UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DO ÁTOMO DE RECUO DO CROMO - 51 EM ACETILACETONATO E HEXAFLUORACETILACETONATO DE CROMO III

CAROLINA MARIA GOETZ

Orientadora: Profª Drª Carol Hollingworth Collins

Tese de Mestrado

1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Aos

meus pais

AGRADECIMENTOS

- À Profª Dra. Carol Hollingworth Collins, minha orientadora, cuja dedicação e eficiência tornaram possível a realização desta tese,

- À direção e aos professores do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade concedida.

- Ao Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins pelo interesse e alternativas sugeridas.

- Aos colegas e amigos do Instituto de Química pelo convívio diário.

- Aos integrantes do grupo de Radioquímica, em especial Fernando M. Lanças, pelas sugestões apresentadas.

- Aos funcionários do Instituto de Química pelos diversos serviços prestados.

- À direção e aos professores do Instituto de Química e Geociências da Universidade Federal de Goiás pela confiança depositada.

- Aos Professores Joaquim Lucas G. de Araújo e Maria do Carmo X. de Araújo pela valiosa colaboração prestada.

- Ao Celso Craveiro Gusmão pelos excelentes desenhos.

- Ao Luiz Carlos Burgos Terdiman pela dedicação e paciência com que datilografou este trabalho.

- À Carmen Lúcia P. Silveira pela convivência.

- À Capes-PICD e CNPq pelo suporte financeiro concedido.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

Capítulo 1: Revisão da Literatura - Efeitos químicos das transformações nucleares ..... pág. 1

I. Introdução 2

II. Recuo nuclear e ruptura das ligações químicas ... 3

III. Reformação das ligações químicas 4

1. Reformação das ligações logo após a captura 5

2. Reformação das ligações posterior à irradiação 5

Capítulo 2: Revisão da Literatura - Acetilacetonatos de Cromo irradiados com nêutrons 7

I. Considerações gerais 8

II. Acetilacetonato de Cromo III $|Cr(acac)_3|$ 8

1. Propriedades físicas e químicas 8

2. Métodos analíticos para a separação das espécies de recuo 9

a. extração por solvente 9

b. cromatografia 11

3. estudo das espécies de recuo 14

a. recozimento térmico isócrono 14

b. recozimento isotérmico 15

c. recozimento por radiação 16

III. Acetilacetonatos fluorados 17

1. Propriedades físicas de alguns acetilacetonatos fluorados 18

2. Estudo das espécies de recuo 18

Capítulo 3: Objetivo 20

Capítulo 4: Parte Experimental - Considerações Gerais 22

I. Materiais 23

1. Purificação dos complexos 23

2. Preparação das espécies deficientes em ligantes 26

a. espécies deficientes em ligantes de fórmula geral $Cr(acac)_{3-x}^{x+}$ 26

b. espécies deficientes em ligantes de fórmula geral $Cr(hfa)_{3-x}^{x+}$ 29

c. espécies deficientes em ligantes, marcadas com Cromo-51 29

3. Outros reagentes usados 30

4. Fases estacionárias para a cromatografia 31

II. Irradiação com nêutrons 32

III. Medidas da Radioatividade 34

IV. Tratamento dos dados 36

V. Recozimento Térmico 40

Capítulo 5: Desenvolvimento do Método Analítico 41

I. Introdução 42

II. Método por Cromatografia de Adsorção 43

1. Coluna 43

2. Escolha da fase estacionária 43

3. Sequência de eluição 46

4. Volume ideal dos eluentes 49

III. Estudo do método cromatográfico com a adição de carregadores 50

IV. Estudo do método cromatográfico com a adição de complexantes 55

V. Observações sobre o método cromatográfico 57

VI. Extração por solvente 64

1. Extração por solvente 64
2. Tratamento da fase orgânica- cromatografia de adsorção 67
3. Tratamento da fase aquosa- cromatografia de troca iônica 67

Capítulo 6: Estudo do Comportamento das Espécies de Recuo ... 75
I. Introdução 76
II. Estudo do comportamento das espécies de recuo no $^{51}Cr(acac)_3$ 76
1. Recozimento térmico isócrono 77
2. Recozimento isotérmico 80
III. Estudo do comportamento das espécies de recuo no $^{51}Cr(hfa)_3$ 86
1. Recozimento térmico isócrono 86
2. Recozimento isotérmico 90

Capítulo 7: Discussão 94

Bibliografia 101

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I ..... pág. 17

Tabela II 39

Tabela III-A 44

Tabela III-B 44

Tabela III-C 45

Tabela IV 48

Tabela V 50

Tabela VI-A 53

Tabela VI-B 54

Tabela VII 55

Tabela VIII 56

Tabela IX 58

Tabela X 59

Tabela XI-A 63

Tabela XI-B 63

Tabela XII 65

Tabela XIII 68

Tabela XIV 69

Tabela XV 71

Tabela XVI 71

Tabela XVII 72

Tabela XVIII 79

Tabela XIX 82

Tabela XX-A 84

Tabela XX-B 85

Tabela XXI-A 87

Tabela XXI-B ..... pág. 88
Tabela XXII-A 91
Tabela XXII-B 92

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 ..... pág. 24
Figura 2 25
Figura 3 27
Figura 4 28
Figura 5 35
Figura 6 37
Figura 7 38
Figura 8 47
Figura 9 47
Figura 10 51
Figura 11 52
Figura 12 60
Figura 13 60
Figura 14 61
Figura 15 62
figura 16 66
Figura 17 78
Figura 18 81
Figura 19 83
Figura 20 89
Figura 21 93

RESUMO

Nosso trabalho descreve a modificação de um método analítico, usando cromatografia de adsorção com alumina ácida, para a separação das espécies de recuo do acetilacetonato de Cromo III, irradiado à temperatura ambiente, com nêutrons térmicos, em um reator.

Este método também é empregado com sucesso na separação das espécies de recuo do hexafluoracetilacetonato de Cromo III, irradiado pelo mesmo procedimento.

As reações de recombinação dos fragmentos, posteriores à dissolução das amostras sólidas, foram estudadas com a adição de complexantes (acetilacetona ou hexafluoracetilacetona).

Investigamos o comportamento das espécies de Cromo-51 nos dois complexos, em função de tratamentos térmicos após a irradiação, usando o método analítico desenvolvido.

Analisando os resultados destes estudos, comprovamos uma certa similaridade entre os dois compostos.

A partir destas observações, propomos que o recozimento térmico das espécies de recuo do $Cr(acac)_3$ e $Cr(hfa)_3$ ocorre em etapas.

ABSTRACT

This work describes the modification of an analytical method (adsorption chromatography using acid alumina) for the separation of the recoil species found in chromium (III) acetylacetonate which has been irradiated at ambient temperature with thermal neutrons in a nuclear reactor.

The same method was used for the separation of the recoil species found in chromium (III) hexafluoroacetylacetonate, irradiated with thermal neutrons at ambient temperature.

Recombination reactions of the fragments present after dissolution of the irradiated solid were studied by addition of various concentrations of the respective complexing agents (acetylacetone or hexafluoroacetylacetone) to the solvent used.

Applying the analytical methods developed in this work, the behavior of recoil chromium-51 as a function of post-irradiation thermal treatment was studied. The results of these experiments indicate a strong similarity of annealing behavior of the chromium recoil atoms with the two complexes.

Considering these results, a stepwise mechanism is proposed for the annealing reactions in both $Cr(acac)_3$ and $Cr(hfa)_3$.

CAPÍTULO 1

Revisão da Literatura: "Efeitos químicos das transformações nucleares".

I. INTRODUÇÃO

Em 1934 Fermi e colaboradores (1) encontram a possibilidade de preparação de um grande número de radionuclídios artificiais a partir de elementos químicos irradiados com nêutrons. Os átomos radioativos formados são, portanto, isótopos daqueles irradiados e por isto não podem ser, satisfatoriamente, separados por processos químicos.

Szilard e Chalmers (2), na tentativa de isolar as espécies radioativas formadas, irradiam um composto, o iodeto de etila, ao invés de um elemento. Estes autores observam quantidades apreciáveis de iodo-128, na forma inorgânica, sendo separadas do iodeto de etila por uma extração em fase aquosa.

Em 1935 Fermi e colaboradores (3) explicam este fato quando descobrem a emissão de raios gama pelos núcleos após a captura de nêutrons térmicos. Estes raios gama possuem energia suficientemente alta para provocar o recuo do átomo em questão, por conservação da quantidade de movimento. Esta energia é muito superior àquela necessária para romper as ligações químicas; supondo a emissão de apenas um fóton, ela pode atingir dezenas e até centenas de elétron-volts enquanto que as energias das ligações químicas não passam de uns poucos elétron-volts.

No caso do iodeto de etila, observa-se pelos resultados obtidos, que a energia de recuo não se mostra suficiente para romper uma grande porcentagem das ligações iodo-carbono, embora a reação nuclear em questão possua um caráter extremamente exotérmico.

Desde esta época o problema central da química dos átomos quentes é explicar por que grande parte das moléculas con

tendo átomos que sofrem uma transformação nuclear violenta fi cam imunes a ela contrariando, de uma certa maneira, o princí pio da conservação de energia.

Vários estudos a esse respeito estão sendo feitos, em bora permitam apenas a identificação das causas responsáveis pe la reforma das moléculas rompidas pelas transformações nuclea res e promovam um conhecimento da origem das alterações no va lor da retenção em vários compostos, como mostra Lanças (4) em recente revisão bibliográfica.

II. RECUO NUCLEAR E RUPTURA DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

O recuo nuclear e a ruptura das ligações químicas po dem ser conseqüências de vários processos, tais como:

1) Captura radioativa de nêutrons térmicos.

2) Emissão de partículas pesadas.

3) Processos de auto-ionização que incluem:
   a) transição isomérica
   b) conversão interna
   c) processo Auger
   d) processo eletrônico durante o recuo.

4) Decaimento Beta.

5) Outros processos, tais como a emissão de partí

culas no decaimento do isótopo 238 do Urânio

$$^{238}_{92}U \longrightarrow {}^{234}_{90}Th + {}^{4}_{2}He$$

Também podemos citar as espécies de alta energia, produzidas por aceleradores, as quais são implantadas em um alvo sólido. Estas partículas possuem um comportamento semelhante ao dos átomos de recuo de mesma natureza obtidos por transformações nucleares, e são suplemento para o estudo de seus comportamentos.

Discutiremos brevemente, apenas a captura radioativa de nêutrons térmicos devido ao fato de ser este o processo utilizado em nossos experimentos.

Captura radioativa de nêutrons térmicos

Quando o núcleo de um átomo captura um nêutron, há a formação de um núcleo composto que permanece no estado excitado por um período de tempo muito curto (menos que 10^{-18}s.).

A desexcitação do núcleo composto pode ocorrer pela emissão de partículas ou pela emissão de um ou mais fótons γ. A desexcitação por emissão de fóton γ faz com que o núcleo em questão sofra um recuo com quantidade de movimento igual à do fóton e na direção oposta, devido ao Princípio da Conservação da Quantidade de Movimento.

Informações mais detalhadas sobre este e os outros processos podem ser encontradas em uma recente revisão bibliográfica feita por Collins e colaboradores (5).

III. REFORMAÇÃO DAS LIGAÇÕES QUÍMICAS

As ligações químicas podem ser reformadas durante a termalização do átomo de recuo e após esta. Durante a termalização as reações de reformação são resultantes dos choques elásticos e inelásticos com os átomos e moléculas da vizinhança. Depois da termalização, elas são resultantes do recozimento ("annealing").

1) Reformação das ligações logo após a captura.

Vários modelos são propostos para explicar a reformação das ligações imediatamente após a captura. Como exemplo podemos citar:

a) Modelo das colisões elásticas e inelásticas, proposto por Libby (6, 7) e por Dobson e colaboradores (8).
b) Modelo da fragmentação caótica, proposto por Willard e colaboradores (9, 10 e 11).
c) Modelo da perda de ligantes, proposto por Libby (12) para explicar os efeitos químicos das reações (n,γ) em oxi-ânios de manganês e bromo e também aplicado por Maddock em cromatos (13).
d) Modelo da zona quente, proposto por Harbottle s Sutin (14).
e) Modelo da desordem, proposto por Müller (15) baseado nas observações e cálculos de Vineyard (16).

2) Reformação das ligações posterior à irradiação.

Para se compreender as reações que ocorrem após

a termalização do átomo de recuo é necessário que se entenda antes o que vem a ser o recozimento.

As reações de recombinação dos fragmentos moleculares que acontecem após a irradiação, sobre a influência de agentes externos, é o que se pode chamar de recozimento. Este fenômeno, que é definido como sendo o desaparecimento dos defeitos gerados pelas reações nucleares nos sólidos, tem como principal efeito o aumento no valor da retenção. Ele pode ter origem quando as amostras, após a irradiação, são submetidas a um tratamento com radiação ionizante (17, 18), calor (18, 19), radiação ultravioleta (18, 20, 21), pressão (22) ou ultra-som (23).

Vários modelos têm sido elaborados para a explicação do mecanismo do recozimento, entre os quais podemos citar:

- para o recozimento por radiação o modelo de Vargas (24);
- para o recozimento térmico: a) modelo de Maddock (25), b) modelo de Nath (26), c) modelo de Collins e colaboradores (27)

Melhores informções sobre os modelos citados podem ser obtidas nas revisões de Lanças (4) e Silva (28).

CAPÍTULO 2

Revisão da Literatura: "Acetilacetonatos de Cromo irradiados com nêutrons".

I. CONSIDERAÇÕES GERAIS

Os complexos de β-dicetonas, em especial os acetilacetonados e seus derivados fluorados, apresentam características peculiares que vêm despertando o interesse dos pesquisadores.

As reações de síntese destes complexos são simples, sendo efetuadas em diversos solventes. A volatilidade e estabilidade térmica permitem que sejam largamente empregados na separação de íons metálicos por cromatografia gasosa.

Para a química dos átomos quentes eles também apresentam características favoráveis, como o grau de pureza com que são obtidos e a estabilidade quando submetidos a radiação e aquecimento.

Mas apesar das características serem favoráveis, poucos estudos envolvendo a química dos átomos quentes são dedicados aos acetilacetonatos, até a presente data.

II. ACETILACETONATO DE CROMO III $|Cr(acac)_3|$

1) Propriedades físicas e químicas

O acetilacetonato de Cromo III cristaliza-se em forma de prismas monoclínicos na cor violeta. É insolúvel em água e solúvel em vários solventes orgânicos, tais como benzeno, clorofórmio e acetona.

Apresenta as seguintes constantes físicas (29) :

Ponto de fusão- 216°C

Ponto de ebulição- 340°C

Ponto de sublimação- 100°C em vácuo.

2) Métodos analíticos para a separação das espécies de recuo

Para a separação das espécies de recuo do cromo-51 no Acetilacetonato de Cromo III irradiado com nêutrons , são empregados de maneira geral, dois métodos analíticos: a extração por solvente e a cromatografia.

a) extração por solvente

A solubilidade em diversos solventes orgânicos e a insolubilidade em água, fazem com que a extração por solvente seja o método analítico mais empregado na separação das espécies de recuo nos acetilacetonatos de um modo geral.

Shankar e colaboradores (30) em 1961, usaram a extração por solvente na separação das espécies de recuo de Cobalto-60 em acetilacetonato, para testar alguns modelos teóricos de reações de recuo em sólidos. A fase orgânica é considerada como sendo a retenção na forma espécie pai e contém 21% da radioatividade total.

Machado e Vargas (18) em 1965, estudaram as espécies de recuo do Cromo-51 e Cobalto-60 em seus respectivos acetilacetonatos. Os autores empregam a extração por solvente como método analítico para a separação destas espécies. A retenção inicial (10,4% para o Crmo-51 e 9,4% para o Cobalto-60) ci

tada pelos autores, refere-se ao total da atividade encontrada na fase orgânica, já que as tentativas para o seu fracionamento, quer seja por extração ou eletroforese, não obtiveram sucesso.

Posteriormente, Omori e Shiokawa (31) utilizaram a extração por solvente na determinação da retenção de amostras de acetilacetonato de Cromo III sólido irradiadas com nêutrons e dissolvidas em benzeno e/ou em uma solução de 0,5M de acetilacetona em benzeno. Toda a atividade encontrada na fase orgânica (13,2% inicialmente) é considerada como sendo a retenção. Este valor aumenta com a dissolução da amostra em solução acetilacetona-benzeno e também com o tempo de repouso, anterior à análise, da solução assim preparada. Segundo os autores, este aumento se deve à ocorrência de uma reação química, em fase orgânica, entre a acetilacetona e um complexo instável.

Depois da extração, Omori e Shiokawa (31) injetaram a fase aquosa em uma coluna de vidro (D.I. 8mm) contendo resina para troca catiônica Dowex 50WX8 (altura 40mm) de 100 a 200 malhas, na forma ácida, na tentativa de separar as espécies de Cromo iônico formadas. Desta maneira, são eluídas três espécies não bem identificadas. A primeira é eluída com HCl 0,01M a segunda com HCl 1M e a terceira com HCl 4M. Mesmo depois da eluição com ácido 4M, ainda existe alguma atividade retida na coluna.

Mais tarde, os mesmos autores (32) complementando os estudos já realizados, adicionaram carregadores tais como, $Cr(H_2O)_6^{+3}$, $Cr(acac)(H_2O)_4^{+2}$ e cis $Cr(acac)_2(H_2O)_2^{+}$, à solução aquosa de pH ajustado para 3, antes da extração. Após a separação das fases, a orgânica é injetada em uma coluna de vidro (D.I. 1,5cm) contendo alumina (altura 20cm). A espécie pai

é eluída com benzeno ou clorofórmio. A atividade eluída desta maneira corresponde a 0,9% dos 4,0% encontrados na fase orgânica. Os 3,1% restantes ficam retidos na coluna, sendo considerados pelos autores (32) como espécies não identificadas e diferentes da espécie pai eluída com clorofórmio ou benzeno.

Na fase aquosa, eluída em uma coluna contendo resina Sephadex C-25 forma K, além das espécies carregadoras, são encontradas mais seis espécies lábeis marcadas com Cromo III. Estas espécies, que não são, necessariamente, puras e nem totalmente identificadas, são sensíveis às condições de irradiação o que não ocorre à fase orgânica.

Tominaga e Nishi (33, 34) estudaram a variação da retenção nas reações térmicas de soluções benzênicas de acetilacetonato de Cromo III irradiadas com nêutrons térmicos, com adição de sais de metais como sequestradores, e também em soluções de sólidos irradiados pelo mesmo processo.

A retenção, obtida através de extração por solvente, é considerada como sendo a atividade total encontrada na fase orgânica. O valor desta decresce com o aumento da concentração dos sais de metais adicionados como sequestradores já que o poder sequestrador é correlato às constantes de estabilidade de seus respectivos acetilacetonatos; aqueles que formam os acetilacetonatos mais estáveis são os melhores sequestradores.

Os mesmos autores (35) também estudaram o acetilacetonato de Cobalto III, obtendo resultados semelhantes.

b) cromatografia

A cromatografia é também empregada como méto

do analítico de separação para as espécies de recuo do Cromo 51 no acetilacetonato de Cromo III, sendo que encontramos estudos onde são empregadas cromatografia em camada delgada e em coluna.

Cromatografia em camada delgada

Mathieu e Vargas (36) dissolvem o acetilacetonato de Cromo III, irradiado com nêutrons, a baixa temperatura, em benzeno contendo solução metanólica de nitrato de cromo como carregadora.

A separação das espécies é feita por cromatografia de placa fina em celulose (1mm) e como eluente é usado o benzeno. Além da espécie pai (Rf=1) e das espécies iônicas que não se deslocam da origem, são detectadas duas outras espécies. Uma com Rf=0,7 e a outra com Rf=0,4. Estas duas espécies foram identificadas pelos autores (36) como moléculas de $Cr(acac)_3$ com deficiência de um ou dois ligantes. De acordo com a espectrometria de massa, supõe-se que uma das frações seja $Cr_{III}(acac)_2^+$ e a outra $Cr_{II}(acac)^+$. Os autores acreditam que estas espécies sejam lábeis à irradiação, de modo a não serem detectadas com o aumento da dose.

Cromatografia em coluna

A cromatografia em coluna contendo alumina é usada por Gainar e Ponta (37) como método analítico para a separação das espécies de Cromo-51 no acetilacetonato de Cromo III.

Os autores dissolvem as amostras irradiadas em benzeno e eluem esta solução em uma coluna cromatográfica de

vidro (D.I. 0,5cm) empacotada com alumina (altura 10cm) previamente tratada com NaCl (37).

A espécie pai, $Cr(acac)_3$, é eluída com 25ml de benzeno; as espécies deficientes em ligantes com 25ml de metanol em pH=9, e o Cromo iônico é eluído com 25ml de HCl concentrado.

A distribuição inicial destas espécies separadas em coluna empacotada com alumina é a seguinte:

Espécie pai..... 4,5±0,3%

Espécies deficientes em ligantes.. 28,5±0,5%

Espécies iônicas..... 67,0±1,0%

Um outro tipo de cromatografia de coluna usando resina de troca iônica Amberlite IR 120 (forma H^+) segue o seguinte procedimento (38):

- colocar uma alíquota da amostra irradiada em uma ampola;
- adicionar 2,0ml de metanol;
- aquecer;
- adicionar 2,0ml de HCl 0,02M;
- passar esta solução pela coluna de troca iônica;
- lavar a coluna com uma mistura de metanol e HCl 0,02M para remover todas as espécies com ligantes;
- eluir o Cromo III monômero com HCl 0,02M;
- eluir o Cromo III dímero com HCl 6M;
- eluir o Cromo III polímero com HCl 11,5M.

Combinando os resultados obtidos com este procedimento àqueles obtidos pela separação das espécies em coluna empacotada com alumina, são encontradas as seguintes porcentagens (39):

Espécie pai 4,5%

Espécies deficientes em ligantes ... 18,5%

Espécies iônicas monoméricas 74%

Espécies iônicas poliméricas ..... 2 a 3%

3) Estudo das espécies de recuo

A partir dos resultados iniciais obtidos pelos métodos analíticos discutidos anteriormente alguns estudos de recozimento térmico foram feitos, dos quais fazemos uma breve revisão:

a) recozimento térmico isócrono

Gainar (39, 40), utilizando cristais de $Cr(acac)_3$ irradiados com nêutrons, fez experimentos de recozimento térmico por um tempo fixo de 12 horas e temperatura variável entre $40^{o}C$ e $200^{o}C$.

Os resultados obtidos foram:

- O rendimento da espécie pai permanece constante até uma temperatura de $60^{o}C$, e a partir daí aumenta com a temperatura.

- Aumento no rendimento das espécies deficientes em ligantes, o qual ocorre em temperaturas baixas, enquanto que a temperaturas altas é consideravelmente diminuído.

Machado e Vargas (18) fazem um estudo sobre a influência do tratamento térmico por tempo fixo em temperaturas variáveis, anterior à irradiação por nêutrons, e encontram um aumento considerável na retenção até 90°C quando há um decréscimo no seu rendimento, para depois aumentar novamente até o final da experiência.

b) recozimento isotérmico

As primeiras mudanças de atividade, por recozimento isotérmico, ocorrem em torno de 60°C (38).

