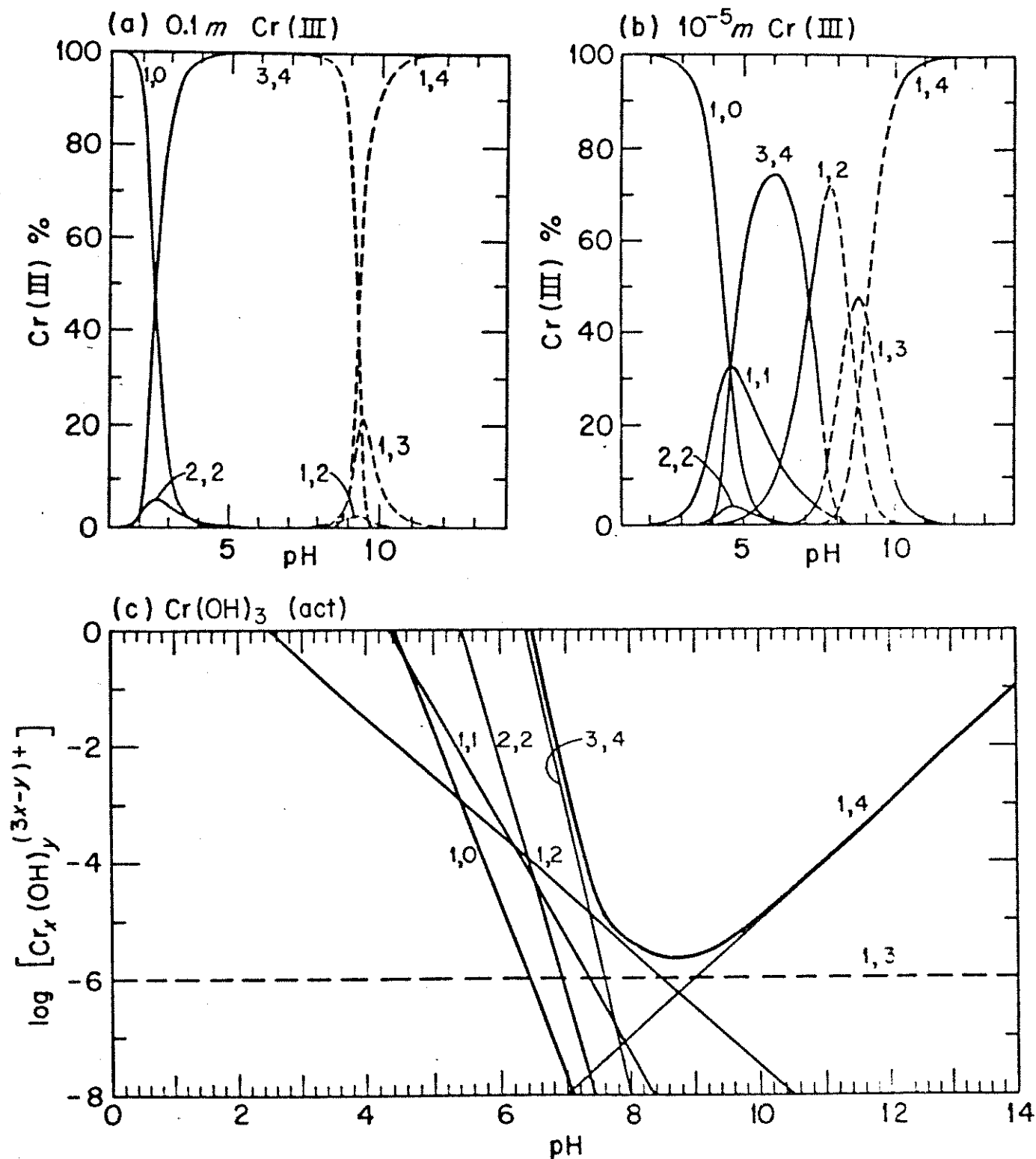


Figura I.1 - Distribuição dos produtos de hidrólise (x, y) a $I = 1 \text{ mol kg}^{-1}$ em (a) soluções $10^{-1} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ em Cr(III) , (b) soluções $10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{kg}^{-1}$ em Cr(III) e (c) soluções saturadas com Cr(OH)_3 . As linhas pontilhadas em (a) e (b) denotam regiões supersaturadas com respeito a Cr(OH)_3 .¹¹ Os termos x e y referem-se aos índices de um complexo do tipo $[Cr_x(OH)_y^{(3x-y)+}]$.

tração desta espécie cai rapidamente durante os primeiros estágios de refluxo e, então, permanece constante em aproximadamente 74% do cromo total.

2) uma espécie dinuclear, de coloração azul esverdeada. Sua concentração máxima (cerca de 11% do cromo total) é atingida após tempos de refluxo curtos (aproximadamente 1 hora).

3) uma espécie trimérica, de coloração verde, que atinge a concentração estacionária, a 12% do cromo total, após algumas horas de aquecimento (8 horas). Portanto, sua velocidade de formação é menor.

Bonato¹⁴ e Laswick e Plane³⁵ citam trabalhos onde as espécies poliméricas de Cr(III) são obtidas através da adição de NaOH à solução contendo apenas o monômero. Os tipos e quantidades dos polímeros formados, além de dependerem da concentração de Cr(III), variam de acordo com a quantidade de base adicionada e com a forma pela qual esta base é adicionada.

A Tabela I.1, reproduzida do trabalho de Bonato¹⁴, mostra a variação da porcentagem das espécies poliméricas de Cr(III) com o tempo de estocagem, para uma amostra de 1 ml de solução de perclorato de cromo, contendo ⁵¹Cr(III), à qual se adicionaram 100 µl de NaOH 1 M (pH atingido $\approx$ 3). Esta amostra não foi submetida a aquecimento.

Tabela I.1 - Estabilidade de uma amostra, preparada segundo o método da adição de hidróxido, em função do tempo de estocagem¹⁴.

Tempo de estocagem (dias)	M(%)	D(%)	T(%)	P _(resina) (%)
1	76,2	7,7	3,6	12,5
7	72,5	7,9	5,2	14,4
8	71,9	8,0	5,7	14,4

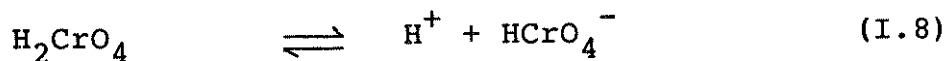
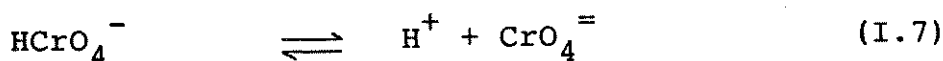
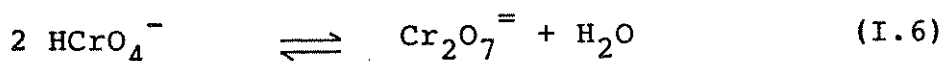
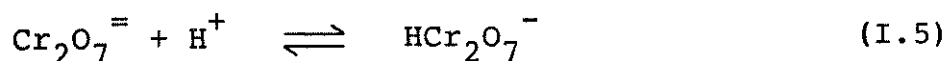
Destes resultados observa-se que, em valores de $\text{pH} \approx 3$, ocorre diminuição na quantidade de monômero e aumento na quantidade das espécies poliméricas à medida em que o tempo de estocagem aumenta. Uma aparente situação de equilíbrio, onde as espécies de alto grau de polimerização encontram-se presentes em concentrações maiores do que as de dímero ou trímero, é atingida em 1 dia. Isto indica um favorecimento da polimerização em meios menos ácidos (acima de $\text{pH} 3$).

Laswick e Plane³⁵ observaram que soluções com NaOH, adicionado em concentração igual à de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, antes do aquecimento sob refluxo por 3 horas, apresentaram quatro espécies predominantes: 38,8% do monômero; 15,7% do dímero; 23,3% do trímero e 13,4% de uma espécie não caracterizada, cuja presença não se observa nas soluções onde NaOH não é adicionado. Esta espécie apresenta propriedades diferentes das do monômero e polímero, e quase não fica retida na resina trocadora de cátions Dowex 50. Estes resultados, quando comparados aos de Bonato¹⁴, mostram que a adição de base e aquecimento sob refluxo favorecem ainda mais a polimerização, com formação preferencial de polímeros pequenos. Espécies de alto grau de polimerização, que se ligam fortemente à resina de troca catiônica, são formados em pequena quantidade.

Para uma amostra a 25°C , contendo espécies poliméricas de cromo III, assim que o pH é diminuído para 1,2, tem início o processo de conversão do dímero a monômero. Após cerca de 20 dias, nesta temperatura, esta conversão passa a ser mais lenta. A conversão do dímero a monômero é mais lenta a 4°C ¹⁴.

1.2 - O Cromo (VI)

O cromo (VI) hidroliza-se extensivamente em soluções aquosas, formando espécies neutras (dihidrocromato ou ácido crômico: H_2CrO_4) ou aniônicas (ânion monovalente hidrocromato: HCrO_4^- ; ânion cromato divalente: CrO_4^{2-} ; ânion dicromato divalente: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e hidrodicromato: HCr_2O_7^-), através das seguintes reações de equilíbrio:



A extensão destas reações de equilíbrio governa a distribuição das espécies em solução e é função da concentração de Cr(VI), força iônica, temperatura, pH e íons presentes em solução.

Em uma revisão bibliográfica sobre o assunto, Baes e Mesmer¹¹ fornecem dados para estes equilíbrios na faixa de temperatura de 15 a 45°C, sob diversas condições de pH e força iônica. Estes autores também fornecem um diagrama das espécies predominantes em função do pH e da concentração de Cr(VI) para soluções de força iônica 1 mol/kg a 25°C.

Um boletim do US Department of Commerce²⁸ fornece uma expressão matemática que descreve a concentração de HCrO_4^- em função do pH e da concentração total de Cr(VI). Este trabalho tam

bém emprega os dados de Stumm e Morgan⁴⁹ para calcular a distribuição molar das espécies de Cr(VI) como função do pH, para concentrações de Cr(VI) na faixa de $1,0 \times 10^{-4}$ a $6,0 \times 10^{-3}$ M.

Burke *et al.*^{15, 16} também discutiram a hidrólise do cromo (VI), fornecendo a distribuição das espécies em solução.

Kondratenko e Sherstyuk³³, usando dados de equilíbrio, calcularam a dependência da concentração dos diferentes oxiânions de Cr(VI) com o pH, para soluções $7,5 \times 10^{-3}$ e $4,2$ M em Cr(VI), fornecendo os resultados na forma de diagramas. Segundo estes autores, a 25°C, para valores de pH maiores que 8, todo o Cr(VI), não importando a sua concentração, estará sob a forma de CrO_4^{2-} . Para valores de pH entre 1,5 e 4,5, o CrO_4^{2-} está praticamente ausente. Na região de pH entre 1,5 e 6 existe um equilíbrio entre os íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e HCrO_4^- , governado pela reação de dimerização do HCrO_4^- a $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ (Eq. I.6). A razão entre as concentrações desses íons depende da concentração total de Cr(VI). Para concentrações totais de Cr(VI) altas (maiores que 0,01 M), o equilíbrio é deslocado em direção aos íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, enquanto que, para concentrações totais baixas, o equilíbrio se desloca em direção aos íons HCrO_4^- .

O H_2CrO_4 é um ácido muito forte¹¹ e só aparece a valores de pH muito baixos³³ (menores que zero)⁵⁰. Os íons HCr_2O_7^- , $\text{Cr}_3\text{O}_{10}^{2-}$ (tricromato) e $\text{Cr}_4\text{O}_{13}^{2-}$ (tetracromato) têm sido detectados apenas em soluções de pH menor que zero ou a concentrações de Cr(VI) maiores que 1M ⁵⁰. Poliânions contendo mais que 4 átomos de cromo não são conhecidos e provavelmente não existem⁵⁰.

Tandon *et al.*⁵⁰ apresentaram a distribuição das diversas espécies de Cr(VI) tabeladas em função do pH e concentração de Cr(VI). Em trabalho posterior, Tong e Li⁵² detectaram e corrigiram erros nos cálculos de Tandon *et al.*⁵⁰ A Tabela I.2, reproduzida do traba-

lho de Tong e Li⁵², mostra a distribuição do cromo entre as quatro espécies como função do pH e da concentração de Cr(VI), usando constantes de equilíbrio, determinadas recentemente (1970 - 1976), em diversos valores de força iônica.

Em trabalho mais recente, Palmer *et al.*⁴⁵, usando métodos polarográficos, estudaram a influência da temperatura na hidrólise do Cr(VI) em soluções de NaCl de diferentes forças iônicas. Com o aumento na temperatura foi observado um decréscimo na estabilidade do $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ relativa ao HCrO_4^- . Uma solução 0,01 mol/kg em Cr(VI), 0,01 mol/kg em NaCl e com pH 3,0, tem o teor de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ diminuído de 27% (teor de HCrO_4^- = 73%) para 10% (teor de HCrO_4^- = 90%) quando se passa de 25 para 150°C.

Considerando estas informações, para soluções com concentração de Cr(VI) total ao redor de 10^{-4} M em pH 3,0 e a 25°C, a espécie HCrO_4^- será a predominante, enquanto que para concentrações de Cr(VI) total 10^{-2} M em pH 1,0 e a 25°C, cerca de 48% do Cr(VI) total estará sob a forma $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e 50% sob a forma HCrO_4^- .

1.3 - A Redução do Cr(VI)

Diversos pesquisadores têm observado a redução de Cr(VI) em soluções aquosas).

Altman³ e Altman e King⁴, estudando reações de troca isotópica no sistema Cr(III)/Cr(VI), observaram que, a 95°C, o Cr(VI) reage para produzir Cr(III), mesmo quando a mistura reacional é preparada a partir de soluções estoque filtradas através de vidro sinterizado. Esta redução é de 20 a 50% quando se aquecem por 16 dias, soluções aproximadamente 10^{-4} M em Cr(VI) em presença de HClO_4 0,11 M e $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ 0,045 M. Quando a concentração de Cr(VI) sobe para

Tabela I.2 - Distribuição das espécies de cromo (VI) como função do pH e da concentração total de Cr(VI). K_1 , K_2 e K_3 são as constantes de equilíbrio das reações I.8, I.7 e I.6, respectivamente e I é a força iônica da solução.⁵²

pH	C, M	CrO_4^{2-}				CrO_3^{2-}				HCrO_4^-				H_2CrO_4			
		a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d	a	b	c	d
1	10^{-2}					18.34	19.17	29.59	48.16	52.49	51.96	66.23	50.82	29.16	28.87	4.17	1.02
	10^{-3}					2.61	2.78	5.35	13.43	62.61	62.50	89.04	84.87	34.78	34.72	5.61	1.67
	10^{-4}					0.27	0.29	0.59	1.73	64.11	64.10	93.52	96.34	35.62	35.61	5.89	1.93
	10^{-5}					0.03	0.03	0.06	0.18	64.27	64.27	94.02	97.86	35.70	35.70	5.92	1.96
	10^{-6}							0.01	0.02	64.29	64.29	94.07	98.02	35.71	35.71	5.92	1.96
2	10^{-2}				0.01	29.60	30.65	31.37	48.75	66.69	65.70	68.20	51.14	3.70	3.65	0.43	0.10
	10^{-3}				0.02	5.35	5.67	5.90	13.80	89.66	89.36	93.51	86.02	4.98	4.96	0.59	0.17
	10^{-4}				0.02	0.59	0.63	0.66	1.79	94.18	94.14	98.72	98.00	5.23	5.22	0.62	0.20
	10^{-5}				0.02	0.06	0.06	0.07	0.18	94.68	94.67	98.31	99.60	5.26	5.26	0.63	0.20
	10^{-6}				0.02	0.00	0.01	0.01	0.02	94.73	94.73	99.36	99.76	5.26	5.26	0.63	0.20
3	10^{-2}	0.02	0.02	0.02	0.09	31.17	32.23	31.55	48.76	68.43	67.37	68.39	51.14	0.38	0.37	0.04	0.01
	10^{-3}	0.03	0.03	0.03	0.16	5.83	6.18	5.95	13.80	93.61	93.27	93.96	86.03	0.52	0.52	0.06	0.02
	10^{-4}	0.03	0.03	0.03	0.18	0.65	0.69	0.66	1.79	98.77	98.73	99.24	98.01	0.55	0.55	0.06	0.02
	10^{-5}	0.03	0.03	0.03	0.18	0.07	0.07	0.07	0.19	99.35	99.34	99.84	99.61	0.55	0.55	0.06	0.02
	10^{-6}	0.03	0.03	0.03	0.18	0.01	0.01	0.01	0.02	99.41	99.41	99.90	99.78	0.55	0.55	0.06	0.02
4	10^{-2}	0.22	0.22	0.21	0.92	31.24	32.30	31.47	48.22	68.51	67.45	68.31	50.86	0.04	0.04	0.04	
	10^{-3}	0.30	0.30	0.29	1.55	5.86	6.20	5.93	13.47	93.79	93.45	93.77	84.99	0.05	0.05	0.06	
	10^{-4}	0.32	0.32	0.31	1.75	0.65	0.70	0.66	1.74	98.98	98.93	99.03	96.51	0.06	0.06	0.06	
	10^{-5}	0.32	0.32	0.31	1.78	0.07	0.07	0.07	0.18	99.56	99.56	99.62	98.04	0.06	0.06	0.06	
	10^{-6}	0.32	0.32	0.31	1.79	0.01	0.01	0.01	0.02	99.62	99.62	99.68	98.19	0.06	0.06	0.06	
5	10^{-2}	2.19	2.13	2.08	8.75	31.24	31.38	30.58	43.15	68.51	66.48	67.34	48.11				
	10^{-3}	3.00	2.92	2.82	13.75	5.86	5.90	5.65	10.66	93.79	91.17	91.52	75.60				
	10^{-4}	3.17	3.08	2.98	15.18	0.65	0.66	0.63	1.30	96.30	96.26	96.40	83.51				
	10^{-5}	3.19	3.10	2.99	15.36	0.07	0.07	0.06	0.13	96.83	96.83	96.94	84.50				
	10^{-6}	3.19	3.10	2.99	15.38	0.01	0.00	0.01	0.01	96.89	96.89	97.00	84.60				
6	10^{-2}	18.72	18.49	18.11	53.93	22.78	23.71	23.22	16.41	58.50	57.79	58.67	29.66				
	10^{-3}	23.38	23.33	22.72	63.07	3.55	3.77	3.66	2.24	73.07	72.90	73.62	34.69				
	10^{-4}	24.15	24.14	23.49	64.37	0.38	0.40	0.39	0.23	75.47	75.45	76.11	35.40				
	10^{-5}	24.23	24.23	23.58	64.50	0.04	0.04	0.04	0.02	75.73	75.73	76.39	35.48				
	10^{-6}	24.24	24.24	23.58	64.50					75.75	75.75	76.41	35.48				
7	10^{-2}	73.51	73.35	72.70	94.31	3.51	3.73	3.74	0.50	22.97	22.92	23.56	5.19				
	10^{-3}	75.91	75.89	75.23	94.74	0.37	0.40	0.40	0.05	23.72	23.71	24.37	5.21				
	10^{-4}	76.16	76.16	75.53	94.78	0.04	0.04	0.04	0.01	23.80	23.80	24.46	5.21				
	10^{-5}	76.19	76.19	75.53	94.79					23.81	23.81	24.77	5.21				
	10^{-6}	76.19	76.19	75.53	94.79					23.81	23.81	24.47	5.21				
8	10^{-2}	96.91	96.91	96.80	99.45	0.06	0.07	0.07	0.01	3.03	3.03	3.14	0.55				
	10^{-3}	96.96	96.96	96.86	99.45	0.01	0.01	0.01		3.03	3.03	3.14	0.55				
	10^{-4}	96.97	96.97	96.86	99.45					3.03	3.03	3.14	0.55				
	10^{-5}	96.97	96.97	96.86	99.45					3.03	3.03	3.14	0.55				
	10^{-6}	96.97	96.97	96.86	99.45					3.03	3.03	3.14	0.55				
		a				b				c				d			
										$I=0$				$I=1$			
										0.75				0.20			
										3.1×10^{-7}				1.8×10^{-6}			
										34.0				93.5			

valores acima de 10^{-3} M, as outras condições sendo mantidas constantes, a redução cai para valores da ordem de 1 a 3%, após 16 dias de aquecimento, a 95°C. Para soluções 0,04619 M em Cr(VI), na presença de Cr(III) 0,00446 M e concentração de HClO_4 variando de 0,0492 M a 0,9125 M, em 16 dias de aquecimento, a 95°C, não foi observada a redução. A redução também não foi observada para soluções 0,04619 M em Cr(VI) em presença de HClO_4 0,18 M e concentrações de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ variando de 0,001784 M a 0,1338 M (16 dias, 95°C). Estes resultados indicam que a redução ocorre apenas quando a concentração de Cr(VI) é baixa ($\leq 10^{-4}$ M). Altman³ e Altman e King⁴ atribuem a redução à presença, em solução, de impurezas orgânicas que não são removidas através da filtração. Por outro lado, é interessante ressaltar alguns trabalhos que dizem respeito à estabilidade do Cr(VI) em solução. Carey¹⁷ repadronizou uma solução de dicromato de potássio estocada há 23 anos num frasco de vidro com capacidade de 8 l (2/3 ocupados pela solução), fechado com rolha de cortiça comum. Encontrou um fator de 1,001 contra os 1,004 M apresentado pela solução na época da preparação. Haupt²⁷ usou soluções aquosas de cromato de potássio, K_2CrO_4 (0,04 g/l), em 0,05 N KOH como padrão de transmitância para teste da escala fotométrica de espectrofotômetros na região U.V.. Para a mesma finalidade, Burke et al.¹⁵ empregaram soluções de dicromato de potássio (20 a 100 mg/l) em meio ácido perclórico ($\text{pH} = 3,0 \pm 0,1$). As soluções foram preparadas a partir de dicromato de potássio (NBS SR-136 c), seco a 110°C por duas horas, e água destilada livre de impurezas redutoras. Antes de preparar a solução, Burke recomenda que uma alíquota da água seja titulada com solução de permanganato de potássio diluída para confirmar a ausência dessas impurezas. Quando a qualidade da água é suspeita, ela deve ser redestilada a partir de uma solução de permanganato de potássio alcalina (água bidestila-

da). Burke e Mavrodineanu¹⁶ observaram uma estabilidade mínima de 2 meses para soluções aproximadamente $6,8 \times 10^{-7} \text{ M}$ em $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (solução 100 mg $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7/\text{kg}$ diluída 500 vezes) em meio HClO_4 10^{-3} M , preparadas com água destilada não isenta de material orgânico e armazenadas adequadamente, à temperatura ambiente, contra perdas de evaporação e exposição à luz.

Collins *et al.*²² detectaram, em poucos minutos, redução total de $^{51}\text{Cr(VI)}$ quando nanogramas de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ foram dissolvidos em ácido perclórico concentrado (70%). Quando o $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ foi dissolvido em HClO_4 1 M, foi detectado que 28% do Cr(VI) foi reduzido após 1 hora e 80% após 5 dias. Em meio ácido 10^{-2} M , 20% do $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi reduzido em 1 dia e em meio ácido 10^{-4} M , 10% do Cr(VI) foi reduzido em 3 semanas.

A Figura I.2 mostra a redução de Cr(VI), adicionado em quantidade de nanogramas, a diversos meios, em temperatura ambiente⁷.

2 - O Processo de Troca Isotópica

2.1 - Generalidades

A detecção e medida da velocidade de reação de troca isotópica em sistemas químicos e biológicos tem se mostrado uma ferramenta útil na elucidação dos processos elementares envolvidos em tais sistemas.³⁰ Apesar de a ocorrência da reação de troca independe da presença de material marcado, a sua detecção só é possível quando um dos reagentes difere do outro na composição isotópica.

Com o emprego de traçadores isotópicos radioativos, o

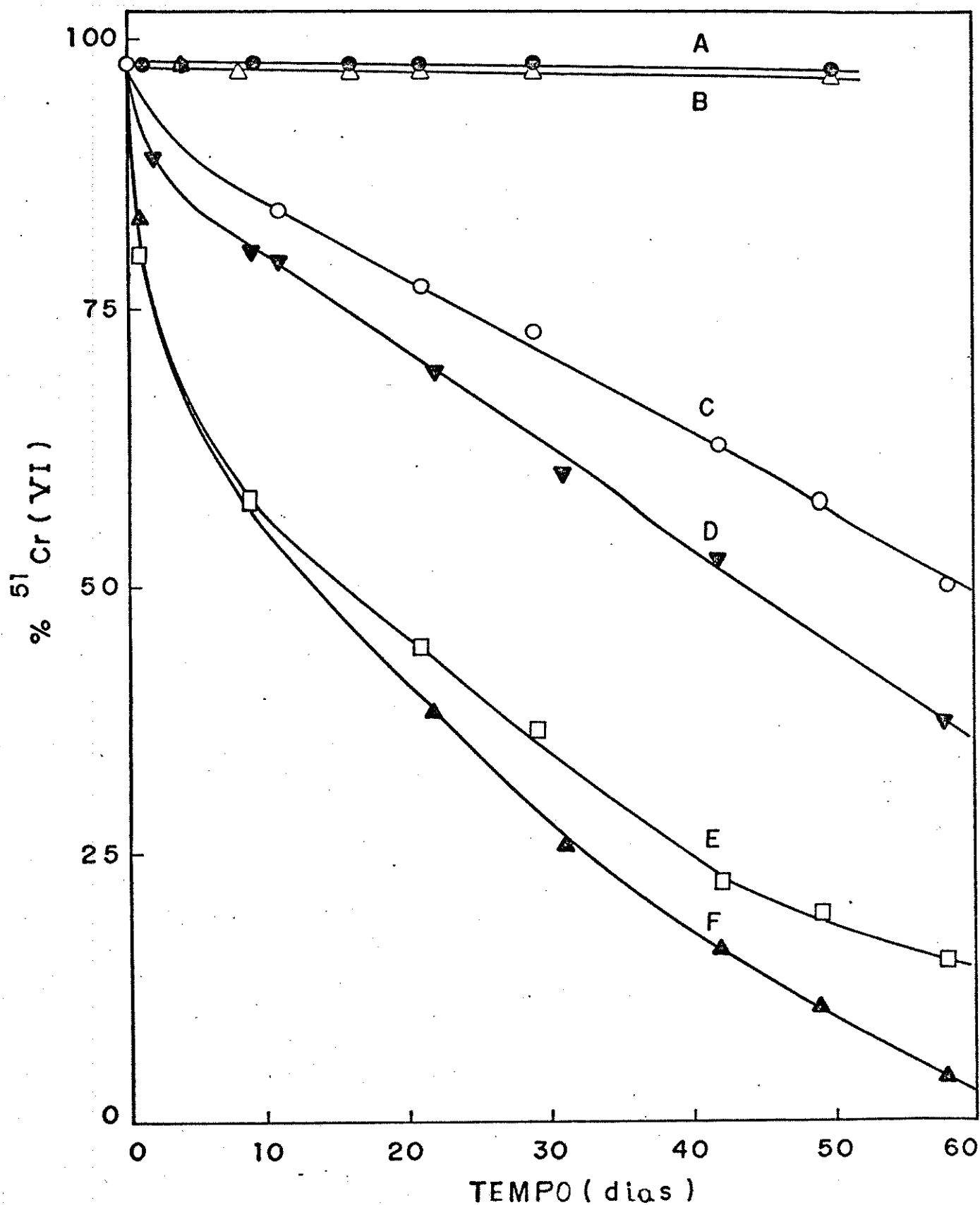


Figura I.2 - Comportamento de traços de $^{51}\text{Cr(VI)}$, inicialmente em água, na presença de diferentes soluções:⁷

Curva A: NaCl $1,0 \times 10^{-2}$ M;

Curva B: NaCl $2,0 \times 10^{-1}$ M;

Curva C: HClO_4 $1,0 \times 10^{-4}$ M;

Curva D: HCl $1,0 \times 10^{-4}$ M;

Curva E: HClO_4 $1,0 \times 10^{-2}$ M e

Curva F: HCl $1,0 \times 10^{-2}$ M.

processo de troca é monitorado experimentalmente através de uma separação física ou química das espécies envolvidas na troca, seguida por técnicas de contagem convencionais. Desta forma, mede-se a extensão da redistribuição isotópica em função do tempo.

A descrição matemática equacionando a extensão da troca com o tempo foi elaborada pela primeira vez por McKay³⁸.

2.2 - Descrição Matemática da Troca Isotópica

A seguir é fornecido um resumo da descrição matemática da "troca isotópica pura" em função do tempo conforme McKay³⁸. Nesta dedução é introduzida a idéia de compartimento de materiais que podem ser entendidos, por exemplo, como diferentes regiões físicas (fases) do sistema ou como diferentes estados químicos.

Compartimento A		Compartimento B
Quantidade Q_A	FLUXO R	Quantidade Q_B
$f_A Q_A$ - marcado	$f_A R$ marcado $(1-f_A) R$ não marcado	$f_B Q_B$ - marcado
	FLUXO R	
$(1-f_A) Q_A$ - não marcado	$f_B R$ marcado $(1-f_B) R$ não marcado	$(1-f_B) Q_B$ - não marcado

R - quantidade de material que é trocado entre os compartimentos A e B na unidade de tempo. Representa a velocidade em moles/litro x segundo.

f_A - é a probabilidade de que o material transferido de A para B seja radioativo.

f_B - é a probabilidade de que o material transferido de B para A seja radioativo.

No tempo dt , a quantidade de material marcado do compartimento A sofre uma variação $d(f_A Q_A)$, dada por:

$$d(f_A Q_A) = -f_A R dt + f_B R dt \quad (I.9)$$

Analogamente:

$$d(f_B Q_B) = -f_B R dt + f_A R dt \quad (I.10)$$

Subtraindo (I.10) de (I.9) e rearranjando, obtemos:

$$\frac{d(f_A - f_B)}{(f_A - f_B)} = -R(1/Q_A + 1/Q_B) dt \quad (I.11)$$

Considerando-se que a quantidade de material radioativo é constante:

$$Q = f_A Q_A + f_B Q_B = f_A^e Q_A + f_B^e Q_B \quad (I.12)$$

onde o índice "e" refere-se à condição de equilíbrio. E, considerando-se que no equilíbrio:

$$f_A^e = f_B^e = \frac{Q}{Q_A + Q_B} \quad (I.13)$$

De (I.12) e (I.13), pode-se obter:

$$f_A - f_B = (f_A - f_A^e) (1 + Q_A/Q_B) \quad (I.14)$$

Substituindo-se (I.14) em (I.11):

$$\frac{d(f_A - f_A^e)}{(f_A - f_A^e)} = -R(1/Q_A + 1/Q_B) dt \quad (I.15)$$

Integrando a equação (I.15), obtém-se:

$$\ln \left| \frac{f_A - f_A^e}{f_A^o - f_A^e} \right| = - R(1/Q_A + 1/Q_B)t, \quad (\text{I.16})$$

onde o índice "o" refere-se ao tempo zero de reação.

