

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

A QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM
CROMATO DE ZINCO

Tese de Mestrado

Maria da Conceição Silva

Orientador: Prof.Dra. Carol H. Collins

CAMPINAS

1978

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

*Ao meu pai (em memória)
e à minha mãe*

AGRADECIMENTOS

- À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade e facilidades concedidas.
 - Ao Prof.Dr. Kenneth E. Collins pelas valiosas sugestões e discussões sobre o trabalho.
 - Aos colegas e amigos do Instituto de Química, especialmente aos do Grupo de Rádioquímica, pela colaboração e estímulo.
 - À Profa. Maria Custódia Meirelles da F.U.A. pela análise de difração de raios-x em pó do composto.
 - Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelas bolsas de estudo concedidas.
- Em especial à Profa.Dra. Carol H. Collins pela eficiente orientação, apoio e incentivo.

ÍNDICE

Página

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I: A QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM SÓLIDOS

I.1. Introdução	1
I.2. O Recuo Nuclear	2
2.1. Desexcitação por Emissão de Raios- γ	3
2.2. Desexcitação por Conversão Interna	5
I.3. Modelos mais Antigos da Química dos Átomos Quentes	6
3.1. Modelos de Libby	6
3.2. Modelo da Fragmentação ao Acaso	8
3.3. Modelo da Perda de Ligantes	8
I.4. Danos Provocados por Átomos de Alta Energia em Sólidos	9
I.5. Modelos mais Recentes da Química dos Átomos Quentes	10
5.1. Modelo da Zona Quente	10
5.2. Modelo da Desordem	11
I.6. Recozimento	13
6.1. Recozimento Térmico	14
I.7. Modelos de Recozimento Térmico	15
7.1. Modelos de Maddock	15
7.2. Modelo de Collins e Collins	18
7.3. Modelo de Nath	20
I.8. Conclusões	22

CAPÍTULO II: A QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM CROMATOS

II.1. Ativação com Nêutrons do Cromato de Potássio	23
II.2. Produtos de Radiólise do Cromato de Potássio	24
II.3. Análise Química das Espécies de Recuo	24
II.4. Rendimentos Iniciais do Cromato de Potássio Irradiado com Nêutrons	28
II.5. Recozimento Térmico no Cromato de Potássio Irradiado com Nêutrons	31
II.6. A Química dos Átomos Quentes em Outros Cromatos ...	37

CAPÍTULO III: O CROMATO DE ZINCO

III.1. Propriedades Físicas e Químicas dos Cromatos de Zinco	41
--	----

	<u>Página</u>
III.2. Aplicações Industriais dos Cromatos de Zinco	41
III.3. A Química dos Átomos Quentes em Cromato de Zinco - Revisão da Literatura	42
III.4. Características Nucleares do Zinco e do Cromo ...	44
CAPÍTULO IV: OBJETIVOS DO TRABALHO	
IV. Objetivos	48
CAPÍTULO V: EXPERIMENTAL E RESULTADOS	
V.1. Reagentes	49
V.2. Composição do Cromato de Zinco	50
V.3. Ativação	50
V.4. Medidas de Atividade	51
V.5. Dissolução da Amostra	57
V.6. Preparação da Coluna	59
V.7. Desenvolvimento do Método Analítico	59
7.1. O Método Analítico	65
7.2. Precisão do Método Analítico	67
V.8. Recozimento Térmico	67
CAPÍTULO VI: DISCUSSÃO	
VI. Discussão	77
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

ÍNDICE DAS TABELAS

		<u>Página</u>
<u>Tabela</u> <u>II.1.</u>	Percentagem de Rendimento de ^{51}Cr (VI) em vários cromatos irradiados à temperatura ambiente	37
<u>Tabela</u> <u>V.1.</u>	Parâmetros de medida do ^{65}Zn e ^{51}Cr no contador de poço PW 4631	51
<u>Tabela</u> <u>V.2.</u>	Parâmetros de medida do ^{65}Zn e ^{51}Cr no contador automático PW 4520	57
<u>Tabela</u> <u>V.3.</u>	Rendimento Percentual de ^{51}Cr no cromato de amônio irradiado com nêutrons e dissolvido em HClO_4 0,05 M ou 0,3 M	58
<u>Tabela</u> <u>V.4.</u>	Sequência de Eluição e volume de eluentes empregados no método básico de separação	60
<u>Tabela</u> <u>V.5.</u>	Percentagem de Atividade de ^{65}Zn separada pelo eluente intermediário, medido na região do ^{65}Zn e ^{51}Cr	62
<u>Tabela</u> <u>V.6.</u>	Sequência de eluição e volumes dos eluentes utilizados na separação por troca catiônica das espécies químicas do cromato de zinco irradiado com nêutrons	66
<u>Tabela</u> <u>V.7.</u>	Distribuição percentual e estimativa do desvio padrão das espécies de ^{51}Cr no cromato de zinco irradiado com nêutrons	67
<u>Tabela</u> <u>V.8.</u>	Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento térmico isócrono (60 min) do cromato de zinco ativado com nêutrons ...	69
<u>Tabela</u> <u>V.9.</u>	Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento isotérmico a 126°C do cromato de zinco ativado com nêutrons	71
<u>Tabela</u> <u>V.10.</u>	Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento isotérmico a 190°C do cromato de zinco ativado com nêutrons	73
<u>Tabela</u> <u>V.11.</u>	Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento isotérmico a 280°C do cromato de zinco ativado com nêutrons	75

ÍNDICE DAS FIGURAS

		<u>Página</u>
<u>Figura</u>	<u>I.1.</u>	Captura Nuclear de um nêutron térmico 3
<u>Figura</u>	<u>I.2.</u>	Curva de Recozimento isotérmico, ilustrando as quantidades R_0 (Retenção Inicial) e R_∞ (Retenção no pseudo-platô) 14
<u>Figura</u>	<u>II.1.</u>	Curvas de recozimento térmico isócrono (60 min.) de monocristais de K_2CrO_4 pré-aquecidos 33
<u>Figura</u>	<u>II.2.</u>	Curvas de recozimento térmico isócrono (60 min.) de amostras policristalinas de K_2CrO_4 33
<u>Figura</u>	<u>III.1.</u>	Esquema de Decaimento do ^{51}Cr 46
<u>Figura</u>	<u>III.2.</u>	Esquema de Decaimento do ^{65}Zn 47
<u>Figura</u>	<u>V.1.</u>	Espectro de Energia do ^{51}Cr obtido no contador de Poço (Atenuação $2^{2,0}$) 52
<u>Figura</u>	<u>V.2.</u>	Espectro de Energia do ^{51}Cr e ^{65}Zn obtido do contador de poço (Atenuação $2^{3,5}$) 53
<u>Figura</u>	<u>V.3.</u>	Espectro de Energia do ^{51}Cr obtido do Contador Automático Gama (Atenuação = $2^{5,0}$) 54
<u>Figura</u>	<u>V.4.</u>	Espectro de Energia do ^{51}Cr e ^{65}Zn obtido do Contador Automático Gama (Atenuação $2^{6,0}$ - Canal-1) 55
<u>Figura</u>	<u>V.5.</u>	Espectro de Energia do ^{51}Cr e ^{65}Zn obtido do Contador Automático Gama (Atenuação $2^{6,0}$ - Canal-2) 56
<u>Figura</u>	<u>V.6.</u>	Radiocromatograma medido na região do ^{51}Cr . 63
<u>Figura</u>	<u>V.7.</u>	Radiocromatograma medido na região do ^{65}Zn . 64
<u>Figura</u>	<u>V.8.</u>	Curvas de recozimento isócrono por 60 min... 70
<u>Figura</u>	<u>V.9.</u>	Curvas de recozimento isotérmico a $126^\circ C$... 72
<u>Figura</u>	<u>V.10.</u>	Curvas de recozimento isotérmico a $190^\circ C$... 74
<u>Figura</u>	<u>V.11.</u>	Curvas de recozimento isotérmico a $280^\circ C$... 76

RESUMO

Desenvolveu-se um método analítico para a separação das espécies de ^{51}Cr | $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)}$ -monômero, $^{51}\text{Cr(III)}$ -dímero e $^{51}\text{Cr(III)}$ -polímero | e o isótopo contaminante ^{65}Zn , obtidos por ativação do cromato de zinco com nêutrons térmicos. Utilizando-se o método desenvolvido, estabeleceu-se a distribuição da atividade de ^{51}Cr entre as formas $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)}$ -monômero, $^{51}\text{Cr(III)}$ -dímero e $^{51}\text{Cr(III)}$ -polímero em cromato de zinco irradiado com nêutrons à temperatura ambiente.

Foram feitos estudos de recozimento térmico, medindo-se a atividade de ^{51}Cr entre as formas $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)}$ -monômero e $^{51}\text{Cr(III)}$ -dímero+polímero em cromato de zinco. Propõe-se que o baixo valor da retenção do cromato de zinco ativado com nêutrons é resultante da pequena tendência do composto a sofrer reações de recozimento térmico em temperaturas abaixo de 200°C .

Dois estágios de recozimento foram observados: em temperaturas abaixo de 200°C há pequeno aumento nos rendimentos de $^{51}\text{Cr(VI)}$, e $^{51}\text{Cr(III)}$ -monômero e diminuição nos das espécies $^{51}\text{Cr(III)}$ -dímero+polímero. Acima de 200°C todas as formas de $^{51}\text{Cr(III)}$ formam $^{51}\text{Cr(VI)}$.

ABSTRACT

An analytical method was developed to separate the recoil species $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)-monomer}$, $^{51}\text{Cr(III)-dimer}$ and $^{51}\text{Cr(III)-polymer}$ from the contaminating isotope, ^{65}Zn , produced simultaneously during neutron irradiation of zinc chromate. Using this method, the distribution of activity among these species was determined in zinc chromate irradiated with neutrons at room temperature.

Thermal annealing studies of $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)-monomer}$ and $^{51}\text{Cr(III)-dimer+polymer}$ in irradiated zinc chromate were also made. From these results it is proposed that the low retention value observed in zinc chromate may result from its low tendency toward thermal annealing at temperature below 200°C .

Two stages of thermal annealing could be described. At temperatures below 200°C , small increases were observed in both $^{51}\text{Cr(VI)}$ and $^{51}\text{Cr(III)-monomer}$ with a corresponding decrease in $^{51}\text{Cr(III)-dimer+polymer}$. Above 200°C , all $^{51}\text{Cr(III)}$ species produce $^{51}\text{Cr(VI)}$.

CAPÍTULO I. A QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM SÓLIDOS

I.1. INTRODUÇÃO

As transformações nucleares que envolvem a emissão de radiação sempre são acompanhadas por modificações moleculares significativas. O estudo destas mudanças químicas forma uma parte importante da química nuclear que é chamada "Química dos Átomos Quentes". Aliado ao seu interesse teórico, tais pesquisas têm considerável aplicação prática, pois quando uma reação nuclear resulta na formação de um nuclídeo isotópico, como nas reações (n, γ) ; (γ, n) ; (d, p) , este isótopo pode ser separado do pai (composto submetido à reação nuclear) por um método simples.

Szilard e Chalmers(1) foram os primeiros a evidenciar os efeitos químicos associados às transformações nucleares. Eles verificaram que o $^{128}\text{I}^-$ formado pela reação $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$ na ativação do iodeto de etila, podia ser separado do iodo na fase orgânica não radioativo por extração em meio aquoso.

Desde que o nêutron térmico incidente não pode ter efeito destrutivo direto, os efeitos químicos observados foram atribuídos ao recuo sofrido pelo núcleo emissor de raio- γ (2). Posteriormente Daudel(3) e Maddock(4) mostraram que a conversão interna de quaisquer quanta, inclusive os menos energéticos, podia também provocar desintegração molecular.

Geralmente as reações nucleares envolvem energias da ordem de alguns MeV e é dividida entre a partícula leve (ou fóton) emitida e o núcleo pesado de recuo de acordo com a lei da conservação do momento (Fig. I.1). Estas energias são tão grandes com relação às energias das ligações químicas (1-5 eV), que a ruptura das ligações pode ocorrer em quase todos os casos. Entretanto, na grande maioria dos compostos irradiados com nêutrons a análise química revela que uma considerável parcela da atividade aparece na mesma forma química do composto pai. Esta

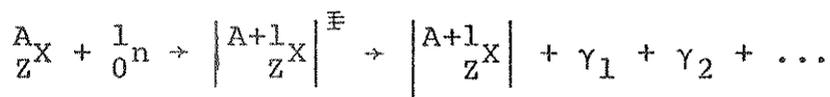
fração da atividade é chamada retenção e aparece devido a um processo secundário de restauração das ligações quebradas no recuo.

Vários modelos teóricos foram propostos para explicar a retenção, entretanto o esclarecimento destes fatos para o estado sólido torna-se mais difícil que para os líquidos e gases pela necessidade de dissolução da amostra antes da análise química, o que pode alterar a natureza e a distribuição das espécies formadas pelo evento nuclear. A utilização de métodos físicos, tais como Espectroscopia Mössbauer e Correlação Angular γ - γ Perturbada, podem contribuir para um grande avanço na área, pois podem analisar diretamente o composto sólido.

Os modelos propostos para a interpretação do comportamento de átomo de recuo, desde o instante da ruptura das ligações químicas da molécula pai até o momento de sua recombinação com os fragmentos moleculares para formar moléculas estáveis, foram revisados por alguns pesquisadores da área(5-8) e nós nos preocupamos apenas em apresentar aqui as proposições básicas de cada um deles.

I.2. O RECUO NUCLEAR

Vamos considerar a ativação com nêutrons de um átomo X.



A energia do núcleo composto, $\left| {}^{A+1}_ZX \right|^{\Xi}$, formado pela captura de um nêutron térmico é 6-8 MeV maior que a energia do núcleo no estado fundamental. Usualmente o excesso de energia é emitido como radiação gama.

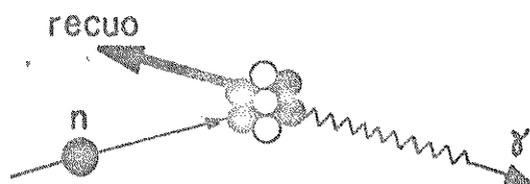


Fig. I.1. Captura nuclear de um nêutron térmico

2.1. DESEXCITAÇÃO POR EMISSÃO DE RAIOS-γ

Se somente um fóton é emitido, o núcleo formado adquire um momento, p , igual e oposto dado por:

$$p = Mv = \frac{E_{\gamma}}{c} = \frac{h\nu}{c}$$

onde:

m = massa do novo núcleo

v = sua velocidade após o recuo

E_{γ} = energia do fóton de frequência ν

c = velocidade da luz

h = constante de Planck

A energia cinética, ou energia de recuo, E_r , de um núcleo de massa M e velocidade v é dada por:

$$E_r = \frac{Mv^2}{2} = \frac{(Mv)^2}{2M} = \frac{E_{\gamma}^2}{2Mc^2}$$

Introduzindo-se o valor de c e usando-se E_{γ} em MeV, encontra-se:

$$E_r = \frac{536}{M} E_{\gamma}^2 \text{ eV} = \frac{12360}{M} E_{\gamma}^2 \text{ Kcal/mol}$$

Entretanto a grande maioria dos núcleos compostos emite uma média de 3-4 quanta- γ e atingem o estado fundamental por vários caminhos envolvendo estados intermediários. Devido a este desdobramento, o momento total e conseqüentemente a energia de recuo, tornam-se menores.

Para dois raios- γ de energias $E_{\gamma 1}$ e $E_{\gamma 2}$, o momento resultante, p , do átomo de recuo e a energia de recuo serão dados por:

$$p^2 = \frac{1}{c^2} (E_{\gamma 1}^2 + E_{\gamma 2}^2 + 2E_{\gamma 1}E_{\gamma 2} \cos \theta)$$

$$E_r = \frac{1}{2Mc^2} (E_{\gamma 1}^2 + E_{\gamma 2}^2 + 2E_{\gamma 1}E_{\gamma 2} \cos \theta)$$

onde θ é o ângulo formado pelas direções dos dois raios- γ .

A energia de recuo é distribuída entre energia translacional e energia interna da molécula. Suess(9) mostrou que, para moléculas diatômicas, somente a fração $m/(M + m)$ (onde M é a massa do átomo ativo e m a massa do outro átomo que forma a molécula) está disponível para excitar os graus de liberdade internos da molécula, o restante aparece como energia translacional. Esta fração representa pois um limite mais baixo para a energia disponível para a ruptura das ligações. Mas demonstrou-se que a falha na ruptura das ligações só seria considerável em moléculas como o HI, onde a energia de excitação é muito pequena e toda a molécula recua como uma entidade única.

Quando o número de fótons é maior que dois, aumenta a probabilidade de cancelamento do momento, o que pode resultar na manutenção da ligação química. Entretanto, os vários raios- γ não são emitidos simultaneamente pois os estados intermediários possuem meia-vida entre 10^{-16} - 10^{-12} segundos. Assim, o átomo de recuo já poderá ter perdido sua energia cinéti

ca resultante da primeira emissão, quando é posto em movimento novamente pela segunda emissão.

2.2. DESEXCITAÇÃO POR CONVERSÃO INTERNA

A desexcitação do núcleo composto pode também ocorrer por conversão interna. Neste caso, ao invés de um raio- γ , um elétron orbital é emitido com energia E_β , igual à diferença de energia do estado isomérico e a energia de ligação do elétron emitido da camada K, L, ...

A energia de recuo do núcleo é dada por:

$$E_r = \frac{m_o + m_e}{2M} E_\beta$$

onde m_o e m_e são respectivamente a massa de repouso e a massa relativística do elétron.

A vacância formada, geralmente na camada K ou L, pode ser preenchida por elétrons de camadas mais externas com sucessiva emissão de raios-X. Este processo pode ser repetido, dando origem ao processo Auger, caso em que o átomo fica com uma alta carga positiva.

Como resultado desta perda de elétrons ligantes e da repulsão Coulômbica após a distribuição da carga positiva com os outros átomos da molécula, esta decompõe-se. Os fragmentos moleculares podem ter energia cinética entre 10-100 eV, o que é muito maior que a energia de recuo resultante da emissão de elétrons.

Estudos efetuados em sistemas em fase condensada(10,11) mostraram que somente cerca de 1% das ligações mantêm-se intactas após o processo (n, γ).

Os modelos desenvolvidos para a Química dos Átomos Quentes tentam explicar porque a grande maioria dos sistemas irradiados com nêutrons apresentam uma grande fração de atividade na forma de retenção, negando aparentemente a eficiência da reação (n, γ) em romper ligações químicas.

I.3. MODELOS MAIS ANTIGOS DA QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES

3.1. MODELOS DE LIBBY

3.1.1. Modelo da Bola de Bilhar

Este modelo foi proposto por Libby(12) e ampliado por Miller e colaboradores(13) e baseia-se nos resultados obtidos no estudo da reação (n, γ) em haletos de alquila.

O modelo propõe que o átomo de recuo perde sua energia em colisões elásticas, tipo bola de bilhar, com os átomos das moléculas vizinhas. Somente as colisões frontais do átomo de recuo do haleto com átomos de halogênio das moléculas inativas podem resultar em transferência quase completa de energia em uma única colisão. Logo, o átomo de recuo permanece no local da colisão, dando origem à retenção.

A energia máxima, ΔE , que pode ser transferida em uma colisão frontal por um átomo de massa M_1 e energia E_r a um átomo de massa M_2 é igual a:

$$\Delta E = 4E_r \frac{M_1 M_2}{(M_1 + M_2)^2}$$

As colisões com outros átomos da molécula (C,H), ou mesmo com radicais metila, deixam o átomo de recuo com uma considerável fração de sua energia. Se esta energia cinética for menor que uma quantidade crítica, o átomo de recuo ficará pre

so em uma gaiola de reação e poderá reagir com um radical também preso na gaiola; este processo também resulta em retenção. Se a energia cinética do átomo de recuo após a colisão for maior que esta quantidade crítica, ele poderá fugir da gaiola de reação.

Este modelo pode explicar qualitativamente a retenção em haletos de alquila, mas não explica os rendimentos relativamente altos dos produtos resultantes da substituição de halogênio e da quebra da ligação carbono-carbono. Em vista disto, Libby modificou este modelo das colisões elásticas.

3.1.2. Modelo das Colisões Elásticas e Inelásticas

No modelo modificado, chamado modelo das colisões elásticas e inelásticas, Libby (14) ainda manteve que as reações que originam a retenção são aquelas em que o átomo de recuo substitui um átomo de halogênio não ativo em colisões elásticas. Estes processos ocorrem enquanto o átomo de recuo move-se com energia cinética da ordem de 100 eV. São as reações quentes.

Após perder parte de sua energia em colisões ineficazes com átomos mais leves, o átomo de recuo pode sofrer colisões inelásticas com moléculas de haleto de alquila e causar a ruptura de ligações C-H e C-C, dando origem aos produtos de substituição e de síntese. Estes processos podem ocorrer quando o átomo de recuo possui energia da ordem de 10 eV e chamam-se reações epitérmicas.

Este modelo falha na explicação dos resultados obtidos no estudo de reações de átomos de recuo de halogênio em meio de hidrocarboneto líquido. Miller e Dodson (13) encontraram que as reações que dão origem à retenção ocorrem em uma região de energia mais baixa que aquelas que dão origem à substituição de

hidrogênio.

3.2. MODELO DA FRAGMENTAÇÃO AO ACASO

Segundo Willard(15), a perda de energia do átomo de recuo de um composto na fase condensada ocorre por meio de colisões inelásticas deste átomo com os átomos das moléculas vizinhas, onde as ligações são quebradas de maneira indiscriminada.

Quando a energia do átomo de recuo torna-se menor que a energia necessária para romper ligações químicas, ele pode combinar-se com radicais que se encontram na sua vizinhança.

Este modelo é apoiado pelos resultados obtidos com os haletos de alquila, onde verifica-se uma grande variedade de produtos radioativos, entretanto a distribuição destes produtos não é a prevista pela teoria(5).

3.3. MODELO DA PERDA DE LIGANTES

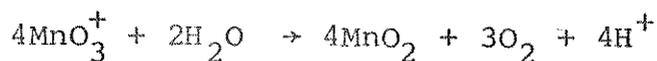
Este foi o primeiro modelo desenvolvido para tratar dos efeitos do átomo de recuo em sólidos. Este modelo foi também proposto por Libby(16) para explicar os resultados obtidos no estudo da variação da retenção de sais de oxianions com o pH de dissolução destes sólidos irradiados. Ele verificou que a retenção do permanganato de potássio irradiado com nêutrons era bastante pequena em meio neutro, atingia 20% em meio ácido e alcançava 100% em meio alcalino. Para os arsenatos, fosfatos e cloratos, Libby não encontrou qualquer dependência da retenção com o pH.

