

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE Cr(III)

NA PRECIPITAÇÃO DE $PbCrO_4$

Tese de Mestrado

Rosa Lina Gomes do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Kenneth E. Collins

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESTUDO DO COMPORTAMENTO DE Cr(III) NA
PRECIPITAÇÃO DE $PbCrO_4$

TESE DE MESTRADO

Rosa Lina Gomes do Nascimento

Orientador: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

CAMPINAS - S. PAULO

1983

"Procuro dizer o que sinto
sem pensar em que sinto.

Procuro encostar as palavras à idéia
E não precisar dum corredor do
pensamento para as palavras.

Nem sempre consigo sentir o que sei
que devo sentir".

Fernando Pessoa

Dedico:

*Aos meus pais: CRISTINO e DORINHA,
por gerar-me, pela compreensão,
amor, segurança e incentivo.*

*A eles devo tudo que consegui até
agora.*

Aos meus irmãos, pelo carinho.

AGRADECIMENTOS

- Meu especial agradecimento ao Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins pela amizade, incentivo, apoio e orientação.
- Ao Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí pela oportunidade proporcionada.
- Aos Professores do Departamento de Química da Universidade Federal do Piauí, pelo apoio e incentivo.
- Ao Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade concedida.
- À Profa. Dra. Carol H. Collins pelo interesse, colaboração espontânea e sugestões proveitosas.
- À Bell Marette e Aina pela amizade, sugestões e inestimável colaboração prestada durante a revisão deste trabalho.
- À Giuliana pela inestimável colaboração dada no início deste trabalho.
- Aos demais integrantes do grupo de Radioquímica em especial a Cristina, Isabel, Cida e Luiz Fernando pela amizade e convivência.
- À Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento pela amizade e apoio.
- À Efigênia, Rita, Júnior, Torres e Beliene pela grande amizade.
- À Taka pela dedicação e paciência com que datilografou este trabalho.
- Ao Joãozinho e Cido pela ajuda no laboratório.
- A todos funcionários do Instituto de Química pelas mais variadas contribuições.
- Ao Convênio CAPES/PICD pela bolsa de estudo concedida.
- E a todos que direta ou indiretamente me apoiaram.

I N D I C E

Pag.

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - QUÍMICA AQUOSA DO CROMO	4
1. ELEMENTO CROMO	5
1.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS	5
1.2. CROMO RADIOATIVO	5
2. A QUÍMICA DO CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA	6
3. QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES	11
3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	11
3.2. RECUO NUCLEAR	12
3.3. CAPTURA RADIOATIVA DE NÊUTRONS TÉRMICOS	14
4. QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM K_2CrO_4	16
5. DOPAGEM DE CROMATOS COM $^{51}Cr(III)$	17
CAPÍTULO III - MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO	19
1. CONSIDERAÇÕES GERAIS	20
2. ANÁLISE POR PRECIPITAÇÃO	20
3. MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO	21
CAPÍTULO IV - SEPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE $Cr(III)$ e $Cr(VI)$ NA PRECIPITAÇÃO DE $PbCrO_4$	26
1. INTRODUÇÃO	27
2. REVISÃO DA LITERATURA	27
CAPÍTULO V - OBJETIVOS	38

	<u>Pág.</u>
CAPÍTULO VI - PARTE EXPERIMENTAL - CONSIDERAÇÕES GERAIS ..	40
1. MATERIAL UTILIZADO	41
1.1. REAGENTES	41
1.2. FASE ESTACIONÁRIA PARA CROMATOGRAFIA	41
1.3. INSTRUMENTAÇÃO	42
2. DESCRIÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE RAIOS GAMA	42
2.1. INTERPRETAÇÃO DE UM ESPECTRO GAMA	45
3. OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE CROMO-51	47
3.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CROMO-51	50
4. SOLUÇÕES USADAS	50
5. ESCOLHA DOS PARÂMETROS DE CONTAGEM	51
6. ANÁLISE GLOBAL DA ESPÉCIE MARCADA	53
CAPÍTULO VII - RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
1. INTRODUÇÃO	58
2. ANÁLISE USANDO BANHO TERMOSTÁTICO E SISTEMA ROTATÓRIO	58
2.1. SEDIMENTAÇÃO SEM AGENTE PRECIPITANTE	58
2.2. PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO ESTOCADA A pH 8,6, COM Pb(NO ₃) ₂	59
2.3. PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO ESTOCADA A pH 10, COM Pb(NO ₃) ₂	62
2.4. PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO ESTOCADA A pH 1, COM Pb(NO ₃) ₂	62
2.5. PRECIPITAÇÃO EM VALORES DE pH DIFERENTES DE ESTO CAGEM COM Pb(NO ₃) ₂	68
3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS ESPÉCIES DE CROMO-51 EM SO LUÇÃO ESTOCADA COM ATIVIDADE	74
4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS ESPÉCIES DE CROMO-51 EM SO LUÇÃO ESTOCADA SEM ATIVIDADE	82
CAPÍTULO VIII - CONCLUSÃO	84
BIBLIOGRAFIA	87

ÍNDICE DE TABELAS

	<u>Pág.</u>
TABELA 1 - Programa de eluição das espécies de ^{51}Cr	53
TABELA 2 - Resultados de uma experiência típica para se obter o rendimento das espécies de ^{51}Cr	56
TABELA 3 - Programa de eluição das espécies de ^{51}Cr e seus rendimentos em análise cromatográfica antes da etapa de precipitação	
TABELA 4 - Programa de eluição das espécies envolvidas e seus rendimentos em análise cromatográfica após precipitação	
TABELA 5 - Programa de eluição das espécies envolvidas e seus rendimentos em análise cromatográfica com <u>es</u> tocagem sem atividade	

ÍNDICE DE FIGURAS

	<u>Pág.</u>
Figura 1 - Estrutura da espécie Cr(III) - monomérica	8
Figura 2 - Possíveis estruturas para a espécie Cr(III)-dimé- rica	9
Figura 3 - Estrutura para a espécie Cr(III)-trimérica	10
Figura 4 - Esquema de decaimento do ^{51}Cr a ^{51}V por captura eletrônica	15
Figura 5 - Ativação e desexcitação de um núcleo com emissão de um fóton gama	16
Figura 6 - Efeito do pH sobre a retenção de K_2CrO_4 irradia- do, analisado por precipitação de PbCrO_4	29
Figura 7 - Efeito do pH na coprecipitação de $^{51}\text{Cr(III)}$ com PbCrO_4	31
Figura 8 - Retenção de $^{51}\text{Cr(III)}$ no precipitado em função do tempo de estocagem a pH diferentes em tempera- tura ambiente	32
Figura 9 - Cinética de troca de retenção a pH 8,6 para um valor de pH baixo quando a solução é acidulada ($T=35,6^\circ\text{C}$)	34
Figura 10 - Efeito da retenção aparente em diferentes pH ...	37
Figura 11 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de cinti- lação monocanal	44
Figura 12 - Espectro de um emissor de raios gama de uma úni- ca energia	46

Figura 13 - Interação entre um raio- γ e um elétron do orbital atômico no efeito fotoelétrico	48
Figura 14 - Interação entre um raio- γ e um elétron do orbital atômico no efeito compton	48
Figura 15 - Frasco de reação	50
Figura 16 - Espectro de altura de pulsos do ^{51}Cr , obtido com um detector de NaI(Tl)	52
Figura 17 - Cronograma obtido na análise de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$	54
Figura 18 - Coluna cromatográfica de vidro utilizada na separação de espécies marcadas com ^{51}Cr (dimensões em milímetros)	55
Figura 19 - Retenção de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado separado por centrifugação da solução de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e K_2CrO_4 em pH 8,6	61
Figura 20 - Retenção de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado obtido por precipitação com Pb^{2+} , da solução estocada a pH 8,6	63
Figura 21 - Retenção de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ por precipitação depois da estocagem em pH 10 e pH 1	64
Figura 22 - Cinética de reação dos procedimentos usados ...	66
Figura 23 - Esquema do método de precipitação com $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$.	67
Figura 24 - Esquema do método usado para análise	69
Figura 25 - Fração de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado de PbCrO_4 após estocagem por 24 horas em diferentes valores de pH	71
Figura 26 - Retenção de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado de PbCrO_4 em pH 6,8 em relação ao tempo de estocagem	73

Figura 27 - Análise cromatográfica das espécies de cromo em solução antes da etapa de precipitação	76
Figura 28 - Análise cromatográfica das espécies de cromo após precipitação	80
Figura 29 - Cromatograma da espécie $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ - monomérica após precipitação	83

RESUMO

O comportamento de Cr(III) na precipitação de Cr(VI) como PbCrO_4 , usando ^{51}Cr como traçador, foi estudado com o objetivo de se obter informações sobre o mecanismo de incorporação de Cr(III) no precipitado.

O Cr(III) precipitando com PbCrO_4 em solução aquosa contendo Cr(III) e Cr(VI) a pH 8-10, exibe uma enorme dependência do tempo de estocagem da solução (a $36,5^\circ\text{C}$), antes da adição de agente precipitante $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, do pH das soluções usadas, do momento da precipitação e da solução de lavagem. Observou-se que em cada caso estudado, a incorporação aumenta com o período de estocagem.

A análise das espécies presentes na solução por cromatografia de troca catiônica, depois de 24 horas sem agente precipitante, como também depois de precipitação, indicam que a distribuição de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ não exibe variação na proporção entre as espécies monômero, dímero e polímero. Isto indica que a mesma fração de cada espécie coprecipita com PbCrO_4 , segundo os dados obtidos pela igual eficiência de incorporação das três categorias de espécies no precipitado e/ou na estocagem de Cr(III) dentro de um precipitado antes da acidificação.

Contradizendo velhas descrições do processo global, pode-se concluir com este trabalho que o $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ provavelmente não entra na rede cristalina do PbCrO_4 como uma espécie dopante, mas precipita independentemente como cromato de cromo e/ou hidróxido de cromo.

ABSTRACT

STUDY OF THE BEHAVIOUR OF Cr(III) IN THE PbCrO₄ PRECIPITATION

The behavior of Cr(III) in the precipitation of Cr(VI) as PbCrO₄, using ⁵¹Cr as tracer, was studied to gain information about the process of Cr(III) incorporation in the precipitate.

The Cr(III) coprecipitation with PbCrO₄ from aqueous solution having Cr(III) and Cr(VI), at pH 8-10, shows a great dependence on the storage time of the solution at 36,5°C, before the addition of the precipitating agent Pb(NO₃)₂ on the pH of the solution during storage and at the moment of precipitation as well as on the pH of the wash solution. It was noted that in each studied case, the incorporation increases with the storage time.

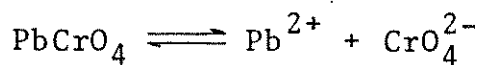
The analysis of the present species in the solution, by Cationic Exchange Chromatography after 24 hours both without precipitating agent and with it, indicate that the ⁵¹Cr(III) - distribution (i.e., the relative proportion of the monomer -, dimer-, and polymer - species) does not change. This indicate that each species coprecipitates with PbCrO₄ at the same rate (i.e., with equal incorporation efficiencies) and/or is stored in a precipitate, before liberation by adicification.

In contrast with previous descriptions of the overall process, it can be concluded that the ⁵¹Cr(III) probably doesn't go into the PbCrO₄ - Crystal lattice as a doping species, but that it precipitates separately as chromium - chromate and/or chromium hidroxide.

CAPÍTULO I
INTRODUÇÃO

Este trabalho visa analisar o comportamento de traços de Cromo-51 no estado de oxidação +3, na precipitação de PbCrO_4 , em soluções de cromato.

O sal cromato de chumbo é insolúvel em água e dissocia-se da seguinte forma (1):



$$K_{ps} = [\text{Pb}^{2+}] [\text{CrO}_4^{2-}] = 1,8 \times 10^{-14}$$

Esta pequena solubilidade na presença de um excesso de um dos reagentes permite a precipitação quantitativa do outro (Pb^{2+} por CrO_4^{2-} ou CrO_4^{2-} por Pb^{2+}) em meio ácido, garantindo que não sejam formadas as espécies hidrolizadas de Pb^{2+} , como $\text{Pb}(\text{OH})^+$, que contaminam o precipitado.

A precipitação de Cr(VI) como cromato de chumbo foi um dos primeiros métodos desenvolvidos para a separação das espécies produzidas pelo átomo de recuo do ^{51}Cr , resultante da ativação nuclear por nêutrons (2). Os cromatos irradiados dentro de um reator nuclear eram dissolvidos em solução aquosa, contendo como carregador íons Cr(III) inativos a pH 2. Neste caso, são separados duas espécies de ^{51}Cr : $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ e $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

Durante muitos anos, este foi o único método utilizado para a determinação da retenção de atividade em cromatos irradiados com nêutrons (3,4). Investigações recentes esclarecem que o método usado é sensível ao pH do meio de precipitação. Outras experiências mostraram que a retenção só é insensível ao pH quando este é menor que 1, e que para valores mais altos, são introduzidos erros na análise. (5)

Apresentaremos modificações do método, controlando o pH durante a preparação das soluções usadas e tentando evitar erros

devido a incorporação de uma fração significativa de Cr(III) no precipitado de cromato de chumbo.

Ackerhalt (5) observou por este método de precipitação que a razão de distribuição entre Cr(III) e Cr(VI) depende do tempo e do pH de estocagem. Seus resultados não foram adequadamente explicados; assim, o presente trabalho foi proposto para tentar explicar várias de suas observações e obter melhoramentos que possam contribuir para uma descrição mecanística satisfatória.

Discutiremos vários fatores relatados pelo trabalho de Ackerhalt para uma espécie aquosa obtida de Cr(III) e Cr(VI) (em um processo hidrolítico de Cr(III)), e o mecanismo de formação de cristais de PbCrO_4 , com interesse no aspecto químico da dopagem com $^{51}\text{Cr(III)}$ de cromatos e outros sais. Finalmente, propõe-se obter uma possível contribuição, através do presente trabalho, em termos da elucidação dos processos envolvidos na incorporação de $^{51}\text{Cr(III)}$ em cristais de cromatos.

CAPÍTULO II

QUÍMICA AQUOSA DO CROMO

1. ELEMENTO CROMO

1.1. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

O elemento cromo é um metal de cor branca, duro, brilhante e frágil com ponto de fusão de $1903 \pm 10^{\circ}\text{C}$ (6), ponto de ebulição de 2200°C , densidade de 7.2088 g/cm^3 na forma cristalina (7). Reage com vários ácidos, com liberação de H_2 , dissolve-se em meio aquoso de HF, HCl, HBr, HI, com formação de Cr^{2+} (na ausência de ar).

Por outro lado, cromo é insolúvel em ácido nítrico e água régia. É um elemento muito difícil de se preparar no estado altamente puro e possui um comportamento semelhante aos elementos urânio, tungstênio e molibdênio (7).

O elemento cromo tem estados de oxidação variando de zero até +6. Espécies de cromo nos estados de oxidação 0, +1 e +2 são fortemente redutores.

Os compostos de cromo são fortemente coloridos, sendo portanto a sua coloração um caminho conveniente para a determinação de espécies de cromo na ausência de outros materiais coloridos.

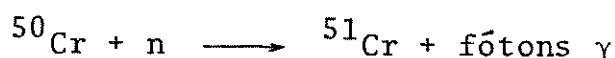
Este elemento possui isótopos cujo número de massa varia de 45 a 57 (8,9). Os isótopos de massa 50, 52, 53 e 54 são naturais tendo abundância relativa de 4,35%, 83,79%, 9,56% e 2,36% respectivamente, os demais isótopos são radioativos artificiais.

1.2. CROMO RADIOATIVO

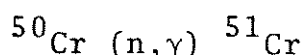
O ^{50}Cr é usado para produzir o radioisótopo ^{51}Cr muito

usado em radioquímica, biologia e medicina, por possuir meia-vida adequada para a utilização em experiências de laboratório. Apresenta secção de choque relativamente alta, de aproximadamente $15,9 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ (10) para captura de nêutrons térmicos.

A irradiação de cromo enriquecido em ^{50}Cr , como metal ou óxido, dentro de um reator de alto fluxo de nêutrons, produz o ^{51}Cr através da reação:



ou simplesmente:



2. A QUÍMICA DO CROMO EM SOLUÇÃO AQUOSA

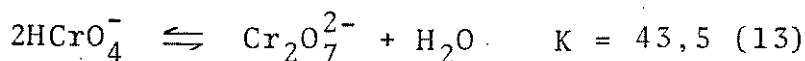
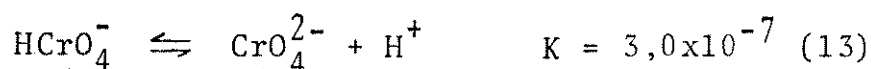
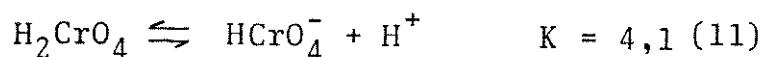
Como já foi dito, o cromo se apresenta em vários estados de oxidação, desde zero até VI, sendo o estado de oxidação II um forte agente redutor mais comumente encontrado em solução aquosa, rapidamente oxidado pelo ar. Em pH próximo de 6,0 íon Cr(II) precipita como $\text{Cr}(\text{OH})_2$, o qual também é facilmente oxidado.

Poucos compostos do cromo no estado de oxidação IV e V têm sido isolados; eles são entretanto comuns como intermediários na redução de soluções de Cr(VI) (11).

O estado III é um dos mais comumente estudado devido à sua alta estabilidade e ao grande número de complexos formados (6,11). Esta forma de cromo se apresenta em soluções aquosas de várias maneiras, tais como as espécies monoméricas, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3]$, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$,

dimérica, $[\text{Cr}_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_2]^{4+}$, trimérica, $[\text{Cr}_3(\text{H}_2\text{O})_x(\text{OH})_4]^{5+}$, além de outras formas poliméricas que ainda não foram bem caracterizadas (12).

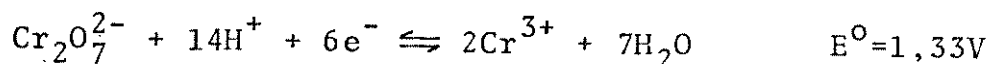
O estado de oxidação VI é bastante comum, apresentando características ácidas, gerando espécies neutras, tais como H_2CrO_4 , ou aniônicas, HCrO_4^- , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, sendo que o H_2CrO_4 só é formado em meio ácido concentrado. Os equilíbrios envolvidos são descritos abaixo (11,13-15).



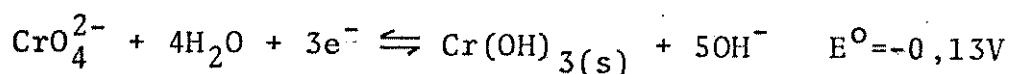
Em soluções alcalinas, temos o íon cromato, CrO_4^{2-} , de estrutura tetraédrica e cor amarela, o qual pode precipitar os cromatos insolúveis de Ba^{2+} , Pb^{2+} e Ag^+ . Diminuindo o pH, a solução obtém uma cor alaranjada resultante do íon dicromato, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, cujo mecanismo compreende a adição de um próton ao cromato para se ter a espécie que dimeriza (6).

O equilíbrio depende do pH do meio e foi estudado com mais detalhes por Haight, Richardson e Tong (16,17).

Em soluções ácidas, o dicromato é oxidante muito forte (6,11,13).



O íon cromato em meio básico é menos oxidante que o dicromato em meio ácido:



Em química, existe grande interesse em estudar as espécies e reações de sais de metais, uma vez que, quando dissolvidos em água, além da hidrólise do íon metálico, resultando na formação de uma espécie monomérica, possivelmente, é produzida uma mistura de espécies poliméricas (18, 19).

Os íons de Cr(III) que sofrem hidrólise apresentam-se hexacoordenados. A espécie monomérica de nosso interesse, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, possui geometria de um octaedro regular, mostrada na figura 1. Este íon possui comportamento hidrolítico em solução caracterizado por reações de polimerização.

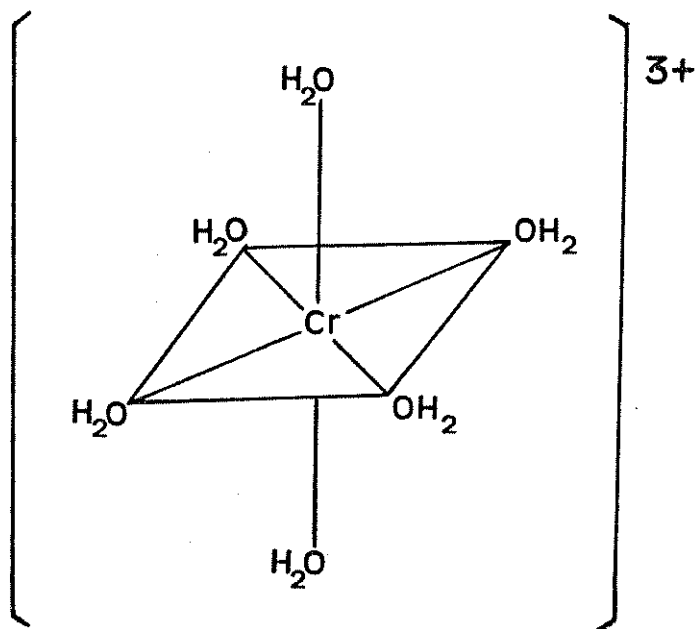


Fig. 1 - Estrutura da espécie Cr(III) - monomérica.

