

ESTUDOS SOBRE O RECOZIMENTO DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$
DOPADO COM $^{51}Cr(III)$

(Tese de Doutorado)

FERNANDO MAURO LANÇAS

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

" ESTUDOS SOBRE O RECOZIMENTO DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$
DOPADO COM $^{51}Cr(III)$ "

TESE DE DOUTORADO

Doutorando: FERNANDO MAURO LANÇAS

Orientador: Profa.Dra. CAROL H. COLLINS

- 1981 -

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao meu pai (em memória)
e à minha mãe, por tornarem
minha existência possível .

À Maria Inês ,
pelo carinho, compreensão e
incentivos constantes (mesmo
durante as horas que lhe fur
tei durante a confecção des-
te trabalho) .

Ao Thiago ,
cuja presença inocente mos-
trou-me que o futuro existe.

AGRADECIMENTOS

- À *Profª.Dra. CAROL H. COLLINS*, pela eficiência e amizade demonstradas na orientação desta tese.
- Ao Prof.Dr. Kenneth E. Collins, pelas discussões altamente produtivas durante o desenvolvimento do trabalho.
- Aos amigos e colegas do Instituto de Química da UNICAMP, em especial dos do grupo de Radioquímica ("Collins²"), pelo excelente ambiente de trabalho.
- Aos amigos do Centro de Energia Nuclear para a Agricultura (C.E.N.A.) da Universidade de São Paulo em Piracicaba (SP)- em especial do Virgílio, Osório e Zagatto- pelas facilidades quanto ao uso do irradiador Gammabeam, sem o que as experiências de radiólise não teriam sido possíveis.
- Ao Mário Sérgio Galliane, pelo auxílio na confecção das figuras.
- À Maria Inês S.D.Lanças pelos erros de datilografia apontados.
- À direção do Instituto de Química da UNICAMP, pelas facilidades concedidas, e ao Instituto de Física e Química de São Carlos/USP e à chefia do DQFM, por me permitirem que as aproveitasse.
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (C.N.P.q.) pelas bolsas de estudo concedidas.
- A voce (seja quem for e onde estiver) por permitir-me estar neste mundo caótico e conturbado mas, ainda assim, sublime.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

PREFÁCIO

CAPÍTULO I: INTRODUÇÃO

1. O RECUO DO NÚCLEO	1
2. O RECOZIMENTO	5
3. A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA COM A MATÉRIA	13
4. O AMBIENTE QUÍMICO DO ÁTOMO DE RECUO	14
5. REAÇÕES (n, γ) EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO	16
6. RECOZIMENTO POR TRANSFERÊNCIA DA RADIOATIVIDADE	23
7. PROCESSOS DE DOPAGEM DOS CRISTAIS	32
8. MECANISMOS DAS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA	37
9. O SISTEMA QUÍMICO EM ESTUDO	43
10. SUMÁRIO	44
11. OBJETIVOS DO TRABALHO	46

CAPÍTULO II: EXPERIMENTAL I. GENERALIDADES

1. REAGENTES	48
2. COMPOSTOS RADIOMARDADOS	48
3. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO, ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO	60
4. IRRADIAÇÕES COM FÓTONS GAMA	71
5. IRRADIAÇÕES COM FÓTONS DE LUZ	73
6. TRATAMENTOS TÉRMICOS	75
7. TERMOGRAVIMETRIA	75
8. MEDIDAS DA RADIOATIVIDADE DO ^{51}Cr	76

CAPÍTULO III: EXPERIMENTAL II. RESULTADOS OBTIDOS

1. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES	83
2. FOTÓLISE, NO ESTADO SÓLIDO	88
3. RECOZIMENTO TÉRMICO	90
4. RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO γ	98
5. CONJUGAÇÃO DOS EFEITOS DO RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO γ E POR TRATAMENTOS TÉRMICOS	103

CAPÍTULO IV: INTERPRETAÇÕES

1. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES	177
2. FOTÓLISE, NO ESTADO SÓLIDO	181
3. RECOZIMENTO TÉRMICO	183
4. RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO γ	186
5. CONJUGAÇÃO DOS EFEITOS DO RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO γ E POR TRATAMENTOS TÉRMICOS	186

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES

1. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES	190
2. FOTÓLISE, NO ESTADO SÓLIDO	192
3. RECOZIMENTO TÉRMICO	192
4. RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO γ	194
5. MECANISMO PROPOSTO	195
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	197
APÊNDICE	212

RESUMO

A análise das espécies formadas após o tratamento do $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ - dopado com $^{51}Cr(III)$ - com calor e/ou radiação gama foi efetuada usando-se uma conjugação de técnicas cromatográficas e métodos nucleares de análise.

O comportamento dos cristais frente à fotólise, em baixas temperaturas, revelou que o complexo é pouco sensível à ação de fótons de luz, enquanto que foi verificada a existência de reações de troca de ligantes, em solução, mesmo na total ausência de luz e efeitos térmicos.

O tratamento térmico das amostras dopadas evidencia a ocorrência de etapas nas reações, o que é notório nos radiocromatogramas do recozimento isocrônico. Por outro lado, a irradiação com fótons γ dos cristais dopados não mostrou modificações consideráveis na distribuição relativa das espécies.

A conjugação de efeitos térmicos e radiolíticos produz alterações mais pronunciadas nos cristais do que aquelas encontradas quando ambos agem separadamente.

Com base nos dados coligidos durante o desenvolvimento do trabalho, é proposto um mecanismo, *em etapas*, (o qual coaduna satisfatoriamente com os dados experimentais obtidos) para explicar as reações do $^{51}Cr(III)$ introduzido numa matriz de $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, no estado sólido.

ABSTRACT

A analyses of the species formed after heat and/or gamma-ray photon treatment of $^{51}\text{Cr(III)}$ -doped $\text{K}_3\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, were made using a combination of chromatography and nuclear analytical methods.

The behavior of doped crystals under photolysis at low temperature shows that $\text{K}_3\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ has small sensitivity to light. However, the existence of ligand exchange in solution was noted even in the absence of thermal and light effects.

Thermal treatment of doped samples shows the occurrence of step reactions which are observed in the isochronal annealing radiochromatograms. On the other hand, the gamma-ray photo irradiations of doped crystals does not show considerable modifications in the relative distribution of the species.

The combination of thermal and radiolytic effects makes more pronounced alterations than when both act alone.

Based on the data gathered in the course of this work a stepwise mechanism is proposed, in accordance with the experimental facts, to explain the reactions in the solid state of $^{51}\text{Cr(III)}$ introduced into $\text{K}_3\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

"PREFÁCIO"

Os estudos no domínio científico agora conhecido como "Conseqüências Químicas das Transformações Nucleares"* remontam ao início do século XX. Em 1934, Szilard e Chalmers (1) irradiando iodeto de etila com nêutrons térmicos, recém descobertos pelo grupo de Fermi, obtiveram uma quantidade apreciável de iodo-128 na forma inorgânica ($^{128}\text{I}^-$).

A descoberta da emissão de raios gama pelos núcleos capturantes de nêutrons térmicos, ocorrida no mesmo ano (2) - veio a explicar a separação do iodeto do radical orgânico: o núcleo do iodo ao capturar um nêutron térmico emitia raios gama de energia suficientemente grande para sofrer um retrocesso (recuo) e romper suas ligações químicas originais.

Faltava, entretanto, uma explicação plausível para a radioatividade observada na molécula de iodeto de etila, fenômeno denominado retenção**. Logo ficou demonstrado (3) que a energia de recuo associada à captura de nêutrons térmicos é dezenas de vezes superior à energia das ligações químicas***.

* - Para descrever-se o comportamento do átomo de recuo, vários termos têm sido utilizados: Química de recuo, Química dos Átomos Quentes, Efeito Szilard Chalmers, Efeitos Químicos das Transformações Nucleares, e outros. Para uma melhor compreensão do significado de cada um deles, ver referências (1,8).

** - Retenção: fenômeno pelo qual parte da radioatividade, induzida pela captura radiativa de nêutrons térmicos, apresenta-se na mesma forma química da molécula alvo.

*** - Veja secção 1 do capítulo I.

Desde então, e até a década de 60, o enfoque central desta área de pesquisa tem sido direcionado para os vários parâmetros responsáveis pela retenção da radioatividade (4). Assim, durante cerca de 25 anos, os esforços foram canalizados para explicar-se porque tudo se passava como se uma fração apreciável de moléculas, contendo em sua estrutura átomos que sofreram uma transformação nuclear violenta, permanecem imunes a esta transformação.

Este enfoque começou a ser modificado a partir de 1963 quando Kaucić e Vlatković (5) observaram que cristais de iodato de cálcio dopados com $^{131}\text{I}^-$ e depois aquecidos a 200°C , produzem $^{131}\text{IO}_3^-$. As curvas cinéticas evidenciando a transferência da atividade do dopante ($^{131}\text{I}^-$) para o hospedeiro (IO_3^-), após o aquecimento, mostraram-se similares às aquelas obtidas pela transformação (n, γ) em cristais similares.

A partir deste trabalho pioneiro, uma parte apreciável dos pesquisadores do campo têm estudado esta similaridade em diferentes sistemas (6), postulando a ocorrência de reações de transferência da radioatividade também entre os fragmentos obtidos pelo recuo do núcleo após uma transformação nuclear. Isto seria reponsável, em parte, pelo aparecimento de elevados valores para a retenção em alguns sólidos cristalinos pois, durante o recozimento* dos fragmentos obtidos pelo evento nuclear, poderiam ocorrer recombinações - via transferência - que levariam à reconstrução do composto original acarretando, assim, um aumento na retenção.

O presente trabalho constituiu-se num estudo destes efeitos no complexo $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, no estado sólido.

*- veja seção 2 do capítulo I.

Com o intuito de torná-la didática, dividiu-se a presente tese em cinco capítulos e um apêndice, além das referências bibliográficas.

O capítulo I consiste numa introdução aos diferentes tópicos relacionados ao trabalho procurando, sempre que possível, revisar criticamente os aspectos mais modernos existentes na literatura. Em momento algum o autor se propôs a fazer uma revisão completa do campo, mas sim uma introdução ao leitor não iniciado no assunto. Para um enfoque mais profundo e detalhado, recomenda-se duas revisões recentes (7,8) e a tese de mestrado do autor (9).

O capítulo II tem por finalidade precípua descrever a metodologia utilizada no decorrer dos trabalhos, dando ênfase especial às manipulações efetuadas no laboratório.

O capítulo III resume-se na apresentação dos resultados já processados -na forma de tabelas e figuras- para melhor visualização do comportamento de cada espécie separadamente.

O capítulo IV enfoca as interpretações dos resultados experimentais exibidos no capítulo III.

O capítulo V delimita o corpo da tese. Contem as conclusões dos resultados discutidos no capítulo IV, e culmina com a proposição do mecanismo das reações de recozimento do $^{51}\text{Cr(III)}$ introduzido numa matriz de $\text{K}_3\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, no estado sólido.

As referências bibliográficas encontram-se imediatamente após o capítulo V, e antecedem o apêndice, o qual encerra -na forma de tabelas- os dados tabulados e apresentados no capítulo III na forma de figuras, apresentando ambos a mesma numeração.

As falhas e omissões (incluindo a datilografia) são de responsabilidade do autor, que agradece sugestões que possam minimizar seus deslizes.

CAPÍTULO 1: INTRODUÇÃO

CAPÍTULO I

" INTRODUÇÃO "

1. O RECUO DO NÚCLEO

A grande maioria dos átomos existentes na natureza apresentam susceptibilidade à captura radiativa de um nêutron , cuja probabilidade depende essencialmente da energia da partícula incidente e da natureza do núcleo capturante.

Esta reação é altamente favorecida quando se utiliza , como projétil, um nêutron térmico, cuja energia de translação situa-se ao redor de 0,025 eV. O acréscimo de energia cinética sofrida por um núcleo que captura um nêutron térmico é negligenciável, mas sua energia potencial será elevada a um nível bastante elevado.

A adição de um nêutron térmico a um núcleo estável resultará na formação de um núcleo composto (10), onde a energia potencial do núcleo inativo é acrescida da energia de ligação do nêutron (5 a 10 meV). O núcleo composto formado terá uma vida muito curta(11), e reemitirá a energia excedente sobre a forma de radiação eletromagnética (região da radiação gama) - /vide figura 1/.

Ao raio emitido, com uma energia E_γ , associa-se uma quantidade de movimento P , tal que:

$$P = \frac{E_\gamma}{c} \quad \text{onde } c = \text{velocidade da luz}$$

Para que haja conservação da quantidade de movimento , o átomo emissor recuará com uma energia E_r , tal que

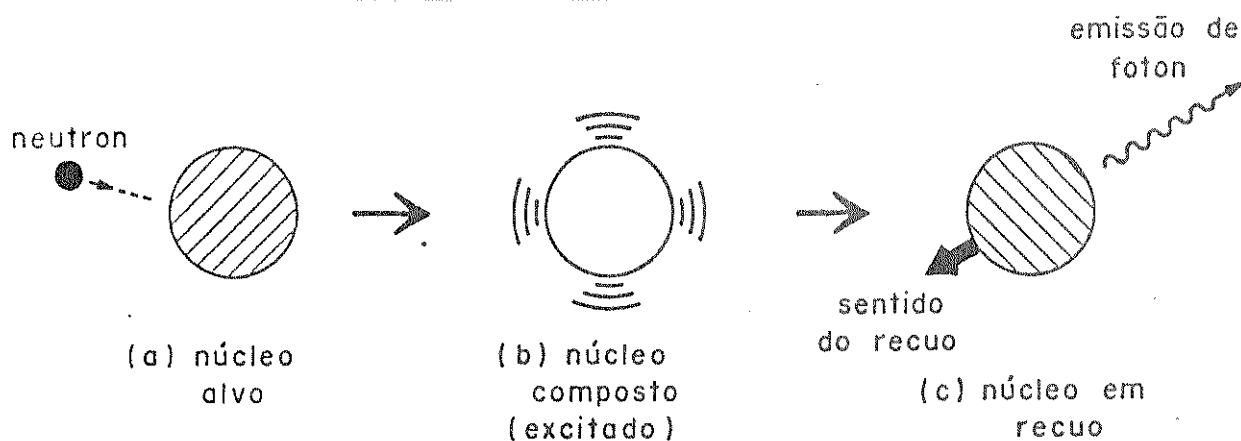


Figura 1. Bombardeamento de um núcleo com nêutrons térmicos, e posterior desexcitação.

$$E_r = \frac{mv^2}{2} = \frac{p^2}{2m} = \frac{E_\gamma^2}{2mc^2}$$

onde m = massa do núcleo alvo

v = velocidade do alvo após o recuo

Expressando-se E_γ em meV, m em u.m.a. e E_r em eV, a expressão acima tomará a seguinte forma:

$$E_r = \frac{537}{m} E_\gamma^2$$

Tome-se como exemplo o átomo de massa 50 u.m.a. (átomo de cromo) emitindo um fóton de 7 meV. Neste caso, a energia de recuo, E_r , será de 500 eV (cerca de 11 500 kcal/mol). Como a energia de uma ligação covalente situa-se ao redor de 4 eV, espera-se a ocorrência de efeitos químicos importantes.

Por outro lado, Suess (12,13) mostrou a possibilidade de ocorrer a emissão de um único fóton gama, onde a ruptura

da ligação química pode ser evitada. Neste caso, a energia de recuo é transferida para a molécula que a dissipará na forma de energia rotacional, vibracional e translacional.

Infelizmente este quadro simplista da emissão de um único fóton gama geralmente não ocorre na prática, pois a desexcitação nuclear fotônica ocorre, usualmente, por emissão de vários fótons em cascata (14)*. O conhecimento dos detalhes destas cascatas só foi possível, até o momento, em alguns poucos nuclídeos, tais como ^{51}Cr (15), ^{32}P (16) e ^{36}Cl (17).

O aumento do número de fótons na desexcitação pode, inclusive, levar à sobrevivência da ligação química do átomo que capturou o nêutron (18). Baseando-se num método proposto por Chandrasekhar (19), alguns autores têm discutido criticamente esta possibilidade (20-23). Gordus e Hsiung (24) determinaram, experimentalmente, que a não sobrevivência das ligações químicas pode chegar a 99%, mesmo em fase gasosa.

Além da emissão de raios gama, um núcleo excitado pode desexcitar-se por emissão de partículas leves ou pesadas. No caso da emissão de partículas leves, a energia de recuo é sensivelmente inferior à das reações (n, γ) (25, 26), ao passo que a emissão de partículas pesadas geralmente ocorre com um recuo da ordem de centenas de keV (10).

No caso da emissão de partículas pesadas, a energia de recuo toma proporções mais importantes (27). Schweinler (18) discutiu a elevada quantidade de energia disponível para a fragmentação de ligações químicas em diferentes tipos de excitação nuclear.

Outros efeitos tais como conversão interna, transição isomérica e outros podem ocorrer, conferindo cargas eletrô-

* - ver, por exemplo, no capítulo II o esquema de desexcitação.

nicas às espécies envolvidas e provocando, quase sempre, a ruptura de ligações químicas (28,29).

Como explicar, portanto, que após tantos efeitos sofridos com energias superiores às das ligações químicas, encontram-se compostos que apresentam retenções* da ordem de até 90% (30) ou mais (31)?

Existem inúmeros modelos tentando interpretar estes efeitos(7-9), podendo serem divididos em dois grandes grupos: os modelos que tratam das reações do átomo de recuo durante sua termalização (modelos de reações imediatamente após a captura) e aqueles que tratam das reações após sua termalização (recozimento** ou "annealing").

Dentre os vários modelos propostos para interpretar as reações do átomo de recuo durante a termalização, pode-se destacar:

- a. Modelo das colisões elásticas e inelásticas (32-38)
- b. Modelo da fragmentação caótica (39-41)
- c. Modelo da perda de ligantes (42)
- d. Modelo da zona quente (43)
- e. Modelo da desordem (44-46)
- f. Modelo dos tres domínios (47-49)

Devido à existência de revisões críticas recentes sobre estes modelos(7,8)desenvolvidas a partir da tese de mestrado do autor (9), assim como ao fato de não haver necessidade de recorrer-se a eles para explicar-se os resultados obtidos neste trabalho, será dada maior ênfase às reações de recozimento, as quais servirão de escopo à presente tese.

* - retenção: molécula numa forma química indistingível da molécula mãe, ou seja, o alvo.

** - veja secção 2 do capítulo I.

2. O RECOZIMENTO

Se após uma transformação nuclear as amostras irradiadas forem submetidas à ação de radiação ionizante (50-53), calor (54-56), radiação ultra-violeta (15,50), pressão (57-60) ou ultra som (61) apresentarão, geralmente, aumento na retenção. Este fenômeno, denominado recozimento ("annealing"), está intimamente relacionado ao desaparecimento de defeitos pré-existentes e/ou criados pelas reações nucleares nos sólidos.

O estudo das consequências químicas das transformações nucleares torna-se importante na medida em que as reações de recozimento ocorrentes em sítios do átomo de recuo são afetadas pelas propriedades intrínsecas do sólido. Porém, este estudo é dificultado, em parte, pela impossibilidade do acesso à evolução dos átomos de recuo durante a irradiação neutrônica. Isto se deve à ocorrência, simultânea à irradiação neutrônica, de recozimento por radiação devido aos raios gama do reator, e/ou recozimento térmico, se a temperatura de irradiação não for suficientemente baixa.

O recozimento envolvendo átomos de recuo é, geralmente, similar ao recozimento de danos criados em sólidos a partir de irradiações com fótons, partículas carregadas ou nêutrons. No caso da irradiação neutrônica, os defeitos são estudados a partir das modificações observadas nas distribuições das espécies radio marcadas obtidas na análise química efetuada (50-60). Nos outros casos, os defeitos provocados por irradiação com fótons (gama ou luz) podem também serem seguidos a partir das propriedades macroscópicas do sólido e medidas envolvendo espécies inativas, como por exemplo na espectroscopia óptica, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância quadrupolar, e outras.

Alguns métodos físicos de análise nuclear têm também encontrado largo uso no estudo dos defeitos provocados pelo átomo de recuo (62-78). Estes métodos apresentam a vantagem adicional de evitarem a destruição da amostra irradiada, pois não requerem a dissolução da amostra para análise.

2.1. O recozimento térmico

A análise de compostos irradiados com nêutrons e posteriormente aquecidos revela, em geral, um aumento da radioatividade na forma do composto de partida (pai ou alvo). Em quase todos os casos estudados, o recozimento térmico conduz a um aumento da retenção, tendendo a atingir 100% (79,80).

O recozimento isotérmico consiste de um conjunto de reações rápidas e lentas, à temperatura constante. As reações que ocorrem no início do recozimento são rápidas e tendem a diminuir atingindo então pseudo-platôs, os quais são característicos da temperatura de recozimento (81,82)./vide figura I.2/.

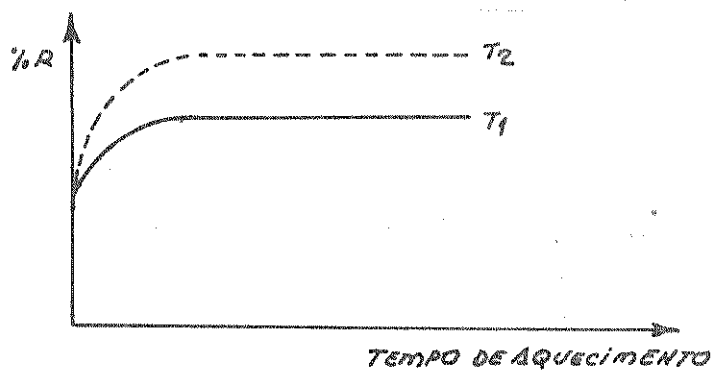


Figura I.2. Gráfico típico de um recozimento isotérmico, em duas temperaturas diferentes: T_1 e T_2 .
 R = Retenção .

Se após o recozimento à temperatura T_1 , durante um certo tempo (t_1), aumentar-se a temperatura para T_2 , a retenção passará, rapidamente, da curva T_1 para aquela de T_2 (83,84). / vide figura I.3/.

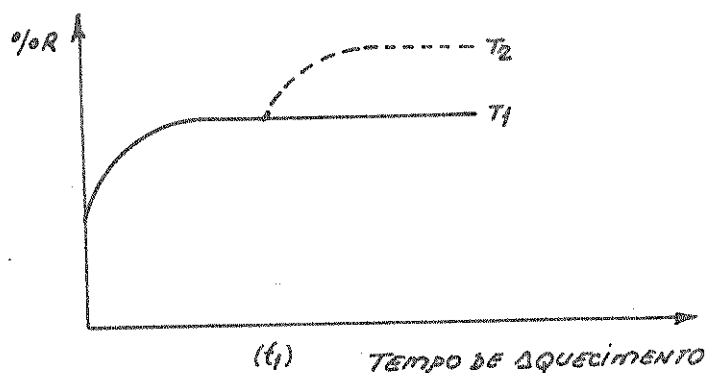


Figura I.3. Gráfico típico de um recozimento isotérmico a uma temperatura T_1 , após a qual mudou-se para uma temperatura T_2 .
 R = Retenção.

Pode-se, também, provocar alterações significativas no valor do pseudo-platô, obtido em determinada temperatura, introduzindo-se defeitos adicionais nos sólidos através de tratamentos físicos tais como irradiação com fótons, trituração e outros.

Uma análise mais refinada pode ser obtida pelas curvas de recozimento isocrônico, onde é fixado o tempo de recozimento, e as mudanças na retenção são estudadas em função da variação da temperatura. Regra geral, obtêm-se curvas que apresentam uma sucessão de platôs, isolados por bruscas alterações no valor da retenção. Estes estudos vêm a confirmar a existência de várias reações distintas e independentes, ocorrendo em determinadas faixas de temperatura (85). / vide figura I.4/.

A literatura registra um número elevado de estudos de recozimento isocrônico e isotérmico, com uma ampla gama de cristais, de diferentes naturezas, sendo investigados (87).

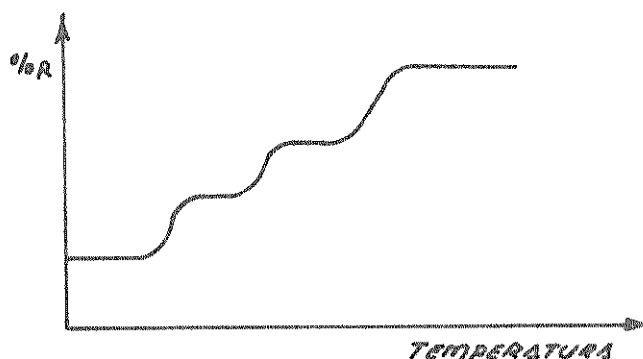


Figura I.4. Curva típica de um recozimento isocrônico, evidenciando as várias etapas envolvidas.

2.2.10 recozimento por radiação

A recombinação dos fragmentos produzidos pelo recuo , induzida por radiações ionizantes, constitui um dos tópicos de grande interesse e alcance na físico-química do estado sólido . É de se esperar que este campo, escudado no emprego de técnicas experimentais e teorias cada vez mais refinadas venha a desempenhar importante papel em inúmeros domínios científicos fundamentais, tais como no campo da biologia molecular.

A observação efetuada que certas radiações são capazes de curar os violentos danos provocados em moléculas é surpreendente e foi estudada inicialmente por Williams(88). Este investigador observou que a irradiação do pentafluoreto de antimônio (pré-irradiado com nêutrons) usando raios gama, provocava uma reforma das ligações químicas rompidas pelo efeito da reação(n, γ).

A partir deste estudo, vários efeitos similares foram

observados com uma imensa variedade de compostos, dentre os quais bromatos (20,89), cromatos (90-93), iodatos (94) e outros (95).

Portanto, seria de grande interesse conhecer-se a extensão dos efeitos provocados pela radiação em diferentes cristais pois que, durante a irradiação com nêutrons no reator, os raios gama estarão presentes como produtos da fissão do combustível nuclear. Assim, seria desejável planejar-se um conjunto de experimentos com vistas a estudar-se os valores da retenção quando a quantidade de raios gama presentes seja próximo de zero. Tal intento foi realizado por Collins e Harbottle (96). Os estudos realizados com bromatos mostraram que, mesmo neste caso, a retenção obtida é bastante superior à esperada se apenas a contribuição nuclear atuasse na determinação da retenção. Isto foi atribuído à existência de outros efeitos, provavelmente provocados pelos nêutrons rápidos, também presentes no reator.

Estudos realizados com diferentes agentes que provocam o recozimento por radiação mostraram que ele se processa in diferentemente com raios x, partículas alfa, elétrons ou com fótons de alta energia do cobalto ou césio (89-107).

No presente trabalho, algumas considerações sobre o recozimento por irradiação merecerão maior destaque, principalmente devido ao fato dele ser menos referenciado na literatura que o recozimento térmico. São elas:

a. EFEITOS DA PRÉ-IRRADIAÇÃO

Ao submeter-se cristais à ação de radiação ionizante, antes de ativar-se pelo bombardeamento com nêutrons, observa-se

que a retenção, na ausência de tratamentos térmicos, é menor que para uma amostra que não foi irradiada (108). Um subsequente aquecimento revela uma sensibilidade maior do produto irradiado ao recozimento, ou seja, a retenção aumenta mais rapidamente, tendendo mais breve ao seu platô.

b. EFEITOS DA PÓS-IRRADIAÇÃO

Ao submeter-se cristais, previamente bombardeados com nêutrons, à ação de radiação ionizante, um aumento na retenção é observado. Este recozimento segue, geralmente, uma cinética de primeira ordem em função da dose de irradiação (109).

c. SEPARAÇÃO DOS EFEITOS TÉRMICOS E DE RADIAÇÃO

Efetuando-se o recozimento por radiação à temperatura de nitrogênio líquido, e analisando-se o produto sem a influência de calor, observa-se uma mudança negligenciável na retenção. Por outro lado, se após a irradiação gama os cristais são mantidos a uma temperatura pouco elevada, constata-se um aumento notável na retenção. Portanto, a irradiação com fótons gama à baixa temperatura produz, no cristal, efeitos que não são revelados a não ser por um aumento da temperatura (108-111).

d. COMBINAÇÃO DOS EFEITOS TÉRMICOS E DE RADIAÇÃO

Considere-se uma amostra aquecida após a irradiação neutrônica, na qual a evolução da retenção é seguida. No ponto A, no platô, o aquecimento é interrompido e o produto submetido a uma dose gama insuficiente para produzir um recozimento

por radiação apreciável. Em seguida, o aquecimento é reiniciado, quando então se observa um brusco aumento na retenção, e um novo platô - mais elevado. / vide figura I.5./

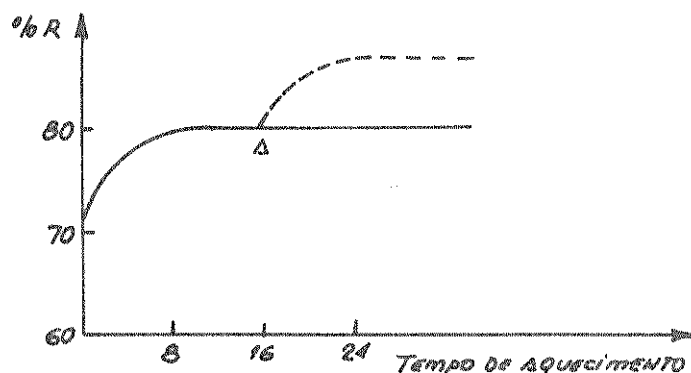


Figura I.5. Curva típica de um recozimento isocrônico, de uma amostra irradiada com nêutrons. No ponto A, a amostra recebeu uma dose de raios gama e o recozimento térmico foi reiniciado.

R = Retenção.

e. INFLUÊNCIA DA INTRODUÇÃO DE DEFEITOS

O recozimento por irradiação é profundamente influenciado pela presença de outros defeitos no cristal. Assim, por exemplo, a introdução de íons Ca^{2+} em cristais de cromato de potássio antes da irradiação, acarreta uma diminuição na velocidade do recozimento (103). Estudos recentes mostram que a susceptibilidade ao recozimento pode aumentar ou diminuir dependendo da natureza da impureza previamente introduzida no sólido (112, 113).

f. INFLUÊNCIA DA TAXA DE DOSE

Vários estudos foram efetuados fixando-se a dose de

irradiação gama utilizada, porém modificando-se a velocidade de emissão da fonte (taxa de dose). Esses estudos (20,90,114) constataram uma modificação no comportamento das espécies em função da taxa de dose. Este fenômeno é conhecido também como efeito de intensidade (8).

2.3. O recozimento por fótons de luz

Muito pouco se conhece a respeito do recozimento dos defeitos provocados por reações nucleares em sólidos, usando-se fótons de luz como agente direto do recozimento. Dentre esses poucos trabalhos, a grande maioria dos estudos concentram-se na irradiação das amostras na região ultra-violeta (115-119). Nestes casos encontra-se, invariavelmente, um aumento da retenção quando o sólido pré irradiado com nêutrons é exposto a fótons de luz ultra-violeta.

2.4. Outros casos de recozimento

Além da luz e calor, agentes mais comuns que induzem o recozimento, encontra-se na literatura registros - às vezes até curiosos - de diversos casos de recozimento.

Submetendo-se cromatos, bromatos e outros compostos (57,58,120) a pressões elevadas, observou-se um aumento na retenção mesmo à temperatura ambiente. Também, a exposição de amostras a ondas de choque (57) apresentam efeitos similares. Além desses exemplos de recozimento encontra-se na literatura exemplos de recozimento induzidos por trituração, ultra-som e até mesmo desidratação do sólido (57,61,121,122,123,124).

3. A INTERAÇÃO DA RADIAÇÃO γ COM A MATÉRIA

Os raios gama interagem com a matéria de acordo com três mecanismos principais: o efeito fotoelétrico, o efeito Compton e a produção de pares (125-127). O primeiro predomina em energias baixas e o terceiro em energias elevadas. Para os raios gama produzidos em reator nuclear, ou por desintegração gama do Co-60, o efeito Compton é o mais provável.

Nos três processos ocorrerá ejeção de elétrons, o que explica a similaridade entre os resultados observados após uma irradiação gama ou um bombardeamento com elétrons acelerados. A energia adquirida pelo elétron é dissipada pela produção de ionizações secundárias, por excitação eletrônica e, frequentemente, pelo deslocamento de um átomo. Este último fenômeno é, entretanto, muito raro devido à existência de um importante limiar de energia, e a seção eficaz da reação é fortemente reduzida.

Com frequência, os defeitos eletrônicos são paramagnéticos e sua evolução pode ser seguida utilizando-se o método da ressonância paramagnética eletrônica. Isto permite um paralelismo entre o desaparecimento de certos defeitos, medido por métodos físicos, e a variação da retenção medida por métodos químicos. A energia estocada no cristal, na forma de defeitos de todos os gêneros, é liberada em certas temperaturas características.

Infelizmente, a grande maioria dos estudos desenvolvidos neste campo foram efetuados com sólidos iônicos simples (em geral monoatômicos), tornando difícil uma extrapolação dos resultados para sólidos moleculares, ou mesmo sólidos iônicos mais complexos (poliatômicos).

Em qualquer caso, entretanto, as observações experimentais evidenciam que o bombardeamento de um sólido com radiação ionizante aumenta a sensibilidade ao recozimento, independente do fato da irradiação gama ocorrer antes ou após a irradiação com nêutrons.

Observa-se uma saturação dos efeitos da radiação, porque os defeitos criados entram em competição com os centros de recuo e também absorvem a energia disponível.

4. O AMBIENTE QUÍMICO DE UM ÁTOMO DE RECUO

A interação da radiação gama com um cristal pode dar origem ao aparecimento de defeitos, tais como buracos ("holes") e elétrons aprisionados ("trapped electrons") (7)./figura I.6./

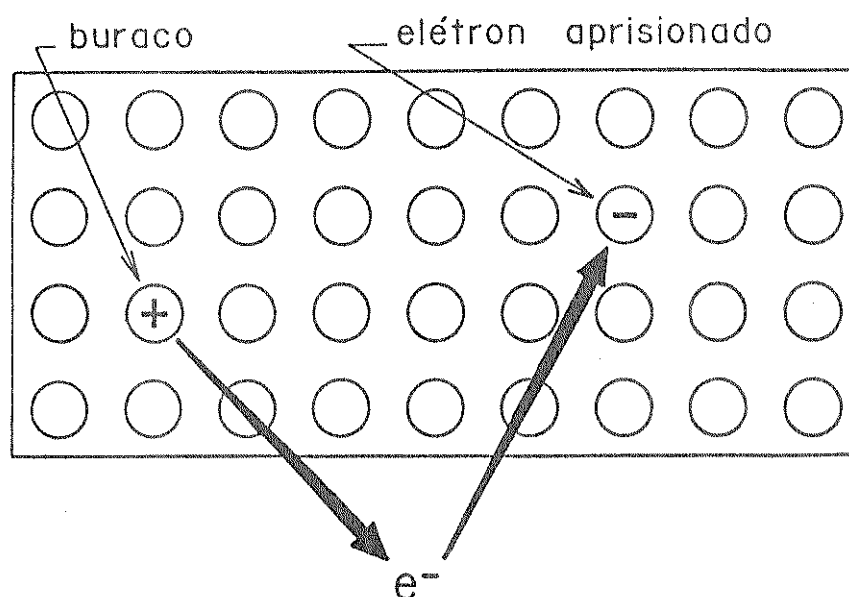


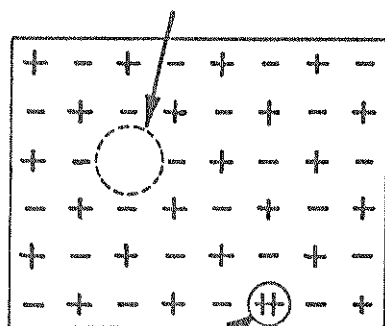
Figura I.6. Formação de um buraco e aprisionamento de um elétron.

A remoção de um elétron de um íon poderá provocar a relaxação do retículo na vizinhança da posição que sofreu a excitação. Assim, a espécie resultante pode difundir-se termicamente no meio, para posições distantes do sitio original, e ocupar posições intersticiais, enquanto que o elétron ejetado

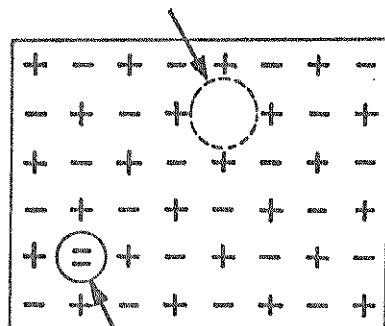
poderá ser aprisionado na vacância do íon que difunde (128) .

/figura I.7./ vacância catiônica

vacância aniônica



cátion substituto



ânion substituto

Figura I.7. Formação de vacâncias catiônicas e aniônicas.

Efeitos análogos poderão serem obtidos através da tri turação dos cristais ou pela introdução de vacâncias catiônicas. O ponto comum entre os três tratamentos consiste na produção de defeitos mecânicos (vacâncias, deslocamentos) e/ou defeitos e - letrônicos (criação de níveis doadores ou aceitadores).

Os centros assim criados poderão reagir diretamente com o átomo de recuo para oxidá-lo ou reduzi-lo, por transferên cia eletrônica, podendo ainda servirem como depósitos de ener - gia. A liberação dela, por aquecimento, induz reações químicas, as quais transformam o átomo de recuo em um composto susceptí - vel de ser separado, em solução, sobre a forma química da molé - cula original.

Um cristal não irradiado contém, em média, cerca de 10^{15} defeitos pontuais por cm^3 (129) . A irradiação, a qual au - menta este número, provoca a formação de 10^{10} a 10^{12} átomos de recuo, quantidade sensivelmente inferior ao número de defeitos já existentes no cristal.

Uma vez que a recombinação do átomo de recuo é condi - cionada pela energia liberada quando do desaparecimento de um defeito, por aquecimento, a retenção aumenta rapidamente no iní

cio do recozimento, diminuindo sensivelmente a seguir. A parte rápida do recozimento corresponde às reações de defeitos situados próximos ao átomo de recuo, e segue uma cinética de primeira ordem. (129)

O platô, ao curso do qual a retenção varia muito pouco poderá obedecer a uma cinética de ordem zero (129). Isto pode ser compreendido supondo-se que os defeitos necessários à recombinação se difundem a velocidade constante, devido à sua maior concentração na rede. Desse modo, o desencadeamento de reações de recombinação ocorre em um tempo curto e parece seguir uma cinética de ordem zero (130). Assim, quando o platô é atingido, na produção de novos defeitos por irradiação já existirão um certo número deles nas proximidades do centro Szilard-Chalmers e sofrerão - quando do recozimento térmico - uma reação de ordem um.

5. REAÇÕES (n, γ) EM COMPOSTOS DE COORDENAÇÃO

O estudo das reações químicas que envolvem complexos metálicos tem formado uma parte separada da química dos átomos quentes. As reações térmicas, no estado sólido, fornecem importantes informações, tais como:

- (i) o ânion do sítio da rede normal substitui os ligantes unidos ao cátion.
- (ii) em complexos duplos, ocorre uma troca entre os íons metálicos nos sítios do cátion e do ânion
- (iii) as mudanças no isomerismo óptico e geométrico ocorrem em pequena extensão
- (iv) a magnitude da retenção pode ser correlacionada com parâmetros do campo ligante.

O mecanismo da maior parte das reações térmicas envolve a clivagem da ligação metal-ligante, ou a formação de ligações químicas adicionais, associadas com um aumento no número de coordenação do íon metálico central.

Quando os complexos metálicos são irradiados com nêutrons térmicos, no estado sólido, os recuos Szilard-Chalmers ocorrem, causando a ruptura das ligações. O destino dos produtos da reação (n, γ) é influenciado por diversos fatores, dentre os quais: o sítio do átomo de recuo, fatores estéricos, a existência de reações de troca e parâmetros do campo ligante. Após o recuo, fragmentos coordenadamente insaturados também serão formados.

Afim de entender-se as reações químicas das espécies formadas, no estado sólido, torna-se importante a compreensão de alguns parâmetros, tais como:

5.1. Natureza dos produtos da reação

A irradiação neutrônica de complexos com fórmula $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_{2 \text{ ou } 3}$ e $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Br}_{1 \text{ ou } 3}$ (onde $\text{X} = \text{NH}_3, \text{NCS}, \text{NO}_2, \text{OH}_2, \text{ONO}, \text{ONO}_2, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), tem mostrado que os ligantes presos ao íon metálico central são substituídos pelo ânion do sítio da rede normal, de acordo com a seguinte reação geral de substituição (131,132):



§ - O asterístico antecedendo o símbolo de uma espécie, indica que a mesma é radioativa. Por exemplo, $^*\text{X}$.

Uma explicação para esta observação é fornecida aplicando-se o modelo da zona quente (43). De acordo com este modelo, os átomos de recuo de ^{38}Cl ou ^{60}Co , os quais são produzidos pela irradiação do complexo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ com nêutrons, têm uma energia de recuo da ordem de 10.000 kcal/mol e podem quebrar as ligações metal-ligante. Então, a fragmentação local da ligação metal-ligante é produzida perto dos átomos de recuo. Estes fragmentos são imediatamente rearranjados na zona quente, dando um grupo de espécies químicas, tais como $[\text{Co}(\text{NH}_3)]^{3+}$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]^{2+}$, Co^{2+} , Co^{3+} , NH_3 , Cl^- . As reações químicas que ocorrem entre as espécies instáveis, levam à formação de sistemas mais estáveis, similares àqueles formados no processo de recozimento térmico.

5.2. Reações de substituição e série espectroquímica

As reações de substituição em complexos irradiados com nêutrons, os quais pertencem ao tipo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Br}_{2\text{ou}3}$; $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]\text{Br}_{1\text{ou}3}$ (onde $\text{X} = \text{NCS}, \text{NO}_2, \text{ONO}, \text{ONO}_2, \text{haletos}, \text{NH}_3$ ou H_2O), e em complexos do tipo $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}]\text{Y}_2$, (onde $\text{X} = \text{NH}_3, \text{NCS}, \text{NO}_2$, e $\text{Y} = \text{NO}_2, \text{NO}_3, \text{F}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$), dependem de dois fatores: do ligante X (131-134) e do ânion Y (135, 136). Nestes tipos de reações, os complexos radioativos $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5^*\text{Br}]^{2+}$ e $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}^*\text{Br}]$ foram produzidos através da substituição de X no complexo alvo pelo radiobrometo "quente" ($^*\text{Br}$). Os rendimentos na forma de complexos marcados aumenta com a diminuição na frequência da primeira banda de absorção desses complexos, ou seja, o rendimento depende fortemente da posição de X na série espectroquímica (137).

5.3. O papel da água pré-existente no sólido

Um número acentuado de complexos apresenta uma mudança estereoquímica, induzida no estado sólido. A água da rede ("lattice water") geralmente representa um papel importante nas reações dos complexos metálicos no estado sólido. Observou-se (138-144) que a água da rede induz isomerização em compostos de coordenação, tais como os isômeros ópticos do tipo $[M(C_2O_3)_3]^{3-}$ (onde $M = Cr(III)$ ou $Co(III)$) e $[Cr(en)_2Cl_2]^+$.

Uma influência similar da água da rede foi observada durante a isomerização do *trans*- $[Co(NH_3)_4Cl_2]IO_3 \cdot 2H_2O$ (145).

A comparação da velocidade de racemização no estado sólido com aquela em solução, mostra duas tendências diferentes. Em alguns casos, a velocidade de racemização para o cristal hidratado é menor que para a correspondente solução aquosa, ao passo que em outros casos o inverso é observado. A primeira observação indica que a concentração de água determina a velocidade de reação; esta constatação pode ser explicada com base num mecanismo tipo aquação-ligação (146,147). A segunda observação não pode ser explicada com base neste mecanismo. Este comportamento é apresentado pelo D- $[Co(en)_3]X_3 \cdot H_2O$, com $X = Cl, Br, I$ e CNS. Foi mostrado (148,149), que a sequência para a velocidade de racemização é $X = I > Br > NCS > Cl$; a mesma ordem é esperada para a diminuição no comprimento da ligação de hidrogênio entre o próton e os átomos de nitrogênio na etilenodiamina e o ânion da rede (150). Então, a interação entre $[Co(en)_3]^{3+}$ e o ânion da rede controla a reação de racemização, havendo um mecanismo, sugerido na literatura, para explicar estas interações (151-154).

Existe uma evidência (149) que a presença da água da rede não seja sempre necessária para que ocorra a troca estereoquímica no estado sólido.

5.4. Papel do ambiente

Em 1964, uma interessante descoberta foi efetuada pelo grupo de Trombay, Índia. Quando certos complexos de cobalto, irradiados com nêutrons, são aquecidos no vácuo ou em atmosfera inerte (N_2), a velocidade de recozimento é acentuadamente superior àquela obtida com o recozimento em presença de ar (155). Esta observação foi denominada "efeito oxigênio". Posteriormente, foi constatado que os ambientes doadores de elétrons (acetona, álcool) favorecem a velocidade do recozimento, enquanto que os ambientes aceitadores de elétrons (O_2 , NO), retardam o recozimento em certos complexos (156-158). Postulou-se que a saturação do recozimento é função da temperatura. Isto é verdadeiro apenas se o recozimento é efetuado em ar. Em nitrogênio (ou vácuo), a saturação do recozimento é independente da temperatura e em todas as temperaturas existe uma tendência assintótica para o R_∞ .

5.5. Cinética do recozimento

O quadro geral das reações de recozimento em complexos irradiados não é, usualmente, simples de ser interpretado (159). As curvas de recozimento podem ser analisadas plotando-se $(R_\infty - R_0)$ contra o tempo de aquecimento, extrapolando-se a porção linear do gráfico e subtraindo-se isto da curva original (7). Para o caso do $Co(acac)_3$ irradiado com nêutrons, observou-se processos de velocidade de primeira ordem, com meia vida variando desde alguns minutos até algumas horas (155, 156). Um estudo pormenorizado, dando grande ênfase à cinética do recozimento - especialmente os aspectos matemáticos - apareceu recentemente na literatura (160).

5.6. Diluição com uma matriz estranha

Se cristais de, por exemplo, $\text{Co}(\text{acac})_3$ são diluídos com matrizes isomorfas - tais como $\text{Al}(\text{acac})_3$, $\text{Rh}(\text{acac})_3$ ou $\text{Mn}(\text{acac})_3$ - antes da irradiação com nêutrons, observa-se efeitos interessantes. Para 1 mol% de $\text{Co}(\text{acac})_3$, disperso em $\text{Al}(\text{acac})_3$ ou então $\text{Rh}(\text{acac})_3$, um valor de 3% é encontrado para a retenção, e o posterior recozimento térmico não provoca um aumento no valor de R. Entretanto, se $\text{Mn}(\text{acac})_3$ é usado como diluente, um valor de retenção igual a 9% é obtido, e o sistema disperso apresentará considerável recozimento. O aumento na concentração de $\text{Mn}(\text{acac})_3$, provocará um aumento na retenção (161,162).

5.7. Recozimento e o sítio do átomo de recuo

Os resultados obtidos sobre os efeitos do recuo no sólido $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]_2(\text{CrO}_4)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, assim como na mistura de dois sólidos tais como $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ e K_2CrO_4 , têm sido explicados (137) com base no modelo das reações epitérmicas (163). A substituição entre o átomo de cobalto central e o átomo de ^{51}Cr , esfera externa é, essencialmente, um processo de troca de sítio, promovida pelos átomos de recuo energizados. Os autores propõem que na mistura irradiada de K_2CrO_4 e $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$, os átomos de recuo de ^{51}Cr , altamente energizados, produzidos no K_2CrO_4 , perdem sua energia ejetando-se para fora do cristal do cromato, e entrando nos cristais de $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{Cl}_3$ "viajariam" através da rede cristalina do complexo de cobalto. Isto resultaria no resfriamento dos átomos de recuo para a região de energia epitérmica. Nesta região o átomo central sofreria reações de substituição, dando o rendimento de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$.

Outra observação interessante, é que os átomos de recuo não sofrem, necessariamente, recozimento em torno de sua vacância ou nas posições da rede ocupadas pelos átomos alvo. Os átomos de recuo sofrem o recozimento em qualquer sítio do cristal que seja compatível com sua natureza química (164-167). A estrutura similar das curvas de recozimento isocrônico para complexos duplos, tais como *cis*- $[\text{Co}(\text{en})_2(\text{NO}_3)_2] \cdot [\text{Co}(\text{EDTA})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ e também $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2] \cdot [\text{Co}(\text{glyc})_2(\text{NO}_2)_2] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, sugere que o recozimento dos átomos de ^{60}Co nos sítios catiônicos e aniônicos envolve o mesmo número de reações e as mesmas energias de ativação. A observação desta correlação entre o recozimento em sítios catiônicos e aniônicos não significa, necessariamente, que as probabilidades de recozimento nestes dois sítios diferentes sejam da mesma ordem. Estas observações referentes ao recozimento são similares às aquelas encontradas para as reações térmicas. Quando Cr(III)-oxinato cristalino é dopado com íons Co(II), observa-se, após aquecimento, a formação de Co(II)-oxinato; similarmente, a formação de Cr(III)-oxinato é observada quando Co(II)-oxinato é dopado com Cr(III), e depois aquecido (168).

5.8. Recozimento e complexos poliméricos em solução

Existe um interessante registro da ocorrência de recozimento em $\text{Cr}(\text{acac})_3$, em solução. As isotermas de recozimento, em solução, são muito similares às aquelas obtidas para o estado sólido. Estes resultados foram explicados com base na natureza polimérica dos complexos metálicos, mesmo em solução (160).

5.9. Campo ligante e retenção

São dignos de registro os estudos efetuados tentando correlacionar a magnitude do campo ligante com a retenção. O estudo de uma série de complexos de Co(II), revelou a existência de uma correlação entre a relação das retenções do ^{60m}Co e ^{60g}Co (ρ) e o parâmetro de desdobramento do campo ligante (Δ) em cm^{-1} (170).

Foi sugerido (137,170) que o valor do efeito isomérico no recuo do ^{60m}Co e ^{60g}Co é governado por dois fatores opostos : o desdobramento do campo ligante dos orbitais d, e a deslocalização de elétrons do metal, via ligação pi.

Lazzarini (170) estudou sistematicamente este efeito em 18 complexos de cobalto. Uma recente revisão (137) introduz uma ampliação nas considerações teóricas postuladas por Lazzarini.

6. RECOZIMENTO POR TRANSFERÊNCIA DA RADIOATIVIDADE

6.1. Terminologia

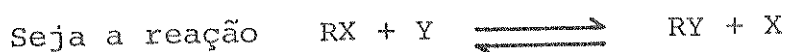
Com o título "Transferência da Radioatividade", pretende-se discutir aquelas reações citadas na literatura como reações de transferência ("transfer annealing") ou como reações de troca ("exchange reactions"). Apesar de ambas as expressões se referirem aos mesmos fatos experimentais, existe na literatura uma controvérsia muito grande quanto ao uso destes termos, fato este que motivou o início desta secção com uma tentativa de elucidar o significado real das expressões, antes de justificar-se a escolha do título acima. Esta terminologia, baseou-se numa revisão apresentada no 8º Congresso Internacional da Química dos Átomos Quentes (171).

a. TROCA ISOTÓPICA

Uma reação de *TROCA ISOTÓPICA* ("isotope exchange") é uma reação química na qual os átomos de um dado elemento químico permuta-se entre duas ou mais formas químicas (172).

b. REAÇÕES DE TROCA

As *REAÇÕES DE TROCA* ("exchange reactions") são aquelas nas quais um átomo ou grupo de átomos é substituído diretamente de uma molécula para outra (173).



Quando $X=Y$, a reação será uma reação de troca ("exchange reaction"), e para estudar-se a velocidade neste caso, X ou Y deve ser marcado (174).

c. RECOZIMENTO POR TRANSFERÊNCIA

A expressão *RECOZIMENTO POR TRANSFERÊNCIA* ("transfer annealing"), é usada para descrever o processo global no qual a atividade de um radiotraçador, dopado em um cristal hospedeiro, muda de uma forma química não hospedeira (diferente da rede) para uma forma química das espécies hospedeiras (espécies existentes na rede) (171).

Assim sendo, a reação



pode ser classificada como uma Reação de Transferência e, ao mesmo tempo, como uma reação de Troca Isotópica.

Porém, reações como



podem ser classificadas como reações de Transferência, mas não podem serem chamadas de Reações de Troca Isotópica, visto que o elemento dopante não é isótopo daquele da rede hospedeira.

Além disso, o grupo indiano que difundiu largamente o uso da expressão "troca isotópica", postula que o mecanismo das reações em apreço ocorram em uma única etapa*, fator este que condiciona a existência da transferência da atividade do dopante para o hospedeiro, ao mecanismo da reação.

Assim sendo, neste trabalho será usado o termo *TRANSFERÊNCIA DA ATIVIDADE*, ou simplesmente Transferência, para designar o processo global de transferência da atividade de uma espécie dopante para a espécie hospedeira, em cristais dopados (seja em uma ou mais etapas, e independente do mecanismo da reação).

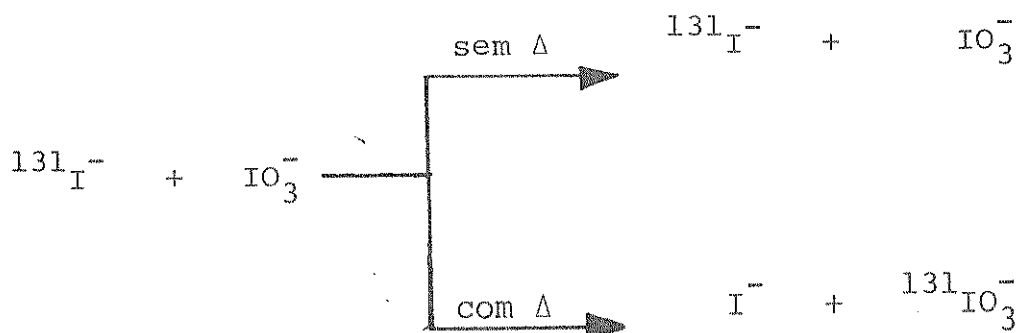
6.2. Histórico

Encontra-se na literatura registros da existência de reações de Transferência da Atividade desde o princípio do século (175). Porém, estas reações passaram a ser amplamente estudadas a partir do trabalho apresentado por Kaucic e Vlatkovic (176) no 2º Simpósio Internacional da Química dos Átomos Quentes, em 1963. Esses autores doparam iodato de cálcio com iodeto radioativo por co-cristalização, isto é, procederam à recristalização do iodato incorporando traços de $^{131}\text{I}^-$. Em seguida, aqueceram os cristais dopados em temperaturas superiores a 200°C, por diferentes períodos de tempo. A análise dos cristais aquecidos mostrou a existência

* - veja seção 8, deste capítulo, sobre os mecanismos das reações.

de uma transferência da atividade do $^{131}\text{I}^-$, para o iodato, isto é, a análise dos cristais dopados e aquecidos, evidenciou a existência da espécie $^{131}\text{IO}_3^-$.

Este experimento simples, agora clássico, pode ser esquematizado da seguinte forma:



6.3. A Transferência

Um grande impulso nestes estudos dos cristais dopados foi dado a partir dos trabalhos dos grupos de Apers e de Collins (177-180), onde ficou demonstrada a existência de similaridade nas curvas de recozimento entre cristais dopados com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ e os mesmos cristais submetidos à reação $^{50}\text{Cr}(n, \gamma)^{51}\text{Cr}$. Como o mesmo tipo de isótopo estaria presente no cristal, tornava-se possível uma comparação entre o comportamento do átomo de recuo e do átomo dopante. A partir de então, a maior parte dos estudos com cristais dopados passou a ser direcionado no sentido de comparar-se o comportamento de átomos dopantes com aqueles produzidos pelo recuo do núcleo, em cristais similares. Estes estudos se mostraram importantes na medida em que evitavam alguns inconvenientes existentes nas reações de ativação neutrônica, como por exemplo a presença de nêutrons rápidos e alta dose de radiação gama presentes nos reatores durante a irradiação. A relativa simplicidade obtida nas curvas de recozimento por transferência de

sistemas como iodatos, cromatos, nitratos e outros (177-187) , não é observada para compostos de coordenação (164-167).

Estudos levados a cabo pelo grupo de Jülich (188,189) serviram para mostrar a grande similaridade existente entre o comportamento de cristais irradiados e dopados, em complexos de Re(IV) e Rh(III), onde irradiaram os átomos de halogênio ligantes. Apesar da complexidade da distribuição das espécies obtidas, verificou-se grande similaridade qualitativa entre as curvas de recozimento do composto dopado e do irradiado.

Outro estudo evidenciando esta similaridade foi desenvolvido por Khorana (190). Este autor dopou o trisdipiridilcobalto trihidratado, $[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com íons $^{57}\text{Co}(\text{II})$ e depois irradiou o complexo dopado com nêutrons para ocorrer a reação $^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$. Após o recozimento a 30°C, em diferentes tempos , observou um comportamento essencialmente idêntico para os dois isótopos do cobalto.

Os trabalhos desenvolvidos por Lazzarini (164-167 , 191-193) com complexos duplos de cobalto têm fornecido interessantes resultados para o campo da química dos cristais . Eles têm mostrado que, geralmente, ocorre alguma transferência durante a desidratação, e que a transferência em componentes catiônicos e aniônicos da matriz apresentam uma relação linear. Essas duas características são também observadas nos processos de recozimento nos mesmos compostos, após processos (n,γ). O espectro de energia de ativação nestes processos é mais claramente revelado nos experimentos de recozimento isocrônico que isotérmico. Cada etapa em um isocrônico implica em outra energia de ativação, ou um pico na distribuição de energia (194).

A tabela 6.1., ilustra a existência de transferência de atividade em diferentes sistemas.

Tabela 6.1. Transferência de atividade em diferentes sistemas (195).

* haleto/halato	* $\text{I}^-/\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$
	* I^-/KIO_4
	* $\text{Br}^-/\text{LiBrO}_3$
* íon metálico/oxiânion	* $\text{Cr}(\text{III})/\text{K}_2\text{CrO}_4$
	* $\text{Se}^+/\text{K}_2\text{SeO}_4$
* íon metálico/complexo	* $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{acac})_3$
	* $\text{Fe}(\text{III})/\text{K}_3\text{Fe}(\text{oxinato})_3$
	* $\text{Co}(\text{II})/ \text{Co}(\text{en})_2\text{Cl}_2 \text{Cl}$
	* $\text{Co}(\text{II})/\text{Na}_3 \text{CoEDTA} .4\text{H}_2\text{O}$
* haleto/complexo	* $\text{Br}^-/\text{K}_2\text{ReBr}_6$

Trabalhos recentes, utilizando diferentes matrizes , têm mostrado que a transferência independe da matriz hospedeira, sendo que o átomo dopante não precisa ser de mesma natureza química do átomo do cristal hospedeiro para que a transferência ocorra. Assim sendo, estudos com hexaclororeniato de potássio dopado com $^{82}\text{Br}^-$, mostraram, após aquecimento do cristal dopado, a presença de pentaclorobromoreniato (188,189). Após o tratamento térmico de iodatos, nitratos e outros oxiânions, dopados com radiocromo ($^{51}\text{Cr}^{3+}$), observa-se uma nova forma química análoga ao $^{51}\text{CrO}_4^{2-}$ (185,196). Estes resultados têm sido confirmados em nosso laboratório, estudando-se o comportamento do sulfato de potássio dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

A tabela 6.2. sumariza alguns casos da ocorrência de transferência da atividade em sistemas onde o cristal hospedeiro tem forma química diferente do íon dopante.

Uma interessante contribuição para a elucidação das reações de espécies introduzidas numa matriz no estado sólido , foi fornecida pela implantação de íons, isto é, o bombardeamento da matriz cristalina com íons positivos altamente energéticos (197). Dois sistemas estudados foram a implantação de $^{75}\text{Se}^+$ em K_2SeO_4 (198,199) e $^{51}\text{Cr}^+$ em K_2CrO_4 (56,200). Também nestes casos, as reações de recozimento isocrônico mostram as mesmas etapas observadas para os íons implantados ou para o cristal submetido à irradiação com nêutrons.

As experiências de recozimento levadas a cabo com átomos dopantes e átomos de recuo em cristais idênticos, mostram similaridades qualitativas e, muitas vezes, diferenças marcantes na velocidade de formação do composto pai. Enquanto que para os átomos de recuo o recozimento ocorre mesmo em temperaturas baixas , para os átomos dopantes só se verifica recozimento, em veloci-

Tabela 6.2. Transferência da atividade em sistemas nos quais o dopante e o hospedeiro são quimicamente diferentes (195).

<u>dopante/hospedeiro</u>	<u>produto do recozimento</u>
* $I^- / CsClO_4$	* $IO_3^- + IO_4^-$
* $Cr(III) / KIO_3$	* $Cr(VI)$
* $Cr(III) / K_2SO_4$	* $Cr(VI)$
* $Ru(III) / Co(acac)_3$	* $Ru(acac)_3$
* $Co^{2+} / Cr(oxinato)_3$	* $Co(oxinato)_3$

des significativas, a partir de temperaturas relativamente elevadas (181,201,202). Vale salientar, porém, que nas faixas de temperatura nas quais ocorre o recozimento do átomo dopante, as velocidades do recozimento são idênticas às dos átomos de recuo correspondentes. Estes resultados levaram à proposição de pelo menos dois processos distintos para a ocorrência do recozimento dos átomos de recuo (178): para temperaturas inferiores a certo valor crítico (o qual depende do composto) o aumento na concentração do composto pai é atribuído às reações dos fragmentos do recuo. Após estas temperaturas, o aumento na concentração do composto pai é considerado ser independente das propriedades do átomo de recuo e/ou das espécies produzidas durante seu resfriamento. Neste caso, postula-se que a reconstituição do composto pai envolveria a transferência das ligações de átomos inativos para o radioativo (seja de dopagem ou de recuo). A reorientação destas ligações provocaria uma redistribuição no estado de oxidação dos átomos envolvidos, e isto favoreceria a formação do composto pai radioativo, devido às grandes diferenças entre as concentrações das espécies dopantes (ou de recuo) e o composto pai inativo.

É importante ser salientado que a faixa de temperatura na qual o recozimento de átomos de recuo e de dopagem são similares, varia para cada sólido pois que a mesma está relacionada ao ambiente químico onde tais efeitos ocorrem.

Uma experiência interessante para demonstrar ainda este efeito de similaridade de comportamento entre átomos de recuo e dopantes, foi efetuada por Nath (203). Este autor dopou o complexo $[\text{Co}(\text{dipy})_3](\text{ClO}_4)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ com ^{57}Co , e aqueceu os cristais dopados durante quatro dias a 25°C. Após o recozimento, os cristais dopados foram analisados por Espectroscopia Mössbauer,

um método físico de análise que evita a destruição da amostra. Mais uma vez foi observada a similaridade de comportamento destes cristais dopados, com aqueles submetidos à irradiação com nêutrons. Esta experiência foi repetida recentemente por Collins e colaboradores (204).

7. PROCESSOS DE DOPAGEM DOS CRISTAIS

A despeito do grande volume de trabalhos publicados no campo da química dos cristais dopados, e apesar da grande diversidade de sistemas estudados, poucos são os procedimentos utilizados para a incorporação do radionuclídeo dopante na rede do hospedeiro. O processo ideal de dopagem, difícil de ser conseguido na prática, seria aquele no qual a distribuição do dopante fosse a mais uniforme possível, no seio do hospedeiro. Esta incorporação de microquantidades de um radionuclídeo dopante na rede de um cristal hospedeiro - seja por via química ou física - tem sido denominada *dopagem*. Como uma tentativa na classificação dos processos de dopagem, pode-se dividi-los em processos físicos e processos químicos.

7.1. *Processos químicos de dopagem (dopagem propriamente dita).*

Estes processos envolvem uma interação direta entre o dopante e o hospedeiro, via química (implicando, regra geral, na dissolução do cristal hospedeiro). Dentre os principais processos desta classe, podem ser destacados os seguintes:

a. DOPAGEM POR CO-CRISTALIZAÇÃO

Em geral, parte-se de uma solução saturada, quente , do hospedeiro, e adiciona-se a solução do dopante, resfriando - se rapidamente o sistema. Durante esta recristalização, haverá a incorporação do dopante, processo este denominado de co-cristalização. Este tipo de dopagem geralmente conduz a uma distribuição do dopante no interior do cristal, numa dopagem não uniforme e espalhada em algumas vezes, e concentrada em outras.

Um quadro simplificado desta situação é ilustrado na figura I.8.

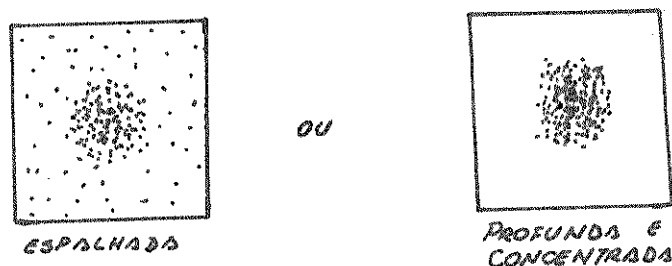


Figura I.8. Distribuição mais provável do íon dopante na dopagem por cocristalização.

Dentre os métodos que encontram maior uso na dopagem dos cristais para estudos da transferência da atividade, este é o mais popular, devido - principalmente - à sua simplicidade de execução e reprodutibilidade (177-180).

b. DOPAGEM POR CO-PRECIPITAÇÃO

Geralmente parte-se de uma solução do hospedeiro, contendo o dopante , e adiciona-se um solvente com a finalidade de diminuir a solubilidade do hospedeiro na solução original, coprecipitando o dopante. O principal problema deste tipo de do - pagem é a possibilidade de incorporação de grandes quantidades

de impurezas durante a co-precipitação.

A distribuição esperada para o dopante neste tipo de dopagem é a mesma daquela obtida por co-cristalização.

Este tipo é encontrado em muito menor escala na literatura que trata das reações de transferência (175).

c. DOPAGEM POR EVAPORAÇÃO DO SOLVENTE

Este tipo de dopagem difere dos anteriores pelo fato de não haver formação de cristais em solução, mas sim uma solução super saturada (muitas vezes, uma suspensão), da qual é desejado eliminar o solvente. Para tal, recorre-se geralmente a dois procedimentos: aquecimento ou vácuo (ou, às vezes, uma combinação de ambos). Sempre que possível, é interessante utilizar-se solvente o mais volátil possível, evitando assim o aquecimento que poderá provocar a transferência durante a dopagem.

A posição do dopante na rede do hospedeiro, neste caso dependerá essencialmente da solubilidade do hospedeiro na solução do dopante. O aumento da solubilidade provoca uma incorporação do dopante mais no interior do cristal, enquanto que sua diminuição facilita a dopagem superficial.

Portanto, além das situações descritas para a dopagem por cocristalização, pode-se ainda esperar a obtenção de cristais com distribuição do dopante na superfície do hospedeiro, seja ela regular (concentrada ou espalhada) ou irregular ./ vide figura I.9./

Exemplo deste tipo de dopagem pode ser encontrado na literatura (114).

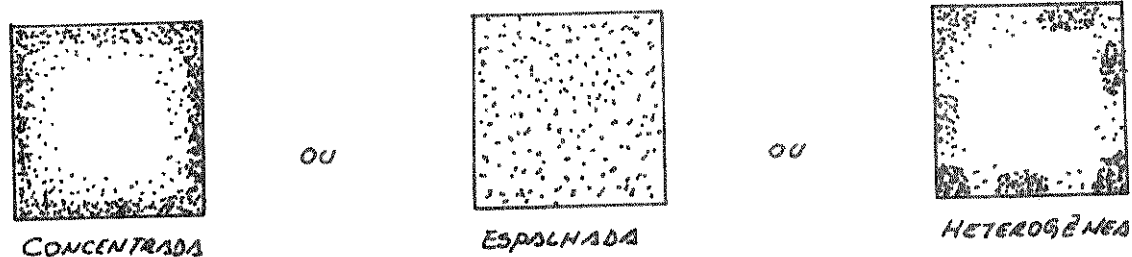


Figura I.9. Distribuições mais prováveis do íon dopante na dopagem por evaporação do solvente.

7.2. Processos físicos de dopagem (pseudo-dopagem)

Os processos físicos de dopagem pressupõem que não haja, necessariamente, a formação de uma solução (ou suspensão) que contenha o hospedeiro. Estes processos são, geralmente, de reprodutibilidade inferior devido aos diversos parâmetros passíveis de controle.

Dentre os principais processos físicos de dopagem, destacam-se:

a. IMPLANTAÇÃO DE ÍONS

Geralmente a implantação de íons é feita por aceleração do "dopante", o qual será implantado através de um choque mecânico com a matriz hospedeira (56). Um tipo especial de implantação consiste em misturar-se cristais da matriz hospedeira com aqueles contendo o íon que se pretende implantar. O sistema é em seguida pressurizado até obter-se discos contendo o sistema misto, o qual é irradiado num reator ou num ciclotron. Os átomos de recuo obtidos, serão então "implantados" no hospedeiro (10).

b. MÉTODO DO "SPRAY"

Neste caso, os cristais hospedeiros são distribuídos sobre uma superfície lisa e uniforme, de maneira a obter-se um filme bem fino contendo os cristais. A seguir, pequenas gotículas de solução contendo o radionuclídeo dopante são depositadas na superfície dos cristais hospedeiros por pulverização ("spray"). O excesso da solução é evaporado e os cristais secos são acondicionados até o uso. Este tipo de dopagem conduz, via de regra, a uma dopagem superficial.

Existem na literatura vários exemplos do uso deste tipo de dopagem, sendo que parte deles encontram-se referenciados em recente revisão (205).



Figura I.10 Distribuições mais prováveis do íon dopante na dopagem física (pseudo-dopagem).

c. OUTROS PROCESSOS DE PSEUDO-DOPAGEM

Além dos processos descritos acima, encontram-se na literatura vários casos de incorporação de radionuclídeos em matrizes sólidas por diferentes procedimentos. Lazzarini (206) tem preparado cristais mistos, tais como $|^{60}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_2| |\text{Co}(\text{glyc})_2(\text{NO}_2)_2| \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, onde o cristal contém dois isótopos do mesmo elemento, sendo um deles radioativo.

Valverde (207) preparou cristais contendo tálcio em diferentes estados de oxidação, sendo um deles radioativo. O sistema estudado foi o $Tl(I)_3Tl(III)Cl_6$, contendo $Tl(I)$ ou $Tl(III)$ radiomarcado. Outros sistemas diferentes de dopagem são referenciados na literatura (175).

8. MECANISMOS DAS REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA

Em virtude do elevado número de trabalhos publicados sobre as reações de transferência, assim como a diversidade de sistemas estudados, torna-se difícil uma classificação sistemática dos mecanismos evocados para explicar o recozimento observado. De qualquer maneira, tenta-se enquadrar a grande maioria dos mecanismos propostos em dois grandes grupos (171): os mecanismos envolvendo espécies incitadoras e os mecanismos envolvendo intermediários polinucleares.

8.1. *Mecanismos envolvendo espécies incitadoras*

Para explicar-se a grande maioria das reações de recozimento, admite-se que a ativação do sólido, por aquecimento, irradiação gama, ou outros tratamentos*, produz espécies incitadoras capazes de ativarem as reações de recombinação entre aquelas espécies pré existentes no sólido, e/ou produzidas no decorrer da dopagem. Dentre as espécies incitadoras, as que mais comumente são evocadas na proposição de mecanismos são elétrons, buracos, vacâncias e excitons (7).

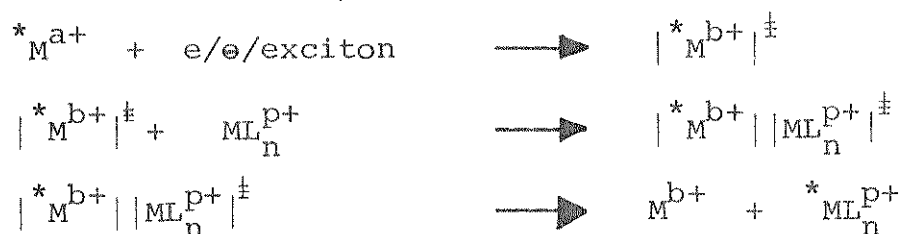
*- veja seção 2 deste capítulo.

A grande controvérsia existente acerca deste mecanismo relaciona-se ao número de etapas que ele envolveria. Assim, pode-se dividir - para efeito didático - os mecanismos de reação envolvendo espécies incitadoras em dois grupos:

α. MECANISMO EM UMA ETAPA

Os defensores deste mecanismo postulam que durante o recozimento, uma vez gerada a espécie incitadora e esta excitar a espécie dopante, haverá uma transferência - em *uma só etapa* - de todas as ligações do dopante ativado para o hospedeiro (51, 208, 209).

Um esquema geral para tais reações seria (171):

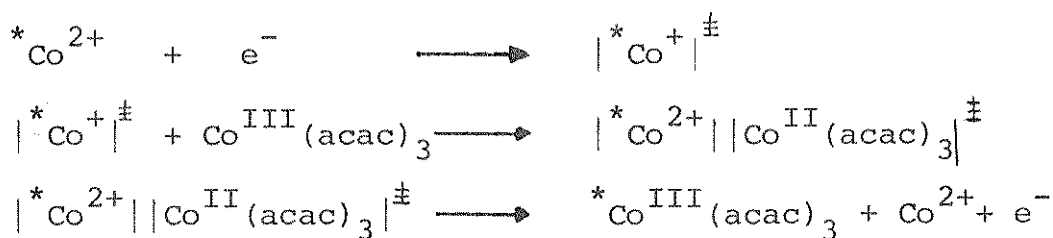


Assim, por exemplo, o aparecimento de pentaclorobromoreniato de potássio quando o hexaclororeniato de potássio é dopado com ^{82}Br e depois aquecido, pode ser explicado segundo este mecanismo, ou seja:

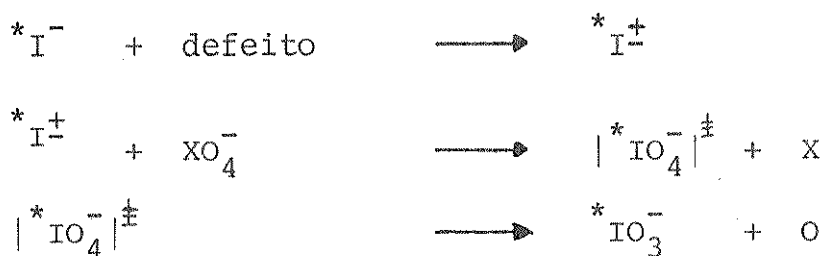


Portanto, haveria uma "troca" entre íons brometo do - pantes e íons cloreto da rede hospedeira em *uma só etapa*.

Segundo Nath (205) a transferência de atividade do Co^{2+} dopante para o $\text{Co}(\text{acac})_3$, e outros complexos, ocorreria em uma só etapa, de acordo com o esquema:



O recozimento por transferência em uma só etapa do periodato e perclorato, dopados com iodeto radioativo, foi explicado por Khorana e Wiles (184) recorrendo a este mecanismo. O esquema postulado é o seguinte:



b. MECANISMO EM VÁRIAS ETAPAS

Contrapondo-se ao mecanismo da transferência em uma única etapa, vários autores têm postulado um mecanismo envolvendo uma série de etapas para explicar as reações observadas no recozimento (178, 183, 189).