Este modelo baseia-se na hipótese de que os átomos centrais de íons complexos perdem íons óxido ou átomos de oxigênio, dependendo da eletronegatividade relativa do átomo de re-

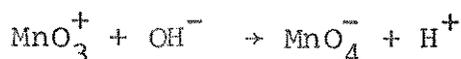
cuo e o oxigênio. Com a perda de íons óxido, o fragmento mantém sua valência e sofre reações com o solvente de acordo com o pH.

Por exemplo, a irradiação com nêutrons do KMnO_4 resultaria nas seguintes formas, no sólido: MnO_4^- , MnO_3^+ , MnO_2^{3+} , MnO^{5+} e Mn^{7+} .

Por dissolução em solução neutra ou fracamente ácida, estas formas seriam reduzidas, resultando em baixa retenção,



ou poderiam ser hidratadas quando dissolvidas em solução alcalina, resultando em alta retenção.



O modelo da perda de ligantes está em desacordo com vários resultados experimentais. Experiências em que a dissolução dos cristais ocorreu em meio não aquoso (KMnO_4 dissolvido em acetona(16,17); K_2CrO_4 dissolvido em ácido acético glacial(18); $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dissolvido em dimetil sulfóxido(19)), onde é impossível ocorrerem reações de hidrólise, deram o mesmo valor de retenção obtidos por experiências em que a dissolução aconteceu em meio aquoso. Apers e Harbottle(20) encontraram que a fração reduzida do permanganato de potássio irradiado com nêutrons consistia principalmente de íons Mn^{2+} .

I.4. DANOS PROVOCADOS POR ÁTOMOS DE ALTA ENERGIA EM SÓLIDOS

Os primeiros modelos elaborados para explicar os efeitos químicos das reações nucleares nos sólidos basearam-se em conceitos puramente químicos, enquanto que as considerações

mais recentes levam em conta a ocorrência de mudanças físicas.

As modificações provocadas por átomos de alta energia em sólidos são conhecidas como danos de radiação e o processo nuclear produz átomos com alta energia cinética. Se a energia transferida a um átomo durante uma colisão é maior que um valor crítico E_d (energia de deslocamento), o átomo é deslocado de sua posição inicial. O valor de E_d calculado por Seitz(21) para um átomo de uma rede cristalina é cerca de 25 eV.

Um átomo deslocado de sua posição na rede cristalina deixa uma vacância e, se sua energia é suficientemente alta, ele pode deslocar outros átomos da rede, dando origem a uma cascata de defeitos até parar em uma posição intersticial. O átomo intersticial e sua vacância formam um par de Frenkel.

Quando uma colisão acontece na direção de uma fileira de átomos da rede cristalina, esta se comporta como uma fileira de bolas de bilhar em contato direto umas com as outras. Todas as bolas se mantêm na posição original, exceto a última, que é lançada para fora e vai ocupar uma posição intersticial. Isto acontece quando a rede cristalina é interrompida pela existência de um átomo mais leve ou uma vacância. Em caso contrário, o processo de colisão cessa, devido à perda de energia, após cerca de 100 distâncias interatômicas. O ângulo entre a direção da colisão e a direção da rede torna-se menor em cada colisão e o transporte de energia torna-se focalizado ao longo da linha da rede, sem transporte de material. Este processo é denominado processo das colisões focalizadas.

I.5. MODELOS MAIS RECENTES DA QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES

5.1. MODELO DA ZONA QUENTE

Este modelo foi proposto por Yankwich(22) e Harbottle e

Sutin(23), e baseia-se na teoria de Seitz e Koehler(24) para danos de radiação em sólidos.

De acordo com Seitz e Koehler, durante um deslocamento somente uma pequena parte da energia é acumulada nos defeitos, o restante é liberado na forma de calor. Para um evento com uma quantidade de calor $Q = 300$ eV, que corresponde à energia de recuo no processo (n, γ) , uma região esférica de aproximadamente 10 diâmetros atômicos (cerca de 1000 átomos) é aquecida por 10^{-11} segundos à cerca de 1000 K.

Na aplicação desta teoria à Química dos Átomos Quentes, Harbottle e Sutin postulam que o átomo de recuo dissipa sua energia deslocando átomos e aquecendo uma pequena região do cristal. Esta zona quente compreende cerca de 1000 átomos, e permanece acima da temperatura de fusão cerca de 10^{-11} segundos.

Durante este período há uma grande possibilidade de ocorrerem reações químicas, mas devido ao resfriamento da zona quente elas não se completam. O posterior aquecimento do material pode dar chance a que as reações prossigam, dando origem ao que chamamos recozimento térmico.

Este modelo fornece uma compreensão qualitativa do recozimento, mas não esclarece porque este sempre resulta no aumento da retenção(7).

5.2. MODELO DA DESORDEM

Este modelo é baseado nos cálculos efetuados com um computador, feitos por Vineyard(25) no estudo das mudanças que ocorrem na rede do cobre, quando um átomo de cobre move-se com uma certa energia em uma direção definida.

Vineyard(26) calculou as temperaturas da zona quente e encontrou que a queda na temperatura ocorre em um tempo bem

menor que aquele previsto pela teoria de Seitz.

Em 1965 Müller(27,28) utilizou os resultados destes estudos para propôr o modelo da desordem.

Este modelo estabelece que um átomo de recuo que possui energia cinética de 100 eV perde sua energia rapidamente (10^{-12} s) e vai parar a poucas distâncias interatômicas com relação ao ponto inicial.

A retenção primária resulta das colisões focalizadas. Depois de perder sua energia, o átomo de recuo encontra-se em um novo ambiente. Do ponto de vista químico, este estado pode ter características de um novo composto que pode permanecer intacto por dissolução ou pode reagir quimicamente com o solvente. Outros átomos de recuo estão em estados metaestáveis e constituem com seus arredores o centro de desordem. Estes centros conduzem à formação de espécies novas ou, por recozimento, à obtenção do composto inicial.

Segundo este modelo, o dano na rede cristalina é pequeno, pois poucos átomos trocam de lugar com átomos vizinhos ou se mudam para posições intersticiais. O processo não envolve um estado intermediário de fusão, a não ser com energias cinéticas superiores a 10 KeV, e o aumento da temperatura dentro do cristal é menor e de duração muito mais curta que o estabelecido pelo modelo da zona quente.

O modelo da desordem difere do modelo da zona quente nos seguintes aspectos:

- a região de reação é menor e menos perturbada, e
- o aumento na temperatura é menor e de menor duração.

Vários resultados experimentais confirmam o modelo da desordem. O principal apoio vem do estudo dos efeitos químicos da reação $^{185}\text{Re} (n, \gamma) ^{186}\text{Re}$, em cristais mistos de $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{SnCl}_6$ e $\text{K}_2\text{ReBr}_6/\text{K}_2\text{OsCl}_6$ (27). Foram separadas, por eletroforese, espé

cies de fórmula geral $K_2ReCl_nBr_{6-n}^{2-}$, com ($0 \leq n \leq 6$).

O modelo da bola de bilhar prediz a formação de $^{186}ReCl_6^{2-}$ e $^{186}ReBr_6^{2-}$ pela substituição direta de um átomo de estanho ou ôsmio por um átomo de rênio. Somente 3% de $^{186}ReCl_6^{2-}$ foi encontrado, de modo que o modelo da bola de bilhar não pode ser utilizado como um mecanismo geral.

O modelo da zona quente e o modelo da desordem prevêm a formação de bromoclororenatos de potássio. Os produtos em que os brometos acham-se ligados ao redor do átomo de recuo apresentam alta concentração (34% no K_2ReCl_6/K_2SnCl_6 e 53% no K_2ReBr_6/K_2OsCl_6) mesmo em soluções muito diluídas (1-6% em K_2ReBr_6). Isto indica que o trajeto do átomo de recuo no cristal é curto, e que a zona de reação é pequena. Para o sistema K_2ReBr_6/K_2OsCl_6 Müller calculou que a zona de reação tem um volume médio de $500-700\text{Å}^3$ e um raio médio de 5Å . Estes valores são próximos daqueles calculados por Vineyard e colaboradores (25).

O modelo da desordem é atualmente o que apresenta respostas mais satisfatórias para vários dados experimentais de estudos dos efeitos químicos associados com as transformações nucleares em sólidos.

I.6. RECOZIMENTO

A recombinação dos fragmentos moleculares formados em consequência da reação nuclear em sólidos também acontece quando o material irradiado é submetido a certos tratamentos após a irradiação. Este efeito foi observado pela primeira vez por Williams (29) no pentafluoreto de antimônio e fluorantimonato de amônio. Ele notou que a retenção destas substâncias aumentava quando elas eram expostas à radiação ionizante, após a irradia

ção com nêutrons. Posteriormente, Green e Maddock(30) observaram o aumento na retenção do ^{51}Cr no cromato de potássio irradiado, pela ação do calor.

Este processo, no qual há variação na distribuição das espécies radioativas devido a tratamentos aplicados após a reação nuclear, é chamado recozimento.

O recozimento também pode ser provocado em alguns casos pela pressão(31), radiação ultra-violeta(32,33) ou ultra-som(34).

O recozimento é definido como o desaparecimento de defeitos em sólidos e, geralmente, o seu efeito é aumentar o valor da retenção.

6.1. RECOZIMENTO TÉRMICO

Geralmente as curvas de recozimento térmico, que apresentam a percentagem de retenção em função do tempo a uma dada temperatura, são do tipo apresentado na Fig. I.2.

Inicialmente a percentagem de retenção cresce rapidamente com o tempo de aquecimento, até atingir um pseudo-platô.

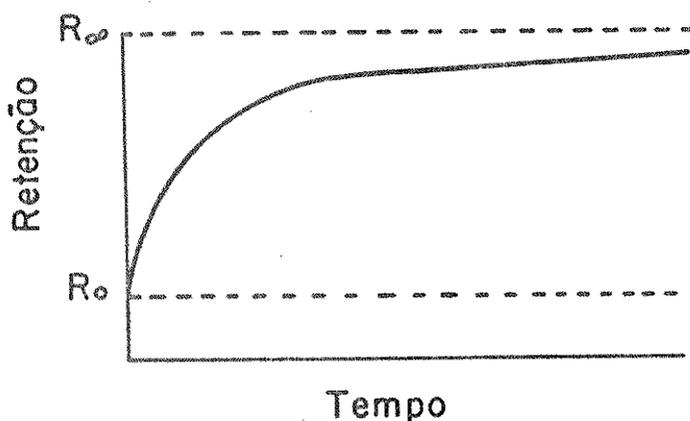


Fig. I.2. Curva de recozimento isotérmico, ilustrando as quantidades R_0 (Retenção Inicial) e R_∞ (Retenção no pseudo-platô).

Nas curvas de recozimento isotérmico, a variação no valor da retenção é relacionada com o número de fragmentos de recuo que encontram-se em estados metaestáveis na rede cristalina antes do tratamento térmico. Estas curvas são, portanto, úteis no esclarecimento do número e distribuição destes fragmentos.

Dos vários modelos elaborados para a explicação do mecanismo do recozimento térmico, apresentamos aqui dois dos mais antigos que são devidos a Maddock (modelo da recombinação dos pares correlacionados, com atração eletrostática e o modelo dos defeitos) e os dois mais recentes: o modelo de Collins e Collins e o modelo de Nath.

I.7. MODELOS DE RECOZIMENTO TÉRMICO

7.1. MODELOS DE MADDOCK

O modelo da recombinação dos pares correlacionados, com atração eletrostática, foi elaborado por Maddock e de Maine(35,36) e baseia-se em uma teoria de formação de óxidos em filmes metálicos delgados desenvolvida por Mott e Cabrera(37,38). O modelo visou inicialmente explicar os dados experimentais existentes sobre o cromato de potássio, mas sua aplicação em outros sistemas foi também possível.

Neste modelo, o recozimento resulta da difusão de um átomo intersticial, sob a ação do calor, em direção à sua vacância e da recombinação do par. As espécies envolvidas são produzidas no mesmo recuo.

Para o K_2CrO_4 , se os fragmentos de recuo são aqueles previstos pelo modelo da perda de ligantes (CrO_3 , CrO_2^{2+} , CrO^{4+} e Cr^{6+}), a reação básica de recozimento é a adição de íons ôxi-

do ao fragmento CrO^{4+} , produzindo o íon CrO_2^{2-} . Sob a ação do calor, o íon óxido difunde-se em direção de sua vacância corre



lata.

Antes do recozimento, a distância x entre CrO^{4+} e O^{2-} na rede cristalina, está compreendida entre x_0 (abaixo desta distância considera-se que há recombinação dos pares, mesmo à temperatura ambiente) e x_∞ (percurso máximo do átomo de recuo). Entre x_0 e x_∞ os pares estão distribuídos uniformemente e a excitação térmica provoca a difusão e interação eletrostática dos íons inicialmente separados pela distância x .

A velocidade de recombinação dos pares obedece uma cinética de primeira ordem e é dada por:

$$-\frac{dn}{dt} = nv e^{-U/kT} e^{V/kTx}$$

onde:

n - número de pares CrO^{4+} e O^{2-}

U - energia de ativação para a recombinação

v - frequência de vibração do íon óxido

T - temperatura absoluta

x - menor separação dos pares no tempo t

V - termo do potencial eletrostático que contém a carga dos íons, constante dielétrica e parâmetros cristalinos.

k - constante de Boltzman

O aumento na retenção pelo recozimento térmico é devido à recombinação de pares que possuem valores de x aumentados gradativamente. A variação na retenção, ΔR , é uma função linear de x , e a expressão anterior pode ser escrita como:

$$\frac{1}{R_{\infty} - R_0} \frac{dR}{dt} = e^{-U/kT} e^{V/ckT(\Delta R - S)}$$

onde S é uma constante, e c outra constante que relaciona a retenção com x.

No início do recozimento, ΔR é pequeno e a segunda expo-nencial assume valores elevados, dominando a velocidade da rea-ção (parte crescente da curva na Fig. I.2). À medida em que o recozimento prossegue, o segundo termo exponencial tende à uni-dade:

$$e^{V/ckT(\Delta R_e - S)} = e^{\alpha} \approx 1$$

Neste estado, a velocidade da reação é governada pelo primeiro termo da equação e corresponde ao pseudo-platô da Fig. I.2.

$$\frac{V}{c\alpha kT(R_e - S)} = 1$$

$$\Delta R_e = \frac{c'}{T} - S$$

onde:

$$c' = \frac{V}{c\alpha k}$$

De acordo com esta relação, a variação na retenção pela ação do calor, na região do pseudo-platô, é uma função linear de $1/T$. Esta relação linear entre R e $1/T$ foi observada em vâ-rios estudos (33,35,39,40).

Entretanto, um estudo sobre o estágio lento do recozimen-to térmico em cromato de potássio(39), apresentou uma relação exponencial com a temperatura, ao invés de linear, com lei ci-

nética de ordem zero. Para explicar este comportamento cinético, Maddock e colaboradores (41) desenvolveram um modelo que leva em consideração os defeitos gerados pelo átomo de recuo ou já existentes na rede cristalina. Inicialmente os defeitos estão distribuídos uniformemente no cristal e sua concentração é muito maior que a dos fragmentos de ^{51}Cr . Durante o estágio rápido de recozimento, os fragmentos separados dos defeitos por uma distância menor que um valor crítico combinam-se rapidamente; neste período a cinética é de primeira ordem com respeito aos fragmentos de ^{51}Cr . Durante o estágio lento, há uma lenta difusão dos defeitos para a região das reações rápidas. Desde que o número de defeitos é grande, a velocidade de sua difusão será constante, e o recozimento ocorre como um processo de ordem zero.

Embora muitos dados experimentais possam ser explicados por este modelo, o comportamento cinético de ordem zero (do recozimento térmico) nunca foi repetido ou confirmado.

7.2. MODELO DE COLLINS E COLLINS

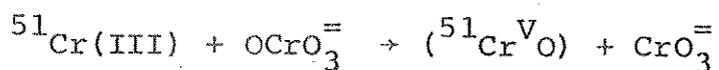
Os estudos do recozimento térmico de sais de oxianions dopados com um radiotraçador em um estado de oxidação mais baixo que aquele do composto pai mostraram que durante o aquecimento a atividade era transferida para a forma do pai. Este processo, denominado recozimento por transferência, foi observado no $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ dopado com $^{131}\text{I}^-$ (42) e K_2CrO_4 dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ (43) e é qualitativamente semelhante ao correspondente recozimento térmico do átomo de recuo; as curvas de recozimento térmico dos cristais dopados têm as mesmas características das curvas de recozimento térmico de cristais que sofreram reação (n, γ) .

Baseados nos resultados destes estudos, Collins e colaboradores (44) propuseram um modelo para explicar o recozimento térmico. As semelhanças observadas experimentalmente entre os dois processos sugerem que eles obedecem à mesma lei cinética e que a etapa determinante da velocidade da reação pode ocorrer nos dois casos por meio de espécies comuns a ambos cristais.

O recozimento consiste em um processo de oxidação, pois o $^{51}\text{Cr(III)}$, no caso dos cristais dopados, ou $^{51}\text{Cr(II)}$, no caso do átomo quente (45), devem ser oxidados para que possam aparecer como radiocromato.

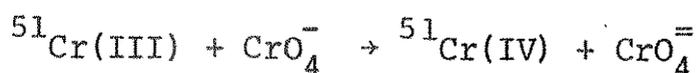
Este modelo sugere dois tipos de processos para explicar o recozimento térmico:

i) doação de um átomo de oxigênio, de íons cromato adjacentes, para o sítio de ^{51}Cr :



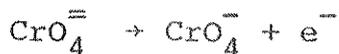
Esta reação pode ser ativada por um exciton móvel que pode depositar sua energia no sítio de reação ou, ainda, o sítio de reação pode ser relaxado por uma vacância difusora, diminuindo a energia de ativação da reação. A etapa determinante da velocidade pode ser a velocidade de formação ou de difusão de tais espécies dentro dos cristais, ou a velocidade da reação acima após o contato com os sítios de ^{51}Cr .

ii) Transferência eletrônica entre o sítio de ^{51}Cr e um buraco adjacente (CrO_4^-):



É necessário que aconteçam várias reações deste tipo, até que se alcance uma espécie que apareça como radiocromato.

O CrO_4^{--} é resultante da ionização térmica do íon cromato:



O CrO_4^- pode difundir-se na rede cristalina por um mecanismo de condução de buracos:



O CrO_4^- difusor pode então encontrar e reagir com o sítio de ^{51}Cr . A etapa determinante da velocidade pode ser a velocidade de formação ou de difusão do CrO_4^- dentro dos cristais ou a velocidade de sua reação com o estado de oxidação mais baixo do ^{51}Cr .

Vários resultados experimentais apoiam o modelo eletrônico (ii) proposto por Collins e Collins, principalmente dos estudos dos efeitos da introdução de defeitos na rede cristalina por dopagem com íons estranhos, que serão discutidos na seção II.5.

7.3. MODELO DE NATH

Nath e colaboradores (46-49) estudaram o comportamento da troca isotópica ativada pelo calor em complexos de cobalto dopados com radio-cobalto (II) e o comportamento de recozimento térmico do átomo de recuo de radio-cobalto nos mesmos sistemas. Muitas semelhanças foram encontradas, relacionando de modo visível os processos de troca isotópica, ativada pelo calor, de sistemas dopados e o recozimento térmico do átomo de recuo

em complexos. Por exemplo, ambos processos são retardados na presença do oxigênio. Estas observações confirmam as deduções feitas em sais de oxiânions, de que os mesmos tipos de reações devem ocorrer nos dois processos.

O modelo de Nath é baseado nas observações feitas sobre o efeito de atmosferas receptoras de elétrons, como o oxigênio, no comportamento do recozimento térmico dos complexos de cobalto. Ao contrário do modelo em várias etapas de Collins e Collins, no modelo de Nath o processo de recozimento ocorre em uma só etapa.

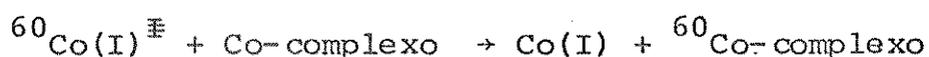
Uma suposição baseada nas semelhanças citadas é que o átomo de recuo nos complexos de cobalto irradiados com nêutrons é principalmente radio-cobalto(II).

As impurezas e imperfeições cristalinas pré-existentes, assim como as radiações estranhas (radiação- γ , nêutrons rápidos no reator) formam armadilhas eletrônicas de diferentes níveis de profundidade.

Durante o recozimento térmico a uma dada temperatura, os elétrons são deslocados para a banda de condução, provenientes da banda de valência, com tempos de vida correspondentes ao nível de onde vieram. Os elétrons livres são capturados pelo rádio-cobalto(II) e formam o íon excitado Co(I)^{\ddagger} (ou átomo de cobalto) que reage imediatamente com uma molécula inativa vizinha, resultando na retenção; como:



seguida imediatamente por:



I.8. CONCLUSÕES

O modelo de Maddock e de Maine para o recozimento térmico do átomo de recuo de oxianions não é mais empregado. A principal crítica a este modelo vem do fato que ele não considera a influência dos defeitos cristalinos; além disto, a presença de espécies CrO^{4-} nos cristais de cromato de potássio irradiado é improvável.

Atualmente, o mecanismo de várias etapas de Collins e Collins e o de uma só etapa de Nath, para o recozimento térmico do átomo de recuo, dividem as opiniões de uma grande parte de pesquisadores da área.