N. Bjerrum (20) foi quem demonstrou pela primeira vez, que soluções hidrolíticas de Cr(III) contém uma certa fração de polímeros, mostrando que uma destas espécies poderia ser o dímero $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$. Esta espécie foi estudada por Ardon e Plane (19), como resultado da oxidação de Cr(II) pelo oxigênio molecular em soluções ácidas diluídas. A carga do átomo de cromo, determinada por estes pesquisadores, usando titulação condutométrica foi de $1,97 \pm 0,04$ por átomo de cromo e o comportamento desta espécie em cromatografia de troca iônica foi característico de espécies com carga maior que +3. Medidas crioscópicas confirmaram que esta espécie é dimérica (21). São duas as estruturas possíveis, $[(\text{H}_2\text{O})_5\text{Cr}]_2\text{O}^{4+}$ e $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})]_2^{4+}$, as quais são ilustradas na figura 2. Estudos envolvendo H_2O enriquecida em ^{18}O provaram que os grupos ponte nesta espécie não têm só oxigênio, mas sim duas pontes de hidroxila (22), sendo a estrutura b) a correta (ver figura 2).

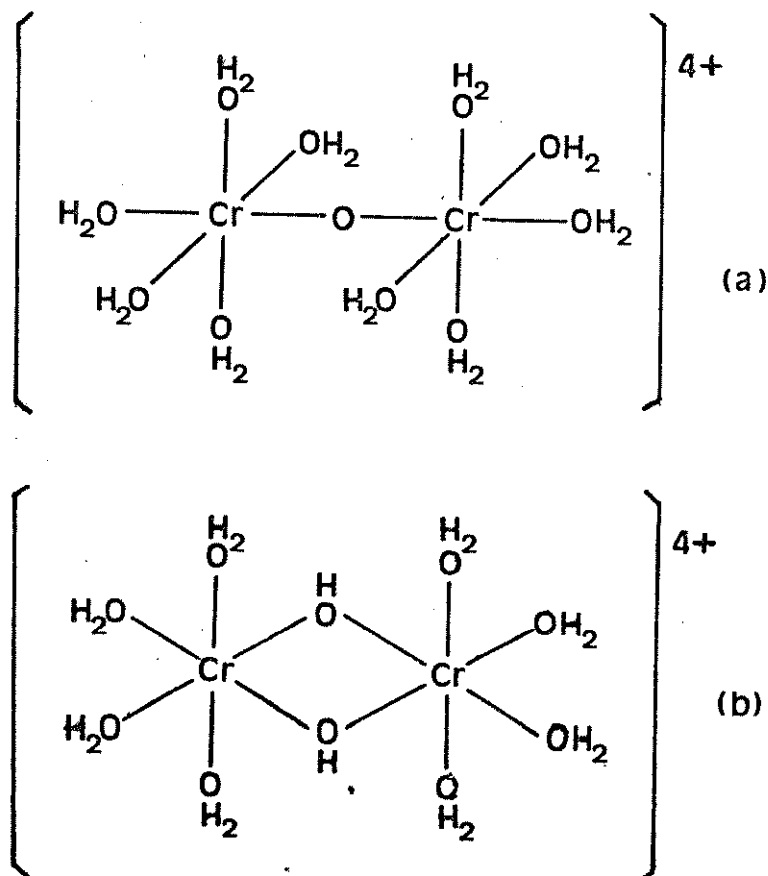


Figura 2 - Possíveis estruturas para a espécie Cr(III) - dimérica (22).

Obtêm-se também espécies poliméricas quando uma solução de sais de hexaaquocromo (III) em água são aquecidas por algumas horas, sem adição de base. Após resfriamento, Laswick e Plane (18) e Finholt (23) conseguiram separar por cromatografia de troca catiônica três diferentes espécies contendo Cr(III):

- A espécie monomérica $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ de cor púrpura.
- A espécie de cor azul, com carga +2 por átomo de cromo, podendo ser $\text{Cr}_2(\text{OH})_2^{4+}$ ou Cr_2O^{4+} , sendo estas espécies consideradas diméricas.
- A espécie polimérica verde, tida como sendo a espécie trimérica, $\text{Cr}_3(\text{OH})_4^{5+}$ ou $\text{Cr}_3\text{O}_2^{5+}$.

Thompson (25) confirmou que a espécie azul é realmente dimérica e que os átomos de Cr(III) estão ligados por ponte de hidroxila (ver figura 2.b). A espécie polimérica verde apresenta uma estequiometria consistente com a fórmula $[(\text{H}_2\text{O})_{10}\text{Cr}_3(\text{OH})_4]^{5+}$, e por medidas do momento magnético observou-se que o arranjo linear é a estrutura mais provável para descrever a espécie trimérica ilustrada na figura 3 (24).

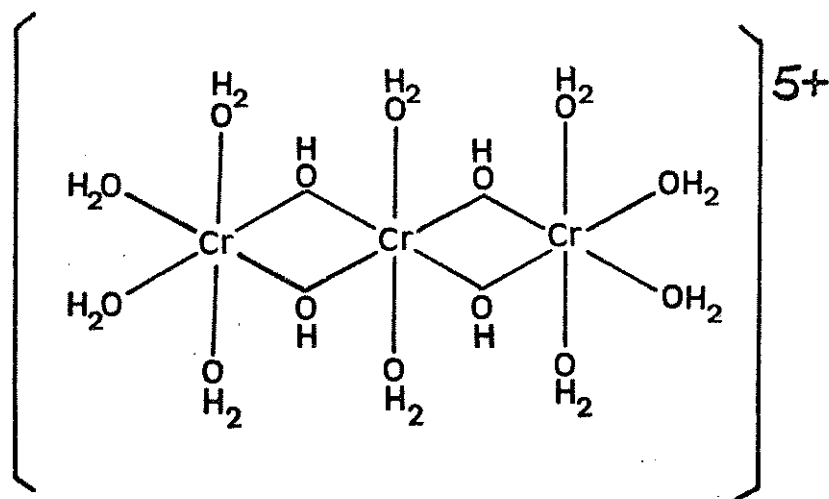


Figura 3 - Estrutura para a espécie Cr(III)-trimérica (24).

A química do cromo em solução aquosa vem sendo estudada desde o início do século, após vários pesquisadores determinarem espécies de Cr(III) e suas estruturas. Utilizaremos a espécie $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ marcada em nosso trabalho para a dopagem em sistema de cromato.

3. QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES

3.1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O campo da *química dos átomos quentes*, o qual estuda as modificações moleculares provocadas por transformações nucleares e envolvendo emissão de radiação, que teve origem em 1934 com as pesquisas de Szilard e Chalmers (26). Neste trabalho foi observado que a irradiação do iodeto de etila com nêutrons produz uma quantidade de $^{128}\text{I}^-$ (radioativo) na forma iodeto, resultante da transformação nuclear $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$, usando método de extração por solventes para a separação do composto pai.

Fermi e colaboradores (27) explicaram este fenômeno, a partir da emissão gama apresentada pelos núcleos capturadores de nêutrons térmicos. O núcleo emissor é impulsionado em sentido contrário, em recuo, pela conservação da quantidade de movimento, podendo assim ser rompida a ligação química entre ele e a estrutura a que se liga. O átomo de recuo deverá obter, através da quebra de ligação, uma forma química diferente da espécie pai, podendo retornar à mesma.

As energias de recuo associadas à captura neutrônica por vários elementos, com emissão de um fóton γ podem apenas atin gir dezenas ou centenas de elétrons-volt maiores que as energias das ligações químicas.

Desde então, a *química dos átomos quentes* preocupou-se em explicar o fenômeno da *retenção*, isto é, o fenômeno pelo qual parte apreciável da radioatividade induzida pela captura radioativa de nêutrons térmicos apresenta-se sob a mesma forma química do composto pai, o que não está de acordo com o princípio da conservação de energia.

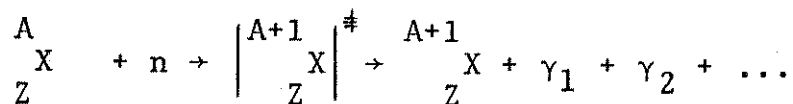
Uma das causas que permitiram explicar este fato foi o estado físico da substância irradiada, uma vez que, uma mesma substância no estado gasoso, líquido ou sólido apresenta retenções crescentes nesta ordem (28). Verificou-se que a radiação ionizante poderia induzir em muitos sistemas uma reação de recombinação dos fragmentos do recuo nuclear (29,30).

Outros fatores também exercem influência na retenção em sólidos, tais como, defeitos pontuais e impurezas introduzidas antes, durante e depois da irradiação neutrônica (31,32). Também não se pode excluir alterações químicas rápidas dos fragmentos de recuo por interação com o solvente.

3.2. RECUO NUCLEAR

A reação nuclear causada pela captura radioativa de um nêutron térmico produz um núcleo excitado que, com a emissão de um ou mais fótons de captura, retorna ao estado fundamental, com movimento de recuo do núcleo emissor (33).

Esta reação pode ser representada pela equação:



onde:

$\begin{matrix} A \\ X \\ Z \end{matrix}$ = núcleo alvo

n = nêutron têrmico

$\left| \begin{smallmatrix} A+1 \\ Z \end{smallmatrix} X \right|^\ddagger$ = nûcleo excitado

γ_n = fôton(s) emitido(s) durante a desexcitação respon-
sável pelo recuo.

Para um fôton emitido no processo de transformação, a energia do recuo é dada por (34):

$$E_r = \frac{E_\gamma^2}{2M_a c^2}$$

onde:

E_r = energia de recuo

E_γ = energia do fôton emitido

M_a = massa atômica do alvo

c = velocidade da luz

Por substituição do valor da velocidade da luz, a energia do recuo pode ser dada por:

$$E_r = \frac{536 E_\gamma^2}{M_a}$$

E_r é dada em eV, E_γ em MeV e M_a em u.m.a. (unidade de massa atômica).

Quando dois ou mais fôtons são emitidos, equações similares podem ser desenvolvidas, levando-se em conta as caracterís-
ticas vetoriais da quantidade de movimento dos fôtons e do recuo
provocado por cada emissão radioativa.

No caso do ^{51}Cr , a energia de excitação nuclear é dis-
tribuída entre um ou mais fôtons dependendo do caminho seguido du

rante o decaimento do ^{51}Cr excitado.

O núcleo composto excitado do ^{51}Cr tem uma energia potencial de 9,26 MeV superior a do estado fundamental. A desexcitação deste núcleo causa o recuo, graças à conservação da quantidade de movimento durante a emissão de fótons gama de captura.

Foi calculado (35) que cerca de 98% das emissões gama dos núcleos de ^{51}Cr têm energia de recuo superior a 50 eV, enquanto que a maioria dos átomos de recuo (cerca de 55%), apresentam energias superiores a 700 eV, sendo razoável supor que estes elevados valores energéticos de recuo possam determinar o rompimento das ligações químicas. Pode-se então desenvolver técnicas bastante eficientes para produção e separação de radionuclídeos a partir de compostos irradiados.

O estado fundamental do ^{51}Cr decai por captura eletrônica para o ^{51}V com uma meia-vida de 27,70 dias (9). A figura 4 mostra como ocorre este decaimento. Cerca de 90% da atividade decai diretamente para o estado fundamental do ^{51}V por captura de elétrons (36). Os outros 10% dos eventos de decaimento ocorrem primeiramente até o estado excitado $5/2^-$ do ^{51}V , emitindo, após 0,18 ns, um raio gama de 0,320 MeV para alcançar o estado fundamental deste elemento. Esta emissão é utilizada na detecção e contagem do radiocromo.

3.3. CAPTURA RADIOATIVA DE NÊUTRONS TÉRMICOS (36)

O recuo produzido após a captura de nêutrons por um átomo é um movimento deste átomo no sentido oposto ao da emissão do fóton γ . O átomo que capturou o nêutron passa por um estado ativado com um tempo de vida de aproximadamente 10^{-18} seg ocorrendo em seguida desexcitação com emissão de partículas, no caso do processo ser energeticamente possível. A emissão de um fóton gama (denominado fóton gama de captura), pela partícula irradiada com nêu-

ENERGIA DO ESTADO
EXCITADO (MeV)

MEIA-VIDA DO
ESTADO EXCITAD

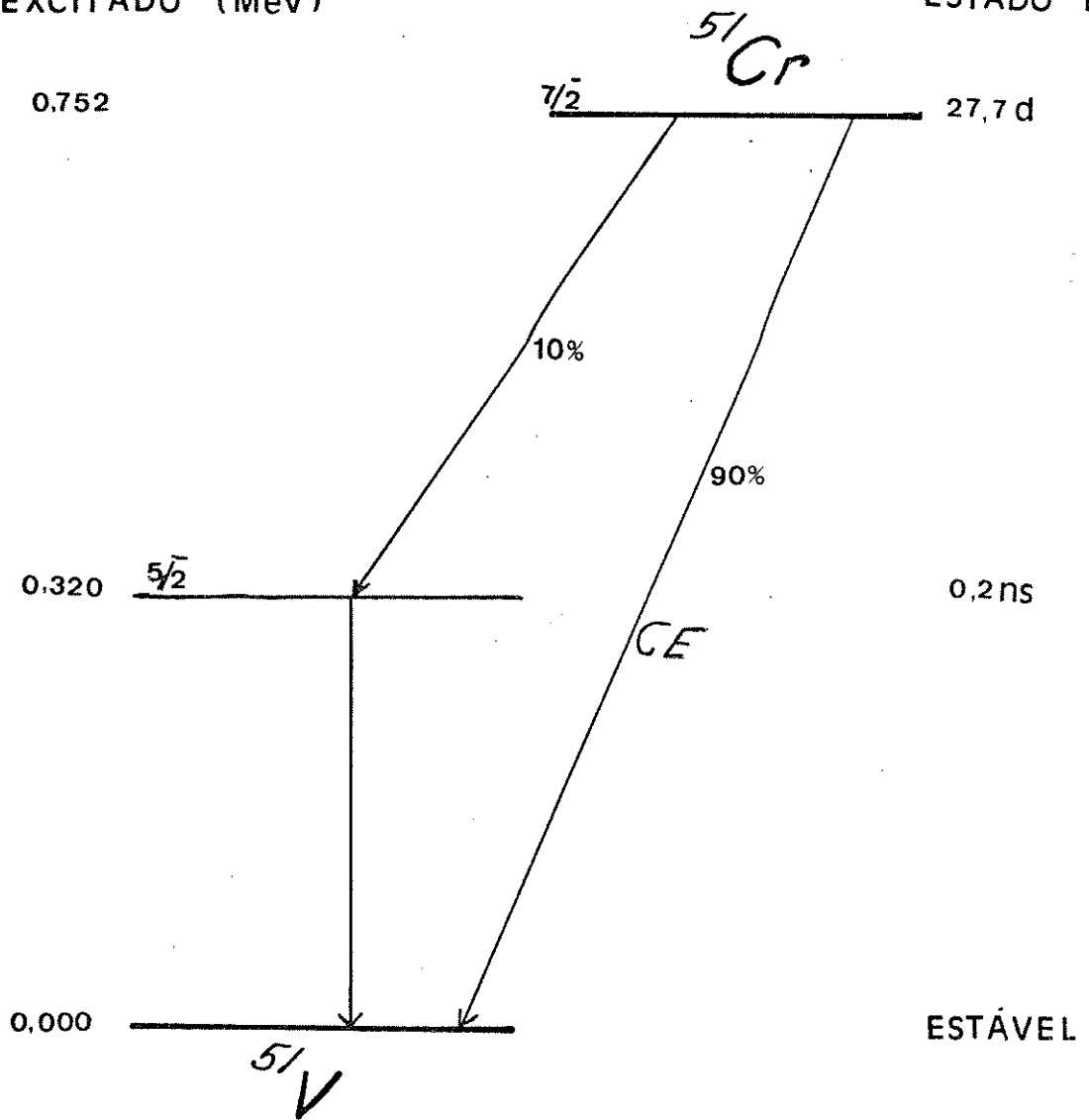


Figura 4 - Esquema de decaimento do ^{51}Cr a ^{51}V por captura eletrônica (9).

trons térmicos, associa-se uma quantidade de movimento p (ver figura 5).

Quando ocorrem estas emissões, a quantidade de movimento total deve ser conservada no sistema, assim o núcleo irradiado sofre um recuo tal que, sua quantidade de movimento seja a mesma, mas em direção oposta àquela do fóton emitido. O processo total geralmente provoca fragmentações moleculares no sólido.

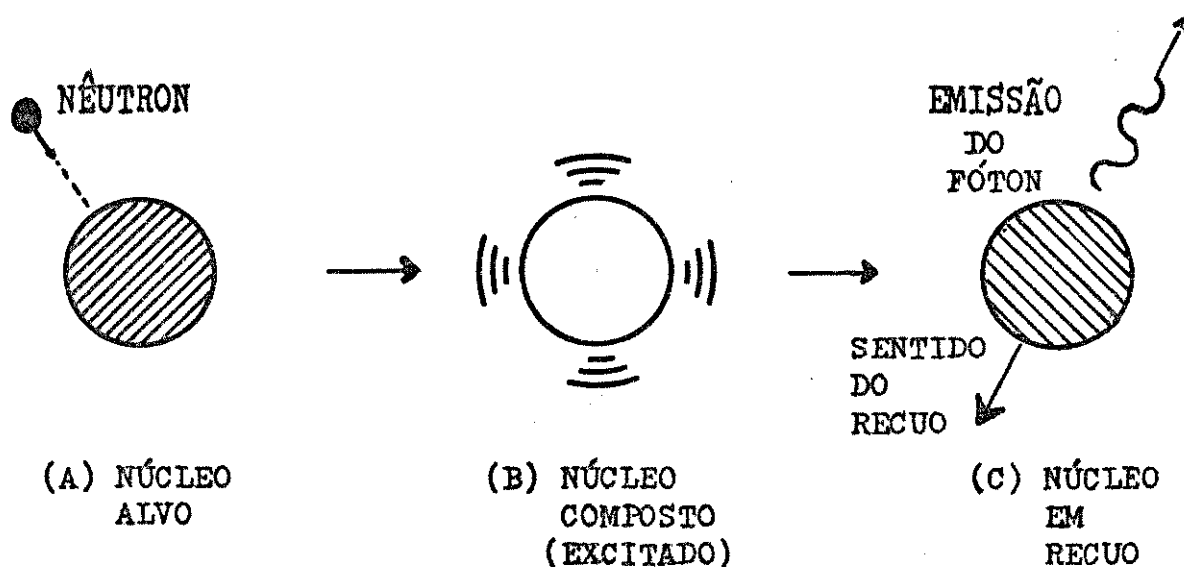


Figura 5 - Ativação e desexcitação de um núcleo com emissão de um fóton gama (36).

4. QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM K_2CrO_4

Os cromatos são usados no estudo da química dos átomos quentes por terem propriedades favoráveis como: estabilidade a temperaturas elevadas, a radiação gama, estrutura cristalina simples, separação química simples dos produtos de recuo e fácil ati

vação em reatores.

Os estudos dos efeitos das transformações nucleares em cristais de cromato são normalmente feitos através de análises químicas das soluções dos compostos irradiados. Com o objetivo de desvendar o que ocorre de fato nos cristais, são feitos tratamentos antes, durante e depois da irradiação da amostra. várias técnicas são usadas para este fim, sendo as mais comuns:

- Introdução de defeitos no cristal (antes da irradiação)
- Variações dos parâmetros do reator (durante a irradiação)
- Recozimento por aquecimento, por radiação gama, ultra-violeta e outros tratamentos físicos (depois da irradiação).

O cromato de potássio tem ponto de fusão de 960°C e a partir do sal fundido pode-se preparar cristais dopados (37-39).

Para os cromatos de metais alcalinos observa-se a ocorrência de troca de átomos de oxigênio da atmosfera que envolve os cristais, em temperaturas superiores a 600°C (40).

5. DOPAGEM DE CROMATOS COM $^{51}\text{Cr}(\text{III})$

As análises químicas dos cristais de cromato marcados com ^{51}Cr permitem separar e determinar as quantidades das espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ e $^{51}\text{Cr}(\text{III})$. A percentagem de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ obtidas após irradiação é comumente chamada de *retenção*. Em alguns trabalhos, entende-se por *retenção* a percentagem de ^{51}Cr que permanece no estado de oxidação do átomo original (pai) após irradiação (*retenção inicial*) (3). Em outros trabalhos, este termo é utilizado

para denominar a quantidade de $^{51}\text{Cr(VI)}$ que se conserva neste estado de oxidação após tratamentos físicos.

A dopagem de cromato com $^{51}\text{Cr(III)}$ permite o estudo de várias reações de Cr(III) no estado sólido, analisando-se os produtos das espécies em solução por técnicas cromatográficas (41-45).

Temos na literatura vários métodos analíticos que foram utilizados para a separação de espécies estáveis em solução aquosa de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$, formados após o recuo de átomos de ^{51}Cr em cromatos. A precipitação na forma PbCrO_4 foi um dos métodos mais usados para a separação de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$, o qual também foi empregado neste trabalho a fim de obter maiores informações sobre o processo de dopagem.

Atualmente tem-se utilizado o método de cromatografia de troca catiônica que oferece a vantagem de separar, além de $^{51}\text{Cr(VI)}$ e $^{51}\text{Cr(III)}$, as espécies: monomérica, dimérica e polimérica de Cr(III) . O método apresenta maior reprodutibilidade e eficiência na separação das espécies de cromo em solução, tendo na literatura diversos procedimentos para este fim (12, 18, 19, 22-24,46).

CAPÍTULO III

MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO

1. CONSIDERAÇÕES GERAIS

O cromato de chumbo é um sal cristalino, de baixa solubilidade em água ($K_{ps} = 1,8 \times 10^{-14}$ a 25°C (1)). Devido a esta baixa solubilidade, ele foi usado por muitos anos em determinação gravimétrica do cromo e do chumbo.

Este sal é solúvel em ácidos fortes como, ácido clorídrico, ácido nítrico, etc, podendo ser dissolvido sob condições de redução, no qual o cromato é reduzido para Cr(III). Como exemplo, temos a reação com solução de peróxido de hidrogênio acidulada (5).

