

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

Instituto de Química

ANÁLISE DO CROMO-51 EM CROMATOS

Tese de Doutorado

Maria de Fátima Rocha da Rocha

Orientadora: Profa. Dra. Carol H. Collins

CAMPINAS - S. PAULO

1979

Meu especial agradecimento e sincera admiração
à Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins pela se-
gura orientação, incentivos e amizade que demons-
trou durante a realização deste trabalho.

*Ao Lismar por todo amor,
incentivo e apoio no desen-
rolar deste trabalho.*

*À minha Mãe pelos seus
sacrifícios coroados de
êxitos.*

*Ao meu Pai pela segurança
e espírito de luta que soube
transmitir aos filhos.*

*Aos meus filhos,
Karinne e Alexandre,
com todo o meu amor.*

AGRADECIMENTOS

À Universidade do Amazonas por proporcionar minha manutenção durante a realização deste trabalho.

Ao Magnífico Reitor da Universidade do Amazonas Prof. Dr. Otávio Botelho Mourão por permitir meu afastamento da Universidade, para realização do curso de Doutorado.

Ao Prof. Dr. Arnaldo Felisberto Imbiriba da Rocha, Diretor do Instituto de Ciências Exatas da Universidade do Amazonas, pela confiança e oportunidade a mim concedida.

À Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP) e em especial à Diretoria do Instituto de Química pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho.

Ao saudoso Prof. Dr. Jair P. Campêlo pelos incentivos e permitir minha troca de programa.

Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins pelas inúmeras sugestões, palestras e discussões que auxiliaram na formação básica de meus conhecimentos na química dos átomos quentes.

A todos os membros do grupo de radioquímica pelo excelente ambiente de trabalho.

Ao Dr. Arnaldo I. da Rocha pela sua valiosa contribuição na montagem desta tese.

Ao Srs. Carlos Capella e Carlos Santos, pela presteza e excelentes trabalhos datilográficos e reprográficos.

A todos os funcionários do Instituto de Química pelas mais variadas contribuições prestadas.

Ao convênio CAPES/PICD pela bolsa de estudo no início deste trabalho.

Ao CNPq pela bolsa de estudo concedida para o término deste trabalho.

INDICE

RESUMO
ABSTRACT

		PÁGINA
<u>CAPÍTULO</u>	I: <u>INTRODUÇÃO</u>	1
	1. Considerações gerais	2
	2. Produção do cromo-51 por captura de nêutrons	4
	3. Decaimento do cromo-51 por captura de elétrons	5
	4. Propriedades físicas e químicas de alguns cromatos	5
	5. Estudo da química do átomo de recuo do cromo-51 em cromatos	9
<u>CAPÍTULO</u>	II: <u>MÉTODOS DE ANÁLISE DO CROMO-51</u>	19
	1. Método de separação por precipitação com nitrato de chumbo	20
	2. Método de extração com Tri-n-octilamina	22
	3. Método de separação com alumina	24
	4. Método de separação por troca catiônica	26
<u>CAPÍTULO</u>	III: <u>OBJETIVOS DA PESQUISA</u>	31
<u>CAPÍTULO</u>	IV: <u>PARTE EXPERIMENTAL: CONSIDERAÇÕES GERAIS</u>	33
	1. Reagentes e purificações	34
	2. Material radioativo	34
	3. Obtenção do cromo-51 em diferentes estados de oxidação ..	36
	4. Método de dopagem com o cromo-51	37
	5. Método de separação da solução aquosa em coluna catiônica	38
	6. Tratamento térmico ou recozimento ("annealing")	38
	7. Medidas de radioatividade	38
	8. Cálculos gerais das contagens	40

<u>CAPÍTULO</u>	V: <u>DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE SEPARAÇÃO EM COLUNA</u>	
	<u>CATIÔNICA, COM DISSOLUÇÃO EM MEIOS NÃO AQUOSOS</u>	45
	1. Testes de solubilidade	47
	2. Testes de estabilidade da resina	47
	3. Descrição do método de análise em coluna catiônica com dissolução da amostra em meio não aquoso	47
	4. Testes de estabilidade aplicando os novos métodos	50
	5. Testes de reprodutibilidade dos dois novos métodos	54
	6. Discussão	54
<u>CAPÍTULO</u>	VI: <u>ESTUDO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO</u>	61
	1. Análise comparativa do método de separação por extração com o método da coluna normal	62
	2. Variação na concentração dos sais de cromatos usados na extração	62
	3. O uso de carregador na extração	62
	4. Eficiência do método de extração com cromo-51 nos estados de oxidação estáveis	70
	5. Variação do volume do ácido sulfúrico na extração	70
	6. Variação do ácido usado na extração	70
	7. Dissolução dos cristais na fase orgânica	73
	8. Discussão	76
<u>CAPÍTULO</u>	VII: <u>COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DO CROMO-51 EM</u>	
	<u>CROMATOS</u>	77
	1. Estudo da precisão dos métodos de análise	78
	2. Estudo da precisão das medidas	81
	3. Comparação dos métodos de análise	86
	4. Discussão	94
<u>CAPÍTULO</u>	VIII: <u>EFEITO DO pH DO DISSOLVENTE NOS RESULTADOS DAS ANÁLISES</u>	96
	1. Efeito do pH na dissolução de cromatos	98
	2. Efeito da variação do pH da solução de cromato nas percentagens de cromo-51	102

	3. Variações no tipo das soluções usadas para dissolução, em um pH determinado	114
	4. Discussão	114
<u>CAPÍTULO</u>	IX: <u>ESTUDO DA QUÍMICA DOS "ÁTOMOS QUENTES" DE CROMO-51 EM</u> <u>CROMATOS</u>	118
	1. Estabilidade das soluções de cromatos irradiados, com estocagem	119
	2. Estudo do recozimento térmico em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	123
	3. Discussão	126
<u>CAPÍTULO</u>	X: <u>CONCLUSÕES</u>	129
<u>BIBLIOGRAFIA</u>	133

ÍNDICE DAS TABELAS

	PÁGINA
<u>Tabela 1.</u> Dados físicos dos isótopos do cromo ⁹	7
<u>Tabela 2.</u> Propriedades físicas dos cristais de cromatos ²⁴	11
<u>Tabela 3.</u> Coletânea dos dados obtidos com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados com nêutrons	18
<u>Tabela 4.</u> Resumo de outros métodos de separação das espécies de cromo-51	21
<u>Tabela 5.</u> Atividades esperadas dos compostos irradiados	35
<u>Tabela 6.</u> Parâmetros das medidas do cromo-51 nos analisadores de raios gama, modelo PW 4631 (monocanal) e modelo PW 4520 (multicanal), da Philips	41
<u>Tabela 7.</u> Um exemplo dos cálculos das percentagens das espécies de cromo-51	44
<u>Tabela 8.</u> Testes de solubilidade com solventes não aquosos	48
<u>Tabela 9.</u> Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de ^{51}Cr III (97,2%)	53
<u>Tabela 10.</u> Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de ^{51}Cr III (98,1%) na presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inativos	55
<u>Tabela 11.</u> Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de ^{51}Cr VI (96,2%), na presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inativos	56
<u>Tabela 12.</u> Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de ^{51}Cr III (98,1%), na presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ inativos	57
<u>Tabela 13.</u> Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de ^{51}Cr VI (96,2%) na presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ inativos	57
<u>Tabela 14.</u> Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com ^{51}Cr III	58
<u>Tabela 15.</u> Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com ^{51}Cr VI	58
<u>Tabela 16.</u> Comparação dos métodos de separação do ^{51}Cr VI, por extração com TnOA e por coluna catiônica	63
<u>Tabela 17.</u> Variação na concentração da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (irradiado), na extração	64
<u>Tabela 18.</u> Testes do uso do carregador na extração de ^{51}Cr III (99,9%) ..	66

<u>Tabela 19.</u>	Testes do uso do carregador na extração de $^{51}\text{Cr VI}$ (90,1%) ..	67
<u>Tabela 20.</u>	Experiência do uso do carregador no método de extração com uma solução 0,1M de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ contendo $^{51}\text{Cr III}$ (98,3%)	69
<u>Tabela 21.</u>	Variação do volume de ácido sulfúrico usado, na extração de solução 0,1M de K_2CrO_4 , com $^{51}\text{Cr VI}$ (98,3%)	71
<u>Tabela 22.</u>	Variação do volume de ácido sulfúrico usado, na extração de solução 0,1M de K_2CrO_4 , com $^{51}\text{Cr III}$ (99,0%)	71
<u>Tabela 23.</u>	Experiências com variação do ácido no método de extração, na análise de soluções de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiado (sem o uso do carregador)	72
<u>Tabela 24.</u>	Resultados das análises em coluna normal da solução aquosa de extração com ácido perclórico e de uma solução dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	72
<u>Tabela 25.</u>	Extrações do $^{51}\text{Cr VI}$ usando cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com $^{51}\text{Cr VI}$ (94,3%), dissolvidos diretamente na fase orgânica	75
<u>Tabela 26.</u>	Extrações de $^{51}\text{Cr VI}$ usando cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com $^{51}\text{Cr III}$ (98,3%), dissolvidos diretamente na fase orgânica	75
<u>Tabela 27.</u>	Métodos de separação do cromo-51 destacando seu processo de dissolução	79
<u>Tabela 28.</u>	Exemplo dos cálculos do desvio	80
<u>Tabela 29.</u>	Determinação da precisão dos métodos com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	82
<u>Tabela 30.</u>	Determinação da precisão dos métodos com cristais de K_2CrO_4 irradiados	83
<u>Tabela 31.</u>	Precisão dos métodos para as análises das espécies de cromo-51 em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	84
<u>Tabela 32.</u>	Precisão dos métodos para as análises das espécies de cromo-51 em cristais de K_2CrO_4 irradiados	85
<u>Tabela 33.</u>	Precisão das medidas com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados ..	87
<u>Tabela 34.</u>	Precisão das medidas com cristais de K_2CrO_4 irradiados	88
<u>Tabela 35.</u>	Comparação das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com o uso de diferentes métodos na análise de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados em épocas diferentes	89
<u>Tabela 36.</u>	Comparação das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com o uso de diferentes métodos na análise de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, com variados períodos de estocagem	90

<u>Tabela 37.</u>	Comparação das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com o uso de diferentes métodos na análise de cristais de K_2CrO_4 , irradiados em épocas diferentes	91
<u>Tabela 38.</u>	Comparação dos métodos com relação as percentagens das espécies reduzidas de cromo-51 em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	92
<u>Tabela 39.</u>	Comparação dos métodos com relação as percentagens das espécies reduzidas de cromo-51 em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ irradiados	93
<u>Tabela 40.</u>	Efeito do pH do dissolvente em KMnO_4 irradiado 71	98
<u>Tabela 41.</u>	Efeito do pH do dissolvente em função da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$, com cristais de K_2CrO_4 irradiados	100
<u>Tabela 42.</u>	Efeito do pH do dissolvente em função da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$, com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	101
<u>Tabela 43.</u>	Efeito do pH do dissolvente em função das percentagens das formas reduzidas de cromo-51, com cristais de K_2CrO_4 irradiados	105
<u>Tabela 44.</u>	Efeito do pH do dissolvente em função das percentagens das formas reduzidas do cromo-51, com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	106
<u>Tabela 45.</u>	Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com variação do pH da solução dos cristais de K_2CrO_4 irradiados	110
<u>Tabela 46.</u>	Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com variação do pH da solução dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	111
<u>Tabela 47.</u>	Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr III}$, com variação do pH da solução dos cristais de K_2CrO_4 irradiados	112
<u>Tabela 48.</u>	Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr III}$, com variação do pH da solução dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	113
<u>Tabela 49.</u>	Variação da solução do dissolvente usada em pH = 1 para cristais de K_2CrO_4 irradiados	115
<u>Tabela 50.</u>	Variação no dissolvente usado, em pH = 11, para os cristais de K_2CrO_4 irradiados	116
<u>Tabela 51.</u>	Variação no dissolvente usado, em pH = 10, para os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	116

<u>Tabela 52.</u>	Recozimento térmico isócrono (1 h), em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados, com relação as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$	124
<u>Tabela 53.</u>	Recozimento térmico isócrono (1 h), em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados, com relação as percentagens das espécies reduzidas de cromo-51	125

ÍNDICE DAS FIGURAS

PÁGINA

<u>Figura 1.</u>	Esquema da reação (n, γ)	3
<u>Figura 2.</u>	Desexcitação ⁵ de núcleos de cromo-51	6
<u>Figura 3.</u>	Esquema de decaimento do cromo-51 a vanádio-51	8
<u>Figura 4.</u>	Análise termogravimétrica ¹⁹ do $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10
<u>Figura 5.</u>	Análise por calorimetria exploratória diferencial ¹⁹ do $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	10
<u>Figura 6.</u>	Efeito do oxigênio no recozimento isócrono (1 h) do K_2CrO_4 irradiado com nêutrons ³¹	14
<u>Figura 7.</u>	Efeito do recozimento isócrono ³⁶ (1 h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ dopados com ^{51}Cr III	15
<u>Figura 8.</u>	Efeito do recozimento isócrono ³⁷ (1 h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ irradiados com nêutrons	15
<u>Figura 9.</u>	Efeito do recozimento por radiação gama ³⁷ em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com cromo-51	16
<u>Figura 10.</u>	Efeito do recozimento por radiação gama ³⁷ em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados por nêutrons	16
<u>Figura 11.</u>	Efeito do recozimento isócrono ³⁷ (1 h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados com nêutrons	17
<u>Figura 12.</u>	Esquema do método de precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	23
<u>Figura 13.</u>	Esquema do método de extração com TnOA	25
<u>Figura 14.</u>	Esquema do método de separação em coluna de alumina	27
<u>Figura 15.</u>	Esquema do método de separação por troca catiônica (coluna normal)	30
<u>Figura 16.</u>	Cromatograma do cromo-51 em coluna normal com o coletor de frações	39
<u>Figura 17.</u>	Espéctro de energia do cromo-51 obtido no analisador monocanal (atenuação 2 ²)	42
<u>Figura 18.</u>	Espéctro de energia do cromo-51 no analisador multicanal (atenuação 2 ⁵ e janela 8%)	43
<u>Figura 19.</u>	Método de separação em coluna catiônica com DMSO	51
<u>Figura 20.</u>	Método de separação em coluna catiônica com DMF	52
<u>Figura 21.</u>	Análise de uma solução 0,1M de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com ^{51}Cr III (98,3%)	68
<u>Figura 22.</u>	Procedimento usado no teste de extração do ^{51}Cr VI com dissolução dos cristais na fase orgânica	74

<u>Figura 23.</u>	Efeito do pH do dissolvente nas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}^{38}$, em K_2CrO_4 irradiado	97
<u>Figura 24.</u>	Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ em K_2CrO_4 irradiado	103
<u>Figura 25.</u>	Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ em $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiado	104
<u>Figura 26.</u>	Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de $^{51}\text{Cr III}$, em K_2CrO_4 irradiado	107
<u>Figura 27.</u>	Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de $^{51}\text{Cr III}$, em $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiado	108
<u>Figura 28.</u>	Diagrama das variações das percentagens das espécies de cromo-51 com estocagem da solução aquosa dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	120
<u>Figura 29.</u>	Diagrama das variações das percentagens das espécies de cromo-51 com estocagem da solução aquosa dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	121
<u>Figura 30.</u>	Diagrama das variações das percentagens das espécies de cromo-51 com estocagem da solução aquosa dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	122
<u>Figura 31.</u>	Efeito do recozimento isócrono (1 h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados	127

R E S U M O

No estudo da química dos "átomos quentes" de cromatos, existem dificuldades em relacionar as espécies marcadas com cromo-51 medidas por análises químicas, após dissolução, com as espécies que se presume existirem no sólido irradiado. As reações do átomo de recuo do cromo-51, no sólido, tem sido, em sua maioria, deduzidas através das variações na distribuição das espécies marcadas após a dissolução em meio aquoso. Isto nos motivou a desenvolver dois métodos de análise que envolvem o uso de solventes não aquosos.

Um estudo comparativo dos vários métodos de análise do cromo-51 de recuo, em cromatos, indicaram uma influência do pH do dissolvente e do meio onde ocorre a distribuição dos produtos observados.

Amostras de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados com nêutrons foram submetidas a um tratamento térmico isócrono e analisadas usando dissolução aquosa e não aquosa (dimetilsulfóxido e dimetilformamida). Os resultados mostraram um aumento da quantidade de $^{51}\text{Cr IV}$, a temperaturas acima de 100°C , resultante da oxidação do monômero de $^{51}\text{Cr III}$. Simultaneamente, ocorrem polimerizações com as espécies de cromo-51 reduzido.

A B S T R A C T

In the "hot atom" chemistry of chromates, difficulties exist in relating the chromium-51 labeled species measured by chemical analysis after dissolution with those species which are presumed to exist in the irradiated solid. Reactions of the chromium-51 recoil atoms in the solid can, at present, only be inferred from changes in the distribution of the labeled species after dissolution. This has motivated us to develop two methods of analysis which involve dissolution in different non-aqueous solvents.

A comparative study of various methods of analysis of recoil chromium-51 in chromates has indicated an influence of the pH of the dissolving solution and of the analysis on the observed distribution of the products.

Samples of neutron irradiated $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ were subjected to isochronal thermal annealing, then analyzed using both normal (aqueous) and non-aqueous (DMSO and DMF) dissolution. The results show an increased quantity of $^{51}\text{Cr VI}$ only above 100°C , resulting from oxidation of the $^{51}\text{Cr III}$ monomer. Simultaneously, polymerization of the $^{51}\text{Cr III}$ species occurs.

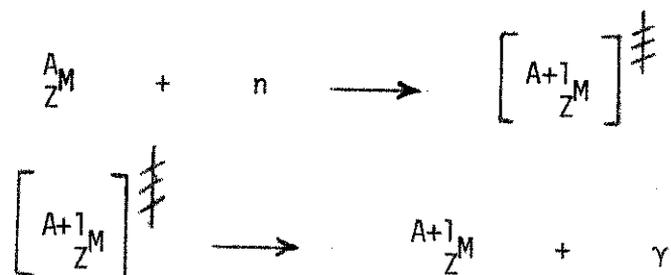
CAPÍTULO I

"INTRODUÇÃO"

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

A reação nuclear causada pela captura de um nêutron térmico produz um núcleo composto excitado, o qual retorna ao estado fundamental pela emissão de um ou mais fótons de captura. Associado a emissão de fótons, ocorre um movimento do núcleo, chamado recuo.

A reação (n, γ) pode ser representada em duas etapas.



onde:

$\begin{array}{c} A \\ Z \end{array} M$ = átomo a ser ativado.

$\left[\begin{array}{c} A+1 \\ Z \end{array} M \right]^\ddagger$ = núcleo composto excitado.

$\begin{array}{c} A+1 \\ Z \end{array} M$ = átomo transformado no estado fundamental.

n = nêutron.

γ = raio(s) gama(s) ou fóton(s) emitido(s) durante a desexcitação.

Sendo m_M a massa do átomo que sofre a captura do nêutron, m_n a massa do nêutron e m_{M+1} a massa do átomo formado (o qual sofre uma transformação de massa em energia), podemos calcular a energia resultante da reação pela Equação (1):

$$E = 931 (m_M + m_n - m_{M+1}) \text{ MeV} \quad (1)$$

onde 931 MeV corresponde a energia equivalente a uma unidade de massa atômica (u.m.a.).

O recuo é um movimento do átomo no sentido oposto ao da emissão do(s) fóton(s) (Figura 1). A energia liberada pela emissão de um único fóton γ situa-

-se entre 5-10 MeV.

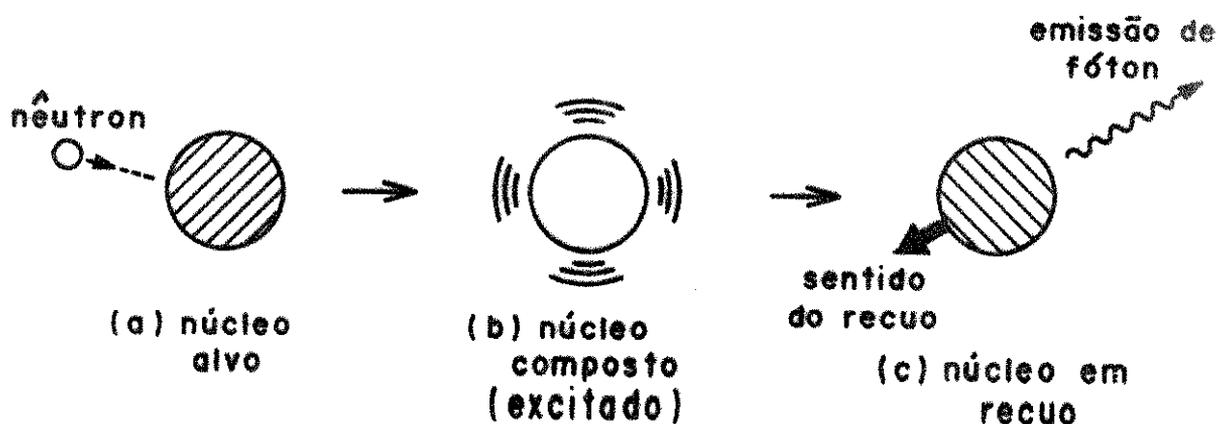


FIGURA 1. Esquema da reação (n, γ)

A energia de recuo, E_r , isto é, a energia cinética do átomo após a transformação nuclear, é calculada com o auxílio da lei da conservação do momento, pela Equação (2).

$$E_r = \frac{m_M v^2}{2} = \frac{p^2}{2m_M} \quad (2)$$

onde:

p = quantidade de movimento do fóton.

m_M = massa do átomo.

v = velocidade do átomo que recua.

Quando um único fóton é emitido, a sua quantidade de movimento é dada pela Equação (3).

$$p = \frac{E_\gamma}{c} \quad (3)$$

onde:

c = velocidade da luz.

E_γ = energia do fóton (raio gama) emitido.

Após a transformação nuclear, a energia de recuo (E_r) de um átomo¹, em

unidade eV, é representada pela Equação (4), em que temos E_γ em MeV, m_M em unidade de massa atômica.

$$E_r = 536 \frac{E^2}{m_M} \quad (4)$$

Equações similares podem ser desenvolvidas para os casos em que dois ou mais fótons são emitidos.

Devido ao recuo, freqüentemente, ocorre no átomo transformado, ruptura das ligações químicas. Conseqüentemente, após a reação (n, γ) o átomo resultante pode ser encontrado em estados físicos e químicos diferentes.

Quando radioativo pode ser detectado e ter suas reações estudadas, sendo denominado, comumente, de "átomo quente".

Collins e colaboradores², em seu trabalho, incluem uma revisão da literatura das conseqüências químicas das transformações nucleares e discutem os modelos da química dos átomos quentes. Em nosso trabalho concentramos as informações sobre o comportamento, em cromatos, dos átomos de recuo de cromo-51.

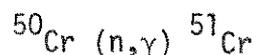
2. PRODUÇÃO DO CROMO-51 POR CAPTURA DE NÊUTRONS

A produção do cromo-51 é feita por irradiação do cromo-50 com nêutrons térmicos. O rendimento do processo é favorecido em face do cromo-50 apresentar uma considerável secção de choque, no valor de aproximadamente $15,9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$.

O fenômeno nuclear é representado por:



ou simplesmente:



O núcleo composto do novo átomo, o cromo-51, tem uma energia potencial 9,26 MeV superior a do estado fundamental.

A desexcitação dos átomos de recuo do cromo-51 é realizada pela emissão de fótons γ de captura em cascata, observando-se na grande maioria (>98%) uma energia de recuo acima de 50 eV. Por outro lado, mais de 55% dos átomos possuem energias superiores a 700 eV³. Dessa forma, é razoável supor que os elevados valores energéticos de recuo possam determinar o rompimento de ligações químicas.

Existem, no mínimo, duas transições de energia na desexcitação do cromo-51, uma de 776 KeV e outra de 749 KeV. Seus tempos de meia-vida são relativamente longos 5,53 e 7,35 ns respectivamente⁴, e podem dar um impulso de re-

cuo atrasado.

Kopecky⁵, em recente investigação sobre a reação $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$ destaca com clareza a magnitude das energias liberadas nas transições dos diferentes níveis de energia, com um erro de 0,12 KeV. Na *Figura 2* mostramos o esquema de desexcitação, do núcleo de cromo-51 com emissão de vários fótons γ em cascata, onde a probabilidade relativa das várias transições estão indicadas pelas intensidades das setas que as descrevem no diagrama⁵. Outras informações sobre a produção do cromo-51, podem ser obtidas nas referências 6, 7 e 8.

Alguns dados nucleares⁹ dos isótopos do cromo são representados na *Tabela 1*.

3. DECAIMENTO DO CROMO-51 POR CAPTURA DE ELÉTRONS

O cromo-51 decai por captura de elétrons a vanádio-51, com uma meia-vida de 27,71 dias⁹.

Este decaimento se faz por dois caminhos distintos (*Figura 3*). A maior parte dos átomos de cromo-51, ou seja 90%, decai diretamente ao estado fundamental do vanádio-51, por captura de elétrons, com uma energia de 0,75 MeV¹¹. Os 10% restantes também decaem por captura de elétrons, porém, até o estado excitado 5/2 do vanádio-51. A passagem, deste estado ao fundamental se processa pela emissão de um raio γ , com energia de 0,320 MeV¹¹. Esta emissão γ é utilizada na detecção e contagem do cromo-51.

4. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DE ALGUNS CROMATOS

Os cristais de cromatos têm sido muito usados nos estudos da química dos "átomos quentes" devido às suas propriedades favoráveis como: estabilidade à elevação de temperatura, estabilidade à radiação gama, simplicidade de estrutura cristalina, separação química simples dos produtos do recuo e fácil irradiação em reatores.

As estabilidades térmicas dos cristais de cromato^{12,13} e ¹⁴ e dicromatos¹⁵ de potássio, por exemplo, são suficientemente elevadas para permitir a realização das experiências nos estudos dos "átomos quentes" de cromo até os seus pontos de fusão, 980° e 398°C.

À pressão atmosférica, a temperatura de 663°C, ocorre a transição de fase do estado sólido do K_2CrO_4 ¹⁶, enquanto que a do Na_2CrO_4 ¹⁷ ocorre entre 392° e 424°C. Em temperaturas próximas de 600°C os cromatos de lítio, sódio, potássio, rubídio e césio¹⁸ reagem com o oxigênio da atmosfera, trocando átomos de oxigênio. Ou seja, observa-se que, tanto a troca de oxigênio como a transição

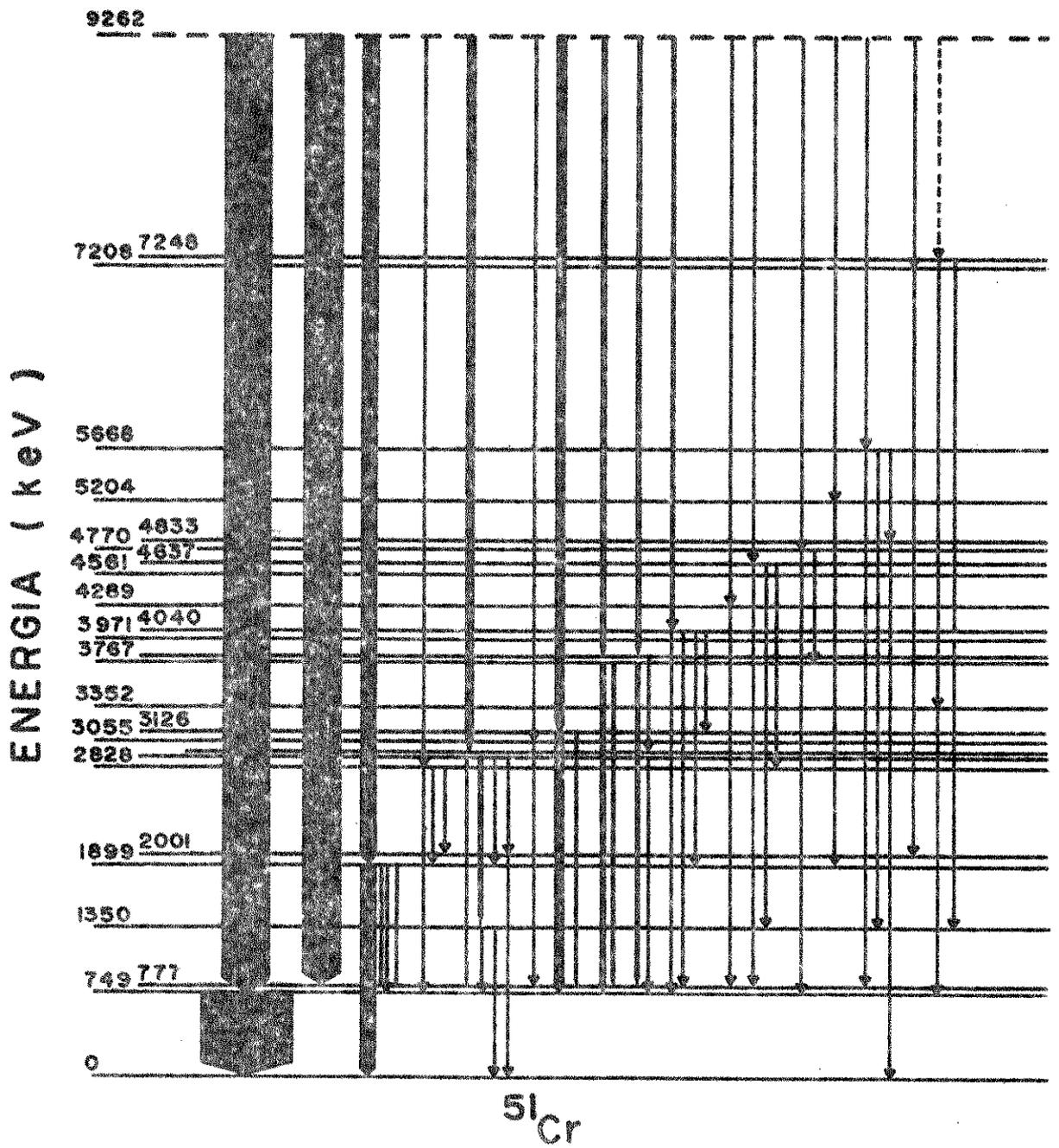


FIGURA 2. De se excitação⁵ de núcleos de cromo - 51.

TABELA 1. Dados físicos dos isótopos do cromo²⁴.

		I S Ó T O P O S								
		48	49	50	51	52	53	54	55	56
Nº de massa										
% isotópica		-	-	4,35	-	83,79	9,50	2,36	-	-
Secção de choque (barn)		-	-	15,9	-	0,76	18,2	0,36	-	-
Modo de decaimento do isótopo		C.E	β^+	estável	C.E	estável	estável	estável	β^-	β^-
Meia-vida do isótopo		21,6h	42,0m	-	27,71d	-	-	-	3,497m (*)	5,9m
Energia máxima de desintegração (Mev) do isótopo		1,66	2,628	-	0,751	-	-	-	2,604	1,64
Núcleo formado pela reação (n, γ)		-	-	51	-	53	54	55	-	-

(*) Dado recentemente publicado¹⁰.

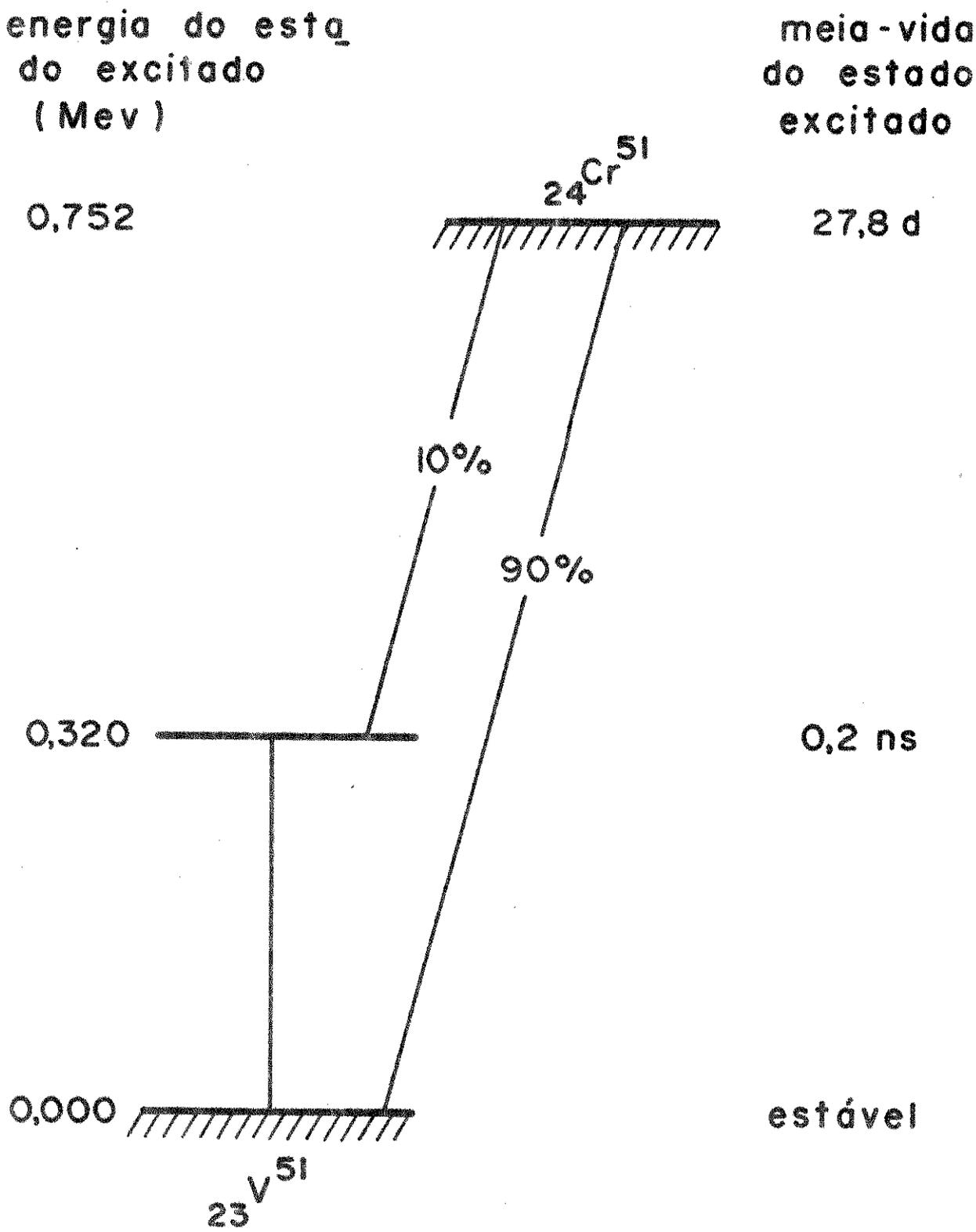
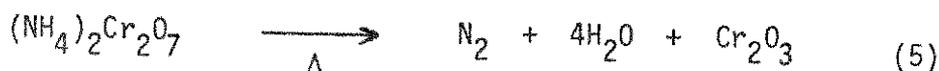


FIGURA 3. Esquema de decaimento do cromo - 51 a vanádio - 51 .

de fase destes compostos, ocorrem à temperaturas acima daquelas comumente usadas nos estudos dos "átomos quentes".