Gainar (37) demonstra três etapas para a retenção: o período inicial, que é chamado de indução, é seguido por um rápido período de transferência para depois atingir o terceiro período onde estas diminuem aproximando-se a um pseudo platô.

O mesmo autor (37) mostra que as espécies deficientes em ligantes têm seus rendimentos aumentados até 115°C, onde há um rápido decréscimo que segue suavemente, aproximando a um platô nas curvas construídas a partir destes dados.

Em estudo cinético de recozimento isotérmico, Gainar (41) encontra comportamentos diferentes para as espécies de recuo do Cromo-51 entre temperaturas superiores e inferiores a 102°C. Tal comportamento pode sugerir alguma alteração na esfera interna do complexo ou então uma decomposição térmica já influenciada pela sublimação, que deve ocorrer em torno de 216°C.

Omori e Shiokawa (32) realizam o recozimento isotérmico juntamente com a reação de reformação com acetilacetona em solução orgânica. Em ambos os casos encontram um aumento no rendimento das espécies da fase orgânica depois de extração por solvente. Na fase aquosa, há um aumento no rendimento da fração que contém $Cr(acac)_2 (H_2O)_2^+$ como carregador, enquanto que as frações que contém $Cr(acac)(H_2O)_4^{+2}$ e $Cr(H_2O)_6^{+3}$ têm seus rendimentos diminuídos.

A partir destes resultados os autores (32) sugerem as seguintes etapas de reformação:

$$Cr^{+3} \longrightarrow Cr(acac)^{+2} \longrightarrow Cr(acac)_2^+ \longrightarrow Cr(acac)_3$$

c) recozimento por radiação

Machado e Vargas (18) estudando as espécies de recuo do Cromo-51 no acetilacetonato de Cromo III, verificam que estes cristais irradiados com nêutrons, e submetidos a uma dose de raios gama de uma fonte de Cobalto-60 sofrem um aumento na retenção com o aumento da dose gama. Este comportamento é também observado quando os cristais irradiados absorvem luz ultravioleta ou de Sódio.

Gainar (37, 40), entretanto, discorda de Machado e Vargas (18) ao afirmar que o aumento na retenção obtido por aqueles autores é proveniente das espécies deficientes em ligantes que não são separadas pelo método analítico empregado. Gainar (42) mostra que o recozimento por radiação não induz transferência de atividade para a espécie pai e sim para as espécies deficientes em ligantes, enquanto que o recozimento térmico induz esta transferência para ambas as frações, es

pécie pai e deficientes em ligantes.

III. ACETILACETONATOS FLUORADOS

As β-dicetonas apresentam interesse desde a década de 30 (43), porém seus derivados fluorados atraem a atenção de vários pesquisadores não só por suas estabilidades química ou térmica, mas também por sua reatividade. Estruturas que se apresentam inacessíveis, sinteticamente, com outros ligantes podem ser preparadas com fluor-β-dicetonas evidenciando deste modo, a grande reatividade do Fluor.

Comparando o pKade várias β-dicetonas, verifica-se que a substituição do Hidrogênio pelo Fluor, devido a seu forte poder eletrofílico, proporciona um aumento considerável na acidez dos Hidrogênios metilênicos concordando com os dados da tabela I.

Tabela I. pKa de algumas β-dicetonas

β-dicetona	pKa
Pentano-2,4-diona	8,9 (44)
1,1,1-trifluoropentano-2,4-diona	6,7 (45)
1,1,1,5,5,5-hexafluoropentano-2,4-diona	4,6 (46)

Também é apreciável o efeito do Fluor nas carbonilas das β-dicetonas causado pelo aumento de sua reatividade com agentes nucleofílicos, particularmente água e metanol, formando os correspondentes tetraol (47) e dihemiacetal (48).

A volatilidade destes derivados fluorados aumenta, consideravelmente, com o número de átomos de Fluor, sendo este o motivo fundamental para o emprego bastante amplo destes ligantes na cromatografia gasosa.

1) Propriedades físicas de alguns acetilacetonatos fluorados

Trifluoracetilacetonato de Cromo III (49) apresenta cristais violeta escuro com pontos de fusão:

isômero cis- 112 - 114°C

isômero trans- 154,5 - 155°C

Hexafluoracetilacetonato de Cromo III (49) apresenta cristais verdes com:

Ponto de fusão- 84 - 85°C

Ponto de sublimação- 25°C sobre vácuo.

2) Estudo das espécies de recuo

Dentre os acetilacetonatos fluorados, apenas o trifluoracetilacetonato de Cromo III tem sido estudado do ponto de vista da química dos átomos quentes.

Mathieu e Vargas (50) em 1977 realizam um estudo sobre as conseqüências químicas da reação (n,γ) nos isô

meros do trifluoracetilacetonato de Cromo III. A detecção dos dois isômeros é feita através de cromatografia de camada delgada onde eles apresentam Rf=0,65 e 0,70. Experimentos de recozimento térmico para cada isômero irradiado são feitos, mostrando um considerável aumento na retenção (forma pai) em ambos os casos.

Para o hexafluoracetilacetonato de Cromo III não encontramos nenhum estudo realizado no campo da química dos átomos quentes.

CAPÍTULO 3

Objetivo

Nosso trabalho tem como objetivo principal o estudo do comportamento do átomo de recuo do Cromo-51 no hexafluoracetilacetonato de Cromo III a fim de compará-lo ao comportamento do mesmo, no acetilacetonato de Cromo III.

Durante a realização deste trabalho pretendemos desenvolver as seguintes etapas:

1) Purificação dos dois complexos e dos solventes usados.

2) Verificação do melhor método analítico para a separação das espécies de recuo formadas pela irradiação do acetilacetonato de Cromo III com nêutrons térmicos.

3) Obtenção de um método analítico similar para o hexafluoracetilacetonato de Cromo III.

4) Estudo da química dos átomos quentes de Cromo-51 no acetilacetonato de Cromo III e no hexafluoracetilacetonato de Cromo III.

CAPÍTULO 4

Parte Experimental: "Considerações gerais".

I. MATERIAIS

1) Purificação dos complexos

a) Acetilacetonato de Cromo III $|Cr(acac)_3|$.

O $Cr(acac)_3$, adquirido da Pierce Chemical Inc., é purificado por recristalização segundo a técnica descrita por Fernelius e Blanch (51). Para tal, pesamos 1,0g do complexo e o dissolvemos em 40,0ml de benzeno destilado e seco. Aquecemos esta solução até que o volume se reduza a um terço do inicial e adicionamos 150,0ml de éter de petróleo levemente aquecido. Os cristais precipitam logo que a temperatura é um pouco diminuída, sendo então filtrados, lavados com mais éter de petróleo e secos em dessecador.

Esta técnica é repetida até a obtenção de cristais uniformes com ponto de fusão constante 216°C (29). Depois obtivemos seu espectro na região do infravermelho, utilizando pastilhas de KBr, e também os espectros de massa, para indicar a pureza do complexo.

A figura 1 mostra o espectro na região do infravermelho, sendo que as bandas de absorção concordam com as atribuições feitas por Nakamoto e colaboradores (52).

A figura 2 mostra o espectro de massa, o qual é concordante com o citado por Baccan (53).

b) Hexafluoracetilacetonato de Cromo III $|Cr(hfa)_3|$. O $Cr(hfa)_3$, também adquirido da Pierce Chemical Inc., é purificado por recristalização, segun

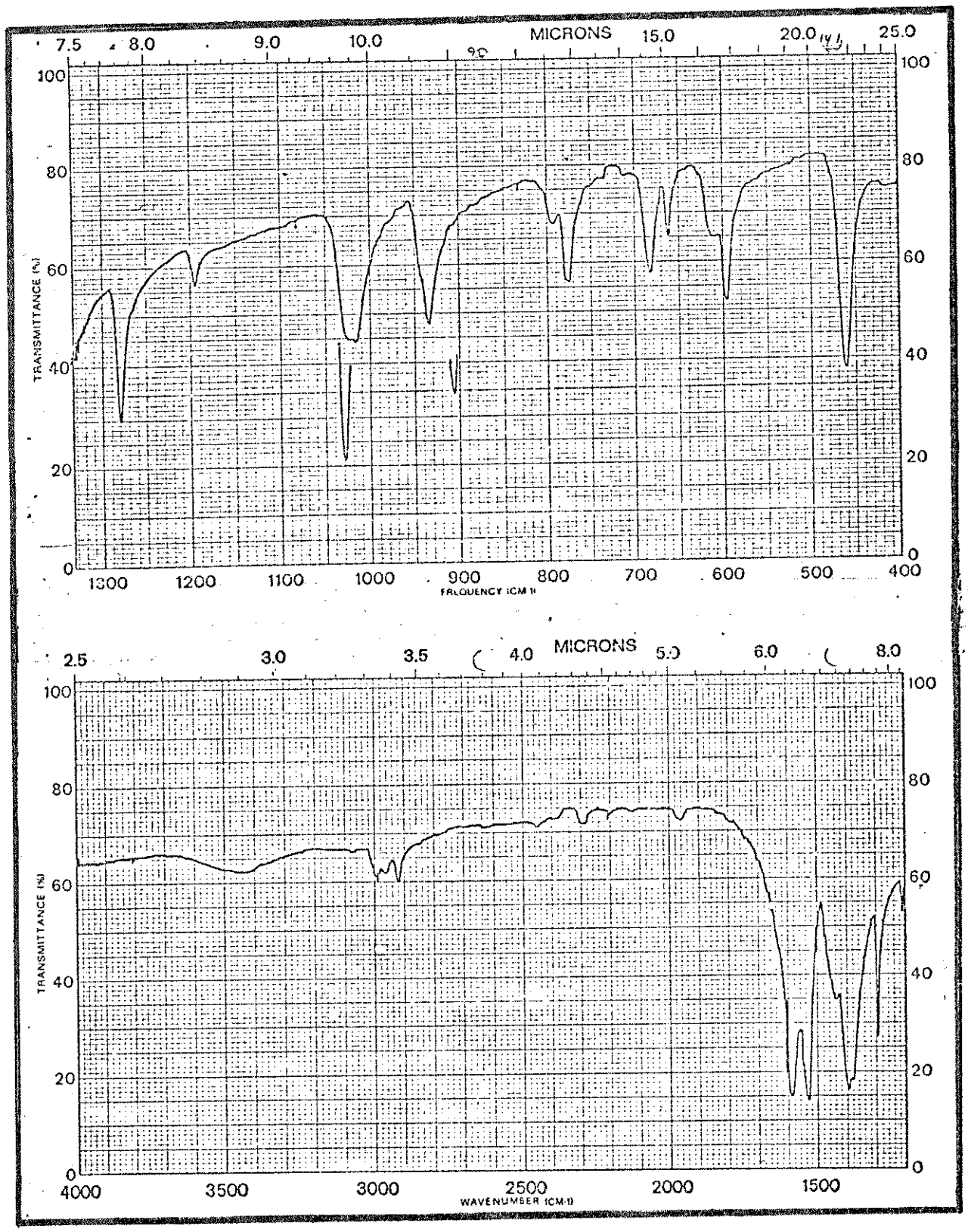

Figura 1. Espectro do $Cr(acac)_3$ na região do infravermelho, obtido em pastilha de KBr.

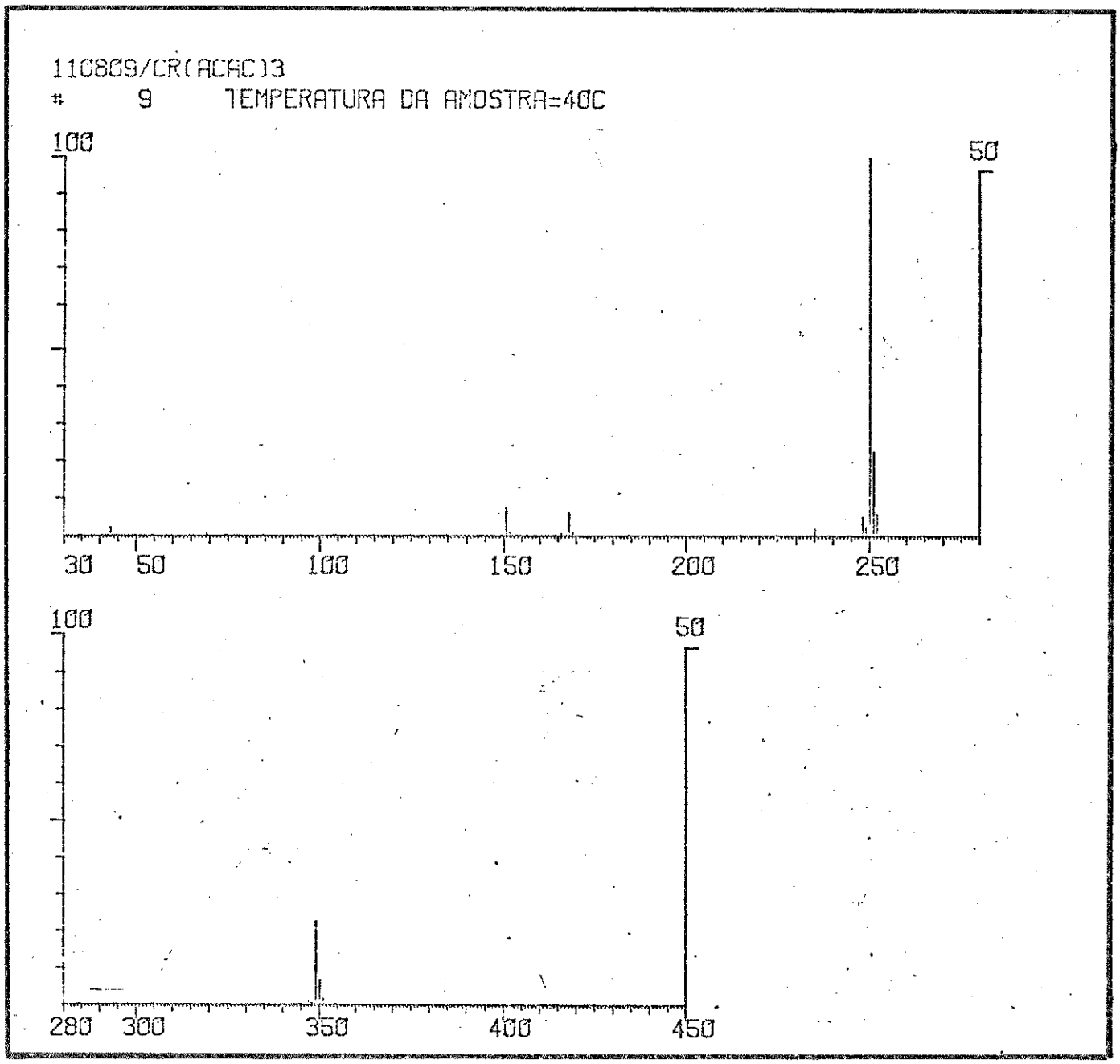

Figura 2. Espectro de massa do $Cr(acac)_3$

do a técnica descrita por Sievers, Moshier e Morris (54). Para isto usamos 1,0g do complexo dissolvido em 40,0ml de clorofórmio destilado e seco. Esta solução é aquecida até que seu volume se reduza a um terço do inicial. Adicionamos, a seguir, 5,0ml de tetracloreto de carbono ligeiramente aquecido. Diminuimos um pouco a temperatura e os cristais precipitam, sendo a seguir filtrados, lavados com mais tetracloreto de carbono e secos em dessecador.

Esta técnica é repetida até conseguirmos ponto de fusão constante 86°C (49), para obtermos seus espectros na região do infravermelho, assim como os espectros de massa com os quais podemos ter indicação de sua pureza.

A figura 3 mostra o espectro na região do infravermelho, utilizando pastilhas de KBr. As bandas de absorção são concordantes com as citadas por Morris e colaboradores (55).

Na figura 4 temos o espectro de massa, cujos picos concordam com os apresentados por Baccan (53).

2) Preparação das espécies deficientes em ligantes

a) Espécies deficientes em ligantes de fórmula geral $Cr(acac)_{3-x}^{x+}$

As espécies deficientes em ligantes de fórmula geral $Cr(acac)_{3-x}^{x+}$, são preparadas segundo a técnica descrita por Omori e Shiokawa (32).

Pesamos o equivalente a 10mmols de cloreto de Cromo III hexahidratado ($CrCl_3.6H_2O$), adquirido da Merck, e adicionamos 20mmols de acetilacetona, adquirida da Carlo Erba

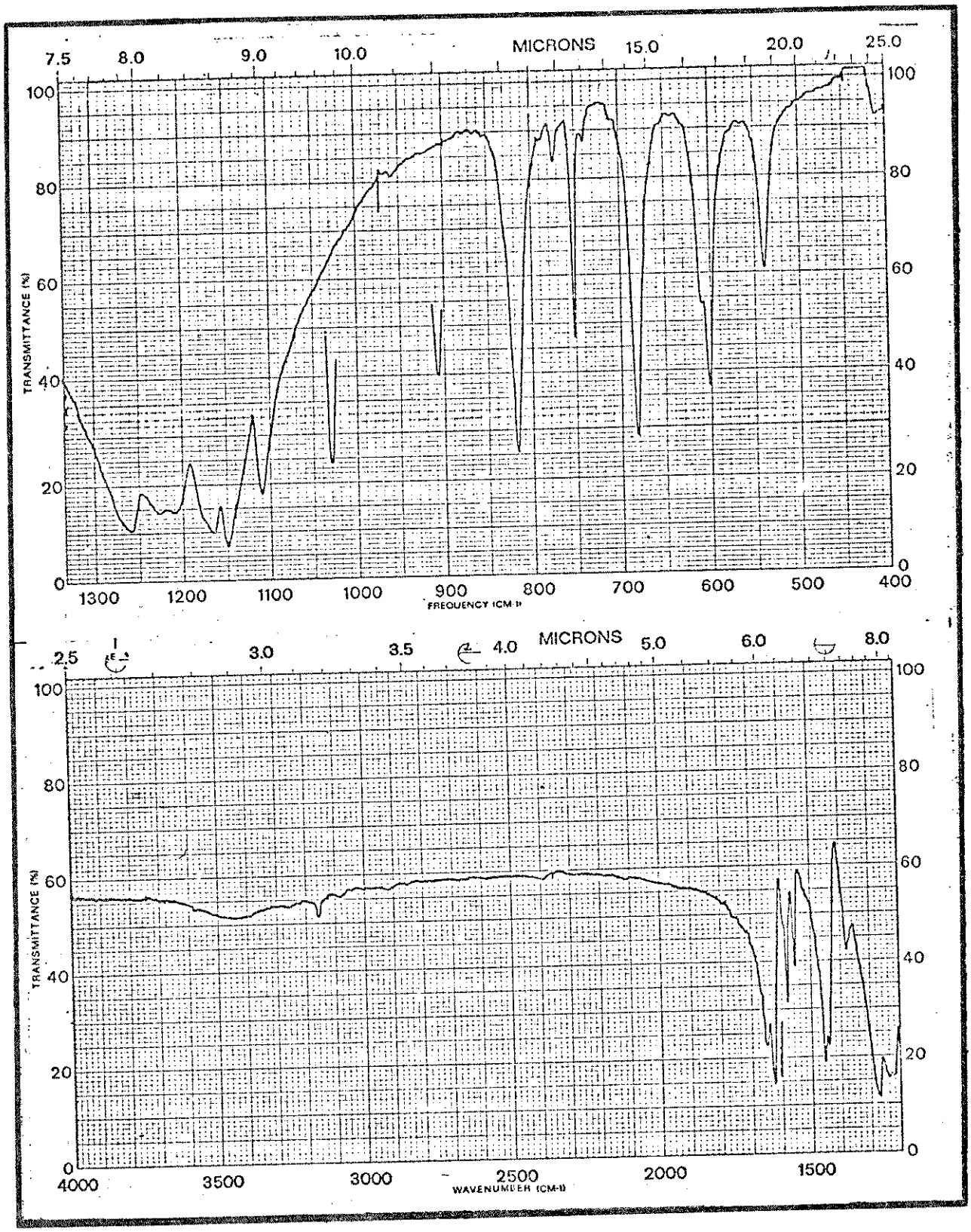

Figura 3. Espectro do $Cr(hfa)_3$ na região do infravermelho, utilizando pastilha de KBr.

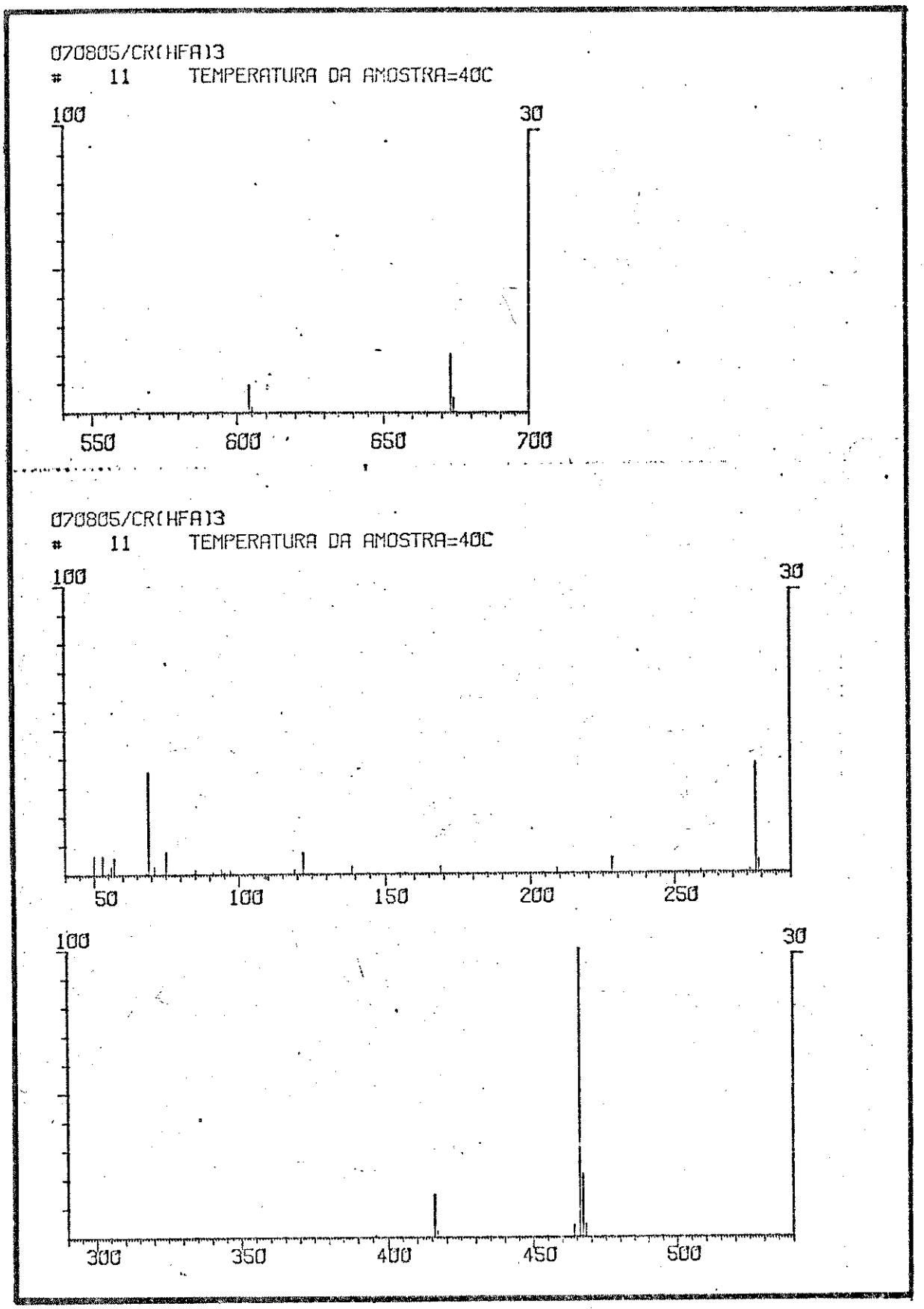

Figura 4. Espectro de massa do $Cr(hfa)_3$.

do Brasil. Esta mistura é colocada em refluxo por uma hora e depois é seca em dessecador.

b) Espécies deficientes em ligantes de fórmula geral $Cr(hfa)_{3-x}^{x+}$.