Precipitação de solução homogênea tem uso considerável na separação de metais semelhantes e na investigação do mecanismo de precipitação. Um estudo das condições que afetam a formação de precipitados densos, é portanto de grande interesse. Baynes e Cartwright (47), descreveram a importância da ação de um tampão com uma série de ácido carboxílico na formação de precipitados densos e sua aplicação na determinação de chumbo como cromato de chumbo.

Hoffman e Brandt (48) estudaram o método de precipitação de cromato de chumbo em solução homogênea, observando que o método é relativamente livre de interferência e pode ser usado para determinação do chumbo e cromo.

2. ANÁLISE POR PRECIPITAÇÃO

O método de análise usando precipitação é um dos mais importantes em gravimetria.

A possibilidade de aplicação de uma reação de precipitação depende de vários fatores. O precipitado deve ser pouco solú-

vel, deve ter características físicas que permitem separá-lo facilmente da solução por filtração, com eliminação de impurezas por lavagem e deve ser uma substância pura com composição definida. Além disso, o constituinte deve ser precipitado quantitativamente.

No momento da formação do precipitado, podem ocorrer influências da temperatura, concentração dos reagentes, velocidade de adição do reagente e solubilidade do precipitado no meio em que ele se origina (49,50).

O método de precipitação de Cr(VI) como o cromato de chumbo foi um dos primeiros métodos desenvolvidos para separação das espécies produzidas pelo átomo de recuo de ^{51}Cr (2).

Ackerhalt (51) usou precipitação de PbCrO_4 em pH 2 com cromato irradiado para separar $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ de $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, observando que o método é insensível a diversos fatores, como:

- Temperatura da solução, na qual os sais irradiados são dissolvidos
- Concentração de íons Cr(VI) e Cr(III) em solução
- Ordem de adição do carregador, antes ou depois de serem adicionados os sais irradiados
- Tempo em que os sais irradiados permanecem em solução antes da adição do precipitado
- Força iônica da solução, na qual K_2CrO_4 é dissolvido.

3. MECANISMO DE PRECIPITAÇÃO

Vários fatores devem ser considerados para uma reação de precipitação ser um método analítico preciso: solubilidade, propriedades físicas (sedimentação rápida ou suspensão estável), pureza química e estabilidade do precipitado.

As propriedades físicas de um precipitado são influenciadas pelo modo de sua formação e pelos compostos envolvidos. Portanto, o precipitado, como também suas propriedades, dependem de vários processos que descreveremos em seguida (52-58)

(i) A *nucleação* é um processo de formação de partículas pequenas através de uma solução supersaturada com capacidade de formar núcleos primários. Este processo governa a natureza e pureza do precipitado resultante. A precipitação deve ter poucos núcleos formados, ser bastante lenta, com cristais grandes sendo formados, de fácil lavagem, filtração e ter alta pureza.

Para efeito de nucleação, é necessário e válido frisar que a solução deve ser supersaturada, uma vez que, a probabilidade de nucleação por unidade de tempo aumenta com o grau de supersaturação.

A influência da supersaturação na velocidade de precipitação, pode ser expressa pela equação (49):

$$\text{velocidade} \propto \frac{Q - S}{S}$$

onde:

Q = concentração do soluto na solução

S = solubilidade do precipitado no estado de equilíbrio.

$$\frac{Q - S}{S} = \text{grau de supersaturação relativa}$$

Quanto maior a concentração dos reagentes, maior o grau de dispersão e menor o tamanho das partículas, isto está de acordo com o fato de que para se obter partículas maiores é neces

sário adicionar soluções diluídas dos reagentes. Comumente recomenda-se em análise gravimétrica a adição lenta de reagente, sem agitação, a fim de se manter um baixo grau de supersaturação durante a precipitação.

Os núcleos formados neste processo não são estáveis, crescem até atingirem o tamanho das partículas coloidais (10^{-9} - 10^{-6} m (59)), como ocorre na formação de precipitados de AgCl e Fe(OH)₃; ou continuam a crescer até haver formação de cristais maiores, como exemplo temos a formação de precipitado de BaSO₄.

- (ii) A etapa de *crescimento* consiste na difusão e deposição de íons na superfície dos cristais.

A velocidade de *difusão* na solução é influenciada pela natureza dos íons, concentração, velocidade de agitação e temperatura. O processo de *deposição* é afetado pela concentração das espécies e impurezas na superfície dos cristais.

Os cristais crescem até que o equilíbrio de solubilidade seja atingido, o qual é amplamente influenciado pelo efeito do íon comum. Numa separação quantitativa por precipitação, um excesso controlado do agente precipitante é adicionado na solução para reagir com a substância desconhecida, uma vez que a solubilidade de um precipitado decresce pela presença do íon comum. Infelizmente a vantagem do íon comum pode ser perdida no processo de lavagem, sendo portanto aconselhável lavar o material com uma solução do íon comum.

- (iii) A outra etapa de precipitação é o *envelhecimento* do precipitado. Neste processo, o precipitado sofre modificações quando deixado em contato com a solução mãe, durante um grande período de tempo, o qual é chamado de período de digestão.

Kolthoff (53) denominou envelhecimento a um conjunto de modificações estruturais irreversíveis que sofre o precipitado por efeito do período de digestão.

Em procedimentos gravimétricos, é comum deixar o precipitado repousar na presença de solução mãe, durante um determinado tempo, antes da etapa de filtração. Durante este processo as partículas pequenas tendem a se dissolver e se reprecipitar sobre a superfície dos cristais maiores, processo denominado *amadurecimento de Ostwald*. Isto ocorre porque as partículas menores são mais solúveis que as partículas maiores. Esta condição provoca um crescimento das partículas maiores devido a dissolução das partículas menores.

A contaminação do precipitado (49,52) pode ocorrer por coprecipitação e pós-precipitação.

- (i) Na coprecipitação ocorre somente contaminação de um precipitado por substâncias normalmente solúveis. Pode-se citar duas classes de coprecipitação:

- *adsorção na superfície*, onde as impurezas são adsorvidas na superfície das partículas. Este processo é significativo quando as partículas são de dimensões coloidais, devido a grande área de superfície.

- *oclusão*, processo em virtude do qual substâncias estranhas são incorporadas durante a formação do precipitado. Este processo ocorre quando dois compostos apresentam a mesma forma cristalina, mas com espaços inter-reticulares contendo impurezas diferentes.

- (ii) A pós-precipitação ocorre quando uma segunda subs-

tância cristaliza-se por reações com o agente precipitante e deposita-se sobre a superfície das partículas do precipitado de interesse.

CAPÍTULO IV

SEPARAÇÃO DAS ESPÉCIES DE Cr(III) e Cr(VI) NA PRECIPITAÇÃO DE
 PbCrO_4

1. INTRODUÇÃO

No estudo da *química dos átomos quentes* em cromatos, a reação de $^{51}\text{Cr(III)} \rightarrow ^{51}\text{Cr(VI)}$, ocorrendo no estado sólido, tem despertado muito interesse. Na literatura, encontramos vários métodos para separação de espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ e $^{51}\text{Cr(VI)}$ na presença de cromato como carregador (46).

Analiticamente, a determinação da retenção de $^{51}\text{Cr(VI)}$ corresponde à fração de $^{51}\text{Cr(VI)}/^{51}\text{Cr(III)}$ em solução aquosa de sais de cromatos irradiados com nêutrons.

Diversas técnicas analíticas são citadas para determinar esta retenção:

- Precipitação de fosfato crômico (2)
- Precipitação de hidróxido crômico (2)
- Precipitação de cromato de chumbo (2 , 60)
- Coprecipitação de Cr(III) com hidróxido férrico (61)
- Coprecipitação de hidróxido de zinco (62)
- Separação com coluna de alumina (63)
- Separação em coluna de resina de troca aniônica (64, 65)
- Separação em coluna de resina de troca catiônica (66, 67).

2. REVISÃO DA LITERATURA

Gopal (60) descreve o método da V.S. Pharmacopoeia (68) com algumas modificações experimentais, observando que na precipitação a pH 5,6 da solução de Na_2CrO_4 , independente do pH da solução de $^{51}\text{CrCl}_3$, a maior parte de $^{51}\text{Cr(III)}$ fica no precipitado de

PbCrO_4 . Assim, numa solução neutra ou fracamente básica de cromato de sódio de alta atividade específica, o cromo trivalente talvez esteja no estado coloidal e é precipitado simultaneamente com PbCrO_4 .

O razão de Cr(III) para Cr(VI) em solução aquosa pode ser determinada, por diversos métodos os quais foram citados. Um dos métodos mais simples e preciso, envolve precipitação de Cr(VI) como PbCrO_4 em solução fortemente ácida, podendo-se obter assim separação quantitativa de Cr(VI) e Cr(III).

Em uma série de experiências designadas para comparar o procedimento de PbCrO_4 (2) com o método de cromatografia de troca catiônica (41), foi mostrado que a razão obtida entre $^{51}\text{Cr(III)}$ e $^{51}\text{Cr(VI)}$, pelo método de precipitação de PbCrO_4 tem uma forte dependência do pH da solução.

Ackerhalt (51) preparou cerca de 100 ml de uma solução a pH 8,5 com Cr(III) 10^{-4}M e K_2CrO_4 0,25 M irradiado, mantida sob agitação constante, a $36,5^\circ\text{C}$. Alíquotas de 1,0 ml foram tomadas periodicamente para se medir a razão das espécies de interesse, adicionando-se excesso de solução saturada de $\text{Pb(NO}_3)_2$. Antes da precipitação o pH foi ajustado para 1,8. O precipitado foi centrifugado e a solução sobrenadante, contendo $^{51}\text{Cr(III)}$, foi removida para um tubo de contagem. O precipitado foi lavado com HNO_3 (pH 3) e dissolvido com peróxido de hidrogênio em meio ácido, para reduzir o cromato a espécie de Cr(III). Um melhoramento deste procedimento foi subseqüentemente publicado (5).

A figura 6 mostra que a retenção de $^{51}\text{Cr(VI)}$ é altamente dependente do pH da solução, na qual PbCrO_4 é precipitado. Os pontos representam uma média da retenção para duas amostras.

Observou-se que a retenção tende a aumentar com o aumento do pH da solução. Este efeito é acentuado acima de pH 2, onde um aumento de 5 unidades de pH aumenta a retenção de 74% para 85%.

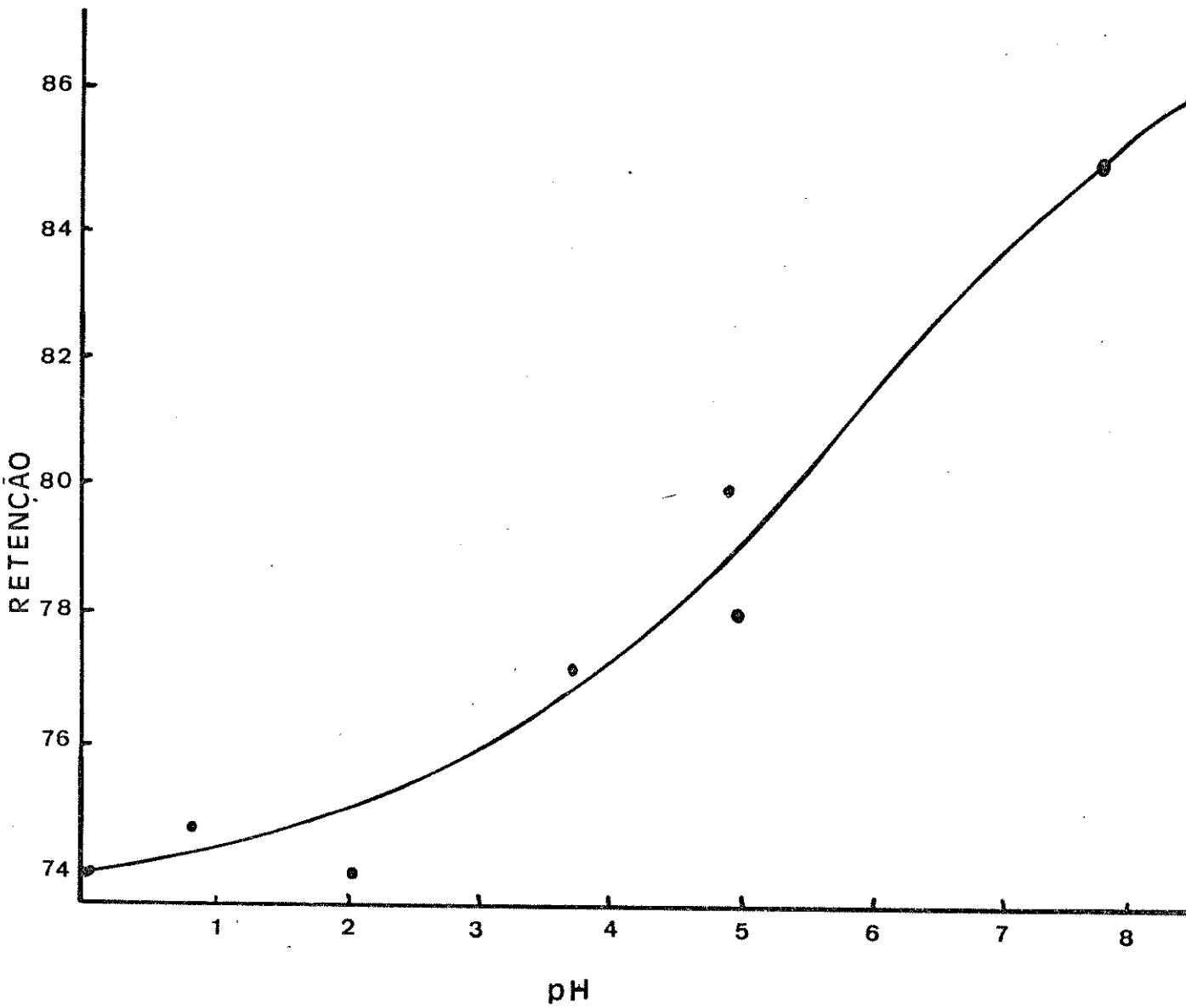


Figura 6 - Efeito do pH sobre a retenção de K_2CrO_4 irradiado, analisado por precipitação de $PbCrO_4$.

Assim, a troca $^{51}\text{Cr(VI)}/^{51}\text{Cr(III)}$ é desprezível numa escala de tempo de 30 min, na faixa de pH estudado. Pode-se concluir que PbCrO_4 não incorpora Cr(III) em pH baixo, somente em pH mais alto.

A mesma experiência descrita foi repetida usando-se $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ marcado com ^{51}Cr , em vez de K_2CrO_4 ativado com nêutrons. Os resultados são mostrados na figura 7, indicando que $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ coprecipita com PbCrO_4 ou que, na presença de OH^- , $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$ sofre reação ou uma série de reações, onde tem lugar uma forma química que se incorpora ao precipitado de PbCrO_4 .

A figura 8 mostra o estudo da cinética da retenção de Cr(III), pelo método de precipitação em K_2CrO_4 irradiado (do mesmo estoque de cristais usados no estudo de pH, já discutido). Os cristais são dissolvidos e o PbCrO_4 é precipitado a pH 7,5 e 8,5. Em ambas as curvas, há evidências da formação de dois componentes observa-se também, um aumento rápido em poucos minutos, seguido por um aumento lento. Após 24 horas, a solução a pH 7,5 foi levada a pH 9,3, havendo então apenas a presença de um componente, formado rapidamente. É óbvio que a razão $^{51}\text{Cr(III)}/^{51}\text{Cr(VI)}$ é permutada mais rapidamente com o aumento do tempo e com o alto pH de estocagem da solução.

Além destas observações, a acidificação de uma alíquota da solução de pH 8,5, após 40 min, para pH 1,0 causou decréscimo parcial rápido, na retenção de ^{51}Cr em PbCrO_4 .

Assim, os dados apresentados por Ackerhalt (51) indicam a presença de 4 categorias de espécies:

- a) $^{51}\text{Cr(III)}$ que é precipitado quantitativamente com PbCrO_4 .
- b) $^{51}\text{Cr(III)}$ que não precipita com PbCrO_4 .
- c) $^{51}\text{Cr(III)}$ que incorpora no precipitado de PbCrO_4 na

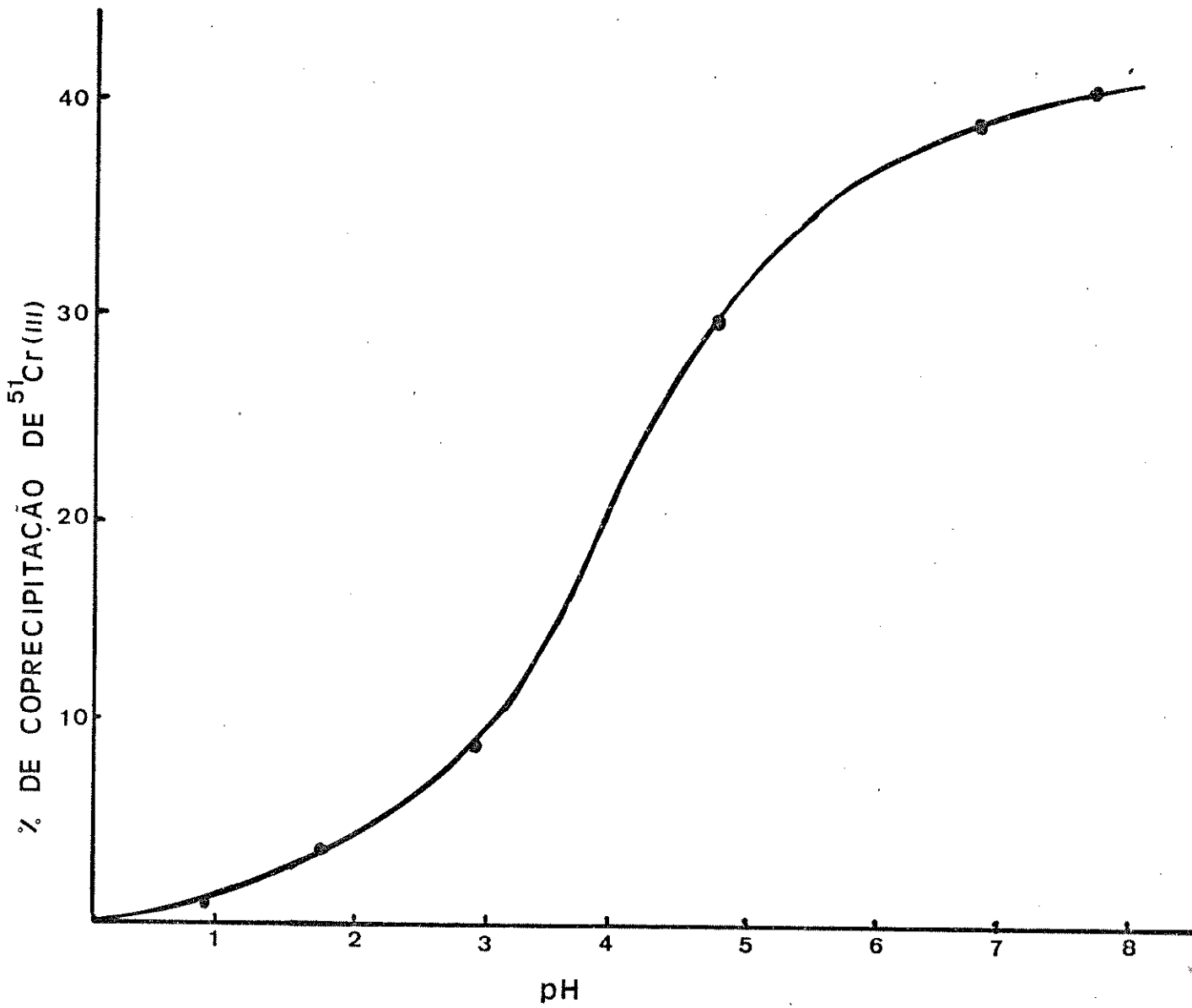
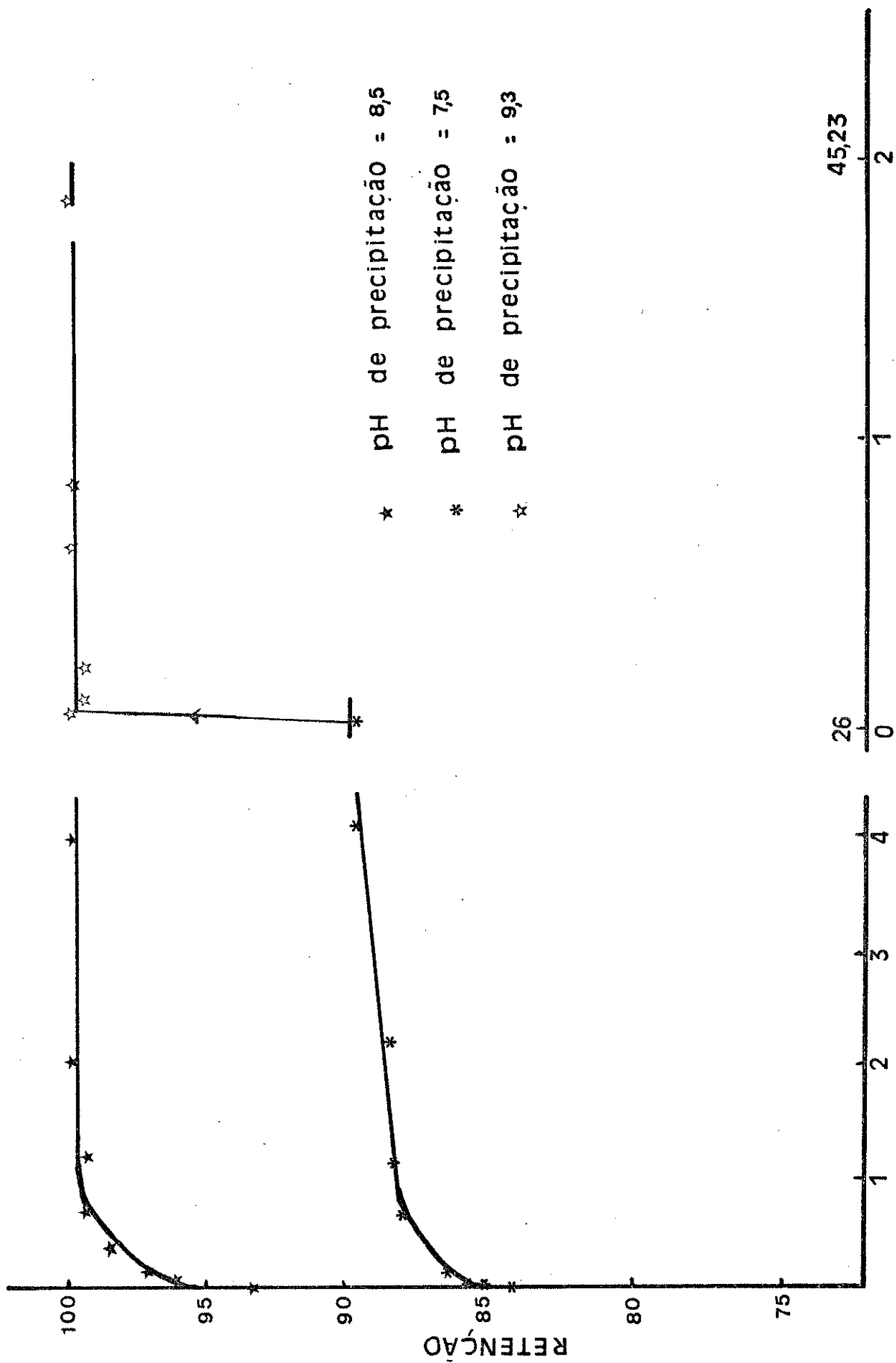


Figura 7 - Efeito do pH na coprecipitação de $^{51}\text{Cr(III)}$ com PbCrO_4 .