CAPÍTULO II. A QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM CROMATOS

II.1. ATIVACÃO COM NÊUTRONS DO CROMATO DE POTÁSSIO

O sistema cromato é um dos mais estudados no campo da Química dos Átomos Quentes por várias razões: 1) as propriedades nucleares do produto ^{51}Cr permitem que esta espécie radioativa seja de fácil obtenção e detecção em uma escala conveniente; 2) os cromatos geralmente apresentam considerável estabilidade térmica e estabilidade diante da radiação; 3) a química analítica das espécies em meio aquoso é bem estabelecida; 4) a simplicidade estrutural do sistema cromato. Entretanto, os estudos realizados mostraram que a Química dos Átomos Quentes em cromatos chega mesmo a ser complexa e isto é exemplificado pela existência de espécies polimerizadas de $^{51}\text{Cr(III)}$ após dissolução dos cromatos irradiados com nêutrons(50). Em consequência, apesar do grande número de estudos feitos, não se chegou ainda a uma conclusão final quanto às espécies presentes no estado sólido após a irradiação, quanto as reações que ocorrem entre estas espécies por dissolução ou quando submetidas a tratamentos especiais após a irradiação.

A maioria destes estudos trata do cromato de potássio, de modo que a maior parte dos dados referentes à Química dos Átomos Quentes em cromatos acumulados na literatura foi obtida com este composto.

A reação nuclear mais utilizada na investigação dos efeitos químicos das transformações nucleares em cromatos, é: $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$. No processo de desexcitação quase todos os átomos de ^{51}Cr (mais que 98%) adquirem energias de recuo maiores que 50 eV, devido a emissão de cascatas de raios- γ (51), sendo que 55% destes eventos estão associados a energias de recuo maiores que 700 eV, devido a emissões de desexcitação maiores ou iguais a 8,5 MeV(52). Logo, a maioria dos átomos de recuo

de ^{51}Cr possui energia cinética suficiente para quebrar suas ligações químicas e provocar desordens no cristal.

A maioria dos eventos de recuo completam-se em 10^{-15} s, mas a existência de dois estados excitados de ^{51}Cr a 776 e 748 KeV(52) com tempos de vida mais longos (5,53 e 7,35 ns respectivamente(53)), provocam desexcitações nucleares atrasadas, que podem alterar os efeitos do recuo anterior.

II.2. PRODUTOS DE RADIÓLISE DO CROMATO DE POTÁSSIO

Estudos de radiólise do cromato de potássio usando irradiação- γ têm fornecido informações sobre as espécies produzidas por radiação, que podem ser relacionadas com as espécies produzidas pelo átomo de recuo. As informações sobre os produtos de radiólise podem ser obtidas pela utilização de técnicas tais como Espectroscopia no Infra Vermelho(54) e Espectroscopia de Ressonância Spin-Elétron(55-58).

Na irradiação- γ a -196°C foram detectadas a espécie bura co CrO_4^- e a espécie CrO_4^{3-} (56), indicando a não fragmentação do íon cromato. Na irradiação- γ à temperatura ambiente foram detectadas seis espécies, sendo 3 delas resultantes da fragmentação do íon cromato: CrO_3 (54), CrO_3^- e CrO_2^- (57,58). Estes estudos também mostraram que algumas destas espécies não desaparecem com o aquecimento dos cristais a temperaturas maiores que 100°C .

II.3. ANÁLISE QUÍMICA DAS ESPÉCIES DE RECUI

Devido a impossibilidade de se estudar os fragmentos radioativos diretamente no estado sólido por métodos físicos, a análise destas espécies é feita por meio de métodos químicos

após dissolução dos cristais irradiados. Deste modo, as espécies que aparecem pela análise química são relacionadas com as espécies estáveis e/ou metaestáveis presentes no estado sólido.

A precipitação do Cr(VI) como cromato de chumbo foi um dos primeiros métodos desenvolvidos para a separação das espécies produzidas pelo átomo de recuo de $^{51}\text{Cr}(59)$. Os cromatos irradiados eram dissolvidos em solução aquosa contendo íons Cr(III) como carregador a $\text{pH} = 2$. Neste caso são separadas duas espécies de ^{51}Cr , o Cr(VI) e o Cr(III).

Durante muitos anos este foi o único método utilizado para calcular a retenção em cromatos irradiados com nêutrons(18, 60), mas uma investigação recente(61) esclarece que (contrariando o trabalho original) o procedimento é sensível ao pH do meio de precipitação. Experiências mostraram que a retenção só é insensível ao pH quando $\text{pH} < 1$ e que para valor mais alto sérios erros são introduzidos na análise. Foi apresentada uma modificação do método, em que o controle do pH é feito durante a preparação das soluções de dissolução, precipitação e lavagem. As modificações introduzidas evitam erros devidos a incorporação de uma fração significativa de Cr(III) no precipitado de cromato de chumbo.

Outros métodos desenvolvidos para a separação do $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ e $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ utilizam técnicas de precipitação do Cr(III)(18,62-65), extração do Cr(VI) da solução aquosa do cristal irradiado com TNOA (tri-n-octilamina)(66), extração sólido - líquido(67, 68), eletroforese(19), separação em coluna de alúmina(43,44,70-72), coluna de troca catiônica(73,74) ou aniônica(75-78).

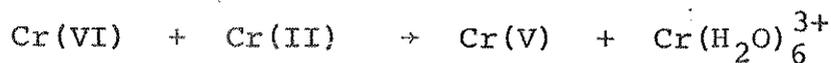
Andersen e Olesen(45) indicaram que os produtos formados na dissolução do cromato de potássio irradiado com nêutrons são os íons Cr^{2+} , CrO_4^{2-} e Cr^{3+} . Segundo estes pesquisadores a proporção de íons Cr^{3+} é muito pequena com relação à dos demais

e sua existência se deve à oxidação de íons Cr^{2+} . No procedimento analítico empregado, os íons cromato são reduzidos a íons Cr^{3+} com solução de perclorato de Cr(II) em excesso, em atmosfera inerte. A solução final contém íons Cr^{2+} e Cr^{3+} . A separação entre os dois foi obtida utilizando-se o método de Anderson e Bonner(79), em que os íons Cr^{2+} são convertidos em um complexo de oxalato e então oxidados a $\text{Cr}(\text{Ox})_2^-$ pelo ar. A mistura complexo oxalato e íons Cr^{3+} é passada através uma coluna de troca catiônica para separar o $\text{Cr}(\text{Ox})_2^-$ e $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$.

A presença de fragmentos que formam íons $^{51}\text{Cr}^{2+}$ por dissolução foi observada em KClO_4 , K_2SO_4 , K_2BeF_4 bombardeados com íons $^{51}\text{Cr}^+$ de alta energia, mas não foi observada no K_2CrO_4 (80).

Gütlich e Harbottle(50) também pesquisaram a presença de $^{51}\text{Cr}(\text{II})$ no cromato de potássio irradiado com nêutrons e, baseado no estudo de formação de dímeros desenvolvido por Plane e colaboradores(81,82), encontraram que as deduções de Andersen e Olesen sobre a formação de íons Cr^{2+} estavam baseadas em conclusões erradas.

De acordo com Ardon e Plane(81) a redução de Cr(VI) com excesso de Cr^{2+} em solução ácida dá como produto principal uma espécie dímica de Cr(III) e não o íon hexaquo crômico, $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, como foi proposto por Andersen e Olesen, de acordo com a sequência de reações:



Assim, cada íon Cr(VI) reduzido formará uma espécie díme

ra, enquanto que os três íons Cr(II) oxidados formarão dois íons hexaquo crômico e um dímero de Cr(III). Além destas reações principais podem ocorrer outras reações secundárias que produzirão espécies mais polimerizadas.

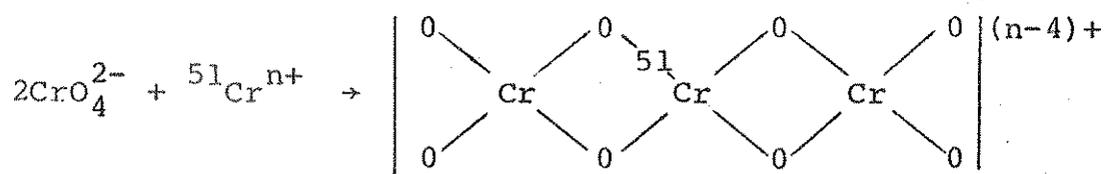
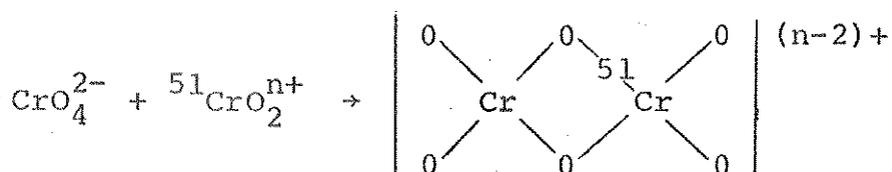
Apesar dos enganos, o trabalho de Andersen e Olesen é muito valioso, pois foi na investigação de seus resultados que Gütlich e Harbottle encontraram que a forma reduzida dos cromatos irradiados com nêutrons apresenta-se também polimerizada. Porém, a presença de Cr^{2+} nos cromatos irradiados com nêutrons não pode ser negada definitivamente, já que pode haver uma rápida interação entre Cr(II) e Cr(VI) (83). O desenvolvimento de novas técnicas analíticas poderá vir a esclarecer este e outros fatos.

Vários métodos de cromatografia por troca catiônica foram desenvolvidos para separar o Cr(VI) e as várias formas químicas da fração reduzida: Cr(III) - monômero, Cr(III) - dímero e Cr(III) - polímeros mais altos (50, 80, 84-86). Para efeito de simplificação passaremos a designar estas espécies como Cr(VI), M, D e P. Nos métodos de troca catiônica, a dissolução da amostra é normalmente feita em pH controlado para evitar as reações de hidrólise e polimerização das várias espécies de Cr(III) (84).

A relação entre as espécies de ^{51}Cr existentes na fase sólida e as que são formadas por dissolução são deduzidas dos resultados das análises químicas. As quantidades de $^{51}\text{Cr(VI)}$ medidas em vários procedimentos que utilizam dissolução em meio não aquoso (18, 59, 60), em soluções contendo íons estranhos (59, 60) ou contendo agentes redutores (18) são semelhantes. Isto sugere que as espécies que são medidas como $^{51}\text{Cr(VI)}$ nas análises representam espécies de Cr(VI) nos cristais irradiados (87). Os resultados de experiências de recozimento térmico em cris-

tais irradiados com nêutrons(84) e em cristais nos quais foram implantados íons de alta energia(80) mostraram que as espécies que aparecem por análise química como $^{51}\text{Cr(III)}$: M, D e P, são derivadas de várias espécies precursoras de Cr(III) no estado sólido. As espécies do estado sólido que são precursoras das espécies que aparecem por dissolução como Cr(VI), M, D e P, serão simbolizadas por Cr(VI), M, D e P.

A existência de espécies polinucleares em sólidos iônicos irradiados foi discutida teoricamente por Maddock e Collins(88) baseados na evidência de sistemas que apresentam este tipo de espécie química além dos cromatos. Gütlich et al.(85) propuseram um modelo para a formação de produtos polinucleares pela reação (n,γ) em cromato de potássio, semelhante ao proposto por Maddock e Collins:



II.4. RENDIMENTOS INICIAIS DO CROMATO DE POTÁSSIO IRRADIADO COM NÊUTRONS

Os resultados das análises químicas do átomo de recuo dos cristais irradiados são apresentados em função da percentagem de rendimento das espécies formadas. Esta quantidade expressa a percentagem de atividade que aparece em uma determinada forma química. O rendimento inicial é aquele obtido de amostras que não sofreram qualquer tipo de tratamento após a irradiação e

seu valor é usado como referência na observação dos fatores que afetam o átomo de recuo, assim como no acompanhamento do comportamento do átomo de recuo quando submetido a tratamentos antes e/ou após a irradiação.

Os rendimentos iniciais dependem de muitos parâmetros, tais como: condições de irradiação (temperatura de irradiação, fluxo de nêutrons térmicos, fluxo de nêutrons rápidos, dose de radiação gama), tempo de irradiação, introdução de defeitos nos cristais, pré-tratamentos aplicados aos cristais (moagem, irradiação com radiação ionizante, aquecimento, etc...), estrutura cristalina do sólido irradiado, etc... Em vista destes fatores, a obtenção de resultados concordantes entre os vários grupos de pesquisa torna-se mais difícil.

A temperatura do sítio de irradiação foi medida diretamente em muito poucos casos e observou-se que ela varia durante o curso da irradiação(60,89). Geralmente a temperatura ambiente do reator é associada com a temperatura do sistema de refrigeração mas na realidade seus valores não são os mesmos. Devido ao desconhecimento do valor real, admite-se que a temperatura ambiente do reator situa-se entre 40 - 100°C.

As irradiações efetuadas à temperatura ambiente resultam em rendimentos iniciais diferentes daqueles obtidos das irradiações à temperaturas mais baixas, em consequência de processos promovidos pela temperatura e/ou por radiação.

Para o cromato de potássio, irradiado no ar, oxigênio ou nitrogênio seco à temperaturas baixas ($\leq -78^{\circ}\text{C}$), a distribuição inicial das espécies de ^{51}Cr é independente da espécie cristalina (mono ou policristais)(90) e da dose de radiação gama em uma ampla faixa de fluxo de nêutrons térmicos ($1,7 \times 10^{12}$ - $6,5 \times 10^{15}$ $\text{n cm}^{-2} \text{s}^{-1}$) (60,63,89,91-95). Sob estas condições os

valores médios são: Cr(VI) = $47,1 \pm 1,5\%$; M = $20,2 \pm 1,2\%$; DP* = $32,2 \pm 1,5\%$ (96). Para irradiações efetuadas no vácuo, a distribuição entre as espécies de ^{51}Cr depende do tipo de cristal. Os materiais policristalinos apresentaram os mesmos resultados acima, enquanto que os monocristais possuem maior quantidade de DP com paralela diminuição de M(94).

Irradiação e armazenagem à temperaturas baixas resultam em rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ muito menor que o obtido de irradiação e armazenagem à temperatura ambiente, embora neste último caso as amostras se mostrem mais sensíveis ao recozimento térmico(89). Nas irradiações à temperatura ambiente, fatores como atmosfera de irradiação, dose do reator, forma cristalina do alvo, pré-aquecimento dos cristais, têm pouca influência sobre o rendimento inicial de $^{51}\text{Cr(VI)}$, mas influenciam acentuadamente as quantidades de M e DP(35,93,97,98).

A auto-ionização devida ao decaimento do ^{42}K , que é produzido junto com o ^{51}Cr na irradiação com nêutrons do cromato de potássio, também pode provocar mudanças na distribuição das espécies radioativas durante a armazenagem do material após a irradiação. Maddock et al.(41) observaram que o aquecimento da amostra irradiada durante o período de decaimento do ^{42}K aumenta a sensibilidade do material ao recozimento térmico. Possivelmente a auto-ionização pode ser responsável pelo fato da armazenagem à temperatura ambiente após irradiação à temperatura ambiente resultar em rendimentos de Cr(VI) maiores que aqueles obtidos da armazenagem por 8 dias à -196°C seguido de mais

* O símbolo DP representa a soma das frações D e P. Em uma série de experiências de recozimento isotérmico em cromato de potássio, encontrou-se que a razão D/P permanece constante a uma dada temperatura, indicando que D+P pode ser considerado como um só parâmetro neste caso(84).

oito dias à temperatura ambiente, após irradiação à temperatura ambiente(89).

Vários outros fatores que afetam os rendimentos iniciais de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e das espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ do cromato de potássio irradiado com nêutrons, assim como o resumo dos resultados das pesquisas sobre a Química dos Átomos Quentes de vários cromatos e dicromatos que apareceram na literatura até 1976, encontram-se tabelados no trabalho de revisão sobre a Química dos Átomos Quentes dos Cromatos Cristalinos escrito por Collins e Collins(96).

II.5. RECOZIMENTO TÉRMICO NO CROMATO DE POTÁSSIO IRRADIADO COM NÊUTRONS

O efeito da temperatura sobre os cristais iônicos irradiados com nêutrons foi observado pela primeira vez no cromato de potássio(30). Observou-se que quando o sólido irradiado era aquecido antes da análise química, havia aumento na fração radioativa que aparece como Cr(VI) (retenção). Desde então, vários estudos foram desenvolvidos para se desvendar a origem do fenômeno. O estudo das reações que ocorrem entre as espécies radioativas em consequência do tratamento térmico tem fornecido elementos para especulações a respeito das espécies existentes no estado sólido que são precursoras daquelas que aparecem por dissolução.

O comportamento do átomo de recuo do cromato de potássio irradiado com nêutrons à temperatura baixa (-78°C), quando submetido a tratamentos térmicos, foi estudado em vários tipos de cristais, em vários ambientes atmosféricos e desde a temperatura de irradiação até temperaturas maiores que 200°C .

Nas figuras II.1 e II.2 apresenta-se as curvas de recozi

mento isócrono de 60 min do cromato de potássio irradiado com nêutrons no ar ou no vácuo a -78°C , em amostras mono ou policristalinas pré-aquecidas ou não, obtidas do trabalho realizado por Andersen e Baptista(93).

Para os monocristais pode-se identificar as seguintes reações:

- 1- Na região abaixo de 20°C ocorre a reação $\text{DP-1} \rightarrow \text{Cr(VI)}$.
- 2- Entre $20 - 60^{\circ}\text{C}$ ocorre uma reação cruzada que converte uma espécie DP-2 a M-2 . Esta espécie é provavelmente diferente daquela que existe no material inicial, M-1 . Nesta região o rendimento de Cr(VI) permanece constante.
- 3- Entre $80 - 100^{\circ}\text{C}$ inicia-se um novo processo, onde M-2 e DP-2 transformam-se em Cr(VI) , que se estende até aproximadamente 180°C . Outra fração M , M-3 , pode ser identificada nesta região para irradiações no ar dos monocristais, mas que aparece como DP-3 para irradiações no vácuo. Esta espécie DP-3 pode ser identificada nos monocristais irradiados no vácuo e recozidos no ar através a reação $\text{DP-3} \rightarrow \text{M-3}$, que não acontece quando o recozimento é efetuado no vácuo.

Existe uma acentuada diferença no comportamento de recozimento térmico de monocristais e policristais de cromato de potássio acima da temperatura ambiente, após irradiação a -78°C ou à temperatura ambiente.

Para as amostras policristalinas irradiadas a -78°C no ar ou no vácuo, Andersen e Baptista encontraram que a reação cruzada $\text{DP-2} \rightarrow \text{M-2}$ ocorre entre $40 - 80^{\circ}\text{C}$ para os policristais irradiados e recozidos no ar, enquanto que para as amostras irradiadas e recozidas no vácuo esta reação ocorre entre $120 - 140^{\circ}\text{C}$ (93). Entretanto Ackerhalt et al.(97) utilizando também cromato de potássio na forma de policristais irradiados a -78°C no ar ou no vácuo, encontraram que a reação cruzada ocor

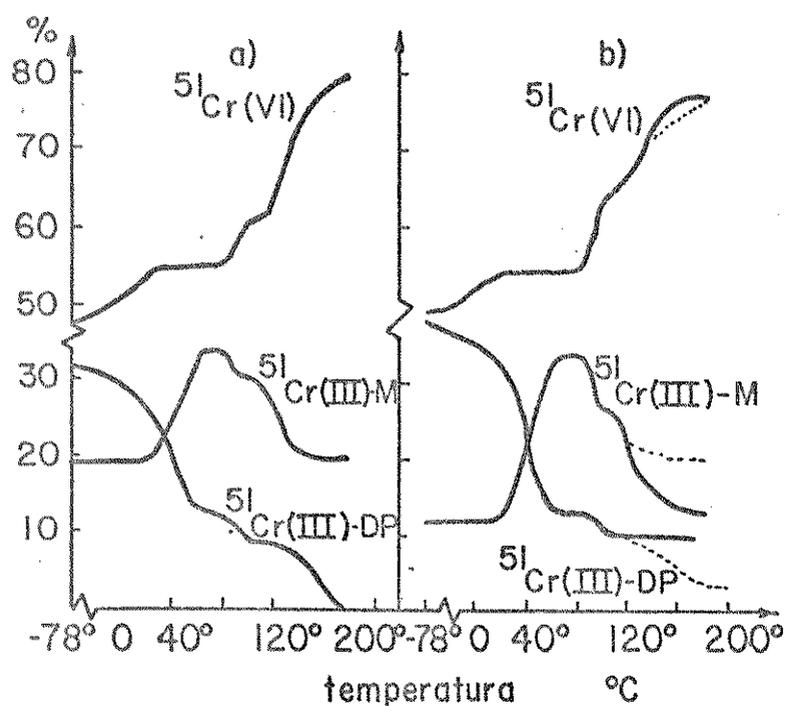


Fig. II.1. Curvas de recozimento térmico isócrono (60 min) de monocristais de K_2CrO_4 pré-aquecidos. a) irradiados e recozidos no ar; b) linha sólida, irradiados e recozidos no vácuo, linha pontilhada irradiados no vácuo e recozidos no ar(93).

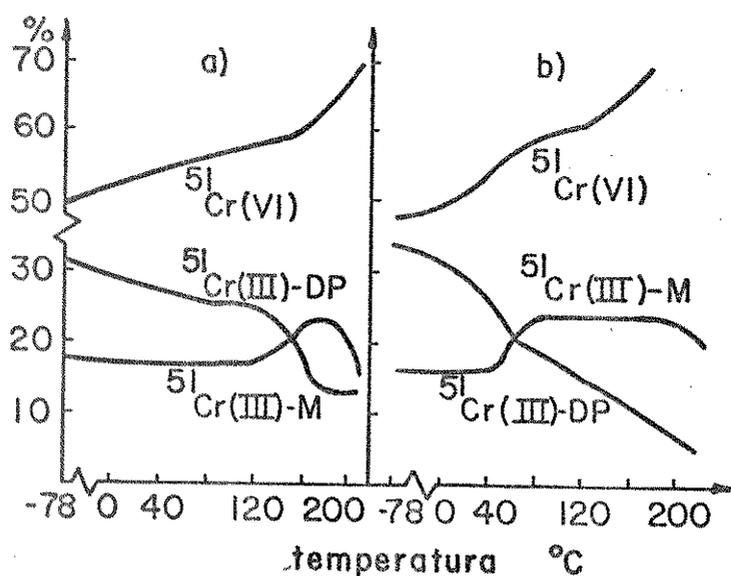


Fig. II.2. Curvas de recozimento térmico isócrono (60 min) de amostras policristalinas de K_2CrO_4 . a) irradiadas e recozidas no vácuo, b) irradiadas e recozidas no ar(93).

re na mesma região de temperatura abaixo de 100°C para amostras irradiadas e recozidas no ar ou no vácuo.