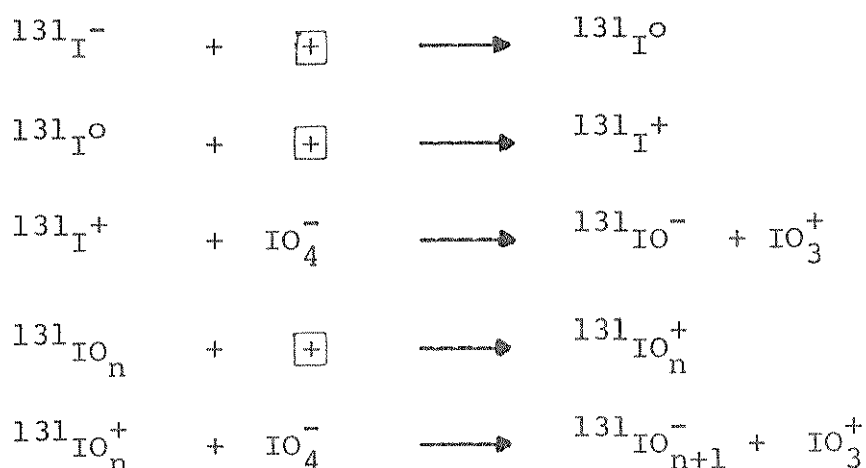
O esquema geral, proposto inicialmente para o cromato de potássio dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, envolveria uma oxidação em etapas, com transferência de oxigênio do hospedeiro para o dopante.



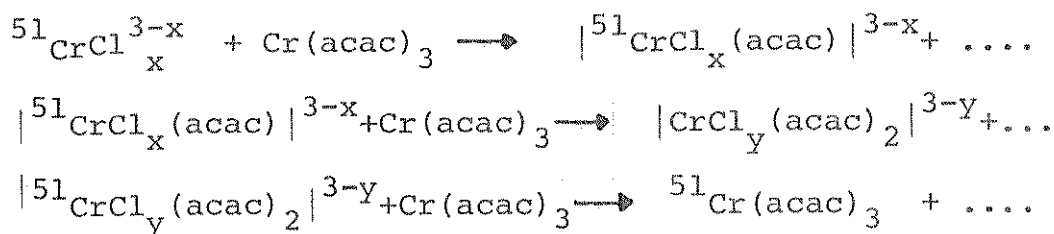
Tal idéia, do mecanismo em etapas, foi utilizada para explicar os tres exemplos de transferência discutidos no item

anterior desta secção, através de um mecanismo em uma única e -
tapa.

Portanto, a transferência no hexaclororeniato de po -
tássio dopado com $^{*}\text{Br}^{-}$, pode ser explicada por um mecanismo en-
volvendo mais de uma etapa (188):



Para o acetilacetato de cromo, dopado com $^{51}\text{Cr}(212)$
as etapas sugeridas são as seguintes:



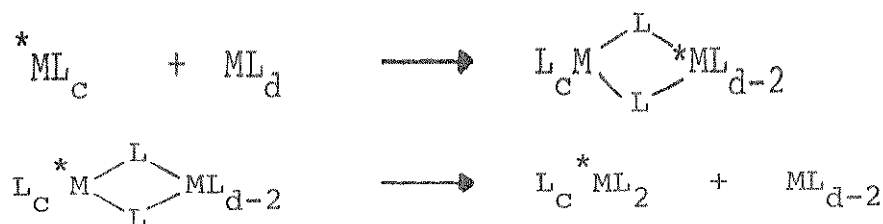
É interessante salientar-se que nestes tres casos, es-
tudados com grande riqueza de detalhes (especialmente nos mé -
todos analíticos), encontrou-se várias das espécies intermedi-
árias postuladas no mecanismo. Isto tem favorecido, sobrema -
neira, a aceitação do mecanismo em *várias etapas*.

A grande crítica feita ao mecanismo em uma só etapa é
que os métodos analíticos empregados no estudo dos sistemas on-
de ocorreriam tal evento, em geral analisam apenas o íon dopan-
te e o composto hospedeiro. Assim, os intermediários não são

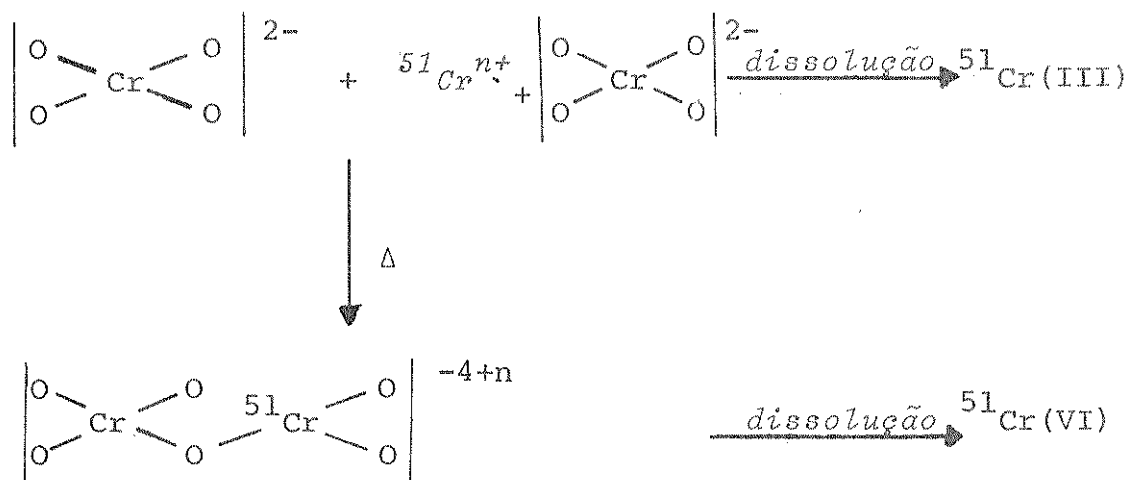
observados, levando à falsa conclusão que o mecanismo ocorreria em uma única etapa.

8.2. Mecanismos envolvendo intermediários polinucleares

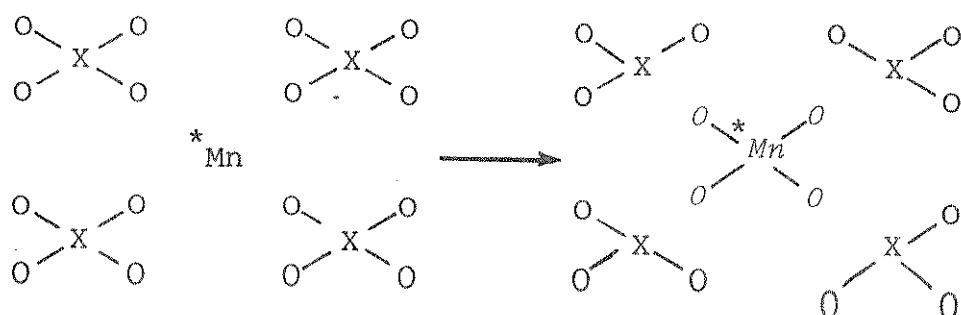
Neste caso postula-se a existência de transferência de ligantes envolvendo espécies polinucleares como intermediários (213-215). As novas ligações do átomo dopante serão oriundas das moléculas inativas existentes na vizinhança.



Usando este mecanismo para explicar a transferência em cromatos, a sequência seria:



Um esquema similar foi proposto para a transferência de *Mn em oxianions (215):



Recentemente, tem-se dado bastante evidência aos estudos das reações de transferência em compostos de valência mista. Este termo designa os compostos nos quais a molécula contendo dois átomos do mesmo elemento, mais especificamente um íon metálico, em dois estados de oxidação diferentes (216).

Valverde (207) efetuou um estudo do sistema contendo tálio : Tl(I)Tl(III)Cl_6 , evidenciando a complexidade da transferência neste composto. Mostrou que quando o cloreto de tálio é marcado em qualquer dos dois estados de oxidação, e o produto aquecido, ocorre uma troca em temperaturas onde a decomposição não é mensurável. Um tratamento computacional dos dados do reczimento isocrônico, mostrou que a cinética é adequadamente descrita em termos de tres energias de ativação.

Lazzarini e Lazzarini (164) constatarem a existência de transferência em complexos de cobalto contendo Co(III) em dois sítios diferentes (catiônico e aniônico) *

* - Estes resultados foram contestados em recente congresso (217) sendo atribuídos a efeitos da decomposição do sistema.

Nyarku (218) explorou, com detalhes, os sistemas $\text{Cs}_2\text{SbCl}_6 \cdot \text{Cs}_3\text{SbCl}_6$ e $\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6 \cdot \text{Ni}(\text{CN})_4$, mostrando a ocorrência de transferência nestes sistemas. No primeiro caso, esta ocorre entre 40°C e 60°C, região na qual a decomposição é praticamente inexistente, ao passo que no segundo caso a transferência ocorre mesmo à temperatura ambiente, sendo mais pronunciada a 120°C. Os estudos cinéticos são comprometidos devido à ocorrência de desidratação durante a transferência.

9. O SISTEMA QUÍMICO EM ESTUDO : $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

Os estudos iniciais de Bjerrum (219-221) conduziram à separação e caracterização de todos os membros da série de fórmula geral $[\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$. As espécies caracterizadas foram as seguintes:

- (1) $\text{Cr}(\text{CNS})_6^{3-}$
- (2) $\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$
- (3) $\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$
- (4) $\text{Cr}(\text{CNS})_3(\text{H}_2\text{O})_3$
- (5) $\text{Cr}(\text{CNS})_2(\text{H}_2\text{O})_4^+$
- (6) $\text{Cr}(\text{CNS})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$
- (7) $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

O ânion $\text{Cr}(\text{CNS})_6^{3-}$ é um dos membros da série. Apresenta uma estrutura octaédrica, sendo que a natureza da ligação cromo ligante é bastante controvertida (222, 223). O espectro eletrôni co (224), vibracional (225) e de raio-x (226) são conhecidos.

A grande maioria dos autores que trabalharam com esta série têm afirmado que as espécies são extremamente estáveis em solução aquosa (219-221, 227-229). Tal afirmação não é consistente com os fatos observados e descritos neste trabalho*.

Diversos estudos foram desenvolvidos, utilizando principalmente métodos cromatográficos, na tentativa de separar-se e identificar-se os membros desta série (227-234), sendo que o maior agravante - em todos - foi a utilização de grandes volumes de eluentes. Considerando que este trabalho envolve estudos com espécies radiomarcadas, presentes em baixas concentrações, tornou-se imperioso o desenvolvimento de técnicas analíticas de maior adequação a esta situação. Tal desenvolvimento encontra-se descrito, em detalhes, na tese de mestrado do autor (9).

10. SUMÁRIO

As reações de recozimento por transferência têm sido, constantemente, evocadas na tentativa de elucidar-se o mecanismo das reações dos átomos de recuo em sólidos irradiados com nêutrons térmicos. A maior parte dos estudos desenvolvidos neste campo, consiste na dopagem de cristais inativos (hospedeiro) com radionuclídeos (dopante). Após a dopagem, induz-se reações denominadas reações de recozimento, similares às aquelas que ocorrem nas fontes de irradiação (calor, raios gama,...). O estudo das reações de recozimento por transferência, associado aos dados acumulados sobre o comportamento de átomos de recuo em cristais análogos permite, em larga extensão, galgar-se novos passos no entendimento do comportamento dos sólidos irradiados com

* - veja capítulo II

nêutrons, elétrons, raios-x, raios gama e outros .

Uma das maiores limitações encontradas nestes estudos consiste no desenvolvimento de métodos analíticos adequados à separação e identificação das espécies radiomarcadas, formadas após o evento desejado. O uso de métodos químicos de análise pressupõe a dissolução da amostra em um solvente apropriado , o que acarreta a destruição do cristal, além de possibilitar a estabilização de espécies existentes em estado meta estável no sólido (precursores). O uso de métodos físicos de análise, apesar de evitar a destruição da amostra, apresenta um inconveniente adicional: dentre os métodos bem estabelecidos no momento, o número de radioisótopos passíveis de serem estudados é bem pequeno. Além disso, os radioisótopos convenientes para estes estudos não apresentam grandes atrativos do ponto de vista de seu comportamento radioquímico, quer por sua meia vida muito breve ou longa, ou devido à complexidade na sua cascata de desexcitação.

Apesar do curto tempo de existência deste campo de estudos, o número de trabalhos acumulados na literatura é vastíssimo, existindo um número considerável de revisões críticas do campo. Isto tem levado a uma diversidade de interpretações acerca dos resultados experimentais, notadamente no que concerne aos mecanismos das reações dos átomos de recuo e de dopagem. A controvérsia maior reside no fato de alguns autores postularem a existência de reações em uma só etapa, enquanto que outros acreditam que o mecanismo destas reações ocorra em várias etapas. Uma das maiores críticas efetuadas àqueles que postulam a troca em uma só etapa, é o fato de geralmente trabalharem com sistemas cujas espécies formadas pelo evento nuclear (ou dopagem) ou no recozimento, não apresentam estabilidade em solução.

Isto faz com que sô sejam analisados os comportamentos da espécie pai radiomarcada, e do radionuclídeo livre, sem a existência dos intermediários que possibilitem sugerir um mecanismo envolvendo mais de uma etapa.

11. OBJETIVOS DO TRABALHO

O presente trabalho tem como objetivo precípuo o estudo do comportamento do radiocromo (^{51}Cr), presente em cristais de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Após o desenvolvimento do método analítico para a identificação de todas as espécies radiomarcadas, com fórmula geral $|\text{}^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}|^{3-n}$, empregou-se este método para estudar-se o comportamento das espécies formadas por ativação do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com nêutrons térmicos pela reação $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$. Este estudo foi o escopo da tese de mestrado do autor. Devido aos interessantes resultados obtidos naquela oportunidade com este sistema, decidiu-se estudar o comportamento dos átomos de ^{51}Cr , no mesmo tipo de cristal, introduzidos por dopagem ao invés da ativação nuclear. Assim sendo, os principais objetivos que nortearam o presente trabalho foram:

1. Desenvolver procedimentos para a introdução de ^{51}Cr em cristais de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, por dopagem.
2. Empregar, otimizando se necessário, o método analítico já desenvolvido, na análise das espécies formadas após a dopagem do complexo.
3. Efetuar o recozimento térmico (isocrônico e isotérmico), assim como o recozimento por radiação gama, dos cristais do -

pados, afim de seguir-se a cinética do processo.

4. Comparando os resultados obtidos no recozimento de cristais irradiados com nêutrons com aqueles obtidos pelo recozimento por transferência em cristais dopados, propor o mecanismo das reações de recozimento do Cr-51 no complexo hexatocianatocromato de potássio tetrahidratado, $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, induzidas por calor e/ou radiação.

CAPÍTULO II. EXPERIMENTAL I. GENERALIDADES

CAPÍTULO II

EXPERIMENTAL I. GENERALIDADES

1. REAGENTES

O complexo $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ foi adquirido da Alfa Inorganics Inc. (U.S.A.) e utilizado sem purificação em alguns casos e recristalizado com uma mistura água-etanol em outros. Quando não houver especificação, isto indicará que o composto foi utilizado diretamente do frasco, sem purificação. Com exceção deste os demais reagentes utilizados não sofreram nenhum tratamento, pois eram - via de regra - de boa procedência (geralmente Merck ou Carlo Erba). Sempre que possível, procurou-se utilizar a mesma marca de reagente no decorrer da realização de todos os experimentos de uma determinada série. Assim sendo, por exemplo, utilizou-se acetona da Merck na realização de todo o trabalho.

2. COMPOSTOS RADIOMARCADOS COM ^{51}Cr

2.1. *Os isótopos do elemento cromo*

Considerando-se os isótopos naturais e os artificiais, eleva-se a dez o número de isótopos conhecidos do elemento cromo. Suas principais características nucleares, especialmente as de relevância para o presente trabalho, encontram-se na Tabela II.1.

Conforme pode ser depreendido da tabela, o ^{51}Cr não é, preferencialmente, o isótopo do cromo formado pela reação (n, γ) .

*Tabela II.1. Dados nucleares dos isótopos do cromo**

isótopo (nº de massa)	abundância isotópica	meia vida	forma de decaimento	energia (MeV)	secção de choque (barns)
46	-	~1,1 s	?	?	-
47	-	0,4 s	?	?	-
48	-	21,6 h	C.E. **	1,66	-
49	-	42,0 m	β^+	2,628	-
50	4,35	-	estável	-	15,9
51	-	27,7 d	C.E. **	0,751	-
52	83,79	-	estável	-	0,76
53	9,50	-	estável	-	18,2
54	2,34	-	estável	-	0,36
55	-	3,5 m	β^-	2,60	-
56	-	5,9m	β^-	1,64	-

* A definição dos termos contidos nesta tabela pode ser encontrada nas referências (7,8,126,127).

** Decaimento por captura eletrônica.

A abundância isotópica do ^{51}Cr , é cerca de metade daquela do ^{53}Cr , e sua secção de choque para nêutrons térmicos é também inferior à daquele isótopo. Ocorre, porém, que o isótopo a ser formado pela reação (n,γ) no isótopo ^{53}Cr , seria o ^{54}Cr , o qual é estável e, portanto, sem possibilidades de ser estudado por técnicas nucleares. Outra reação passível de ocorrência é $^{54}(n,\gamma)^{55}\text{Cr}$, mas devido à meia vida curta do isótopo formado, (3,5 minutos) também não apresenta muitos atrativos para ser estudado. Portanto, dentre os isótopos do elemento cromo, o que melhor se presta aos estudos das reações de Szilard Chalmers é o ^{51}Cr (maiores detalhes na secção 8 deste capítulo).

2.2. Características do ^{51}Cr utilizado no trabalho

O ^{51}Cr utilizado foi adquirido da New England Nuclear (U.S.A.), nominalmente na forma CrCl_3 , em solução aquosa de HCl . A atividade específica, assim como o volume adquirido variou de lote para lote. Devido ao fato de utilizar-se vários lotes no decorrer do trabalho, a composição de cada lote era variável, tornando-se necessário um controle sobre a identidade química de cada lote. Para tal, o Cr-51 adquirido do fabricante era submetido a uma análise cromatográfica, de acordo com o método desenvolvido por Collins e colaboradores (236), afim de conhecer-se as quantidades de $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)}$ -monômero, $^{51}\text{Cr(III)}$ -dímero e $^{51}\text{Cr(III)}$ -polímero. A amostra era inserida numa coluna de vidro contendo resina catiônica AG50W-x8, cujo tratamento está descrito na secção 3.1. deste capítulo. Os eluentes empregados e as identidades dos eluidos encontram-se na Tabela II.2.

*Tabela II.2. Esquema para a eluição das frações
do ^{51}Cr adquirido da N.E.N.(237)*

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

Um exemplo de radiocromatograma de um dos lotes utilizados neste trabalho, encontra-se na figura II.1.

2.3. Síntese da mistura com fórmula geral $[\text{}^{51}\text{Cr(CNS)}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$

Esta síntese foi efetuada de acordo com o método sugerido por Larsen e Eriksen (229). Para tal, misturou-se solução aquosa de KCNS 2M, solução aquosa de $\text{Cr(NO}_3)_3$ e água destilada. A medida do volume a ser adicionado de cada componente, em gotas, foi efetuado com uma pipeta tipo Pasteur. O número de gotas de $\text{Cr(NO}_3)_3$ era fixo e igual a um, enquanto que variou-se o de KCNS e água, para obter-se sempre 10 gotas da mistura em cada tubo. Pela variação nos volumes, era possível obter-se, com predominância, uma ou outra espécie desejada. Afim de seguir-se a distribuição das espécies, adicionou-se uma gota de ^{51}Cr à solução, como traçador.

2.4. Dopagem do $\text{K}_3\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com $^{51}\text{Cr(III)}$

Como não se dispõe na literatura de nenhum dado sobre

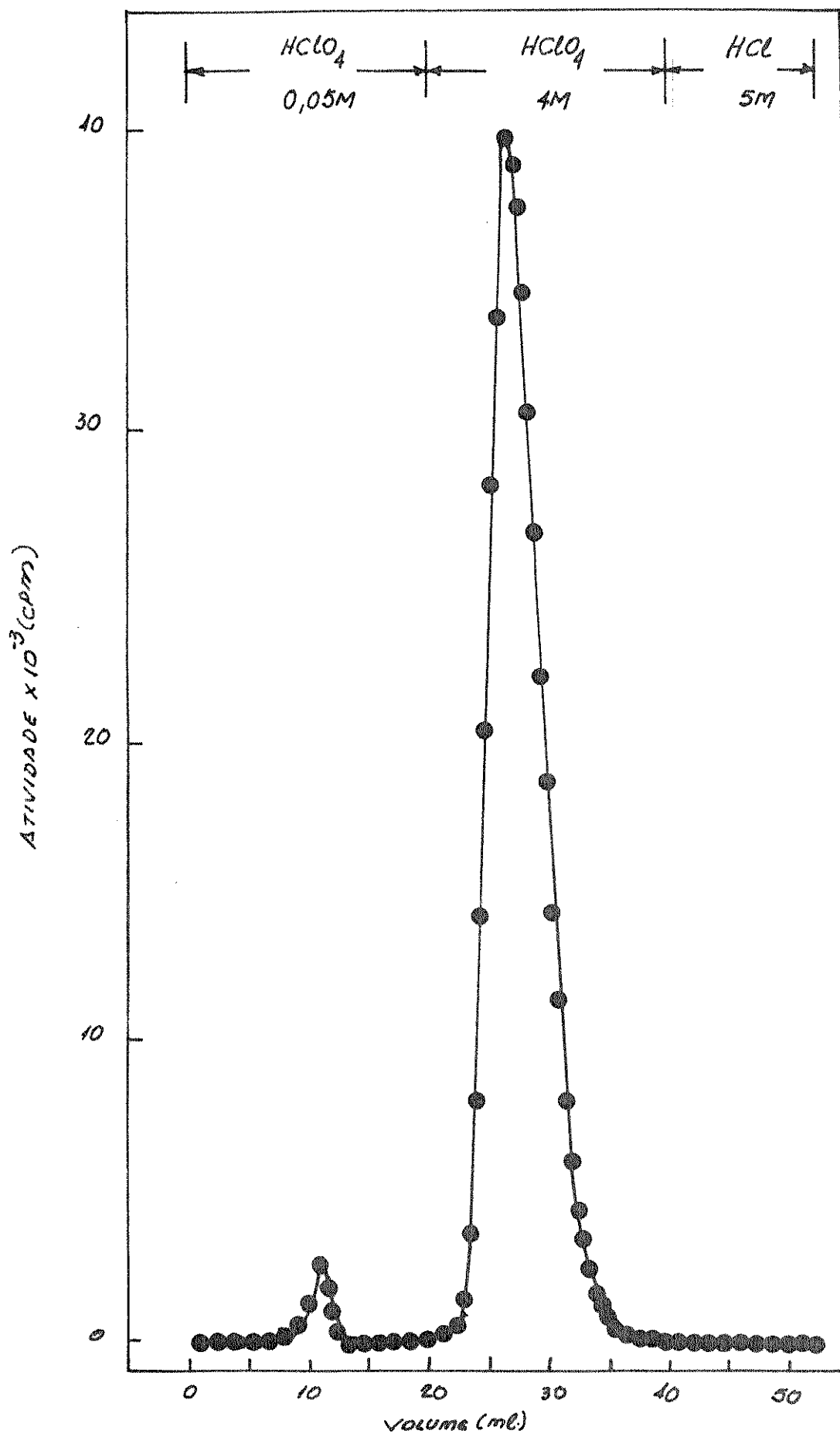


Fig.II.1. RADIOCROMATOGRAMA DO ^{51}Cr ADQUIRIDO DA NEW ENGLAND NUCLEAR.

a dopagem deste complexo, tentou-se vários procedimentos até a -
tingir-se aquele que apresentava os melhores resultados para os
propósitos deste trabalho.

A etapa inicial constou de um estudo da solubilidade
do composto em vários solventes, em diferentes temperaturas. Den-
tre eles, a água e o etanol mostraram-se os melhores. As tentati-
vas de dopagem desenvolvidas encontram-se descritas a seguir, na
ordem dos experimentos efetuados.

a. DOPAGEM POR COCRISTALIZAÇÃO, A QUENTE

Dissolveu-se 5 gramas de $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ em 5 ml de água
destilada contidas em um bequer. O sistema foi então aquecido
até 90°C, sendo então adicionadas 5 gotas de solução hidrocloreica
de $^{51}Cr(III)$, adquirido da N.E.N. , e sem nenhum tratamento. Ra-
pidamente, após agitação para homogeneizar a solução, o bequer é
removido do aquecimento e introduzido num banho de gelo para o -
correr a precipitação dos cristais contendo o Cr-51 como dopante.
Após a precipitação, os cristais são filtrados num filtro de pla-
ca porosa, com auxílio de uma bomba de vácuo para auxiliar na re-
moção do solvente. A seguir, os cristais dopados são acondiciona-
dos em um dessecador até o instante do uso.

A principal vantagem deste procedimento é que a dopa -
gem é bastante homogênea e permite, portanto, obter-se uniformida-
de na composição dos cristais dopados.

Uma desvantagem deste procedimento, é o fato dele re -
querer o aquecimento da solução que contém o complexo, fato este
que poderá implicar numa mudança de identidade das espécies presen-
tes na solução* .

* veja capítulo III.

b. DOPAGEM POR COCRISTALIZAÇÃO, A FRIO

Colocou-se 5 gramas de $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ em um frasco de vidro, especialmente confeccionado para este fim, o qual encontra-se ilustrado na figura II.2. A seguir, adicionou-se cerca de 5 ml de etanol e 5 gotas de $^{51}Cr(III)$, sem nenhum tratamento. A mistura é vigorosamente agitada, manualmente, e a seguir faz-se vácuo no sistema. Em cerca de dois minutos, o solvente estará eliminado, obtendo-se assim os cristais dopados. Afim de secar-se os cristais, o sistema é deixado em operação por mais 30 minutos sendo então desligado e os cristais dopados acondicionados em dessecador até o instante do uso.

Além do etanol, tentou-se ainda este mesmo procedimento utilizando-se outros solventes, tais como água, acetona e metanol.

c. DOPAGEM A FRIO, COM EVAPORADOR ROTATÓRIO

Cerca de 5 gramas do complexo são dissolvidos em um balão com junta esmerilhada, contendo 5 ml de água destilada. São adicionadas, a seguir, 5 gotas de $^{51}Cr(III)$ - sem qualquer tratamento - e o balão é ligado a um evaporador rotatório. O evaporador é conectado a uma linha de vácuo, a qual tem por finalidade precípua a eliminação do solvente. Após cerca de 5 minutos o solvente é eliminado e o sistema permanece em funcionamento por mais 30 minutos, para que os cristais se apresentem secos. Os cristais dopados são acondicionados no dessecador até o momento da análise.

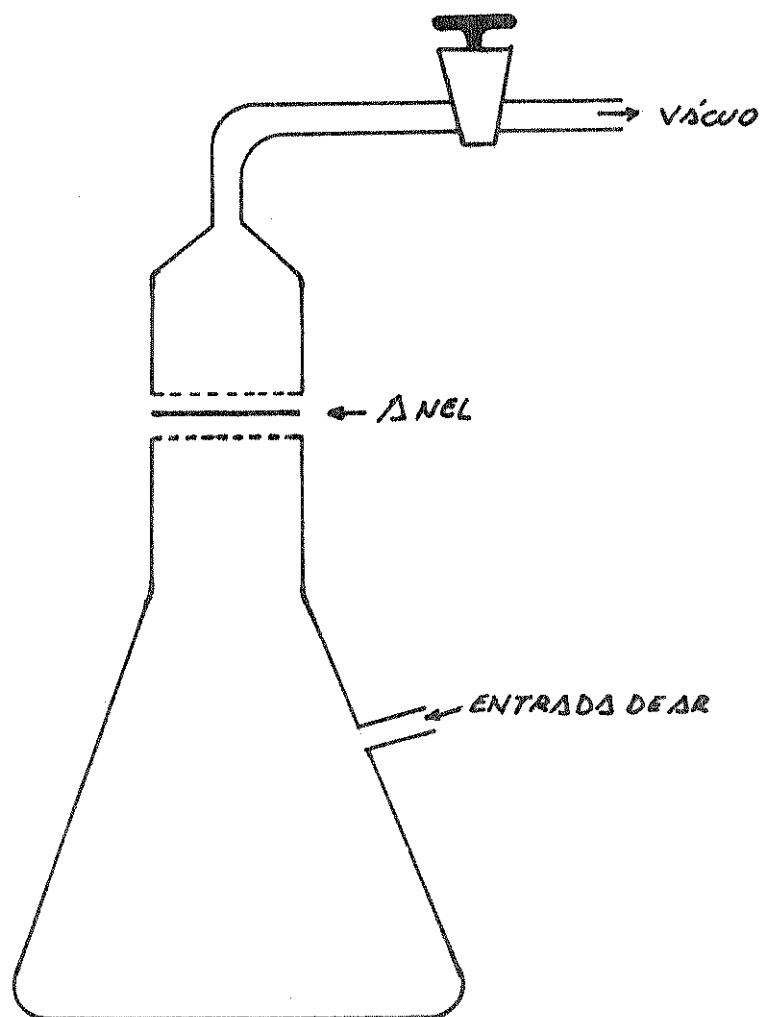


Fig. II.2. DISPOSITIVO UTILIZADO NA DOPAGEM DO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

d. DOPAGEM DA SUPERFÍCIE, POR PULVERIZAÇÃO ("spray")

Aproximadamente 5 gramas de $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ são distribuídas, da maneira mais uniforme possível, numa placa de Petri grande. Emborça-se uma tela de arame bem fina sobre a capsula com os cristais, e adiciona-se sobre a mesma algumas gotas de ^{51}Cr em solução clorídrica. A seguir, comprime-se a solução contida na tela, de tal forma que ela caia na placa contendo os cristais.

Os cristais assim dopados, superficialmente, são secos em linha de vácuo, e acondicionados em dessecador.

O rendimento em ^{51}Cr neste procedimento não é bom, devido ao fato dele aderir às paredes da placa de Petri e à tela.

A vantagem do procedimento é evitar-se aquecer a amostra, o que confere maior confiança quanto à identidade das espécies presentes no sólido dopado.

Os cristais dopados pelos procedimentos descritos acima (a até d), foram analisados por cromatografia de troca iônica acoplada a técnicas nucleares*, afim de conhecer-se a quantidade relativa de $^{51}Cr(III)$ que permanecia nesta forma, após a dopagem.

Como o intuito do trabalho era estudar-se a transferência da atividade do $^{51}Cr(III)$ /dopante para o $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ /hosteio, após o recozimento, era então desejável obter-se um método de dopagem durante o qual não ocorresse praticamente nenhuma transferência. Isto significa que, após a dopagem e antes do recozimento, a quantidade relativa de $^{51}Cr(III)$ no cristal dopado deveria ser a mais elevada possível, próximo de 100%.

Infelizmente isto não foi obtido com nenhum dos procedimentos acima descritos, conforme pode ser observado na Tabela II.3. Como o último procedimento ("spray") foi o que apresentou melhores resultados para nossos intentos, suspeitou-se que um dos

* os detalhes da análise encontram-se nos itens 3 e 8 deste cap.

Tabela II.3. Influência do tipo de dopagem na distribuição relativa das espécies

Método de dopagem *	$Cr(CNS)_2(H_2O)_5^+$	$Cr(CNS)(H_2O)_5^+$	$Cr(H_2O)_6^{3+}$	aniônicas + neutra
<i>a</i>	0,05%	0,01%	0%	99,94%
<i>b</i>	3,87	2,16	11,55	82,44
<i>c</i>	4,04	0,47	0,80	94,68
<i>d</i>	4,04	3,04	19,54	73,47

* *vide texto (secção 2.4. deste capítulo).*

problemas que estariam acarretando a transferência , seria a temperatura utilizada nos outros procedimentos, assim como o prolongado tempo de contacto do complexo com o solvente, o que possibilitaria a ocorrência de reações de transferência durante a dopagem.

Com vistas nestes resultados, programou-se uma outra tentativa para dopagem , desta vez evitando todos os parâmetros que poderiam induzir a transferência da atividade durante a dopagem : luz, calor e água.

e. DOPAGEM A FRIO, COM ELIMINAÇÃO RÁPIDA DO SOLVENTE

Este novo procedimento constou de duas etapas: o tratamento do $^{51}\text{Cr(III)}$ e a dopagem propriamente dita.

(i) - Tratamento do $^{51}\text{Cr(III)}$

1. Coloca-se 3 gotas de $^{51}\text{Cr(III)}$ em um cadinho de teflon, especialmente confeccionado para este fim.
2. Aquecer, lentamente, o sistema com vistas a eliminar o ácido clorídrico no qual o radiocromo vem dissolvido. Esta operação demora cerca de 30 minutos, sendo que no final da evaporação restará um resíduo escuro o qual deve corresponder ao cloreto de cromo(III).
3. Adicionar 3 gotas de ácido nítrico concentrado, de boa procedência, para assegurar sua pureza, não introduzindo impurezas indesejáveis na dopagem.
4. Evaporar o ácido nítrico lentamente, até próximo à secura.
5. Repetir as operações 3 e 4 pelo menos 3 vezes, assegurando que o radiocromo passe para a forma nitrato de cromo.

6. Ao concluir a operação, retirar o cadinho de teflon, o qual contém o $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ na forma nitrato, e colocá-lo em um dessecador para evitar a umidade ambiente.

(ii) - Dopagem

1. Colocar cerca de 100 mg do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ em um tubo de ensaio pequeno, envolvendo-o imediatamente em papel alumínio. Colocar o tubo num bequer grande contendo gelo
2. Adicionar ao bequer de teflon tratado de acordo com o procedimento descrito acima, com uma pipeta tipo Pasteur, 3 gotas de metanol de boa procedência (de preferência isento de água). Revolver o sistema com a própria pipeta, de forma a solubilizar, ao máximo, o nitrato de cromo que ficou retido no teflon ao final das operações descritas em (i).
3. Adicionar o conteúdo da pipeta ao tubo de ensaio, contendo a amostra em banho de gelo (item 1). Agitar bastante, com cuidado, afim de uniformizar o sistema.
4. Conectar o tubo de ensaio a uma linha de vácuo. Deixar os cristais cerca de 1 minuto na linha, fechar a torneira do vácuo e revolver os cristais várias vezes com uma espátula fina.
5. Conectar novamente o sistema, ligar a torneira da linha de vácuo e ir virando o tubo devagar, com as mãos, até completar novamente 1 minuto. Repetir esta operação no mínimo 5 vezes.
6. Deixar o sistema ligado por mais 10 minutos, até que os cristais fiquem secos.

7. Guardar os cristais dopados no refrigerador, para evitar recozimento à temperatura ambiente, provocado por e feitos térmicos sobre os cristais dopados.

A figura II.3. mostra um fluxograma simplificado do procedimento descrito, ao passo que a Tabela II.4. ilustra uma distribuição relativa das espécies obtidas após efetuar-se a análise dos cristais dopados pelo procedimento acima. Conforme pode ser observado, o rendimento em espécies catiônicas é bastante superior aos encontrados utilizando-se outros procedimentos para a dopagem (vide Tabela II.3.).

Devido aos resultados obtidos, optou-se por trabalhar com este método de dopagem durante todo o decorrer do presente trabalho. Assim sendo, todos os resultados experimentais contidos no capítulo III, o foram utilizando-se este método para a dopagem dos cristais. É importante ainda salientar que, para cada tipo de experiência prepararam-se uma nova porção de cristais dopados. Como a identidade do cromo-51 variava de lote para lote, a distribuição inicial das espécies obtidas na dopagem também variava em cada dopagem. Isto porém não afetou em nada os resultados pois, conforme apresentado no capítulo III, o comportamento geral das espécies não variou de uma dopagem para outra.

3. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO, ANÁLISE E QUANTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES

A irradiação do complexo com nêutrons térmicos, ou o recozimento efetuado após a dopagem do $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ conduzem, invariavelmente, a uma mistura de espécies com fórmula geral

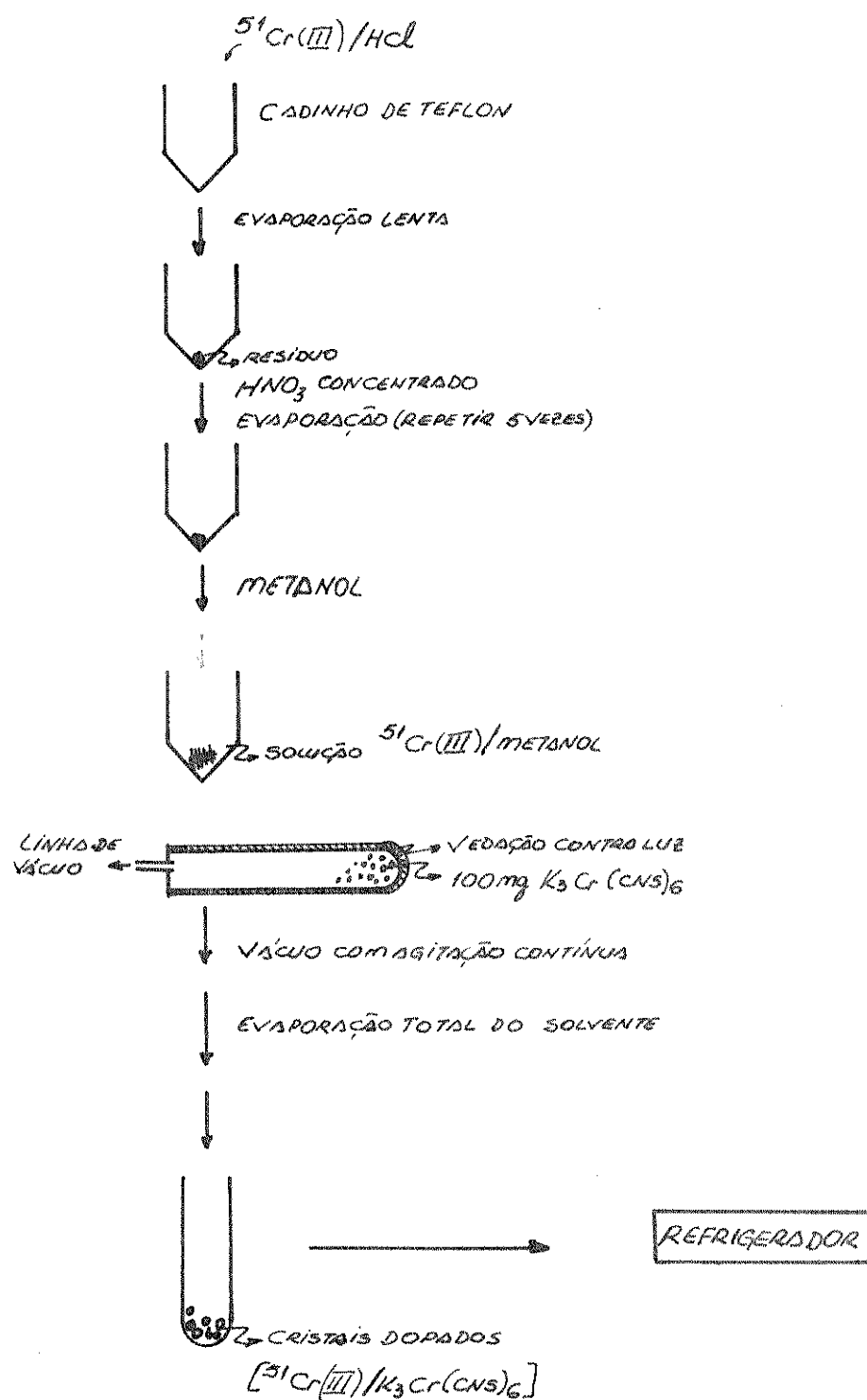


Fig. II.3. FLUXOGRAMA DA DOPAGEM DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ COM $^{51}Cr(III)$.

Tabela II.4 Distribuição relativa das espécies após a dopagem do $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ com 51 , pelo procedimento descrito na seção II.2.4.e.

<i>Identidade da espécie</i>	<i>percentagem relativa</i>
$Cr(H_2O)_6^{3+}$	9,89 %
$Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$	11,94 %
$Cr(CNS)_2(H_2O)_4^+$	9,11 %
$Cr(CNS)_3(H_2O)_3$	28,61 %
$Cr(CNS)_4(H_2O)_2^-$	16,71 %
$Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$	8,16 %
$Cr(CNS)_6^{3-}$	0,46 %
resina catiônica	15,13 %
resina aniônica	0,83 %

$[\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$, com n variando de zero até seis.

O método analítico utilizado - cujo desenvolvimento , assim como uma revisão crítica dos demais métodos existentes na literatura podem ser encontrados na tese de mestrado do autor(9)- compreendeu numa conjugação de métodos cromatográficos e nucleares. A figura II.4. mostra um esquema simplificado do método analítico utilizado.

3.1. Separação das espécies catiônicas

As espécies catiônicas foram separadas numa coluna de vidro, empacotada com uma resina de troca catiônica, a AG50W-X8, de malha 100-200 (100-200 "mesh"), adquirida da Bio Rad. O símbolo AG refere-se ao grau de pureza da resina (Analytical Grade) , enquanto que 50W indica a categoria do grupo trocador de íons - neste caso, catiônico. Os símbolos finais, -X8, indicam a percentagem de divinilbenzeno entrecruzado. Assim sendo, 8% de divinilbenzeno são incorporados ao polímero antes da inserção dos grupos iônicos. Finalmente, malha 100-200 (100-200 "mesh") indica a faixa na qual os grãos secos de resina se encaixam, ou seja, entre cerca de 0,15 e 0,075 mm. O grupo iônico que torna esta resina fortemente ácida é o grupo sulfônico $-\text{SO}_3^-\text{H}^+$ (235).

Antes de empacotar-se a coluna, a resina sofria um pré-tratamento, com vistas a eliminar-se os grupos oxidantes e redutores que possam formar-se por estocagem no laboratório (236). O pré-tratamento encontra-se indicado abaixo:

01. Pesar 200g da resina.
02. Adicionar 300 ml de KOH 2M .
03. Aquecer até a temperatura de 70°C, com agitação.

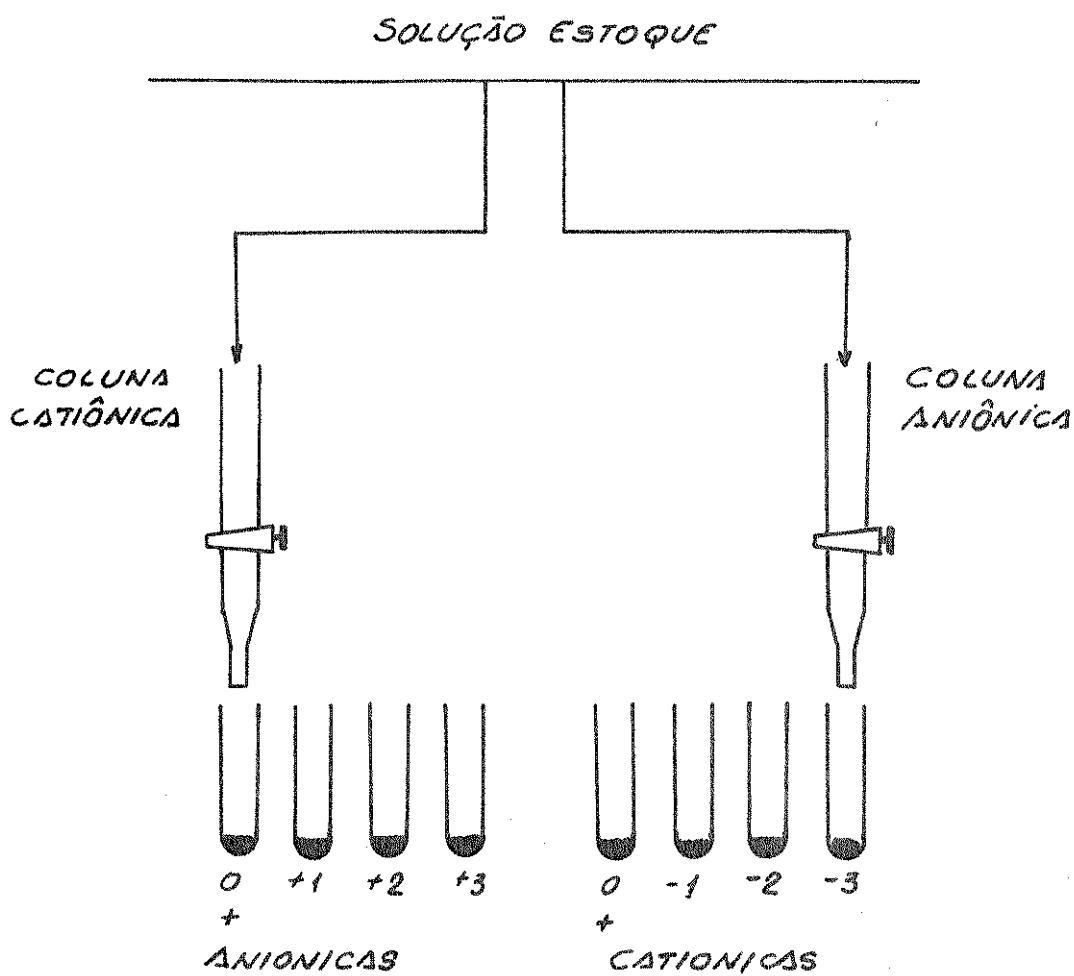


Fig. II.4. ESQUEMA DO MÉTODO ANALÍTICO UTILIZADO NA SEPARAÇÃO
DAS ESPÉCIES DE FÓRMULA GERAL $[\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$

04. Adicionar 5 ml de H_2O_2 30% v/v.
05. Aquecer a 70°C durante 30 minutos.
06. Retornar à temperatura ambiente, lentamente e com agitação.
07. Decantar o líquido sobrenadante.
08. Lavar com KOH 2M para remover o excesso de H_2O_2 .
09. Lavar com água destilada até pH 6.
10. Lavar com HClO_4 0,1M, com agitação, durante 15 minutos.
11. Adicionar HClO_4 4M, agitando por uma hora para converter a resina para a forma H^+ .
12. Lavar várias vezes com água destilada.
13. Adicionar HClO_4 0,05 M (volume igual ao dobro do de resina) e guardar no refrigerador.

Após estes tratamentos, a resina é removida do refrigerador e inserida no topo da coluna, na forma de uma suspensão em HClO_4 0,05M (1,5 ml desta suspensão), com constante agitação mecânica. Afim de evitar-se reações posteriores, na coluna, antes da amostra ser colocada na coluna a resina sofre o seguinte tratamento (imediatamente após o empacotamento):

- (i) 0,5 ml de solução 0,2M de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$
- (ii) 10 ml de solução HClO_4 0,05M

A seguir, a amostra em solução aquosa é introduzida na coluna e procede-se à separação.

A Tabela II.5. mostra as características da separação, enquanto que o radiocromatograma da figura II.5. ilustra a mesma. Após a separação, os tubos contendo Cr-51, radioativo, eram contados e a radioatividade era utilizada para determinar-se a quantidade relativa de cada espécie na mistura. Assim sendo, cada um dos pontos existentes no radiocromatograma apresentado na figura II.5. equivalem à radioatividade existente em um tubo de conta -

Tabela II.5. Características da separação das espécies em coluna catiônica.

<i>Eluente</i>	<i>Volume de eluente</i>	<i>Espécies eluidas</i>
H ₂ O	14 ml	neutra + aniônicas
HClO ₄ 0,15 M	14 ml	Cr(CNS) ₂ (H ₂ O) ₄ ⁺
HClO ₄ 1 M	14 ml	Cr(CNS)(H ₂ O) ₅ ²⁺
HClO ₄ 4 M	14 ml	Cr(H ₂ O) ₆ ³⁺

Tabela II.6. Características da separação das espécies em coluna aniônica.

<i>Eluente</i>	<i>Volume de eluente</i>	<i>Espécies eluidas</i>
HClO ₄ 0,1M	14 ml	neutra + catiônicas
HClO ₄ 1M	14 ml	Cr(CNS) ₄ (H ₂ O) ₂ ⁻
HClO ₄ 3M + 20%acetona	14 ml	Cr(CNS) ₅ (H ₂ O) ₂ ²⁻
HClO ₄ 3M + 40%acetona	14 ml	Cr(CNS) ₆ ³⁻

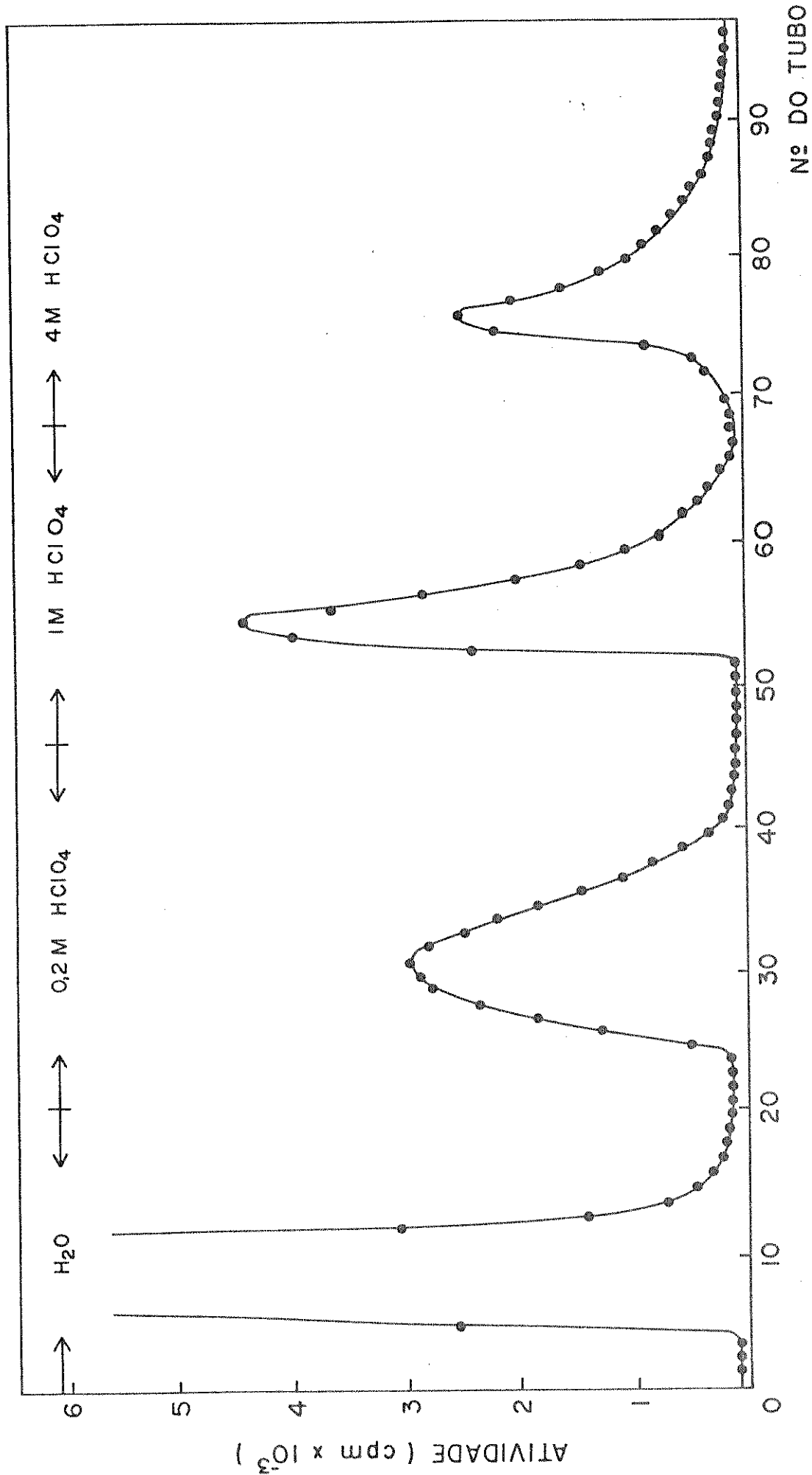


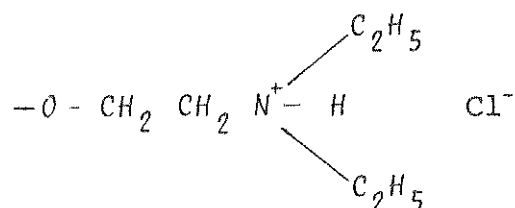
Fig.II.5. RADIOCROMATOGRAMA DAS ESPÉCIES $[\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$

EM COLUNA CATIONICA.

gens. Nestas figuras, loca-se no eixo horizontal o número do tubo em questão, e no vertical a quantidade de radioatividade existente em cada tubo. Isto permite determinar-se, com grande confiança, o volume de eluente necessário para eluir cada espécie presente na mistura.*

3.2. Separação das espécies aniônicas

As espécies aniônicas foram separadas em coluna de vidro, com as mesmas características daquelas utilizadas na separação das espécies catiônicas, porém empacotada com o trocador de íons DEAE Selectacel, adquirido da S. & S. Este trocador de íons apresenta em sua estrutura o grupo Dietil Amino Etil preso a um suporte de celulose. Ele é produzido a partir de celulose microcristalina, de elevada pureza. A celulose é um polímero que ocorre na natureza e consiste de unidades β (1 $\rightarrow$ 4) de glicose ligadas. No estado nativo, as cadeias polissacarídeas apresentam um elevado número de pontes de hidrogênio, formando regiões microcristalinas, as quais são tratadas quimicamente para receber os grupos DEAE, formando o trocador de íons cuja estrutura parcial seria (236):



Antes de ser inserida na coluna, uma suspensão de DEAE em solução aquosa de HClO_4 1M é agitada durante doze horas, à temperatura ambiente, em um agitador magnético. Em seguida, é acondicionada em refrigerador durante, no mínimo, 48 horas.

* os detalhes da contagem da radiação estão na seção 8 deste capítulo.

Após este tratamento, retira-se a suspensão do refrigerador e empacota-se a coluna com o auxílio de uma solução aquosa de HClO_4 1M.*

A seguir, a amostra é introduzida na coluna e procede-se à separação. A Tabela II.6. mostra as características da separação, enquanto que o radiocromatograma da figura II.6. a ilustra.

3.3. Separação da espécie neutra

Apesar de citado na literatura que a espécie neutra , $^{\text{m}}[\text{Cr}(\text{CNS})_3(\text{H}_2\text{O})_3]$ pode ser extraída satisfatoriamente da mistura, utilizando-se éter etílico como agente extrator (227), ficou comprovado nos trabalhos desenvolvidos pelo autor que este procedimento não era quantitativo, nem reprodutível(9). No sistema cromatográfico utilizado neste trabalho, a espécie neutra é eluída juntamente com uma mistura contendo espécies catiônicas (na coluna aniônica) ou com uma mistura contendo também espécies aniônicas (na coluna catiônica). A quantificação da espécie neutra é efetuada por diferença. Assim, subtraindo-se(a radioatividade) da fração eluída contendo uma mistura das espécies catiônicas e neutra a radioatividade devida à somatória das espécies catiôni-

*

tanto no empacotamento da coluna catiônica como no da aniônica utilizou-se um bastão de vidro com ponta de borracha para agitar a fase estacionária, na tentativa de obter-se um empacotamento mais homogêneo e uniforme.

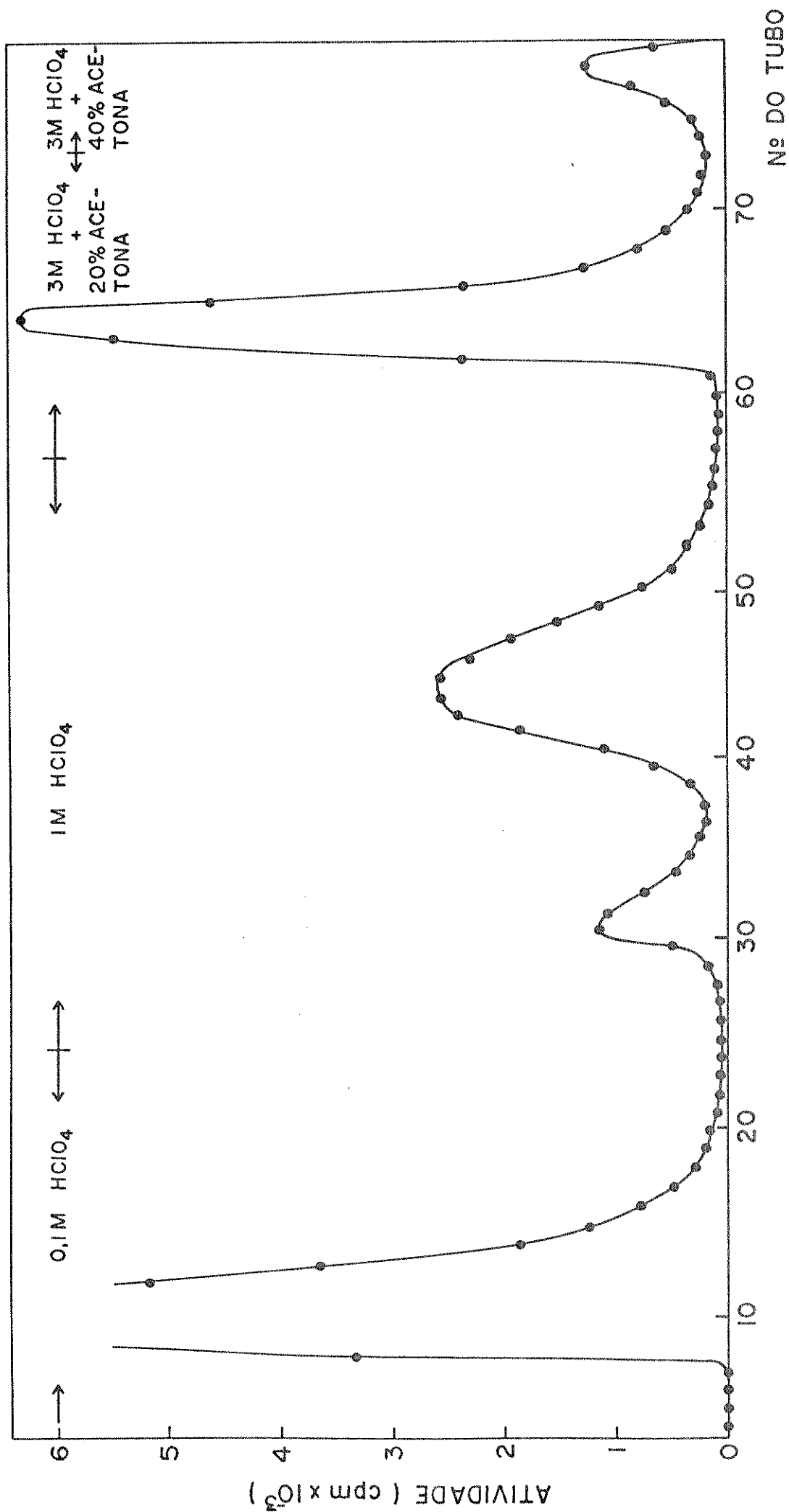


Fig. II.6. RADIOCROMATOGRAMA DAS ESPÉCIES $[\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$

EM CLUNA ANIÔNICA.

cas, obtêm-se a atividade devida exclusivamente à espécie neutra. Este procedimento pode ser melhor compreendido com o auxílio da figura II.4.

4. IRRADIAÇÕES COM FÓTONS GAMA (recozimento por radiação)

As irradiações gama foram realizadas numa fonte de cobalto-60 existente no Centro de Energia Nuclear para a Agricultura (C.E.N.A.), em Piracicaba (SP). Trata-se de um irradiador Gammabeam 650, tipo IR 31, de alta atividade (29080 curies nominais em 1º de abril de 1974). O irradiador em questão difere sobremaneira de outros modelos de irradiadores utilizados para os mesmos fins devido à sua grande versatilidade. Tal vantagem se deve ao fato de que seus 12 tubos expositores podem assumir múltiplas geometrias para a irradiação, o que faculta o uso de diferentes velocidades de dose de irradiação.

O irradiador utilizado no presente trabalho foi adquirido da Atomic Energy of Canada Limited, sendo que o radioisótopo Co-60, de meia vida 5,26 anos, é a fonte dos raios gama, emitindo fótons de 1,17 e 1,33 MeV. As cápsulas de ^{60}Co são posicionadas dentro dos tubos expositores, os quais ficam usualmente em posição de estoque.

Ao acionar-se dois compressores locados na base do sistema, o ar comprimido gerado move as cápsulas da posição estoque para a de irradiação, locomovendo-se internamente a 12 tubos metálicos verticais, os quais se prolongam para o interior da blindagem. Estes 12 tubos, numerados no sentido horário, constroem uma configuração cilíndrica, sendo a posição média das cápsulas de 32 cm, a partir da plataforma - conforme foi determinado pelo

grupo da Divisão de Ciências Básicas do C.E.N.A. (238).

Através de um painel de controle, posicionado no lado exterior da câmara de irradiação, é possível controlar-se o funcionamento integral do irradiador, o que permite a seleção do número de tubos a serem ativados para a irradiação, assim como a escolha da velocidade de emissão da radioatividade (taxa de dose). Um mecanismo eletromecânico faculta a variação do diâmetro do círculo formado pelos 12 tubos, numa faixa compreendida entre 10 a 84 cm de diâmetro. As amostras podem ser irradiadas internamente ao conjunto de tubos expositores (cavidade interna) ou externamente (irradiação panorâmica). Em qualquer dos dois casos, a escolha apropriada das condições da abertura do círculo formado pelos tubos expositores, o número de tubos ativos e a distância do ponto central, permite uma ampla variação na taxa de dose (238).

As amostras de $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, antes de serem submetidas à irradiação com fótons gama, eram seladas em ampôlas de vidro, na presença de ar, e envoltas em papel alumínio para evitar-se fotólise. A seguir, eram armazenadas em refrigerador até o momento da irradiação, para evitar-se o recozimento térmico. Para a irradiação, os tubos contendo o material dopado eram colocados em um Dewar de 18 cm de diâmetro interno, contendo uma mistura gelo-água na parte inferior. A dose de raios gama a ser recebida, assim como a velocidade de emissão desta radiação (taxa de dose), eram calculadas com antecipação, afim de conhecer-se (antes de iniciar as irradiações) o tempo necessário para que a dose desejada se completasse. Em todos os casos, a dose de raios gama recebida pelas amostras foi cumulativa. Assim, após determinada porção da amostra ter recebido a dose programada, o irradiador era desligado e a amostra retirada. A seguir, ele era reativado e a irradiação recomeçava, completando-se a dose desejada para as a-

mostras remanescentes no Dewar.

Uma vez findas as irradiações, as amostras eram transportadas, no próprio frasco de irradiação contendo a amostra gelo/água, sendo em seguida acondicionadas em refrigerador até a utilização.

5. IRRADIAÇÕES COM FÓTONS DE LUZ (fotólise)

Havendo suspeitas de que a luz estaria sendo responsável pela ocorrência de transferência durante a dopagem, decidiu-se estudar a influência dos fótons de luz no complexo dopado. Assim, montou-se um sistema, ilustrado na figura II.7., para fotolisar o complexo - no estado sólido - com possibilidades de variar-se alguns parâmetros como a distância amostra-fonte (e como consequência a intensidade da luz recebida pela amostra), e a região espectral de trabalho.

O sistema ilustrado na figura II.7. consta essencialmente de uma lâmpada Philips HPL-N de 125W, cujo envólucro foi descartado, acoplada a um reator Philips VG 4/HPL 125W, 220V/1,15A/50Hz. Quando se desejava- para alguma finalidade- resfriar-se a lâmpada, ela era envolvida por uma camisa de refrigeração, concebida para este fim. Este dispositivo de refrigeração apresentava ainda a vantagem adicional de absorver grande parte da radiação ultra violeta emitida pela fonte. Assim sendo, quando se desejava a refrigeração da amostra e filtrar a radiação U.V., utilizava-se a camisa de refrigeração.

Para a fotólise, a amostra dopada era colocada em um bequer grande, e distribuída da maneira mais uniforme possível. A seguir era imersa em um banho de gelo, quando era desejada a re-

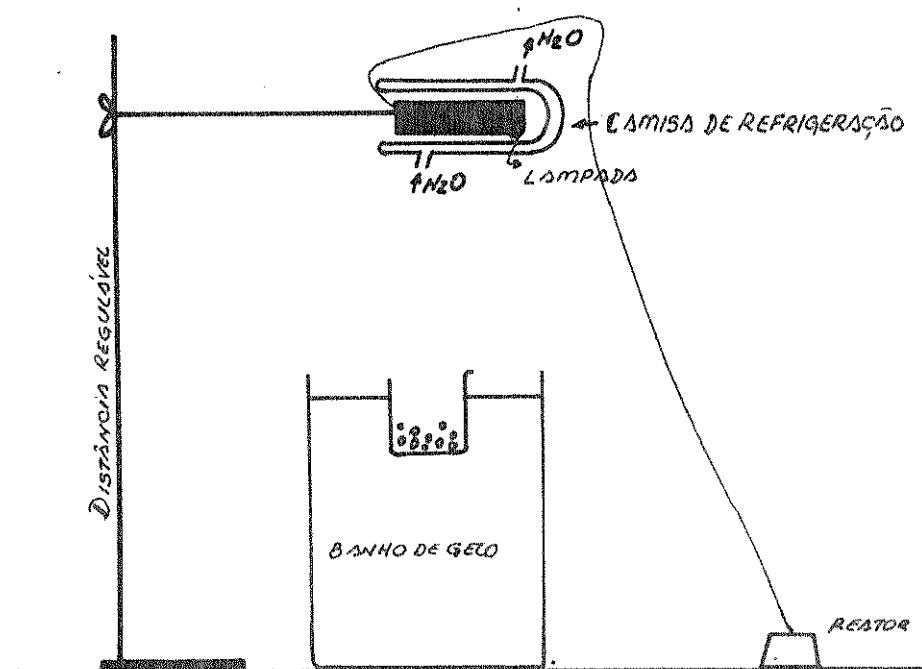


Fig. II.7. DISPOSITIVO UTILIZADO PARA A FOTÓLISE DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$
DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.

frigeração da mesma.

Neste trabalho, desenvolveu-se diferentes experimentos de fotólise, variando os diferentes parâmetros que poderiam influenciar: intensidade da fonte, temperatura da fonte e da amostra, e a região espectral de interesse.

6. TRATAMENTOS TÉRMICOS (recozimento térmico)

Para as experiências de recozimento térmico, as amostras eram seladas em ampôlas de vidro, na presença de ar e a baixas temperaturas (mistura gelo/água). Após o lacre, as amostras eram acondicionadas em refrigerador até sua utilização, afim de evitar-se a ocorrência de recozimento térmico durante a estocagem. Nos experimentos de recozimento térmico, as ampôlas seladas eram removidas do refrigerador e colocadas em um banho de óleo circulante, termostatizado para $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$, quando se desejava temperaturas inferiores ou igual a 100°C . O banho de óleo utilizado foi adquirido da Haake Inc. Para temperaturas superiores a 100°C utilizou-se o forno de um cromatógrafo da Varian, modelo 920.

7. TERMOGRAVIMETRIA

A termogravimetria serviu como indicativo para obter-se uma idéia acerca da estabilidade térmica do complexo inativo, do complexo irradiado com nêutrons térmicos e do complexo dopado (após esperar-se cerca de dois anos para que ocorresse o decaimento do ^{51}Cr para ^{51}V , o qual é inativo).

As curvas termogravimétricas foram obtidas numa termobalança Perkin-Elmer TGS-1, com programação de temperatura fornecida pelo sistema DSC-2 da Perkin-Elmer. Cerca de 1 mg da amostra foi aquecido em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de 25 ml/minuto, com uma velocidade de aquecimento igual a 5°C/minuto.

Os termogramas obtidos denotam extrema similaridade para os tres casos: o composto inativo, irradiado com nêutrons ou dopado. A estabilidade térmica é evidente na faixa compreendida entre 80°C e 150°C, nos três casos.

A primeira queda de massa pronunciada começa a ocorrer ao redor de 70°C correspondendo, provavelmente, ao princípio da desidratação do composto, o qual encerra 4 moléculas de água de hidratação em sua estrutura.

Ao redor de 180°C ocorre nova queda, a qual deve corresponder a novas mudanças na estrutura do complexo (provavelmente, princípio de decomposição).

Acima de 270°C, a queda torna-se vertiginosa, sugerindo uma decomposição macroscópica do composto.

Levando em conta a grande similaridade observada nos termogramas estudados, exibe-se (a título de curiosidade) na figura II.8. o termograma do complexo inativo, o qual serve de base para o comportamento dos demais.

8. MEDIDAS DA RADIOATIVIDADE DO ^{51}Cr

O ^{51}Cr é um nuclídeo conveniente para contagens, pois

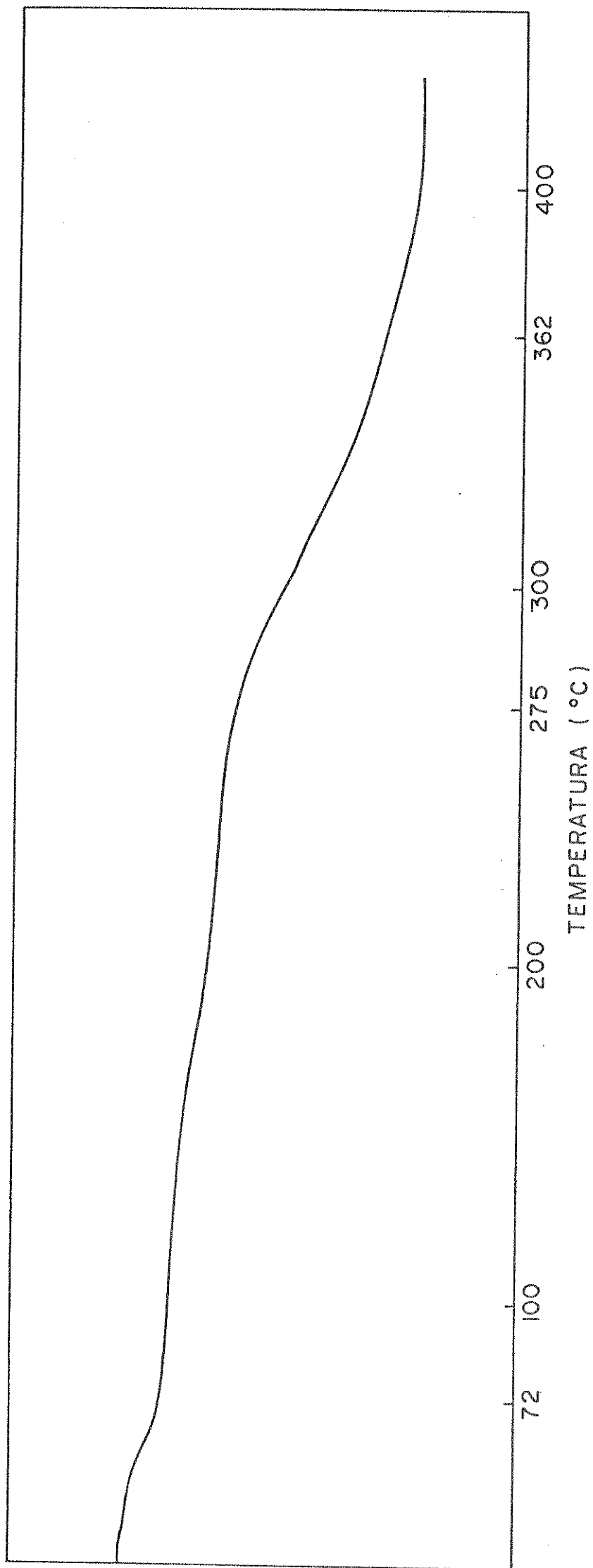


Fig. II.8. TERMOGRAMA DO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

sua meia vida é suficientemente grande para ser analisado e os raios gama emitidos não são suficientemente energéticos a ponto de criar problemas de segurança no laboratório. Na figura II.9. encontra-se um esquema simplificado do decaimento do ^{51}Cr .

O ^{51}Cr decai, por captura eletrônica, para ^{51}Cr , com uma meia vida de 27,8 dias. Este decaimento segue duas etapas (veja figura II.9), sendo que cerca de 90% dos núcleos decaem diretamente para V-51 no estado fundamental, com emissão de alguns fótons de energia máxima igual a 752 keV. Esta energia é emitida geralmente na forma de vários fótons de baixa energia, usualmente não utilizados em contagens devido à necessidade de uma preparação adicional do radioisótopo para tornar possível a detecção quantitativa desses fótons.

A radiação mais conveniente para detecção é obtida após o ^{51}Cr decair para o estado excitado $5/2^-$ do ^{51}V . Este estado dá o aparecimento de um raio gama de 0,320 MeV, sob decaimento, para o estado fundamental do ^{51}V . O estado excitado $5/2^-$ do ^{51}V é formado durante 10% dos decaimentos do ^{51}Cr .

Na detecção e análise dos raios gama de 0,320 MeV emitidos durante o decaimento do Cr-51, utilizou-se três sistemas de contagens:

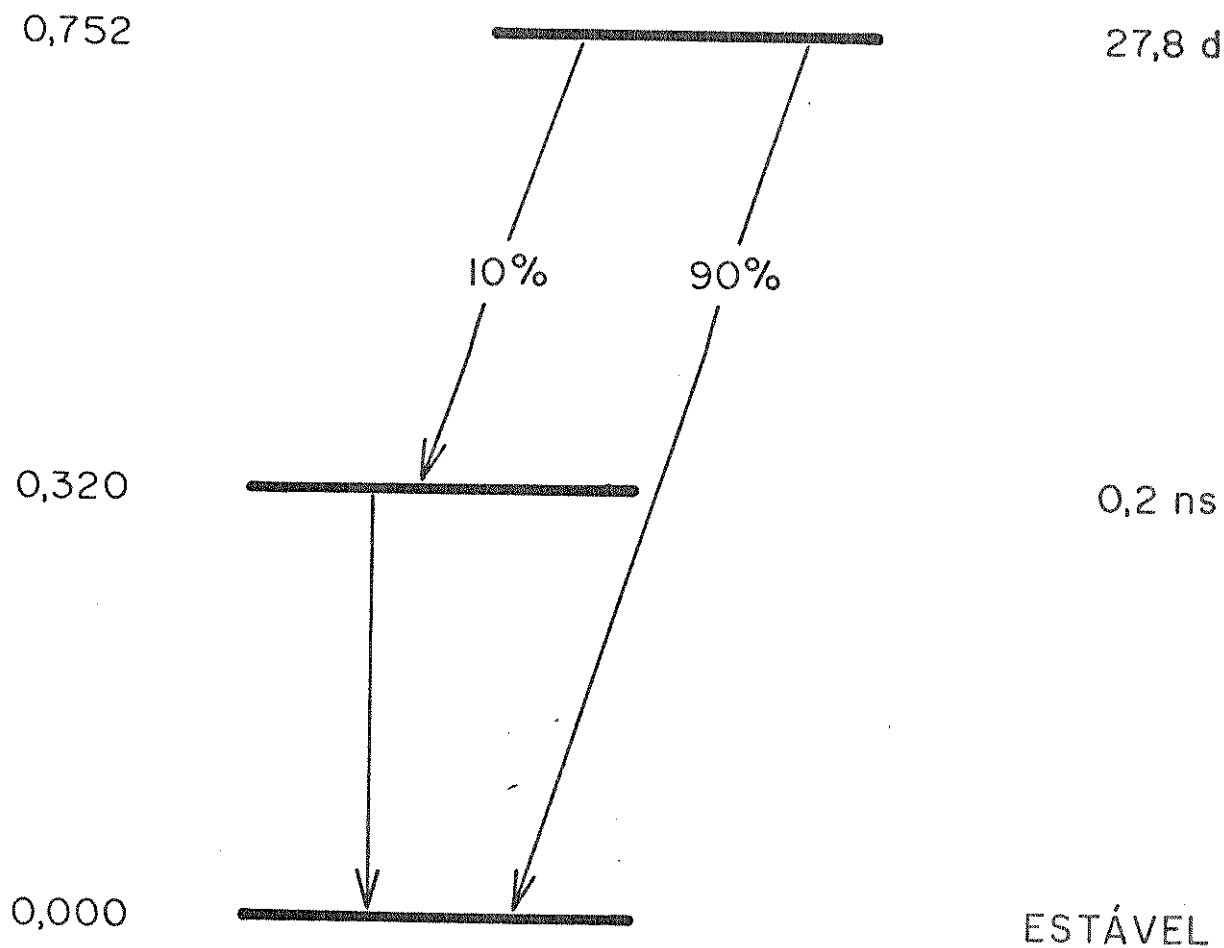
1. Espectrômetro automático para raios gama.