HORAS

Figura 8 - Retenção de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado em função do tempo de estocagem a pH diferentes em temperatura ambiente.

ausência de ácido.

- d) $^{51}\text{Cr(III)}$ que incorpora no precipitado de PbCrO_4 até quando a acidificação antecede a adição de Pb^{2+} , o qual precipita com PbCrO_4 .

Seguindo-se corretamente a análise de Green (2), onde o mesmo procedimento citado anteriormente é usado, deixando a solução em meio ácido com $\text{pH } 2,5 \pm 0,3$ antes da etapa de precipitação de PbCrO_4 , observa-se uma cinética de reação resultando na restauração da distribuição de espécies de $^{51}\text{Cr(VI)/Cr(III)}$, a pH alto para uma distribuição a pH 2,5. Este fato mostra-se como sendo um fator analítico muito importante. Deste modo, deve-se levar em conta a importância da diferença entre a retenção aparente e a retenção verdadeira (somente $^{51}\text{Cr(VI)}$).

Quantidades de K_2CrO_4 ativado e dissolvido a pH 8,4 foi usado para análise pelo método de precipitação. Desta solução foram retiradas duas alíquotas de 10 ml e por adição de HNO_3 , obteve-se $\text{pH } 1,0 \pm 0,1$ e $\text{pH } 2,4 \pm 0,1$. Alíquotas de 1,0 ml foram analisadas em tempos diferentes, de acordo com o procedimento citado para a precipitação de PbCrO_4 (5).

A cinética desta experiência é mostrada na figura 9. Observa-se que, a acidificação quando é levado a pH 1,0, há um decréscimo na retenção de 99,8% para 88,2%, em questão de segundos, seguindo então lentamente até um valor de 74% em 50 a 100 horas. Uma curva mais complexa é obtida a pH 2,4, caso em que há uma queda rápida de 99,8% para 81,4% em poucos minutos seguida por um aumento para 88,1% em menos de uma hora e havendo finalmente um pequeno decréscimo na retenção.

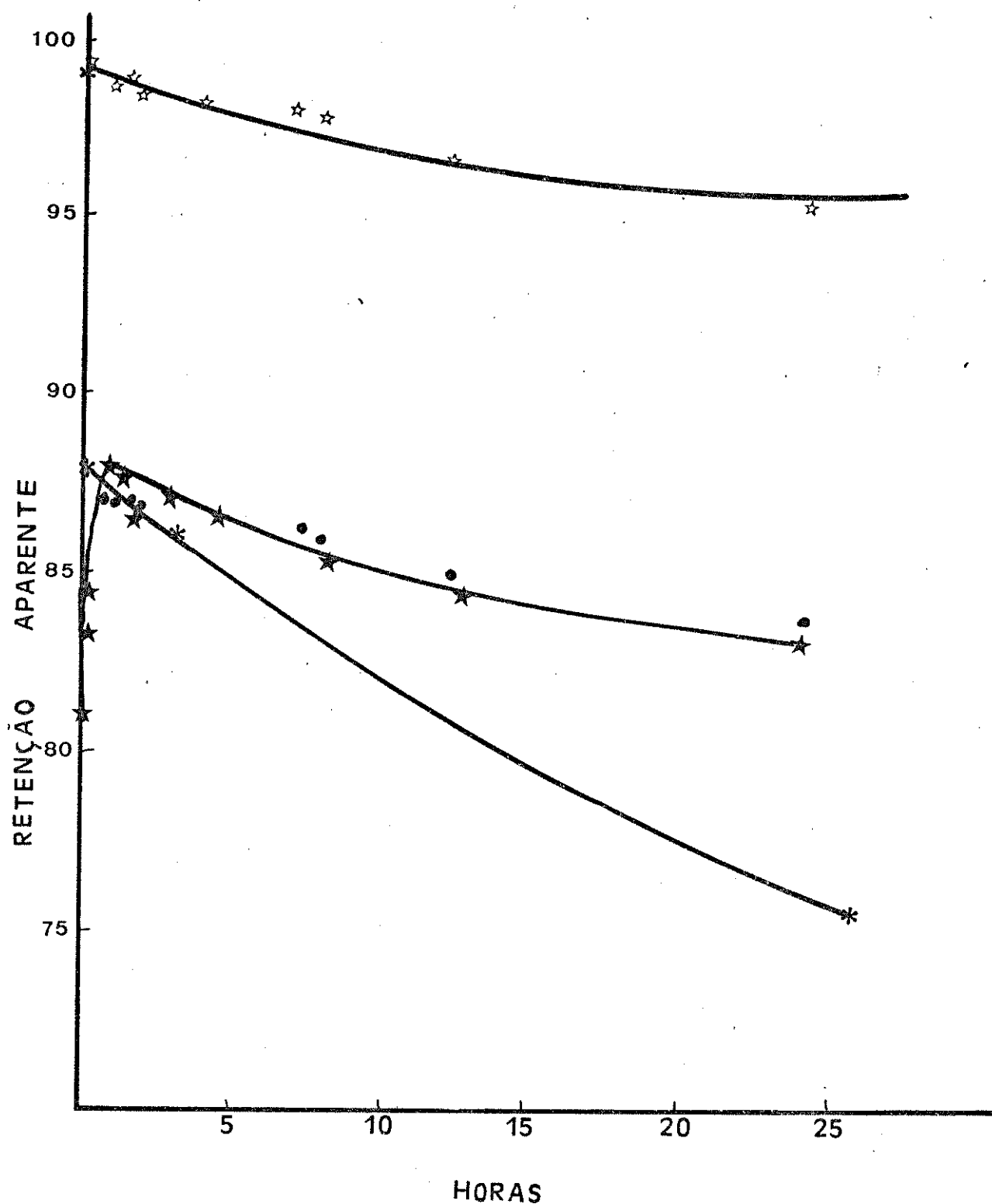


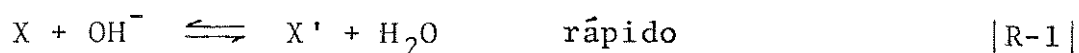
Figura 9 - Cinética de troca da retenção a pH = 8,5 para um valor de pH baixo quando a solução é acidulada ($T=35,6^{\circ}\text{C}$)

- * - acidificação da suspensão para pH $1,0 \pm 0,1$
- ★ - acidificação da suspensão para pH $2,4 \pm 0,1$
- ☆ - acidificação do sobrenadante para pH $2,1 \pm 0,1$
- - Espécies de ^{51}Cr total, 100% normalizada.

Quando somente uma porção do sobrenadante (obtida por filtração) é acidificada para pH 2,1, nada ocorre, num pequeno intervalo de tempo. Depois disso, acontece uma reação lenta semelhante a curva da reação a pH 2,4, implicando que surge uma reação rápida com a espécie na mistura da reação na fase de precipitação. a reação lenta seria a restauração das espécies solúveis (no estado coloidal ou centrifugada com PbCrO_4). A curva da reação da espécie de ^{51}Cr na fase sobrenadante representa 88% da atividade total.

A normalização desta curva representa 100% da atividade total de ^{51}Cr e produz pontos, os quais estão em concordância com a reação do material total a pH 2,4.

As informações obtidas mostram que na reação produzindo PbCrO_4 , espécies de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ e uma forma que não incorpora em PbCrO_4 a pH baixo, deve ser de natureza complexa. Por exemplo, a reação a pH 2,4 pode seguir um caminho como este: diminuindo o pH causa um equilíbrio rápido na reação |R-1| ocorrendo mudança para a esquerda, favorecendo um aumento na produção da espécie X.



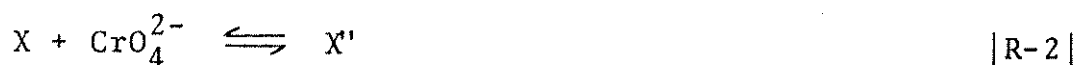
onde:

X - espécie de Cr(III) que não precipita com PbCrO_4

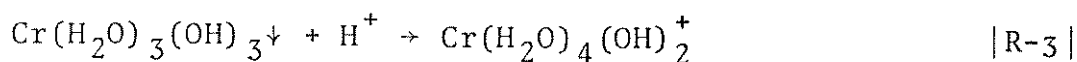
X' - produto da reação que precipita com PbCrO_4

$$K_1 = \frac{|\text{OH}^-| |\text{X}|}{|\text{X}'|}$$

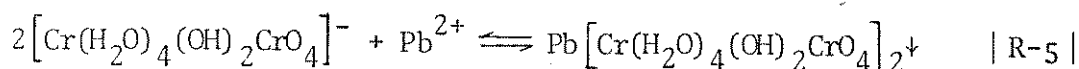
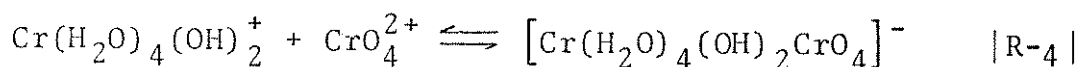
A espécie X pode reagir a pH 2,4 com CrO_4^{2-} , produzindo a espécie X' pela reação |R-2|, o qual coprecipita com PbCrO_4 .



A reação |R-3| atinge o equilíbrio em menos de 1 hora. O lento decréscimo na retenção aparente é então levado em consideração para a espécie Y' e X', que reagem com H⁺ para formar espécies que não incorporam no precipitado de PbCrO₄. Supondo que X seja Cr(H₂O)₃(OH)₃, apareceria uma série de reações como:



a pH 2,4



Muitas das reações acima são apenas suposições, já que as informações são insuficientes para uma conclusão da natureza química das espécies envolvidas no sistema.

A figura 10 mostra a retenção em função do pH de dissolução de K₂CrO₄ e do pH no momento da precipitação de PbCrO₄ usando o procedimento proposto por Ackerhalt, Collins e Collins (5), com cristais de estoque diferente dos usados anteriormente. As curvas de pH de dissolução e de pH de precipitação, coincidem aproximadamente em pH 1; abaixo deste pH, as curvas são horizontais, indicando que a retenção não depende do pH de precipitação e de dissolução.

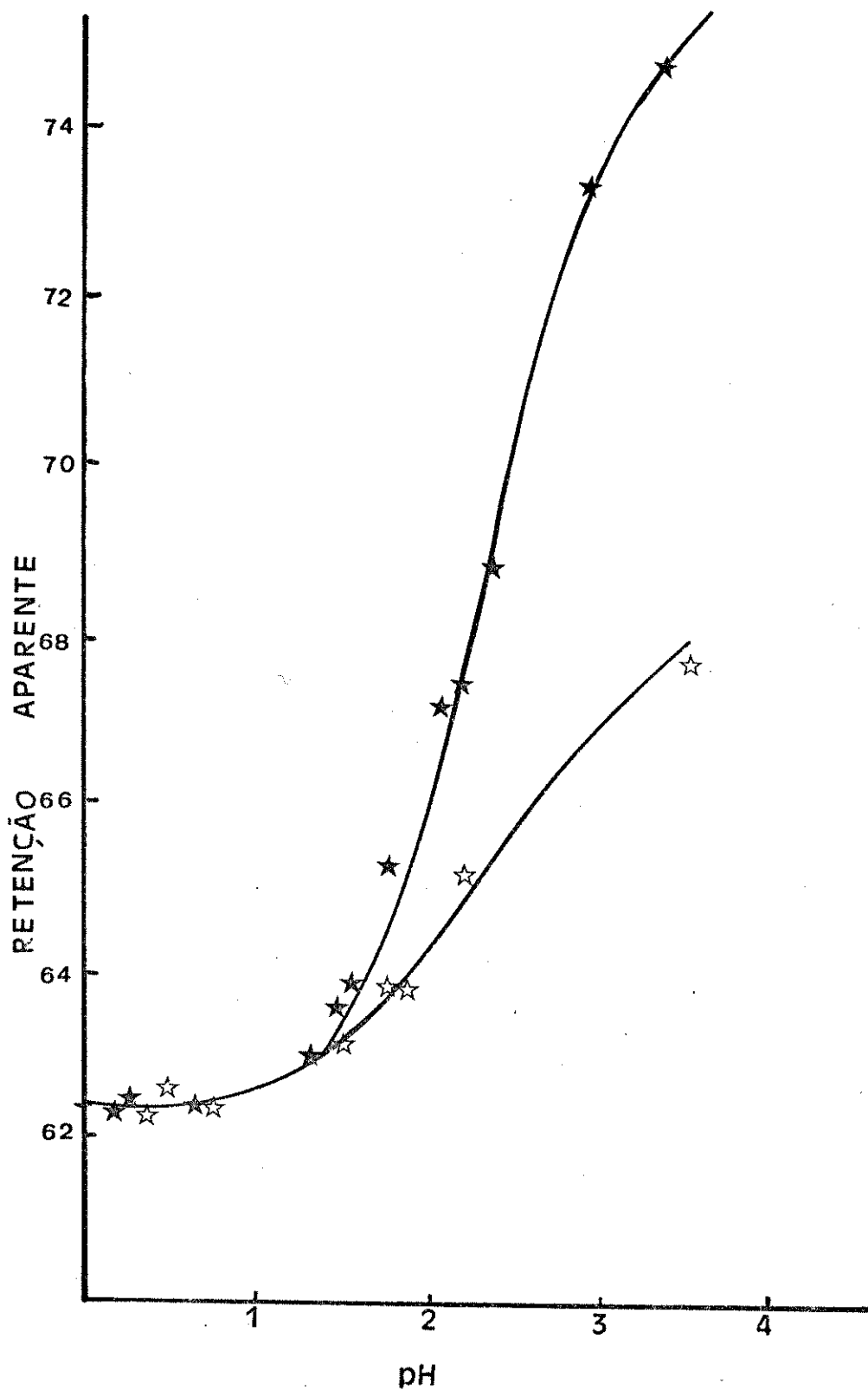


Figura 10 - Efeito da retenção aparente em diferentes pH.

☆ - pH de dissolução

★ - pH de precipitação.

CAPÍTULO V

OBJETIVOS

Os objetivos principais deste trabalho são:

- (i) Analisar o comportamento de coprecipitação de espécies de $^{51}\text{Cr(III)}$ na precipitação de PbCrO_4 .
- (ii) Interpretar os resultados obtidos em termos de possíveis reações conhecidas e espécies que precipitam.

CAPÍTULO VI

PARTE EXPERIMENTAL

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. MATERIAL UTILIZADO

1.1. REAGENTES

- Nitrato de cromo (III) - nonaidratado - Merck
- Perclorato de cromo (III)-51 preparado conforme item VI.3.1.
- Cromato de potássio - ECIBRA
- Nitrato de chumbo - Carlo Erba
- Ácido nítrico - P.A. - 65% - 54876 - Carlo Erba
- Ácido perclórico - P.A. - 70% - 9652 - Baker
- Ácido clorídrico - P.A. - 37% - 403871 - Carlo Erba
- Peróxido de hidrogênio - P.A. - 30% - 2544249 - Merck
- Água destilada.

1.2. FASE ESTACIONÁRIA PARA CROMATOGRAFIA

A fase estacionária usada foi a resina da Bio Rad Lab, AG 50W-X8, 100-200 mesh, forma H^+ . Esta resina é um trocador de íons fortemente ácido, composto de grupos de troca de ácido sulfônico ($\phi-SO_3-H^+$) ligados ao copolímero de estireno-divinilbenzeno. AG significa "Analytical Grade" e "X8" indica que 8% das ligações cruzadas do divinilbenzeno foram incorporadas ao polímero antes de sua ligação com os grupos iônicos. A variação de tamanho das partículas do copolímero seco é de 100 a 200 mesh, significando que os diâmetros das partículas encontram-se na faixa de 0,147mm (100 mesh) a 0,075mm (200 mesh) (69).

1.3. INSTRUMENTAÇÃO

- Balança analítica da SARTORIUS - Modelo 2474
- Centrífuga da TOMY SEIKO - Modelo IC.15SN
- Banho termostático HAAKE, com sistema de circulação de água - Modelo NB22.
- Sistema rotatório da COLE - PARMER INSTRUMENT COMPANY Modelo 7637
- pH metro, ORION RESEARCH - Modelo 301.
- Espectrofotômetro visível e ultra-violeta, CARL ZEISS Modelo DMR-21
- Agitador com placa para aquecimento, CORNING - Modelo PC-351.
- Sistema de contagem de raios gama
 - . Detector de cintilação de NaI (Tl) 5x5cm, tipo "poço" da BICRON, envolvido por uma blindagem de chumbo.
 - . Pré-amplificador, HEWLETT PACKARD - Modelo 5554A
 - . Amplificador linear, HEWLETT PACKARD - Modelo 5512A
 - . Analisador monocanal, HEWLETT PACKARD - Modelo 5583A
 - . Contador e relógio digital, BRASELE - Modelo SE 12-22

2. DESCRIÇÃO DO ESPECTRÔMETRO DE RAIOS GAMA

O espectrômetro de raios gama é um sistema básico que envolve um cintilador sólido ou líquido como detector.

É usado para análise qualitativa, quando mede-se a energia ou comprimento de onda do raio gama emitido, como também para

análise quantitativa quando se mede a intensidade de radioatividade do emissor de raios gama, isto é, o número de contagens por minuto.

Os raios gama são fótons de alta energia emitidos pelo núcleo excitado de um átomo. Quando o núcleo excitado retorna ao estado fundamental, a diferença de energia, na qual ocorre o pico é característica do isótopo que emitiu o raio gama. A intensidade do pico (contagem por minuto) é proporcional a quantidade (números de núcleos) deste isótopo.

A figura 11 mostra um diagrama de blocos de um espectrômetro de cintilação monocanal. É monocanal porque mede somente uma região do espectro em um dado tempo, além de ter somente um contador de pulsos.

Para se entender como se processa um espectrômetro de cintilação, coloca-se uma amostra de um material radioativo, o qual emite radiação gama somente a uma energia, em um tubo de contagem que é colocado no poço do cristal de cintilação, como mostra a figura 11. Os raios gama têm grande probabilidade de interagir, ou seja, depositar energia de ionização e excitação no cristal de cintilação. O cristal é cintilado ou produz fótons de luz visível. O número de fótons produzidos é diretamente proporcional à energia da radiação gama absorvida no cristal.

Estes fótons chocam-se com o fotocátodo do tubo fotomultiplicador e uma certa porção deles expulsa elétrons. Esses elétrons são acelerados e o seu número multiplicado, conforme passam de dínodo a dínodo através do fotomultiplicador. São levados então do fotomultiplicador a uma resistência, ao longo da qual produz-se uma queda de voltagem, representando um pulso que é diretamente proporcional à energia do raio gama original.