Lembrando que:

$$f_A Q_A = \text{nº moles A radioativo} \quad (\text{I.17})$$

$$Q = \text{nº moles A mais B radioativo} \quad (\text{I.18})$$

$$\frac{f_A Q_A}{Q} = x_A \quad (\text{I.19})$$

Podemos escrever a equação (I.16) como:

$$\ln \left| \frac{x_A - x_A^e}{x_A^o - x_A^e} \right| = - R \left| \frac{(Q_A + Q_B)}{(Q_A Q_B)} \right| t \quad (\text{I.20})$$

A equação (I.20) é conhecida como a "Equação de McKay".

Num sistema de composição e temperatura fixas, R será constante. Na prática R é usualmente determinado a partir do coeficiente angular do gráfico de $\log (1 - F)$ versus tempo, onde F é $\frac{x_A^o - x_A}{x_A^o - x_A^e}$.

2.3 - Aplicações do Estudo de Processos de Troca Isotópica

A fim de se obter informações sobre o mecanismo através do qual a troca ocorre, R precisa ser estudado como uma função da concentração das espécies envolvidas.

As revisões bibliográficas de Wahl e Bonner (1951)⁵⁵ e

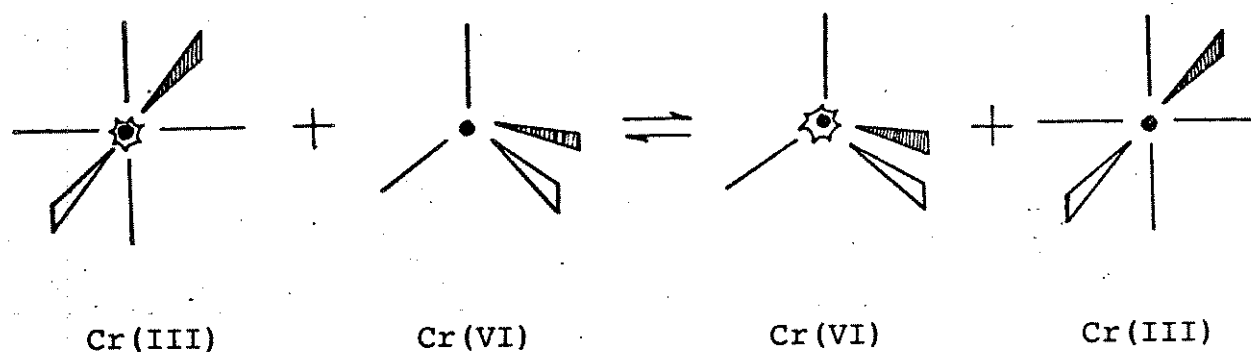
de Johnston (1977)³⁰ discutem aplicações de processos de troca isotópica no estudo da cinética de diversas reações. Nestas revisões, alguns trabalhos são descritos em detalhe para ressaltar como a reação de troca isotópica pode ser usada para a determinação da velocidade de outras reações, na determinação de áreas superficiais e também na elaboração de mecanismos de reações. São discutidos também os possíveis mecanismos para cada tipo de reação de troca isotópica.

Johnston³⁰ e Hafssinsky²⁶ exemplificam em detalhes a aplicação da equação de McKay (Eq. I.20 da seção 2.2).

3 - A Reação de Troca Isotópica no Sistema Cr(III)/Cr(VI)

3.1 - Descrição Microscópica

A reação de troca no sistema Cr(III)/Cr(VI) implica na seguinte transformação microscópica.



Deve ser observado que o Cr(III) e Cr(VI) diferem no número de coordenação, respectivamente, 6 e 4 ; na estrutura, respectivamente, octaédrica e tetraédrica, e no estado de oxidação, respectivamente, +3 e +6.

Esta reação só pode ser averiguada experimentalmente usando-se um traçador radioativo de Cr.

3.2 - Descrição Macroscópica

Na Figura I.3 são fornecidos alguns exemplos do que é esperado quando só ocorre a reação de troca, em sistemas contendo espécies de Cr na forma III e/ou VI, na presença de ^{51}Cr , inicialmente na forma III ou VI. É importante salientar que a quantidade de ^{51}Cr é muito pequena, e bem menor, da ordem de 10.000 vezes ou mais, do que a quantidade de Cr não marcada. Desta forma, considerar-se-á nestes exemplos que $|^{51}\text{Cr(III)}| + |^{51}\text{Cr(VI)}|$ é desprezível comparada à $|\text{Cr(III)}| + |\text{Cr(VI)}|$, de modo que as condições de equilíbrio são definidas pelas concentrações das espécies não marcadas.

Deve ser observado que, no equilíbrio, quando só ocorre troca, a distribuição de ^{51}Cr entre as espécies III e VI será igual à distribuição das espécies III e VI não marcadas.

3.3 - Descrição Matemática

A equação de McKay (Eq. I.20 da seção 2.2) é usada para a descrição do sistema. Os termos desta equação para o sistema Cr(III)/Cr(VI), quando a reação de troca é estudada a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$ podem ser escritos como:

$$X_A = \frac{|^{51}\text{Cr(VI)}|}{|^{51}\text{Cr(VI)}| + |^{51}\text{Cr(III)}|} \quad (\text{I.21})$$

e na equação (I.20), pode ser escrito:

$$\left| \frac{X_A - X_A^e}{X_A^o - X_A^e} \right| = |1 - F(\text{VI})| \quad (\text{I.22})$$

índices "o" e "e" da Equação de McKay (Eq. I.20 da seção 2.2) referem-se ao tempo zero de reação e ao equilíbrio, respectivamente.

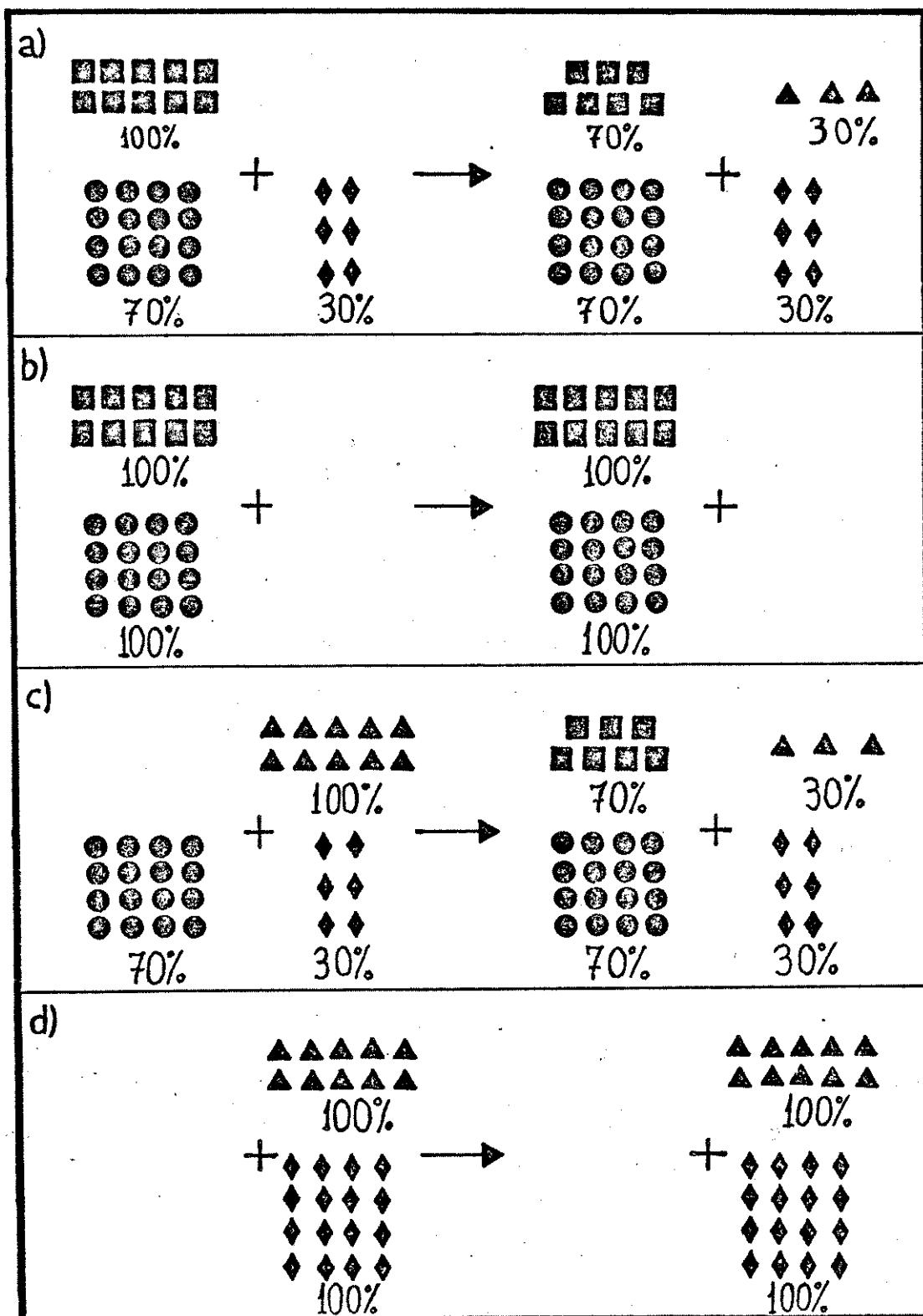


Figura I.3 - Distribuição de ^{51}Cr entre espécies III e VI em sistemas contendo espécies III e/ou VI não marcadas, quando só ocorre a reação de troca.

● Cr(III); ◆ Cr(VI); ■ ^{51}Cr (III) e ▲ ^{51}Cr (VI).

R é a velocidade da reação de troca em moles . $l^{-1} . s^{-1}$ ou número de moles . l^{-1} de $^{51}\text{Cr(VI)}$ que passa para $^{51}\text{Cr(III)}$ em um segundo.

t é o tempo em segundos.

Q_A é a concentração total de Cr(VI) (inativo mais ativo), em mol . l^{-1} . Quando $|\text{Cr(VI)}|$ é muito maior que $|^{51}\text{Cr(VI)}|$, pode-se escrever $Q_A \approx |\text{Cr(VI)}|$.

Q_B é a concentração total de Cr(III) (inativo mais ativo), em mol . l^{-1} . Quando $|\text{Cr(III)}|$ é muito maior que $|^{51}\text{Cr(III)}|$, pode-se escrever $Q_B \approx |\text{Cr(III)}|$.

Quando a troca isotópica no sistema Cr(III)/Cr(VI) é estudada a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$, a equação de McKay (Eq. I.20 da seção 2.2) é escrita como:

$$\ln \left| \frac{x_B - x_B^e}{x_B^o - x_B^e} \right| = - R \left[\frac{Q_A + Q_B}{Q_A \cdot Q_B} \right] t \quad (\text{I.23})$$

onde,

$$x_B = \frac{|^{51}\text{Cr(III)}|}{|^{51}\text{Cr(III)}| + |^{51}\text{Cr(VI)}|} \quad (\text{I.24})$$

e na equação (I.24), pode ser escrito:

$$\left| \frac{x_B - x_B^e}{x_B^o - x_B^e} \right| = |1 - F(\text{III})| \quad (\text{I.25})$$

R é a velocidade da reação de troca em moles . $l^{-1} . s^{-1}$ ou o número de moles . l^{-1} de $^{51}\text{Cr(III)}$ que passa para $^{51}\text{Cr(VI)}$ em um segundo.

Os demais termos permanecem com as definições já mencionadas.

3.4 - A Reação de Troca Isotópica em Sistemas Não Estáveis

Diversos pesquisadores estudaram a reação de troca onde a concentração de uma ou mesmo das duas espécies envolvidas se alteram em virtude de reações secundárias ocorrendo simultaneamente com a troca.

Koskoski *et al.*³⁴ estudaram a troca entre íons Br^- livres e ácido alfa-bromopropiônico em soluções aquosas. Neste sistema, o ácido alfa-bromopropiônico também é hidrolisado resultando em um álcool e Br^- livre. Examinando o sistema, Koskoski *et al.*³⁴ observaram que, para tempos menores que 60 minutos, a reação de troca é a mais importante e empregaram dados de cinética em tempos menores que este para determinar a velocidade de troca (R).

Luehr *et al.*³⁶ desenvolveram equações matemáticas descrevendo tais sistemas.

Kenney e Johnston³¹ modificaram um pouco as equações de Luehr *et al.*³⁶ e as aplicaram para estudo da troca de Cl^- entre HCl e ácido cloroacético em soluções aquosas, onde o ácido cloroacético também reage com água para fornecer HCl e ácido acético.

Johnston³⁰, em seu trabalho de revisão sobre a troca isotópica, descreve estes sistemas sob a denominação "Isotopic Exchange in Nonstatic Systems". Ele cita, por exemplo, a reação de troca $\text{Fe}^{3+} - \text{Fe}^{2+}$ durante a oxidação do Fe^{2+} a Fe^{3+} .

4 - Métodos de Análise para Especificação de Cr(III) e Cr(VI)

As reações de troca são detectáveis apenas com a presença de traçadores isotópicos³⁰. O uso de traçadores isotópicos radioativos torna-se extremamente conveniente do ponto de vista analítico, uma vez que as espécies envolvidas, depois de terem sido separadas por métodos físicos ou químicos, podem ser quantificadas através de técnicas convencionais de contagem de radioatividade. Tal procedimento apresenta as seguintes vantagens¹⁸:

(a) radiotraçadores são fáceis de detectar e medir, podendo-se atingir altas sensibilidades com boa precisão;

(b) a radioatividade é independente de pressão, temperatura e estados químicos ou físicos;

(c) radiotraçadores não afetam o sistema e podem ser usados freqüentemente em técnicas não destrutivas;

(d) se o traçador é radioquimicamente "puro" não ocorrem interferências por outros elementos, como é comum em análises químicas.

Em seu trabalho, Ackerhalt¹ discute as técnicas que empregam a detecção por radioatividade, de uso corrente na separação e análise de Cr(III) (monômero, dímero e polímero) e Cr(VI). Parte de seu trabalho é dedicada a estabelecer as condições experimentais necessárias para se obter reprodutibilidade e exatidão no método de cromato de chumbo. Trabalho posterior de Nascimento⁴² investiga alguns fenômenos envolvidos na precipitação do cromato de chumbo. O método de análise por resina de troca iônica também é largamente utilizado na separação e análise de Cr(III) e Cr(VI). Collins *et al.*¹⁹ empregaram resina trocadora de cátions (AG 50WX8) para determinação de Cr(VI) e das diversas espécies de Cr(III)

(monômero, dímero, trímero e demais polímeros). Os resultados obtidos foram conferidos pelo método da precipitação do cromato de chumbo. Bonato¹⁴ trabalhou no desenvolvimento de métodos cromatográficos para a separação de espécies hidrolíticas de Cr(III) empregando detecção radiométrica e espectrofotometria UV/Vis. Alguns métodos incluíram também a determinação de Cr(VI). Collins *et al.*²⁰ também estudaram a redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ em contato com resinas trocadoras de cátions para determinar condições de análises que não introduzissem alterações no Cr(VI). Collins *et al.*²³ usaram a resina trocadora de cátions AG 50WX4, na forma Na^+ , para separar Cr(VI), Cr(III) (monômero, dímero, trímero e tetrâmero), bem como espécies de Cr(III) complexadas por 1 ou 2 cloros. Neste trabalho, os limites de detecção dos diversos métodos de detecção passíveis de serem usados (radiométrico, espectrofotométrico, etc.) foram discutidos. O uso de radiocromo é apontado como o de melhor limite de detecção. Todos os trabalhos citados trazem revisões bibliográficas sobre a especiação Cr(VI)/Cr(III).

Métodos não radiométricos podem ser usados para a determinação da concentração do Cr(VI). Como exemplo e fonte de referências, pode-se citar o trabalho de Andrade *et al.*⁶ que fez uso de FIA (Flow Injection Analysis) para a determinação de Cr(VI) e Cr(III).

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Estudando a troca de ^{51}Cr entre Cr(III) e Cr(VI), Muxart *et al.*⁴¹ restringiram suas investigações a soluções equimolares de Cr(III) e Cr(VI) em pH 3,0 (ácido sulfúrico) e não observaram troca apreciável em 120 minutos, à temperatura ambiente. Não foi feita menção quanto à concentração de cromo empregada nos experimentos.

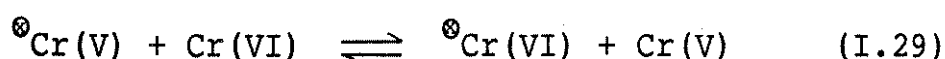
Em trabalho posterior, Menker e Garner³⁹ observaram 43% de troca em uma solução equimolar de Cr(III) e Cr(VI) ($|\text{Cr(III)}| = |\text{Cr(VI)}| = 0,010 \text{ M}$) em ácido perclórico 0,05 M mantida a 45°C por 1200 horas. Nas mesmas condições, a 25°C, apenas 3% de troca foi observada após 456 horas. Estes pesquisadores fizeram este estudo também em presença de agentes complexantes para o Cr(III) (SCN^- , CN^- , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$, Cl^- e CH_3COO^-). Para soluções equimolares de Cr(III) e Cr(VI) ($|\text{Cr(III)}| = |\text{Cr(VI)}| = 0,010 \text{ M}$), o Cr(III) complexado por CN^- , em meio ácido perclórico, pH 3-4, foi observado 71% de troca após 72 horas, a 25°C. Nestas condições provavelmente ocorrerem, além da reação de troca de ^{51}Cr entre Cr(III) e Cr(VI), reações de troca de ligantes, onde estão envolvidas muitas espécies.

Altman³ e Altman e King⁴ estudaram a troca entre Cr(III) e Cr(VI) em meio ácido perclórico a 94,8°C. A variedade de condições abrangida por seu trabalho, permitiu-lhes equacionar a velocidade da reação de troca, R, em termos das concentrações de Cr(III), Cr(VI) e H^+ :

$$R = |\text{Cr(OH)}_2|_6^{3+} |^{4/3} |\text{H}_2\text{CrO}_4|^{2/3} \left\{ \frac{k}{|\text{H}^+|^2} + k' \right\} \quad (\text{I.26})$$

Os valores de k e k' para soluções de força iônica 0,92 M foram determinados como $6,6 \times 10^{-7} \text{ moles.l}^{-1}.\text{seg}^{-1}$ e $1,4 \times 10^{-5} \text{ moles}^{-1}.\text{l}.\text{seg}^{-1}$, respectivamente.

O mecanismo da reação de troca proposto por Altman e King⁴, com base na equação de velocidade de troca, é composto pelas seguintes reações elementares:



A reação (I.27) ou a (I.28) é considerada como a etapa determinante da velocidade de troca e, através de uma delas, o processo de troca seria iniciado, sendo complementado através da reação (I.29). Esta reação seria um processo direto de "transferência de elétrons" e se esperaria que fosse rápida se o Cr(V), de forma semelhante ao Cr(VI), se constituísse por 4 átomos de oxigênio coordenados tetraedricamente ao Cr(V) central. Um possível mecanismo para o estabelecimento da concentração de equilíbrio do Cr(V) seria a reação (I.30) seguida pela reação (I.28). O equilíbrio descrito pela reação (I.30) seria rápido se, além da similaridade entre os números de coordenação do Cr(VI) e Cr(V), o Cr(IV) em solução aquosa, exibisse número de coordenação 6 em relação ao oxigênio, lembrando assim o Cr(III).

As soluções empregadas para estudo da troca foram preparadas cuidadosamente, utilizando-se soluções estoque filtradas e água bidestilada. Mesmo assim, a redução do Cr(VI) foi observada, conforme já discutido na seção 1.3 deste capítulo. Para contornar

esta situação, Altman³ preparou as soluções, com todos os reagentes, exceto o ^{51}Cr , analisou-as espectrofotometricamente e submeteu-as a aquecimento a $94,8^\circ\text{C}$ por 16 a 25 dias. Terminado este tempo, as soluções foram novamente analisadas e o ^{51}Cr adicionado, passando-se, então, aos experimentos de troca através de dois procedimentos. Em alguns experimentos alíquotas individuais da solução de reação foram seladas em tubos para serem imersas em banho e, em outros, uma solução contida num recipiente fechado foi amostrada de tempos em tempos.

O traçador de ^{51}Cr empregado foi preparado a partir de radiocromo obtido do Oak Ridge National Laboratory. O $^{51}\text{Cr(III)}$ e o $^{51}\text{Cr(VI)}$ nas amostras provenientes dos experimentos de troca foram separados por precipitação do cromato de chumbo, após ajuste do pH para 2,0 - 2,5. O $^{51}\text{Cr(III)}$ separado foi oxidado a $^{51}\text{Cr(VI)}$ e precipitado como PbCrO_4 em pH 2,0 - 2,5. As frações de Cr(III) e Cr(VI) foram obtidas na forma sólida, como PbCrO_4 , a fim de serem preparadas segundo o "arranjo Chimney" para contagem da radioatividade através de um tubo Geiger-Müller.

Devido ao sistema de detecção empregado e à baixa atividade específica do radiotraçador, que levou à necessidade de utilização de concentrações relativamente altas de Cr total (ativo + inativo) para se obter níveis aceitáveis de radioatividade, Altman³ não conseguiu obter valores confiáveis de velocidade de troca à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) .

III - OBJETIVOS DO TRABALHO

Dos trabalhos sobre troca entre Cr(III) e Cr(VI), os de Altman³ e Altman e King⁴ são os mais aprofundados e abrangentes. Da época dos trabalhos de Altman (1957) até o presente momento, novas técnicas possibilitaram a obtenção de radiocromo com maior atividade específica. Nesse intervalo de tempo também foram desenvolvidos melhores instrumentos para detecção e contagem de radioatividade. O emprego de cintiladores sólidos (como exemplo, cita-se o cristal de NaI dopado com Tálcio) como detectores, permitiu que fossem atingidas eficiências de contagem da ordem de 40% enquanto o detector-contador Geiger-Müller, na melhor das hipóteses, pode atingir uma eficiência de 10%. Os cristais de cintiladores sólidos podem ser empregados na fabricação de detectores do "tipo poço", adequados para contagem da radioatividade de amostras líquidas com alta precisão. Em virtude de sua própria natureza, o detector Geiger-Müller não permite este tipo de arranjo, sendo mais adequado para amostras sólidas. Uma vez que as contagens no detector Geiger-Müller são influenciadas pela disposição da amostra em relação ao detector e também pela distribuição das partículas na amostra, elas são bem menos reprodutíveis. Mais importante ainda foi o desenvolvimento da qualidade de componentes eletrônicos, fotomultiplicadoras, amplificadores e analisadores de altura de pulso, o que possibilitou a obtenção de dados de maior confiabilidade e alta reprodutibilidade, além de permitir o ajuste do aparelho para detecção e quantificação de radioatividade de uma determinada energia, abrindo campo para análises qualitativas e eliminando interferências na quantificação de um determinado elemento radioativo, emissor de raios γ .

Por volta de 1970, Ackerhalt^{1, 2} reinvestigou o método

da precipitação do cromato de chumbo para a separação de Cr(III) e Cr(VI) e observou que o uso de valores inadequados de pH, durante o tratamento da amostra ou na precipitação do cromato de chumbo, podem levar a sérios erros na análise.

Diante do exposto surgiu a necessidade de reinvestigar o processo de troca de ^{51}Cr entre as formas Cr(III) e Cr(VI) em meio aquoso. Esta é a idéia deste trabalho, cujos objetivos constituem-se em:

(1) Confirmar a ocorrência da troca à baixas concentrações das espécies Cr(III) e Cr(VI).

(2) Caso seja observada a troca à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI), determinar a sua velocidade.

(3) Averiguar a ocorrência simultânea de outras reações que alterem as concentrações das espécies envolvidas na troca, e em caso afirmativo, corrigir de maneira adequada os valores de troca.

(4) Obter, à título de comparação, pelo menos um valor de velocidade de troca na região de concentração estudada por Altman³ e Altman e King⁴.

Para análise das amostras provenientes dos experimentos de troca optou-se, no presente trabalho, pelo método da precipitação do cromato de chumbo com as modificações introduzidas por Ackerhalt^{1, 2}. Alguns aspectos importantes do método serão discutidos na parte experimental. Apesar de ele não permitir a especificação das diferentes espécies de Cr(III), sabe-se que ele não introduz erros nas análises devido à troca durante a separação. Os métodos de separação por resina de troca iônica necessitariam de algumas adaptações para poderem ser aplicados às amostras provenien

tes do estudo da reação de troca. Além disto, o uso do método da precipitação do cromato de chumbo permite uma melhor comparação com os estudos de Altman³ e Altman e King⁴.

IV - DESENVOLVIMENTO EXPERIMENTAL

1 - Instrumental

- 1.1 - Balança Analítica Sartorius, Werke GmbH - Göttingen, sensibilidade: 0,00001 g.
- 1.2 - Banho Termostatizado Haake, modelo NB 22, acoplado a Reostato Jumo D.B.P. (Tolerância: +1%, Nr 106), aferido com termômetros para Ultra termostato - sensibilidade: 0,1°C.
- 1.3 - Centrífuga Budapesti, Vegyipari Gepgyar, Modelo LS / - 4511 /207.
- 1.4 - pHmetro Analógico - Modelo E 512, Metrohm Herisau, usado com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de calomelano.
pHmetro Digital - Modelo B375, Micronal S/A. - Aparelhos de Precisão, usado com eletrodo de vidro combinado com eletrodo de prata/cloreto de prata.
- 1.5 - Sistema Monocanal Modular para contagem de atividade dos radionuclídeos, composto pelos seguintes módulos:
 - Detector de cintilação sólido formado por um cristal de NaI(Tl) de dimensões 2" x 2", tipo "poço", da Bicron Corporation, Modelo MW 2/2, com blindagem de chumbo.
 - Pré-Amplificador EG & G Ortec - Modelo 113 - "input capacitance" 0-1000 pF.
 - Fonte de Alta Voltagem EG & G Ortec, Modelo 456.
 - Amplificador linear EG & G Ortec, Modelo 570.
 - Analisador Monocanal, Hewlett Packard, Modelo 5583A.

- Contador e Marcador de tempo digital EG & G Ortec; Modelo 871.
- BIN e Fonte de alta voltagem Brasele Eletrônica S.A., Modelo SE 13-12.

2 - Reagentes, Materiais e Resinas de Troca Iônica

2.1 - Reagentes

Ácido clorídrico fumegante p.a., HCl, Merck

Ácido nítrico p.a., HNO₃, Aldrich

Ácido perclórico p.a. ACS, HClO₄, Mallinckrodt

Ácido sulfúrico p.a. ACS, H₂SO₄, Synth

Amido solúvel, May & Baker-Laboratory Chemicals

Bicarbonato de sódio p.a. ACS, NaHCO₃, Fisher Scientific Company

Bromato de potássio p.a. ACS, KBrO₃, Allied Chemical Speciality - Chemical Division

Carbonato de sódio p.a., Na₂CO₃.10H₂O, Riedel & Haën A.G.

Carbonato de sódio anidro p.a. ACS, Na₂CO₃, Ecibra - Equipamentos Científicos do Brasil S.A.

Dicromato de potássio p.a., K₂Cr₂O₇, Riedel & Haën A.G.

Dicromato de sódio p.a., Na₂Cr₂O₇.2 H₂O, Carlo Erba

Hidróxido de sódio p.a. ACS, NaOH, Carlo Erba

Iodeto de potássio p.a., KI, Merck

Negro de platina, Aldrich

Nitrato de chumbo p.a., Pb(NO₃)₂, Reanal

Nitrato de cromo (III) p.a., Cr(NO₃)₃.9 H₂O, Merck

Permanganato de potássio p.a. ACS, KMnO₄, Ecibra - Equipamentos Científicos do Brasil S.A.

Peróxido de hidrogênio p.a., H₂O₂ 9,8M; Merck.

Peróxido de hidrogênio p.a., H_2O_2 9,8M; B.D.H. Chemicals Ltd.
 Tiosulfato de sódio p.a., $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$; Montedison Farmacêutica - Carlo Erba

2.2 - Material Radioativo

Todo o material radioativo foi obtido da Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN - SP), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN (que o importa da DuPont New England Nuclear Corp., dos EEUU):

- a) $^{51}\text{CrCl}_3$ - Cloreto de $^{51}\text{Cromo(III)}$, em meio HCl, com carregador;
- b) $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ - Cromato de sódio - ^{51}Cr , não estéril, com carregador, em solução salina;
- c) $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ - Cromato de sódio - ^{51}Cr , estéril, com carregador, em solução salina.

2.3 - Materiais Utilizados para Purificação e Preparação das Soluções de ^{51}Cr de Alta Atividade Específica

a) Bêquer de vidro ou Teflon, volume de 5 a 10 ml, com interior em forma cônica, munido de um agitador magnético recoberto com Teflon;

b) Filtros da Millipore Corporation:

- Millex SR; diâmetro dos poros de 0,5 μm ; membranas de Teflon, descartável, não estéril, resistente a solvente;

- Millex SR; diâmetro dos poros de 0,45 μm ; descartável, estéril, código JBR 6 100 31;

- Filtro SE 2P4 29 V4, tipo HV, com 3 mm de diâmetro (do

filtro) e diâmetro dos poros de 0,45 μm ; acoplável a seringa;

c) Resina trocadora de cátions AG 50WX8, tipo divinilbenzeno, forma hidrogênio, diâmetro real de partícula: 100-250 μm , capacidade: 5,1 meq/g (base seca) ou 1,7 meq/ml. Bio Rad Laboratories, Richmond, C.A., USA.

3 - Soluções

3.1 - Generalidades

Todas as soluções foram preparadas com água deionizada (Sistema Nanopure da Barnstead). Os materiais de vidro, como pipetas, balões volumétricos, etc., foram lavados com solução alcoólica 2 M em hidróxido de potássio, enxaguados, lavados com detergente, enxaguados com água não purificada até não mais se observar a presença de espuma e depois, então, enxaguados com água destilada e, subsequentemente, com água deionizada. As pipetas volumétricas utilizadas foram secas através de vácuo e, posteriormente, enxaguadas três vezes com pequenas porções da solução ou reagente a ser pipetado.

3.2 - Soluções para Tratamento da Resina de Troca Iônica

3.2.1 - Solução 1,0 M em NaOH ⁹

3.2.2 - Solução 1,1 M em HCl ⁵⁴

3.2.3 - Solução 4,0 M em HClO_4 ⁴⁰

3.2.4 - Solução 1,0 M em HClO_4 ⁴⁰

3.2.5 - Solução 0,10 M em HClO_4 ⁴⁰

3.2.6 - Solução padrão 0,1000 M em Cr(VI). Preparada a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, correspondente a solução do item 3.3.1, deste capítulo.

3.3 - Soluções Empregadas para a Determinação de Cr(VI) e Cr(III) pelo Método da Precipitação do Cromato de Chumbo

3.3.1 - Solução padrão 0,1000 M em Cr(VI). Preparada a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, tomando-se os devidos cuidados para se obter uma solução padrão¹⁰.

3.3.2 - Solução de dissolução: solução aproximadamente 0,01 M em Cr_n (III), com pH ajustado para $0,5 \pm 0,1$ através da adição de ácido nítrico.