Este aparelho foi adquirido da Philips, e era o modelo PW 4520, aoplado a um teletipo para registrar as contagens acusadas no espectrômetro. Como o aparelho é totalmente automatizado, os tubos contendo as amostras eram colocados em bandejas apropriadas e a programação das condições desejadas efetuada

ENERGIA DO
ESTADO EXCITADO
(MeV)

MEIA VIDA DO
ESTADO EXCITADO

^{51}Cr



^{51}V

Fig. II.9. ESQUEMA DE DECAIMENTO DO ^{51}Cr , POR
CAPTURA ELETRÔNICA, PARA ^{51}V .

no painel de controle. As condições ideais de contagem escolhidas para o presente trabalho foram as seguintes:

voltagem: 800 volts
atenuação : $X=4,0$ e $Y=0,5$
nível inferior : 4,50
nível superior : 4,00

O detector deste sistema é um cristal de NaI(Tl) 3x3" acoplado a uma válvula fotomultiplicadora, numa geometria tipo poço.

Este aparelho foi utilizado em cerca de 70% das contagens deste trabalho, sendo que devido a um defeito mecânico apresentado no final do mesmo, optou-se pelo uso de outro espectrômetro.

2. Espectrômetro manual para raios gama

Este aparelho consiste num sistema manual de contagens adquirido da Philips. O sistema de detecção consiste num detector de cintilação sólido, com um cristal de NaI(Tl) de 3x3", acoplado a uma válvula fotomultiplicadora. As unidades eletrônicas eram PW 4621 e PW 4631, ambas da Philips.

As condições selecionadas no espectrômetro foram:

voltagem : 800 volts
atenuação : 2^2
nível inferior : 4,0
nível superior : 8,0

3. Espectrômetro manual, modular.

Este último sistema de contagens contou com módulos de diferentes procedências, inclusive nacionais. O sistema de detecção era o mesmo dos anteriores, com exceção da procedência dos módulos. A discriminação dos pulsos era efetuada através de um analisador multicanal da Northern, Econ II Series, de 4096 canais.

As condições selecionadas neste espectrômetro foram:

LLD: 0,60

ULD: 1,00

GAIN: 0,70

voltagem : 1000 volts

A fonte de voltagem utilizada foi a unidade PW4621, existente no sistema 2.

Como os três sistemas utilizados apresentaram essencialmente o mesmo espectro para o Cr-51, apresenta-se a seguir o espectro obtido com o sistema 2 (figura II.10.)

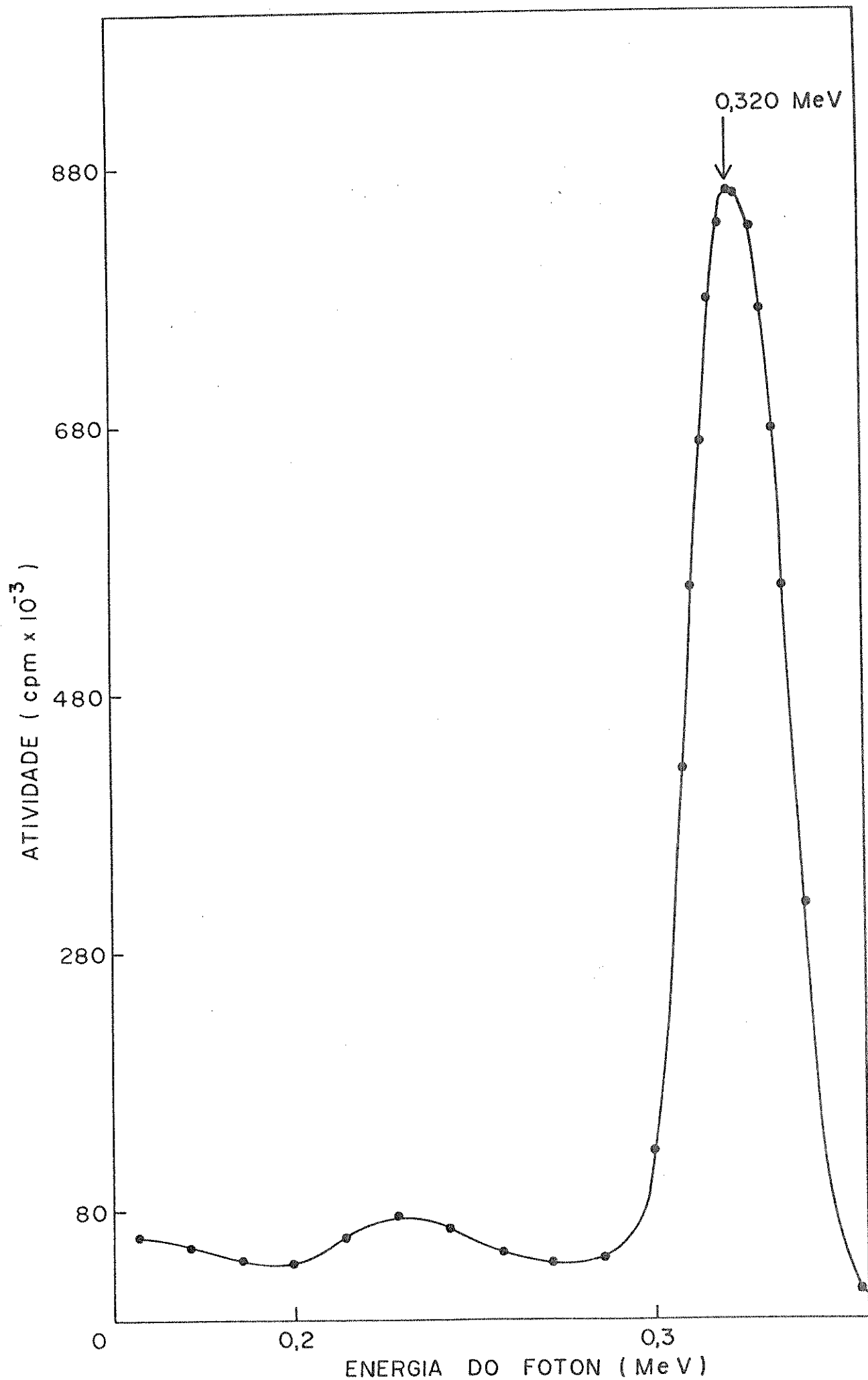


Fig.II.10. ESPECTRO γ DO ^{51}Cr , A PARTIR DOS DADOS
OBTIDOS EM UM ESPECTRÔMETRO MANUAL.

CAPÍTULO III. EXPERIMENTAL II. RESULTADOS

CAPÍTULO III

RESULTADOS OBTIDOS

1. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES $|^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}|^{3-n}$ EM SOLUÇÃO.

Conforme discutido no capítulo II, a distribuição relativa das espécies formadas durante a dopagem do complexo $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6$ com ^{51}Cr , é altamente afetada pelo procedimento utilizado na preparação dos cristais dopados. Um dos fatores mais críticos é a utilização de água como solvente, o que tem favorecido sobremaneira a formação de espécies aniônicas e neutra. Assim, tornou-se importante o conhecimento da estabilidade relativa dessas espécies, em solução aquosa, afim de determinar-se a possível existência de troca de ligantes (tiocianato por água), durante a dopagem (ou a análise). Isto explicaria os resultados ostentados no capítulo II, ou seja, aparecimento de elevado percentual de espécies marcadas com ^{51}Cr , antes do recozimento ser processado.

Para estudar-se a estabilidade das espécies em solução aquosa, preparou-se cerca de 20 ml de solução saturada de hexatiocianocromato de potássio tetrahidratado, $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, e adicionou-se 5 gotas de ^{51}Cr , em meio clorídrico, como traçador. A seguir, retirou-se - após diferentes tempos de permanência em solução - alíquotas da solução para análise. A alíquota era dividida em duas porções, sendo uma inserida no topo de uma coluna de vidro contendo resina de troca catiônica e a outra parte em uma coluna para troca catiônica.*

* os detalhes da separação podem ser encontrados na seção 3. do capítulo II.

Se a troca ocorresse lentamente, à temperatura ambiente, conforme postulado por diversos autores (227-234) seria de esperar-se o aparecimento de - no máximo - duas espécies: $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e $^{51}\text{Cr}(\text{CNS})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$. A primeira espécie seria o próprio dopante, ainda não introduzido na rede do hospedeiro, e a seguinte formada pela reação de troca



Isto, porém, não é observado conforme pode ser verificado pelo exame dos dados contidos na Tabela III.1, a qual evidencia a transformação de uma espécie em outra com o passar do tempo de permanência em solução.

Também estudou-se a estabilidade relativa das espécies preparando-se uma mistura contendo quantidades estequiométricamente conhecidas de todos os membros da série*. Os dados obtidos encontram-se na Tabela III.2.

Outro estudo efetuado com vistas a conhecer-se a estabilidade das espécies, consistiu na determinação do efeito da adição de carregadores na solução onde estariam presentes as espécies de fórmula geral $|^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}|^{3-n}$.

Consultando os dados contidos neste capítulo, ficará evidente que o recozimento das espécies formadas por dopagem do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ conduz - com acentuada predominância - à formação da espécie detectada em solução como sendo a espécie pai deficiente de um ligante tiocianato, ou seja, o íon $|^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})|^{2-}$. Suspeitou-se, de início, que tal espécie poderia ser, em verdade, a espécie mais estável em solução dentre todos os membros da série. Para comprovar tal hipótese, dissol -

* os detalhes desta síntese encontram-se no capítulo II.

Tabela III.1. Influência do tempo de estocagem sobre a distribuição relativa das espécies obtidas por dissolução do $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ usando-se ^{51}Cr como traçador.

<i>Identidade das espécies</i>	<i>tempo de permanência em solução (horas)</i>					
	0	1	2	3	4	48
$^{51}Cr(CNS)_6^{3-}$	0,08	0,05	0	0,05	0,05	0,08
$^{51}Cr(CNS)_5(H_2O)^{2-}$	0,15	0,15	0,44	0,33	0,21	1,00
$^{51}Cr(CNS)_4(H_2O)_2^-$	0,15	0,15	0,44	0,33	0,21	3,00
$^{51}Cr(CNS)_3(H_2O)_3$	0,08	0,48	2,39	4,27	4,27	50,00
$^{51}Cr(CNS)_2(H_2O)_4^+$	0,20	1,70	3,70	5,42	7,9	24,50
$^{51}Cr(CNS)(H_2O)_5^{2+}$	2,24	14,3	23,00	30,1	33,0	13,36
$^{51}Cr(H_2O)_6^{3+}$	87,29	75,28	64,35	50,7	46,2	2,50

Tabela III.2. Estabilidade das espécies de fórmula geral $|^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}|^{3-n}$ obtidas pela mistura de quantidades apropriadas de KCNS, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e água destilada./veja texto/.

tipo de estocagem						
Identidade das espécies	0	a,15	g,15	a,30	g,30	a,60
catiônicas + neutra	99,1	99,2	98,6	99,5	97,2	98,7
$^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$	0,1	0,4	0,2	0	0	0
$^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$	0,1	0	0	0	0	0
$^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_6^{3-}$	0,7	0,3	1,1	0,4	2,7	1,1

Observações: No tipo de estocagem, utilizou-se a seguinte simbologia:

a: amostra estocada à temperatura ambiente.

g: amostra estocada na geladeira.

Então, por exemplo, a informação a,15 refere-se a uma amostra que foi estocada à temperatura ambiente - por 15 minutos - e analisada a seguir.(todos os tempos foram computados em minutos).

Tabela III.3. Estabilidade das espécies de fórmula geral $^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}^{3-n}$, obtidas pela dissolução do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dopado com ^{51}Cr na presença de carregadores.

<i>Identidade das espécies</i>	H_2O	$\text{KCNS } 0,5\text{M}$	$\text{KCNS } 1\text{M}$	$\text{KCNS } 5\text{M}$	$\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$
catiônicas + neutra	75,2	79,9	81,7	72,9	85,6
$^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{H}_2\text{O})_2^-$	12,3	8,9	9,8	16,2	6,9
$^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$	8,5	5,9	5,9	9,3	4,6
$^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_6^{3-}$	1,5	1,3	1,3	0,6	0,6
resina aniônica	2,4	2,6	1,3	1,0	1,0

veu-se cerca de 50 mg do complexo dopado em soluções contendo diferentes concentrações de CNS^- inativo. Também dissolveu-se para comparações posteriores cerca de 50 mg do complexo dopado em solução contendo Cr(III) inativo (sem a presença de CNS^-) e em água destilada (sem a presença de carregadores). Os resultados encontrados estão compilados na Tabela III.3.

2. FOTÓLISE, NO ESTADO SÓLIDO, DO $\text{K}_3\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM ^{51}Cr

Além de existir a possibilidade das espécies de fórmula geral $[\text{}^{51}\text{Cr(CNS)}_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ mudarem de identidade, em solução, por troca de ligantes, outro efeito similar pode ser provocado pela luz intensa existente no laboratório durante a manipulação das amostras. Para verificar se tal possibilidade estaria ocorrendo com o complexo em estudo, procedeu-se à fotólise do complexo dopado utilizando-se diferentes condições experimentais. As montagens utilizadas, assim como o dispositivo para fotólise estão discutidas no capítulo II.

2.1. *Fotólise por uma hora, variando a distância amostra-fonte.*

A fonte de luz era refrigerada por uma camisa de pyrex, e a amostra se encontrava imersa em um recipiente contendo um banho de gelo. Isto foi programado para evitar-se o recozimento das amostras pelo efeito do calor. Após a fotólise, as amostras eram analisadas pelo método cromatográfico discutido em detalhes no capítulo II.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.4.

Tabela III.4. Modificações observadas nas distribuições das espécies, em função da distância amostra-fonte.

ESPÉCIES	distância (cm)				
	10	20	30	35	40
+3	0	0	1,5	0	0
+2	0	0	0,4	0	0
+1	0	0	0	1,2	0
0	47,0	68,2	74,0	82,6	97,5
-1	50,7	19,6	10,6	5,9	2,4
-2	2,7	4,6	3,8	2,7	0
-3	0	1,7	2,9	1,2	0

ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES
----------	-------------------------

2.2. Fotólise fixando-se a distância amostra-fonte (20 cm) e variando-se o tempo de irradiação.

Neste caso, a amostra era postada em um recipiente de vidro, imerso em banho de gelo, a 20 cm da fonte, e a cada tempo pré-determinado era retirada uma parte da amostra para análise.

Os resultados obtidos são encontrados na Tabela III.5.

2.3. Fotólise fixando-se a distância amostra-fonte (15 cm) e variando-se o tempo de fotólise

Desta feita, seguiu-se o procedimento descrito no item anterior (2.2.), com a seguinte adição: após certo tempo de fotólise, retirava-se uma porção dos cristais para análise, e revolvía-se a porção restante com uma espátula. Assim sendo, após cinco minutos de fotólise retirou-se 50 mg de cristal irradiado, e a porção remanescente foi revolvida. Após decorridos mais 10 minutos de fotólise, o procedimento foi repetido.

Os dados obtidos podem ser encontrados na Tabela III.6.

3. RECOZIMENTO TÉRMICO DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM ^{51}Cr

Conforme discutido no capítulo I, o aquecimento de sólidos contendo átomos de recuo ou átomos dopantes levará, normalmente, a mudanças na distribuição do radionuclídeo, produzindo a espécie pai e uma ou mais espécies deficientes de ligantes. Este tipo de recozimento foi observado na tese de mestrado do autor, sendo que a espécie produzida em maiores quantidades, após a ir-

Tabela III.5. Modificações observadas na distribuição das espécies, em função do tempo de fotólise.

ESPÉCIES	tempo de irradiação (minutos)				
	0	5	15	30	60
+3	0,8	0,5	0,3	0,9	0,3
+2	1,2	0,3	1,0	0,4	0,3
+1	1,9	2,5	2,6	1,4	1,4
0	83,5	80,7	78,6	88,2	76,0
-1	4,6	11,3	12,4	5,1	15,6
-2	1,9	3,3	3,6	2,2	4,4
-3	0,4	0,3	0	0,2	0,4
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES				

Tabela III.6. Modificação observada na distribuição das espécies, em função do tempo de fotólise.

ESPÉCIES	<i>tempo de irradiação (minutos)</i>		
	5	15	30
+3	5,3	5,2	5,3
+2	4,7	4,7	4,7
+1	4,3	4,6	4,7
0	41,4	33,3	40,5
-1	25,2	27,3	22,2
-2	8,5	14,9	11,8
-3	0,4	0,7	0,9

ESPÉCIES

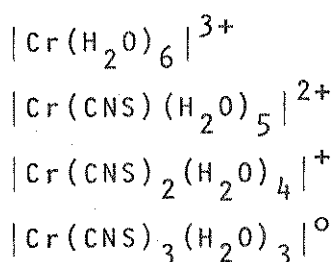
% RELATIVA DAS ESPÉCIES

Observação: Após o tempo de fotólise indicado na tabela, os cristais eram revolvidos */vide texto/*.

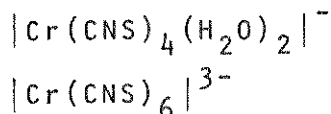
radiação neutrônica do complexo $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, foi a espécie pai deficiente de um ligante, ou seja $|^{51}Cr(CNS)_5(H_2O)|^{2-}$.

Afim de verificar-se se efeitos similares ocorrem com o complexo dopado, estudou-se o efeito da temperatura sobre os mesmos numa faixa compreendida entre 0°C e 180°C (recozimento isocrônico) e desde 7 até 180 minutos de aquecimento (recozimento isotérmico).

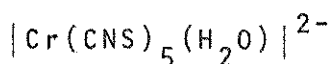
Para facilitar o manuseio dos dados obtidos, assim como a visualização da tendência da evolução de cada espécie separadamente, os resultados foram locados na forma de figuras. As espécies de cargas 3+, 2+, 1+ e zero, ou seja



foram, em todos os casos, incluídas na mesma figura. As espécies contendo carga formal 1- e 3- encontram-se na mesma figura em todos os casos. Representa-se tais espécies pelas fórmulas



Devido ao fato da espécie de carga 2-, ou seja



apresentar maior diversidade de comportamento em todos os caso examinados, ela encontra-se isolada em uma figura, o que permite ilustrar-se melhor o seu comportamento.

Os valores utilizados na confecção das figuras encontram-se tabulados no apêndice, na forma de tabelas cujas numerações correspondem às figuras equivalentes.

3.1. Recozimento Isochrônico (1 hora)

O recozimento isocrônico consistiu em aquecer-se cerca de 50 mg do complexo dopado, em ampôlas seladas na presença de ar e vedadas da luz. Escolheu-se uma hora como tempo ideal de aquecimento devido ao fato de haver sido este o tempo utilizado para o recozimento isocrônico de cristais similares irradiados com nêutrons térmicos (9).

As temperaturas selecionadas ficaram compreendidas entre 0°C e 180°C, após a qual terá havido forte decomposição do complexo. Isto pode ser verificado pela liberação de odor típico de compostos sulfurados. Após o recozimento, as amostras seladas eram estocadas em refrigerador até o momento da análise.

Os dados obtidos pelo recozimento isocrônico do complexo dopado, encontram-se nas figuras III.1. a III.3.

3.2. Recozimento Isotérmico

O recozimento isotérmico consistiu em aquecer-se cerca de 50 mg do complexo dopado, por diferentes tempos a uma temperatura de 80°C.

Esta temperatura foi escolhida por possibilitar uma comparação com os dados obtidos por irradiação do mesmo complexo

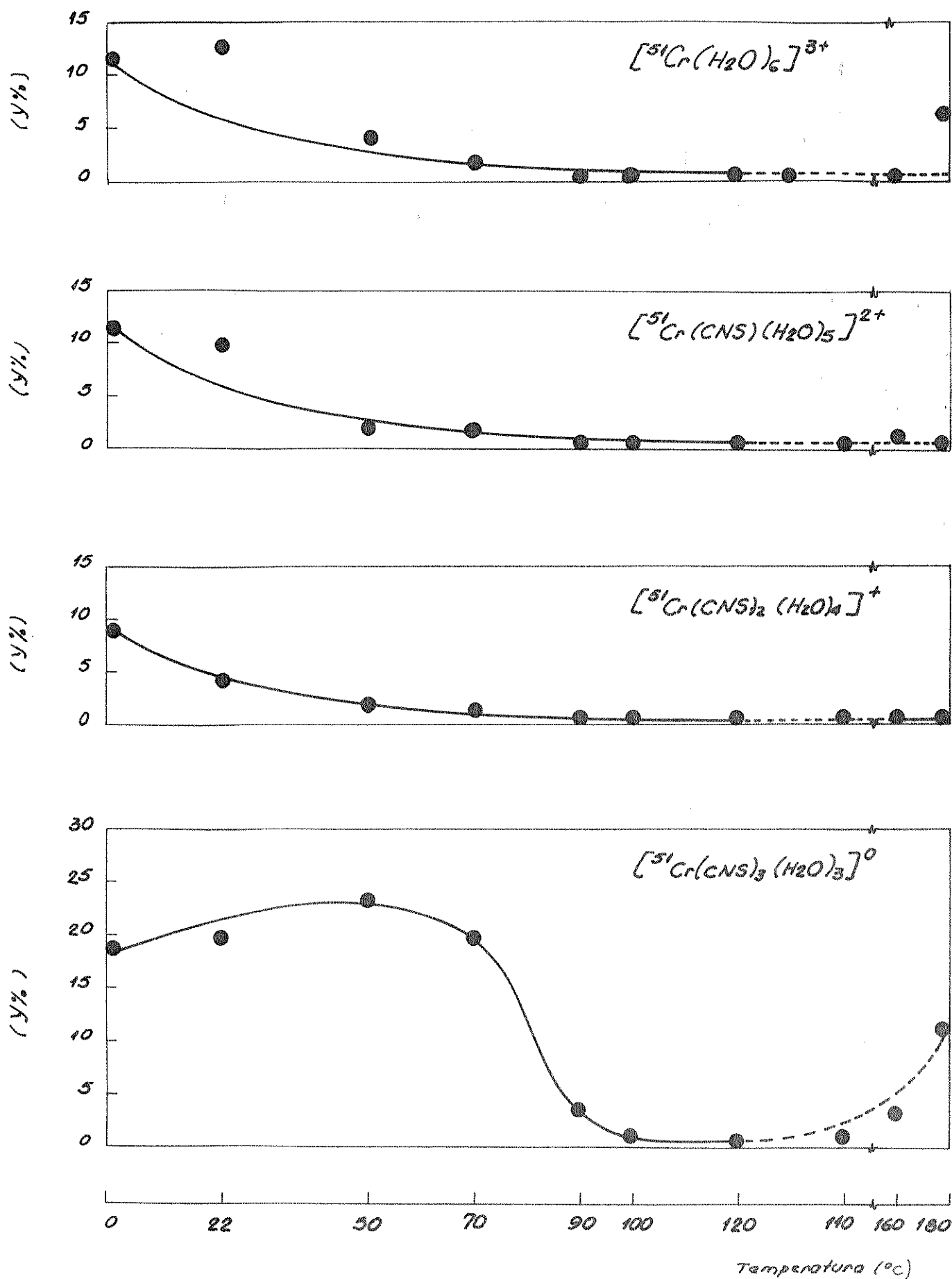


Fig. III.1. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{1h}{\Delta x}$

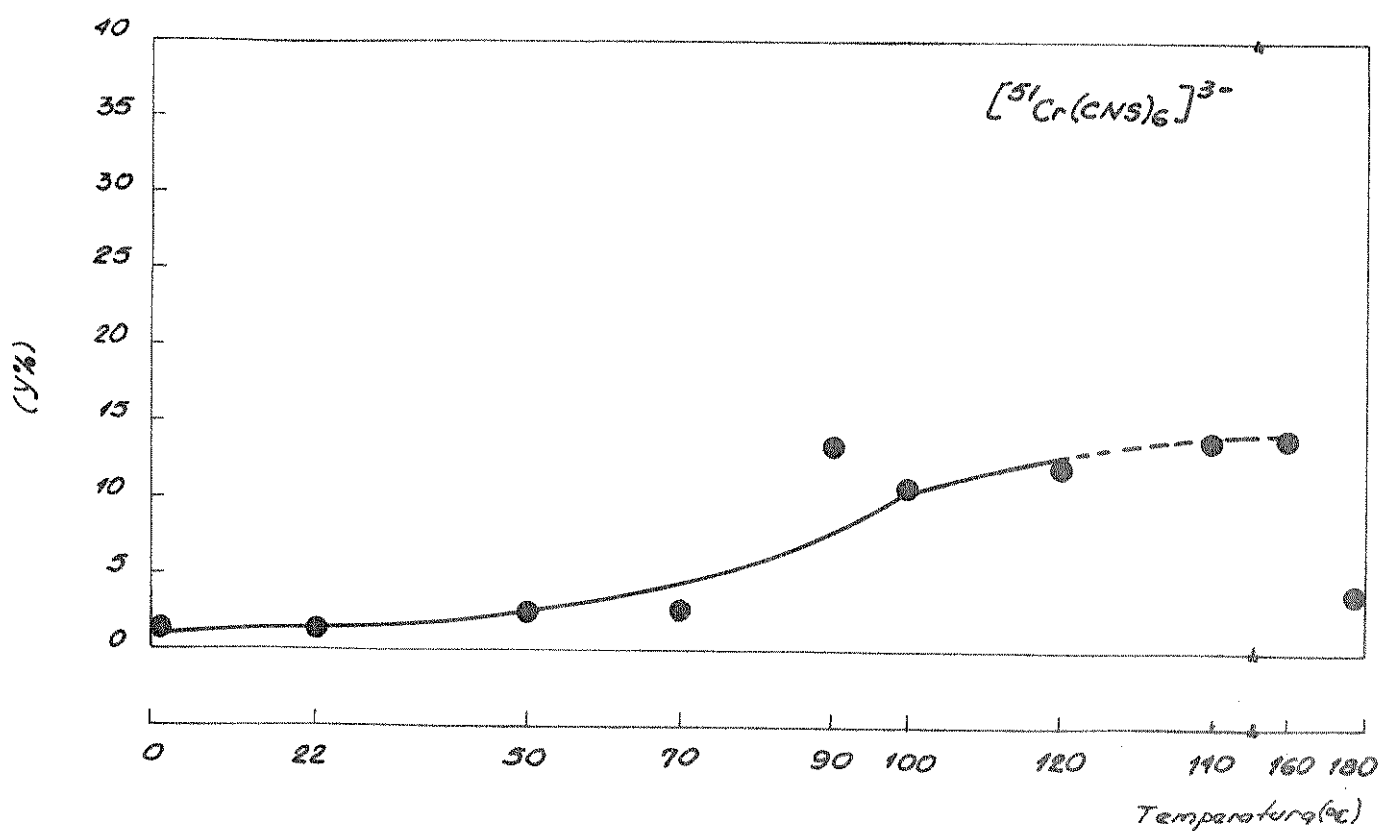
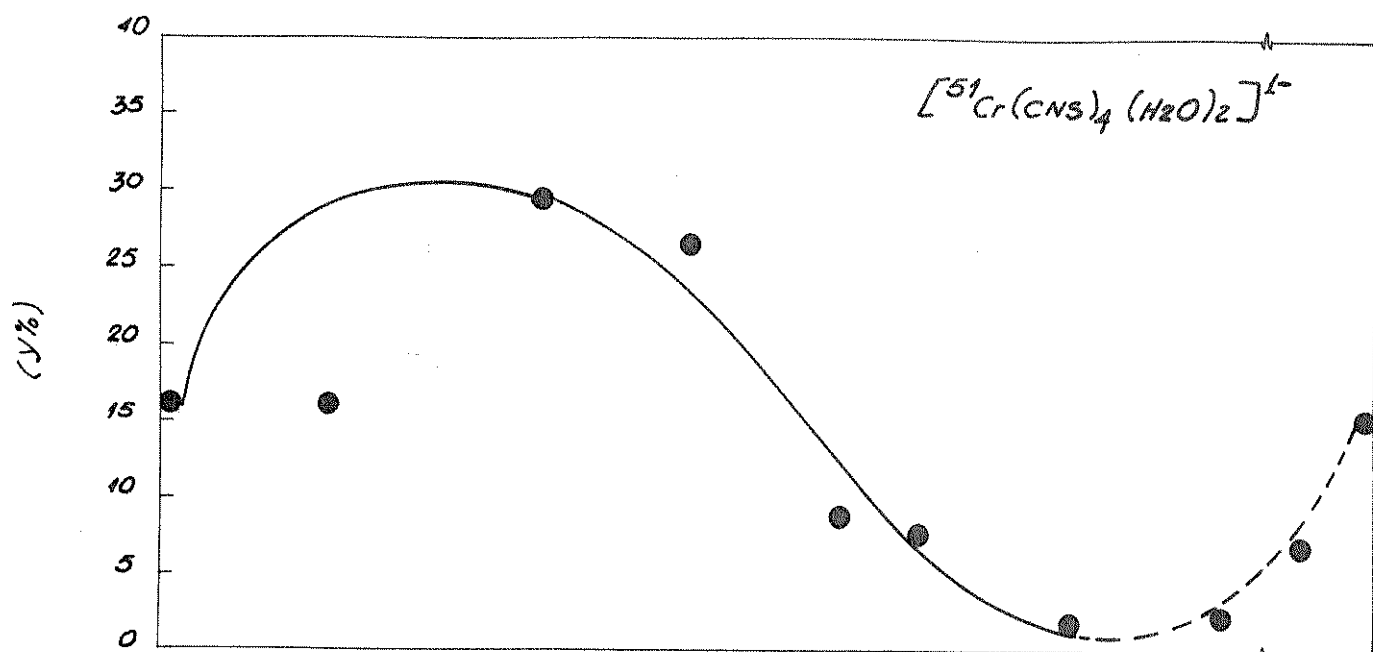


Fig. III.2. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}}{x} / \frac{\Delta t}{\text{lh}}$

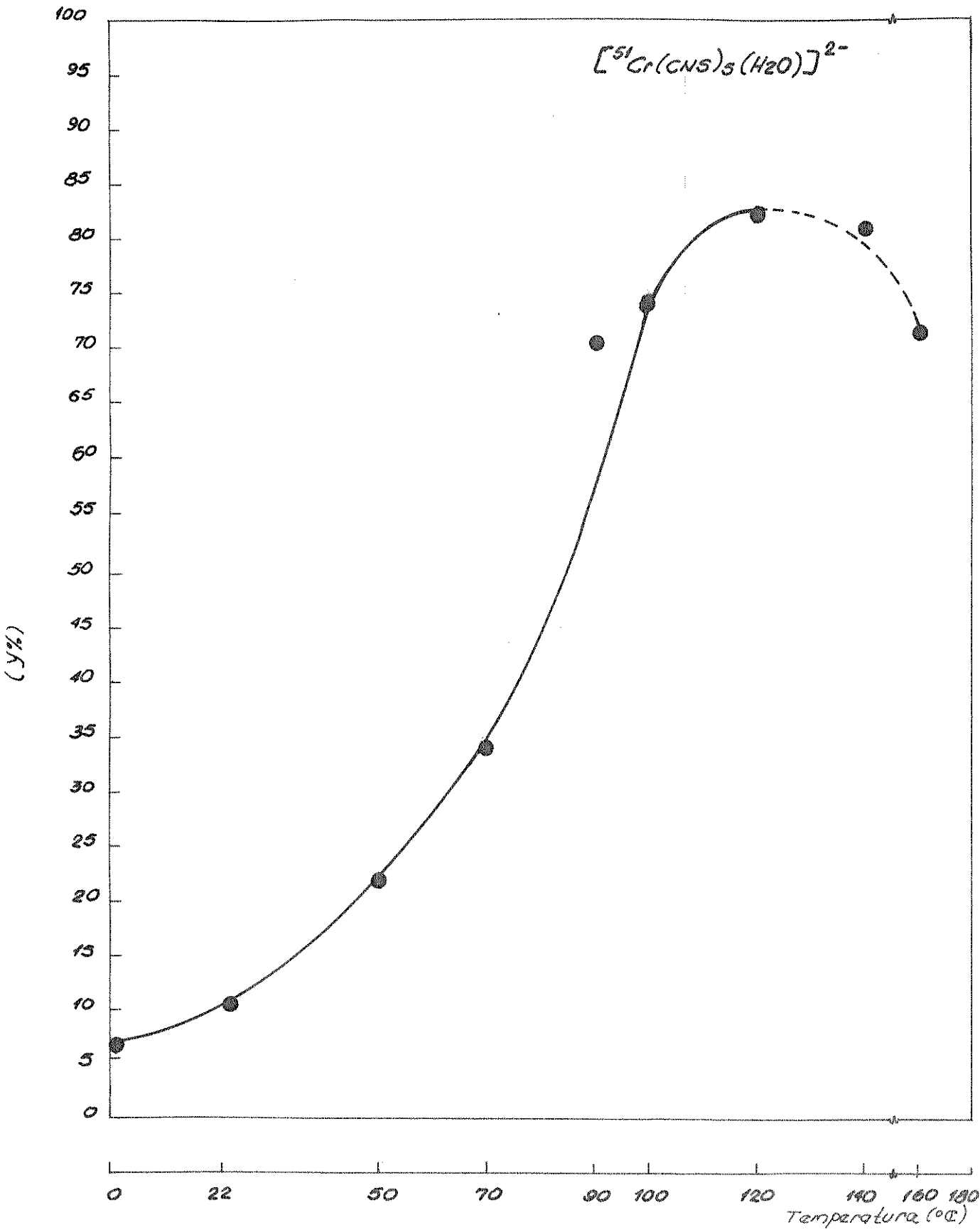


Fig. III.3. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES dop/ Δ $\frac{\text{1h}}{\text{x}}$ /.

com nêutrons térmicos (9), assim como devido ao fato de que temperaturas mais elevadas podem produzir efeitos indesejáveis. Deve-se ainda salientar que o intuito do trabalho foi verificar a ocorrência - ou não - de etapas nas reações, e não tentar compreender cada etapa em detalhes.

Os resultados obtidos estão nas figuras numeradas de III.4. a III.6.

4. RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO GAMA DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO

Como os tratamentos térmicos apresentaram resultados animadores quanto à possibilidade da ocorrência de etapas nas reações de recozimento, decidiu-se explorar também os efeitos dos raios γ sobre os cristais dopados. Foram estudados diferentes tipos de influência, desde a presença de apenas raios gama na ausência de calor e luz (irradiação e estocagem a 0°C) até a combinação de efeitos da radiação γ com o calor.

Nesta secção, são apresentados apenas os resultados encontrados quando o complexo dopado é irradiado a 0°C, na ausência completa de fótons de luz, e estocado nesta temperatura até o momento da análise.

4.1. *Estudos exploratórios*

Afim de verificar se o complexo dopado sofria recozimento por radiação gama, escolheu-se, arbitrariamente, uma dose de 1 Mega Rad (1 MR), para aplicar-se nos cristais, os quais se encontravam acondicionados em ampolas de vidro a 0°C.

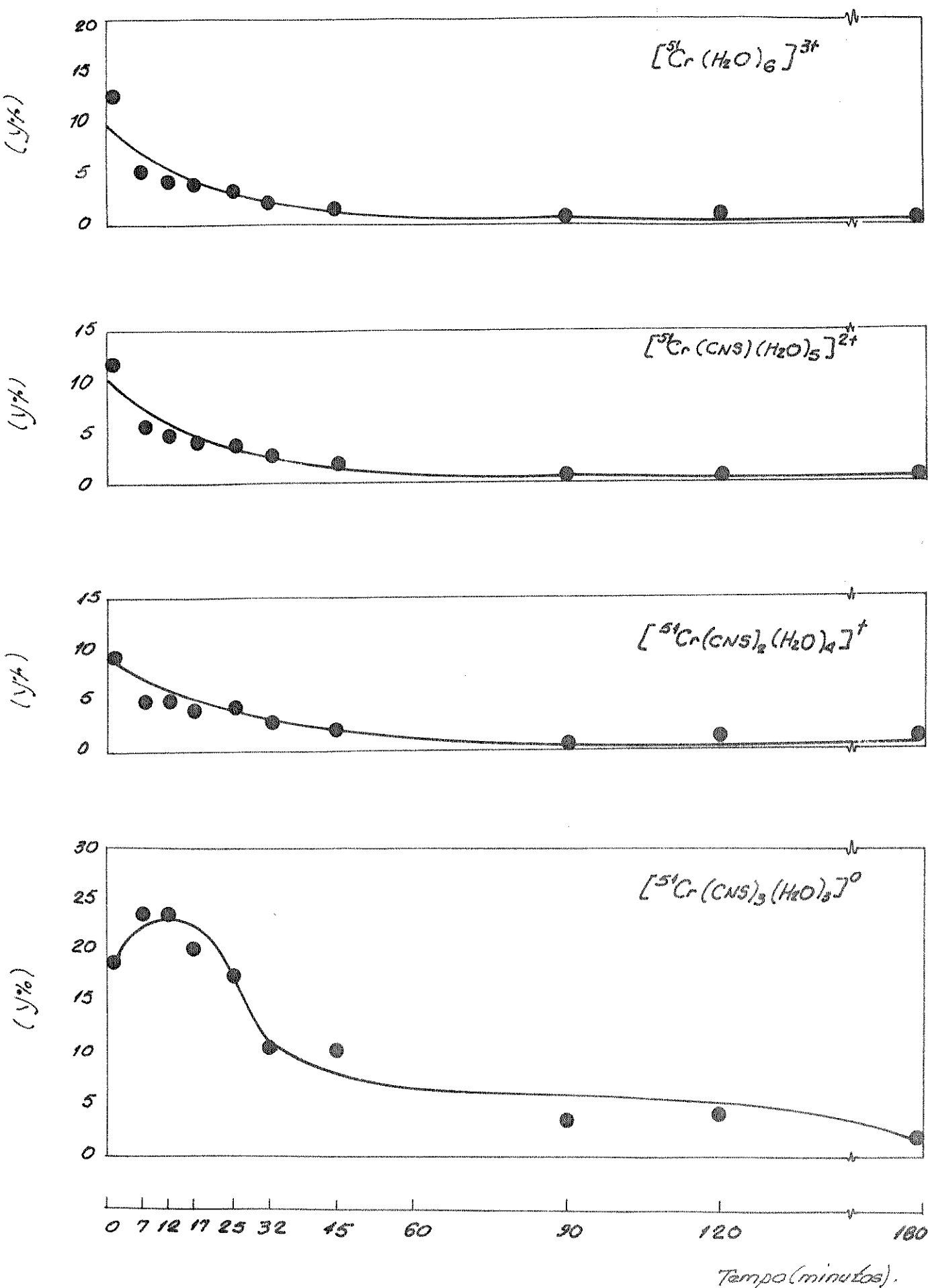


Fig. III.4. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop / Δ 80°C /.

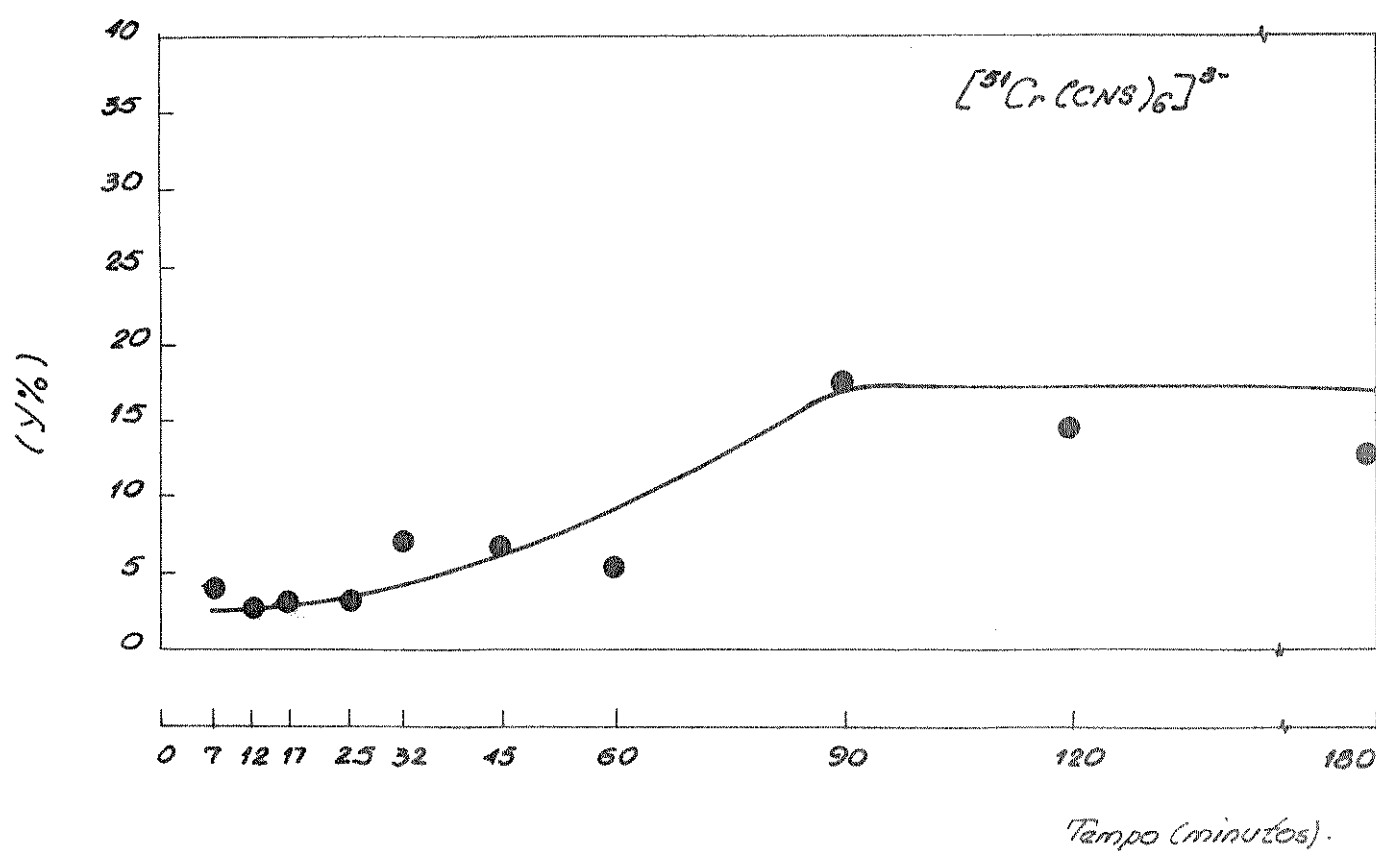
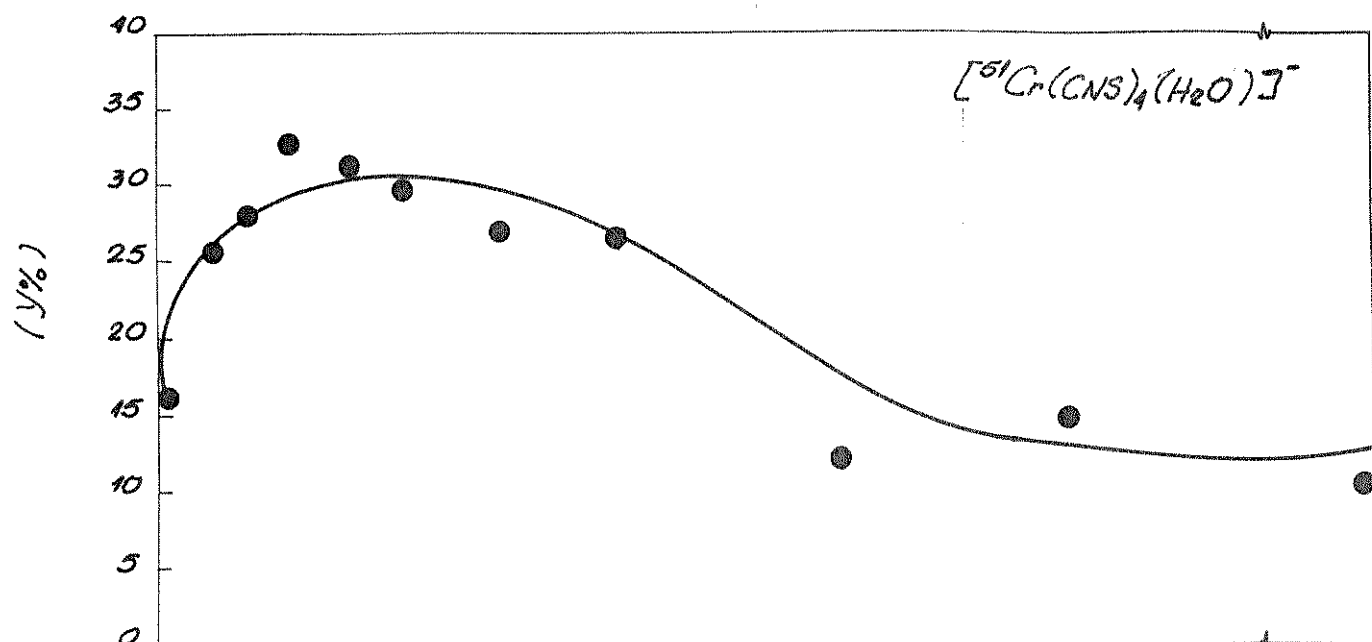


Fig. III.5. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES . $\frac{\text{dop}}{\Delta x} \frac{1}{80^\circ\text{C}}$

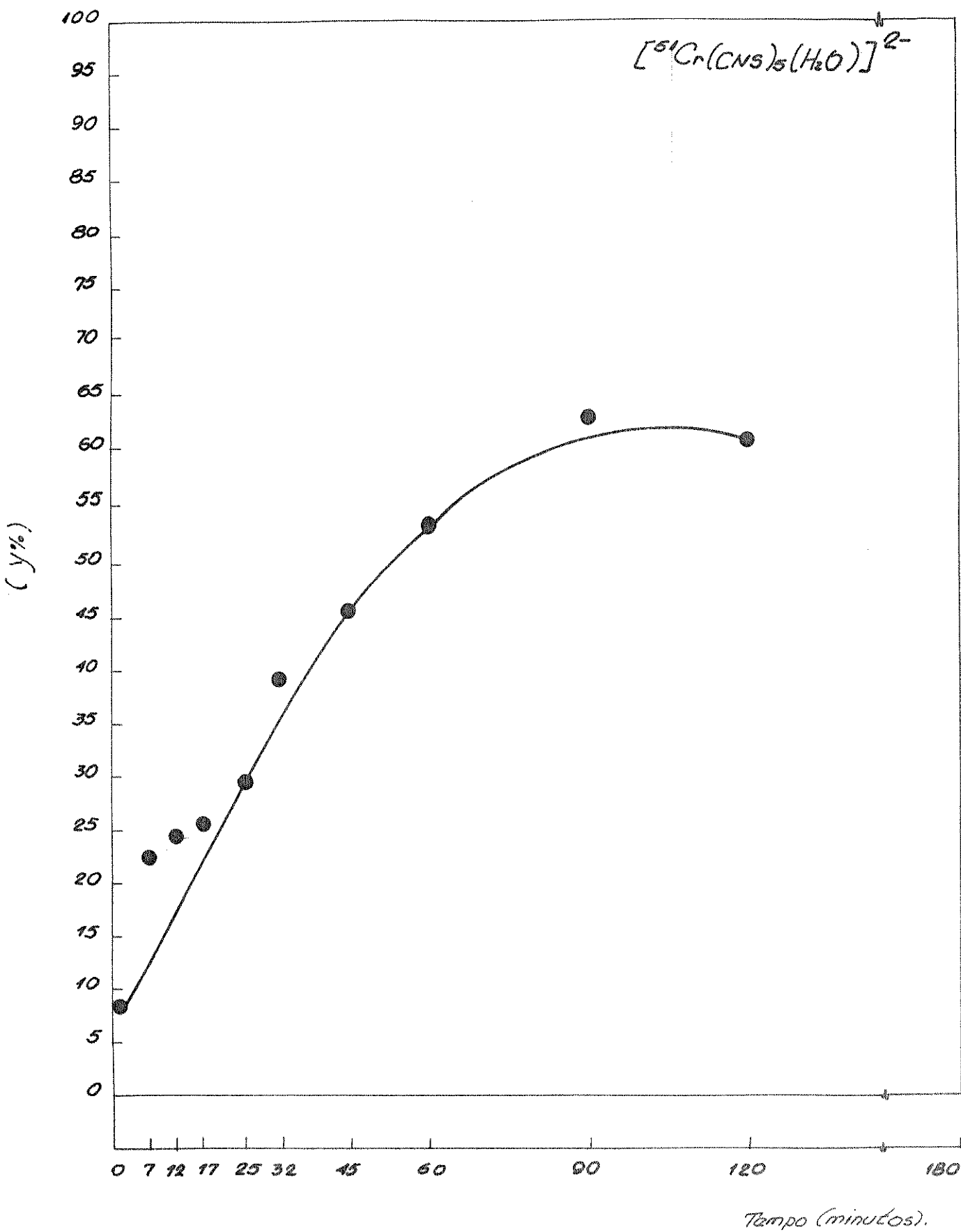


Fig. III.6. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}}{\Delta x} \frac{1}{80^\circ\text{C}}$

Esta dose foi selecionada por não ser muito pequena (a ponto de não causar efeitos mensuráveis no complexo), e nem muito elevada (a ponto de causar decomposição).

A Tabela III.7. ilustra uma comparação entre a distribuição relativa das espécies obtida imediatamente após a dopagem (sem qualquer tratamento), e após a irradiação com 1 MR.

Tabela III.7. Distribuição relativa das espécies dopadas, com e sem irradiação gama

ESPÉCIES	<i>sem irradiação</i>	<i>após 1MR de raios γ</i>
+3	12,2	11,2
+2	11,8	10,0
+1	9,2	7,7
0	18,7	19,9
-1	16,2	18,0
-2	8,6	7,0
-3	1,2	1,0

ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES
----------	-------------------------

4.2. Estudos com variação da dose

Após os experimentos exploratórios, os quais constataram a ocorrência de recozimento por radiação gama, decidiu-se estudar este efeito com maiores detalhes.

Os efeitos da radiação gama foram estudados na ausência total de efeitos térmicos, sendo que investigou-se uma região relativamente ampla de dose de irradiação gama, variando desde zero até cinco MR. As doses escolhidas foram: 0,1; 0,7; 1,5 ; 3,0 e 5,0 MR. Não explorou-se além desta dose devido às limitações da fonte de irradiação gama por ocasião dos experimentos.

As irradiações foram efetuadas a 0°C, e as amostras es tocadas nesta temperatura.

Os dados obtidos encontram-se nas figuras III.7 a III.9.

5. CONJUGAÇÃO DOS EFEITOS DO RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO γ E POR TRATAMENTOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$

Nesta secção são apresentados os resultados obtidos ao irradiar-se o complexo dopado com fótons gama, e a seguir submetê-los a aquecimento a certas temperaturas e tempos pré-determinados.

5.1. *Estudos exploratórios*

Os cristais irradiados a uma dose fixa de 1 MR, foram submetidos ao recozimento térmico, nas mesmas condições discutidas no item 3 deste capítulo.

Os resultados obtidos, após os efeitos da radiação gama (1 MR) e calor conjugados, encontram-se nas figuras III.10 a III.12 (γ + isocrônico) e III.13 a III.15 (γ + isotérmico).

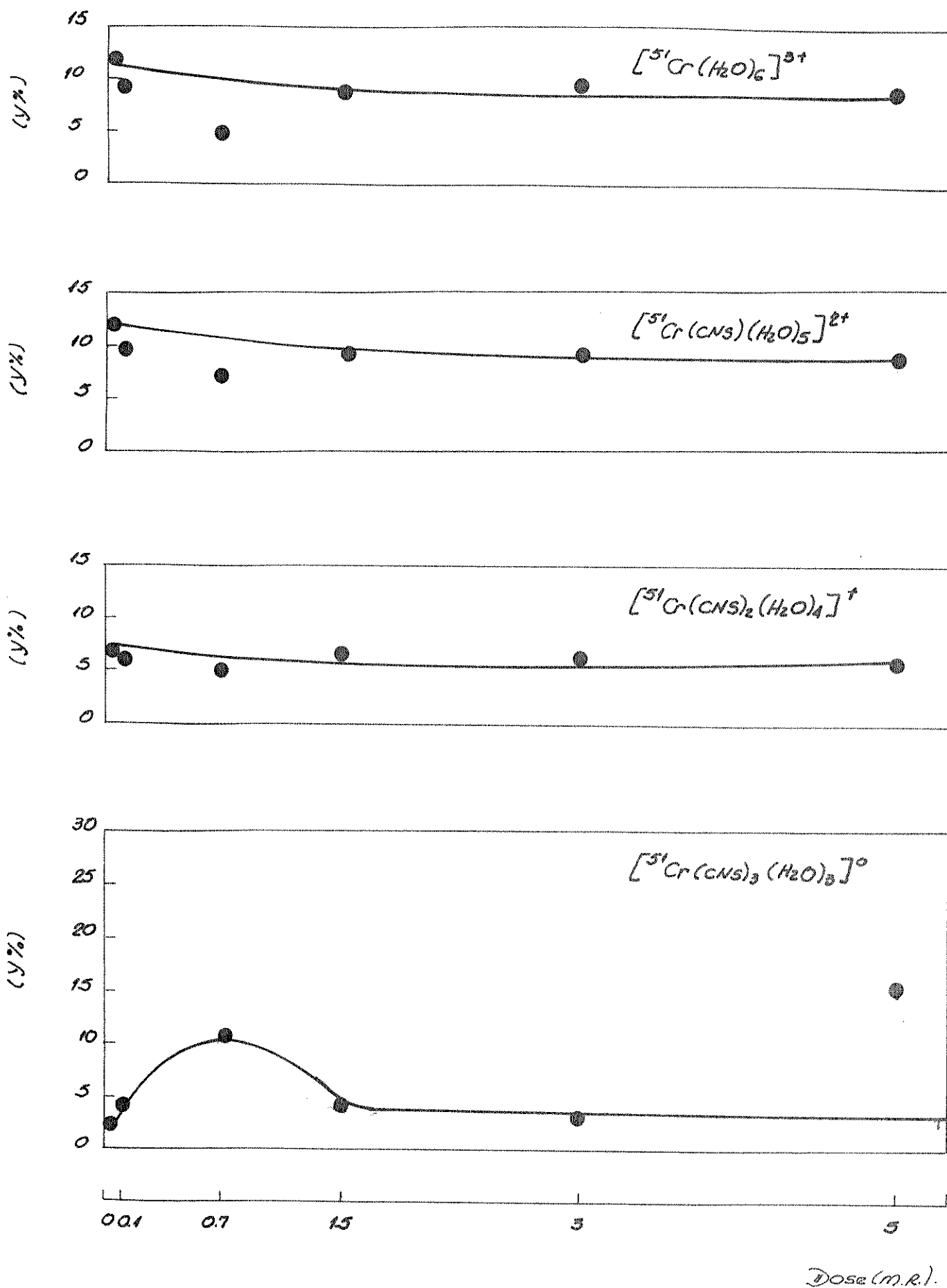


Fig. III.7. EFEITOS DA RADIAÇÃO γ NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop/} \gamma}{^\circ\text{C}}$ /.

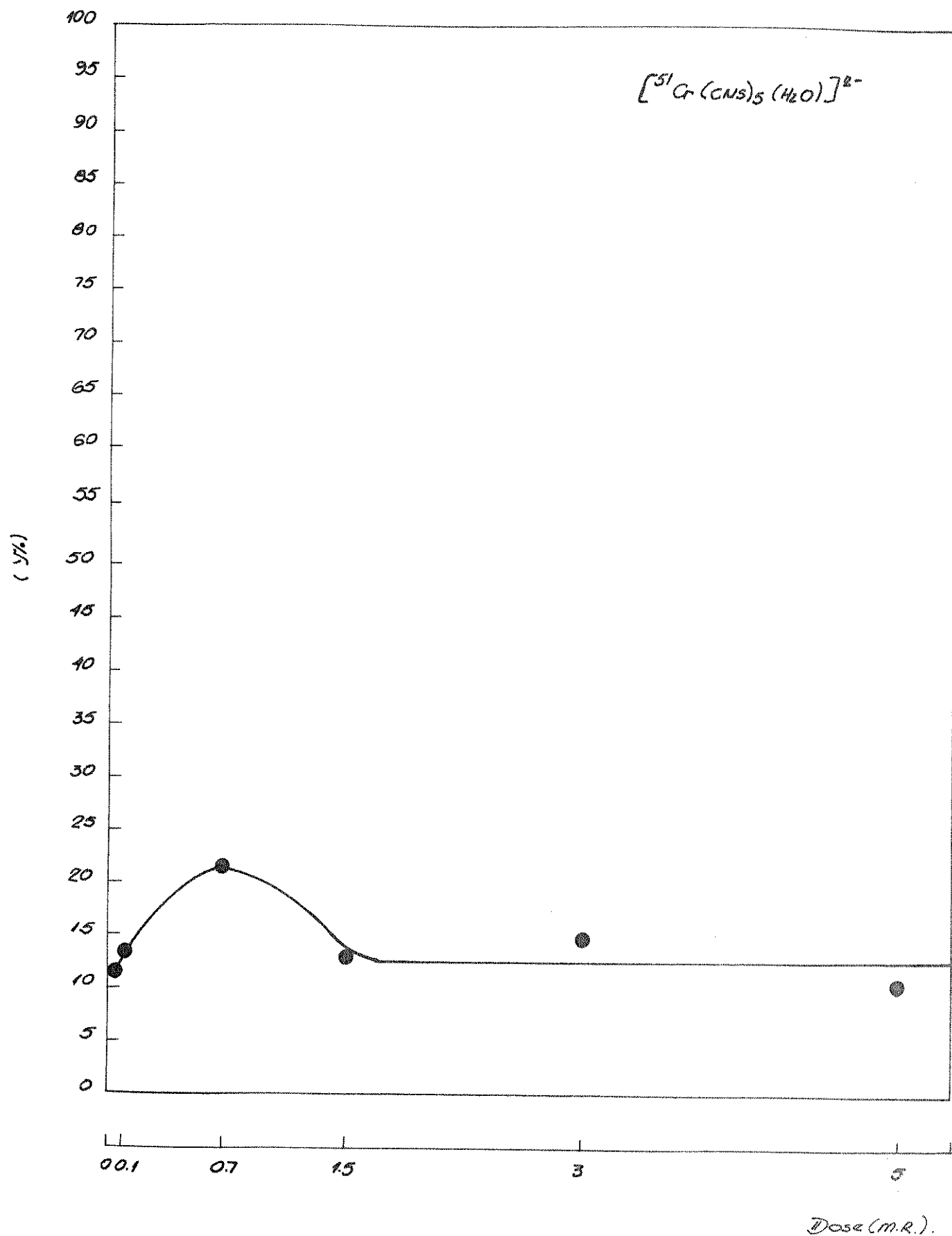


Fig. III.8. EFEITOS DA RADIAÇÃO γ NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}}{\gamma} \times \frac{1}{0^\circ\text{C}}$

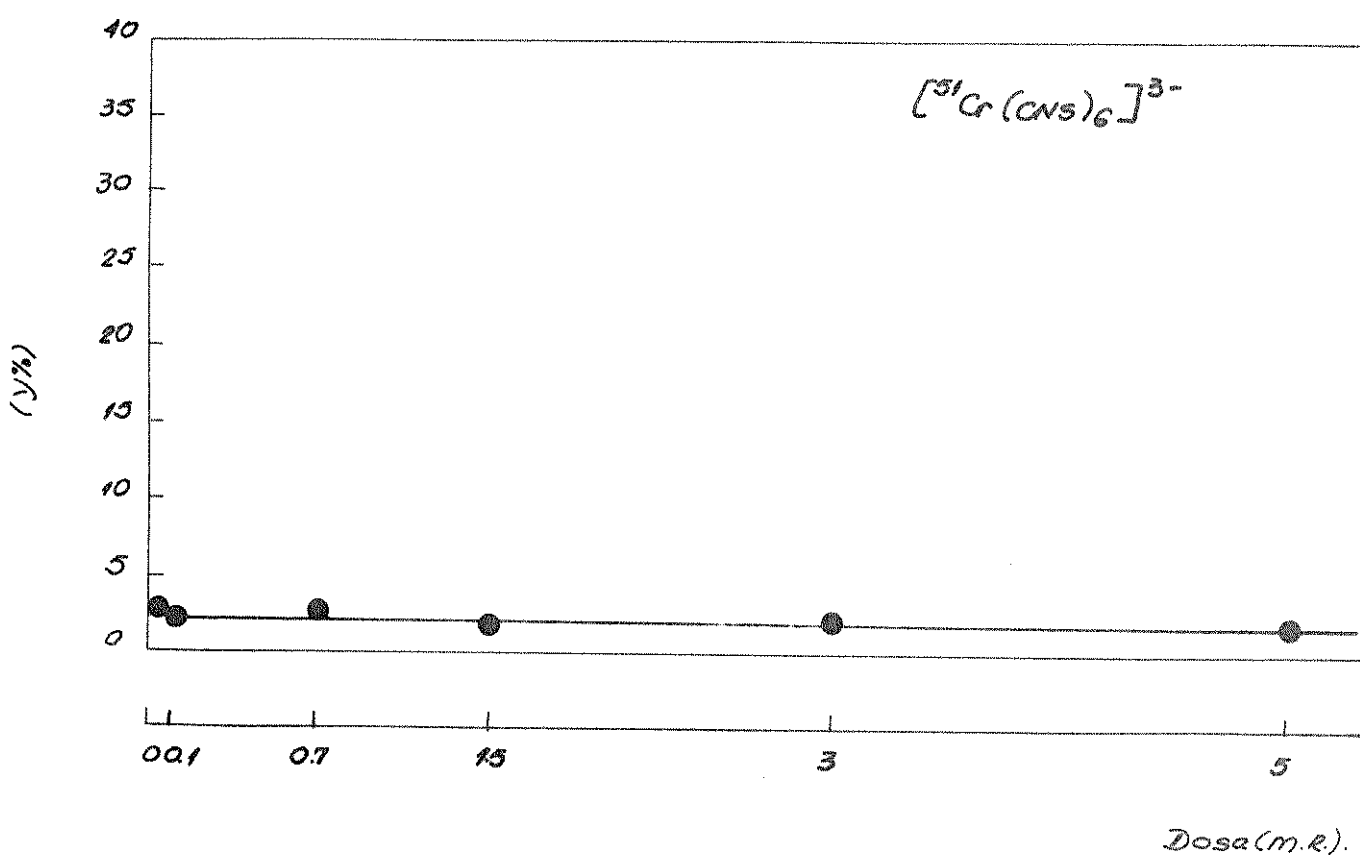
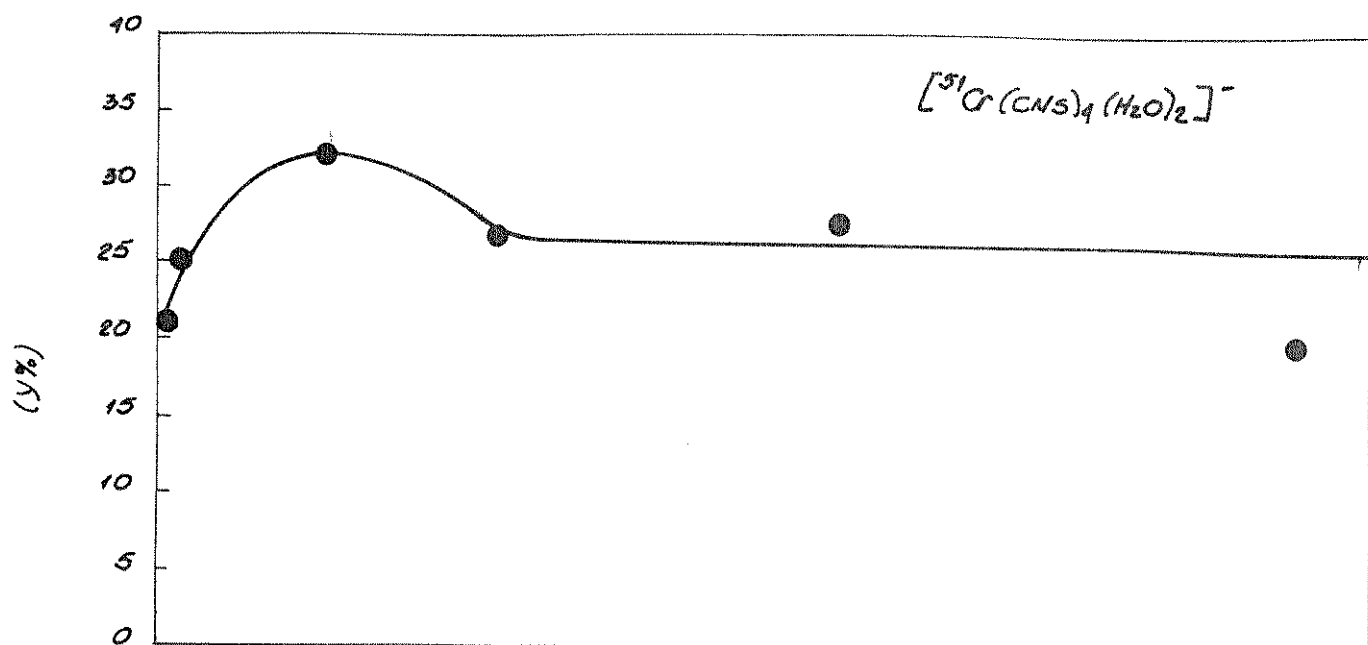


Fig. III.9. EFEITOS DA RADIAÇÃO γ NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES $\text{dop/} \gamma \begin{smallmatrix} \times \\ 0^\circ\text{C} \end{smallmatrix} \text{ /}$.

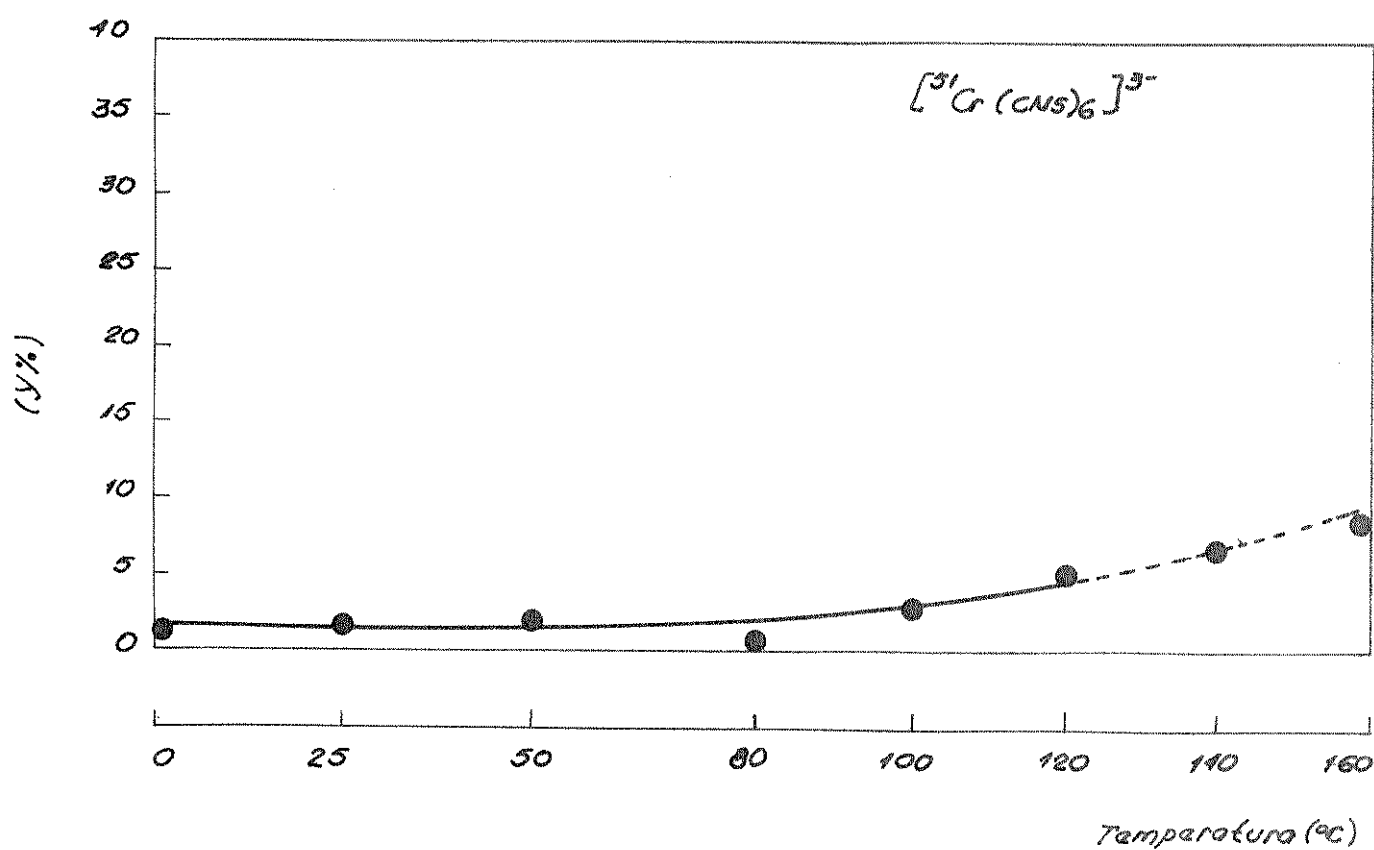
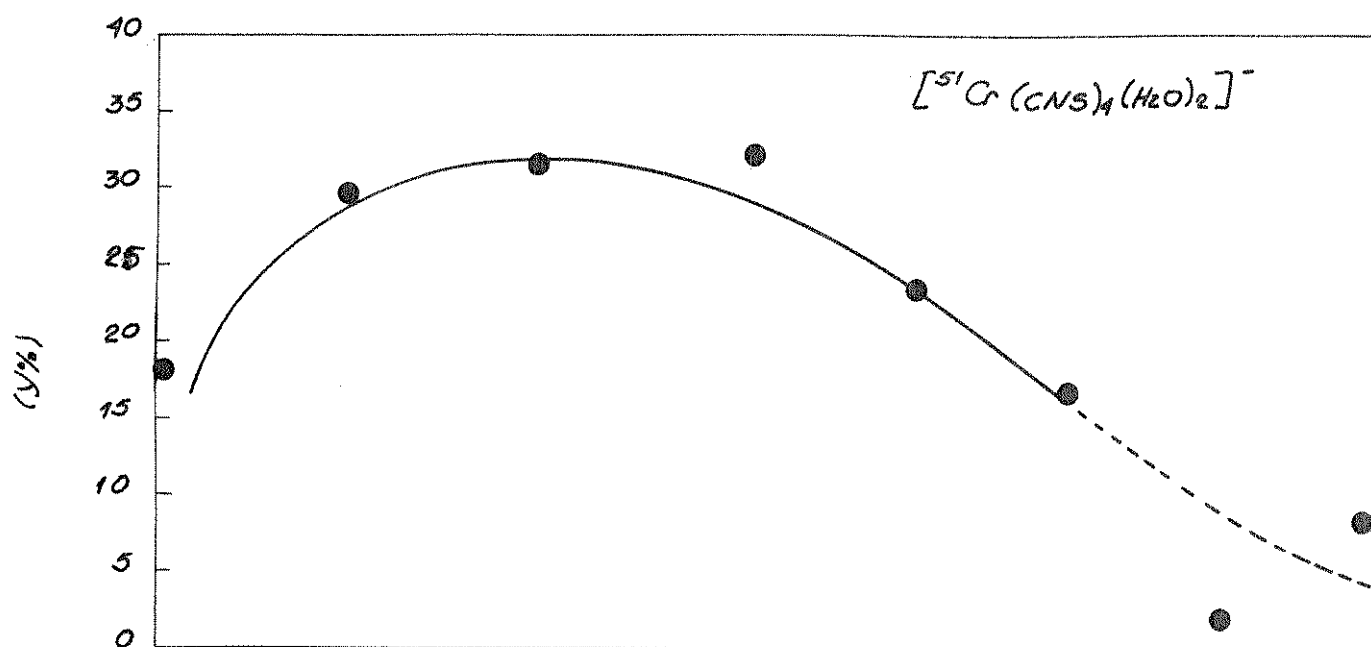


Fig. III.11. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS:

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{IMR}}{\text{dop/ } \gamma \text{ } 0^\circ\text{C}}$ $\frac{1\text{h}}{\Delta x}$ /.