As espécies deficientes em ligantes de fórmula geral $Cr(hfa)_{3-x}^{x+}$, supostas estáveis, são preparadas por adaptação da técnica descrita por Sievers, Moshier e Morris (54), para a síntese do hexafluoracetilacetonato de Cromo III, em analogia às espécies de fórmula geral $Cr(acac)_{3-x}^{x+}$ descritas acima.

Utilizamos para isto 10mmols de nitrato de Cromo III nonahidratado $|Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O|$, adquirido da Merck, e 20mmols de hexafluoracetilacetona adquirida da Pierce Chemical Inc.. A mistura é colocada em refluxo por uma hora e depois é seca em dessecador.

c) Espécies deficientes em ligantes, marcadas com Cromo-51.

As espécies deficientes em ligantes são marcadas com Cromo-51 para melhor identificação das espécies de recuo formadas.

O Cromo-51 que utilizamos na síntese destas espécies é adquirido da New England Nuclear (NEN). As especificações fornecidas pelo fabricante são:

Forma química; $CrCl_3$ em HCl 0,5M

Método de preparação: $^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$

Atividade específica: 293 mCi/mg

Concentração; 100 mCi/ml

Pureza radionuclídica; 99%

Pureza radioquímica: 99%

Esta solução de $CrCl_3$ apresenta atividade - muito elevada, sendo necessário diluí-la para o uso. Uma gota da solução ativa é diluída em 1,0ml de água destilada.

A síntese das espécies deficientes, ativas , é semelhante às descritas nos itens a e b para as espécies inativas, embora seja adicionada uma gota da solução diluída de $^{51}CrCl_3$ antes das misturas serem refluxadas.

3) Outros reagentes usados

Os solventes orgânicos que usamos para o desenvolvimento do método de análise são:

- Clorofórmio, adquirido da Carlo Erba do Brasil, destilado e guardado sobre peneira molecular nº4

- Etanol, adquirido da Carlo Erba do Brasil, destilado e guardado sobre peneira molecular nº3

- Benzeno, adquirido da Carlo Erba do Brasil, destilado e guardado sobre peneira molecular nº4

- Éter de petróleo, Tetracloreto de carbono e Metanol, adquiridos da Carlo Erba do Brasil, usados sem qualquer purificação.

Além dos solventes orgânicos, usamos soluções ácidas durante o desenvolvimento do nosso método de análise.

As soluções ácidas são:

HCl 0,001M; HCl 1M; HCl 5M; $HClO_4$ 0,001M; $HClO_4$ 0,01M; $HClO_4$ 0,05M; $HClO_4$ 1M e $HClO_4$ 4M; todas diluídas diretamente das soluções concentradas fornecidas pela Carlo Erba do Brasil.

4) Fases estacionárias para a cromatografia

Para a escolha da fase estacionária mais apropriada para o nosso sistema, testamos:

- Alumina Básica da Bio Rad Inc.
- Alumina Neutra da Merck
- Alumina Neutra da Merck, com tratamento ácido descrito por Gainar e Ponta (39) que consiste em:
  a) agitação por quatro horas com HCl 2M
  b) lavagem com solução saturada de NaCl
  c) filtração
  d) secagem a 110°C
- Alumina Ácida da Bio Rad Inc.
- Florisil de 60 a 100 malhas
- Florisil de 100 a 200 malhas
- Óxido de Zircônio da Bio Rad Inc.
- Resina AG50 W X8, na forma H^+, 100 a 200 malhas, da Bio Rad Inc., contendo o grupo ativo $\emptyset\text{-}SO_3^-H^+$. Esta resina é pré-tratada pelo sistema descrito por Collins e colaboradores (56) para remover os grupos oxidantes e redutores que se formam com a estocagem em laboratório. Este pré-tratamento consta das seguintes etapas:
  a) pesar 200g da resina
  b) adicionar 300ml de KOH 2M
  c) aquecer a 70°C com agitação
  d) adicionar 5,0ml de solução de H_2O_2 30%
  e) aquecer, com agitação, a 70°C por 30 minutos
  f) retornar à temperatura ambiente lentamente, com agitação.

g) decantar o líquido sobrenadante da resina.

h) lavar com KOH 2M, aquecimento e agitação, para retirar o excesso de H_2O_2.

i) lavar com água destilada até pH=6.

j) lavar com $HClO_4$ 0,1M agitando por 15 minutos.

k) adicionar solução de $HClO_4$ 4M, agitando por meia hora, para converter a resina à forma ácida.

l) lavar várias vezes com água destilada.

m) adicionar $HClO_4$ 0,05M (volume igual ao dobro da resina) e guardar no refrigerador.

II. IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS

Os átomos de Cromo-50 quando ativados com nêutrons térmicos produzindo a reação nuclear $^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$, geram núcleos de energia muito alta, superior a 9,26MeV (57). Grande parte desta energia é imediatamente dissipada por emissão de raios gama rápidos. A desexcitação por cascatas de raios gama produz uma energia de recuo maior que 50 eV para quase todos os átomos, sendo que 55% deles possuem energia superior a 700eV (57).

Assim, é de se esperar que todos os átomos de recuo do Cromo-51 possuam energia suficientemente alta a ponto de quebrar todas as ligações químicas dos compostos originais, causando danos e desordem na vizinhança do evento de recuo. En

tretanto, a dissolução e análise revelam alguns átomos de recuo do Cromo-51 na forma dos compostos originais puros.

Em nosso caso, para a ativação, os complexos $Cr(acac)_3$ e $Cr(hfa)_3$, depois de serem purificados, são colocados em tubos de vidro, selados a vácuo e envoltos em papel alumínio para evitar as possíveis reações de hidrólise e fotólise.

As amostras assim tratadas são irradiadas com nêutrons no reator Triga do Instituto de Pesquisas Radioativas (IPR) da NUCLEBRÁS, que se encontra na Universidade Federal de Minas Gerais, em Belo Horizonte-MG, e opera a uma potência de 100Kw.

A irradiação com nêutrons, que tem por finalidade induzir a reação $^{50}Cr(n,\gamma)^{51}Cr$, processa-se com as amostras em mesa giratória para evitar a variação de fluxo de nêutrons e raios gama. Nestas condições, os parâmetros experimentais são:

Fluxo médio de nêutrons térmicos: $6,7 \times 10^{11} n/cm^2 s$.

Fluxo médio de nêutrons rápidos: $10^9 n/cm^2 s$.

Fluxo médio de raios gama: 1,6MRad/h.

Temperatura da água de refrigeração: 38^oC.

Tempo de irradiação: 3 horas.

A quantidade de Cromo-51 obtida é calculada a partir da equação (58):

$$A(mCi) = n.Ab.N.\sigma.\lambda t.\emptyset. \frac{1}{dps/mCi}$$

onde:

A = atividade obtida em mCi

n = número de equivalentes do alvo

Ab = abundância isotópica do núcleo alvo

N = número de Avogadro (átomos/mol)

σ = secção de choque do alvo

λ = fator de decaimento ($\ln 2/t_{1/2}$)

$t_{1/2}$ = tempo de meia vida

t = tempo de irradiação

ϕ = fluxo do reator

dps = decomposições por segundo

mCi = mili Curie

A atividade em nossos experimentos é da ordem de 0,044mCi/g para o $^{51}Cr(acac)_3$ e de 0,022mCi/g para o $^{51}Cr(hfa)_3$ para tres horas de irradiação.

III. MEDIDAS DA RADIOATIVIDADE

O Cromo-51 decai por captura eletrônica a Vanádio-51 com uma meia vida de 27,8 dias (59). O decaimento processa-se por duas etapas como mostra a figura 5.

90% decai diretamente a Vanádio-51 no estado fundamental por captura eletrônica com emissão de 0,752MeV de energia (59). Esta energia é emitida por vários fótons de baixa energia, não sendo portanto utilizada para as contagens.

A outra etapa que é seguida por apenas 10% dos decaimentos do Cromo-51 é também obtida por captura eletrônica. O Cromo-51 decai para o estado excitado $5/2^-$ do Vanádio-51 e este para o seu estado fundamental onde há a emissão de um raio

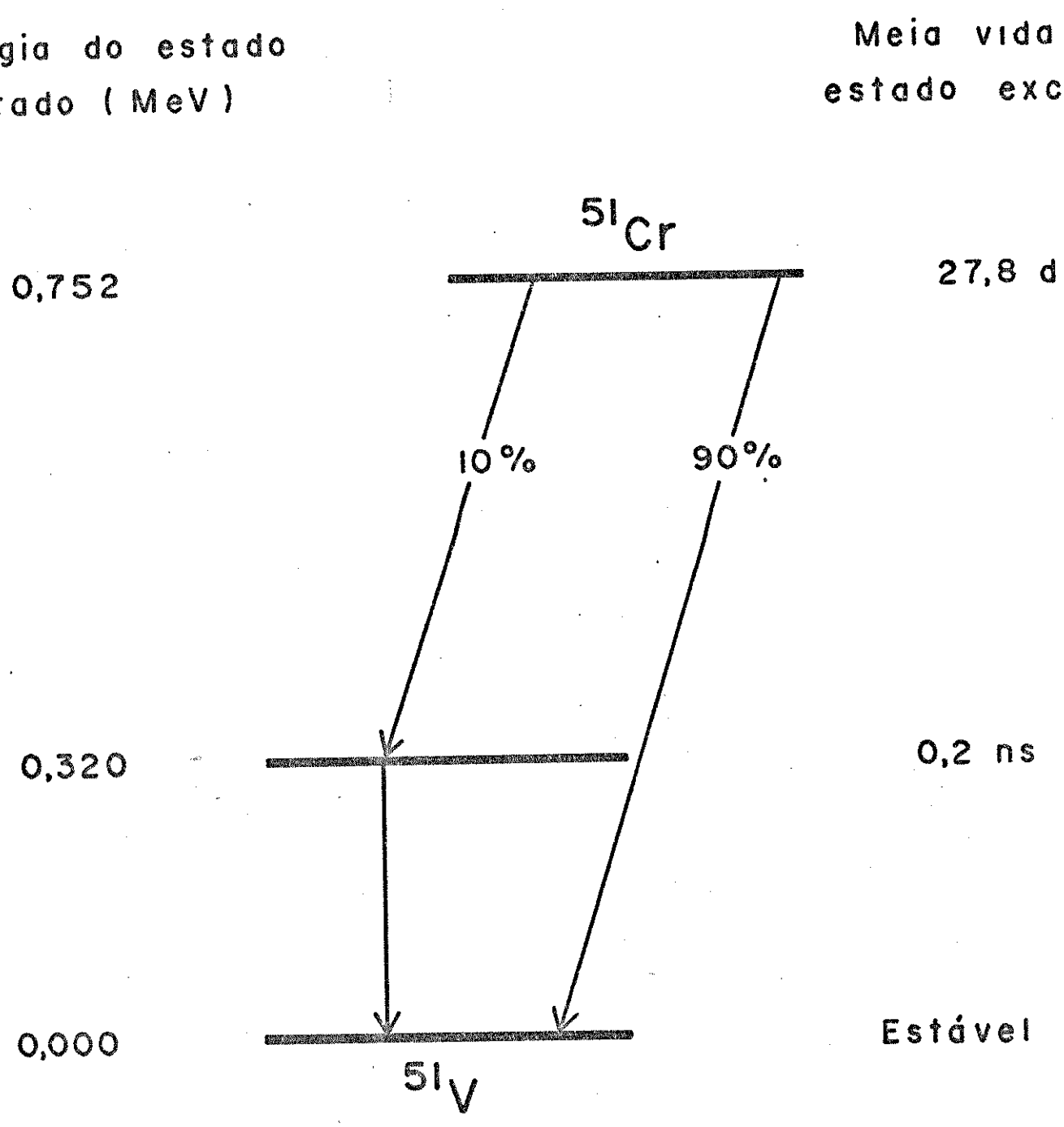

Figura 5. Esquema do decaimento do Cromo-51

gama de 0,320MeV (59). Esta radiação é mais conveniente para a detecção, sendo portanto a usada.

Dois sistemas são usados na detecção e análise dos raios gama de 0,320MeV do decaimento do Cromo-51, em nossos experimentos:

a) Detector de Cintilação Sólido de NaI (Tl) "tipo poço" em conjugação com uma válvula fotomultiplicadora e um analisador monocanal Philips com as unidades PW 4621 e PW 4631. A janela escolhida para o Cromo-51 é de 4,5 no nível inferior (L.L.) a 8,5 no nível superior (U.L.) com uma atenuação de $2,0^2$, como se pode ver na figura 6. Este detector é envolvido por uma blindagem de chumbo, para diminuir o ruído de fundo do aparelho, devido às radiações do ambiente.

b) Detector de Cintilação Sólido de NaI (Tl) "tipo poço" conjugado a um espectrômetro automático para radiação gama, Philips modelo PW 4520. Para o Cromo-51 escolhemos atenuação $2,0^5$, nível inferior (L.L.) 4,4 para o canal 1 e 4,2 para o canal 2. Como mostra a figura 7, o canal 2 apresenta-se mais sensível sendo, portanto, o usado em nossas contagens.

IV. TRATAMENTO DOS DADOS

Assim que as medidas da atividade são feitas, os resultados obtidos são tratados para que se obtenha uma relação entre as espécies de Cromo-51.

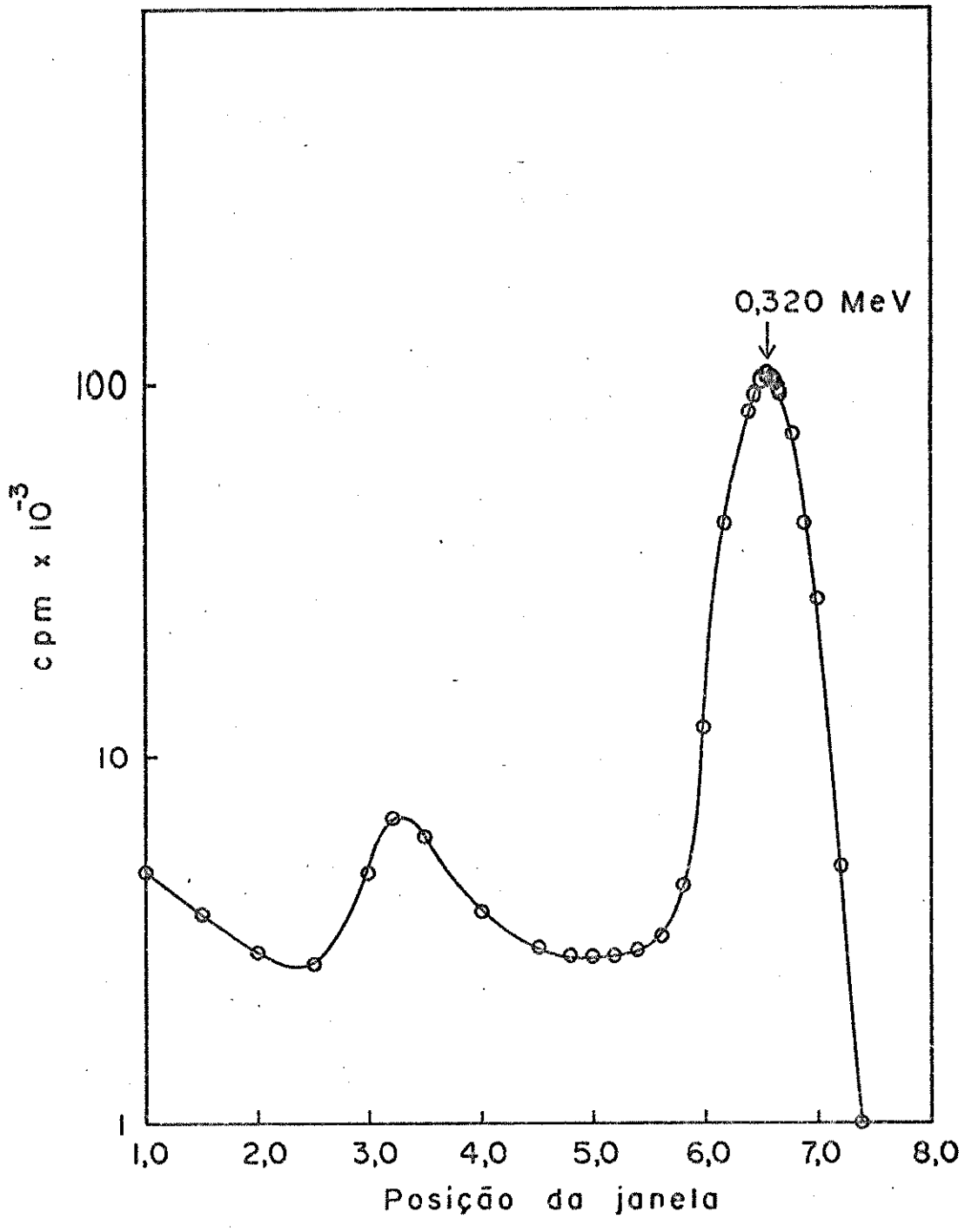

Figura 6. Espectro de energia do Cromo-51 obtido por um detector NaI (Tl) com atenuação $2,0^2$.

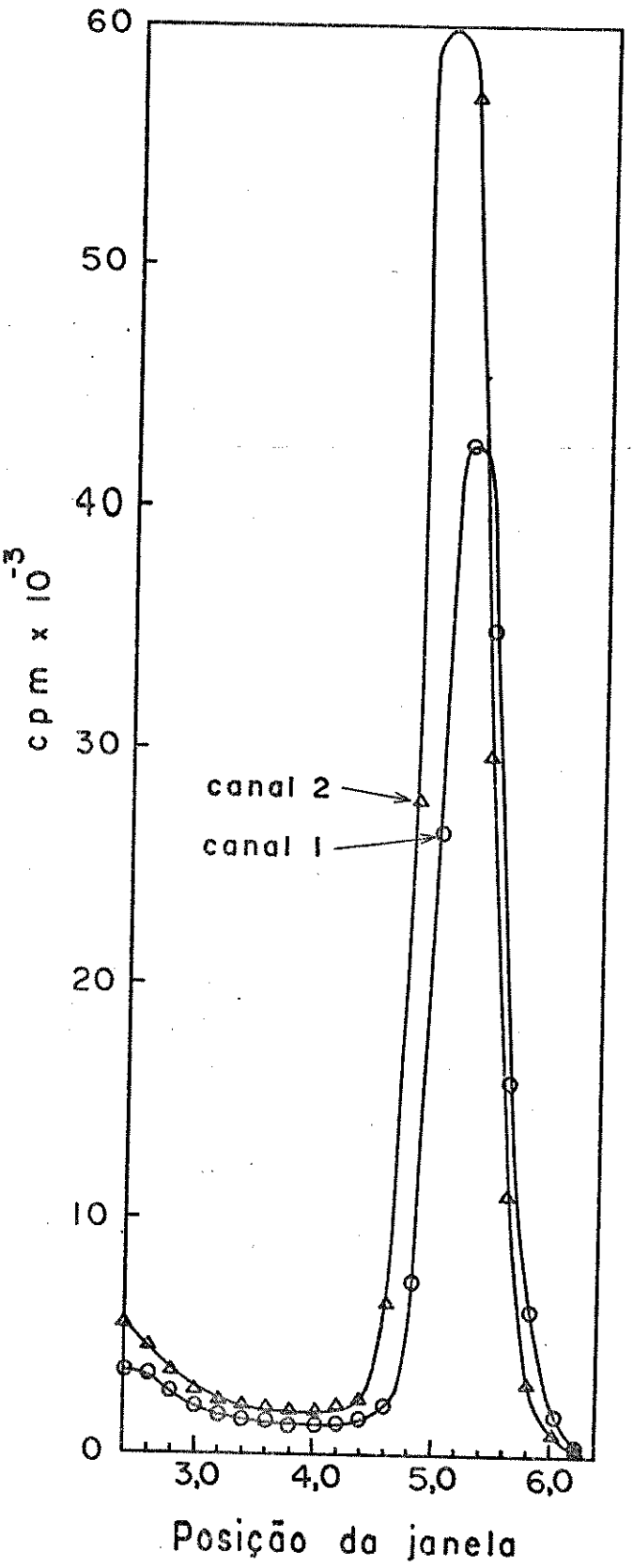

Figura 7. Espectro de energia do Cromo-51 obtido através de um espectrômetro automático para radiação Gama.

O tratamento dos dados é feito conforme o exemplo mostrado na tabela II.

Tabela II. Tratamento dos dados para se obter uma relação entre as espécies de recuo.

Tubos	CPM	$\overline{CPM}$	$\overline{bg}$	$\overline{CPM}$ Corrig.	%
	3121				
1	3232	3174	605	2569	42,7
	3171				
	4010				
2	4045	4051	605	3446	57,3
	4098				
				Σ 6015	

onde:

CPM = contagens por minuto registradas pelo aparelho.

$\overline{CPM}$ = média das contagens por minuto.

$\overline{bg}$ = contagem média do ruído de fundo do aparelho.

$\overline{CPM}$ corrig. = (CPM - bg) Diferença entre a média das contagens por minuto e a contagem média do ruído de fundo do aparelho.

Σ = somatória das CPM corrig.

% = porcentagem de cada espécie em relação ao total.

V. RECOZIMENTO TÉRMICO

As amostras, depois da irradiação, são guardadas em geladeira até serem submetidas ao tratamento térmico.

Para o recozimento térmico as amostras devem ser:

a) retiradas da geladeira por tempo suficiente para retornarem à temperatura ambiente.

b) pesadas (20mg para cada experiência).

c) colocadas em tubos de vidro de 0,5cm de diâmetro e seladas.

Estes tubos selados são levados a um forno de cromatógrafo a gás Varian modelo 920, para serem submetidos ao recozimento térmico em temperaturas superiores a 100°C.

As amostras que serão submetidas ao recozimento térmico em temperaturas inferiores a 100°C são colocadas em um banho de óleo da Haake, modelo NB 22, com precisão de 0,5°C.