Por outro lado, alguns cromatos são mais sensíveis à decomposição pelo aquecimento, como é o caso dos cristais de cromato e dicromato de amônio. O dicromato de amônio apresenta uma decomposição térmica (Equação 5)¹⁹ que pode ser observada por diferentes técnicas como: análise termogravimétrica (TGA), análise calorimétrica exploratória diferencial (DTA), cromatografia de gás, difração do raio X, potenciometria, medidas de traços radioativos, etc.

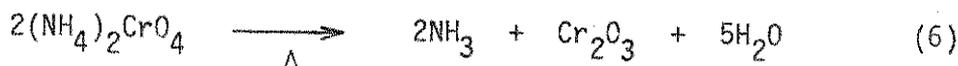


As curvas das análises de DTA e TGA vistas nos trabalhos de Apers e colaboradores¹⁹, mostram claramente quatro reações consecutivas para o $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Na *Figura 4* podemos observar os resultados das análises termogravimétricas, em que a primeira transição ocorre a 235°C (A → B), a segunda a 260°C (B → C), a terceira a 300°C (C → D) e a última (D → E) a 400°C.

Na *Figura 5* temos uma análise do $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ por calorimetria exploratória diferencial, onde notamos transições equivalentes as proporcionadas pelas elevações de temperatura na análise termogravimétrica.

Os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ sofrem decomposição a 185°C. Encontramos na literatura²⁰⁻²² que esta decomposição se realiza de acordo com a Equação (6).



Esta reação, porém, precisa ser confirmada por técnicas modernas como foi o caso dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

Outras propriedades físicas²⁴ destes cromatos são vistas na *Tabela 2*.

5. ESTUDO DA QUÍMICA DO ÁTOMO DE RECUO DO CROMO-51 EM CROMATOS

Os estudos dos efeitos das transformações nucleares em cristais de cromatos são, normalmente, feitos através de análises químicas das soluções dos compostos irradiados.

Com o objetivo de saber o que ocorre nos cristais fazem-se tratamentos antes, durante e após a irradiação das amostras. Sendo as técnicas mais usadas, antes da irradiação: introdução de defeitos no cristal; durante a irradiação: variações dos parâmetros do reator; depois da irradiação: recozimento por aquecimento, por radiação gama, ultra-violeta, etc.

Com o desenvolvimento de novas técnicas físicas tem-se tentado a análise dos átomos de recuo "in situ", no estado sólido. Entre outras técnicas em de-

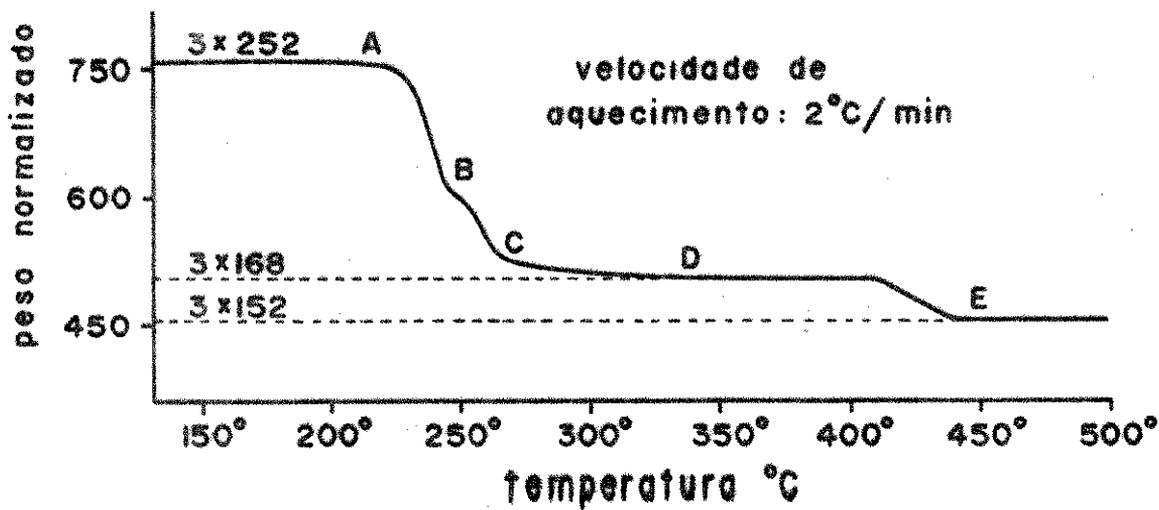


FIGURA 4. Análise termogravimétrica¹⁹ de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

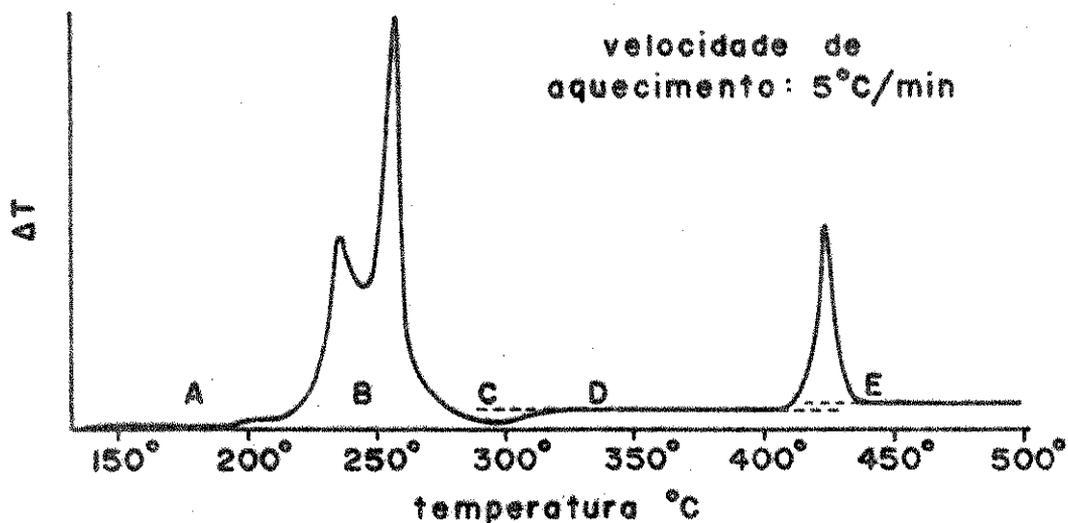


FIGURA 5. Análise por calorimetria exploratória diferencial¹⁹ de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.

TABELA 2. Propriedades físicas dos cristais de cromatos²⁴.

Composto	Peso molecular	Densidade g/cm ³	Ponto de fusão (°C)	Decomposição (°C)
K ₂ CrO ₄	194,2	2,732	968,3	-
(NH ₄) ₂ CrO ₄	152,08	1,91	-	180
(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	252,06	2,15	-	170

envolvimento, neste campo, temos: a espectroscopia Mössbauer^{25,26}, estudos de correlação angular γ - γ perturbada (PAC)²⁷ e ressonância paramagnética eletrônica (EPR)²⁸. Somente esta última, em que temos a detecção das espécies paramagnéticas produzidas por átomos de recuo e por radiólise, é aplicada ao estudo dos cromatos e dicromatos.

Os estudos de EPR²⁹ sugerem a presença, em cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons, de espécies de cromo com estados de oxidação que variam desde o Cr^0 até o Cr^{+5} (Cr^0 , Cr^{+1} , Cr^{+2} , Cr^{+3} , Cr^{+4} e Cr^{+5}).

Os cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$, após a irradiação com nêutrons ou com raios γ , apresentam os sinais de Cr III e de Cr V. O sinal do Cr III é mais intenso quando os cristais são irradiados com nêutrons³⁰. A variação da dose de raios γ de 10 a 100 Mrad mostram uma dependência linear na intensidade do sinal do Cr V, pelo que foi deduzido não se combinam durante a irradiação³⁰. Ao serem estes cristais dissolvidos, a solução apresenta as espécies de Cr III e de Cr VI³¹ sugerindo a ocorrência de uma oxidação do Cr V no processo de dissolução.

Uma revisão sobre os estudos dos efeitos das transformações nucleares, em cromatos, foi realizada por Collins e Collins³². Desta forma nos prenderemos a alguns comentários gerais sobre os efeitos das transformações nucleares no cromato e dicromato de amônio, utilizados em nossas experiências.

As análises químicas dos cristais de cromatos, marcados com cromo-51, permitem separar e determinar as quantidades das espécies de ^{51}Cr VI e ^{51}Cr III. Sendo que, a percentagem de ^{51}Cr VI, obtida após irradiação, é comumente chamada de "Retenção".

Em alguns trabalhos entende-se por retenção a percentagem de cromo-51 que permanece no estado de oxidação do átomo original (pai), após irradiação. Em outros é utilizada para denominar a quantidade de ^{51}Cr VI que se conserva neste estado de oxidação, após tratamento térmico. Assim, em nosso trabalho, a fim de evitarmos dúvidas, empregamos a expressão "percentagem de ^{51}Cr VI".

Além da simples separação de ^{51}Cr VI do ^{51}Cr III, temos, em alguns trabalhos³³⁻³⁷, a separação do monômero (mon.), do dímero (dí.) e de polímeros (polí.) do ^{51}Cr III.

Os parâmetros que influenciam, determinantemente, a percentagem de ^{51}Cr VI, após irradiação, são a temperatura da irradiação, o tempo de radiação, a dose de radiação γ recebida durante a irradiação e o fluxo de nêutrons térmicos; além de outros fatores³², tais como, defeitos no cristal, presença de dopantes (Ca^{++} , Ba^{++} , La^{++} ou Cr^{+++}), presença de atmosfera de oxigênio, etc.

O efeito da temperatura sobre os cristais de cromatos irradiados causam um aumento na percentagem de ^{51}Cr VI. Os estudos deste efeito, no sólido, evidenciam as reações que ocorrem entre as espécies radioativas. Os tratamentos têm

micos (recozimentos) tem fornecido elementos para deduções a respeito das espécies existentes no sólido irradiado. Os cristais de K_2CrO_4 irradiados com nêutrons (*Figura 6*), submetidos a tratamentos térmicos, sofrem um aumento na percentagem de ^{51}Cr VI, evidenciando, pelos patamares formados, que o processo ocorre em etapas. O mesmo ocorre com os cristais de $(NH_4)_2CrO_4$ e $(NH_4)_2Cr_2O_7$ irradiados sob ação de tratamento térmico isócrono ou isotérmico³⁶.

O rendimento ou a percentagem de ^{51}Cr VI não é influenciado, praticamente, por mudanças na atmosfera sobre os cristais³⁸⁻⁴¹. A presença de oxigênio, porém, causa um aumento relativo na percentagem de ^{51}Cr III monômero³¹ como pode ser observado na *Figura 6*.

Após o recozimento isócrono, os cristais de $(NH_4)_2CrO_4$, quer dopados com ^{51}Cr III (*Figura 7*)³⁶, quer irradiados com nêutrons (*Figura 8*)³⁷, apresentam um comportamento similar.

Os cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$, por sua vez, quer dopados com ^{51}Cr III (*Figura 9*), quer irradiados com nêutrons (*Figura 10*), demonstram, também, um comportamento análogo ao serem submetidos a recozimentos por radiação gama³⁷. A influência da irradiação é observada até 25 Mrad.

Os estudos dos efeitos do recozimento térmico isócrono, em cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ irradiados por nêutrons à temperatura de nitrogênio líquido (*Figura 11*), foram realizados por Stamouli³⁷. Em nosso trabalho realizamos experiências semelhantes com irradiação por nêutrons, porém à temperatura ambiente.

Uma coletânea dos dados obtidos nos estudos com cristais de $(NH_4)_2CrO_4$ e $(NH_4)_2Cr_2O_7$, anteriores aos trabalhos de Stamouli^{36,37}, é apresentada na *Tabela 3*. Observa-se um número reduzido de trabalhos^{44,48} em que foram separadas as diferentes espécies de ^{51}Cr III. Vale, também, ressaltar que, as percentagens de ^{51}Cr VI, em cristais de cromato e dicromato de amônio, quando irradiados com nêutrons, são sempre menores do que as observadas em cristais em que temos outros cátions^{32,48}.

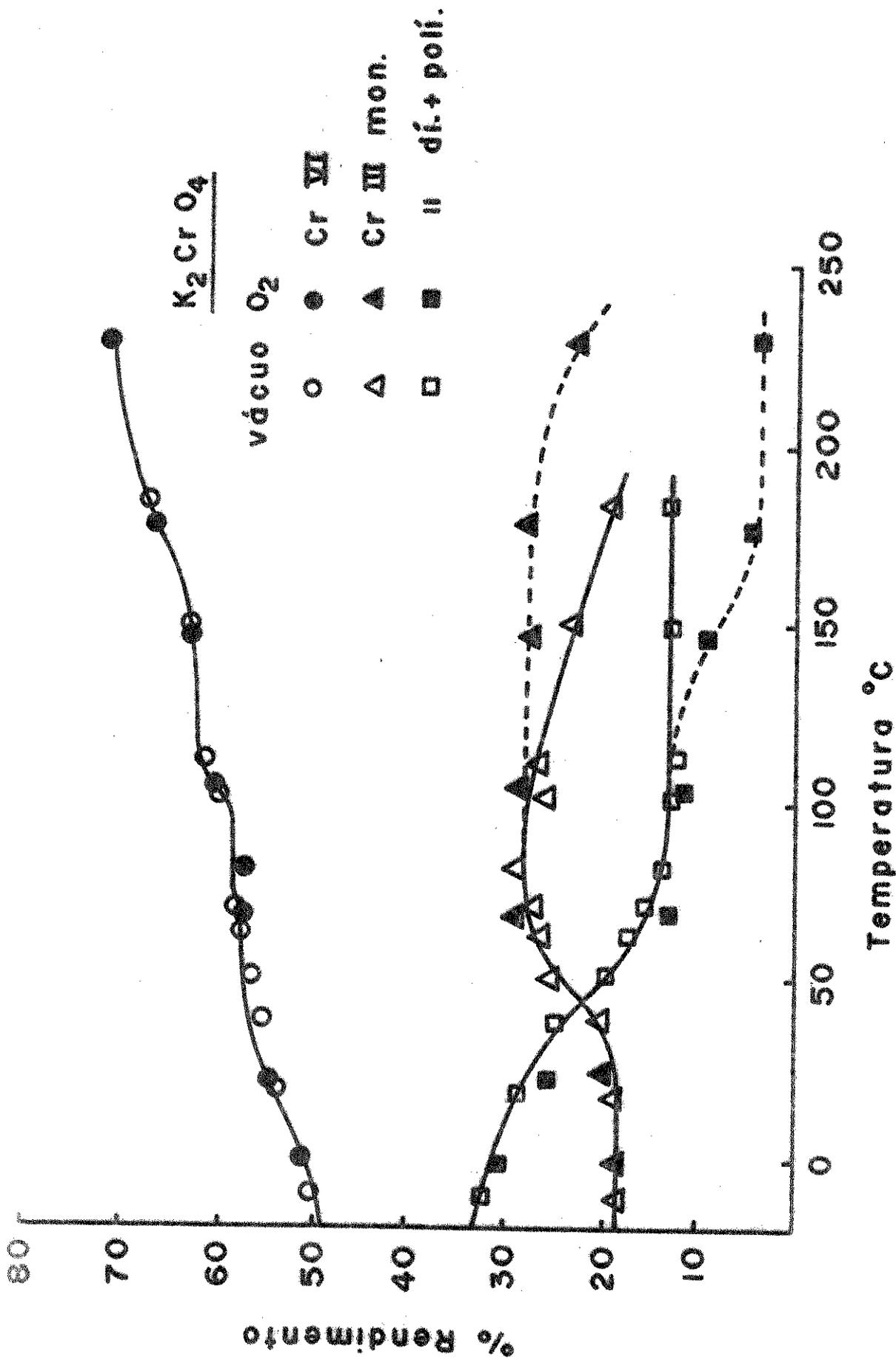
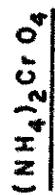


FIGURA 6. Efeito do oxigênio no recozimento isócrono (1h) do K_2CrO_4 irradiado com nêutrons³¹.



○ Cr VI

▲ Cr III mon.

■ " di. + poli

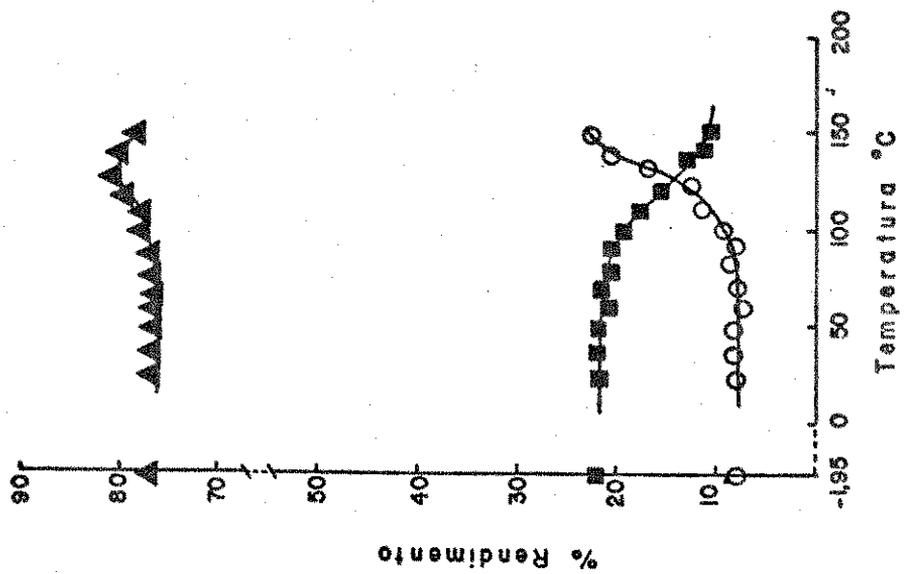


FIGURA 7. Efeito do recozimento isócrono 36 (1h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ dopados com $^{51}\text{Cr III}$.

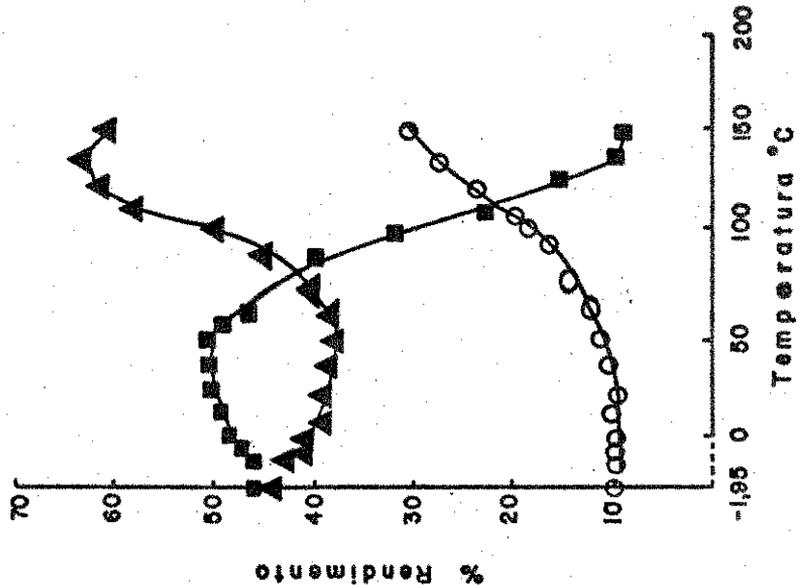


FIGURA 8. Efeito do recozimento isócrono 37 (1h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ irradiados com nêutrons.

$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

○ Cr VI
 ▲ Cr III mon.
 ■ " di. + polí.

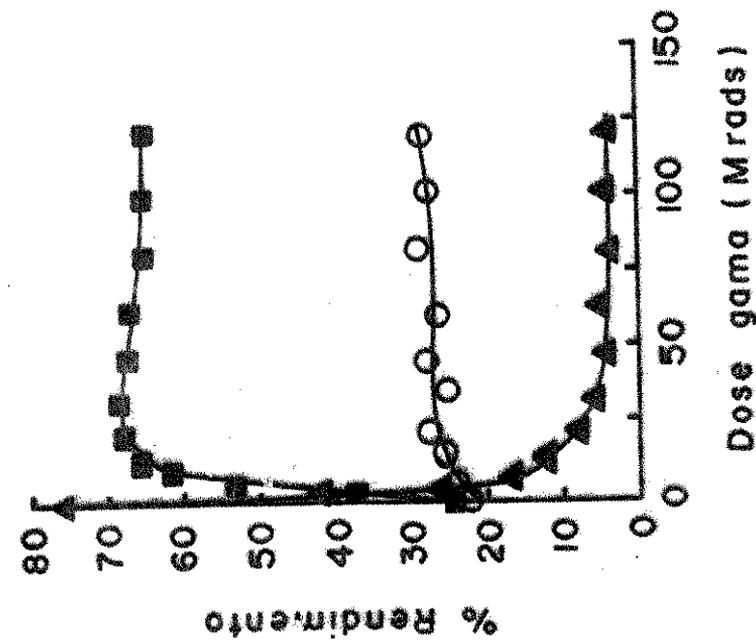


FIGURA 9. Efeito do recozimento por radiação $\text{gamma}^{37}\text{em}$ cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com CrO mo - 51.

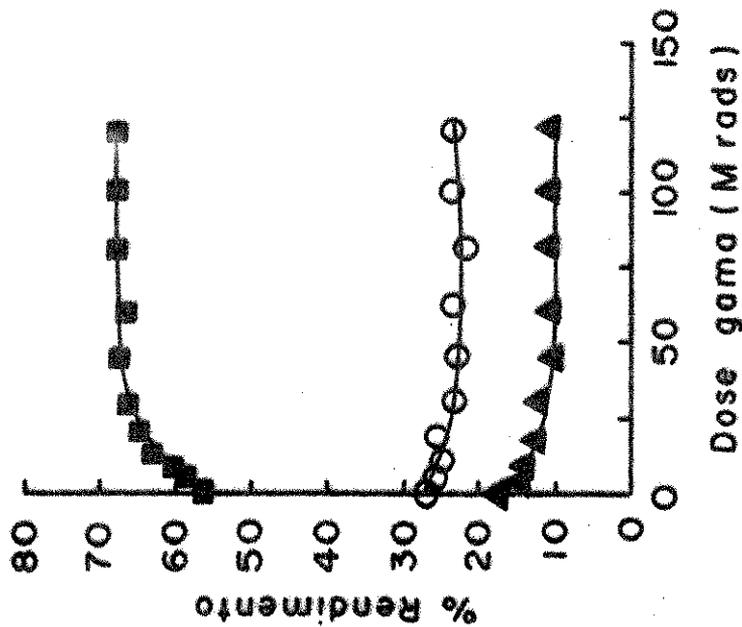


FIGURA 10. Efeito do recozimento por radiação $\text{gamma}^{37}\text{em}$ cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados por nêu trans.

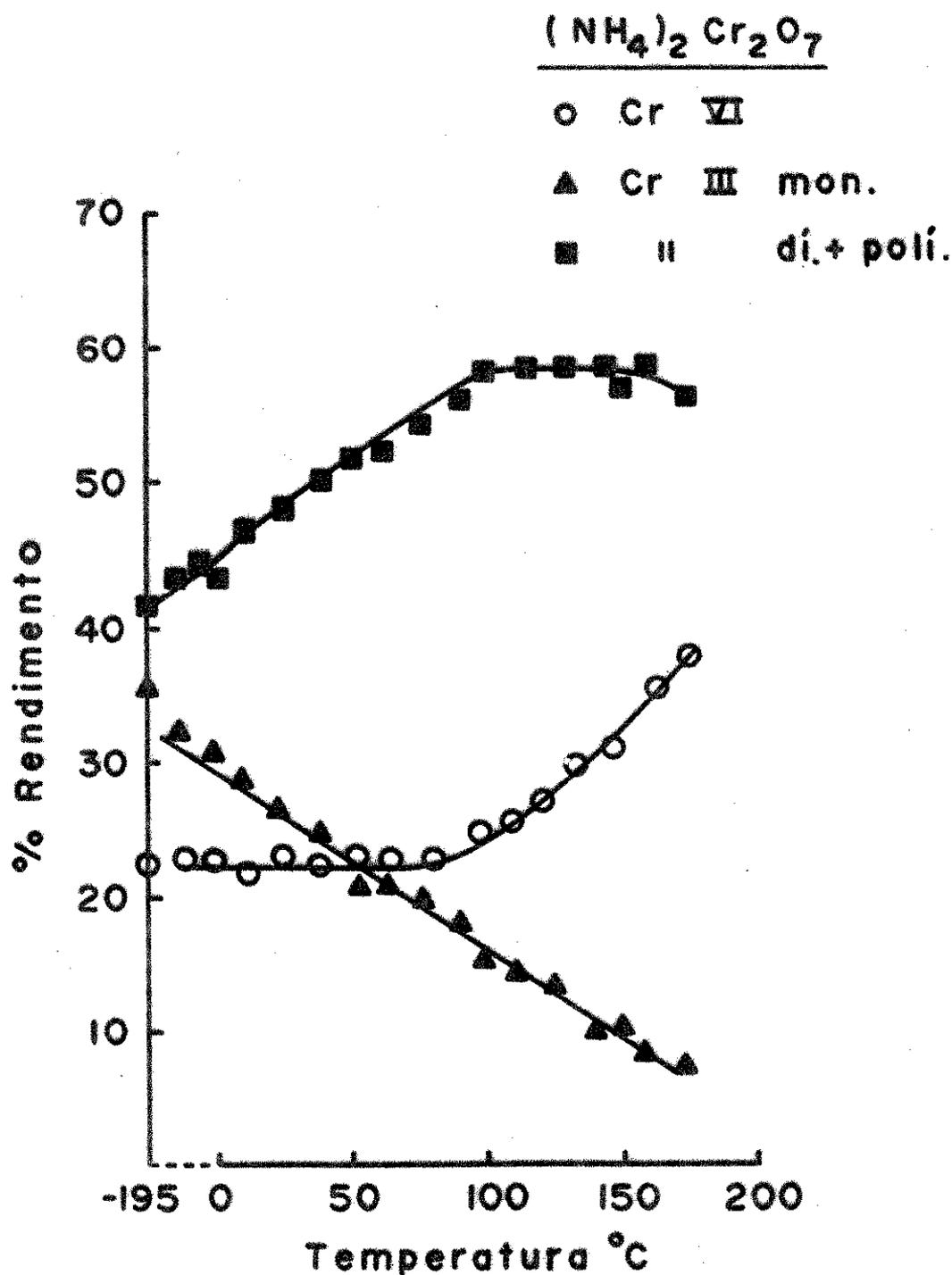


FIGURA II. Efeito do recozimento isó³⁷crono (1h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados com nêutrons.

TABELA 3. Coletânea dos dados obtidos com cristais $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ e $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados com nêutrons.

Composto	$^{51}\text{Cr VI}$	$^{51}\text{Cr III}$		Recozimento	Referência
		mon.	d $\bar{1}$ +pol $\bar{1}$.		
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	17,5				42
"	24,1			Δ, e^-	43
"	20,4	36,9	41,5		44
"	10,1				45
"	14,5				"
"	17,3				"
"	16,7				"
"	16,5				46
"	17,3				"
"	17,5			Δ	"
"	15,6			Δ	17
"	15,1			Δ	47
"	10,9	48,3	40,8		48
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	31,9				42
"	31,6			Δ, e^-	43
"	38,0			$\Delta, \text{UV}, \gamma, e^-$	49
"	34,0			Δ, UV, e^-	50
"	36,2	23,1	40,5		44
"	31,5			Δ	51
"	25,7	37,4	36,9		48

Obs.: Δ = Tratamento térmico

γ = Tratamento por radiação γ (^{60}Co)

e^- = Tratamento por irradiação de elétrons ($E = 1,8 \text{ MeV}$)

CAPÍTULO II

"MÉTODOS DE ANÁLISE DO CROMO-51"

Mais de quinze diferentes métodos analíticos têm sido utilizados na separação de espécies, estáveis em solução aquosa, de $^{51}\text{Cr VI}$ e $^{51}\text{Cr III}$, formadas no recuo de átomos de cromo-51, em cromatos. O mais usado, entre eles, foi o que separa o $^{51}\text{Cr VI}$, por precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ^{38 e 52}. Atualmente, são empregados métodos em que se utilizam colunas catiônicas os quais oferecem a vantagem adicional de também separar as espécies de $^{51}\text{Cr III}$, monômero, dímero e polímero^{33 e 44}.

Neste capítulo, apresentamos uma revisão detalhada dos quatros métodos que utilizamos em nossa pesquisa. Na *Tabela 4* apresentamos um sumário de alguns outros métodos utilizados na separação de espécies de cromo-51, em solução.

1. MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR PRECIPITAÇÃO COM NITRATO DE CHUMBO

As separações de espécies de cromo-51 foram inicialmente realizadas utilizando-se técnicas de precipitação, como, por exemplo, nos métodos a seguir: precipitação de hidróxido crômico^{38 e 53}, precipitação de fosfato de cromo³⁸ e precipitação de cromato de chumbo³⁸.

Estes métodos foram criticados por Green, Harbottle e Maddock³⁸ passando a ser desenvolvido, somente, o de precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ ^{38, 42 e 43}. O qual, posteriormente, foi modificado em face a problemas de reprodutibilidade⁵², devido ao pH da solução durante a precipitação.

1.1. Descrição do método⁵².

1.1.1. Soluções usadas:

Dissolvente - Consiste em uma solução 0,01M em Cr III e de pH 0,5. A solução de Cr III, contendo diversas espécies de Cr III hidrolizadas, é preparada refluxando uma solução 0,1M de nitrato crômico (pH ~ 6) por seis ou mais horas. Uma quantidade apropriada desta solução é diluída com água a uma concentração aproximada de 0,01M em Cr III. A seguir o pH é ajustado para 0,5 pela adição de HNO_3 concentrado. Desta solução, 5ml, são usados para a dissolução da amostra.

Solução de precipitação - Cerca de 0,3ml de uma solução saturada, a 20°C, de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é usada para precipitar o $^{51}\text{Cr VI}$, na forma de cromato de chumbo.

Solução de lavagem - Uma solução 0,06M de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ com pH ajustado a 0,5 com HNO_3 concentrado é usada para lavagem do precipitado.

1. MÉTODO	Cromatografia de Troca Catiônica	Cromatografia Sólido-Líquido Fe(OH) ₃	Cromatografia de placa	Adsorção com papel de filtro	Coprecipitação com Zn(OH) ₂
2. MECANISMO	Troca iônica	Adsorção	Adsorção	Partição	Precipitação
3. DESENVOLVIMENTO	Eluição descendente	Eluição descendente	Ascendente	Ascendente	
4. FASE ESTACIONÁRIA	Resina Dowex 50W-X8, 100-200 malhas (H ⁺)	Fe(OH) ₃ precipitado	Alumina (150-200 malhas) contendo CaSO ₄	Papel de filtro da Whatman nº 1	Alumina ou Celite [tratada a pH = 10 (KOH)]
5. DIMENSÕES					
a. diâmetro e comprimento da coluna	10 x 40 mm	4 x 70 mm	0,2 mm		6 x 100 mm
b. espessura da placa					
6. SOLUÇÕES DE DESENVOLVIMENTO	(1) 1M HClO ₄ (2) 2M NaClO ₄ a 25°C em pH = 2(HClO ₄) (3) 0,04M La(ClO ₄) ₃ a 60°C em pH = 2(HClO ₄) (4) 0,1M La(ClO ₄) ₃ a 60°C em 4M HClO ₄	(1) Sol. Dissolvente (2) HCl conc.	Câmara com solução saturada de Na ₂ SO ₄	(1) 50% BuOH (2) 10% AcOH (3) 5% Et. EDTA (4) 35% H ₂ O	Solução de KOH (pH = 10)
7.a. Velocidade de desenvolvimento da coluna	0,2 a 0,5 ml/min.	sem pressão			sem pressão
7.a. Tempo de desenvolvimento da placa			2 h	2 h	
8. DETECÇÃO	Contador de Cintilação γ para ⁵¹ Cr	Contador de Cintilação γ para ⁵¹ Cr	Contador de Cintilação γ para ⁵¹ Cr		Contador de Cintilação γ para ⁵¹ Cr
9. SEPARAÇÃO OBSERVADA	Cr VI - com. sol. dissolvente Cr III - mon. (1) e (2) di. (3) poli. (4)	Cr VI - (1) Cr III - (2)	Cr VI RF = 0,60 Cr III RF = 0,00	Cr VI RF = 0,10 Cr II RF = 0,23 Cr III RF = 0,75	Razão de 10 ⁵ de Cr VI para o Cr III
10. OUTROS DADOS		Cr III é dissolvido em HCl com Fe(OH) ₃ para contagem		Em atmosfera de N ₂	Precip. com OH ⁻ a quente com sol. contendo I mg Zn ²⁺ /ml.
11. REFERÊNCIA	60	55	61	62	63

1.1.2. Procedimento.

Os cristais de cromato (10-50 mg) são dissolvidos em 5 ml do dissolvente contendo Cr III hidrolisado, com carregador. São adicionados 0,3 ml da solução saturada de $Pb(NO_3)_2$, precipitando o $PbCrO_4$ amarelo. O material é centrifugado e a solução sobrenadante (contendo Cr III) é pipetada para um tubo de contagem. O precipitado é lavado por decantação, 2 a 3 vezes, com a solução 0,06 M de $Pb(NO_3)_2$ e consecutivamente coletadas as frações de lavagem por procedimentos iguais aos anteriores.