O procedimento utilizado para a preparação desta solução será descrito a seguir, uma vez que a descrição da literatura² traz alguns erros de impressão.

Para preparação de 2 litros desta solução, pesaram-se, num béquer pequeno, previamente limpo e seco, 8,0030 g de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$. Transferiu-se, quantitativamente, para um balão de 3 bocas, com capacidade de 1000 ml, diluindo-se à aproximadamente 500 ml com água deionizada. Uma boca do balão foi fechada com uma rolha de vidro esmerilhado; à boca central conectou-se um condensador de bola, em cuja camisa deixou-se passar água corrente, e na outra, conectou-se um termômetro.

O balão foi aquecido através de uma manta conectada a um reostato para controle de temperatura. O reostato foi ajustado para que a mistura permanecesse em ebulição, sem contudo ultrapassar a temperatura 100°C, temperatura esta, a partir da qual o

$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9 \text{H}_2\text{O}$, começa a se decompor.

O sistema foi mantido em ebulição por 6 horas. Ao final deste tempo, o interior do condensador, o termômetro e a rolha foram lavados com água deionizada, para arrastar possíveis traços de Cr(III) para o interior do balão. A solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 2 l, onde lhe foram adicionados 49,5 ml de HNO_3 concentrado. A solução foi diluída à aproximadamente 1900 ml com água deionizada. O pH foi ajustado para um valor próximo a 0,5, adicionando-se mais HNO_3 , caso necessário. Diluiu-se à marca com água deionizada e procedeu-se à nova leitura do pH para confirmar se este estava na faixa de $0,5 \pm 0,1$.

3.3.3 - Solução de precipitação: solução saturada em $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$. Preparada segundo Ackerhalt *et al.*²

3.3.4 - Solução de lavagem: solução aproximadamente 0,06 M em chumbo ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), com pH ajustado para 0,5 através da adição de ácido nítrico. Preparada segundo Ackerhalt *et al.*²

3.4 - Soluções para Preparação e Purificação das Soluções de ^{51}Cr de Alta Atividade Específica

3.4.1 - Solução 1,0 M em HClO_4 ⁹

3.4.2 - Solução 0,10 M em HClO_4 ⁴⁰

3.4.3 - Solução 1,0 M em NaOH ⁹

3.4.4 - Solução 0,10 M em NaOH ⁹

3.4.5 - Solução 0,010 M em NaOH ⁹

3.4.6 - Solução padrão 0,1000 M em Cr(VI). Preparada a partir de $K_2Cr_2O_7$, correspondente a solução do item 3.3.1 deste capítulo.

3.4.7 - Solução 0,05000 M em Cr(VI). Obtida pela diluição da solução 0,2422 M em Cr(VI) (item 3.5.2 deste capítulo), que por sua vez foi preparada através de $Na_2Cr_2O_7$ e padronizada.

3.4.8 - Solução 1%(V/V) em H_2O_2

Esta solução foi preparada sempre na hora da utilização, segundo os procedimentos descritos em literatura⁹.

3.4.9 - Cromo-51 (^{51}Cr)

3.5 - Soluções Empregadas para os Estudos do Processo de Troca entre Cr(VI) e Cr(III)

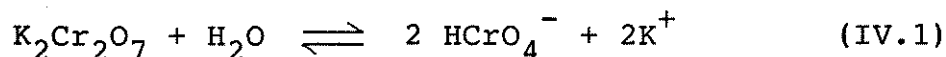
3.5.1 - Solução padrão 0,1000 M em Cr(VI). Preparada a partir de $K_2Cr_2O_7$, ver item 3.3.1 deste capítulo.

3.5.2 - Solução 0,2422 M em Cr(VI). Preparada a partir de $Na_2Cr_2O_7$ e padronizada pelo método iodométrico segundo Baccan *et al.*¹⁰. As soluções empregadas para esta padronização também foram preparadas segundo procedimento descrito por Baccan *et al.*¹⁰.

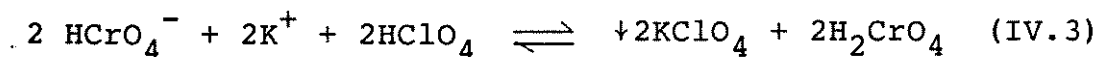
3.5.3 - Solução 0,09994 M em Cr(III) e 0,20 M em $HClO_4$. O Cr(III) encontra-se nesta solução sob a forma de $Cr(ClO_4)_3$. Esta solução foi padronizada quanto ao teor de Cr(III) pelo Método da Precipitação do Cromato de Chumbo a partir de uma solução homogênea, segundo descrição de Baccan *et al.*¹⁰. As

soluções empregadas na padronização foram preparadas segundo Vogel⁵⁴. O procedimento para preparação desta solução é fornecido a seguir, em virtude de diferir dos procedimentos já descritos em literatura.

Triturou-se, num almofariz limpo e seco, uma massa de aproximadamente 15,0 g de $K_2Cr_2O_7$ p.a.. Transferiu-se o sal para um pesafiltro e secou-se a 118°C, por 4 horas. Resfriou-se em dessecador. Pesaram-se 14,7097 g de $K_2Cr_2O_7$ e transferiram-se quantitativamente, com o mínimo de água deionizada possível, para um bēquer de 1000 ml. O equilíbrio químico estabelecido com a dissolução do dicromato de potássio em água é descrito pelas equações (IV.1) e (IV.2):

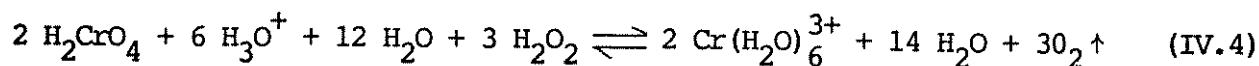


Esta solução foi acidificada com 80,0 ml de solução aquosa 7,5 M em $HClO_4$. Com a adição de $HClO_4$ é estabelecido o equilíbrio descrito pela equação (IV.3).



O $KClO_4$, cuja solubilidade é de 0,75 g em 100 g de água a 0°C e 21,8 g em 100 g de água a 100°C⁴⁰, precipitou. Este sal é branco, mas devido à coprecipitação de cromato ficou ligeiramente amarelado.

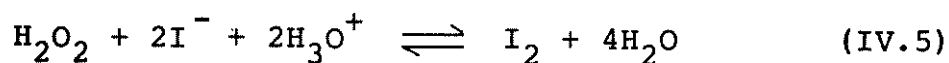
A solução foi resfriada em banho de gelo, quando foi feita a adição lenta de 40,0 ml de H_2O_2 9,8 M. Nesta etapa, tem-se a seguinte reação:



O resfriamento da solução e a adição lenta de H_2O_2 visam minimizar a polimerização do $\text{Cr}(\text{III})$ formado.

A solução, com a adição de H_2O_2 , torna-se de coloração violeta, correspondente à espécie monomérica $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. A reação (IV.4) indica que 1 mol de $\text{Cr}(\text{VI})$ reagiu com 1,5 moles de H_2O_2 formando 1,5 moles de O_2 , além de que para cada mol de $\text{Cr}(\text{VI})$, 5 moles de H^+ (do HClO_4) foram consumidos. Parte do oxigênio e do excesso de H_2O_2 foram removidos pelo borbulhamento de N_2 através da solução, por um período de 3 horas, durante o qual se manteve o sistema sob agitação constante. Em seguida, a solução foi novamente resfriada num banho de gelo, para diminuição da solubilidade do KClO_4 , e efetuou-se uma filtração a vácuo, usando-se papel de filtro de porosidade média. O KClO_4 obtido apresentava uma coloração amarela, provavelmente devido à inclusão de traços de $\text{Cr}(\text{VI})$ no precipitado. Após a filtração uma pequena quantidade de negro de platina foi adicionada à solução para aumentar a velocidade da oxidação do excesso de H_2O_2 e da remoção de resíduos de O_2 . A solução foi mantida em contato com negro de platina, sob agitação constante, por 17 horas, e após este período, foram feitos 2 testes para confirmar a eliminação completa de H_2O_2 :

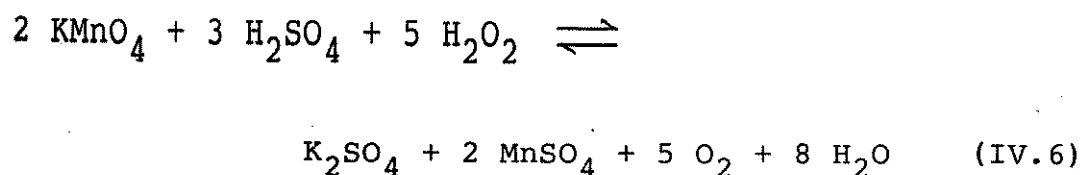
1º) À uma alíquota de solução foi adicionada uma pequena quantidade de iodeto de potássio que reage com possíveis resíduos de peróxido de hidrogênio formando I_2 , que confere à superfície dos cristais de KI uma coloração castanha:



A adição de amido a esta solução auxilia a percepção da

presença do peróxido, intensificando a coloração azul da solução de perclorato de cromo pela formação do complexo iodo-amido (de coloração azul).

2º) Preparou-se uma solução com uma pequena quantidade de KMnO_4 e algumas gotas de ácido sulfúrico, à qual se adicionaram algumas gotas de solução de Cr(III) . A presença de resíduos de H_2O_2 promove a descoloração da solução violeta de permanganato de potássio, através da reação:



Quando a presença de H_2O_2 não foi mais constatada, a solução foi filtrada para a remoção do negro de platina. Após a filtração, a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 1000 ml e diluída à marca com água deionizada.

3.5.4 - Solução padrão $1,000 \times 10^{-3}$ M em Cr(VI) . Preparada por diluição da solução padrão 0,1000 M em Cr(VI) - item 3.3.1, deste capítulo.

3.5.5 - Solução $9,994 \times 10^{-4}$ M em Cr(III) e $1,2 \times 10^{-2}$ M em HClO_4 . Preparada por diluição da solução 0,09994 M em Cr(III) e 0,20 M em HClO_4 do item 3.5.3 deste capítulo e da solução 0,10 M em HClO_4 .

3.5.6 - Solução 1,0 M em HClO_4^{40}

3.5.7 - Solução 0,10 M em HClO_4^{40}

3.5.8 - Solução $1,0 \times 10^{-2}$ M em HClO_4^{40}

3.5.9 - Solução 5,006 M em NaClO_4 . O procedimento para preparação desta solução é descrito a seguir:

Secaram-se aproximadamente 70 g de Na_2CO_3 a 240°C , por 3 horas. Transferiu-se para um dessecador, e deixou-se atingir a temperatura ambiente. Num béquer limpo e seco, pesou-se uma massa de 66,3224 g de Na_2CO_3 . Transferiu-se, quantitativamente com o mínimo de água possível (aproximadamente 80 ml) para um Erlenmeyer de 400 ml. Adicionaram-se lentamente, com uma bureta, 102,9 ml de HClO_4 p.a.. A adição foi controlada de forma a atingir um pH de valor 7,0. Para aumentar a velocidade de reação, a mistura foi aquecida, desta forma, o CO_2 formado foi sendo liberado. Após o término da adição do ácido, quando o pH da solução estava com o valor de 7,0, a solução foi transferida quantitativamente para um balão volumétrico de 250,0 ml. Diluiu-se à marca com água deionizada.

3.6 - Tratamento da Resina Trocadora de Cátions AG 50WX8, item 2.3.f deste Capítulo

A AG50W é uma resina trocadora de cátions fortemente ácida, composta de grupos de troca do tipo ácido sulfônico ($\text{OSO}_3^--\text{H}^+$) ligados ao retículo do polímero estireno - divinilbenzeno. O termo AG significa "Analytical Grade" e X8 indica que 8% das ligações cruzadas do divinilbenzeno foram incorporadas ao polímero antes da sua ligação com os grupos iônicos. A variação do tamanho das partículas do copolímero seco é de 100 a 200 Mesh (unidade padrão americana), significando que os diâmetros das partículas estão compreendidos na faixa de 0,147 (100 Mesh) a 0,075 (200 Mesh) mm. A fabricação da resina é feita pela Dow Chemicals e a purifi-
cação e distribuição da resina chamada AG é feita pela Bio Rad Laboratories^{5, 13}.

A resina trocadora de cátions foi submetida a um pré-tratamento químico modificado de Collins *et al.*¹⁹ e descrito por Andrade⁵. Este pré-tratamento tem por finalidade a eliminação de possíveis impurezas (agentes redutores) presentes na resina. Se a resina já tiver sido submetida a este pré-tratamento, pode-se submetê-la apenas ao recondicionamento descrito a seguir: lavam-se aproximadamente 60 g da resina recuperada por 3 vezes com água deionizada. Em seguida, a resina é tratada com 612 ml de HClO_4 1N por quinze minutos, sob agitação constante. A solução de HClO_4 é removida por decantação e a resina lavada com água deionizada até pH 5 a 6. Acrescentam-se 612 ml de NaOH 1N e deixam-se em contacto com a resina, sob agitação constante, por 15 minutos. Remove-se esta solução por decantação e lava-se a resina com água deionizada até pH 8 a 9. Repete-se, então, o tratamento com 612 ml de HClO_4 1N, por 15 minutos, sob agitação constante. Após a remoção desta solução por decantação, a resina é lavada com água deionizada até que o pH do sobrenadante sendo retirado atinja o valor de 4.

A resina assim recondicionada deve ser armazenada em geladeira com o dobro de seu volume de água deionizada.

4 - Determinação da Radioatividade

4.1 - Generalidades

Neste trabalho utilizou-se apenas o radionuclídeo ^{51}Cr em alta pureza radioisotópica e radionuclídica. Uma vez que seu decaimento envolve a emissão de fótons gama de 0,320 MeV^{5, 46}, o ^{51}Cr pode ser determinado por espectrometria de radiação gama.

O princípio de funcionamento deste tipo de aparelho é

amplamente descrito na literatura^{37, 44, 46} e se baseia na medi-
da de radiação gama emitida pelo decaimento do radioisótopo.

Em nosso trabalho, estas análises foram feitas em um espectrômetro de cintilação sólido monocanal composto dos módulos descritos na seção 1.5 deste capítulo. Os espectrômetros monoca-
nais trabalham somente em uma região do espectro e possuem apenas um contador.

O espectro gama diferencial, que é o tipo mais comum de espectro que pode ser obtido neste aparelho, consta de um gráfico de velocidade de contagem (ordenada) versus voltagem (abscissa). A velocidade de contagem, dada em contagem por minutos (cpm), infor-
ma a respeito da quantidade de radioisótopos, enquanto a voltagem fornece informações a respeito da energia do fóton, podendo, por-
tanto, com a devida calibração, fornecer a identidade do radioisó-
topo.

Uma vez que a pureza e a identidade do radioisótopo são conhecidas, a utilização do espectrômetro fica resumida às análi-
ses quantitativas. O espectro gama do ^{51}Cr é obtido e a partir de
le determinam-se as condições a serem adotadas em trabalho de ro-
tina para determinações deste radioisótopo.

4.2 - Condições para Contagem de ^{51}Cr

Para otimização dos parâmetros do Sistema Monocanal Mo-
dular (partes integrantes descritas no item 1.5 deste capítulo) usados nas análises de ^{51}Cr , obteve-se o espectro de pulsos do detector NaI(Tl), disponível no laboratório, segundo o procedimen-
to abaixo:

- O Sistema Monocanal foi ajustado segundo as condições da Tabela IV.1. Para maior visualização, são fornecidos um diagra

Tabela IV.1 - Condições do aparelho para obtenção da curva de velocidade de contagem versus voltagem para ^{51}Cr .

Parte Aparelho	Variável	Condição Ajustada
Pré Amplificador	"Input capacitance"	100 pF
Fonte de Alta Voltagem	Voltagem	900,0 V
Amplificador	Ganho	ajuste fino 1,0
		ajuste grosso 200
	"Shaping time"	2 μsec
	"Base Line Restorer" (BLR)	em auto
	"Input"	em negative
Analisador Monocanal	"Seletor mode"	em ΔE
	"Discriminator A," ΔE	0,2000 V
	"Discriminator B," $E_{\min}$	em interno e variando de 0 a 10
	"Strobe"	em interno
Contador de tempo	Tempo de contagem	$0,3 \times 10^2$ seg

ma de blocos de um sistema de contagem de raios gama (Figura IV.1) e um esquema do Sistema Monocanal Modular (Figura IV.2).

- Uma amostra de 25 μ l de ^{51}Cr foi colocada num tubo de contagem e inserida no poço do cristal de cintilação.

- Para cobrir toda a escala de voltagem, escolheu-se uma janela fina (ΔE) correspondente a 2% da escala total (0 a 10V), portanto $\Delta E = 0,2000 \text{ V}$ (quando o "Discriminator A" está em ΔE , o valor indicado neste Discriminador deve ser multiplicado por 0,1 para fornecer o valor real).

- O discriminador de nível inferior, $E_{\min}$, foi colocado no seu valor mínimo. Procedeu-se a contagem por 30 segundos.

- Selecionaram-se outros valores para $E_{\min}$ procedendo-se à correspondente contagem de atividade para cada $E_{\min}$.

Os dados obtidos segundo este procedimento, quando colocados num gráfico de velocidade de Contagem, em cpm, versus Voltagem, fornecem o espectro de altura de pulsos para o ^{51}Cr (Figura IV.3).

Conforme pode ser observado pela Figura IV.3, nas condições do Aparelho descritas pela Tabela IV.1, o ^{51}Cr foi detectado na faixa de 3,000 a 5,000 V^{*1} . Para a determinação da atividade de amostras de ^{51}Cr , foram reproduzidas as condições da Tabela IV.1, apenas ajustando-se as do Analisador Monocanal para faixa de velocidade de contagem máxima (entre 3,000 e 5,000 V). Estas condições, que foram al

*1

A voltagem fornecida pela fonte de alta voltagem (em uma faixa de 0 a 1000 V) e o ganho no amplificador podem ser alterados de forma a fazer com que a máxima eficiência de contagem seja obtida para um valor de E de 3,20, proporcional à energia de 0,320 MeV do fóton Gama emitido pelo decaimento isotópico do ^{51}Cr . Desta forma, a escala da abscissa do espectro de altura de pulsos fica calibrada em unidades de energia.

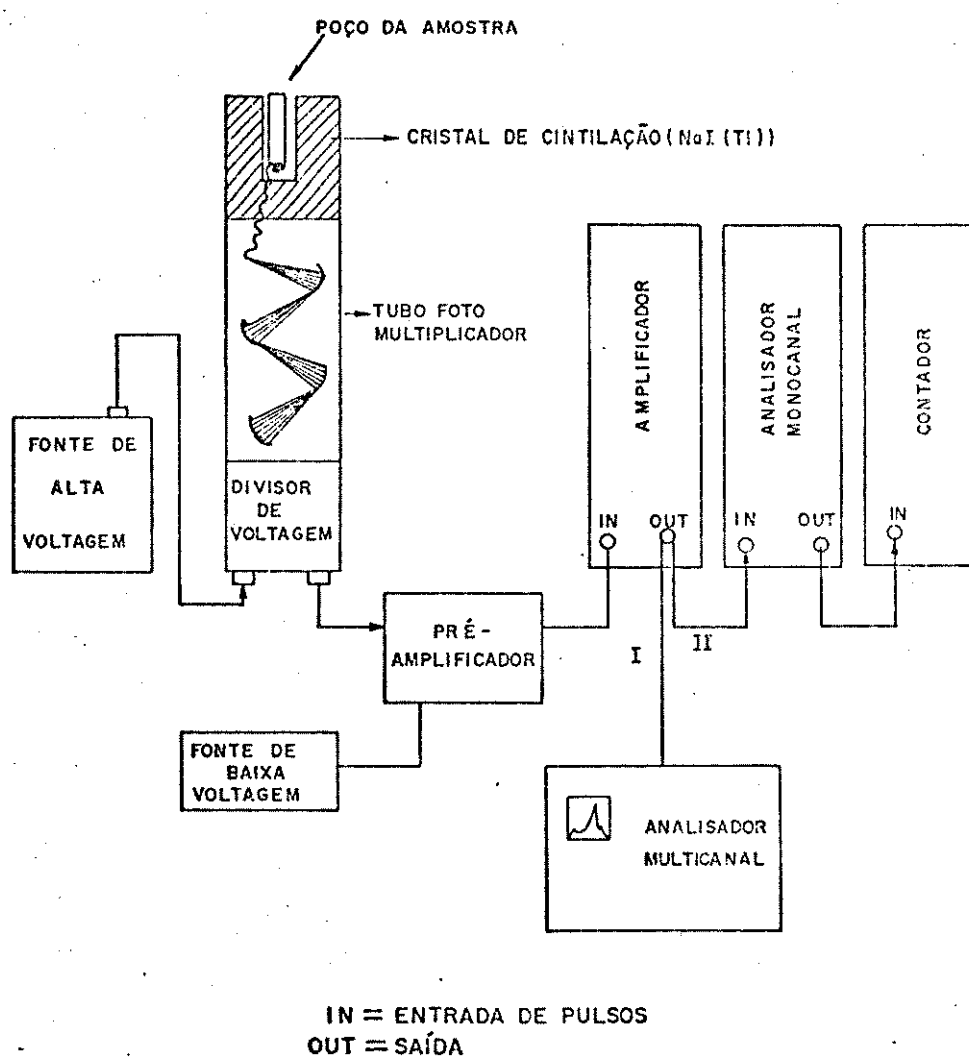


Figura IV.1 - Diagrama de blocos de um sistema de contagem de raios gama (Espectrômetro de cintilação sólido)⁴⁶.

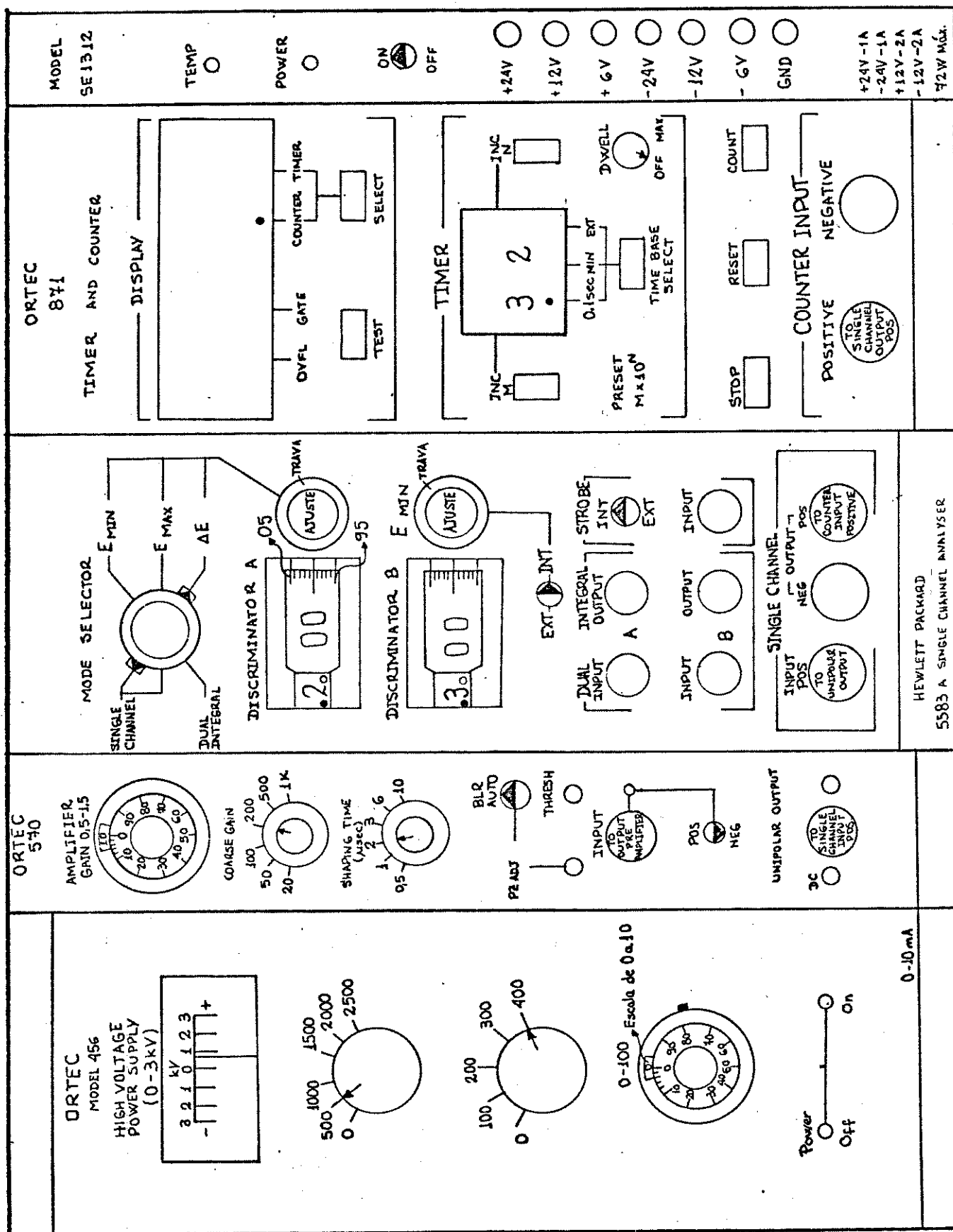


Figura IV.2 - Esquema do sistema de contagem de raios gama (Espectrômetro de Cintilação Sólido), constando de fonte de alta voltagem, amplificador linear, analisador monocanal, contador e marcador de tempo.

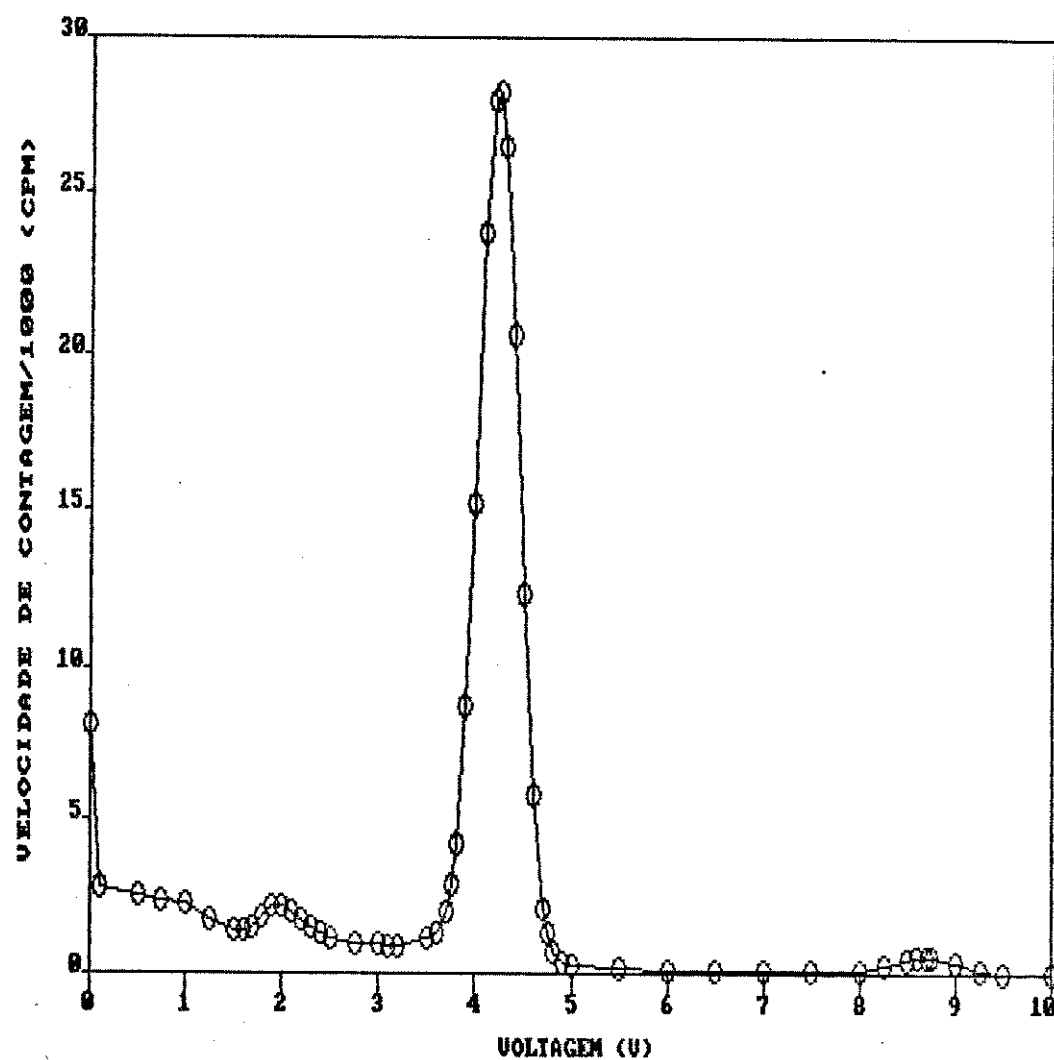


Figura IV.3 - Espectro de altura de pulsos para o ^{51}Cr (Velocidade de Contagem, em cpm, versus voltagem) obtido usando-se o detector de NaI(Tl) do laboratório.

teradas em relação à Tabela IV.1, são fornecidas na Tabela IV.2.

Assim, somente os pulsos com uma amplitude entre os limites inferior (3,000 V) e superior (5,000 V) foram contados. A contagem efetuada desta forma é chamada monocanal. O espectro obtido é diferencial.

Cada amostra foi tipicamente contada três vezes consecutivas. O tempo de contagem foi determinado pela atividade da amostra. Para cada contagem foi descontado o ruído de fundo (background).

A determinação do ruído de fundo foi feita através da média de diversas contagens, efetuadas com o poço vazio e em condições análogas às contagens da amostra (incluindo a proteção ou não do poço). Quando se determina a atividade de um número grande de amostras, devem ser feitas no mínimo três contagens para cálculo do ruído de fundo: uma antes de iniciar as contagens das amostras, outra ao final e uma ou mais intercaladas com as amostras. O tempo de contagem para a determinação do ruído de fundo, varia com o número de contagens efetuadas, mas quanto maior, melhor.

Cabe ressaltar que qualquer modificação nas condições da Tabela IV.2 ou no sistema de contagem (troca de cabos de voltagem, fotomultiplicadora, cristal de NaI (Tl), módulos do sistema, etc.) torna necessária a obtenção do novo espectro de altura de pulsos. Alterações imperceptíveis no cristal de NaI (Tl), desgaste da fotomultiplicadora e outros fatores não controláveis, podem provocar mudanças na faixa de voltagem para eficiência máxima de contagem; desta forma, é aconselhável conferir periodicamente se o espectro de altura de pulsos se mantém constante.

Tabela IV.2 - Condições do aparelho para a determinação da atividade de amostras de ^{51}Cr (só foram tabeladas aqui as condições que foram alteradas em relação a Tabela IV.1).