Após o tratamento por tempo e temperaturas desejados, as amostras são guardadas em geladeira até o dia seguinte, quando é efetuada a análise das espécies obtidas.

CAPÍTULO 5

Desenvolvimento do método analítico.

I. INTRODUÇÃO

Ao iniciarmos este trabalho tínhamos como principal objetivo o estudo do comportamento dos átomos de recuo do Cromo-51 no hexafluoracetilacetonato de Cromo III em comparação ao comportamento do mesmo elemento no acetilacetonato de Cromo III. Para que pudéssemos alcançar este objetivo, tínhamos que desenvolver métodos de análise semelhantes para as espécies de recuo do Cromo-51 nos dois complexos.

Após uma revisão na literatura, observamos que os autores se dividem em dois grupos quanto ao método de análise para o Cromo-51 no acetilacetonato de Cromo III.

Gainar e Ponta (37, 38, 39, 40, 41 e 42) usam a cromatografia em coluna empacotada com alumina e separam, além da espécie pai, as espécies deficientes em ligantes agrupadas em uma só fração e em outra fração o Cromo iônico.

Mathieu e Vargas (36) usam a cromatografia em camada delgada e conseguem separar, além da espécie pai, duas espécies deficientes em ligantes, assim como o Cromo iônico.

Outro grupo de autores utiliza como método de análise a extração por solvente para as espécies de recuo do Cobalto-60 (60, 61 e 62) e do Cromo-51 (18, 31, 32, 33, 34 e 63) nos acetilacetonatos dos respectivos metais. Todos estes autores consideram a totalidade da fase orgânica como retenção da radioatividade na forma de espécie pai.

Omori e Shiokawa (32), depois da extração por solvente, eluem a fase orgânica em uma coluna cromatográfica, empacotada com alumina, e determinam que apenas 0,9% dos 4,0% da atividade encontrada na fase orgânica é eluída com benzeno,

sendo, portanto, a retenção na forma do composto pai. Os 3,1% restantes são espécies não identificadas.

A partir destes dados encontrados na literatura, tentamos desenvolver o nosso método de análise. Numa primeira etapa, determinamos o solvente ideal para os dois complexos. Depois de vários testes optamos pelo clorofórmio, já utilizado por Omori e Shiokawa (32). Em seguida, decidimos tentar os dois principais métodos analíticos encontrados na literatura: o cromatográfico e os de extração por solvente.

II. MÉTODO POR CROMATOGRAFIA DE ADSORÇÃO

O método por cromatografia de adsorção baseia-se na separação das espécies usando o fenômeno de partição.

1) Coluna

A coluna usada em nosso sistema é de vidro com 30cm de comprimento por 0,6cm de diâmetro interno. A fase estacionária ocupa cerca de 8,0cm do comprimento da coluna, a qual é empacotada com alumina, empregando clorofórmio como eluente. Então, são introduzidos 20mg da amostra irradiada e dissolvida em 2,0ml de clorofórmio.

2) Escolha da fase estacionária

Testamos várias fases estacionárias até con

seguirmos a situação ideal. Os resultados destes testes encontram-se nas tabelas III-A, III-B e III-C.

Tabela III-A. Atividades relativas (%) observadas em análise cromatográfica do $^{51}Cr(acac)_3$ usando eluentes ácidos, em várias fases estacionárias.

Eluentes	Al_2O_3 ácida	Al_2O_3 neutra	Florisil 60 a 100m.	Florisil 100 a 200m.	Óxido de Zircônio
$HCCl_3$	17,98	14,36	9,56	8,65	27,00
EtOH	14,05	7,39	9,70	9,49	12,32
H_2O	46,18	16,32	20,00	13,16	20,29
HCl 1M	18,02	50,90	21,64	24,25	Reação c/ desprend. de gás.
HCl 5M	1,90	6,18	17,94	18,42	
Retenção na coluna	1,86	4,84	21,17	26,04	40,39

Tabela III-B. Atividades relativas (%) observadas em análise cromatográfica do $^{51}Cr(hfa)_3$ usando eluentes ácidos, em várias fases estacionárias.

Eluentes	Al_2O_3 ácida	Al_2O_3 neutra	Florisil 60 a 100m.	Florisil 100 a 200m.	Al_2O_3 neutra trat.	Óxido de Zircônio
$HCCl_3$	4,17	1,37	2,80	1,86	1,91	3,27
EtOH	2,79	1,28	14,34	13,21	11,57	4,40
H_2O	12,65	0,71	18,16	10,19	12,02	7,63
HCl 1M	61,98	65,55	42,04	45,34	47,09	Reação c/ desprend. de gás.
HCl 5M	9,17	14,41	11,60	13,14	7,45	
Retenção na coluna	9,23	16,81	11,06	16,26	8,72	84,70

Tabela III-C. Atividades relativas (%) observadas em análise cromatográfica dos dois complexos usando eluentes básicos, em várias fases estacionárias.

	$^{51}Cr(acac)_3$		$^{51}Cr(hfa)_3$	
Eluentes	Al_2O_3básica	Al_2O_3neutra	Al_2O_3básica	Al_2O_3neutra
$HCCl_3$	12,60	13,29	0,10	0,37
EtOH	7,12	7,74	0,79	2,12
MeOH pH=9	10,25	8,91	5,62	7,31
H_2O_2	19,50	19,59	54,86	54,31
Retenção na coluna	50,51	50,46	38,61	35,87

Com base nos resultados mostrados nas tabelas III-A , III-B e III-C, notamos que o uso de eluentes básicos deixa grande quantidade da atividade, relativa ao Cromo-51, retida na fase estacionária. O mesmo ocorre com o florisil que é fortemente básico e, por isto mesmo, reage com eluentes ácidos provocando grande desprendimento de gás. A alumina neutra, tratada segundo Gainar e Ponta (39), também reage na coluna com desprendimento de gás, quando o $^{51}Cr(acac)_3$ é analisado. A alumina neutra Merck retém grande parte da atividade na fase estacionária, como pode ser visto nas tabelas III-A e III-C.

Tendo em vista os resultados, optamos pelo uso da alumina ácida da Bio Rad Inc., principalmente porque ela retém menor porcentagem da atividade na fase estacionária, no caso do acetilacetonato de Cromo III, assim como possibilita uma melhor separação das espécies em ambos os complexos.

3) Sequência de eluição

Após a escolha da fase estacionária, tentamos encontrar uma sequência razoável de eluentes para a separação das espécies: pai, deficientes em ligantes e Cromo iônico. Para esta finalidade usamos o material irradiado com nêutrons, as espécies deficientes em ligantes marcadas com Cromo-51 obtido da New England Nuclear e o Cromo-51 na forma de cloreto de Cromo III em solução de ácido clorídrico da mesma procedência.

A espécie pai é totalmente eluída com clorofórmio, usando a alumina ácida como fase estacionária, fato comprovado pela semelhança entre os espectros eletrônicos mostrados nas figuras 8 e 9, os quais foram obtidos antes e depois da eluição.

Na resolução das espécies deficientes em ligantes marcadas com Cromo-51, por nós preparadas, encontramos alguns problemas quando a eluição com clorofórmio é seguida diretamente por etanol como mostramos nas tabelas III-A, III-B e III-C. Optamos por adicionar um eluente entre o clorofórmio e o etanol para tentarmos a separação das duas espécies deficientes em ligantes.

Para a escolha deste eluente fizemos testes com uma série de misturas clorofórmio-etanol variando a concentração destes solventes de 9:1 até 1:9 em volume. Os resultados são mostrados na tabela IV.

Obtivemos melhor resolução na separação das espécies com a mistura clorofórmio-etanol na concentração 8:2, sendo, portanto, a usada na separação de uma espécie deficiente em ligante e o etanol puro foi usado para a outra.

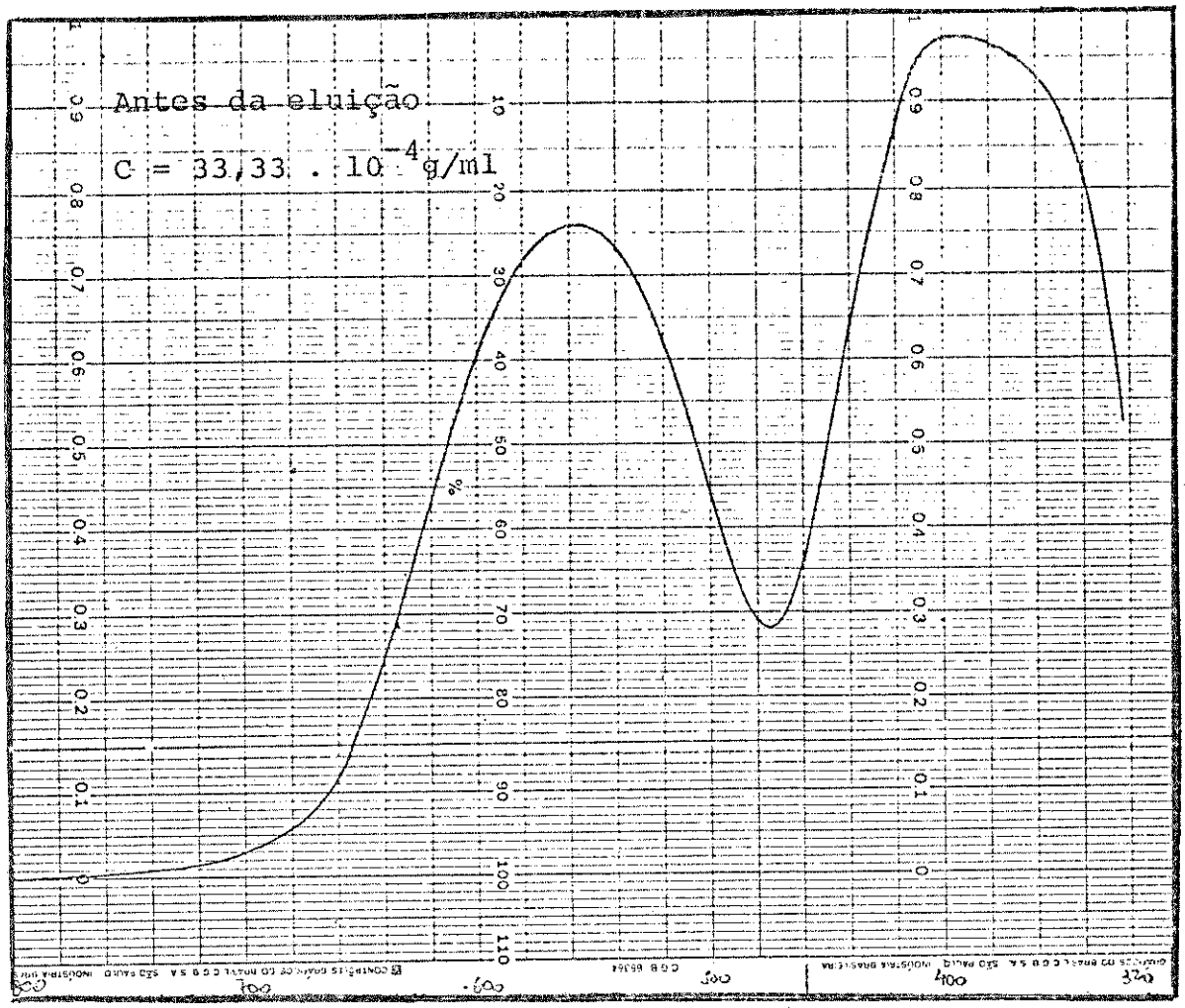

Figura 8. Espectro eletrônico do $Cr(acac)_3$ em clorofórmio.

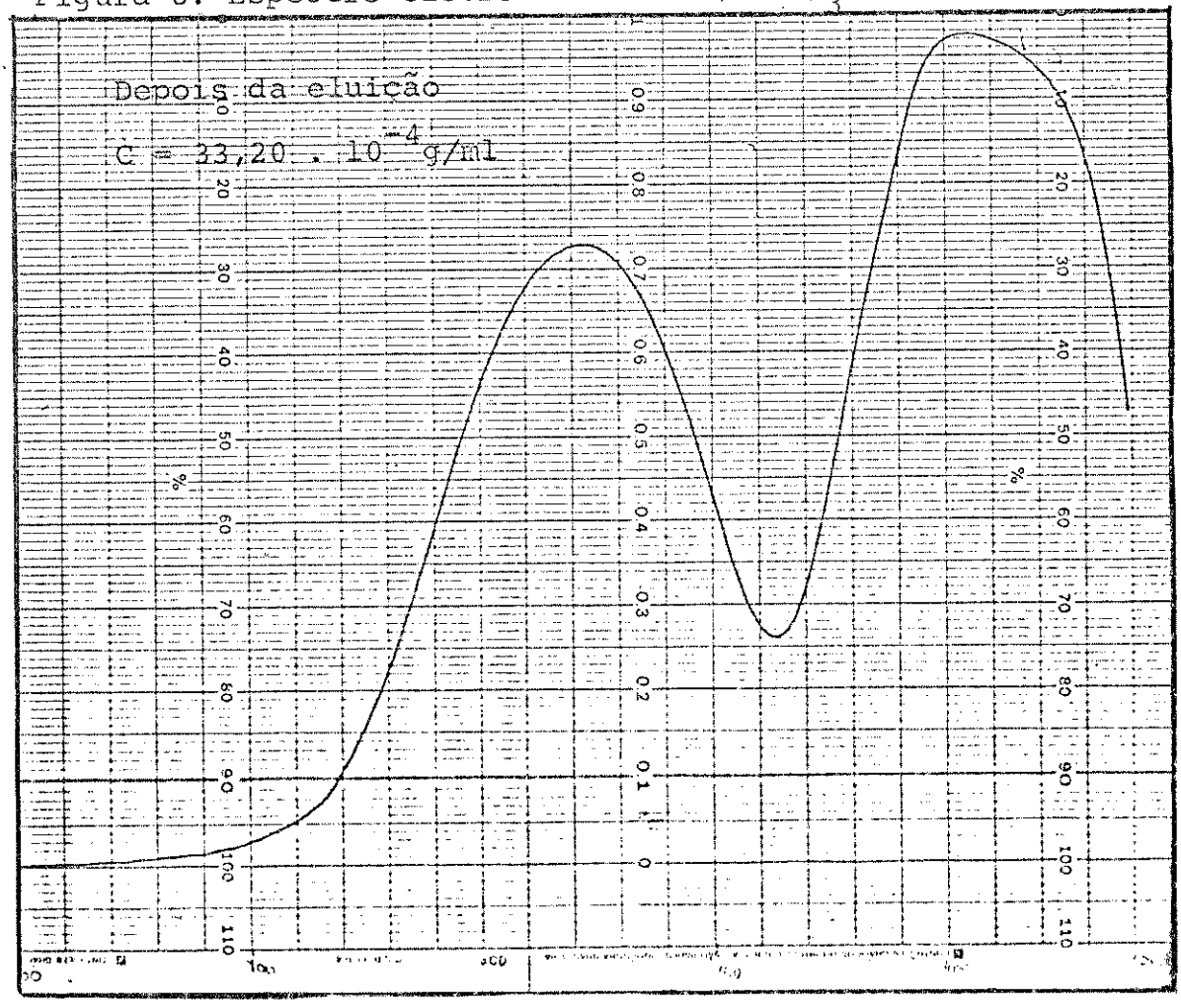

Figura 9. Espectro eletrônico do $Cr(acac)_3$ dissolvido em clorofórmio e eluído em coluna empacotada com alumina.

Tabela IV. Atividades relativas (%) observadas em análise cromatográfica das espécies $^{51}Cr(acac)^{x+}_{3-x}$, variando a concentração da mistura clorofórmio-etanol como segundo eluente.

Eluentes	9:1	8:2	7:3	6:4	5:5	4:6	3:7	2:8	1:9
$HCCl_3$	0,69	0,80	0,20	-	-	-	0,50	0,36	1,35
Mistura	7,96	54,20	39,60	74,01	71,00	71,40	77,80	95,20	74,12
EtOH	46,30	29,10	27,30	11,60	10,50	9,90	4,00	2,20	5,00
H_2O	31,80	6,90	23,24	10,50	14,20	16,40	12,10	0,36	14,80
HCl 1M	10,16	2,65	6,60	2,37	2,80	2,10	2,40	1,32	2,70
HCl 5M	3,00	4,20	2,10	1,10	1,20	-	1,90	0,32	1,10
Retenção na coluna	-	1,90	o,50	0,20	0,30	-	0,90	0,20	0,50

A eluição das espécies deficientes em ligantes, com a mistura clorofórmio-etanol e com o etanol puro, é comprovada mais uma vez, através dos testes em nosso método de análise do Cromo iônico recebido da New England Nuclear (NEN) cujos resultados;

Eluente	% de atividade
$HCCl_3$	-
$HCCl_3$-EtOH	-
EtOH	-
H_2O	45,16
HCl 1M	42,58
HCl 5M	10,52
Retenção na coluna	2,74

mostram a eluição do Cromo iônico com água e com

ácido clorídrico em duas concentrações. Estes resultados indicam a presença do Cromo iônico em tres formas químicas diferentes, o que deve ocorrer em nossos complexos.

Tendo em vista todas estas observações, a sequência de eluentes que se mostra mais eficiente para nosso sistema é:

$HCCl_3$

$HCCl_3$-EtOH (8:2)

EtOH

H_2O

HCl 1M

HCl 5M

Esta sequência de eluentes apresenta resultados semelhantes para o $^{51}Cr(hfa)_3$, sendo portanto empregada na separação das espécies obtidas por recuo do Cromo-51 nos dois complexos.

4) Volume ideal dos eluentes

Para conhecermos o volume ideal para cada eluente, acoplamos à saída da coluna um coletor automático de frações da Instrumentation Specialites Co. (USA), modelo 328, com opção para fixar o tempo de coleta ou o volume coletado em cada tubo por intermédio de um conta-gotas. Como tínhamos a intenção de decidir o volume ideal de cada eluente, optamos por fixar o número de gotas coletadas em cada tubo. Como indica a tabela V, colocamos em cada tubo o número de gotas necessárias para completar 1,0ml de cada eluente.

Tabela V. Número de gotas necessárias para completar 1,0ml.

Eluente	Nº de gotas
$HCCl_3$	99
$HCCl_3$-EtOH (8:2)	80
EtOH	60
H_2O	24
HCl 1M	24
HCl 5M	24

Como as espécies eluídas apresentam radioatividade devido ao Cromo-51, pudemos construir radiocromatogramas que permitiram, facilmente, a determinação do volume ideal para cada eluente.

As figuras 10 e 11 retratam os radiocromatogramas das espécies obtidas por irradiação do $^{51}Cr(acac)_3$ e do $^{51}Cr(hfa)_3$, respectivamente, com nêutrons térmicos.

III. ESTUDO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO COM A ADIÇÃO DE CARREGADORES

Para a confirmação da identidade das espécies eluídas pelo método proposto, tentamos a adição de vários carregadores inativos para as espécies em questão.

Como carregadores para as espécies deficientes em ligantes, adicionamos às soluções dos complexos irradiados

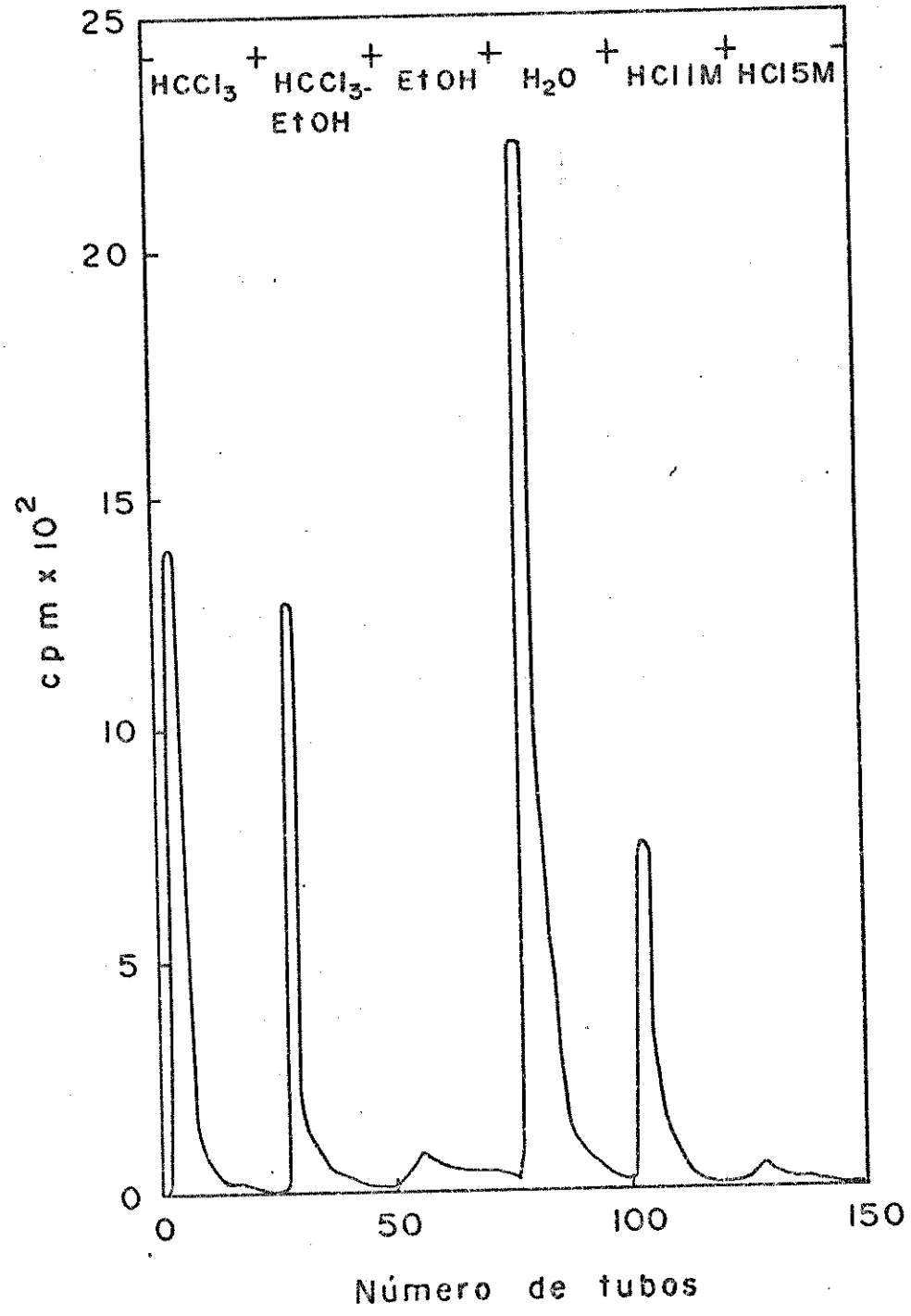

Figura 10. Radiocromatograma do $Cr(acac)_3$ irradiado com nêutrons.