O precipitado é dissolvido pela adição de ácido nítrico concentrado. As frações separadas são igualadas em volume com água, e colocadas no analisador γ . Em seguida, são calculadas as percentagens de ^{51}Cr VI e ^{51}Cr III presentes na amostra.

Este procedimento é esquematizado na *Figura 12*.

A única variação neste método, em nossa experiência, consistiu em tomarmos separadamente a solução de ^{51}Cr III e cada solução de lavagem em diferentes tubos para a contagem.

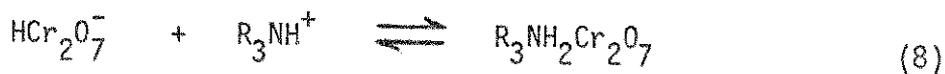
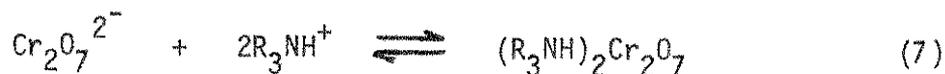
2. MÉTODOS DE EXTRAÇÃO COM TRI-n-OCTILAMINA

Este método foi desenvolvido por Deptula⁵⁴ e adaptado por Apers⁵⁵, para a separação de espécies existentes em solução de cromatos irradiados.

Neste processo, podem ser usados vários compostos orgânicos, entre os quais destacamos a tri-n-octilamina (TnOA).

O hidrosulfato do TnOA $[(R_3NH)_2SO_4]$ é obtido tratando-se a amina com ácido sulfúrico, em meio benzênico. Com a adição de solução aquosa de cromato, temos a formação de $(R_3NH)_2Cr_2O_7$, solúvel na fase benzênica, enquanto que, o Cr III permanece na fase aquosa.

O pH do meio reacional é mantido em torno de zero. A um pH maior podem ocorrer precipitações⁵⁵, enquanto que, a um pH menor pode ocorrer, ao lado da reação principal (Equação 7), uma reação secundária representada pela Equação 8.



Estas reações (Equações 7 e 8) expressam o mecanismo de extração do Cr VI. Vale ressaltar que os dicromatos são muito solúveis em solventes orgânicos^{54, 56 e 57}.

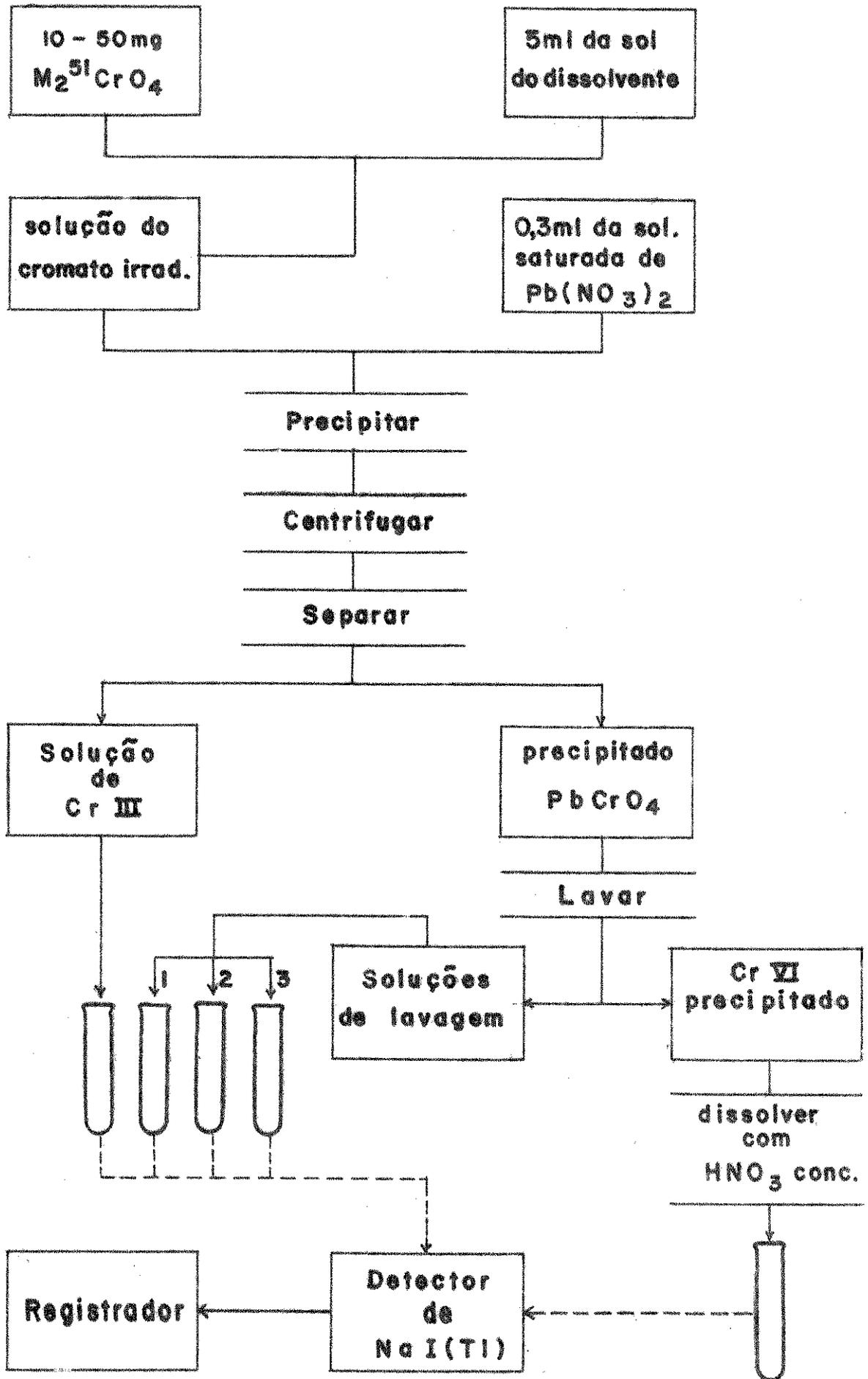


FIGURA 12. Esquema do método de precipitação com $Pb(NO_3)_2$

2.1. Descrição do método⁵⁵.

2.1.1. Soluções usadas:

Solução de TnOA - Solução 0,5M de TnOA em benzeno.

Solução sulfúrica - Solução aquosa 1M de ácido sulfúrico.

Solução de amostra - É preparada pela dissolução, em água, do sal de cromato irradiado, de modo a obter uma concentração entre 0,05 e 2M. Para concentrações superiores são necessários extrações sucessivas, ou diluições da solução aquosa que contém a amostra.

2.1.2. Procedimento.

Colocar em um balão de separação, 5 ml de solução 0,5M de TnOA em benzeno e 1 ml de solução 1M de H_2SO_4 . Agitar até homogenização e adicionar 1 ml da solução de cromato. Agitar novamente, por dois minutos e deixar em repouso para a separação das duas fases: orgânica e aquosa.

A fase orgânica contém o ^{51}Cr VI e a fase aquosa o ^{51}Cr III.

Cada fase é coletada, separadamente, em um tubo de contagem e levada ao analisador γ juntamente com um terceiro tubo contendo solução da amostra, que serve como referência. Posteriormente, são calculadas as percentagens de cromo-51 presentes na fase orgânica e aquosa.

O esquema deste método é apresentado na *Figura 13*.

Um estudo minucioso deste método, incluindo o uso de carregador, é descrito no capítulo VI desta tese.

3. MÉTODO DE SEPARAÇÃO COM ALUMINA

O método de separação do ^{51}Cr VI em coluna de alumina^{58 e 59} consiste em um processo cromatográfico sólido-líquido. Neste caso, temos uma ação dos mecanismos de adsorção e de troca catiônica.

3.1. Procedimento.

3.1.1. Preparação da coluna - A coluna de vidro é empacotada com Al_2O_3 com auxílio de H_2O , de 4-6 mm de diâmetro e 30-40 mm de altura.

3.1.2. Dissolução da amostra - Cerca de 40 mg dos cristais de cromato irradiados são dissolvidos em 7 ml de água. Desta solução são tomadas duas alíquotas de 2 ml, uma é colocada na coluna e outra em um tubo para referência.

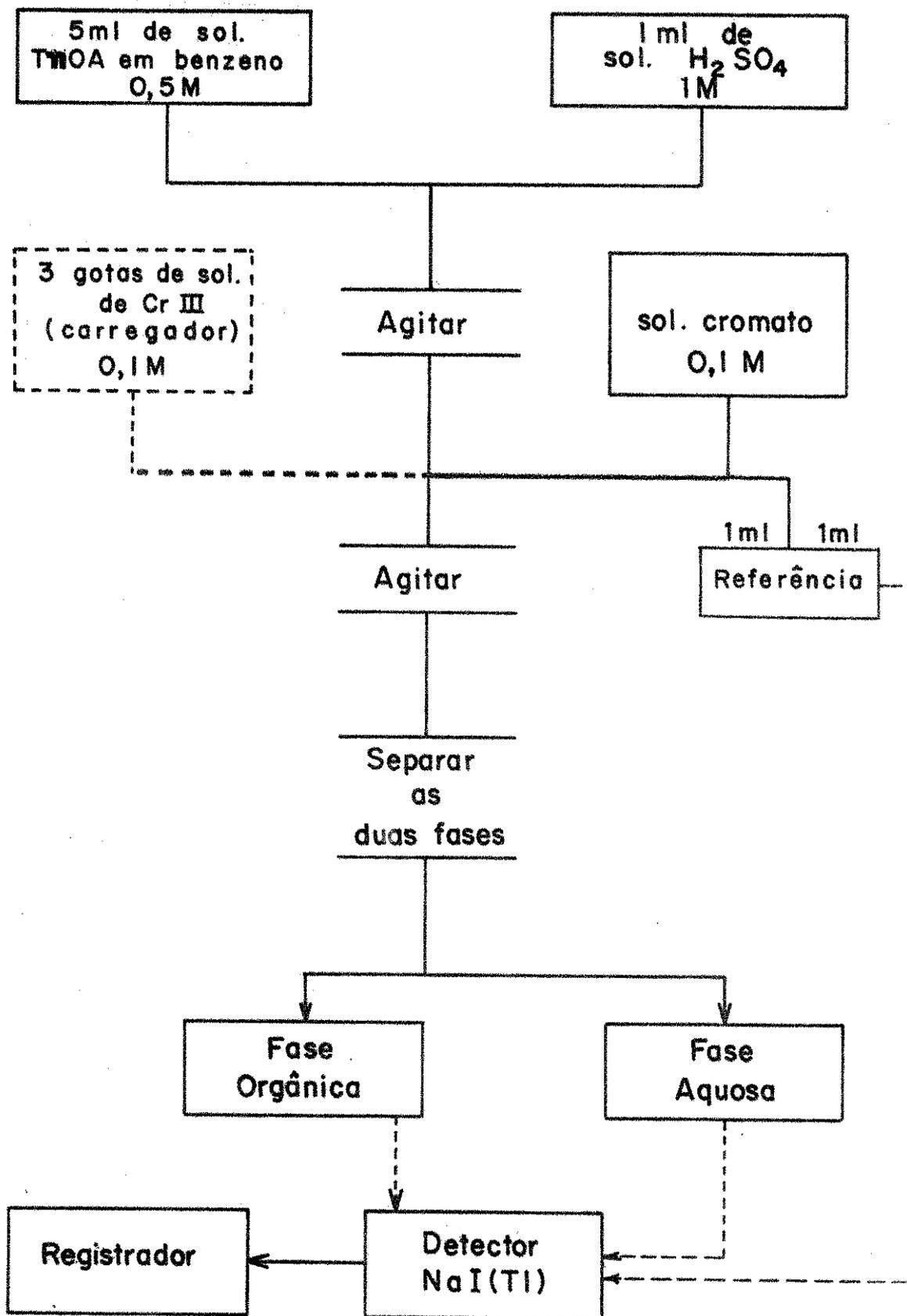


FIGURA 13. Esquema do método de extração com TmOA.

3.1.3. Eluição - São utilizados aproximadamente 8 ml de uma solução de 0,02N de KOH para eluir o $^{51}\text{Cr VI}$. Enquanto que, o $^{51}\text{Cr III}$ permanece na coluna.

3.1.4. Contagem - Os volumes das soluções de referência e de $^{51}\text{Cr VI}$ são iguados pela adição de água. E levados para contagem em um analisador γ . São calculados, finalmente, as percentagens das espécies de cromo-51, em relação ao cromo-51 da referência.

Em nossas experiências, após várias tentativas infrutíferas com Al_2O_3 de atividades e procedências diferentes, tratadas com água^{58 e 59}, utilizamos uma coluna de alumina neutra, tipo Brockmann, da Merck, tratada com solução de NH_4OH (pH ~ 10), de 4-6 mm de diâmetro e 30-40 mm de altura. O $^{51}\text{Cr VI}$ foi eluído com mesma solução de NH_4OH , usada para o tratamento da alumina. O $^{51}\text{Cr III}$ é coletado juntamente com a alumina em um tubo de contagem ao desempacotarmos a coluna.

Este método é esquematizado na *Figura 14*.

4. MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR TROCA CATIONICA

Este é atualmente um dos métodos mais utilizados. Proporciona não somente a separação de espécies contendo $^{51}\text{Cr VI}$ das de $^{51}\text{Cr III}$, como os anteriores, mas, também, a separação das formas monômero, dîmero e polîmero de espécies de $^{51}\text{Cr III}$.

Trata-se de um processo cromatogrâfico de troca iônica em que a fase estacionária é uma resina cationica.

4.1. Procedimento³³.

4.1.1. Etapas do pré-tratamento da resina:

- Pesar 200g de resina tipo Bio-Rad AG 50W-X8, Dowex 50W-X8 ou similar, 100-200 malhas, na forma H^+ .
- Adicionar 300ml de solução 2N de KOH (ou outra solução fortemente básica).
- Aquecer à temperatura de aproximadamente 70°C , com agitação.
- Adicionar 5ml de solução 30% de H_2O_2 .
- Aquecer, novamente, à temperatura de 70°C , durante 30 minutos, com agitação.
- Voltar a temperatura ambiente, lentamente, com agitação.
- Decantar o líquido sobrenadante da resina.
- Lavar com solução 2M de KOH, com agitação e aquecimento para remover o excesso de H_2O_2 , por aproximadamente 2 horas.

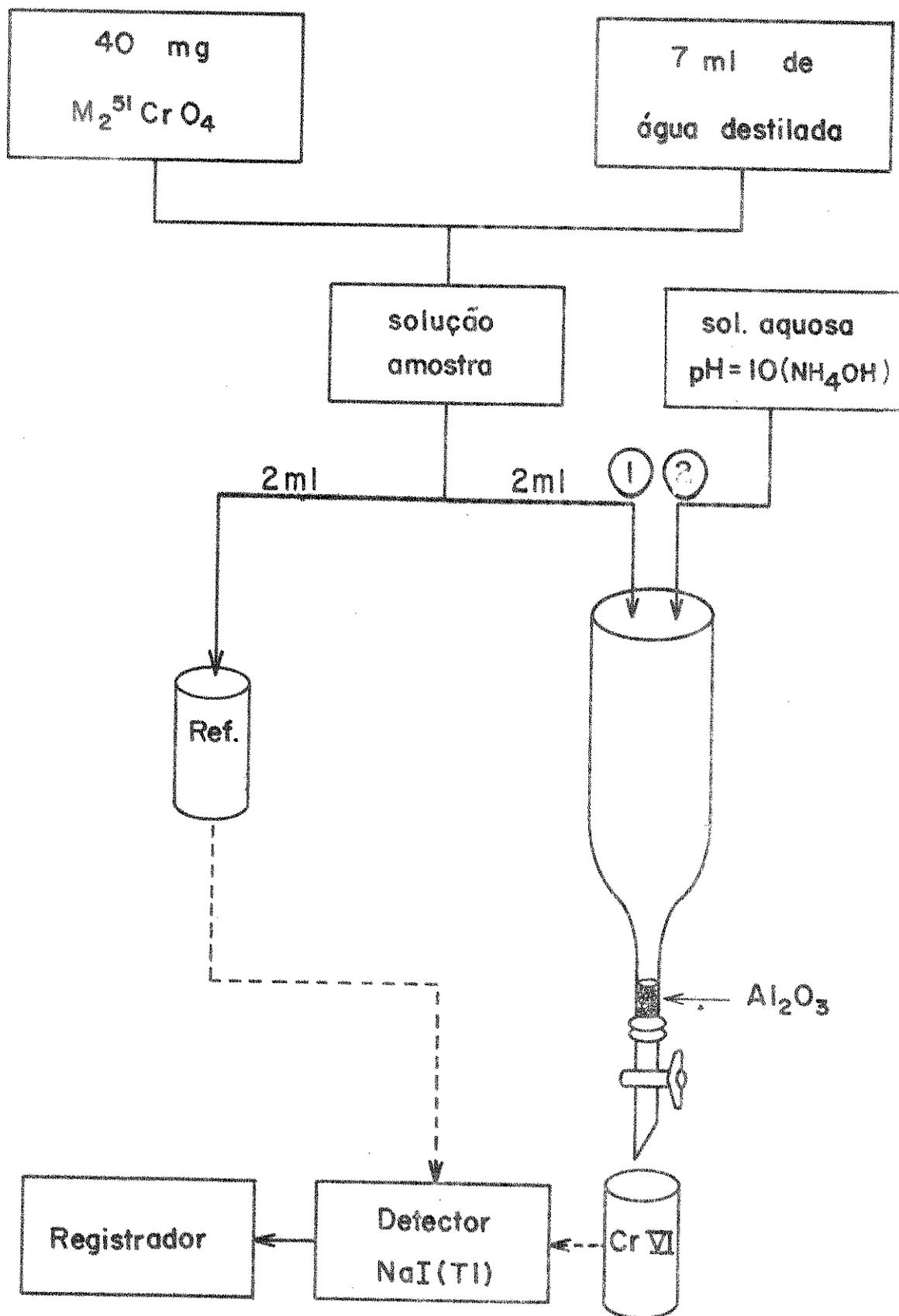


FIGURA 14. Esquema do método de separação em coluna de alumina.

- i. Lavar, tantas vezes quanto necessário, com água destilada até a solução sobrenadante atingir o pH = 6.
- j. Lavar com solução 0,1M de HClO_4 , com agitação, durante 15 minutos.
- k. Adicionar solução 4M de HClO_4 e agitar por 1 hora, para converter a resina na forma ácida (H^+).
- l. Lavar várias vezes, com água destilada até a solução sobrenadante adquirir pH entre 1 e 2.
- m. Adicionar um volume de solução 0,05M de HClO_4 correspondente ao dobro do volume da resina e guardar no refrigerador.

Este pré-tratamento é feito com a finalidade de remover possíveis grupos oxidantes ou redutores presentes na resina.

4.1.2. Empacotamento da coluna.

Adicionar a resina pré-tratada em uma coluna de vidro, de 4-6mm de diâmetro interno, até uma altura de 20-40mm. Tratar com solução saturada de $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e lavar com solução 0,05M de HClO_4 , até o total desaparecimento da coloração alaranjada.

A finalidade deste tratamento é evitar uma possível ação redutora da resina sobre o $^{51}\text{Cr VI}$.

4.1.3. Soluções usadas:

Solução do carregador - A solução de Cr III (carregador) é preparada pelo aquecimento, à temperatura de ebulição de uma solução 0,1M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$, por 30 minutos, em um pH entre 5 e 6.

Solução do dissolvente - Esta solução é preparada pela adição de 2-3 gotas de solução 0,1M de Cr III (carregador) em 7ml de solução 0,05M de HClO_4 .

4.1.4. Etapas do processo de análise:

a. Dissolução da amostra - 20 a 60mg de cristais de cromato são dissolvidos em 7ml da solução do dissolvente. Desta solução tomar três alíquotas de 2ml, duas para análise em coluna duplicata e uma para referência.

b. Eluição.

1ª eluente - Com 8ml da solução 0,05M de HClO_4 , é eluído o $^{51}\text{Cr VI}$.

2ª eluente - Com 16ml de solução 4M de HClO_4 , é eluído o $^{51}\text{Cr III}$ monômero.

3ª eluente - São 16ml de uma solução 5M de HCl , com 8ml é eluído o $^{51}\text{Cr III}$ dímero e com 8 ml, aplicados após 24 horas, e eluído o $^{51}\text{Cr III}$ polímero, já hidrolizado.

- c. Homogenização dos volumes - Os volumes das soluções eluidas e solução de referência são homogenizados adicionando água destilada e agitando suas soluções.
- d. Contagem e cálculos - As atividades das soluções são contadas no analisador γ . Posteriormente, são calculadas as percentagens de cada espécie de cromo-51 separadas.

Um esquema do método é visto na *Figura 15*.

Escolhemos este método³³ como padrão em nossa pesquisa e o identificamos como "coluna normal".

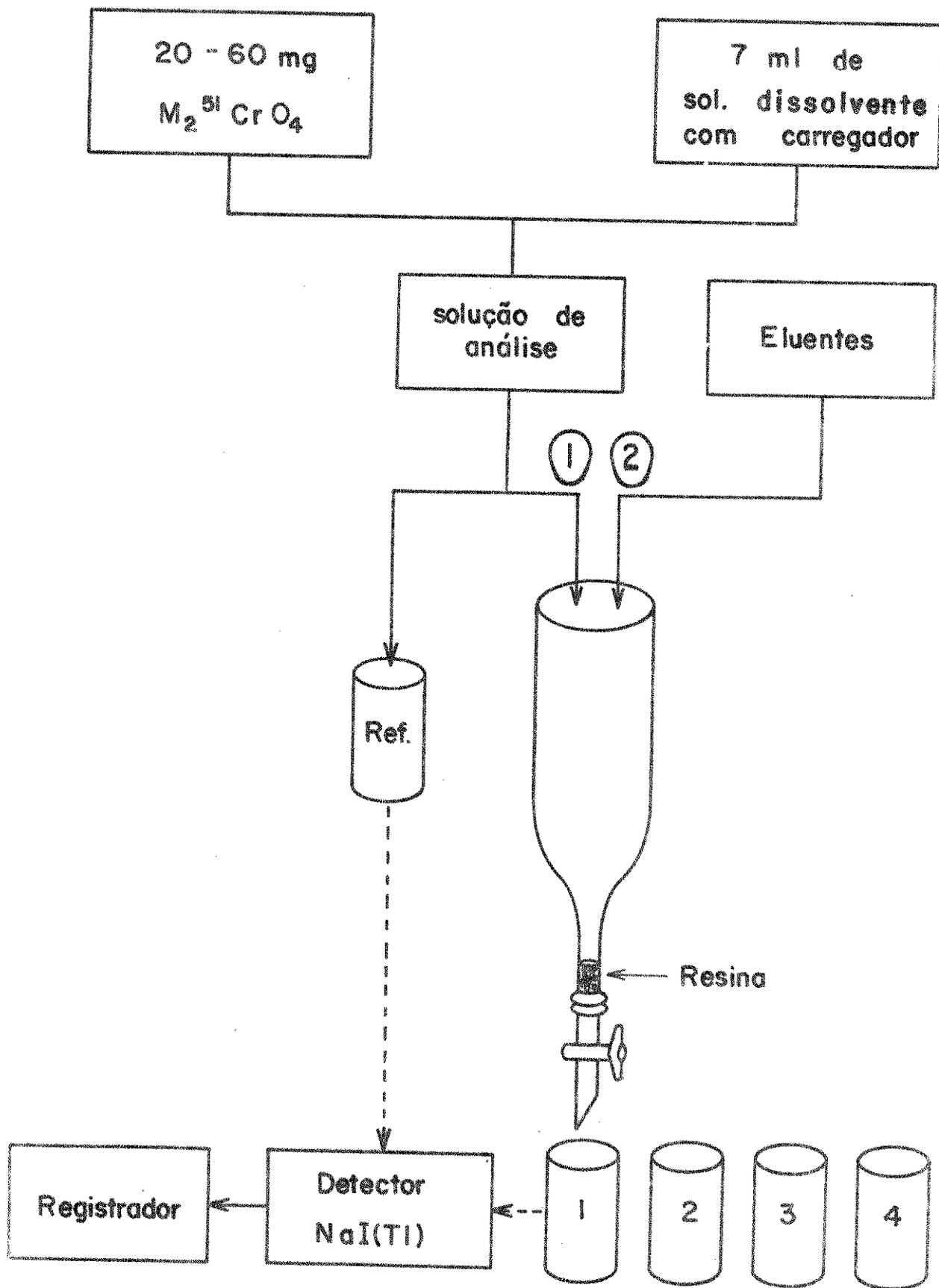


FIGURA 15. Esquema do método de separação por troca catiônica (coluna normal).

CAPÍTULO III

"OBJETIVOS DA PESQUISA"

Nos estudos da química dos "átomos quentes" dos cromatos, um dos fatores de limitação tem sido a dificuldade em se relacionar as espécies observadas após dissolução dos cristais, com as espécies presentes nos cristais irradiados. As reações que ocorrem no estado sólido são inferidas pelo estudo das mudanças na distribuição das espécies estáveis do cromo-51, após a dissolução. Logo, as interpretações de resultados estão limitadas pelos processos analíticos empregados.

Em cromatos, as análises químicas, normalmente, envolvem dissolução dos cristais em meios aquosos, como indicamos no capítulo II. Este procedimento não permite a identificação de outras espécies, com estados de oxidação diferentes de $^{51}\text{Cr VI}$ e de $^{51}\text{Cr III}$, presentes nos cristais, segundo sugestões baseadas nos estudos de EPR²⁹. Dessa forma, preferimos realizar experiências utilizando meios não aquosos, na tentativa de detectarmos, em solução, o cromo-51 em outros estados de oxidação e ao mesmo tempo, obtermos a separação das espécies monômero, dímero e polímero de $^{51}\text{Cr III}$. Vale ressaltar que temos, também, suposições afirmando que as espécies encontradas em solução são as mesmas ou suficientemente similares, as espécies presentes nos cristais irradiados, de modo que são sempre produzidas, por mesmo mecanismo, durante o processo de dissolução³².

Após desenvolvermos experiências com dissolução de cristais irradiados, em meios aquoso e não aquoso realizaremos:

- a. Comparação dos resultados obtidos em análises de cristais, de mesmo histórico, por diferentes métodos.
- b. Comparação dos nossos resultados com os existentes na literatura. Objetivando uma explicação para as discordâncias de dados, referentes a análises de um mesmo cromato.
- c. Estudo da influência do pH do dissolvente e da solução aquosa de cromato marcado.
- d. Estudo de estocagem de soluções aquosas de cromatos.
- e. Aplicação dos métodos desenvolvidos em estudos de recozimento de cristais de cromato irradiados.

CAPÍTULO IV

"PARTE EXPERIMENTAL: CONSIDERAÇÕES GERAIS"

1. REAGENTES E PURIFICAÇÕES

Os compostos alvos utilizados em nossas experiências foram: cromato de potássio, cromato de amônio e dicromato de amônio. Uma quantidade destes compostos, suficiente para a realização de todo o trabalho experimental, foi dissolvida em água destilada, a quente, e recristalizada a baixa temperatura, em refrigerador.

O dimetilsulfóxido sofreu purificação, por tratamento em uma coluna com peneiras moleculares ativadas por 48 horas, a vácuo, a temperatura de 170° C obtida com banho de glicerina. Após este procedimento o solvente era armazenado em frasco escuro contendo novas peneiras moleculares ativadas. A garantia da ausência de água era verificada pela comparação dos espectros no infravermelho do solvente, antes e após a purificação.

A resina de troca iônica usada foi a Bio Rad AG 50WX-8 (100-200 malhas), na forma H⁺, tratada pelo método descrito no capítulo II.

A tri-n-octilamina utilizada era de pureza analítica procedente da Aldrich Chemical Co. E.U.A.

Os ácidos, as bases, os outros solventes orgânicos e as demais substâncias empregadas em nosso trabalho foram de pureza analítica, procedentes de vários laboratórios nacionais e foram utilizados sem tratamentos.

2. MATERIAL RADIOATIVO

2.1. Irradiação das amostras para obtenção do cromo-51.

Os cristais de cromato, em tubos de polietileno, foram irradiados em mesa giratória do reator Triga Mark I, do Instituto de Pesquisas Radioativas (I.P.R.) da Nuclebrás, localizado em Belo Horizonte, operando em uma potência de 100 KW.

As condições típicas das irradiações foram:

fluxo médio de nêutrons térmicos = $6,7 \times 10^{11}$ 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.

tempo de irradiação = 30 a 60 min.

O nível de atividade, At, em unidades miliCurie, esperado para cada radionuclídeo produzido pela reação de nêutrons térmicos foi calculado pela Equação 9.

$$At = n \cdot Ab \cdot N \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot t \cdot \phi \cdot \frac{1}{\text{dps/mCi}} \quad (9)$$

onde:

n = nº de equivalentes do núcleo alvo.

Ab = abundância isotópica do núcleo alvo (0,0435 para o cromo-50).

N = nº de Avogadro ($6,023 \times 10^{23}$ átomos/mol).

σ = secção de choque do núcleo alvo ($15,9 \times 10^{-24}$ cm² para o cromo-50).

γ = constante de desintegração = $\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$.

$t_{1/2}$ = meia-vida do núcleo formado (27,71 dias para o cromo-51).

t = tempo de irradiação.

ϕ = fluxo médio de nêutrons térmicos do reator ($6,7 \times 10^{11}$ n/cm²).

$\frac{\text{dps}}{\text{mCi}}$ = desintegrações por segundo por miliCurie ($3,7 \times 10^7$).

Os sais de cromato, após irradiação, apresentam além do cromo-51 outros radionuclídeos como: cromo-55, com meia-vida de 3,497 min¹⁰; potássio-42 (caso do K_2CrO_4), com meia-vida de 12,36 horas⁹ e outros, de meias-vidas curtas, de acordo com a natureza do cromato. Por isso os cristais irradiados eram estocados, em Belo Horizonte, por 1 semana, para que o cromo-55 e o potássio-42 sofressem seus respectivos decaimentos. Em nosso laboratório eram estocadas em um reservatório com paredes revestidas com chumbo, à temperatura ambiente.

A Tabela 5 indica a atividade esperada do cromo-51, imediatamente após uma hora de irradiação.

TABELA 5. Atividades esperadas dos compostos irradiados.

Composto	Peso molecular	Tempo de irrad.(min.)	Atividade esperada mCi ⁵¹ Cr
K_2CrO_4	194,2	60	0,22*
$(NH_4)_2CrO_4$	152,08	60	0,30
$(NH_4)_2Cr_2O_7$	252,06	60	0,35

* Este valor foi calculado sem considerar a contribuição da atividade do ⁴²K (1,687 mCi), que decai em 7 dias.

2.2. Cromo-51 em solução.

O cromo-51, utilizado em nossa pesquisa, foi fornecido pelo Instituto de Energia Atômica (IEA), São Paulo e New England Nuclear (NEN), Estados Unidos. Apresentavam as seguintes características:

	IEA	NEN
forma química	CrCl_3 em HCl	CrCl_3 em 0,5N de HCl
volume (ml)	1,4	0,1
atividade total (mCi)	3,0	10,0
atividade específica (mCi/mg)	5,5	144 ou 293
método de preparação	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$	$^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$
concentração (mCi/ml)	—	100
sólidos totais (mg/ml)	—	0,7
pureza radionuclídica	—	99%

Dada a elevada atividade, as amostras de cromo-51 eram diluídas na proporção de uma gota, obtida com o auxílio de uma micro seringa de 0,3 ml, para 1 ml de água destilada.

3. OBTENÇÃO DO CROMO-51 EM DIFERENTES ESTADOS DE OXIDAÇÃO

3.1. Processo de obtenção do ^{51}Cr III.

O ^{51}Cr III era, normalmente, obtido das fontes fornecedoras (IEA e NEN) na forma de solução de CrCl_3 .

O procedimento para obtenção do ^{51}Cr III foi o seguinte⁶⁴:

- Colocamos a amostra de ^{51}Cr III impuro, em um volume aproximado de 1 ml em um tubo de ensaio.
- Ajustamos o pH da amostra pela adição de uma solução 4M de HClO_4 até um valor entre 0 e 1.
- Adicionamos 2 a 3 gotas de H_2O_2 .
- Aquecemos em banho termostático em uma temperatura aproximada de 70°C , durante 24 horas.

3.2. Processo de obtenção do ^{51}Cr III polimerizado.

A polimerização das espécies de ^{51}Cr III pode ocorrer em $\text{pH} = 7$, à temperatura ambiente, sendo este processo acelerado com aquecimento.

Para obtermos o ^{51}Cr III polimerizado desenvolvemos o seguinte procedimento:

- Tomamos 1 ml da solução de ^{51}Cr III na forma de CrCl_3 .

- b. Ajustamos o pH para aproximadamente 7, adicionando solução 2 M de KOH, gota a gota.
- c. Aquecemos a solução em banho vapor, durante 24 horas.

3.3. Processo de obtenção do $^{51}\text{Cr VI}$.

O $^{51}\text{Cr VI}$ foi obtido a partir do $^{51}\text{Cr III}$, segundo o processo⁶⁴:

- a. Colocamos 1 ml de solução de CrCl_3 em um tubo de ensaio.
- b. Ajustamos o pH a 12, adicionando uma solução 2 M de KOH.
- c. Adicionamos 2 gotas de H_2O_2 .
- d. Aquecemos em banho termostático na temperatura de aproximadamente 80°C , até o total desaparecimento de O_2 .