Esta diferença de resultados pode ser atribuída às diferentes preparações dos cristais, pois em outros estudos realizados, encontrou-se que a reação cruzada observada no recozimento térmico isócrono por 60 min situa-se entre $35 - 60^{\circ}\text{C}$ (84,93,97,99).

A inexistência de qualquer efeito do oxigênio sobre a reação cruzada, indica que as espécies que ativam a conversão $\text{DP-2} \rightarrow \text{M-2}$ não são elétrons (que podem ser retidos pelo oxigênio), nem buracos (cuja concentração seria aumentada na presença do oxigênio). Esta reação de conversão está então relacionada com os danos locais criados pelo átomo de recuo (97).

Somente acima de 100°C o comportamento de recozimento térmico varia com a atmosfera, e assim mesmo só com relação às espécies M e DP. Os valores do rendimento de Cr(VI) são idênticos para irradiação e recozimento no ar ou no vácuo durante o recozimento térmico isócrono por 60 min entre -78°C e temperaturas maiores que 200°C .

Amostras recristalizadas após a irradiação apresentaram os mesmos efeitos de oxigênio sobre o recozimento acima de 100°C apresentados por amostras só irradiadas. Esta semelhança de comportamento em cristais diferentes sugere que os defeitos locais resultantes da irradiação não tomam parte nas reações de recozimento térmico acima de 100°C .

Quando o recozimento é realizado no ar, M permanece constante entre $100 - 200^{\circ}\text{C}$ enquanto que para o recozimento realizado no vácuo ocorre o contrário, M diminui e DP permanece constante. Mas apesar disto a velocidade de formação de Cr(VI) é independente da atmosfera. Curvas de recozimento isotérmico no ar mostram que o valor do pseudo-platô alcançado por M é o mes

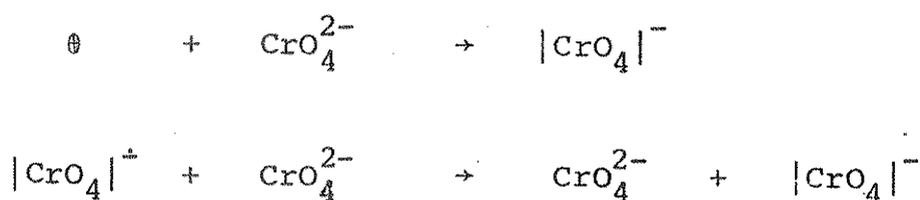
mo em qualquer temperatura entre 100 - 200°C. Isto indica que existe uma população discreta de DP que se converte a M independente da temperatura de recozimento no ar nesta faixa. Quando o recozimento térmico é efetuado no vácuo, o valor do pseudo platô alcançado por M é mais baixo mesmo a temperaturas mais altas, menos DP é convertido a M, sugerindo que as espécies DP que produzem M podem seguir uma rota alternativa na ausência do oxigênio, enquanto que na presença do oxigênio esta rota é inibida. Esta etapa alternativa pode ser a conversão de uma espécie precursora de DP em outra espécie precursora de DP, que pode depois se transformar em Cr(VI).

Em resumo, as espécies existentes e as reações que elas geram no cromato de potássio irradiado com nêutrons, podem ser explicadas pelo seguinte mecanismo(96):

- a) os cristais irradiados à temperaturas baixas contêm as seguintes espécies: Cr(VI), M-1, DP-1, DP-2 e DP-3.
- b) As reações promovidas pela temperatura entre estas espécies são:

Temperatura (°C)	Reação	Velocidade relativa
< -10	<u>M-1</u> → <u>Cr(VI)</u>	Muito rápidas
	<u>DP-1</u> → <u>Cr(VI)</u>	
20	<u>DP-2</u> → <u>M-2</u>	Rápida
100	<u>M-2</u> → <u>Cr(VI)</u>	Moderada
120	<u>DP-3</u> → <u>M-3</u>	Rápida. Ocorre somente no ar.
150	Todas as espécies de ⁵¹ Cr produzem ⁵¹ Cr(VI).	Lentas

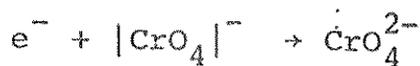
A influência dos defeitos cristalinos nas reações de recozimento térmico do cromato de potássio foi estudada através a introdução de diferentes espécies de defeitos nos cristais antes ou após a irradiação. Cristais dopados com íons Ca^{2+} ou resfriados subitamente de 800°C , apesar de apresentarem rendimentos iniciais de Cr(VI) menores que os dos cristais não tratados, mostraram-se mais sensíveis ao recozimento térmico(45). Cristais dopados com íons haleto apresentaram rendimento inicial de Cr(VI) menores que os dos cristais não dopados mas a 180°C , este valor já se torna maior nos cristais dopados(100). Em cristais dopados com íons fosfato, a retenção inicial mostrou-se maior que a do material não tratado mas o material dopado sofre reações de recozimento térmico mais lentamente(101). Costea et al.(102,103) observaram que a dopagem de cristais de cromato de potássio com íons La^{3+} acelerava o recozimento térmico, enquanto que a dopagem com íons fosfato retardava o mesmo processo em comparação com os cristais não dopados. Eles propuseram um modelo para explicar estas observações onde os íons La^{3+} introduzem três níveis de recepção através a compensação de carga, formando vacâncias catiônicas θ . Estas vacâncias facilitariam a formação de buracos (CrO_4^-) que poderiam migrar através a rede cristalina:



Este processo pode facilitar o recozimento térmico.

Quando o PO_4^{3-} substitui o CrO_4^{2-} , aumenta a concentração de vacâncias aniônicas θ e liberação de elétrons quando o ânion tende a assumir a carga da rede cristalina. Os elétrons

livres poderiam ser retidos pelo CrO_4^{2-} , e durante o tratamento térmico seriam liberados, diminuindo a concentração de buracos (CrO_4^-) e retardando o recozimento.



Este mecanismo baseia-se no mecanismo eletrônico proposto por Collins et al.(44) para o recozimento térmico.

II.6. A QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM OUTROS CROMATOS

Não parece haver uma relação visível entre o rendimento inicial de Cr(VI) e a carga do cátion do cromato. Para irradiações realizadas à temperatura ambiente encontrou-se que os cromatos e dicromatos alcalinos e alcalino-terrosos apresentam alto rendimento inicial de Cr(VI) (50 - 90%) (18,50,60,104), enquanto que no cromato e dicromato de amônio este valor é baixo (18 - 32%) (18,60,105).

Na tabela II.1 apresentamos o valor da retenção de alguns cromatos ativados com nêutrons à temperatura ambiente.

Tab. II.1. Percentagem de rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ em vários cromatos irradiados à temperatura ambiente(18,96).

Composto	% $^{51}\text{Cr(VI)}$	Composto	% $^{51}\text{Cr(VI)}$
Li_2CrO_4	66,0	MgCrO_4	55,6
Na_2CrO_4	73,6	CaCrO_4	74,9
K_2CrO_4	60,8	SrCrO_4	72,3
Rb_2CrO_4	68,5	BaCrO_4	77,2
Cs_2CrO_4	62,8	PbCrO_4	73,5
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	17,5	ZnCrO_4	34,6

Como acontece com o cromato de potássio, as irradiações realizadas à temperaturas baixas resultam em rendimentos iniciais de Cr(VI) consideravelmente menores (60,63,64,91,94,105,106), indicando a ocorrência de processos promovidos pela temperatura e/ou por radiação nas irradiações com nêutrons à temperatura ambiente.

O comportamento de recozimento térmico do átomo de recuo de ^{51}Cr foi estudado no dicromato de potássio(89), cromato de sódio(63,64,106,107), cromato de magnésio(63), cromato de manganês(64), cromato de tálio(64), cromato de amônio(71,105), dicromato de amônio(105) e cromato de lítio(104).

Da mesma maneira que no cromato de potássio, as curvas de recozimento térmico isócrono apresentam várias regiões indicadoras de reações(63,64,89,105,106). Entretanto a maioria destes estudos de recozimento térmico acompanha somente a variação na retenção, ignorando as reações entre as espécies M, D e P que são importantes na elucidação do próprio fenômeno.

Ackerhalt e Harbottle(94) calcularam a distribuição entre as espécies $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, M e DP em vários cromatos e dicromatos irradiados à temperatura do gelo seco. Stamouli(107) investigou a distribuição da atividade de ^{51}Cr entre as espécies Cr(VI), M e DP e o recozimento térmico ou por radiação de sais de cromato e dicromato de sódio anidros ou hidratados, irradiados à temperatura ambiente e à temperatura do nitrogênio líquido. Os sais hidratados apresentaram valor de retenção e razão M/DP mais baixos que os do sal anidro quando irradiados à temperatura baixa. Estes efeitos foram atribuídos a água de cristalização.

As curvas de recozimento térmico isócrono por 60 min do átomo de recuo de ^{51}Cr no cromato de sódio anidro indicam que até aproximadamente 150°C o aumento na retenção é acompanhado pela diminuição na fração M. Acima de 150°C M e DP são conver-

tidos a Cr(VI). No cromato de sódio tetrahidratado a retenção aumenta rapidamente até aproximadamente 60°C com a participação das espécies M e DP. O aquecimento dos cristais acima da temperatura de desidratação, 62,8°C, parece causar uma leve diminuição na retenção atingindo um valor constante até aproximadamente 170°C. Somente a partir de 170°C o recozimento prossegue.

No dicromato de sódio anidro há uma etapa de recozimento entre 0 - 20°C que envolve principalmente a reação M → Cr(VI), seguida por um aumento lento na retenção em que as espécies M e DP são envolvidas. Nas amostras de dicromato de sódio bihidratado o aumento na retenção até aproximadamente 85°C parece ocorrer inteiramente às custas da espécie M. As espécies DP permanecem constantes até a temperatura de desidratação, 84,6°C, e são então convertidas rapidamente a Cr(VI).

A reação cruzada DP → M que ocorre entre 35 - 60°C no recozimento térmico do cromato de potássio ativado com nêutrons à temperatura baixa não foi observada no cromato de sódio anidro.

A distribuição entre as espécies de ⁵¹Cr e o recozimento térmico ou por radiação no cromato e dicromato de amônio irradiados em baixas temperaturas foram também investigados por Stamouli(105). No recozimento térmico isôcromo por 60 min do cromato de amônio observa-se pouca variação na retenção até aproximadamente 50°C, entretanto o rendimento de DP parece aumentar às custas de M nesta região. Esta reação também foi observada no cromato de potássio, mas neste caso não ocorreu a reação inicial M → DP. Acima de 50°C há uma drástica diminuição em DP enquanto que M e Cr(VI) aumentam. Acima de 140°C parece ocorrer uma leve diminuição em M.

No dicromato de amônio não se observa variação na retenção até aproximadamente 100°C mas observa-se a reação M → DP.

Acima desta temperatura a retenção começa a aumentar enquanto DP alcança um platô que se estende até aproximadamente 160°C.

As reações de recozimento térmico dos sais de amônio não foram estudadas em temperaturas maiores que 170°C por causa da decomposição térmica dos sais.

A realização de muitas outras pesquisas iguais a estas, utilizando os sais de cromato irradiados à temperaturas baixas e acompanhando a variação de rendimento inicial de todas as espécies de ^{51}Cr no recozimento térmico do átomo de recuo, virá preencher o vazio de informações sobre a Química dos Átomos Quentes em cromatos de outros cátions além do potássio existente até o momento.

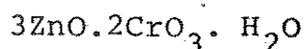
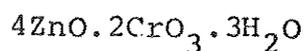
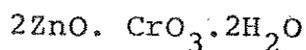
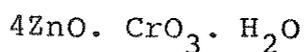
CAPÍTULO III. O CROMATO DE ZINCO

III.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DOS CROMATOS DE ZINCO

O cromato de zinco, $ZnCrO_4$, se apresenta como um pó amarelo formado de microprismas rômbricos. Não existe qualquer referência quanto ao seu ponto de fusão ou ebulição nas obras consultadas(108,109). O cromato de zinco é muito pouco solúvel em água fria, solúvel em ácidos e amônia líquida e insolúvel em acetona(109). Decompõe-se em água quente.

O cromato de zinco $ZnCrO_4$ é muito difícil de ser preparado, devido ao fato que na presença de grande quantidade de água ele é hidrolisado a sais básicos(110). Esta é a razão por que um grande número de sais básicos é mencionado na literatura.

Gröger(111) revelou a existência dos seguintes cromatos básicos:



III.2. APLICAÇÕES INDUSTRIAIS DOS CROMATOS DE ZINCO(112)

O cromato de zinco começou a ser produzido industrialmente no início do século dezenove para ser empregado como pigmento de baixo custo. Atualmente os pigmentos de cromato de zinco são produzidos em duas classes gerais: o zinco amarelo, que é um complexo hidratado de cromato de potássio e zinco, e o cromato de zinco básico.

Embora exista ainda hoje um mercado para o corante cromato de zinco, principalmente na indústria de plásticos, a maio-

ria do zinco amarelo vendido e todo o cromato de zinco básico é usado como cobertura inibidora de corrosão em metais ferrosos e não ferrosos.

A corrosão dos metais é causada pelas condições atmosféricas e requer a presença de umidade e oxigênio. O grau de corrosão pode ser alto em uma atmosfera úmida e quase não existe em áreas desérticas. Os resultados benéficos do cromato de zinco no combate à corrosão são atribuídos à sua pouca solubilidade em água. A umidade que se difunde através a cobertura de tinta extrai CrO_3 do cromato de zinco e os íons cromato produzidos oxidam íons ferrosos (despreendidos do metal) produzindo um filme protetor de óxido férrico hidratado.

III.3. A QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM CROMATO DE ZINCO - REVISÃO DA LITERATURA

Apareceram somente dois trabalhos na literatura especializada tratando da Química dos Átomos Quentes no cromato de zinco.

Em 1954, Harbottle(18) calculou o valor da retenção do composto irradiado com nêutrons térmicos à temperatura ambiente, utilizando o método de precipitação como cromato de chumbo. Após dissolução da amostra em solução aquosa a $\text{pH} = 2$ contendo íons Cr(III) como carregador, foram retiradas duas alíquotas. Na primeira alíquota o Cr(VI) foi precipitado como cromato de chumbo com solução de nitrato de chumbo em excesso. O precipitado foi filtrado, dissolvido em HNO_3 concentrado e a atividade medida representou o $^{51}\text{Cr(VI)}$. O filtrado foi recolhido e a atividade medida representou o $^{51}\text{Cr(III)}$.

Na segunda alíquota o cromo foi oxidado e precipitado do

modo anterior. A atividade medida representou o cromo total.

A retenção foi calculada relacionando-se a atividade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com a atividade de ^{51}Cr total e o resultado multiplicado por cem. O valor encontrado foi de $34,6 \pm 1,0\%$.

Em 1972, Ackerhalt e Harbottle(94) empregaram uma variação do método de separação por troca catiônica desenvolvido por Collins et al.(86) e calcularam o valor do rendimento inicial das frações Cr(VI), M e DP do cromato de zinco irradiado com nêutrons térmicos ou nêutrons rápidos. Nos dois casos, as amostras foram irradiadas à temperatura do gelo seco (-78°C) e mantidas à temperatura do nitrogênio líquido (-196°C) após as irradiações.

Para a separação das espécies, eles utilizaram coluna de resina catiônica com 1 cm de altura. Os valores do rendimento inicial das espécies de ^{51}Cr para a reação (n, γ) foram: Cr(VI) = $31,0 \pm 0,15\%$, M = $57,6 \pm 0,10\%$ e DP = $11,5 \pm 0,05\%$.

Entretanto este trabalho não se refere à separação do $^{65}\text{Zn(II)}$ (meia-vida de 244 dias) que é produzido junto com o ^{51}Cr na reação nuclear e que, com o método empregado por Ackerhalt e Harbottle, é eluído junto com a fração M, com HClO_4 4M, como nós verificamos experimentalmente.

Devido ao Efeito Compton do raio- γ de energia 1,115 MeV proveniente do decaimento do ^{65}Zn , há uma considerável contribuição do ^{65}Zn nas contagens do raio- γ de 0,320 MeV do ^{51}Cr , o que resulta em uma contagem aumentada para o tubo que contém a fração M.

O baixo valor da retenção do cromato de zinco, quando comparado com outros cromatos, é um fator positivo para a sua utilização como composto alvo para a produção de $^{51}\text{Cr(III)}$ de alta atividade específica (relação entre a atividade e a massa

do rádio-nuclídeo) que é utilizado em medicina nuclear e em estudos com radiotraçadores, principalmente em hidrologia(113).

III.4. CARACTERÍSTICAS NUCLEARES DO ZINCO E DO CROMO

As reações nucleares provocadas por nêutrons térmicos no cromato de zinco são: $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$, $^{54}\text{Cr}(n,\gamma)^{55}\text{Cr}$, $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$, $^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69\text{m}}\text{Zn}$, $^{70}\text{Zn}(n,\gamma)^{71\text{m}}\text{Zn}$ e $^{70}\text{Zn}(n,\gamma)^{71}\text{Zn}$ (114,115).

O ^{55}Cr decai quase exclusivamente por emissão de partícula β^- e sua meia-vida é de 3,49 min(116). O $^{69\text{m}}\text{Zn}$ decai por transição isomérica com pouca conversão interna para o ^{69}Zn com meia-vida de 13,9 horas(114) e o ^{69}Zn decai por emissão de partícula β^- para o estado fundamental do ^{69}Ga com meia-vida de 56 min(115). O $^{71\text{m}}\text{Zn}$ decai por radiação β^- para estados excitados do ^{71}Ga com meia-vida de 4 horas e o ^{71}Zn decai por radiação β^- para ^{71}Ga com meia-vida de 2,4 min(115). Todos estes radionuclídeos têm meias-vidas suficientemente curtas para sofrerem decaimento antes de nossas análises químicas.

Então, as reações nucleares de maior interesse para este trabalho, devido ao maior tempo de vida dos produtos da reação são: $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$ e $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$. As seções de choque para captura de nêutrons do ^{51}Cr e ^{65}Zn são respectivamente 15,9 e 48,9 barns e as abundâncias naturais 4,35 e 48,9%(115).

O ^{51}Cr possui meia-vida de 27,7 dias e decai por captura eletrônica para ^{51}V com 90% das desintegrações ocorrendo por emissão de raios-X de captura de elétrons da camada K e 10% das desintegrações com emissão de raios- γ de 0,320 MeV(115) (veja Fig. III.1).

O ^{65}Zn possui meia-vida de 244 dias e decai para o estado fundamental do ^{65}Cu por captura eletrônica, emissão de pós

tron e captura eletrônica seguida pela emissão de um raio- γ de 1,115 MeV(115) (veja Fig. III.2).

ENERGIA DO ESTADO
EXCITADO (MeV)

MEIA VIDA DO
ESTADO EXCITADO

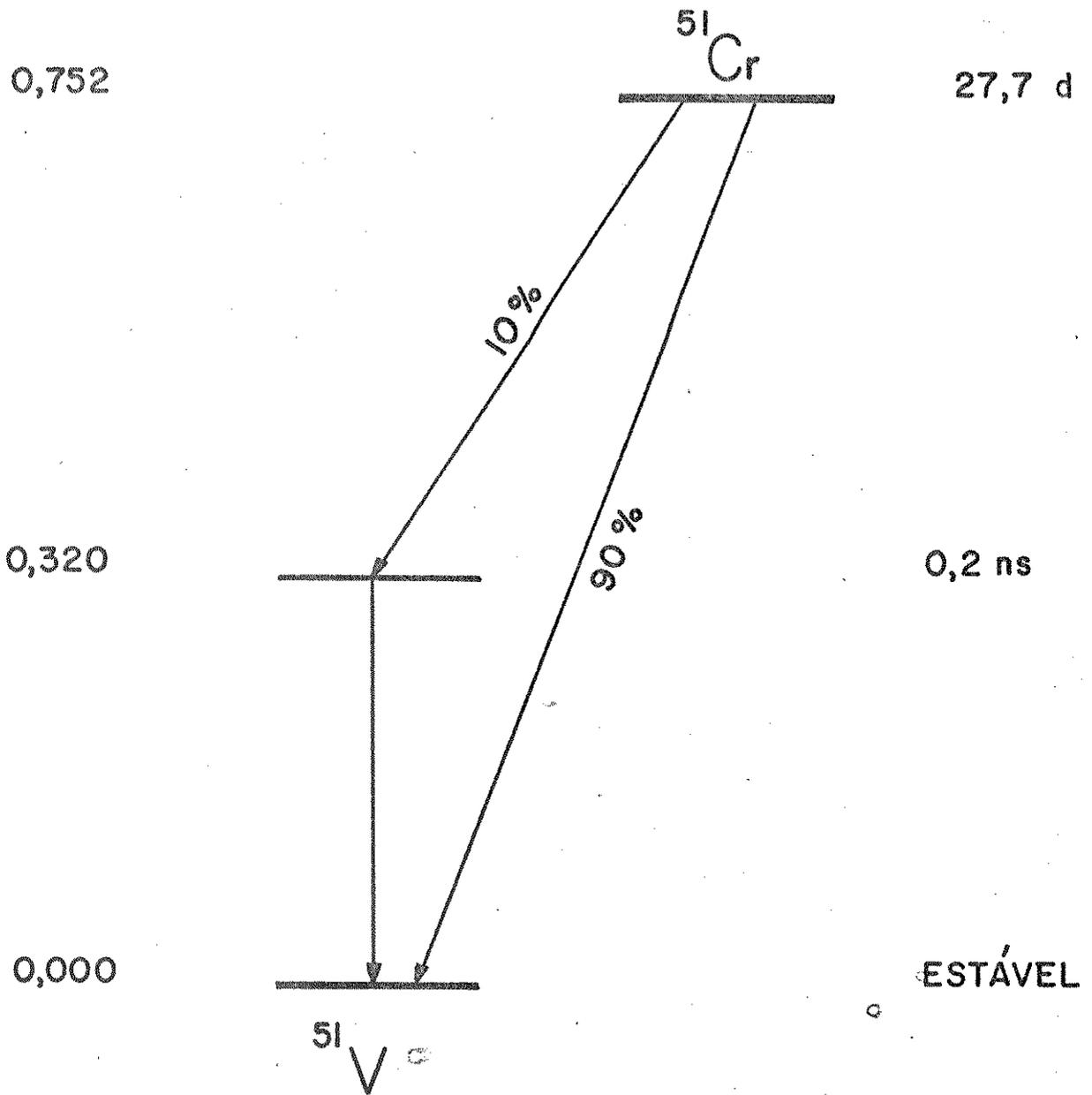


Fig.III.1 Esquema de Decaimento do ^{51}Cr

ENERGIA DO ESTADO
EXCITADO (MeV)