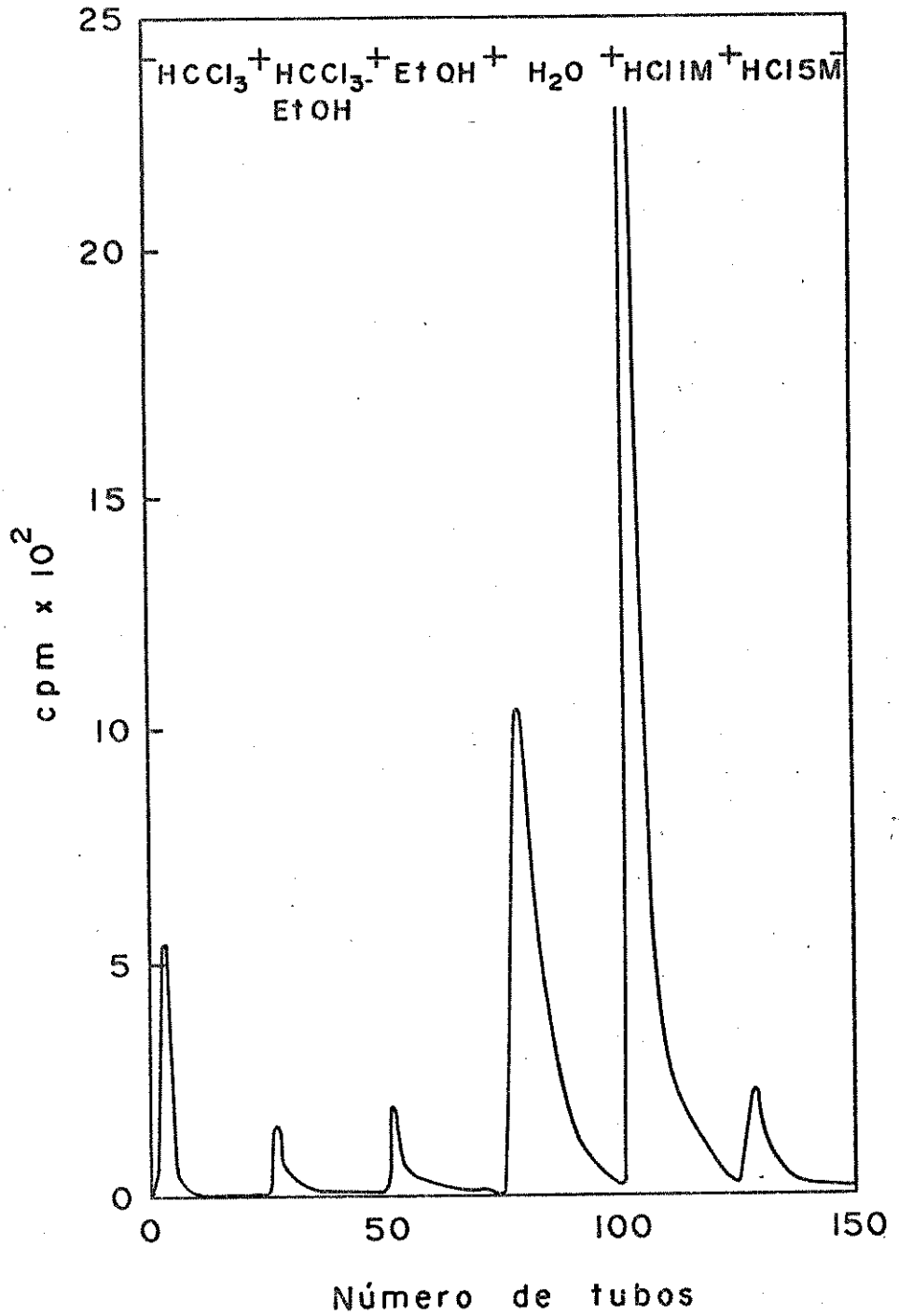

Figura 11. Radicromatograma do $Cr(hfa)_3$ irradiado com nêutrons.

$Cr(acac)^{x+}_{3-x}$ para o $^{51}Cr(acac)_3$ e $Cr(hfa)^{x+}_{3-x}$ para o $^{51}Cr(hfa)_3$.

Para o Cromo iônico adicionamos às soluções dos complexos irradiados $CrCl_3.6H_2O$ sólido, provavelmente em forma de monômero, e também solução de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ aquecida a 75°C por uma hora em pH entre 5 e 6. Este tratamento produz uma mistura de Cromo III monômero, dímero e polímero.

Os resultados são encontrados nas tabelas VVI-A e VI-B.

Tabela VI-A. Atividades relativas (%) observadas na análise das espécies de recuo obtidas na irradiação do $Cr(acac)_3$ com o uso de carregadores.

Eluentes	$Cr(acac)^{x+}_{3-x}$	Carregadores $CrCl_3.6H_2O$	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$
$HCCl_3$	14,12	16,24	14,42
$HCCl_3$-EtOH (8:2)	57,47	26,61	26,27
EtOH	4,48	5,16	4,57
H_2O	14,20	37,86	36,43
HCl 1M	6,39	10,89	13,60
HCl 5M	1,48	1,71	3,40
Retenção na coluna	1,84	1,47	1,27

Como podemos verificar pela tabela VI-A, obtivemos um aumento na fração eluída com a mistura clorofórmio-etanol quando colocamos o $Cr(acac)^{x+}_{3-x}$ como carregador. Com $CrCl_3.6H_2O$

sólido obtivemos um aumento na atividade da fração eluída com água que, possivelmente, é a fração monomérica do Cromo III. Também podemos verificar um aumento na atividade das frações eluídas com água e ácido clorídrico 1M e 5M quando da adição de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$. Estes eluentes devem estar separando as espécies contendo Cromo III na forma de monômeros, dímeros e polímeros, respectivamente.

Tabela VI-B. Atividades relativas (%) observadas na análise das espécies de recuo obtidas na irradiação do $Cr(hfa)_3$ com o uso de carregadores.

Eluentes	$Cr(hfa)^{x+}_{3-x}$	$CrCl_3.6H_2O$	$Cr(NO_3)_3.9H_2O$
$HCCl_3$	2,40	4,31	4,42
$HCCl_3$-EtOH (8:2)	9,56	5,09	5,27
EtOH	15,23	10,90	12,57
H_2O	33,29	42,61	44,43
HCl 1M	22,32	15,89	23,60
HCl 5M	6,28	4,38	8,40
Retenção na coluna	10,89	16,79	1,27

Na tabela VI-B podemos verificar um comportamento semelhante para o $^{51}Cr(hfa)_3$, ou seja, aumento na atividade das frações eluídas com a mistura $HCCl_3$-EtOH e com o EtOH quando o $Cr(hfa)^{x+}_{3-x}$ é colocado como carregador. Observamos ainda o aumento na atividade da fração eluída com água quando adi

cionamos o $CrCl_3.6H_2O$ sólido e aumento na atividade das frações eluídas com água, ácido clorídrico 1M e 5M quando o $Cr(NO_3)_3.9H_2O$ é adicionado como carregador, representando a eluição das espécies monómeras, dímeras e polímeras do Cromo III.

Tabela VII. Atividades relativas (%) observadas na análise das espécies de recuo obtidas na irradiação do $Cr(acac)_3$ com a variação da concentração de acetilacetona como complexante.

Eluentes	Normal	0,001M	0,01M	0,1M	1M
$HCCl_3$	14,05	15,87	16,29	17,44	18,79
$HCCl_3$-EtOH	17,95	25,77	30,54	39,65	41,35
EtOH	6,50	4,95	6,09	7,98	6,19
H_2O	36,56	30,34	30,66	25,05	20,41
HCl 1M	20,09	17,38	11,76	6,50	10,08
HCl 5M	2,64	3,39	2,42	2,00	1,69
Retenção na coluna	2,17	2,27	2,21	1,35	1,47

Obs: Normal = análise sem a adição do complexante.

IV. ESTUDO DO MÉTODO CROMATOGRÁFICO COM A ADIÇÃO DE COMPLEXANTES

Alguns trabalhos (32, 33, 34 e 35) mostram a in

Tabela VIII. Atividades relativas(%)observadas na análise das espécies de recuo obtidas na irradiação do $Cr(hfa)_3$ com a variação da concentração de hexafluoracetilacetona como complexante.

Eluentes	Normal	0,001M	0,01M	0,1M	1M
$HCCl_3$	3,38	3,66	4,10	5,00	20,83
$HCCl_3$-EtOH	0,89	1,93	3,41	20,11	31,63
EtOH	3,47	7,63	9,89	13,48	16,98
H_2O	18,59	17,33	20,90	26,92	11,75
HCl 1M	50,96	48,05	42,07	22,78	12,01
HCl 5M	9,96	6,98	6,33	4,09	2,63
Retenção na coluna	12,71	14,39	13,27	7,58	4,14

Obs: Normal = análise sem a adição de complexante.

fluência de sais de metais e acetilacetonatos como aditivos à solução, antes da dissolução do $Cr(acac)_3$ irradiado com nêutrons. Estes aditivos, dependendo da estabilidade termodinâmica dos acetilacetonatos formados em solução, podem acelerar as reações de reformação das espécies de recuo e em alguns casos até suprimir as reações térmicas (61, 64).

Em nosso trabalho, adicionamos acetilacetona ao clorofórmio antes da dissolução do acetilacetonato de Cromo III, assim como hexafluoracetilacetona ao clorofórmio na mesma situação, ou seja antes da dissolução do hexafluoracetilacetonato de Cromo III.

Observamos o comportamento destas soluções com a variação da concentração dos complexantes assim como com o tempo de estocagem entre a dissolução e a análise cromatográfica.

Os resultados destes estudos encontram-se nas tabelas VII, VIII, IX e X e para melhor visualização nas figuras 12 e 13.

Os radiocromatogramas mostrados nas figuras 14 e 15, feitos 15 minutos após a dissolução do sólido irradiado em uma solução 1M do complexante em clorofórmio, mostram que as espécies eluídas são bem caracterizadas e semelhantes àquelas eluídas sem a adição de complexantes (figuras 10 e 11).

V. OBSERVAÇÕES SOBRE O MÉTODO CROMATOGRÁFICO

Uma análise dos radiocromatogramas apresentados nas figuras 10, 11, 14 e 15 mostra que a separação das espécies está bem caracterizada.

Com base nos dados existentes na literatura e nos vários testes que fizemos, determinamos o volume ideal para cada eluente e, também, as identidades prováveis das espécies eluídas de ambos os complexos, como mostram as tabelas XI-A e XI-B.

Tabela IX. Atividades relativas (%) observadas na análise do $^{51}Cr(acac)_3$ com o uso de complexante (conc. 1M), variando o tempo entre a dissolução e a injeção na coluna.

Eluentes	0,0 hs	0,5 hs	1,0 hs	1,5 hs	2,0 hs	2,5 hs	18,0 hs
$HCCl_3$	18,30	23,07	21,84	26,19	26,17	27,86	49,66
$HCCl_3$-EtOH	36,15	48,81	43,52	43,90	40,43	44,46	30,37
EtOH	9,16	6,90	4,40	5,70	7,26	3,35	3,84
H_2O	21,69	12,25	18,22	15,20	14,19	13,41	9,55
HCl 1M	12,16	8,33	9,49	8,11	9,99	9,28	5,67
HCl 5M	1,22	0,33	1,65	0,87	0,81	1,02	0,37
Retenção na coluna	1,28	0,27	0,84	0,00	1,12	0,38	0,50

Tabela X. Atividades relativas (%) observadas na análise do $^{51}Cr(hfa)_3$ com o uso de complexante (conc. 1M), variando o tempo entre a dissolução e a injeção na coluna.

Eluentes	0,0 hs	0,5 hs	1,0 hs	1,5 hs	2,0 hs	2,5 hs	18,0 hs
$HCCl_3$	22,97	30,46	30,19	34,81	37,08	36,82	67,63
$HCCl_3$-EtOH	37,82	33,56	37,29	34,12	29,98	33,74	24,73
EtOH	10,34	12,84	12,54	14,33	15,92	13,17	2,75
H_2O	12,96	9,88	7,60	5,63	6,48	6,20	1,47
HCl 1M	9,22	7,38	7,09	5,73	5,31	5,50	2,71
HCl 5M	2,29	1,67	2,85	1,22	1,13	1,49	0,00
Retenção na coluna	4,37	4,17	2,40	4,12	4,05	3,04	0,67

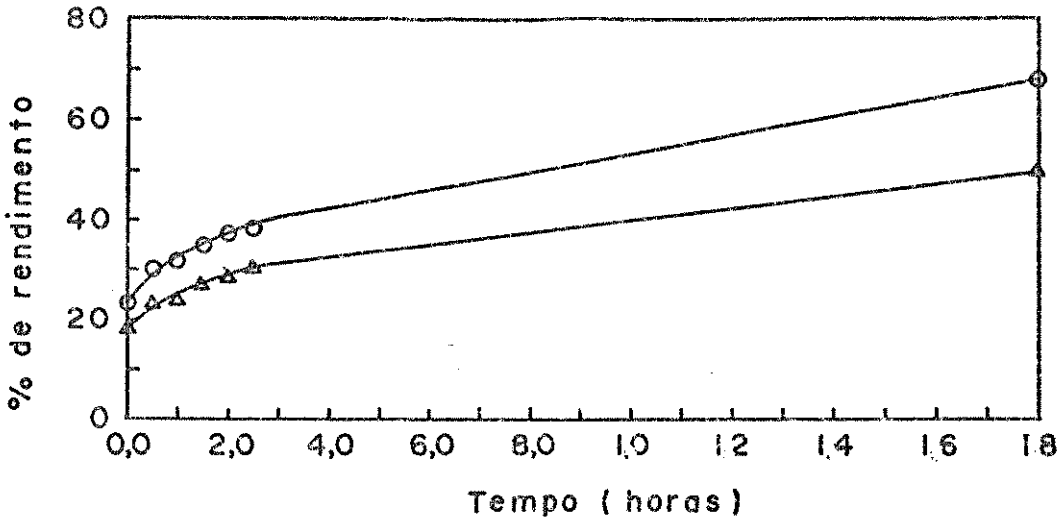

Figura 12. Variação da espécie pai com o tempo de estocagem entre dissolução e análise cromatográfica.

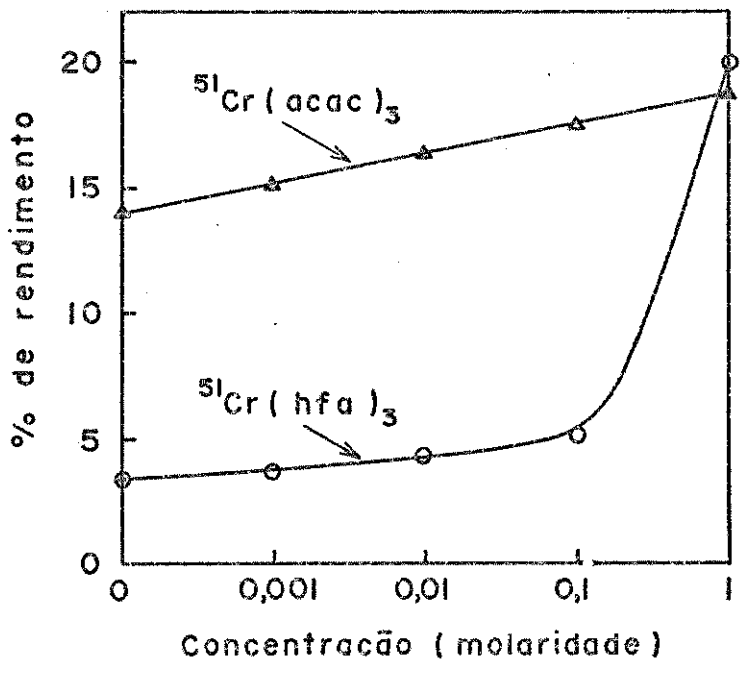

Figura 13. Variação da espécie pai com a concentração do complexante.

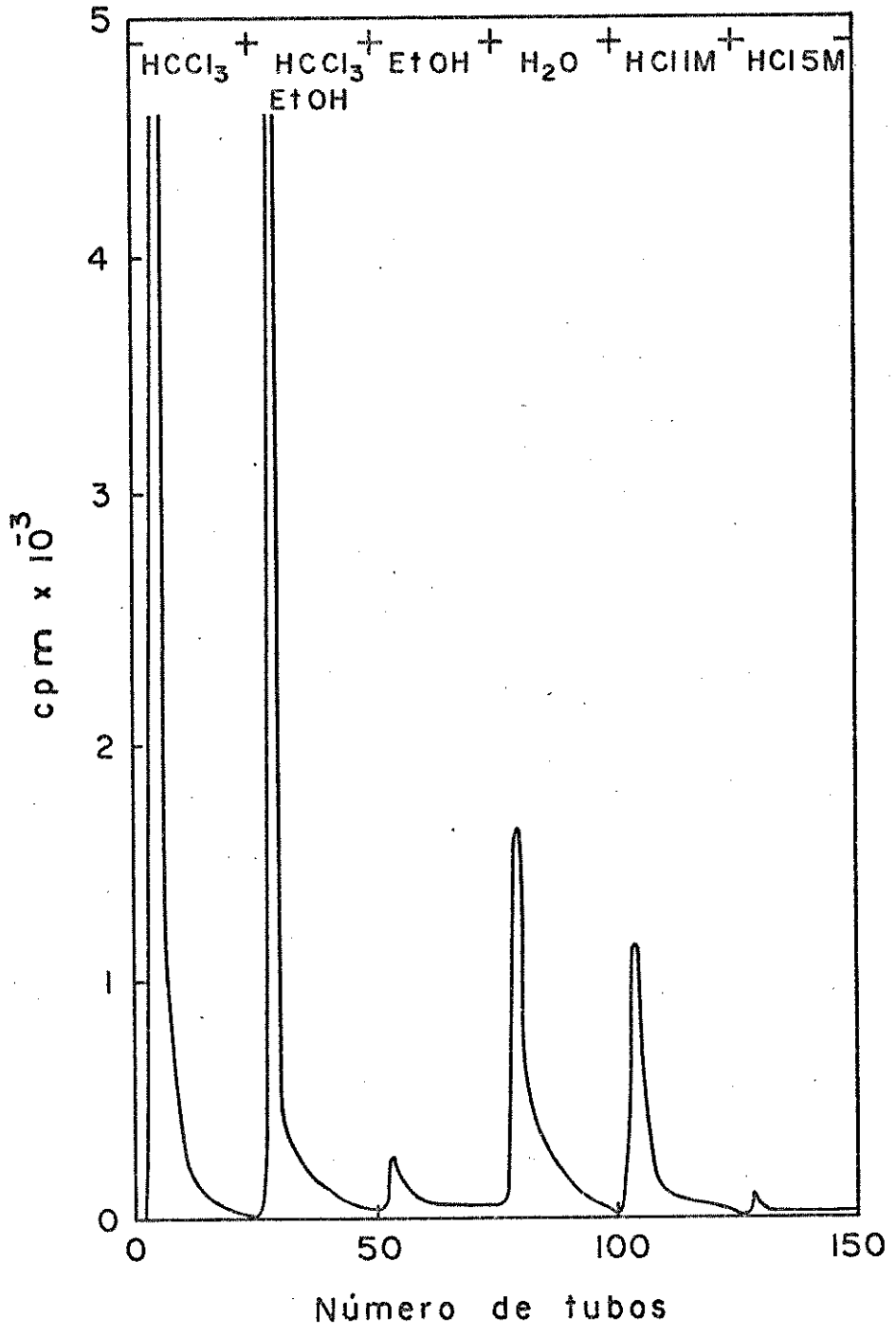

Figura 14. Radiocromatograma do $Cr(acac)_3$ irradiado com nêutrons e dissolvido em clorofórmio contendo complexante. (solução 1M)

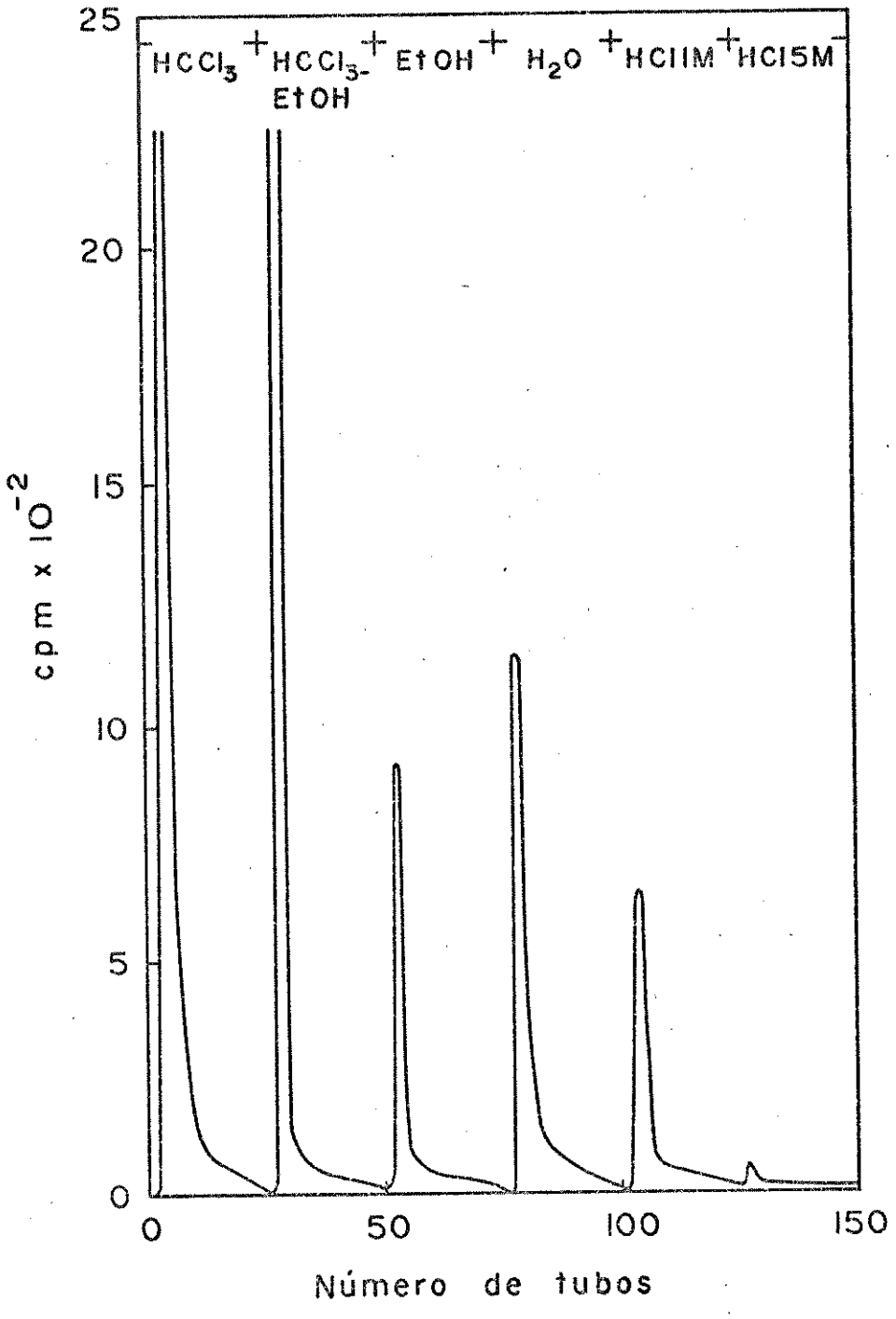

Figura 15. Radiocromatograma do $Cr(hfa)_3$ irradiado com nêutrons e dissolvido em clorofórmio contendo complexante (solução 1M).