Parte do Aparelho	Variável	Condição Ajustada
Analizador Monocanal	"Seleto Mode"	
	"Discriminator A", E_{max}	$(5,000 \pm 0,005) \text{ V}$
	"Discriminator B", E_{min}	$(3,000 \pm 0,005) \text{ V}$
	"Strobe"	em interno
Contador de tempo	Tempo de contagem	variável

5 - Métodos de Análise

5.1 - Generalidades

Diversas técnicas analíticas têm sido utilizadas para a determinação de $^{51}\text{Cr(III)}$ e $^{51}\text{Cr(VI)}$ ¹. Inicialmente duas delas foram escolhidas para utilização neste trabalho:

a) Método da Precipitação do Cromato de Chumbo^{1, 2}.

b) Método da Resina Trocadora de Cátions.

O Método da Precipitação do Cromato de Chumbo permite apenas a determinação do conteúdo total de $^{51}\text{Cr(III)}$ e $^{51}\text{Cr(VI)}$, enquanto o método da Resina Trocadora de Cátions pode também permitir a determinação da distribuição do $^{51}\text{Cr(III)}$ entre as suas diferentes espécies (monoméricas, diméricas, etc.).

Para o presente trabalho, o método da Precipitação do Cromato de Chumbo, já bem estabelecido^{1, 2, 42} e rápido, mostrou-se suficiente e, portanto, foi o escolhido.

É essencial que o Método analítico não modifique as concentrações relativas das espécies $^{51}\text{Cr(III)}$ e $^{51}\text{Cr(VI)}$ presentes originalmente na amostra. Assim, apesar de o Método descrito por Ackerhalt^{1, 2} ter sido elaborado de forma a não inserir este tipo de erro, foram realizados alguns testes, descritos no item 5.3 deste capítulo, em condições que procuraram englobar aquelas das amostras dos experimentos de troca.

Os experimentos de Ackerhalt^{1, 2} indicaram que os fatores críticos do Método da Precipitação do Cromato de Chumbo são:

1) A influência que a "história" de pH à que a amostra é submetida, nos momentos que precedem a precipitação, exerce na separação $^{51}\text{Cr(III)}/^{51}\text{Cr(VI)}$.

2) A formação das espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ que podem ser "arrastadas" com o PbCrO_4 quando o pH da amostra é elevado à valores iguais ou acima de 1,0 durante a precipitação.

3) A dissolução ácida do PbCrO_4 que leva o Cr(VI) a se manter em solução quando o pH é muito baixo.

O fator 1 é diminuído colocando-se a amostra no pH de precipitação e imediatamente acrescentando-se o chumbo. É importante que a amostra seja colocada na solução de dissolução já homogeneizada com o Cr(VI) carregador. Se a amostra for misturada com a solução de Cr(VI) carregador, sem a solução de dissolução, será atingido um valor de pH alto, devido às características básicas da solução de Cr(VI) . Segundo Ackerhalt¹, estes altos valores de pH levariam à formação de espécies de Cr(III) passíveis de "arraste" pelo PbCrO_4 . A velocidade de formação das espécies de Cr(III) não "arrastáveis" pelo PbCrO_4 , a partir das espécies de Cr(III) "arrastáveis" pelo PbCrO_4 , seria muito baixa, de forma que só a diminuição do pH não seria suficiente para levar a amostra a seu estado original.

Os volumes da solução de dissolução, da solução de Cr(VI) carregador, e da amostra são escolhidos de forma a fornecer um pH de 0,5, que é o valor de pH adequado para a precipitação do PbCrO_4 , eliminando-se, desta forma, o 2º fator crítico. O 3º fator é diminuído pelo uso de excesso de íons Pb^{2+} durante a precipitação e pelo uso de soluções de lavagem contendo este íon.

5.2 - Procedimento para o Método da Precipitação do Cromato de Chumbo

a) Toda a vidraria (tubos de ensaio usados para armazenamento das amostras, tubos de contagem, pipetas volumétricas e pipetas de Pasteur) foi lavada segundo o procedimento já descrito no item 3.1, deste capítulo. Este material foi armazenado, até seu uso, em local protegido de poeira. Foram feitas as contagens de atividade, na região do ^{51}Cr , para todos os tubos de ensaio utilizados no armazenamento das amostras, bem como para os tubos de contagem e pipetas de Pasteur, e só se utilizou o material onde não foi detectada radioatividade.

b) Foram empregadas as soluções do item 3.3 deste capítulo.

c) O método descrito por Ackerhalt não inclui a adição de Cr(VI) carregador, uma vez que as suas amostras já contêm este íon em quantidades de $2,57 \times 10^{-4}$ a $5,15 \times 10^{-4}$ moles. Neste trabalho, porém, existem experimentos onde o Cr(VI) está presente a nível de traços. Por este motivo foi adicionado Cr(VI) (1 ml de solução 0,1000 M $\equiv 1,0 \times 10^{-4}$ moles) a fim de ser possível visualizar a precipitação do PbCrO_4 .

d) Método:

d.1) Uma alíquota de 1,0 ml de amostra, medida com pipeta volumétrica, foi colocada num tubo de contagem contendo 1,0 ml de solução 0,1000 em Cr(VI) e 5 ml de solução de dissolução (3.3.2).

d.2) Imediatamente após a introdução e homogeneização da amostra, foi feita a precipitação do Cr(VI) na forma de PbCrO_4 , adicionando-se 0,8 ml de solução saturada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,00117 mo

les de Pb^{2+} /ml de solução).

d.3) Homogeneizou-se a suspensão por agitação e procedeu-se a uma centrifugação (6 min a 3000 rpm) para separar o PbCrO_4 precipitado. A maior parte da solução sobrenadante foi transferida para o segundo tubo de contagem usando-se uma pipeta de Pasteur (limpa e seca) de extremidade muito fina.

d.4) Ao final da transferência, removeram-se possíveis partículas de precipitado aderidas à pipeta com algumas gotas de uma alíquota de 2,5 ml de solução de lavagem. Estas gotas, mais o restante da alíquota de 2,5 ml de solução de lavagem, foram adicionadas ao tubo de contagem 1 (contendo o precipitado).

d.5) A pipeta de Pasteur foi deixada no tubo de contagem 2, com o sobrenadante, para evitar qualquer perda de atividade.

d.6) O tubo de contagem 1, contendo o precipitado, foi homogeneizado e centrifugado (3.000 rpm por 6 min).

d.7) A pipeta de Pasteur (depois de lavada com algumas gotas de solução de lavagem, que foram recolhidas no tubo 2) foi usada para remover a maior parte do sobrenadante do tubo 1 para o tubo 2.

d.8) Repetiram-se os itens d.4 a d.7 por mais uma vez.

d.9) Ao final da transferência, removeram-se possíveis partículas de precipitado aderidas à pipeta com algumas gotas de solução de lavagem, deixando-se estas gotas no tubo 1.

d.10) Ao tubo de contagem 1, contendo o precipitado, adicionou-se 0,7 ml de HNO_3 concentrado ($1,46 \times 10^{-3}$ moles/ml) e 0,6 ml de H_2O_2 30% m/v ($8,82 \times 10^{-3}$ moles/ml); nesta ordem.

d.11) Ao tubo de contagem 2, contendo o sobrenadante, adi

cionou-se 0,5 ml de HNO_3 concentrado e 0,4 ml de H_2O_2 9,8 M.

d.12) Homogeneizou-se a solução dos 2 tubos e deixou-se que se completasse a reação, transformando-se todo o Cr(VI) a Cr(III).

d.13) Igualou-se o volume dos 2 tubos pela adição de água deionizada ao de menor volume.

d.14) Homogeneizou-se o conteúdo dos 2 tubos.

d.15) Procedeu-se à contagem de atividade dos 2 tubos e do Background.

e) O teor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ é dado por:

$$\% \text{Cr(VI)} = \frac{\text{cpm tubo 1}}{\text{cpm tubo 1} + \text{cpm tubo 2}} \quad (\text{IV.7})$$

onde cpm são os valores de atividade em contagens por minuto, já descontado o Background (Vide Apêndice I).

5.3 - Testes Realizados com o Método da Precipitação do Cromato de Chumbo

5.3.1 - Influência da Estocagem da Amostra em Refrigerador nos Resultados das Análises

Amostras procedentes dos experimentos para estudo do processo de troca foram analisadas por este método, antes e depois de um período de aproximadamente 20 horas de estocagem em refrigerador ($T \approx 4^\circ\text{C}$). Os resultados indicaram que as amostras não se alteraram com a estocagem a essa temperatura.

5.3.2 - Influência da Presença de Cr(VI) e Cr(III) Carregador na Reprodutibilidade das Análises de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$

Foram efetuados testes para averiguar se a adição de Cr(VI), Cr(III) e HClO_4 a uma amostra de espécie radioativa (^{51}Cr) na forma III ou VI, à temperatura ambiente, alterava a proporção de $^{51}\text{Cr(VI)}/^{51}\text{Cr(III)}$ desta amostra de maneira a influir na reprodutibilidade do método.

Soluções contendo ^{51}Cr (na forma III ou VI) e Cr(III) e/ou Cr(VI) carregador foram preparadas segundo as indicações da Tabela IV.3 e IV.4. As soluções assim preparadas foram mantidas sempre a temperatura ambiente e analisadas segundo o procedimento descrito no item 5.2 deste capítulo. (Obs.: Para estes experimentos, a amostra toda, e não apenas 1 ml, foi analisada).

Pode-se observar, pelos resultados das Tabelas IV.3 e IV.4 que a adição de Cr(VI) e/ou Cr(III) carregador e HClO_4 fornece um desvio médio da ordem de 0,2%, desvio este dentro da faixa indicada por Ackerhalt^{1, 2}.

5.3.3 - Influência da Adição de HClO_4 em Amostra de $^{51}\text{Cr(VI)}$ nos Resultados da Análise. Temperatura Ambiente

De uma mesma amostra de $^{51}\text{Cr(VI)}$ foram separadas duas alíquotas de 1,0 μl . Uma delas foi diluída em 5,0 ml de água deionizada e a outra em 5,0 ml de solução 10^{-3} M em HClO_4 . Volumes de 1,0 ml de cada uma destas soluções foram analisadas segundo o procedimento descrito no item 5.2 deste capítulo. Os resultados estão na Tabela IV.5.

Os resultados indicam que o $^{51}\text{Cr(VI)}$ não sofre alterações perceptíveis à temperatura ambiente, quando é colocado em meio ácido (10^{-3} M em HClO_4).

Tabela IV.3 - Experimentos realizados para averiguar a influência da presença de carregador nas análises de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

Experimentos	Volume de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$	Soluções de carregador adicionadas	Teste	$\frac{\%^{51}\text{Cr}(\text{III})}{^{51}\text{Cr}}$	$\left \frac{\%^{51}\text{Cr}(\text{III})}{^{51}\text{Cr}} - \frac{\%^{51}\text{Cr}(\text{III})}{^{51}\text{Cr}} \right $
A) $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ + carregador	10 μl	• (2,00 $\pm$ 0,05)ml de <u>so</u> lução 0,04997 M em	A.1.1	99,29	0,05
		Cr (III), 0,0500M em Cr	A.1.2	99,20	0,04
		(VI) e 0,1M em HClO_4	A.1.3	98,88	0,36
			A.1.4	99,21	0,03
		• (0,100 $\pm$ 0,005)ml de <u>so</u>			
	10 μl	lução 0,09994 M em	A.2.1	99,73	0,49
		Cr (III) e 0,2 M em HClO_4			
		• (2,00 $\pm$ 0,05)ml de <u>so</u>			
		lução 0,1000 M em	A.2.2	99,48	0,24
		Cr (VI)			
B) $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ + carregador	10 μl	• (2,00 $\pm$ 0,05)ml de <u>so</u> lução 0,1000 M em	B.1.1	99,11	0,13
		Cr (VI)	B.1.2	98,98	0,26
		Média		99,24	0,20

Tabela IV.4 - Experimentos realizados para averiguar influência da presença de carregador nas análises de $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Experimentos	Volume de $^{51}\text{Cr(VI)}$	Soluções de carregador adicionada	Teste	$\frac{\%^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$	$\left \frac{\%^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}} - \frac{\%^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}} \right $
C) $^{51}\text{Cr(VI)}$ + carregador	10 μl	• (3,00 $\pm$ 0,05)ml de solução 0,04997 M em Cr(III), 0,0500 M em Cr(VI) e 0,1 M em HClO_4	C.1.1	99,47	0,16
			C.1.2	99,48	0,17
Cr(VI) + carregador			C.1.3	99,39	0,08
Cr(III)			C.1.4	99,35	0,09
	10 μl	• (2,00 $\pm$ 0,05)ml de solução 0,1000 M em Cr(VI)	C.2.1	99,15	0,16
			C.2.2	99,42	0,11
		• (0,100 $\pm$ 0,005)ml de solução 0,09994 M em Cr(III) e 0,2 M em HClO_4	C.2.3	99,30	0,01
D) $^{51}\text{Cr(VI)}$ + carregador	10 μl	• (2,00 $\pm$ 0,05)ml de solução 0,1000 M em Cr(VI)	D.1.1	99,43	0,12
			D.1.2	99,56	0,25
Cr(VI)			D.1.3	98,58	0,73
		Média		99,31	0,18

Tabela IV.5 - Influência da acidez do meio (HClO_4) de diluição do $^{51}\text{Cr(VI)}$ nos resultados de análise de $^{51}\text{Cr(VI)}$ pelo Método da Precipitação do Cromato de Chumbo (item 5.2 deste capítulo). Temperatura ambiente.

Amostra	Volume, em ml, da alíquota analisada	$\frac{{}^{51}\text{Cr(VI)}}{{}^{51}\text{Cr}}$
1 μl de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluídos com 5 ml de água deioniza da		99,05
	1 ml	99,22
		Média: 99,14
1 μl de $^{51}\text{Cr(VI)}$ diluídos com 5 ml de solução 10^{-3}M em HClO_4		99,15
	1 ml	99,07
		Média: 99,11

5.3.4 - Variação do pH de Precipitação do PbCrO_4 com o Volume de Solução de Dissolução

É necessário que o pH de precipitação do PbCrO_4 tenha um valor em torno de 0,5. O processo de troca foi estudado para valores de pH na faixa de 0,0 a 7,0; portanto, o pH das amostras procedentes destes experimentos estavam também nesta faixa. Uma vez que se decidiu utilizar nas análises, volumes de amostra menores ou iguais a 1,0 ml e volumes de solução 0,1000 M em Cr(VI) carregador iguais a 1,0 ml, o controle do pH durante a precipitação foi exercido pelo volume de solução de dissolução empregado.

Foram efetuadas duas séries de experimentos para se testar os valores de pH do sobrenadante durante os procedimentos de determinação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ou $^{51}\text{Cr(III)}$ pelo método descrito no item 5.2 deste capítulo. Na primeira série, foi utilizada como amostra, 1,0 ml de água deionizada (representando os experimentos de troca com baixas concentrações de H^+), que foi transferido para um tubo de contagem contendo 1,00 ml de Cr(VI) 0,1000 M e um volume de solução de dissolução (solução 0,01 M em $\text{Cr}_n(\text{III})$ e $\text{pH} \approx 0,45$, portanto, concentração de H^+ de $3,55 \times 10^{-4}$ moles H^+/ml) que variou de 0,50 a 5,00 ml (0,50; 1,00; 2,00; 3,00; 4,00 e 5,00 ml). Imediatamente após a amostra ter sido introduzida, foi feita a precipitação do Cr(VI) na forma de PbCrO_4 , adicionando-se à solução 0,8 ml de solução saturada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ (0,0017 moles de Pb^{2+}/ml). Procedeu-se à centrifugação da suspensão para separar o precipitado de PbCrO_4 , recolhendo-se o sobrenadante para leitura do pH em pHmetro. À título de comparação, os valores teóricos de pH foram calculados com base nas proporções de reagentes utilizados. Os resultados obtidos estão na Tabela IV.6.

Tabela IV.6 - Valores de pH (experimental e calculado) para o sobrenadante obtido na precipitação do PbCrO_4 pelo Método de Precipitação do PbCrO_4 (item 5.2 deste capítulo). Amostra: 1,00 ml de água.

Volume (em ml) de so- lução 0,1 M em Cr_n (III), pH $\approx$ 0,45	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
pH experimental	1,02	0,92	0,84	0,78	0,71	0,63
pH estimado	1,26	1,03	0,83	0,73	0,68	0,64

Na segunda série de experimentos o mesmo procedimento foi repetido, utilizando-se como amostra 1,00 ml de HClO_4 1,0 M (1×10^{-3} moles H^+ /ml) em lugar da água deionizada. Os resultados obtidos estão na Tabela IV.7.

Pelos resultados obtidos, que são concordantes com os valores de pH calculados, observa-se que para volumes de amostra iguais ou menores que 1,0 ml, com pH entre 0,0 e 7,0, um volume de 5,0 ml de solução de dissolução é ideal para manter-se o pH, durante a precipitação, em torno de 0,5.

6 - Preparação e/ou Purificação das Espécies de ^{51}Cr

6.1 - Generalidades

Durante este trabalho foram recebidos 5 lotes de ^{51}Cr , todos eles importados da DuPont New England Nuclear Corporation (EEUU) pelo Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN). Inicialmente o ^{51}Cr era obtido do IPEN na forma $^{51}\text{CrCl}_3$. Contudo, as espécies $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$ obtidas, segundo Collins e Archundia²¹, a partir de um dos primeiros lotes de $^{51}\text{CrCl}_3$, Lote B (vide Tabela IV. 8), mostraram um teor menor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ou $^{51}\text{Cr(III)}$, respectivamente. Além do mais este teor diminuía com o tempo, indicando uma instabilidade da amostra. Segundo o IPEN, o ^{51}Cr é obtido da DuPont New England Corporation sob a forma de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$, e reduzido a $^{51}\text{CrCl}_3$ para atender os pedidos deste último composto. Os problemas encontrados com as espécies obtidas de lotes de $^{51}\text{CrCl}_3$ podem ter sido ocasionados pela presença de resíduos dos agentes redutores empregados pelo IPEN. Desta forma o ^{51}Cr passou a ser obtido sob a forma de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$.

Tabela IV.7 - Valores de pH (experimental e calculado) para o sobrenadante obtido na precipitação do PbCrO_4 pelo Método da Precipitação do PbCrO_4 (item 5.2 deste capítulo). Amostra: 1,00 ml de HClO_4 1,0 M.

Volume (em ml) de so- lução 0,1 M em Cr_n (III), pH $\approx$ 0,45	0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0
pH experimental	0,43	0,42	0,38	0,48	0,52	0,45
pH estimado	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45	0,45

Dos lotes de $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ recebidos, o lote C (Tabela IV.8) apresentou um teor de $(98,50 \pm 0,30)\%$ (média de 3 determinações) de $^{51}\text{Cr(VI)}$. Uma alíquota deste lote foi apenas passada por resina catiônica, diferindo do método de purificação do item 6.2.3, deste capítulo, pelo tempo de contato entre a resina catiônica e o $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$. A solução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ obtida apresentou um teor de $(99,21 \pm 0,06)\%$ (média de 3 determinações) de $^{51}\text{Cr(VI)}$. Esta solução foi utilizada em dois experimentos, onde os dados obtidos mostraram uma queda muito rápida no teor de $^{51}\text{Cr(VI)}$. Uma outra análise, feita após a realização destes dois experimentos, indicou um teor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de $(94,26 \pm 0,43)\%$ (média de 2 determinações) para a alíquota passada pela resina. Os experimentos realizados com este lote de traçador não foram considerados e passou-se a utilizar o procedimento 6.2.3, deste capítulo, para a purificação do $\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$ ^{7, 29}. A produção de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ ou produção de $^{51}\text{Cr(III)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi feita segundo Collins e Archundia²¹ e Jardim *et al.*²⁹ e os procedimentos são apresentados, respectivamente, nos itens 6.2.1 e 6.2.3, a seguir.

6.2 - Procedimentos para Obtenção das Espécies ^{51}Cr Utilizadas nos Experimentos de Troca

6.2.1 - Preparação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ ^{21, 29}

a) Um béquer de Teflon com capacidade de 5 a 10 ml e interior em forma cônica foi aquecido com solução 0,10 N em NaOH em seu interior (para limpeza). Depois foi enxaguado diversas vezes com água deionizada e seco.

b) Um volume de 1 a 2 ml de solução de $^{51}\text{Cr(III)} / \text{HCl}$

Tabela IV.8 - Lotes de ^{51}Cr recebidos da Comissão de Energia Nuclear - SP, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN).

Lote	A	C	D	E
Data	29/06/88	23/11/88	13/03/89	23/05/89
Material:	$^{51}\text{CrCl}_3/\text{HCl}$	Cromato de Sódio	Cromato de Sódio	Cromato de Sódio
	com carregador	^{51}Cr , não estéril	^{51}Cr , estéril	^{51}Cr , estéril
Concentração (MBq ml^{-1})		38,85	40,89	48,10
Volume (ml)	0,35	10	9,5	9,5
Calibração (MBq)		388,50	388,45	456,95
Atividade Específica (MBq mg^{-1})	11.517,33	12.957,78	14.430,82	16.044,36
Forma Química	$^{51}\text{CrCl}_3$	$\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$	$\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$	$\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$
Estabilizador	-	-	-	-
Carregador	sim	sim	sim	sim
Redutor	-	-	-	-
Forma Física	líquido	líquido	líquido	líquido
Atividade (MBq)	381,0	370,0	370,0	370,0
Espécies obtidas a partir do lote	$^{51}\text{Cr(VI)}$	$^{51}\text{Cr(III)}$		$^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$

foi colocado neste b quer e o solvente foi evaporado lentamente, sem fervura, até a secura, numa chapa de aquecimento.

c) Após resfriamento, 1 ml de solução 10^{-2} M em NaOH e 1 ml de solução 1% em H_2O_2 foram adicionados ao b quer, com completa homogeneização da solução para garantir que entrassem em contato com o ^{51}Cr . A solução foi pipetada e expelida cuidadosamente diversas vezes com uma pipeta de Pasteur.

d) Essa solução foi evaporada lentamente em uma chapa de aquecimento. Depois, o conteúdo do b quer foi aquecido 1 h a 100 - 120 C para decompor o peróxido de hidrogênio residual.

e) O depósito de $Na_2^{51}CrO_4$ em meio NaOH, assim obtido, pode ser diluído num volume de 1 a 10 ml de água deionizada dando uma solução básica, onde o $^{51}Cr(VI)$   estável indefinidamente.

f) Esta solução pode ser armazenada num frasco de polietileno previamente lavado com NaOH 0,10 N, enxaguado e seco.

6.2.2 - Prepar  o de $^{51}Cr(III)$ a partir de $^{51}Cr(VI)$ ^{21, 29}

a) Um b quer de vidro ou Teflon, com capacidade de 5 a 10 ml e interior em forma c nica, munido com barra de agitação magnética recoberta com Teflon, foi aquecido com solução 0,10 N em NaOH em seu interior (para limpeza). Depois foi enxaguado diversas vezes com água deionizada e seco.

b) Um volume de 1 a 2 ml de solução de $^{51}Cr(VI)$ em NaOH 10^{-4} a 10^{-2} M foi colocado neste b quer (sem a barra de agitação magnética) e o solvente foi evaporado lentamente, sem fervura, até à secura, num prato quente).

c) Após resfriamento, 1 ml de solução 0,1 M em HClO_4 e 1 ml de solução 1% em H_2O_2 foram adicionados ao resíduo sólido no béquer. A solução foi pipetada e expelida diversas vezes com uma pipeta de Pasteur para garantir uma perfeita homogeneização.

d) Deixou-se reagir por 10 minutos. Sob essas condições o $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi rápida e quantitativamente reduzido a $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, sem produtos contaminantes secundários.

e) Introduziu-se o agitador magnético de Teflon no béquer e adicionou-se aproximadamente 1 mg de negro de platina, sob agitação, para decompor qualquer H_2O_2 residual, deixando-se por duas horas sob agitação constante.

f) Nesse intervalo de tempo, preparou-se o sistema de filtração para a etapa seguinte. Conectou-se uma seringa descartável (volume de 5,0 a 10,0 ml), sem o êmbolo, a um filtro Millex da Millipore (membrana de Teflon, diâmetro dos poros de 0,5 μm). Acrescentou-se à seringa uma solução 0,10 N em NaOH. Colocou-se o êmbolo na seringa e pressionou-se para que a solução atravessasse o filtro. Ao terminar, desconectou-se o filtro para depois retirar o êmbolo (deve-se sempre tomar cuidado para que não seja exercida pressão contrária ao sentido do fluxo no filtro). Enxaguou-se bem com água deionizada e repetiu-se o procedimento acima com água deionizada.

g) Interrompeu-se a agitação, deixando o negro de platina decantar.

h) Pipetou-se a solução de $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ sobrenadante, transferindo-a para a seringa conectada ao filtro. Conectou-se o êmbolo da seringa que foi pressionado, transferindo a solução para o frasco de armazenamento.

i) A solução de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ foi armazenada em pH 1,0 num pequeno frasco de polietileno ou Teflon. O frasco de armazenam^{en}to foi previamente lavado com NaOH 0,10 N, enxaguado com água deionizada, lavado com HClO_4 0,10 N, enxaguado com água deionizada e seco. A estocagem foi feita em recipientes de Teflon ou polietileno para evitar contaminação por espécies de silicato que se des^{de} prenderiam das paredes de vidro.

j) É necessário que se tome cuidado nas diluições do $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ de alta atividade específica, para que o pH não seja elevado para valores acima de 2,0, uma vez que adsorção nas paredes e reações de formação de complexos podem se tornar problemas sérios nesses valores mais altos de pH, na ausência de carregador de Cr(III).

6.2.3 - Purificação de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ ($\text{Na}_2^{51}\text{CrO}_4$)^{7, 29}

a) Um bēquer de vidro ou Teflon com capacidade de 5 a 10 ml e interior em forma cônica, munido com barra de agitação magnética recoberta com Teflon, foi aquecido com solução 0,10 N em NaOH em seu interior. Depois foi enxaguado com água deionizada e seco.

b) Pipetou-se a resina trocadora de cátions AG 50W-X8 (100 a 250 μm diâmetro real da partícula), tratada segundo procedimento descrito no item 3.6, deste capítulo, deixando que a mesma decantasse na pipeta. Acertou-se o menisco tomando-se como referência a resina e transferiu-se 0,25 ml da resina para o bēquer. A resina sempre foi deixada com um pequeno excesso de água.

c) Acrescentou-se 2,00 ml de solução 1,01 N em NaOH e deixou-se homogeneizando sob agitação. Cessou-se a agitação, deixando-se a resina decantar. Retirou-se o excesso de solução.

d) A resina foi lavada com porções de 3,0 ml de água de ionizada. Em cada lavagem, a água foi adicionada à resina e homogeneizada por agitação durante períodos de 1 a 3 minutos. Depois, cessou-se a agitação, deixando-se a resina decantar. Removeu-se o excesso de solução com uma pipeta de Pasteur. As lavagens foram repetidas até que o pH do sobrenadante chegasse a um valor menor que 9,0.

e) Acrescentou-se à resina 1 gota de solução 0,05 M em Cr(VI) ($\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$). Homogeneizou-se e deixou-se por 3 minutos sob agitação constante. Interrompeu-se a agitação, deixou-se a resina decantar e removeu-se o excesso de solução com uma pipeta de Pasteur.

f) Lavou-se a resina com porções de 3,0 ml de água deionizada até que o sobrenadante removido do contacto com a resina fosse totalmente incolor e atingisse pH aproximadamente 5,0.

g) Acrescentaram-se à resina, 2 ml de $^{51}\text{Cr(VI)}$ recebido do IPEN e deixou-se sob agitação por, no mínimo, 2,5 horas.

h) Durante este tempo foi preparado o sistema de filtração (seringa e filtro Millex da Millipore com membrana de Teflon, diâmetro de poros 0,45 μm), segundo a mesma descrição do item 6.2.2.f, deste capítulo. O frasco para armazenamento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ou bquer para produção de $^{51}\text{Cr(III)}$ foi lavado com NaOH 0,10 N, enxaguado bem com água deionizada e seco.

i) Ao final do tempo de interação entre a resina e o $^{51}\text{Cr(VI)}$, cessou-se a agitação e deixou-se a solução em repouso para que a resina decantasse. O sobrenadante foi transferido para a seringa já conectada ao filtro Millex. A resina foi lavada com

uns poucos mililitros de água deionizada e a solução de lavagem foi também transferida para a seringa. Procedeu-se então a filtração. Quando se necessitava apenas purificar o $^{51}\text{Cr(VI)}$, a solução filtrada foi coletada num frasco de polietileno (munido com tampa, previamente lavado com NaOH 0,10 N, enxaguado com água deionizada e seco), onde foi estocada após ter seu pH ajustado para 12 através da adição de NaOH.

j) No caso de produção de $^{51}\text{Cr(III)}$, a solução filtrada foi coletada num bquer de vidro ou Teflon adequado, passando-se a seguir o procedimento descrito no item 6.2.2, deste capítulo.

Apenas as espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ e/ou $^{51}\text{Cr(VI)}$ obtidas a partir dos lotes A, C e E - Tabela IV.8 - foram empregadas na obtenção dos dados referentes ao estudo do Processo de Troca.

As soluções de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$ de alta atividade específica utilizadas para o estudo do Processo de Troca e os respectivos resultados de suas análises, bem como o procedimento empregado para a sua obtenção são fornecidos na Tabela IV.9.

7 - Experimentos para Estudo do Processo de Troca

7.1 - Preparação da Mistura Reacional

Collins *et al.*²² observaram redução do Cr(VI) pelo ácido perclórico a temperatura ambiente. Em meio ácido perclórico 1 M, a temperatura ambiente, 28% do Cr(VI) é reduzido em 1 hora. Da discussão apresentada no item 5.1, deste capítulo, pode-se observar também que o Cr(III) é susceptível a reações em meio básico. Desta forma, é conveniente que a solução empregada para o estudo do processo de troca, que aqui é denominada como

Tabela IV.9 - Soluções de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$ de alta atividade específica utilizadas para o estudo do Processo de Troca.

Espécie Produzida	Lote de Origem	Procedimento Empregado	Análise pelo Procedimento 5.2. - Cap. IV	Resultados	Média
$^{51}\text{Cr(VI)}$				99,05 $\pm$ 0,05	
Lote F	A	6.2.1, Cap. IV	$\frac{\%^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$	99,22 $\pm$ 0,05	
(30/06/88)	(29/06/88)			99,15 $\pm$ 0,05	99,11 $\pm$ 0,03
				99,07 $\pm$ 0,05	
				99,07 $\pm$ 0,07	
				99,11 $\pm$ 0,06	
$^{51}\text{Cr(III)}$				99,47 $\pm$ 0,02	
Lote G	C	6.2.2, Cap. IV	$\frac{\%^{51}\text{Cr(III)}}{^{51}\text{Cr}}$	99,56 $\pm$ 0,02	99,53 $\pm$ 0,02
(25/11/88)	(23/11/88)			99,56 $\pm$ 0,02	
				98,95 $\pm$ 0,03	
$^{51}\text{Cr(VI)}$	E	6.2.3, Cap. IV	$\frac{\%^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$	99,08 $\pm$ 0,02	99,05 $\pm$ 0,02
Lote H	(23/05/89)			99,07 $\pm$ 0,02	
(01/06/89)				99,09 $\pm$ 0,02	
$^{51}\text{Cr(III)}$				99,42 $\pm$ 0,02	
Lote I	E	6.2.3, Cap. IV seguido de 6.2.2, Cap. IV	$\frac{\%^{51}\text{Cr(III)}}{^{51}\text{Cr}}$	99,32 $\pm$ 0,02	99,32 $\pm$ 0,02
(27/06/89)	(23/05/89)			99,20 $\pm$ 0,02	
				99,35 $\pm$ 0,02	

mistura reacional, seja preparada na hora do uso e que a ordem de adição das diversas soluções utilizadas para o seu preparo, evite a exposição do Cr(VI) à valores de pH muito abaixo do pH da mistura reacional pronta. O mesmo se diz com respeito à exposição do Cr(III) a altos valores de pH.