MEIA VIDA DO
ESTADO EXCITADO

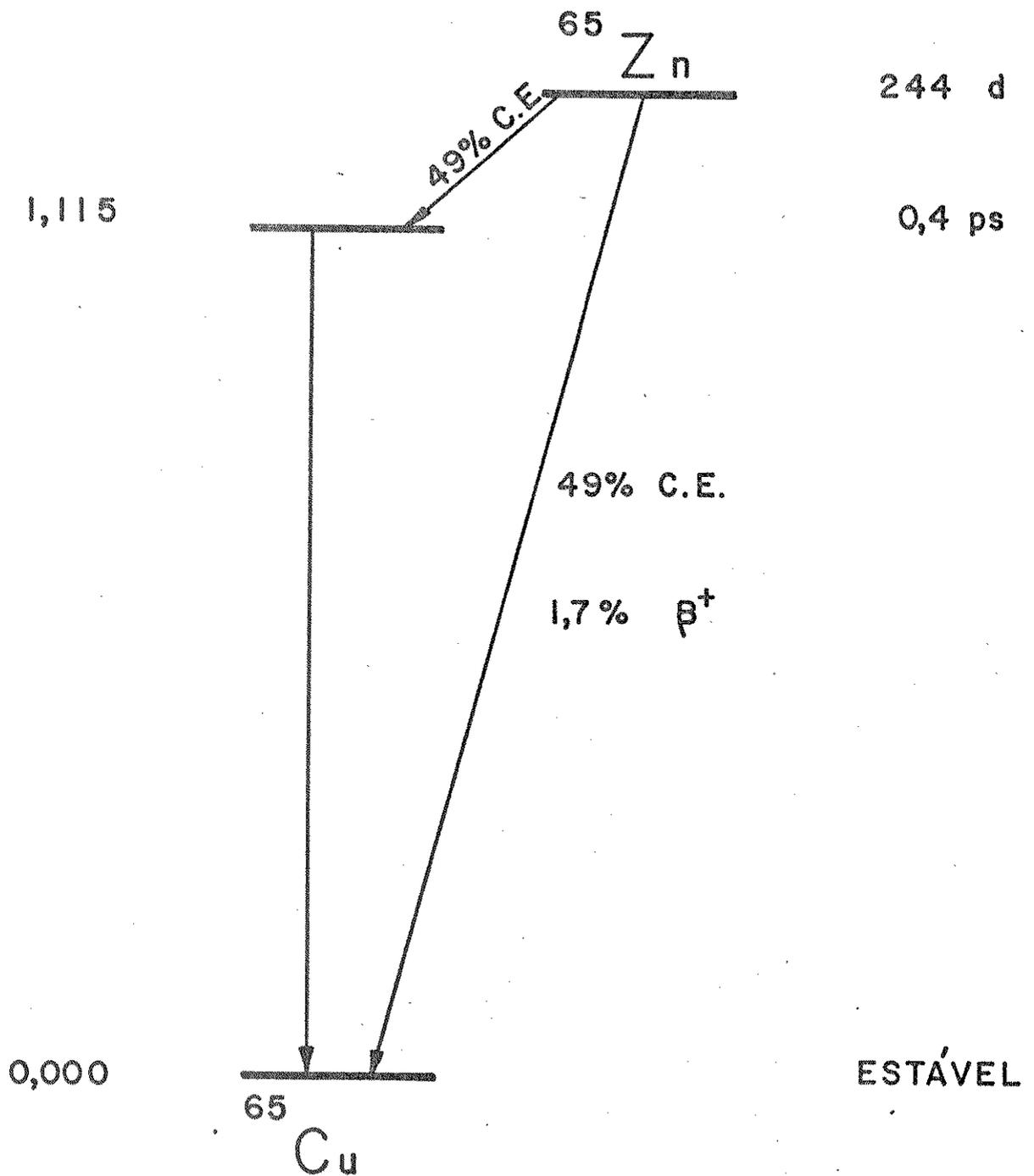


FIG. III 2. Esquema de Decaimento do ^{65}Zn .

CAPÍTULO IV. OBJETIVOS DO TRABALHO

IV. OBJETIVOS

Com o objetivo geral de investigar a Química dos Átomos Quentes em cromato de zinco, em vista da possível aplicação deste composto como alvo na produção de ^{51}Cr de alta atividade específica, as seguintes metas específicas foram atingidas:

1. Desenvolvimento de um procedimento analítico que permite a separação das espécies marcadas com ^{51}Cr (Cr(VI), M, D e P) e o isótopo contaminante, ^{65}Zn .
2. Estabelecimento dos valores do rendimento inicial das várias espécies de ^{51}Cr (Cr(VI), M, D e P) do cromato de zinco irradiado com nêutrons à temperatura ambiente.
3. Estudo do comportamento do átomo de recuo de ^{51}Cr no cromato de zinco irradiado com nêutrons, quando submetido a tratamento térmico após a irradiação, pela observação das reações que ocorrem entre as espécies de ^{51}Cr no processo de recozimento térmico.

CAPÍTULO V. EXPERIMENTAL E RESULTADOS

V.1. REAGENTES

1. Cromato de Zinco (Fisher Chemical Company). Utilizamos sem purificação.
2. Solução de HClO_4 0,3 M para dissolução da amostra. Preparamos por diluição do HClO_4 70% da Carlo Erba.
3. Eluentes usados na separação cromatográfica (HClO_4 0,05 M; 1 M; 1,5 M; 2 M; 4 M e HCl 5 M). Preparamos por diluição dos ácidos concentrados da Carlo Erba.
4. Solução contendo íon Cr(III) para ser carregador. Preparamos por ebulição da solução de $\text{Cr(ClO}_4)_3$ 0,1 M em $\text{pH} = 5-6$ por 30 minutos.
5. Resina catiônica Bio Rad AG50W-X8, 100-200 mesh na forma H^+ . Preparamos da seguinte maneira antes da utilização:

Aquecemos aproximadamente 200 g da resina em 300 ml de solução de KOH 2N a 70°C com agitação, acrescentamos 5 ml de H_2O_2 30% e mantivemos o aquecimento por mais 30 min. Deixamos o sistema retornar à temperatura ambiente naturalmente e retiramos o excesso de líquido após decantação. Lavamos com solução quente de KOH 2N até eliminação do excesso de peróxido e a seguir com água destilada até atingirmos $\text{pH} = 6$. Substituímos a água por HClO_4 0,1 M e deixamos agitar por 15 min, depois trocamos esta solução por outra de HClO_4 4 M e mantivemos a agitação por mais uma hora para converter a resina na forma H^+ . Lavamos a resina com água destilada até atingirmos pH entre 3-4. Guardamos então a resina em HClO_4 0,05 M no refrigerador.

O objetivo deste pré-tratamento da resina com peróxido básico, é evitar a redução do Cr(VI) ou oxidação do Cr(III) da amostra durante a separação, devido as impurezas presentes na resina.

V.2. COMPOSIÇÃO DO CROMATO DE ZINCO

A estrutura química do cromato de zinco utilizado foi verificada através uma análise de difração de raios-X. O difratograma mostrou-nos que trata-se de um cromato básico de zinco de fórmula $2\text{ZnO} \cdot \text{CrO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$.

V.3. ATIVACÃO

O cromato de zinco, colocado em tubos de polietileno, foi irradiado com nêutrons térmicos na mesa giratória do reator de pesquisa do Instituto de Pesquisas Radioativas (I.P.R.)-Belo Horizonte.

As características operacionais do reator são:

fluxo médio de nêutrons térmicos = $6,6 \times 10^{11}$ nêutrons/cm²s

fluxo médio de nêutrons rápidos = 10^9 nêutrons/cm²s

fluxo médio de raios- γ = 1,6 Mrad/h

temperatura da água de refrigeração = 38°C

O nível de atividade, At, esperado para cada radionuclídeo produzido por reações de nêutrons térmicos em cromato de zinco pode ser calculado pela seguinte equação:

$$\text{At(mCi)} = n \cdot \text{Ab} \cdot A \cdot \sigma \cdot \lambda t \cdot \phi \cdot \frac{1}{\text{dps}}$$

onde:

n = número de equivalentes do alvo

Ab = abundância isotópica do núcleo alvo

A = número de Avogadro

σ = seção de choque do núcleo alvo

λ = fator de decaimento

t = tempo de decaimento

ϕ = fluxo de nêutrons

dps = número de desintegrações por segundo, por mCi.

Em todas as experiências descritas por este trabalho, o cromato de zinco utilizado foi irradiado durante 1 hora e sua atividade após as irradiações era de $4,34 \times 10^{-2}$ mCi/g em ^{51}Cr e $2,71 \times 10^{-3}$ mCi/g em ^{65}Zn .

V.4. MEDIDAS DE ATIVIDADE

Medimos os raios- γ de 0,320 e 1,115 MeV do ^{51}Cr e ^{65}Zn respectivamente fazendo uso de um detetor de raios- γ de poço de NaI(Tl), acoplado a um analisador monocanal Philips modelo PW 4631 ou a um contador automático de radiação- γ Philips modelo PW 4520.

Para a escolha das condições de medida das espécies radioativas nos aparelhos de contagem, determinamos os espectros de energia do composto radioativo nos dois aparelhos (Figs. V.1, V.2, V.3, V.4 e V.5) e baseados neles, escolhemos os parâmetros de medidas apresentados nas tabelas V.1 e V.2.

Tab. V.1. Parâmetros de medida do ^{65}Zn e ^{51}Cr no contador de poço PW 4631.

Parâmetros do Aparelho	^{65}Zn	^{51}Cr
Atenuação	2 ^{3,5}	2 ^{2,0}
Nível Inferior	7,0	5,5
Nível Superior	8,5	7,5

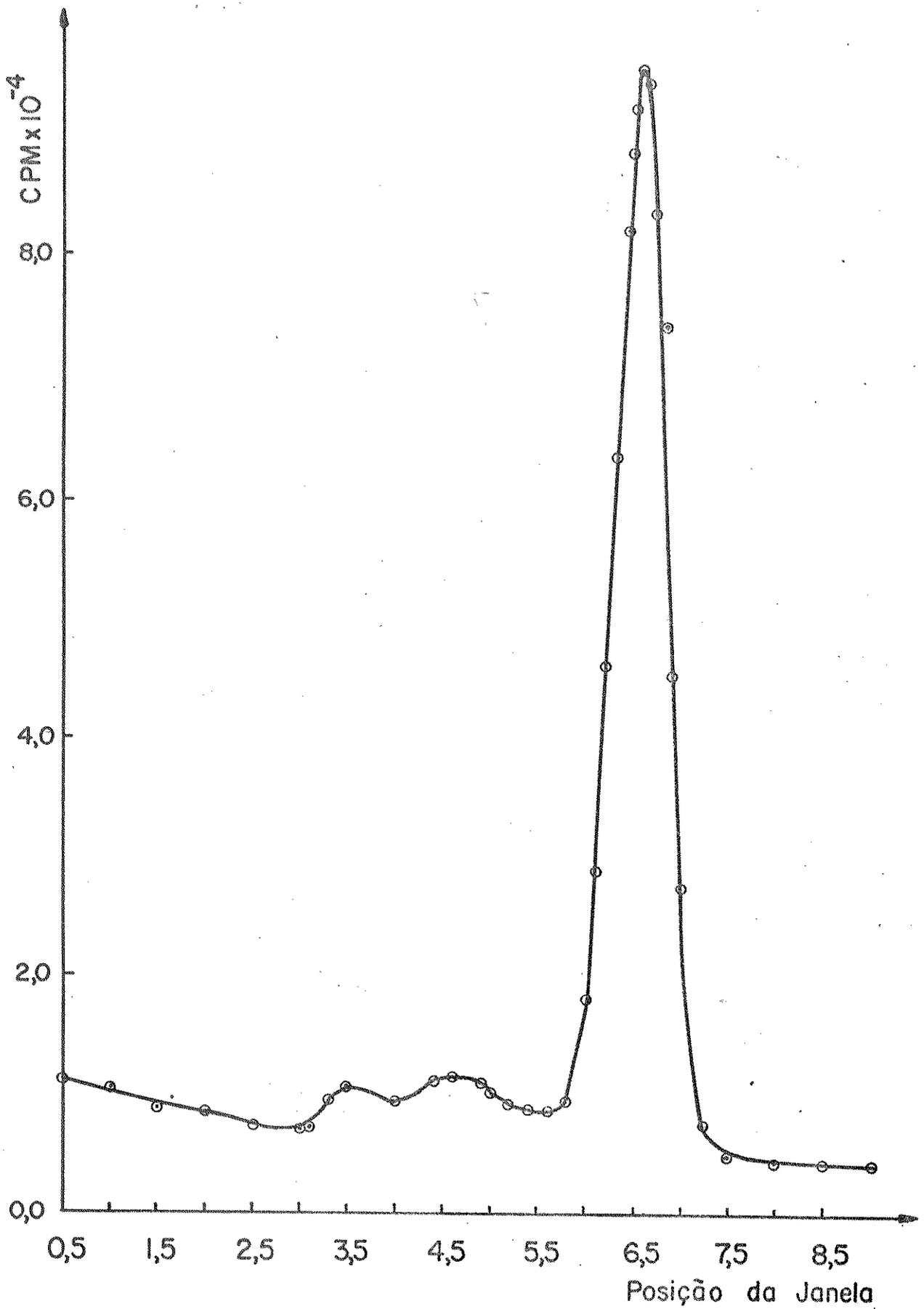


FIG. V.1 ESPECTRO DE ENERGIA DO ⁵¹Cr OBTIDO NO CONTADOR DE POÇO (ATENUAÇÃO = 2^{2,0})

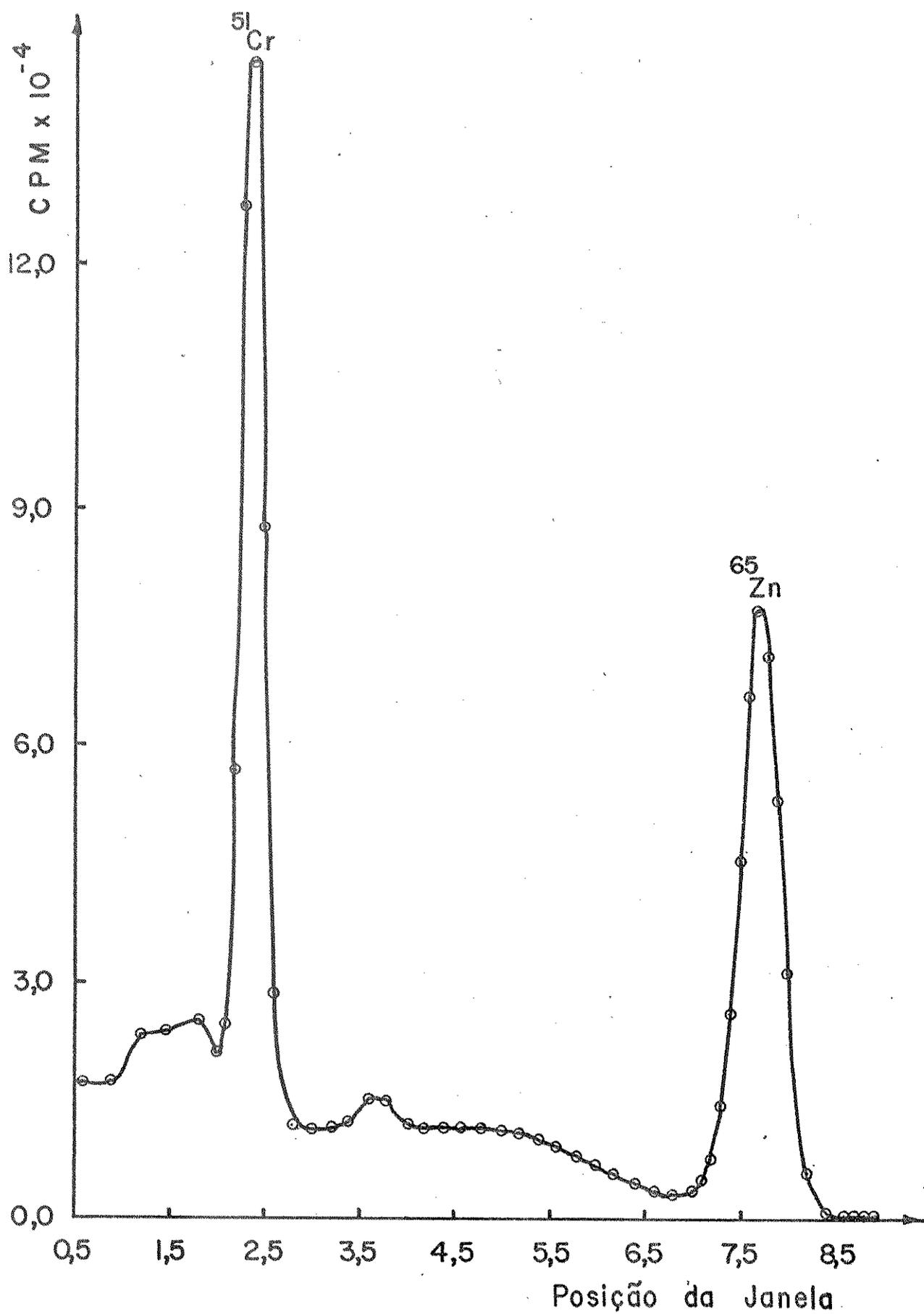


Fig. V.2 - ESPECTRO DE ENERGIA DO ^{51}Cr e ^{65}Zn OBTIDO DO CONTADOR DE POÇO (ATENUAÇÃO = $2^{3,5}$)

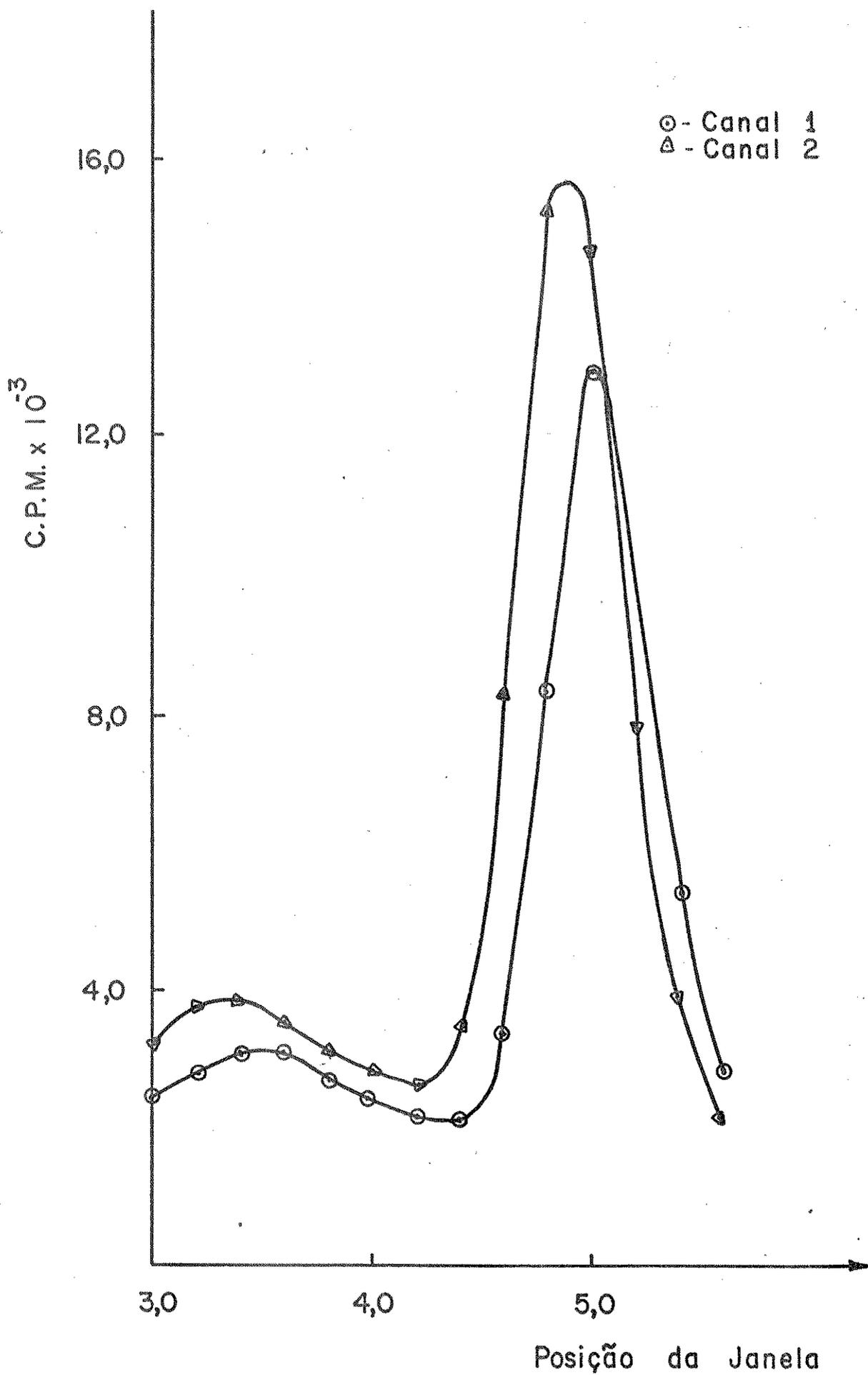


Fig. V.3 - ESPECTRO DE ENERGIA DO ^{51}Cr OBTIDO DO CONTADOR AUTOMATICO GAMA (ATENUAÇÃO = $2^{5,0}$)