O pulso de voltagem produzido entra no pré-amplificador, é amplificado, entra no amplificador, o qual dá forma ao pico, com

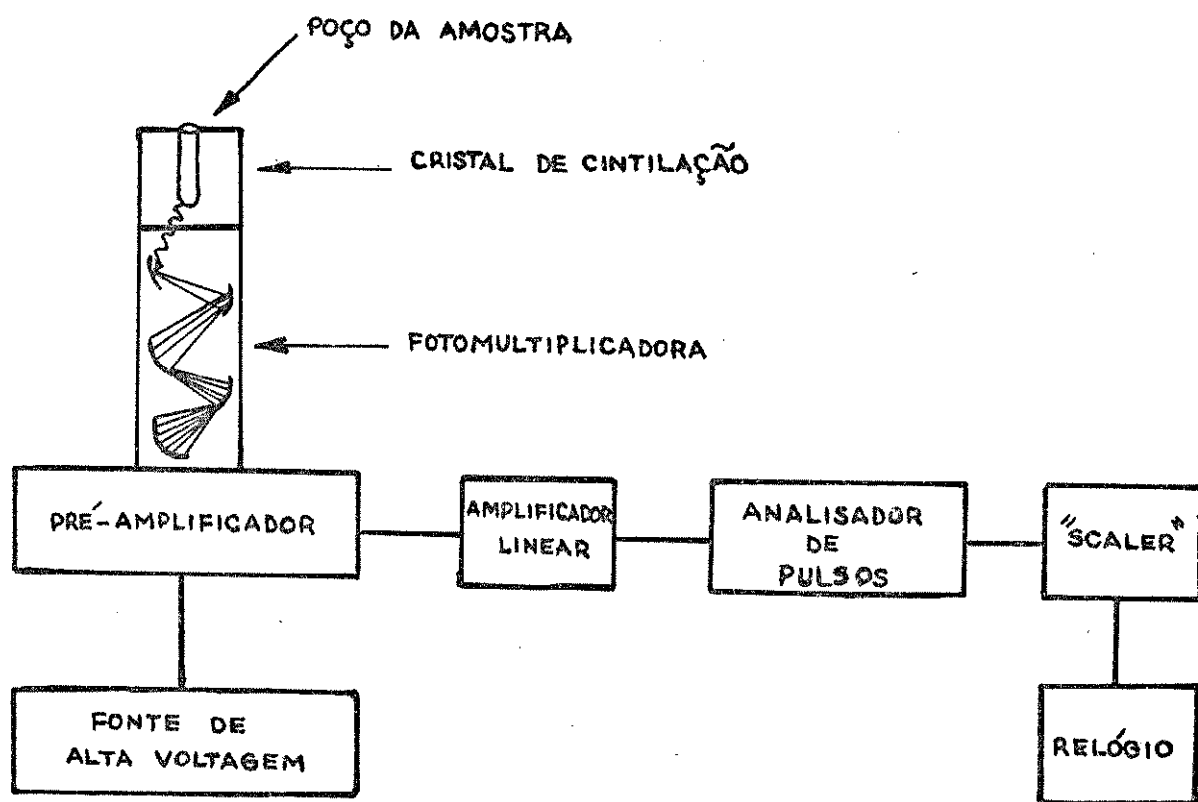


Figura 11 - Diagrama de blocos de um espectrômetro de cintilação monocanal (70).

valor máximo de voltagem. O sinal do pulso de voltagem amplificado chega ao analisador de altura de pulsos, onde é selecionada so mente uma faixa estreita de pulsos de voltagem. Tais pulsos são registrados no contador de pulsos ou "scaler".

Para se obter um espectro de raios gama por meio de um espectrômetro de cintilação monocanal, é necessário inicialmente fixar o fornecedor de alta voltagem e o "ganho" do amplificador li near. Então, selecionando uma série de faixas de voltagem, isto é, dividindo a faixa global do instrumento, é possível ponto por ponto determinar a intensidade (contagens por minuto) de pulsos, cor respondente ao espectro de distribuição de energia de pulsos em função da voltagem (tamanho) do pulso. O espectro pode ser varrido através de variação contínua, ou em passos, do discriminador de nível inferior de energia, o qual determina a mínima energia admi tida no analisador de altura de pulsos. Em outras palavras, este discriminador mostra o pulso de voltagem mais baixo que o analisa dor aceitará.

2.1. INTERPRETAÇÃO DE UM ESPECTRO GAMA

Um espectro observado para um isótopo emitindo raios gama é mostrado na figura 12. A abscissa, desta figura é dada em unidades de voltagem, e representa a varredura do discriminador E_{\min} de 0 a 10,0V numa corrida contínua. Para calibrar a escala em unidades de energia, usa-se um ou dois isótopos com raios gama de energia conhecida.

Para se entender um espectro de raios gama é útil divi dir o espectro dado na figura 12 em duas partes características. O pico fino, aparecendo de 7,0 a 9,0 volts, é conhecido como pico de absorção total ou pico fotoelétrico. A curva contínua que ocor re a voltagens mais baixas é resultante de interações Compton no

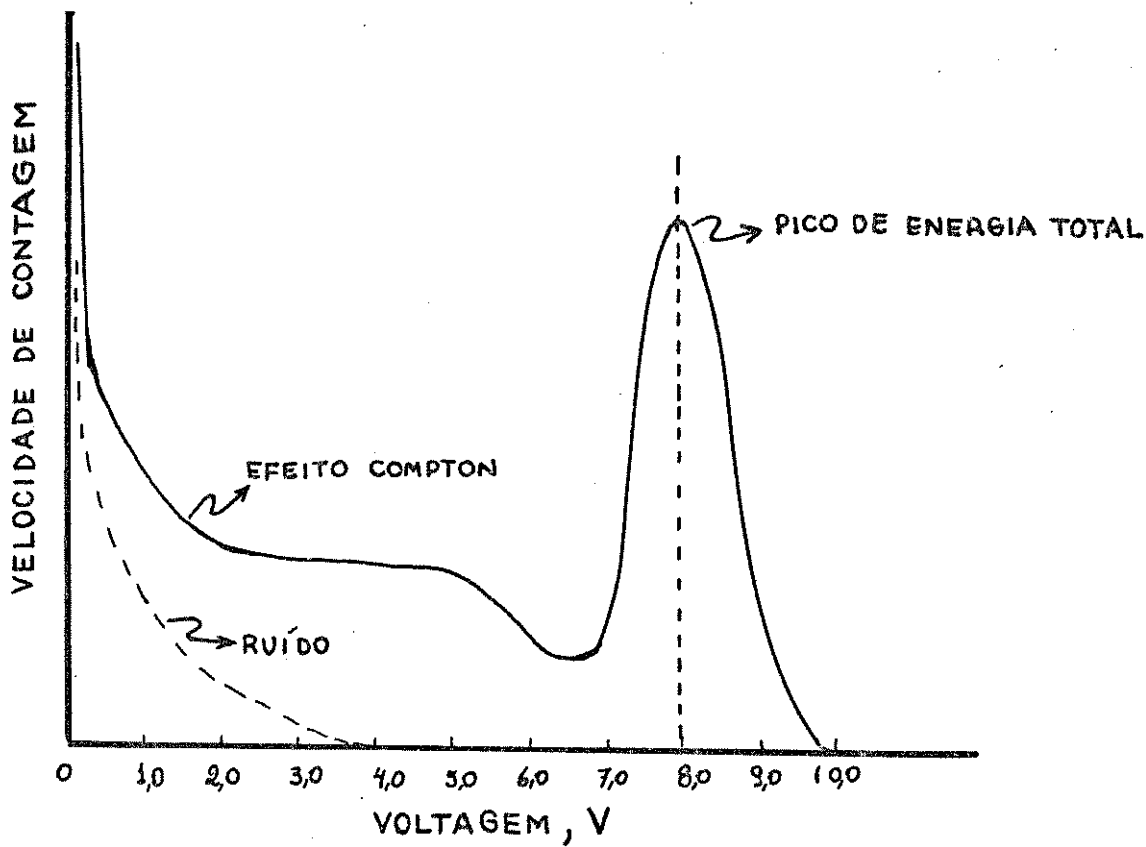


Figura 12 - Espectro de um emissor de raios gama de uma única energia (70).

cristal de cintilação.

O pico de energia total ocorre quando um raio incidente é totalmente absorvido, em uma interação com um elétron do orbital atômico do cristal de cintilação, expulsando-o para fora de sua órbita. A interação que ocorre neste efeito é mostrada na figura 13. O fotoelétron expulso viaja através do cristal de cintilação e causa ionização e excitação, produzindo fótons visíveis. Quanto maior a energia do raio, maior é a quantidade de ionização secundária resultante de colisões do fotoelétron, no movimento dele através do cristal, produzindo um maior número de fótons. Quanto maior o número de fótons de luz formados, maior será o pulso de voltagem produzido na saída do fotomultiplicador.

Uma outra forma de interação dos raios gama é o conhecido "efeito Compton", pelo qual o raio gama pode desviar o elétron de sua órbita, dando-lhe somente parte de sua energia. O fóton de energia reduzida e o elétron deslocado, agora com energia mais baixa, pode seguir em frente e interagir com outros átomos. A energia total do raio gama inicial pode ser absorvida, contribuindo com o fotopico, ou pode sair para fora do cristal de cintilação e ser perdido (pode-se observar estas interações na figura 14).

Em geral, o "efeito Compton" é uma interferência indesejável que deve ser corrigida em medidas de misturas de isótopos emissores de radiação gama.

3. OBTENÇÃO DA SOLUÇÃO PADRÃO DE CROMO-51

O ^{51}Cr utilizado nas experiências foi adquirido do Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (I.P.E.N.), na forma química de $^{51}\text{CrCl}_3$ em HCl 0,5M. Foi transformado em perclorato de cromo, uma vez que a forma cloreto dá origem a complexos que podem interferir nas análises.

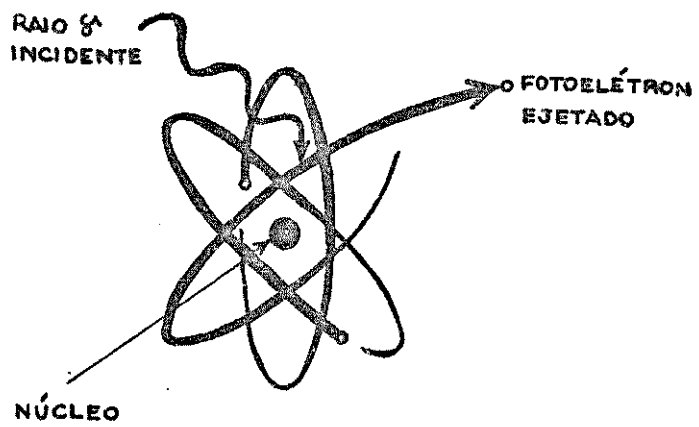


Fig. 13 - Interação entre um raio- γ e um elétron do orbital atômico no efeito fotoelétrico (70).

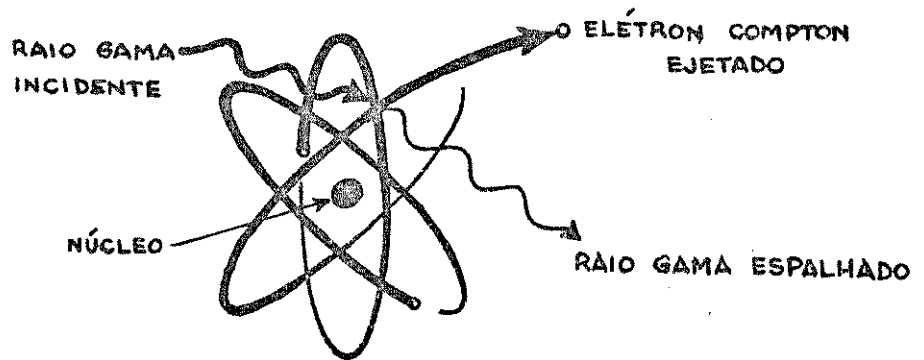


Figura 14 - Interação entre um raio- γ e um elétron de orbital atômico no efeito Compton (70).

3.1. PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CROMO-51

O cloreto de cromo marcado foi transformado para perclo₄rato de cromo-51, usando-se uma pequena quantidade da solução padrão em um cadinho de Teflon e aquecendo-a moderadamente, a fim de evaporar o ácido clorídrico. Em seguida, adicionou-se 0,1 ml de HClO₄ concentrado e submeteu-se esta mistura à evaporação (por várias vezes a operação foi repetida). Finalmente, o cadinho com ⁵¹Cr(ClO₄)₃ resultante foi transferido para um frasco de estocagem por meio de lavagem com alguns ml de HClO₄ 0,05M. Aliquotas desta solução foram usadas em nossas experiências.

5209/BC 4. SOLUÇÕES USADAS

- Solução de K₂CrO₄ 0,2M com adição de Cr(NO₃)₃·9H₂O 10⁻²M (padronizado por absorção atômica), em um volume total de 100 ml, dando uma concentração de 10⁻⁴M para Cr(III). Adicionou-se uma alíquota de ⁵¹Cr à solução, com atividade suficiente para obter 10⁴ cpm por 1 ml de solução. o pH da solução foi medido como sendo 8,6. Esta solução foi colocada em um frasco de reação de camisa dupla, do tipo mostrado na figura 15, o qual foi conectado

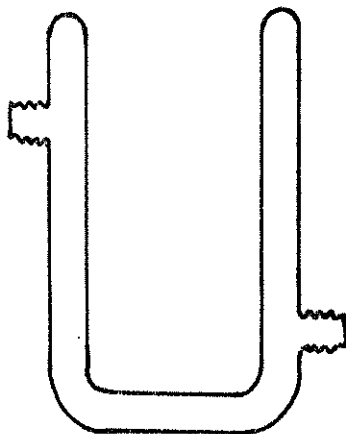


Figura 15 - Frasco de reação.

ao sistema de banho termostático, com circulação de água para manter a temperatura constante.

- Solução de K_2CrO_4 0,1M em pH 10 por adição de gotas de NaOH 1M. Esta solução foi estocada para a análise usando-se sistema rotatório.

- Solução de precipitação: preparou-se uma solução saturada de nitrato de chumbo a 20°C, para precipitar Cr(VI) na forma de cromato de chumbo.

- Solução de lavagem: usou-se em algumas experiências água destilada e em outras, solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,06M com pH 0,5 por adição de HNO_3 .

5. ESCOLHA DOS PARÂMETROS DE CONTAGEM

Medimos os raios gama de 0,320 MeV para o ^{51}Cr usando um analisador gama monocanal, acoplado a um detector de cintilação sólido de NaI(Tl), 5x5 cm, tipo poço, envolvido por uma blindagem de chumbo para diminuir o ruído de fundo causado pelas radiações ambientes durante as contagens.

Para a escolha dos parâmetros de contagem do ^{51}Cr , foi obtido um espectro de energia deste radionuclídeo (figura 16). Baseando-se neste espectro, escolheu-se os parâmetros de contagem, isto é, a "janela de voltagem" de 4,0-6,0 volts. Esta "janela" foi obtida variando-se a voltagem gradativamente, a cada 0,5V. Quando o pico de energia total começou a ser detectado, fez-se a corrida mais minuciosa, variando-se a voltagem a cada 0,1 ou 0,2V. Usou-se um ganho grosso e um ganho fino de 16 e 3,0 respectivamente.

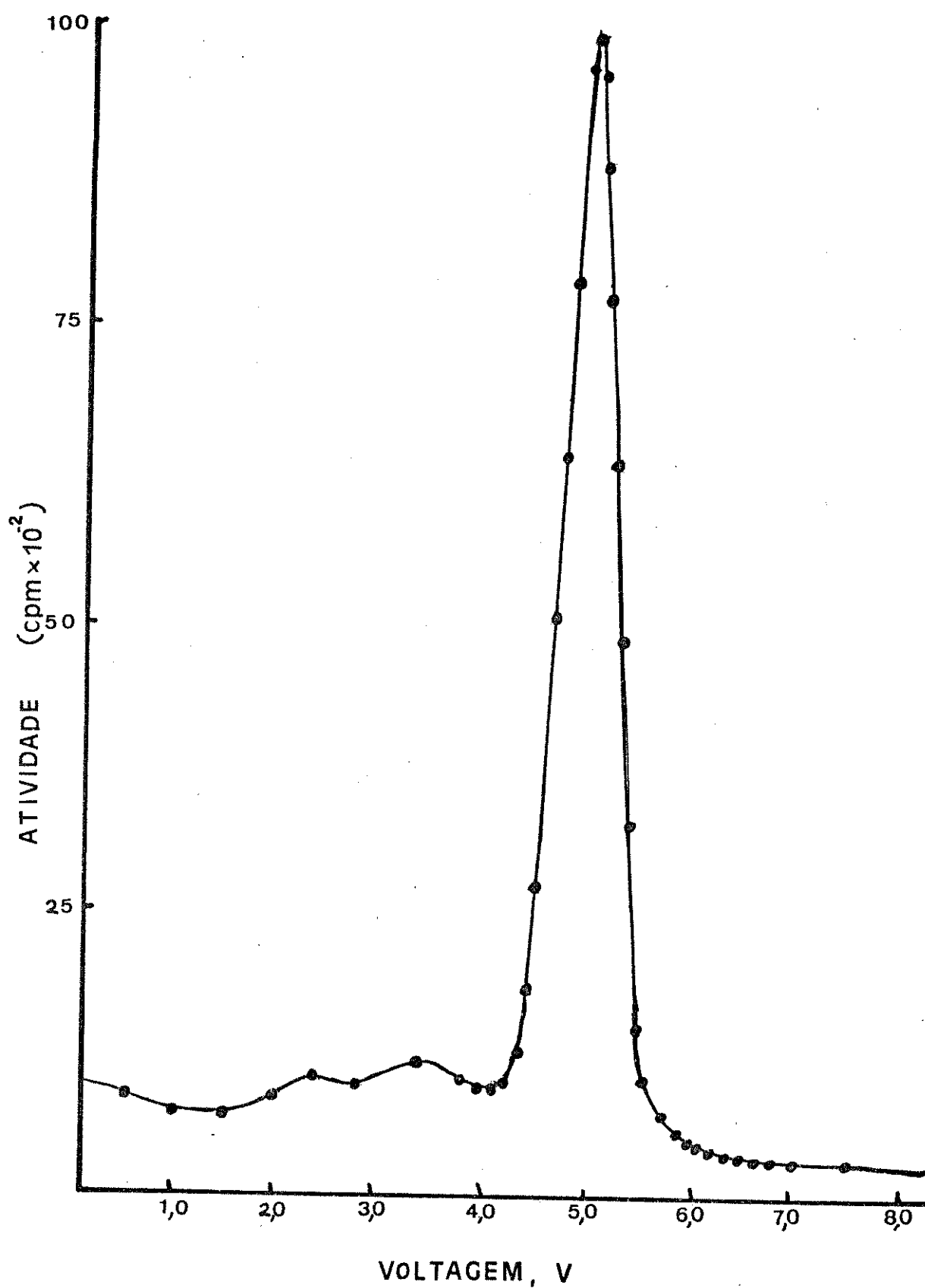


Figura 16 - Espectro de altura de pulsos do ^{51}Cr , obtido com um detector de NaI(Tl).

6. ANÁLISE GLOBAL DA ESPÉCIE MARCADA

Após o procedimento de preparação da solução padrão de ^{51}Cr na forma de perclorato, fez-se análise por cromatografia de troca iônica (43), com o propósito de verificar a identidade e a quantidade de possíveis impurezas marcadas na solução.

Foram recolhidas frações de 2,0 ml em cada tubo de contagem da atividade. A figura 17 mostra um cromatograma típico obtido na análise.

Usou-se resina Bio Rad AG 50W-X8 pré-tratada, seguindo o procedimento de Collins e Ackerhalt (41), modificado por Andrade (69). Para eluição das espécies de cromo, seguiu-se o programa de eluição mostrado na tabela 1.

Na resina fica retida a fração de polímero de Cr(III); a qual é recolhida em um tubo de contagem para determinação de sua atividade.

Todos os tubos são agitados para total homogeneização, antes da contagem.

Tabela 1 - Programa de eluição das espécies de ^{51}Cr

VOLUME (ml)	ELUENTE	ESPÉCIE ELUÍDA
14,0	HClO_4 0,05M	Cr(VI)
18,0	HClO_4 4M	Cr(III)-monômero
18,0	HClO_4 5M	Cr(III)-dímero

Para as análises, usou-se uma coluna de vidro com válvula de Teflon (71), mostrada na figura 18. A coluna foi empacotada com 1,0 ml de resina Bio Rad AG 50W-X8 forma H^+ .

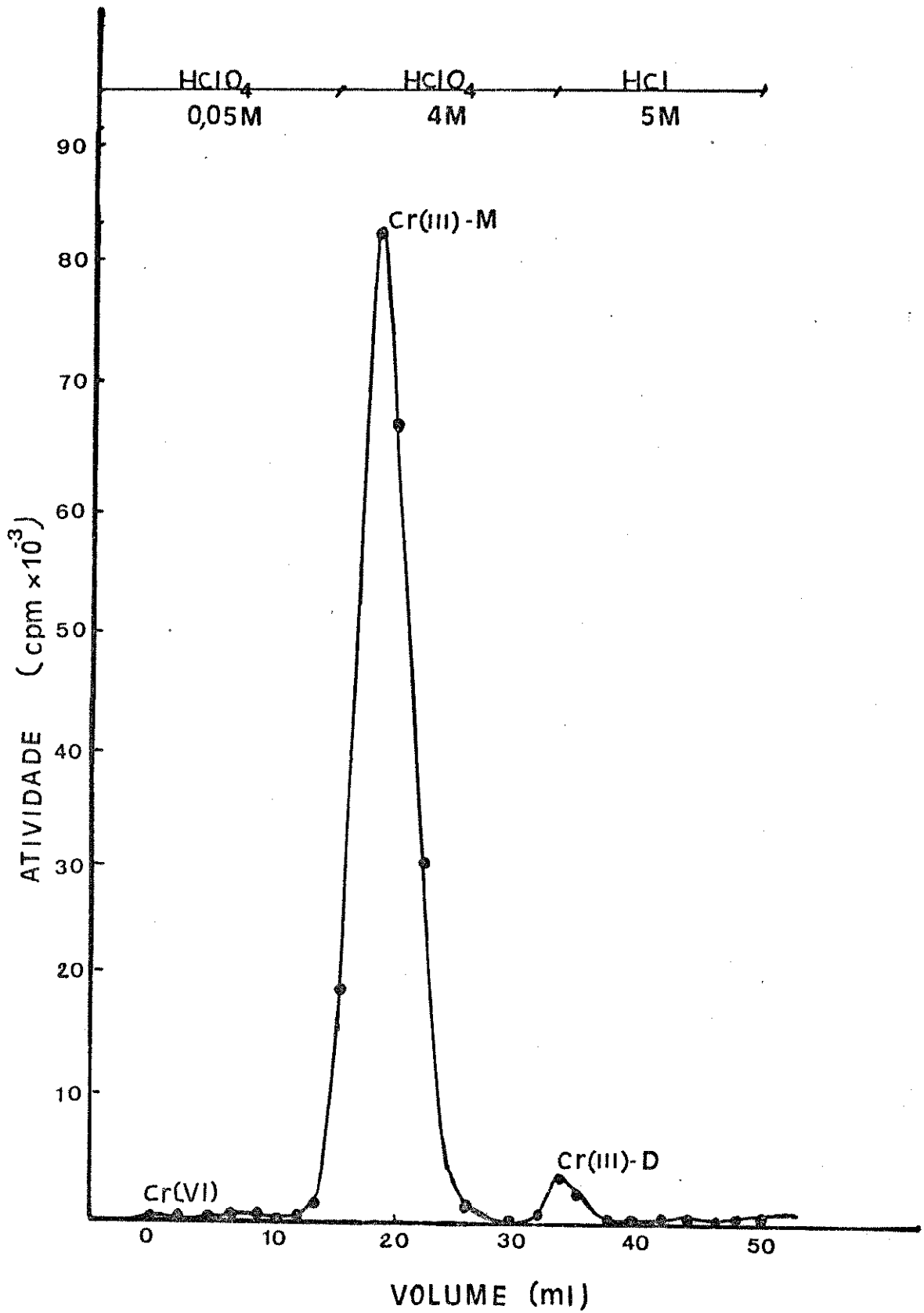


Figura 17 - Cromatograma obtido na análise de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$

Antes da injeção da amostra, tratou-se a resina na coluna com 0,5 ml de $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ 0,2M e eluiu-se o Cr(VI), na forma de $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, com 10,0 ml de HClO_4 0,05M, para assegurar um maior grau de reprodutibilidade dos resultados e para garantir a ausência de agentes redutores.