7.1.1 - Preparação da Mistura Reacional para Estudo do Processo de Troca a Baixas Concentrações das Espécies Cr(III) e Cr(VI)

Todas as soluções empregadas como mistura reacional foram preparadas, num balão volumétrico de 50 ou 100 ml, misturando-se e diluindo-se quantidades apropriadas das soluções previamente preparadas. As soluções foram misturadas justamente na ordem apresentada abaixo:

a) Solução $9,994 \times 10^{-4}$ M Cr(III) (sob a forma de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$) (item 3.5.5. - capítulo IV).

b) Solução $1,0 \times 10^{-2}$ M em HClO_4 .

c) Solução $1,000 \times 10^{-3}$ M em Cr(VI) (preparada a partir de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

Quando se empregou a solução de Cr(III), não se empregou a solução $1,0 \times 10^{-2}$ M em HClO_4 . A força iônica da solução não foi controlada.

7.1.2 - Preparação da Mistura Reacional para Estudo do Processo de Troca a Altas Concentrações das Espécies Cr(III) e Cr(VI)

Todas as soluções empregadas como mistura reacional foram preparadas misturando-se e diluindo-se, num balão volumétrico de 100 ml, quantidades apropriadas das soluções abaixo. As soluções devem ser misturadas na ordem de apresentação:

a) Solução 0,09994 M em Cr(III) (sob a forma de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$) (item 3.5.3 - capítulo IV).

b) Solução 1,0 M em HClO_4 .

c) Solução 5,006 M em NaClO_4 .

d) Solução 0,2422 M em Cr(VI) (preparada a partir de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$).

7.2 - Quantidade de Solução de ^{51}Cr de Alta Atividade Específica Empregada

Em média, empregou-se de 1,0 a 2,0 μl de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica por ml de mistura reacional. As quantidades exatas são fornecidas com os resultados. Tipicamente, as contagens efetuadas nas análises de 1 ml de amostra foram da ordem de 15.000 cpm (máximo) e 200 cpm (mínimo).

7.3 - Procedimentos

7.3.1 - Procedimento para os Experimentos em Sistema Fechado

a) Estabilizou-se a temperatura do banho no valor desejado.

b) Preparou-se a mistura reacional (sem a espécie radioativa) num balão volumétrico.

c) Uma pipeta volumétrica de 50,0 ml, limpa e seca, foi utilizada para transferir uma alíquota de 50,0 ml da mistura reacional, acima indicada, para um Erlenmeyer de 250 ml.

d) O Erlenmeyer foi fechado com uma rolha de polietileno e colocado no banho termostatizado onde foi deixado por 15 minutos para que a temperatura da mistura reacional entrasse em equilíbrio com a temperatura do banho.

e) Após este tempo, acrescentou-se à mistura reacional alguns microlitros da solução de ^{51}Cr de alta atividade específica. Homogeneizou-se. Fechou-se bem o Erlenmeyer, reajustando-o novamente no banho (ele não foi retirado totalmente para acrescentar o radiocromo) e imediatamente acionou-se o cronômetro para contagem do tempo.

f) A intervalos regulares de tempo foram retiradas alíquotas de aproximadamente 3,0 ml de amostra. Para a coleta da amostra, seguiu-se sempre o mesmo procedimento:

f.1) Quando faltavam 2 minutos para retirar a amostra, agitou-se o conteúdo do Erlenmeyer por 1 minuto.

f.2) Com uma pipeta graduada, limpa e seca, retirou-se uma alíquota de 2,5 a 3,0 ml da solução do Erlenmeyer, transferin-

do-a para um tubo de ensaio com tampa (previamente limpo, seco e sem radioatividade).

f.3) O tubo de ensaio fechado foi mantido a 0°C antes e depois de receber a amostra.

g) As amostras foram analisadas pelo procedimento descrito no item 5.2 - capítulo IV.

7.3.2 - Procedimento para os Experimentos em Sistema Selado

a) Preparou-se a mistura reacional (sem a espécie radioativa) num balão volumétrico.

b) Uma pipeta volumétrica de 25,0 ml , limpa e seca, foi utilizada para transferir uma alíquota de 25,0 ml desta mistura reacional para um Erlenmeyer.

c) Acrescentou-se à mistura reacional no Erlenmeyer, alguns microlitros da solução de ^{51}Cr de alta atividade específica. Homogeneizou-se.

d) Com uma pipeta graduada, limpa e seca, transferiram-se alíquotas de 2,5 ml da mistura reacional do Erlenmeyer para 10 tubos de ensaio de vidro Pyrex (previamente limpos, secos, sem atividade) já preparados para serem selados. Para evitar que gotículas da solução se depositassem na região onde o tubo seria selado, a transferência da solução foi feita com o auxílio de um funil de haste longa.

e) Selaram-se os tubos.

f) Nove tubos selados foram submersos no banho, já com a temperatura estabilizada no valor desejado, iniciando-se a contagem de tempo. Um tubo foi mantido a 0°C como referência (tempo 0).

g) A cada 10 minutos retirou-se um tubo, que foi imediatamente levado a 0°C por imersão num banho de gelo.

h) Ao final, os tubos foram abertos e o seu conteúdo analisado segundo o procedimento do item 5.2, deste capítulo.

7.4 - Estudo da Oxidação, Redução e Troca

Para estudo da oxidação do Cr(III) a Cr(VI) e redução do Cr(VI) a Cr(III), foram escolhidas condições onde a velocidade da reação de troca é desprezível, pelo menos inicialmente. Assim a oxidação do Cr(III) foi estudada empregando-se misturas reacionais semelhantes às aquelas empregadas para o estudo da troca, com exceção da concentração de Cr(VI) que foi mantida como zero. O radioisótopo foi empregado no estado de oxidação III ($^{51}\text{Cr(III)}$). Para o estudo da redução do Cr(VI), não foi adicionado Cr(III) à mistura reacional e o radioisótopo foi empregado no estado de oxidação VI ($^{51}\text{Cr(VI)}$).

V - RESULTADOS

1 - Processo de Troca à Baixas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI) em Sistema Fechado

O processo de troca à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) foi estudado, em sistema fechado, nas condições descritas na Tabela V.1.

1.1.- Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ na Ausência de Carregadores

À baixas concentrações de Cr(VI) (ativo + inativo), as transformações químicas do $^{51}\text{Cr(VI)}$ são mais evidentes. Partindo-se desta generalização, estudou-se o efeito da temperatura em soluções aquosas 10^{-3} M em HClO_4 , contendo 10 a 20 μl de solução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de alta atividade específica. Se a redução não fosse observada nestas condições, certamente ela também não ocorreria à concentrações mais altas de Cr(VI). A Figura V.1 mostra os resultados para as temperaturas de 35 (Figura V.1a), 50 e 65°C (Figura V.1b).

Apesar da alta irreprodutibilidade dos resultados, nota-se que o Cr(VI) é reduzido. A concentração de Cr(VI) nestes experimentos é da ordem de 10^{-8} M, análoga aos experimentos de Archundia⁷, cujos resultados de acompanhamento, em escala de tempo da ordem de dias, são mostrados na Figura I.2 da seção 1.3 (capítulo I).

Tabela V.1 - Experimentos realizados para estudo do processo de troca à baixas concentrações das espécies Cr(III) e Cr(VI). Força iônica não controlada. Sistema fechado.

51Cr ^a		Composição da					Experimentos
Estudo	Estudo de Oxidação de Partida	Temperatura (°C)	Mistura Reacional				
			Carregadores	$ \text{HClO}_4 $ (M)	$ \text{Cr(III)} $ (M)	$ \text{Cr(VI)} $ (M)	
Redução de Cr(VI)	VI	35, 50 e 65	ausentes	$1,0 \times 10^{-3}$	-	-	1, 2, 3, 4 e 5
Oxidação de Cr(III)	III	95	III	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,994 \times 10^{-5}$	-	6
Redução de Cr(VI)	VI	80 e 95	VI	$1,0 \times 10^{-3}$	-	$1,000 \times 10^{-4}$	7 e 8
Troca	VI	35, 80 e 95	III e VI	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,994 \times 10^{-5}$	$1,000 \times 10^{-4}$	9, 10, 11, 12, 13, 14 e 15
	III	95	III e VI	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,994 \times 10^{-5}$	$1,000 \times 10^{-4}$	16 e 17
		95	VI	$1,0 \times 10^{-3}$	-	$1,000 \times 10^{-4}$	18

a - Volumes de solução de ⁵¹Cr de alta atividade específica para 50 ml de Mistura Reacional: 10 µl nos experimentos 1, 4 e 5; 20 µl nos experimentos 2 e 3; 40 µl nos experimentos 9, 10, 12 e 13; 50 µl nos experimentos 11, 14 e 16; 75 µl no experimento 8 e 100 µl nos experimentos 6, 7, 15, 17 e 18.

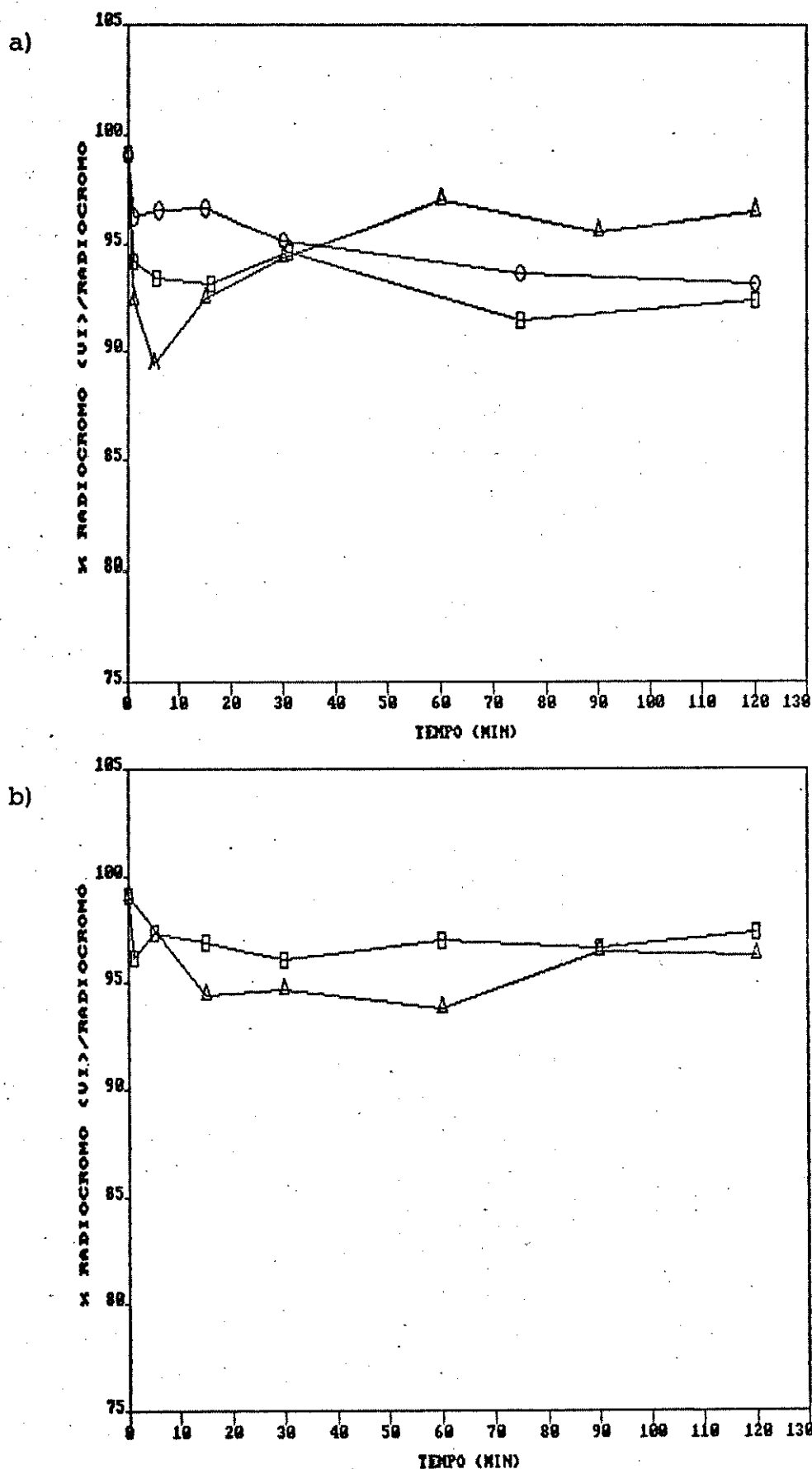


Figura V.1 - Redução do $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ - lote F, na ausência de carregadores. Demais condições na Tabela V.1. 1a, 350°C. Volumes de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica para 50 ml de mistura reacional: Exp. 1 (Δ), 10 μl ; Exp. 2 (□) e 3 (○) 20 μl . 1b, 10 μl de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica para 50 ml de mistura reacional: Exp. 4 (Δ) 500°C e Exp. 5 (□) 650°C.

1.2 - Oxidação do $^{51}\text{Cr(III)}$ na Presença de Carregadores

A Figura V.2 refere-se à oxidação de $^{51}\text{Cr(III)}$ em uma solução contendo $|\text{HClO}_4| = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $|\text{Cr(III)}| = 9,994 \times 10^{-5} \text{ M}$. Não foi observada oxidação apreciável do $^{51}\text{Cr(III)}$ no intervalo de 420 min, a 95°C .

1.3 - Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ na Presença de Carregadores

Em uma solução contendo $|\text{HClO}_4| = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$ e $|\text{Cr(VI)}| = 1,0 \times 10^{-4} \text{ M}$, conforme mostra a Figura V.3, a redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ a $^{51}\text{Cr(III)}$ é observada a 80°C e a 95°C .

Em 420 min, foi observada uma redução da ordem de 3,2% a 80°C e 17,6% a 95°C . A 80°C , cerca de 1,6% do $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi reduzido no intervalo de 210 min. A 95°C , cerca de 2,0% do $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi reduzido no intervalo de 180 min. Os resultados referentes a estes experimentos estão na Tabela V.6 do Apêndice III.

1.4 - Reação de Troca à Baixas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI) .

Sistema Fechado. ($|\text{HClO}_4| = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$, $|\text{Cr(III)}| = 9,994 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $|\text{Cr(VI)}| = 1,000 \times 10^{-4} \text{ M}$)

A 35°C (Figura V.4), não foram observadas mudanças apreciáveis no sistema no intervalo estudado (330 min). Pode-se dizer, portanto, que dentro desse intervalo de tempo, a troca e a redução não ocorreram a níveis apreciáveis.

A 80°C (Figura V.5), após 420 min, cerca de 8,2% do $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi transformado em $^{51}\text{Cr(III)}$. Nesse intervalo de tempo, conforme discutido na seção 1.3 deste capítulo, a redução é responsável por apenas 3,2% do Cr(VI) transformado em Cr(III) . Por-

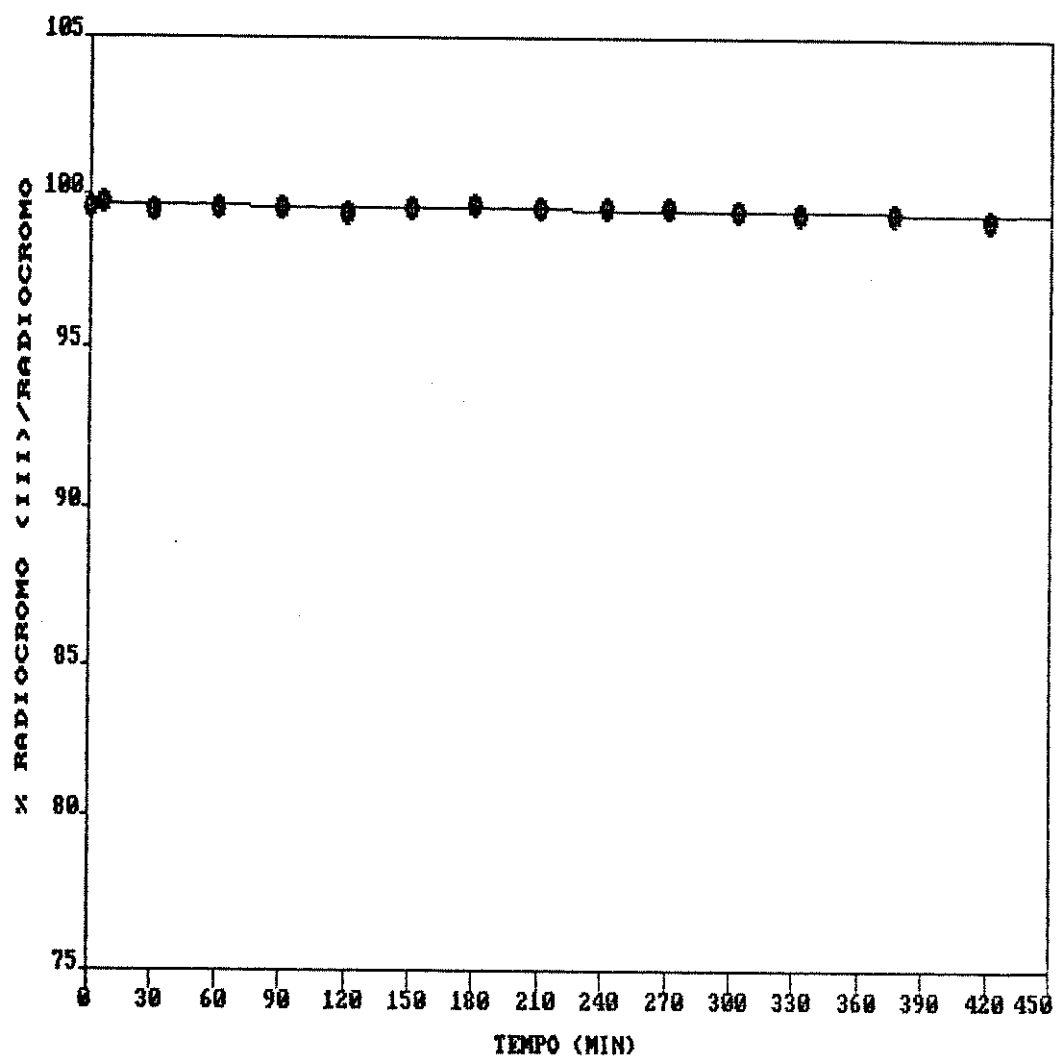


Figura V.2 - Oxidação de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ - lote G, à baixa concentração de Cr(III) carregador, 95°C. Exp. 6. Demais condições na Tabela V.1.

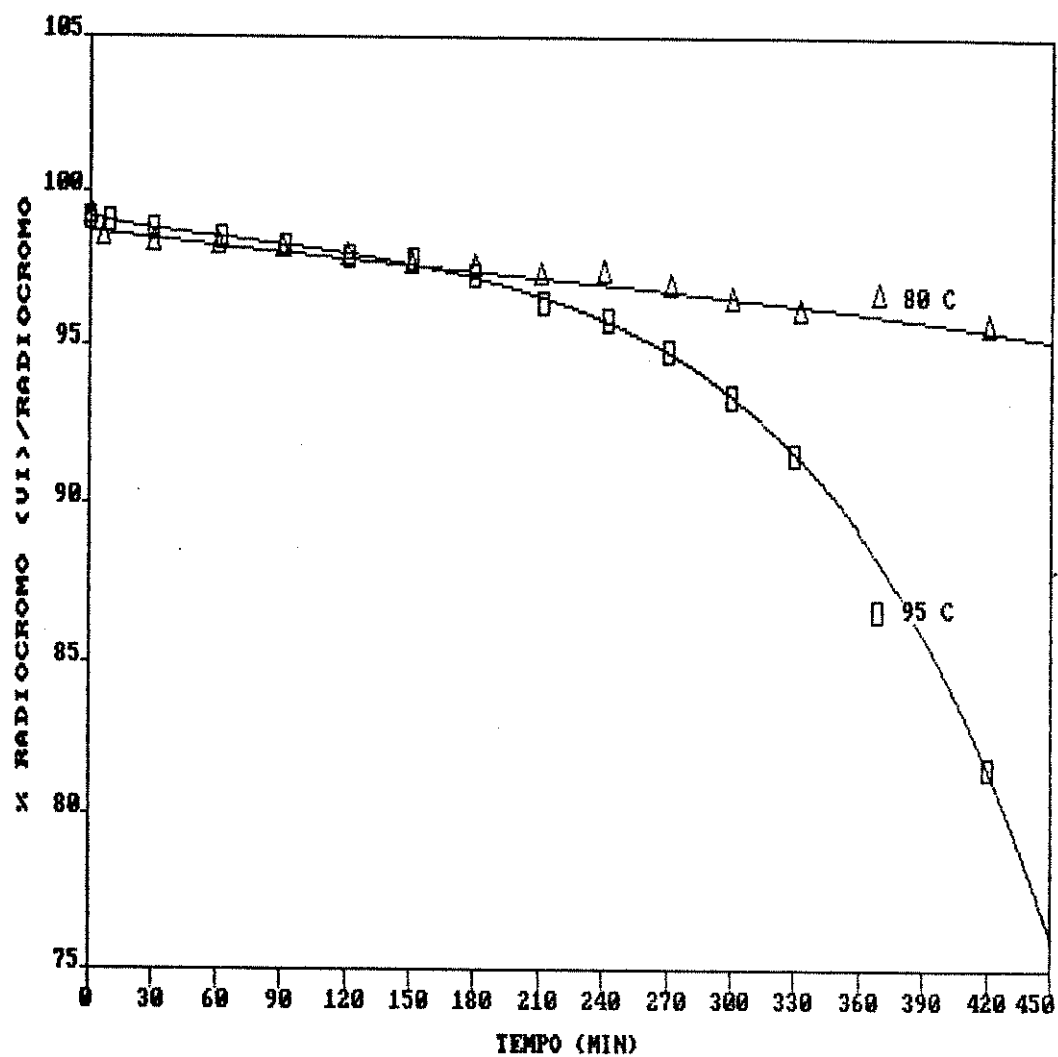


Figura V.3 - Redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ - lote F, à baixa concentração de Cr(VI) carregador. Demais condições na Tabela V.1. Exp. 7 (Δ) a 80°C e Exp. 8 ($\square$) a 95°C. Vide também Tab. V.6 no Apêndice III.

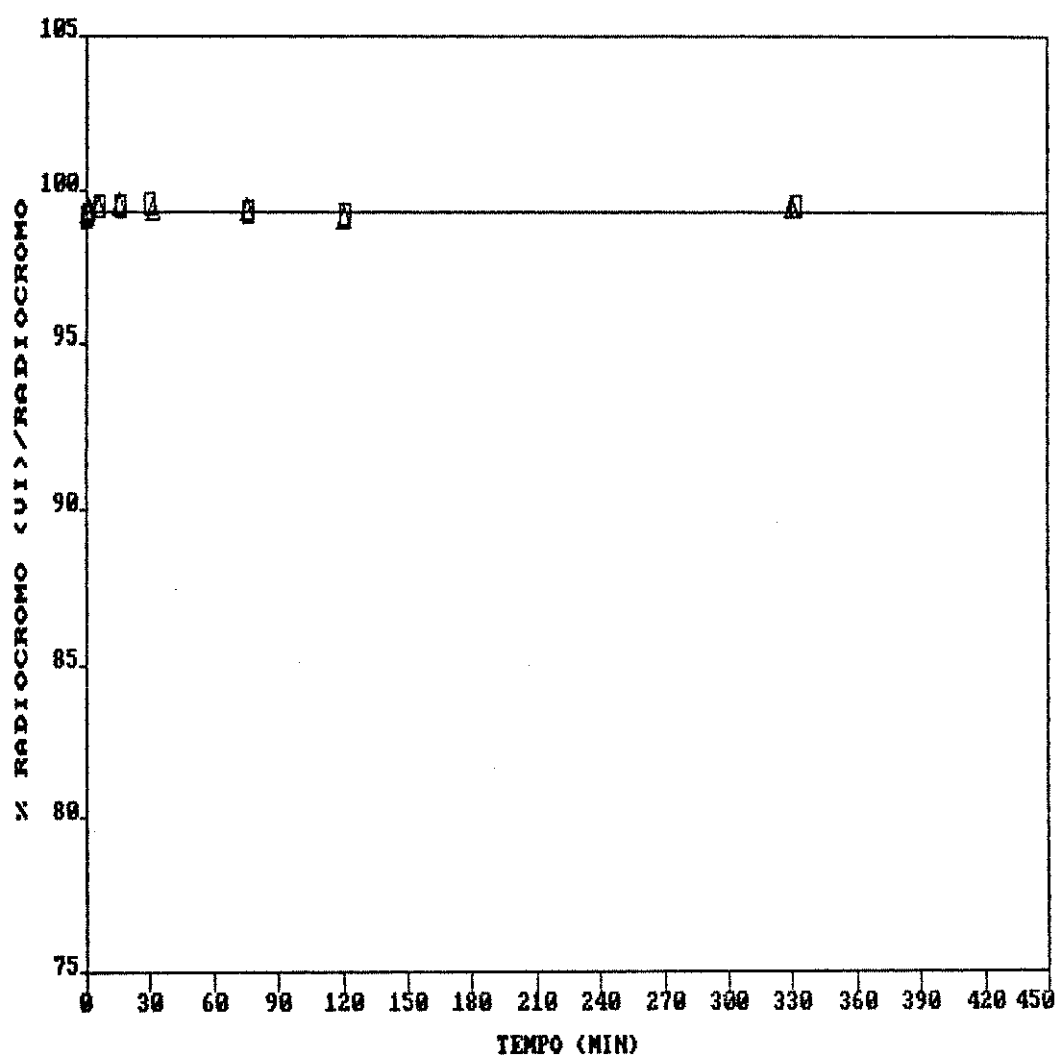


Figura V.4 - Processo de troca isotópica, estudado a partir de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ - lote F, à baixas concentrações de $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{VI})$. 35°C . Experimentos 9 (Δ) e 10 ($\square$). Demais condições na Tabela V.1. Vide também Tabela V.7 no Apêndice III.

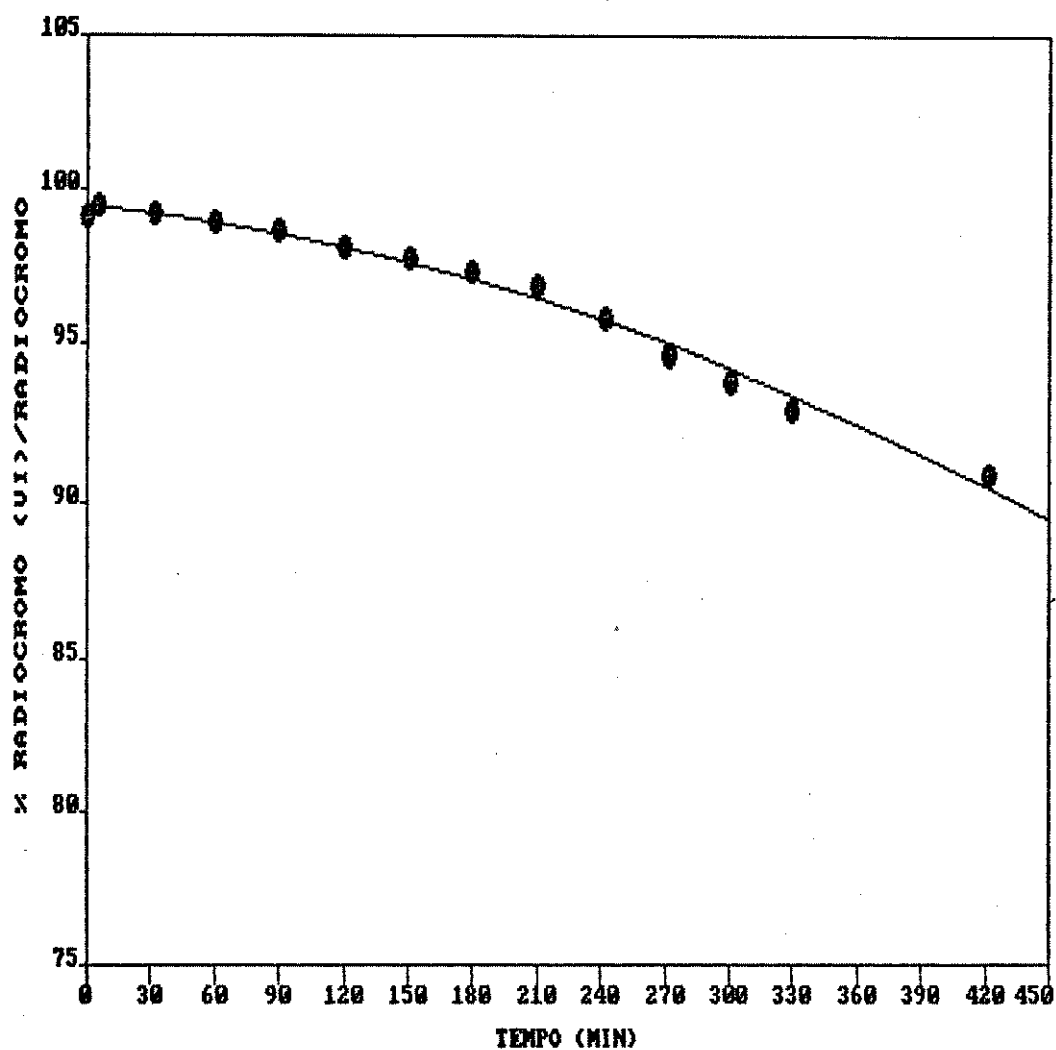


Figura V.5 - Processo de troca isotópica, estudado a partir de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ - lote F, à baixas concentrações de $\text{Cr}(\text{III})$ e $\text{Cr}(\text{VI})$. 80°C . Exp. 11. Demais condições na Tabela V.1. Vide também Tabela V.7 no Apêndice III.

tanto, pode-se concluir que uma parte da transformação observada experimentalmente se deve à reação de troca.

Observa-se que os dados experimentais não resultam numa curva logarítmica, conforme seria esperado para a reação de troca. A curva observada experimentalmente é uma somatória das reações de troca e redução.

Os dados da Figura V.5, dentro do intervalo de 0 a 210 min, no qual a redução é menor que 1,6%, foram empregados nos cálculos da velocidade de troca. Na região de 0 a 210 min, os pontos da Figura V.5 formam uma reta que pode ser interpretada como a porção inicial de uma curva logarítmica.