3.4. Teste de pureza.

Após os procedimentos acima as amostras de $^{51}\text{Cr III}$ e $^{51}\text{Cr VI}$ eram submetidas ao método de separação em coluna catiônica³³ e determinadas as suas purezas.

4. MÉTODO DE DOPAGEM COM O CROMO-51

A dopagem dos cristais inativos de cromato foi processada pela introdução do átomo de cromo-51 que pode ser realizada de diversas maneiras, como por exemplo, recristalização (nosso caso), dopagem de superfície, etc.

Usamos nas dopagens o cromo-51, nos estados de oxidação III e VI, obtidos segundo processos descritos no item 3 deste Capítulo.

A dopagem por recristalização compreendeu as seguintes etapas:

- a. Pesamos aproximadamente 2,15 g do cristal de cromato e colocamos em um tubo de ensaio.
- b. Adicionamos aproximadamente 1,2 ml de solução de $^{51}\text{Cr VI}$ ou $^{51}\text{Cr III}$ diluída pelo procedimento descrito no item 2.2. deste Capítulo.
- c. Adicionamos água destilada até a solução atingir o volume de 2,5 ml.
- d. Levamos a solução a um banho termostático, à temperatura de aproximadamente 90°C , até dissolução total dos cristais.
- e. Passamos a solução para um becher de 10 ml e deixamos na geladeira para recristalizar.
- f. Após a recristalização, decantamos o líquido sobrenadante e colocamos os cristais no dessecador.
- g. Medimos a atividade do cromo-51 nos cristais e na água mãe.
- h. Calculamos os rendimentos em percentagem e em contagens por minuto (cpm) da dopagem.

Os cálculos do rendimento da dopagem foram feitos do seguinte modo:

$$\text{rendimento (\%)} = \frac{\text{peso (g) dos cristais dopados}}{\text{peso (g) inicial dos cristais}} \times 100$$

$$\text{rendimento (cpm)} = \frac{\text{cpm dos cristais dopados}}{\text{cpm da sol. inicial de } ^{51}\text{Cr}} \times 100$$

onde:

$$\text{cpm da sol. inicial de } ^{51}\text{Cr} = \text{cpm dos cristais dopados} + \text{cpm da água mãe}$$

5. MÉTODO DE SEPARAÇÃO DA SOLUÇÃO AQUOSA EM COLUNA CATIONICA

De modo a obtermos uma segurança do volume necessário para a eluição de cada espécie de cromo-51, ensaiamos o método descrito no Capítulo II, usando como amostra uma solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ contendo cromo-51 e um aparelho coletor de frações.

Os resultados obtidos são vistos no cromatograma representado pela *Figura 16*, onde cada tubo coletado continha 1 ml da solução eluída.

6. TRATAMENTO TÉRMICO OU RECOZIMENTO ("ANNEALING")

Aproximadamente 1 g da amostra de cromato irradiado era colocada em um tubo de vidro pirex, de 10 cm de altura por 1,5 cm de diâmetro interno e este no interior de um becher de 50 ml. O conjunto era levado ao forno de um cromatógrafo Varian, modelo 920, com uma variação de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$, onde se processava o recozimento dos cristais.

Ocorrido o recozimento, com o tempo e as temperaturas controladas, a amostra era colocada em um dessecador, por um período no mínimo de 24 horas, para voltar a temperatura ambiente e ser, posteriormente, analisada.

7. MEDIDAS DA RADIOATIVIDADE

Dois sistemas de contagem foram usados para a detecção e contagem dos raios gama de 0,32 MeV do cromo-51.

a. Detector de cintilação de NaI (Tl) "Tipo poço" (Well counter), conjugado com uma válvula fotomultiplicadora e um analisador monocanal modelo PW 4631, da Philips.

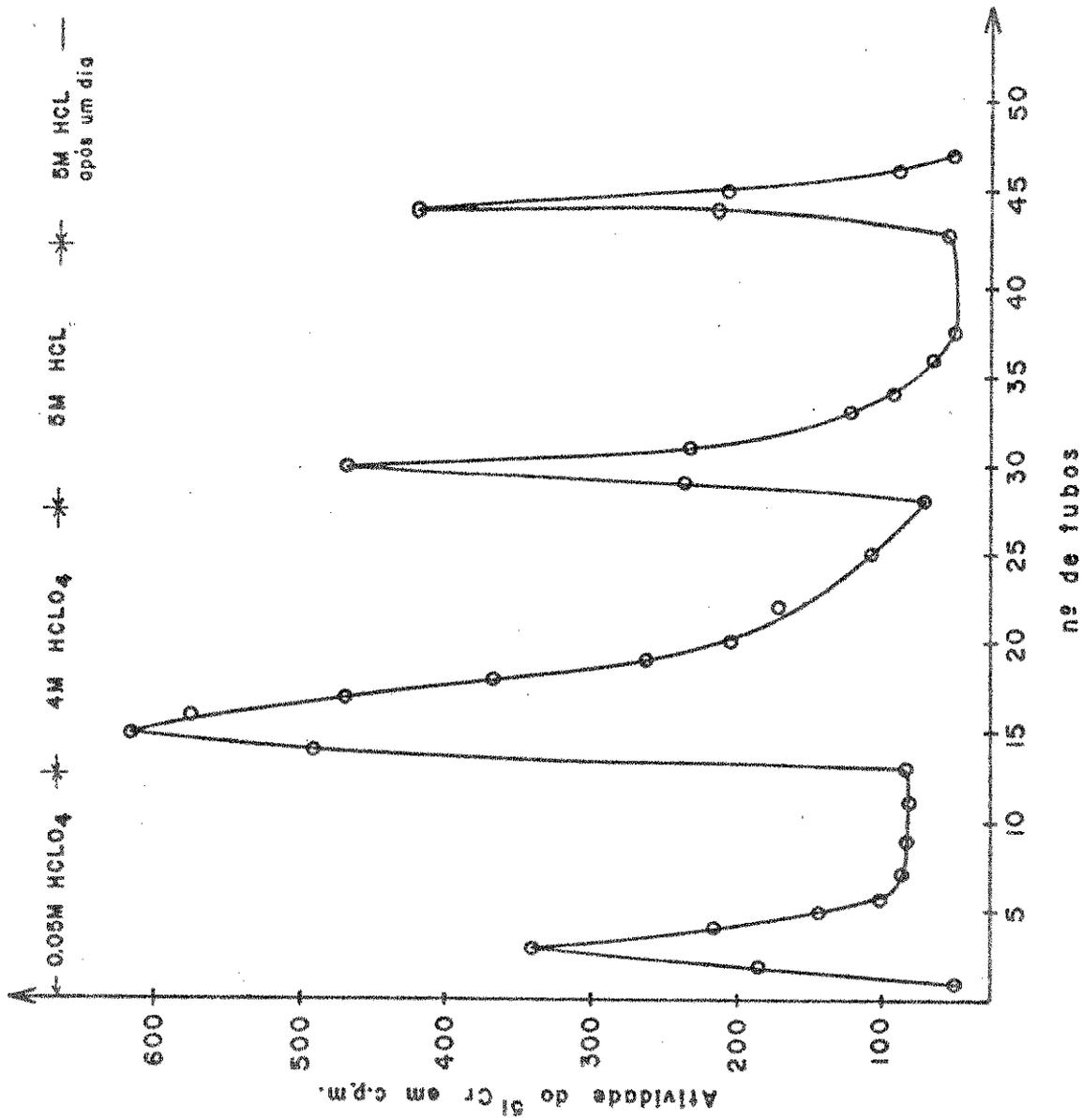


FIGURA 16. Cromatograma do cromo-51 em coluna normal com o coletor de frações.

O detector era provido de uma blindagem de chumbo, para diminuir o efeito de fundo causado pelas radiações ambientes, durante as contagens.

- b. Detector de cintilação de NaI (Tl) "Tipo poço", conjugado no espectrômetro automático para radiação gama, com a parte eletrônica modelo PW 4520, da Philips.

Os parâmetros dos aparelhos (veja *Tabela 6*) foram determinados através da obtenção dos espectros de energia do cromo-51 utilizando-se uma amostra de CrCl_3 , fornecida pelo IEA (*Figura 17*) e uma amostra de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiada, fornecida pela Nuclebrás, Belo Horizonte (*Figura 18*).

8. CÁLCULOS GERAIS DAS CONTAGENS

A determinação das percentagens das espécies de cromo-51, após as contagens, foi efetuada segundo as equações a seguir. Os dados constantes na *Tabela 7*, exemplificam as percentagens de cromo-51, obtidas com a aplicação destas Equações (10 - 14):

$$\begin{array}{l} \text{cpm} \\ \text{(contagem por minuto)} \end{array} = \frac{\text{contagem total do tubo}}{\text{tempo de contagem}} \quad (10)$$

$$\begin{array}{l} \overline{\text{cpm}} \\ \text{(contagem por minuto média)} \end{array} = \frac{\text{somatória das contagens por minuto do tubo}}{\text{nº de contagem}} \quad (11)$$

$$\begin{array}{l} \overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ do } ^{51}\text{Cr} \\ \text{(contagem por minuto média} \\ \text{corrigida da amostra)} \end{array} = \overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ do } ^{51}\text{Cr} - \overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ do Bg} \quad (12)$$

$$\begin{array}{l} \% \text{ Ref.} \\ \text{(percentagem de } ^{51}\text{Cr relativo} \\ \text{a referência)} \end{array} = \frac{\overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ do } ^{51}\text{Cr}}{\overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ da Ref.}} \times 100 \quad (13)$$

$$\begin{array}{l} \% \Sigma \\ \text{(percentagem de } ^{51}\text{Cr relativo} \\ \text{a somatória das } \overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ dos} \\ \text{tubos contendo } ^{51}\text{Cr, separados} \\ \text{na análise)} \end{array} = \frac{\overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ do } ^{51}\text{Cr}}{\overline{\text{cpm}}_{\text{cor.}} \text{ da somatória dos tubos} \\ \text{de } ^{51}\text{Cr da separação}} \times 100 \quad (14)$$

TABELA 6. Parâmetros das medidas do cromo-51 nos analisadores de raios gama, modelo PW 4631(monocanal) e modelo PW 4520 (multicanal), da Philips.

parâmetros do aparelho	MODELO	
	PW 4631	PW 4520
	canal 01	canal 02
atenuação	2 ²	2 ⁵
nível inferior	4,50	4,45
nível superior	8,50	4,30
janela (%)	8	8

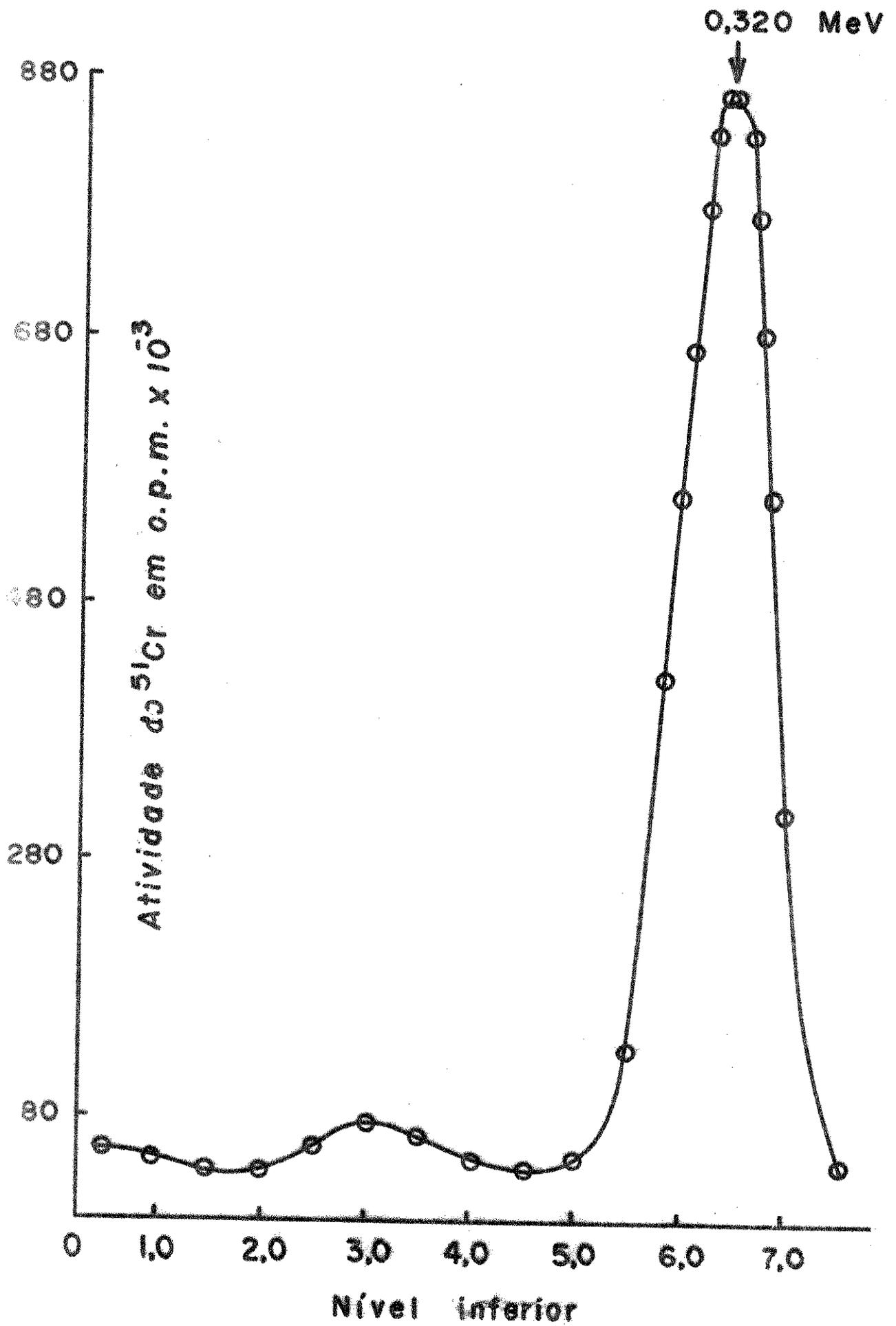


FIGURA 17. Espectro de energia do cromo - 51 obtido no analisador mono canal (atenuação 2^2).

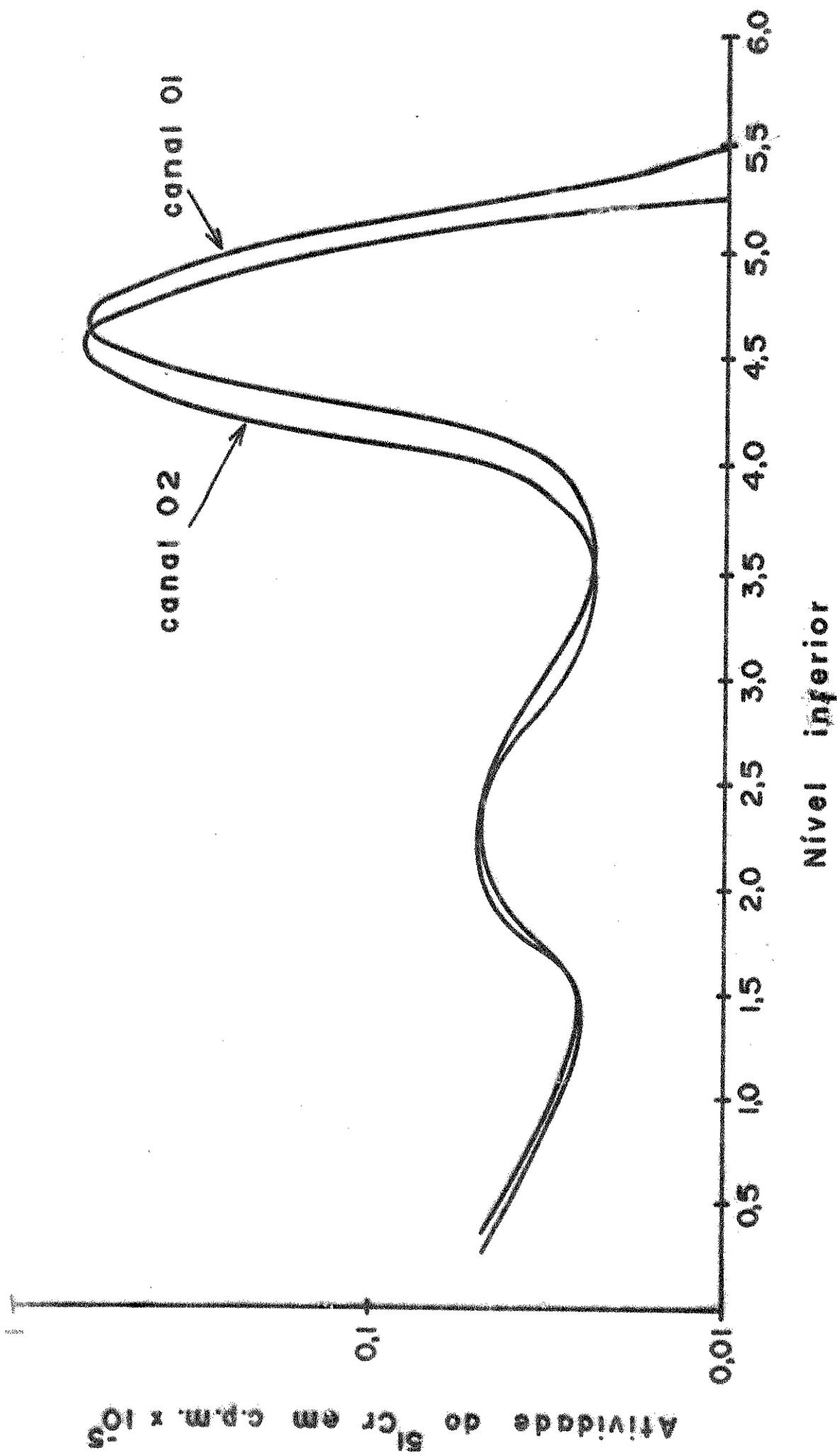


FIGURA 18. Espectro de energia do cromo - 51 no analisador multi-canal (atenuação 2⁵ e janela 8%).

TABELA 7. Um exemplo dos cálculos das percentagens das espécies de cromo-51.

Tubo	Tempo de con- tagem (min)	Contagem total	Contagem média	$\overline{\text{cpm}}$	$\overline{\text{cpm}}$ cor.	% Ref.	% Σ
Bg	2	2766	2726	1363			
	2	2687					
Ref.	2	11377	11373	5686,5	8658		
	2	11370					
1	2	2593	2609	1304,5	-	-	-
	2	2626					
2	2	9828	9772	4886	7057	81,50	80,08
	2	9716					
3	2	4533	4470	2235	1755	20,27	19,91
	2	4407					
Bg	2	2703	2703	1351,5			
	2	2671					

Bg = efeito de fundo.

Ref. = tubo de referência.

Tubos 1, 2 e 3 = n^{os} dos tubos contendo as espécies de cromo-51 separadas.

C A P Í T U L O V

"DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS DE SEPARAÇÃO EM
COLUNA CATIONICA, COM DISSOLUÇÃO EM MEIOS
NÃO AQUOSOS"

Como indicamos no Capítulo III, um dos objetivos principais de nosso trabalho é o desenvolvimento de um método de análise das espécies de recuo do cromo-51 em cromatos, usando, na primeira etapa do processo, uma solução não aquosa.

Existem, na literatura, apenas três trabalhos indicando dissolução de cristais de cromato em meio não aquoso.

No primeiro trabalho⁴², desenvolvido em 1954, a dissolução dos cristais de K_2CrO_4 irradiados foi realizada em ácido acético glacial e a separação do ^{51}Cr VI feita por precipitação com solução de nitrato de chumbo³⁸. Os resultados deste trabalho mostram que as percentagens obtidas de ^{51}Cr VI, após dissolução em ácido acético foi de $59,0 \pm 1,3\%$, enquanto que o valor obtido com dissolução em meio aquoso foi de $60,8 \pm 0\%$.

No segundo trabalho⁴⁵, publicado em 1962, a dissolução dos cristais irradiados de CrO_3 e $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ foi realizada em acetona e o ^{51}Cr VI, novamente, precipitado com $Pb(NO_3)_2$. Os cristais de CrO_3 irradiados e dissolvidos em acetona, a $-92^\circ C$, apresentaram uma percentagem de ^{51}Cr VI de $32,1\%$, enquanto que com dissolução em meio aquoso ($0^\circ C$) foi de $35,3\%$. Os cristais de $Na_2CrO_4 \cdot 4H_2O$ irradiados e dissolvidos em acetona, a $-80^\circ C$, apresentaram $68,8\%$ para o ^{51}Cr VI, enquanto que, em meio aquoso ($0^\circ C$) apresentaram $73,0\%$.

O trabalho mais recente⁴⁹ (1963) envolve a dissolução dos cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ em DMSO. As espécies de ^{51}Cr III e ^{51}Cr VI dissolvidas, são separadas por eletroforese em uma solução de 1% de $HClO_4$ em DMSO. Nesta análise a percentagem de ^{51}Cr VI obtida foi de $28,0 \pm 1\%$. Os mesmos cristais analisados pelo método de precipitação com $Pb(NO_3)_2$ após dissolução em água, apresentaram o valor de $30,3 \pm 1\%$ de ^{51}Cr VI.

Observamos, nos três trabalhos, que a percentagem obtida de ^{51}Cr VI, após dissolução em meio não aquoso, é sempre um pouco inferior aos valores obtidos com dissolução em meio aquoso. E mais, os valores se referem apenas ao ^{51}Cr VI, devido aos métodos aplicados não permitirem a observação das quantidades das espécies de monômero, dímero e polímero de ^{51}Cr III.

Em nosso trabalho tentaremos confirmar não somente as semelhanças das percentagens de ^{51}Cr VI e a percentagem total de ^{51}Cr III, como, também, investigar o efeito da dissolução em solvente não aquoso nas espécies de ^{51}Cr III.

Para atender o nosso objetivo de separação das espécies de cromo-51, utilizando um dissolvente não aquoso, estabelecemos o seguinte roteiro:

- a. Escolher um método de separação de ^{51}Cr VI e de ^{51}Cr III, bem como das diversas espécies de ^{51}Cr III. O método escolhido foi o de separação por troca catiônica³³.
- b. Escolher o solvente não aquoso que solubilise a amostra.

- c. Determinar a estabilidade do solvente frente aos sais de cromato, a resina e ao cromo-51, em seus estados de oxidação estáveis.
- d. Comparar os resultados obtidos pela mesma técnica, ou seja, com coluna catiônica, porém com diferentes solventes.

1. TESTES DE SOLUBILIDADE

Escolhemos para estudo os cromatos e dicromatos de potássio e de amônio e onze solventes orgânicos (*Tabela 8*).

Sendo nossas principais observações as seguintes:

- a. Todos os cristais foram muito pouco solúveis na maioria dos solventes (*ver Tabela 8*).
- b. O K_2CrO_4 , embora citado na literatura⁴² como solúvel em ácido acético, apresentou praticamente nenhuma solubilidade neste solvente, em nossos testes.
- c. Em alguns casos, como com o ácido fórmico, observamos reações.
- d. As maiores solubilidades foram com dimetilsulfóxido, dimetilformamida e metanol, pelo que foram escolhidos para testar a resina catiônica, na presença de cromatos inativos.

2. TESTES DE ESTABILIDADE DA RESINA

Selecionados os solventes não aquosos procedemos os testes de estabilidade da resina.

Inicialmente, usamos soluções de cromatos de amônio e observamos que, quando estas soluções eram colocadas nas colunas, ocorriam reações entre o solvente, a resina e o cromato.

Tentamos superar este inconveniente adicionando à solução da amostra uma solução aquosa 0,05 M de ácido perclórico. E após vários testes concluímos:

- a. À solução da amostra deveria ser adicionado um volume de ácido perclórico 0,05 M, a fim de que não ocorressem reações.
- b. A resina deveria ser previamente tratada com o solvente contendo ácido perclórico, na mesma proporção com que era adicionado na solução da amostra.

3. DESCRIÇÃO DO MÉTODO DE ANÁLISE EM COLUNA CATIONICA COM DISSOLUÇÃO DA AMOSTRA EM MEIO NÃO AQUOSO

3.1. Preparação da coluna,

Utilizamos colunas de vidro, iguais as descritas no Capítulo II, empa-

TABELA 8. Testes de solubilidade com solventes não aquosos.*

SOLVENTES	(NH ₄) ₂ CrO ₄	(NH ₄) ₂ Cr ₂ O ₇	K ₂ CrO ₄	K ₂ Cr ₂ O ₇
ÁCIDO ACÉTICO (Glacial)	-	-	-	-
ACETONA	-	-	-	-
DIOXANO	-	-	-	-
METANOL	+	+	-	-
ETANOL	-	-	-	-
ACETONITRILA	-	-	-	-
ÁCIDO PROPIONICO	-	-	-	-
DMSO (DIMETILSULFÓXIDO)	+	+	-	-
DMF (DIMETILFORMAMIDA)	+	+	-	-
ÁCIDO FÓRMICO	+	+	+	+
TETRAHIDROFURANO	-	-	+	-

* DADOS: - pouco solúvel ou insolúvel.

+ solúvel

+ reação

cotadas com resina catiônica Bio Rad AG50W-X8 (100-200 malhas), as quais eram submetidas a tratamentos:

- 1º) para remover os grupos oxidantes e redutores (ver Capítulo II).
- 2º) com solução saturada de $K_2Cr_2O_7$ e posteriormente lavadas com solução 0,05 M de $HClO_4$, até o desaparecimento da coloração alaranjada, para evitarmos possíveis reações da resina com o Cr VI.
- 3º) da lavagem com a mistura do solvente não aquoso, a fim de nos assegurarmos da ausência de reações entre o solvente e a resina.

3.2. Soluções usadas.

Solução de DMSO - É uma mistura de uma porção de DMSO para seis porções de solução 0,05M de $HClO_4$.

Solução de DMF - É uma mistura de uma porção de DMF para sete porções de solução 0,05M de $HClO_4$.

Solução de MeOH - É uma mistura de um volume de MeOH para um igual volume de solução 0,05M de $HClO_4$.

Outras soluções - Soluções 0,05M e 4M de $HClO_4$ e solução de 5M de HCl.

3.3. Procedimento.

3.3.1. Dissolução da amostra.

Dissolução em DMSO - Dissolvemos aproximadamente 60 mg dos cristais de cromato irradiados em 1 ml de DMSO e em seguida adicionamos 6 ml de solução 0,05M de $HClO_4$.

Dissolução em DMF - Dissolvemos aproximadamente 40 mg dos cristais de cromato irradiados em 1 ml de DMF e em seguida adicionamos 7 ml de solução aquosa 0,05M de $HClO_4$.

Dissolução em MeOH - Dissolvemos aproximadamente 40 mg dos cristais de cromato irradiados em 4 ml de MeOH e em seguida adicionamos 4 ml de solução 0,05M de $HClO_4$.

Em todos os casos adicionamos, opcionalmente, o carregador, dependendo da natureza da amostra.

Destas soluções retiramos 2 ml para cada coluna (em duplicata) e 2 ml para o tubo de referência.

3.3.2. Eluição.

1º eluente - Utilizamos 8 ml da mistura do solvente não aquoso com a solução de ácido perclórico (0,05 M), nas proporções descritas anteriormente,

com a qual eluimos o $^{51}\text{Cr VI}$.

2º eluente - Utilizamos 8 ml de solução 0,05M de HClO_4 , com a qual eluimos o $^{51}\text{Cr VI}$, que por ventura tenha ficado na coluna. Geralmente este tubo não contém cromo-51, entretanto, este procedimento tem a finalidade de lavar a coluna para facilitar as separações subsequentes.

3º eluente - Utilizamos 16 ml da solução 4 M de HClO_4 e coletamos o eluido em dois tubos. Assim separamos o $^{51}\text{Cr III}$ monômero.

4º eluente - Utilizamos 8 ml da solução 5 M de HCl , com a qual é eluido o $^{51}\text{Cr III}$ dímero.

5º eluente - Utilizamos 8 ml de solução 5 M de HCl , um dia após a eluição do $^{51}\text{Cr III}$ dímero, com o qual eluimos o $^{51}\text{Cr III}$ polímero, já hidrolisado.

3.3.3. Homogenização dos volumes.

As soluções eluidas e a de referência foram niveladas, volumetricamente, com água e homogenizadas.

3.3.4. Contagens e cálculos.

Após a homogenização, levamos o material para contagem em um analisador gama. Em seguida procedemos os cálculos conforme o descrito no Capítulo IV.

Os esquemas dos métodos de análise em colunas com DMSO e com DMF estão, respectivamente, nas *Figuras 19 e 20*.

4. TESTES DE ESTABILIDADE APLICANDO OS NOVOS MÉTODOS

4.1. Testes de estabilidade com $^{51}\text{Cr III}$.

Utilizamos para os testes de estabilidade 2 e 3 gotas de uma amostra de cromo-51 contendo 97,2% de $^{51}\text{Cr III}$, fornecida pelo IEA. O procedimento consistiu na aplicação dos métodos de separação por coluna normal, coluna com DMSO, coluna com DMF e coluna com MeOH .

Dada a elevada concentração do $^{51}\text{Cr III}$ monômero tratamos a amostra de modo a obtermos concentrações significativas das espécies de $^{51}\text{Cr III}$ dímero e $^{51}\text{Cr III}$ polímero, necessárias para uma melhor verificação da concordância dos resultados obtidos pelos diversos métodos.

Os resultados de nossas análises são vistos na *Tabela 9*.

4.2. Testes de estabilidade do cromo-51 em diferentes estados de oxidação com cristais de cromato inativos.

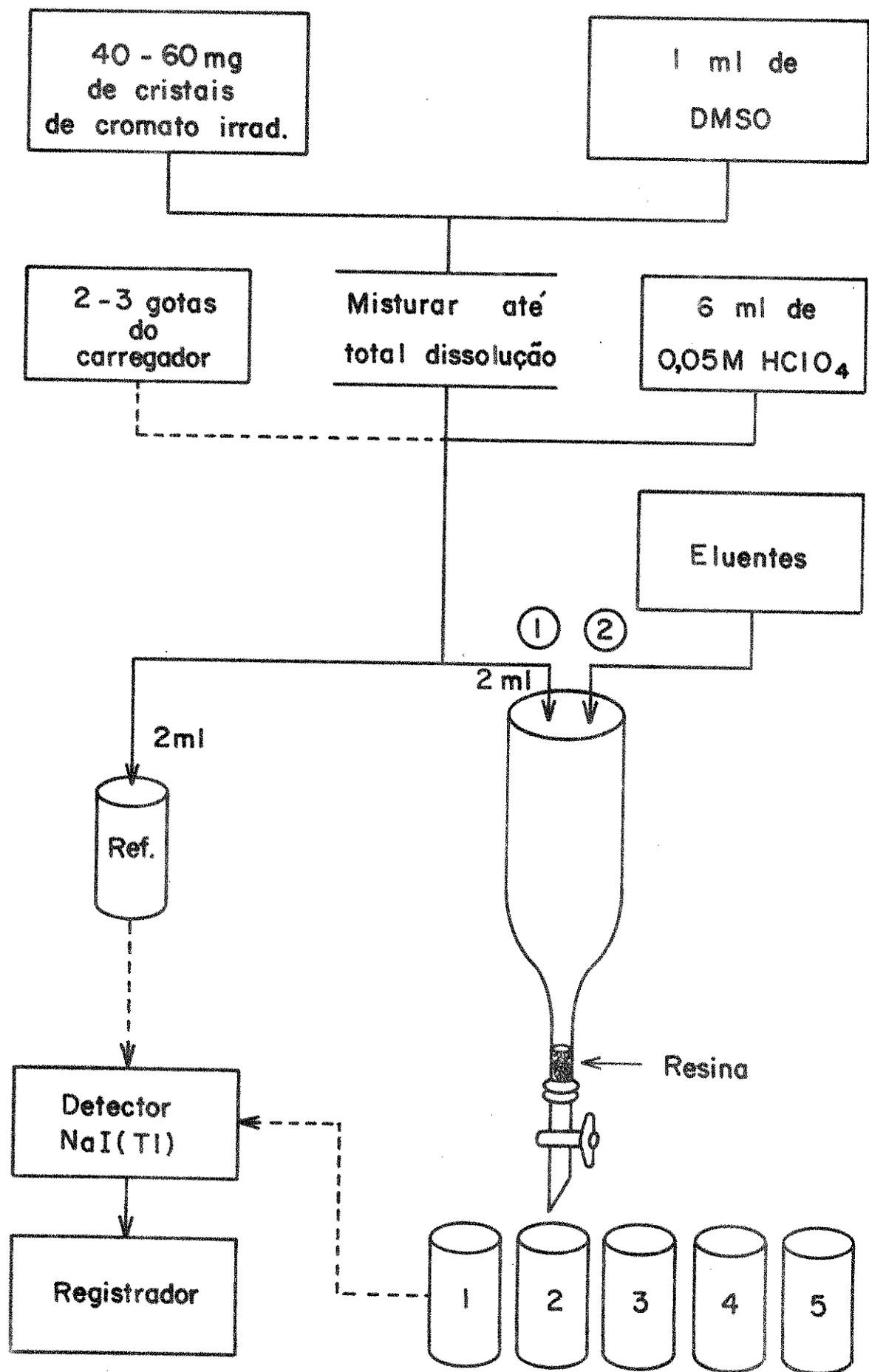


FIGURA 19. Método de separação em coluna catiônica com DMSO.