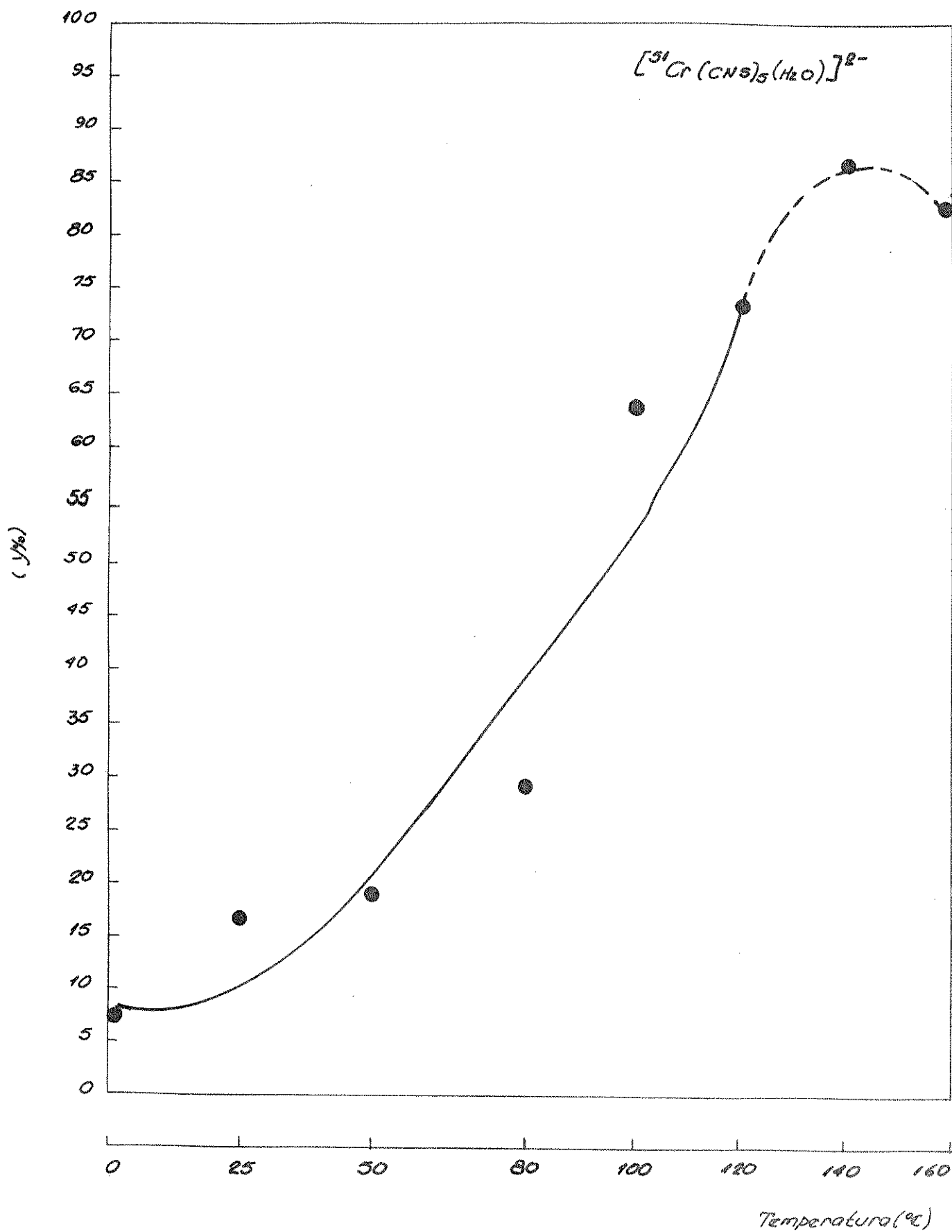


Fig. III.12. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES: $\frac{\text{dop/ } \gamma}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{1\text{MR}}{1\text{h}}$ $\frac{1\text{h}}{\Delta x}$ $\frac{1}{\cdot}$

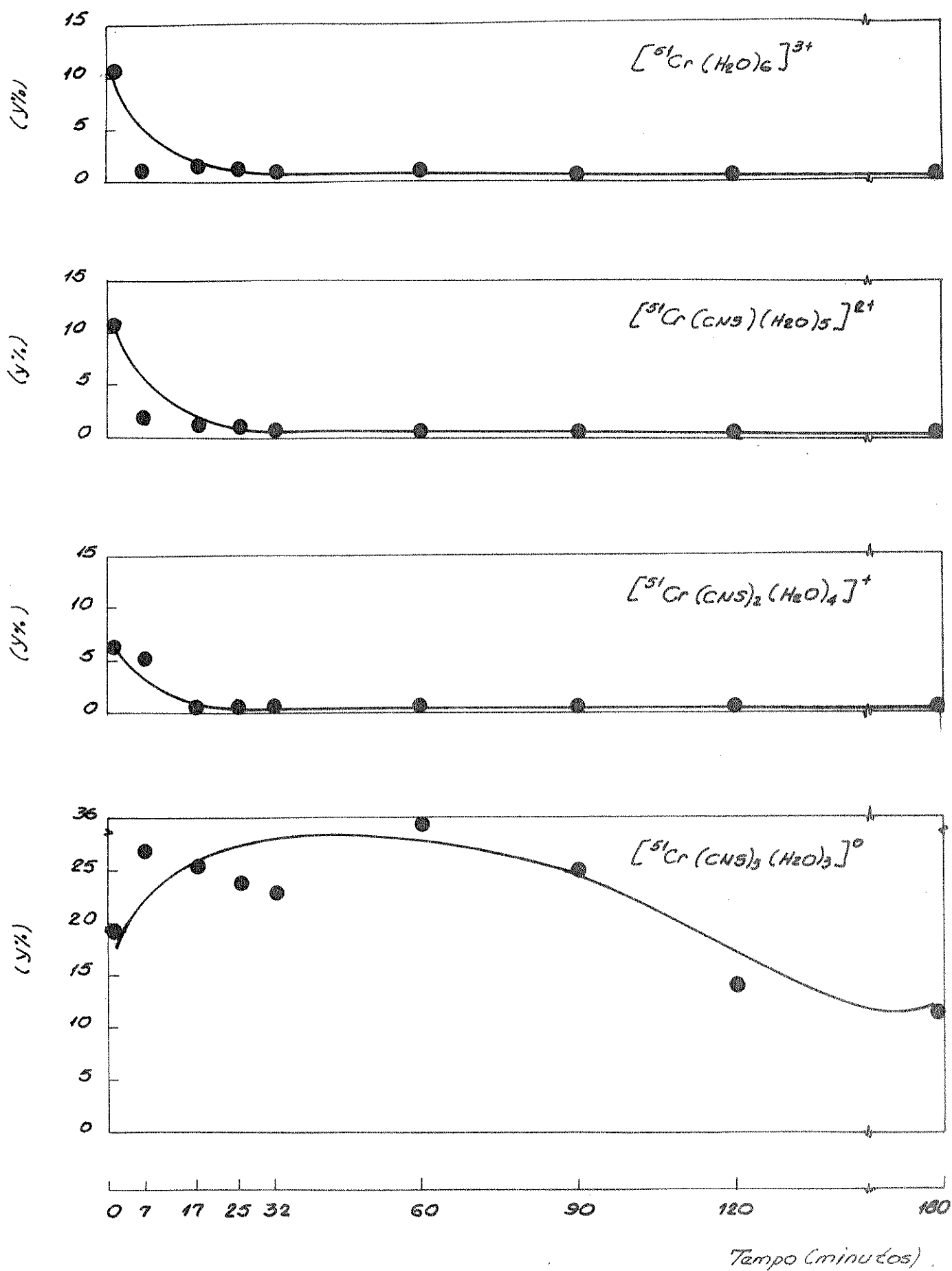


Fig. III.13. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{IMR}}{\text{dop/ } \gamma} \frac{x}{\Delta} \frac{0^\circ\text{C}}{80^\circ\text{C}}$

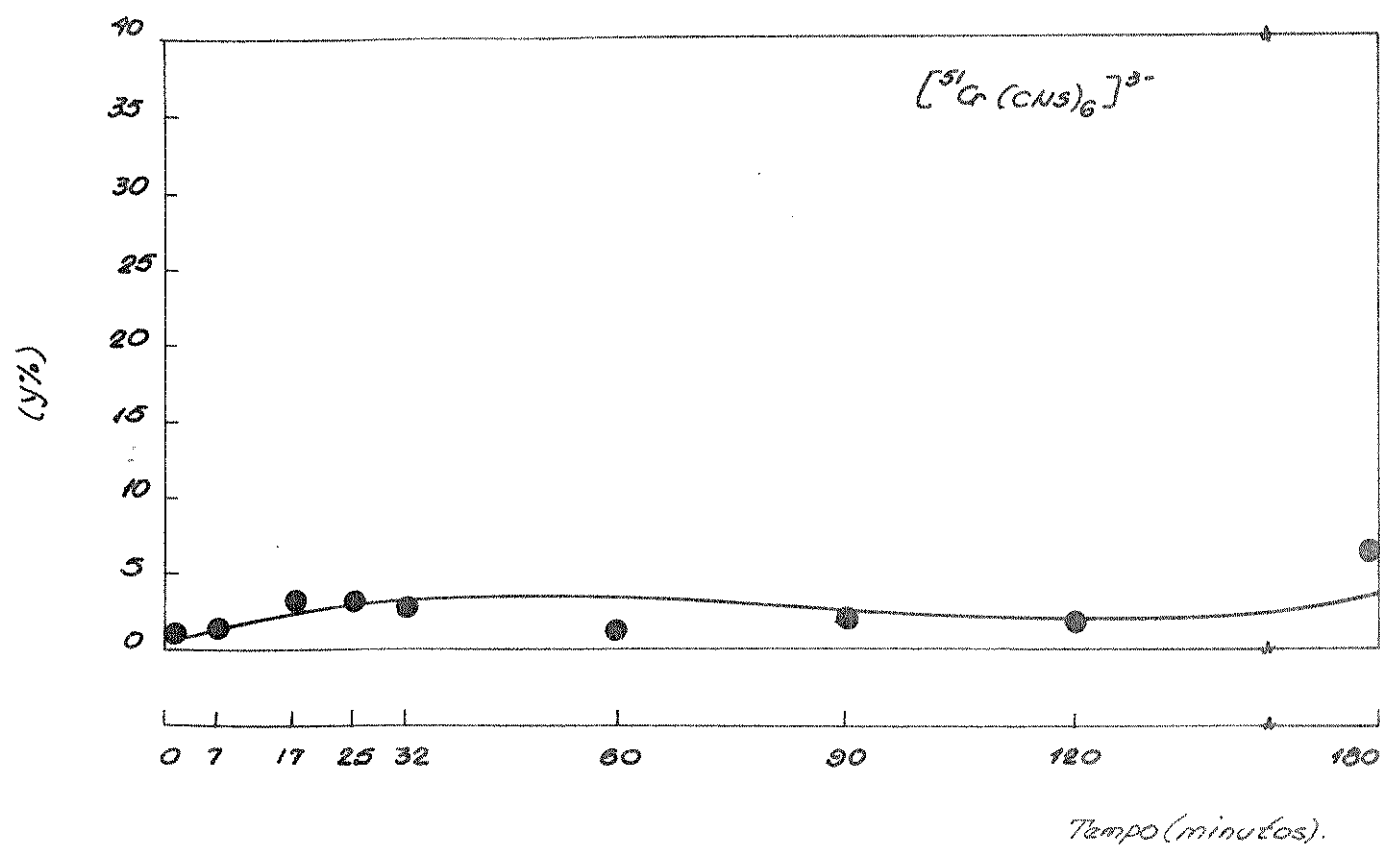
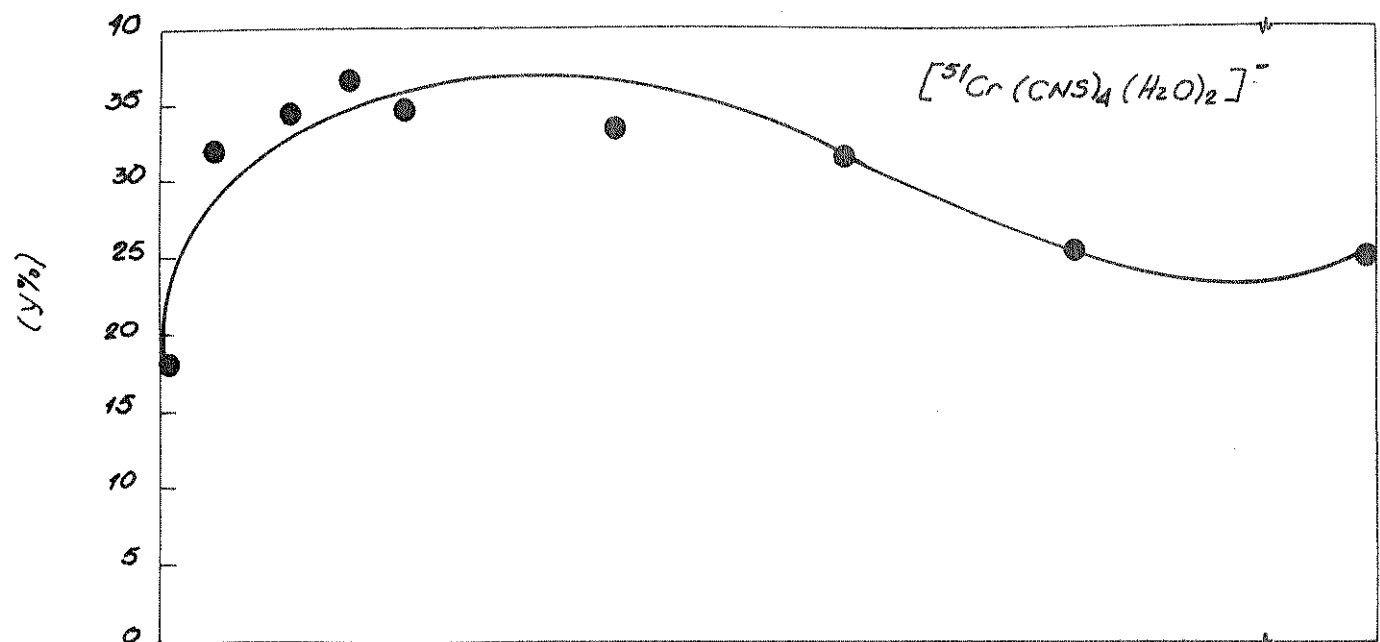


Fig. III.14. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES: dop/ γ $\frac{\text{IMR}}{0^\circ\text{C}}$ / Δ $\frac{x}{80^\circ\text{C}}$ /.

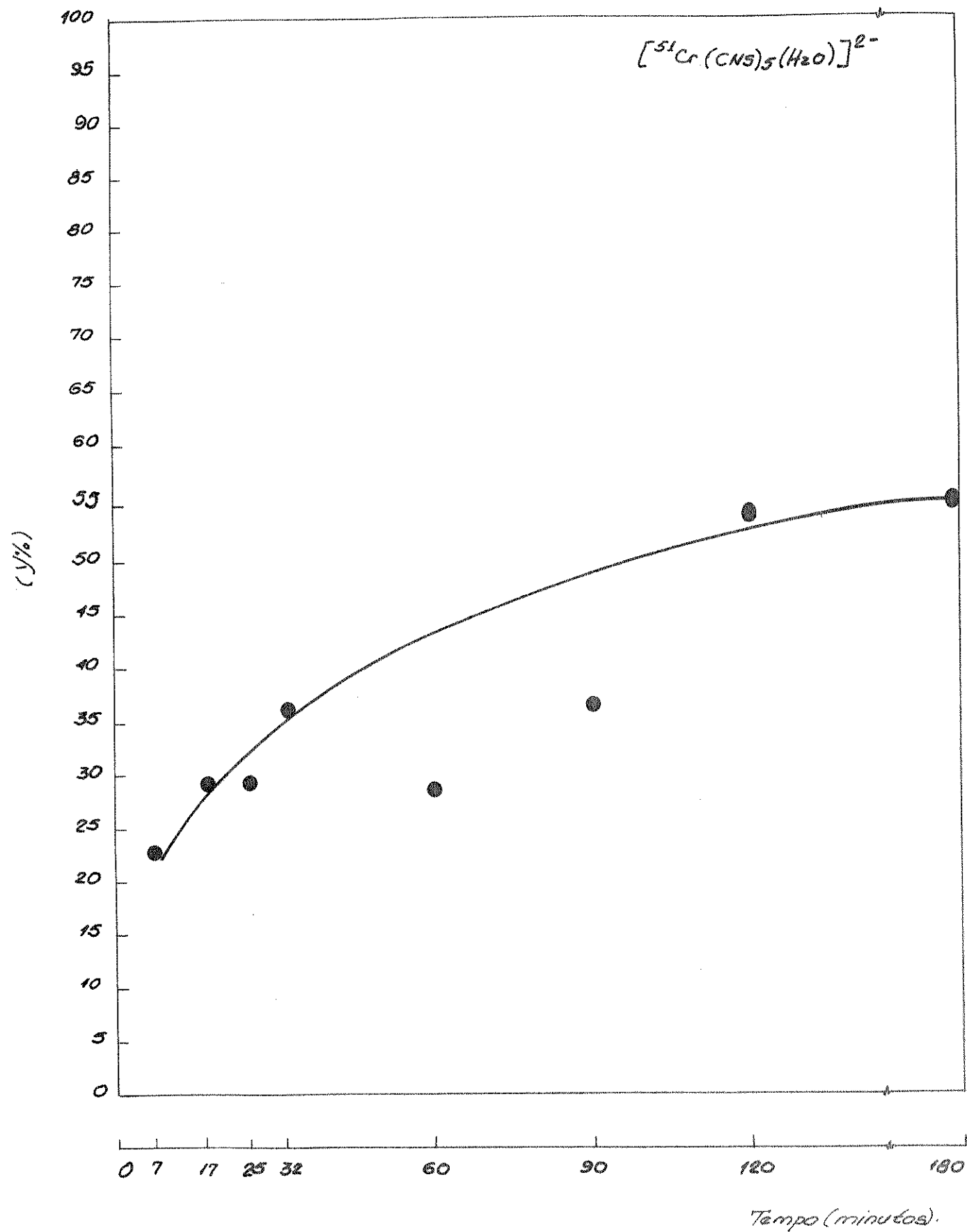


Fig. III.15. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

	1MR	X
RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES.	dop/ γ	/ Δ
	0°C	80°C

5.2. Estudos com variação da dose

Desde que os resultados das experiências preliminares indicaram um efeito pronunciado do calor nos cristais dopados e previamente irradiados com fótons gama, resolveu-se fazer um estudo mais detalhado, ampliando-se a região explorada. Os cristais foram irradiados a 0°C, em doses de 0,1 ; 0,7; 1,5 ; 3,0 e 5,0 MR, e depois estocados nesta temperatura até o recozimento térmico.

Subsequentemente, as amostras recebiam um tratamento térmico pré-determinado, cujos tempos de recozimento e temperaturas foram similares aos descritos nos itens 3 e 4 deste capítulo.

Os resultados obtidos pela conjugação dos efeitos da radiação gama com o recozimento isocrônico encontram-se nas figuras III.16. a III.33., enquanto que os dados da conjugação da radiação gama com recozimento isotérmico são apresentados nas figuras III.34 a III.51. As figuras III.52 a III.57. apresentam os mesmos dados (parte deles) com outra roupagem, conforme será discutido no capítulo IV.

Finalmente, as figuras de número III.58. a III.78. ilustram o comportamento geral obtido para as espécies catiônicas e aniônicas em todas as séries investigadas pelo autor até o momento: efeito do calor, radiação gama e ambos conjugados nos cristais dopados, e os efeitos de tratamentos térmicos em cristais irradiados com nêutrons em um reator nuclear.

Tais figuras foram incluídas com o intuito de poupar ao leitor laboriosos cálculos para tentar encontrar uma regularidade no comportamento de tais espécies em conjunto.

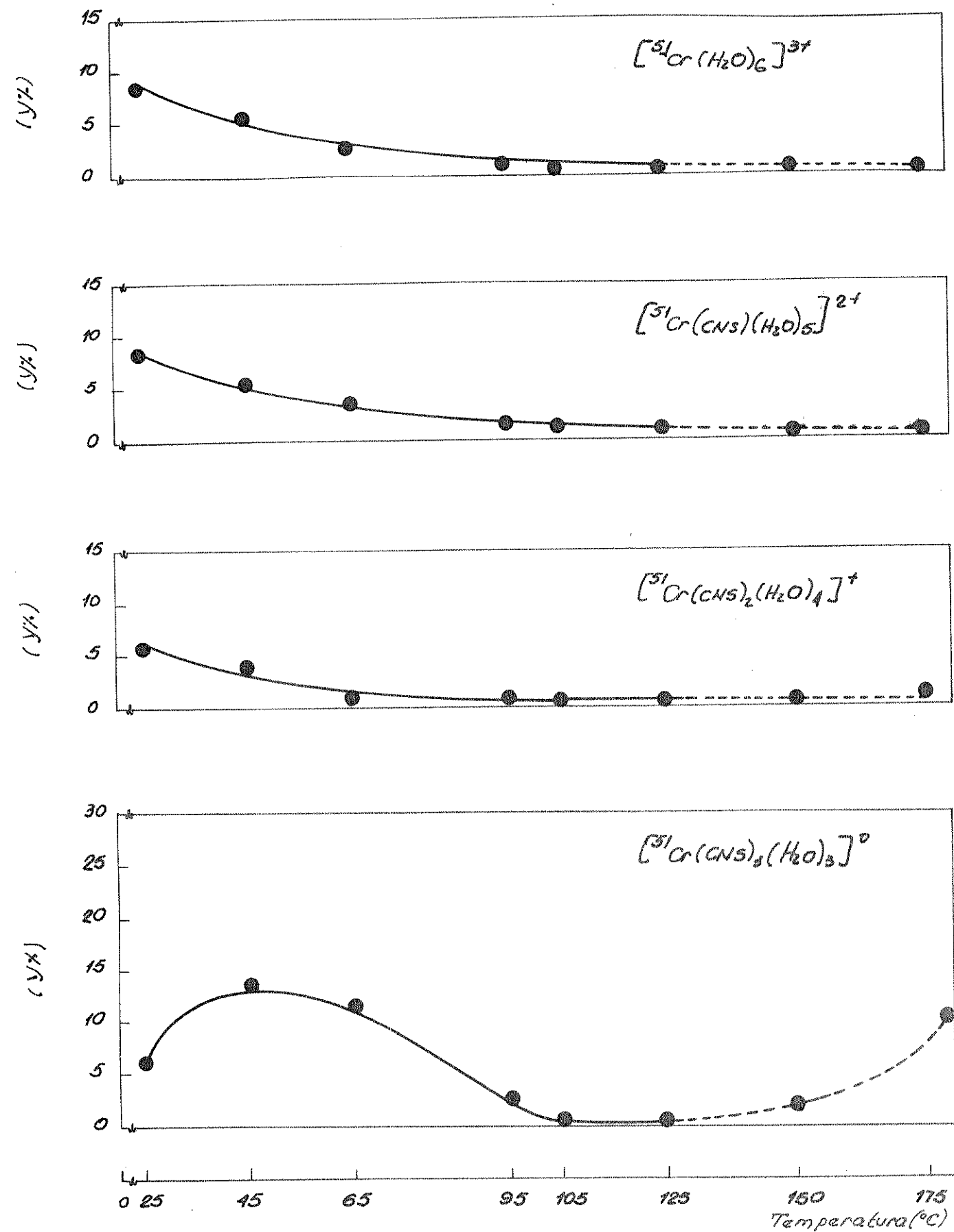


Fig. III.16. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 0°C / Δ 1h / x

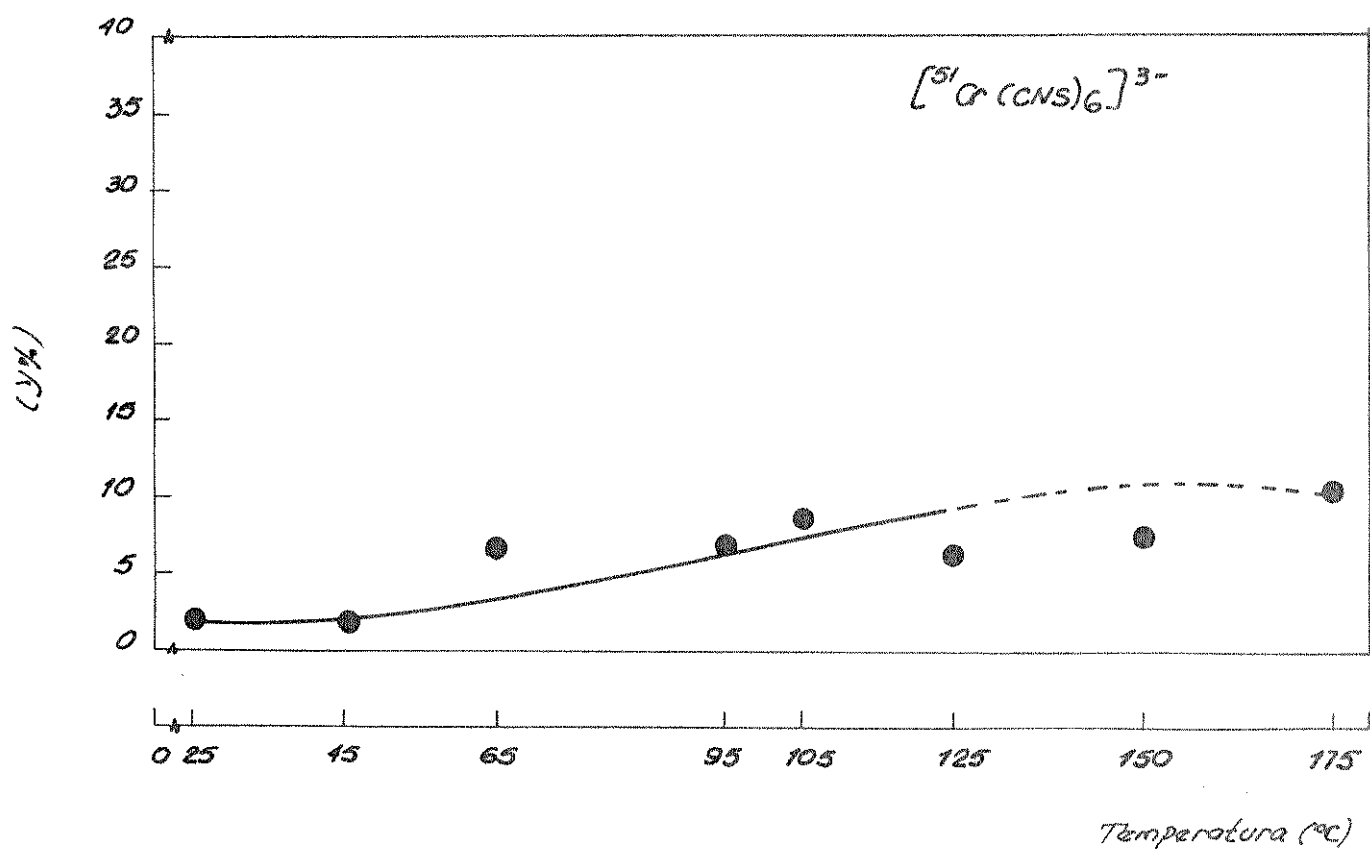
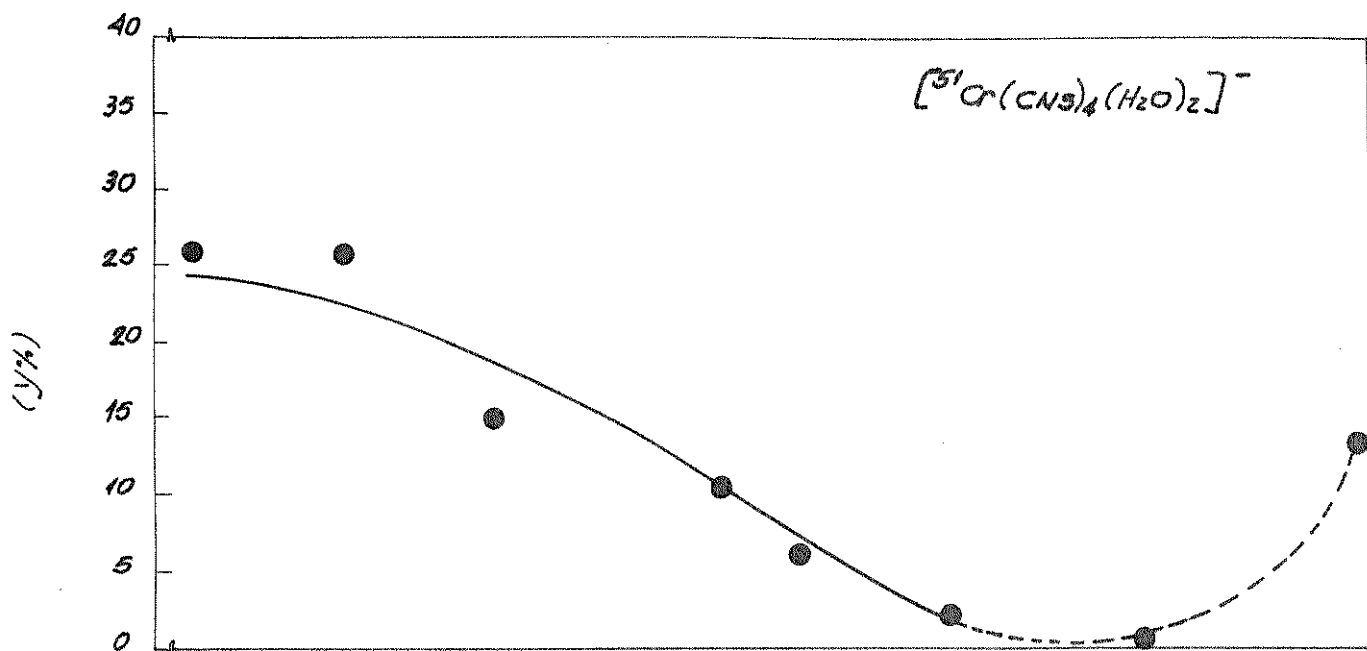


Fig. III.17. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 0°C / Δ 1h / x

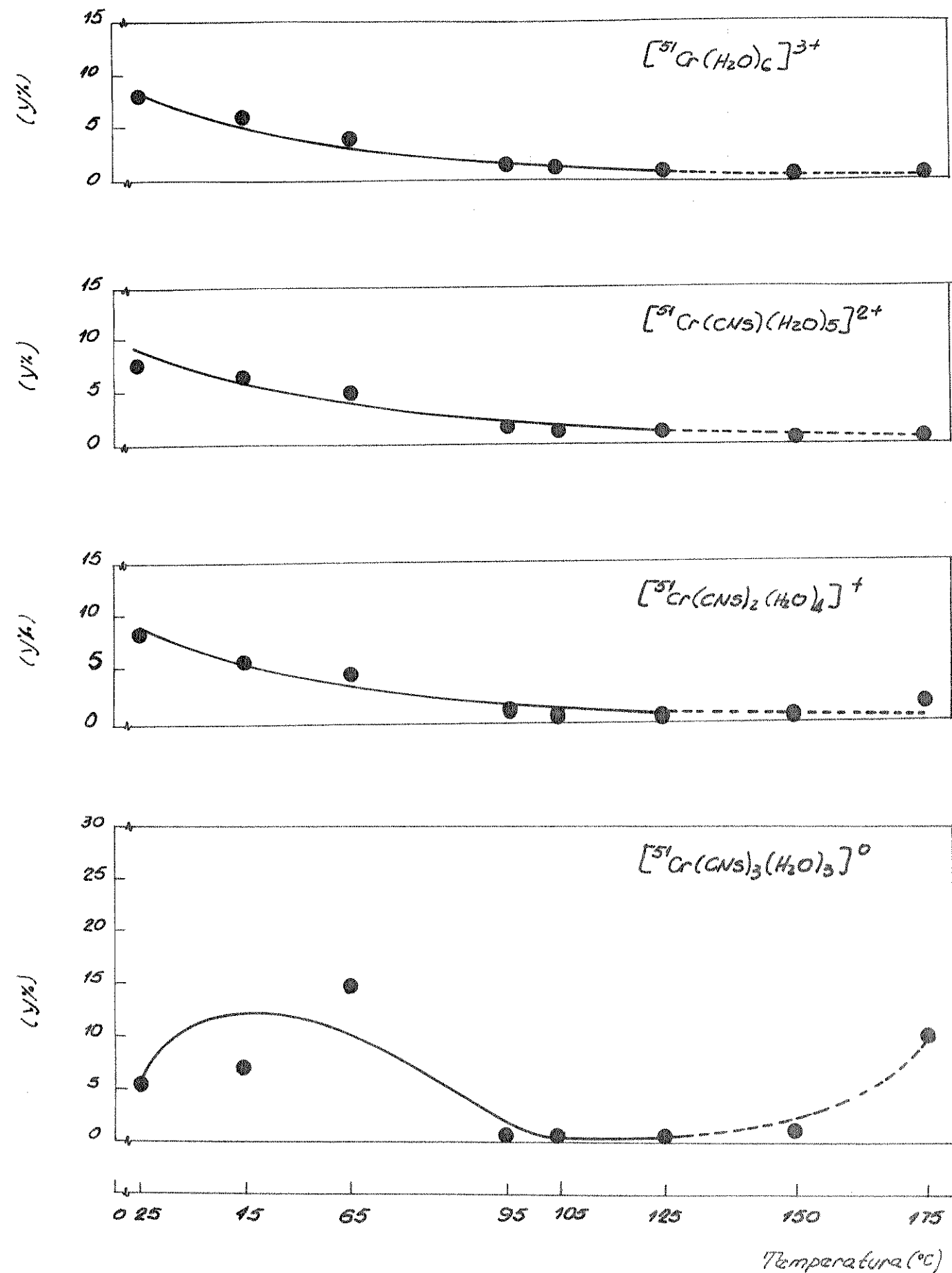


Fig. III.19. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $K_2Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$
DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{0,1MR}{0^\circ C} \frac{1h}{\Delta} \frac{1}{x}$

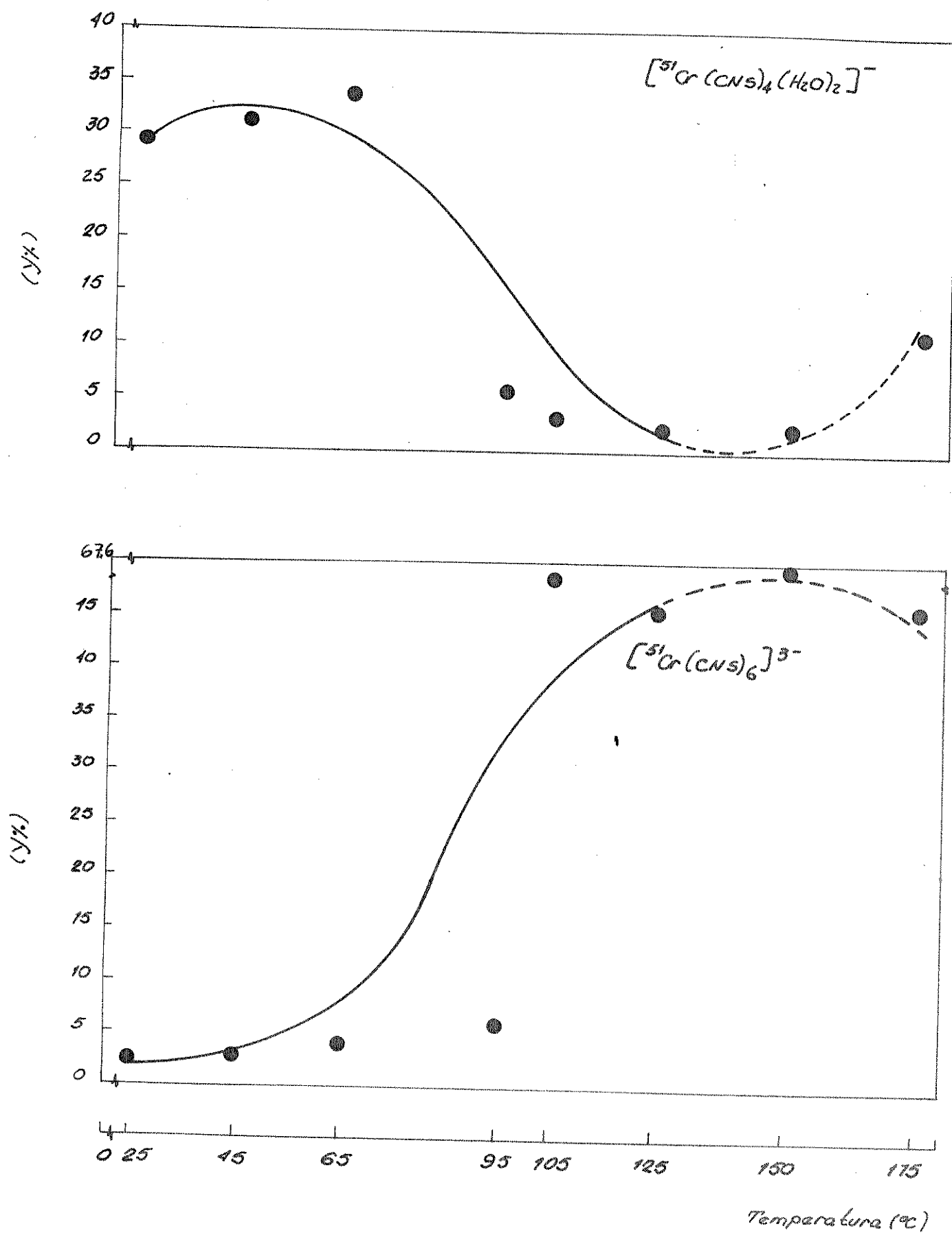


Fig. III.20. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop/} \gamma}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{0,1\text{MR}}{1\text{h}}$ $\frac{1}{\Delta}$ $\frac{1}{x}$

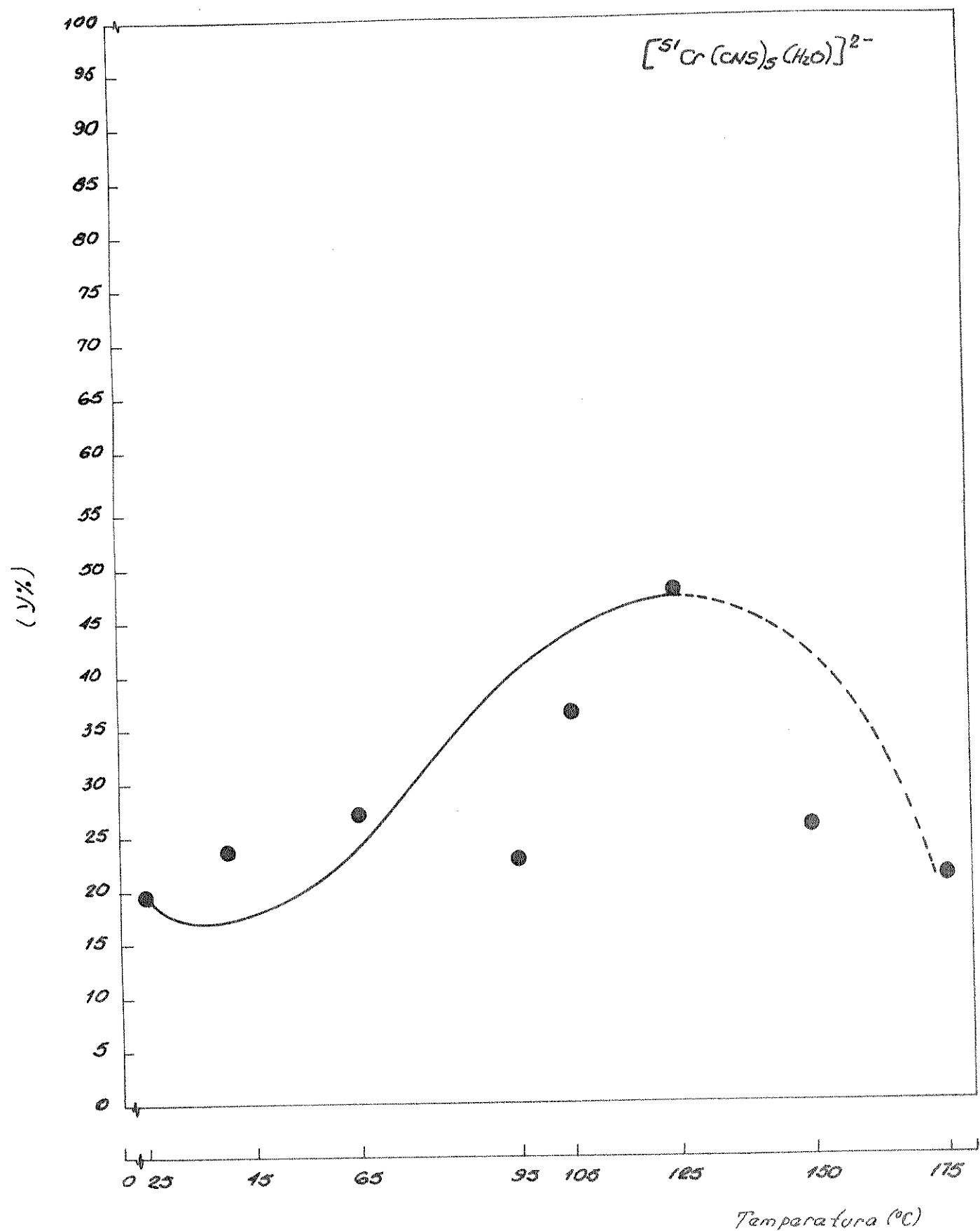


Fig. III.21. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ $\frac{0,1\text{MR}}{0^\circ\text{C}}$ / $\frac{1\text{h}}{\Delta}$ / $\frac{x}{\cdot}$

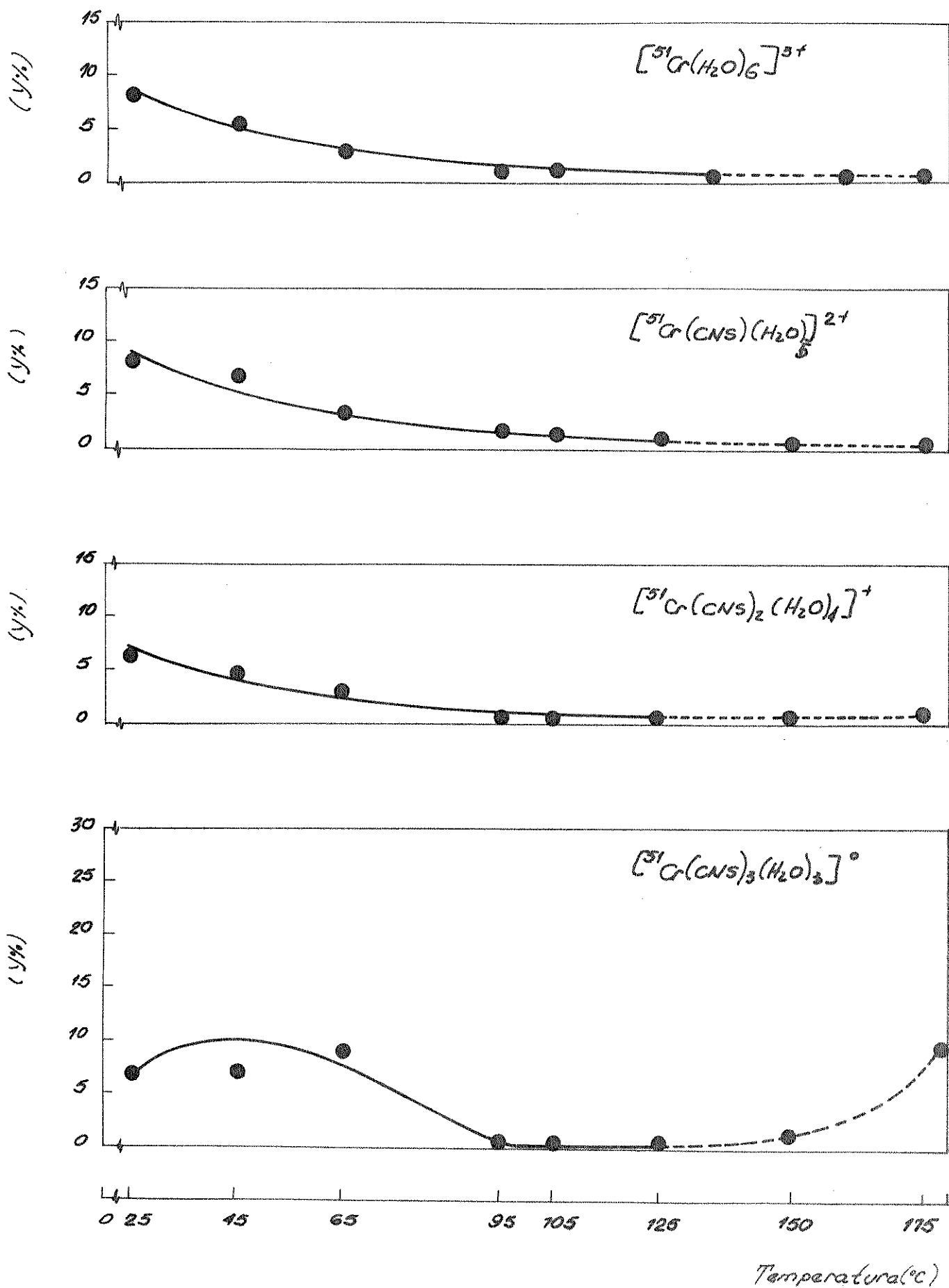


Fig. III.22. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO. RENDIMENTO DAS ESPÉCIES (Y%). dop/ γ 0,7 / Δ 1h / Δ 0°C x /.

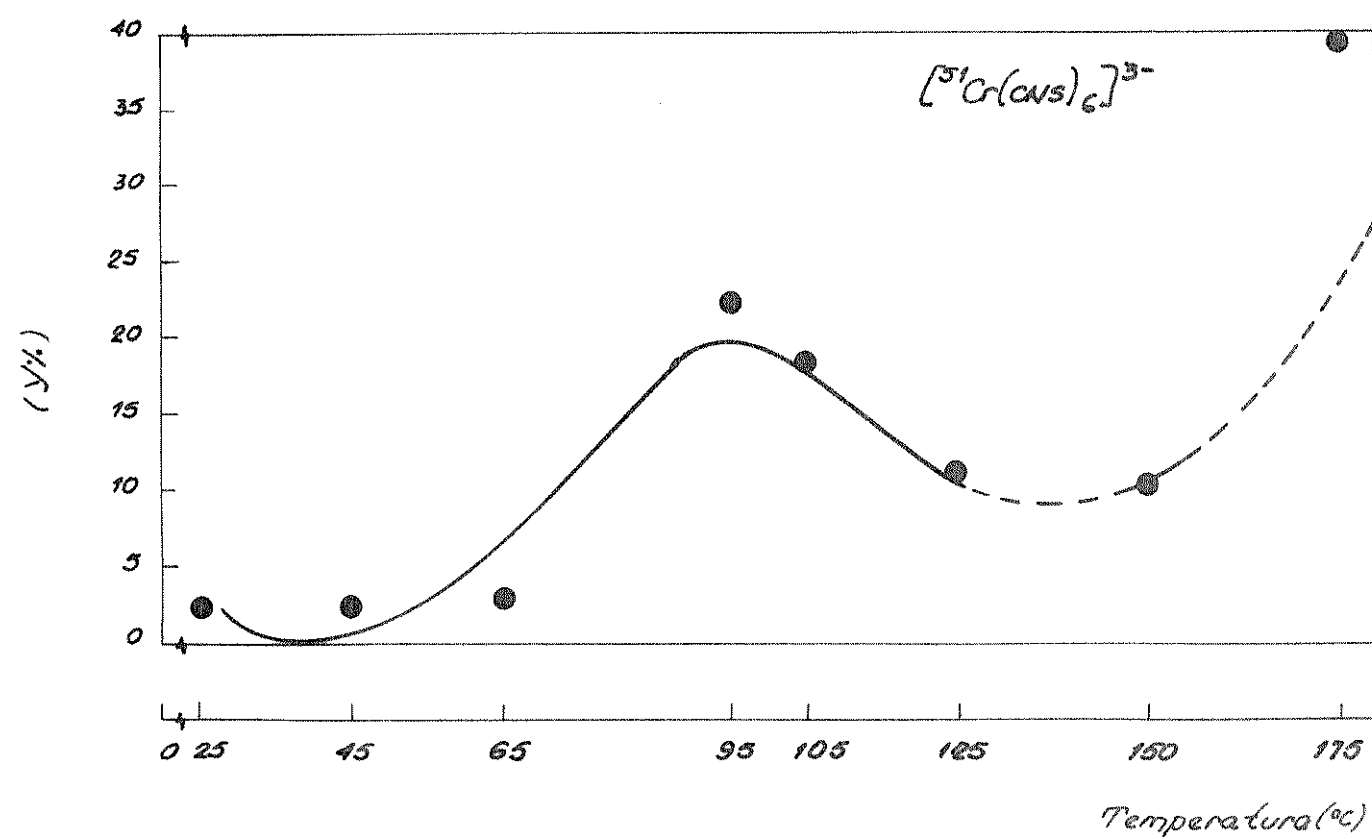
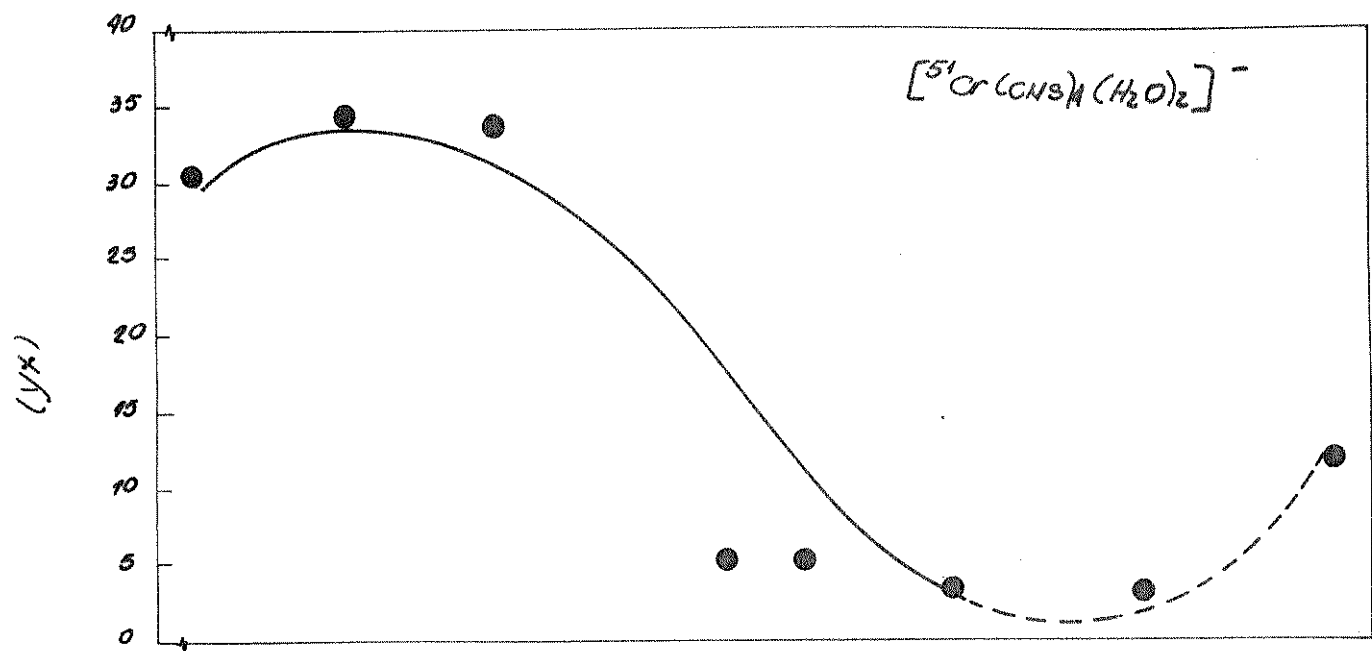


Fig. III.23. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO DAS ESPÉCIES(Y%). dop/ γ 0,7MR³ 1h / Δ /.
 0°C x

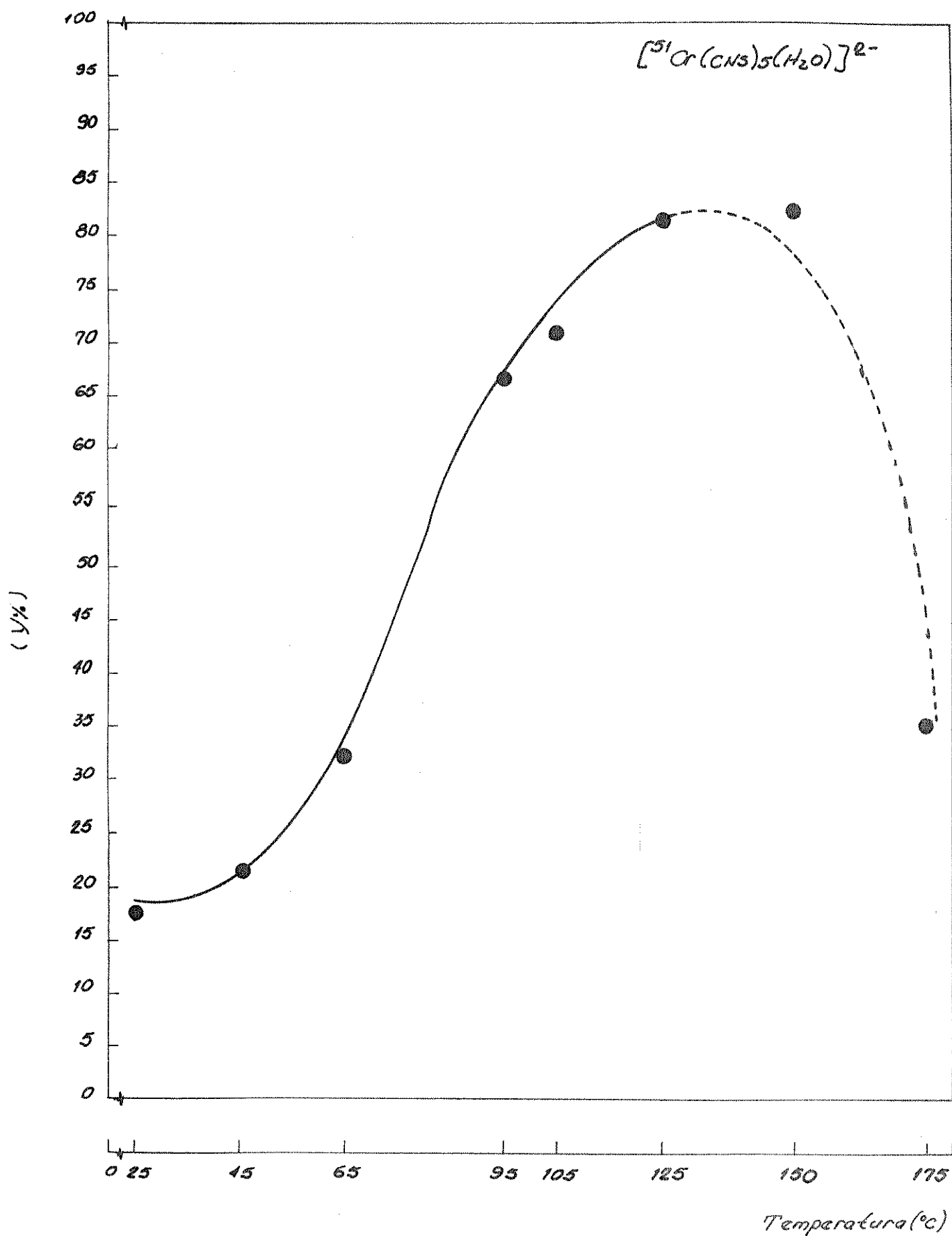


Fig. III.24. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO, RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ $0,7 \text{ MR}^3 \text{ 1h}$ / Δ / $^\circ\text{C}$ x

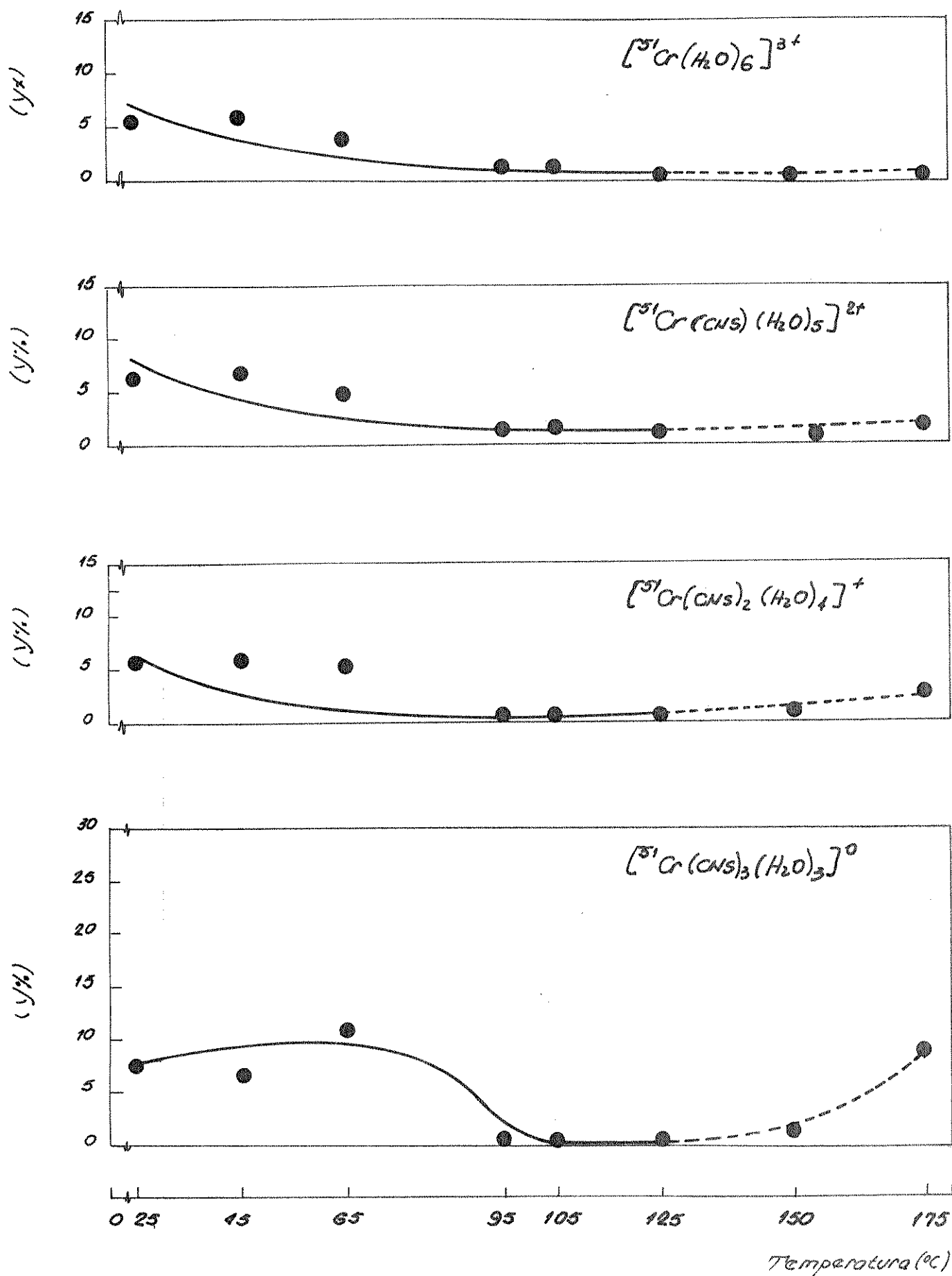


Fig. III.25. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 1,5MR 1h / Δ / .
 0°C x

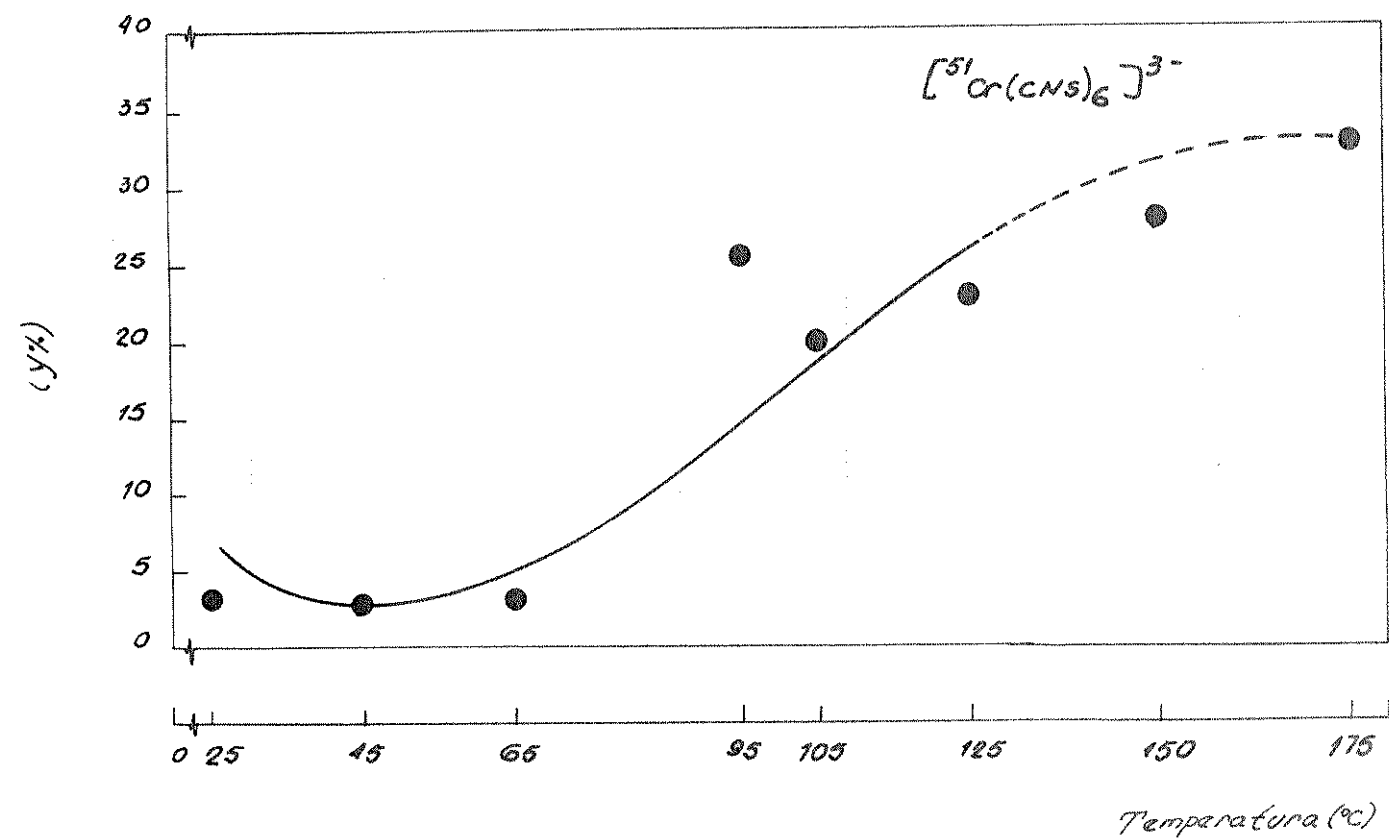
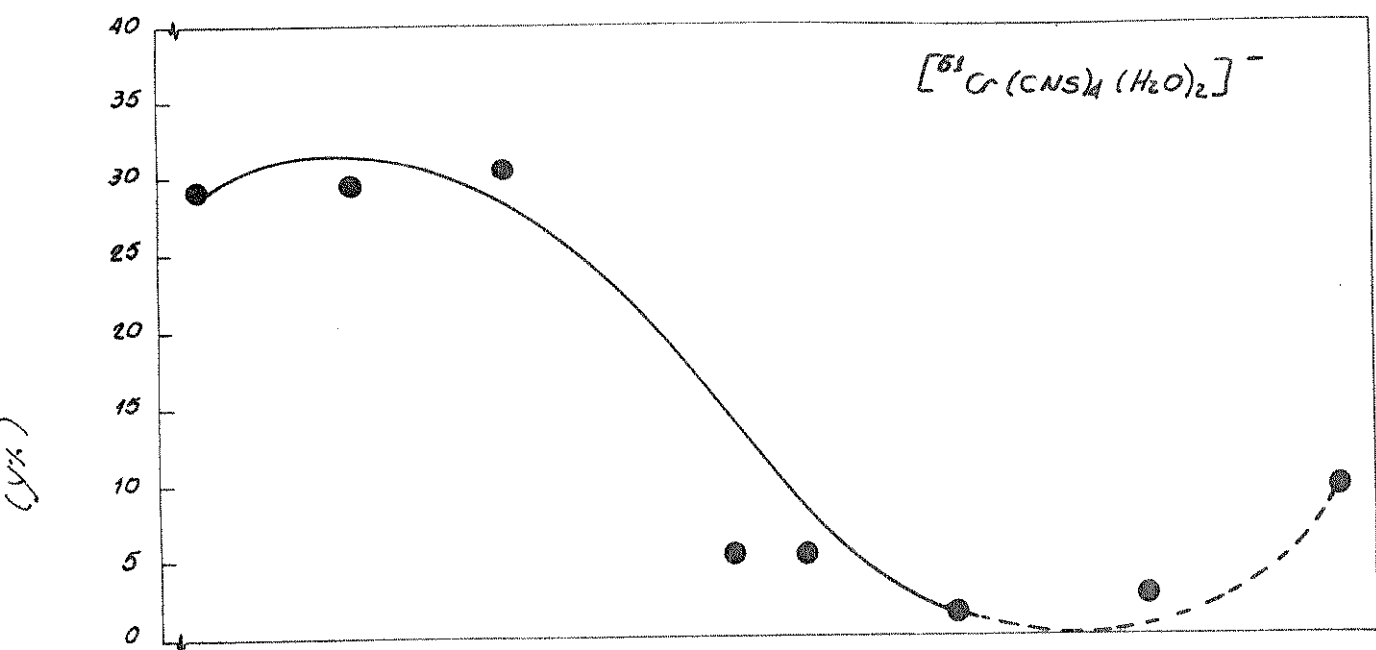


Fig. III,26. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 1,5MR 3 1h / Δ / .
 0°C x

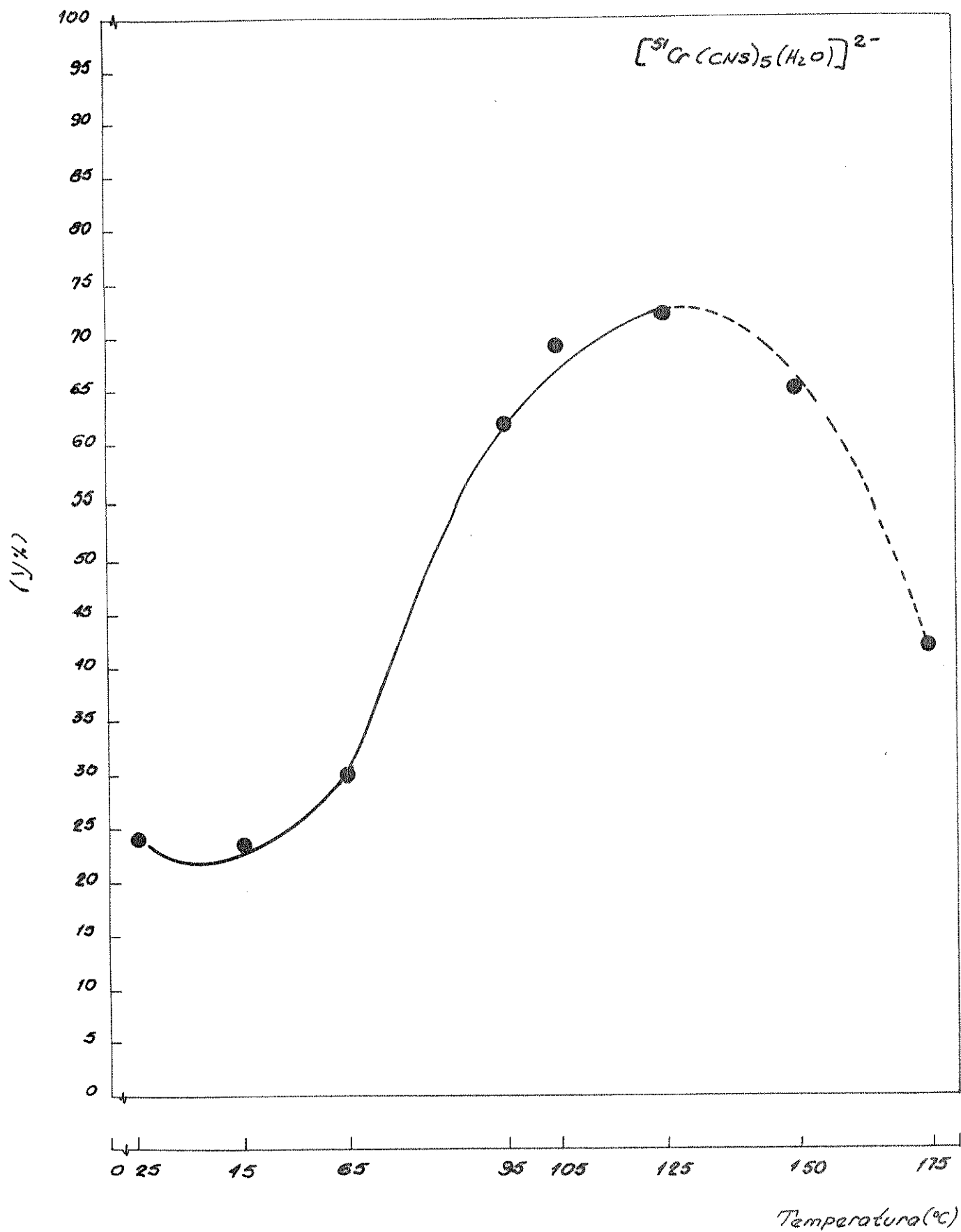


Fig. III.27, CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO, RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 1,5MR 1h / Δ /
 0°C x

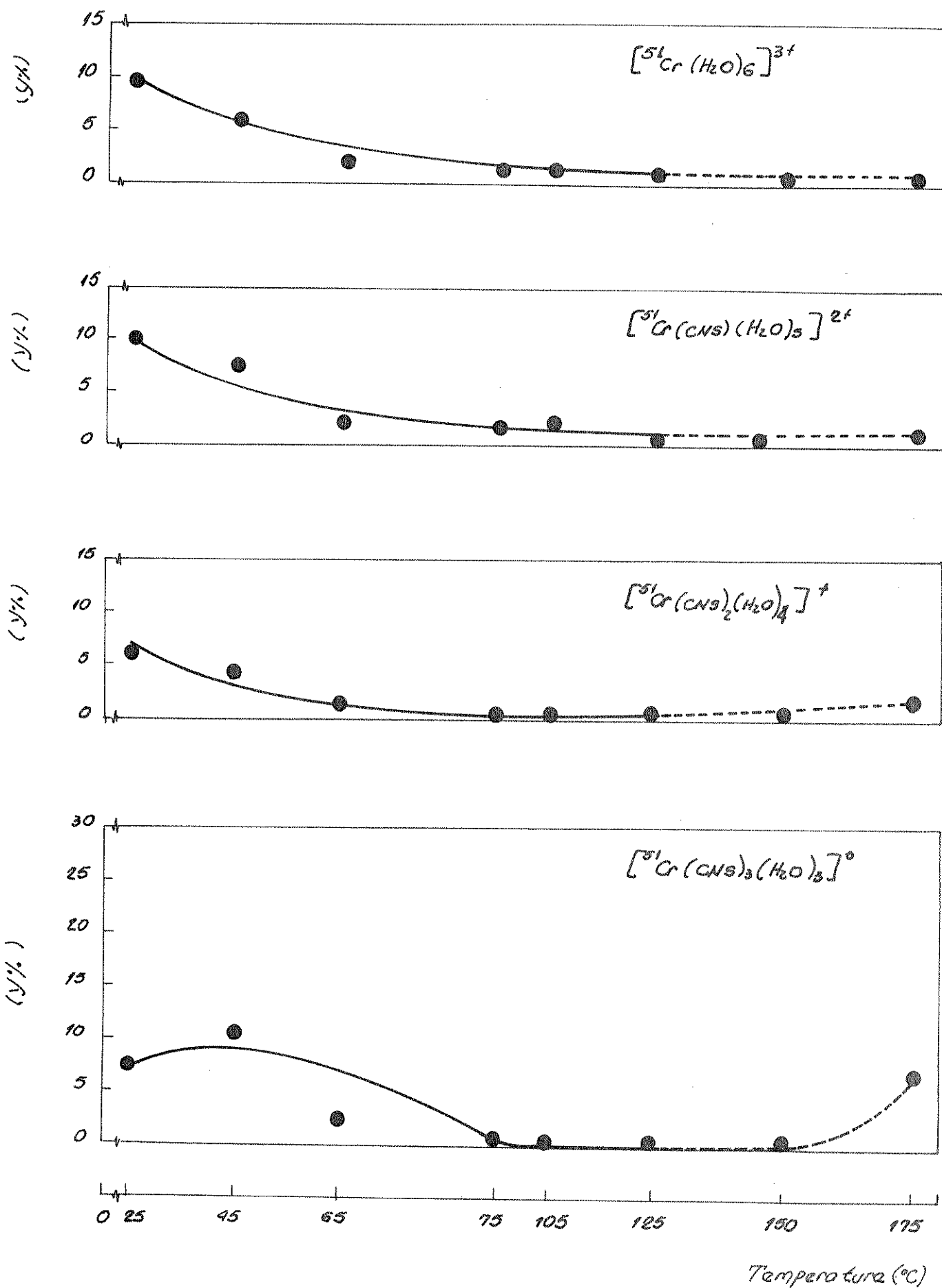


Fig. III.28. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 3,0MR 3h / Δ /
 0°C x

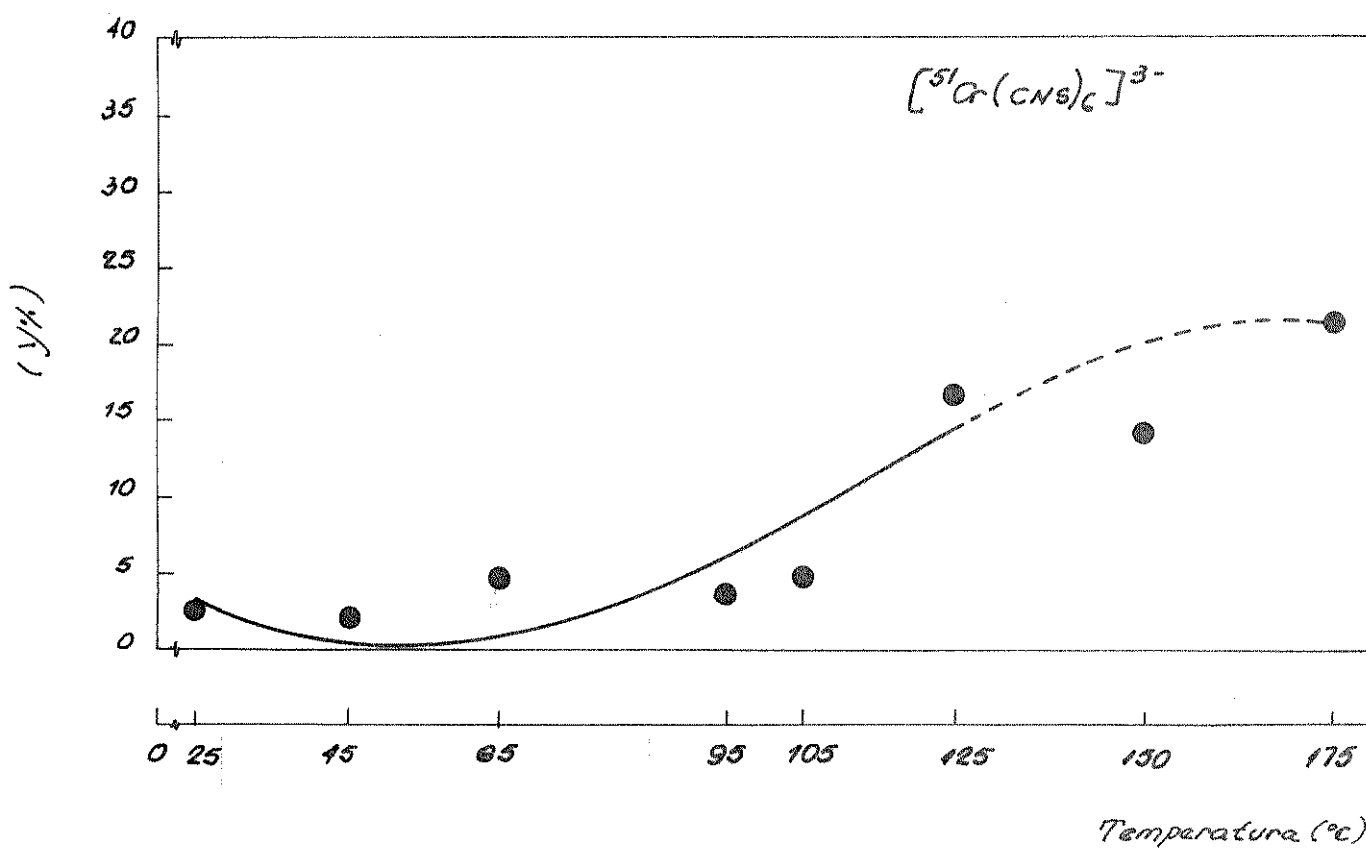
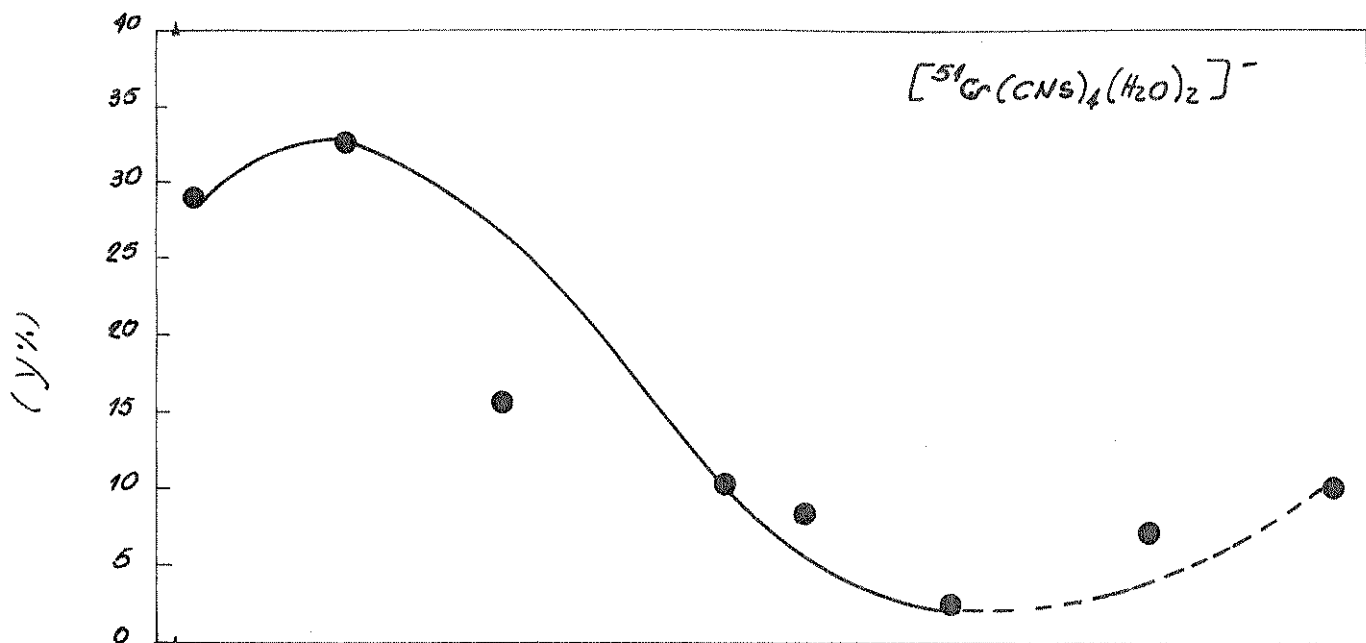


Fig. III.29. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}/\gamma}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{3,0\text{MR}}{3}$ $\frac{1\text{h}}{\Delta}$ $\frac{1}{x}$ $\frac{1}{/}$

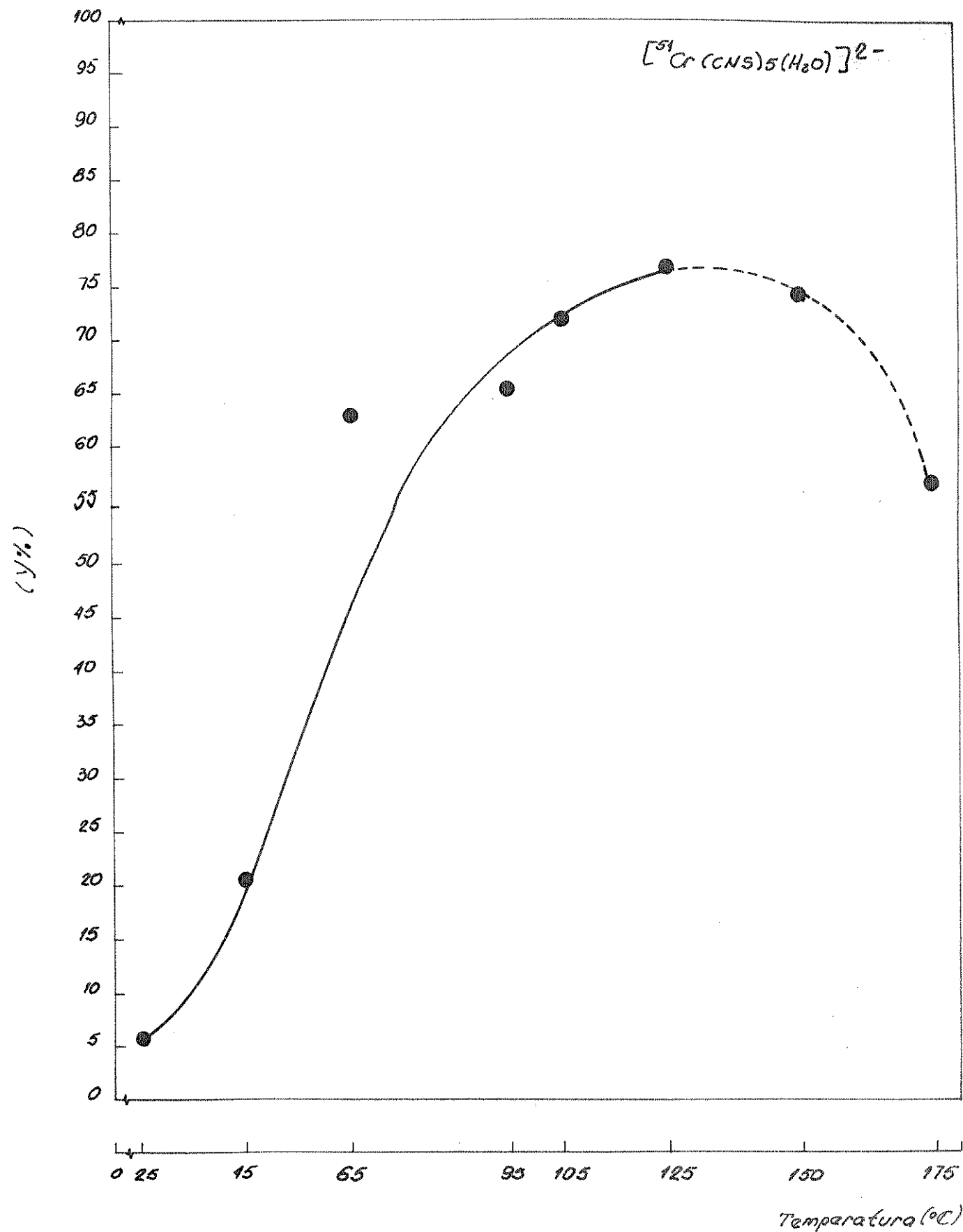


Fig. III.30. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}/\gamma}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{3,0\text{MR}}{3}$ $\frac{1\text{h}}{\Delta}$ $\frac{1}{x}$ /.