Os dados referentes às Figuras V.4 e V.5 estão na Tabela V.7 do Apêndice III.

A 95°C a troca também é observada, conforme mostram as Figuras V.6 e V.7. A Figura V.6 refere-se ao estudo do processo de troca a partir do $^{51}\text{Cr(VI)}$. Os dados referentes a estes experimentos estão na Tabela V.8 do Apêndice III.

O Experimento 15 desta série foi empregado para a elaboração da Figura V.8a. Nesta figura, o processo de troca (A+B), observado experimentalmente a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$, é ilustrado como a soma das contribuições da reação de troca (A) propriamente dita e da reação de redução (B).

A Figura V.7 refere-se aos experimentos realizados para estudo do processo de troca, a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$, nas mesmas condições da Figura V.6. Os dados referentes a estes experimentos encontram-se na Tabela V.9 do Apêndice III.

O Experimento 17 desta série, a 95°C, foi empregado para a elaboração da Figura V.8b. Quando o estudo do processo de troca é realizado a partir do $^{51}\text{Cr(III)}$, a redução (B) aumenta a concentração do $^{51}\text{Cr(III)}$ enquanto a reação de troca (A) age no sen-

tido de diminuí-la. Desta forma, o processo de troca observado experimentalmente é dado por (A - B). Neste caso, têm-se a complicação de que no tempo inicial existe muito pouco $^{51}\text{Cr(VI)}$ para ser reduzido.

A curva (B) da redução apresentada nos Gráficos V.8a e V.8b refere-se aos dados do Experimento 8, a 95°C , que são os mesmos apresentados na Figura V.3. Assim como os experimentos realizados para estudo da troca trazem embutidos a influência da redução, os experimentos para estudo da redução (Figura V.3) também carregam em si a influência da troca. Para a obtenção dos dados referentes à redução, parte-se de soluções contendo apenas $^{51}\text{Cr(VI)}$ e Cr(VI) , portanto, inicialmente só se tem a redução. À medida que esta se processa, o Cr(III) passa a estar presente em solução, ocasionando também a troca. Os motivos apresentados acima fazem com que o tipo de tratamento apresentado na Figura V.8 fique restrito apenas à uma ilustração, não podendo ser usado para fins quantitativos. Esses mesmos motivos justificam o fato de as curvas de troca (A) dos Gráficos V.8a e V.8b da Figura V.8 não possuírem a mesma inclinação. Teoricamente isto deveria ocorrer, uma vez que a velocidade da reação de troca deveria ser a mesma, não importando se medida a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ ou $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Em virtude do que foi acima exposto, a 95°C , tanto para os experimentos partindo de $^{51}\text{Cr(VI)}$ (Experimentos 12, 13, 14 e 15 da Figura V.6) como para aqueles partindo de $^{51}\text{Cr(III)}$ (Experimentos 16 e 17 da Figura V.7), apenas os dados entre 0 e 180 min, intervalo no qual a redução é menor que 2%, foram tratados para a determinação da velocidade da reação de troca isotópica.

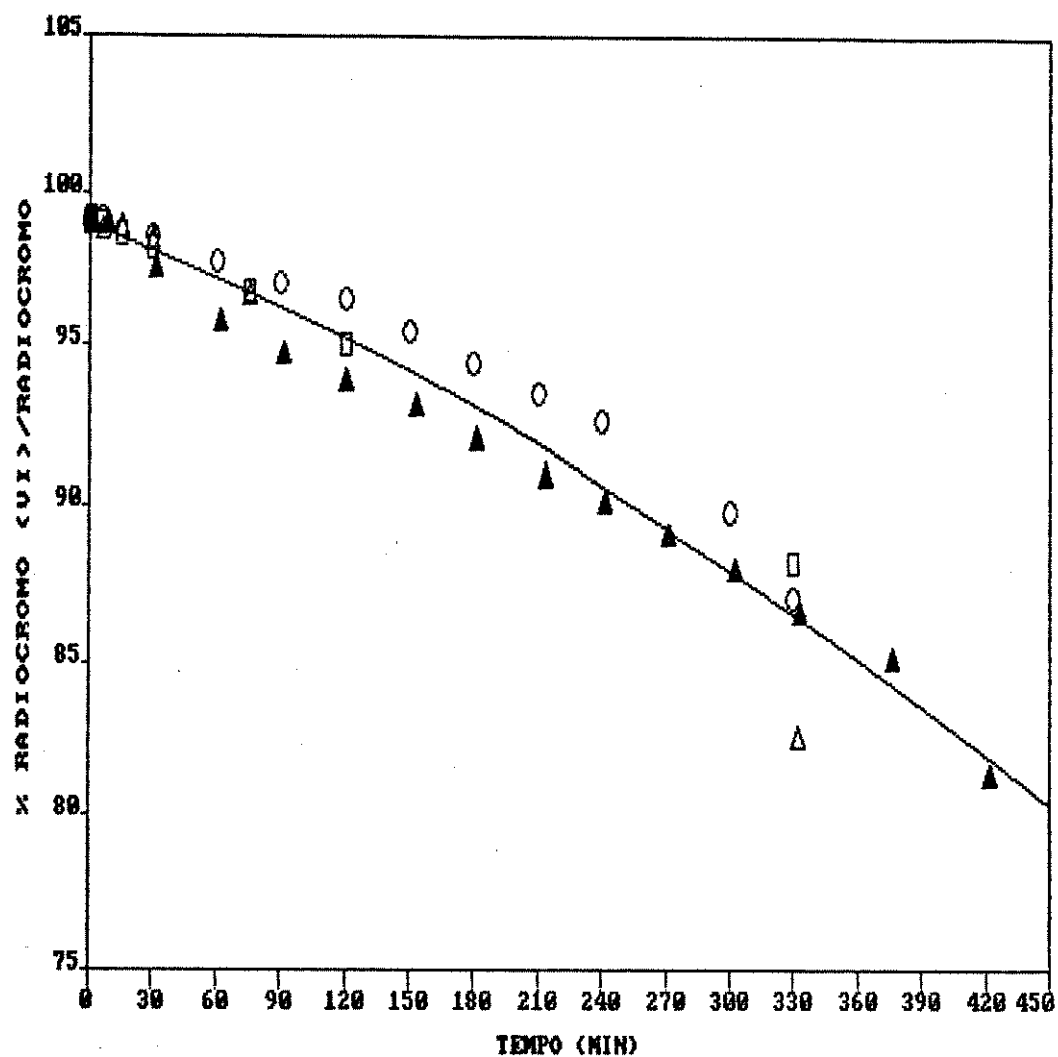


Figura V.6 - Processo de troca isotópica, estudado a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$, à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) . 95°C . Demais condições na Tabela V.1. $^{51}\text{Cr(VI)}$, lote F, nos Experimentos 12 (Δ), 13 ($\square$), 14 ($\circ$) e lote H, no Experimento 15 ($\blacktriangle$). Vide também Tabela V.8 no Apêndice III.

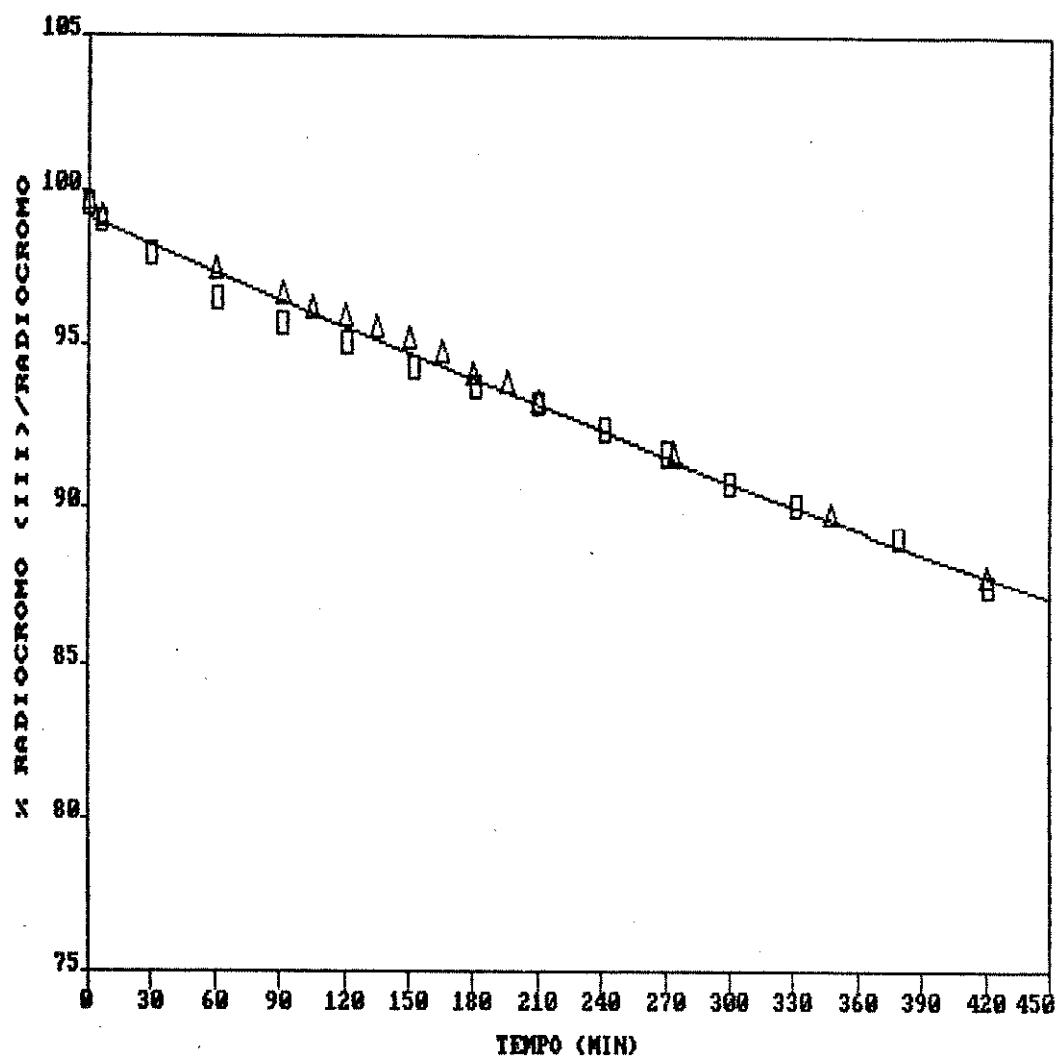


Figura V.7 - Processo de troca isotópica, estudado a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ - lote G, à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) . 95°C . Experimentos 16 (Δ) e 17 ($\square$). Demais condições na Tabela V.1. Vide também Tabela V.9 no Apêndice III.

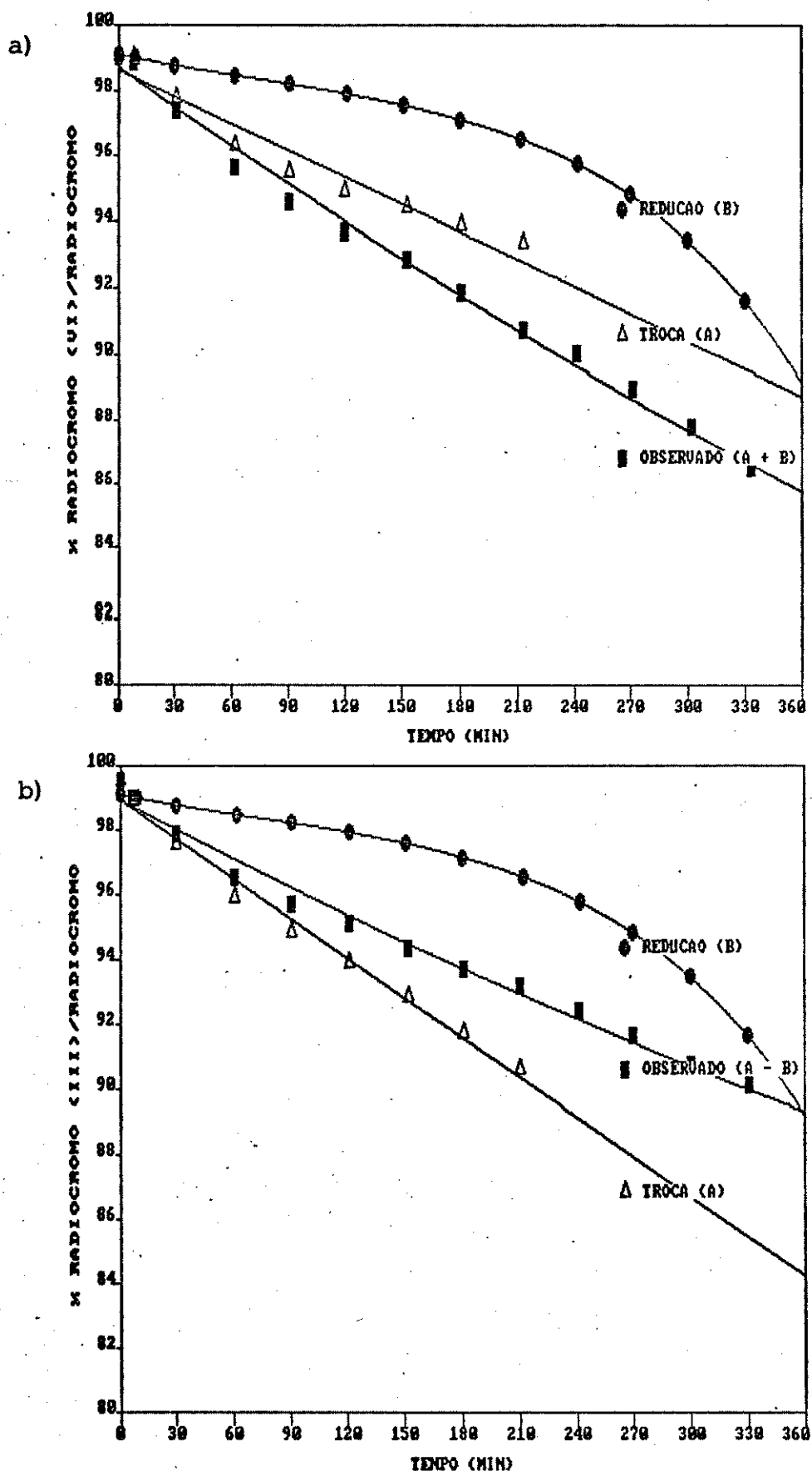


Figura V.8 - Contribuição de: (A) Troca e (B) Redução para o "Processo de Troca" observado experimentalmente (95°C): 8a - Processo de Troca observado a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$, (A+B). (B) contribui no mesmo sentido que (A). (Dados do Experimento 15). 8b - Processo de Troca observado a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$, (A-B). (B) contribui no sentido contrário a (A). (Dados do Experimento 16).

1.5 - Reação de Troca à Baixas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI).

Sistema Fechado; $|\text{Cr(III)}| \ll |\text{Cr(VI)}|$ ($|\text{HClO}_4| = 1,0 \times 10^{-3} \text{ M}$;

$|\text{Cr(VI)}| = 1,000 \times 10^{-4} \text{ M}$, traçador: $^{51}\text{Cr(III)}$ -lote G)

A Figura V.9 refere-se ao processo de troca a 95°C, estudado a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ - Lote G.

Neste caso, a mistura reacional só contém o Cr(VI) inativo. Assim sendo, a concentração de Cr(III) em solução é igual à concentração de $^{51}\text{Cr(III)}$. Esta concentração não é exatamente conhecida em virtude da forma pela qual a solução de ^{51}Cr de alta atividade específica foi preparada. Baseado nas diluições efetuadas durante a preparação do $^{51}\text{Cr(III)}$ - Lote G, nos dados do $^{51}\text{Cr(VI)}$ - Lote C, a partir do qual foi preparado este $^{51}\text{Cr(III)}$, e nos valores de atividade, o valor da concentração de Cr(III) em solução foi estimado como $4 \times 10^{-8} \text{ M}$. Este dado permitiu que fosse calculada uma estimativa da velocidade da reação. Os dados deste experimento estão na Tabela V.10 do Apêndice III. Para a determinação da velocidade da reação de troca isotópica foram empregados apenas os dados entre 0 e 180 min, intervalo este, no qual a influência da redução é menor que 2%.

2 - Processo de Troca à Baixas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI) em Sistema Selado

Em sistema selado, foi estudado o processo de troca para as condições: $|\text{HClO}_4| = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $|\text{Cr(III)}| = 9,994 \times 10^{-5} \text{ M}$ e $|\text{Cr(VI)}| = 1,000 \times 10^{-4} \text{ M}$. A Tabela V.2 descreve as condições exatas para cada experimento desta série. Estes experimentos foram realizados cobrindo um intervalo de tempo de 90 min onde, conforme foi discutido nas seções 1.2 e 1.3 deste capítulo, respecti

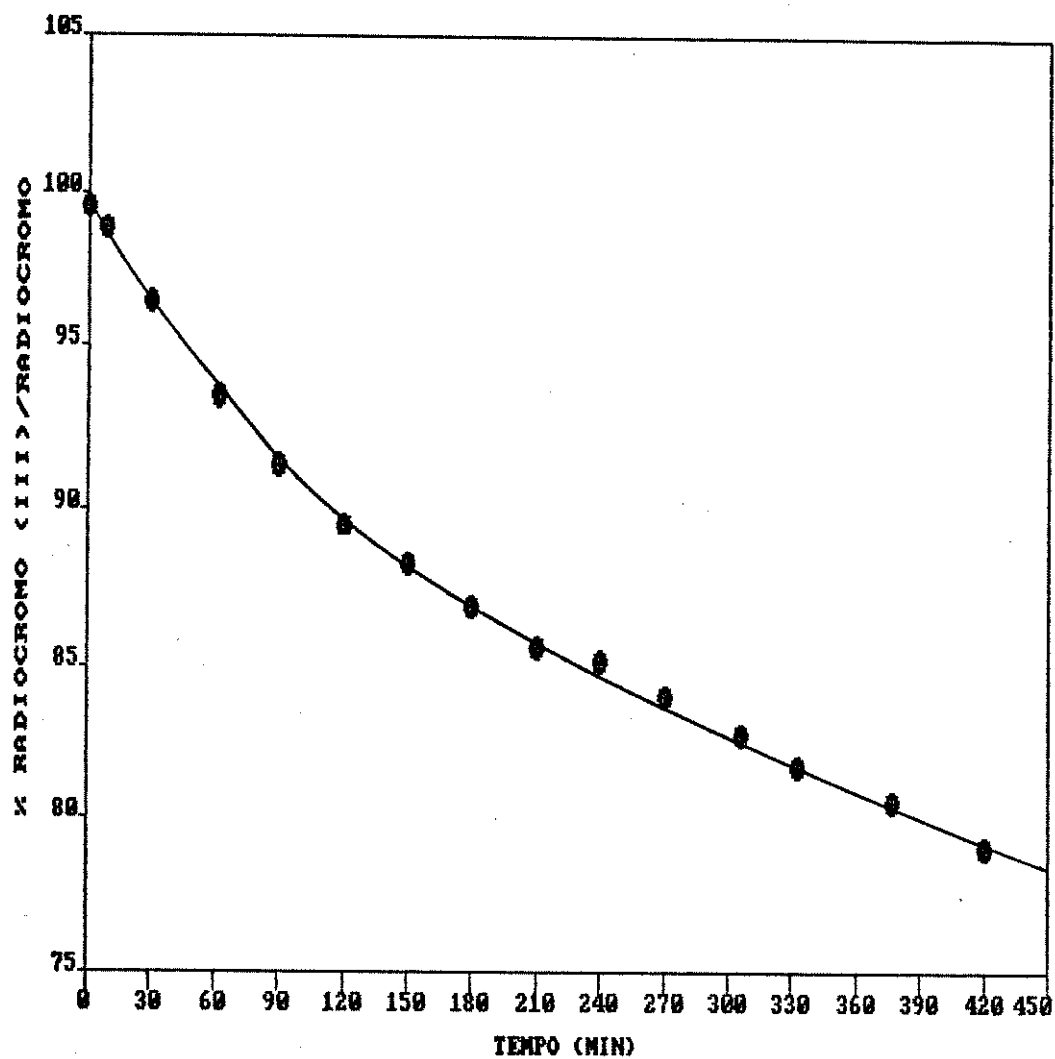


Figura V.9 - Processo de troca isotópica, estudado a partir de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ - lote G, à baixas concentrações de Cr(VI) e na ausência de Cr(III) carregador. 95°C. Experimento 18. Demais condições na Tabela V.1. Vide também Tabela V.10 no Apêndice III.

Tabela V.2 - Experimentos realizados para estudo do processo de troca à baixas concentrações das espécies Cr(III) e Cr(VI). Temperatura: 95°C. Força iônica não controlada. Sistema selado^a.

Estudo	⁵¹ Cr		Composição da				Experimentos	
			Mistura Reacional					
	Estado de Oxidação de Partida	Lote	Vol. de sol. de ⁵¹ Cr para 50 ml de Mistura Reacional (μl)	Carregadores	$ \text{HClO}_4 $ (M)	$ \text{Cr(III)} $ (M)		$ \text{Cr(VI)} $ (M)
Oxidação de Cr(III)	III	I	20	III	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,994 \times 10^{-5}$	-	19
	VI	H	60	VI	$1,2 \times 10^{-3}$	-	$1,000 \times 10^{-4}$	20
Troca	VI	H	60	III e VI	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,994 \times 10^{-5}$	$1,000 \times 10^{-4}$	21
	III	I	30	III e VI	$1,2 \times 10^{-3}$	$9,994 \times 10^{-5}$	$1,000 \times 10^{-4}$	22

a - 2,4 ml de Mistura Reacional (já contendo o ⁵¹Cr) por tubo selado.

vamente, a oxidação não deveria ocorrer e a redução seria da ordem de 0,9%. Assim, as velocidades de troca calculadas através destes experimentos estariam sendo muito pouco afetadas pela redução. Os resultados estão na Figura V.10.

Os dados se mostraram muito dispersos. Além disso, mesmo as amostras utilizadas como controle, que não foram submetidas à temperatura de 95°C, (isto é, foram colocadas em ampola e seladas, depois do que foram analisadas), mostraram alterações. Por exemplo, uma das amostras de controle, apresentando um teor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ($100\ ^{51}\text{Cr(VI)}/^{51}\text{Cr}$) inicial de 99,05%, após ser submetida à selagem apresentou um teor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ de 82,85%. Uma outra teve o teor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ alterado de 99,05% para 99,41% com a selagem. Os melhores resultados obtidos por Altman^{3, 4} foram obtidos em sistema selado; desta maneira acredita-se que a irreprodutibilidade observada nos resultados (Figura V.10) se deva ao procedimento experimental utilizado. As ampolas empregadas para estes experimentos foram pequenas e de vidro claro. Desta forma, a proximidade da solução com a chama pode ter favorecido a absorção da energia luminosa (emitida durante a selagem) por cromóforos, possibilitando a promoção de reações do cromo. Em vista do que foi citado, os dados referentes a estes experimentos não foram empregados para a determinação da velocidade de troca.

3 - Processo de Troca à Altas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI) em Sistema Fechado

Foram realizados experimentos para estudo da troca nas condições: $|\text{HClO}_4| = 2,0 \times 10^{-1} \text{ M}$; $|\text{Cr(III)}| = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M}$; $|\text{Cr(VI)}| = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M}$; força iônica = 0,92 M e $T = 95^\circ\text{C}$. Na Tabela V.3 são fornecidas as condições para cada experimento.

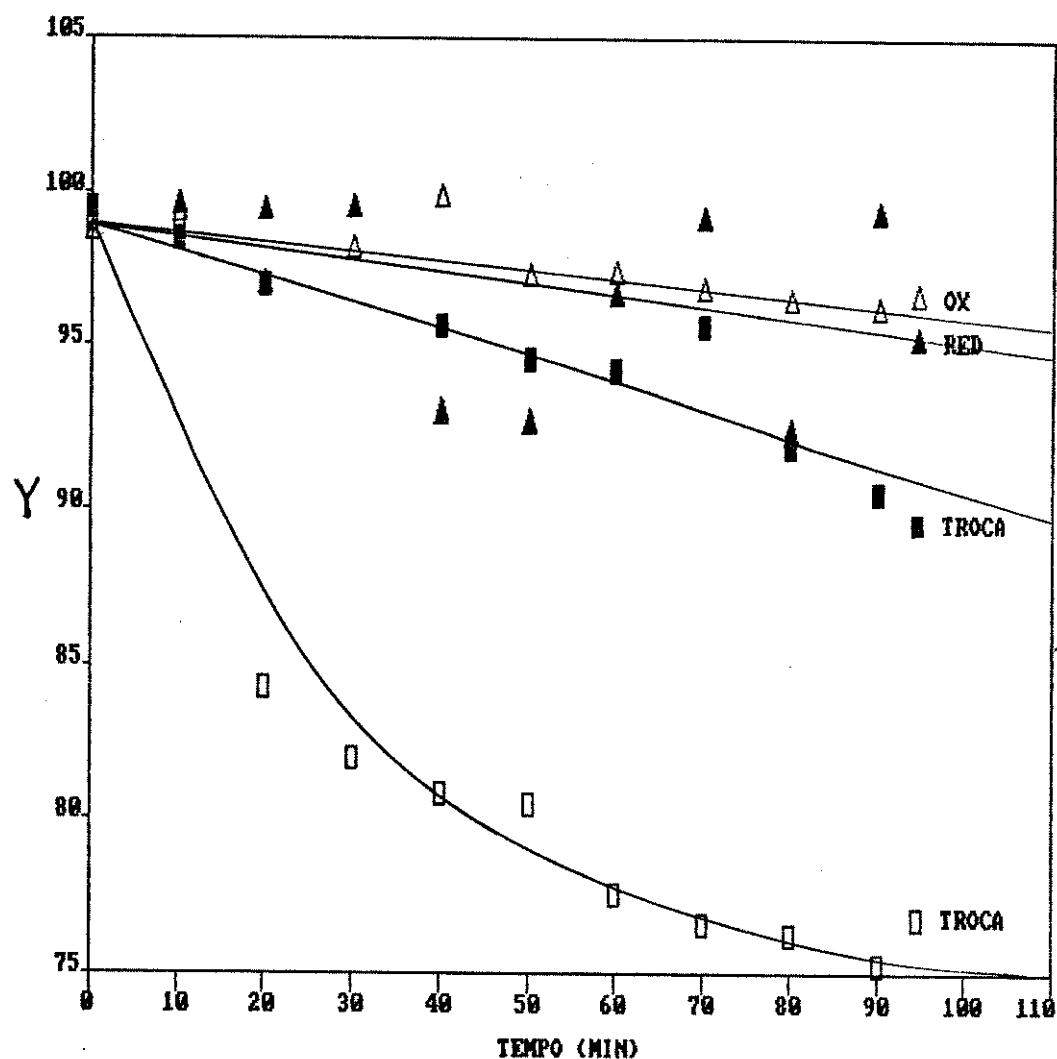


Figura V.10 - Processo de troca isotópica à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI). 95°C, sistema selado. Condições na Tabela V.2.

Redução, Exp. 20 (▲) e troca a partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$, Exp. 21 (■). Y expressando % Radiocromo(VI) / Radiocromo.

Oxidação, Exp. 19 (Δ) e troca a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$, Exp. 22 (□). Y expressando % Radiocromo(III) / Radiocromo.

Tabela V.3 - Experimentos realizados para estudo do processo de troca â altas concentrações das espécies Cr(III) e Cr(VI). Temperatura: 95°C. Força iônica^a (μ) = 0,92 M. Sistema fechado.

Estudo	51Cr ^b		Composição da Mistura Reacional				Experimentos
	Estado de Oxidação de Partida	Lote	Carregadores	$ \text{HClO}_4 $ (M)	$ \text{Cr(III)} $ (M)	$ \text{Cr(VI)} $ (M)	$ \text{NaClO}_4 $ (M)
Oxidação de Cr(III)	III	I	III	$2,0 \times 10^{-1}$	$5,000 \times 10^{-2}$	0	$4,205 \times 10^{-1}$
							23
Redução de Cr(VI)	VI	H	VI	$2,0 \times 10^{-1}$	0	$5,000 \times 10^{-2}$	$6,458 \times 10^{-1}$
							24
Troca	VI	H	III e VI	$2,0 \times 10^{-1}$	$5,000 \times 10^{-2}$	$5,000 \times 10^{-2}$	$3,454 \times 10^{-1}$
							25
	III	I	III e VI	$2,0 \times 10^{-1}$	$5,000 \times 10^{-2}$	$5,000 \times 10^{-2}$	$3,454 \times 10^{-1}$
							26 e 27

a - Força iônica: $\mu = |\text{HClO}_4| + 6|\text{Cr(III)}| + 3/2|\text{Cr(VI)}| + |\text{NaClO}_4|$.

b - Empregados 150 µl de solução de ⁵¹Cr de alta atividade específica para 50 ml de mistura reacional.

Nas condições estudadas, no intervalo de 420 min, a oxidação não foi observada a níveis apreciáveis conforme é mostrado na Figura V.11 - Experimento 23.

Após 330 min de aquecimento da mistura reacional, o teor de $^{51}\text{Cr(VI)}/^{51}\text{Cr}$ cai cerca de 0,50%, conforme pode ser observado na Figura V.11 - Experimento 24. Esta queda é tão pequena que pode ser atribuída ao erro experimental. Contudo, para determinação da velocidade de troca foram apenas empregados os dados entre 0 e 330 min.

A Figura V.12 indica que a troca foi observada nestas condições. Os experimentos 26 e 27, realizados a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ mostraram um comportamento anômalo, onde o teor de $^{51}\text{Cr(III)}$ cai imediatamente de 99,32% para 96,50%. Os dados do Experimento 26 indicam que a transformação responsável por esse comportamento é reversível. Esse tipo de comportamento foi observado por outros pesquisadores deste laboratório com outras remessas de ^{51}Cr . Apesar da anomalia no comportamento, a curva referente ao Experimento 27 mostra uma inclinação semelhante à do Experimento 25. Os dados dos experimentos 26 e 27 foram empregados para o cálculo da velocidade da reação, mas foram apresentados na Tabela V.5 com restrições.

Os dados dos Experimentos 25, 26 e 27 estão na Tabela V.11 do Apêndice III.