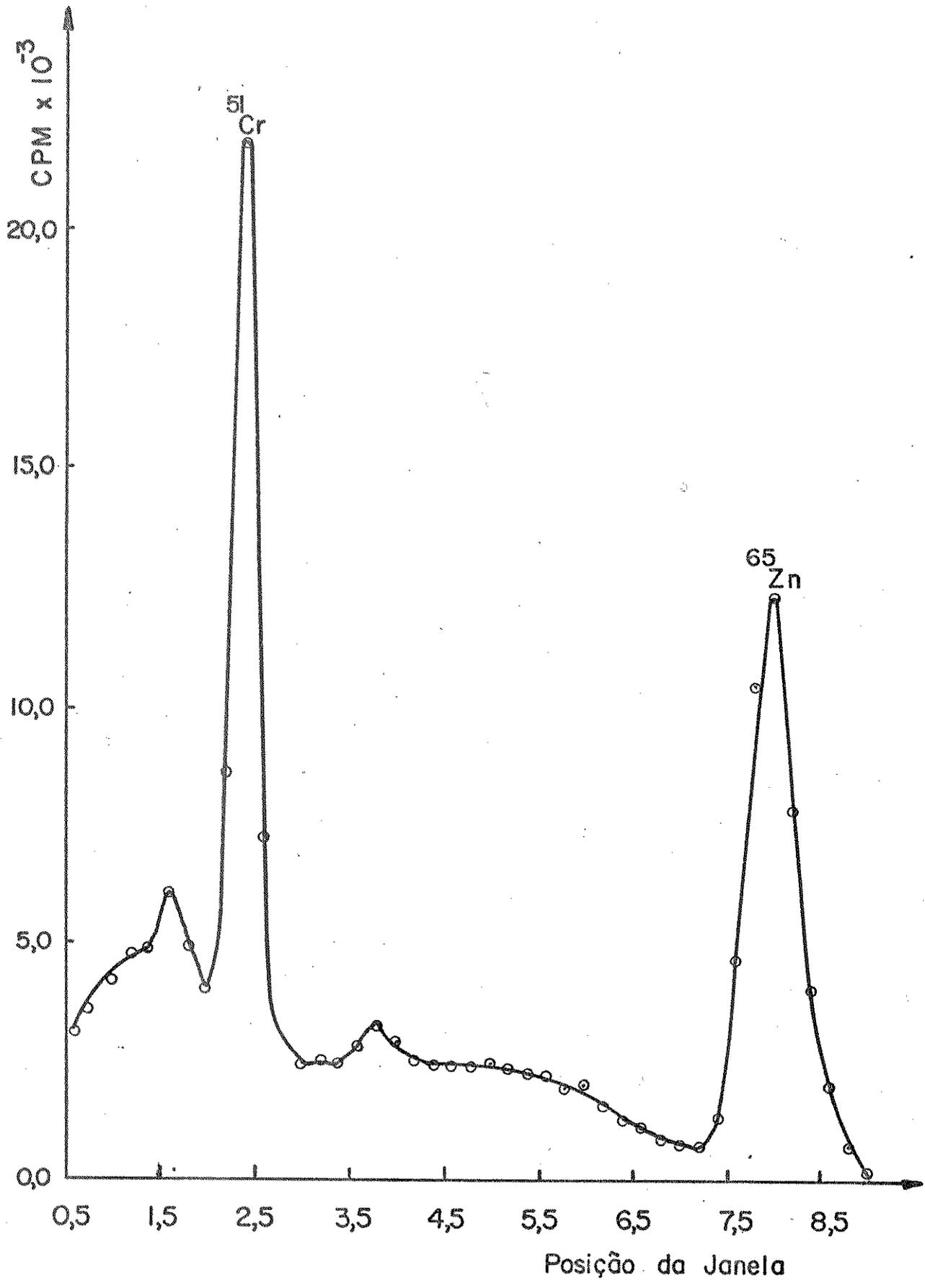


FIG. V.4 ESPECTRO DE ENERGIA DO ⁵¹Cr e ⁶⁵Zn OBTIDO DO CONTADOR AUTOMÁTICO GAMA (ATENUAÇÃO 2^{6,0} CANAL-1)

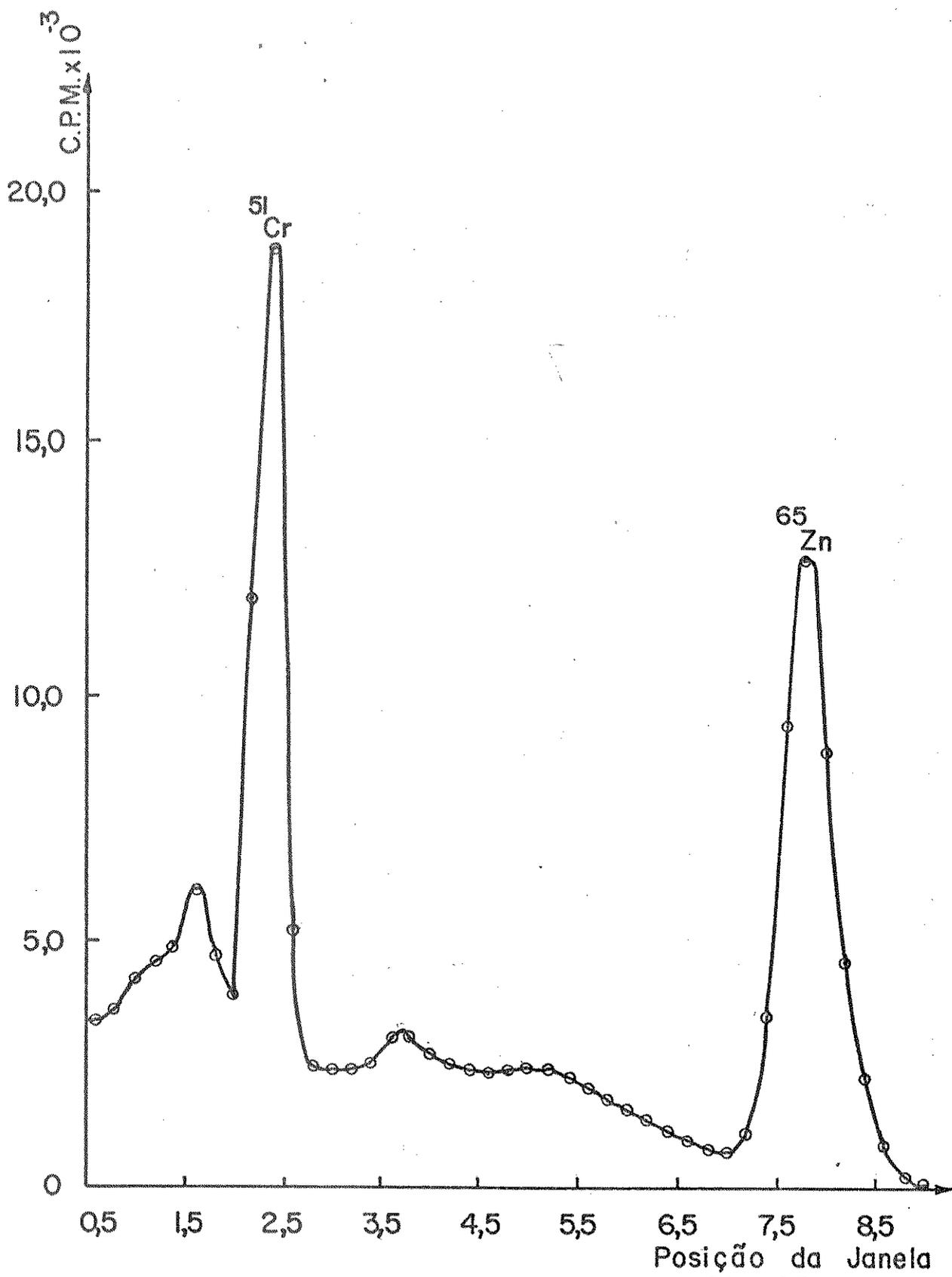


Fig. V.5. ESPECTRO DE ENERGIA DO ⁵¹Cr e ⁶⁵Zn
 OBTIDO DO CONTADOR AUTOMÁTICO GAMA
 (ATENUAÇÃO=2^{6,0}; CANAL-2)

Tab. V.2. Parâmetros de medida do ^{65}Zn e ^{51}Cr no Contador Automático PW 4520.

Parâmetros do Aparelho	CANAL 1		CANAL 2	
	^{65}Zn	^{51}Cr	^{65}Zn	^{51}Cr
Atenuação	2 ^{6,0}	2 ^{5,0}	2 ^{6,0}	2 ^{5,0}
Nível Inferior	7,2	4,2	7,0	4,0
Janela	1,0	0,8	1,0	0,8

V.5. DISSOLUÇÃO DA AMOSTRA

Como o cromato de zinco é pouco solúvel em água(109), decidimos utilizar solução diluída de HClO_4 para sua dissolução. Nas primeiras experiências de laboratório, realizamos testes de solubilidade no cromato de zinco com soluções de HClO_4 em várias concentrações, para decidirmos sobre a concentração e volume mínimos de solução necessários para dissolver uma determinada quantidade de amostra. Tomamos cerca de 10 mg da amostra e testamos sua solubilidade em 1 ml de HClO_4 0,05; 0,1; 0,2; 0,3 M; etc. Verificamos que só havia dissolução em concentrações maiores ou igual a 0,3 M. Em outras experiências tomávamos 10 mg da amostra e acrescentávamos porções de 0,5 ml de solução ácida para sabermos o volume de solução necessário para dissolvê-la. Por exemplo, com HClO_4 0,1 M foram necessários 3,5 ml.

A quantidade de amostra utilizada na análise química de sólidos irradiados geralmente é determinada pelo nível de atividade que possam fornecer. Na maioria dos estudos de átomos quentes, por métodos químicos, utiliza-se 5-100 mg do sólido irradiado(47,52,62,85,87,93,98).

Dos testes de solubilidade realizados, determinamos que para dissolver aproximadamente 60 mg de cromato de zinco (quantidade sugerida por nosso método por fornecer um bom nível de atividade) devemos utilizar 4 ml de HClO_4 0,3 M.

Na etapa seguinte verificamos se a utilização de solução ácida como meio de dissolução não iria provocar alterações na distribuição das espécies radioativas dos cristais dissolvidos. Para este fim utilizamos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ irradiado com nêutrons, que é facilmente dissolvido em água destilada ou em solução de HClO_4 0,05 M nas experiências de separação de suas espécies químicas por meio de cromatografia por troca catiônica. Os valores percentuais do rendimento das espécies de ^{51}Cr deste composto são bem definidos.

Fizemos uma experiência na qual dissolvemos 30 mg de cromato de amônio irradiado com nêutrons em 1 ml de HClO_4 0,3 M e elevamos o volume a 7 ml com HClO_4 0,05 M. Em outra experiência, dissolvemos a mesma quantidade de material em 7 ml de HClO_4 0,05 M. Após a separação cromatográfica em coluna de troca catiônica, verificamos que os resultados fornecidos pelos dois procedimentos de dissolução não apresentaram diferenças significativas, indicando que os diferentes valores de acidez na solução de dissolução não modifica os valores das espécies químicas encontradas. Isto pode ser visto na tabela V.3.

Tab. V.3. Rendimento Percentual de ^{51}Cr no cromato de amônio irradiado com nêutrons e dissolvido em HClO_4 0,05 M ou 0,3 M.

Espécie de ^{51}Cr	HClO_4 0,05 M	HClO_4 0,3 M
Cr(VI)	17,4	18,2
M	32,3	33,2
DP	45,1	44,4

V.6. PREPARAÇÃO DA COLUNA

Para a separação cromatográfica, utilizamos colunas de vidro de 4 mm de diâmetro interno. Colocamos a resina catiônica pré-tratada e em HClO_4 0,05 M na coluna, com auxílio de uma pipeta Pasteur, até altura de 40 mm. Lavamos a resina com 5-10 ml de HClO_4 0,05 M e a seguir fazemos passar 3-4 ml de solução saturada de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e novamente HClO_4 0,05 M, até total eliminação do Cr(VI) proveniente da solução de dicromato, isto é, até que não mais se observe coloração amarela na solução eluída da coluna. O objetivo deste pré-tratamento com solução de dicromato é assegurar a não ocorrência de reações de redução entre o Cr(VI) da amostra e a resina, devido a impurezas recentemente formadas na resina.

Durante este procedimento o íon K^+ é retido na resina, provocando dificuldades na eluição da amostra, devido a formação de um precipitado branco de KClO_4 , quando fazemos passar eluentes como HClO_4 1 M. Para remover o íon K^+ , passamos 4 ml de algumas soluções de HClO_4 em ordem decrescente de concentração(117) até se chegar ao HClO_4 0,05 M. Com este último lavamos a resina até que todo precipitado tenha sido arrastado da extremidade inferior da coluna.

V.7. DESENVOLVIMENTO DO MÉTODO ANALÍTICO

Na determinação do método analítico para a separação das espécies radioativas formadas em consequência da reação nuclear e após dissolução em solução aquosa, utilizamos como base o método de separação por troca catiônica desenvolvido por Collins et al.(86). Este método foi originalmente utilizado na separação das espécies $^{51}\text{Cr(VI)}$, M, D e P da solução aquosa de croma

to de potássio irradiado com nêutrons. O valor obtido para o rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ é concordante com aquele encontrado quando se utiliza o procedimento da precipitação como cromato de chumbo, que é o método mais empregado na determinação da retenção em cromatos irradiados com nêutrons (59). Para uma mesma amostra de cromato de potássio irradiado com nêutrons encontrou-se o valor de $65,7 \pm 0,2\%$ de $^{51}\text{Cr(VI)}$ pelo procedimento da precipitação como cromato de chumbo e $65,8 \pm 0,3\%$ pelo procedimento de separação por troca catiônica.

A coluna é empacotada com a resina pré-tratada até altura de 40 mm, depois é tratada como descrito anteriormente para eliminar possíveis impurezas.

A separação das várias espécies de ^{51}Cr do cromato de potássio irradiado com nêutrons, depois da dissolução, é conseguida utilizando-se os volumes de eluentes e na ordem de eluição apresentados na tabela V.4.

Tab. V.4. Sequência de eluição e volume de eluentes empregados no método básico de separação (86).

Espécie de ^{51}Cr	Eluente	Volume (ml)
Cr(VI)	HClO_4 0,05M	8
M	HClO_4 4M	16
D	HCl 5M	8
P	HCl 5M	8

Após a eluição do Cr(III)-D deixa-se a coluna em repouso por uma noite e somente no dia seguinte é recolhida a fração P.

A este método básico de separação tivemos que efetuar algumas modificações para sua utilização na separação das espécies do cromato de zinco ativado com nêutrons.

Verificamos a necessidade de se incluir mais uma etapa de eluição entre a separação do Cr(VI) e M, para o isolamento da espécie $^{65}\text{Zn(II)}$ pois, com a utilização do método básico de separação, verificamos que ela é arrastada junto com a fração monômera de ^{51}Cr na eluição com HClO_4 4M, o que pode afetar a medida da atividade de ^{51}Cr .

Fizemos vários testes visando a escolha do eluente mais adequado para esta separação utilizando aproximadamente 8 ml de HClO_4 nas concentrações 1; 1,5 e 2 M. Nestes testes usamos 30 mg de amostra dissolvida em 3 ml de HClO_4 0,3 M. Após dissolução colocamos 2-3 gotas de solução de Cr(III)-carregador e completamos o volume a 7 ml com água destilada. Retiramos duas alíquotas de 2 ml cada para a separação em um par de colunas já preparadas. Recolhemos as frações em tubos de contagem e depois da equalização do volume em cada tubo medimos a atividade dos tubos na região do pico de energia do ^{51}Cr e ^{65}Zn .

Analizamos a eficiência de um determinado eluente em separar as espécies M e Zn(II) levando em conta os seguintes itens:

- a) Toda atividade só deveria aparecer no tubo em que foi coletado o eluente intermediário quando fazíamos as contagens na região do pico de energia do ^{65}Zn .
- b) O espectro de energia do tubo em que foi coletado o eluente intermediário, construído na região do pico de energia do ^{51}Cr , não deveria apresentar qualquer pico de energia.
- c) O espectro de energia do tubo em que foi coletada a fração M, construído na região do pico de energia do ^{65}Zn , não deveria apresentar qualquer pico.

Calculamos a atividade percentual em cada tubo dividindo as contagens corrigidas do tubo (contagens por minuto do tubo menos contagens por minuto do ruído de fundo do aparelho), pela somatória das contagens de todos os tubos coletados, inclusive o tubo que contém a resina, e o resultado multiplicado por cem.

Na tabela V.5 apresentamos as atividades percentuais de $^{65}\text{Zn(II)}$ separado com 8 ml de cada um dos três eluentes testados e medidas na região do pico de energia do ^{65}Zn e ^{51}Cr .

Tab. V.5. Percentagem de atividade de ^{65}Zn separada pelo eluente intermediário, medida na região de ^{65}Zn e ^{51}Cr .

Eluente	% Atividade medida na faixa do:	
	^{65}Zn	^{51}Cr
HClO_4 1 M	29,9	12,43
HClO_4 1,5 M	74,8	34,2
HClO_4 2 M	94,2	44,3

Como podemos ver pelos resultados da tabela V.5, 8 ml de HClO_4 2 M separa quase todo o $^{65}\text{Zn(II)}$, mas observamos que a resolução desta separação não era muito eficiente e algum M era arrastado para o tubo que continha Zn(II). Resolvemos então testar o uso de um maior volume de HClO_4 1,5 M para a separação. Fizemos a determinação do volume necessário a partir dos radiocromatogramas apresentados nas figuras V.6 e V.7.

Para a construção destes radiocromatogramas utilizamos um

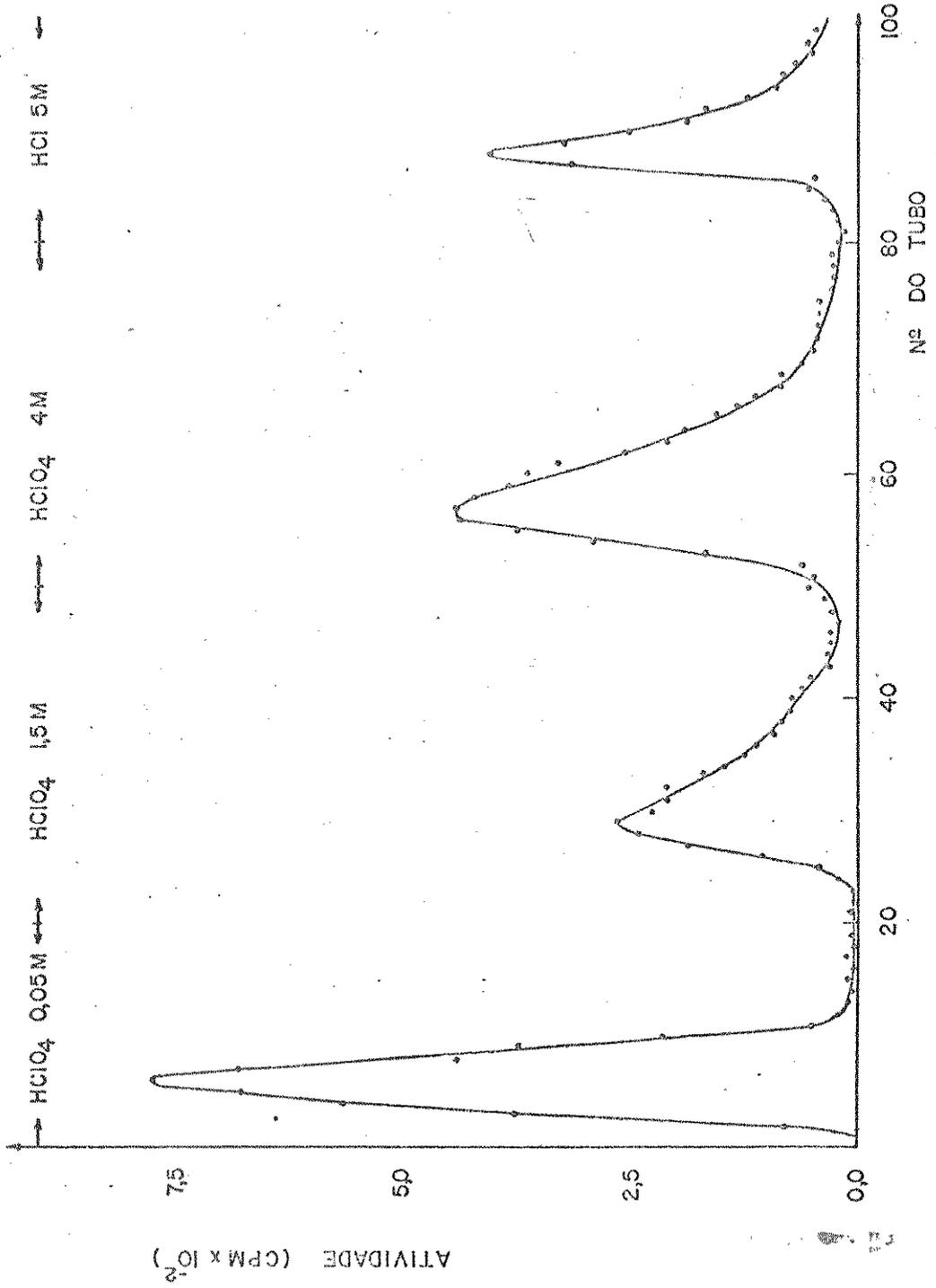


Fig. V. 6. RADIOCROMATOGRAMA MEDIDO NA REGIÃO DO ⁵¹Cr

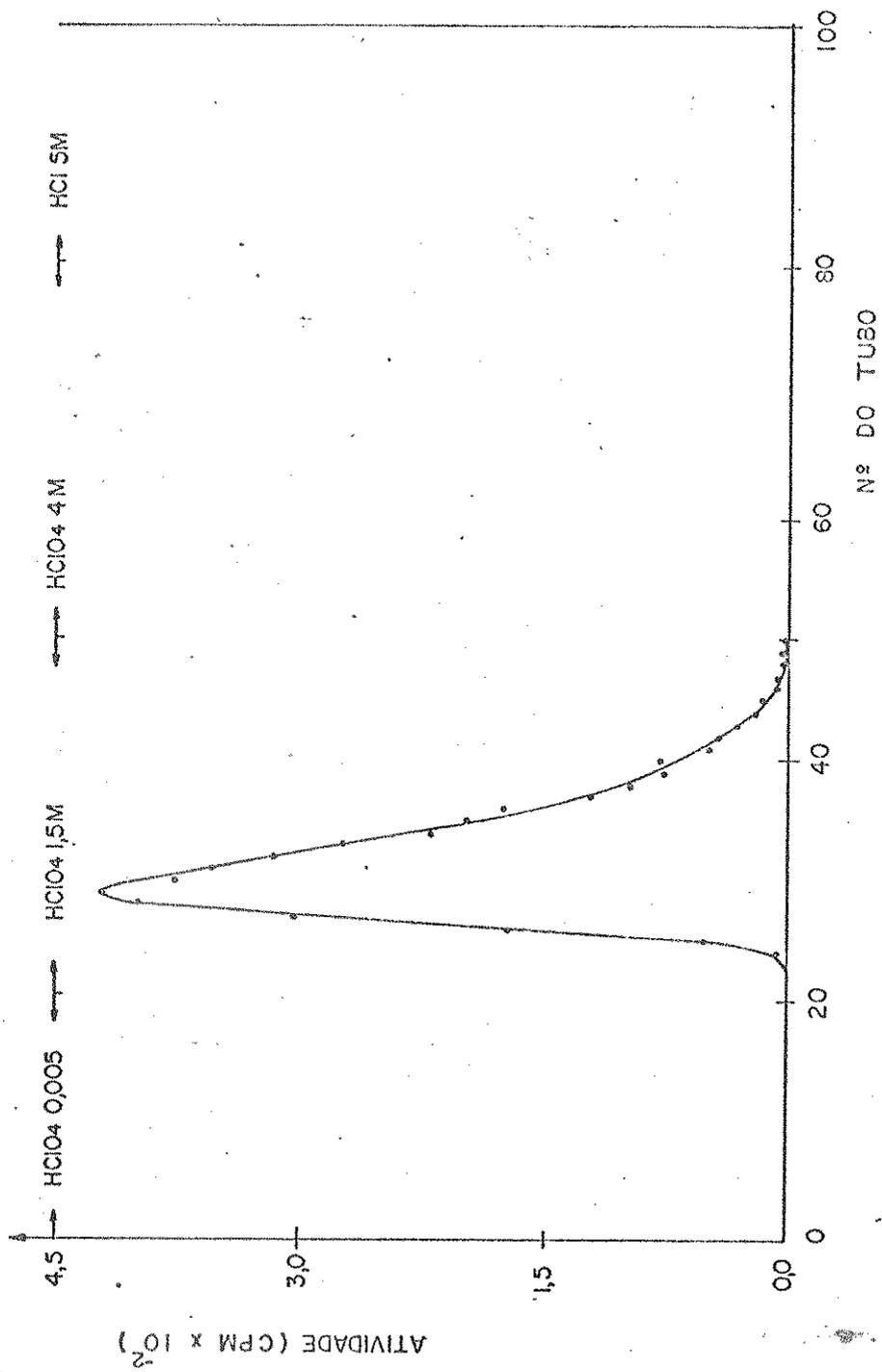


FIGURA V.7 - RADIOCROMATOGRAMA MEDIDO NA REGIÃO DO ⁶⁵Zn

coletor automático de frações ISCO modelo 328 acoplado à saída da coluna, que nos permitia fixar o número de gotas de eluente a ser recolhido em cada tubo. Empregamos 100 tubos, recolhendo 12 gotas (aproximadamente 0,50 ml) em cada tubo. Após a experiência, contamos os tubos na região do pico de energia do ^{51}Cr (Fig. V.6) e do ^{65}Zn (Fig. V.7).