Tabela XI-A. Identidades prováveis das espécies de Cromo-51 obtidas na irradiação do $Cr(acac)_3$ e o volume ideal para suas eluições.

Eluentes	Espécie eluída	Volume ideal
$HCCl_3$	$^{51}Cr(acac)_3$	15ml
$HCCl_3$-EtOH (8:2)	$^{51}Cr(acac)_2^+$	15ml
EtOH	$^{51}Cr(acac)^{+2}$	10ml
H_2O	Cromo iônico	20ml
HCl 1M	Cromo iônico	15ml
HCl 5M	Cromo iônico	10ml

Tabela XI-B. Identidades prováveis das espécies de Cromo-51 obtidas na irradiação do $Cr(hfa)_3$ e o volume ideal para suas eluições.

Eluentes	Espécie eluída	Volume ideal
$HCCl_3$	$^{51}Cr(hfa)_3$	10ml
$HCCl_3$-EtOH (8:2)	$^{51}Cr(hfa)_2^+$	10ml
EtOH	$^{51}Cr(hfa)^{+2}$	15ml
H_2O	Cromo iônico	20ml
HCl 1M	Cromo iônico	20ml
HCl 5M	Cromo iônico	15ml

VI. EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

A extração por solvente é o método mais empregado para a determinação das espécies obtidas na irradiação de acetilacetonatos de Cromo e Cobalto. A insolubilidade destes complexos em água e a grande solubilidade em solventes orgânicos facilitam a separação, sendo esta a razão do uso da extração.

Com base nestas características, tentamos também empregá-lo em nossos estudos, sendo que além da separação entre as espécies orgânicas e inorgânicas tentaríamos fazer a distinção entre as espécies contendo Cromo iônico eluídas com água e ácido pelo nosso método cromatográfico (figuras 10, 11, 14 e 15).

1) Extração por solvente

A extração é feita seguindo as seguintes etapas:

a) 20mg da amostra irradiada são dissolvidos em 2,0ml de clorofórmio, previamente, saturado com solução ácida. A saturação tem por finalidade reduzir ainda mais a pequena solubilidade da fase aquosa em clorofórmio durante a extração.

b) Como fase aquosa usamos 2,0ml de ácido perclórico pH=3 para o $^{51}Cr(acac)_3$ e pH=2 para o $^{51}Cr(hfa)_3$, em cada extração. O ácido perclórico também é, previamente, saturado com clorofórmio. Nas mesmas condições, usamos ácido clorí

drico como fase aquosa e obtivemos resultados semelhantes.

c) Procedemos a extração da fase orgânica.

Com a finalidade de aumentar a eficiência do método, variamos o tempo de agitação entre um e sete minutos e o número de extrações entre uma e cinco consecutivas.

Na tabela XII mostramos as atividades (em cpm) encontradas nas fases orgânica e aquosa após extrações consecutivas.

Tabela XII. Atividades (em cpm) encontradas nas fases orgânica e aquosa.

Fases	1ª extr.	2ª extr.	3ª extr.	4ª extr.	5ª extr.
Orgânica	19 189	16 555	15 255	13 582	12 549
Aquosa	7 397	2 619	1 684	1 595	876

Como se pode ver, provavelmente, extraímos a totalidade das espécies inorgânicas contidas na solução mãe, já que na última extração a fase aquosa mostra atividade muito baixa, aproximadamente, igual ao ruído de fundo do aparelho.

d) As cinco porções da fase aquosa são reunidas em um tubo, misturadas, e o total re-extraído com igual volume de clorofórmio saturado.

e) Após a separação das fases elas são introduzidas em colunas cromatográficas para a identificaçaõ das

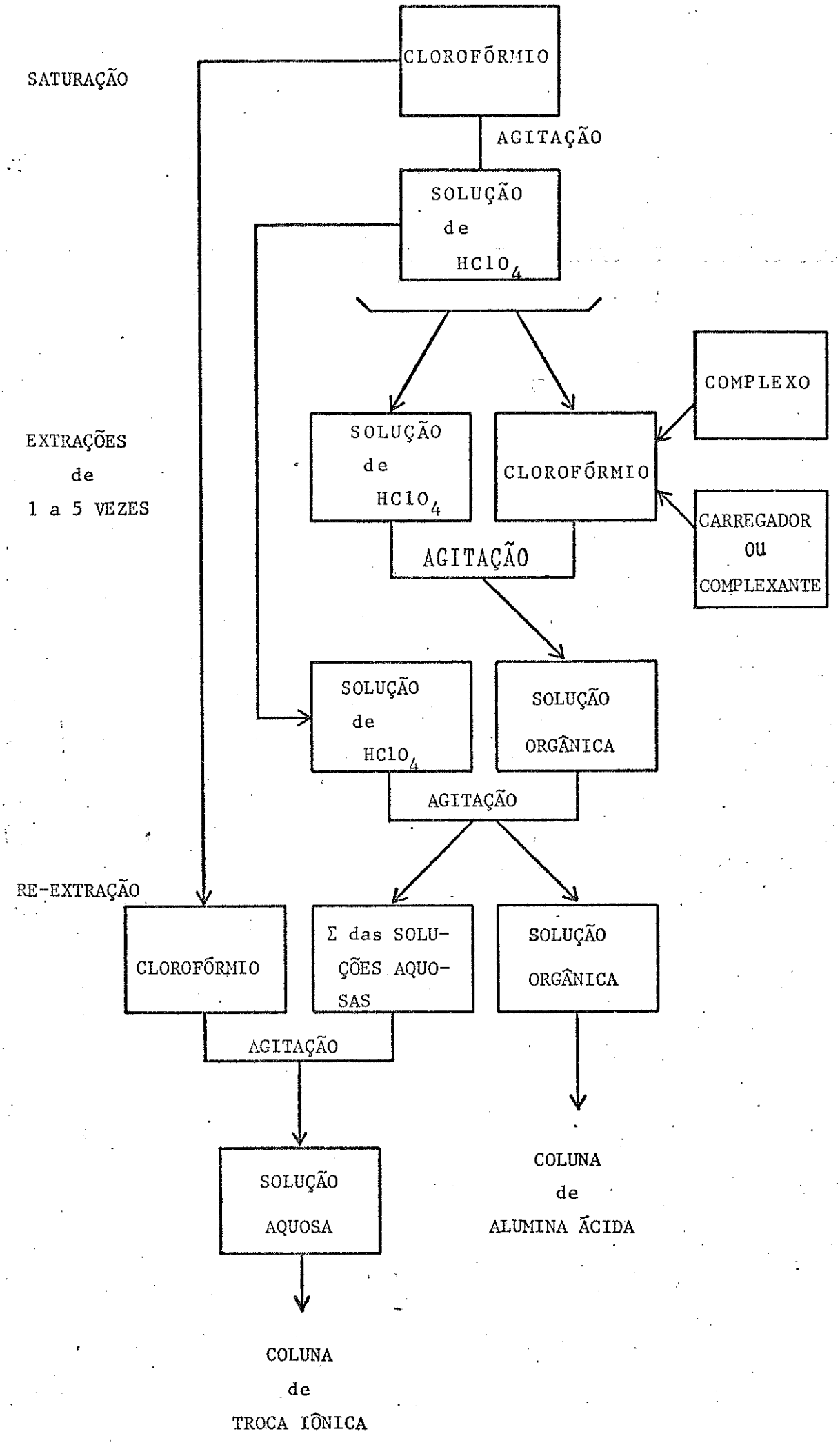

Figura 16. Esquema do Método de Extração por Solvente

espécies eluídas.

Esta operação, que segue o esquema da figura 16, também é feita com a adição de carregadores e complexantes cujas influências são mostradas nos ítens relativos ao tratamento das fases orgânica e aquosa.

2) Tratamento da fase orgânica- cromatografia de adsorção.

Após a separação, uma alíquota de 2,0ml, da solução orgânica é introduzida numa coluna empacotada com alumina ácida e analisada pelo nosso método cromatográfico.

Os resultados obtidos para os dois complexos são mostrados pelas tabelas XIII e XIV. Estes resultados referem-se apenas à atividade encontrada na fase orgânica, considerada como 100%.

Como pode ser visto nas tabelas mencionadas, encontramos para o acetilacetonato de Cromo III (mesmo após cinco extrações) atividade devida ao Cromo iônico, ou seja atividade nas frações eluídas com água e ácido, com porcentagem variável entre 9 a 35% do total da fase orgânica.

Para o hexafluoracetilacetonato de Cromo III também encontramos atividade, em porcentagens elevadas (de 15 a 85%), nas frações que contém Cromo iônico (frações eluídas com água e ácido), em relação à atividade total encontrada na fase orgânica.

3) Tratamento da fase aquosa- cromatografia de troca iônica.

Tabela XIII. Atividades relativas (%) observadas nas frações eluídas da fase orgânica do $^{51}Cr(acac)_3$, depois de extração com solução ácida, em coluna empacotada com alumina.

Eluentes	1 extr. pH=3 sem carregador	2 extr. pH=3 com 1 carregador	2 extr. pH=2 com 1 carregador	2 extr. pH=3 e 2 com 1 carregador	2 extr. pH=3 com 1 complex.	3 extr. pH=3 com 1 complex.	4 extr. pH=3 com 1 complex.	5 extr. pH=3 com 1 complex.	5 extr.(benzeno) pH=3 com 1 complex.
$HCCl_3$	23,21	27,45	34,68	26,13	33,06	41,78	45,14	47,60	48,90
$HCCl_3$-EtOH	35,52	48,32	41,09	47,05	50,58	32,58	29,84	27,90	39,10
EtOH	5,55	4,82	2,71	2,92	3,41	7,10	6,91	3,60	1,62
H_2O	23,64	12,13	14,67	14,21	9,00	12,00	12,70	12,50	6,62
HCl 1M	9,79	5,64	5,13	6,89	3,27	4,84	4,43	6,08	2,87
HCl 5M	1,30	0,90	1,09	1,37	0,39	0,59	0,55	1,27	0,43
Retenção na coluna	0,98	0,70	0,59	1,39	0,24	1,12	0,32	0,88	0,32

Obs: Carregador: Solução de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$

complexante: Solução de Acetilacetona 1M,

Análise: Imediatamente após a dissolução.

Tabela XIV. Atividades relativas (%) observadas nas frações eluídas da fase orgânica do $^{51}Cr(hfa)_3$, depois de extração com solução ácida, em coluna empacotada com alumina.

Eluentes	1 extração pH=3 sem carregador	2 extrações pH=3 1 carregador 1 complexante	2 extrações pH=2 1 complexante	2 extrações pH=1,3 e 2 1 complexante	3 extrações pH=2 1 complexante	5 extrações (benzeno) pH=2 1 complexante
$HCCl_3$	6,85	7,68	19,76	9,31	11,71	12,86
$HCCl_3$-EtOH	2,71	35,78	45,41	19,77	32,74	14,30
EtOH	6,00	14,18	11,52	17,46	17,14	11,12
H_2O	17,16	15,65	7,63	19,76	17,25	28,14
HCl 1M	42,95	15,09	9,09	15,95	12,57	22,20
HCl 5M	8,18	2,46	1,64	4,48	1,33	2,40
Retenção na coluna	15,90	9,23	4,91	13,34	7,23	8,94

Obs: Carregador: Solução de $Cr(NO_3)_3.9H_2O$
Complexante: Solução de hexafluoracetilacetona 1M
Análise: Imediatamente após a dissolução

Após a separação e uma re-extração com igual volume de clorofórmio saturado, uma alíquota de 2,0ml é introduzida em uma coluna empacotada com resina de troca iônica.

A resina utilizada é de troca catiônica AG 50 XW8, forma H^+, pré-tratada pelo método de Collins e colaboradores (56). A coluna utilizada é de vidro com 30cm de comprimento por 0,6cm de diâmetro e a resina ocupa cerca de 4cm do comprimento da mesma. Assim que a coluna é empacotada, a resina é submetida ao seguinte tratamento:

a) lavar com 10ml de $HClO_4$ 0,05M

b) adicionar 2,0ml de solução saturada de $K_2Cr_2O_7$, com a finalidade de eliminar uma possível oxidação, o que mudaria o $Cr(H_2O)_6^{+3}$ (que é bem retido na coluna) para Cromo VI.

c) lavar com 20,0ml de $HClO_4$ 0,05M, para eliminar o Cromo VI que porventura esteja remanescente na coluna devido ao tratamento com o dicromato de Potássio. Em seguida, a amostra é introduzida na coluna.

A sequência de eluição é a mesma utilizada por Collins e colaboradores (56) para cromatos e visa a separação do Cromo VI de outras espécies aniônicas e neutras em analogia ao método desenvolvido por Lanças (4) para as espécies de recuo do Cromo-51 no $K_3|Cr(CNS)_6|.4H_2O$.

Este método possibilita ainda a identificação das espécies de Cromo III monômero, dímero e polímero. A sequência de eluição encontra-se na tabela XV.

Tabela XV. Sequência de eluição e identificação das espécies eluídas segundo Collins (56).

Amostra: $KCrO_4$

Eluentes	Espécies eluídas
$HClO_4$	Cromo VI ou outras espécies aniônicas ou neutras.
$HClO_4$ 4M	Cromo III monômero
HCl 5M	Cromo III dímero
HCl 5M depois de um dia	Cromo III polímero.

Com o uso da sequência de eluição mencionada, encontramos os resultados mostrados nas tabelas XVI e XVII.

Tabela XVI. Atividades relativas (%) observadas nas frações eluídas da fase aquosa do $^{51}Cr(acac)_3$, em coluna de troca iônica.

Eluentes	2 extr.	3 extr.	5 extr.
$HClO_4$ 0,05M	14,75	15,67	13,90
$HClO_4$ 4M	66,26	69,70	63,70
HCl 5M	13,47	9,30	9,20
HCl 5M (1 dia)	3,25	3,03	8,67
Retenção na coluna	2,23	1,95	4,45

4) Observações

Tendo em vista os resultados apresentados nas

Tabela XVII. Atividades relativas (%) observadas nas frações eluídas da fase aquosa do $^{51}Cr(hfa)_3$, em coluna de troca iônica.

Eluentes	2 extr.	3 extr.	5 extr.
$HClO_4$ 0,05M	58,03	56,03	53,08
$HClO_4$ 4M	19,86	21,04	28,53
HCl 5M	13,35	14,86	12,76
HCl 5M (1 dia)	6,05	5,14	4,37
Retenção na coluna	2,68	2,90	1,24

tabelas XIII e XIV das análises cromatográficas das fases orgânicas dos dois complexos, podemos verificar a existência de atividade devida ao Cromo iônico (espécies eluídas com água e ácido) em ambos os complexos, depois da extração. Notamos também quantidades consideráveis de atividade nas espécies eluídas com a mistura clorofórmio-etanol e etanol puro, indicando a presença das espécies deficientes em ligantes na fase orgânica. Esta observação contraria a opinião de vários autores (18, 33, 34, 60, 61, 62 e 63) que consideram a fase orgânica como sendo a retenção na forma do composto pai.

Quando adicionamos acetilacetona à solução orgânica de $^{51}Cr(acac)_3$, antes da extração, notamos que a porcentagem de atividade relativa ao Cromo iônico diminui um pouco. Esta observação feita por Omori e Shiokawa (32) e também por Tominaga e Nishi (33, 34), mostra a ocorrência de uma reação de recombinação entre as espécies deficientes em ligantes e a acetilacetona. Em nosso caso, notamos que além do aumento da quan

tidade da espécie pai, temos um aumento nas espécies deficientes em ligantes e diminuição do Cromo iônico, como pode ser visto na tabela XIII.

Notamos ainda que esta atividade relativa ao Cromo iônico é pouco influenciada pelo tempo de agitação e pelo número de extrações. Com o uso do benzeno de pureza espectrofotométrica, para a dissolução da amostra, encontramos uma sensível melhora na separação do Cromo iônico como pode ser visto na tabela III.

Para o $Cr(hfa)_3$ (tabela XIV) a presença de complexante também diminui a quantidade de atividade relativa ao Cromo iônico na análise cromatográfica da fase orgânica, mas mesmo assim uma quantidade apreciável ainda permanece. O número de extrações e o tempo de agitação pouco influenciam. A extração feita com benzeno espectrofotométrico não obteve o sucesso alcançado para o acetilacetonato de Cromo III.

Na fase aquosa da extração do $^{51}Cr(hfa)_3$, encontramos grande quantidade de atividade na fração eluída com $HClO_4$ 0,05M na análise cromatográfica utilizando troca catiônica, o que representa espécies neutras ou aniônicas (4). Excluímos as espécies aniônicas para o nosso caso, mas as espécies neutras podem ser as espécies orgânicas que não deveriam ser extraídas pela solução aquosa.

A partir destes resultados e observações, pode se ver que não conseguimos êxito em nossos experimentos com o método de extração por solvente, já que as fases orgânica e aquosa não são bem separadas.

Vários estudos para elucidar o mecanismo da extração nas β-dicetonas têm sido realizados. Watari e Suzuki (65) em estudos cinéticos, notaram que a tautomerização ceto-enólica

em fase aquosa é o processo dominante na determinação da velocidade de partição, sendo influenciada pelo solvente orgânico empregado e pela adição de catalizadores insolúveis na fase orgânica.

Duschner e Starke (66 e 67) em estudos sobre o mecanismo de extração dos hexafluoracetilacetonatos e a formação do equilíbrio gem-diol-enolato mostram que, em sistema cineticamente controlado, pode haver extração quantitativa em poucos segundos, embora sejam necessários ainda muitos estudos neste campo.

CAPÍTULO 6

Estudo do Comportamento das Espécies de Recuo

I. INTRODUÇÃO

As amostras submetidas a um tratamento térmico posterior à irradiação apresentam, de um modo geral, aumento na retenção. Este aumento se deve ao desaparecimento dos defeitos criados pelas reações nucleares em sólidos e é definido como recozimento térmico ("annealing").

O estudo do mecanismo dos processos em que o átomo do recuo é envolvido, auxilia a compreensão das consequências da reação (n,γ), as quais afetam as propriedades intrínsecas do sólido. Como não dispomos de métodos físicos que nos permitam o estudo destas consequências no estado sólido, fizemos a dissolução do cristal irradiado em solventes apropriados.

II. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE RECUO NO $^{51}Cr(acac)_3$

Nos estudos de recozimento isotérmico das espécies de recuo do Cromo-51 no acetilacetonato de Cromo III que foram realizados até o presente (18, 37, 38, 39, 40, 41, 42) podemos notar de uma maneira geral tres etapas distintas para a retenção. O período inicial, onde o rendimento é praticamente inalterado, é a chamada etapa de indução. Este período é seguido por uma etapa onde a transferência de atividade é feita rapidamente, e por último uma etapa onde a transferência de atividade atinge um pseudo-platô.

Estas etapas ou períodos são dependentes da temperatura .

Em nosso estudo observamos o comportamento de todas as seis espécies separadas após o tratamento térmico (isócrono e isotérmico).

Depois do recozimento, as amostras são divididas em duas porções. A primeira é dissolvida em clorofórmio e a segunda em solução 0,1M de acetilacetona em clorofórmio. Escolhemos a concentração 0,1M do complexante porque ela proporciona reações de reformação lentas (veja tàbela VII), não alterando muito os valores obtidos na análise sem qualquer aditivo.

As amostras assim divididas são analisadas, paralelamente, pelo método cromatográfico em coluna empacotada com alumina ácida (veja item II do capítulo IV).

1) Recozimento térmico isócrono

As amostras submetidas a um recozimento térmico isócrono são aquecidas por tempo fixo em temperaturas variáveis. Em nosso caso fixamos o tempo em 60 minutos e variamos a temperatura entre a ambiente e 220°C.

Nos resultados que podem ser observados na figura 17 e tabela XVIII, encontramos um pequeno aumento na espécie recozida até 110°C e eluída com clorofórmio, a partir daí pode-se observar um aumento rápido até 220°C.

As espécies eluídas com a mistura clorofórmio etanol sofrem um pequeno aumento até 110°C e a partir daí diminuem aproximando-se de zero quando atingem 220°C.

As demais espécies diminuem regularmente até 220°C.

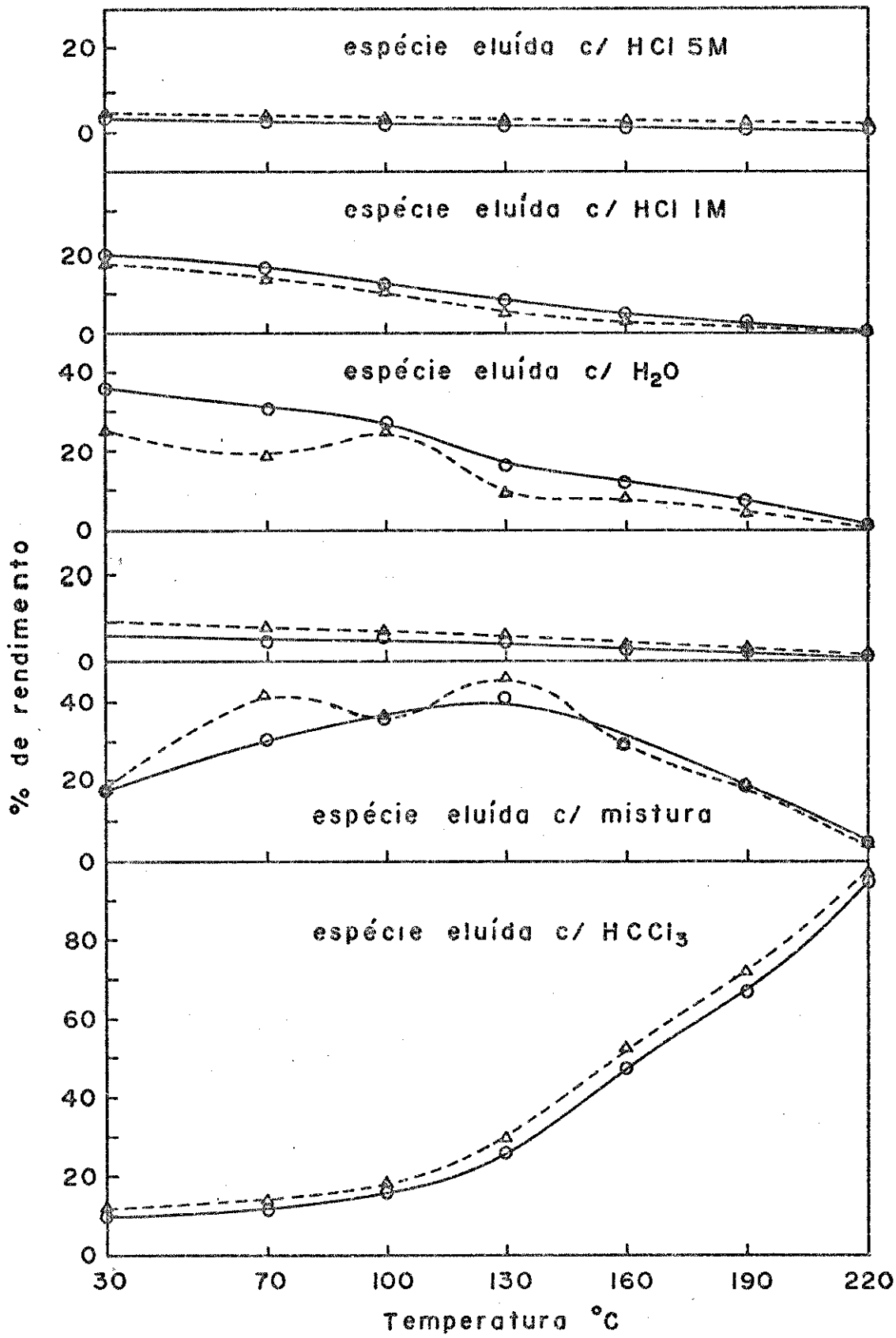

Figura 17. Curvas de recozimento térmico isócrono (1 hora) do $Cr(acac)_3$ irradiado com nêutrons.