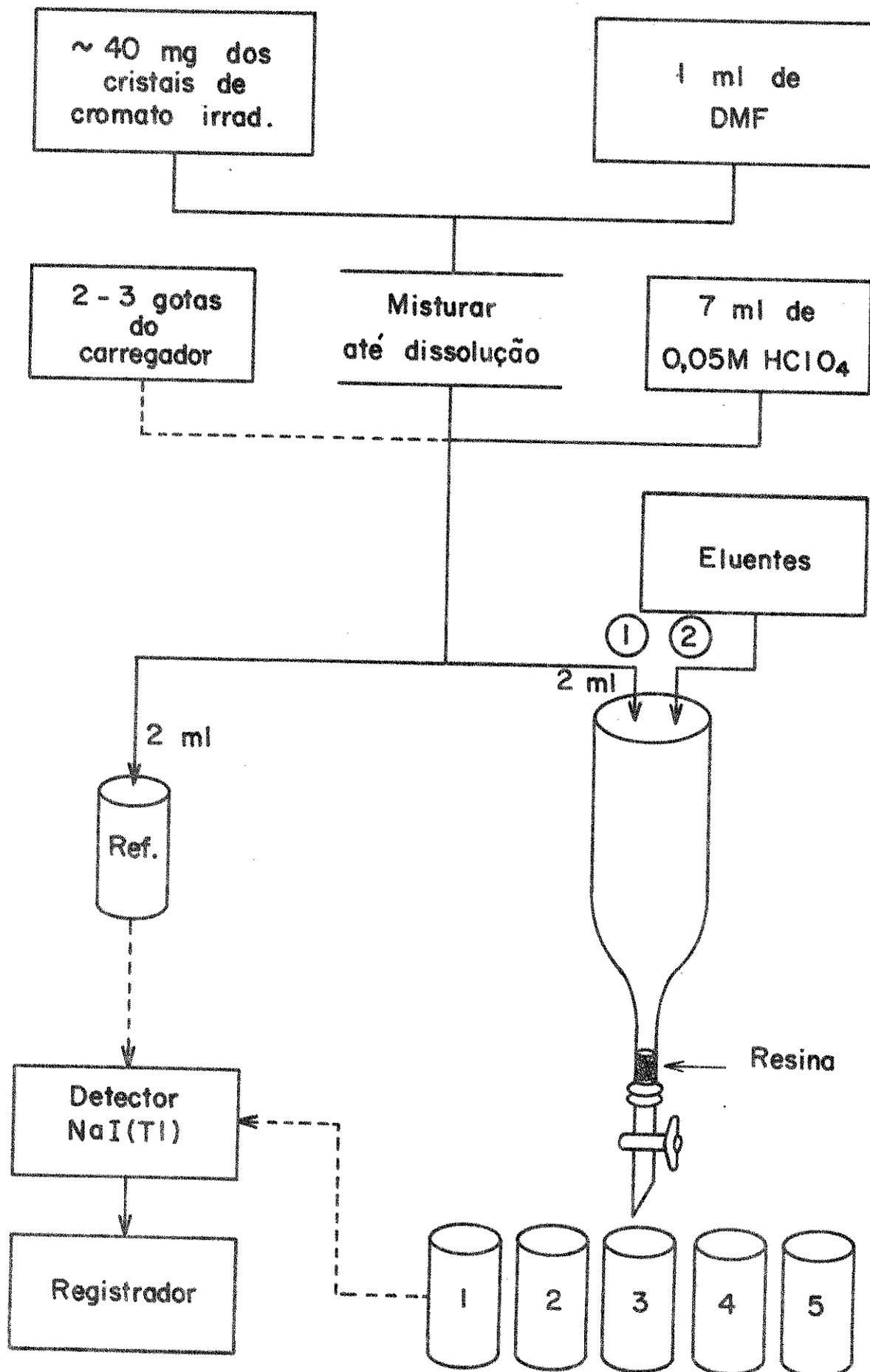


FIGURA 20. Método de separação em coluna catiônica com DMF.

TABELA 9. Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de $^{51}\text{Cr III}$ (97,2 %).

Espécies	MÉTODOS			
	Coluna Normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF	Coluna com MeOH
Cr VI	2,8	2,3	2,5	6,4
Cr III mon.	57,0	60,7	60,7	58,4
Cr III dT.	26,2	29,4	29,2	23,6
Cr III polT.	14,0	7,7	7,5	11,5

Dissolvemos 20-60 mg de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ de acordo com os métodos de separação por coluna normal, coluna com DMSO, coluna com DMF e coluna com MeOH. Às soluções das amostras adicionamos 3 gotas de solução de ^{51}Cr III (98,1%) ou de ^{51}Cr VI (96,2%). Em seguida adicionamos um volume de HClO_4 0,05M, compatível com o dissolvente utilizado.

Os resultados obtidos pelos diversos métodos, quando usamos $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, constam das *Tabelas 10 e 11*, enquanto que nas *Tabelas 12 e 13* temos os resultados referentes as experiências com o $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$.

O método com MeOH foi abandonado, uma vez que, além da grande discordância de seus resultados com os demais métodos, não ofereceu reprodutibilidade mesmo quando usamos colunas duplicatas (ver *Tabela 10 e 11*).

4.3. Testes de estabilidade dos cristais dopados com cromo-51.

Usamos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com cromo-51 nos estados de oxidação ^{51}Cr III (97,2%) ou ^{51}Cr VI (94,9%), segundo o método de dopagem por recristalização, descrito no Capítulo IV.

O resultados obtidos pela análise dos cristais dopados, pelo método de coluna normal foram comparados com os obtidos pelos novos métodos, ver *Tabelas 14 e 15*.

5. TESTES DE REPRODUTIBILIDADE DOS DOIS NOVOS MÉTODOS

A reprodutibilidade dos novos métodos, usando cristais irradiados de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, apresentou os seguintes valores de desvios padrões:

coluna com	^{51}Cr VI	^{51}Cr III		
		total	Mon.	d̄. + pol̄.
DMSO	±0,51	±0,52	±0,54	±0,93
DMF	±0,45	±0,45	±0,54	±0,94

Maiores detalhes deste estudo são vistos no Capítulo VII, na parte referente a precisão dos métodos.

6. DISCUSSÃO

Em nossos estudos para desenvolver um novo método de separação das espécies de cromo-51, em meio não aquoso, verificamos:

TABELA 10. Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de $^{51}\text{Cr III}$ (98,1%) na presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inativos.

Espécies	MÉTODOS				(a)	(b)
	Coluna Normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF	Coluna com MeOH		
Cr VI	0,5	5,8	4,1		11,7 6,5	9,1
Cr III mon.	97,4	91,9	81,2		26,9 27,1	27,0
Cr III dt.	1,2	1,2	4,6		35,9 36,7	36,3
Cr III polt.	0,8	1,2	6,9		21,5 23,7	22,6
Resina	0,8		3,6		4,0 6,0	5,0

(a) Valores atuais

(b) Média.

TABELA 11. Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de $^{51}\text{Cr VI}$ (96,2%), na presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inativos.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna Normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	99,1	97,6	97,3
Cr III mon.	0,6	1,9	1,1
Cr III dī.	0,1	0,2	1,2
Cr III polī.	0,1	0,3	0,3
Resina			
			85,7
			9,4
			1,7
			2,7
			1,9

TABELA 12. Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de ^{51}Cr III (98,1%), na presença de cristais de $(\text{NH}_4)\text{CrO}_4$ inativos.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna Normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	9,4	10,4	29,4
Cr III mon.	71,6	45,2	16,8
Cr III dī.	13,7	19,7	26,8
Cr III polī.	4,1	20,1	22,3
Resina	1,1	4,6	4,8

TABELA 13. Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente uma solução de ^{51}Cr VI (96,2%) na presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ inativos.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna Normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	98,4	91,8	95,2
Cr III mon.	1,1	6,4	2,3
Cr III dī.	0,2	0,6	1,3
Cr III polī.	0,3	1,2	1,3

TABELA 14. Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente aos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com ^{51}Cr III.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna Normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	33,3	43,5	39,0
Cr III mon.	30,3	25,1	22,6
Cr III dī.	27,7	22,3	22,9
Cr III polī.	8,8	9,3	13,3

TABELA 15. Testes de estabilidade com os métodos não aquosos frente aos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com ^{51}Cr VI.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna Normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	79,2	85,1	84,3
Cr III mon.	10,4	7,0	8,1
Cr III dī.	8,3	6,3	3,4
Cr III polī.	2,1	2,1	4,2

- a. Nos testes de solubilidade dos cristais de cromato, os dissolventes DMSO, DMF e MeOH foram aqueles em que os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ apresentaram maior solubilidade. Os cristais de K_2CrO_4 não foram solúveis em nenhum dos solventes orgânicos por nós utilizados.
- b. Nos testes de estabilidade frente a resina, ocorriam reações com as soluções não aquosas de cromatos e dicromatos inativos. Esta dificuldade foi contornada diluindo as soluções não aquosas das amostras, com solução 0,05M de HClO_4 .
- c. Nos testes de estabilidade de cristais inativos e de $^{51}\text{Cr III}$ e $^{51}\text{Cr VI}$, realizados em cada etapa do desenvolvimento dos métodos de separação, observamos:
- Os resultados das análises utilizando soluções de $^{51}\text{Cr III}$ em DMSO, DMF e MeOH ao serem comparados com os obtidos com coluna normal³³ (Tabela 9) mostraram resultados relativamente concordantes, à exceção do teor em $^{51}\text{Cr VI}$ revelado pela coluna com MeOH.
 - O método com o MeOH utilizando solução de $^{51}\text{Cr III}$ em presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ não ofereceu reprodutibilidade (Tabela 10) e sugere uma significativa oxidação do $^{51}\text{Cr III}$ a $^{51}\text{Cr VI}$.
 - O método com MeOH utilizando $^{51}\text{Cr VI}$ em presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ indica uma considerável redução do $^{51}\text{Cr VI}$ a $^{51}\text{Cr III}$ (Tabela 11). Esta observação adicionada as anteriores fizeram com que abandonássemos o método com o MeOH.
 - Os resultados obtidos com o uso de $^{51}\text{Cr III}$ e $^{51}\text{Cr VI}$ em presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ foram muito discordantes (Tabelas 12 e 13), indicando uma grande instabilidade do sistema, pelo que passamos a utilizar, nos demais testes de estabilidade somente cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
 - Os resultados obtidos com $^{51}\text{Cr III}$ e $^{51}\text{Cr VI}$ em presença de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados (Tabela 14 e 15) confirmam uma possível oxidação ou redução do cromo-51 e indicam resultados relativamente concordantes com as colunas de DMSO e DMF, porém apresentam maiores discordâncias com os resultados obtidos com coluna normal.

Ressaltamos que, nas análises com coluna normal, as soluções iniciais de cromo-51, apresentavam impurezas, isto é, ambas as soluções de cromo-51 apresentavam percentagens mensuráveis do outro estado de oxidação.

Após os testes das soluções de cromo-51 na presença dos sais de cromato ou dicromato de amônio, entretanto, os resultados mostraram que, nas soluções de $^{51}\text{Cr III}$ (98,1%) com $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, a quantidade de $^{51}\text{Cr VI}$ detectada foi quase eliminada, após análise com coluna normal. Por outro lado os resultados com as soluções de $^{51}\text{Cr VI}$ (96,2%) com $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ mostraram uma quantidade de $^{51}\text{Cr III}$,

também, muito baixa, sugerindo uma influência da presença dos cristais de cromatos e dicromatos de amônio.

Os testes de reprodutibilidade com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados o fereceram resultados concordantes apresentando um desvio padrão médio de aproximadamente 0,5.

CAPÍTULO VI

"ESTUDO DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO"

Aplicação do método de extração com tri-n-octilamina⁵⁴ no estudo da química dos "átomos quentes" foi desenvolvido por Apres e colaboradores^{55, 65 e 66}, na Bélgica, e tem sido reputado como um dos métodos mais rápidos para a separação de $^{51}\text{Cr VI}$ do $^{51}\text{Cr III}$. Sua descrição e esquematização (*Figura 13*) foi detalhada no Capítulo II.

Os resultados concordantes das experiências do grupo de Apres utilizando benzeno como diluente orgânico⁵⁵, usando cristais de K_2CrO_4 e tendo como método de controle o de separação por adsorção em coluna de alumina⁵⁸, nos motivou a realizar experiências visando a possibilidade de termos novos métodos de análise de cromo-51, empregando outros dissolventes não aquosos.

1. ANÁLISE COMPARATIVA DO MÉTODO DE SEPARAÇÃO POR EXTRAÇÃO COM O MÉTODO DA COLUNA NORMAL

Os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ e K_2CrO_4 , irradiados com nêutrons, foram analisados pelos métodos de extração e de coluna normal³³. Os resultados destas análises estão na *Tabela 16*, onde podemos notar que as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, obtidas pelo método de extração com TnOA, são sempre superiores as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ obtidas pelos métodos de separação em coluna catiônica, com todos os cristais analisados.

Isto nos conduziu a novas experiências a fim de justificarmos a discrepância entre os resultados.

Entre as experiências realizadas podemos citar: variações no volume do ácido, variações na concentração do cromo, uso de carregador, etc. Os resultados destas experiências estão descritos nas seções subsequentes.

2. VARIAÇÃO NA CONCENTRAÇÃO DOS SAIS DE CROMATOS USADOS NA EXTRAÇÃO

Segundo Apres⁵⁵, para a separação de $^{51}\text{Cr VI}$ do $^{51}\text{Cr III}$ a concentração da solução aquosa de cromato precisa estar entre 0,05 e 2 M. No entanto, resolvemos investigar se esta separação também seria obtida em outras concentrações destes sais.

Usando cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, irradiados com nêutrons, fizemos dissoluções em água, para obtermos as concentrações: $9,9 \times 10^{-3}$ a $9,9 \times 10^{-2}$ M. A seguir fizemos as análises por extração e os resultados estão *Tabela 17*. Estes resultados nos indicaram a inexistência de variações consideráveis nas separações, na faixa estudada.

3. O USO DE CARREGADOR NA EXTRAÇÃO

TABELA 16. Comparação dos métodos de separação de $^{51}\text{Cr VI}$, por extração com InOA e por coluna catiônica.

Cristais irradiados	MÉTODOS	
	Coluna catiônica (% $^{51}\text{Cr VI}$)	Extração com InOA (% $^{51}\text{Cr VI}$)
K_2CrO_4	60,2	65,8
$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	26,8	34,0
$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$	17,4	22,9

TABELA 17. Variação na concentração da solução de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (irradiado), na extração.

mg/10 ml	M $\times 10^2$	^{51}Cr % fase org.	^{51}Cr % fase aq.
25	0,99	36,7	63,3
50	1,98	35,1	64,9
100	3,96	34,4	65,6
150	5,95	32,3	67,7
200	7,93	36,7	64,0
250	9,9	34,9	65,1

Sabemos que em muitos processos de separação de compostos em quantidades mínimas, em relação aos demais compostos presentes, o uso de carregador auxilia bastante a eficiência da separação. Devido a isto, resolvemos investigar o uso do carregador, em nossas experiências.

O carregador usado foi uma solução 0,1 M de Cr III inativo, descrita no Capítulo IV.

Duas a três gotas do carregador foram adicionadas à solução de cromato a ser analisadas (ver *Figura 13*).

Testamos, também, a introdução do carregador na solução do dissolvente, antes e depois da adição dos cristais e chegamos à conclusão de que a ordem da adição do carregador não afeta os resultados da extração. Dada a maior facilidade operacional preferimos adicionar o carregador diretamente no balão de separação, após a adição da solução de cromato.

Várias experiências foram feitas, com e sem carregador, usando cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e K_2CrO_4 inativos, na presença de cromo-51, em diferentes estados de oxidação e com percentagens conhecidas. Após as dissoluções dos cristais adicionamos uma solução sulfúrica (pH = 0) ou água destilada (pH entre 6 e 7). Os resultados obtidos estão contidos nas *Tabelas 18 e 19* e comprovam que o uso do carregador auxilia a extração.

Notamos, porém, que, persiste um aumento na quantidade de cromo-51 na fase orgânica.

Para melhor comprovarmos a utilidade do carregador na extração fizemos a seguinte experiência.

Iniciando com o método de extração convencional (*Figura 13*), após a separação da fase aquosa inicial (sem carregador), adicionamos 1 ml da solução 0,05 M de HClO_4 , com ou sem carregador à fase orgânica e agitamos. Separadas as duas fases procedemos as contagens do cromo-51. (*Figura 21*).

Com a mesma solução usada na experiência anterior [0,1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com ^{51}Cr III, (98,3%)], fizemos uma extração convencional em presença do carregador. Na fase aquosa obtivemos 90,7% de cromo-51, logo 9,3% de cromo-51 ficou na fase orgânica.

A atuação do carregador na extração é melhor observada quando comparamos os resultados contidos na *Tabela 20*.

A *Figura 21* e a *Tabela 20* indicam que o uso do carregador diminui bastante o erro do método de extração, quando a percentagem de ^{51}Cr III é elevada.

Podemos também observar, na *Tabela 19*, que, em baixas percentagens de ^{51}Cr III ou seja em elevadas percentagens de ^{51}Cr IV, a separação é melhor efetuada quando usamos o carregador na extração.

TABELA 18. Testes do uso do carregador na extração de ^{51}Cr III (99,9%).

Solução aquosa de extração	Uso do carregador	% ^{51}Cr na fase org.	% ^{51}Cr na fase aq.
<u>$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inativo</u>			
H_2O	com	6,0	94,0
	sem	7,2	92,9
Ácido H_2SO_4 pH = 0	com	7,0	93,0
	sem	8,9	91,1
<u>K_2CrO_4 inativo</u>			
H_2O	sem	6,7	93,2
Ácido H_2SO_4 pH = 0	com	4,2	95,8
	sem	7,2	92,8

TABELA 19. Testes do uso do carregador na extração de $^{51}\text{Cr VI}$ (90,1%).

Solução aquosa de extração	Uso do carregador	% ^{51}Cr na fase org.	% ^{51}Cr na fase aq.
<u>$(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ inativo</u>			
Ácido H_2SO_4 pH = 0	com	99,5	0,5
	sem	100,0	0,0
<u>K_2CrO_4 inativo</u>			
H_2O	sem	99,5	0,5
Ácido H_2SO_4 pH = 0	com	99,3	0,7
	sem	99,8	0,2

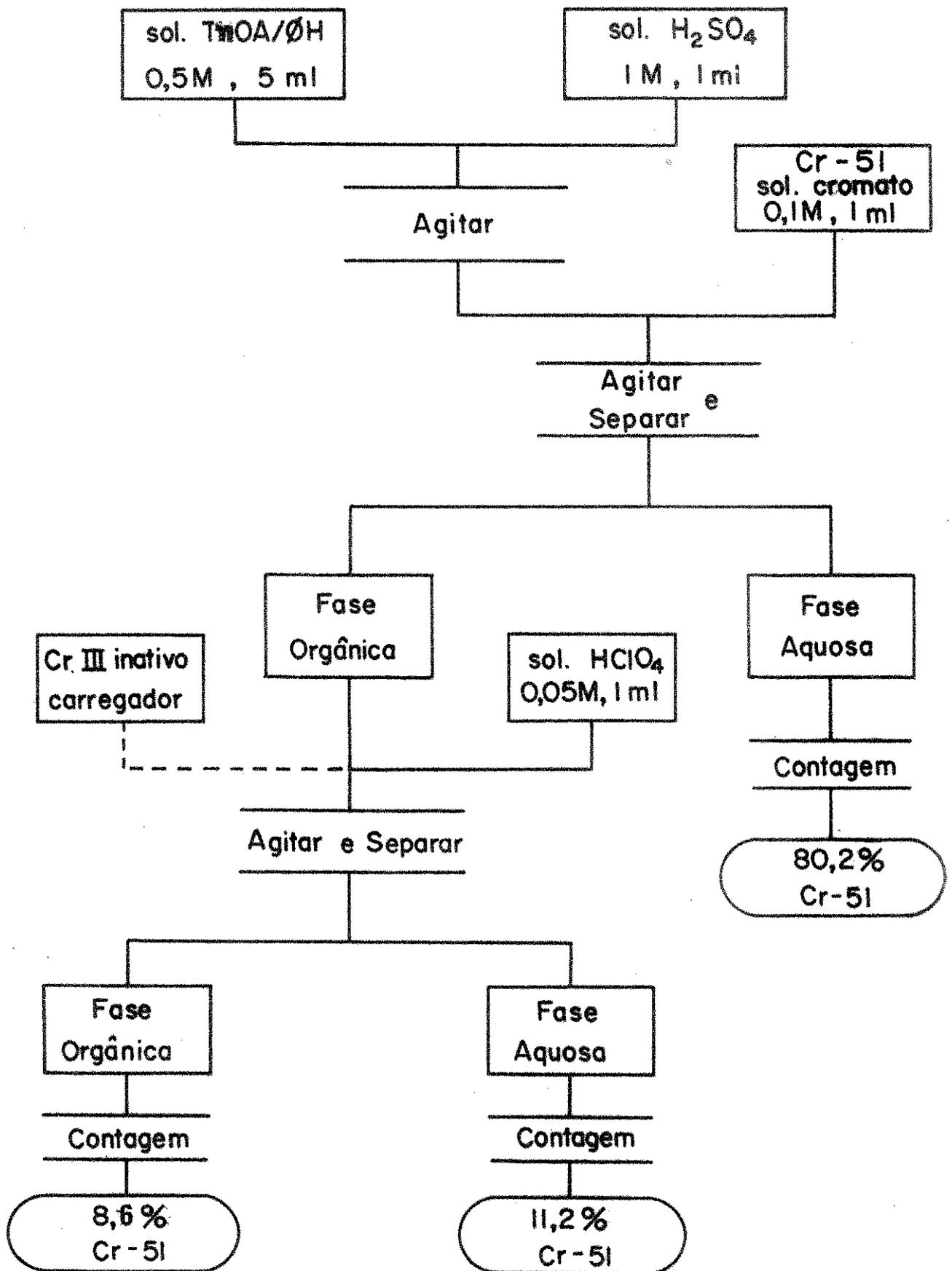


FIGURA 21. Análise de uma solução 0,1 M de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com $^{51}\text{Cr III}$ (98,3 %).

TABELA 20. Experiência do uso do carregador no método de extração com uma solução 0,1M de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ contendo ^{51}Cr III (98,3%).

Identificação da extração	Uso do carregador	% ^{51}Cr na fase org.	% ^{51}Cr na fase aq.
A	sem	19,8	80,2
A'	com	8,6	11,2
Σ A + A'	sem + com	8,6	91,5
B	com	9,3	90,7

A extração A' corresponde a uma reextração de A.

4. EFICIÊNCIA DO MÉTODO DE EXTRAÇÃO COM CROMO-51 NOS ESTADOS DE OXIDAÇÃO ESTÁVEIS

Os testes de eficiência do processo de extração foram efetuados usando, nas soluções de cromato inativo uma certa quantidade de $^{51}\text{Cr VI}$ ou de $^{51}\text{Cr III}$.

Usamos soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e K_2CrO_4 , inicialmente com $^{51}\text{Cr III}$ (99,9%) e posteriormente, com o $^{51}\text{Cr VI}$ (90,1%). Os resultados destas experiências são vistos nas *Tabelas 18 e 19*, respectivamente.

5. VARIAÇÃO DO VOLUME DO ÁCIDO SULFÚRICO NA EXTRAÇÃO

Esta experiência consistiu na variação do volume da solução 1M de ácido sulfúrico usado na extração. O procedimento foi o mesmo do esquema contido na *Figura 13* (sem o uso do carregador).

Os resultados são mostrados nas *Tabelas 21 e 22*. A observação dos mesmos indicou que o volume ideal da solução 1 M de ácido sulfúrico na extração, ou seja o volume que apresentou resultados mais satisfatórios, foi o de 1 ml.

Notamos que o $^{51}\text{Cr VI}$ permaneceu na fase aquosa, após a extração, quando partimos de soluções em que estava presente em elevadas percentagens. Da mesma forma, observamos uma quantidade considerável de radioatividade na fase orgânica quando partimos de soluções com elevadas percentagens de $^{51}\text{Cr III}$.

Observamos, também, que, cinco dias após a realização destas experiências, os tubos que continham a fase orgânica apresentavam coloração verde e não a alaranjada da solução de dicromato. A variação da coloração pode ser explicada por uma provável solução a Cr III .

6. VARIAÇÃO DO ÁCIDO USADO NA EXTRAÇÃO

O processo de extração só permite separar o $^{51}\text{Cr VI}$ do $^{51}\text{Cr III}$, pelo que tentamos modificá-lo, a fim de obtermos, também, a separação das diversas espécies de $^{51}\text{Cr III}$.

Para tanto, associamos o método de extração ao método cromatográfico ³³ e realizamos experiências variando a solução ácida, ou seja desenvolvemos a metodologia idealizada usando, individualmente, soluções 0,05 M de ácido perclórico e 1 M de ácido sulfúrico (*Tabelas 23 e 24*).

O procedimento inicial foi semelhante ao da *Figura 13*, modificando apenas a solução ácida. Após a separação das duas fases, a aquosa foi colocada em uma coluna catiônica e eluída com os mesmos eluentes usados na coluna normal.

Os resultados obtidos e apresentados nas *Tabelas 23 e 24*, afastaram as nossas pretensões em relação a metodologia pretendida, uma vez que, o meio sul-

TABELA 21. Variação do volume de ácido sulfúrico usado, na extração de solução 0,1M de K_2CrO_4 , com ^{51}Cr VI (98,3%).

Volume de H_2SO_4 1M (ml)	% ^{51}Cr na fase org.	% ^{51}Cr na fase aq.
0,5	95,7	4,3
1,0	96,9	3,2
2,0	95,0	5,0

TABELA 22. Variação do volume de ácido sulfúrico usado na extração de solução 0,1M de K_2CrO_4 , com ^{51}Cr III (99,0%).

Volume de H_2SO_4 1M (ml)	% ^{51}Cr na fase org.	% ^{51}Cr na fase aq.
0,5	17,2	82,8
1,0	13,5	86,5
2,0	25,9	74,1
4,0	16,6	83,4

TABELA 23. Experiências com variação do ácido no método de extração, na análise de soluções de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiado (sem o uso do carregador).

Métodos	Sol: aquosa de extração	% ^{51}Cr VI	% ^{51}Cr III
Coluna normal		26,7	73,3
Extração	H_2SO_4 1M	33,5	66,5
Extração	HClO_4 0,05M	54,9	45,1

TABELA 24. Resultados das análises em coluna normal da solução aquosa da extração com ácido perclórico e de uma solução dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

Eluentes	Espécies	Distribuição da % ^{51}Cr na fase aquosa (*)	% ^{51}Cr coluna normal
0,05M HClO_4	Cr VI	3,2	26,7
4M HClO_4	Cr III mon.	19,1	26,7
5M HCl	Cr III dī.	14,7	24,6
5M HCl	Cr III polī.	7,1	22,0

* A percentagem total de cromo-51 na fase aquosa colocada na coluna, após extração com HClO_4 0,05M foi de 45,10% (Tabela 22).

fúrico a $\text{pH} = 0$, modificou o comportamento da resina e os resultados oferecidos com o ácido perclórico não foram satisfatórios. Aliás, o meio perclórico também não ofereceu bons resultados nos estudos de extração de complexos do tipo $(\phi_4\text{As})_2\text{Co}(\text{NH}_3)_4$ ou $(\phi_4\text{N})_2\text{Pd}(\text{NH}_3)_4$ ⁶⁷.

Na *Tabela 24*, observamos que, além da percentagem elevada do $^{51}\text{Cr VI}$ obtida pela extração (com ácido perclórico), a análise da solução aquosa desta extração com coluna catiônica, ainda apresenta $^{51}\text{Cr VI}$. Notamos, também, que há uma grande variação com relação as espécies de $^{51}\text{Cr III}$.

7. DISSOLUÇÃO DOS CRISTAIS NA FASE ORGÂNICA

A análise de cristais irradiados em meio não aquoso, usando o método de extração para a separação de $^{51}\text{Cr VI}$ do $^{51}\text{Cr III}$, foi desenvolvida segundo o esquema representado na *Figura 22*.

O procedimento consistiu em juntar em um balão de separação 5 ml de solução 0,5 M de TnOA em benzeno, com 1 ml de solução 1 M de ácido sulfúrico e agitar vigorosamente. Em seguida a mistura ficou em repouso até a separação das duas fases. Após o que, a fase aquosa foi coletada por decantação. À solução orgânica adicionamos aproximadamente 0,010 g de cristais de cromato dopado com cromo-51 e agitamos até total dissolução dos mesmos. A seguir adicionamos 1 ml de água, ou de solução 0,05 M de ácido perclórico ou ainda de solução 1 M de ácido sulfúrico e agitamos. Em seguida permitimos a separação das duas fases que foram coletadas em tubos e levadas para a contagem.

Os resultados destas análises usando soluções 0,1 M de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com $^{51}\text{Cr VI}$ ou $^{51}\text{Cr III}$ são vistos nas *Tabelas 25* e *26*, respectivamente e dele concluímos:

- Cristais dopados com $^{51}\text{Cr VI}$, em elevada percentagem, nos ofereceram, após a extração (*Tabela 25*), resultados similares, independentemente da solução aquosa de extração. E, ainda mais, as percentagens obtidas de cromo-51 são bem próximas das previstas para a fase orgânica.
- Cristais dopados com $^{51}\text{Cr III}$, no entanto, não ofereceram os resultados esperados, como podemos verificar na *Tabela 26*. Neste caso verificamos, também, que o uso do carregador permitiu resultados mais expressivos com ambas as soluções ácidas.

É importante notar mais uma vez, o aumento considerável da percentagem de cromo-51 na fase orgânica. (*Tabela 26*).

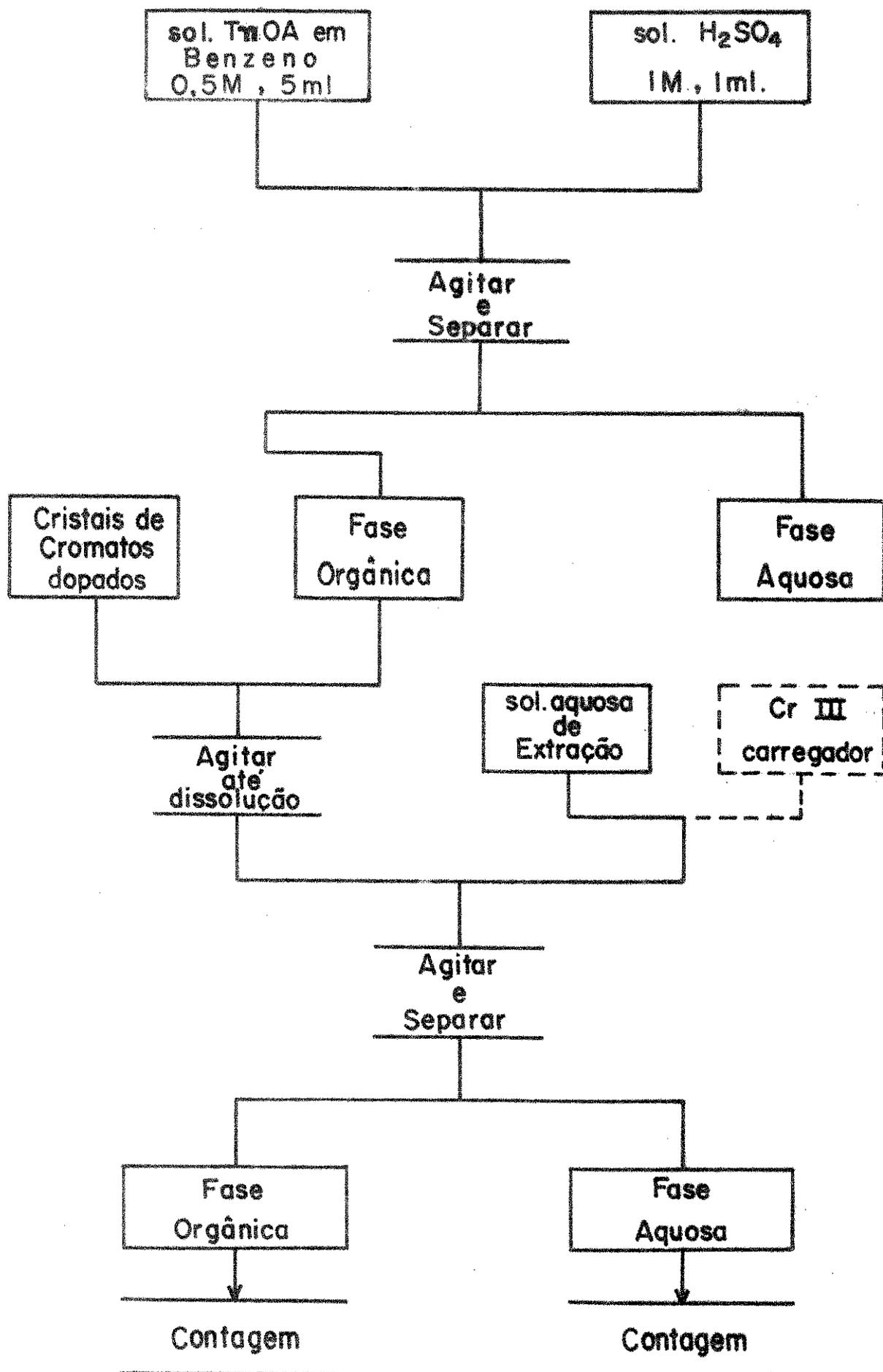


FIGURA 22. Procedimento usado no teste de extração do $^{51}\text{Cr VI}$ com dissolução dos cristais na fase orgânica.

TABELA 25. Extrações do ^{51}Cr VI usando cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com ^{51}Cr VI (94,3%), dissolvidos diretamente na fase orgânica.

Solução aquosa de extração	Uso do carregador	% ^{51}Cr na fase org.	% ^{51}Cr na fase aq.
H_2O	sem	96,8	3,2
So1. H_2SO_4 pH = 0	sem	90,4	9,6
So1. HClO_4 0,05M	sem	95,0	5,0
	com	93,2	6,8

TABELA 26. Extrações do ^{51}Cr VI usando cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ dopados com ^{51}Cr III (98,3%), dissolvidos diretamente na fase orgânica.

Solução aquosa de extração	Uso do carregador	% ^{51}Cr na fase org.	% ^{51}Cr na fase aq.
So1. H_2SO_4 1M	sem	18,1	81,9
	com	7,6	92,4
So1. HClO_4 0,05M	sem	31,6	68,4
	com	7,9	92,1

8. DISCUSSÃO

As grandes discordâncias existentes nos resultados apresentados na *Tabela 16*, pelo método de extração⁵⁵, em comparação com o método da coluna catiônica³³, levou-nos a uma série de experiências cuja finalidade era, não só, esclarecer o porquê das discordâncias, como também tentar modificar o método a fim de podermos, com uma certa confiança, aplicá-lo nos estudos da química dos "átomos quentes" de cromo.