Nos tubos 20-50 utilizamos aproximadamente 15 ml de HClO_4 1,5 M e, como podemos verificar na Fig. V.7, todo $^{65}\text{Zn(II)}$ está contido nestes tubos indicando uma boa separação. Na Fig. V.6, as contagens que aparecem nos tubos 20-50 (que contêm $^{65}\text{Zn(II)}$) quando os medimos na faixa do pico de energia do ^{51}Cr são devidas à contribuição do Efeito Compton do ^{65}Zn . Como já foi citado anteriormente, o ^{65}Zn interfere nas medidas de atividade efetuadas na faixa do pico de energia do ^{51}Cr .

Escolhido o eluente para a separação do $^{65}\text{Zn(II)}$ e utilizando o volume determinado pelos radiocromatogramas, demos por estabelecido o nosso método de separação das espécies químicas do cromato de zinco irradiado com nêutrons.

7.1. O MÉTODO ANALÍTICO

De acordo com o método de separação estabelecido, dissolvemos aproximadamente 60 mg do cromato de zinco irradiado com nêutrons em 4 ml de HClO_4 0,3 M. Acrescentamos 2-3 gotas de solução de Cr(III) - carregador e completamos o volume a 5 ml com água destilada. Após enérgica agitação retiramos duas alíquotas de 2 ml para a separação em um par de colunas já preparadas da maneira descrita anteriormente.

Na tabela V.6 apresentamos a sequência de eluição e os volumes de eluentes empregados pelo método de separação.

Tab. V.6. Sequência de eluição e volumes dos eluentes utilizados na separação por troca catiônica das espécies químicas do cromato de zinco irradiado com nêutrons.

Eluente	Volume (ml)	Espécie Eluída
HClO ₄ 0,05 M	8	Cr(VI)
HClO ₄ 1,5 M	15	Zn(II)
HClO ₄ 4 M	16	M
HCl 5 M	8	D
HCl 5 M	8	P

Recolhemos a fração P no dia seguinte ao recolhimento das demais frações.

Como em todas as experiências, recolhemos estas espécies em tubos de contagem e após cada experiência também a resina utilizada, para termos conhecimento da percentagem de atividade retida na resina correspondente a espécies de ⁵¹Cr(III) altamente polimerizadas (87).

Contamos somente os tubos que contêm espécies de ⁵¹Cr na faixa do pico de energia do ⁵¹Cr. Calculamos a percentagem de rendimento em cada tubo pela seguinte equação:

$$\% R_x = \frac{A_x}{\sum A} \cdot 100$$

onde:

R_x = Rendimento da espécie contida no tubo x.

A_x = Contagens por minuto, corrigidas, do tubo x.

$\sum A$ = Somatória das contagens por minuto, corrigidas, de todos os tubos que contêm espécies de ^{51}Cr .

7.2. PRECISÃO DO MÉTODO ANALÍTICO

No estudo da precisão deste método, utilizamos três amostras de cromato de zinco provenientes de um mesmo lote irradiado. De cada amostra, após dissolução, retiramos duas alíquotas e efetuamos as separações em 3 pares de colunas já preparadas. Esta experiência forneceu-nos 6 resultados de percentagem de rendimento de cada espécie de ^{51}Cr . Após a análise de rejeição de dados através o teste Q(118), calculamos o valor médio e a estimativa do desvio padrão do rendimento percentual de cada espécie de ^{51}Cr . Apresentamos estes valores na Tabela V.7:

Tab. V.7. Distribuição percentual e estimativa do desvio padrão das espécies de ^{51}Cr no cromato de zinco irradiado com nêutrons.

Espécie de ^{51}Cr	% Rendimento
Cr(VI)	34,5 ± 0,4
M	41,8 ± 0,6
D	17,1 ± 0,3
P	4,6 ± 0,5

V.8. RECOZIMENTO TÉRMICO

No estudo do comportamento do átomo de recuo de ^{51}Cr no

cromato de zinco irradiado com nêutrons, diante de tratamentos térmicos, utilizamos um forno Varian com controle de temperatura de $\pm 1^{\circ}\text{C}$.

Neste estudo, usamos material irradiado do mesmo lote das experiências feitas para o cálculo da precisão do método.

Em cada experiência, deixamos que o forno permanecesse na temperatura requerida por no mínimo meia hora antes de colocarmos a amostra já pesada.

Inicialmente realizamos recozimento térmico isócrono por 60 minutos nas temperaturas: 66, 126, 190, 220, 250, 280, 310 e 340°C (Tabela V.8, Figura V.8). Das curvas de recozimento térmico isócrono, escolhemos três temperaturas representativas de cada fase do aumento do rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ com a temperatura, para a construção das curvas de recozimento isotérmico. Efetuamos recozimento isotérmico a 126°C (Tabela V.9, Figura V.9), representando a região onde as reações de recozimento são muito lentas; a 190°C (Tabela V.10, Figura V.10), onde o processo começa a tornar-se rápido; e a 280°C (Tabela V.11, Figura V.11), onde as reações de recozimento são rápidas.

Em todas as tabelas e gráficos, apresentamos a percentagem de rendimento das espécies $^{51}\text{Cr(VI)}$, M e DP do cromato de zinco irradiado com nêutrons e submetido a tratamentos térmicos. Cada valor representa a média de duas determinações paralelas, exceto quando assinalado na tabela.

Tab. V.8. Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento térmico isócrono (60 min) do cromato de zinco ativado com nêutrons.

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	$^{51}\text{Cr(VI)}$	M	DP
66	34,9	41,6	22,6
126	36,8	43,6	18,6
190	43,1	45,0	11,1
220	49,7	43,4	6,3
250	53,8	40,2	5,5
280	73,9	24,0	1,8
310	91,1	8,3	0,5
340	97,5	1,3	0,8

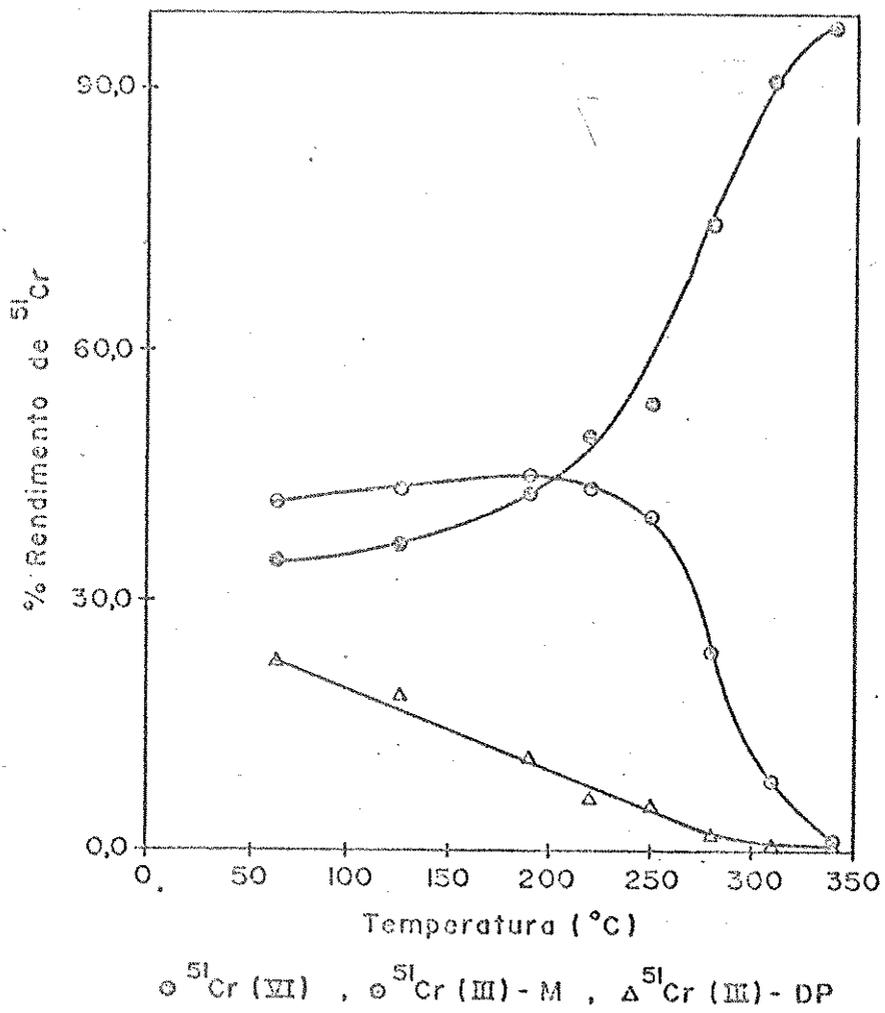


Fig. V.8 - Curvas de Recozimento Isócrono por 60min

Tab. V.9. Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento isotérmico a 126°C do cromato de zinco ativado com nêutrons.

Tempo (min)	$^{51}\text{Cr(VI)}$	M	DP
0	34,5	41,8	21,7
5	35,7	42,5	20,5
10	35,8	42,2	20,5
15	36,5	42,0	20,0
30	36,7	43,0	19,0
60	36,7	43,6	18,6
120	37,0	44,0	17,8
240	37,7	44,4	16,7
360	39,0	43,0	16,9
480	38,7	44,0	16,3

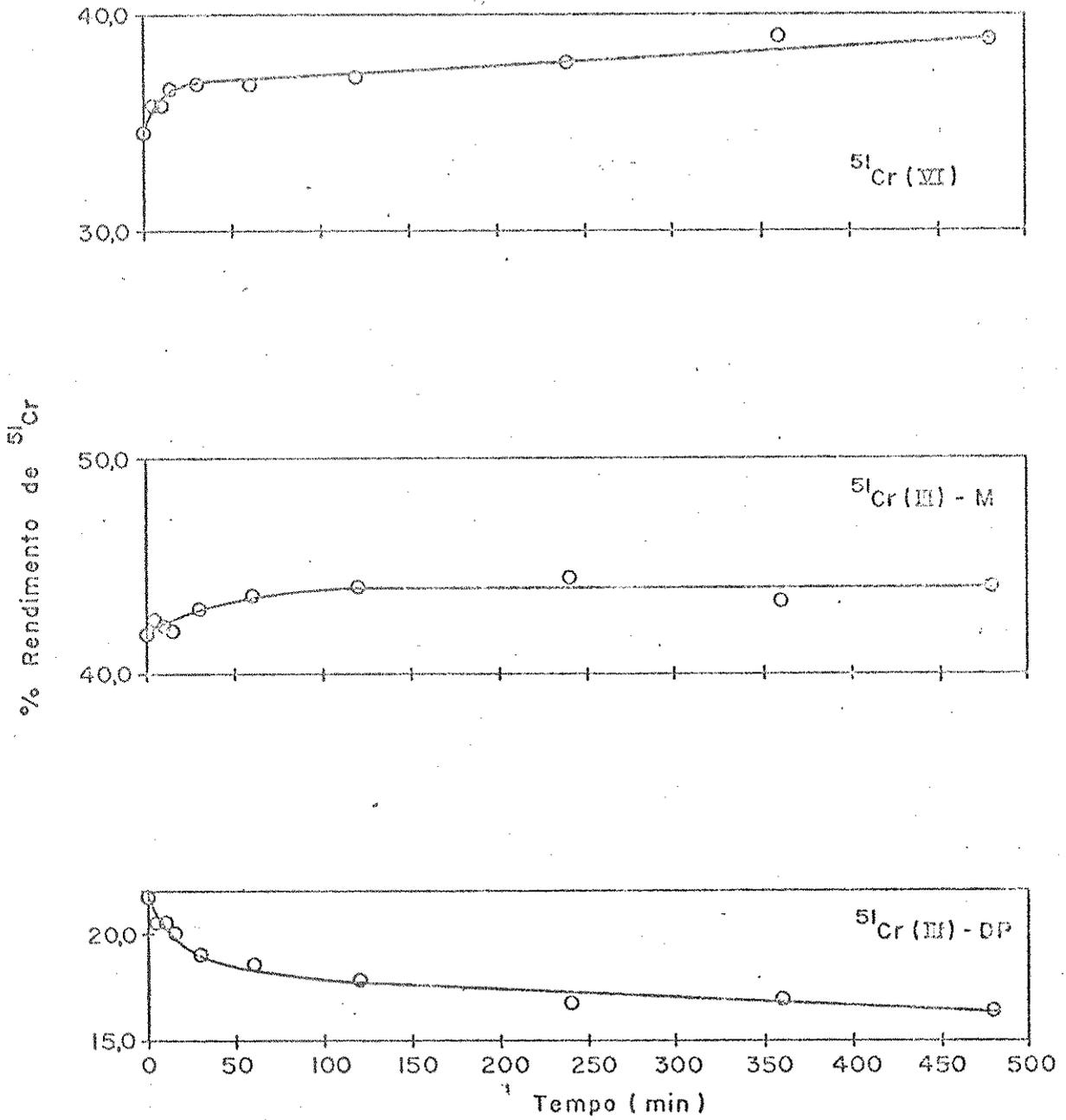


Fig.V.9 - Curvas de Recozimento Isotérmico a 126°C

Tab. V.10. Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento isotérmico a 190°C do cromato de zinco ativado com nêutrons.

Tempo (min)	$^{51}\text{Cr(VI)}$	M	DP
0	34,5	41,8	21,7
5	38,8	44,7	15,4
10	40,0	45,3	13,6
15	41,2	45,9	12,1
30	42,6	45,8	10,9
60	43,1	45,0	11,1
120	44,3	44,6	10,4
240	45,2	45,1	9,1
360*	45,3	44,5	9,4
480**	45,6	44,9	8,8
600	47,4	44,3	7,7
960	47,4	44,1	7,9

* = média de 3 determinações

** = média de 4 determinações

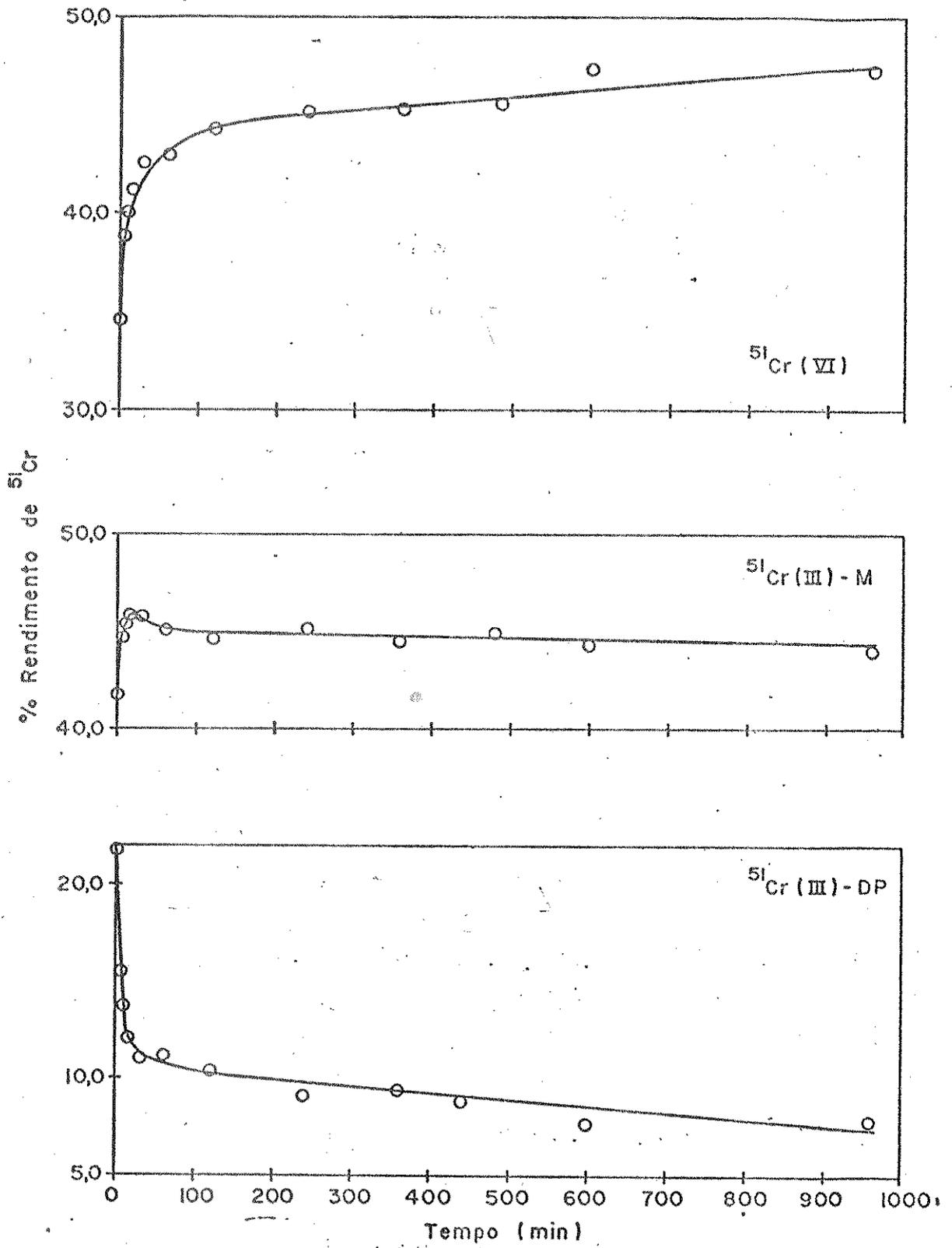


Fig. V. 10 - Curvas de Recozimento Isotérmico a 190 °C

Tab. V.11. Percentagem de rendimento das espécies de ^{51}Cr no recozimento isotérmico a 280°C do cromato de zinco ativado com nêutrons.