Tabela XVIII. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento térmico isócrono (60 min) do $^{51}Cr(acac)_3$ em coluna empacotada com alumina.

Eluentes	Sem complexante							0,1M de complexante em $HCCl_3$						
	30°C	70°C	100°C	130°C	160°C	190°C	220°C	30°C	70°C	100°C	130°C	160°C	190°C	220°C
$HCCl_3$	11,05	12,53	15,08	25,86	47,61	66,56	94,81	15,44	13,50	16,36	29,38	52,17	71,38	95,49
$HCCl_3$-EtOH	20,95	30,13	35,00	41,63	31,55	18,92	3,27	33,65	41,16	36,26	47,59	29,80	18,95	2,62
EtOH	6,50	4,97	5,26	4,87	2,30	1,44	0,38	10,98	7,19	6,12	5,35	3,57	1,70	0,61
H_2O	36,56	31,78	27,95	16,40	12,32	8,20	1,04	25,05	19,71	25,55	9,56	7,98	4,20	0,21
HCl 1M	20,09	16,28	12,53	7,91	4,49	2,51	0,02	10,50	14,99	12,84	6,76	4,90	2,63	0,59
HCl 5M	2,64	2,58	2,09	1,89	0,71	0,83	0,16	3,00	2,23	1,30	0,74	0,71	0,15	-
Retenção na coluna	2,17	1,70	2,04	1,41	0,99	1,50	0,30	1,35	1,19	1,54	0,57	0,83	0,95	0,45

2) Recozimento isotérmico

As amostras submetidas ao recozimento isotérmico são aquecidas em temperatura fixa por um tempo variável.

Com base nos resultados obtidos pelo recozimento isócrono escolhemos duas temperaturas às quais nossas amostras são submetidas para recozimento.

Na primeira série de experiências, as amostras são aquecidas à temperatura de 180°C por tempo variável entre 15 minutos e 7 horas. Os resultados encontram-se na figura 18 e na tabela XIX.

Na segunda série de experiências, as amostras são aquecidas à temperatura de 120°C por tempo variável entre 60 minutos e 24 horas, como mostram a figura 19 e a tabela XX.

Analisando os dados obtidos no recozimento isotérmico nas temperaturas de 180°C e 120°C, podemos observar que todas as espécies apresentam nestas temperaturas comportamento semelhante. As reações se processam, rapidamente, no início do aquecimento para se completarem logo a seguir (2,0 horas a 180°C e 4,0 horas a 120°C) quando as curvas atingem um pseudo-platô.

Assim podemos dizer que em ambas temperaturas encontramos um aumento significativo da espécie pai com o tempo de aquecimento. A espécie eluída com a mistura clorofórmio-etanol tem seu rendimento aumentado na primeira hora de aquecimento para depois diminuir, consideravelmente, até que as curvas atinjam o pseudo-platô. As demais espécies têm seus rendimentos diminuídos, abruptamente, no início das experiências para logo a seguir se aproximarem de zero (veja figuras 18 e 19).

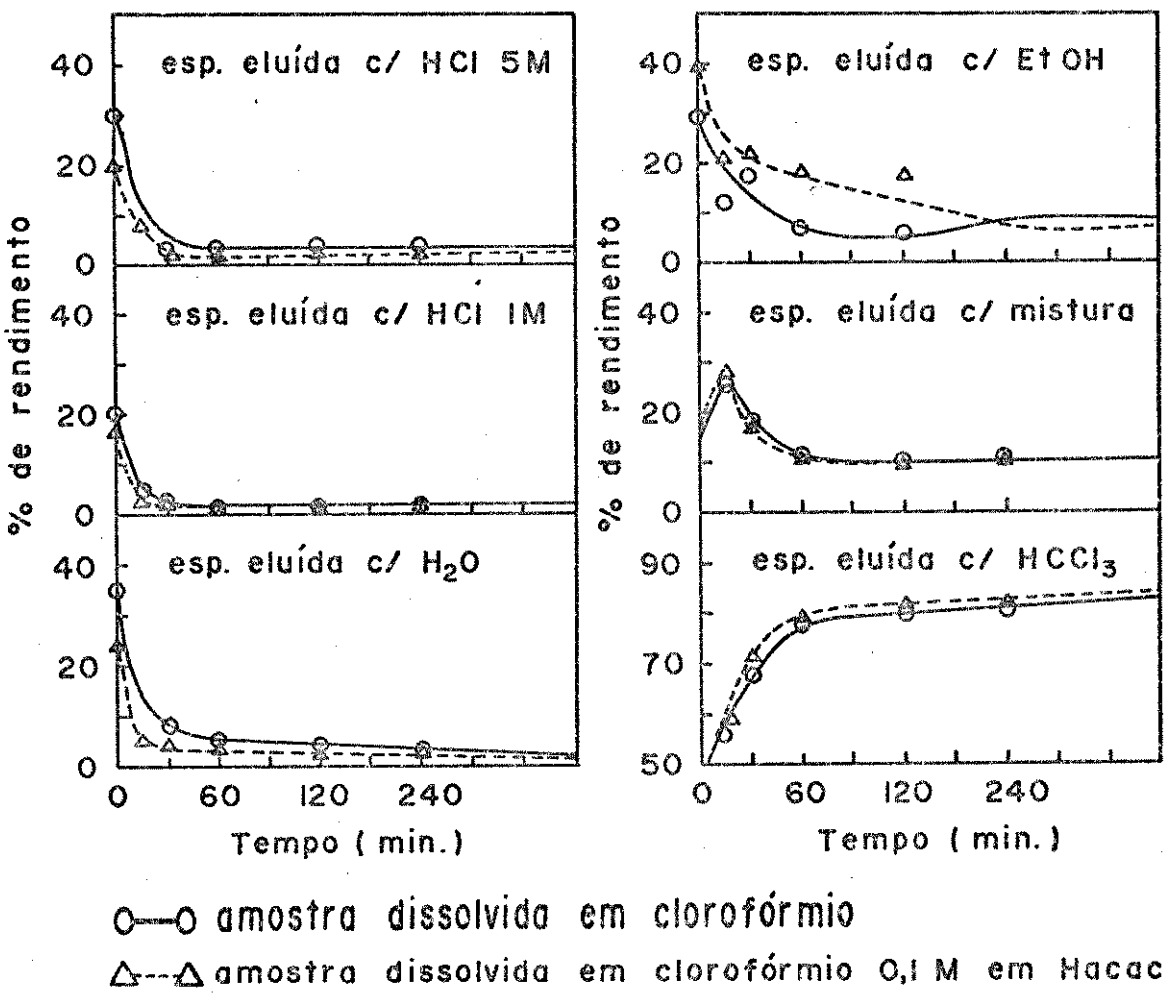

Figura 18. Curvas de recozimento isotérmico (180°C) do $Cr(acac)_3$ irradiado com nêutrons.

Tabela XIX. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento isotérmico (180°C) do $^{51}Cr(acac)_3$ em coluna empacotada com alumina ácida.

	Sem complexante						0,1M de complexante em $HCCl_3$					
Eluentes	0,25 hs	0,5 hs	1,0 hs	2,0 hs	4,0 hs	7,0 hs	0,25 hs	0,5 hs	1,0 hs	1,5 hs	2,0 hs	7,0 hs
$HCCl_3$	56,37	68,29	78,03	80,46	79,87	84,90	59,02	71,96	78,59	82,62	82,40	84,60
$HCCl_3$-EtOH	25,95	18,49	12,27	10,76	11,59	9,55	28,25	17,70	12,07	10,86	11,38	9,58
EtOH	1,35	1,85	0,71	0,75	1,06	0,75	2,22	2,37	1,79	1,82	0,70	1,09
H_2O	9,76	7,31	5,48	4,37	4,44	1,18	5,44	4,28	3,66	2,12	2,07	0,66
HCl 1M	4,43	2,72	1,89	1,57	1,17	0,87	3,36	2,58	2,25	1,25	1,83	0,76
HCl 5M	0,88	0,24	0,61	0,75	0,24	0,22	0,88	0,36	0,37	0,29	0,32	0,36
Retenção na coluna	1,22	1,07	0,98	1,30	1,59	2,50	0,79	0,71	1,24	1,00	1,22	2,92

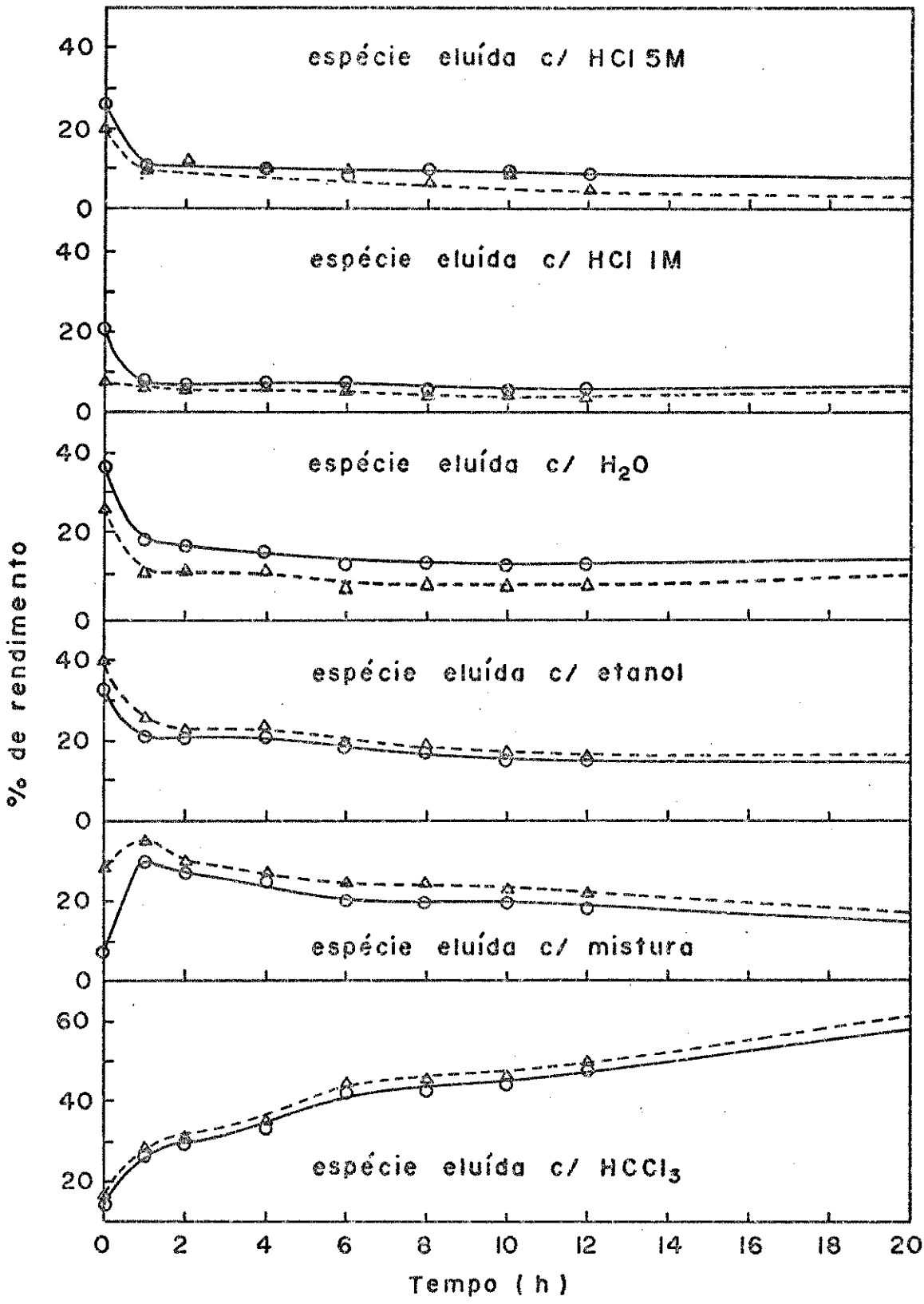

Figura 19. Curvas de recozimento isotérmico (120°C) do $Cr(acac)_3$ -rradiado com nêutrons.

Tabela XX-A. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento isotérmico (120°C) do $^{51}Cr(acac)_3$ em coluna empacotada com alumina ácida, sem adição de complexante.

Eluentes	1,0hs	2,0hs	4,0hs	6,0hs	8,0hs	10,0hs	12,0hs	24,0hs
$HCCl_3$	27,35	29,33	33,10	42,37	42,08	44,77	48,84	60,37
$HCCl_3$-EtOH	40,17	37,64	35,69	31,58	32,04	32,34	27,77	16,81
EtOH	4,33	4,37	4,42	3,72	3,58	3,00	3,02	3,29
H_2O	18,13	17,11	15,05	12,79	13,63	12,13	12,75	11,96
HCl 1M	7,04	7,84	8,52	7,22	5,65	5,51	5,37	5,39
HCl 5M	1,03	1,86	1,33	0,76	1,40	0,96	0,79	0,89
Retenção na coluna	1,90	1,80	1,85	1,53	1,58	1,25	1,43	1,25

Tabela XX-B. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento isotérmico (120°C) do $^{51}Cr(acac)_3$ em coluna empacotada com alumina ácida, com adição de complexante.

Eluentes	1,0hs	2,0hs	4,0hs	6,0hs	8,0hs	10,0hs	12,0hs	24,0hs
$HCCl_3$	20,86	29,72	35,71	45,01	46,14	47,28	50,27	63,06
$HCCl_3$-EtOH	45,94	40,65	37,71	35,91	36,08	34,68	32,88	17,80
EtOH	5,18	4,46	5,36	3,84	3,98	3,70	3,48	3,86
H_2O	10,92	13,30	11,43	6,88	8,02	7,38	7,99	8,41
HCl 1M	7,00	8,07	6,94	5,91	4,64	4,54	4,33	5,01
HCl 5M	1,17	7,93	1,32	1,75	0,53	1,20	0,24	1,05
Retenção na coluna	0,89	1,83	1,50	0,66	0,58	1,18	0,89	0,79

III. ESTUDO DO COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES DE RECUO NO $^{51}Cr(hfa)_3$

Nossos estudos sobre o comportamento das espécies de recuo do Cromo-51 no hexafluoracetilacetonato de Cromo III são baseados nos resultados obtidos para o acetilacetonato de Cromo III, já que não encontramos na literatura estudos semelhantes.

Em nosso trabalho, observamos o comportamento de todas as seis espécies formadas, em análise direta das amostras após o recozimento e em análise depois da adição do complexante. Para isto, após o tratamento térmico as amostras são divididas em duas porções, sendo a primeira dissolvida em clorofórmio e a segunda em solução 0,1M de hexafluoracetilacetona em clorofórmio (tabela VIII). Depois elas são analisadas, paralelamente, através de nosso método cromatográfico utilizando coluna empacotada com alumina (Veja item II do capítulo IV).

1) Recozimento térmico isócrono

Para observarmos o comportamento das espécies de recuo do Cromo-51 em função da temperatura de aquecimento, submetemos as amostras irradiadas a um tratamento térmico, por um tempo fixo de uma hora a temperaturas variáveis entre 50°C e 95°C. Conseguimos atingir esta temperatura (95°C) com as amostras em tubos de vidro selados a vácuo, pois o ponto de fusão da amostra é de 86°C.

Os resultados obtidos após a análise cromatográfica são mostrados na tabela XXI e, para melhor visualização dos mesmos construímos as curvas mostradas na figura 20.

Tabela XXI-A. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento isócrono (1 hora) do $^{51}Cr(hfa)_3$ sólido em coluna empacotada com alumina ácida, sem adição de complexante.

Eluentes	50°C	60°C	70°C	75°C	80°C	85°C	90°C	95°C
$HCCl_3$	4,00	2,39	3,73	3,96	5,41	7,37	32,85	37,57
$HCCl_3$-EtOH	1,48	1,37	1,97	1,95	2,81	2,23	3,71	4,34
EtOH	2,90	3,73	3,67	3,62	3,77	4,00	6,20	6,63
H_2O	7,92	8,24	8,80	7,19	7,95	8,29	3,14	4,02
HCl 1M	55,76	58,79	57,24	57,84	55,86	51,93	24,73	21,89
HCl 5M	12,40	11,18	10,95	10,79	9,90	9,70	6,98	5,42
Retenção na coluna	15,49	14,27	13,60	14,63	14,27	16,46	22,36	20,10

Tabela XXI-B. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento isócrono (1 hora) do $^{51}Cr(hfa)_3$ sólido, em coluna empacotada com alumina ácida, com adição de complexante.

Eluentes	50°C	60°C	70°C	75°C	80°C	85°C	90°C	95°C
$HCCl_3$	4,32	4,41	5,61	5,87	6,85	9,48	35,48	37,20
$HCCl_3$-EtOH	5,53	4,31	4,50	4,94	8,35	10,79	12,85	14,13
EtOH	6,91	6,84	6,81	7,33	10,89	11,53	11,40	12,98
H_2O	18,37	18,02	17,85	16,94	16,26	15,47	7,21	5,08
HCl 1M	45,83	44,96	43,32	43,63	38,68	39,64	13,26	13,70
Hcl 5M	10,37	10,03	9,01	8,38	6,43	4,20	4,49	4,19
Retenção na coluna	8,64	11,40	12,87	12,88	12,51	8,86	15,28	12,69

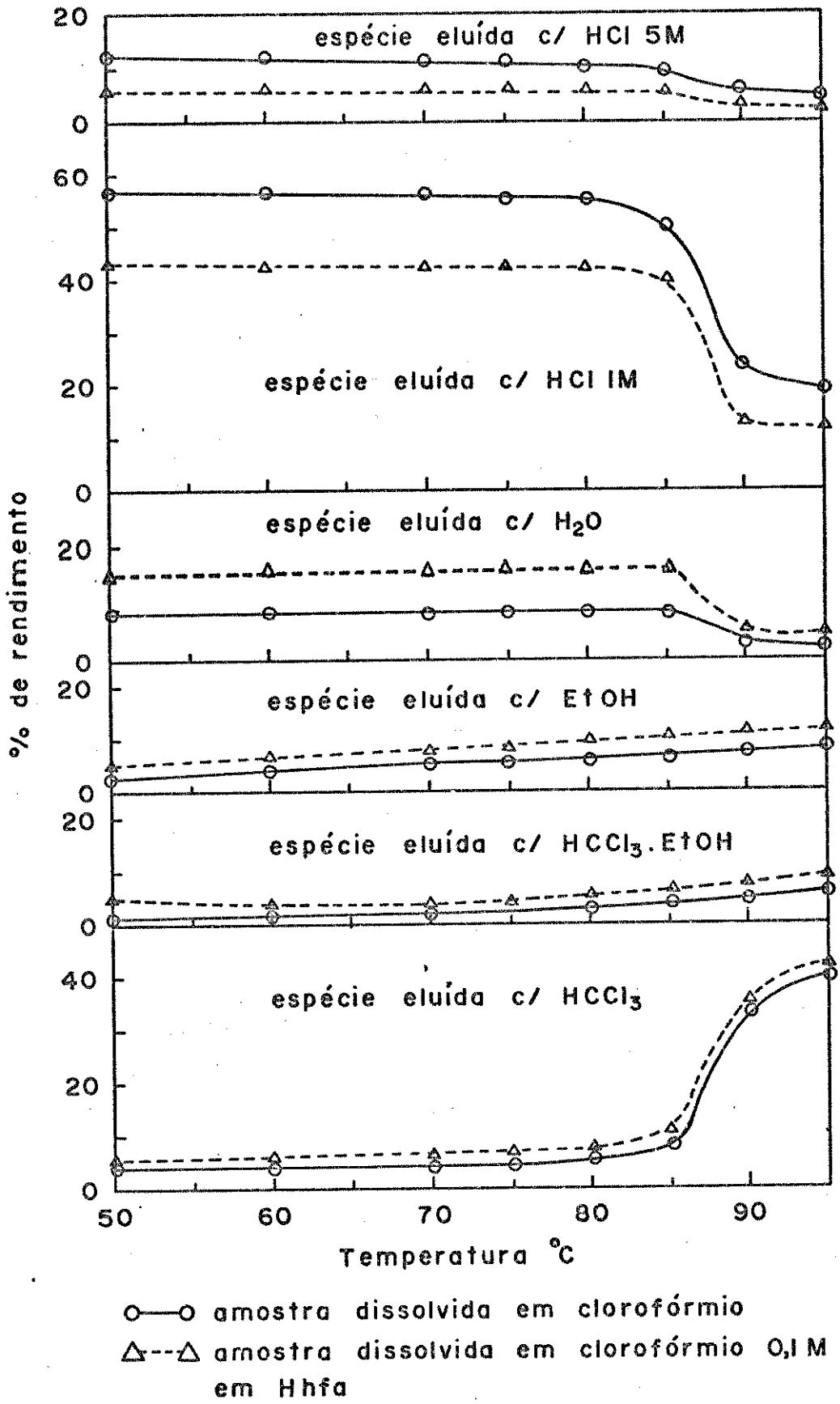

Figura 20. Curvas de recozimento térmico isócrono (1 hora) do $Cr(hfa)_3$ irradiado com nêutrons

Analisando estes resultados, podemos ver que as reações começam a ocorrer a 85°C. Até esta temperatura o comportamento de todas as seis espécies é praticamente inalterado. A partir de 85°C podemos ver um sensível aumento da espécie eluída com clorofórmio e um pequeno aumento das espécies eluídas com etanol e com a mistura clorofórmio-etanol. As outras tres espécies têm seus rendimentos diminuídos.

2) Recozimento isotérmico

Após a análise dos resultados do recozimento térmico isócrono decidimos observar o comportamento das espécies formadas em função do tempo de aquecimento a uma temperatura fixa. A temperatura escolhida, com base nas curvas da figura 20, é 87,5°C, sendo o tempo de aquecimento selecionado variável entre 15 minutos e 24 horas. Os resultados encontram-se nas tabelas XXII-A e B, para uma melhor visualização, na figura 21.