Tentamos o método de extração com TnOA, como alternativa de análise do átomo de recuo do cromo-51, em meio não aquoso. Os resultados obtidos, entretanto, não corresponderam a nossas expectativas por se distanciarem bastante dos obtidos pelo método convencional de extração (*Tabelas 18, 19, 20, 23 e 24*).

Com os estudos aqui desenvolvidos ficou notório que, há no processo de extração um aumento na percentagem de cromo-51 na fase orgânica, às custas de um decréscimo da percentagem de cromo-51 na fase aquosa.

O método descrito⁵⁵ indica a separação de $^{51}\text{Cr VI}$ do $^{51}\text{Cr III}$. Nossas experiências, entretanto, mostraram que esta separação não é satisfatória quando o método é aplicado na separação de espécies de cromo-51.

Apresentamos duas hipóteses a fim de explicar o erro observado no processo de extração:

- a. A ocorrência, durante o processo de extração, de uma contaminação do $^{51}\text{Cr III}$, na fase orgânica.
- b. A ocorrência de uma oxidação do $^{51}\text{Cr III}$ a $^{51}\text{Cr VI}$, durante a extração.

Nossas tentativas de modificar o método não tiveram maior êxito, a não ser uma melhora no erro do processo de extração quando usamos o carregador para auxiliar a separação.

Esclarecemos que a ação do carregador, em melhorar o erro, indica como mais plausível a hipótese a, entretanto somente esta indicação não nos permite abandonar a hipótese b, uma vez que, embora reduzido, o erro persiste.

CAPÍTULO VII

"COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE DO CROMO-51
EM CROMATOS"

Objetivando esclarecer as discordâncias entre os resultados obtidos por diferentes métodos aplicados na separação de cromo-51 em cromatos e registrados na literatura, resolvemos realizar um estudo cuidadoso dos métodos mais citados de modo a podermos comparar os seus resultados com os obtidos através dos métodos de análise com dissolução não aquosa. Também, podemos observar as possíveis diferenças devido ao uso de cristais de cromato de potássio, onde a quantidade de $^{51}\text{Cr VI}$ é elevada, em comparação com os cristais de cromato e dicromato de amônio, que apresentam uma quantidade de $^{51}\text{Cr VI}$ relativamente baixa. Utilizaremos no estudo dos diversos métodos, amostras de mesmo histórico.

Os métodos de análise com dissolução aquosa, utilizados em nossos estudos, foram revisados e esquematizados no Capítulo II e estão relacionados na *Tabela 27*, juntamente com os métodos de análise com dissolução não aquosa.

Lembramos que os métodos 1, 2 e 3 separam apenas as espécies de $^{51}\text{Cr VI}$ e $^{51}\text{Cr III}$ e que os demais métodos (4, 5 e 6) separam além destas espécies, as espécies de cromo reduzido: monômero, dímero e polímero.

Este Capítulo se prenderá ao estudo dos erros de todos os métodos por nós estudados. Incluímos, também, a comparação dos resultados obtidos pela aplicação destes métodos na análise de amostras de cristais de cromatos, com várias irradiações.

1. ESTUDO DA PRECISÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE

1.1. Procedimento:

Os testes de precisão dos métodos foram realizados com todos os métodos de separação envolvidos neste trabalho, obedecendo o seguinte procedimento: os cristais de cromatos irradiados foram homogenizados e pesados em quantidade suficiente para a realização de seis análises consecutivas da solução de cada amostra, após uma única dissolução, de acordo com o método estudado.

1.2. Cálculo do erro.

Um exemplo de como processamos o cálculo da precisão dos métodos é visto na *Tabela 28*. Onde os dados usados foram obtidos por separações com o método da coluna normal, usando cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

TABELA 27. Métodos de separação do cromo-51 destacando seu processo de dissolução.

Nº	Método	Dissolvente	pH do dissolvente	Esquema na figura	Referência
1	Precipitação com $Pb(NO_3)_2$	Sol. aquosa $Cr(NO_3)_3$	0,5	12	52
2	Extração com TnO_2	Sol. aquosa	6,5*	13	54,55
3	Coluna de Al_2O_3	Sol. aquosa NH_4OH	10	14	58,59
4	Coluna catiônica em meio aquoso	Sol. aquosa $HClO_4$	1,5-2,0	15	33
5	Coluna catiônica com DMSO	DMSO puro	5-6	19	Capítulo V
6	Coluna catiônica com DMF	DMF puro	5-6	20	Capítulo V

* 0 pH da extração é zero.

TABELA 28. Exemplo dos cálculos do desvio.

n	M	$\Delta = M' \pm M $	Δ^2
1	26,40	0,18	0,0324
2	25,96	0,26	0,0676
3	26,45	0,23	0,0529
4	25,78	0,44	0,1936
5	26,63	0,41	0,1681
6	26,12	0,10	0,0100
$\bar{M} = 26,22$		$\Sigma \Delta^2 = 0,5246$	

$$s = \left[\frac{\Sigma \Delta^2}{N-1} \right]^{1/2} = \left[\frac{0,5246}{6-1} \right]^{1/2} = 0,32 \quad (15)$$

n = nº da análise.

M = medidas do cromo VI de cada análise (%).

\bar{M} = média aritmética das médias.

Δ = desvio absoluto de cada medida.

Δ^2 = desvio médio quadrático.

s = desvio padrão. (Equação 15).

N = nº total de análises.

O desvio padrão⁶⁸, neste caso, é de 0,32. Considerando uma confiança de 98%, todos os valores de M que tem Δ superiores a $\Delta > 2 \cdot \sigma$, ou seja, 0,64, deverão ser eliminados. No caso ilustrado não há valores fora desta faixa.

1.3. Resultados.

A precisão de cada método de análise, usando cristais irradiados de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e K_2CrO_4 , foram calculados e os resultados são vistos nas *Tabelas 29 e 30*. Este estudo nos possibilitou as seguintes observações:

- Os desvios padrões para as análises com cristais de dicromato de amônio são maiores do que para as análises com cristais de cromato de potássio, na maioria dos casos.
- Os métodos de análises com colunas (métodos 3, 4, 5 e 6), apresentaram resultados bem semelhantes para os valores das percentagens do $^{51}\text{Cr VI}$ e erros mais ou menos similares.
- O desvio padrão obtido com o método de extração com TnOA foi o mais elevado. Os valores dos desvios para as análises das soluções de K_2CrO_4 são menores do que os das soluções de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$.
- O desvio padrão obtido com o método de precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para as análises das soluções de K_2CrO_4 foi o de menor valor, em acordo com a literatura³⁸. O mesmo, entretanto, não é obtido quando o método é aplicado à análise de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, sugerindo um efeito do pH ou da forma original do $^{51}\text{Cr VI}$.

As análises com o método de precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ e extração com TnOA foram feitas com a solução de uma mesma amostra. Logo, os erros obtidos não são devidos a problemas de homogeneidade dos cristais e evidenciam limitações próprias destes métodos.

Na determinação da precisão dos métodos, observamos além da percentagem do $^{51}\text{Cr VI}$, as percentagens das espécies de $^{51}\text{Cr III}$ (mon., dí. e polí.), através dos métodos de separação por colunas catiônicas (normal, com DMSO e com DMF).

Os resultados destas determinações acham-se nas *Tabelas 31 e 32*. Os cristais usados foram de dicromato de amônio e cromato de potássio, irradiados com nêutrons. Para todas as espécies reduzidas e com ambos os cristais os desvios padrões obtidos apresentaram valores, no máximo, de 1%, independentemente da coluna catiônica utilizada.

2. ESTUDO DA PRECISÃO DAS MEDIDAS

2.1. Procedimento.

Os testes de precisão das medidas foram feitos com os três métodos que empregam coluna catiônica (normal, com DMSO e com DMF).

De cada amostra de cristais irradiados foram pesadas três porções de 40-60 mg, dependendo do método, sendo que tivemos o cuidado de retirar cada por

TABELA 29. Determinação da precisão dos métodos com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

Métodos	Espécies	
	% $^{51}\text{Cr VI}$	% $^{51}\text{Cr III}$
1. Precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	35,47 $\pm 0,79$	64,49 $\pm 0,79$
2. Extração com TnOA	30,5 $\pm 1,5$	69,5 $\pm 1,5$
3. Coluna de Al_2O_3	23,50 $\pm 0,27$	76,48 $\pm 0,54$
4. Coluna normal	26,22 $\pm 0,32$	73,72 $\pm 0,35$
5. Coluna com DMSO	28,11 $\pm 0,51$	71,86 $\pm 0,52$
6. Coluna com DMF	26,27 $\pm 0,45$	73,70 $\pm 0,45$

TABELA 30. Determinação da precisão dos métodos com cristais de K_2CrO_4 irradiados.

Métodos	Espécies	
	% ^{51}Cr VI	% ^{51}Cr III
1. Precipitação com $Pb(NO_3)_2$	63,67 $\pm 0,11$	36,31 $\pm 0,11$
2. Extração com TnOA	65,63 $\pm 0,52$	34,35 $\pm 0,51$
3. Coluna de Al_2O_3	65,02 $\pm 0,49$	34,97 $\pm 0,64$
4. Coluna normal	60,01 $\pm 0,40$	39,97 $\pm 0,83$
5. Coluna com DMSO	(a)	(a)
6. Coluna com DMF	(a)	(a)

(a) Os cristais apresentam reduzida solubilidade em DMSO e em DMF.

TABELA 31. Precisão do métodos para as análises das espécies de cromo-51 em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
	Cr VI	26,22 ±0,32	28,11 ±0,51
Cr III mon.	18,29 ±0,13	21,78 ±0,54	19,42 ±0,54
Cr III dī. + polī.	55,42 ±0,47	50,08 ±0,93	54,28 ±0,94

TABELA 32. Precisão dos métodos para as análises das espécies de cromo-51 em cristais de K_2CrO_4 irradiados.

Espécies	M E T O D O S		
	Coluna norma l	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	60,01 ±0,40	(a)	(a)
Cr III mon.	20,87 ±1,00	(a)	(a)
Cr III dī. + polī.	19,09 ±1,06	(a)	(a)

(a) Os cristais apresentam reduzida solubilidade em DMSO e em DMF.

ção de áreas diferentes do recipiente que continha a amostra. Cuidamos, também, sempre que possível, de termos em cada porção, cristais de diferentes tamanhos.

Testamos e analisamos cada porção em acordo com o método requerido. Processamos o cálculo dos erros pelo método descrito na seção 1.2., deste Capítulo.

2.2. Resultados.

Os resultados obtidos no estudo da precisão das medidas, em que foram analisados cristais de dicromato de amônio e cromato de potássio irradiados, estão agrupados nas *Tabelas 33 e 34*, para as espécies de $^{51}\text{Cr VI}$ e $^{51}\text{Cr III}$ (mon., dí. e polí.). Observamos que:

- a. Os valores dos erros referentes as determinações de $^{51}\text{Cr VI}$ são similares aos obtidos quando do emprego dos mesmos métodos, no estudo da precisão das análises.
- b. O erro obtido com o uso de coluna normal, na determinação das espécies reduzidas de cromo, foi de aproximadamente 2,6%, enquanto que o erro obtido nas análises em colunas com DMSO e DMF foi inferior a 2%, evidenciando uma precisão das medidas com o emprego dos métodos não aquosos. A ocorrência de hidrólise, em meio aquoso, é provavelmente a responsável pela menor precisão quando usamos a coluna normal.

3. COMPARAÇÃO DOS MÉTODOS DE ANÁLISE

3.1. Comparação dos métodos de análises, com diferentes irradiações.

Investigamos o comportamento das espécies de cromo-51, usando amostra de mesmo histórico, irradiadas nas mesmas condições, porém em épocas diferentes, ou seja, em condições diversas dos parâmetros internos do reator.

Os resultados obtidos, pelos diversos métodos, na análise de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e K_2CrO_4 , estão registrados nas *Tabelas 35, 36 e 37*.

3.2. Comparação dos métodos na separação das espécies de $^{51}\text{Cr III}$.

Os resultados obtidos com a aplicação dos métodos de coluna normal, coluna com DMSO e coluna com DMF, foram comparados em relação as espécies de $^{51}\text{Cr III}$. As análises foram realizadas com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (*Tabela 38*) e $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ (*Tabela 39*) irradiados. A pequena solubilidade dos cristais de K_2CrO_4 nos solventes orgânicos impossibilitou a sua utilização neste estudo comparativo.

Os resultados nos mostraram uma grande concordância entre os valores das

TABELA 33. Precisão das medidas com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	26,23 ±0,23	28,06 ±0,57	26,41 ±0,61
Cr III total	73,75 ±0,23	71,92 ±0,81	73,57 ±0,40
Cr III mon.	20,93 ±2,17	20,25 ±1,09	19,39 ±0,85
Cr III (dī. + polī.)	52,83 ±2,06	50,86 ±1,83	53,77 ±0,45

TABELA 34. Precisão das medidas com cristais de K_2CrO_4 irradiados.

Espécies	MÉTODOS		
	Coluna normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr VI	60,79 ±0,85	(a)	(a)
Cr III total	39,18 ±0,85	(a)	(a)
Cr III mon.	22,68 ±2,12	(a)	(a)
Cr III (dř. + polř.)	16,50 ±2,56	(a)	(a)

(a) Os cristais apresentam reduzida solubilidade em DMSO e em DMF.

TABELA 35. Comparações das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com o uso de diferentes métodos na análise de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados em épocas diferentes.

Métodos	I R R A D I A Ç Õ E S		
	Nº 1	Nº 2	Nº 3
1. Precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$	37,8	35,5	
	36,1		
	35,3		
2. Extração com TnOA	35,0	30,5	34,9
	33,5		36,7
			35,1
			34,4
3. Coluna de Al_2O_3	27,2	23,5	
	25,7		
4. Coluna normal	26,6	26,4	27,7
	a) 26,9	26,3	
	b) 26,8	26,0	
		26,2	
5. Coluna com DMSO	29,6	28,5	
		27,3	
		28,1	
		28,3	
6. Coluna com DMF	29,7	26,3	
		26,9	
		25,7	
		26,6	

Obs.: Os resultados apresentados, em cada método, se referem a análises do mesmo cristal, pelos mesmo método, porém, em períodos diferentes de estocagem dos cristais irradiados.

TABELA 36. Comparação das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com o uso de diferentes métodos na análise de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, com variados períodos de estocagem.

Métodos	I R R A D I A Ç Ã O	
	Nº 1	
1. Precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		27,6
		27,6
		27,9
		29,8
2. Extração com TnOA		22,9
		27,1
3. Coluna de Al_2O_3		(i)
4. Coluna normal		17,7
	a)	17,4
		19,7
5. Coluna com DMSO		19,6
6. Coluna com DMF		20,2

(i) A dissolução dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ em NH_4OH não ofereceu um sistema homogêneo.

TABELA 37. Comparação das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com o uso de diferentes métodos na análise de cristais de K_2CrO_4 , irradiados em épocas diferentes.

Métodos	I R R A D I A Ç Õ E S		
	Nº 1	Nº 2	Nº 3
1. Precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$		63,7	
2. Extração com TnOA		65,6	
3. Coluna de Al_2O_3		65,1	
4. Coluna normal	68,4 67,5	61,5 60,1 61,0 59,9	71,0
5. Coluna com DMSO	(a)	(a)	(a)
6. Coluna com DMF	(a)	(a)	(a)

(a) Os cristais apresentaram reduzida solubilidade em DMSO e em DMF.

TABELA 38. Comparação dos métodos com relação as percentagens das espécies reduzidas de cromo-51 em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

% das Espécies	MÉTODOS		
	Coluna* normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr III mon.	a) 26,6	26,3	27,4
	b) 26,7		
Cr III dī. + polī.	a) 46,5	43,9	43,4
	b) 46,6		
Cr III dī.	a) 25,4	22,1	15,1
	b) 24,6		
Cr III polī.	a) 21,1	21,9	28,3
	b) 21,1		

* Na Tabela 37 encontramos os valores da percentagem do $^{51}\text{Cr VI}$, complementares da análise desta mesma amostra.

TABELA 39. Comparação dos métodos com relação as percentagens das espécies reduzidas do cromo-51 em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ irradiados.

% das Espécies	MÉTODOS		
	Coluna* normal	Coluna com DMSO	Coluna com DMF
Cr III mon.	a) 32,3	32,0	34,4
Cr III dī. + polī.	a) 50,3	48,4	45,4
Cr III dī.	a) 20,7	12,7	14,5
Cr III polī.	a) 29,6	35,8	31,0

* Na Tabela 36 encontramos o valor da percentagem do $^{51}\text{Cr VI}$, complementar da análise desta mesma amostra.

percentagens de ^{51}Cr III monômero e entre os valores das somas das percentagens das espécies polimerizadas (dĩ. + polĩ.). Estes valores aliás, são os únicos que, via de regra, aparecem na literatura, quando do emprego de coluna catiônica^{34 39 53 58}. Isto é, devido ter sido observado que os valores da razão dĩ./polĩ. são sempre semelhantes. Em nosso trabalho, entretanto, verificamos diferenças significativas entre os valores da razão di./polĩ., pelo que supomos estar a formação de polímeros (três ou mais átomos de Cr III ligados por pontes de átomos de oxigênio) relacionada com o solvente utilizado na dissolução dos cristais irradiados.

4. DISCUSSÃO

As análises de cristais de cromatos, irradiados por 1 hora, em épocas diferentes, nos permitiu observar:

- Os cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$, após irradiações em épocas diferentes, conservam, aproximadamente, o mesmo valor da percentagem de ^{51}Cr VI, isto é, por volta de 26,8% para os cristais de dicromato e 18,3% para os cristais de cromato.
- Os cristais de K_2CrO_4 , entretanto, após diferentes irradiações, nos evidenciaram resultados bem diferentes para as percentagens de ^{51}Cr VI. As análises por coluna normal, em amostras irradiadas em três épocas diferentes, por exemplo, forneceram os valores 68,4, 60,0 e 70,9%.

Desta maneira, concluímos que o efeito da irradiação isócrona, em um cristal de cromato irradiado, varia de acordo com a natureza do cristal e não com as diferentes épocas de irradiação.

Pelo estudo comparativo dos vários métodos de análise, com dissolução aquosa, existentes na literatura, e os com dissolução não aquosa, aqui desenvolvidos, concluímos que:

- Os resultados obtidos com os métodos de dissolução em DMSO e DMF e o método da coluna normal, nas análises de cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ e K_2CrO_4 irradiados, foram bastante concordantes. Os resultados do $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, embora, um pouco mais elevados, não apresentaram as discordâncias comentadas no Capítulo V, onde levantamos a possibilidade de oxidação do ^{51}Cr III a ^{51}Cr VI, nos processos de dissolução não aquosos. Desta forma, concluímos que a ocorrência de oxidação foi, provavelmente, devida a fatores inerentes das soluções de cromo-51 (CrCl_3). Infelizmente não podemos esclarecer melhor o assunto porque desconhecemos os processos usados para obtenção destas soluções.
- A inexistência de redução do ^{51}Cr VI a ^{51}Cr III, em análises nos diferentes meios é evidenciada pela similaridade dos resultados apresentados com os di-

- ferentes métodos de separação (4, 5 e 6), neste Capítulo.
- c. O método de separação por precipitação com $Pb(NO_3)_2$ e o de extração com TnOA apresentaram, quase sempre, em nossas análises, valores superiores aos dos demais métodos de separação. Uma provável explicação para os resultados elevados, porém aproximadamente iguais para estes métodos, é dada pelo valor do pH de dissolução (método 1) e de análise (método 2), de aproximadamente zero.
- d. O método de separação com coluna de Al_2O_3 aplicado às análises de cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ e K_2CrO_4 , forneceu resultados inferiores aos obtidos com todos os demais métodos aqui estudados. Neste método de análise, os resultados são obtidos com a eluição do ^{51}Cr VI e comparados com uma amostra referência. Baixas percentagens de ^{51}Cr VI podem ocorrer se o mesmo não for totalmente eluído. O uso de colunas de Al_2O_3 tratadas com NH_4OH (pH = 10) não permite a observação visual da retenção de Cr VI. Entretanto, a utilização de Al_2O_3 sem pré-tratamento permite a visualização de traços de cor amarela, própria do Cr VI (cromato).

Sumarizando, temos três conjuntos de resultados para a percentagem do ^{51}Cr VI, nas análises de um mesmo cristal. É possível que as diferenças entre estes resultados estejam relacionadas com o pH do dissolvente ou com o pH da solução de análise dos cristais (ver *Tabela 29*).

CAPÍTULO VIII

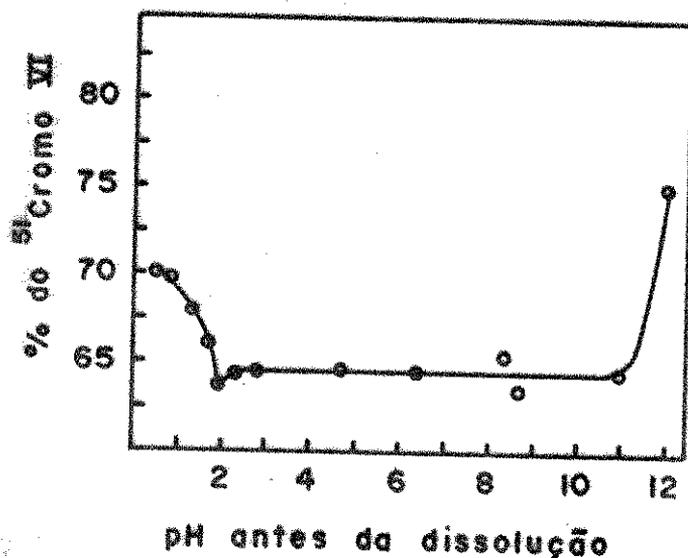
"EFEITO DO pH DO DISSOLVENTE NOS RESULTADOS DAS ANÁLISES

A comparação dos métodos de análise do cromo-51, efetuada no Capítulo VII, evidenciou diferenças marcantes na percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$. Isto nos motivou novos estudos em busca de justificarmos estas diferenças.

Os métodos de análise, que ofereceram resultados mais divergentes apresentavam diferentes valores para o pH do dissolvente, o que nos levou a pensar que os resultados poderiam depender do pH do dissolvente.

Existe na literatura um único trabalho, datado de 1953³⁸, sobre o estudo do efeito do pH do dissolvente em cristais de cromato de potássio, no qual é sugerido que as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ dependem do pH do dissolvente. Neste trabalho³⁸ os valores mais elevados da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ foram observados quando os cristais irradiados de K_2CrO_4 foram dissolvidos em solução de pH inferiores a 2 e superiores a 11. Um valor aproximadamente constante do $^{51}\text{Cr VI}$ foi obtido na faixa de pH do dissolvente de 2 a 11. Isto é evidenciado na *Figura 23*.

FIGURA 23. Efeito do pH do dissolvente nas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ ³⁸, em K_2CrO_4 irradiado.



Estes resultados, entretanto, devem ser vistos com reservas, devido ao método de separação (precipitação com hidróxidos) usado neste trabalho, ter sido, mais tarde, considerado duvidoso pelos próprios autores³⁸.

O efeito do pH foi mais cuidadosamente estudado com cristais de permanganato de potássio. O primeiro trabalho foi o de Libby⁶⁹, em 1940, no qual foi evidenciado o efeito do pH do dissolvente na percentagem de permanganato marcado. Foi obtido um valor constante de aproximadamente 34%, na faixa de pH 0,5 a 10,5. Em pH 0, o valor foi de 44% e acima do pH 11, observou-se um aumento considerável na percentagem de permanganato, atingindo 71% em pH 14. O segundo trabalho foi realizado pelo grupo de Apers⁷⁰, em 1963 e seus resultados foram concordantes com os de Libby⁶⁹. O método de análise empregado, entretanto, foi mo-

tivo de reservas, ensejando o desenvolvimento de novas pesquisas.

Em 1968 surgiu um novo trabalho do grupo de Apers⁷¹, estudando o mesmo efeito, porém, com um método de separação de maior confiança, o de coluna de alumina. Alguns resultados obtidos para percentagens de MnO_4^- estão na *Tabela 40* e indicam a ausência do efeito do pH do dissolvente.

TABELA 40. Efeito do pH do dissolvente em KMnO_4 irradiado⁷¹.

pH do dissolvente	% MnO_4^-
1	3,2 ± 1,7
7	6,2 ± 0,4
13	6,6 ± 2,7

O trabalho mais recente do grupo de Apers⁷² (1972), sobre o mesmo assunto, confirma os dados do seu trabalho anterior⁷¹. A ausência do efeito do pH do dissolvente foi verificada inclusive quando foram usados outros sais de permanganato.

Resumindo, temos que os estudos mais recentes divergem totalmente das primeiras observações no que diz respeito ao efeito do pH do dissolvente em relação as percentagens verificadas para o MnO_4^- . Este fato nos motivou a reestudar o efeito do pH do dissolvente em relação aos cromatos, empregando um método de análise mais preciso do que o utilizado em 1953.

O método escolhido para este estudo foi o de separação com coluna catiônica³³. O efeito do pH foi observado em soluções aquosas e para uma maior segurança do método tratamos inicialmente a resina com a mesma solução dissolvente.

1. EFEITO DO pH NA DISSOLUÇÃO DE CROMATOS

1.1. Procedimento.

Os cristais usados foram de cromato de potássio e dicromato de amônio, irradiados por nêutrons.

As soluções dissolventes, de variados pH, foram obtidas pela adição de

ácido perclórico (HClO_4) ou hidróxido de amônio (NH_4OH) em água, com auxílio de pHmetro.

Aproximadamente 60 mg dos cristais de cromato irradiados foram dissolvidos em aproximadamente 4 ml das soluções de pH conhecido, que variavam de 0 a 12.

Após a dissolução dos cristais, medimos novamente o pH para observarmos as suas variações. Em seguida colocamos 1 ml para análise, em coluna duplicata, e reservamos 1 ml para o tubo de referência.

1.2. O pH após dissolução dos cristais.

Os pH das soluções de cromato de potássio e dicromato de amônio, nos diversos dissolventes, estão nas *TABELAS 41 e 42*, respectivamente. Observamos:

a. Para o cromato de potássio:

- O pH após dissolução apresenta os mesmos valores do pH do dissolvente nas faixas entre 0-1 e 11-12.
- Uma grande diferença entre o pH após a dissolução e o pH do dissolvente, quando este é igual a 2. Isto é devido ao deslocamento do equilíbrio iônico no sentido da formação de CrO_4^{2-} e pode ser observado pela variação da cor da solução de alaranjada para amarelo.
- Após um determinado pH do dissolvente, o pH da solução tende para um valor constante, ao qual denominamos de pH tampão. Neste caso, o pH tampão apresentou o valor 9, para uma faixa de pH do dissolvente de 4 a 9.

b. Para o dicromato de amônio:

- O pH após a dissolução apresenta os mesmos valores do pH do dissolvente na faixa de 0 a 3.
- O pH tampão é igual a 4 para uma faixa de pH do dissolvente de 4 a 9.
- O deslocamento do equilíbrio no sentido da formação de CrO_4^{2-} ocorre somente a um pH do dissolvente igual a 11.

1.3. Efeito do pH do dissolvente, em função do $^{51}\text{Cr VI}$.

As variações das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, em função do pH do dissolvente, foram observadas ao realizarmos análises, em coluna normal, de cristais irradiados de cromato de potássio e dicromato de amônio, em soluções cujos pH variaram de 0 a 12 (ver *Tabelas 41 e 42*).

Destas experiências para ambos os cristais observamos:

- a. Na faixa de pH estudada obtivemos um comportamento similar nas variações do

TABELA 41. Efeito do pH do dissolvente em função da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$, com cristais de K_2CrO_4 irradiados.

pH do dissolvente	pH da solução	Cor da solução	% CR VI irradiação	
			nº 1	nº 2
0,0	0,0	alaranjado	55,8	
1,0	1,0	"	64,9	63,8
1,5	1,7	"		69,4
2,0	7,0	amarelo	70,9	67,5
3,0	7,8	"	69,0	
4,0	8,6	"	68,1	69,3
5,0	9,0	"	70,7	
6,0	9,0	"	71,9	69,4
7,0	9,0	"	70,8	
8,0	9,0	"	71,3	69,9
9,0	9,0	"	72,5	
9,5	9,5	"		69,1
10,0	9,8	"	71,1	
11,0	11,0	"	74,9	75,8
12,0	12,0	"	78,3	

TABELA 42. Efeito do pH de dissolvente em função da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$, com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

pH do dissolvente	pH da solução	Cor da solução	% ^{51}Cr
0,0	0,0	alaranjada	24,0
1,0	1,0	"	26,9
1,5	1,5	"	27,7
2,0	2,0	"	27,2
3,0	3,0	"	27,8
4,0	3,8	"	27,4
5,0	4,0	"	28,8
6,0	4,0	"	27,7
7,0	4,0	"	28,2
8,0	4,0	"	27,6
9,0	4,0	"	27,3
10,0	5,0	"	27,3
11,0	9,0	amarela	28,8
11,5	9,5	"	44,1
12,0	10,6	"	49,7

$^{51}\text{Cr VI}$. As *Figuras 24 e 25* evidenciam nossa afirmativa.

- b. As percentagens mais baixas de $^{51}\text{Cr VI}$, foram observadas na faixa de pH do dissolvente entre 0 e 1.
- c. As percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ permaneceram constantes, na faixa de pH do dissolvente entre 1,5 a 10. Nesta faixa de pH do dissolvente ocorre o que, também, convencionamos chamar de pH tampão das soluções.
- d. As percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ sofreram elevações bruscas a pH superiores a 10.

1.4. Efeito do pH do dissolvente, em função das formas reduzidas de cromo-51.

Em nossas experiências com cromato de potássio e dicromato de amônio, observamos, também, o efeito do pH do dissolvente em função das percentagens das formas reduzidas do cromo-51. Nas *Tabelas 43 e 44 e Figuras 26 e 27* apresentamos os resultados obtidos para $^{51}\text{Cr III}$ monômero, dímero e polímero, em que observamos:

- a. Na faixa de pH estudada, de 0 a 12, temos um comportamento algo semelhante, porém não tão similar quanto ao observado para as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$.
- b. As percentagens de $^{51}\text{Cr III}$ monômero decrescem nas faixas de pH do dissolvente de 0 a 4 e superior a 10. E permaneceram constantes no intervalo de pH de 4 a 10.
- c. As percentagens do $^{51}\text{Cr III}$ dímero aumentaram até o pH 4. Na faixa de pH entre 4 e 10 permaneceram constantes e a pH superiores a 10 experimentaram um decréscimo. Dessa forma temos que o $^{51}\text{Cr III}$ dímero tem um comportamento oposto ao do $^{51}\text{Cr III}$ monômero na faixa de pH mais ácida.
- d. As percentagens do $^{51}\text{Cr III}$ polímero, referentes aos cristais de cromato de potássio, apresentaram variações semelhantes as do $^{51}\text{Cr III}$ dímero.
- e. As percentagens do $^{51}\text{Cr III}$ polímero, referentes aos cristais de dicromato de amônio permaneceram constantes até o pH 11 e, em seguida, sofreram acentuadas elevações.

2. EFEITO DA VARIAÇÃO DO pH DA SOLUÇÃO DE CROMATO NAS PERCENTAGENS DE CROMO-51

Tentamos esclarecer o efeito do pH nas percentagens das espécies de cromo-51, através de um estudo de variação do pH, após a dissolução dos cristais.

Este estudo nos ajudou a decidir qual o valor real da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ do cristal irradiado, distinguindo-o dos demais valores decorrentes da dissolução, ou melhor, do pH do dissolvente.

Realizamos a variação do pH das soluções dos cristais de cromatos pelo procedimento:

Dissolvemos os cristais de cromato de potássio ou dicromato de amônio

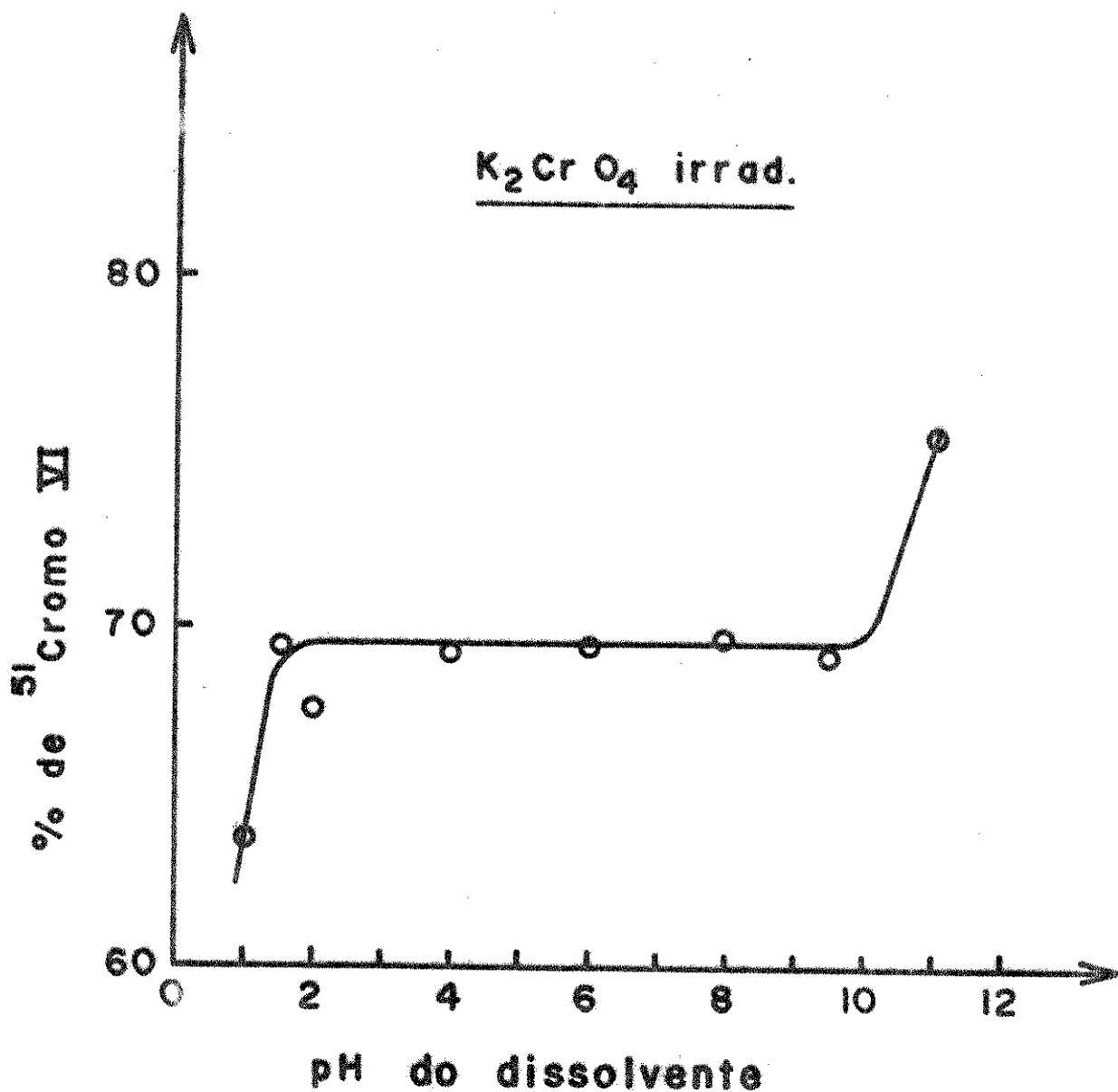


FIGURA 24. Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de $^{51}Cr VI$ em K_2CrO_4 irradiado.