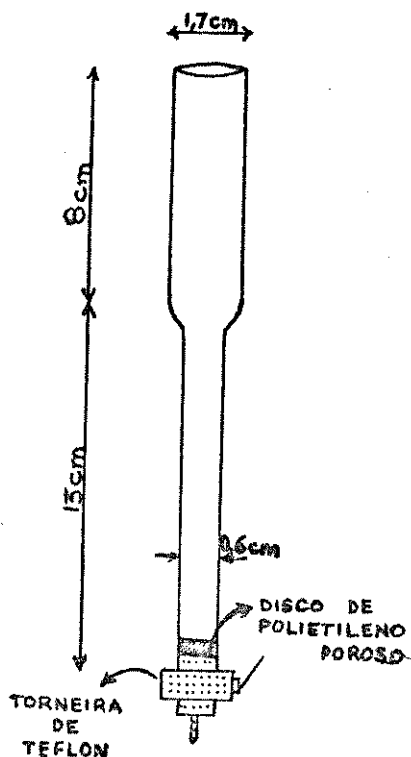


Figura 18 - Coluna cromatográfica de vidro utilizada na separação de espécies marcadas com ^{51}Cr .

A tabela 2 mostra o tratamento dos dados obtidos em nossas experiências, assim como os rendimentos das espécies de Cr(VI) e Cr(III) pelo método de precipitação de PbCrO_4 .

As contagens de cada fração foram feitas durante 4 minutos, descontando-se o ruído de fundo (background) determinados nos intervalos de tempo entre as contagens das frações correspondentes às várias amostras.

Tabela 2 - Resultados de uma experiência típica para se obter o rendimento das espécies de ^{51}Cr .

Tubo	ctg	Δt (min)	cpm	$\overline{\text{Bg}}$	cpm corrig	Rendimento %	
						sobrena- dante	preci- pitado
Bg	262	4	63	61	-		
Ref	11.987	4	2997		2936		
1a	5.219	4	1307		1244	47,52	
1	5.740	4	1435		1374		52,48
2a	2.780	4	695		634	23,30	
2	8.593	4	2148		2087		76,70
Bg	246	4	62		-		
3a	625	4	156		95	3,42	
3	10.978	4	2745		2684		96,58
4a	544	4	136		75	3,35	
4	8.885	4	2221		2160		96,64
Bg	236	4	58		-		
5a	506	4	127		66	2,71	
5	9.729	4	2432		2371		97,29
6a	666	4	126		65	2,81	
6	9.281	4	2320		2252		97,19
Bg	236	4	59		-		

onde tem-se:

ctg = contagens

Δt = intervalo de tempo de contagem

cpm = contagem por min.

$\overline{\text{Bg}}$ = contagem média do ruído de fundo

$\text{cpm}_{\text{corrig}}$ = $(\text{cpm} - \overline{\text{Bg}})$, diferença entre a contagem por minuto da amostra e a contagem média do ruído de fundo do aparelho.

O rendimento (%) de cada espécie obtida através de uma análise foi calculado através da expressão

$$R_x (\%) = \left(\frac{\text{cpm}_{\text{corrig}}}{\Sigma \text{cpm}} \right) \times 100$$

onde:

R_x = rendimento da espécie x

$\text{cpm}_{\text{corrig}}$ = contagens por minuto corrigida da espécie considerada

Σcpm = somatório das atividades de todas as espécies ou a contagem correspondente a uma referência.

CAPÍTULO VII

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. INTRODUÇÃO

Considerou-se a existência de traços de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ na seguinte solução aquosa: 10^{-4}M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e $0,2\text{M}$ de K_2CrO_4 , mantida a temperatura constante (36°C), por um período de tempo, antes da etapa de precipitação de cromato de chumbo por adição de nitrato de chumbo. Foram também avaliados experimentos nos quais uma solução conhecida, com material em suspensão, submetida a centrifugação para separar o precipitado da solução verdadeira, bem como, experimentos que exploraram a distribuição de ^{51}Cr antes e após adição de nitrato de chumbo.

A influência do pH na estocagem da solução e no momento da precipitação foi também estudado.

2. ANÁLISE USANDO BANHO TERMOSTÁTICO E SISTEMA ROTATÓRIO

2.1. SEDIMENTAÇÃO SEM AGENTE PRECIPITANTE

Como uma primeira etapa deste trabalho, colocou-se no frasco de reação, mostrado na figura 15, $1,0\text{ ml}$ de $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ 10^{-2}M e uma alíquota de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, com atividade de 300.000 cpm , adicionou-se 100 ml de K_2CrO_4 $0,2\text{M}$, obtendo-se uma solução de $\text{Cr}(\text{III})$ 10^{-4}M com pH $8,6$ medido no pH metro. Manteve-se a solução no banho de água termostaticado, a temperatura de 36°C e sob agitação constante, usando-se um agitador magnético. A solução foi mantida no banho por várias horas e foi feita análise como se segue:

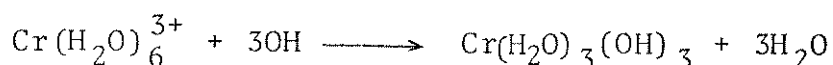
Retirou-se $2,0\text{ ml}$ da solução/suspensão estoque, preparada como foi citada, colocou-se em um tubo de contagem e sedimen-

tou-se o sólido por centrifugação obtendo-se a separação do precipitado formado, da solução sobrenadante, o qual foi colocado em outro tubo para contagem.

O sólido foi dissolvido com gotas de HNO_3 concentrado e H_2O_2 30%. Os volumes dos 2 tubos foram igualados com água e misturados para a homogeneização da solução e levados ao contador, obtendo-se assim os rendimentos das espécies, os quais são mostrados na figura 19.

Observou-se que quase toda a atividade de ^{51}Cr (>95%) está presente no sólido, depois de 15 minutos de agitação.

Pode-se indicar que precipitação do hidróxido de cromo a partir da reação:



Comparando-se estes resultados com os obtidos por Ackers (51) a pH 8,4, observou-se que a incorporação de ^{51}Cr no precipitado é essencialmente quantitativa; em solução, permanece uma quantidade menor que 5% na forma dissolvida ou de partículas ultrafinas (colóides). Assim, somente uma pequena fração da atividade pode estar presente na forma coloidal ou na forma de outras espécies em solução.

Pode-se, neste ponto, supor que o ^{51}Cr total apresentasse nas formas; de $^{51}\text{Cr}(\text{OH})_3$ molecular, em forma coloidal quando em suspensão e em partículas grandes de $^{51}\text{Cr}(\text{OH})_3$ que se sedimentam sob centrifugação.

2.2. PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO ESTOCADA A pH 8,6, COM $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$

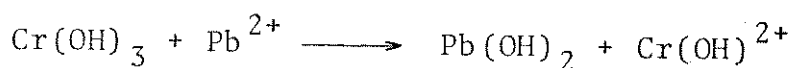
Numa segunda etapa, considerou-se a mesma solução usada

anteriormente. Após tempos determinados de estocagem, tomou-se 1,0 ml da solução em um tubo de contagem e adicionou-se 2,0 ml de solução saturada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ para precipitar o PbCrO_4 . Após centrifugação, o sobrenadante foi coletado em outro tubo para contagem posterior. O precipitado foi lavado duas vezes com água que foram também combinados para contagem.

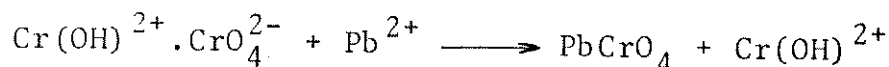
Uma alíquota da solução inicial, sem $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, foi usada como referência e o rendimento foi calculado em função da mesma. A figura 20 mostra os resultados.

Pode-se observar com surpresa, que quando a solução de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ é adicionada à solução de K_2CrO_4 com possível suspensão de $^{51}\text{Cr}(\text{OH})_3$, o resultado é a formação do precipitado de PbCrO_4 e a incorporação de uma quantidade menor de ^{51}Cr no precipitado do que se deposita na ausência de PbCrO_4 .

Este resultado é totalmente diferente dos obtidos por Ackerhalt; pode-se dizer que a presença de chumbo dissolve uma porção do precipitado, uma vez que, o agente precipitante está na faixa de pH ácido (~4,5), que provavelmente dissolve uma fração de $^{51}\text{Cr}(\text{OH})_3$, liberando atividade para solução. Como alternativa, pode-se supor a formação de hidróxido de chumbo como se segue:



e/ou ainda pode-se esperar a formação de PbCrO_4 a partir da reação com o "cromato de cromo" como na seguinte equação:



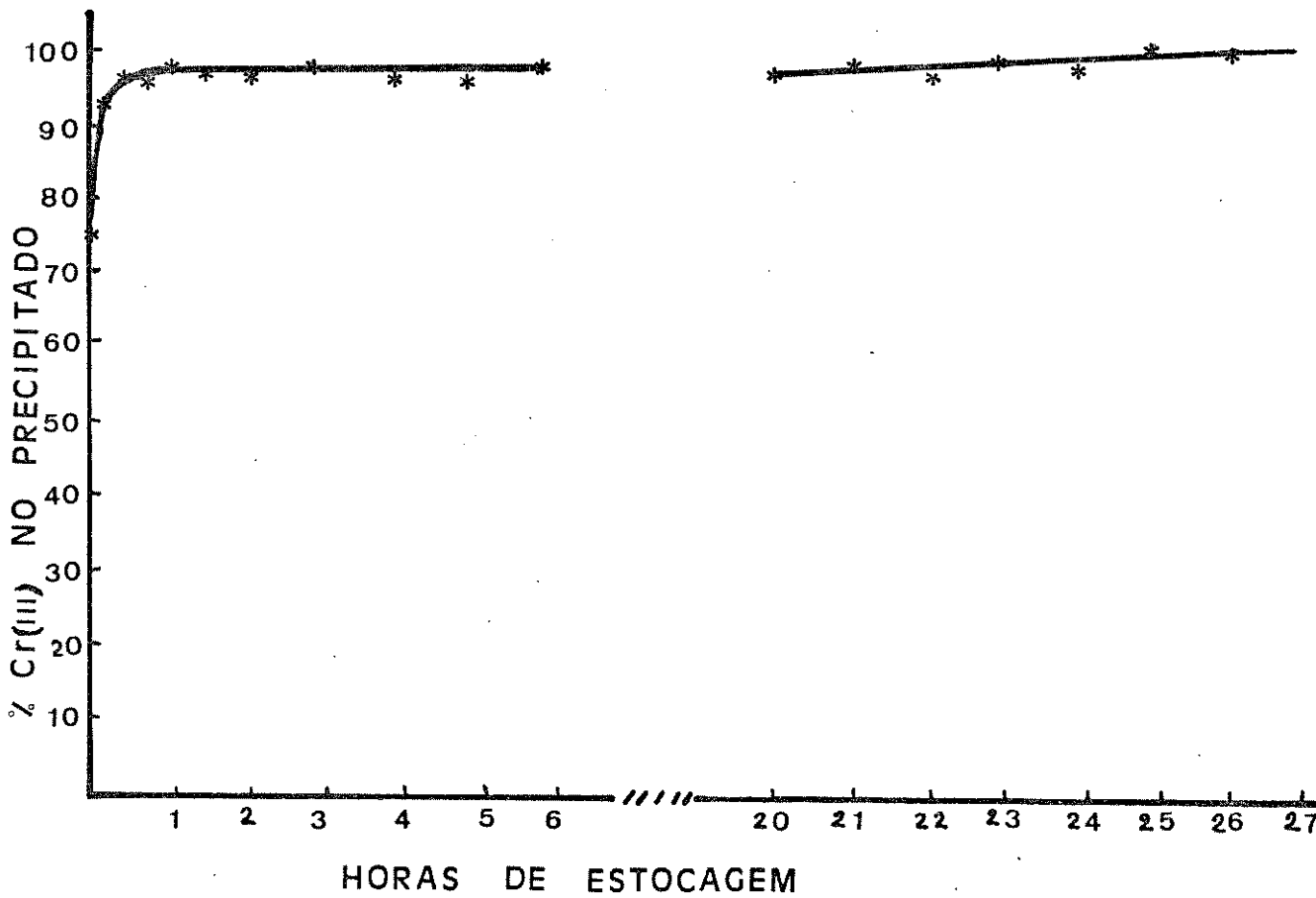


Fig. 19 - Retenção de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado separado por centrifugação da solução de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ e K_2CrO_4 em pH 8,6.

2.3. PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO ESTOCADA A pH 10, COM $Pb(NO_3)_2$

Na terceira etapa, estocou-se a solução com a mesma composição de Cr(III) e Cr(VI) citada antes, sendo neste caso a pH 10, obtido por adição de NaOH 1M. Depois de períodos de tempo fi-xos, tomou-se 1,0 ml para cada análise e adicionou-se 2,0 ml de solução saturada de $Pb(NO_3)_2$ para efetuar a precipitação. O sobrenadante foi coletado em um tubo de contagem com a solução de lavagem de $Pb(NO_3)_2$ 0,06M a pH 0,5. O rendimento foi calculado em função de uma referência que foi coletada para cada análise. Os resultados são mostrados na figura 21.

2.4. PRECIPITAÇÃO EM SOLUÇÃO ESTOCADA A pH 1, COM $Pb(NO_3)_2$

Da mesma solução estoque, tomou-se 1,0 ml e adicionou-se no mesmo, 1,0 ml de HNO_3 1M, obtendo-se pH na faixa de 1. Em seguida adicionou-se 1,0 ml de solução saturada de $Pb(NO_3)_2$. Por centrifugação, sedimentou-se o precipitado, o sobrenadante foi coletado em outro tubo de contagem e o precipitado lavado com 3,0 ml de solução de $Pb(NO_3)_2$ 0,06M a pH 0,5. O rendimento foi calculado como já descrito (item VII.2.3) e estes resultados são indicados na figura 21.

Observou-se que, em estocagem a pH 10, uma espécie química marcada com ^{51}Cr é coprecipitada sob adição de Pb^{2+} . Em condições não acidificadas, precipita cerca de 30% do ^{51}Cr nas primeiras horas e 45% dentro de 24 horas, e em condições ácidas, cerca de 15% nas primeiras horas e 22% depois de 24 horas.

Estas diferenças indicam que temos duas categorias de espécies de ^{51}Cr no precipitado; uma espécie liberada por acidificação e outra não. Talvez, a acidificação dissolva o precipitado

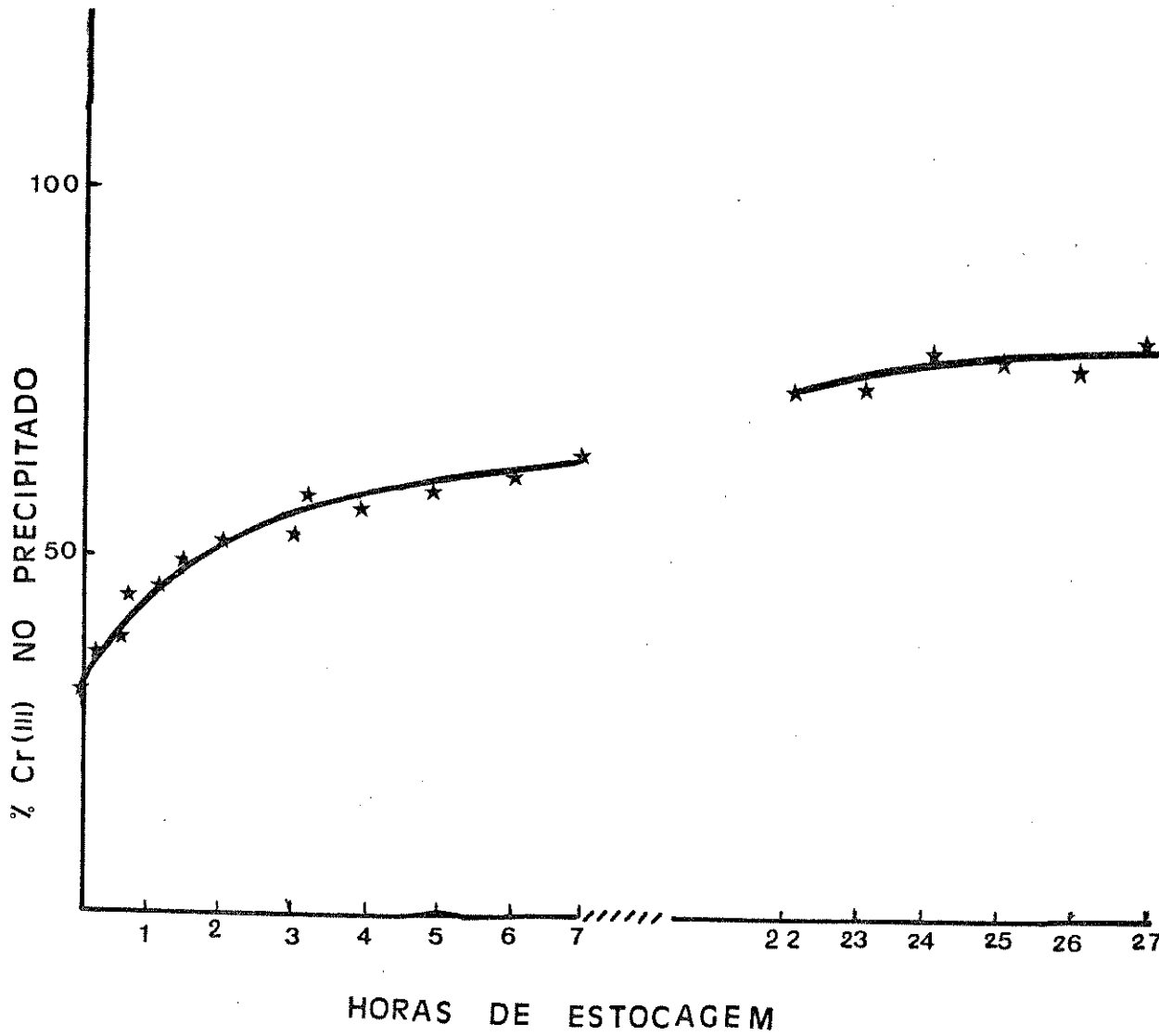


Fig. 20 - Retenção de $^{51}\text{Cr(III)}$ no precipitado obtido por precipitação com Pb^{2+} , da solução estocada a pH 8,6.

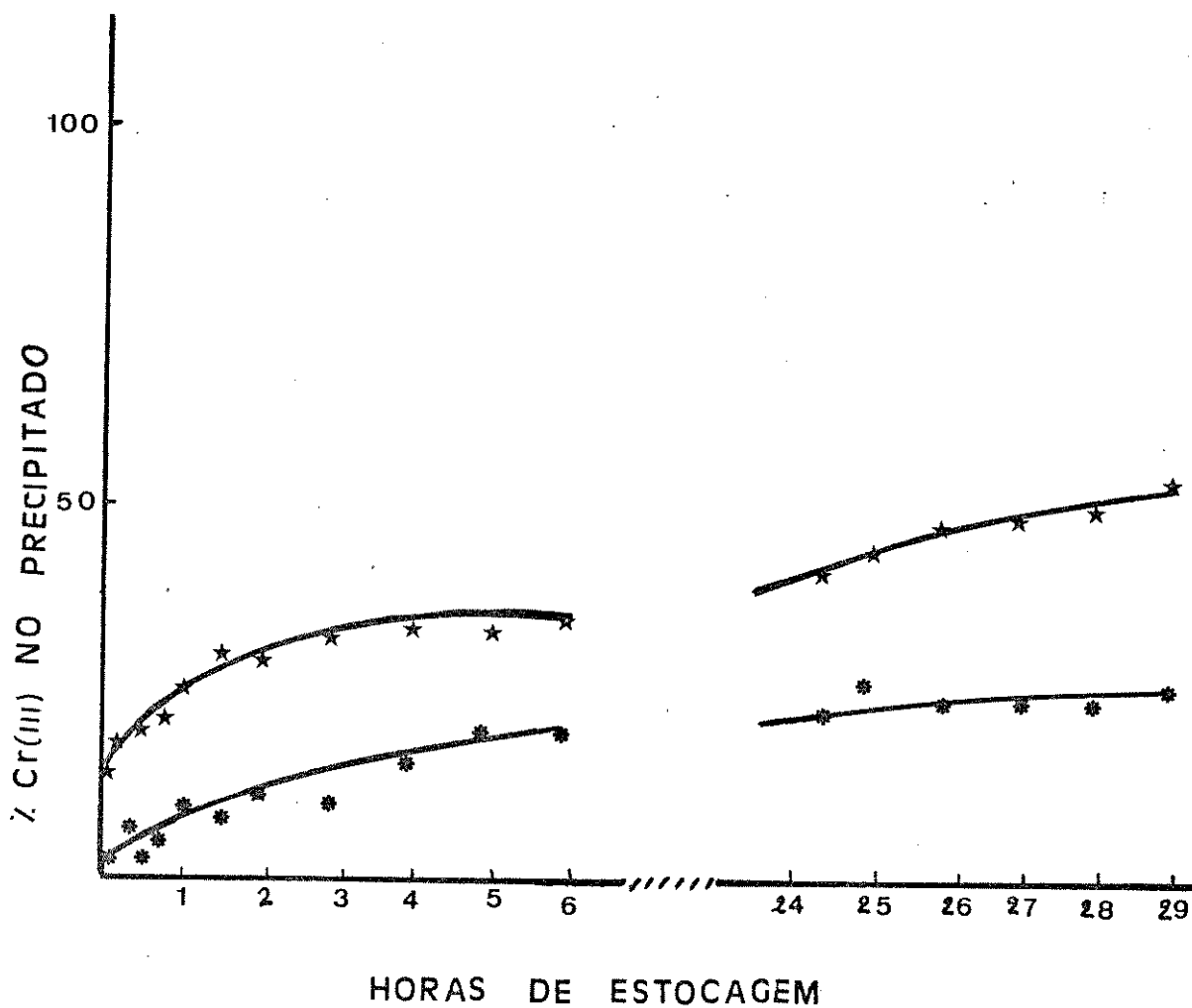


Fig. 21 - Retenção de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ por precipitação depois de estocagem em pH 10, e pH 1.