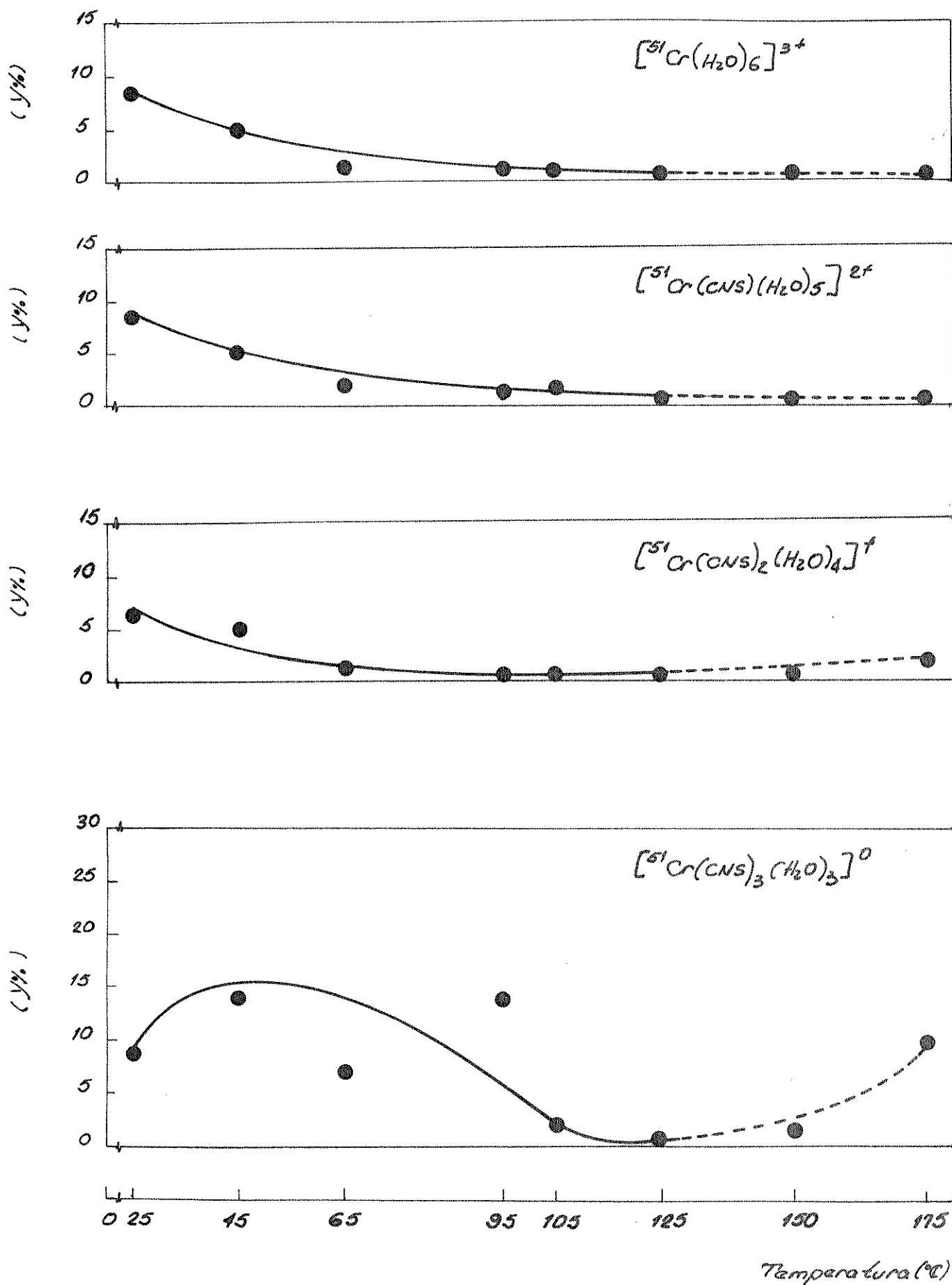


Fig.III.31. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES, $\frac{5,0MR}{0^\circ C} \times \frac{3}{1h} \times \frac{1}{\Delta} \times \frac{1}{x}$.

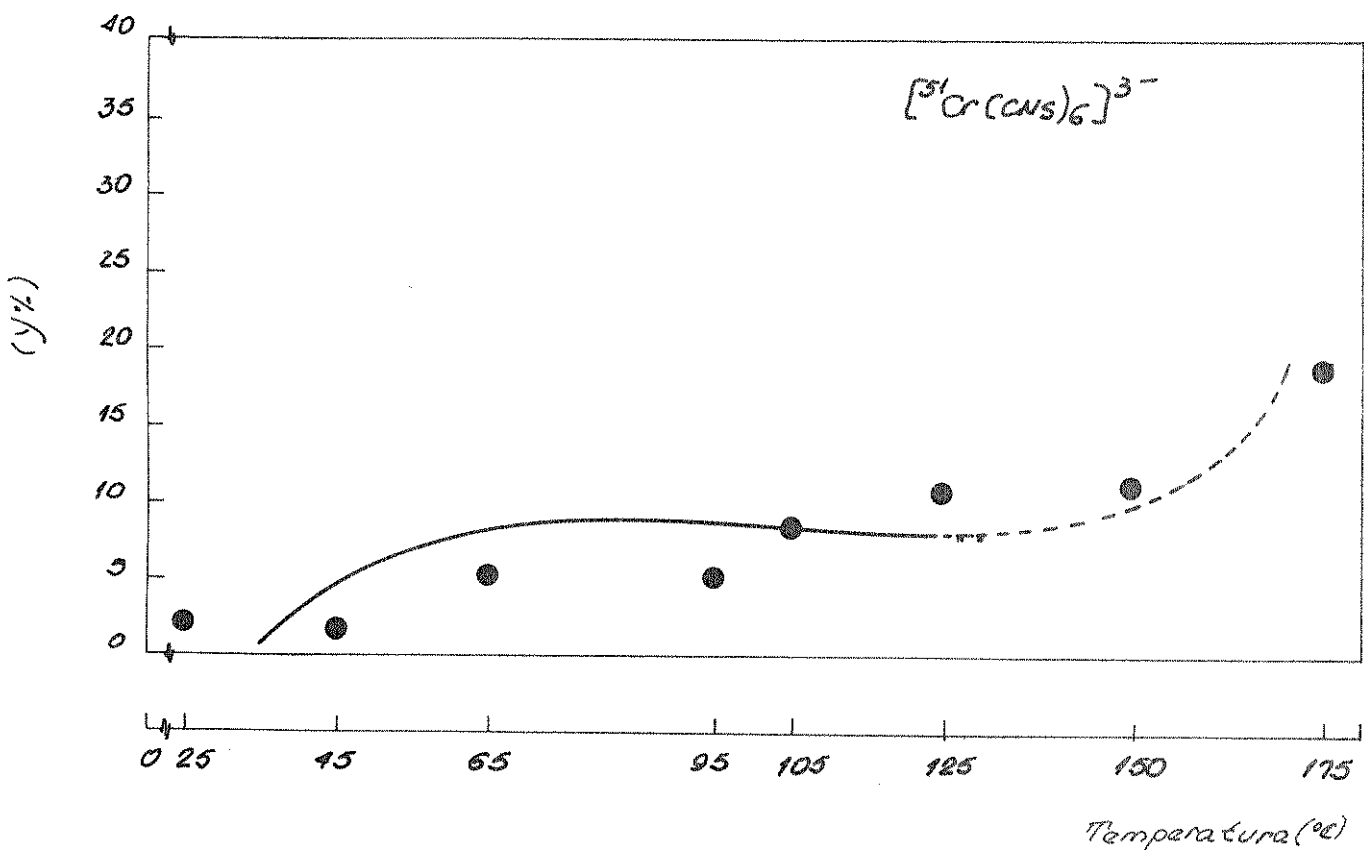
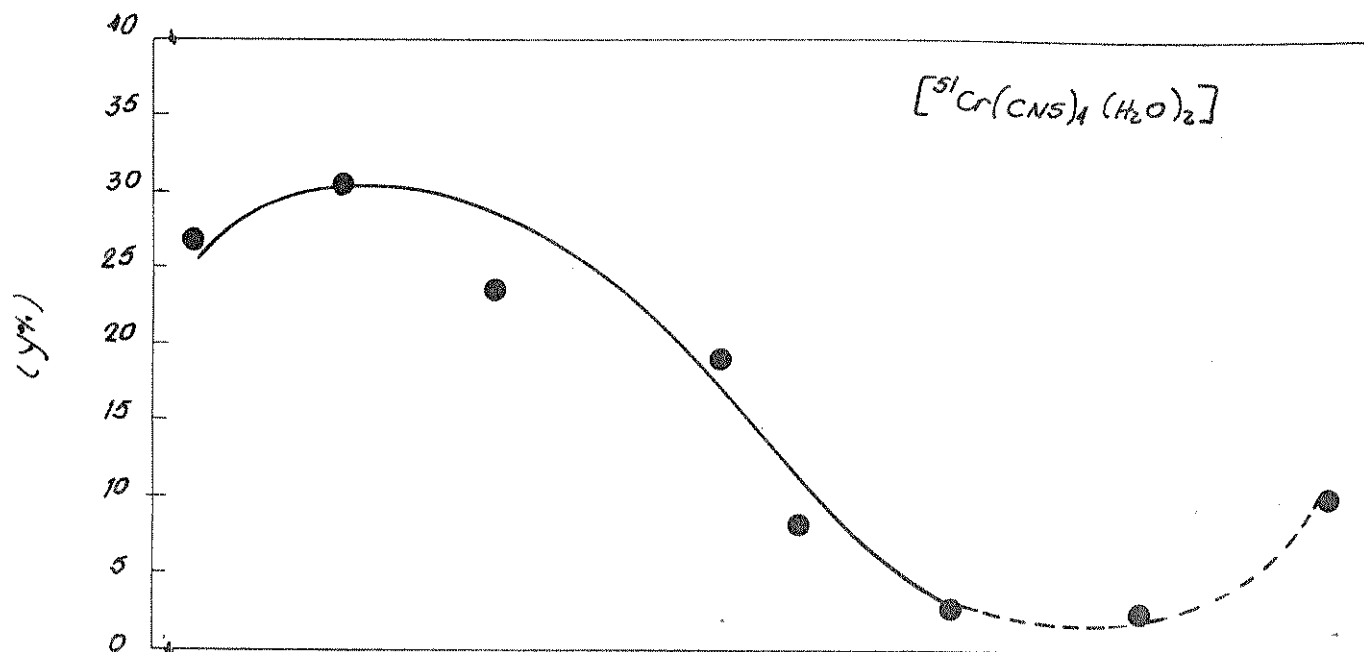


Fig.III.32. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 5,0MR 1h / Δ / °C x

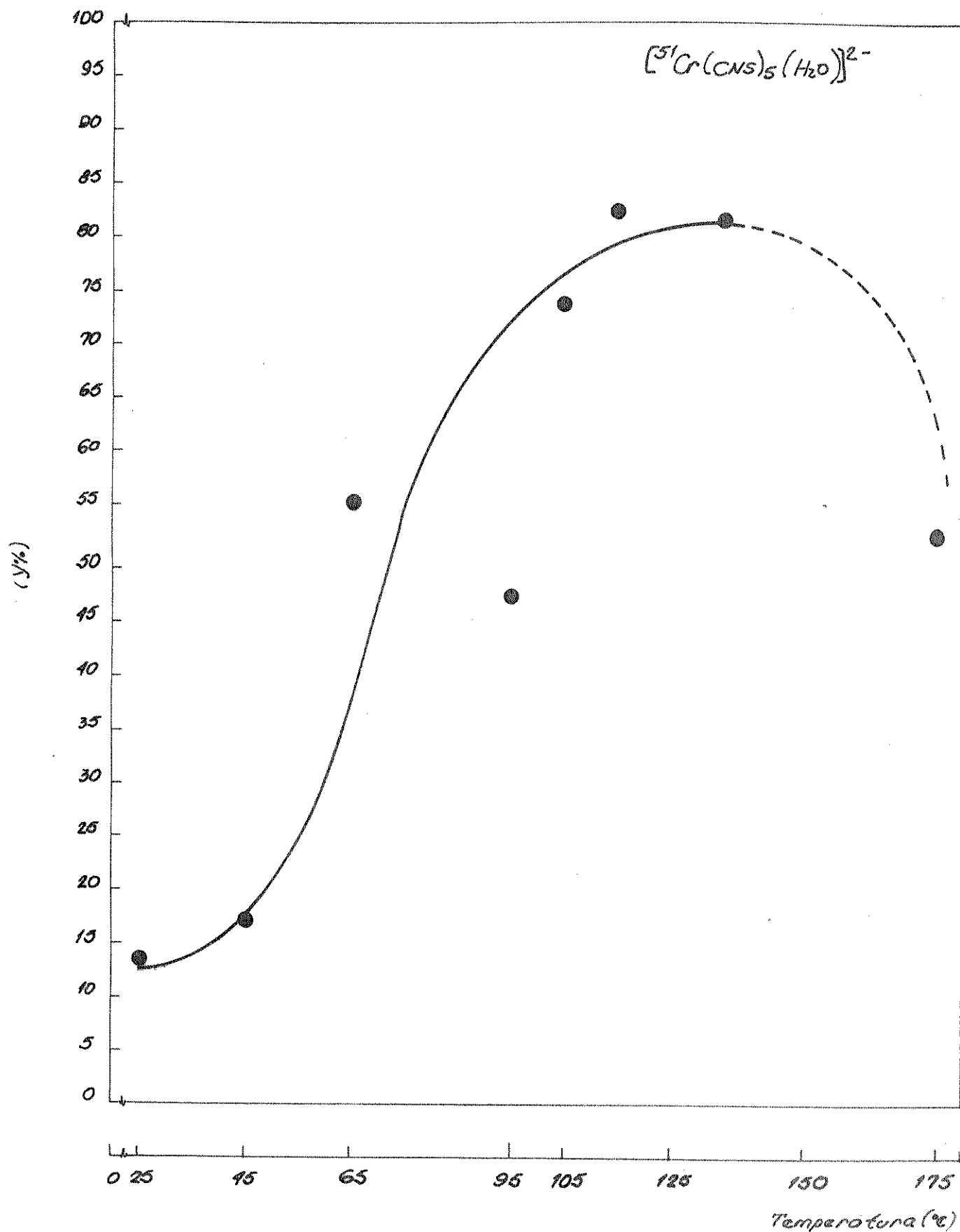


Fig.III.33. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. dop/γ $\frac{5,0\text{MR}^3}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{1\text{h}}{\Delta}$ $\frac{x}{/}$

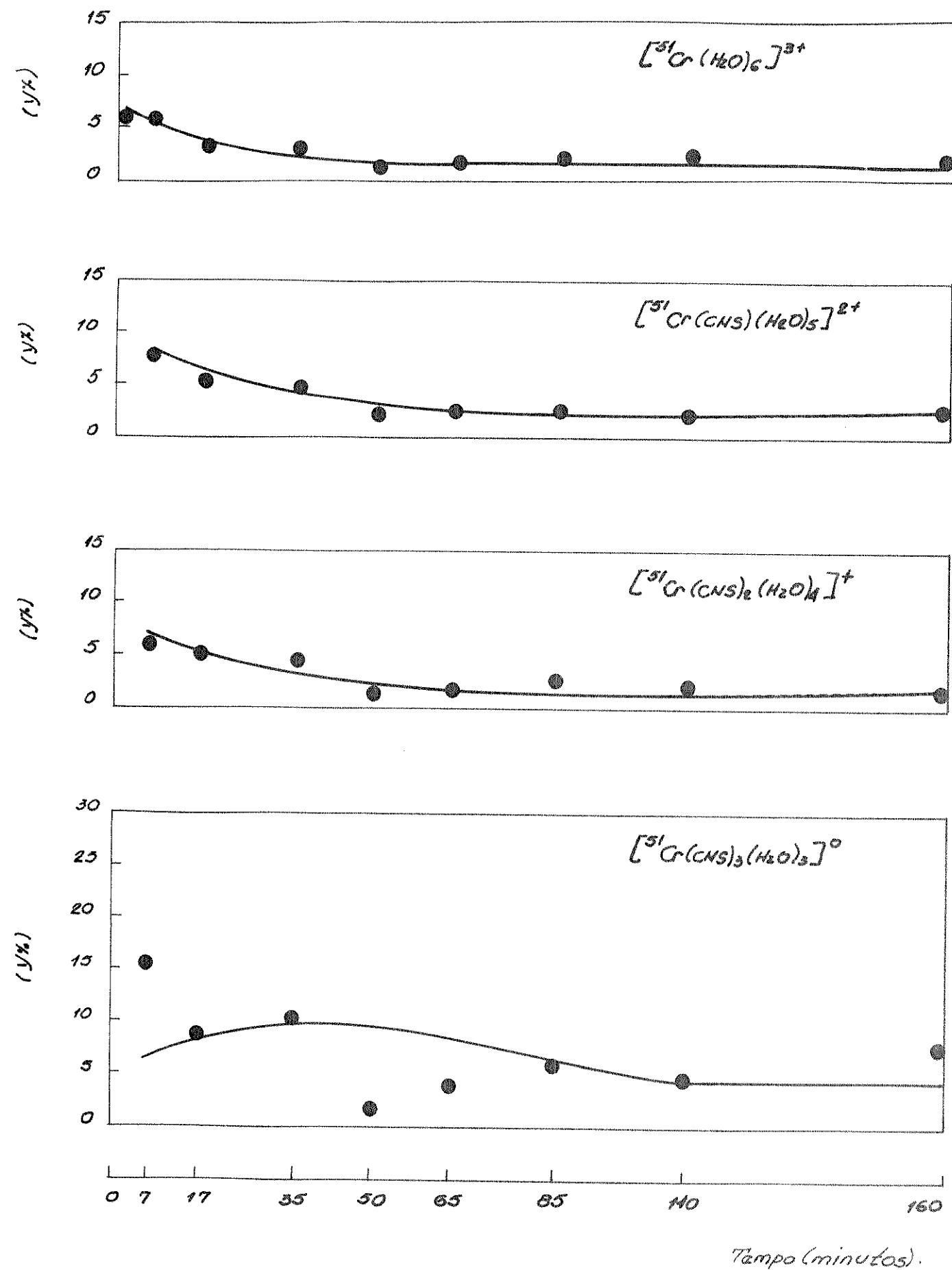


Fig.III.34. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ Δ $\frac{x}{80^\circ C}$ /.

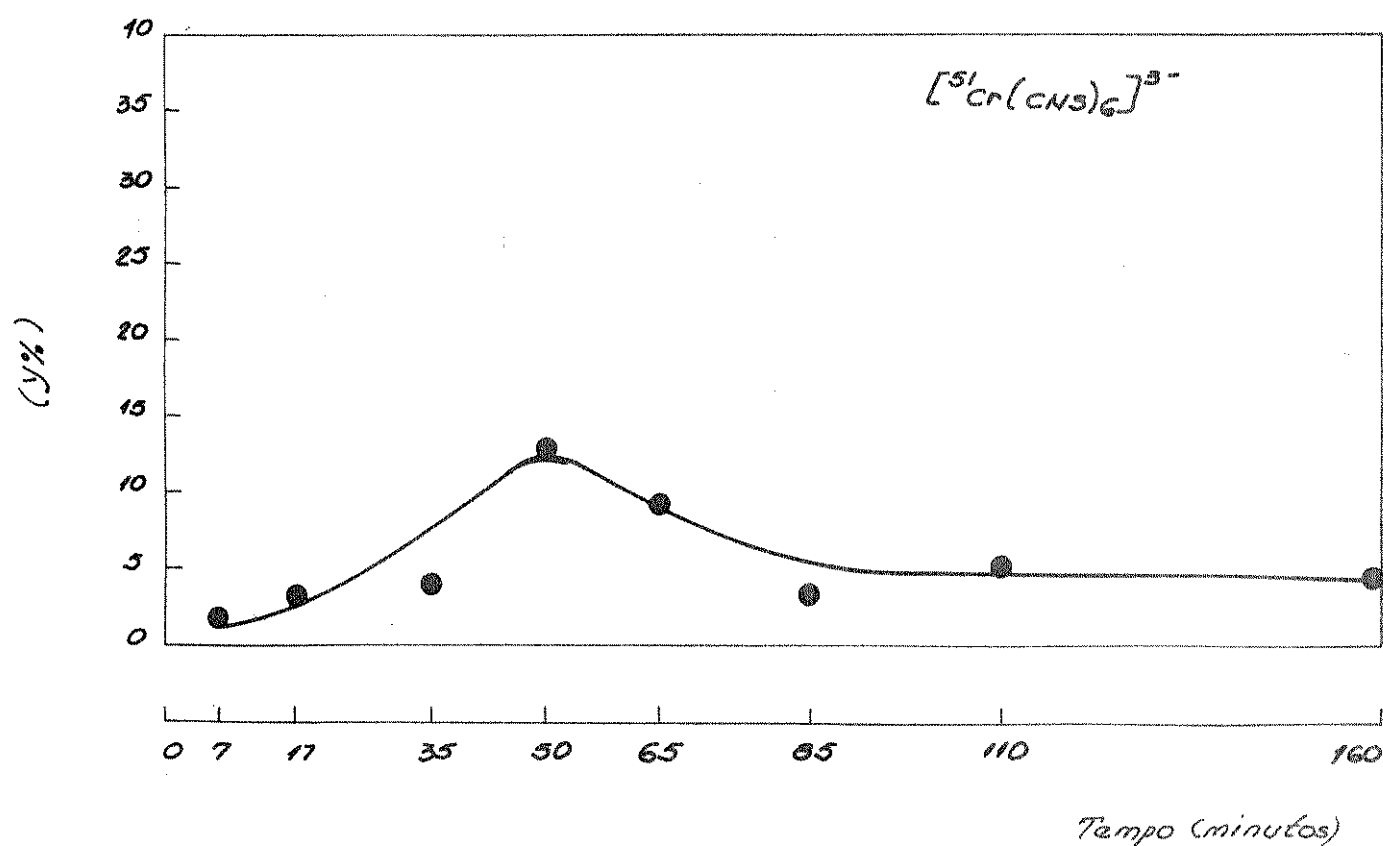
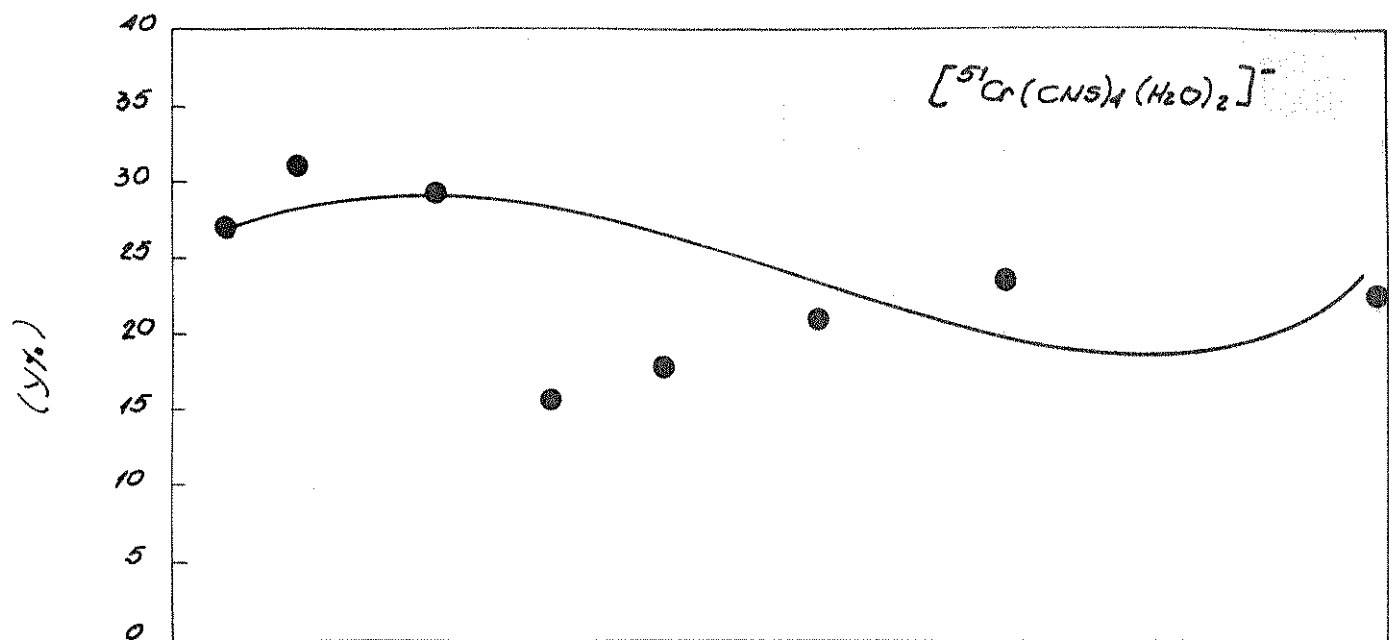


Fig. III.35. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ 80°C /.

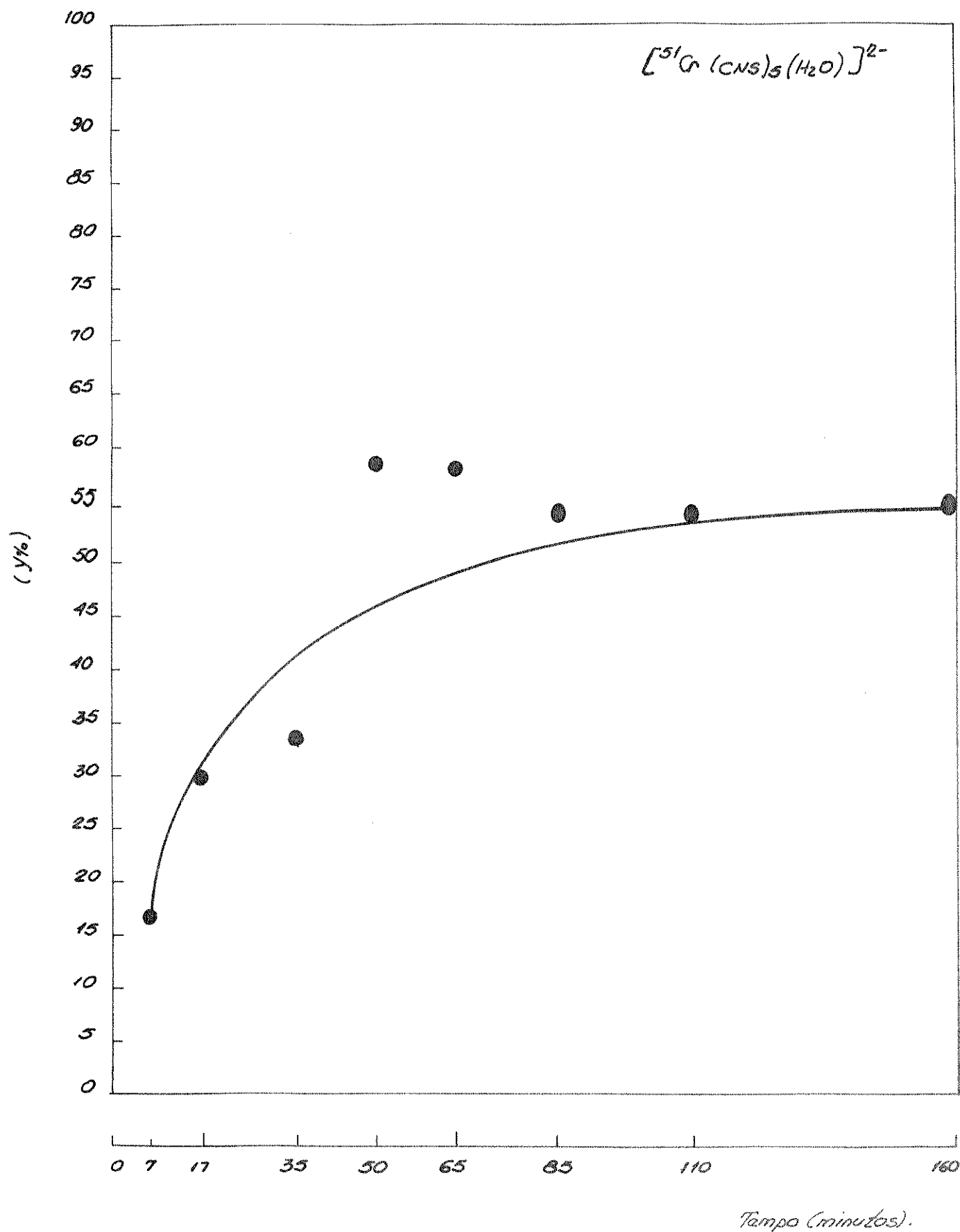


Fig. III.36. EFEITOS TÉRMICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}}{\gamma} \times \frac{1}{80^\circ\text{C}}$

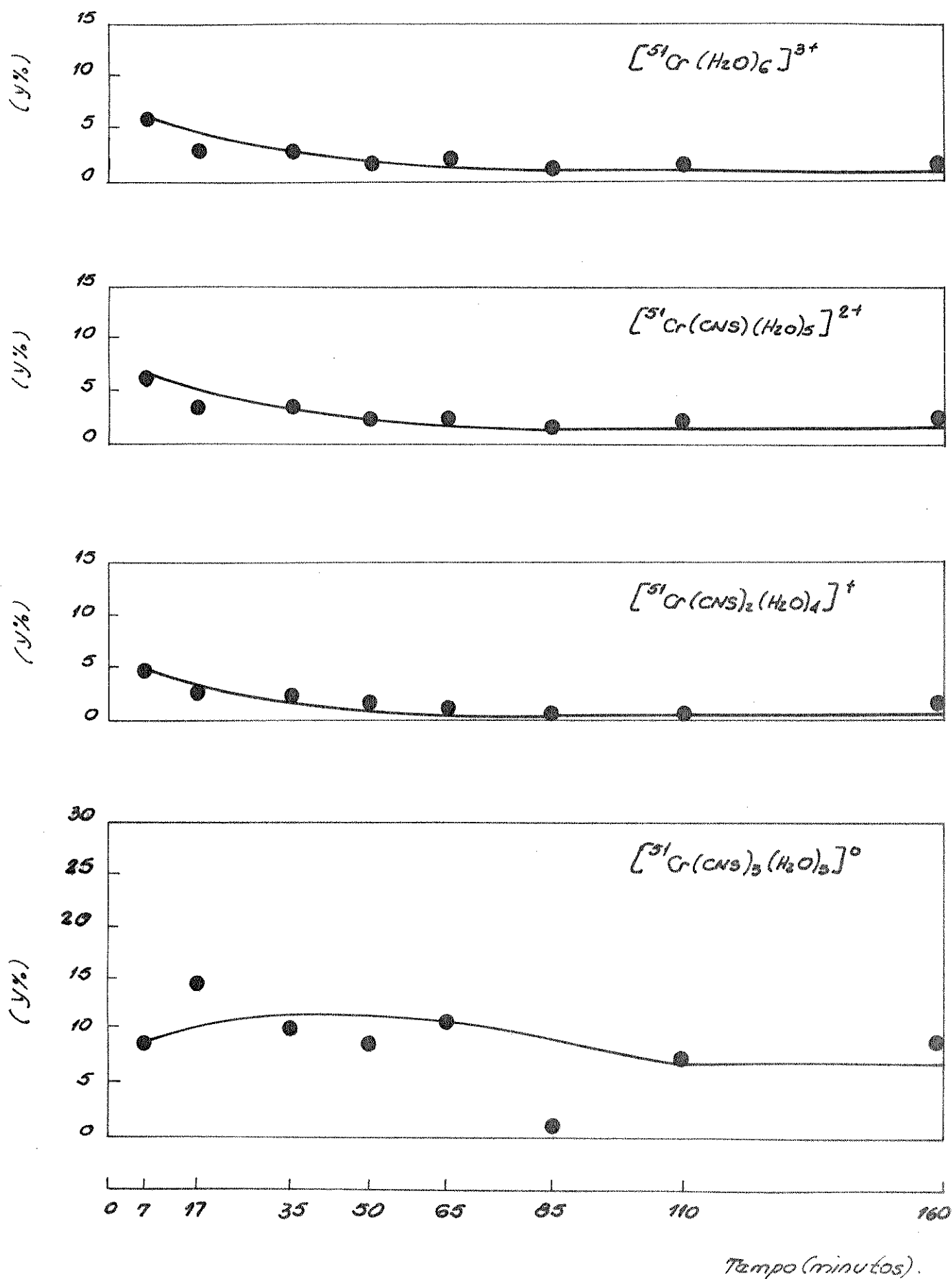


Fig. III.37. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $K_2Cr_2O_7$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/γ $\frac{0,1}{0^\circ C} \times \frac{3}{80^\circ C}$ / Δ /.

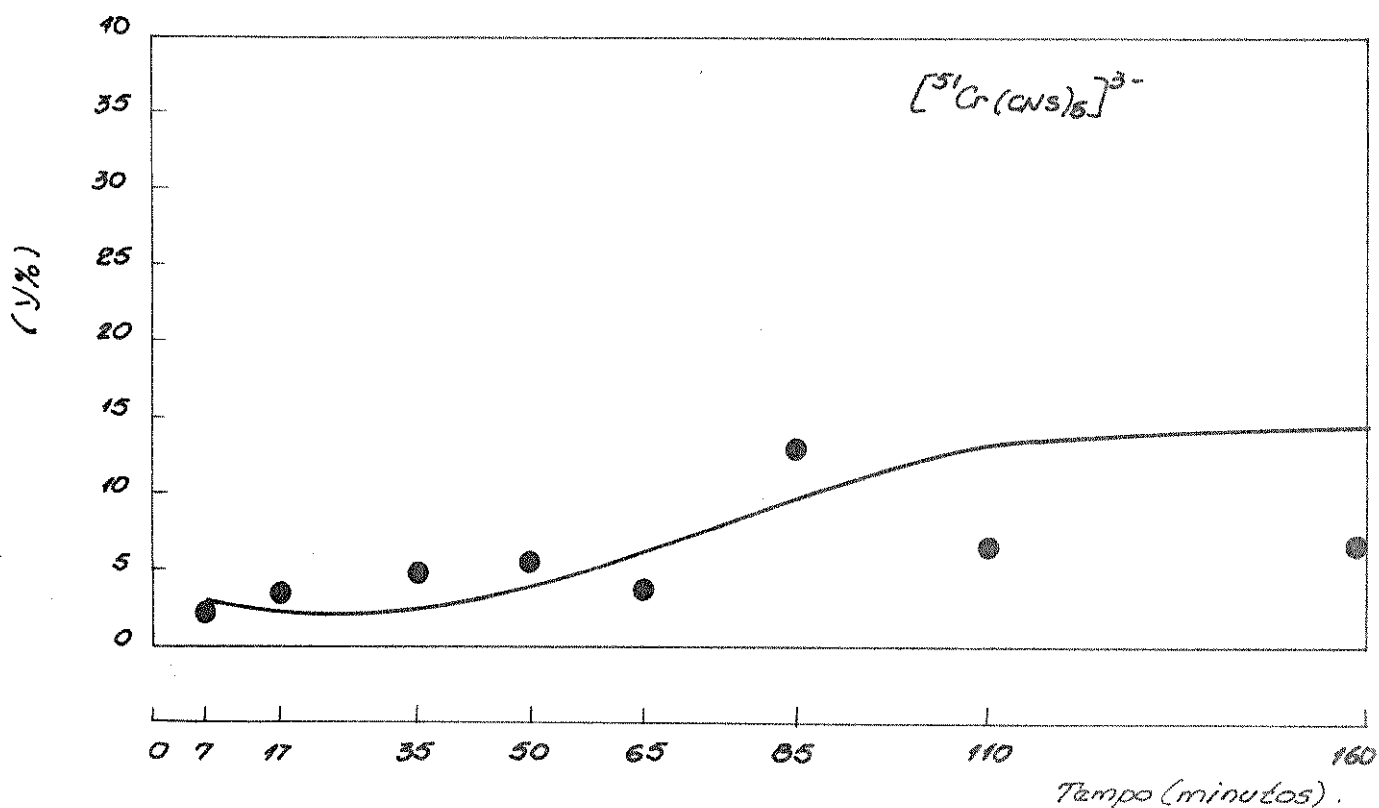
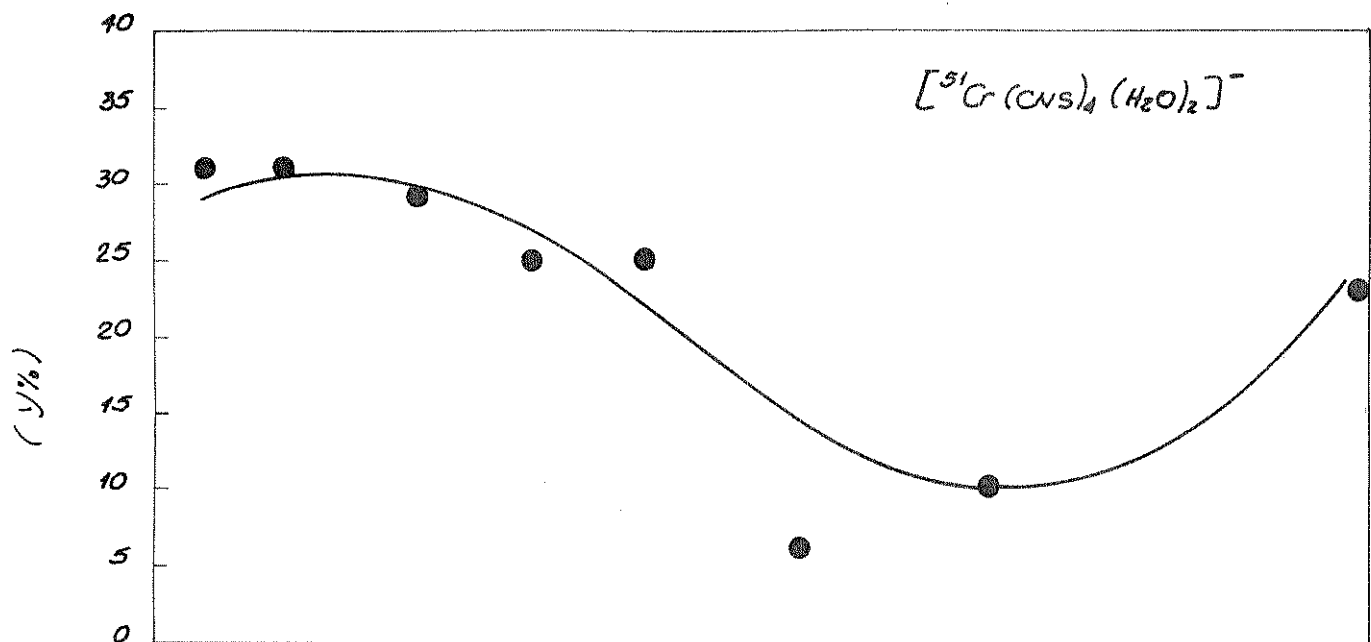


Fig. III.38. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}}{\gamma} \times \frac{0,1}{0^\circ\text{C}} \frac{x}{\Delta} \frac{80^\circ\text{C}}{/}$

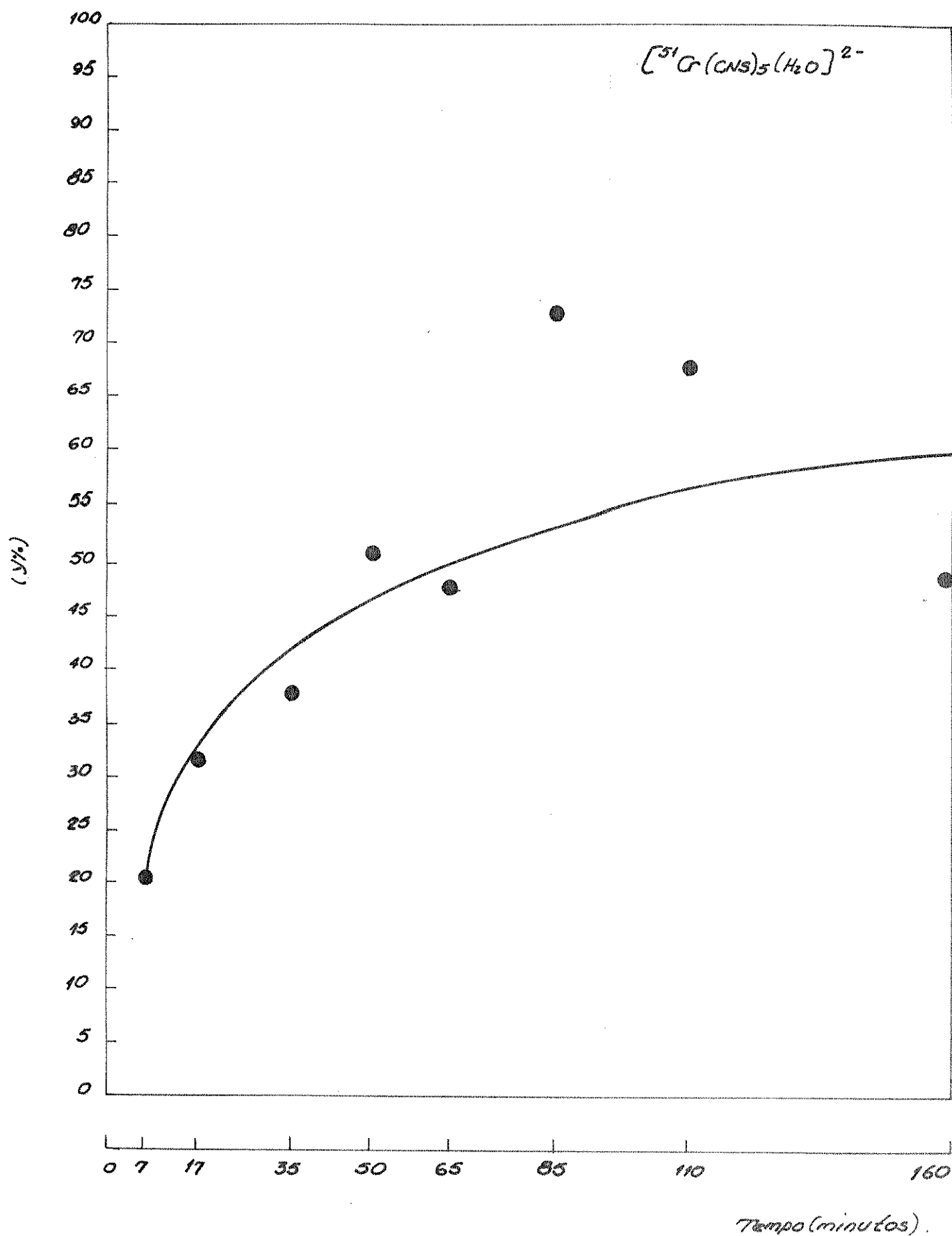


Fig. III.39. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ $\frac{0,1}{0^\circ\text{C}}$ x $\frac{\Delta}{80^\circ\text{C}}$ /.

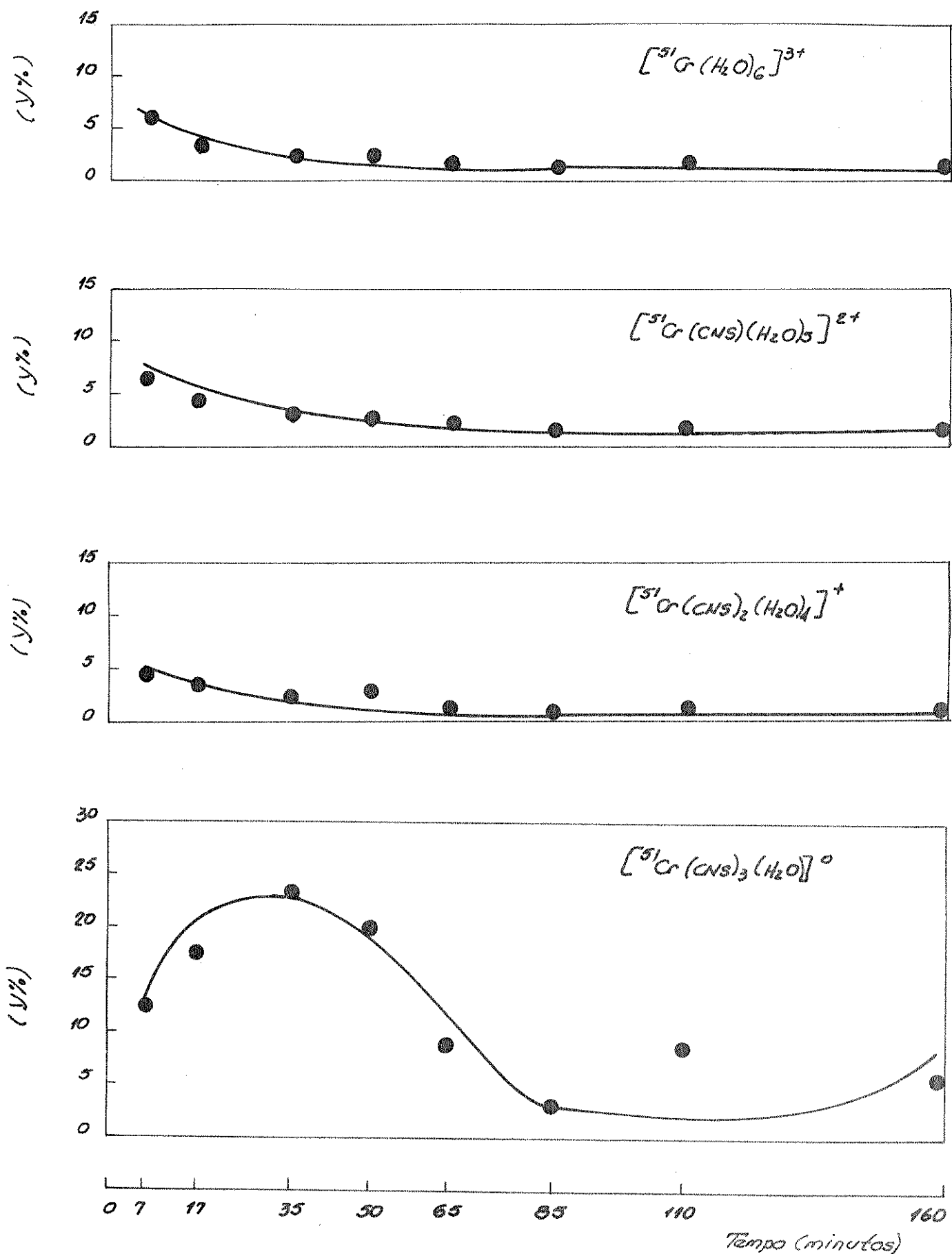


Fig. III.40. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}}{\gamma} \times \frac{\Delta}{\text{°C}}$ / $\frac{\text{°C}}{80^\circ\text{C}}$

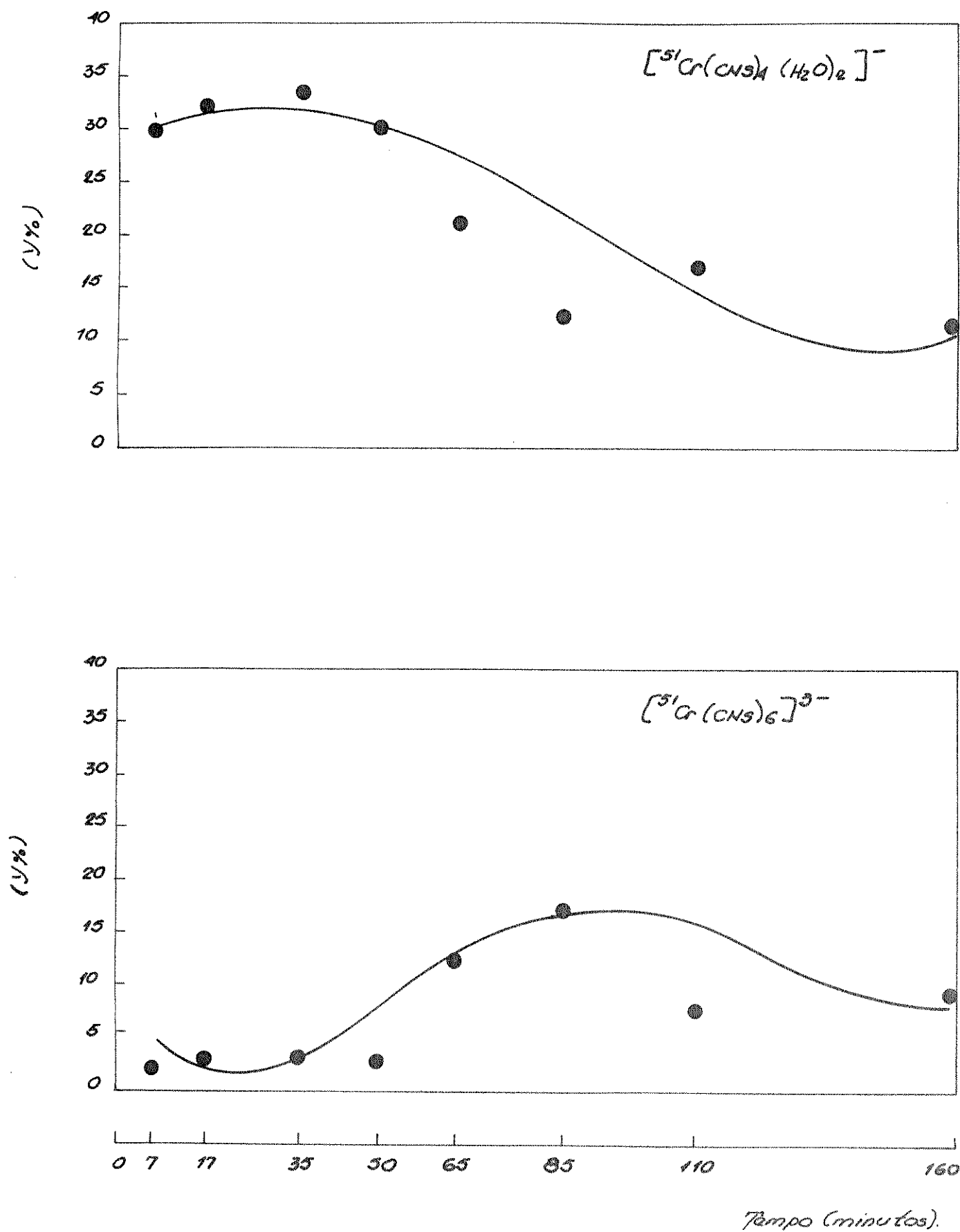


Fig. III.41. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop/ } \gamma}{0^\circ\text{C}}$ $\times \frac{\Delta}{80^\circ\text{C}}$ /.

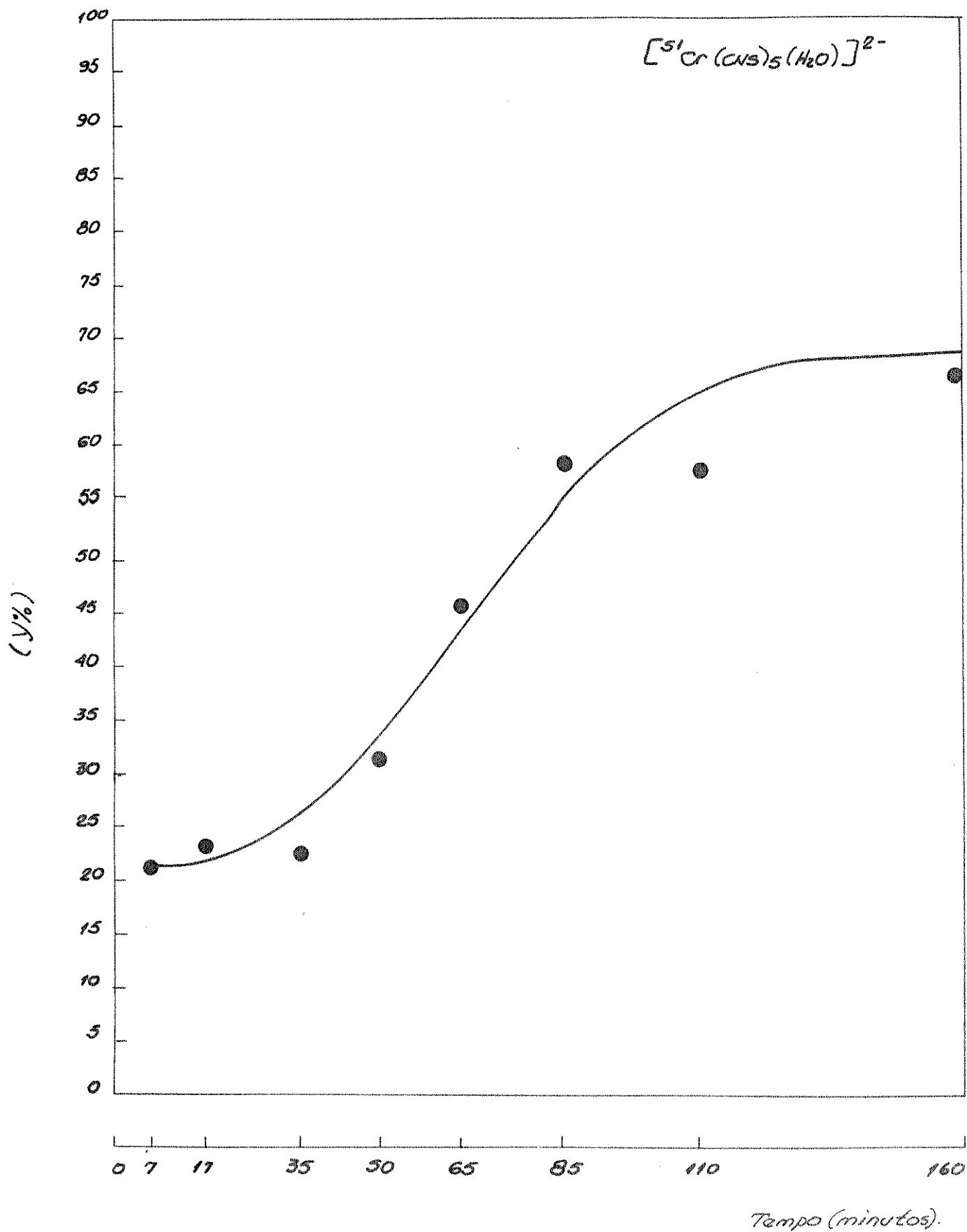


Fig. III.42. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES, dop/ γ $\frac{0,7}{0^\circ\text{C}}$ x $\frac{\Delta}{80^\circ\text{C}}$ /.

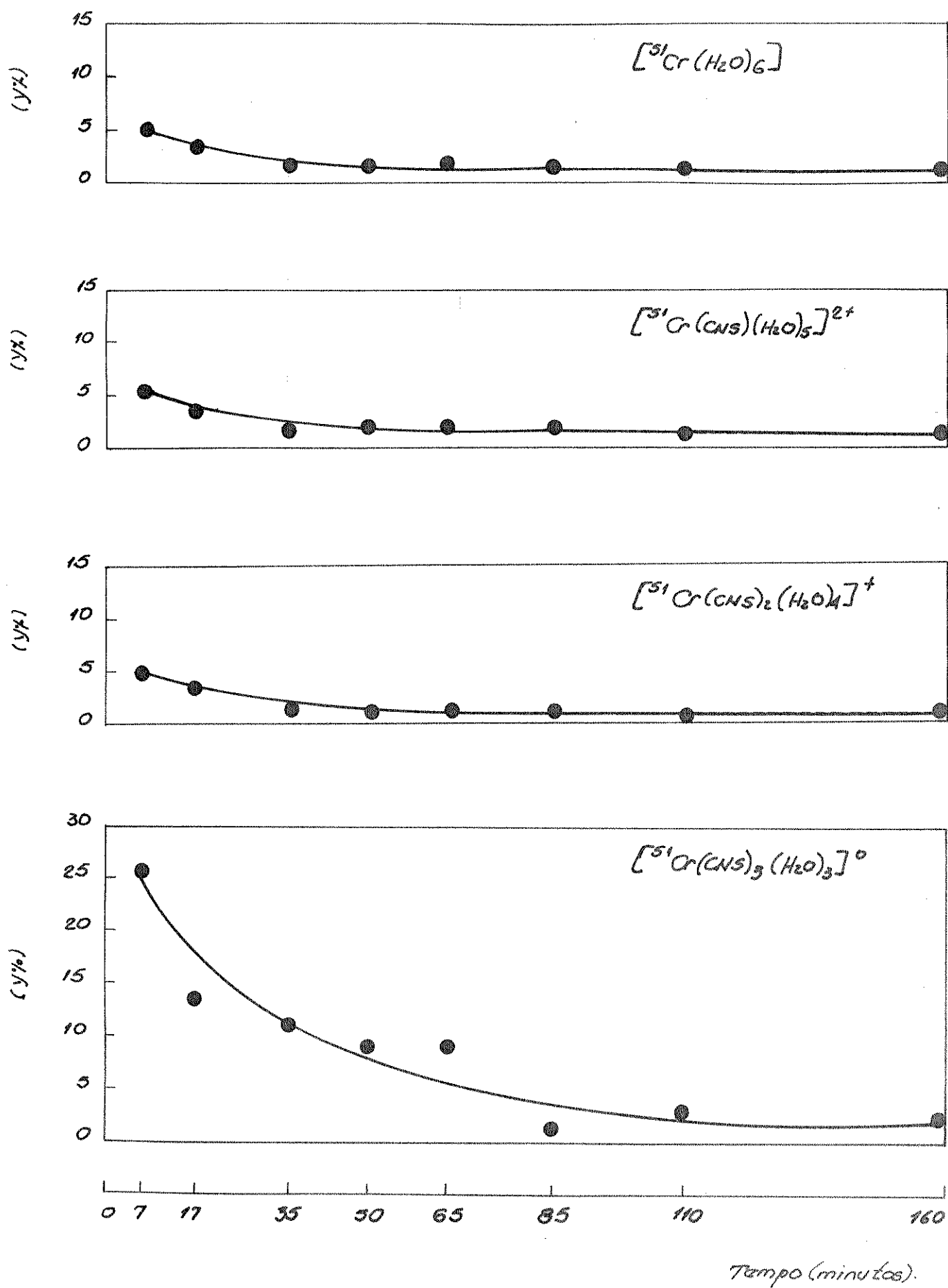


Fig. III.43. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ $\frac{1,5}{0^\circ\text{C}}$ x $\frac{3}{80^\circ\text{C}}$ / Δ /.

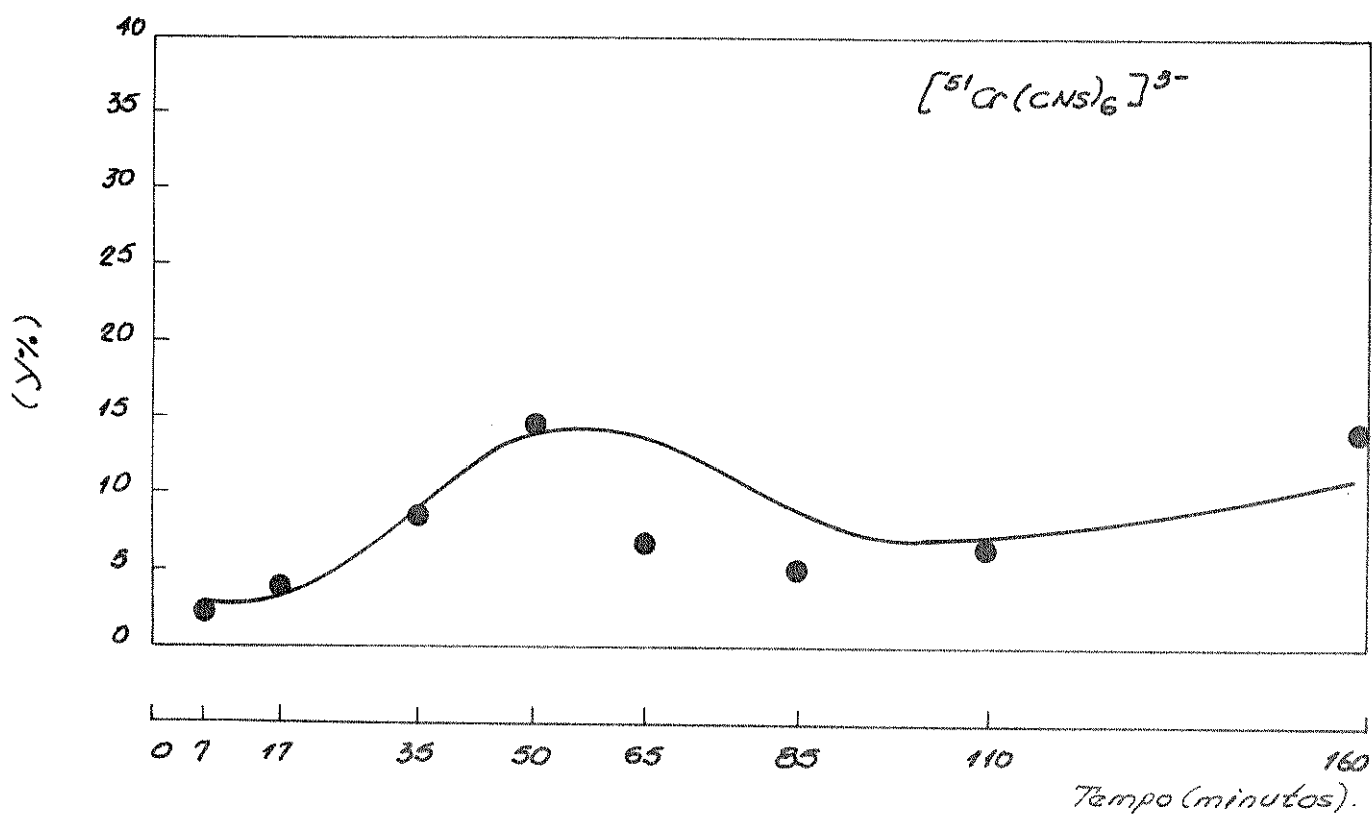
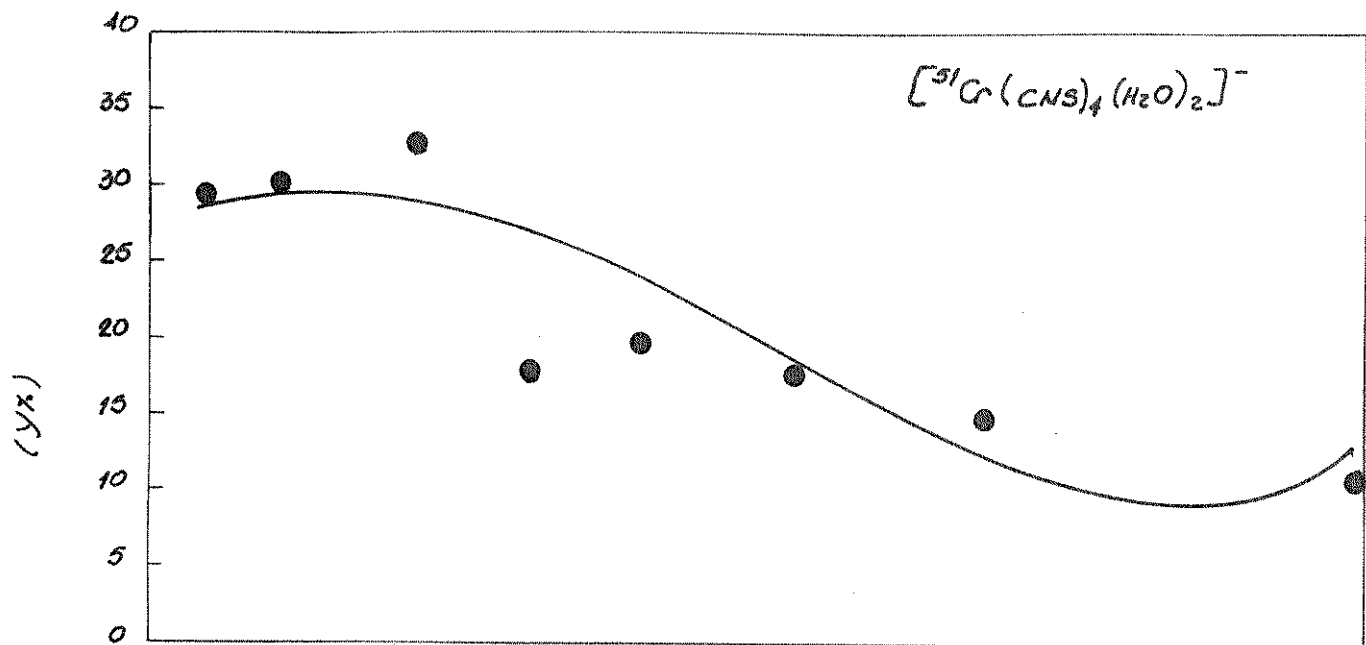


Fig. III.44. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ $\frac{1,5}{0^\circ\text{C}}$ x $\frac{\Delta}{80^\circ\text{C}}$ /.

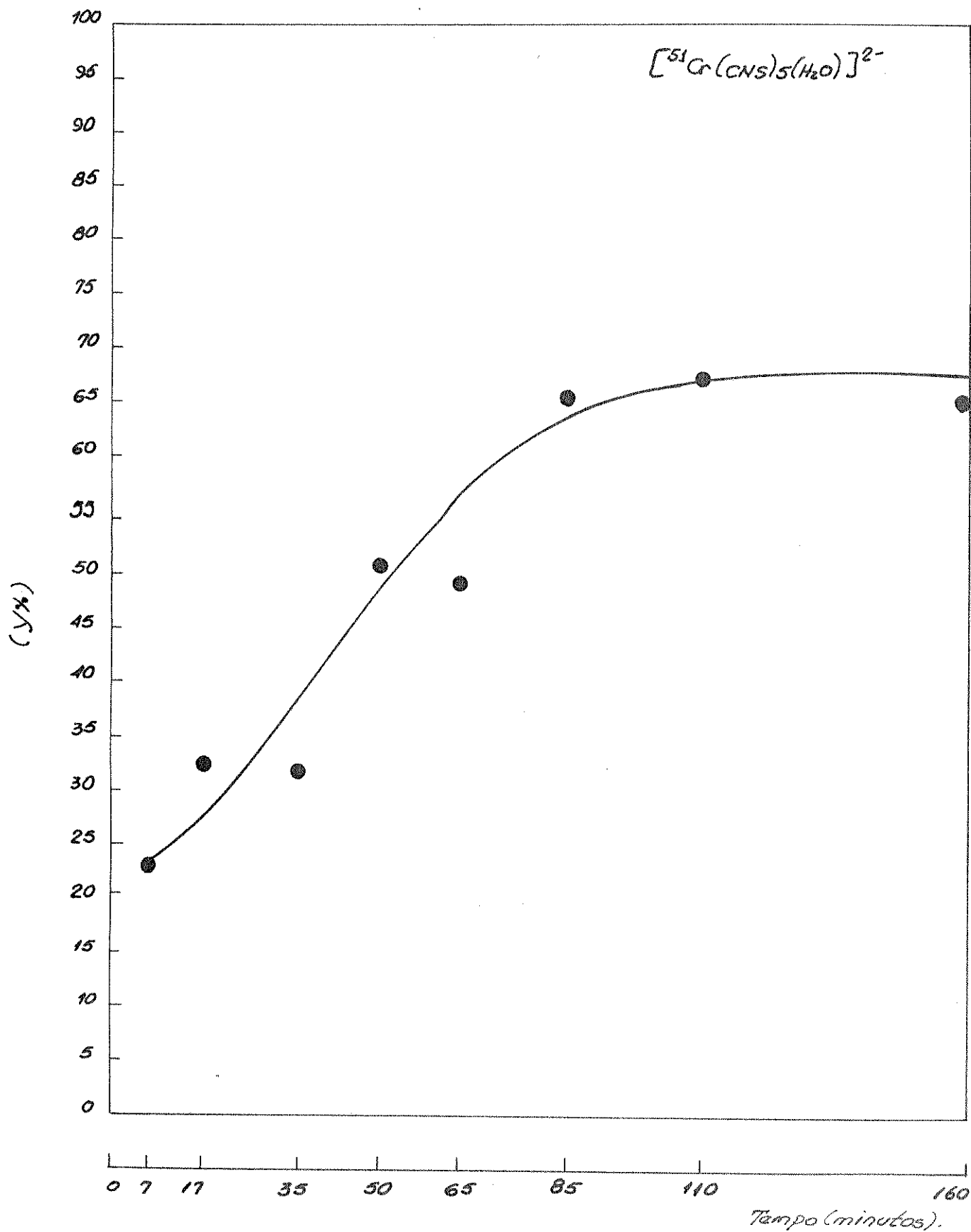


Fig. III.45. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

DOPADO, RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES, dop/ γ $\frac{1,5}{0^\circ\text{C}}$ / Δ $\frac{x}{80^\circ\text{C}}$ /.

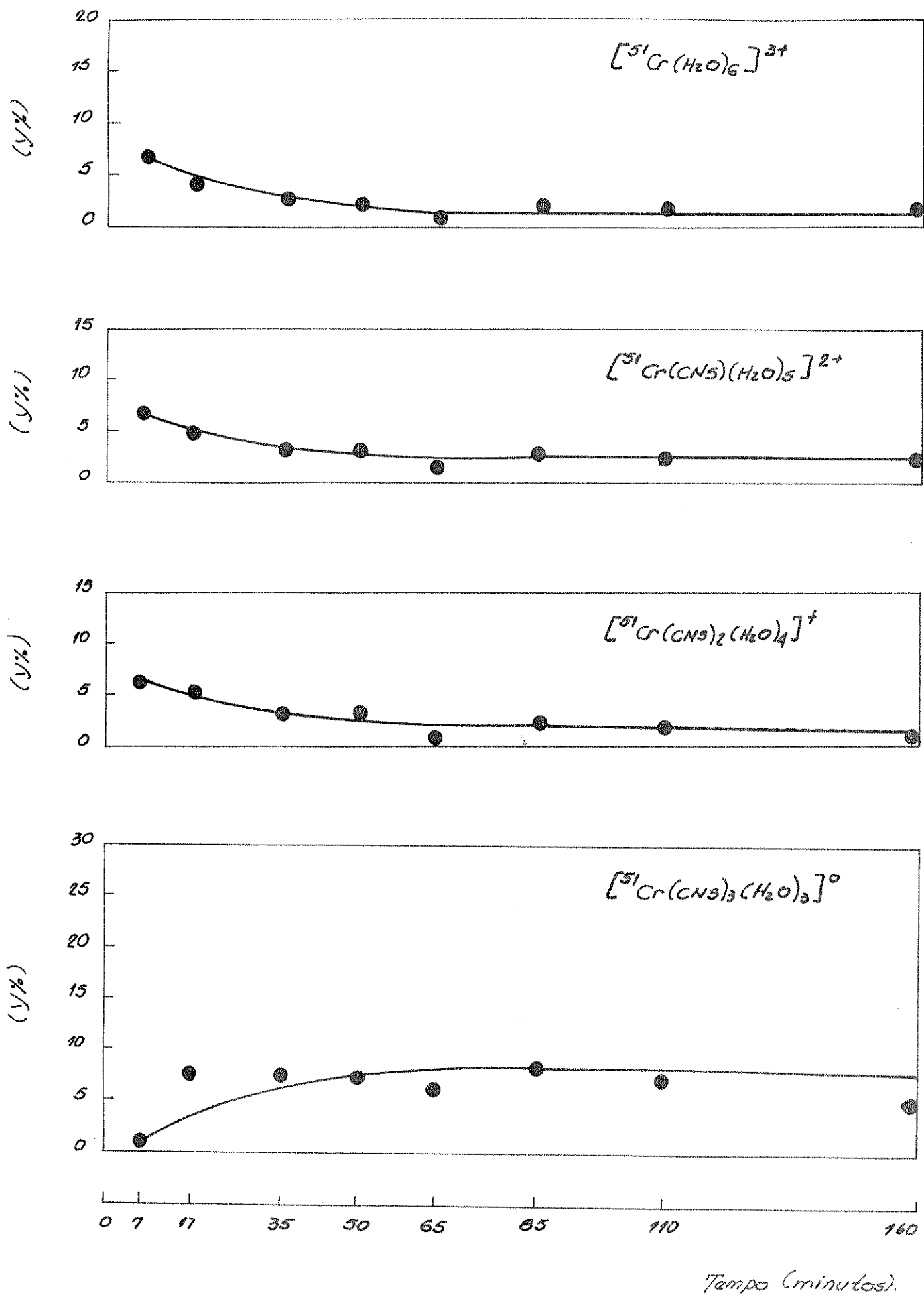


Fig. III.46. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/γ $\frac{3,0}{0^\circ\text{C}}$ $\times \frac{x}{\Delta}$ $\frac{80^\circ\text{C}}$ $\frac{1}{/}$.