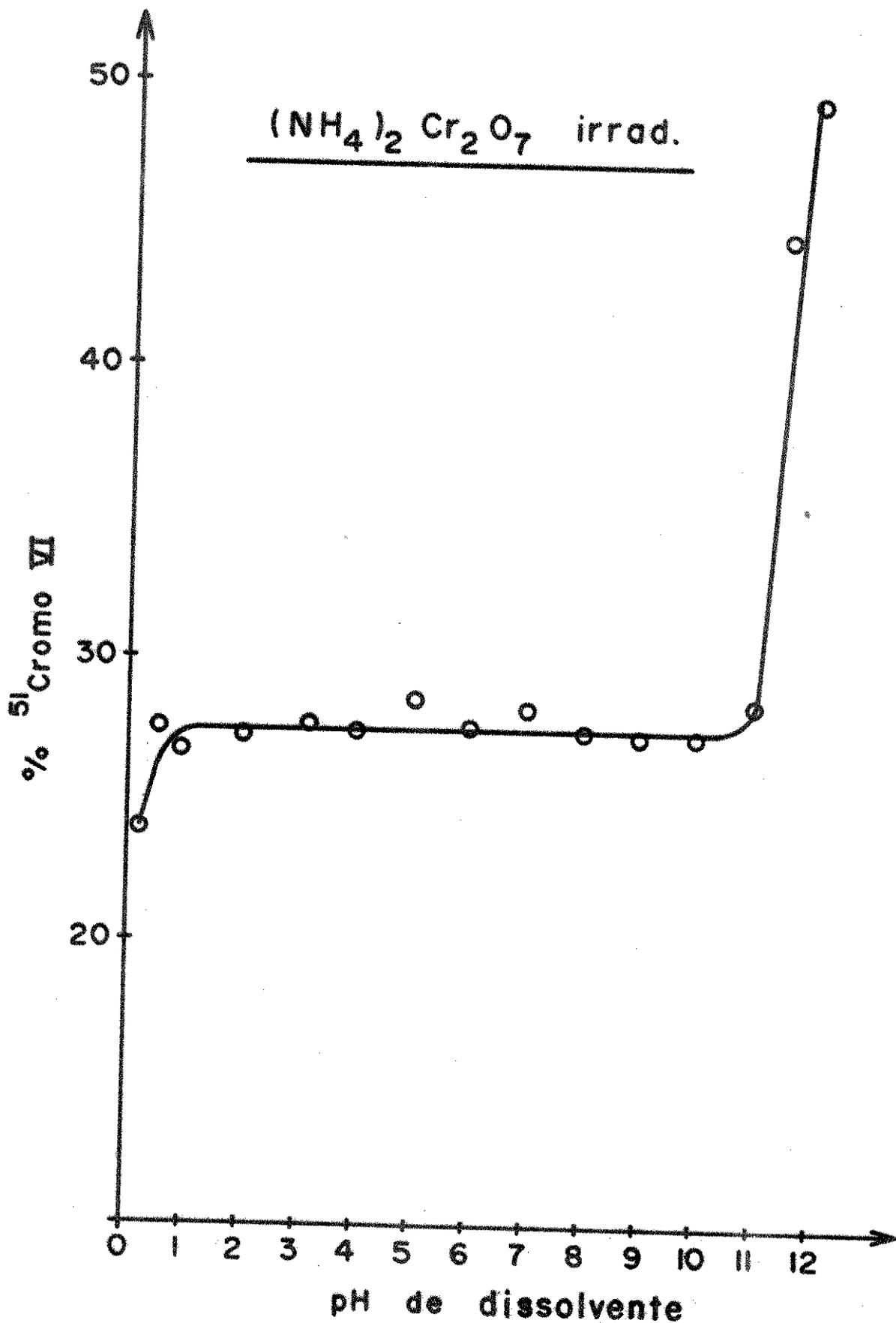


FIGURA 25. Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ em $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiado.

TABELA 43. Efeito do pH de dissolvente em função das percentagens das formas reduzidas de cromo-51, com cristais de K_2CrO_4 irradiados.

		% 51 Cromo III					
		IRRADIAÇÃO					
dissolvente	solução	Nº 1		Nº 2			
		Monômero	Dímero	Polímero	Monômero	Dímero	Polímero
0,0	0,0	35,9	4,2	4,1	28,5	4,8	2,9
1,0	1,0	28,2	4,8	2,2			
1,5	1,7	19,9	7,6	3,1	19,9	7,6	3,1
2,0	7,0	19,3	7,2	3,5	23,2	6,5	2,8
3,0	7,8	15,2	11,2	4,6			
4,0	8,6	12,6	13,0	6,3	10,2	13,1	7,5
5,0	9,0	9,3	14,5	5,5			
6,0	9,0	9,1	13,4	5,6	8,5	12,3	9,7
7,0	9,0	9,4	13,9	5,8			
8,0	9,0	8,4	13,7	6,5	10,3	12,0	7,9
9,5	9,5				9,9	12,3	8,6
10,0	9,8	8,7	13,1	6,2			
11,0	11,0	14,6	5,4	5,2	10,2	9,2	5,7
12,0	12,0	12,8	5,1	3,8			

TABELA 44. Efeito do pH de dissolvente em função das percentagens das formas reduzidas do cromo-51, com cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

pH do dissolvente	pH da solução	% $^{51}\text{Cromo III}$		
		Monômero	Dímero	Polímeros
0,0	0,0	40,6	20,4	14,9
1,0	1,0	26,5	29,3	17,3
1,5	1,5	25,1	30,2	17,0
2,0	2,0	27,8	27,3	17,7
3,0	3,0	27,2	27,9	17,1
4,0	3,8	22,6	31,0	19,0
5,0	4,0	22,0	34,2	15,7
6,0	4,0	22,0	32,7	17,6
7,0	4,0	21,2	32,7	17,9
8,0	4,0	22,5	28,8	21,0
9,0	4,0	22,0	33,0	17,7
10,0	5,0	20,4	31,4	20,5
11,0	9,0	18,0	35,9	17,2
11,5	9,5	11,4	20,1	24,4
12,0	10,6	15,5	2,7	32,0

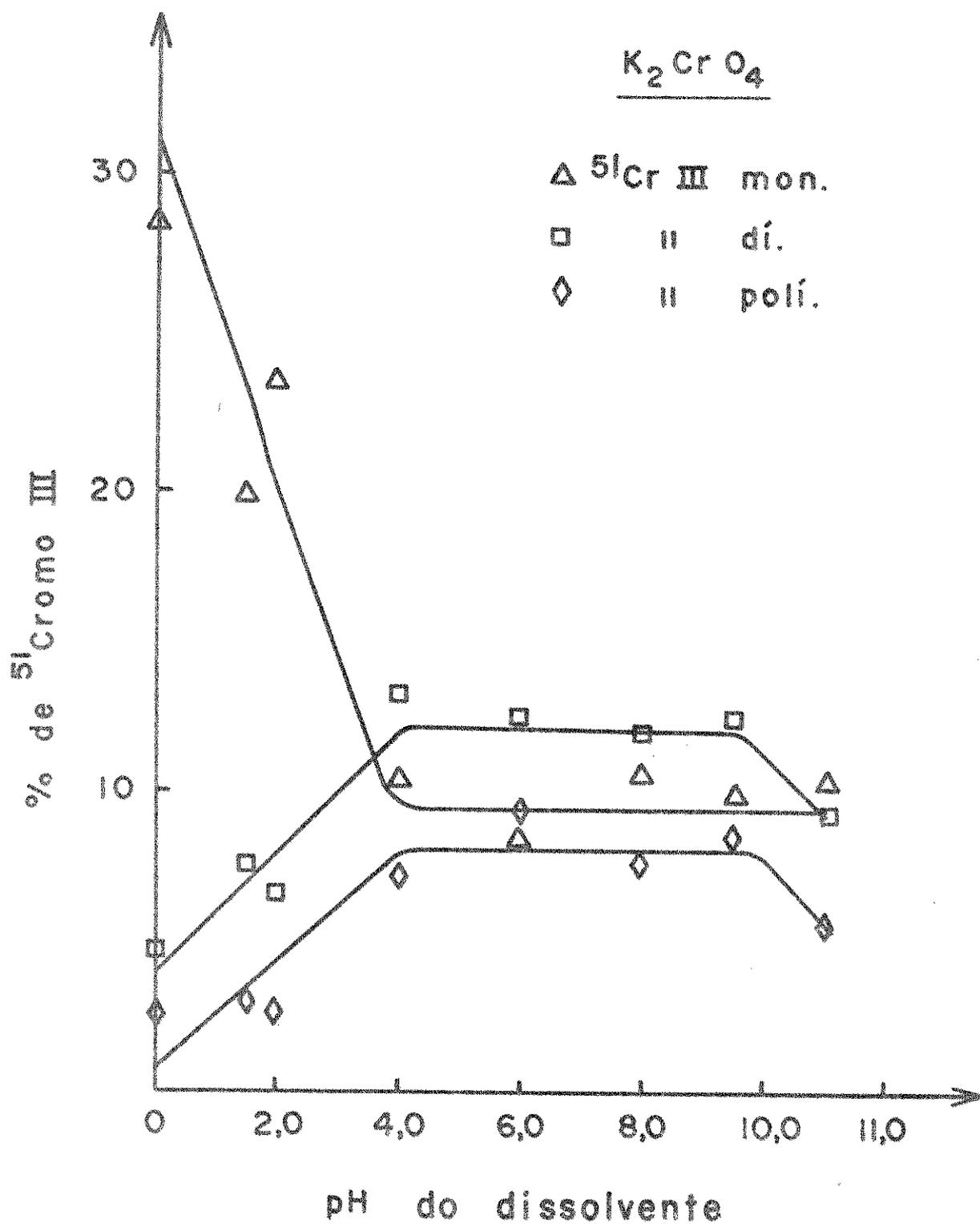


FIGURA 26. Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de ^{51}Cr III, em K_2CrO_4 irradiado.

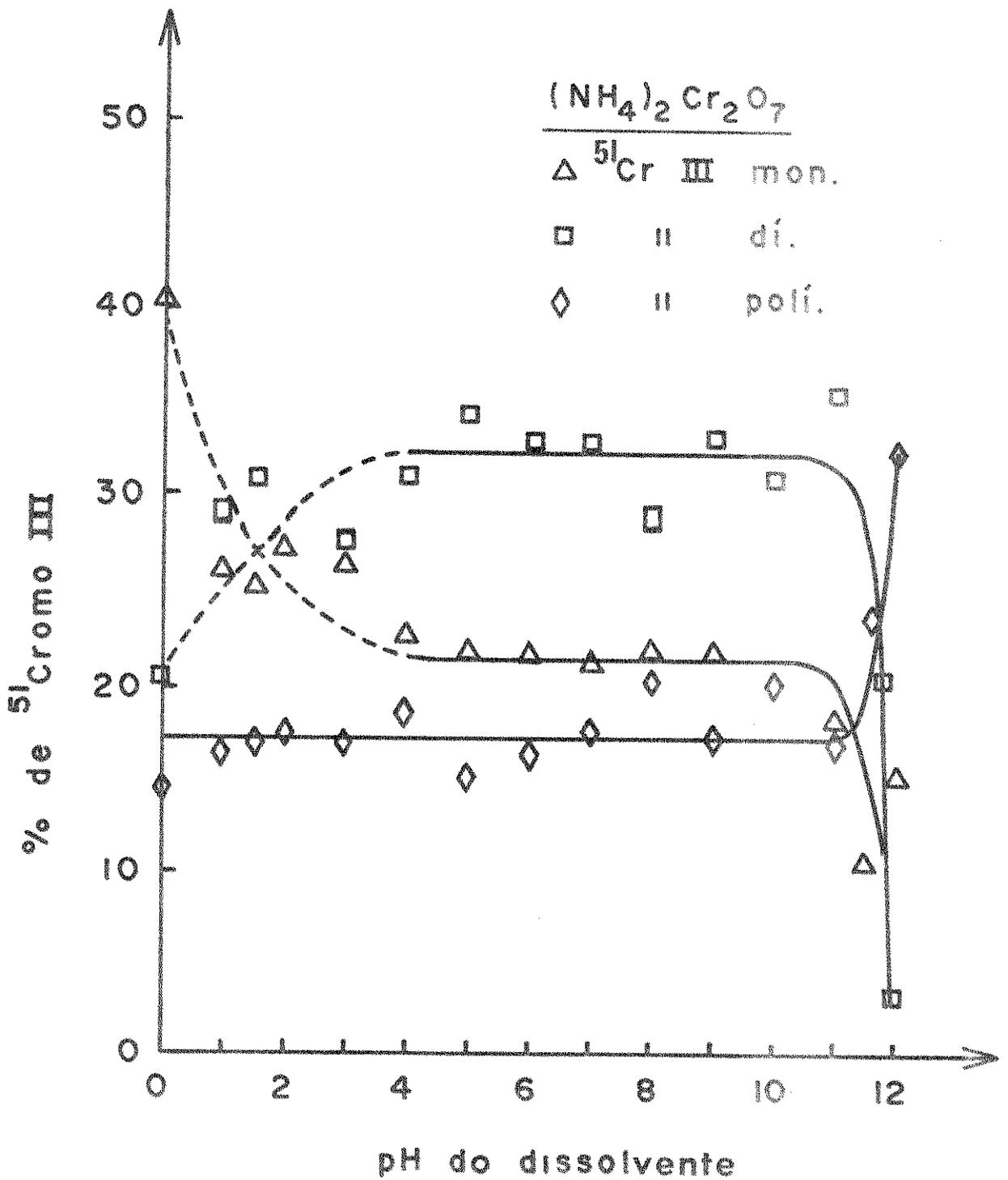


FIGURA 27. Efeito do pH do dissolvente sobre a percentagem de ^{51}Cr III, em $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiado.

irradiados, em uma solução de pH conhecido, em quantidade suficiente para cada experiência.

Cada amostra foi dividida em duas porções. Uma era imediatamente levada ao pHmetro, onde era realizada a variação do seu pH e, em seguida, analisada em coluna normal. A outra, era invariavelmente, utilizada para realização de análise (em duplicata), em coluna normal. Os restantes de cada porção eram analisados após a estocagem de 1 hora.

Em nossas experiências utilizamos cristais irradiados de cromato de potássio e dicromato de amônio e os resultados constam das *Tabelas 45 e 46* respectivamente. Deles deduzimos para a espécie de $^{51}\text{Cr VI}$:

- a. Um comportamento similar para ambos os cristais.
- b. Mudanças nos valores das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ quando o pH é variado tanto para dentro como para fora da chamada faixa de pH tampão (2 a 10), ou seja, aquela em que as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ permanecem mais ou menos constantes. Do seguinte modo:

As mudanças do pH da solução dos cristais para valores dentro da faixa de pH tampão levaram a percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ similares as das soluções com pH originalmente dentro desta faixa.

Variações de pH para fora da faixa de pH tampão não acarretaram mudanças consideráveis nas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$.

Variações na faixa de pH estudada de um extremo ao outro, através da faixa de pH tampão, levou a variações ponderáveis das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$.

- c. As percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ permaneceram praticamente inalteradas após a estocagem de 1 hora, a exceção da amostra de pH 1, em que a percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ se elevou para um valor próximo ao obtido com a faixa de pH tampão.

As variações das percentagens das espécies reduzidas de cromo-51, constam das *Tabelas 47 e 48*, e se referem as análises de cristais irradiados de cromato de potássio e dicromato de amônio, respectivamente. Delas concluímos:

- a. As percentagens de $^{51}\text{Cr III}$ sofreram variações que tem sentido oposto as de $^{51}\text{Cr VI}$, uma vez que, o aumento de uma implica na diminuição da outra.
- b. Quando o pH da solução de cristais foi variado de um valor inferior para o da faixa de pH tampão, ocorreu uma queda da percentagem de $^{51}\text{Cr III}$ monômero.
- c. Quando o pH da solução dos cristais foi variado de 11 para aproximadamente 9, as percentagens de $^{51}\text{Cr III}$ monômero não alteraram. Porém, o mesmo não aconteceu com as percentagens de $^{51}\text{Cr III}$ dímero e polímero.
- d. Após a estocagem de 1 hora foram observadas variações nas percentagens de $^{51}\text{Cr III}$ monômero e polímero, mas não nas de $^{51}\text{Cr III}$ dímero.

TABELA 45. Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com variação do pH da solução dos cristais de K_2CrO_4 irradiados.

dissolvente	pH		% $^{51}\text{Cr VI}$	
	solução	após variação	sem	com
1,0	1,0		64,6	67,9
1,0	1,0	6,0	67,5	69,4
11,0	11,0		74,8	74,0
11,0	11,0	9,0	70,7	70,4
11,0	11,0	1,0	60,8	61,3
4,0	8,6		67,2	
4,0	8,6	1,0	67,6	
6,0	9,0		70,6	
6,0	9,0	1,0	70,4	

TABELA 46. Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, com variação do pH da solução dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

dissolvente	pH		% $^{51}\text{Cr VI}$	
	solução	após variação	sem	com
11,5	9,5		44,1	40,3
11,5	9,5	1,0	27,9	27,5
11,0	9,0		28,8	
11,0	9,0	4,0	27,7	28,1
1,5	1,5		27,7	
1,5	1,5	8,0	27,7	28,5

TABELA 47. Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr III}$, com variação do pH da solução dos cristais de K_2CrO_4 irradiados.

pH		% $^{51}\text{Cr III}$					
dissolvente	solução após variação	Monômero		Dímero		Polímero	
		sem	com	sem	com	sem	com
		Estoque (1 h)					
1,0	1,0	31,0	29,9	3,2	6,7	1,3	4,5
1,0	6,0	21,3	19,4	6,7	6,7	4,5	4,5
11,0	11,0	14,6	13,0	5,4	7,9	5,2	5,1
11,0	9,0	14,1	10,1	8,4	9,4	6,9	18,7
11,0	1,0	32,4	31,4	3,2	2,9	3,6	4,3
4,0	8,6	16,1		11,3		5,4	
4,0	8,6	12,4		13,7		6,4	
6,0	9,0	11,5		12,0		6,1	
6,0	9,0	13,0		11,0		4,6	

TABELA 48. Variação nas percentagens de $^{51}\text{Cr III}$, com variação do pH da solução dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

dissolvente	pH	% $^{51}\text{Cr III}$					
		Monômero		Dímero		Polímero	
		sem	com	sem	com	sem	com
				Estoque (1 h)			
11,5	11,5	9,7	13,8	19,9	17,2	25,9	28,3
11,5	11,5	29,5	25,9	24,2	22,9	25,3	23,6
11,0	11,0	18,1		35,9		17,3	
11,0	11,0	20,3	20,5	22,0	20,7	30,1	30,7
1,5	1,5	25,1		30,2		17,0	
1,5	1,5	18,8	19,2	31,6	31,0	21,9	21,4

3. VARIAÇÕES NO TIPO DAS SOLUÇÕES USADAS PARA DISSOLUÇÃO, EM UM pH DETERMINADO

Nos estudos realizados com cromato de potássio irradiado³⁸, sobre o efeito do pH do dissolvente, notamos que em pH 1, a percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ é mais alta do que as obtidas na faixa de pH tampão. Em nossos estudos, porém, no mesmo pH obtivemos percentagens mais baixas do que as obtidas na faixa de pH tampão. Na tentativa de explicar estas discordâncias nos resultados, resolvemos estudar as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ em diferentes meios de dissolução. Para isso usamos soluções de pH 1, dos ácidos: ácido sulfúrico, ácido nítrico e ácido perclórico.

Nossas experiências foram realizadas com e sem a estocagem das soluções por 1 hora e os resultados obtidos constam da *Tabela 49*, onde observamos que:

- a. As diferentes soluções (pH = 1) ofereceram resultados semelhantes quer com ou sem a estocagem.
- b. No caso do HClO_4 as variações de $^{51}\text{Cr VI}$ e $^{51}\text{Cr III}$ monômero, da amostra estocada, sugerem uma reação em que o $^{51}\text{Cr VI}$ é formado basicamente as custas do $^{51}\text{Cr III}$ monômero.

Concluimos, desta forma, que as discordâncias em epígrafe são decorrentes dos métodos de análises empregados e não da natureza da solução ácida.

Embora os nossos resultados fossem concordantes com os da literatura³⁸, em relação aos valores elevados das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, a pH superiores ao da faixa tampão, resolvemos pesquisar, também, diferentes meios básicos, tais como, NaOH , Na_3PO_4 e NH_4OH .

Utilizamos neste estudo cristais de cromato de potássio e dicromato de amônio e os resultados obtidos estão nas *Tabelas 50 e 51*, respectivamente.

Concluimos que a natureza do meio básico não modifica os resultados das espécies de cromo-51, portanto acreditamos que as altas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ sejam uma consequência do pH elevado dos dissolventes.

4. DISCUSSÃO

Os nossos estudos permitiram observar que as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ não variam apenas em função do pH do dissolvente, mas também com algumas modificações de pH realizadas após a dissolução dos cristais de cromatos irradiados com nêutrons.

Formulamos três hipóteses para decidir qual o valor real da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$, nos cristal de cromato.

1ª hipótese: A percentagem real de $^{51}\text{Cr VI}$ é a obtida a valores de pH do dissol

TABELA 49. Variação da solução do dissolvente usada em pH = 1 para cristais de K_2CrO_4 irradiados.

Solução Ácida de	% ^{51}Cr VI		% ^{51}Cr Cromo III					
	Estoque		Monômero		Dímero		Polímero	
	sem	com	sem	com	sem	com	sem	com
HClO ₄	64,6	67,9	31,0	28,4	3,2	3,3	1,2	0,0
H ₂ SO ₄	65,1	65,8	29,3	31,6	5,4	2,7	0,0	0,0
HNO ₃	65,5	65,7	30,0	29,7	5,5	5,1	0,0	0,0

TABELA 50. Variação no dissolvente usado, em pH = 11, para os cristais de K_2CrO_4 irradiados.

Solução básica de pH = 11	% ^{51}Cr VI	% ^{51}Cr III		
		Monômero	Dímero	Polímero
NH_4OH	69,4	12,3	8,8	9,6
$NaOH$	69,0	12,0	11,9	7,1
Na_3PO_4	69,1	12,3	11,1	6,9

TABELA 51. Variação no dissolvente usado, em pH = 10, para os cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ irradiados.

Solução básica de pH = 10	% ^{51}Cr VI	% ^{51}Cr III		
		Monômero	Dímero	Polímero
NH_4OH	28,2	12,8	28,1	31,1
$NaOH$	28,1	19,9	28,8	23,2
Na_3PO_4	28,4	19,6	30,0	22,0

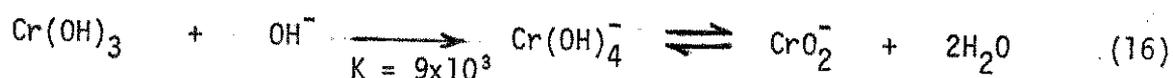
vente inferiores a 1,5.

2ª hipótese: A percentagem real de $^{51}\text{Cr VI}$ é a obtida à valores de pH do dissolvente superiores a 10.

3ª hipótese: A percentagem real de $^{51}\text{Cr VI}$ é a obtida à valores de pH do dissolvente na faixa entre 1,5 - 10, ou seja, na faixa de pH tampão da solução.

Considerar a 1ª hipótese como correta, significaria admitir que:

- A constância das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ na faixa de pH tampão são decorrentes de uma reação das espécies de cromo-51 que levam a solução aquele pH tampão. Isto nos é indicado pela estocagem das soluções obtidas com dissolventes à pH inferiores a 1,5, em que observamos uma tendência dos valores das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ se igualarem aos obtidos na faixa de pH tampão.
- Os resultados elevados das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, obtidos à pH superiores a 10 são decorrentes da adição de espécies de $^{51}\text{Cr III}$ que, através de uma reação passaram a apresentar um comportamento aniônico, como por exemplo através da formação de cromitos (Equação 16)⁷³.



Em meio muito ácido, entretanto, as espécies de $^{51}\text{Cr VI}$ se apresentam na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ e a considerável concentração de H^+ pode induzir algum $^{51}\text{Cr VI}$ à formação de complexos de comportamento catiônico, os quais ficariam retidos na coluna, durante a primeira etapa da análise.

Por outro lado, os resultados obtidos nas análises pelos métodos de separação com $\text{Pb(NO}_3)_2$ (Tabela 37) e precipitação de hidróxidos³⁸, também em pH inferiores a um, são superiores ao valor constante obtido na faixa de pH tampão.

A discrepância entre os resultados obtidos com o uso de diferentes métodos nos induzem a dúvidas que aliadas as argumentações do parágrafo precedente nos levaram a desconsiderar a 1ª hipótese.

Quanto a 2ª hipótese temos que, além do já discutido na 1ª hipótese, as espécies reduzidas, em pH superiores a 10, não apresentam boa separação, devido a problemas de saturação da resina. Dessa forma, a 2ª hipótese foi também desconsiderada.

Restou-nos, portanto, a 3ª hipótese que julgamos ser a mais razoável, não somente devido a exclusão das demais hipóteses mas, também, porque a maioria do $^{51}\text{Cr VI}$, na faixa de pH entre 1,5 - 10, esta na forma de HCrO_4^- e/ou CrO_4^{2-} , facilmente eluidos da coluna. E ainda mais, as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ obtidas, e o pH das soluções dos cristais são constantes.

CAPÍTULO IX

"ESTUDO DA QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES DE
CROMO-51 EM CROMATOS"

No Capítulo I apresentamos uma revisão dos estudos sobre o átomo de recuo de cromo-51. Como podemos observar, referem-se, em sua maioria, a recozimentos após irradiação e objetivam colher informações a respeito das reações que ocorrem nos cristais irradiados, no estado sólido.

A literatura é rica de informações sobre os cristais irradiados de K_2CrO_4 , o mesmo porém não acontece com os cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$. Acrescente-se a isto o fato de que carecemos de dados sobre os processos de dissolução aquoso e não aquoso.

Apers⁵⁵ estudou a estabilidade das soluções de cromatos, após dissolução e estocagem por um curto período de tempo (0-30 minutos), utilizando K_2CrO_4 dissolvido em água destilada e com o emprego do método analítico de extração com TnOA. Seus resultados indicaram um aumento da percentagem de ^{51}Cr VI.

Stamouli⁷⁴, usando também K_2CrO_4 , porém dissolvidos em uma solução de $HClO_4$ (pH = 1,3) e com uma estocagem mais prolongada (0-25 horas) observou com o uso do método de coluna normal que o ^{51}Cr VI permaneceu constante. Entretanto, o ^{51}Cr III monômero sofre um acréscimo às custas de um decréscimo dos ^{51}Cr III dímero e polímero.

Neste Capítulo apresentamos nossos estudos sobre a estocagem das soluções de cristais de cromato e dicromato de amônio com observações em menores intervalos de tempo. Neste último cristal estudamos também, o efeito do recozimento térmico através de análises das soluções aquosas e não aquosas.

1. ESTABILIDADE DAS SOLUÇÕES DE CROMATOS IRRADIADOS, COM ESTOCAGEM

Em nossas experiências as amostras foram dissolvidas em solução aquosa de $HClO_4$ (pH = 1,5) e estocadas por diversos períodos de tempo compreendidos entre a dissolução e a análise através do método da coluna normal.

As estocagens tiveram os seguintes históricos:

- As soluções de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ foram estocadas durante sete dias, com análises nos seguintes intervalos de tempo: 0, 1, 3 e 5 horas e 1, 3 e 7 dias.
- Novas soluções de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ foram estocadas durante 8 horas e as análises ocorreram nos seguintes intervalos de tempo: 0, 15, 30, 120, 240, 480 e 960 minutos.
- As soluções de $(NH_4)_2CrO_4$ foram estocadas durante 60 minutos, e analisadas nos seguintes intervalos de tempo: 0, 15, 30, 45 e 60 minutos.

Os resultados destas experiências estão nas Figuras 28, 29 e 30, respectivamente, de onde concluímos:

- As percentagens de ^{51}Cr VI não alteraram com a estocagem. Esta observação é

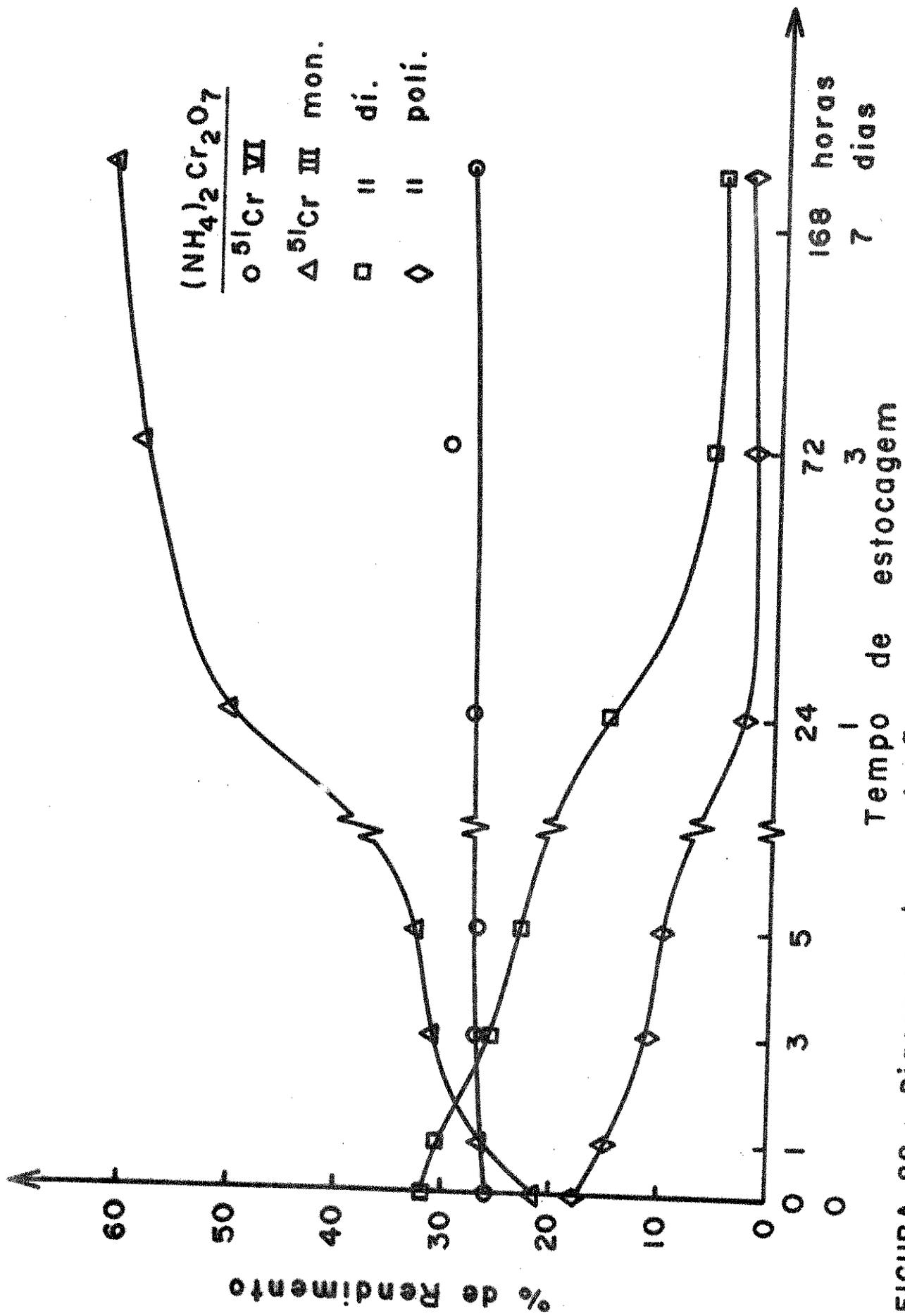
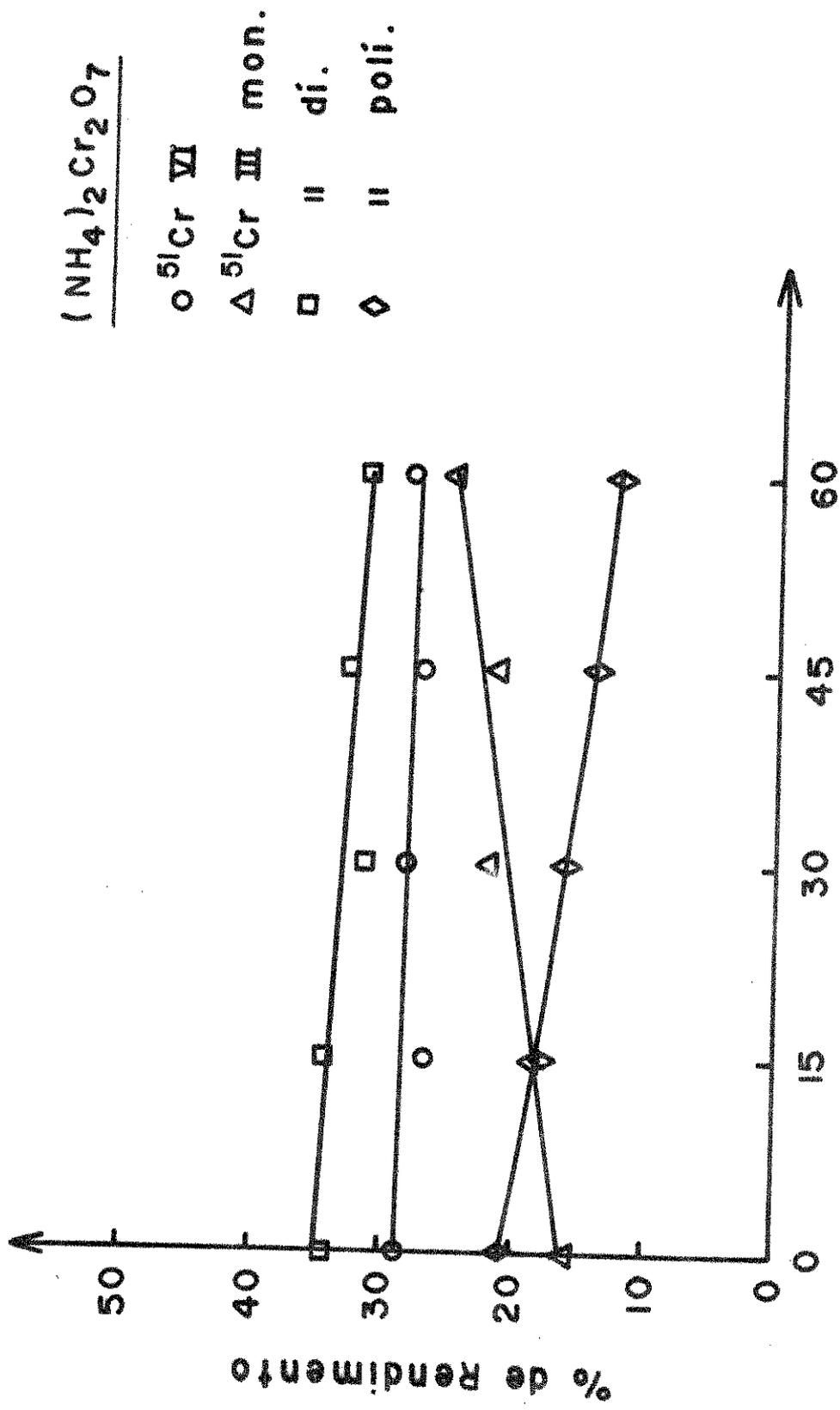


FIGURA 28. Diagrama das variações das percentagens das espécies de cromo-51 com estocagem da solução aquosa dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.