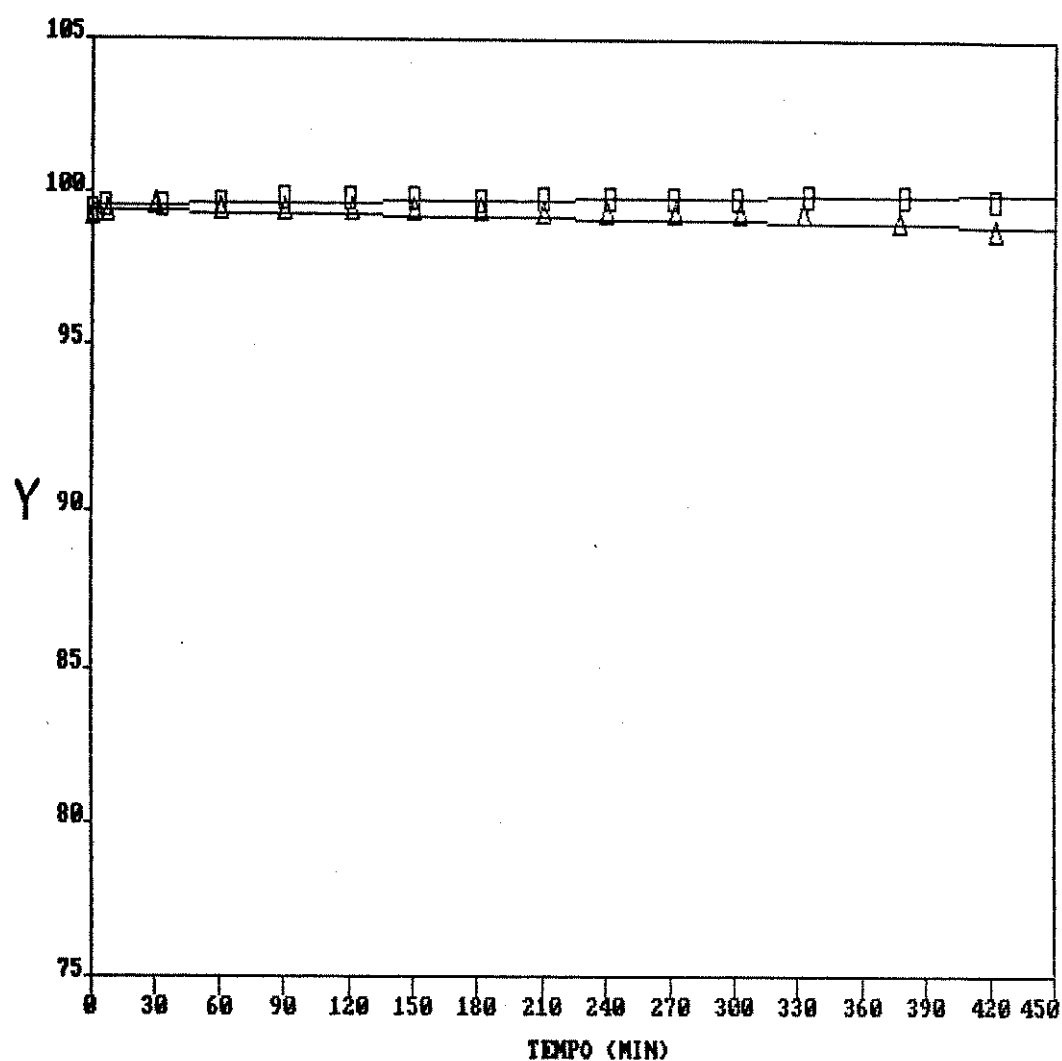


Figura V.11 - Óxido-Redução do ^{51}Cr à altas concentrações de Cr (III) e Cr(VI), 95°C . Condições especificadas na Tabela V.3.

Exp. 23 (□) - Oxidação do ^{51}Cr (III). Y expressando % Radiocromo (III)/Radiocromo.

Exp. 24 (Δ) - Redução do ^{51}Cr (VI). Y expressando % Radiocromo (VI)/Radiocromo.

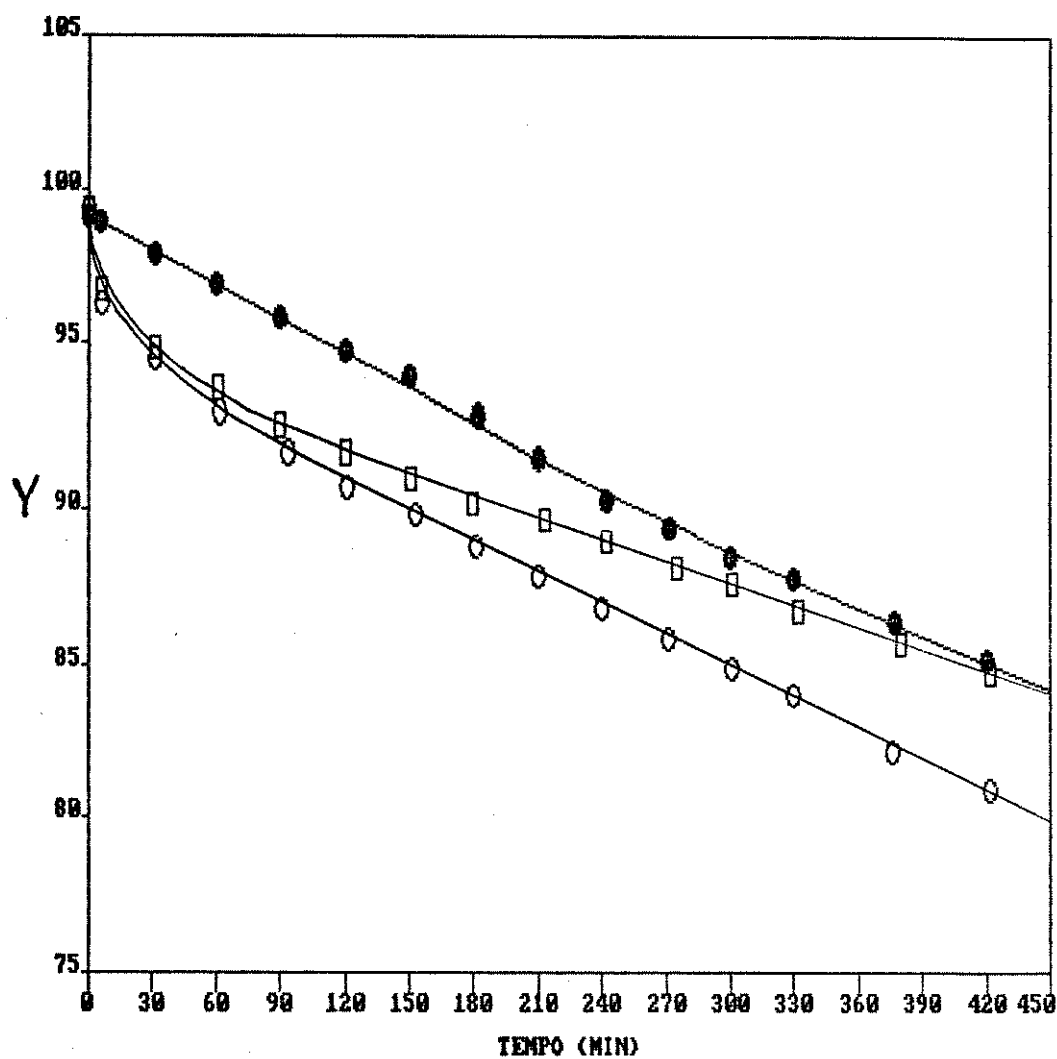


Figura V.12 - Troca isotópica à altas concentrações de Cr(III) e Cr(VI), 95°C. Condições especificadas na Tabela V.3. A partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$, Exp. 25 (●), Y expressando % Radiocromo (VI)/Radiocromo. A partir de $^{51}\text{Cr(III)}$, Exps. 26 (□) e 27 (○), Y expressando % Radiocromo (III)/Radiocromo. Vide também Tabela V.11 no Apêndice III.

4 - Determinação da Velocidade das Reações de Troca Isotópica entre Cr(III) e Cr(VI)

Aonde a troca isotópica foi observada, foram calculados os valores de $\ln[1 - F(\text{VI})]$ (Equações I.21 e I.22, capítulo I), para os experimentos realizados a partir de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, ou $\ln[1 - F(\text{III})]$ (Equações I.24 e I.25, capítulo I), para os experimentos realizados a partir de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. Nestes cálculos, apenas os dados experimentais dentro do intervalo de tempo para o qual se observou contribuição do processo de óxido-redução menor ou igual a 2%, foram empregados.

Os valores calculados foram colocados em gráfico versus tempo e a melhor reta foi encontrada pelo Método dos Mínimos Quadrados, usando-se o Programa Cur/Modif num Apple II E. O coeficiente angular destas retas foi empregado para o cálculo da velocidade da reação, R, através da expressão:

$$R = (-M) \cdot \frac{Q_A \cdot Q_B}{Q_A + Q_B} \quad (\text{V.1})$$

onde M é o coeficiente angular da reta obtida a partir do gráfico de $\ln(1 - F)$ na ordenada versus tempo na abcissa (Equações I.20 e I.23, capítulo I). Os valores dos coeficientes angulares e das velocidades calculadas para a reação de troca isotópica são fornecidos nas Tabelas V.4 e V.5. Na Tabela V.4, cada experimento foi tratado isoladamente, fornecendo valores individuais de M (para cada experimento de troca). Para o cálculo da média 1, os experimentos que repetiram as mesmas condições foram tratados em conjunto, e para o cálculo da média 2, foram agrupados e tratados em conjunto os experimentos cuja única diferença foi o estado de oxidação do ^{51}Cr empregado como traçador. O valor de R para o experi-

mento onde a concentração de Cr(VI) inativo na mistura reacional foi zero não pode ser calculado, uma vez que a concentração de Cr(III) inativo na mistura reacional foi zero; desta forma, o valor de Q_B foi igual a concentração de $^{51}\text{Cr(III)}$. Esta concentração não pode ser calculada com certeza devido a forma de preparação da solução de $^{51}\text{Cr(III)}$ de alta atividade específica. O valor de R fornecido para este experimento na Tabela V.4 é apenas uma estimativa. Na Tabela V.5, os experimentos não foram agrupados para tratamento em conjunto pelo método dos mínimos quadrados em virtude dos problemas nos resultados que já foram discutidos anteriormente.

5 - Tratamento dos Dados Experimentais para Cálculo do Erro em R 43, 47, 53, 56

A velocidade da reação de troca isotópica, R , é dada pela expressão (V.1). O erro associado a R é dado pela expressão:

$$\left(\frac{\Delta R}{R}\right) = \left[\left(\frac{\Delta M}{M}\right)^2 + \left(\frac{Q_B}{Q_A + Q_B}\right)^2 \left(\frac{\Delta Q_A}{Q_A}\right)^2 + \left(\frac{Q_A}{Q_A + Q_B}\right)^2 \left(\frac{\Delta Q_B}{Q_B}\right)^2\right]^{1/2} \quad (\text{V.2})$$

onde ΔR , ΔM , ΔQ_A e ΔQ_B são os erros associados a R , M , Q_A e Q_B , respectivamente. A equação (V.2) foi deduzida conforme procedimento descrito por Squires⁴⁷. No Apêndice II, foram calculados ΔQ_A e ΔQ_B que, quando substituídos na Equação (V.2) para os valores de ΔM obtidos neste trabalho, mostram que o segundo e o terceiro termo do lado direito desta igualdade podem ser desprezados, sendo a Equação (V.2) aproximada para:

$$\frac{\Delta R}{R} \cong \pm \left(\frac{\Delta M}{M}\right) \quad (\text{V.3})$$

Wilson *et al.*⁵⁶, Ohlweiler⁴³ e Squires⁴⁷ fornecem métodos para calcular o coeficiente angular da reta e seu correspondente desvio padrão (s). Neste trabalho, o desvio padrão em M foi calculado empregando-se as expressões fornecidas por Wilson *et al.*⁵⁶:

$$\Delta B = t_{n-2}(P=0,025) \left[\frac{s^2}{\Sigma(x^2) - (\Sigma x)^2/n} \right]^{1/2} \quad (V.4)$$

$$s^2 = \frac{(\Sigma(y^2) - (\Sigma y)^2/n - \frac{[\Sigma xy - (\Sigma x \Sigma y)/n]^2}{\Sigma(x^2) - (\Sigma x)^2/n})}{n - 2} \quad (V.5)$$

onde t é o parâmetro de Student para $(n - 2)$ e n é o número de pontos experimentais considerado para o ajuste de curvas. O programa utilizado para o ajuste de curvas (Cur/Modif) já fornece o valor de s da expressão (V.5). Os valores de ΔM são fornecidos juntamente com os valores de M nas Tabelas V.4 e V.5.

Tabela V.4 - Velocidades calculadas para a reação de troca isotópica entre Cr(VI) e Cr(III).
 $|\text{HClO}_4| = 1,2 \times 10^{-3} \text{ M}$; $|\text{Cr(III)}| = 9,994 \times 10^{-5} \text{ M}$; $|\text{Cr(VI)}| = 1,000 \times 10^{-4} \text{ M}$.
 Força iônica não controlada. Sistema fechado.

Tempe- ratura (°C)	Carre- gadores	⁵¹ Cr		Experi- mentos	Coeficiente Angular da Reta ln[1 - F] x tempo			R(Velocidade Reação)	
		Est. Oxid. de Partida	Lote		Valores individuais (min ⁻¹)	Média 1 (min ⁻¹)	Média 2 (min ⁻¹)	Média 1 (mol l ⁻¹ s ⁻¹)	Média 2 (mol l ⁻¹ s ⁻¹)
35	III e VI	VI	F	9, 10	Não foi observada troca apreciável				
80	III e VI	VI	F	11	(-2,65 ± 0,29) x 10 ⁻⁴	(-2,65 ± 0,29) x 10 ⁻⁴	(-2,65 ± 0,29) x 10 ⁻⁴	(2,21 ± 0,24)x10 ⁻¹⁰	(2,21 ± 0,24)x10 ⁻¹⁰
95	III e VI	VI	F	12	(-9,18 ± 2,06) x 10 ⁻⁴				
			F	13	(-7,15 ± 0,53) x 10 ⁻⁴				
			F	14	(-5,61 ± 0,64) x 10 ⁻⁴	(-7,36 ± 1,13) x 10 ⁻⁴		(6,13 ± 0,94)x10 ⁻¹⁰	
			H	15	(-8,79 ± 1,20) x 10 ⁻⁴				
	III	III	G	16	(-5,88 ± 0,42) x 10 ⁻⁴				
			G	17	(-6,35 ± 1,31) x 10 ⁻⁴	(-6,26 ± 0,65) x 10 ⁻⁴		(5,22 ± 0,54)x10 ⁻¹⁰	
95 ^a	VI	III	G	18	(-8,23 ± 1,23) x 10 ⁻⁴	(-8,23 ± 1,23) x 10 ⁻⁴	(-8,23 ± 1,23) x 10 ⁻⁴	[5,48 x 10 ⁻¹³]	[5,48 x 10 ⁻¹³]

a - Neste experimento a concentração de Cr(III) inativo é zero ∴ Q_B = |⁵¹Cr(III)| ≅ 4 x 10⁻⁸ moles/l.
 A concentração de ⁵¹Cr(III) é apenas estimada, e, portanto, o valor de R é apenas uma estimativa.

Tabela V.5 - Velocidades calculadas para a reação de troca isotópica entre Cr(VI) e Cr(III).
 $|\text{HClO}_4| = 2,0 \times 10^{-1} \text{ M}; |\text{Cr(III)}| = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M}; |\text{Cr(VI)}| = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M}.$
Força iônica = 0,92 M. Temperatura: 95°C. Sistema fechado.

Carregador	⁵¹ Cr		Coeficiente Angular da Reta		R (Velocidade Reação) (mol . l ⁻¹ s ⁻¹)
	Est. Oxid. de Partida	Lote	Experimento	ln[1 - F] versus tempo (min ⁻¹)	
III e VI	VI	H	25	(-8,07 ± 0,26) x 10 ⁻⁴	(3,36 ± 0,11) x 10 ⁻⁷
		I	26	[(-8,14 ± 1,71) x 10 ⁻⁴]	[(3,39 ± 0,71) x 10 ⁻⁷]
	III	I	27	[(-8,70 ± 0,21) x 10 ⁻⁴]	[(3,63 ± 0,09) x 10 ⁻⁷]

VI - DISCUSSÃO

O que foi exposto na seção I.1 sobre a química do Cr(III) em solução sugere que nas duas soluções estoque de Cr(III) (uma com concentração $9,994 \times 10^{-1}$ M em Cr(III) e $2,0 \times 10^{-1}$ M em HClO_4 , pH aproximadamente 0,7, e a outra com concentração $9,994 \times 10^{-5}$ M em Cr(III) e $1,2 \times 10^{-2}$ M em HClO_4 , pH aproximadamente 1,92), empregadas na preparação da mistura reacional, o Cr(III) está presente principalmente na forma do íon hexaaquo Cr(III) monomérico. Sendo assim, os estudos discutidos a seguir partiram de soluções com o Cr^{3+} nesta forma, não se fazendo necessária uma discussão semelhante para o Cr(VI) nas soluções estoque, uma vez que as reações de hidrólise deste íon se estabelecem prontamente em soluções aquosas.

1 - A Troca Isotópica à Baixas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI)

Para o estudo da troca à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI), foi empregada uma mistura reacional $9,994 \times 10^{-5}$ M em Cr(III), $1,000 \times 10^{-4}$ M em Cr(VI) e $1,2 \times 10^{-3}$ M em HClO_4 (pH=2,92) e força iônica não controlada. À temperatura ambiente, o Cr(III) está em condições propícias para a polimerização (seção I.1) e cerca de 97%, ou mais, do Cr(VI) encontra-se sob a forma de HCrO_4^- (seção I.2). Durante os experimentos de troca, quando a temperatura é aumentada, a polimerização do Cr(III) é ainda mais favorecida¹⁴ e o teor de HCrO_4^- aumenta com conseqüente diminuição do teor de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$. Existem algumas evidências de formação de complexos de baixa constante de estabilidade entre o Cr(III) e o Cr(VI)⁴², o que implicaria numa distribuição um pouco diferente das espécies de Cr(III) e Cr(VI) nesta e nas demais soluções contendo estes dois íons.

Nesta faixa de concentração do Cr(VI), o estudo da troca é complicado pela redução, em meio ácido, do Cr(VI). Esta redução depende da concentração de Cr(VI) e do HClO_4 , das espécies presentes em solução e da temperatura, conforme foi demonstrado pelo trabalho de Archundia⁷. Por essas razões, para a determinação da velocidade da troca isotópica, o sistema foi acompanhado nos primeiros 180 minutos de reação, onde a contribuição da redução ainda é baixa (cerca de 2% do Cr(VI) é reduzido neste intervalo de tempo). Tratamento similar a este foi empregado por Koskoski *et al.*³⁴ no estudo da troca isotópica entre brometo e ácido alfa-bromopropiônico, onde o ácido alfa-bromopropiônico participa também de reações de hidrólise. O tratamento da troca isotópica em sistemas não estáveis, cujas equações foram descritas por Johnston³⁰, seria o mais adequado para este tipo de sistema mas não pode ser empregado, uma vez que não foi determinada a forma pela qual a velocidade da redução do Cr(VI) varia com o tempo.

A 80°C, nas condições citadas acima, foi encontrada uma velocidade de troca isotópica de $(2,21 \pm 0,24) \times 10^{-10}$ moles.l⁻¹.s⁻¹. Nenhum outro dado a 80°C é encontrado na literatura, portanto, este é o único disponível.

A 95°C, nas condições citadas acima, foi encontrada uma velocidade de troca isotópica de $(5,76 \pm 0,58) \times 10^{-10}$ moles.l⁻¹.s⁻¹. Nesta temperatura existem alguns dados de Altman³, em condições próximas à estas, contudo, estes dados foram apresentados, pelo próprio autor, como não confiáveis. Nesse trabalho³, as misturas reacionais para estudo da troca foram obtidas por adição de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ e ⁵¹Cr às soluções especificadas na Tabela VI.1, após estas terem sido aquecidas a 95°C por 18,3 dias (4.392 horas).

Na Tabela VI.2 são fornecidas as composições finais das misturas reacionais (após correções para a redução do Cr(VI) e dilui-

Tabela VI.1 - Composição de soluções empregadas para estudo da troca isotópica entre Cr(III) e Cr(VI) antes da adição de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ e $^{51}\text{Cr}_2\text{O}_3$

Solução	$ \text{NaHCrO}_4 $ (M)	$ \text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 $ (M)	$ \text{HClO}_4 $ (M)	$ \text{NaClO}_4 $ (M)	$ \text{Cr(VI)} $ reduzido* (M)	% redução
1	$9,240 \times 10^{-5}$	0	$1,518 \times 10^{-1}$	$8,486 \times 10^{-1}$	$6,320 \times 10^{-5}$	68,40
2	$2,762 \times 10^{-4}$	0	$1,518 \times 10^{-1}$	$8,481 \times 10^{-1}$	$1,325 \times 10^{-4}$	47,97

* Redução observada após 4.392 horas de aquecimento a 95°C.

ção resultante da adição de $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ e ^{51}Cr) e as correspondentes velocidades de troca isotópica obtidas por Altman³ através de acompanhamento do sistema por um período de tempo muito longo (306 a 1010 horas).

Altman³ observou que, quando os valores de $\ln(1 - F)$ são colocados em gráfico versus tempo, são obtidas curvas, e sugere que isto se deve à redução do $\text{Cr}(\text{VI})$ que se manifesta simultaneamente à reação de troca, mesmo depois de a solução ter sido previamente aquecida, antes da adição do traçador, por 18,3 dias a 95°C. Estas observações concordam com os dados de Archundia⁷ (Figura I.2 - capítulo I) que indicam que, quando a redução é observada, sua velocidade não decai com o tempo. Desta forma, estes valores de velocidade determinados por Altman³, trazem embutidos em si a contribuição da redução. Além do mais, conforme foi discutido no Capítulo III (Objetivos do trabalho), o sistema de detecção e contagem de radioatividade empregado por Altman³ apresenta uma série de inconvenientes que, somados à baixa atividade específica do ^{51}Cr usado em seu trabalho ($A_e = 57,942 \text{ MBq/mg}$ amostra, concentração de cromo $9,65 \times 10^{-2} \text{ M}$, portanto, para uma concentração de $9,65 \times 10^{-2} \text{ M}$ de cromo total pode-se calcular uma concentração de $1,67 \times 10^{-6} \text{ M}$ de ^{51}Cr , enquanto que para o Lote C de 23/11/88, empregado no presente trabalho, pode-se calcular uma concentração de $2,24 \times 10^{-7} \text{ M}$ de ^{51}Cr para uma concentração $5,77 \times 10^{-5} \text{ M}$ de cromo total), contribuem para a não confiabilidade que ele mesmo atribui aos dados que obtêm.

Finalizando, os dados do presente trabalho indicam que a velocidade de troca, R , aumenta por um fator de 3 com um aumento de 15°C na temperatura (a 80°C, $R = (2,21 \pm 0,24) \times 10^{-10} \text{ moles. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ e a 95°C, $R = (5,76 \pm 0,58) \times 10^{-10} \text{ moles. l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$). Este coeficiente de temperatura é consistente para tal tipo de reação.

Tabela VI.2 - Composição das misturas reacionais e correspondentes velocidades de troca isotópica entre Cr(III) e Cr(VI) a 95°C.³

Solução	$ \text{NaHCrO}_4 $ (M)	$ \text{Cr}(\text{ClO}_4)_3 $ (M)	$ \text{HClO}_4 $ (M)	$ \text{NaClO}_4 $ (M)	μ (M)	R (moles $\text{l}^{-1} \text{s}^{-1}$)
1	$8,970 \times 10^{-5}$	$6,930 \times 10^{-5}$	$1,465 \times 10^{-1}$	$8,027 \times 10^{-1}$	$9,490 \times 10^{-1}$	$7,97 \times 10^{-11}$
2	$2,640 \times 10^{-4}$	$6,930 \times 10^{-5}$	$1,464 \times 10^{-1}$	$8,022 \times 10^{-1}$	$9,490 \times 10^{-1}$	$6,13 \times 10^{-11}$

* Radioativo.

O fato de a velocidade da reação cair muito quando a concentração de Cr(VI) ou Cr(III) é muito baixa (velocidade da reação para $|\text{Cr(III)}| \approx 4 \times 10^{-8} \text{ M}$ e $|\text{Cr(VI)}| = 1,000 \times 10^{-4} \text{ M}$, Experimento 18, é de $(5,48 \pm 0,82) \times 10^{-13} \text{ moles.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$) mostra que este processo é, na verdade, uma reação de troca isotópica.

2 - A Troca Isotópica à Altas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI)

O estudo da troca à altas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) foi efetuado nas seguintes condições: $|\text{Cr(III)}| = |\text{Cr(VI)}| = 5,000 \times 10^{-1} \text{ M}$, $|\text{HClO}_4| = 2,0 \times 10^{-1} \text{ M}$ (pH aproximadamente 1,30) e $|\text{NaClO}_4| = 3,454 \times 10^{-1} \text{ M}$ (força iônica = 0,920 M). Segundo o que foi discutido nas seções I.1 e I.2, quando esta mistura reacional está à temperatura ambiente, não ocorre a polimerização do Cr(III) e o Cr(VI) está distribuído, 48% na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 50% sob a forma de HCrO_4^- e 2,0% sob a forma de H_2CrO_4 (seção 1.2, capítulo I). Durante os experimentos de troca, com o aumento da temperatura, não se tem informações do que possa ocorrer com o Cr(III), contudo, sabe-se que o teor de Cr(VI) sob a forma de HCrO_4^- deve aumentar, com conseqüente diminuição no teor das outras espécies de Cr(VI).

No presente trabalho, para as condições descritas acima, a 95°C, foi determinada uma velocidade de troca isotópica de $(3,36 \pm 0,11) \times 10^{-7} \text{ moles.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Para condições próximas a esta ($|\text{Cr(III)}| = 4,22 \times 10^{-2} \text{ M}$, $|\text{Cr(VI)}| = 4,37 \times 10^{-2} \text{ M}$, $|\text{HClO}_4| = 1,57 \times 10^{-1} \text{ M}$, força iônica (ajustada com NaClO_4) = $(0,93 \pm 0,02) \text{ M}$ e $T = 94,8^\circ\text{C}$), Altman e King⁴ encontraram uma velocidade de troca isotópica de $6,40 \times 10^{-8} \text{ moles.l}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

O valor da velocidade de troca isotópica para condições

experimentais exatamente iguais à estudada no presente trabalho, pode ser obtida através da equação encontrada por Altman e King⁴ para descrever R, a 94,8°C, em soluções aquosas ácidas:

$$R = |\text{Cr}(\text{OH}_2)_6^{3+}|^{4/3} |\text{H}_2\text{CrO}_4|^{2/3} \left\{ \frac{k}{|\text{H}^+|^2} + k' \right\} \quad (\text{VI.1})$$

onde os valores de k e k' foram determinados para soluções com força iônica 0,92 M, e conforme foi citado na pág. 24, assumem os valores:

$$k = 6,6 \times 10^{-7} \text{ moles.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (\text{VI.2})$$

$$k' = 1,4 \times 10^{-5} \text{ moles}^{-1} \cdot \text{l.s}^{-1} \quad (\text{VI.3})$$

Substituindo-se na equação VI.1 os valores:

$$|\text{Cr}(\text{OH}_2)_6| = |\text{Cr}(\text{III})| = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{VI.4})$$

$$|\text{H}_2\text{CrO}_4| = |\text{Cr}(\text{VI})| = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{VI.5})$$

$$|\text{H}^+| = |\text{HClO}_4| = 2,0 \times 10^{-1} \text{ M} \quad (\text{VI.6})$$

$$\text{obtem-se } R \text{ como } 7,6 \times 10^{-8} \text{ moles.l}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}. \quad (\text{VI.7}).$$

Segundo Altman e King⁴, no máximo 2 a 3% de Cr(VI) foi reduzido durante o período de troca. Nestas concentrações de Cr(III) e Cr(VI), a baixa atividade específica do ⁵¹Cr e o sistema de detecção e contagem de atividade também não se constituem em fatores críticos. Um valor de 2,0 a 2,5 para o pH de precipitação do PbCrO₄, como indicado por Green *et al.*²⁵, durante a separação do Cr(III)/Cr(VI) pelo método da precipitação do PbCrO₄, pode, segundo trabalho de Ackerhalt *et al.*^{1, 2}, levar uma fração apreciá-

vel de $^{51}\text{Cr(III)}$ (aproximadamente 6%) a ser coprecipitada com o PbCrO_4 , resultando em erros na determinação da extensão da troca observada. Com controles menos rigorosos de pH como, por exemplo, acidificação até a mudança de cor da solução de Cr(VI) de amarelo para laranja, que pode dar soluções com valores de $\text{pH} \approx 4$ durante a precipitação, pode-se obter cerca de 20% de $^{51}\text{Cr(III)}$ sendo coprecipitado com o PbCrO_4 . Agravando este fator, existe o fato de que, para determinação da velocidade de troca isotópica, são empregadas várias determinações do teor de $^{51}\text{Cr(VI)}$ ou $^{51}\text{Cr(III)}$ por este método de análise, o que acentua a magnitude do erro envolvido. Este é, portanto, o fator de maior importância respondendo pelas diferenças entre os valores de R obtidos neste trabalho e os fornecidos por Altman³ e Altman e King⁴.

3 - Observações Finais

Foram observadas diferenças significativas entre os valores de velocidade de troca isotópica, sob condições comparáveis, determinadas por Altman^{3, 4} e os determinados neste trabalho. Como já foi discutido, os presentes resultados são mais confiáveis por várias razões, entre as quais se deve ressaltar os longos períodos de tempo empregados, por Altman^{3, 4}, no acompanhamento do sistema. Isto acarreta uma contribuição significativa da redução do Cr(VI) nas determinações da velocidade de troca à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) , onde a redução de Cr(VI) é rápida.

Assim, torna-se evidente a necessidade da reprodução e extensão do trabalho de Altman^{3, 4} para testar a validade, inclusive à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI) , da equação descrevendo a velocidade de troca isotópica R (Equação VI.1, des-

te capítulo). A partir destes novos dados, o mecanismo proposto para a reação de troca isotópica entre Cr(III) e Cr(VI) deve ser reavaliado.

VII - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Ackerhalt, R.E. "Thermal Annealing Reaction of Chromium (51) Species in Neutron Activated Potassium Chromate". Buffalo, University of New York, 1970. 173p. Tese de Doutorado.
- 2 - Ackerhalt, R.E.; Collins, C.H. e Collins, K.E. "Measurement of Chromate Retention by Lead Chromate Precipitation". Radiochim. Acta 14(1970), 49-52.
- 3 - Altman, C. "Studies of the Exchange Reaction Between Chromium (III) and Chromium (VI)". Madison, University of Wisconsin, 1957. 164p. Tese de Doutorado.
- 4 - Altman, C. e King, E.L. "The Mechanism of the Exchange of Chromium (III) and Chromium (VI) in Acidic Solution". J. Am. Chem. Soc. 83,3(1961), 2825-2830.
- 5 - Andrade, J.C. "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de K_2CrO_4 Dopados com ^{51}Cr ". Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1980. 171p. Tese de Doutorado.
- 6 - Andrade, J.C.; Rocha, J.C. e Baccan, N. "Sequential Spectrophotometric Determination of Chromium (III) and Chromium (VI) Using Flow Injection Analysis". Analyst 110 (1985), 197-199.
- 7 - Archundia, C. Trabalho não Publicado, Comunicação Pessoal.