★ - Precipitação sem ácido

* - Precipitação com ácido adicionado.

de $^{51}\text{Cr}(\text{OH})_3$ e impedindo assim a sua incorporação no precipitado de PbCrO_4 . Foi observado por vários autores (5) que um pouco (~1%) de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ é coprecipitado numa solução acidificada acima de pH 1.

Parece que em algumas horas acontece a formação de diferentes espécies de ^{51}Cr , das quais algumas são precipitadas com PbCrO_4 ainda na presença de ácido.

Assim, temos diversas categorias para a distribuição de ^{51}Cr , havendo talvez diferentes espécies químicas contendo ^{51}Cr podendo até em solução ocorrer um complexo $\text{Pb}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$.

A figura 22 engloba os resultados da retenção da espécie marcada precipitada, em cada procedimento acima citado. O esquema dos procedimentos usados nos experimentos é mostrado na figura 23.

Os experimentos citados por Ackerhalt (51), usando pH 8,4 indicaram que, em um longo tempo de contato (cerca de 50 horas) da solução estoque sob agitação constante, há incorporação total de ^{51}Cr , cerca de 99,8%. Pelos resultados de nossos experimentos, é possível que cheguemos a isso.

Pode-se agora questionar como o fato de se adicionar solução saturada de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ provoca um decréscimo na incorporação de ^{51}Cr , no precipitado em relação ao tempo. Nas primeiras horas, podemos supor que o Pb^{2+} ou $\text{Pb}(\text{OH})^+$ reage:

- com o precipitado de $^{51}\text{Cr}(\text{OH})_3$ formando talvez uma espécie dimérica $\text{Pb}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ e/ou com um precipitado de $\text{Cr}(\text{III})/\text{Cr}(\text{VI})$ precipitando PbCrO_4 e liberando o $\text{Cr}(\text{III})$.

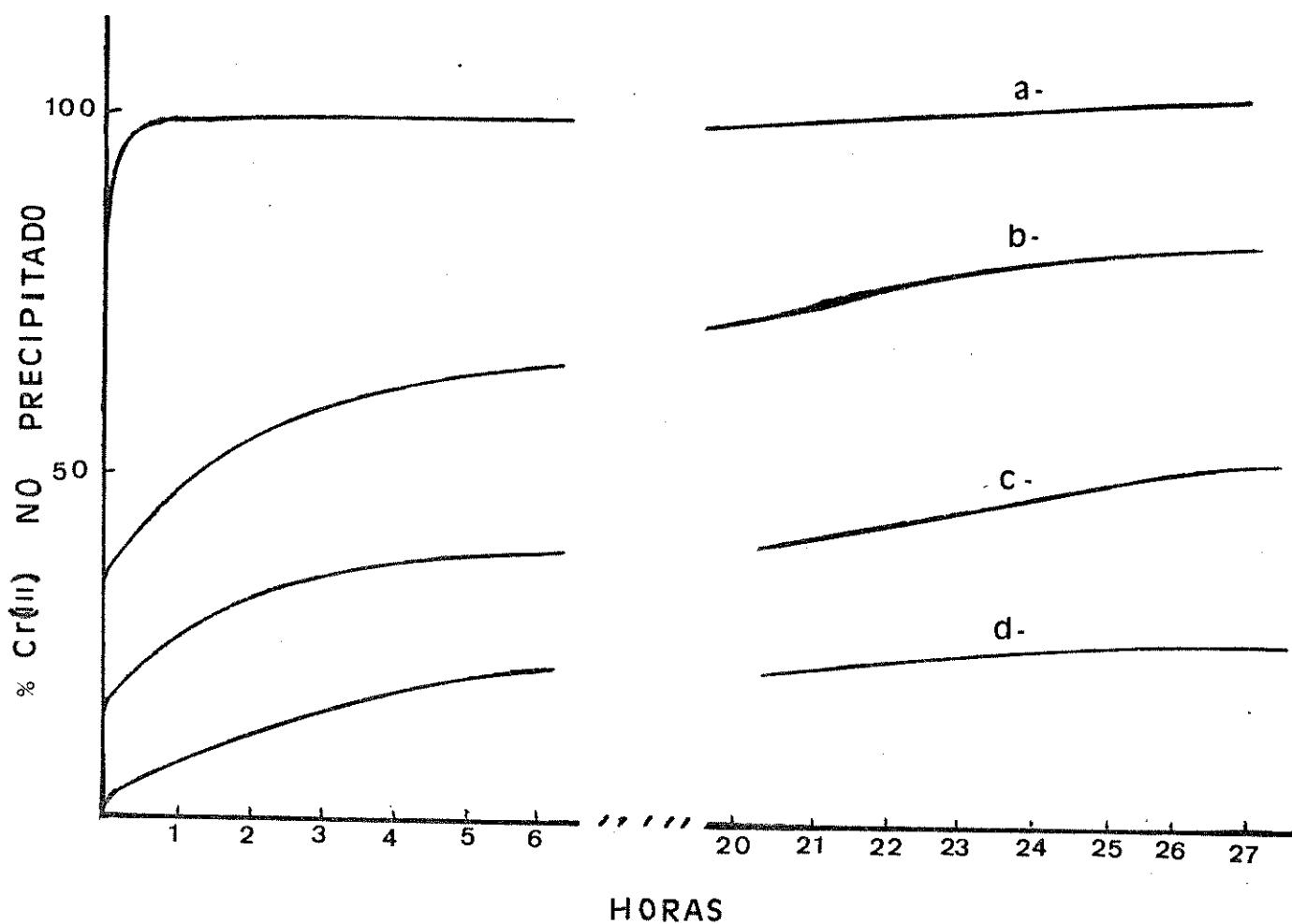


Fig. 22 - Cinética de reação dos procedimentos usados.

- a) centrifugação sem adição de agente precipitante
- b) Precipitação por Pb^{2+} a pH 8,6 - lavagem com água
- c) Precipitação por Pb^{2+} a pH 10 - lavagem com Pb^{2+}/H^+
- d) Precipitação por Pb^{2+} a pH 2 - lavagem com Pb^{2+}/H^+

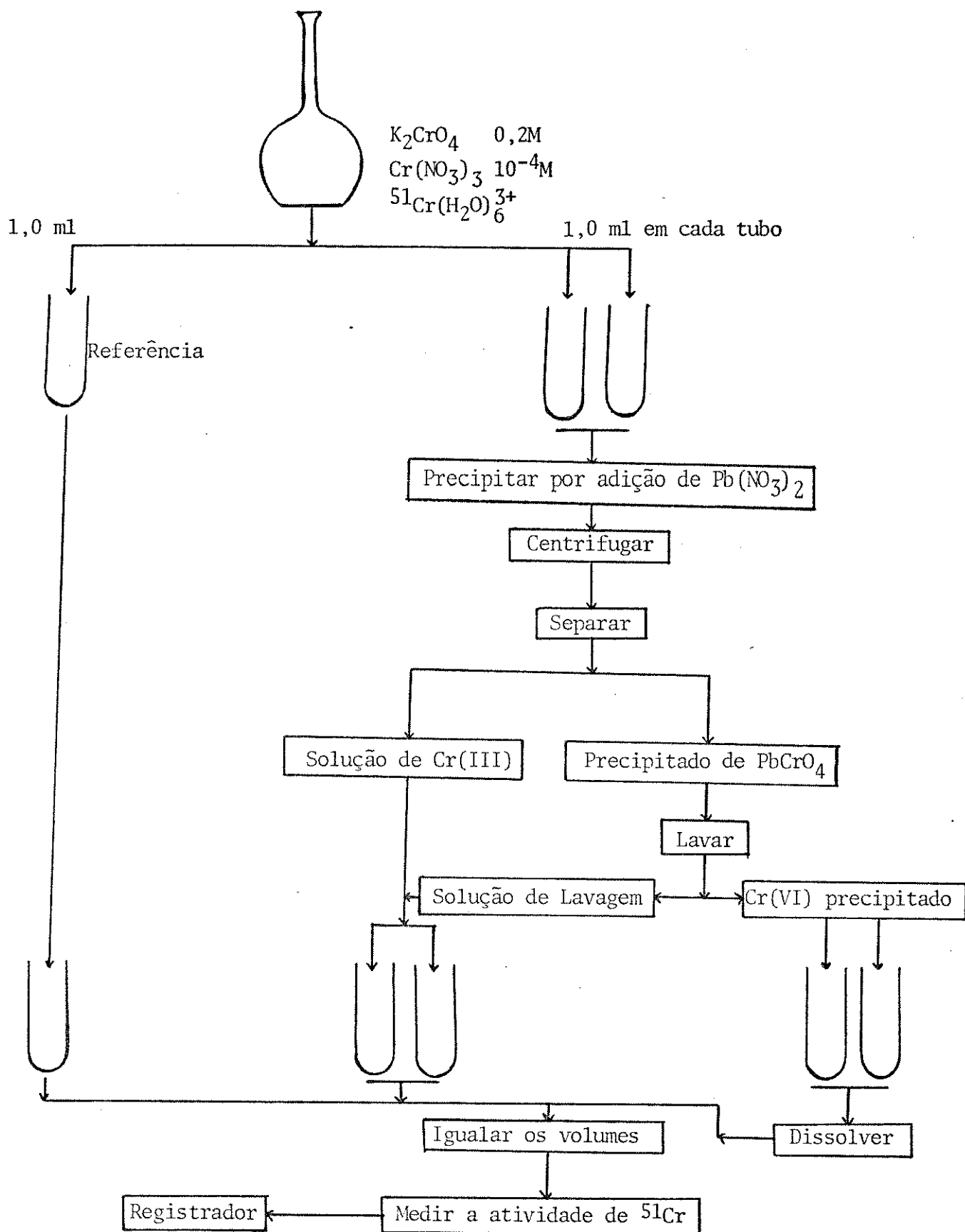


Fig. 23 - Esquema do método de precipitação com $Pb(NO_3)_2$

2.5. PRECIPITAÇÃO EM VALORES DE pH DIFERENTES DE ESTOCAGEM, COM Pb(NO₃)₂

Como um segundo método, uma série de experimentos foram feitos com o objetivo de englobar os primeiros resultados, e sua dependência com o pH. O procedimento de análise segue o esquema mostrado na figura 24.

Preparou-se uma solução a partir de K₂CrO₄ cristalino seco, numa concentração de 0,1M, pesando-se 9,71g para 500 ml. O pH 9 desta solução foi medido usando-se um pH metro. Através da adição de gotas de NaOH 1M, o pH foi elevado a pH 10.

A uma série de tubos de contagem, com capacidade de 8,0 ml, adicionou-se, em cada um deles 4,0 ml da solução estoque. Em seguida, adicionou-se volumes diferentes (x ml) de HNO₃ 2M e 25 µl de ⁵¹Cr(H₂O)₆³⁺, com atividade de 10⁴ cpm. Os tubos foram agitados cuidadosamente, para melhor contato, durante 24 horas, usando-se um sistema rotatório. Depois deste período de estocagem, adicionou-se HNO₃ 2M (1-x) ml, ou seja, no primeiro tubo, 1,0 ml de HNO₃ 2M e no último 0,0 ml, obtendo-se no final da estocagem, quantidades iguais de todos os reagentes.

Os tubos foram agitados manualmente por 30 segundos, va lendo ressaltar aqui que as adições foram feitas em pares para melhor manuseio. Depois deste período de tempo, em cada tubo foi adicionado solução saturada de Pb(NO₃)₂ para precipitar todo o cromato.

Após uma nova agitação manual, os tubos foram colocados numa centrífuga a 2.500 rpm, durante 5 minutos. Retirou-se 4,0 ml ou seja, metade da solução adicionada, colocando-se este em um tubo para contagem. O restante do líquido foi retirado com uma pipeta de tipo Pasteur e colocado em outro tubo, deixando o precipitado, que foi lavado duas vezes com 1,0 ml de solução de Pb(NO₃)₂

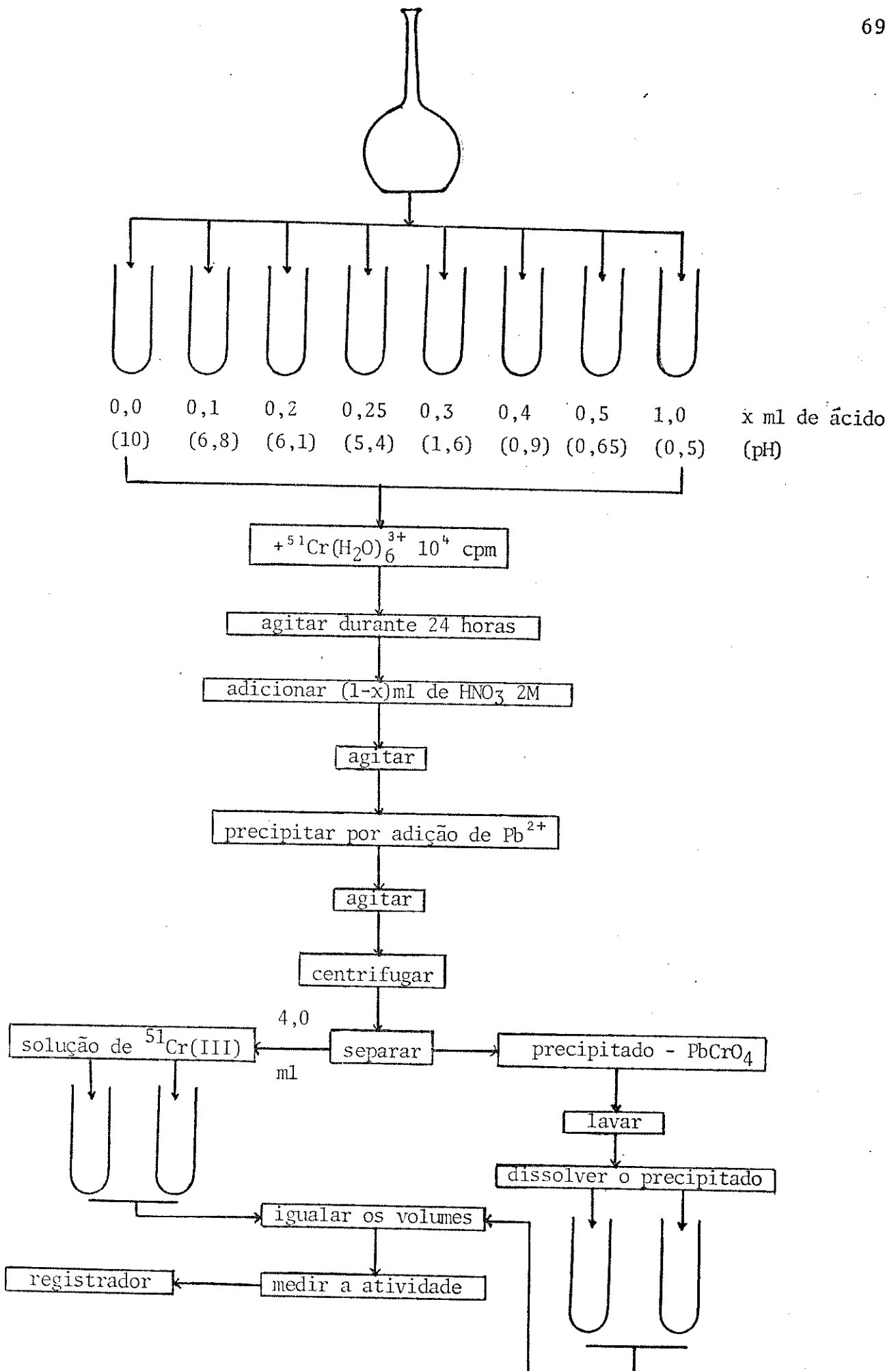
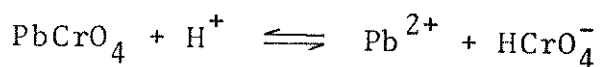


Fig. 24 - Esquema do método usado para análise.

0,06M a pH 0,5. Dissolveu-se o precipitado com gotas de HNO_3 concentrado e peróxido de hidrogênio 30%, provocando assim a formação de um novo precipitado branco, provavelmente o nitrato de chumbo, com liberação de gás, possivelmente O_2 a partir das reações:



o precipitado formado é dissolvido por adição de água; a solução resultante tem uma coloração azul intensa, indicando a redução do Cr(VI) para Cr(III) na forma $\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$. Os volumes foram iguados com água e depois da contagem o rendimento foi calculado.

Como teste, fez-se primeiro uma estocagem antes da etapa de precipitação, por 1 hora, e observou-se que, em todos os tubos, praticamente toda a atividade fica em solução. Resolveu-se então fazer uma análise por um período de tempo mais longo, ou seja, 24 horas. O resultado é mostrado na figura 25 onde pode-se verificar um pico quando tem-se estocagem com 0,1 ml de ácido, isto é, em pH 6,8.

Nota-se que todos os tubos, no momento da precipitação, tem-se o mesmo pH, mas ocorre uma variação na incorporação de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado, quando temos estocagem em valores diferentes de pH.

Os resultados deste gráfico (Fig. 25) indicam que, em pH baixo e também em pH 10, algum fator impede a incorporação do

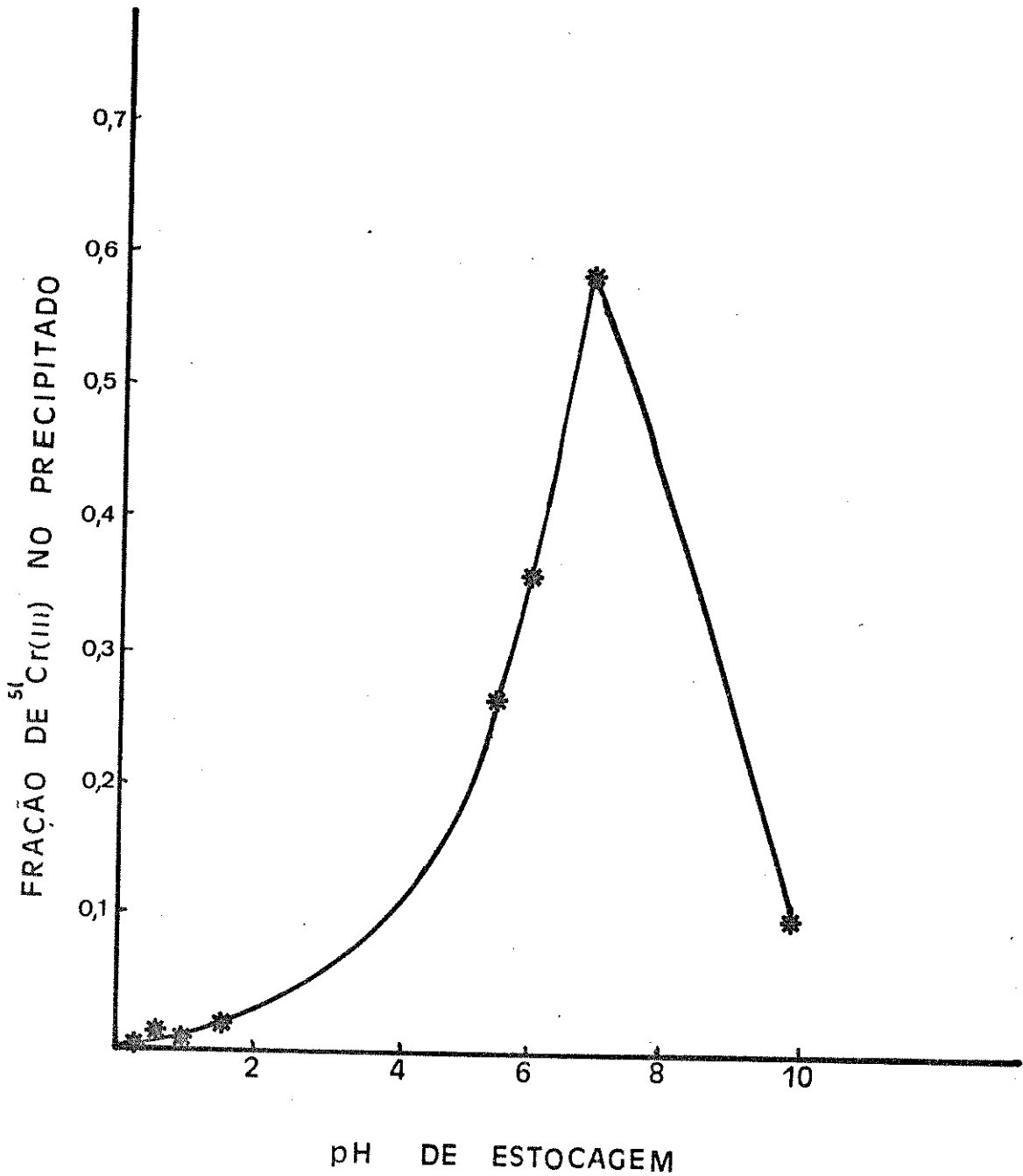


Fig. 25 - Fração de $^{51}\text{Cr(III)}$ no precipitado de PbCrO_4 após estocagem por 24 horas em diferentes valores de pH.