Analisando os resultados apresentados, podemos notar que as reações se processam com uma cinética rápida inicialmente, e completam-se em torno de quatro horas de aquecimento, quando as curvas atingem o pseudo platô. Durante o período em que as reações se processam podemos notar um aumento no rendimento das espécies eluídas com clorofórmio, com etanol e com a mistura clorofórmio-etanol, enquanto as demais espécies têm seus rendimentos diminuídos.

Tabela XXII-A. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento isotérmico (87,5°C) do $^{51}Cr(hfa)_3$ em coluna empacotada com alumina ácida, sem adição de complexante.

Eluentes	0,25hs	0,5hs	1,0hs	2,0hs	4,0hs	6,0hs	8,0hs	10,0hs	12,0hs	24,0hs
$HCCl_3$	20,90	24,68	29,32	33,92	40,46	44,19	45,80	47,37	48,81	54,52
$HCCl_3$-EtOH	4,31	2,52	3,08	4,88	4,01	4,23	4,12	4,04	5,05	3,85
EtOH	7,18	6,58	6,27	6,79	7,15	4,88	5,59	5,82	6,16	3,95
H_2O	3,59	3,48	4,82	3,45	3,71	4,62	4,48	3,24	3,97	5,01
HCl 1M	26,46	23,62	20,45	19,13	17,38	16,62	18,35	15,05	15,04	14,50
HCl 5M	6,35	6,31	5,87	4,85	5,61	4,36	4,37	5,06	3,77	4,36
Retenção na coluna	31,11	32,77	30,14	26,94	22,10	21,05	17,27	19,38	17,16	13,77

Tabela XXII-B. Atividades relativas (%) observadas na análise dos dados obtidos no recozimento isotérmico (87,5°C) do $^{51}Cr(hfa)_3$ em coluna empacotada com alumina ácida, com adição de complexante.

Eluentes	0,25hs	0,5hs	1,0hs	2,0hs	4,0hs	6,0hs	8,0hs	10,0hs	12,0hs	24,0hs
$HCCl_3$	21,72	23,44	29,78	35,22	43,56	47,24	48,44	50,67	56,04	61,92
$HCCl_3$-EtOH	11,34	8,50	9,47	10,84	17,96	9,34	5,88	4,02	19,84	16,37
EtOH	13,50	16,12	13,34	19,31	7,28	11,22	9,89	7,02	5,48	2,20
H_2O	4,98	4,15	4,20	3,36	4,67	4,41	4,66	4,41	2,50	4,63
HCl 1M	15,65	14,80	13,20	11,97	7,98	9,99	12,32	10,47	5,19	5,64
HCl 5M	11,10	4,41	3,34	3,09	2,33	2,40	3,67	4,30	1,28	2,13
Retenção na coluna	28,86	28,55	26,54	22,46	16,18	15,37	15,12	19,08	9,65	7,06

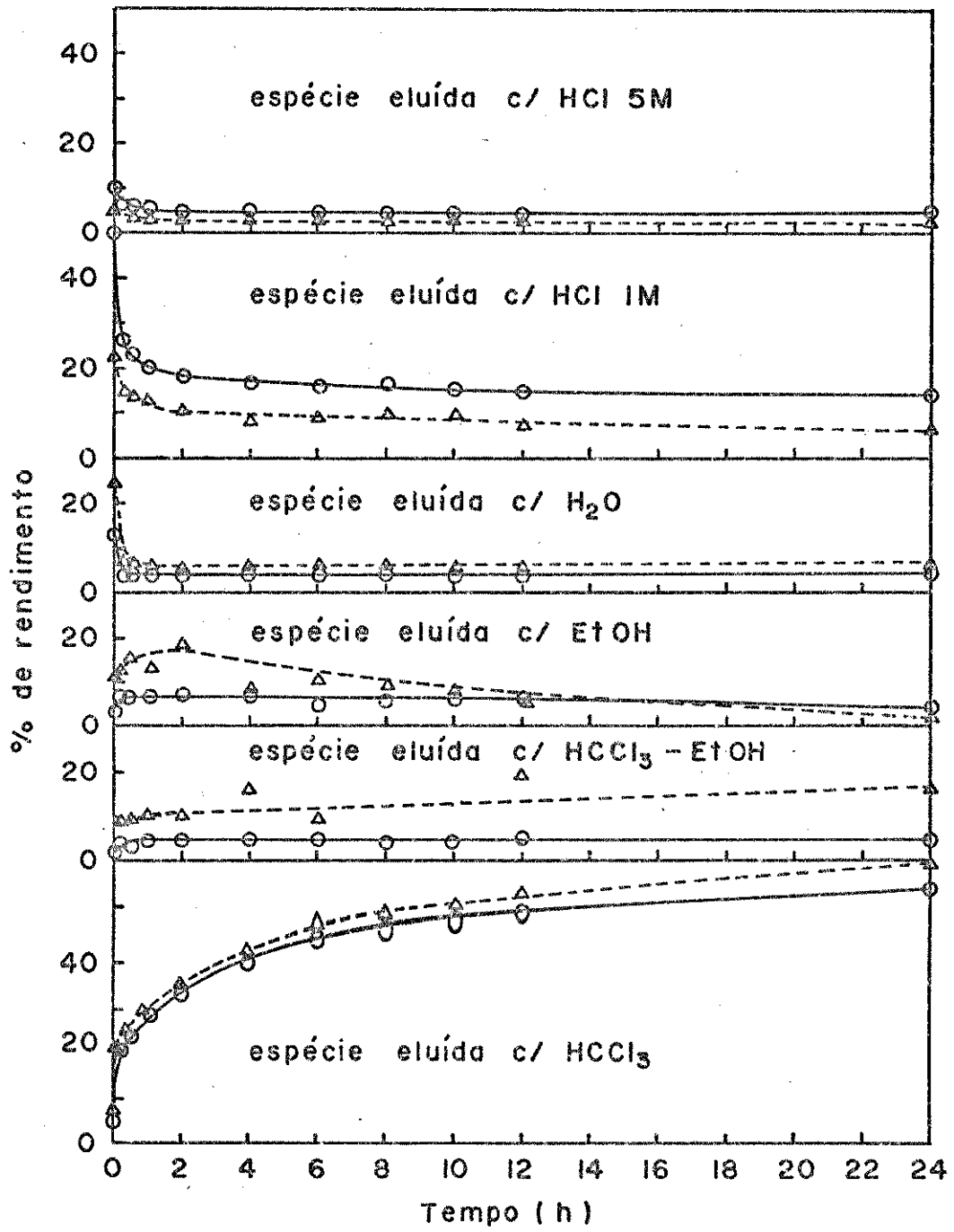

Figura 21. Curvas de recozimento isotérmico (87,5°C) do $^{*}Cr(hfa)_3$ irradiado com nêutrons.

CAPÍTULO 7

Discussão

DISCUSSÃO

A cromatografia em coluna contendo alumina como fase estacionária foi utilizada por Gainar e Ponta (37) para a separação das espécies de recuo no acetilacetonato de Cromo III.

Eles separaram 3 espécies: a pai; as deficientes em ligantes e as iônicas.

As iônicas foram separadas em monoméricas e poliméricas, quando os resultados da coluna empacotada com alumina foram unidos aos de uma coluna empacotada com resina de troca iônica Amberlite IR 120 (forma H^+) (39).

As espécies deficientes em ligantes não foram separadas, sendo consideradas como integrantes de um único grupo e eluídas com metanol de pH ajustado para 9.

Por outro lado, Mathieu e Vargas (36), em cromatografia de placa fina em celulose (1mm), detectaram a espécie pai e duas espécies deficientes em ligantes. De acordo com a espectrometria de massa, supoem que a primeira seja $Cr_{III}(acac)_2^+$ e a segunda $Cr_{II}(acac)^+$.

Em nossas experiências, o método cromatográfico em coluna de alumina ácida mostrou-se eficiente para a separação das espécies como evidencia o radiocromatograma da figura 10. Conseguimos eluir, além da espécie pai, duas espécies deficientes em ligantes: uma com a mistura clorofórmio-etanol, que, provavelmente, é a espécie deficiente em um ligante; a outra espécie, eluída com etanol puro, presumivelmente, é e espécie deficiente em dois ligantes.

Separamos, também, tres espécies de Cromo iôni

co: uma eluída com água; outra com ácido clorídrico 1M e a outra com ácido clorídrico 5M (ver figuras 10 e 11). Estas espécies devem ser Cromo iônico nas formas de monômero, dímero e polímero, respectivamente. Esta suposição pode ser verificada comparando as quantidades destas espécies iônicas com as separadas por uma coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50 WX8, após extração (ver tabelas XIII e XVI).

Este método cromatográfico que utilizamos para a separação das espécies de recuo do Cromo-51 no acetilacetonato de Cromo III elui, também, seis espécies de Cromo-51 no hexafluoracetilacetonato de Cromo irradiado por nêutrons. Além da espécie pai, eluímos duas espécies deficientes em ligantes (conforme a figura 11), e ainda tres espécies de Cromo iônico, provavelmente, as espécies de Cromo III nas formas de monômero, dímero e polímero. Desta forma, encontramos uma certa similaridade entre as espécies de recuo do Cromo-51 nos dois complexos, embora as quantidades das espécies formadas sejam diferentes. Podemos notar maiores valores para as espécies eluídas com clorofórmio, mistura clorofórmio-etanol, e etanol puro para o acetilacetonato em relação ao hexafluoracetilacetonato de Cromo III, enquanto que as espécies iônicas se formam em maiores quantidades para o hexafluoracetilacetonato de Cromo III.

Não obstante os baixos valores encontrados para a retenção inicial na espécie pai (14,05% para o acetilacetonato e 3,38% para o hexafluoracetilacetonato) e as irradiações efetuadas à temperatura ambiente, não fica excluída a possibilidade de ocorrência de recozimento térmico no reator. Considerando esta possibilidade, se as irradiações ocorressem a temperaturas mais baixas, os valores da retenção nos dois complexos seriam mais baixos ainda.

Mathieu (68) efetuou cálculos aproximados que lhe permitiram fazer tentativas para explicar os baixos valores da retenção inicial em alguns complexos de β-dicetonas.

Segundo seus cálculos, cerca de 62% dos átomos de recuo possuem uma energia de 630eV enquanto que apenas 3,3% possuem uma energia de 14eV. Levando em conta que as energias de deslocamento em sólido oscilam entre 10 e 25eV, aproximadamente, 3% das moléculas permaneceriam inalteradas, o que seria a retenção na forma de espécie pai.

Como o método de extração por solvente é o mais empregado para a separação das espécies de recuo nos acetilacetonatos de Cromo III e Cobalto III, tentamos também empregá lo em nossos experimentos.

Após a extração, as fases orgânica e aquosa foram injetadas em colunas cromatográficas contendo alumina ácida para a eluição da fase orgânica e resina de troca catiônica para a eluição da fase aquosa. Com estes resultados comprovamos que as espécies com ligantes e as sem ligantes (Cromo iônico) não são bem separadas através da extração, o que fez com que não o empregássemos em nossos estudos (ver tabelas XIII, XIV, XVI e XVII).

Tominaga e Nishi (34) e Omori e Shiokawa (32) observaram reações de reformação das espécies de recuo do Cromo-51 no acetilacetonato de Cromo III, com a adição de complexante às soluções dos cristais irradiados com nêutrons.

Estas reações de reformação aumentam com a concentração do complexante na solução dos cristais irradiados, e e com o tempo de repouso entre a dissolução do sólido e a análise destas soluções assim preparadas. Em nosso trabalho confirmamos estas observações feitas para o acetilacetonato de

Cromo, conforme mostram as tabelas VII e IX e as figuras 12 e 13.

Encontramos resultados similares aos do acetilacetonato extendendo este estudo ao hexafluoracetilacetonato de Cromo III, embora suas reações de reformação sejam mais rápidas, conforme mostram as tabelas VIII e X .

Acreditamos que a rapidez com que estas reações ocorrem deve-se à maior reatividade do Fluor na hexafluoracetona, em relação à acetilacetona.

Outro tipo de reação de reformação das ligações que observamos, foi o induzido pelo recozimento térmico.

O comportamento da espécie pai depois do recozimento isotérmico, já mostrado por Gainar e Ponta (37), mostra um rápido aumento no seu rendimento, inicialmente, para logo a seguir atingir o pseudo-platô.

Este fato também foi comprovado por Omori e Shiokawa (32), quando realizaram o recozimento isotérmico, juntamente, com a reação de reformação com a acetilacetona na solução orgânica.

A espécie deficiente em ligantes eluída com a mistura clorofórmio-etanol tem sua atividade relativa aumentada até 2 horas de aquecimento, quando é diminuída acentuadamente. Entretanto, a espécie eluída com etanol puro tem seus valores diminuídos abruptamente na primeira hora de aquecimento para logo a seguir atingirem o pseudo-platô.

Observação análoga foi feita por Omori e Shiokawa (32) quando mostram que a fração que continha a espécie deficiente em um ligante apresentava rendimento aumentado. Uma justificativa para o aumento observado poderia ser o pequeno tempo de tratamento (100 minutos), se o aquecimento fosse mais

longo, provavelmente, este rendimento seria diminuído. As frações que continham a espécie deficiente em dois ligantes e as de Cromo iônico mostravam seus valores diminuídos (32), o que concorda com nossos resultados.

Gainar e Ponta (37) observaram um aumento inicial das espécies deficientes em ligantes seguido de diminuição com o tempo de aquecimento. Podemos acreditar que este comportamento seja devido à espécie deficiente em um ligante, uma vez que as duas espécies com déficit em ligantes não foram separadas.

A partir dos resultados por eles obtidos são propostas (32, 42) as seguintes etapas para a reformação:

$$Cr(H_2O)_6^{+3} \rightarrow Cr(acac)(H_2O)_4^{+2} \rightarrow Cr(acac)_2(H_2O)_2^{+} \rightarrow$$

$$\rightarrow Cr(acac)_3$$

O mecanismo proposto para as reações térmicas de reformação no estado sólido foi confirmado pelos nossos resultados.

Como o estudo do recozimento térmico do hexafluoracetilacetonato de Cromo III não tem antecedentes na literatura tentamos compará-lo aos resultados encontrados para o acetilacetonato de Cromo III.

Nossas experiências com hexafluoracetilacetonato de Cromo III foram limitadas pelas temperaturas de irradiação e fusão. Dentro destes limites só encontramos reações de recombinação próximas ao ponto de fusão como mostra a figura 20.

O comportamento das espécies reformadas é similar àquelas do acetilacetonato de Cromo III, ou seja há um aumento da espécie pai com o tempo de aquecimento e as espécies de

ficientes em ligantes tem seus valores diminuídos, como também as iônicas.

Podemos concluir a partir destes resultados que as transferências ocorrem em etapas semelhantes às ocorridas no acetilacetonato de Cromo, ou seja:

$$Cr(H_2O)_6^{+3} \rightarrow Cr(hfa)(H_2O)_4^{+2} \rightarrow Cr(hfa)_2(H_2O)_2^{+} \rightarrow$$

$$\rightarrow Cr(hfa)_3$$

BIBLIOTECA CENTRAL

BIBLIOGRAFIA

(1) Fermi, E., Arnaldi, E., D'Agostino, O. e Segrè, E.. Proc. Roy. Soc. (Londres), Ser. A. 146, 483 (1934).

(2) Szilard, L. e Chalmers, T. A. Nature (Londres), 134, 462 (1934).

(3) Arnaldi, E., D'Agostino, O., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rasetti, F. e Segrè, E.. Proc. Roy. Soc. (londres),Ser. A. 149, 522 (1935).

(4) Lanças, F. M. "Consequências químicas das reações nucleares em $K_3|Cr(CNS)_6|.4H_2O$" Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1978).

(5) Collins, C. H., Lanças, F. M., Andrade, J. C. e Collins K. E.. "Consequências químicas das transformações nucleares" A ser publicado em Química Nova (1979).

(6) Libby, W. F.. Science 93, 283 (1941).

(7) Mac Kay, C. F. e Libby, W. F. J. Am. Chem. Soc. 79, 6366 (1957).

(8) Miller, J.M., Gryder, J.W. e Dodson, R.W. J. Chem.Phys. 18, 579 (1950).

(9) Willard, J.E., Ann. Rev. Nucl. Sci. 3, 193 (1953).

(10) Goldhaber, S. e Willard, J.E., J. Am. Chem. Soc. 74,318 (1952).

(11) Levey, G. e Willard, J.E., J.Am. Chem. Soc. 74,6161 (1952).

(12) Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc. 62, 1930 (1940).

(13) Green, J.H., Harbottle, G. e Maddock, A.G. Trans. Faraday Soc. 49, 1413 (1953).

(14) Harbottle, G. e Sutin, N. J. Phys.Chem. 62, 1344 (1958).

(15) Müller, H. em "Chemical Effects of Nuclear Transformation" Vol. 2 I.A.E.A., Viena pg 359 (1965).

(16) Gibson,J.B., Goland, A.N., Milgran, M. e Vineyard, G.H. Phys. Rev. 120,1229 (1960).

(17) Willians, R.R. J. Phys Colloid Chem. 52, 603 (1948).

(18) Machado,J.C., Machado, R.H. e Vargas, J.I. em "Chemical Effects of Nuclear Transformation" Vol 2 I.A.E.A. Viena pg 195 (1965).

(19) Green, J.H. e Maddock, A.G., Nature (Londres) 164, 788 (1949).

(20) Herr, W., Z. Elektrochem. 56, 911 (1961).

(21) Claridge, R.F.C. e Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc. 57, 1392 (1961).

(22) Andersen, T. e Maddock, A.G., Trans. Faraday Sec 59, 1641 (1963).

(23) Getoff, N., Nature (Londres) 199, 593 (1963).

(24) Vargas, J.I., "The Annealing Reation of Irradiated Chromates", Tese de Doutoramento, Cambridge University Inglaterra (1959).

(25) Maddock, A.G. e de Maine, M.M., Can. J. Chem. 34, 275 (1956).

(26) Nath, A. "Specialist Periodical Reports: Radiochemistry" 2, 74 (1975).

(27) Collins, C.H., Collins, K.E., Ghoos, V.F. e Apers, D.J. Radiochem. Acta 4,211 (1965).

(28) Silva, M.C. " A química dos átomos quentes em cromato de zinco" Tese de Mestrado. Universidade Estadual de Campinas. (1978).

(29) Weast, R.C.,ed., "Handbook of Chemistry and Physics" 54ª edição, CRC Press, Cleveland- USA (1963).

(30) Shankar, J., Venkasteswarlu, K.S. e Nath, A. em "Chemical Effects of Nuclear Transformation" Vol 1, I.A.E.A. Viena pg 309 (1961).

(31) Omori, T. e Shiokawa, T. Radiochem Radioanal. Letters 3, 39 (1970).

(32) Omori, T. e Shiokawa, T. Radiochem Radioanal. Letters 17, 167 (1974).

(33) Tominaga, T. e Nishi, Y. Radiochem. Radioanal. Letters. 8, 151 (1971).

(34) Tominaga, T. e Nishi, Y. Radiochem. Radioanal. Letters 11, 289 (1972).

(35) Tominaga, T. e Nishi, Y. Radioisotopes 23, 700 (1974).

(36) Mathieu, J.P. e Vargas, J.I. Radiochem Radioanal. Letters 24,323 (1976).

(37) Gainar, I. e Ponta, A. Rev. Roum Phys. 13, 645 (1968).

(38) Gainar, I. e Ponta, A. Rev. Roum Chim. 13,401 (1968).

(39) Gainar, I. e Ponta, A. J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2291 (1971).

(40) Gainar, I. Rev. Roum Phys. 11, 539 (1966).

(41) Gainar, I. e Ponta, A. Rev. Roum Phys. 13, 887 (1968).

(42) Gainar, I. Radichem. Radioanal. Letters 10, 113 (1972).

(43) Jaeger, F.M. Proc Acad. Sci. Amsterdam 33, 280 (1930).

(44) Stary, J. "The Solvent Extraction of Metal Chelates", Pergamon, Oxford (1964).

(45) Calvin, M. e Wilson K.W. J.Am.Chem. Soc. 67, 2003 (1945).

(46) Belford, R.L., Martell, A.E. e Calvin, M.J. Inorg. Nucl. Chem. 2, 11 (1956).

(47) Shultz, B.G. e Larsen, E.M., J. Am. Chem. Soc. 71, 3250 (1949).

(48) Sato, K., Kodama, Y. e Arakawa, K. Nippon Kagaku Zasshi 87, 821 (1966).

(49) Moshier, R.W. e Sievers, R.E. "Gas Chromatography of Metal Chelates". Pergamon Press, Oxford (1965).

(50) Mathieu, J.P e Vargas, J.I. Radiochem. Radioanal. Letters 28, 145 (1977).

(51) Fernelius, W.C. e Blanch, J.C. Inorg. Synth. 5, 130 (1957).

(52) Nakamoto, K., Mc Carthy, J,P., Ruby, A. e Martell, A.E. J. Am. Chem. Soc. 83, 1066 (1961).

(53) Baccan, N. "Desenvolvimento de Métodos Conjugados com a Cromatografia de Gás para Análise de Compostos Inorgânicos" Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas (1975)

(54) Sievers, R.E., Moshier, R.W. e Morris, M.L. Inorg. Chem. 1, 966 (1962).

(55) Morris, M.L., Moshier, R.W. e Sievers, R.E. Inorg. Chem. 2, 411 (1963).

(56) Collins, K.E., Collins, C.H. e Ackerhalt, R.E. J. Radioanal. Chem. 8, 263 (1971).

(57) Andersen, T., "Experimental Investigations of Chemical Effects Associated with Nuclear Transformation in some Inorganic Solids". Tese de Livre Docência. Universidade de Aarhus, Dinamarca (1968).

(58) Friedlander, G., Kennedy, J.W. e Miller, J.M. "Nuclear and Radiochemistry" Jonh Wiley & Sons, Inc., Nova York (1965).

(59) Pijck, J. "Radiochemistry of Chromium" relatório NAS-NS-3007 (1964).

(60) Tominaga, T., Nishi, Y. e Motohashi, E., Radichem. Radioanal. Letters 18, 15 (1974).

(61) Tominaga, T., Sakai,T. e Fujiwara, K., Bull. Chem. Soc. Japan 44, 3036 (1971).

(62) Tominaga, T., Radioisotopes 22, 411 (1973).

(63) Omori, T. Yu Chaiy, E.H. e Shiokawa, T., Radiochem. Acta 18, 1 (1972).

(64) Tominaga, T. e Fujiwara, K., Bull. Chem. Soc. Japan 43, 2279 (1970).

(65) Watari, H. e Suzuki, N., J. Inorg. Nucl. Chem. 38, 301(1976)

(66) Ellinger, M., Duschner, H. e Starke, K. J. Inorg. Nucl. Chem. 40, 1063 (1978).

(67) Duschner, H. e Starke, K. J. Inorg. Nucl. Chem. 40,1387. (1978).

(68) Mathieu, J.P. "Contribuition à la Chimie de Recul du Chrome dans Quelques Complexes Solides β-dicetoniques". Tese, Grenoble, Universitée Grenoble (1969).