Tempo (min)	$^{51}\text{Cr(VI)}$	M	DP
0	34,5	41,8	21,7
15	63,9	32,2	3,5
30	70,8	26,4	2,4
60	73,9	24,0	1,8
120	76,0	22,3	1,4
240	78,5	20,2	1,1
480	80,6	17,5	1,5

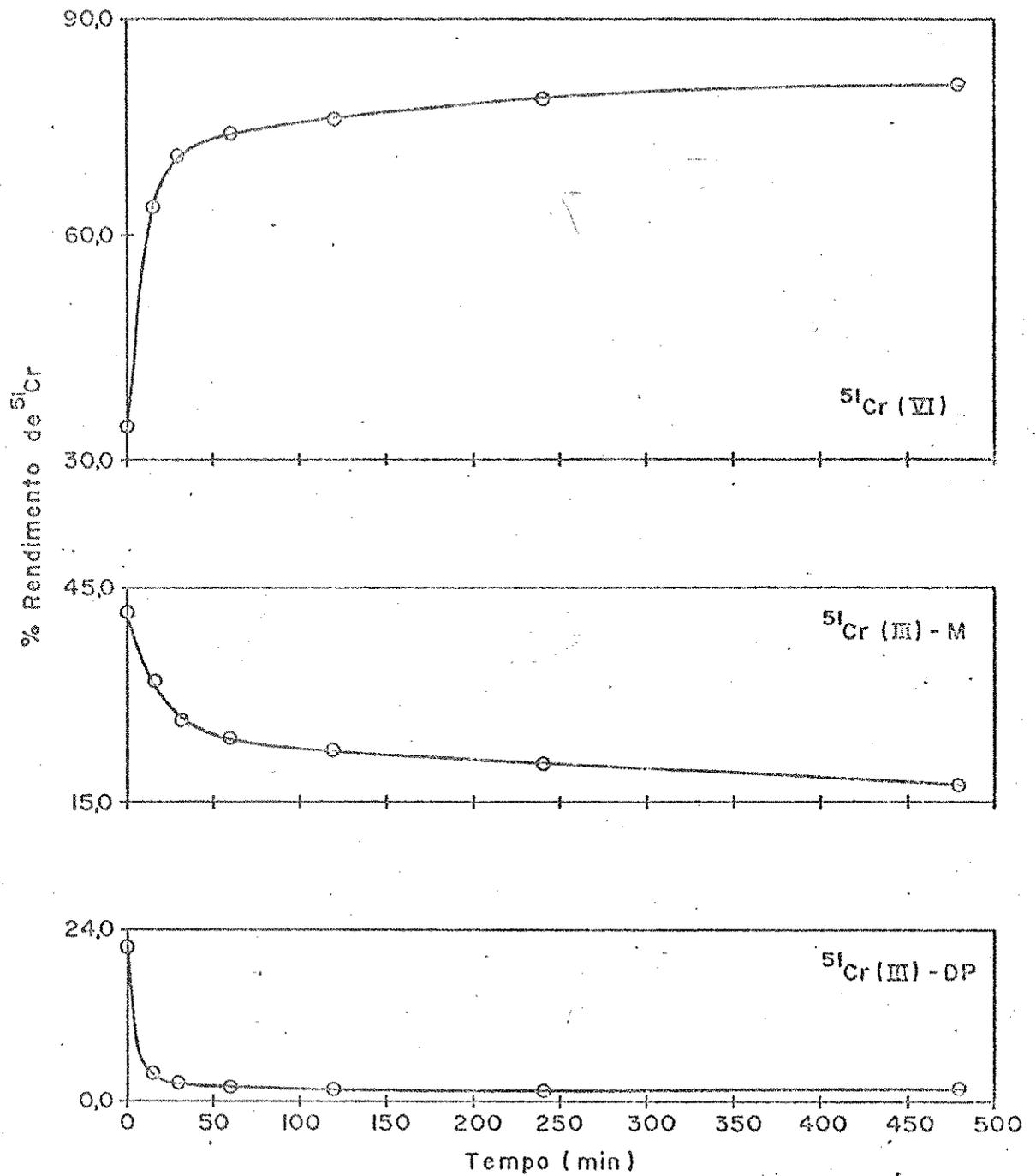


Fig.V-II. Curvas de Recozimento Isotérmico a 280°C

CAPÍTULO VI. DISCUSSÃO

VI. DISCUSSÃO

Os cromatos de amônio e de zinco são os que apresentam retenção mais baixa com relação aos demais compostos da família. Enquanto que para o sal de amônio sempre se cogitou sobre os motivos que provocam este fato, para o cromato de zinco não se achou qualquer razão que pudesse explicar este comportamento diferente.

Foi proposto que a baixa retenção do $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ deve-se ao efeito redutor dos produtos de radiólise do íon NH_4^+ (18,119). Comportamento redutor foi também atribuído aos íons tálcio no bromato de tálcio irradiado com nêutrons (120), mas com relação ao íon Zn^{2+} esta justificativa é completamente descartada.

Em outros oxianions (120,121), a retenção do sal de zinco é próxima à da maioria dos sais dos demais cátions.

O efeito do cátion sobre a retenção das espécies de oxianions vem sendo investigado há bastante tempo (120-125), mas a maneira como ele influi no estado químico dos átomos de recuo não é ainda compreendida.

Para os bromatos (120), encontrou-se uma relação entre a retenção e a afinidade eletrônica do cátion do bromato. Para explicar esta relação, apresentou-se um modelo no qual os cátions com maior afinidade eletrônica e que possuem maior capacidade de reter elétrons que são produzidos ao longo da trajetória dos átomos de recuo, facilitam a recombinação de espécies metaestáveis do bromo com átomos ou íons oxigênio, originando alta retenção.

Nos iodatos não foi observada qualquer relação entre a afinidade eletrônica e a retenção (121). Neste caso, encontrou-se que os íons de metais alcalinos mais pesados que o sô-

dio (e que possuem menor afinidade por elétrons) apresentam maior valor de retenção.

Propriedades redutoras têm sido também atribuídas à água de cristalização de sais irradiados com nêutrons(5), baseados nos resultados experimentais obtidos de sistemas cujos sais hidratados dão retenções mais baixas que os correspondentes sais anidros(121,122,126). Os resultados da análise de raios-X em pó indicam a presença de água em nosso composto alvo, porém, a baixa retenção não pode ser atribuída a este fato desde que, em outros casos, a presença de água de cristalização não afeta, e às vezes aumenta, a retenção observada(107,120).

O valor da retenção do cromato de zinco irradiado com nêutrons que encontramos, ao empregarmos o método de separação apresentado neste trabalho é concordante com o valor encontrado por Harbottle(18). O valor citado por Harbottle é: $34,6 \pm 1,0\%$ enquanto que o observado por nós é: $34,5 \pm 0,4\%$. Com relação ao valor citado por Ackerhalt e Harbottle(94) não podemos fazer comparações rigorosas em vista das diferentes condições de irradiação. Enquanto que naquele trabalho as irradiações foram realizadas à -78°C , trabalhamos com material irradiado à temperatura ambiente. O valor da retenção do cromato de zinco irradiado com nêutrons à temperatura baixa citado por Ackerhalt e Harbottle é: $31,0 \pm 0,15\%$.

Quando comparamos os valores de retenção no cromato de zinco obtidos das irradiações à temperatura ambiente (34,6 e 34,5%) com o valor encontrado de irradiação à -78°C (31,0%), verificamos que o efeito da temperatura de irradiação não é tão acentuado no cromato de zinco como o é nos demais cromatos. A diferença entre os valores de retenção obtidos de irradiação à temperatura ambiente e de irradiação à temperatura baixa

($\leq -78^{\circ}\text{C}$) para a maioria dos cromatos é pelo menos duas vezes maior que a diferença encontrada entre o correspondente valor do cromato de zinco. Mesmo para o cromato de amônio, cuja retenção resultante de irradiação à temperatura ambiente é muito baixa (17,5% (18)), esta diferença é 6,6% (18,94). Para o cromato de zinco a diferença entre a retenção resultante de irradiação à temperatura ambiente e de irradiação à -78°C é 3,5%. Isto indica que o cromato de zinco, com relação aos outros cromatos, não é muito propenso a sofrer reações de recozimento.

Esta observação é confirmada pela curva de recozimento térmico isócrono apresentada na Fig. V.8, onde verificamos que somente a partir de aproximadamente 200°C o cromato de zinco irradiado com nêutrons sofre reações rápidas de recozimento térmico. Até esta temperatura verificamos um aumento no rendimento percentual de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e M, que ocorre às custas das espécies DP, enquanto que acima de 200°C M e DP contribuem para a formação de $^{51}\text{Cr(VI)}$.

Estas conclusões são comprovadas pelas curvas de recozimento isotérmico (Figs. V.9 e V.10) onde podemos ver o aumento nos rendimentos percentuais de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e M e a diminuição das espécies DP no recozimento a 126 e 190°C .

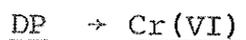
A 190°C notamos que o aumento de M ocorre nos primeiros minutos de recozimento, seguido por uma pequena diminuição.

A 126 e 190°C , as curvas de recozimento que apresentam a produção de $^{51}\text{Cr(VI)}$ seguem a forma geralmente encontrada em experiências com outros cromatos (96).

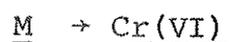
A 280°C todas as espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ contribuem para o aumento de $^{51}\text{Cr(VI)}$, mas ainda nesta temperatura a diminuição de M ocorre com uma velocidade menor.

Estas análises sugerem que as reações nas temperaturas me

nores (por exemplo 126°C) são:



Nas temperaturas acima de $\pm 200^{\circ}\text{C}$ encontramos também a reação:



É importante frisarmos que, apesar do cromato de zinco apresentar rendimento inicial de $^{51}\text{Cr(VI)}$ anormalmente baixo, após a irradiação com nêutrons, o recozimento por aquecimento ocorre normalmente, alcançando um valor de 97,5% a 340°C , comportamento semelhante ao da maioria dos outros cromatos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Szilard, L., Chalmers, T.A., Nature (Londres), 134, 462 (1934).
2. Amaldi, E., D'Agostinho, O., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rasetti, F., Segrès, E., Proc. Roy. Soc. (Londres), A149, 522 (1935).
3. Daudel, R., Compt. rend., 216, 46 (1943).
4. Maddock, A.G., Research, 2, 556 (1949).
5. Harbottle, G., Sutin, N., "The Szilard Chalmers Reactions in Solids", Advances in Inorganic Chemistry and Radio Chemistry Vol. I, H.J. Emeléus e A.G. Sharpe, Ed., Academic Press, Inc., New York, N.Y., 1959 p. 267.
6. Vargas, J.I., "The Chemical Consequences of Thermal Neutron Capture in Solids". Trabalho de revisão apresentado no Simpósio Internacional sobre a Utilização de Reatores de Pesquisa, São Paulo, Novembro de 1963 (Publicação I.P.R. nº 43. Belo Horizonte).
7. Müller, H., Angew. Chem., 6, 133 (1967).
8. Stchouzkoy, T., Rev. de chimie min., 5, 683 (1968).
9. Suess, H., Z. Physik. Chem. B45, 312 (1940).
10. Gennaro, G.P., Collins, K.E., J. Phys. Chem., 74, 3094 (1970).
11. Cifka, J., Radiochim. Acta, 1, 125 (1963).
12. Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc., 69, 2523 (1947).
13. Miller, J.M., Gryder, J.W., Dodson, R.W., J. Chem. Phys., 18, 865 (1950).
14. Friedman, L., Libby, W.F., J. Chem. Phys., 17, 647 (1949).
15. Willard, J., Ann. Rev. Nucl. Sci., 3, 193 (1953).
16. Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc., 62, 1930 (1940).

17. Veljkovič, S.R., Harbottle, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 23, 159 (1961).
18. Harbottle, G., J. Chem. Phys., 22, 1083 (1954).
19. Andersen, T., Maddock, A.G., Radiochim. Acta, 2, 93 (1963).
20. Cleary, R., Hamill, W., Williams, R., J. Am. Chem. Soc., 74, 4675 (1952).
21. Seitz, F., Disc. Faraday Soc., 5, 271 (1949).
22. Yankwich, P.E., Can. J. Chem., 34, 301 (1956).
23. Harbottle, G., Sutin, N., J. Phys. Chem., 62, 1344 (1958).
24. Seitz, F., Koehler, J.S., "Solid State Physics", Vol. II, F. Seitz e B. Turnbull, Ed., Academic Press, New York, N. Y. 1956, p. 305.
25. Gibson, J.B., Goland, A.N., Milgram, M., Vineyard, G.H., Phys. Rev., 120, 1229 (1960).
26. Vineyard, G.H., Disc. Faraday Soc., 31, 7 (1961).
27. Müller, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 1745 (1965).
28. Müller, H., "Chemical Effects of (n, γ) Nuclear Transformations in mixed crystals of the type $K_2ReBr_6 - K_2SnCl_6$ " em "Chemical Effects of Nuclear Transformations" (proceedings of a symposium, Viena 1964), I.A.E.A., Viena, 1965, Vol. II, p. 359.
29. Williams, R.R., J. Phys. Colloid. Chem., 52, 603 (1948).
30. Green, J.H., Maddock, A.G., Nature (Londres), 164, 788 (1949).
31. Andersen, T., Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc., 59, 1641 (1963).
32. Herr, W., Z. Elektrochem. Ber. Buns. physik. Chem., 56, 911 (1952).
33. Claridge, R.F.C., Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc., 57, 1392 (1961).

34. Getoff, N., *Nature (Londres)*, 199, 593 (1963).
35. Maddock, A.G., de Maine, M.M., *Can. J. Chem.*, 34, 275 (1956).
36. Maddock, A.G., *Bull. inf. sci. et tech. (Paris)*, 2, 3 (1957).
37. Mott, N.F., *Trans. Faraday Soc.*, 43, 429 (1947).
38. Cabrera, N., Mott, N.F., *Reports Progr. Phys.* 12, 163 (1964).
39. de Maine, M.M., Maddock, A.G., Taugbøl, K., *Disc. Faraday Soc.*, 23, 211 (1957).
40. Maddock, A.G., Vargas, J.I., *Trans. Faraday Soc.*, 57, 992 (1961).
41. Maddock, A.G., Treloar, F.E., Vargas, J.I., *Trans. Faraday Soc.*, 59, 924 (1963).
42. Kaucič, S., Vlatkovič, M., *Croat. Chem. Acta*, 35, 305 (1963).
43. Apers, D.J., Collins, K.E., Collins, C.H., Ghooos, Y.F., Capron, P.C., *Radiochim. Acta*, 3, 18 (1964).
44. Collins, C.H., Collins, K.E., Ghooos, Y.F., Apers, D.J., *Radiochim. Acta*, 4, 211 (1965).
45. Andersen, T., Olesen, K., *Trans. Faraday Soc.*, 61, 781 (1965).
46. Shankar, J., Nath, A., Rao, M.H., *Radiochim. Acta*, 3, 26 (1964).
47. Nath, A., Rao, K.A., Thomas, V.G., *Indian J. Chem.*, 2, 331 (1964).
48. Nath, A., Rao, K.A., Thomas, V.G., *Radiochim. Acta*, 3, 134 (1964).
49. Nath, A., Khorana, S., Mathur, P.K., Sarup, S., *Indian J. Chem.*, 4, 51 (1966).

50. Gütlich, P., Harbottle, G., *Radiochim. Acta*, 5, 70 (1966).
51. Andersen, T., "Experimental Investigations of Chemical Effects Associated with Nuclear Transformations in Some Inorganic Solids". Tese, Aarhus University, Dinamarca, 1968.
52. Bartholomew, G.A., Earle, E.D., Gunye, M.R., *Can. J. Phys.*, 44, 2111 (1966).
53. Haar, W., Richter, F.W., *Z. Physik*, 231, 1 (1970).
54. Bancroft, G.M., Dharmawardena, K.G., Maddock, A.G., *Int. J. Radiat. Phys. Chem.*, 2, 45 (1970).
55. Schara, M., Sentjurc, M., Milenković, S.M., Veljković, S.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 32, 369 (1970).
56. Lister, D.H., Symons, M.C.R., *J. Chem. Soc. (A)*, 782 (1970).
57. Debuyst, R., Apers, D.J., Capron, P.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 1541 (1972).
58. Debuyst, R., Ladrière, J., Apers, D.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 3607 (1972).
59. Green, J.H., Harbottle, G., Maddock, A.G., *Trans. Faraday Soc.*, 49, 1413 (1952).
60. Veljković, S.R., Harbottle, G., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 24, 1517 (1962).
61. Ackerhalt, R.E., Collins, C.H., Collins, K.E., *Radiochim. Acta*, 14, 49 (1970).
62. Ikeda, N., *Radiochim. Acta*, 1, 129 (1963).
63. Yeh, S.J., Shibata, N., Amano, H., Yoshihara, K., Yang, M.H., Chen, P.Y., Ke, C.N., Kudo, H., *J. Nucl. Sci. Technol. (Tōquio)*, 6, 75 (1969).
64. Yeh, S.J., Shibata, N., Amano, H., Yoshihara, K., Yang, M.H., Chen, T.F., Chen, T.C., Kudo, H., *J. Nucl. Sci. Technol. (Tōquio)*, 7, 300 (1970).

65. Collins, K.E., Collins, C.H., Yang, M.H., Ke, C.N., Lo, J. M., Yeh, S.J., J. Radioanal. Chem., 10, 197 (1972).
66. Mahieu, B., Prendez, M., Apers, D.J., J. Radiochem. Radioanal. Letters, 25, 67 (1976).
67. Marchart, H., Grass, F., Monats. Chem., 96, 1117 (1965).
68. Marchart, H., Nature, 206, 822 (1965).
69. Andersen, T., Maddock, A.G., Radiochim. Acta, 2, 93 (1963).
70. Veljkovič, S.R., Milenkovič, S.M., Ratkovič, M.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 266 (1965).
71. Mahieu, B., Apers, D.J., Capron, P.C., Radiochim. Acta, 16, 100 (1971).
72. Khorana, S., Wiles, D.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 1589 (1971).
73. Costea, T., Podeanu, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2102 (1967).
74. Dimotakis, P.N., Stamouli, M.I., J. Inorg. Nucl. Chem., 26, 2145 (1964).
75. Dimotakis, P.N., Stamouli, M.I., J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 29 (1968).
76. Dimotakis, P.N., Stamouli, M.I., J. Inorg. Nucl. Chem., 30, 23 (1968).
77. Baumgärtner, F., Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc., 63, 714 (1968).
78. Brune, D., Acta Chem. Scand., 21, 2087 (1967).
79. Anderson, A., Bonner, N., J. Am. Chem. Soc., 76, 3826 (1954).
80. Andersen, T., Sørensen, G., Trans. Faraday Soc., 62, 3427 (1966).
81. Ardon, M., Plane, R.A., J. Am. Chem. Soc., 81, 3197 (1959).

82. Kolaczowski, R.W., Plane, R.A., J. Inorg. Chem., 3, 322 (1964).
83. Hegedus, L.S., Haim, A., Inorg. Chem., 6, 664 (1967).
84. Ackerhalt, R.E., Collins, C.H., Collins, K.E., Trans. Faraday Soc., 65, 1927 (1969).
85. Gütlich, P., Frölich, K., Odar, S., J. Inorg. Nucl. Chem., 33, 621 (1971).
86. Collins, C.H., Collins, K.E., Ackerhalt, R.E., J. Radioanal. Chem., 8, 263 (1971).
87. Harbottle, G., "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Solids", em: Annual Reviews of Nuclear Science, Vol. 15. E. Segrè, Ed., Annual Reviews, Inc., Palo Alto, 1965, p. 89.
88. Maddock, A.G., Collins, K.E., Can. J. Chem., 46, 3924 (1968).
89. Stamouli, M.I., "Effect of Radiative Neutron Capture in Chromates". Tese, University College, Cambridge University, Inglaterra, 1971.
90. Maddock, A.G., "The Chemical Effects of Nuclear Transformations in Solids", em: M.T.P. Int. Rev. Sci., Radiochemistry, Inorg. Chem. Ser. 2, Vol. 8. A.G. Maddock, Ed., Butterworths, Londres, 1975, p. 273.
91. Veljkovič, S.R., Harbottle, G., Nature (Londres), 191, 1287 (1961).
92. Gütlich, P., Harbottle, H., Radiochim. Acta, 8, 30 (1967).
93. Andersen, T., Baptista, J.L., Trans. Faraday Soc., 67, 1203 (1971).
94. Ackerhalt, R.E., Harbottle, G., Radiochim. Acta, 17, 126 (1972).
95. Collins, C.H., Ackerhalt, R.E., Collins, K.E., Radiochim. Acta, 17, 73 (1972).

96. Collins, C.H., Collins, K.E., "The Hot Atom Chemistry of Crystalline Chromates", em um livro a ser editado por A.G. Maddock e G. Harbottle.
97. Ackerhalt, R.E., Collins, C.H., Collins, K.E., Trans. Faraday Soc., 67, 1459 (1971).
98. Podeanu, G., Costea, T., Radiochim. Radioanal. Letters, 6, 61 (1971).
99. Collins, C.H., Collins, K.E., Nature Phys. Sci., 232, 109 (1971).
100. Milenkovič, S.M., Veljkovič, S.R., Radiochim. Acta, 8, 146 (1967).
101. Milenkovič, S.M., Radiochim. Acta, 8, 222 (1967).
102. Costea, T., Negoescu, I., Podeanu, G., Radiochim. Acta, 14, 87 (1970).
103. Costea, T., Negoescu, I., Podeanu, G., Radiochim. Acta, 16, 86 (1971).
104. Ladrielle, T.G., Cogneau, M.A., Apers, D.J., Radiochim. Acta, 21, 210 (1974).
105. Stamouli, M.I., Radiochim. Acta, 22, 83 (1975).
106. Marquès, R.O., Wolschrijn, R.A., Radiochim. Acta, 12, 169 (1969).
107. Stamouli, M.I., Radiochim. Acta, 21, 90 (1974).
108. "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Paul Pascal, Ed., Masson et Cie, Paris, 1962, Vol. 5, p. 315. Vol. 14, p. 262.
109. "Handbook of Chemistry and Physics", Robert C. Weast, Ed., Chemical Rubber Co., Cleveland, Ohio, 51^a ed., 1970, p. B154.
110. Pelletier, P.E., Cloutier, L., Gagnon, P.E., Can. J. Research, 16B, 37 (1938).
111. Grögner, M., Z. anorg. Chem., 54, 185 (1907).

112. "Pigment Handbook", Temple C. Patton, Ed., John Wiley, New York, 1973, Vol. 1, p. 847.
113. "Radioisotope Production and Quality Control", technical report nº 128, I.A.E.A., Viena, 1971, p. 124.
114. Lederer, C.M., Hollander, J.M., Perlmann, I., "Table of Isotopes", 6^a ed., John Wiley, New York, 1967.
115. Seelmann-Eggebert, W., Pfening, G., Münzel, H., Nuklidkarte 4^a ed., Ernst Klett Drackerei, Stuttgart, 1974.
116. Collins, K.E., Collins, C.H., Brown, R.E., Djojsoebroto, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1706 (1977).
117. Lanças, F.M., "Efeitos Químicos das Transformações Nucleares em $K_3[Cr(CNS)_6] \cdot 4H_2O$ ". Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1978.
118. Fritz, J.S., Schenk, G.H., "Quantitative Analytical Chemistry". 3^a ed., Allyn and Bacon, Inc. Boston, 1974.
119. Getoff, N., "Chemical Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A. Viena, 1965, p. 279.
120. Saito, N., Ambe, F., Sano, H., Radiochim. Acta, 7, 131 (1967).
121. Ambe, F., Saito, N., Radiochim. Acta, 13, 105 (1970).
122. Mc Callum, K.J., Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc., 49, 1150 (1953).
123. Jach, J., Harbottle, G., Trans. Faraday Soc., 54, 520 (1958).
124. Ambe, F., Sano, H., Saito, N., Radiochim. Acta, 9, 116 (1968).
125. Boyd, G.E., Larson, Q.V., J. Am. Chem. Soc., 90, 254 254 (1968).
126. Cabral, J.M.P., Maddock, A.G., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 1825 (1967).