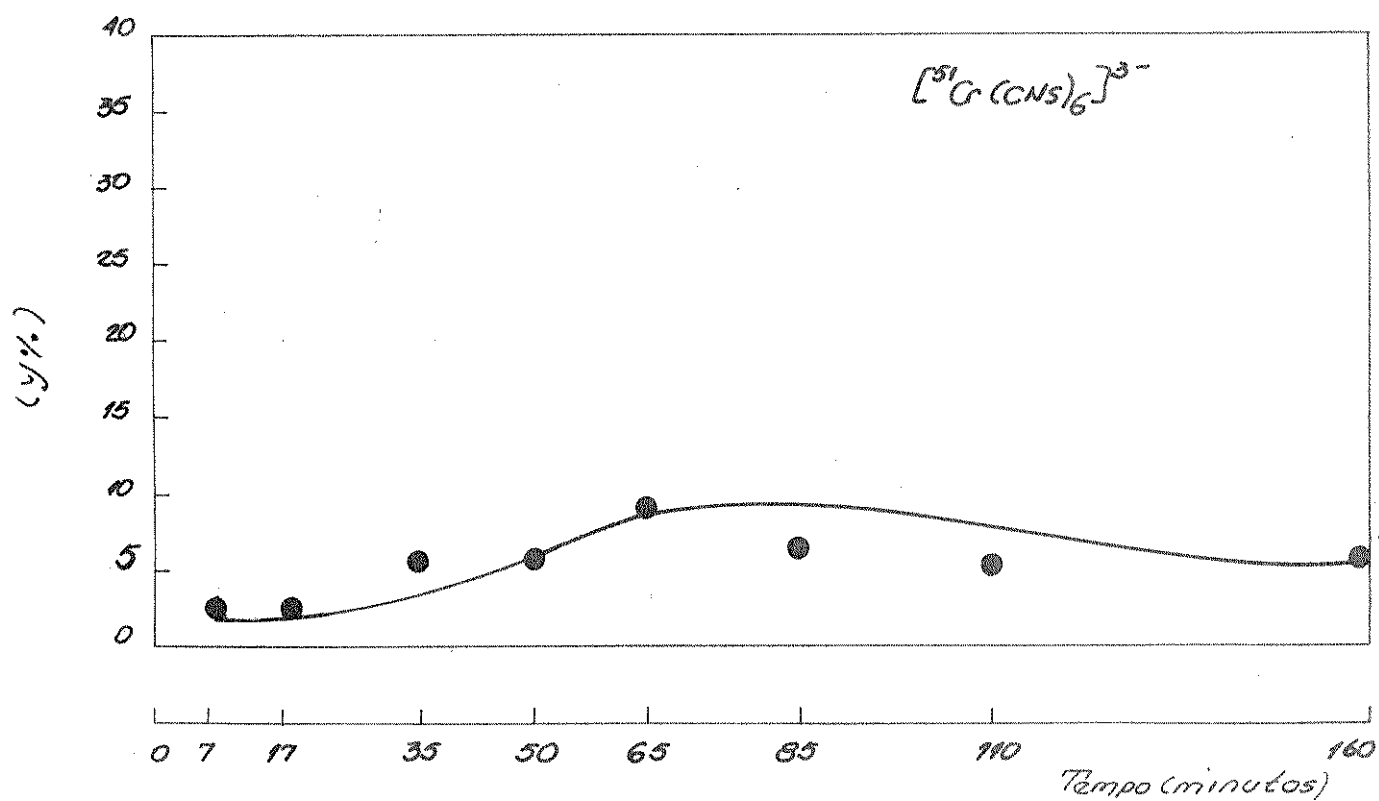
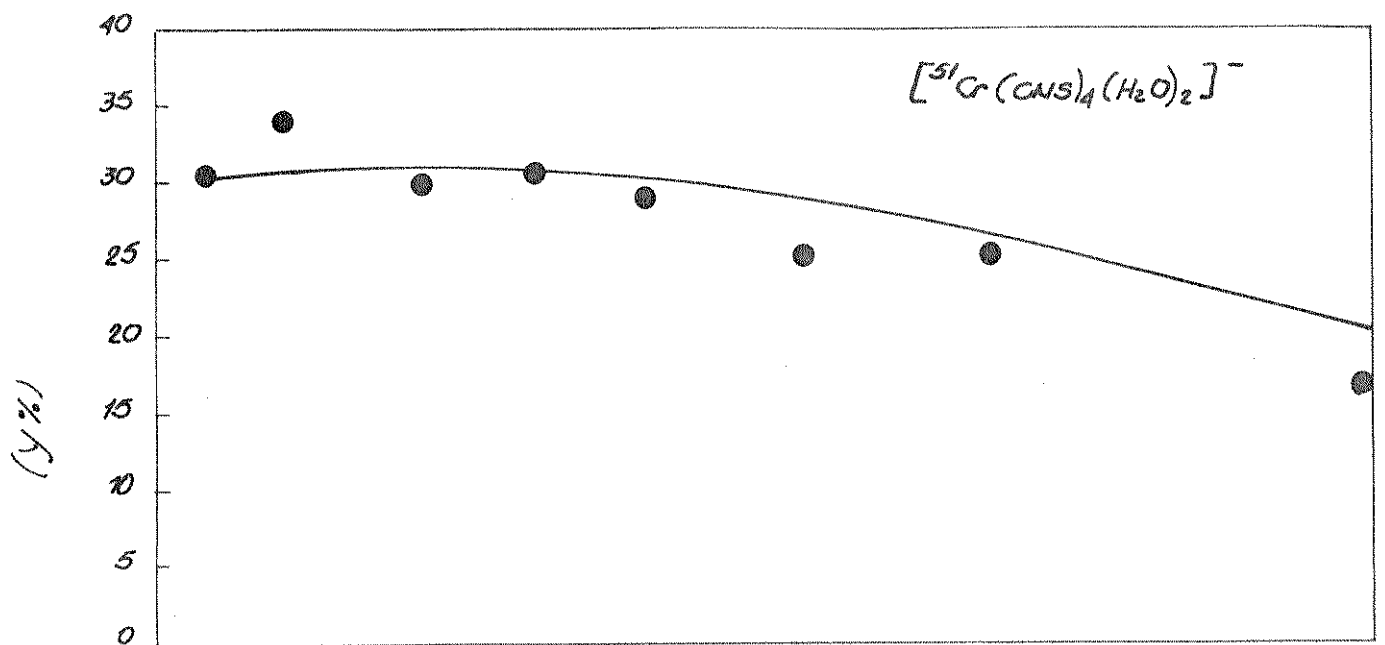


Fig. III.47. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}/\gamma}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{3,0}{\Delta}$ $\frac{x}{80^\circ\text{C}}$ $\frac{.}{.}$

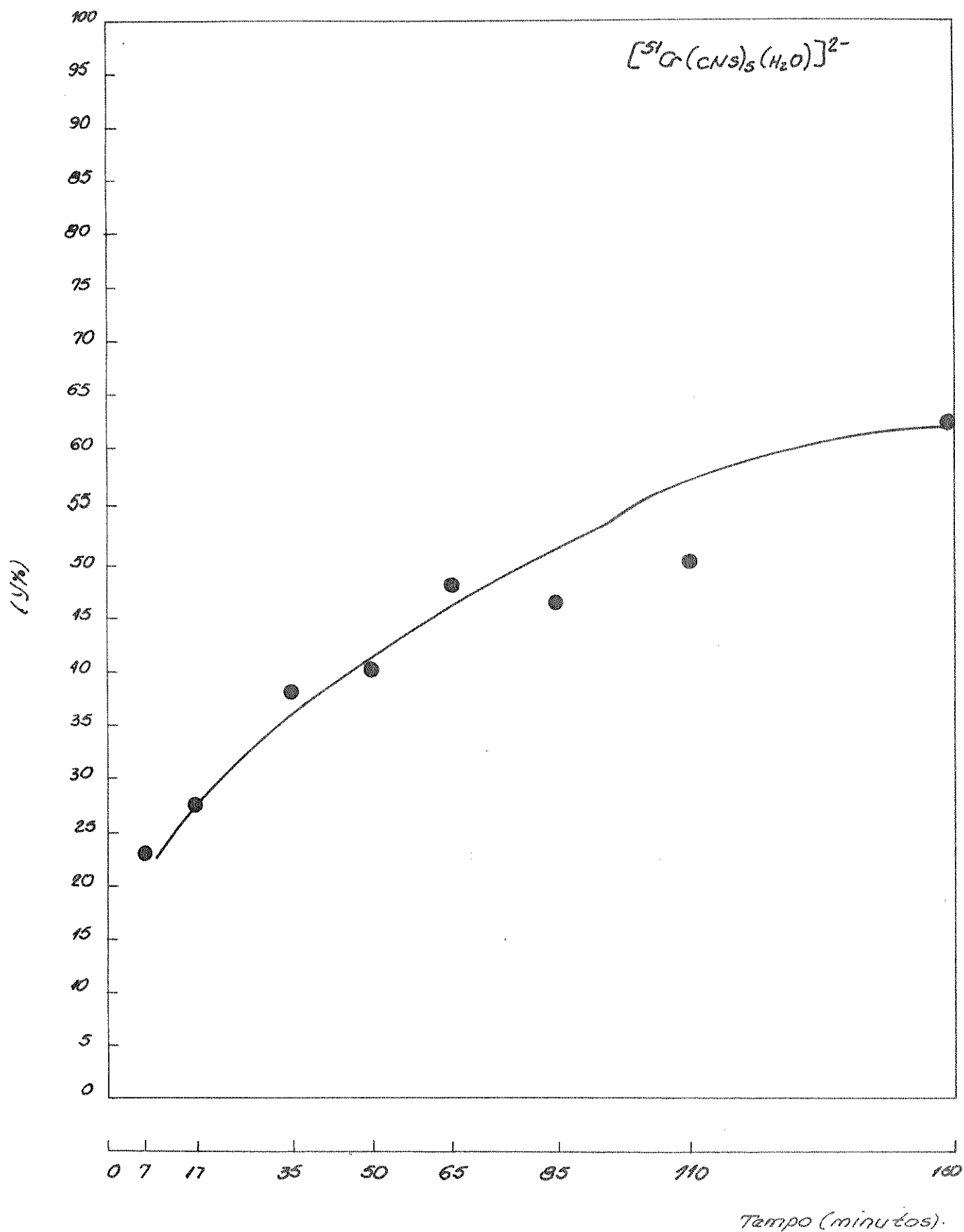


Fig. III.48. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ $\frac{3,0}{0^\circ\text{C}}$ x $\frac{\Delta}{80^\circ\text{C}}$ /.

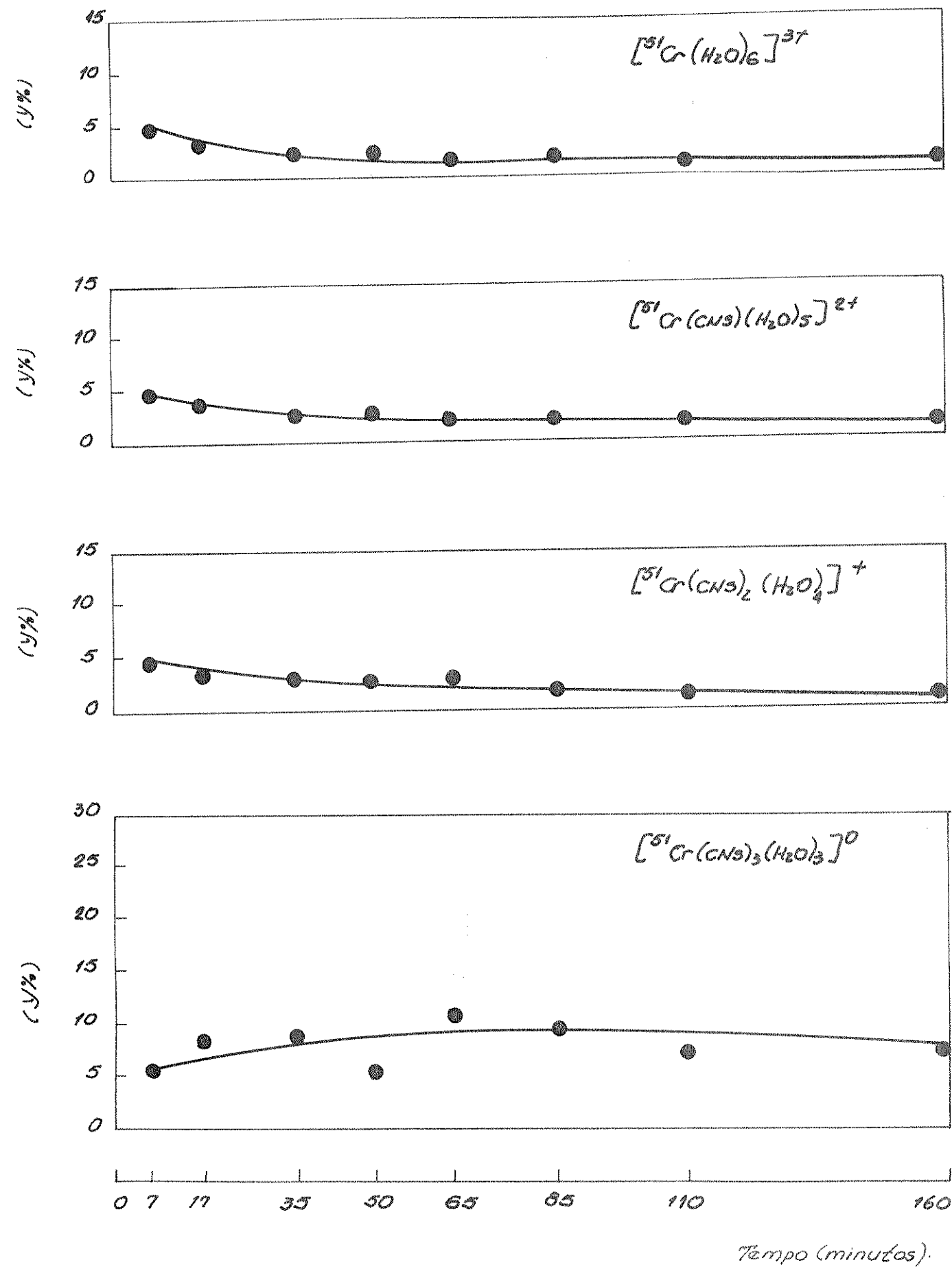


Fig. III.49. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{dop/\gamma}{0^\circ C} \times \frac{\Delta}{80^\circ C}$.

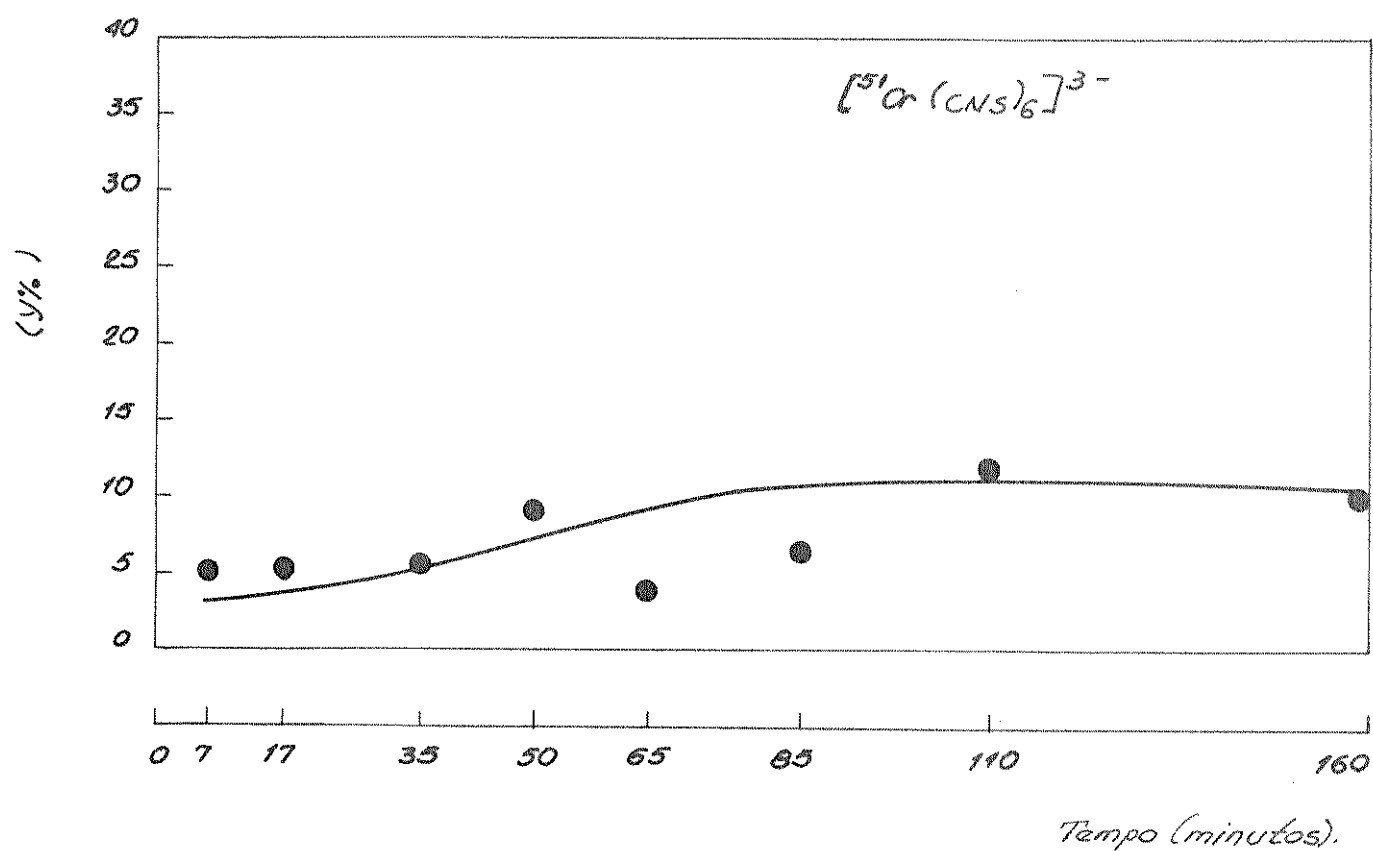
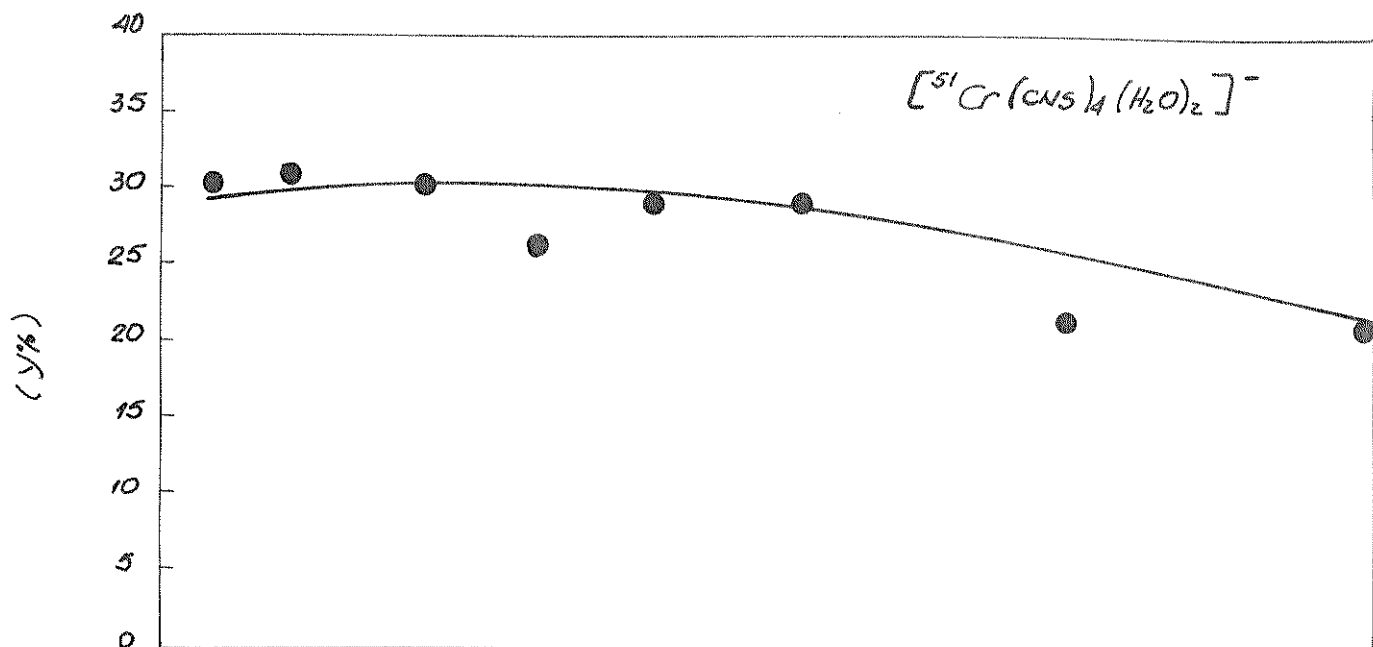


Fig. III.50. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/γ $\begin{matrix} 5,0 & 3 & x \\ 0^\circ\text{C} & / \Delta & / \\ & & 80^\circ\text{C} \end{matrix}$

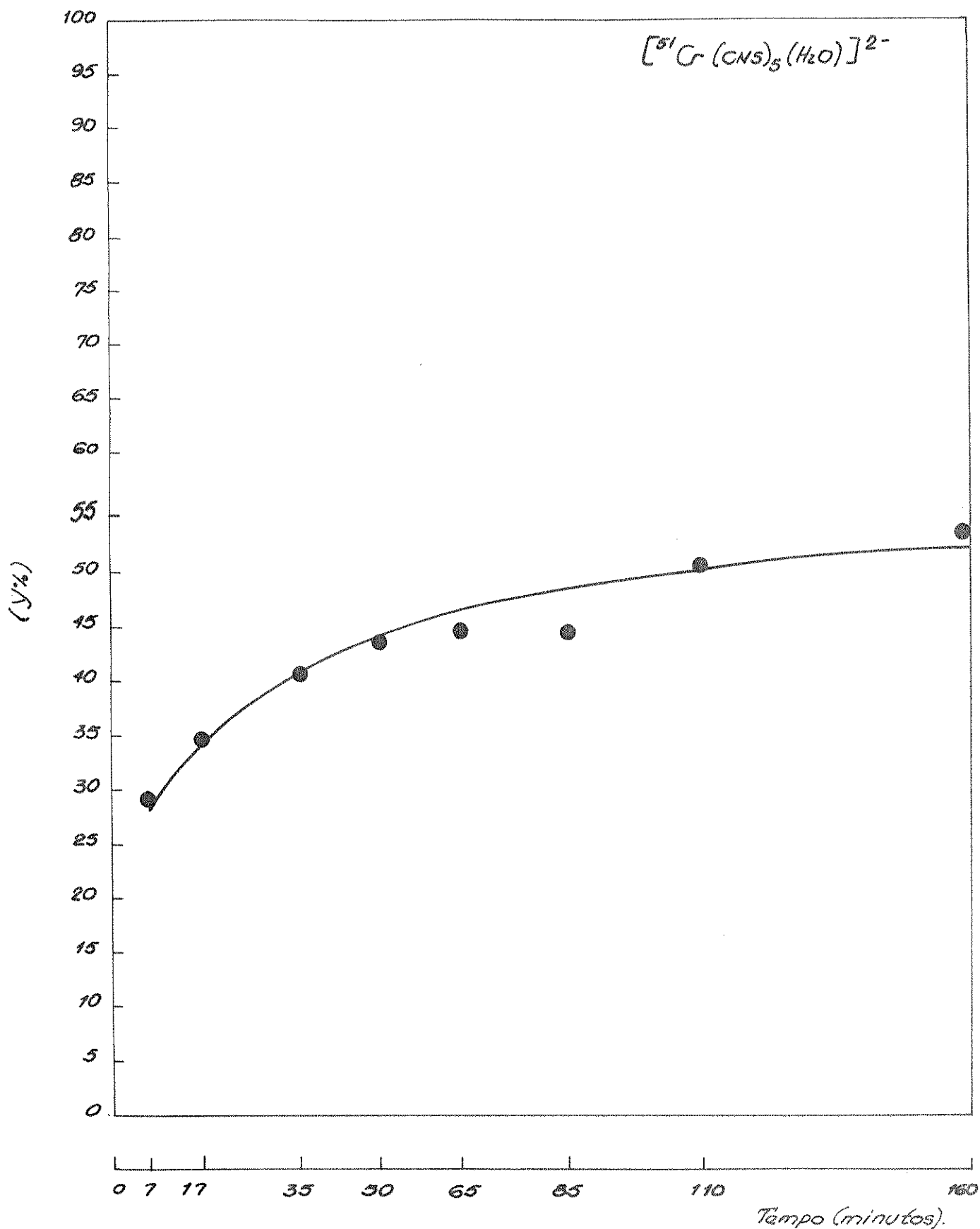


Fig. III.51. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES: dop/ γ 5,0 x 3 / Δ /
 0°C 80°C

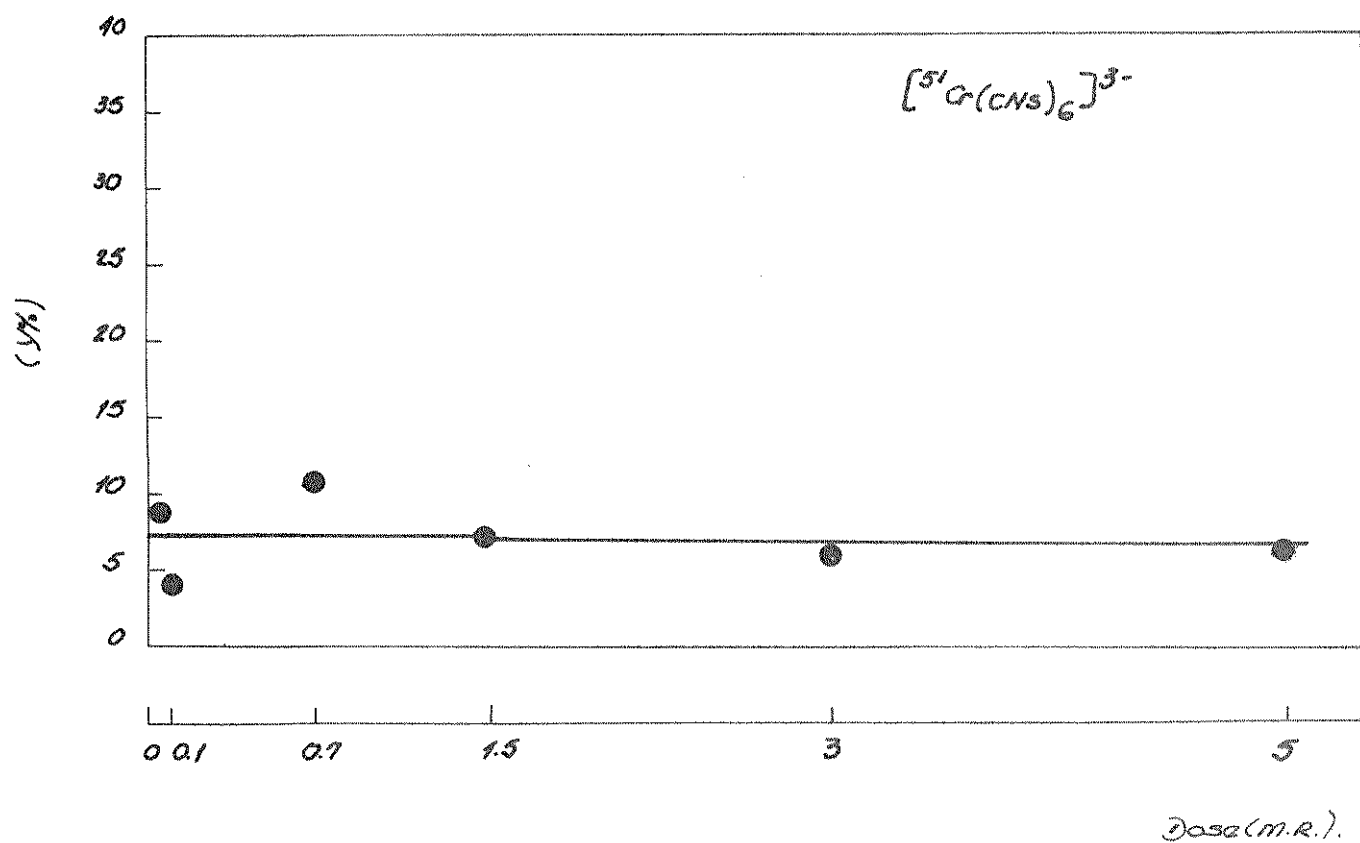
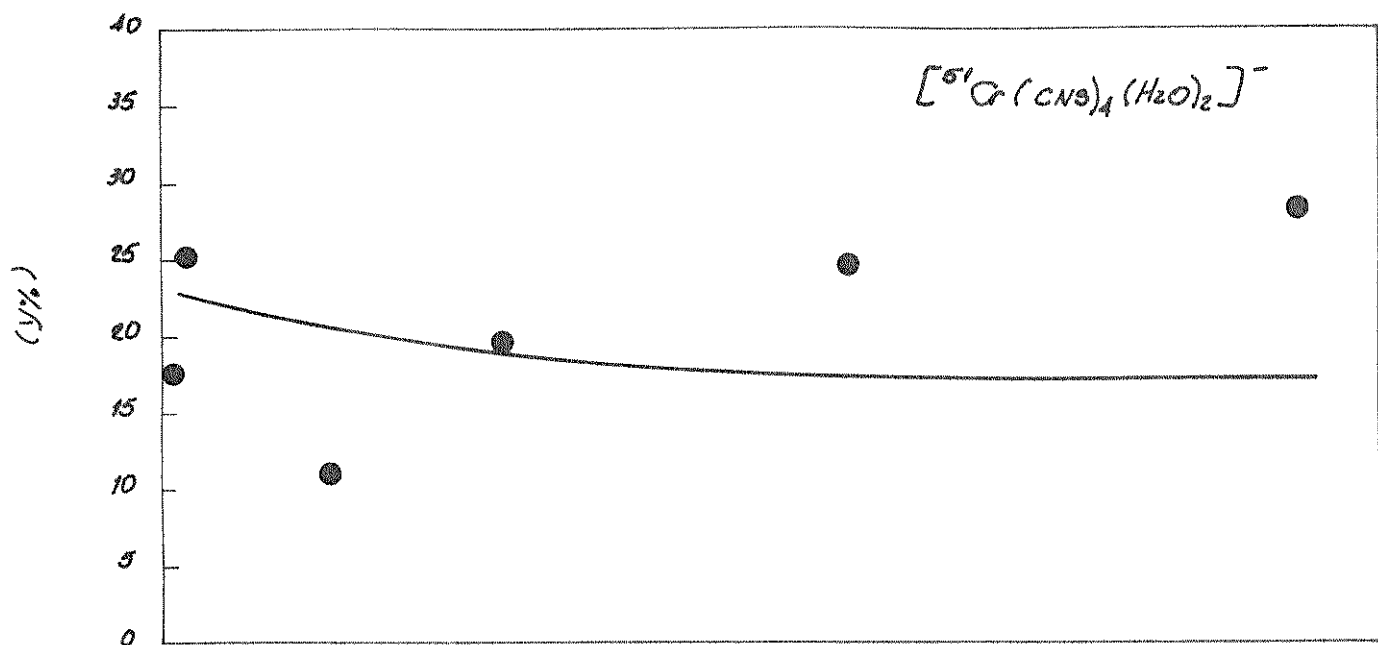


Fig. III.53. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$
 DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{dop}{\gamma}$ $\frac{0^\circ C}{80^\circ C}$ $\frac{65'}{80^\circ C}$ $\frac{1}{\Delta}$ $\frac{1}{\gamma}$

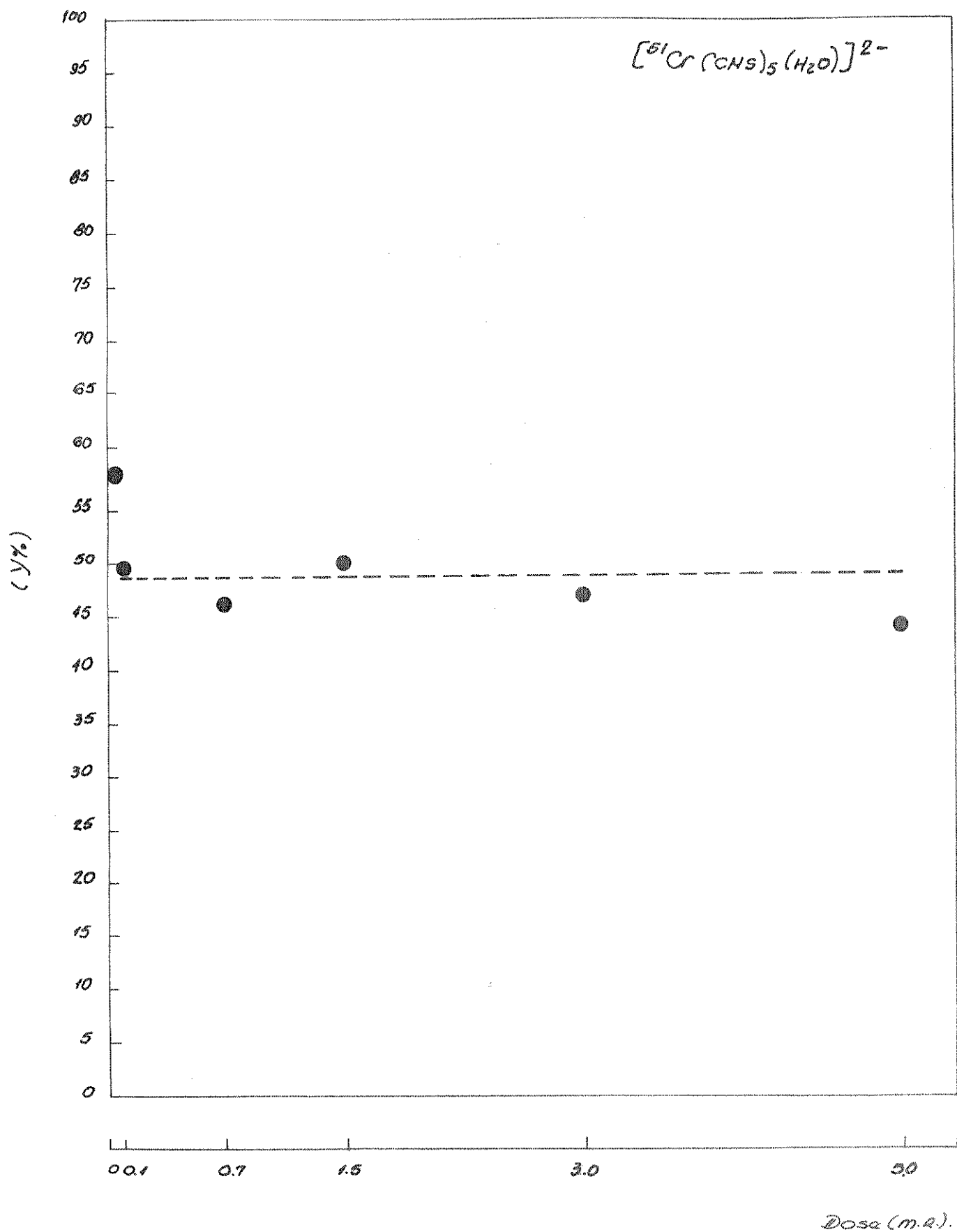


Fig. III.54. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
DOPADO, RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. dop/γ $\times$ $\frac{3}{65'}$ $/\Delta$ $\frac{0^\circ\text{C}}{80^\circ\text{C}}$ $/.$

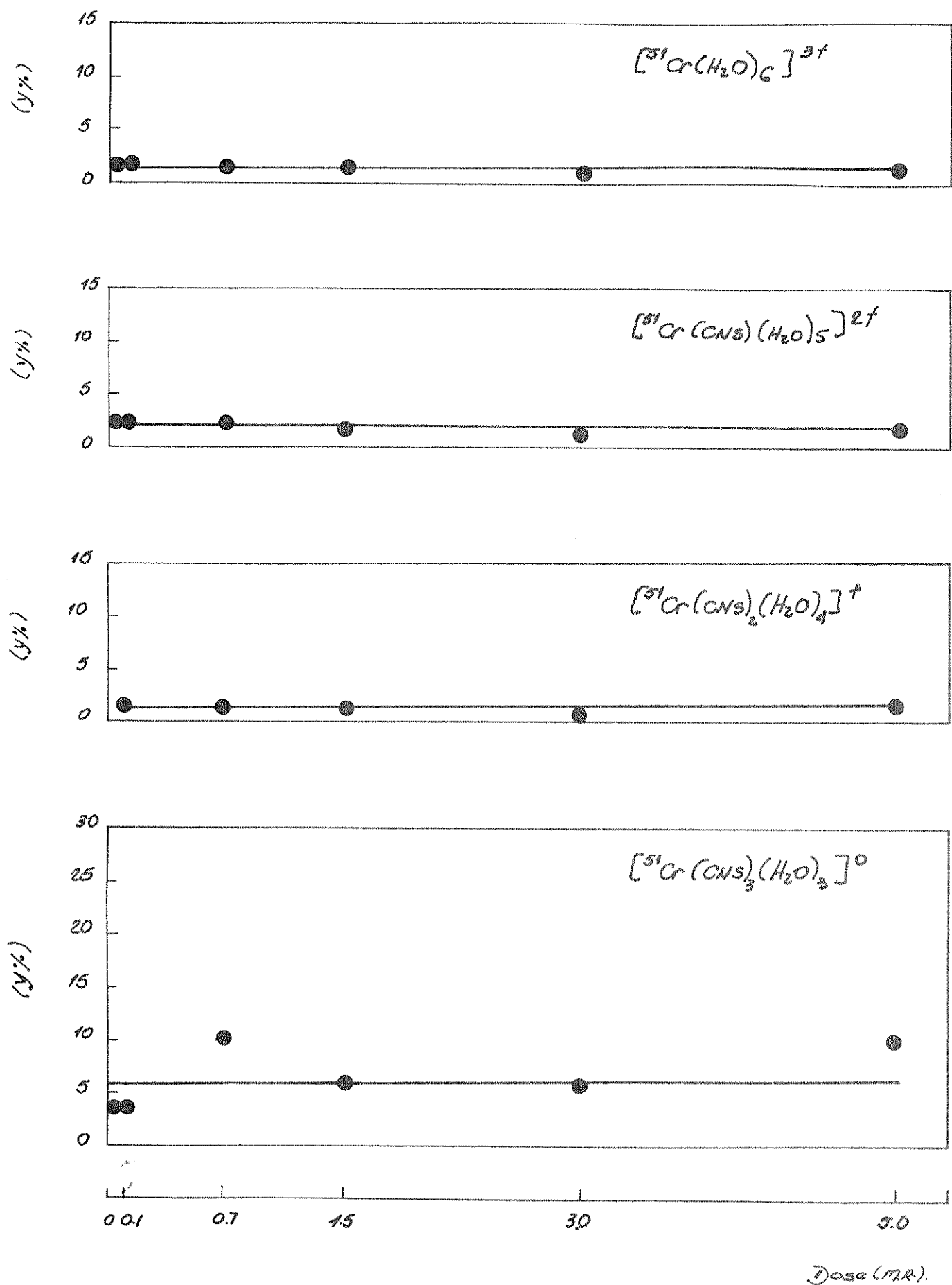


Fig. III.52. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS EM $K_2Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$
DOPADO. RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ γ x 65' / Δ /
0°C 80°C /.

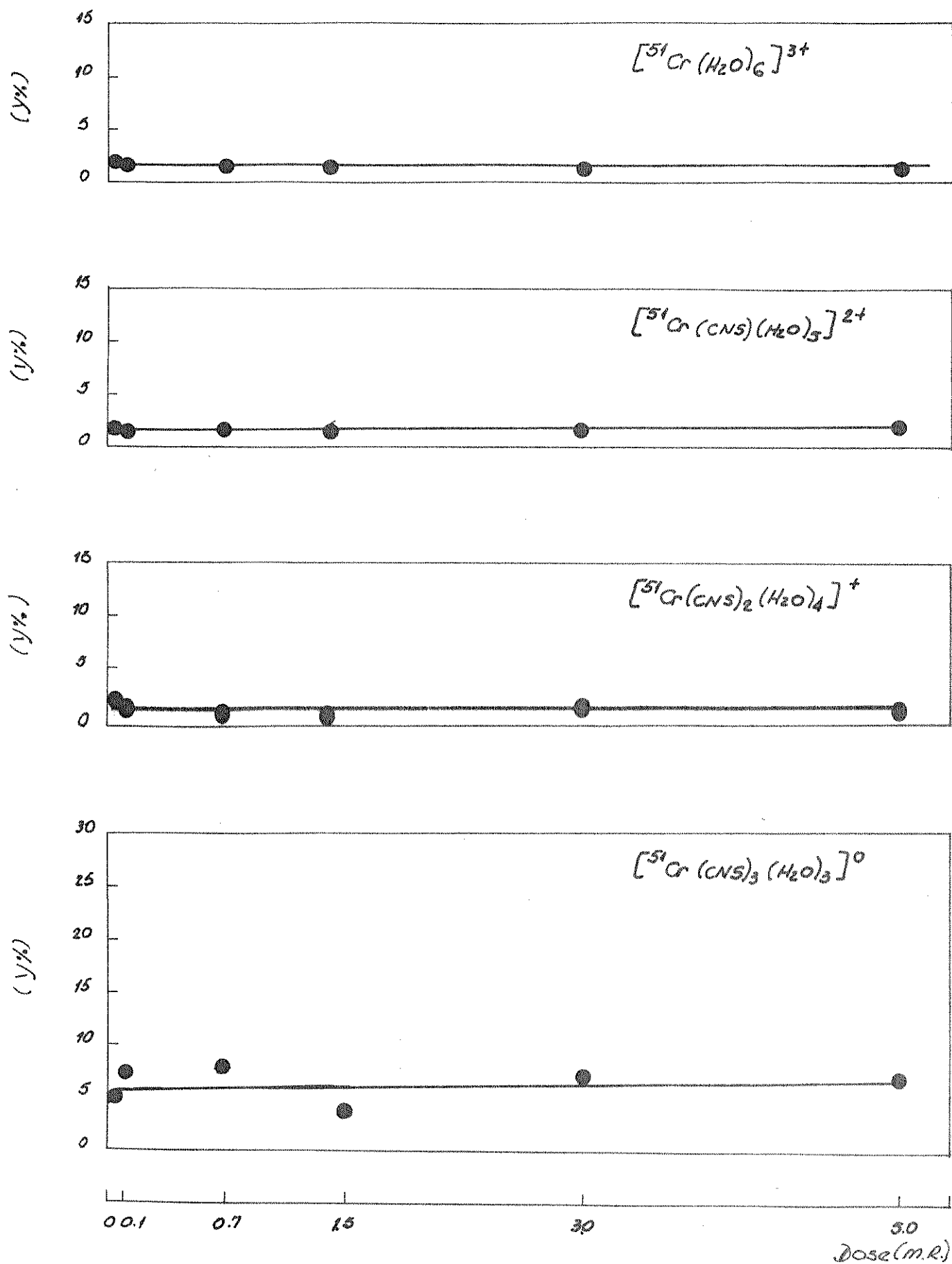


Fig. III.55. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $K_2Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{dop/\gamma}{0^\circ C}$ x $\frac{110'}{\Delta 80^\circ C}$ /.

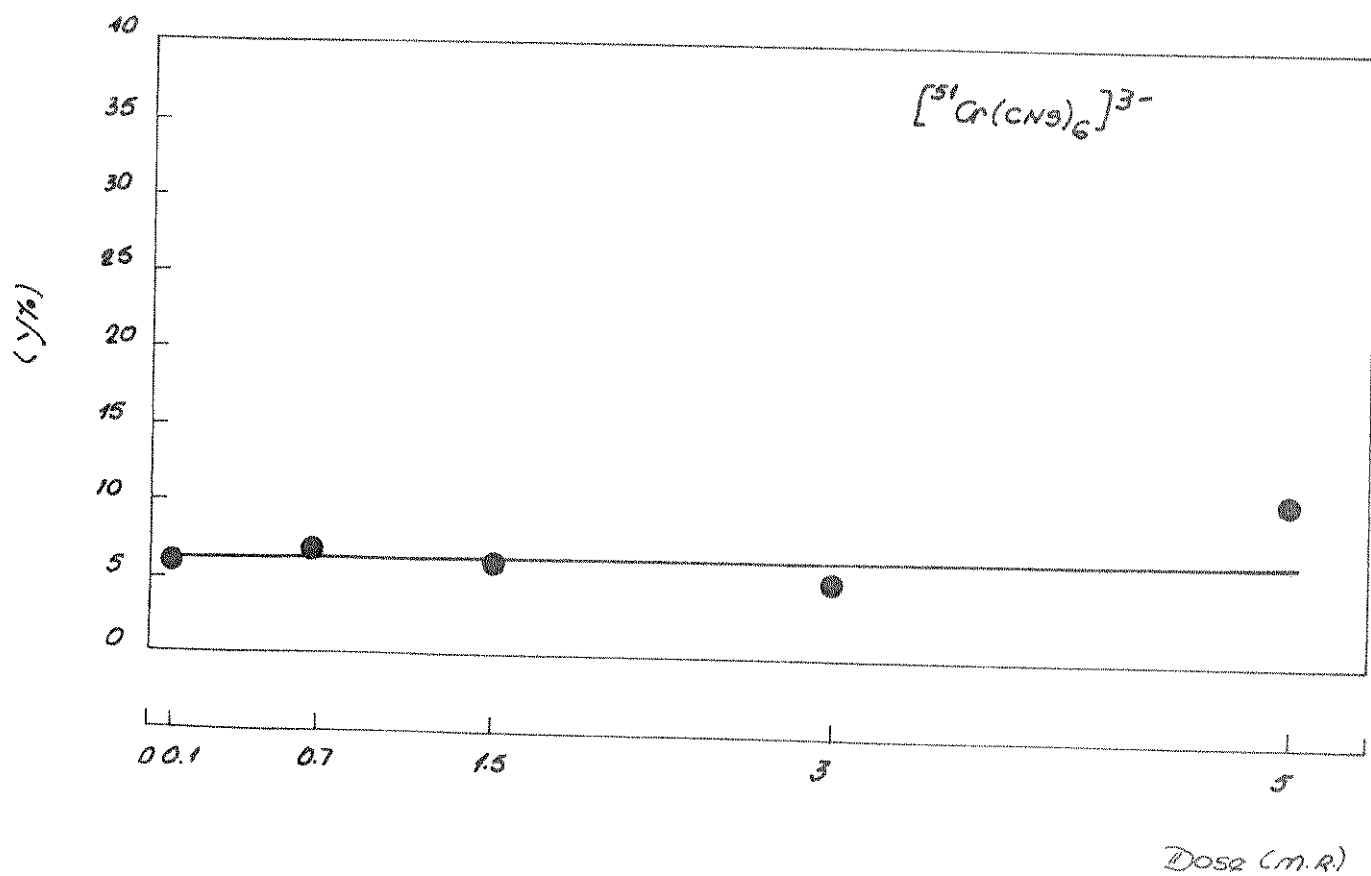
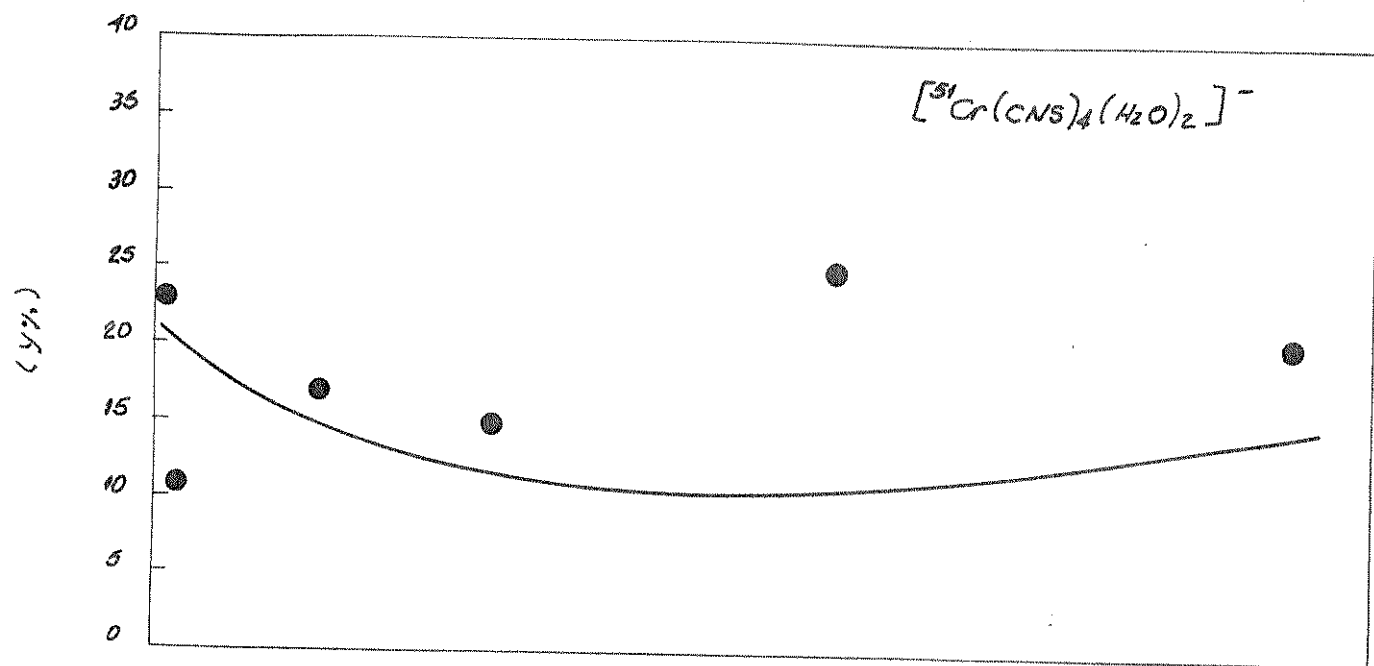


Fig. III.56. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}/\gamma}{0^\circ\text{C}}$ x $\frac{110'}{80^\circ\text{C}}$ / Δ /.

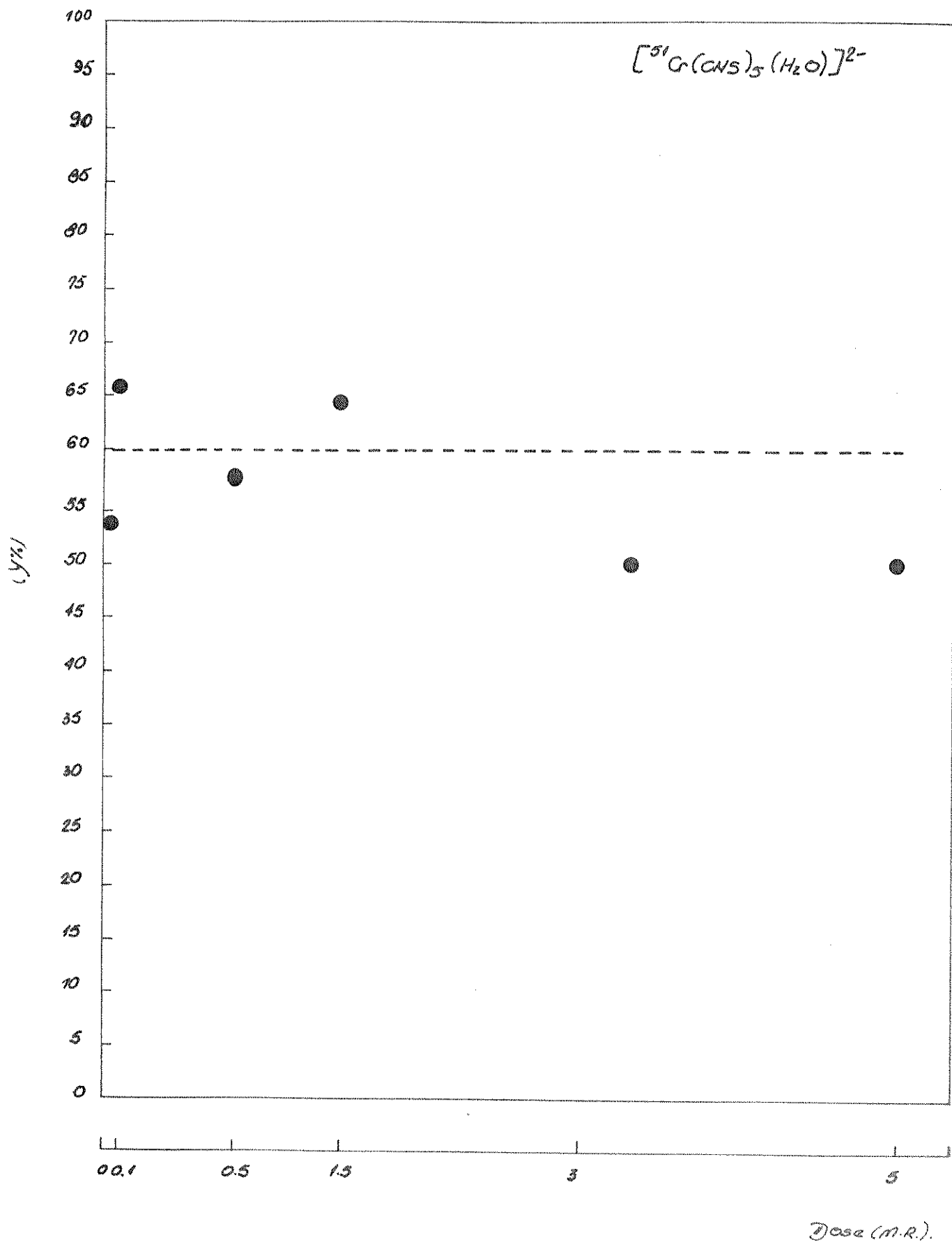


Fig. III.57. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS NO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
 DOPADO. RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop}/\gamma}{0^\circ\text{C}}$ x $\frac{3}{110}$ / $\frac{\Delta}{80^\circ\text{C}}$ /.

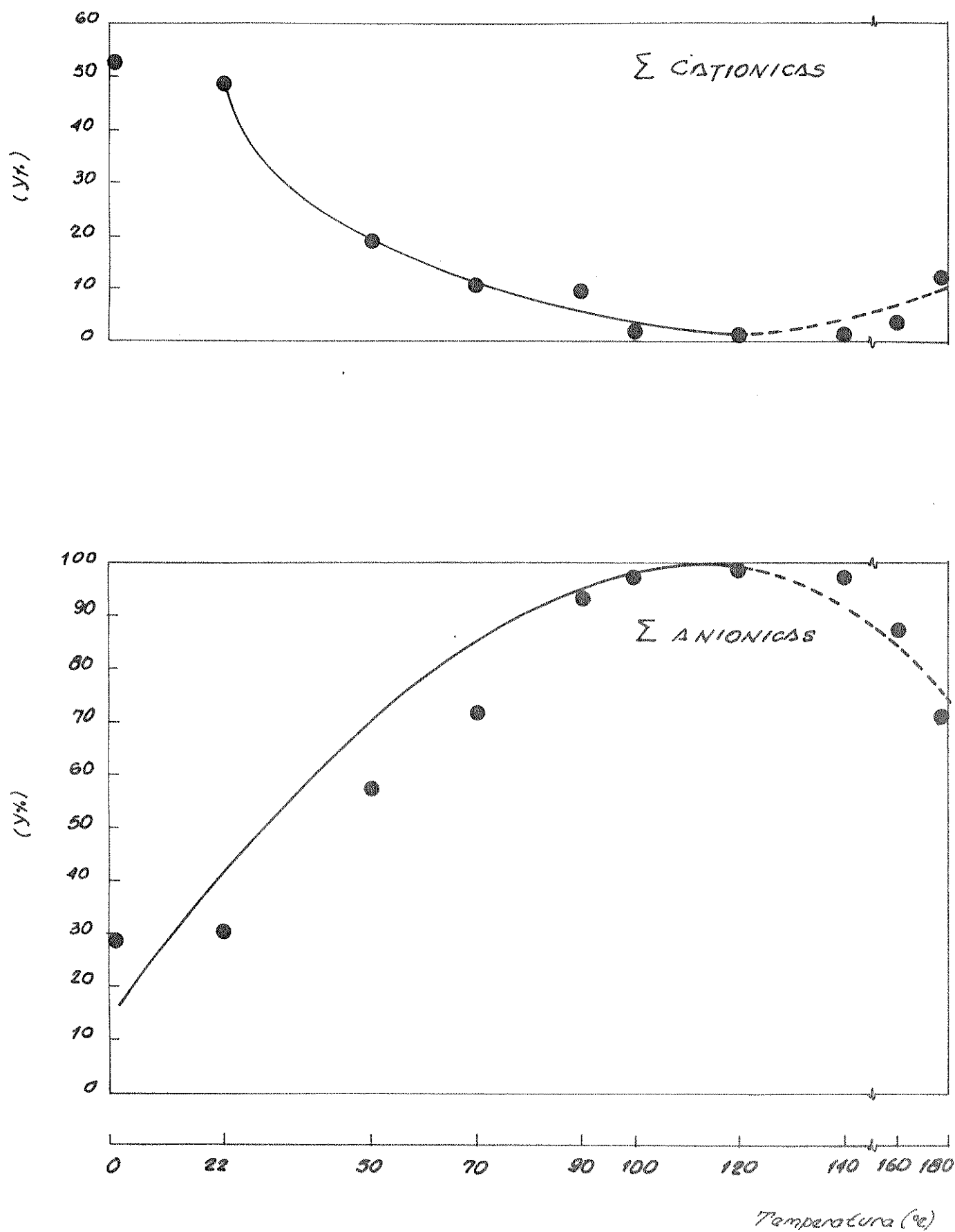


Fig.III.58. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $dop / \Delta \frac{1h}{x} /$.

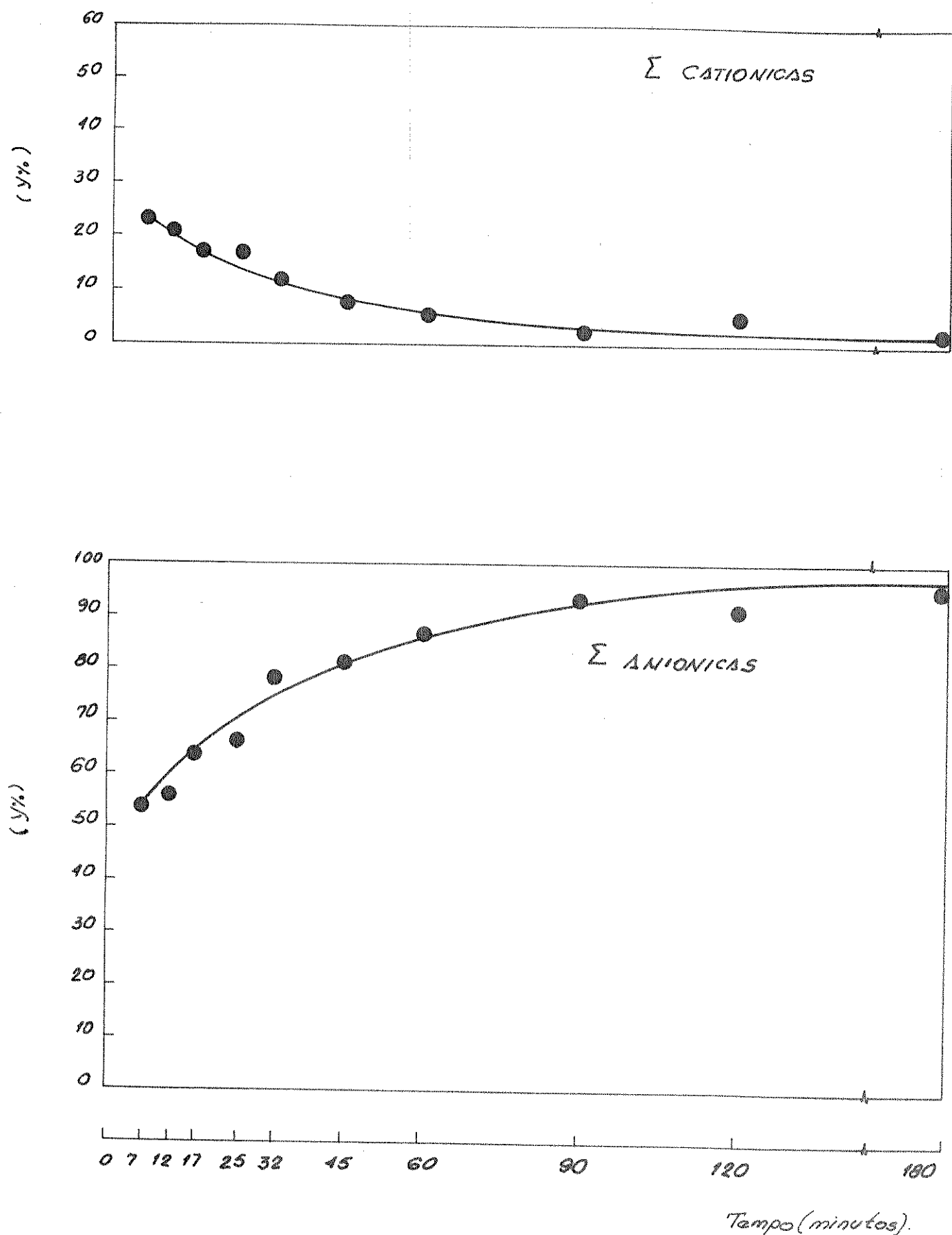


Fig. III.59. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ Δ $\frac{x}{80^\circ C}$ /.

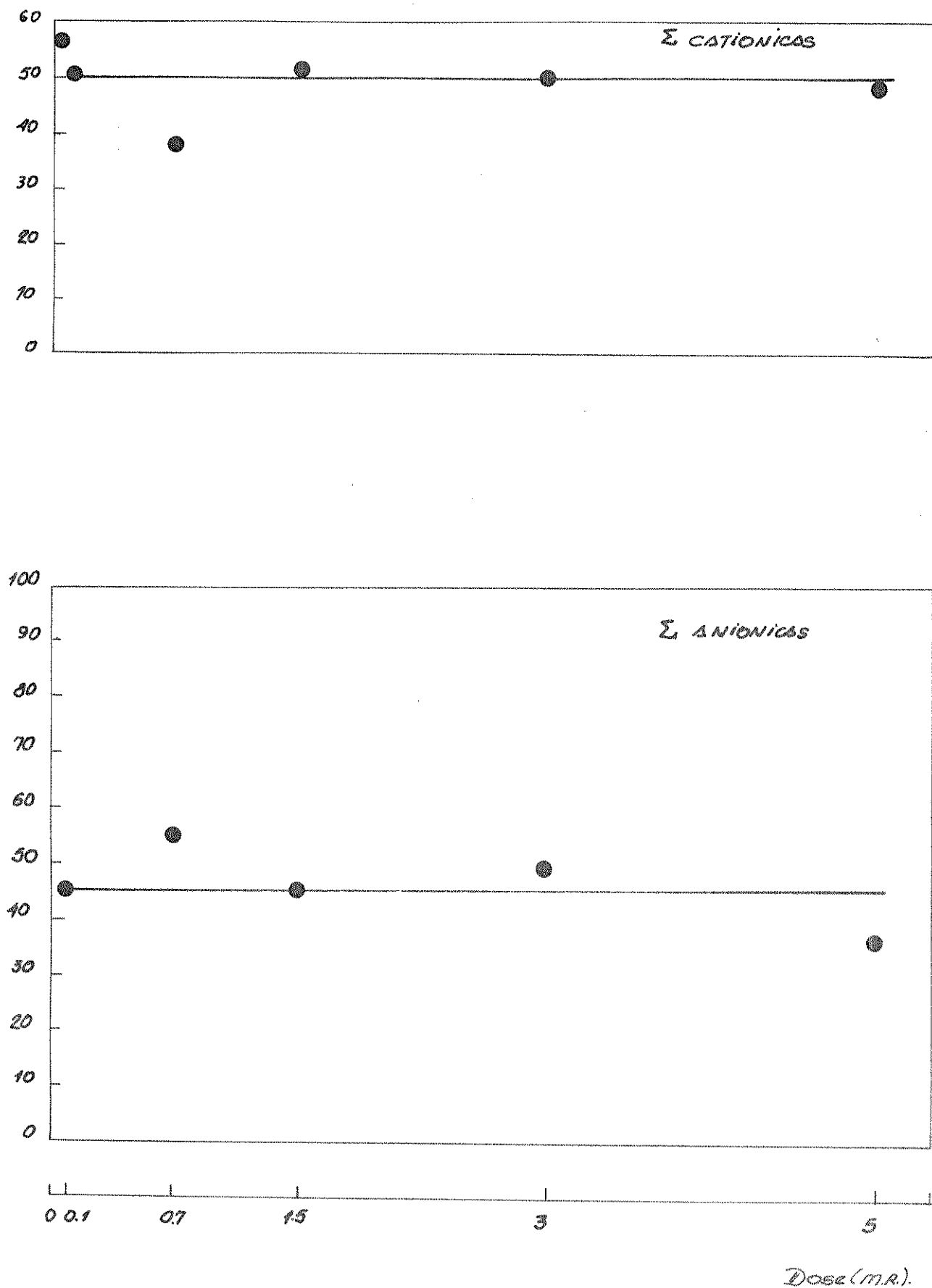


Fig. III.60. EFEITOS DA RADIAÇÃO γ NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{dop}{\gamma} \times \frac{1}{0^\circ C}$ /.