Tempo de estocagem (minutos)

FIGURA 29. Diagrama das variações das percentagens das espécies de cromo-51 com estocagem da solução aquosa dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

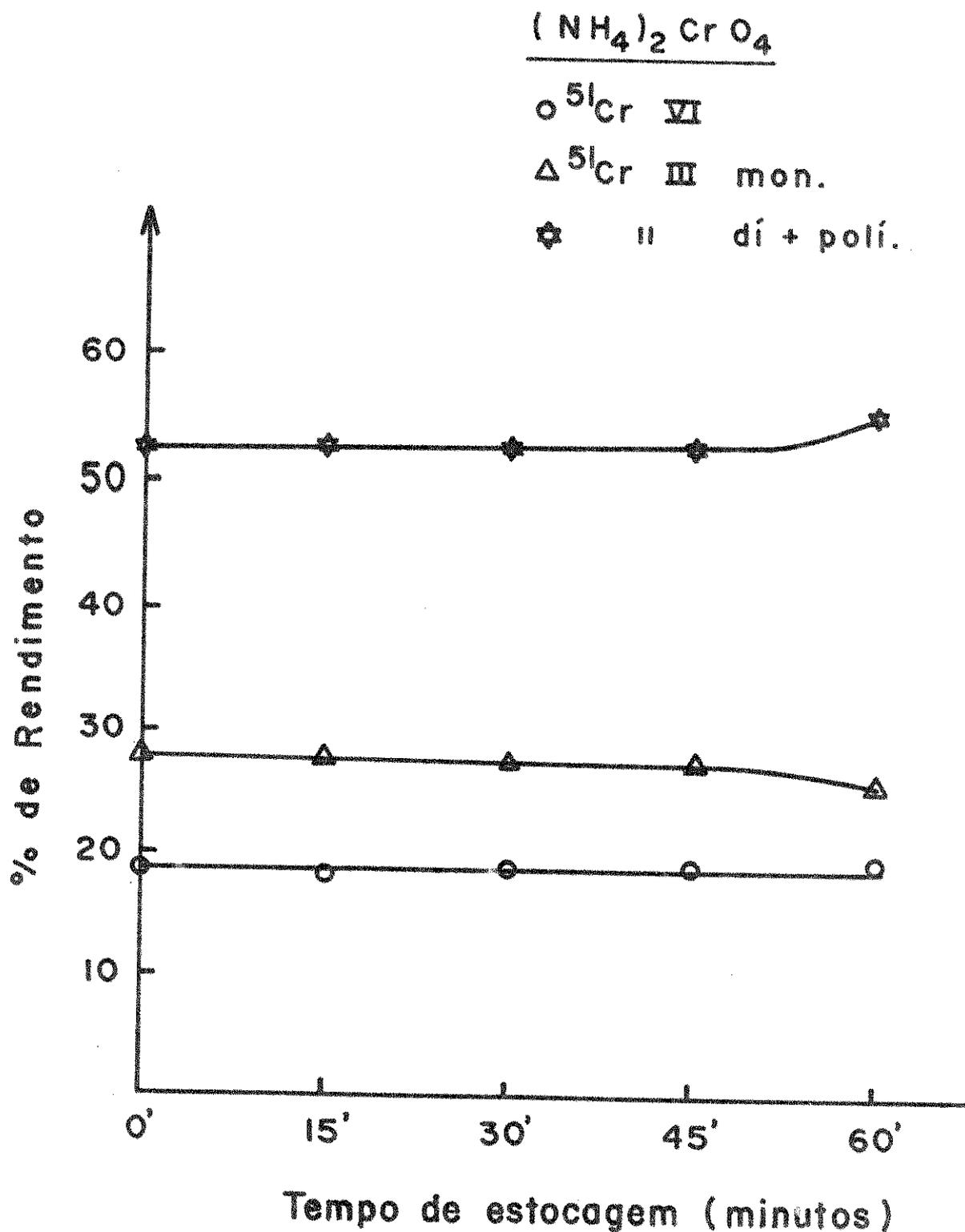


FIGURA 30. Diagrama das variações das percentagens das espécies de cromo-51 com estocagem da solução aquosa dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$ irradiados.

- similar a obtida por Stamouli⁷⁴ em seus estudos com K_2CrO_4 .
- As percentagens das espécies reduzidas variam com o tempo de estocagem.
 - As percentagens das espécies reduzidas das soluções de cromato de amônio permanecem constantes até 45 minutos após a dissolução.
 - As percentagens das espécies reduzidas das soluções de dicromato de amônio apresentam consideráveis variações no intervalo de estocagem entre 0 e 60 minutos.
 - As percentagens do ^{51}Cr III monômero aumentam com a estocagem da solução de dicromato de amônio. Este aumento corresponde a decréscimos nas espécies de ^{51}Cr III dîmero e polîmero, sendo mais rápidos para o polîmero do que para o dîmero.
 - As percentagens das espécies reduzidas se mantêm invariáveis após longos períodos de estocagem (72 horas).

2. ESTUDO DO RECOZIMENTO TÉRMICO EM CRISTAIS DE $(NH_4)_2Cr_2O_7$ IRRADIADOS

2.1. Análise de cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$, após recozimento, com dissolução em meios aquosos e não aquosos.

Nossas experiências consistiram no recozimento isôcrono, em várias temperaturas (100, 150 e 200°C), por períodos de uma hora, segundo o procedimento descrito no Capítulo IV, de cristais de $(NH_4)_2Cr_2O_7$ irradiados com nêutrons durante uma hora.

As análises foram feitas, após o resfriamento dos cristais à temperatura ambiente, pelos métodos de análise com colunas normal, com DMSO e com DMF. Os resultados obtidos constam das *Tabelas 52 e 53* e deles concluímos que:

- Os cristais sofreram decomposição com o recozimento a partir de 200°C. Neste caso os cristais são de difícil solubilização e por este motivo foram analisados, somente, pelo método da coluna normal.
- As percentagens de ^{51}Cr VI e ^{51}Cr III monômero, após os recozimentos, obtidas com os três métodos analíticos, foram semelhantes. Estes resultados reforçam nossos comentários do Capítulo VII, referentes a comparação dos diversos métodos de análise.
- As percentagens do ^{51}Cr III dîmero e polîmero variaram com os métodos de análise. Acreditamos que isto seja decorrente da influência dos diferentes meios de dissolução da amostra na velocidade do processo de polimerização.

TABELA 52. Recozimento térmico isócrono (1 h), em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados, com relação as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$.

Métodos	Temperaturas °C			
	sem recozimento	100	150	200*
Coluna normal	26,9	29,6	43,3	48,7
Coluna DMSO	29,7	29,8	44,4	
Coluna DMF	29,4	29,6	44,7	

* Difícil solubilização dos cristais (decomposição).

TABELA 53. Recozimento térmico isócrono (1 h), em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados, com relação as percentagens das espécies reduzidas de cromo-51.

Espécies $^{51}\text{Cr III}$	M E T O D O S		
	Coluna normal	Coluna DMSO	Coluna DMF
	Sem recozimento		
Monômero	26,6	26,3	27,1
Dímero	25,4	29,1	15,2
Polímero	21,0	21,9	28,4
	T = 100°C		
Monômero	16,0	18,2	16,8
Dímero	33,7	25,1	17,4
Polímero	20,4	27,0	35,4
	T = 150°C		
Monômero	8,1	8,4	4,6
Dímero	17,3	25,8	13,8
Polímero	31,2	21,4	36,9
	T = 200°C*		
Monômero	6,0		
Dímero	8,3		
Polímero	37,1		

* Difícil solubilização dos cristais (decomposição).

2.2. Comparação dos resultados de nossas experiências de recozimento em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ com os da literatura.

Para melhor confrontar nossos dados do recozimento térmico dos cristais de dicromato de amônio irradiados, com os dados da literatura, traçamos a *Figura 31*, que mostra o comportamento das espécies de cromo-51, após o recozimento isócrono de uma hora e análise em coluna normal. Em seguida a comparamos com a *Figura 11*, referente aos trabalhos de Stamouli³⁷, que diferem do nosso, quanto a temperatura de irradiação dos cristais, uma vez que operou à temperatura do nitrogênio líquido e nós à temperatura do reator. Deste confronto concluímos que:

- O comportamento das espécies de recuo dentro dos cristais independe da temperatura de irradiação.
- As percentagens do ^{51}Cr III dîmero e polîmero, diferentemente do que foi observado com cristais de K_2CrO_4 , não mantêm uma mesma relação entre si e daí termos considerado individualmente estas percentagens.
- As percentagens do ^{51}Cr III dîmero sofrem elevação com o recozimento até 100°C . Acima desta temperatura estas percentagens começam a declinar.
- As percentagens do ^{51}Cr III polîmero sofrem acréscimo à temperatura de recozimento acima de 100°C . A temperaturas inferiores permanecem constantes.
- As percentagens de ^{51}Cr VI, em ambas as experiências permaneceram praticamente constantes com recozimentos até quase 100°C , após o que passam a sofrer acentuadas elevações.
- As percentagens de ^{51}Cr III monômero decrescem gradativamente com o aumento da temperatura de recozimento.

3. DISCUSSÃO

Baseados no recozimento isócrono em cristais de dicromato de amônio irradiados (*Figura 31*) sugerimos, como possíveis para o processo, as reações:

O acréscimo das percentagens de ^{51}Cr VI próximo a 100°C ocorre às custas de espécies de ^{51}Cr III, mais provavelmente do ^{51}Cr III monômero (Equação 17).



Justificamos nossa hipótese em face aos resultados apresentados para ^{51}Cr III dîmero, com recozimento até 150°C e análise pelos métodos com DMSO e DMF (*Tabela 53*), serem quase constantes, isto é, o ^{51}Cr III dîmero apresenta

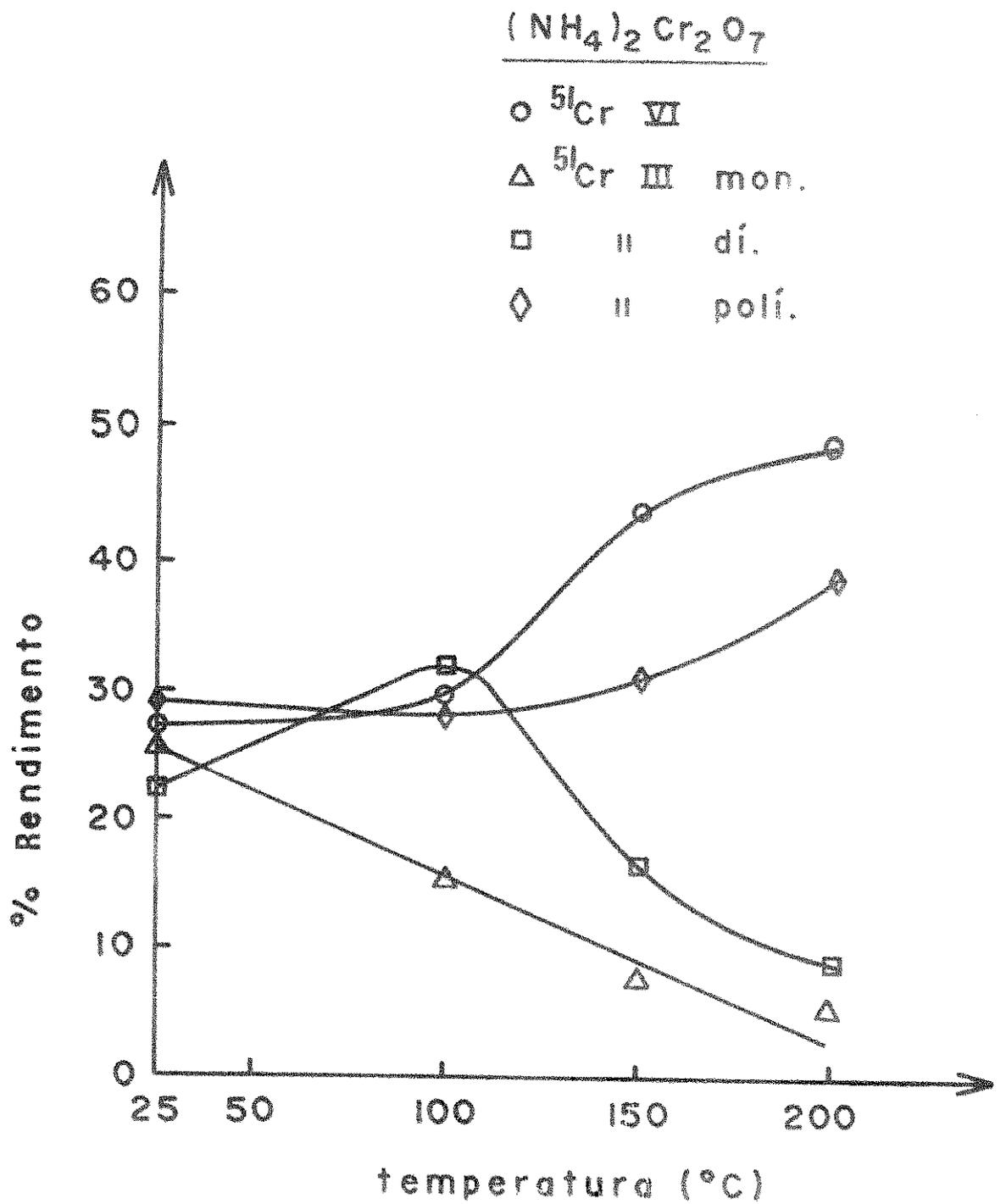
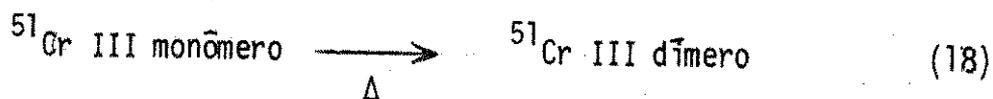


FIGURA 31 . Efeito do recozimento isócrono (1h) em cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ irradiados.

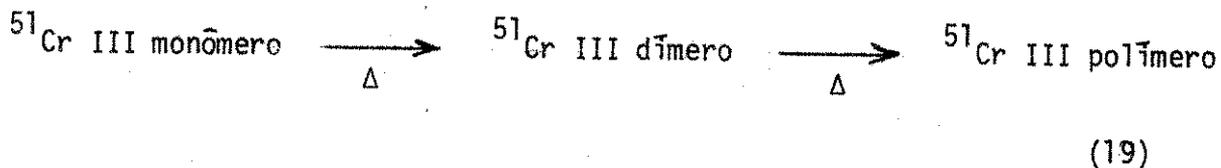
um comportamento diferente do observado em meio aquoso. O $^{51}\text{Cr VI}$ e o $^{51}\text{Cr III}$ monômero, por outro lado, apresentam comportamentos similares independentemente do método de análise.

O decréscimo de $^{51}\text{Cr III}$ monômero que ocorre da maneira linear, em toda a faixa de temperatura estudada, acreditamos ser devido a processos de polimerização quando o recozimento é realizado a uma temperatura até 100°C . A partir desta temperatura além dos processos de polimerização temos a formação de $^{51}\text{Cr VI}$ (Equação 17).

O processo de dimerização do $^{51}\text{Cr III}$ (Equação 18) é melhor observado quando realizamos análises com dissoluções aquosas.



O decréscimo das percentagens do $^{51}\text{Cr III}$ d\u00edmero, a temperaturas de recozimentos superiores a 100°C , acreditamos ser devido a uma acelera\u00e7\u00e3o do processo de polimeriza\u00e7\u00e3o (Equa\u00e7\u00e3o 19).



Observamos, assim, que a temperaturas mais elevadas, pr\u00f3ximas a temperatura de decomposi\u00e7\u00e3o dos cristais de $(\text{NH}_4)_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ (180°C), ocorre uma tend\u00eancia de desaparecimento das esp\u00e9cies de $^{51}\text{Cr III}$ mon\u00f4mero e d\u00edmero, restando apenas as esp\u00e9cies de $^{51}\text{Cr VI}$ e $^{51}\text{Cr III}$ pol\u00edmero.

CAPÍTULO X

"CONCLUSÕES"

Ao desenvolvermos este trabalho, tivemos a oportunidade de estudar métodos de análise do cromo-51 em cromatos, e demos maior destaque aos métodos de separação por cromatografia de troca catiônica, com dissoluções em meios aquosos com pH variados, em dimetilsulfóxido (DMSO) e em dimetilformamida (DMF).

O método com dissolução em solução de ácido perclórico³³, chamado coluna normal, foi usado como padrão e os métodos com dissolução em DMSO e em DMF foram por nós desenvolvidos.

As análises de cristais de cromato de amônio, dicromato de amônio e cromato de potássio irradiados, embora em meios tão diferentes, proporcionaram percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ bem similares, nos permitindo confirmar as suposições existentes de que o precursor do $^{51}\text{Cr VI}$, nos cristais, deve ter um estado de oxidação similar.

Por outro lado, observamos que as quantidades das espécies de $^{51}\text{Cr III}$: monômero, dímero e polímero, após a dissolução nos diversos solventes não são as mesmas apesar da quantidade total de cromo reduzido permanecer quase inalterada. Isto nos sugeriu que estas espécies são produzidas através de diferentes reações de seus precursores com os solventes.

Na tentativa de obtermos um outro método de separação do cromo-51, usamos o processo de extração⁵⁵, com algumas modificações para que a dissolução ocorresse em meio não aquoso. Entretanto, estas modificações não tiveram êxito devido a presença do ânion sulfato ser necessário ao processo. Nesta tentativa, tivemos a oportunidade de constatar um aumento da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$, na fase orgânica, em relação aos dados obtidos com a coluna normal. Outras tentativas, incluindo o uso de Cr III inativo, foram realizadas a fim de minimizar este aumento, porém os resultados não foram satisfatórios.

Para justificar as elevações das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, na extração, formulamos duas hipóteses. Na primeira, admitimos uma possível retenção do $^{51}\text{Cr III}$ na fase orgânica durante o processo de extração, o que é consistente com a redução do $^{51}\text{Cr VI}$ observada com o uso de carregador. Na segunda, supomos uma reação de oxidação do $^{51}\text{Cr III}$ a $^{51}\text{Cr VI}$, durante o processo de extração. Isto explicaria o insucesso de nossas tentativas, de eliminar o aumento do $^{51}\text{Cr VI}$ na fase orgânica, com o uso do carregador.

A grande controvérsia presente na literatura, com os diferentes métodos de análise do cromo-51 em cromatos, levou-nos a um estudo comparativo de nossos métodos de análise com os de maior incidência na literatura. Este estudo foi desenvolvido utilizando cristais de uma mesma amostra de dicromato de amônio irradiado e dele observamos:

a: Os métodos de separação por troca catiônica, com coluna normal e colunas com

- DMSO e com DMF, apresentaram os resultados bastante concordantes.
- b. Os métodos de separação por precipitação com chumbo e extração com TnOA , quase sempre, apresentaram valores da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ superiores aos dos demais métodos de separação.
 - c. O método de separação com coluna de alumina apresenta os resultados para $^{51}\text{Cr VI}$ inferiores aos demais métodos.

Os diferentes valores obtidos para o $^{51}\text{Cr VI}$ poderiam estar relacionados com o pH do dissolvente ou com o pH do meio em que se processaram as análises.

Os estudos do efeito do pH do dissolvente foram feitos com cristais de dicromato de amônio e cromato de potássio irradiados e deles concluímos:

- a. As percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ se mantêm constantes quando o pH do dissolvente se mantêm na faixa entre aproximadamente 2 e 10, entretanto, sofrem variações a valores de pH superiores ou inferiores a esta faixa.
- b. As percentagens das espécies de cromo-51 sofrem variações quando o pH da solução da amostra é variado de valores de fora para dentro da faixa de pH em que as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ se mantêm constante. Entretanto, variações no sentido inverso não surtem o mesmo efeito.

Em função dos valores das percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, dentro e fora da faixa de pH tampão, propusemos hipóteses para determinar qual é o valor real da percentagem de $^{51}\text{Cr VI}$ existente no cristal. Concluímos pelos valores das percentagens do $^{51}\text{Cr VI}$ encontrados nas análises, cujas dissoluções ocorrem na faixa do pH do dissolvente de 1,5 a 10, isto tanto para dicromato de amônio como para cromato de potássio.

Os métodos por nós desenvolvidos e o da coluna normal foram aplicados no estudo de átomos quentes, em cromatos. Os resultados obtidos para dicromato de amônio, cromato de amônio e cromato de potássio, através da análise pelo método da coluna normal, indicaram que nos dois primeiros compostos as percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, independeram da irradiação. O mesmo, porém, não ocorreu com o cromato de potássio, uma vez que diferentes irradiações determinaram diferentes percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$, indicando uma maior sensibilidade em relação aos parâmetros do reator. A quase insensibilidade dos sais de amônio em relação aos parâmetros do reator foi melhor evidenciada quando constatamos que os nossos resultados obtidos a temperatura do reator [cromato de amônio (18,3%); dicromato de amônio (26,8%)] foram semelhantes aos de Stamouli²⁷, obtidos a temperatura de nitrogênio líquido [cromato de amônio (13,9%); dicromato de amônio (27,2%)]. Acrescente-se a isto o que o resultado obtido por Stamouli²⁷ para cromato de amônio elevou-se para 16,2% com a estocagem dos cristais irradiados, por uma hora, à temperatura ambiente.

É sabido que as baixas percentagens de $^{51}\text{Cr VI}$ obtidas nas análises de sais de amônio independem dos parâmetros da irradiação. Getoff⁷⁵ admitiu serem estas percentagens baixas devido a presença de agentes redutores nos cristais. Em nosso trabalho, entretanto, verificamos que os resultados obtidos para $^{51}\text{Cr VI}$, em sais de amônio, foram similares nas análises com dissolventes aquosos e não aquosos, o que implicaria em uma independência da ação do redutor em relação aos dissolventes.

Submetemos a tratamentos térmicos isócrono os cristais de dicromato de amônio irradiados com nêutrons, a fim de observarmos o comportamento dos átomos de recuo de cromo-51 com o aquecimento.

Ao compararmos os resultados obtidos pelas análises com dissoluções aquosas e não aquosas, concluímos serem as reações mais prováveis, à temperaturas acima de 100°C , as seguintes:

- a. A formação de $^{51}\text{Cr VI}$ às custas de $^{51}\text{Cr III}$ monômero.
- b. Um processo de polimerização das espécies de cromo reduzido, em que o $^{51}\text{Cr III}$ monômero é transformado em $^{51}\text{Cr III}$ dímero e $^{51}\text{Cr III}$ polímero, simultâneo a formação do $^{51}\text{Cr VI}$.

BIBLIOGRAFIA

REFERÊNCIAS

1. W. Libby, J. Am. Chem. Soc. 69, 2523, (1947).
2. C. Collins, F. Lanças, J. Andrade e K. Collins, Quím. Nova 2, 4, (1979).
3. T. Anderson, "Experimental investigations of chemical effects associated with nuclear transformations in some inorganic solids", Tese de Doutorado, Universidade de Aarhus, Dinamarca, (1968).
4. W. Haar e F. Richter, Z. Physik 231, 1, (1970).
5. J. Kopecky em "Neutron Capture γ -Ray Spectra" I.A.E.A., Vienna, pag. 155, (1975).
6. W. Kane, N. Fiebiger e J. Fox, Phys. Rev. 125, 2037, (1962).
7. E. Rudak e E. Firsov, Soviet J. Nucl. Phys. 1, 164 (1965).
8. G. Bartholomew, E. Earle e M. Gunye, Can. J. Phys. 44, 211, (1966).
9. F. Walker, G. Kirouac e F. Rowzke, "Chart of the nuclides" 12^a ed., General Electric Co., Schenectady, N. Y., (1977).
10. C. Collins, K. Collins, R. Brown e H. Djojosebrotto, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1706, (1977).
11. J. Pijck, Nuclear Science Series, NAS-NS-3007 U.S.A.E.C., (1964).
12. T. Andersen e K. Olesen, Trans. Faraday Soc. 61, 781, (1965).
13. T. Andersen e A. Maddock, Trans. Faraday Soc. 59, 2362, (1963).
14. S. Milenković e A. Maddock, Radiochim. Acta 8, 222, (1967).
15. V. Spitsyn, N. Ajonskii e V. Isuielnikov, Neorg. Khim. 5, 1505, (1960).
16. C. Pistorius, Z. Physik. Chem. (Frankfort) 35, 109, (1962).
17. H. Marchart e F. Grass, Monats. Chem. 96, 1117, (1965).
18. B. Shakhashiri e G. Gordon, J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 2161, (1965).
19. B. Mahieu, D. Apers e P. Capron, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 2857, (1971).
20. P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minerale", Masson et Cie, Paris, vol. XIV, pag. 239, (1957).
21. K. Fischbeck e H. Spingler, Z. Anorg. Allgem. Chem. 235, 183, (1938), C.A. 32:3716⁴, (1938).
22. K. Fischbeck e H. Spingler, Z. Anorg. Allgem. Chem. 241, 209, (1939), C. A. 33: 9179² (1939).

24. R. Weast, "Handbook of Chemistry and Physics", 52^a ed. The Chemical Rubber Co., Cheveland, E.E.U.U., (1971-1972).
25. J. Adloff e J. Friedt em "Mössbauer Studies of Chemical Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A., Viena, pag. 301, (1972).
26. U. Zahn, W. Potzel e F. Wagner em "Perspectives in Mössbauer Spectroscopy". Cohen e Pasternak, Eds., Plenum Press, N. Y., pag. 55, (1973).
27. J. Vargas in "Radiochemistry", A. Maddock, ed. de "International Review of Science, Inorg. Chem. Ser. One", vol. 8, pag. 45, (1972).
28. G. Duplatre, "Etude des consēquences physico-chimiques de la capture radiative des neutrons dans les sēlēniates alcalins", Tese de Doutorado, Universidade Científica e Médica de Grenoble, França, (1975).
29. R. Debuyst, "Etude des centres paramagnētiques crēes par radiolyse dans le K_2CrO_4 e le $KCrO_3Cl$ ", Tese de Doutorado, Universidade Catōlica de Louvain, Bēlgica, (1971).
30. O. Constantinescu, I. Pascaru e M. Constantinescu, Rev. Roum. Phys. 13, 607, (1968).
31. R. Ackerhalt, "Termal Annealing Reactions of Chromium (51) Species in Neutron Activated Potassium Chromate", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Nova Yorque, em Buffalo, E.U.A., (1970).
32. C. Collins e K. Collins em "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems", G. Harbottle e A. Maddock Eds., North Holland Publishing Co., Amsterdam, (1979).
33. C. Collins e K. Collins, R. Ackerhalt, J. Radioanal. Chem. 8, 263, (1971).
34. R. Ackerhalt, C. Collins e K. Collins, Trans. Faraday Soc. 67, 1459, (1971).
35. R. Ackerhalt, C. Collins e K. Collins, Trans. Faraday Soc. 65, 1927, (1969).
36. M. Stamouli, Radiochim. Acta 23, 173, (1976).
37. M. Stamouli, Radiochim. Acta 22, 83, (1975).
38. J. Green, G. Harbottle e A. Maddock, Trans. Faraday Soc. 49, 1413, (1953).
39. A. Maddock e M. de Maine, Can. J. Chem. 34, 275, (1956).
40. T. Andersen e J. Batista, Trans. Faraday Soc. 67, 1203, (1971).

41. M. Maine, A. Maddock e K. Tängbö1, Faraday Soc. Discussions 23, 211, (1957).
42. G. Harbottle, J. Chem. Phys 22, 1083, (1954).
43. A. Maddock e J. Vargas, Trans. Faraday Soc. 57, 992, (1961).
44. P. Gütlich e G. Harbottle, Radiochim. Acta 5, 70, (1966).
45. S. Veljkovič e G. Harbottle, J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 1517, (1962).
46. P. Dimotakis e M. Stamouli, J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 2045, (1964).
47. P. Gorla e E. Lazzarini, Energia Nuclear (Milão) 14, 537, (1967).
48. R. Ackerhalt e G. Harbottle, Radiochim. Acta 17, 126, (1972).
49. T. Andersen e A. Maddock, Radiochim. Acta 2, 93, (1963).
50. N. Getoff e A. Maddock, Radiochim. Acta 2, 90, (1963).
51. E. Gainar e I. Gainar, Stud. Cercet. Fiz. 13, 309 (1962).
52. R. Ackerhalt, C. Collins e K. Collins, Radiochim. Acta 14, 49, (1970).
53. J. Pinajian e J. Cross, Anal. Chem. 23, 1056, (1951).
54. C. Deptula, J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1309, (1968).
55. B. Mahieu, M. Prendez e D. Apers, Radiochem. Radioanal. Lett. 25, 67, (1976).
56. C. Coleman, Intern. Conf. Peaceful Uses of Atomic Energy, Genova, vol. 28, pag. 510, (1958).
57. C. Deptula, Nukleonika 11, 138, (1966).
58. C. Collins, K. Collins, Y. Ghos and D. Apers, Radiochim. Acta 4, 211, (1965).
59. D. Apers, K. Collins, C. Collins, Y. Ghos and P. Capron, Radiochim. Acta 3, 18, (1964).
60. P. Guthich, K. Fröhlich e S. Odar, J. Inorg. Nucl. Chem. 33, 307, (1971).
61. Y. Galetteam, J. Chromatog. 19, 208, (1965).
62. C. Bigli, Ann. Chim. (Roma) 45, 1087, (1955).
63. K. Collins, C. Collins, M. Yang, C. Ke, J. Lo, e S. Yeh, J. Radioanal. Chem. 10, 197, (1972).
64. T. Moeller, "Quantitative Analysis", 1^a ed., McGraw-Hill Book Co., N. Y. pag. 314, (1958).

65. M. Prendes, "Etude des sels de chromate irradiés par des neutrons a l'état solides et en solution", Tese, Universidade Católica de Louvain, Bêlgica, (1973).
66. T. Ladrielle, "Filiation radioactive et transfert en phase solide", Tese de Doutorado, Universidade Católica de Louvain, Bêlgica, (1974).
67. Comunicação particular do Prof. Dr. O. Godinho (UNICAMP).
68. I. Kolthoff, E. Sandell, E. Meehan e S. Bruckenstein, "Quantitative Chemical Analysis", 4^a ed., Macmillan Co., London, (1971).
69. W. Libby, J. Am. Chem. Soc. 62, 1930 (1940).
70. D. Apers e G. Harbbottle, Radiochim. Acta 1, 188 (1963).
71. M. Cogneau, D. Apers e P. Capron, Radiochim. Acta 10, 170, (1968).
72. M. Cogneau, T. Ladrielle, D. Apers e P. Capron, Radiochim. Acta 18, 61, (1972).
73. W. Latimer em Oxidation potentials, 2^a ed., Prentice-Hall, New Jersey, pag. 245, (1952).
74. M. Stamouli, "Effect of radiative neutron capture in chromates", Tese de Doutorado, Cambridge University, Inglaterra, (1971).
75. N. Getoff em "Chemical effects of nuclear transformations", vol. II, I.A.E.A. Viena, pag. 279, (1965).