- 8 - Ardon, M. e Plane, R.A. "The Formation of Dinuclear Cr(III) Species by Oxidation of Chromous Solutions". J. Am. Chem. Soc. 81(1959), 3197-3200.
- 9 - ASTM E-200-75 (1981). "Standard Methods for Preparation, Standardization, and Storage of Standard Solutions for Chemical Analysis". American Society for Testing and Materials, Philadelphia, Pa, 1981.
- 10 - Baccan, N.; Andrade, J.C. de; Godinho, O.E.S. e Barone, J.S. "Química Analítica Quantitativa Elementar". 2ª ed. rev. ampliada, São Paulo, Edgard Blücher, 1979. 259p.
- 11 - Baes Junior, C.F. e Mesmer, R.E. "The Hydrolysis of Cations". New York, John Wiley & Sons, 1976. 489p.
- 12 - Baloga, M.R. e Earley, J.E. "The Kinetics of the Oxidation of Cr(III) to Cr(VI) by Hydrogen Peroxide". J. Am. Chem. Soc. 83(1961), 4906-4909.
- 13 - Bio Rad Laboratories. "AG[®] Analytical Grade Ion Exchange Resins". In: Catálogo E-1979. Bio Rad Laboratories, 1979, p.1-17.
- 14 - Bonato, P.S. "Desenvolvimento de Métodos Cromatográficos para a Separação de Espécies Hidrolíticas de Cr(III)". Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1986. 155p. Tese de Doutorado.

- 15 - Burke, R.W.; Deardorff, E.R. e Menis, O. "Liquid Absorbance Standards". J. Res. Nat. Bur. Stand. 76A, 5(1972), 469-482.
- 16 - Burke, R.W. e Mavrodineanu, R. "Standard Reference Materials: Certification and Use of Acidic Potassium Dichromate Solutions as an Ultraviolet Absorbance Standard - SRM 935". Nat. Bur. Stand. (EUA), Spec. Publ. 260, 54(1977). 147p.
- 17 - Carey, M.W. "Stability of Tenth Normal Potassium Dichromate Volumetric Solution". J. Am. Pharm. Assoc. 16(1927), 115.
- 18 - Choppin, G.R. e Rydberg, J. "Nuclear Chemistry - Theory and Applications". New York, Pergamon Press, 1980. 667p.
- 19 - Collins, C.H.; Collins, K.E. e Ackerhalt, R.E. "Cation Exchange Separation of ^{51}Cr -Labelled Species in Aqueous Cr (VI)-Cr(III) Solution". J. Radioanal. Chem. 8(1971), 263-267.
- 20 - Collins, C.H.; Melo, G.S.; Basso, M.A.; Archundia, C. e Collins, K.E. "Reduction of $^{51}\text{Cr(VI)}$ on Cation Exchange Resins". Sci. Total Environ. 70(1988), 205-214.
- 21 - Collins, K.E. e Archundia, C. "Preparation and Storage of High Specific Activity $^{51}\text{Cr(VI)}$ and $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ for Critical Tracer Applications". Int. J. Appl. Radiat. Isot. 35, 9(1984), 910-911.

- 22 - Collins, K.E.; Archundia, C. e Collins, C.H. "Perchloric Acid as a Reducing Agent: Reaction with Cr(VI)". Quím. Nova 6(1983), 164.
- 23 - Collins, K.E.; Bonato, P.S.; Archundia, C.; Queiroz, M. E. L. R. e Collins, C.H. "Column Chromatographic Speciation of Chromium for Cr(VI) and Several Species of Cr(III)". Chromatographia 26(1988), 160-162.
- 24 - Friedlander, G.; Kennedy, J. e Miller, J.M. "Statistical Considerations in Radioactivity Measurements". In: Nuclear and Radiochemistry. 2nd edition, New York, John Wiley & Sons, 1964, 166-190. 585p.
- 25 - Green, J.H.; Harbottle, G. e Maddock, A.G. "The Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture . Part 2. Potassium Chromate". Trans. Faraday Soc. 49(1953), 1413-1425.
- 26 - Haïssinsky, M. "Nuclear Chemistry and its Applications". Massachusetts, Addison-Wesley Publishing Co., 1964. 834p.
- 27 - Haupt, G.W. "An Alkaline Solution of Potassium Chromate as a Transmittancy Standard in the Ultraviolet". J. Res. Nat. Bur. Stand. 48, 12(1952), 414-423.
- 28 - Industrial Environmental Research Lab. - Cincinnati, OH . "Appendix: Aqueous Chemistry of Chromium". In: Activated Carbon Process for Treatment of Wastewaters Containing Hexavalent Chromium. Nat. Bur. Stand. (EUA), Spec. Publ. PB 300 765 (1979), 67-70.

- 29 - Jardim, I.C.S.F.; Sartoratto, M.; Saliba, P.R.; Archundia, C. e Collins, K.E. "Preparation of Pure $^{51}\text{Cr(VI)}$ and $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$: Problems with Acid Contaminated PTFE Beakers". Appl. Radiat. Isot. 40, 7(1989), 643.
- 30 - Johnston, F.J. "Isotopic Exchange Processes". In: Evans, E. A. e Muramatsu, M. Radiotracer Techniques and Applications. New York, Marcel Dekker Inc., 1977. 1211p., 2v.
- 31 - Kenney, R.A. e Johnston, F.J. "Kinetics of Chlorine Exchange Between HCl and Chloroacetic Acid in Aqueous Solution". J. Phys. Chem. 63(1959), 1426-1429.
- 32 - Knoll, G.F. "Counting Statistics and Error Prediction". In: Radiation Detection and Measurement. New York, John Wiley & Sons, 1979. 816p.
- 33 - Kondratenko, N.A. e Sherstyuk, V.P. "Spectroscopic Characteristics of Cr(VI) Oxyanions in Water Solution". Theor. Exp. Chem. 22, 6(1986), 656-662.
- 34 - Koskoski, W.; Dodson, R.W. e Fowler, R.D. "Kinetics of Bromide - Alpha - Bromopropionic Acid Exchange in Aqueous Solution". J. Am. Chem. Soc. 63, 2 (1941), 2149-2152.
- 35 - Laswick, J.A. e Plane, R.A. "Hydrolytic Polymerization in Boiled Chromic Solutions". J. Am. Chem. Soc. 81 (1959), 3564-3567.

- 36 - Luehr, C.P.; Challenger, G.E. e Masters, B.J. "Isotopic Exchange in Non-Stable Systems". J. Am. Chem. Soc. 78(1956), 1314-1317.
- 37 - Maretti, M.I.L. "Estudos de Análise e Recozimento de Cristais de $\text{Co(X)(dipy)}_3(\text{ClO}_4)_x$, ($x=1, 2$ ou 3), Dopados com Radiocobalto". Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1983. 110p. Tese de Mestrado.
- 38 - McKay, H.A.C. "Principles of Radiochemistry". Cleveland, CRC Press, 1971. 550p.
- 39 - Menker, H.E. e Garner, C.S. "Thermal Exchange Experiments with Radioactive Chromium". J. Am. Chem. Soc. 71 (1949), 371-372.
- 40 - Morita, T. e Assumpção, R.M.V. "Manual de Soluções, Reagentes e Solventes; Padronização, Preparação, Purificação". 2ª ed., São Paulo, Ed. Edgard Blücher Ltda., 1983. 627p.
- 41 - Muxart, R.; Daudel, R. e Haïssinsky, M. "Exchange between Chromium Ions and the Szillard Effect". Nature 159(1947), 159-160.
- 42 - Nascimento, R.L.G. do "Estudo do Comportamento de Cr(III) na Precipitação de PbCrO_4 ". Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1983. 96p. Tese de Mestrado.
- 43 - Ohlweiler, O.A. "Química Analítica Quantitativa". Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos Ed. S.A., 1974. 1040p. 3v.

- 44 - Olsen, E.D. "Modern Optical Methods of Analysis". New York, McGraw-Hill Book Co., 1975. 629p.
- 45 - Palmer, D.A.; Wesolowski, D. e Mesmer, R.E. "A Potentiometric Investigation of the Hydrolysis of Chromate (VI) Ion in NaCl Media to 175°C". J. Solution Chem. 16, 6(1987), 443-463.
- 46 - Ribeiro, M.E.L. "Estudo do Comportamento de Compostos de Cr(III) Dopados com $^{51}\text{Cr(VI)}$ ". Campinas, Universidade Estadual de Campinas, 1987. 125p. Tese de Mestrado.
- 47 - Squires, G.L. "Practical Physics". New York, McGraw-Hill Book Co., 1968. 224p.
- 48 - Stunzi, H. e Marty, W. "Early Stages of the Hydrolysis of Chromium (III) in Aqueous Solution. 1. Characterization of a Tetrameric Species". Inorg. Chem. 22, 15(1983), 2145-2150.
- 49 - Stumm, W. e Morgan, J.J. "Aquatic Chemistry". 2nd ed., New York, John Wiley & Sons, 1970. 780p.
- 50 - Tandon, R.K.; Crisp, P.T.; Ellis, J. e Baker, R.S. "Effect of pH on Chromium (VI) Species in Solution". Talanta 31, 3(1984), 227-228.
- 51 - Thompson, S.G. "Hydrolytic Polymerization in Cr(III) Solutions". Berkeley, Lawrence Radiation Laboratory, UCRL - 11410, 1964. 99p. Tese de Doutorado.

- 52 - Tong, S.Y. e Li, K.A. "The Distribution of Chromium (VI) Species in Solution as a Function of pH and Concentration". Talanta 33, 9(1986), 775-773.
- 53 - Valente, A.L.P. "Tratamento de Dados para Química Analítica". Campinas, Ed. do Centro Acadêmico Bernardo Saião, Universidade Estadual de Campinas, 1985. 26p.
- 54 - Vogel, A. "Análise Inorgânica Quantitativa". 4ª ed. rev., Rio de Janeiro, Ed. Guanabara S.A., 1986. 690p.
- 55 - Wahl, A.C. e Bonner, N.A. "Radioactivity Applied to Chemistry". New York, John Wiley & Sons, 1951. 604p.
- 56 - Wilson, J.M.; Newcombe, R.J.; Denaro, A.R. e Rickett, R.M.W. "Statistical Treatment of Experimental Data". In: Experiments in Physical Chemistry. 2nd ed. rev. enlarged, Oxford, Pergamon Press Ltd., 1968. 394p.

VIII - APÊNDICES

1 - Apêndice I

Cálculo do Erro Associado a T, o teor de Cr(VI) obtido pelo Método da Precipitação do Cromato de Chumbo

O teor de ^{51}Cr no estado de Oxidação VI, obtido pelo Método da Precipitação do Cromato de Chumbo, é fornecido pela expressão (VIII.1). Vide Eq. IV.7 do cap. IV.

$$T = \% \text{ Cr(VI)} = \frac{\text{cpm tubo 1 (D)}}{\text{cpm tubo 1 (D)} + \text{cpm tubo 2 (E)}} \quad (\text{VIII.1})$$

Os termos da equação (VIII.1) já foram definidos no item 5.2 do cap. IV. O erro associado a T (teor de Cr(VI)) é dado pela expressão:

$$\frac{\Delta T}{T} = \frac{1}{(D + E)} \left[\left(\frac{D}{E} \right)^2 \cdot (\Delta D)^2 + (\Delta E)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.2})$$

Onde ΔT , ΔD e ΔE são os erros associados, respectivamente, a T, D e E. Esta expressão foi deduzida segundo procedimento indicado por Squires⁴⁷. Os valores de D e E são calculados como diferença entre as contagens iniciais por minuto D_0 e E_0 e o valor de contagens por minuto para o "background" (BG).

$$D = D_0 - \text{BG} \quad (\text{VIII.3})$$

$$E = E_0 - \text{BG} \quad (\text{VIII.4})$$

Os erros ΔD e ΔE são fornecidos, respectivamente, pelas expressões:

$$\Delta D = \sqrt{(\Delta D_0)^2 + (\Delta BG)^2} \quad (\text{VIII.5})$$

$$\Delta E = \sqrt{(\Delta E_0)^2 + (\Delta BG)^2} \quad (\text{VIII.6})$$

onde ΔD_0 , ΔE_0 e ΔBG são os erros associados às contagens por minuto no tubo 1, tubo 2 e no "background", respectivamente. As expressões (VIII.5) e (VIII.6) foram deduzidas também segundo procedimento descrito por Squires⁴⁷.

Knoll³² e Friedlander *et al.*²⁴ fornecem métodos para o cálculo de erro associado às contagens. Segundo estes autores, o erro associado a um valor de contagens por minuto, ΔC_0 , é dado por,

$$\Delta C_0 = \frac{\sqrt{C_0 t}}{t} \quad (\text{VIII.7})$$

onde t é o tempo de contagem em minutos e $C_0 t$ é o número de contagens no tempo t .

A expressão (VIII.7) é utilizada quando uma única contagem é efetuada. Quando são feitas N contagens repetidas ($C_0 t_1$, $C_0 t_2$, ..., $C_0 t_N$) da mesma fonte, para tempos de contagem (t) iguais, o valor médio $\overline{C_0 t}$ calculado a partir dessas N medidas independentes é dado por:

$$\overline{C_0 t} = \frac{\sum_{i=1}^N C_0 t_i}{N} \quad (\text{VIII.8})$$

O desvio padrão associado a esse valor médio é dado por:

$$\Delta \overline{C_0 t} = \left(\frac{\overline{C_0 t}}{N} \right)^{1/2} \quad (\text{VIII.9})$$

A expressão (VIII.7) passa a ser escrita como:

$$\Delta \overline{C_0} = \frac{\left(\frac{\overline{C_0 t}}{N} \right)^{1/2}}{t} \quad (\text{VIII.10})$$

2 - Apêndice II

1 - Cálculo do erro associado a Q_A e a Q_B à baixas concentrações de Cr(VI) e Cr(III)

$$Q_A = 1,000 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{VIII.11})$$

$$Q_B = 9,994 \times 10^{-5} \text{ M} \quad (\text{VIII.12})$$

1.1 - Q_A

Para obter-se uma mistura reacional com $Q_A = 1,000 \times 10^{-4}$ M, uma pipeta de 10,00 ml ($V_i = 10,00$ ml; $\Delta V_{i\text{máx}} = \pm 0,02$ ml) foi usada para transferir a solução padrão 0,1000M ($M_i = 0,1000$ M; $\Delta M_i = \pm 0,00003$ M) em Cr(VI), item 3.3.1 do cap. IV, para um balão de 100,00 ml ($V_A = 100,00$ ml; $\Delta V_{A\text{máx}} = 0,08$ ml). O valor de Q_A é dado por:

$$Q_A = \frac{M_i \cdot V_i}{V_A} \quad (\text{VIII.13})$$

A expressão para o erro associado a Q_A é dada por:

$$\frac{\Delta Q_A}{Q_A} = \left[\left(\frac{\Delta M_i}{M_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_i}{V_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.14})$$

$$\Delta Q_A = 1,000 \times 10^{-4} \times \left[\left(\frac{0,00003}{0,1000} \right)^2 + \left(\frac{0,02}{10,00} \right)^2 + \left(\frac{0,08}{100,00} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.15})$$

$$\Delta Q_A = 0,0022 \times 10^{-4} \text{ M} \quad (\text{VIII.16})$$

A expressão (VIII.14) foi deduzida segundo Squires⁴⁷ e os valores de $\Delta V_{\text{máx}}$ para os diferentes instrumentos volumétricos foram obtidos a partir de Ohlweiler⁴³. Estes valores correspondem ao erro máximo, em mililitros, admitidos pela IUPAC para cada tipo de aparelho volumétrico e variam de acordo com a capacidade do aparelho. Segundo Vogel⁵⁴, para a maioria das finalidades analíticas, pode-se usar aparelhagem volumétrica da Classe A, sem calibração prévia, o que justificaria o emprego dos valores de erro máximo (tolerância) admitido pela IUPAC, em lugar dos erros obtidos através de calibração, durante o cálculo da propagação de erros. Trabalho de precisão mais elevada exigiria que toda a aparelhagem volumétrica fosse calibrada. No presente trabalho, não foi possível efetuar as calibrações, uma vez que o tratamento de erros foi realizado depois de toda a aparelhagem volumétrica já ter sido devolvida aos respectivos lugares, sem possibilidade de identificação.

Para a preparação da solução padrão $1,000 \times 10^{-1}$ M em Cr(VI), pesaram-se 14,70965g ($m = 14,70965$ g; $\Delta m = 0,00014$ g, Δm é o erro estimado para uma pesagem por diferença) de $K_2Cr_2O_7$. Esta massa foi diluída, num balão volumétrico a 1,000 l ($V = 1,000$ l; $\Delta V_{\text{máx}} = 0,3 \times 10^{-3}$ l). A molaridade desta solução é dada pela Eq. (VIII.17), onde o valor do mol é 147,0959 g:

$$M_i = \frac{m}{\text{mol} \cdot V} \quad (\text{VIII.17})$$

O erro associado à molaridade é dado por:

$$\frac{\Delta M_i}{M_i} = \left[\left(\frac{\Delta m}{m} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V}{V} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.18})$$

$$\Delta M_i = 0,1000 \left[\left(\frac{0,00014}{14,70965} \right)^2 + \left(\frac{0,3 \times 10^{-3}}{1,000} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.19})$$

$$\Delta M_i = 0,00003 \text{ M} \quad (\text{VIII.20})$$

1.2 - Q_B

Para obter-se uma mistura reacional com $Q_B = 9,994 \times 10^{-5}$ M, uma pipeta de 10,00 ml ($V_i = 10,00$ ml; $\Delta V_{i\text{máx}} = \pm 0,02$ ml) foi usada para transferir a solução padronizada 0,09994 M ($M_i = 0,09994$ M; $\Delta M_i = \pm 0,00060$ M) em Cr(III), item 3.5.3 do cap. IV, para um balão de 100,00 ml ($V_A = 100,00$ ml; $\Delta V_{A\text{máx}} = 0,08$ ml). O valor de Q_B é dado por:

$$Q_B = \frac{M_i \cdot V_i}{V_A} \quad (\text{VIII.21})$$

O erro associado a Q_B é dado por expressão análoga a (VIII.14):

$$\frac{\Delta Q_B}{Q_B} = \left[\left(\frac{\Delta M_i}{M} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_i}{V_i} \right)^2 + \left(\frac{\Delta V_A}{V_A} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.22})$$

$$\Delta Q_B = 9,994 \times 10^{-5} \left[\left(\frac{0,00060}{0,09994} \right)^2 + \left(\frac{0,02}{10,00} \right)^2 + \left(\frac{0,08}{100,00} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.23})$$

$$\Delta Q_B = 0,0640 \times 10^{-5} \quad (\text{VIII.24})$$

A padronização da solução 0,09994 M em Cr(III), do item 3.5.3 cap. IV, forneceu os seguintes valores para a molaridade: 0,099672; 0,10002; 0,10014 M. Segundo Baccan *et al.*¹⁰ o intervalo de confiança da média pode ser calculado pela expressão:

$$\Delta M_i = \pm \frac{t s}{\sqrt{n}}, \quad (\text{VIII.25})$$

onde n é o número de determinações (3)

t é o parâmetro de Student, que para $n = 3$ e $P = 95\%$ assume o valor de 4,30.

s é a estimativa do desvio padrão e é calculado como:

$$s = \left(\frac{\sum (x_i - \bar{x})^2}{n - 1} \right)^{1/2} \quad (\text{VIII.26})$$

$$\Delta M_i = \pm 0,00060 \text{ M} \quad (\text{VIII.27})$$

A expressão (VIII.25) fornece uma estimativa maximizada para o erro quando o número de determinações é pequeno.

2 - Cálculo do erro associado a Q_A e a Q_B à altas concentrações de Cr(VI) e Cr(III)

$$Q_A = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{VIII.28})$$

$$Q_B = 5,000 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{VIII.29})$$

2.1 - Q_A

Para obter-se uma mistura reacional com $Q_A = 5,000 \times 10^{-2}$ M, uma pipeta graduada de 25,00 ml foi usada para transferir 20,64 ml ($V_i = 20,64$ ml; $\Delta V_{i\text{máx}} = 0,05$ ml) da solução padronizada 0,2422 M ($M_i = 0,2422$ M; $\Delta M_i = \pm 0,0023$ M) em Cr(VI), item 3.5.2 do cap. IV, para um balão de 100,00 ml ($V_A = 100,00$ ml; $\Delta V_{A\text{máx}} = 0,08$ ml). O valor de Q_A é dado pela exp. (VIII.13).

O erro associado a Q_A é dado pela expressão (VIII.14), que com a substituição dos valores fica:

$$\Delta Q_A = 0,05000 \left[\left(\frac{0,0023}{0,2422} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{20,64} \right)^2 + \left(\frac{0,08}{100,00} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.30})$$

$$\Delta Q_A = 0,049 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{VIII.31})$$

A padronização da solução 0,2422 M em Cr(VI), do item 3.5.2 cap. IV, forneceu os seguintes valores para a molaridade: 0,2428; 0,2426; 0,2411 M. Aplicando-se a expressão (VIII.25), tem-se:

$$\Delta M_i = 0,0023 \text{ M} \quad (\text{VIII.32})$$

2.2 - Q_B

Para obter-se uma mistura reacional com $Q_B = 0,05000 \text{ M}$, uma pipeta de 50,00 ml ($V_i = 50,00 \text{ ml}$; $\Delta V_{i\text{máx}} = 0,05 \text{ ml}$) foi usada para transferir a solução padronizada 0,09994 M ($M_i = 0,09994 \text{ M}$; $\Delta M_i = \pm 0,00060 \text{ M}$) em Cr(III), item 3.5.3 do cap. IV, para um balão de 100,00 ml ($V_A = 100,00 \text{ ml}$; $\Delta V_{A\text{máx}} = 0,08 \text{ ml}$). O valor de Q_B é dado pela expressão (VIII.21) e o erro associado a Q_B é dado pela expressão (VIII.22) que, com a substituição dos valores acima, fica:

$$\Delta Q_B = 0,05000 \left[\left(\frac{0,00060}{0,09994} \right)^2 + \left(\frac{0,05}{50,00} \right)^2 + \left(\frac{0,08}{100,00} \right)^2 \right]^{1/2} \quad (\text{VIII.33})$$

$$\Delta Q_B = 0,031 \times 10^{-2} \text{ M} \quad (\text{VIII.34})$$

O erro associado com a padronização da solução $9,994 \times 10^{-2} \text{ M}$ já foi discutido no tópico 1.2 deste Apêndice.

3 - Apêndice III

Tabelas de Dados Referentes à Redução de $^{51}\text{Cr(VI)}$ à Baixa Concentração de Cr(VI) e ao Processo de Troca à Altas e à Baixas Concentrações de Cr(III) e Cr(VI).

Tabela V.6 - Redução do $^{51}\text{Cr(VI)}$ - lote F, à baixa concentração de Cr(VI) carregador. Condições especificadas na Tabela V.1. Dados referentes a Figura V.3.

T = 80°C Exp. 7 (Δ)		T = 95°C Exp. 8 ($\square$)	
Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(VI)}}{\text{ } ^{51}\text{Cr}}$	Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(VI)}}{\text{ } ^{51}\text{Cr}}$
00	99,11 $\pm$ 0,03	00	99,11 $\pm$ 0,03
06	98,42 $\pm$ 0,05 ^b	09	99,02 $\pm$ 0,05 ^a
30	98,17 $\pm$ 0,05 ^b	30	98,76 $\pm$ 0,06 ^a
60	98,13 $\pm$ 0,05 ^b	62	98,51 $\pm$ 0,06 ^a
90	98,02 $\pm$ 0,05 ^b	91	98,22 $\pm$ 0,07
120	97,75 $\pm$ 0,07 ^a	121	97,81 $\pm$ 0,07
150	97,52 $\pm$ 0,07 ^a	151	97,74 $\pm$ 0,06 ^a
180	97,38 $\pm$ 0,07 ^a	180	97,22 $\pm$ 0,09
210	97,18 $\pm$ 0,07 ^a	212	96,31 $\pm$ 0,10
240	97,21 $\pm$ 0,08 ^a	242	95,78 $\pm$ 0,10
271	96,79 $\pm$ 0,09 ^a	270	94,89 $\pm$ 0,10
300	96,34 $\pm$ 0,08 ^a	300	93,47 $\pm$ 0,11
332	96,03 $\pm$ 0,09 ^a	330	91,60 $\pm$ 0,12
420	95,60 $\pm$ 0,08 ^a	420	81,52 $\pm$ 0,10

a - Média de 2 determinações.

b - Média de 3 determinações.

Tabela V.8 - Processo de troca isotópica a 950C, à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI). Estudado a partir de ⁵¹Cr(VI). Condições especificadas na Tabela V.1. Dados referentes a Figura V.6.

X ^e _{VI} = 50,02										
Exp. 12 (Δ)			Exp. 13 (□)			Exp. 14 (O)			Exp. 15 (▲)	
Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$		Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$		Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$		Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$
00	99,11	± 0,03 ^a	00	99,11	± 0,03 ^a	00	99,11	± 0,03	00	99,05 ± 0,02
01	98,84	± 0,06 ^a	01	99,14	± 0,04 ^a	06	99,17	± 0,04	08	98,88 ± 0,03
06	98,69	± 0,05 ^b	05	98,96	± 0,04 ^b	30	98,56	± 0,05	31	97,41 ± 0,04
15	98,76	± 0,06 ^a	15	98,67	± 0,05 ^a	60	97,75	± 0,05	62	95,65 ± 0,04
30	98,30	± 0,06 ^a	30	98,23	± 0,05 ^a	90	97,07	± 0,05	91	94,59 ± 0,05
75	96,49	± 0,06 ^a	75	96,76	± 0,05 ^a	120	96,51	± 0,06	120	93,70 ± 0,05
120	93,67	± 0,06 ^b	120	95,07	± 0,05 ^b	150	95,47	± 0,05 ^a	153	92,89 ± 0,06
332	82,47	± 0,07 ^b	330	88,23	± 0,05 ^b	180	94,45	± 0,07 ^a	181	91,89 ± 0,06
						210	93,40	± 0,07 ^a	213	90,76 ± 0,06
						240	92,52	± 0,07 ^a	241	90,03 ± 0,06
						300	89,86	± 0,09 ^a	271	89,01 ± 0,06
						330	87,05	± 0,08 ^a	302	87,85 ± 0,06
									333	86,51 ± 0,07
									376	84,97 ± 0,07
									422	81,20 ± 0,07

a - Média de 2 determinações.

b - Média de 3 determinações.

Tabela V.9 - Processo de troca isotópica a 95°C, à baixas concentrações de Cr(III) e Cr(VI). Estudado a partir de $^{51}\text{Cr(III)}$. Condições especificadas na Tabela V.1. Dados referentes na Figura V.7.

$X^e_{\text{III}} = 49,98$			
Exp. 16 (Δ)		Exp. 17 ($\square$)	
Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(III)}}{^{51}\text{Cr}}$	Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr(III)}}{^{51}\text{Cr}}$
00	$99,53 \pm 0,02$	00	$99,53 \pm 0,02$
06	$99,02 \pm 0,05$	06	$99,00 \pm 0,05$
60	$97,32 \pm 0,07$	30	$97,91 \pm 0,06$
91	$96,51 \pm 0,08$	61	$96,54 \pm 0,06$
105	$96,13 \pm 0,07$	91	$95,71 \pm 0,07$
120	$95,82 \pm 0,08$	121	$95,09 \pm 0,07$
135	$95,50 \pm 0,08$	152	$94,35 \pm 0,08$
150	$95,10 \pm 0,08$	181	$93,72 \pm 0,08$
165	$94,69 \pm 0,08$	210	$93,16 \pm 0,08$
180	$93,99 \pm 0,08$	241	$92,42 \pm 0,08$
196	$93,73 \pm 0,07$	270	$91,67 \pm 0,09$
210	$93,12 \pm 0,09$	300	$90,79 \pm 0,09$
273	$91,49 \pm 0,09$	331	$90,09 \pm 0,09$
347	$89,67 \pm 0,10$	379	$89,10 \pm 0,09$
420	$87,75 \pm 0,10$	421	$87,52 \pm 0,09$

Tabela V.10 - Processo de troca isotópica a 95°C, estudado a partir de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ - Lote G, à baixa concentração de $\text{Cr}(\text{VI})$ e na ausência de $\text{Cr}(\text{III})$ carregador. Condições especificadas na Tabela V.1. Dados referentes a Figura V.9.

$x^e_{\text{III}} = 0$	
Exp. 18 (●)	
Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ } ^{51}\text{Cr}(\text{III})}{^{51}\text{Cr}}$
00	99,53 $\pm$ 0,02
08	98,83 $\pm$ 0,05
30	96,41 $\pm$ 0,08
62	93,42 $\pm$ 0,10
90	91,45 $\pm$ 0,11
120	89,46 $\pm$ 0,12
150	88,34 $\pm$ 0,12
180	86,93 $\pm$ 0,12
210	85,58 $\pm$ 0,12
240	85,12 $\pm$ 0,13
270	83,98 $\pm$ 0,13
306	82,78 $\pm$ 0,13
333	81,69 $\pm$ 0,13
377	80,54 $\pm$ 0,13
420	79,03 $\pm$ 0,13

Tabela V.11 - Troca isotópica a altas concentrações de Cr(III) e Cr(VI), 95°C. Condições especificadas na Tabela V.

3. Dados referentes a Figura V.12.

A partir de $^{51}\text{Cr(VI)}$ $X_{\text{VI}}^e = 50,00$		A partir de $^{51}\text{Cr(III)}$ $X_{\text{III}}^e = 50,00$			
Exp. 25 (●)		Exp. 26 (□)		Exp. 27 (○)	
Tempo Reação (/min)	$\frac{\% \text{ Cr(VI)}}{^{51}\text{Cr}}$	Tempo Reação (/min)	$\frac{\% ^{51}\text{Cr(III)}}{^{51}\text{Cr}}$	Tempo Reação (/min)	$\frac{\% ^{51}\text{Cr(III)}}{^{51}\text{Cr}}$
00	99,05 ± 0,02	00	99,32 ± 0,02	00	99,32 ± 0,02
05	98,93 ± 0,03	06	96,71 ± 0,04	06	96,27 ± 0,04
31	97,82 ± 0,04	31	94,84 ± 0,04	31	94,46 ± 0,05
60	96,86 ± 0,04	61	93,59 ± 0,04	62	92,94 ± 0,05
90	95,84 ± 0,05	90	92,52 ± 0,05	94	91,73 ± 0,06
120	94,77 ± 0,05	120	91,73 ± 0,05	121	90,75 ± 0,06
150	93,98 ± 0,05	151	91,00 ± 0,05	153	89,86 ± 0,06
182	92,80 ± 0,06	180	90,22 ± 0,05	181	88,89 ± 0,06
210	91,57 ± 0,06	213	89,61 ± 0,05	210	87,86 ± 0,05
242	90,27 ± 0,07	242	89,00 ± 0,05	240	86,84 ± 0,05
271	89,29 ± 0,06	275	88,16 ± 0,06	271	85,89 ± 0,06
300	88,50 ± 0,07	301	87,60 ± 0,06	301	84,88 ± 0,07
330	87,78 ± 0,07	332	86,77 ± 0,06	330	83,96 ± 0,07
377	86,37 ± 0,07	380	85,68 ± 0,06	376	82,18 ± 0,07
420	85,17 ± 0,07	422	84,71 ± 0,06	422	80,89 ± 0,07