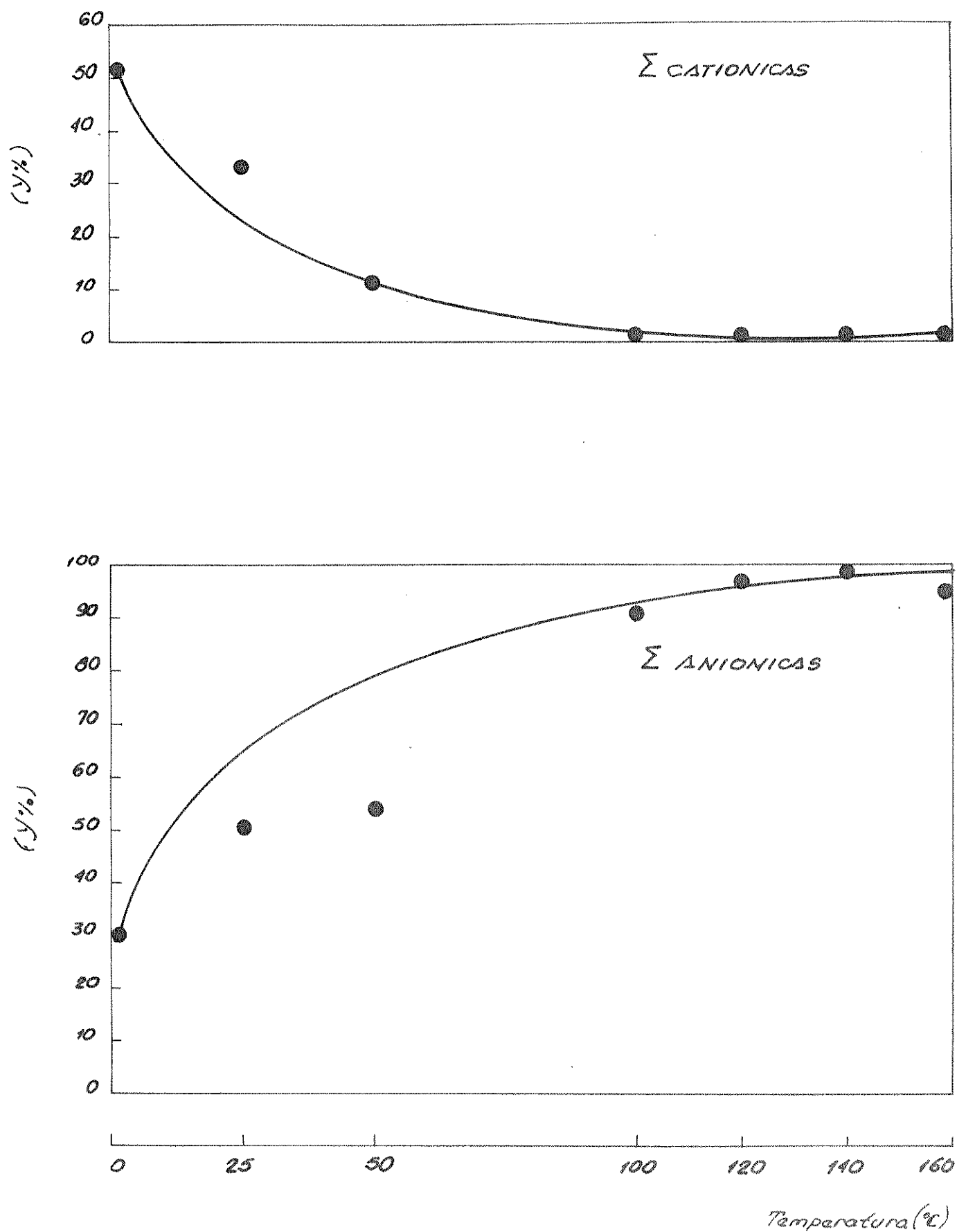


Fig. III.61. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{1\text{MR}}{0^\circ\text{C}}$ / $\frac{1\text{h}}{\Delta x}$

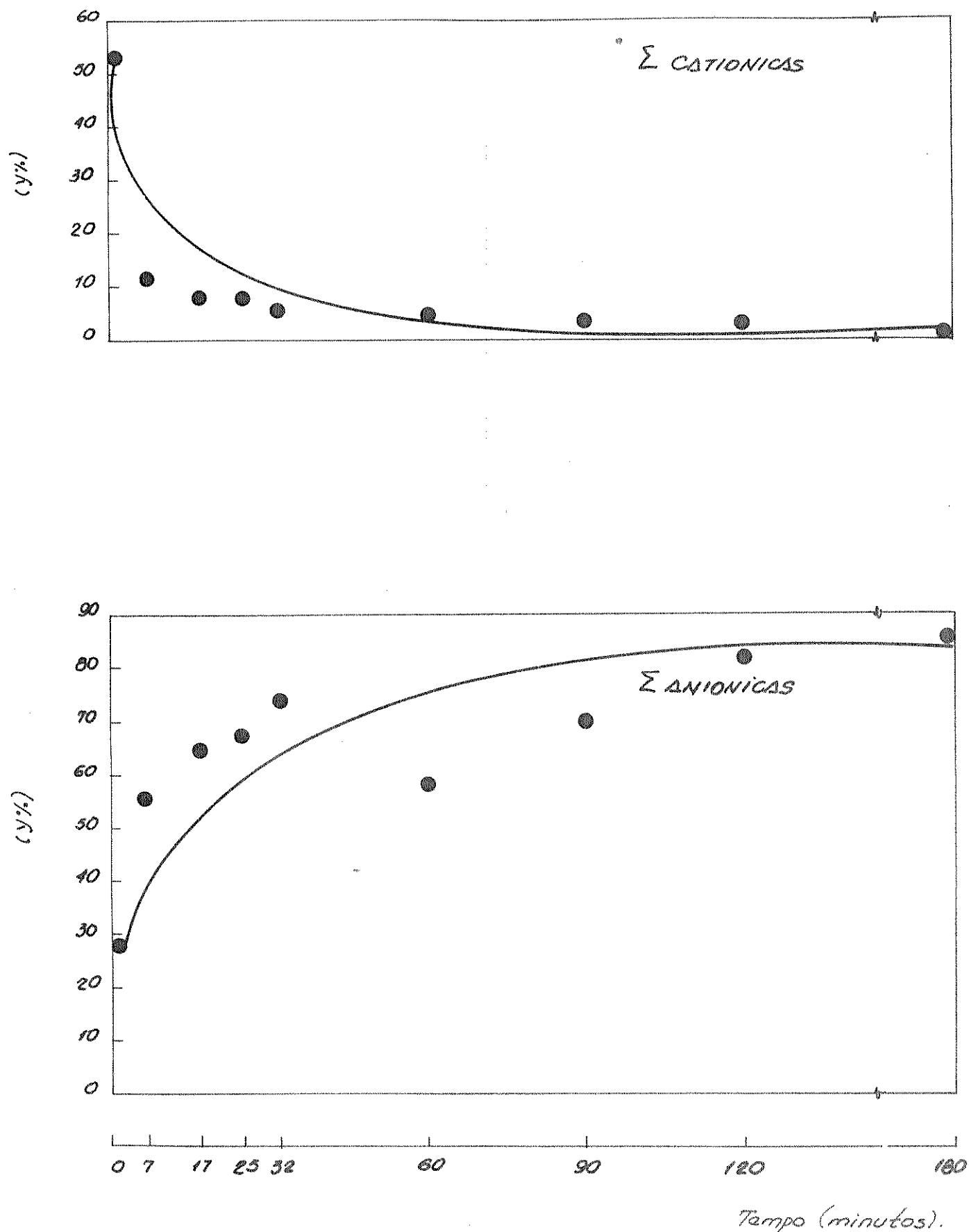


Fig. III.62. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{1MR}{dop/\gamma} \times \frac{x}{\Delta} \frac{0^{\circ}C}{80^{\circ}C} \frac{.}{.}$

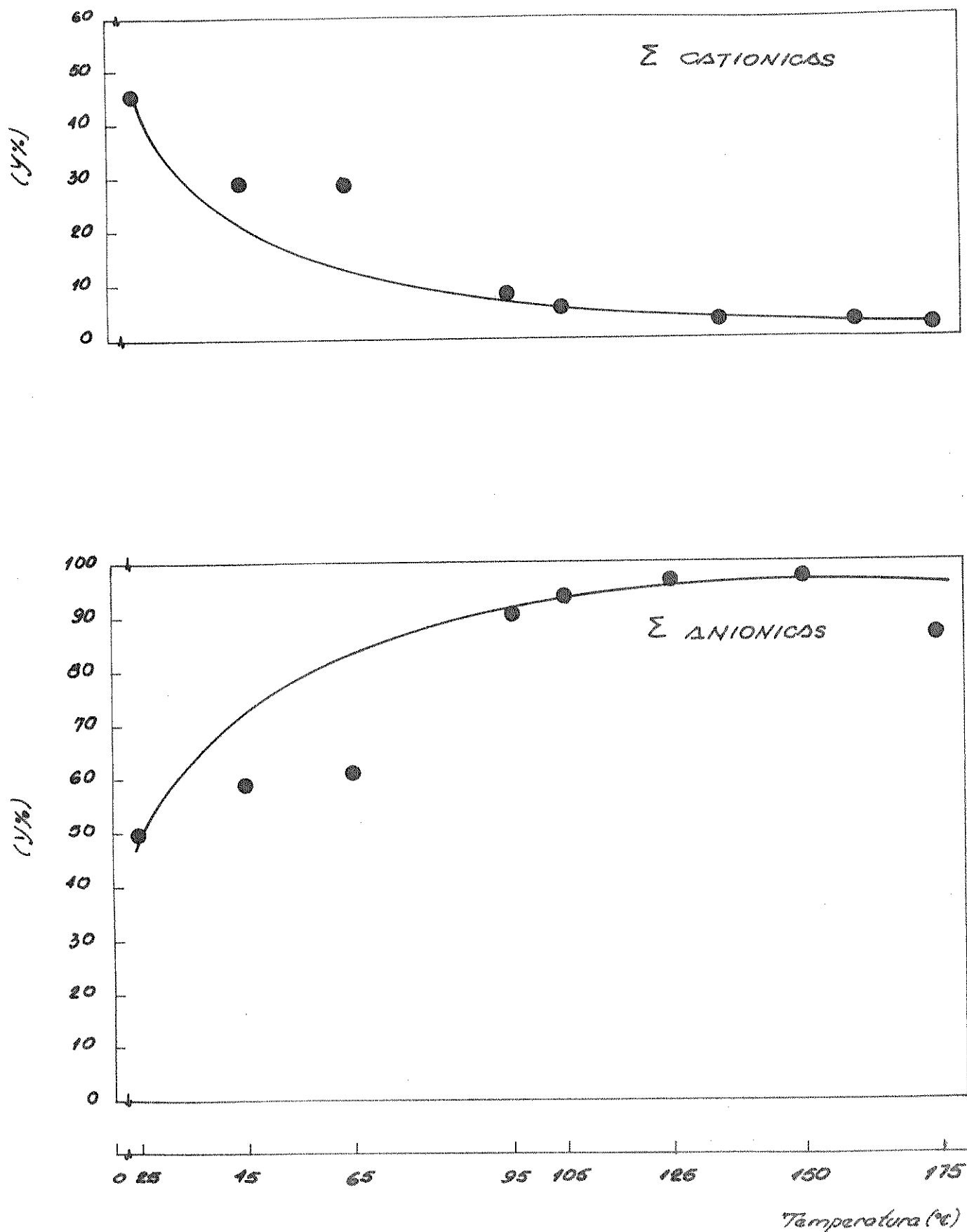


Fig. III.63, EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $dop/\gamma \begin{smallmatrix} OMR \\ 0^\circ C \end{smallmatrix} \begin{smallmatrix} 1h \\ / \Delta \\ x \end{smallmatrix}$

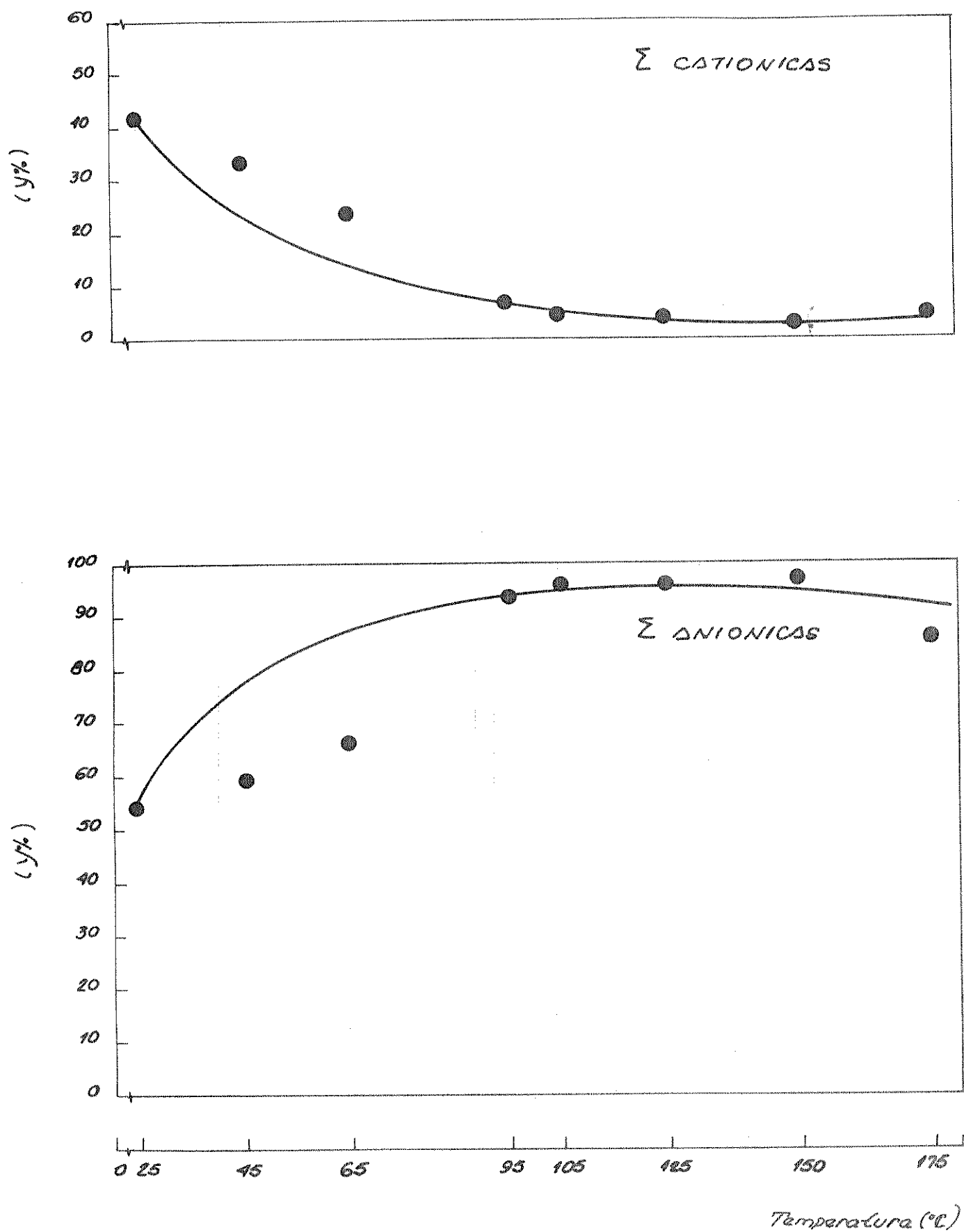


Fig. III.64. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS,
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{0,1MR}{0^{\circ}C} \frac{1h}{x} / \Delta \text{ / }.$

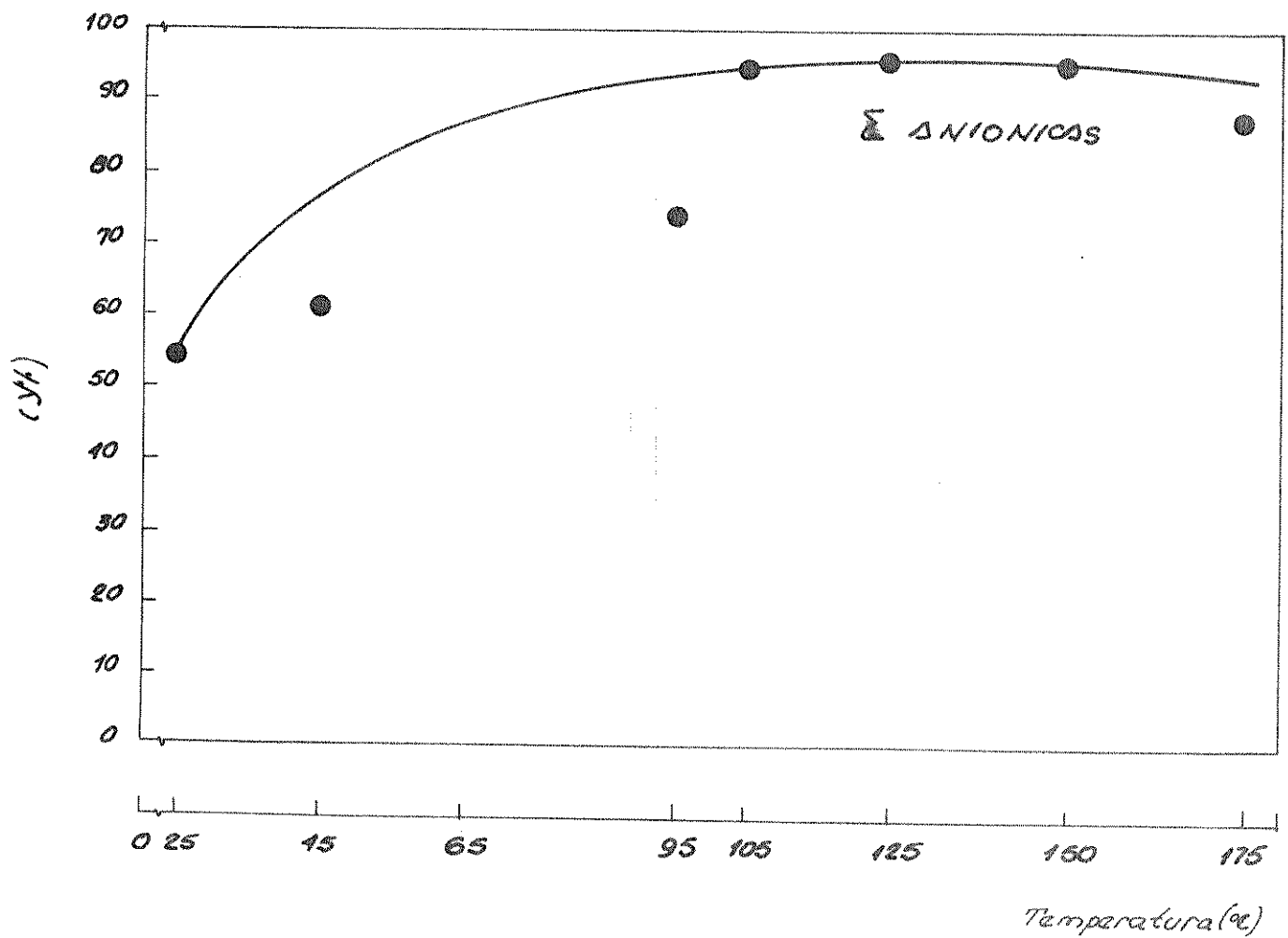
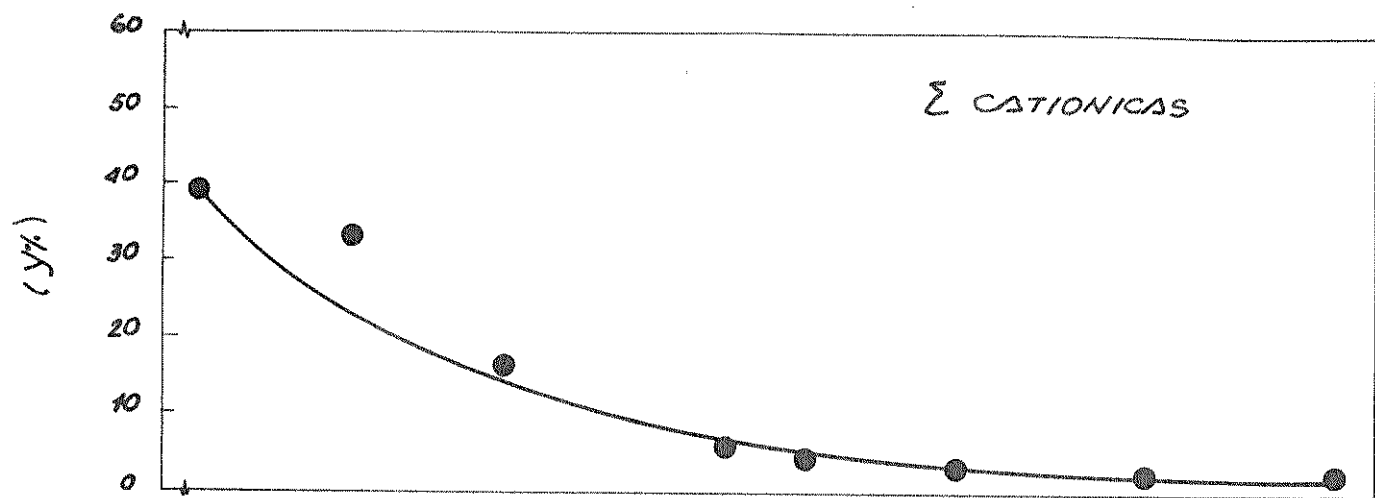


Fig. III.65, CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS,

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\text{dop/ } \gamma \begin{matrix} 0,7 \\ 0^\circ\text{C} \end{matrix} / \Delta \begin{matrix} 1\text{h} \\ x \end{matrix} / .$

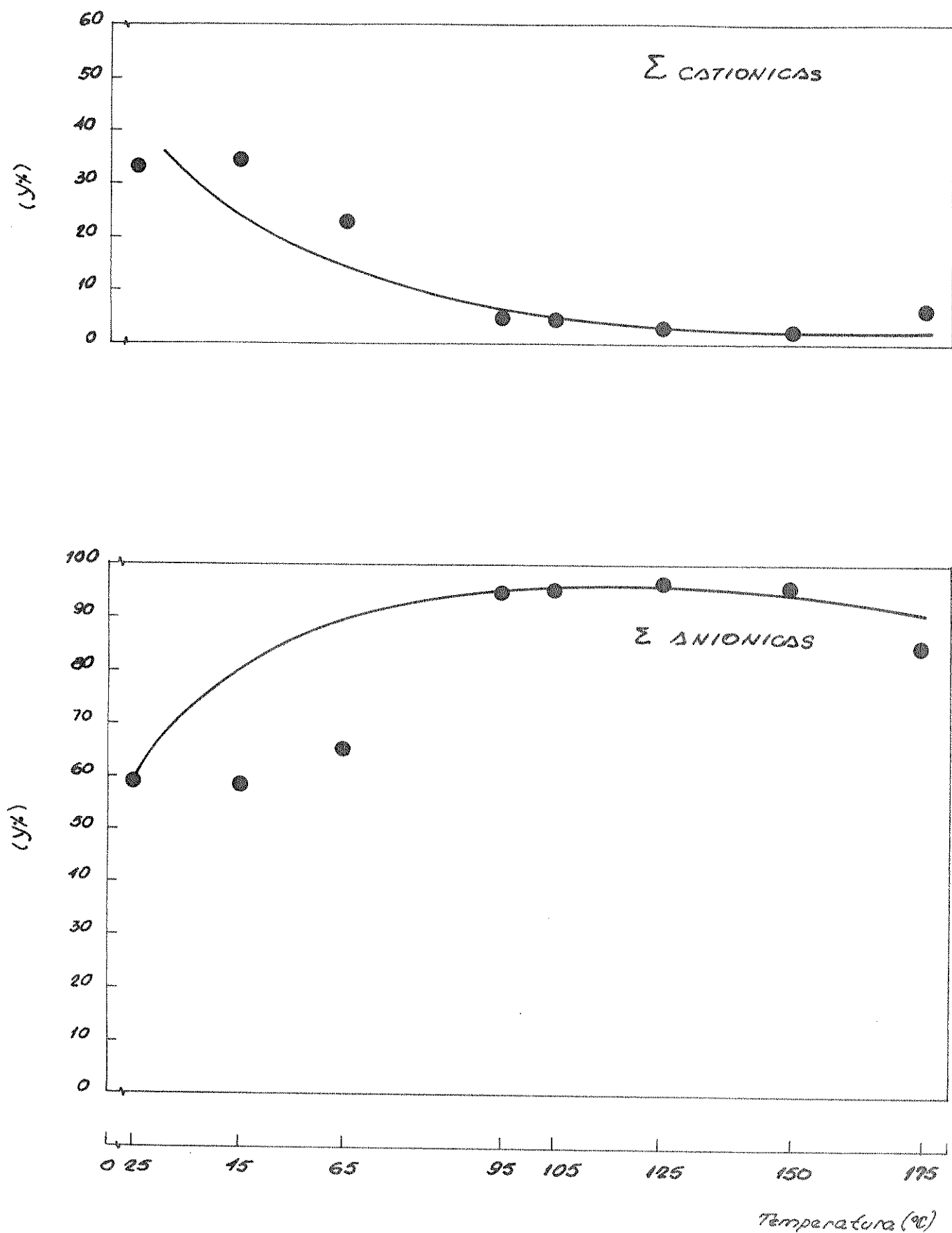


Fig. III.66. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{1,5MR}{0^{\circ}C} \frac{1h}{x} \frac{1h}{\Delta} \frac{1h}{/}$

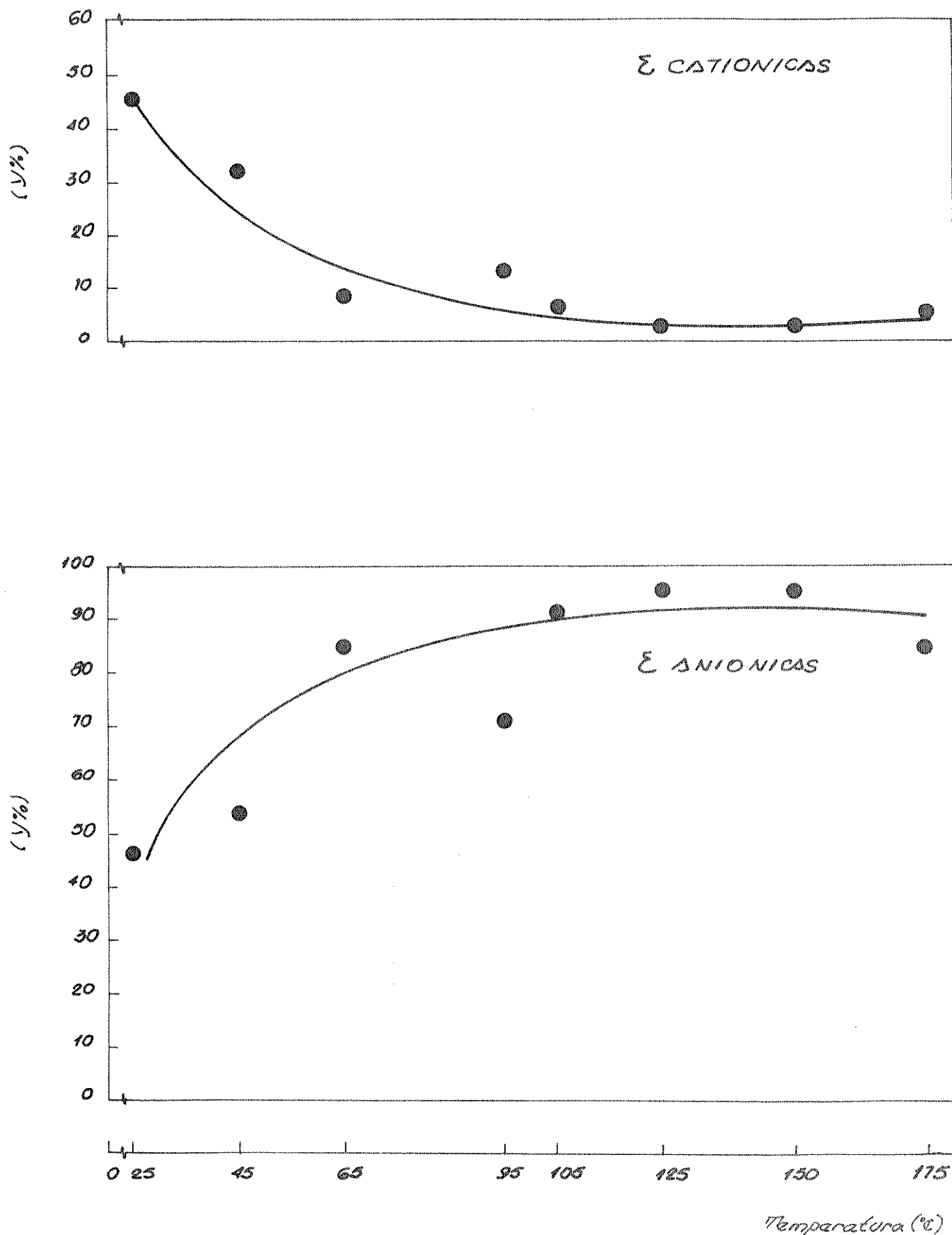


Fig.III.68. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIIOLÍTICOS.

RENDIMENTO(Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{5,0}{0^{\circ}\text{C}}$ $\frac{1\text{h}}{\Delta x}$ $\frac{1}{\Delta x}$

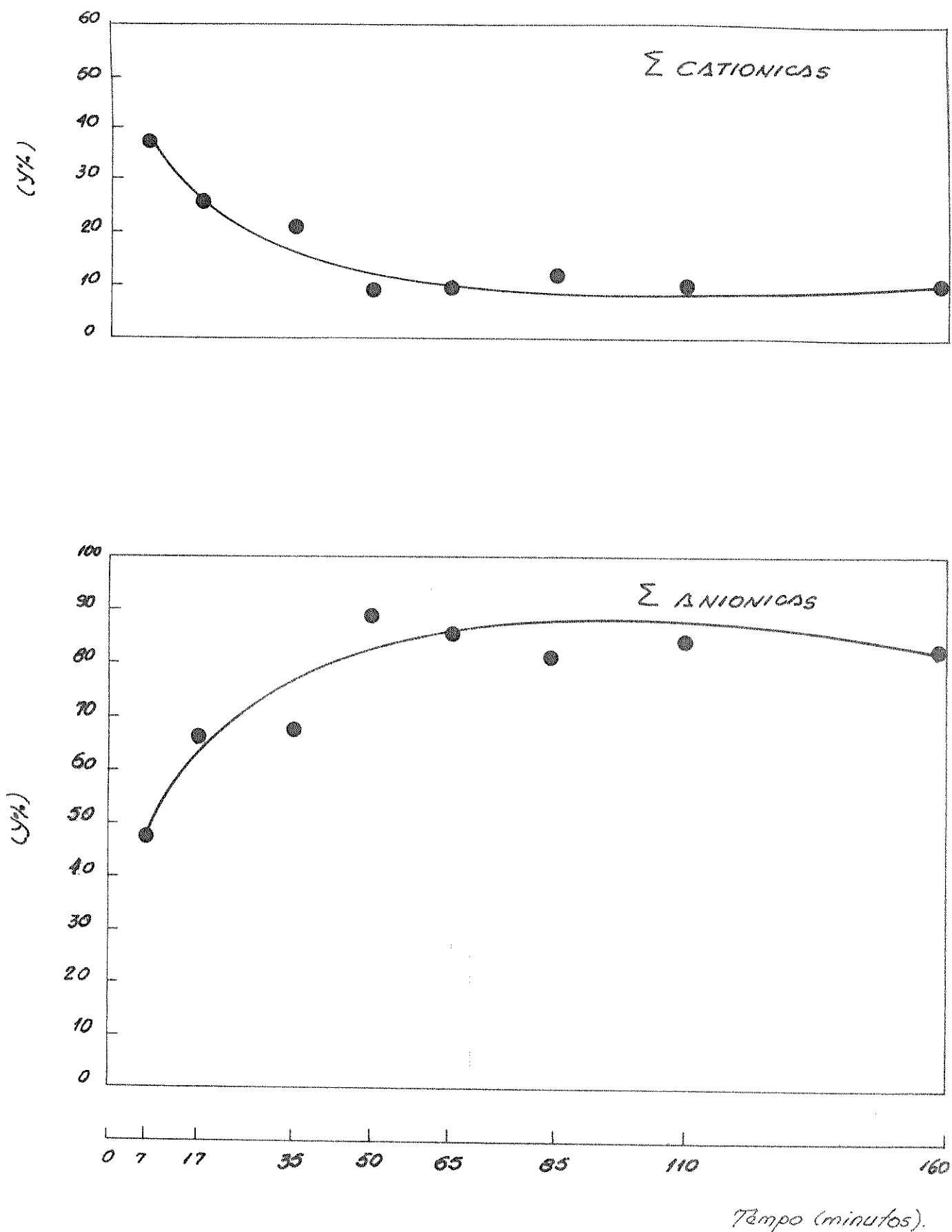


Fig. III.69. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$.
 RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. dop/ $\Delta \frac{x}{80^\circ C}$ /.

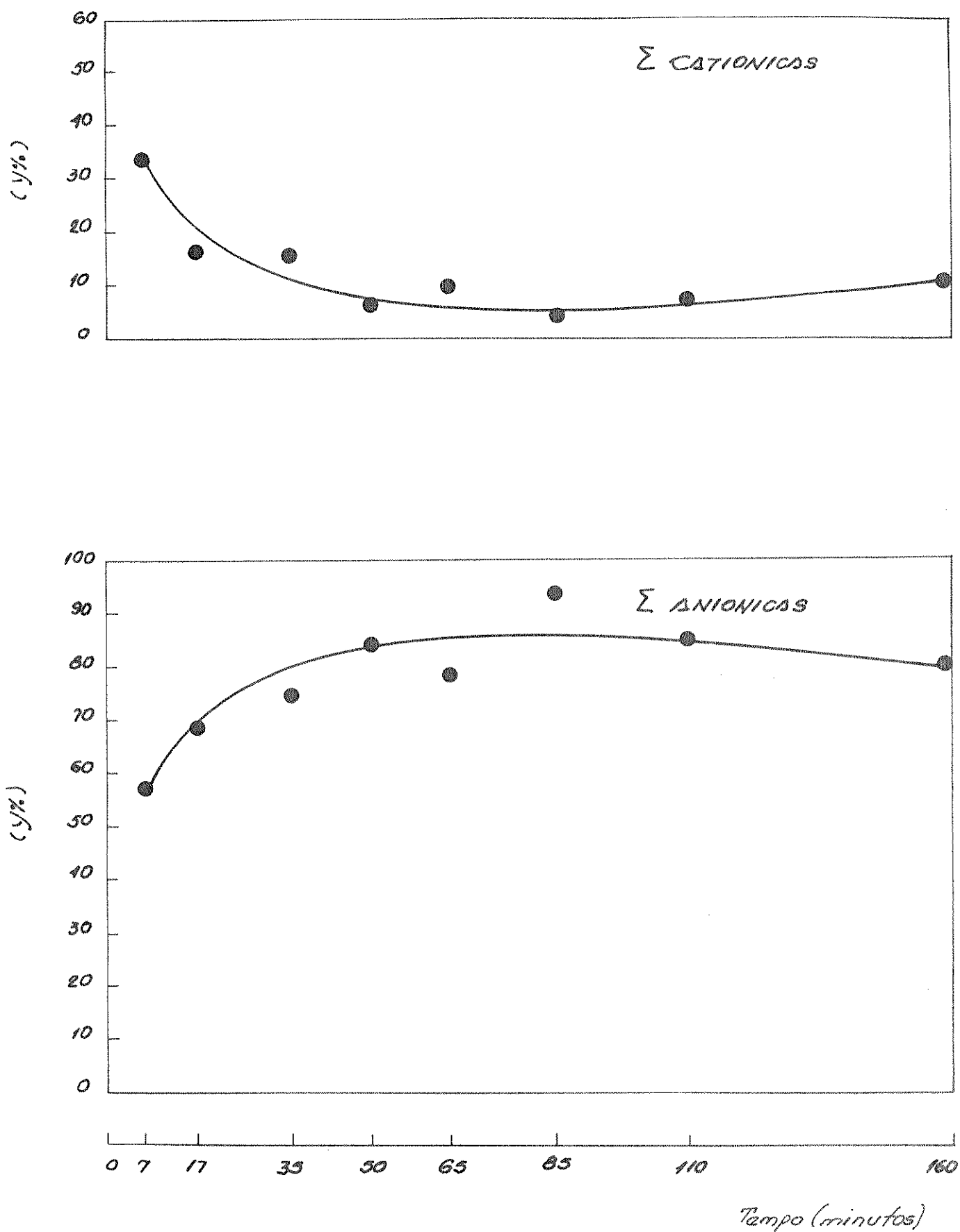


Fig. III.70. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{0,1}{0^{\circ}\text{C}}$ $\frac{x}{80^{\circ}\text{C}}$ $\frac{\Delta}{/}$

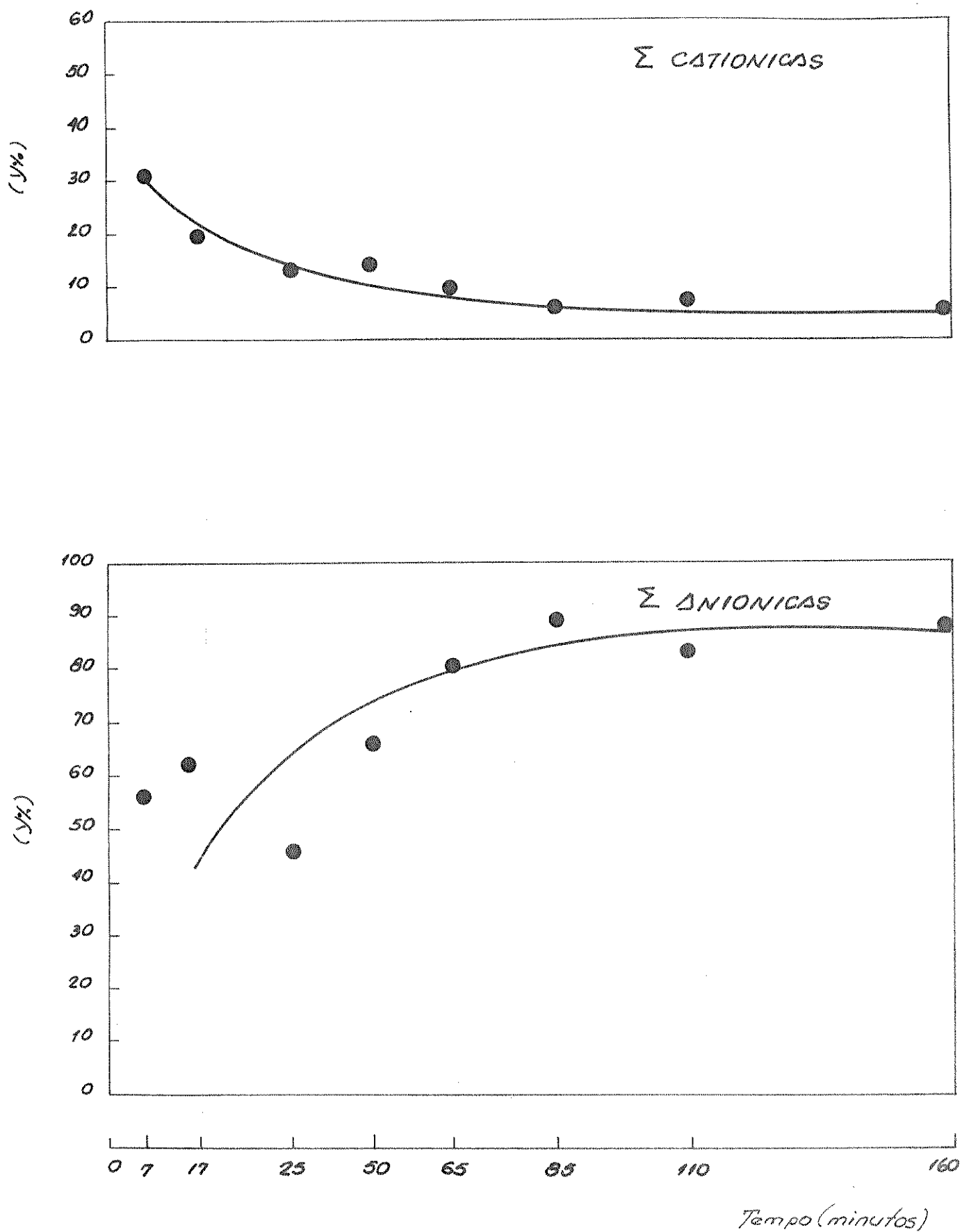


Fig. III.71. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS,

RENDIMENTO (y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{0,7}{0^{\circ}\text{C}}$ $\frac{x}{80^{\circ}\text{C}}$ $\frac{\Delta}{\gamma}$ $\frac{\Delta}{\gamma}$

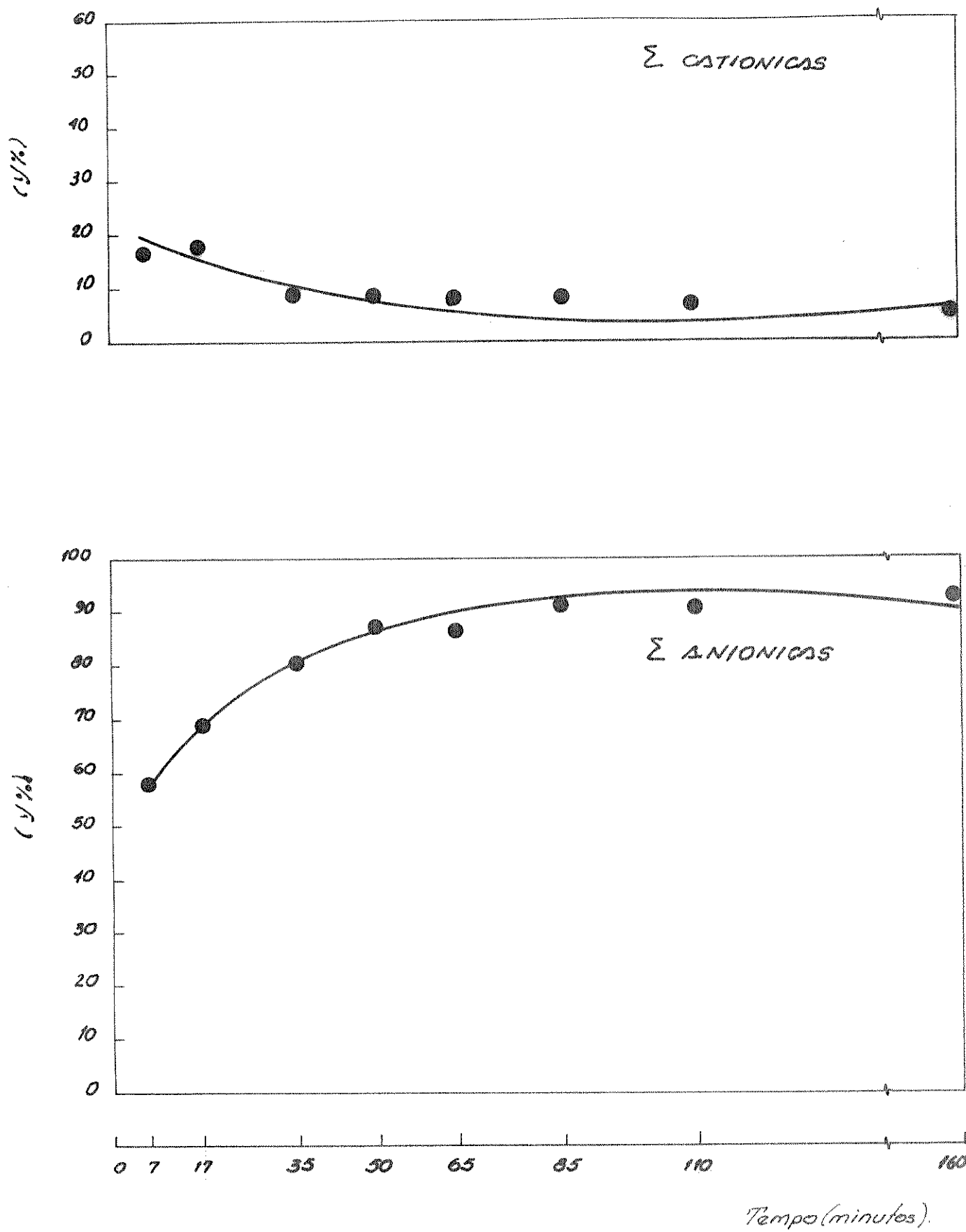


Fig. III.72. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{1,5}{0^{\circ}\text{C}}$ dop/ γ / Δ $\frac{x}{80^{\circ}\text{C}}$ /.

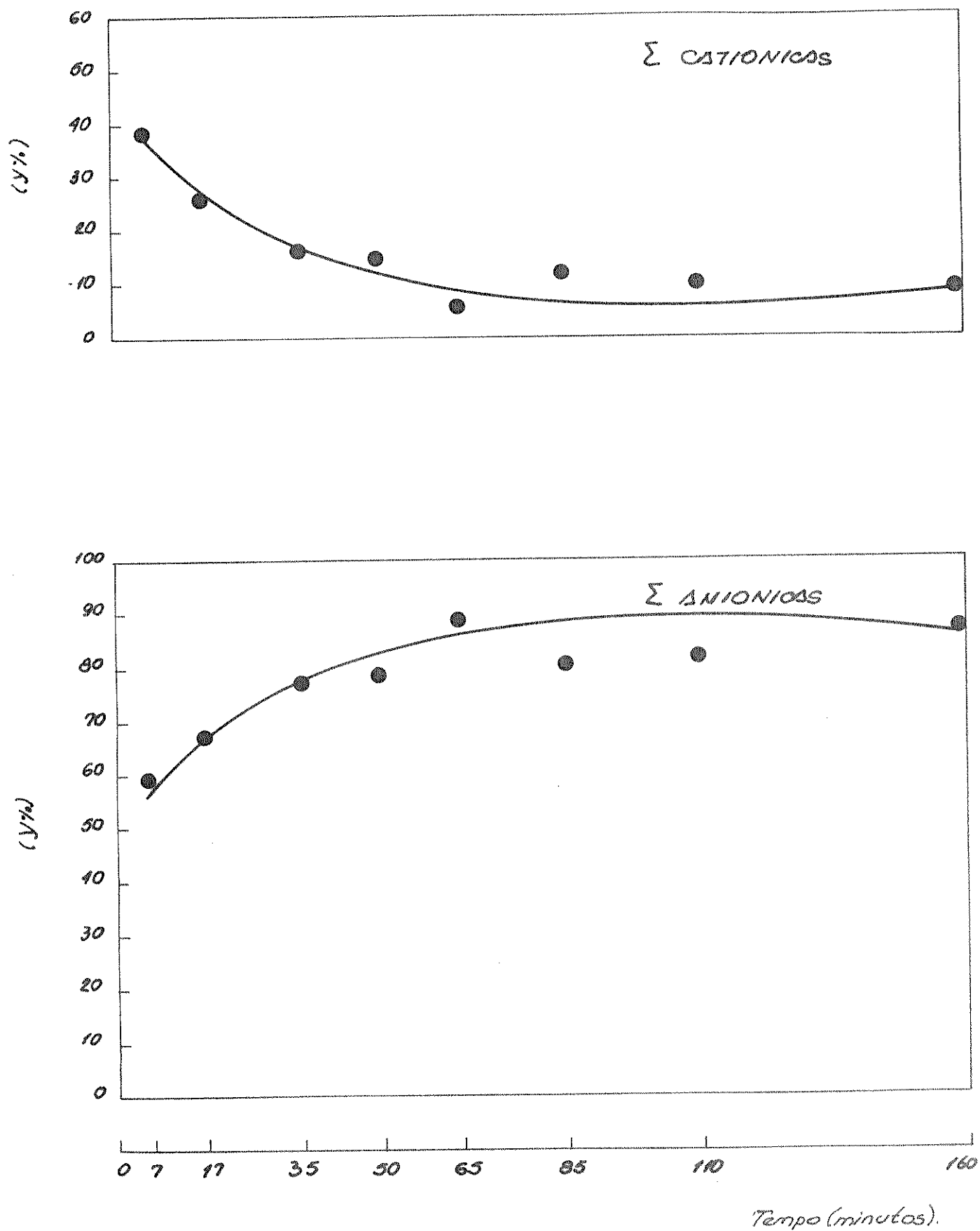


Fig. III.73. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{3,0}{0^{\circ}\text{C}}$ $\times$ $\frac{\Delta}{80^{\circ}\text{C}}$ %

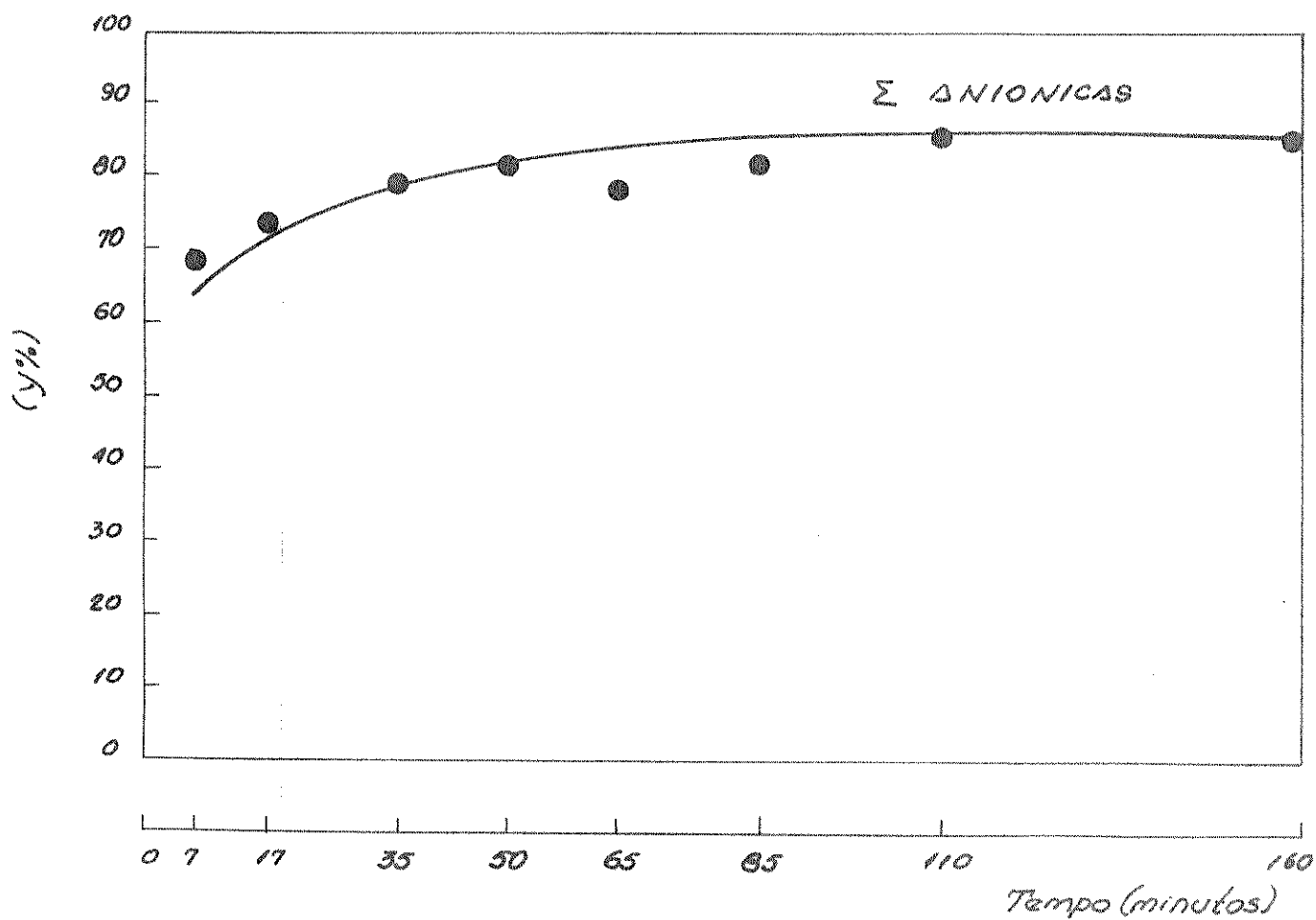
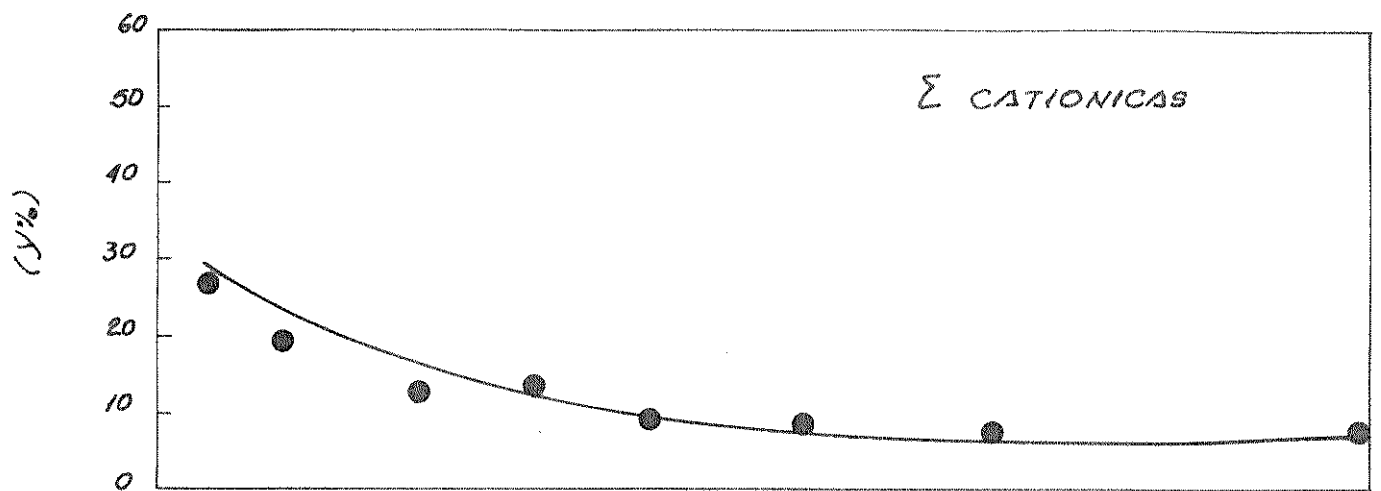


Fig. III.74. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{5,0}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{x}{80^\circ\text{C}}$ $\frac{\Delta}{\gamma}$ $\frac{\Delta}{\gamma}$

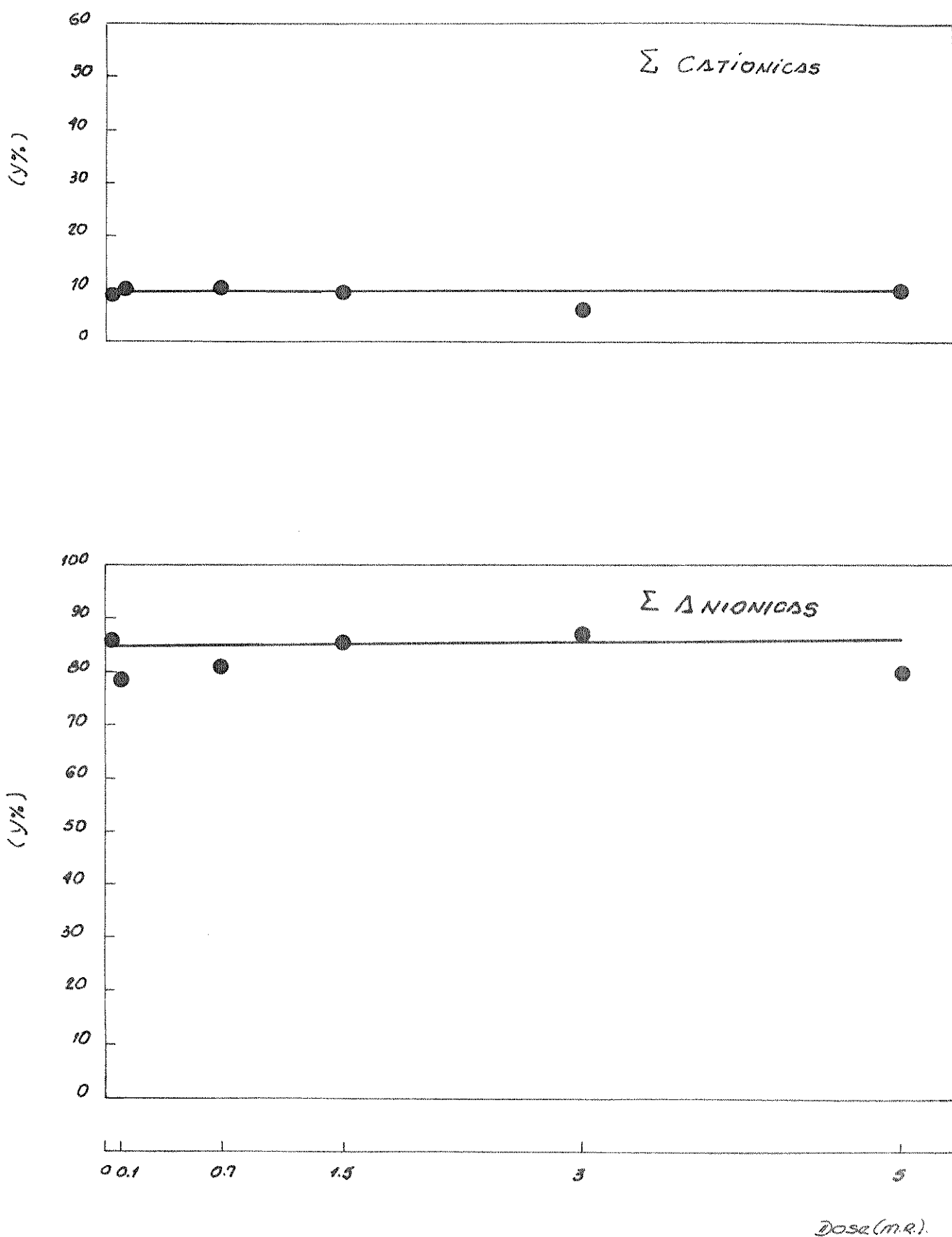


Fig. III.75. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{dop}{\gamma} \times \frac{65'}{0^{\circ}C} / \Delta \frac{80^{\circ}C}{/}$

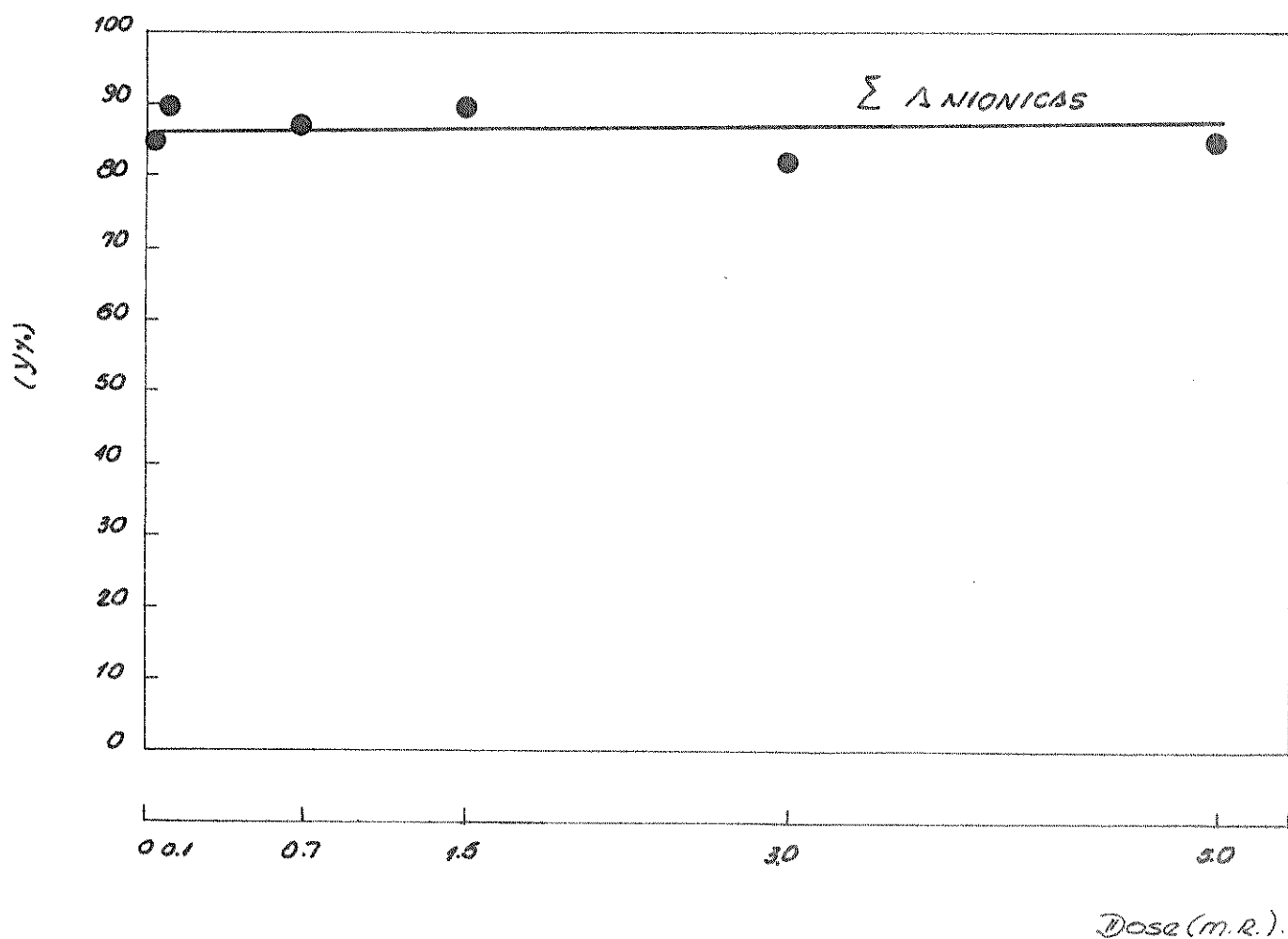
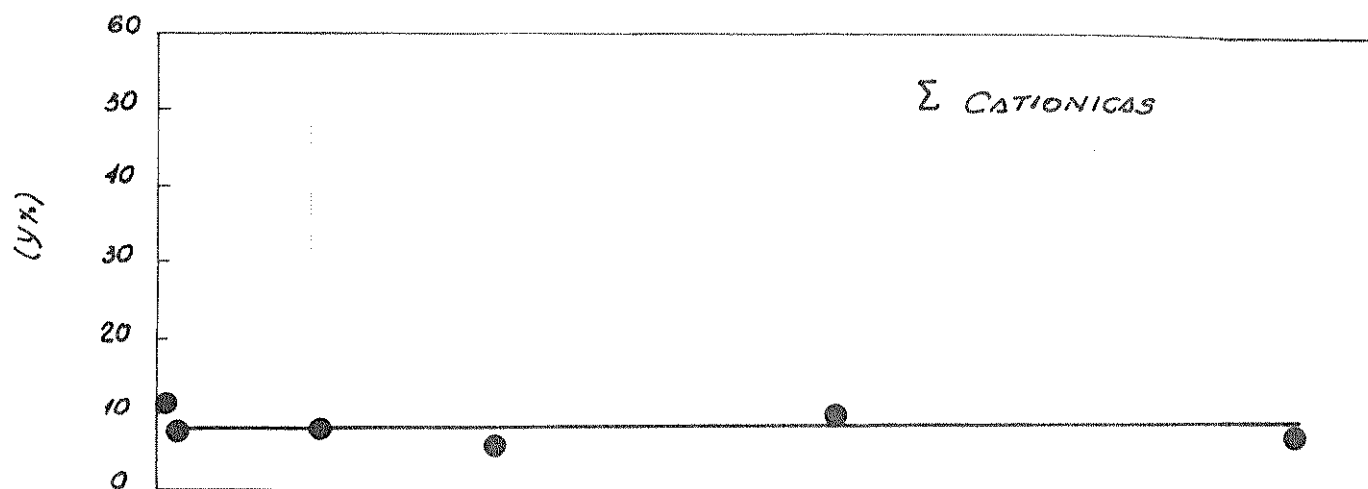


Fig. III,76. CONJUGAÇÃO DE EFEITOS TÉRMICOS E RADIOLÍTICOS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{\text{dop/} \gamma}{0^\circ\text{C}}$ $\frac{x}{110'}$ $\frac{\Delta}{80^\circ\text{C}}$ $\frac{1}{/}$.

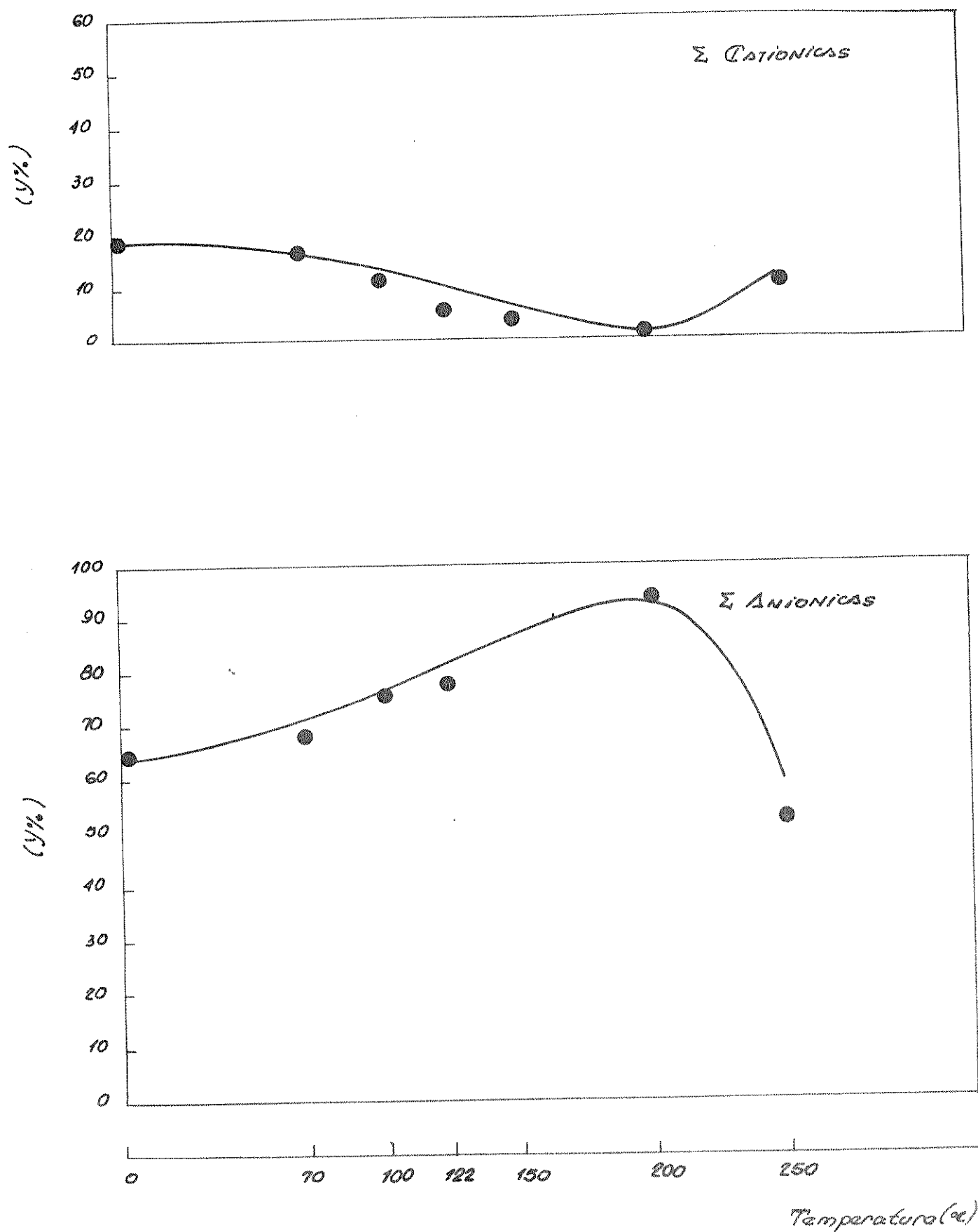


Fig. III.77. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ IRRADIADO COM NÊUTRONS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $\frac{n/\Delta}{x} \frac{1h}{/}$.

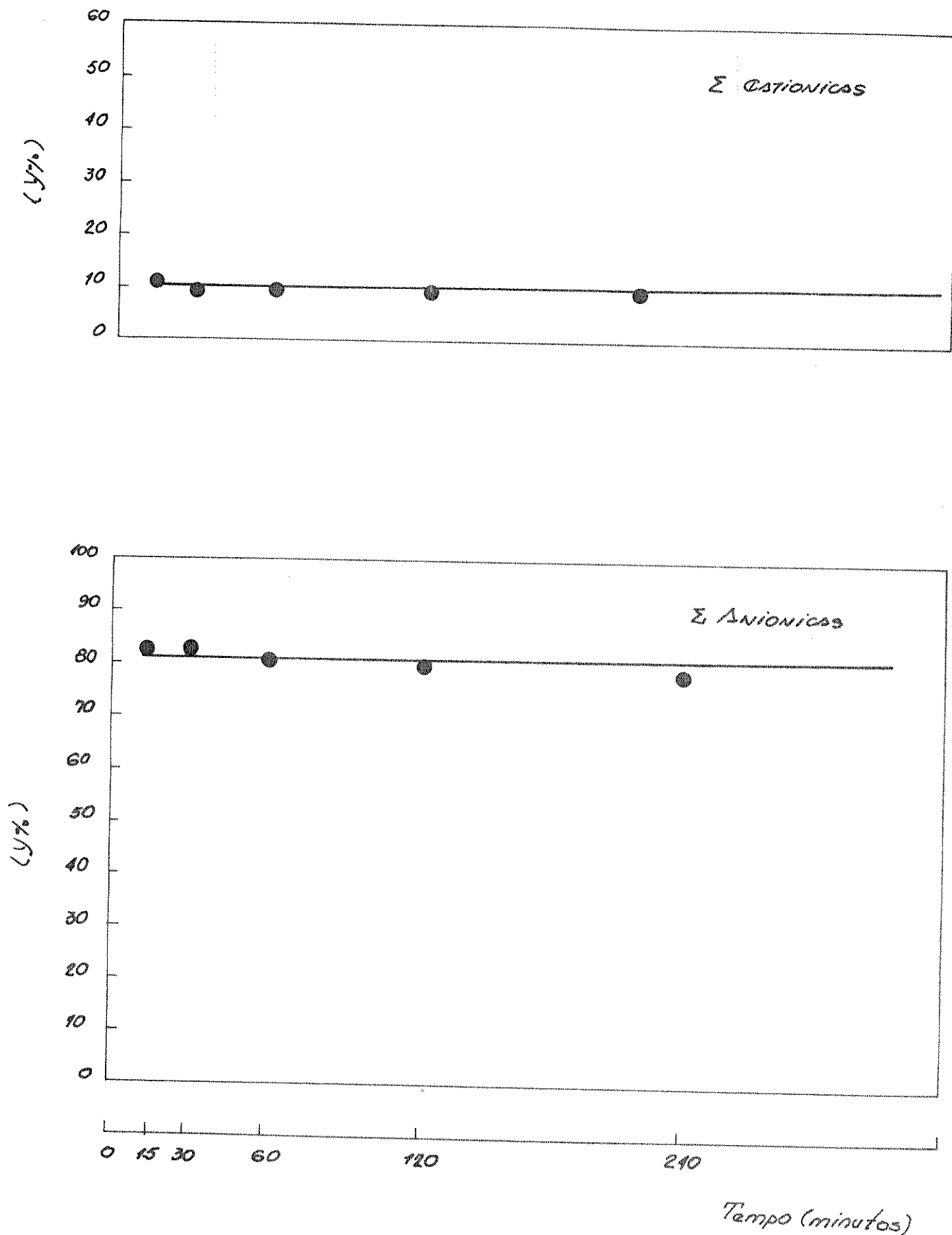


Fig.III.78. EFEITOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ IRRADIADO COM NÉUTRONS.

RENDIMENTO (Y%) DAS ESPÉCIES. $n / \Delta \frac{x}{80^\circ C} /$.

CAPÍTULO IV: INTERPRETAÇÕES

CAPÍTULO IV

INTERPRETAÇÕES

O presente capítulo foi reservado para as interpretações dos resultados obtidos, os quais encontram-se descritos no capítulo III. Assim sendo, as secções numeradas de 1 a 5 receberão exatamente as interpretações dos assuntos do capítulo III correspondente, afim de facilitar o confronto entre os resultados obtidos e as interpretações postuladas pelo autor.

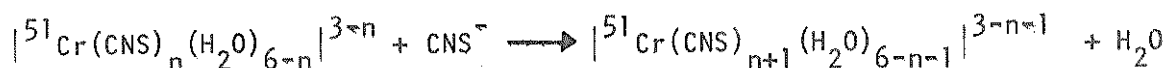
1. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES $|^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}|^{3-n}$ EM SOLUÇÃO

Apesar de existir, na literatura, referências à grande estabilidade dessas espécies em solução aquosa (227-234), em nenhum caso o problema foi investigado com o auxílio de métodos nucleares, os quais são de extrema estabilidade no tratamento de problemas de cinética química e equilíbrio químico (239).

Neste trabalho, o uso de ^{51}Cr - incorporado aos membros da série em questão, no equilíbrio - permitiu a observação de efeitos ainda não verificados por métodos tradicionais.

Neste caso, o estudo das espécies presentes numa solução de $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, próxima à saturação, à qual adicionou-se algumas gotas de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ como traçador, revelou a existência de várias espécies radiomarcadas, quando era de se esperar apenas a existência de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. /veja Tabela III.1./. A presença de espécies radiomarcadas leva a postular-se a ocorrência de re-

ações de troca de ligantes, em solução, de acordo com a equação

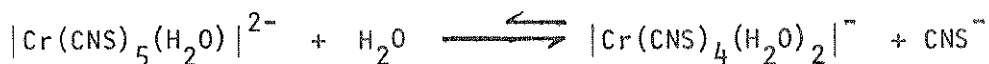


Um exame cuidadoso da Tabela III.1. revela fatos de ex tremo interesse. A espécie $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, traçador introduzido de+ liberadamente na solução, está presente em elevadas concentra - ções no início do estudo, ou seja, quando a solução é analisada imediatamente após seu preparo; esta é praticamente a única espê- cie radiomarcada presente. Com o decorrer do tempo de permanên - cia em solução, sua concentração passa a diminuir, chegando a a- penas 2,5% do total de espécies radiomarcadas. Por outro lado, as demais espécies radiomarcadas (quase inexistentes no instante inicial) têm sua concentração aumentada com o decorrer do tempo - notadamente a espécie $^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_3(\text{H}_2\text{O})_3$, a qual passa de prati- camente 0% para 50% após 48 horas de permanência em solução.-

Este quadro sugere que devem estar ocorrendo reações de troca de ligantes, em solução, principiando pela reação "fria"



A troca irá gerar íons CNS^- para a solução, sendo que a espécie formada poderá participar também de reações do tipo



o que irá enriquecer ainda mais a solução em íons tiocianato li- vres.

Por outro lado, o radiocromo introduzido como traçador ao encontrar íons tiocianato livres na solução, irá participar de reações do tipo



e, com o tempo, irá gerando outras espécies por reações como



o que explicaria os dados experimentais obtidos, mostrando o aumento na concentração das espécies radiomarcadas contendo íons tiocianato, em função do tempo de permanência em solução.

É interessante notar-se que as reações postuladas acima preservariam a concentração da solução inalterada, pois em quanto a espécie $\text{Cr}(\text{CNS})_6^{3-}$ forneceria íons CNS^- para a solução, o inverso ocorreria com a espécie $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, a qual iria removendo os íons tiocianato gerados e fornecendo moléculas de água para a solução (por troca), o que preservaria a concentração total da solução inalterada.

Este fato, aliado à baixíssima concentração destas espécies em solução, fez com que este efeito não houvesse sido notado pelos autores que se dedicaram ao estudo deste sistema até o presente.

Outro estudo que mereceu atenção neste trabalho, consistiu em observar-se o comportamento das espécies de fórmula $|\text{Cr}(\text{CNS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}|^{3-n}$ na presença de diferentes concentrações de íons CNS^- .

Este experimento teve por objetivo precípuo, a obtenção de informações acerca da estabilidade do íon $^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$ visto ser a espécie à qual tendem todas as outras durante o recozimento./vide capítulo III/. Assim, uma porção de cristais dopados foi dividida em várias partes e cada uma dissolvida em solução aquosa contendo diferentes concentrações de íons tiocianato. Adicionalmente, dissolveu-se uma porção do cristal em solução aquosa rica em íons $\text{Cr}(\text{III})$, usado neste caso como carregador do íon $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. Para comparações, outra porção de cristais foi dissolvida apenas em água destilada.

Os resultados obtidos (Tabela III.3.) mostram que praticamente não ocorrem alterações na distribuição das espécies ao variar-se a concentração de íons tiocianato livres na solução.

A percentagem relativa encontrada para a espécie em estudo, ou seja, $^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, quando o cristal dopado é dissolvido em água destilada foi 8,5% , enquanto que em solução 5M de CNS^- foi 9,2%.*

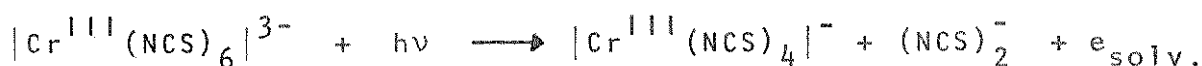
* para eliminar-se possíveis erros analíticos, as análises foram efetuadas em triplicata, havendo excelente concordância entre os resultados. Os dados locados na Tabela III.3. representam a média das tres análises.

2. FOTÓLISE, NO ESTADO SÓLIDO, DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO

Os dados experimentais contidos na Tabela III.4., relacionando as mudanças nas concentrações das espécies como uma função da distância amostra-fonte, revelam que o íon $^{51}Cr(III)$, introduzido na matriz $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ por dopagem, reage- sob a ação de fótons de luz- para produzir espécies analisadas em solução como membros da série $|^{51}Cr(CNS)_n(H_2O)_{6-n}|^{3-n}$. O que se observa é uma acentuada diminuição na concentração da espécie neutra, ou seja, $|^{51}Cr(CNS)_3(H_2O)_3|^0$, em favor de um aumento na concentração da espécie de carga 1-, o íon $|^{51}Cr(CNS)_4(H_2O)|^-$. Isto ocorre à medida que se aumenta a intensidade da radiação incidente, ou seja, à medida que se aproxima a fonte da amostra. É interessante notar-se que além deste efeito, poucas mudanças são notáveis para as demais espécies.

Uma análise profunda de tais resultados torna-se difícil pela inexistência de estudos similares com complexos irradiados no estado sólido.

Ohno e Kato (240,241) estudaram, por um método de "flash" a fotoquímica do $K_3Cr(CNS)_6$ em solução. Os autores encontraram espécies intermediárias, inclusive a espécie analisada como sendo o íon $(NCS)_2^-$, o que os levou a postularem o seguinte mecanismo para a fotólise do complexo em solução cetônica:



Jørgensen(242) e Schmidtke (243), ao estudarem a fotólise do complexo, em solução, propuseram que a aquação do íon

$[\text{Cr}(\text{CNS})_6]^{3-}$ é bastante mais rápida na presença da luz do que na sua ausência. Por outro lado, Wegner e Adomson (244) e Niels Bjerrum (220) mostraram que apenas um íon CNS^- é perdido no processo fotoquímico primário, enquanto que os cinco remanescentes sofrem hidrólise rápida em meio básico.

Bjerrum (221) mostrou ainda, de forma qualitativa, que a luz do dia acelera a reação de aquação do íon $[\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$, em solução.

Os estudos contidos nesta tese, mostram que no estado sólido, e na ausência de efeitos térmicos, a fotólise do complexo dopado ocorre com uma conversão da espécie neutra para a de carga 1-, de acordo com a equação



Os íons CNS^- para que tal reação possa vir a processar-se, seriam oriundos da decomposição bruta do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, o que iria gerar elevada concentração deste íon no cristal em relação à concentração da espécie neutra presente no complexo dopado. Esta proposição estaria em concordância com os trabalhos citados anteriormente sobre a decomposição fotoquímica do complexo, assim como seriam consistentes com os dados obtidos pela fotólise do complexo em solução (240-244, 220, 221).

Finalmente, os estudos da fotólise serviram para indicar mais um fato interessante. De acordo com as Tabelas III.5. e III.6., o tempo de fotólise praticamente não provoca alterações na distribuição relativa das espécies, o que vem a sugerir que a dopagem dos cristais ocorreu apenas na superfície.

3. RECOZIMENTO TÉRMICO DO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$

Nesta secção encontram-se as interpretações dos efeitos provocados pelo calor, sem a presença de raios gama e/ou luz nos cristais dopados. Investigou-se com a utilização de ampla gama de experimentos, os quais geraram grande quantidade de dados, o recozimento isocrônico e o recozimento isotérmico dos cristais dopados.

3.1. *Recozimento Isocrônico (1 hora)*

As figuras III.1. a III.3. ilustram os dados obtidos para o recozimento isocrônico dos cristais dopados. Neste caso, seguiu-se a variação de cada espécie em função da temperatura de recozimento. Um fato interessante para ser levado em conta é que acima de 120° verifica-se uma inversão no comportamento de todas as espécies, sendo que as espécies cujas percentagens relativas aumentavam até esta temperatura, passam a decrescer, e vice-versa. Considerando-se que a análise termogravimétrica do complexo inativo não registra alterações consideráveis nesta região de temperatura (capítulo II) torna-se difícil atribuir tais efeitos exclusivamente à decomposição macroscópica do composto.

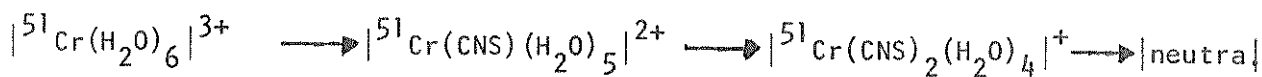
Estudos efetuados com um sistema bastante similar a este, o hexacianocobaltato de potássio, $K_3Co(CN)_6$ contendo cobalto radiomarcado, revelaram que a decomposição do sólido ocorre em temperaturas muito abaixo daquelas registradas por métodos tradicionais de análise (245). Isto levou o autor a propor a ocorrência de decomposição superficial dos cristais, antes que o sólido como um todo, principiasse a decompor-se.

Este fato estaria em perfeita consonância com os dados obtidos neste trabalho pois a dopagem dos cristais foi superficial, conforme discutido na secção 2 deste capítulo.

Não deve também ser descartada a possibilidade de desidratação inicial do sólido, o que começa a ocorrer - segundo a literatura (246) - nesta faixa de temperatura, ou seja, ao redor de 120°C. Este efeito não aparece nos termogramas, mas sim nas análises radioquímica, o que está de acordo com o verificado para o $K_3Co(CN)_6$.

Portanto, o recozimento isocrônico, neste caso, pode ser dividido em grupos de reações: as que ocorrem abaixo de 70°C; aquelas que ocorrem entre 70°C e 120°C, e finalmente, as ocorrentes acima de 120°C.

Abaixo de 70°C, verifica-se uma diminuição na concen-tração das espécies catiônicas e neutra. Enquanto as espécies catiônicas decrescem entre aproximadamente 0°C e 20°C, a neutra o faz numa faixa maior de temperatura, entre 20°C e 70°C. Essas espécies diminuem sua concentração relativa, por transformarem-se na espécie de carga 1-. Como a velocidade de reação da transformação das espécies catiônicas em neutra é muito rápida, torna-se difícil o estudo desta etapa da transformação, que seria



A partir de 70°C, e até 120°C, a espécie de carga 2-, a qual vinha aumentando lentamente, sofre uma brusca alteração na sua concentração, às expensas da espécie 1-, a qual diminui. A equação que representa tal transformação é:



Por fim, em temperaturas superiores a 120°C, a espécie de carga 2- começa a diminuir para transformar-se na espécie pai ou seja, na espécie com carga formal 3-. Ocorre que, apesar do nítido decréscimo da espécie 2- nesta faixa de temperatura, o mesmo não ocorre com a espécie -pai, pois ela aumenta - conforme o esperado- até cerca de 160°C e a partir de então começa a diminuir. Isto é explicado facilmente levando-se em conta a decomposição bruta do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que começaria a ocorrer nesta faixa de temperatura. Ao remover-se o selo de uma ampôla recozida a 160°C, um forte odor de compostos sulfurados desprende-se do tubo aquecido, indicando a evidente decomposição do composto.

A equação que representaria esta etapa do recozimento seria:



3.2. Recozimento Isotérmico (180°C)

A mesma tendência geral observada para o recozimento isocrônico, manifestou-se no isotérmico. As figuras III.4. até III.6. mostram a transformação das espécies catiônicas em neutra, rapidamente, e então estas transformando-se na espécie de carga formal 1-.

Finalmente, forma-se a espécie de carga fomal 2-, cuja transformação na espécie pai, de carga formal 3-, é altamente prejudicada pela participação concomitante de decomposição.

4. RECOZIMENTO, POR RADIAÇÃO GAMA, DO $K_3Cr(CNS)_6$ DOPADO

Os resultados exibidos na Tabela III.7. indicam que na ausência de calor e luz, a radiação gama produz pequenas mudanças na distribuição das espécies. As figuras III.7 a III.9 ilustram melhor este efeito pois contém um estudo da variação da dose de irradiação desde 0 até 5 MR.

A irradiação efetuada a 0°C revelou nitidamente que não ocorrem mudanças mensuráveis na ausência da luz e calor, na faixa de dose investigada, sendo que neste caso o recozimento é ínfimo. Mesmo assim, observa-se que as pequenas mudanças apresentadas exibem o mesmo tipo de comportamento encontrado nos outros casos de recozimento já apresentados: as espécies catiônicas decrescem em concentração enquanto que as aniônicas aumentam.

5. CONJUGAÇÃO DOS EFEITOS DO RECOZIMENTO POR RADIAÇÃO GAMA e POR TRATAMENTOS TÉRMICOS NO $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$

Como o complexo $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ dopado com $^{51}Cr(III)$ mostrou-se susceptível ao recozimento térmico, desejou-se conhecer a influência da radiação gama sobre tais cristais. A elucidação deste efeito é de suma importância para salientar sua contribuição no recozimento de cristais durante a irradiação neutrônica pois, consonante a discussão apresentada no capítulo I, os raios gama produzidos pela desintegração do combustível nuclear estão presentes durante a ativação.

As figuras III.10. a III.15. comprovam a existência de efeitos adicionais àqueles observados quando s^omente efeitos térmicos encontram-se presentes (figuras III.1. a III.6.).

Apesar da mesma tendência geral observada nas figuras correspondentes, pertinentes à série de recozimento térmico (figuras III.1. a III.6.), as amostras que receberam também irradiação com raios γ evidenciam a presença das mesmas reações, porém em temperaturas ligeiramente inferiores. Isto denota que as reações de recozimento térmico são aceleradas por defeitos produzidos pela radiação γ , visto que se completam em temperaturas inferiores .

Uma vez que os estudos preliminares, utilizando-se uma dose fixa de LMR de radiação gama, mostraram resultados promissores, preparou-se nova porção de cristais dopados, e ampliou-se a faixa de irradiação a ser explorada: desde 0 até 5 MR.

A conjugação dos efeitos da radiação γ com calor, em geral acelera a velocidade do recozimento (capítulo I). No presente trabalho mais uma vez tal assertiva encontrou respaldo, pois as figuras III.10. a III.51. evidenciam, de maneira inequívoca, que a conjugação destes fatores provoca alterações mais profundas no cristal do que tais efeitos agindo separadamente. É provável que, com o aquecimento, algumas das entidades criadas pela dopagem e/ou radiação gama sejam liberadas no sólido, ocasionando os resultados verificados quando da atuação do calor e radiação γ conjugados.

O recozimento isotérmico (80°C) da amostra dopada e posteriormente irradiada com fótons γ , em diferentes doses cumulativas, sugere que em baixas doses de raios gama, tais como 0,1 MR,

já aparecem efeitos interessantes (figuras III.37. a III.39.) quando os dados são comparados com aqueles encontrados para amostras similares não irradiadas (figuras III.4. a III.6.). Com o aumento da dose de irradiação, observa-se um deslocamento do pico de máximo da espécie 2-. Este efeito é pronunciado afe aproximadamente 3MR, quando então tem início uma tendência à saturação nas isotermas (figuras III.46 a III.48), a qual é ainda mais acentuada para uma dose de 5 MR (figuras III.49 a III.51.)

O recozimento isocrônico (1 hora) da amostra dopada e depois irradiada com raios gama em diversas doses revela detalhes sumamente interessantes. Uma vez mais, as etapas pelas quais as espécies passam até chegar à mais proeminente* ou seja a espécie de carga 2-, podem ser comprovadas(figuras III.16 a III.33.). O comportamento característico encontrado para as espécies durante as outras experiências de recozimento, já descritas em secções anteriores é, novamente verificado neste caso.

Um fato interessante a ser notado é que o recozimento isocrônico do complexo dopado e posteriormente irradiado com 0,1 MR acarreta um crescimento da espécie de carga 3- (retenção) de uma forma jamais observada antes, pelo autor, neste sistema. Por outro lado, a espécie de carga 2- apresenta sua concentração diminuída quando comparada ao complexo não irradiado (que sofreu apenas o recozimento isocrônico)/veja figuras III.1. a III.3./.

Um aumento na dose de raios gama acarreta uma inversão neste quadro, ou seja, a espécie de carga 2- passa a ter sua concentração aumentada, e a espécie pai passa a diminuir (figuras

* Esta interpretação foi discutida em detalhes na secção IV.3.

III.22 a III.33.). Ao atingir-se 5 MR, a concentração relativa da espécie 2- será elevada e a da espécie 3- será, concomitante - mente, baixa, situação comparável àquela existente na ausência da irradiação com fótons γ .

A título de curiosidade, e para comprovar o pequeno efeito produzido pela irradiação com raios gama nos cristais de $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ dopados com $^{51}Cr(III)$, são apresentadas as figuras III.52. a III.58., as quais apresentam os dados referentes à irradiação dos cristais em diferentes doses e depois recozidos. Os tempos de recozimento foram de 65 minutos no primeiro caso (figuras III.52 a III.54.) e de 110 minutos no outro exemplo. Uma incursão em tais figuras revela que o aumento da dose de irradiação não causa modificações ponderáveis na distribuição relativa das espécies.

O leitor interessado poderá comprovar tal assertiva pelo estudo de outras temperaturas, assim como construir as figuras correspondentes à conjugação da dose de radiação gama com o recozimento isocrônico, num tempo fixo. Para tal, bastará guiar-se pelo protótipo apresentado nas figuras III.52 e seguintes, e plotar os dados tabulados no apêndice de acordo com seus interesses. São possíveis inúmeras combinações entre os efeitos térmicos e da radiação gama, todos mostrando as mesmas tendências discutidas nas secções anteriores deste capítulo.

CAPÍTULO V: CONCLUSÕES

CAPÍTULO V

CONCLUSÕES

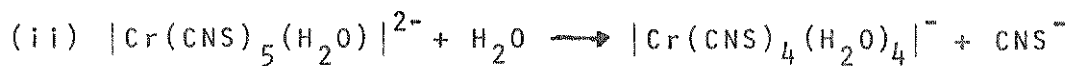
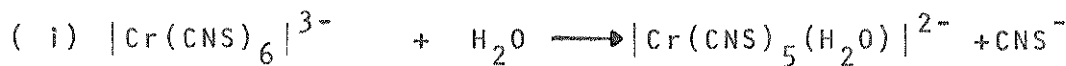
No presente trabalho estudou-se, exaustivamente, as reações de recozimento térmico, por raios gama e por fótons de luz no complexo $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, dopado com $^{51}Cr(III)$.

Ao contrário da grande maioria dos estudos do campo, os quais seguem a evolução apenas da espécie-pai durante o recozimento, acompanhou-se a cinética das transformações das sete espécies formadas.

Este capítulo sumariza as propostas contidas no capítulo IV, e que o autor julga serem de relevância no trabalho.

1. ESTABILIDADE DAS ESPÉCIES $|Cr(CNS)_n(H_2O)_{6-n}|^{3-n}$.

a. O complexo $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$, em solução aquosa, troca ligantes com a água para produzir os membros da série de fórmula geral $|Cr(CNS)_n(H_2O)_{6-n}|^{3-n}$. A partir do primeiro íon CNS^- fornecido à solução, ocorrem reações de troca do tipo:



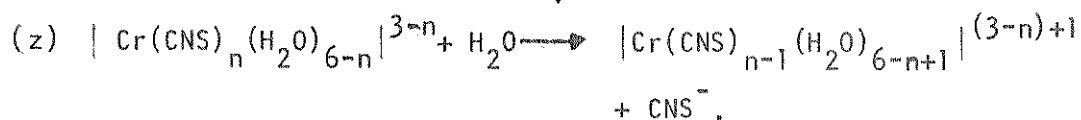
.

.

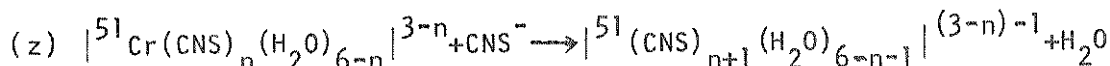
.

.

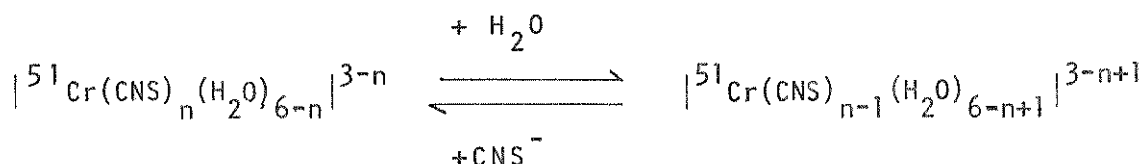
.



b. O $^{51}\text{Cr(III)}$, introduzido na solução como traçador na forma $^{51}\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, ao encontrar íons CNS^- da solução participará de reações de troca, tais como:



c. Enquanto que o complexo $\text{K}_3\text{Cr(CNS)}_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ sofre decomposição gerando íons para a solução (item a.); a espécie $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ troca moléculas de água pelos íons gerados (item b.), preservando a concentração da solução. Isto dificulta sobre maneira os estudos de troca, em solução, por métodos tradicionais de análise química. A equação geral que representa as reações de troca seria ($n=0$ até 6):



2. FOTÓLISE DO COMPLEXO DOPADO

A fotólise, no estado sólido, do complexo dopado, revelou-se consistente com aquela obtida com o complexo em solução. Os resultados obtidos mostram que:

- a. A principal reação da fotólise do complexo no estado sólido é :



- b. A dopagem do complexo foi superficial.

- c. O fato da fotólise no estado sólido e em solução apresentarem resultados similares, sugere que as espécies formadas no sólido são as mesmas em solução.

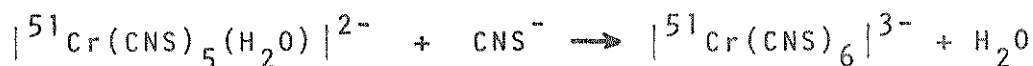
3. RECOZIMENTO TÉRMICO DO $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

Os dados obtidos com o recozimento isocrônico e isotérmico do complexo dopado, e com as amostras irradiadas com nêutrons térmicos (tese de mestrado do autor) revelam exatamente o mesmo comportamento: as espécies catiônicas diminuem sua concentração no decorrer do recozimento, e as aniônicas aumentam. Para o complexo irradiado com nêutrons térmicos, nenhum efeito considerável de recozimento foi observado até 70°C, ao passo que para o dopado sim. Isto reforça a idéia de que a temperatura no reator de Belo Horizonte, utilizado nas experiências com nêutrons efetuadas pelo autor, é próxima de 70°C, sendo que no decorrer da ir-

radiação ocorrem efeitos térmicos importantes. Estes efeitos são os responsáveis (conjugados aos raios gama presentes no reator) pelo aparecimento de várias espécies após a irradiação neutrônica quando seria esperado - se apenas a contribuição nuclear estivesse presente - apenas a espécie $^{51}\text{Cr(III)}$.

A espécie que predomina em todos os casos estudados é o íon $[\text{Cr(CNS)}_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$. Isto ocorre porque em temperaturas superiores, nas quais a espécie pai começaria a ser formada, principia a ocorrência de decomposição do cristal como um todo, assim como desidratação do complexo. Estes efeitos concorrem com a formação do composto pai, em temperaturas superiores a aproximadamente 120°C.

O estudo da estabilidade das espécies em soluções contendo diferentes concentrações de íons CNS^- , reforçam a idéia da formação desta espécie no estado sólido. Caso esta espécie se formasse apenas em solução, deveria ser verificado - na presença de soluções ricas em CNS^- - reações do tipo:

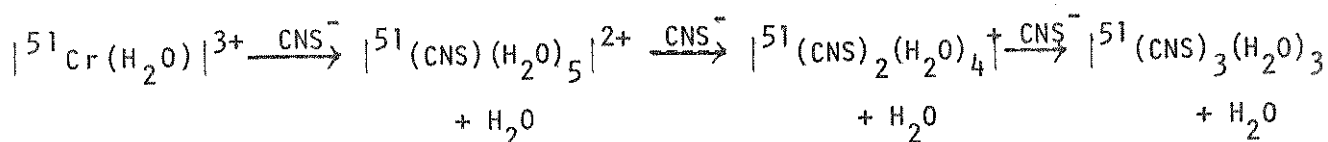


Tais reações aumentariam a concentração da espécie pai, fato este não observado nas reações de recozimento térmico.

O recozimento isocrônico ilustra claramente a existência de etapas nas reações pois enquanto algumas espécies aumentam sua concentração em determinadas faixas de temperatura, outras diminuem nesta faixa, mostrando a conversão de uma espécie em outra.

O mecanismo destas reações compreende 4 partes:

(i) entre 0°C e 20°C



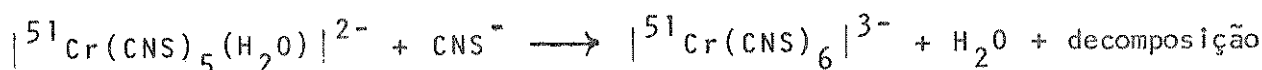
(ii) entre 22°C e 70°C



(iii) entre 70°C e 120°C



(iv) acima de 120°C



4. RECOZIMENTO, POR RADIAÇÃO GAMA, DO $\text{K}_2\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ DOPADO COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$

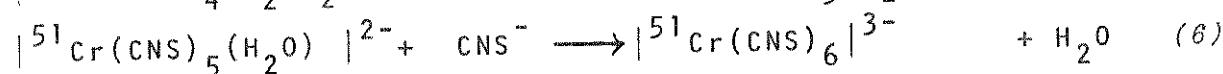
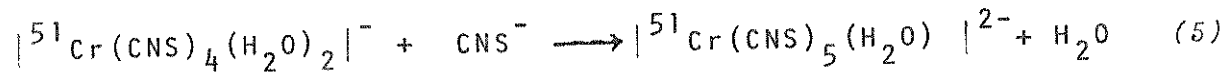
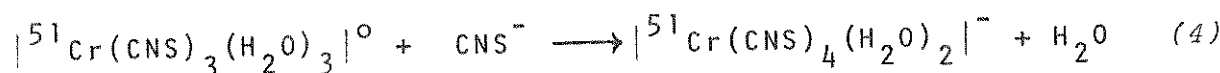
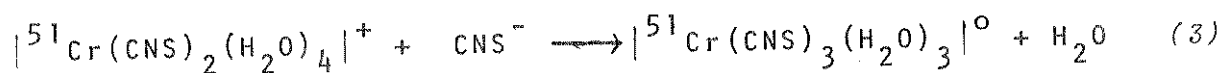
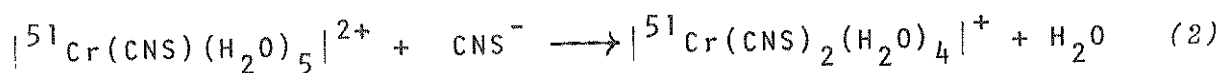
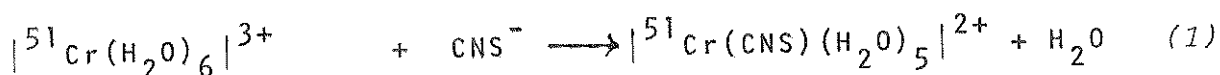
A radiação gama, na ausência total de calor e fótons de luz, não provoca mudanças pronunciadas na distribuição das espécies, o que evidencia que ela não é - por si só - capaz de provocar um recozimento considerável. Isto vem de acordo com as observações efetuadas pelo autor sobre os efeitos provocados pela

variação do tempo de irradiação do complexo no reator. Neste caso, verificou-se que as diferenças existentes na distribuição das espécies quando o complexo é irradiado com nêutrons térmicos por 30 minutos ou 240 minutos é insignificante.

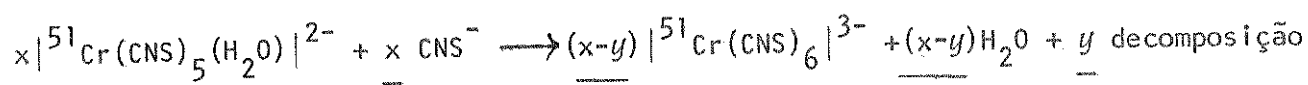
Quando conjugada com calor, a radiação gama mostrou acelerar as reações de recozimento no complexo dopado. Em baixas doses de irradiação, o recozimento conjugado favorece a formação da espécie -3, enquanto que em doses elevadas predomina a espécie -2. Levando em conta que o conceito de recozimento indica que são reações que levam à reconstituição do composto pai, este caso estaria exemplificando a ocorrência de um "anti-recozimento" pois com o aumento da dose de raios gama, a espécie-pai diminui. É provável que, neste caso, a conjugação(calor+raios γ) provoque a decomposição do complexo inativo, o que favoreceria a formação da espécie $^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O})^{2-}$, ou seja, a espécie pai deficiente de um ligante, *no estado sólido*.

5. MECANISMO PROPOSTO

As reações de recozimento do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{CNS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ ou irradiado com nêutrons térmicos ocorrem segundo um mecanismo EM ETAPAS. Com base nos dados compilados neste trabalho, propõe-se que o esquema geral destas reações é:



As etapas (1) a (4) são muito rápidas, enquanto que a (5) é a mais lenta e bem definida do processo. A etapa (6) começa a ocorrer e depois de certo tempo passa a concorrer com a decomposição do sólido como um todo. Ela seria melhor descrita pela equação:



onde y reflete o grau decomposição do composto pai.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) SZILARD, L. and T.A. CHALMERS, Nature 134(1934)462.
- (2) LEA, D., Nature 133(1934)24.
- (3) AMALDI, E., O. d'AGOSTINO, E. FERMI, B. PONTECORVO, F. RASETTI and E. SEGRÉ, Proc. Roy. Soc. (London) A149(1935)522 .
- (4) HARBOTTLE, G. and N. SUTIN, Adv. Inorg. Chem. and Radiochem. 1(1959)267.
- (5) KAUCIĆ, S. and M. VLATKOVIC, Croat. Chem. Acta 35(1963)305.
- (6) COLLINS, K.E. and CAROL H. COLLINS, "The Chemistry of dopant atoms: Transfer Annealing in oxyanion salts and transition metal complexes". Apresentado no III Simposio sobre Quimica Nuclear, Radioquimica y Quimica de Radiaciones. México, (1980).
- (7) COLLINS, CAROL H., FERNANDO M. LANÇAS, J.C. de ANDRADE e KENNETH E. COLLINS, Química Nova 2(1979)4-25
- (8) COLLINS, CAROL H., FERNANDO M. LANÇAS, J.C. de ANDRADE e KENNETH E. COLLINS, Química Nova 2(1979)148-166
- (9) LANÇAS, FERNANDO M., "Efeitos Químicos das Transformações Nucleares em $K_3Cr(CNS)_6 \cdot 4H_2O$ ". Tese de Mestrado, Instituto de Química - UNICAMP (1978).
- (10) STOCKLIN, G., "Chimie des Atomes Chauds". Masson et Cie Editéurs, Paris (1972).
- (11) SEGRÉ, E., "Nuclei and Particles - An Introduction to Nuclear and Subnuclear Physics", W.A. Benjamin Inc., NY (1971).
- (12) SUESS, H.Z., Z. Elektrochem. 45(1939)647.
- (13) SUESS, H.Z., Z. Physik. Chem. 345(1940)297.

- (14) KOPECKY, J. "Neutron Capture Gamma-Ray Spectroscopy"
International Atomic Energy Agency, Vienna (1975) 155.
- (15) ANDERSEN, T. "Experimental Investigations of Chemical
Effects Associated with Nuclear Transformations in Some
Inorganic Solids". Ph.D. Thesis, University of Aarhus,
Denmark (1968).
- (16) CÍFKA, J. Radiochim. Acta 1 (1963) 125.
- (17) HSIUNG, C.H. and A.A. GORDUS, J. Chem. Phys. 34 (1961) 535.
- (18) SCHWEILER, H.C. "Chemical Effects of Nuclear Transformations."
vol. 1, I.A.E.A., (1961) 63.
- (19) CHANDRASEKHAR, S., Rev. Modern Phys. 15 (1943) 1.
- (20) COBBLE, J. and G. BOYD, J. Am. Chem. Soc. 74 (1952) 1282.
- (21) MCCALLUM, K.J. and A.G. MADDOCK, Trans. Farad. Soc. 49 (1953) 1150.
- (22) O'CONNOR, D., Acta Phys. Polonica 17 (1958) 273.
- (23) CAMPBELL, I.G., Report n°9/V, Institute of Nuclear Research,
Polish Academy of Sciences (1958).
- (24) GORDUS, A.A. and C.H. HSIUNG, J. Chem. Phys. 36 (1962) 954.
- (25) BAULCH, D.L. and J.F. DUNCAN, Quart. Rev. 12 (1958) 133.
- (26) ANDERSEN, T., F. CHRISTENSEN and K. OLESEN, Trans. Farad. Soc.
62 (1966) 248.
- (27) LIBBY, W.F., J. Am. Chem. Soc. 69 (1947) 2523.
- (28) CARLSON, T.A. and R.M. WHITE. "Chemical Effects of Nuclear
Transformations", vol. 1, I.A.E.A. Vienna (1965) 23.
- (29) TAKITA, Y., M. HIRAGA, M. YOSHIHARA and T. SHIOKAWA, Radiochem.
Radioanal. Lett. 7 (1971) 313.
- (30) STAMOULI, M.I. "Effect of Radiative Neutron Capture in
Chromates". Ph.D. Thesis, University College. Cambridge
University (1971).

- (31) COLLINS, CAROL H. and K.E. COLLINS, "The Hot Atom Chemistry of Crystalline Chromates", in "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems", G. Harbottle and A.G. Maddock ed., North-Holland, Amsterdam (1979) 163.
- (32) LIBBY, W.F., Science 93(1941)283.
- (33) FRIEDMAN, L. and W.F. LIBBY, J. Chem. Phys. 20(1952)487.
- (34) FOX, M.S. and W.F. LIBBY, J. Chem. Phys. 21(1953)1495.
- (35) ROWLAND, F.S. and W.F. LIBBY, J. Chem. Phys. 20(1952)
- (36) MACKAY, C.F. and W.F. LIBBY, J. Am. Chem. Soc. 79(1957)6366.
- (37) MILLER, J.M., J.W. GRYDER and R.W. DODSON, J. Chem. Phys. 18(1950)579.
- (38) MILLER, J.M. and R.W. DODSON, J. Chem. Phys. 18(1950)865.
- (39) WILLARD, J.E., Ann. Rev. Nucl. Sci. 3(1953)193.
- (40) GOLDBERGER, S. and J.E. WILLARD, J. Am. Chem. Soc. 74(1952)318.
- (41) LEVEY, G. and J.E. WILLARD, J. Am. Chem. Soc. 74(1952)6161.
- (42) LIBBY, W.F., J. Am. Chem. Soc. 62(1940)1930.
- (43) HARBOTTLE, G. and N. SUTIN, J. Phys. Chem. 62(1958)1344.
- (44) MULLER, H., "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, I.A.E.A. Vienna (1965) 318.
- (45) MULLER, H., Angew. Chem. Internat. Ed. Engl. 6(1967)133.
- (46) GIBSON, J.B., A.N. GOLAND, M. MILGRAN and G.H. VINEYARD, Phys. Rev. 120(1960)1229.
- (47) YOSHIHARA, K. and H. KUDO, J. Chem. Phys. 52(1970)2950.
- (48) YOSHIHARA, K., A. FUJITA and T. SHIOKAWA, J. Inorg. Nucl. Chem. 39(1977)1733.
- (49) YOSHIHARA, K. and T. MIZUSAWA, Radiochem. Radioanal. Lett. 9(1972)263.
- (50) MADDOCK, A.G. "The Chemical Effects of Nuclear Transformations in Solids", in "MTP Int. Rev. Sci., Radiochemistry, Inorg. Chem. Ser.", A.G. Maddock ed., Butterworths, London, vol. 8 (1975) 273.

- (51) NATH,A. "Hot Atom Chemistry of d-Block Elements" , in
 "Specialist Periodical Reports, Radiochemistry", G.W. Newton ed.,
 The Chemical Society, London, vol.2(1975)74.
- (52) NEWTON,G.W.A. "Chemical Effects of Nuclear Transformations" in
 "Specialist Periodical Reports, Radiochemistry", G.W. Newton ed.
 The Chemical Society, London, vol.1(1972)1
- (53) SHANKAR,J., K.S.VENKATESWARLU and M.LAL, J.Inorg.Nucl.Chem.
28(1966)11.
- (54) MADDOCK,A.G., Introductory Lecture, I.A.E.A. Conference on
 the "Chemical Effects of Nuclear Transformations", Prague(1960)
- (55) VARGAS,J.I., "The Annealing Reactions of Irradiated Chromates". Ph.D. Thesis, University of Cambridge (1959).
- (56) DUPLATRE,G. "Conséquences Chimiques de la Capture Radiative
 des Neutrons sur le Séléniate de Potassium". Thèse, Université
 de Grenoble (1969).
- (57) ANDERSEN,T. and A.G.MADDOCK, Trans.Farad.Soc.59(1963)1641.
- (58) ANDERSEN,T., Trans.Farad.Soc.59(1963)2625.
- (59) MOHANTY,S.R. and S.R.UPADHYAY, Nature 199(1963)169.
- (60) ANDERSEN,T., Nature 200(1963)1094.
- (61) GETOFF,N., Nature 199(1963)593.
- (62) ADLOFF,J.P. and FRIEDT,J.M., "Mössbauer Studies of Chemical
 Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A., Vienna(1972)
 301.
- (63) WERTHEIM,G.K., Acc. Chem.Res.4(1971)373.
- (64) MADDOCK,A.G., "Mössbauer Studies of Chemical Effects of
 Nuclear Transformations", MTP Int.Rev.Sci., Radiochemistry,
 Inorg.Chem.Ser.1,8, Butterworths, London(1972)213.
- (65) ZAHN,V., W.POTZEL and F.E.WAGNER, "Consequences of Nuclear
 Transformations in Chemical Compounds Studied by the
 Mossbauer Effect", Plenum Press, N.Y.(1973)pg.55.

- (66) GOLDANSKI, V.I., "The Mossbauer Effect and Its Applications in Chemistry", Transl. from Russian, Consultants-Bureau, NY, (1964).
- (67) LEFORT, M. "La Chimie Nucléaire", Dunod, Paris (1966).
- (68) MICKLITZ, H., P.H. BARRET, Phys. Rev. Lett. 28(1972)1547.
- (69) VARGAS, J.I. "The Chemical Applications of Angular Correlations and Half-Life Measurements", MTP Int. Rev. Sci. Radiochemistry, Inorg. Chem. Ser. 1, A.G. Maddock ed., Butterworths, London, vol 8 (1972) 45.
- (70) FRAUNFELDER, H. "Alpha-, Beta and Gamma-Ray Spectroscopy", cap. XIX, Siegbahn, K. Ed., North-Holland, Amsterdam (1965).
- (71) DE BENEDETTI, J. de BARROS, G.R. HOY, Ann. Rev. Nucl. Sci. 16 (1971) 31.
- (72) GELBERG, A., Rev. Roum. Phys. 17(1972)459.
- (73) ADLOFF, J.P. "Physical Methods in Hot Atom Chemistry" in Hot Atom Chemistry Status Report I.A.E.A., Vienna (1975) 61.
- (74) SATO, J., Y. YOKOYAMA, T. YAMAZAKY, Radiochim. Acta 5(1966)115.
- (75) BADICA, T., S. DIMA, A. GELBERG, E. IANOVICI, R. ION-MIHAI and N.G. ZAITSEVA, "International Conference on Hyperfine Interactions Detected by Nuclear Radiations", Rehovot-Jerusalem, Israel (1970).
- (76) VULLIET, P. "Etude des Conséquences Chimiques de la Capture Neutronique dans Quelques Chélates Solides Neutres du Hafnium par la Méthode Radiochimique et par les Corrélations Angulaires Perturbées", thèse 3^e cycle, Univ. Grenoble (1970).
- (77) BOYER, P., A. TISSIER, P. VULLIET and J.I. VARGAS, Sixth International Symposium on Hot Atom Chemistry, Brookhaven National Laboratory (1971).
- (78) DUPLATRE, G. "Etude des Conséquences Physico-Chimiques de la Capture Radiative des Neutrons dans les Séléniates Alcalins"

Thèse Docteur, L'Université Scientifique et Médicale de Grenoble (1975).

- (79) HARBOTTLE, G. "Interpretation of Annealing Reactions of Recoil Atoms in the Solid State" - Primera Conferencia Interamericana de Radioquímica. Montevideo, Uruguay (1963).
- (80) STCHOUZKOY, T. "Effets Chimiques associés aux transformations nucléaires dans les composés solides". Rev.Chim.min. 5(1968)683. (1968)683.
- (81) COLLINS, K.E. and G.HARBOTTLE. Radiochim.Acta 3(1964)21-
- (82) SHANKAR, J. K.S.VENKATESWARLU and M.LAL "Chemical Effects of Nuclear Transformations "vol.1, I.A.E.A: Vienna(1961)417.
- (83) WILLIAMS; L.L., N.SUTIN and J.M.MILLER, J.Inorg.Nucl.Chem. 19(1961)175.
- (84) MADDOCK, A.G. and M.M.de MAINE, Can.J.Chem. 34(1956)275.
- (85) FLETCHER, R.C. and W.L.BROWN, Phys.Rev. 92(1953)585.
- (86) ANDERSEN, T. and K.OLESEN, Trans.Farad.Soc. 61(1965)781.
- (87) HARBOTTLE, G. and A.G.MADDOCK editors - "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems"- North-Holland, Amsterdam(1979).
- (88) WILLIAMS, R.R. , J.Phys. and Colloid.Chem. 52(1948)603.
- (89) BOYD, G.E., J.W.COBBE and S.WEXLER, J.Am.Chem.Soc. 74(1952)237.
- (90) HARBOTTLE, G., J.Chem.Phys. 22(1954)1083.
- (91) MADDOCK, A.G. and J.I.VARGAS, Trans.Farad.Soc. 57(1961)992.
- (92) GREEN, J.H., G. HARBOTTLE and A.G.MADDOCK, Trans.Farad.Soc. 49(1953)1413.
- (93) MADDOCK, A.G., F.E.TRELOAR and J.I.VARGAS, Trans.Farad.Soc. 59(1963)924.
- (94) CLEARY, R.E., W.H.HAMILL and R.R.WILLIAMS, J.Am.Chem.Soc. 74(1952)4675.
- (95) APERS, D.J., Ph.D.Thesis, University of Cambridge (1959).

- (96) COLLINS, K.E. and G.HARBOTTLE, *Radiochim. Acta* 3(1964) 29.
- (97) RAUSCHER, H. and G.HARBOTTLE, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 4(1957) 155.
- (98) MADDOCK, A.G. and H.MULLER, *Trans. Farad. Soc.* 56(1960) 509.
- (99) APERS, D.J. and A.G.MADDOCK, *Trans. Farad. Soc.* 56(1960) 498.
- (100) CLARIDGE, R.F. and A.G.MADDOCK, *Trans. Farad. Soc.* 57(1961) 1392.
- (101) DIMOTAKIS, P. and A.G.MADDOCK, "Chemical Effects of Nuclear Transformations" vol.1, I.A.E.A., Vienna(1960) 365.
- (102) CLARIDGE, R.F. and A.G.MADDOCK, *Trans. Farad. Soc.* 59(1963) 935.
- (103) ANDERSEN, T. and A.G.MADDOCK, *Trans. Farad. Soc.* 59(1963) 2362.
- (104) BUTTERWORTH, J.S. and I.G.CAMPBELL, *Trans. Farad. Soc.* 59(1963) 2618.
- (105) DIMOTAKIS, P. and M.I.STAMOULI, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 26(1964) 2045.
- (106) COLLINS, K.E. "Chemical Effects of Nuclear Transformations" vol.1, I.A.E.A., Vienna(1964) 421.
- (107) MADDOCK, A.G., "Chemical Effects of Nuclear Transformations" vol.1, I.A.E.A., Vienna(1965) 435.
- (108) STAMOULI, M.I., "Effect of Radiative Neutron Capture in Chromates", Ph.D.Thesis, University of Cambridge(1971).
- (109) VARGAS, J.I. "Contribuição ao Estudo das Consequências Físico-Química da Captura Radioativa de Nêutrons Térmicos nos Sólidos". Tese de Livre Docência, UFMG (1964).
- (110) BAUMGARDNER, F. and A.G.MADDOCK, *Trans. Farad. Soc.* 64(1968) 714.
- (111) COLLINS, K.E. and J.E.WILLARD, *J. Chem. Phys.* 37(1962) 1908.
- (112) JESUS FILHO, M.F., "Estudo da Influência de Impurezas nas Consequências Físico-Químicas da Captura de Nêutrons Térmicos no Selenato de Potássio". Tese, UFMG(1975).
- (113) AL-SIDDIQUE, F.R. and A.G.MADDOCK, *J. Inorg. Nucl. Chem.* 34(1972) 3007.

- (114) ANDRADE, J.C.de, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em cristais de K_2CrO_4 Dopados com ^{51}Cr ". Tese de Doutorado, IQ UNICAMP, Campinas (1980).
- (115) CLARIDGE, R.F. and A.G.MADDOCK, Nature, 184(1959)1932.
- (116) ARIZMENDI, L. and A.G.MADDOCK, J.Inorg.Nucl.Chem. 17(1961)191.
- (117) GETOFF, N., I.A.E.A.-International Report, nº6 SC/202(1960).
- (118) GETOFF, N., Radiochim.Acta 1(1963)49.
- (119) MACHADO, J.C., R.M.MACHADO and J.I.VARGAS, "Chemical Effects of nuclear Transformations", vol.2, I.A.E.A., Vienna(1965) 195.
- (120) KACENA, C. and A.G.MADDOCK, Chemical Effects of Nuclear Transformations vol.2., I.A.E.A., Vienna(1965)255.
- (121) GETOFF, N., "Chemical Effects of Nuclear Transformations" vol.2., I.A.E.A., Vienna(1965)279.
- (122) BOLTON, J.R. and K.J.McCallun, Can.J.Chem. 35(1975)761.
- (123) SHANKAR, J., A.NATH and S.P.VAISH, Radiochim.Acta 4(1965)162.
- (124) YEH, S.J., N.SHIBATA, H.AMANO, K.YOSHIHARA, M.H.YANG, P.Y.CHEN, C.N.KE and H.KUDO, J.Nucl.Sci.(Tokyo) 6(1979)75 - citado na referência (8).
- (125) BIRKS, J.B. "The Theory and Practice of Scintillation Counting". Pergamon Press London(1964).
- (126) FRIEDLANDER, G., J.W.KENNEDY and J.M.MILLER, "Nuclear and Radiochemistry", 2nd.ed.- Wiley (1964).
- (127) NEWTON, G.W.A. and V.J.ROBINSON, "Principles of Radiochemistry", Macmillan, London(1971).
- (128) COLLINS, C.H., FERNANDO MAURO LANÇAS, J.C.de ANDRADE e K.E. COLLINS, Química Nova 3(1980)137.
- (129) MAHIEU, B., D.J.APERS and P.C.CAPRON, "Les Conséquences chimiques des réactions nucléaires induites par neutrons lents". Rev.Quest.Sci. 143(1972)1.

- (130) APERS, D.J. and A.G.MADDOCK, Trans.Farad.Soc.64(1968)714 .
- (131) SAITO, N., T.TOMINAGA and H.SANO, Bull.Chem.Soc. Jap.
35(1962)63.
- (132) SAITO, N., T.TOMINAGA and S. ITO, Bull.Chem.Soc. Jap.
38(1965)504.
- (133) YASUKAWA, T. , J.Inorg.Nucl.Chem.28(1966)17
- (134) AMBE, S., T.TAKESHI and N.SAITO, Monatsh.Chem.102(1971)538.
- (135) SAITO, N., T.TOMINAGA and H.SANO, Bull.Chem.Soc. Jap.
35(1962)356.
- (136) COSTEA, T. and I.DEMA, Acad.Rep.Populare Romine Studii
Cercetori Fiz.14(1963)571.
- (137) KAVATHEKAR, B.J., M.P.SAHAKARI and A.J.MUKHEDKAR, J.Univ.
Poona, Sci.Tech.48(1976)257.
- (138) JOHNSON, C.H. and A.MEAD, Trans.Farad.Soc.29(1933)626.
- (139) JOHNSON, C.H., Trans.F rad.Soc.31(1935)1612.
- (140) JOHNSON, C.H. and A.MEAD, Trans.Farad.Soc.31(1935)1621.
- (141) CHOWDHURY, D.M. and G.M.HARRIS, J.Phys.Chem.73(1969)3366.
- (142) SCHMULBACH, C.D., J.BRADY and F.DACHILLE, Inorg. Chem.
7(1968)287.
- (143) KUTAL, C. and J.C.BAILAR, J.Phys.Chem.76(1972)119.
- (144) LE MAY, H.E. and J.C.BAILAR, J.Am.Chem.Soc.90(1968)1729.
- (145) LE MAY, H.E. and J.C.BAILAR, J.Am.Chem.Soc.89(1967)5577.
- (146) SELBIN, J. and J.C.BAILAR, J.Am.Chem.Soc.79(1957)4285.
- (147) BUNTON, C.A., J.H.CARTER, D.R.LLEWELLYN, C.O'CONNOR, A.L.
ODELL and S.Y.YIH, J.Am.Chem.Soc.84(1964)4615.
- (148) NAKATSU, K., Bull.Chem.Soc. Jap. 35(1962)832.
- (149) KUTAL, C. and J.C.BAILAR, J.Phys.Chem.75(1971)109.
- (150) FUJITA, J., K.NAKAMOTO and M.KOBAYASHI, J.Am.Chem.Soc.
78(1956)3295.
- (151) RAY, P.C. and N.K.DUTT, J.Indian Chem.Soc.20(1943)81.

- (152) BAILAR, J.C., J.Inorg.Nucl.Chem.8(1958)165.
- (153) SPRINGER, C.S. and R.E.SIEVENS, Inorg.Chem.6(1967)852.
- (154) BRADY, J.E., Inorg.Chem.8(1969)1208.
- (155) NATH, A., K.A.RAO and V.G.THOMAS, Radiochim.Acta3(1964)134.
- (156) SHANKAR, J., V.G.THOMAS and A.NATH, "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol 1, I.A.E.A., Vienna(1960)
- (157) SARUP, S. and A.NATH, J.Inorg.Nucl.Chem.29(1967)299.
- (158) RAO, K.A. and A.NATH, Radiochim.Acta 5(1966)162.
- (159) TOMINAGA, T. and N.SAITO, "First Transition Family Elements" in Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems. North-Holland (1979).
- (160) MADDOCK, A.G. "Chemical Annealing Reactions in Solids", in Physical Chemistry: An Advanced Treatise. vol.VII H.Eyring ed. Academic Press, NY(1975)473.
- (161) SHANKAR, J., K.S.VENKATESWARLU and M.LAL, J.Inorg.Nucl.Chem.28(1966)11.
- (162) RAMSHESH, V., M.Sc.thesis - Bombay University (1966), cited in The Indian Journal of Chem.Ed.(1972)1.
- (163) IKEDA, N., K.SAITO and K.TSUJI, Radiochim.Acta 13(1970)90.
- (164) LAZZARINI, E. and A.L.FANTOLA-LAZZARINI, J.Inorg.Nucl.Chem.34(1972)817.
- (165) LAZZARINI, E. and A.L.FANTOLA-LAZZARINI, J.Inorg.Nucl.Chem.35(1973)681.
- (166) LAZZARINI, E. and A.L.FANTOLA-LAZZARINI, J.Inorg.Nucl.Chem.36(1974)263.
- (167) LAZZARINI, E. and A.L.FANTOLA-LAZZARINI, J.Inorg.Nucl.Chem.34(1972)817 and Novo Cimento Lett.Serie 35(1971)541.
- (168) ANNONI, T. and E.LAZZARINI, Energia Nucleare 17(1970)551.
- (169) OMORI, T., E.H.CHAIY and T.SHIOKAWA, Radiochim.Acta 18(1972)1.
- (170) LAZZARINI, E., J.Inorg.Nucl.Chem.29(1967)7.

- (171) COLLINS,K.E. and CAROL H.COLLINS, "Transfer Reactions in the Solid State", Eight International Hot Atom Chemistry Symp., Spa., Belgium (1975).
- (172) MYERS,O.E. and R.J.PRESTWOOD, "Radioactivity Apllied to Chemistry", Wiley (1951).
- (173) ADAMSON,A.W. , "Textbook of Physical Chemistry", Academic Press (1973).
- (174) DAY,M.C. and J.SELBIN, "Theoretical Inorganic Chemistry", 2nd.Ed., Van Nostrad (1969).
- (175) MADDOCK,A.G., "Exchange Reactions in the Solid State", Special Topicas in Radiochemistry, Publ.CEN-UNAM(1978) pg. 88-127.
- (176) KAUCIC,S. and M.VLATKOVIC, 2^o International Hot Atom Chemistry Symp., Amsterdam, Holland (1963).
- (177) APERS,D.J., K.E.COLLINS, C.H.COLLINS, Y.F.GHOOS and P.C. CAPRON, Radiochim.Acta 3 (1964)18.
- (178) COLLINS,C.H., K.E.COLLINS, Y.E.GHOOS and D.J.APERS, Radiochim. Acta 4 (1965)211.
- (179) MAHIEU,B., D.J.APERS and P.C.CAPRON, Radiochim.Acta 16 (1971)100.
- (180) COLLINS,C.H., R.E.ACKERHALT and K.E.COLLINS, Radiochim. Acta 17(1972)73.
- (181) BOYD,G.E. and A.V.LARSON, J.Am.Chem.Soc. 90(1968)254.
- (182) BOYD,G.E. and A.V.LARSON, J.Am.Chem.Soc. 91(1969)4639.
- (183) BELLIDO,A.V. and D.R.WILES, Radiochim.Acta 12(1969)94.
- (184) KHORANA,S. and D.R.WILES, J.Inorg.Nucl.Chem. 31(1969)3387.
- (185) KHORANA,S. and D.R.WILES, J.Inorg.Nucl.Chem. 33(1971)1589.
- (186) STAMOULI,M.I., Radiochim.Acta 26(1979)37.
- (187) JESUS;M.F.de , F.R.M.MACHADO and G.DUPLÂTRE, Radiochim. Acta 26(1979)41.

- (188) BELL, R., K. ROSSLER, G. STOCKLIN and S. R. UPADHYAY, "Ligand Recoil and Solid State Exchange Reactions in Hexahalo-complexes of Re(IV) and Rh(III)". Kernforschungsanlage Julich JUL-625-RC Report (1969).
- (189) BELL, R., K. ROSSLER, G. STOCKLIN and S. R. UPADHYAY, J. Inorg. Nucl. Chem. 34(1972) 461.
- (190) KHORANA, S., J. Inorg. Nucl. Chem. 30(1968) 2595.
- (191) LAZZARINI, E. and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 35(1973) 2653.
- (192) LAZZARINI, E. and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 37(1975) 407.
- (193) LAZZARINI, E. and A. L. FANTOLA-LAZZARINI, "On the solid state exchange in Co(III) double complexes doped with Co^{2+} ions. Apresentado no the 9th International Hot Atom Chemistry Symp. Virginia - U.S.A. (1977).
- (194) MADDOCK, A. G., "Special Topics on Radiochemistry". Publ. CEN-UNAM, Serie Quimica 1/79 (1979).
- (195) COLLINS, K. E. and CAROL H. COLLINS, trabalho apresentado no III Simposio sobre Quimica Nuclear, Radioquimica y Quimica de Radiaciones. Mexico, (1980).
- (196) MAHIEU, B., D. J. APERS and P. C. CAPRON, Radiochim. Acta 16 (1971) 100.
- (197) COGNEAU, M., G. DUPLATRE and J. I. VARGAS, J. Inorg. Nucl. Chem. 34(1972) 3021.
- (198) ANDERSEN, T., "Chemical Effects Following Ion Implantation" in Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems, G. Harbottle and A. G. Maddock ed., North-Holland, Amsterdam (1979) 405.
- (199) ANDERSEN, T. and G. SORENSEN, Nucl. Instr. Meth. 38(1965) 204.
- (200) ANDERSEN, T. and G. SORENSEN, Trans. Farad. Soc. 62(1966) 3427.

- (201) ACKERHALT, R.E., C.H. COLLINS and K.E. COLLINS, Trans. Farad. Soc, 67(1971)1459.
- (202) COLLINS, C.H. and K.E. COLLINS, Nature Phys. Sci. 232(1971)109.
- (203) NATH, A. and S. KLEIN, Nature 224(1969)794.
- (204) COLLINS, C.H., K.E. COLLINS, M. de JESUS F^o e J.M. FRIEDT, Supl. Ciência e Cultura 32(1980)424.
- (205) NATH, A. "Hot Atom Chemistry of d-Block Elements", Specialist Periodical Reports, Radiochemistry, vol. 2 G.W. Newton ed. The Chemical Society, London (1975) 74.
- (206) LAZZARINI, E. and A.L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 38(1976)657.
- (207) VALVERDE, S.M.F. "Effet Szilard Chalmers et Reactions D'E - change Isotopique dans un composé a valence mixte : $Tl_3^I(Tl^{III}Cl_6)$ ". Thesis, Université Louis Pasteur, Strasbourg, France (1977).
- (208) NATH, A., S. KHORANA, P.K. MATHUR and S. SARUP, Indian J. Chem. 4(1966)51.
- (209) BONTE, J.L. and D.S. MARTIN, J. Inorg. Nucl. Chem. 39(1977)1481.
- (210) LAZZARINI, E. and A.L. FANTOLA-LAZZARINI, J. Inorg. Nucl. Chem. 39(1977)1233.
- (211) LIN, Y.-C. and D.R. WILES, Radiochim. Acta 13(1970)43.
- (212) OMORI, T. and T. SHIOKAWA, Radiochem. Radioanal. Lett. 17(1974)167.
- (213) MADDOCK, A.G. and K.E. COLLINS, Canad. J. Chem. 46(1968)3924.
- (214) GUTLICH, P., K. FRÖLICH and S. ODAR, J. Inorg. Nucl. Chem. 33(1971)621.
- (215) TEELING, M.T.A. "Chemical fate of a recoil atom as a function of the lattice conditions", Ph.D. Thesis, I.K.O., Amsterdam (1980).

- (216) DAY,P. Endeavor, 29(1970)45
- (217) GUADALUPE,A. Trabalho apresentado no III Simposio sobre Quimica Nuclear, Radioquimica y Quimica de Radiaciones, Mexico (1980).
- (218) NYARBIKU,S.K. "Exchange Reactions in the Solid State" - Ph.D.Thesis, St.Catharine's College, Cambridge (1978).
- (219) BJERRUM,N., D. Kgl. Danske Vidensk. Selsk. Skrifter. 7 Raekke, Naturvidensk. og Mathem.Afd. XII.4.Kopenhagen 1915, pg. 1-65 (em alemão com resumo em francês).
- (220) BJERRUM,N., Z.Anorg.Allg.Chem. 118(1921)131.
- (221) BJERRUM,N., Z.Anorg.Allg.Chem. 119(1921)39, 54 e 179.
- (222) ZHDANOV,G.S., Z.V.ZVONKAVA and V.P.GLUSHKOVA, Zh.Fiz.Khim. 27(1953)106.
- (223) FORSTER,D. and D.M.L. GOODGAME, Inorg.Chem. 4(1965)823.
- (224) SCHMIDTKE,H.H., J.Inorg.Nucl.Chem. 71(1967)1138.
- (225) HORN,C.J. and T.M. BROWN, Inorg.Chem. 11(1972)1970.
- (226) KAY,J., J.W.MOORE and M.D. GLICK, Inorg.Chem. 11(1972)2818.
- (227) KAUFMAN,S., J.Am.Chem.Soc. 82(1960)2963.
- (228) KAUFMAN,S. and S.K. LEWIS, Anal. Chem. 36(1964)1777.
- (229) LARSEN,E. and J.ERIKSEN, J.Chem.Ed. 52(1975)122.
- (230) POULSEN,K.G. et al. Acta Chem.Scand. 8(1954)921.
- (231) POSTMUS,C. and E.L. KING, J.Phys.Chem. 59(1955)1208.
- (232) POSTMUS,C. and E.L. KING, J.Phys.Chem. 59(1955)1216.
- (233) HOUGEN,J.T. et al. J.Am.Chem.Soc. 79(1957)519.
- (234) KING,E.L. and E.B. DISMUKES, J.Am.Chem.Soc. 74(1952)1674.
- (235) BIO RAD LABORATORIES, "Chromatography, Electrophoresis and Membrane Filtration". Catalogue (1976).
- (236) PHARMACIA FINE CHEMICALS, "Ion Exchange Chromatography - Principles and Methods". Catalogue (1980).

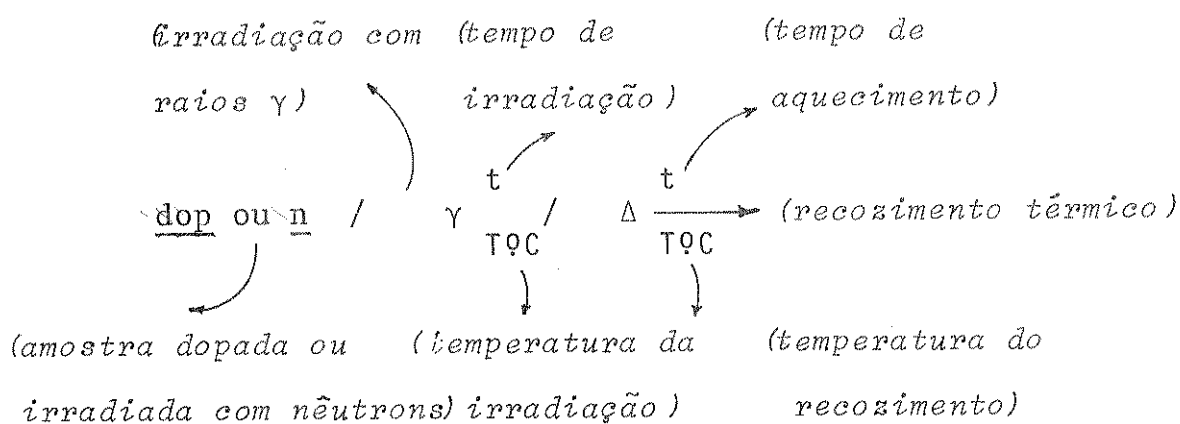
- (237) COLLINS, C.H., K.E. COLLINS and R.E. ACKERHALT, J.
Radioanal. Chem. 8(1971)263.
- (238) ESCOBEDO, J.F., V.F. NASCIMENTO F^º e E.S.B. FERRAZ ,
Energ. Nucl. Agric., Piracicaba 2(1980)24.
- (239) NESMEYANOV, An.N. "Radiochemistry". MIR Publishers, Moscow
(1974).
- (240) OHNO, T. and S. KATO, Bull. Chem. Soc. Jap. 43(1970)8.
- (241) OHNO, T. and S. KATO, Bull. Chem. Soc. Jap. 46(1973)1602.
- (242) JØRGENSEN, C.K., Adv. Chem. Phys. 5(1963)33.
- (243) SCHMIDTKE, H.H. Ber. Bunsenges. Physk. Chem. 71(1967)1138.
- (244) WEGNER, E.E. and A.W. ALMSON, J. Am. Chem. Soc. 88(1966)394.
- (245) VALENTE, A-L.P., "Estudo, por eletroforese, do comportament
to das espécies de recuo e dopagem no $K_3Co(CN)_6$ ". Tese de
Mestrado, I.Q. UNICAMP (1980).
- (246) SCHLESSINGER, G.G., "Inorganic Laboratory Preparations",
Chemical Publishing Co., NY(1962).

APÊNDICE

APÊNDICE

Este apêndice consiste, em verdade, numa compilação da essência dos dados coligidos pelo autor no desenvolvimento do presente trabalho de tese, apresentados na forma de tabelas.

A numeração das tabelas coaduna com a das figuras correspondentes, as quais encontram-se inclusas ao longo do capítulo III. Desta forma, o autor julgou desnecessária a titulação das mesmas, acreditando ser suficiente uma caracterização mais simplista que permita sua pronta identificação. Com este intuito utilizou-se um código geral para identificar os vários parâmetros descritivos das tabelas.



Para simplificar ainda mais as tabelas, optou-se por uma codificação das espécies nelas contidas, ao invés da formulação completa das mesmas.

A listagem apresentada a seguir, correlaciona os símbolos exibidos nas tabelas do apêndice, com a identidade das espécies que eles representam.

+3	$ ^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6 ^{3+}$
+2	$ ^{51}\text{Cr}(\text{CNS})(\text{H}_2\text{O})_5 ^{2+}$
+1	$ ^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_2(\text{H}_2\text{O})_4 ^{+}$
0	$ ^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_3(\text{H}_2\text{O})_3 ^0$
-1	$ ^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_4(\text{H}_2\text{O})_2 ^{-}$
-2	$ ^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_5(\text{H}_2\text{O}) ^{2-}$
-3	$ ^{51}\text{Cr}(\text{CNS})_6 ^{3-}$
$\Sigma_{\text{cat.}}$	somatória das espécies catiônicas
$\Sigma_{\text{anion.}}$	somatória das espécies aniônicas
res. an.	atividade retida na resina aniônica
$\Sigma \text{3+D+P}$	somatória das espécies de Cr(III) nas formas de : monômero, dímero e polímero

Tabela III.1 a III.3 dop/ $\Delta \frac{1h}{x}$ /

ESPÉCIES	temperatura do aquecimento (°C)									
	0	22	50	70	90	100	120	140	160	180
+3	12,2	12,7	4,5	2,2	0,5	0,2	0	0,4	0,3	6,5
+2	11,8	10,0	4,4	2,9	0,6	0,3	0	0,3	1,2	0,6
+1	9,2	4,5	2,2	1,7	0,7	0,3	0	0,2	1,0	0,5
0	18,7	19,7	23,2	19,4	3,0	1,0	0,6	1,0	3,2	16,2
-1	16,2	16,2	29,6	26,4	8,7	7,7	1,7	2,2	7,0	15,2
-2	8,6	11,0	23,7	37,9	70,3	78,3	84,5	81,8	72,6	18,0
-3	1,2	1,3	2,5	4,7	13,6	10,9	12,0	14,0	14,0	4,0
Σ cat.	52,8	49,5	19,0	10,5	3,3	1,4	0	0,9	3,7	12,4
Σ anion.	28,4	30,7	57,8	71,1	93,7	97,4	98,5	97,5	91,0	71,3
res.an.	2,4	2,1	2,0	2,0	0,9	0,5	0,3	0,2	0,2	34,0
Σ 3+D+P	31,8	35,1	12,5	5,9	1,8	0,8	0	0,7	1,3	11,3

ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES
----------	-------------------------

Tabelas III,4 a III.6 dop/ Δ ^x
80°C /

ESPÉCIES	<i>tempo de aquecimento (minutos)</i>										
	0	7	12	17	25	32	45	60	90	120	180
+3	12,2	4,9	3,9	3,8	3,1	2,0	1,3	0	0,7	1,0	0,7
+2	11,8	5,4	4,8	3,8	3,5	2,8	1,9	0	0,6	0,6	0,6
+1	9,2	4,6	4,9	3,5	4,1	2,9	1,9	0	0,4	1,1	0,8
0	18,7	23,4	23,5	19,9	17,4	10,4	11,7	7,0	3,7	4,0	1,7
-1	16,2	25,8	27,2	32,7	31,3	29,9	26,9	26,5	12,3	14,9	10,2
-2	8,6	22,3	24,2	25,4	29,2	39,0	45,2	53,3	62,6	60,5	71,7
-3	1,8	3,8	2,6	3,1	3,2	7,2	6,8	5,4	17,6	14,6	12,8
Σ cat.	52,8	22,9	20,5	16,8	16,3	11,3	7,5	6,2	2,6	4,8	2,7
Σ anion.	29,0	53,7	55,9	63,2	66,3	78,3	80,7	86,9	93,6	91,1	95,5
res.an.	2,4	1,8	1,8	2,0	2,5	2,1	1,8	1,6	1,1	1,1	0,9
Σ 3+D+P	31,8	12,8	10,7	9,4	8,6	5,9	3,6	6,2	1,6	2,9	1,8

ESPÉCIES

% RELATIVA DAS ESPÉCIES

Tabelas III.7 a III.9. $\frac{dop}{\gamma} \times \frac{1}{0^{\circ}C}$

ESPÉCIES	dose de irradiação (MR)					
	0	0,1	0,7	1,5	3,0	5,0
+3	11,2	9,1	4,9	8,9	9,1	8,6
+2	10,2	9,2	5,7	9,1	8,8	8,6
+1	6,7	6,4	5,1	6,5	6,1	5,9
0	2,0	4,2	10,5	4,0	0,3	15,2
-1	21,0	25,1	32,1	26,7	27,8	19,7
-2	11,4	12,4	22,1	12,9	14,8	10,8
-3	2,8	2,5	2,5	1,9	2,2	1,8
Σ cat.	56,5	50,9	29,3	50,7	49,7	48,1
Σ anion.	41,4	44,8	60,2	45,2	49,9	36,5
res. an.	6,2	4,8	3,5	3,7	5,1	4,3
Σ 3+D+P	39,6	35,3	18,5	35,1	34,8	33,6
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES					

Tabela III.10 a III.12 dop/ γ $\frac{1MR}{0^{\circ}C}$ / $\frac{1h}{\Delta_x}$ /

<i>temperatura do aquecimento (°C)</i>							
ESPÉCIES	0	25	50	100	120	140	160
+3	11,2	6,2	1,7	0,1	0	0,4	0,1
+2	10,0	7,3	2,4	0,2	0,3	0,6	0,5
+1	7,7	6,3	3,3	0,3	0,1	0,4	0,2
0	19,9	17,2	35,6	8,4	3,9	3,4	0
-1	18,0	29,7	31,5	23,3	16,7	2,0	8,4
-2	7,1	16,5	18,9	63,8	73,2	86,6	82,8
-3	1,0	1,5	2,0	2,7	5,0	6,8	8,5
Σ cat.	51,1	32,9	10,2	1,2	0,4	1,0	0,8
Σ anion.	29,0	49,9	53,2	90,0	95,7	99,4	98,7
res.an.	2,9	2,0	0,8	0	0,8	0	0
Σ 3+D+P	33,4	19,3	3,6	0,5	0	0,4	0,1
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES						

Tabelas III,13 a III,15 dop/ γ $\frac{IMR}{0^{\circ}C}$ / Δ^x / $80^{\circ}C$

<i>tempo de aquecimento (minutos)</i>									
ESPÉCIE	0	7	17	25	32	60	90	120	180
+3	11,2	2,5	3,4	3,3	2,3	2,8	1,4	1,2	0,9
+2	10,0	3,9	3,0	2,4	1,3	0,9	1,1	0,7	0,3
+1	7,7	5,2	0,9	1,4	1,2	1,0	1,0	0,6	0,3
0	19,8	26,8	25,5	23,7	22,9	36,0	25,0	14,0	11,4
-1	18,0	31,8	34,5	36,7	34,6	28,4	31,5	25,5	25,0
-2	7,0	28,4	26,7	26,7	35,9	28,7	36,2	53,7	54,6
-3	1,0	1,4	3,2	3,0	2,8	1,1	1,9	2,6	6,2
Σ cat.	51,5	11,6	7,3	7,1	4,8	4,8	3,5	2,5	1,5
Σ anin.	28,9	55,7	64,3	66,5	73,3	58,3	69,5	81,7	85,7
res.an.	2,9	1,8	0,8	1,6	0,9	0,8	0,9	1,2	1,1
Σ B+D+P	33,4	7,3	8,1	5,4	4,1	3,8	2,6	2,7	1,6
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES								

Figuras III.16 a III.18. $\frac{dop}{\gamma} \frac{OMR}{0^{\circ}C} / \frac{\Delta}{x} \frac{1h}{/}$

<i>temperatura do aquecimento (°C)</i>								
ESPÉCIES	25	45	65	95	105	125	150	175
+3	8,3	4,6	2,7	0,9	0,7	0,4	0,4	0,3
+2	8,4	4,3	3,5	1,6	1,2	0,9	0,8	0,5
+1	5,8	3,0	1,0	0,8	0,4	0,3	0,4	1,0
0	5,8	13,9	11,5	2,5	0,8	0,2	1,7	10,4
-1	25,4	25,7	15,1	10,1	5,8	1,9	3,5	13,7
-2	17,6	25,5	30,6	72,7	73,8	88,1	86,1	62,9
-3	1,8	1,7	6,8	6,7	18,7	6,1	7,3	9,6
Σ cat.	45,0	29,0	28,4	7,7	5,5	3,2	3,1	2,6
Σ anion.	49,2	58,1	60,4	90,8	93,7	96,4	97,1	86,9
res.an.	4,4	4,2	7,9	1,3	5,0	0,3	0,2	0,8
Σ 3+D+P	30,8	21,7	23,9	2,2	3,9	0,7	1,9	1,1
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							

Tabelas III.19 a III.21. $\frac{dop}{\gamma} \frac{0,1MR}{0^{\circ}C} / \frac{1h}{\Delta x}$

ESPÉCIES	<i>temperatura do aquecimento (°C)</i>							
	25	45	65	95	105	125	150	175
+3	7,6	5,9	3,9	1,4	1,0	1,0	0,6	0,8
+2	7,4	6,4	4,8	1,6	1,1	1,2	0,7	0,8
+1	5,8	5,2	4,7	0,4	0,3	0,3	0,4	1,3
0	5,1	6,7	9,7	0,1	0,0	0,1	1,0	10,0
-1	29,3	31,3	33,7	5,8	3,4	2,2	2,9	11,2
-2	19,9	23,7	26,9	22,9	36,5	48,2	25,6	21,2
-3	2,5	2,9	4,3	63,7	54,9	45,1	67,6	52,3
Σ cat.	41,7	33,4	23,6	6,4	4,5	3,9	3,5	4,3
Σ anion.	54,0	59,8	66,7	93,7	95,4	95,9	96,5	85,9
res.an.	2,3	1,9	1,8	1,3	0,7	0,4	0,4	1,2
Σ 3+D+P	28,5	21,8	14,6	4,4	3,1	2,5	1,4	2,2

ESPÉCIES

% RELATIVA DAS ESPÉCIES

Tabelas III.22 a III.24. $\frac{d\sigma}{\gamma} \frac{0,7MR}{0^{\circ}C} / \Delta_x^{1h}$

<i>temperatura do aquecimento (°C)</i>								
ESPÉCIES	25	45	65	95	105	125	150	175
+3	8,4	5,7	2,8	1,1	1,2	0,9	0,6	0,3
+2	7,5	6,6	3,4	1,4	1,2	1,1	0,8	0,5
+1	5,9	4,7	2,7	0,4	0,3	0,3	0,2	0,9
0	6,8	6,8	8,7	0,2	0,9	0,5	1,6	9,5
-1	30,6	34,3	33,7	5,3	5,5	3,1	3,3	1,7
-2	18,8	21,5	34,0	66,4	71,0	81,5	82,0	34,9
-3	2,4	2,1	4,6	22,1	18,0	11,1	10,4	40,8
Σ cat.	38,9	33,0	16,8	5,3	4,4	3,4	2,5	2,4
Σ anion.	54,6	60,3	74,4	94,9	94,7	96,0	95,8	88,0
res. an.	2,8	2,4	2,1	1,1	0,2	0,3	0,1	0,6
Σ 3+D+P	25,5	21,7	10,7	3,5	2,9	2,1	1,5	1,0
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							

Tabelas III.25 a III.27. dop/ γ $\frac{1,5MR}{0^{\circ}C}$ / Δ $\frac{1h}{x}$

ESPÉCIES	temperatura do aquecimento($^{\circ}C$)							
	25	45	65	95	105	125	150	175
+3	5,4	6,0	3,7	1,1	1,1	0,7	0,7	0,9
+2	6,4	6,9	4,7	1,3	1,3	0,9	0,8	1,3
+1	5,7	5,7	5,1	0,4	0,5	0,2	0,3	2,6
0	7,4	6,5	10,9	0,2	0,8	0,5	1,4	8,8
-1	29,2	29,6	30,5	5,1	5,2	1,7	2,6	9,6
-2	23,8	23,5	29,9	61,8	69,3	72,0	65,2	42,0
-3	3,2	2,6	3,3	25,7	19,9	22,4	27,8	32,5
Σ cat.	33,3	35,0	23,1	5,2	5,0	3,2	2,8	6,6
Σ anion.	59,3	58,5	65,9	94,6	95,1	96,4	95,8	84,7
res.an.	3,2	2,8	2,2	2,0	0,7	0,3	0,2	0,6
Σ 3+D+P	21,2	22,4	13,3	3,3	3,2	2,1	2,7	2,7
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							

Tabelas III.28 a III.30. dop/ γ $\frac{3,0 \text{ MR}}{0^{\circ}\text{C}} / \frac{1\text{h}}{\Delta x}$

ESPÉCIES	<i>temperatura do aquecimento (°C)</i>							
	25	45	65	95	105	125	150	175
+3	9,5	8,6	1,6	1,5	1,5	1,0	0,7	0,8
+2	9,7	5,5	2,1	1,8	2,2	1,2	1,0	1,2
+1	6,2	4,0	1,4	1,2	0,7	0,3	0,4	1,9
0	7,2	10,1	2,4	1,3	0,9	0,1	0,9	6,7
-1	28,9	32,4	15,0	10,2	8,3	2,3	7,1	10,0
-2	5,7	20,4	63,2	65,5	72,2	76,9	74,3	56,1
-3	2,5	2,2	9,5	6,7	10,0	16,2	14,1	31,4
Σ cat.	51,6	31,3	8,7	14,8	7,4	4,2	3,5	5,5
Σ anion.	41,2	58,2	88,9	84,6	91,3	95,7	95,6	87,9
res.an.	4,1	3,2	1,2	2,2	0,8	0,3	0,2	0,4
Σ 3+D+P	35,7	31,8	5,2	11,8	4,5	3,1	3,1	2,4

ESPÉCIES

% RELATIVA DAS ESPÉCIES

Tabelas III.31 a III.33.dop/ γ $\frac{5,0MR}{0^{\circ}C}$ $\frac{1h}{\Delta x}$ /

<i>temperatura do aquecimento (°C)</i>								
ESPÉCIE	25	45	65	95	105	125	150	175
+3	8,2	4,0	1,5	1,2	1,3	0,9	0,7	0,8
+2	8,4	4,7	1,8	1,5	1,5	0,1	0,8	0,9
+1	6,2	4,9	1,4	0,7	0,7	0,2	0,2	1,9
0	8,6	13,9	6,8	13,7	2,1	0,3	1,6	10,2
-1	26,7	30,7	23,3	18,8	8,1	2,7	2,5	9,7
-2	13,4	17,3	55,4	47,1	73,9	82,2	81,5	55,5
-3	1,9	1,7	5,2	5,1	8,3	10,6	11,3	18,6
$\Sigma_{cat.}$	45,2	31,6	8,1	13,5	6,5	2,8	2,9	5,2
$\Sigma_{anion.}$	46,2	53,6	85,0	71,4	91,2	95,8	95,4	84,5
res.an.	4,2	3,9	1,1	0,4	0,9	0,3	0,1	0,6
$\Sigma 3+D+P$	30,6	22,2	4,9	11,3	4,3	2,5	1,9	2,4
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							

Tabela III.34 a III.36 dop/ γ OMR x
0°C / Δ 80°C

<i>tempo de aquecimento (minutos)</i>								
ESPÉCIES	7	17	35	50	65	85	110	160
+3	5,9	3,8	3,4	1,4	1,7	2,1	2,0	1,8
+2	7,8	5,4	4,7	2,0	2,3	2,9	2,1	2,4
+1	6,0	5,0	4,7	1,4	1,5	2,4	2,0	1,4
0	15,4	8,6	10,4	1,6	3,9	5,8	4,7	7,6
-1	27,1	31,0	29,2	15,7	17,6	20,8	23,5	22,4
-2	16,5	29,8	32,6	58,2	57,9	54,9	54,2	54,9
-3	1,8	3,1	4,9	12,9	9,0	3,3	5,0	4,4
Σ cat.	37,2	25,0	21,8	9,5	9,8	12,6	10,9	9,7
Σ anion.	47,8	66,3	67,8	88,7	86,1	80,5	84,4	82,6
res. an.	2,4	2,4	2,0	1,9	1,6	1,5	1,7	0,9
Σ 3+D+P	23,4	14,6	12,4	5,8	6,0	7,3	6,8	5,9
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							

Tabelas III.37 a III.39. dop/ γ $\frac{0,1MR}{0^{\circ}C}$ $\frac{x}{\Delta}$ $\frac{80^{\circ}C}{}$

<i>tempo do aquecimento (minutos)</i>								
ESPÉCIES	7	17	35	50	65	85	110	160
+3	5,7	2,9	2,8	1,6	2,0	1,0	1,5	2,0
+2	6,4	3,2	3,1	1,9	2,4	1,2	1,8	2,2
+1	4,6	2,4	2,3	1,2	1,4	0,2	0,9	1,5
0	8,9	14,5	10,3	8,9	10,9	1,1	7,4	9,0
-1	31,0	31,1	29,3	25,0	25,1	7,2	10,1	24,3
-2	20,5	31,5	37,5	50,9	47,6	72,9	67,5	48,7
-3	2,0	3,3	4,7	5,9	3,7	12,9	6,2	6,0
Σ cat.	33,8	16,5	15,5	7,0	10,8	4,5	7,7	10,3
Σ anion.	57,2	68,6	74,1	84,1	78,2	94,3	85,0	80,7
res. an.	3,7	2,7	2,5	2,3	1,8	1,3	1,2	1,7
Σ 3+D+P	22,8	10,9	10,1	3,9	7,0	3,1	5,0	6,6
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							

Tabelas III.40 a III.42 dop/ γ $\frac{0,7MR}{0^{\circ}C}$ / Δ $\frac{x}{80^{\circ}C}$ /

<i>tempo de aquecimento (minutos)</i>								
ESPÉCIES	7	17	35	50	65	85	110	160
+3	5,4	3,2	2,4	2,3	1,7	1,2	1,2	1,2
+2	6,2	4,1	2,8	2,8	2,2	1,4	1,8	1,6
+1	4,6	3,4	2,2	2,5	1,2	0,6	1,0	0,6
0	12,3	18,1	23,5	19,7	9,1	4,8	8,7	5,5
-1	29,8	32,1	33,5	30,2	21,1	12,2	17,0	11,9
-2	21,3	24,0	22,7	31,3	45,7	58,0	57,5	66,2
-3	2,0	3,1	3,1	2,8	12,4	17,3	7,6	9,2
Σ_{cat-}	31,0	19,7	13,5	14,0	9,8	6,0	7,8	6,1
$\Sigma_{anion.}$	56,7	62,1	46,0	66,4	81,1	89,1	83,4	88,4
res.an.	3,6	2,9	3,7	2,1	1,9	1,6	1,3	1,1
$\Sigma 3+D+P$	20,2	12,2	8,5	8,7	6,4	4,0	5,0	3,9

ESPÉCIES

% RELATIVA DAS ESPÉCIES

Tabelas III.43 a III.45 dop/ γ $\frac{1,5MR}{0^{\circ}C}$ / Δ $\frac{x}{80^{\circ}C}$ /

ESPÉCIES	<i>tempo de aquecimento (minutos)</i>							
	7	17	35	50	65	85	110	160
+3	4,8	3,0	1,5	1,4	1,7	1,5	1,3	1,0
+2	5,2	3,5	1,7	1,7	1,8	1,6	1,4	1,2
+1	4,7	3,2	1,0	1,2	1,3	1,0	0,6	0,7
0	25,7	13,5	11,0	3,8	5,8	1,2	3,0	2,5
-1	29,1	30,0	32,8	17,9	19,5	17,7	14,9	10,5
-2	23,0	32,3	31,6	51,0	49,9	65,5	67,5	65,4
-3	2,0	3,7	8,6	14,8	7,0	5,0	6,5	14,3
Σ cat.	16,1	17,5	8,5	8,8	8,5	7,8	6,2	5,5
Σ anion.	58,2	69,4	80,5	87,4	85,9	90,9	90,7	91,9
res.an.	4,1	3,3	7,5	3,7	9,5	2,7	1,8	1,7
Σ 3+D+P	6,2	10,8	5,8	5,9	5,4	5,2	4,2	3,6
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							

Tabelas III.46 a III.48. dop/ γ $\frac{3,0MR}{0^{\circ}C}$ / Δ $\frac{x}{80^{\circ}C}$ /

ESPÉCIES	<i>tempo de aquecimento (minutos)</i>							
	7	17	35	50	65	85	110	160
+3	6,5	4,2	2,6	2,3	1,1	2,0	1,7	1,6
+2	6,6	4,8	2,8	2,8	1,4	2,5	2,0	2,0
+1	6,1	5,2	3,2	3,3	0,7	2,5	1,8	1,1
0	1,5	7,6	7,7	7,2	6,2	8,4	7,2	5,3
-1	30,1	33,9	28,7	30,5	28,3	25,0	25,0	16,8
-2	22,7	27,5	38,3	40,3	47,3	47,2	50,0	62,2
-3	2,5	2,7	5,4	5,5	9,1	6,2	5,4	5,9
Σ cat.	38,8	25,5	15,3	14,5	5,5	11,5	9,9	8,5
Σ anion.	59,1	66,9	77,0	78,3	88,3	80,2	81,9	86,2
res.an.	3,8	2,8	4,6	2,0	3,6	1,8	1,5	1,3
Σ 3+D+P	26,1	15,5	9,3	8,4	3,4	6,5	6,1	5,4

ESPÉCIES

% RELATIVA DAS ESPÉCIES

Tabelas III.49 a III.51 dop/ γ $\frac{5,0MR}{0^{\circ}C}$ / Δ $\frac{x}{80^{\circ}C}$ /

ESPÉCIES	<i>tempo de aquecimento (minutos)</i>							
	7	17	35	50	65	85	110	160
+3	4,5	3,2	2,1	2,4	1,7	1,6	1,4	1,5
+2	4,9	3,7	2,6	2,8	2,1	2,1	1,8	1,6
+1	4,5	3,7	2,7	2,5	1,8	1,6	1,3	1,1
0	5,5	8,1	8,6	5,3	10,7	9,1	7,1	7,5
-1	30,5	30,7	29,5	26,3	28,9	29,2	21,3	20,9
-2	29,2	34,6	40,5	43,3	44,9	44,7	50,6	53,5
-3	5,1	5,3	6,4	8,9	3,8	6,4	11,9	10,1
Σ cat.	26,3	19,0	12,2	13,5	9,8	9,2	7,5	7,4
Σ anion.	68,1	73,4	78,7	81,1	78,5	81,7	85,0	85,1
res.an.	3,3	3,8	2,3	2,6	1,8	1,6	1,2	0,6
Σ 3+D+P	16,9	11,6	4,4	8,2	5,9	3,2	4,7	4,7
ESPÉCIES	% RELATIVA DAS ESPÉCIES							