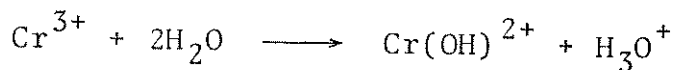
$^{51}\text{Cr(III)}$ no precipitado, o que não ocorre nos valores intermediários de pH, nos quais há enorme aumento da incorporação, favorecendo assim a incorporação das espécies dopantes, nestas condições.

No ponto máximo onde ocorre o pico, em pH de estocagem 6,8, resolveu-se observar o comportamento das espécies, variando-se o tempo de estocagem. A figura 26 mostra os resultados.

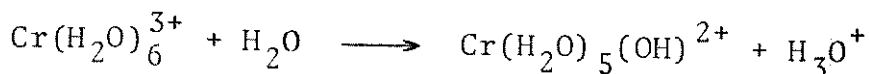
A incorporação de $^{51}\text{Cr(III)}$ no precipitado aumenta rapidamente, até chegar a um pouco acima de 50% (ver Fig. 26) em 24 horas e permanece praticamente constante nos dias seguintes. Isto aparentemente indica um processo rápido da formação de uma espécie, chegando a um estado estacionário ou, como alternativa, têm-se dois processos: um rápido, completando em aproximadamente 24 horas e outro lento, necessitando de vários dias para completarse, havendo portanto complexação.

Os resultados estão consistentes com a hipótese de que somente a espécie hidrolítica de Cr^{3+} e não a espécie $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6^{3+}$, entra no precipitado.

A hidrólise pode envolver a formação da espécie Cr(OH)^{2+} a partir da reação:



ou



A espécie dimérica $\text{Cr}_2\text{(OH)}_2^{4+}$ pode ser formada a partir de Cr(OH)^{2+} pela reação:

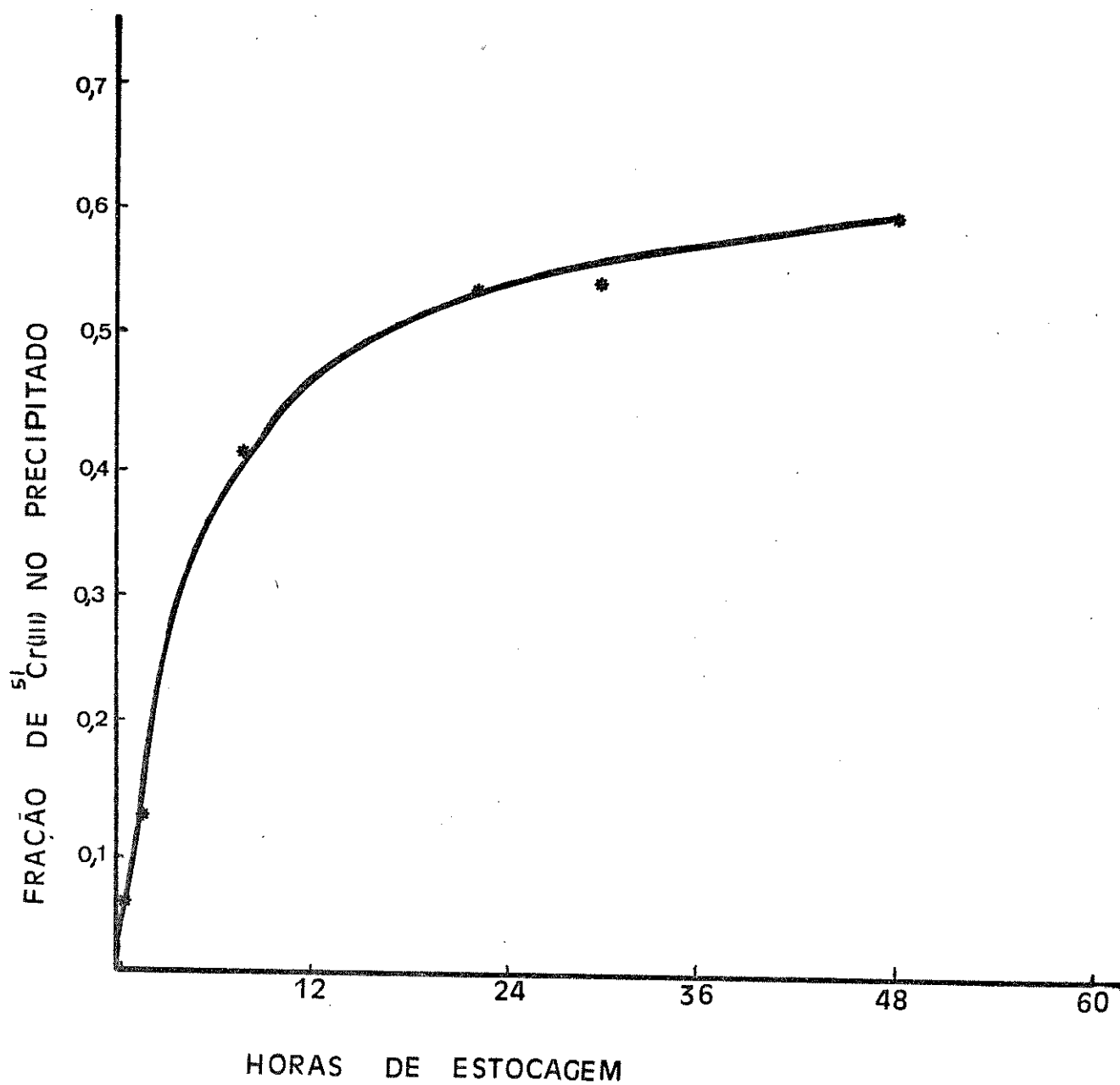
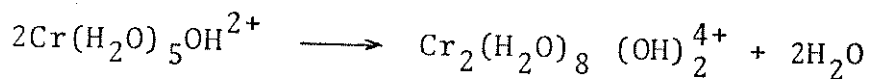


Fig. 26 - Retenção de $^{51}\text{Cr(III)}$ no precipitado de PbCrO_4 em pH 6,8 em relação ao tempo de estocagem.



ou



e deve ser a espécie que se incorpora no precipitado, presente em solução a $\text{pH} < 2$ durante a etapa de precipitação.

Além destas considerações, pode-se dizer que uma possibilidade de interpretação dos resultados, não será a formação de espécies, mas uma reação de troca entre as espécies consideradas, isto é:



Verificou-se que a incorporação de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ no precipitado de PbCrO_4 depende do pH e do tempo de estocagem da solução $\text{Cr}(\text{VI})/^{51}\text{Cr}(\text{III})$, antes da precipitação por adição de Pb^{2+} em meio ácido.

3. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS ESPÉCIES DE CROMO-51 EM SOLUÇÃO ESTOCADA COM ATIVIDADE

Como etapa final, preparou-se uma solução contendo $\text{K}_2\text{CrO}_4/\text{Cr}(\text{NO}_3)_3/^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ a $\text{pH} 8,6$, usando o banho termostático a 36°C . Estocou-se esta solução sob agitação por 24 horas, a fim de obter todas as espécies marcadas em solução.

A análise é feita em duas etapas:

i) Empacotou-se uma coluna de vidro com 1,0 ml de resina Bio Rad AG 50W-X8, forma H^+ , pré-tratada com 0,5 ml de $Na_2Cr_2O_7$ 0,2M e lavada com 10 ml de $HClO_4$ 0,05M. Injetou-se 1,0 ml da solução/suspensão já descrita, usando-se o programa de eluição citado na Tabela 3. Frações de 2,0 ml foram coletadas em cada tubo e o rendimento foi calculado. A Figura 27 mostra os resultados obtidos.

É observado que uma fração significativa de ^{51}Cr é eluída no primeiro tubo, indicando a presença de espécies aniônicas ou neutras. Neste caso, a atividade neste tubo pode ser de $^{51}Cr(VI)$ (resultante da reação de troca entre o $Cr(III)$ e $Cr(VI)$) ou partículas coloidais de $Cr(OH)_3$ passando facilmente através da coluna. Os outros picos significativos (monômero (M), dímero (D) e polímero (P)) indicam que uma mistura de formas de $^{51}Cr(III)$ estão presentes quando a suspensão inicial é dissolvida em ácido na coluna.

ii) Retirou-se 2,0 ml da solução/suspensão, adicionou-se gotas de HNO_3 1M para ajustar a solução a pH 1,8 e, imediatamente, 1,0 ml de solução saturada de $Pb(NO_3)_2$, também acidificada para pH 1,8 precipitando o $PbCrO_4$. Sedimentou-se o precipitado por centrifugação e o líquido sobrenadante foi coletado em outro tubo de contagem.

O precipitado foi lavado com água a qual foi colocada junto com o sobrenadante. Retirou-se 1,0 ml desta solução que foi injetado numa segunda coluna de troca catiônica, com resina Bio Rad AG 50W-X8 prepa

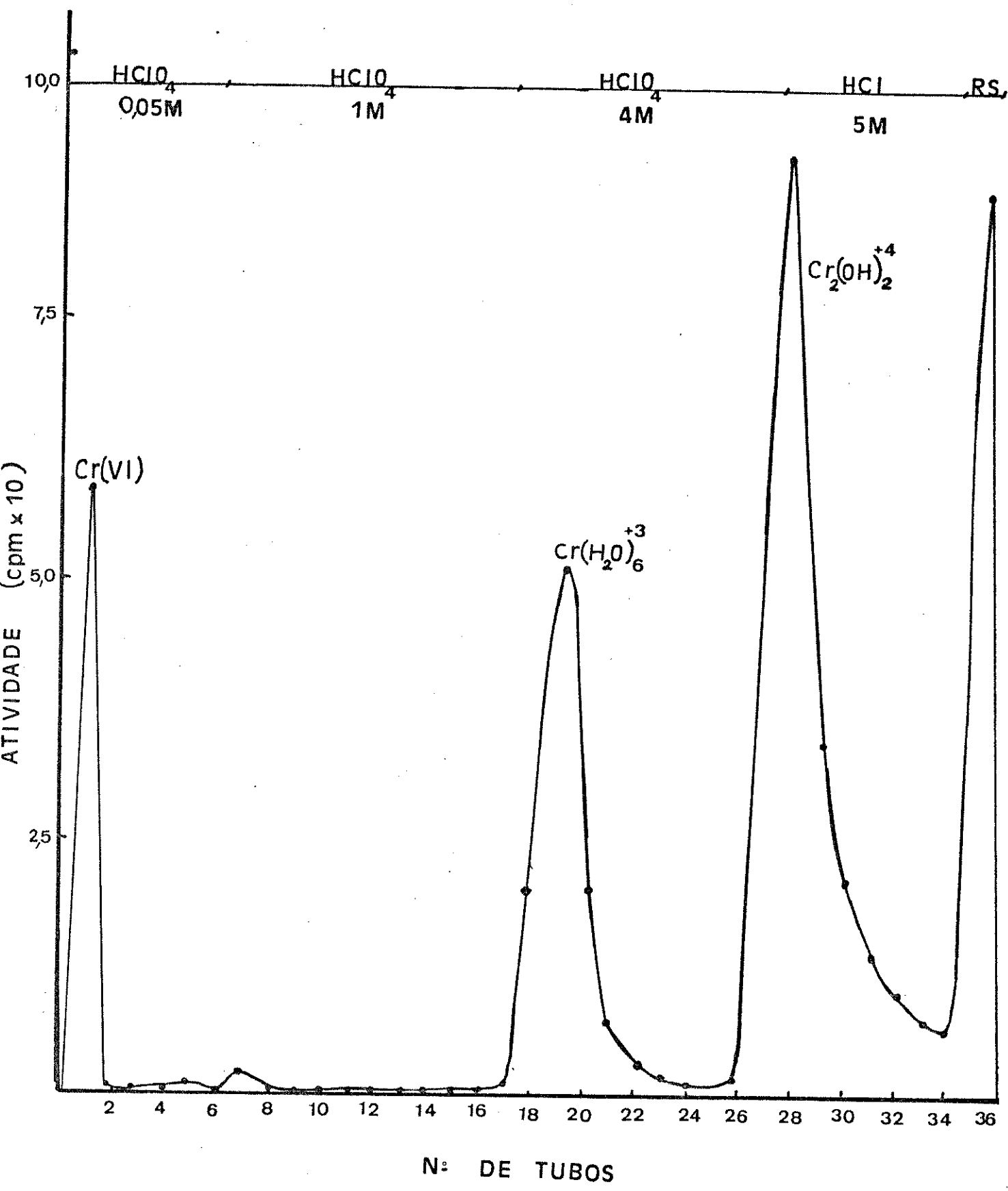


Fig. 27 - Análise cromatográfica das espécies de cromo em solução antes da etapa de precipitação.

Tabela 3 - Programa de eluição das espécies de ^{51}Cr e seus rendimentos em análise cromatográfica antes da etapa de precipitação.

Volume (ml)	Eluente	Espécie Eluída	Rendimento
12	HClO_4 0,05M	Cr(VI)	11,41%
21	HClO_4 1,0M	-	1,21%
18	HClO_4 4,0M	Cr(III)-M	21,30%
12	HCl 5,0M	Cr(III)-D	49,57%
Resina		Cr(III)-P	16,60%

rado conforme o item i). Esta análise cromatográfica foi realizada com o objetivo de se conhecer a distribuição das espécies envolvidas após a precipitação.

A Tabela 4 mostra o programa de eluição e os rendimentos obtidos. O cromatograma referente a esta análise é mostrado na figura 28.

Quando se fez a separação solução-precipitado por adição de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$, obteve-se 80% da atividade no precipitado e 20% em solução.

Verifica-se que ao analisarmos cromatograficamente a solução sobrenadante, pode-se observar uma distribuição semelhante das espécies de Cr(III). No entanto, não há indicação de espécies no primeiro tubo, figura 28), isto é, obtêm-se razão semelhantes das quantidades de M, D e P nos dois casos. As razões obtidas para $M_1:M_2$; $D_1:D_2$; $P_1:P_2$ (o índice 1 correspondente ao rendimento das espécies da Tabela 3 e o índice 2 correspondente ao rendimento das espécies da Tabela 4) têm valores calculados de 0,875, 0,875 e 0,945, correspondendo respectivamente a M, D e P. Os valores obtidos são concordantes entre si, mostrando fortemente a mesma distribuição de ^{51}Cr entre as três espécies consideradas, embora haja um pequeno desvio da forma polímero.

Este resultado é uma surpresa, não estando em concordância com a conclusão de Ackerhalt (51) de que uma espécie hidrolítica de Cr(III), talvez o dímero, incorpore-se no precipitado de cromato de chumbo como dopante. Pode-se observar que nenhuma das espécies de Cr(III) (M, D e P) é seletivamente rejeitada do precipitado (os 20% em solução têm a mesma proporção destas espécies como também os 100% antes da precipitação). Pelos resultados, as três espécies de Cr(III) têm igual probabilidade de dopagem.

Tabela 4 - Programa de eluição das espécies envolvidas e seus rendimentos em análise cromatográfica após precipitação.

Volume (ml)	Eluente	Espécie Eluída	Rendimento
12	HClO ₄ 0,05M	Cr(VI)	0,9%
21	HClO ₄ 1,0M	-	2,29%
18	HClO ₄ 4,0M	Cr(III)-M	24,34%
12	HCl 5,0M	Cr(III)-D	15,75%
Resina			

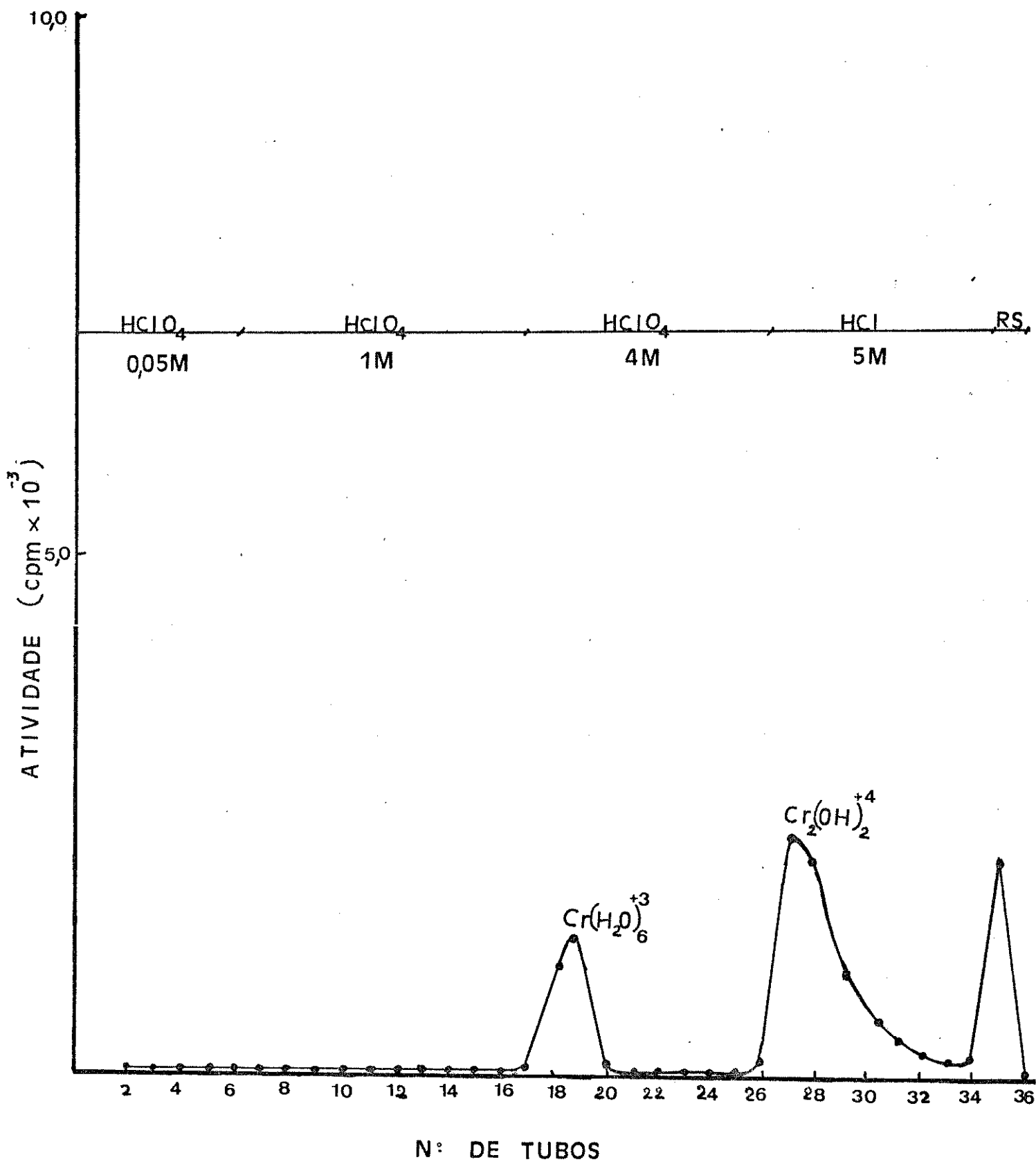


Fig. 23 - Análise cromatográfica das espécies de cromo após precipitação.

Tabela 5 - Programa de eluição das espécies envolvidas e seus rendimentos em análise cromatográfica com estocagem sem atividade.

Volume ml	Eluente	Espécie Eluída	Rendimento
12	HClO ₄ 0,05M	-	1,27
22	HClO ₄ 1M	-	6,41
18	HClO ₄ 4M	Cr(III)-monô- mero	90,48
16	HCl 5M	-	1,01
RS	-	-	1,05

Outra possibilidade, ao analisar-se os cromatogramas é que as três espécies formadas são secundárias, resultantes de uma outra forma (primária) com Cr(VI) ou um conjunto delas. Estas espécies primárias são incorporadas no precipitado juntamente com o sedimento de $\text{Cr}(\text{OH})_3$, e não do PbCrO_4 , ou de uma mistura entre estas duas espécies. As espécies primárias podem ser quebradas por ácido, formando as três espécies posteriores, uma vez que na análise o complexo é totalmente dissociado; a presença de H^+ quebra facilmente as ligações.

4. ANÁLISE CROMATOGRÁFICA DAS ESPÉCIES DE CROMO-51 EM SOLUÇÃO ESTOCADA SEM ATIVIDADE

Uma solução de K_2CrO_4 0,2M, com $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ 10^{-4}M , em um volume de 4,0 ml sem atividade, foi estocada por 24 horas em um banho termostático, a temperatura constante de 36°C . Depois deste período, adicionou-se gotas de HNO_3 1M obtendo-se pH 1,8 e uma alíquota de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ (30.000 cpm). A seguir, foi adicionada 1,0 ml de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ a pH 1,8 para precipitar o PbCrO_4 . O sólido foi separado por centrifugação, coletando-se o líquido sobrenadante em outro tubo de contagem e o PbCrO_4 foi lavado com água.

Injetou-se na coluna de troca catiônica preparada conforme descrição no item 4.e. Fez-se análise cromatográfica. Na Tabela 5 têm-se o programa de eluição e os rendimentos calculados. O cromatograma é mostrado na figura 29.

O precipitado foi dissolvido com peróxido de hidrogênio acidulado, observando-se que o precipitado retém 6% de atividade.

Pelo cromatograma observa-se que a forma monomérica não é incorporada no precipitado e não sofre mudança significativa de forma no processo de precipitação do PbCrO_4 .

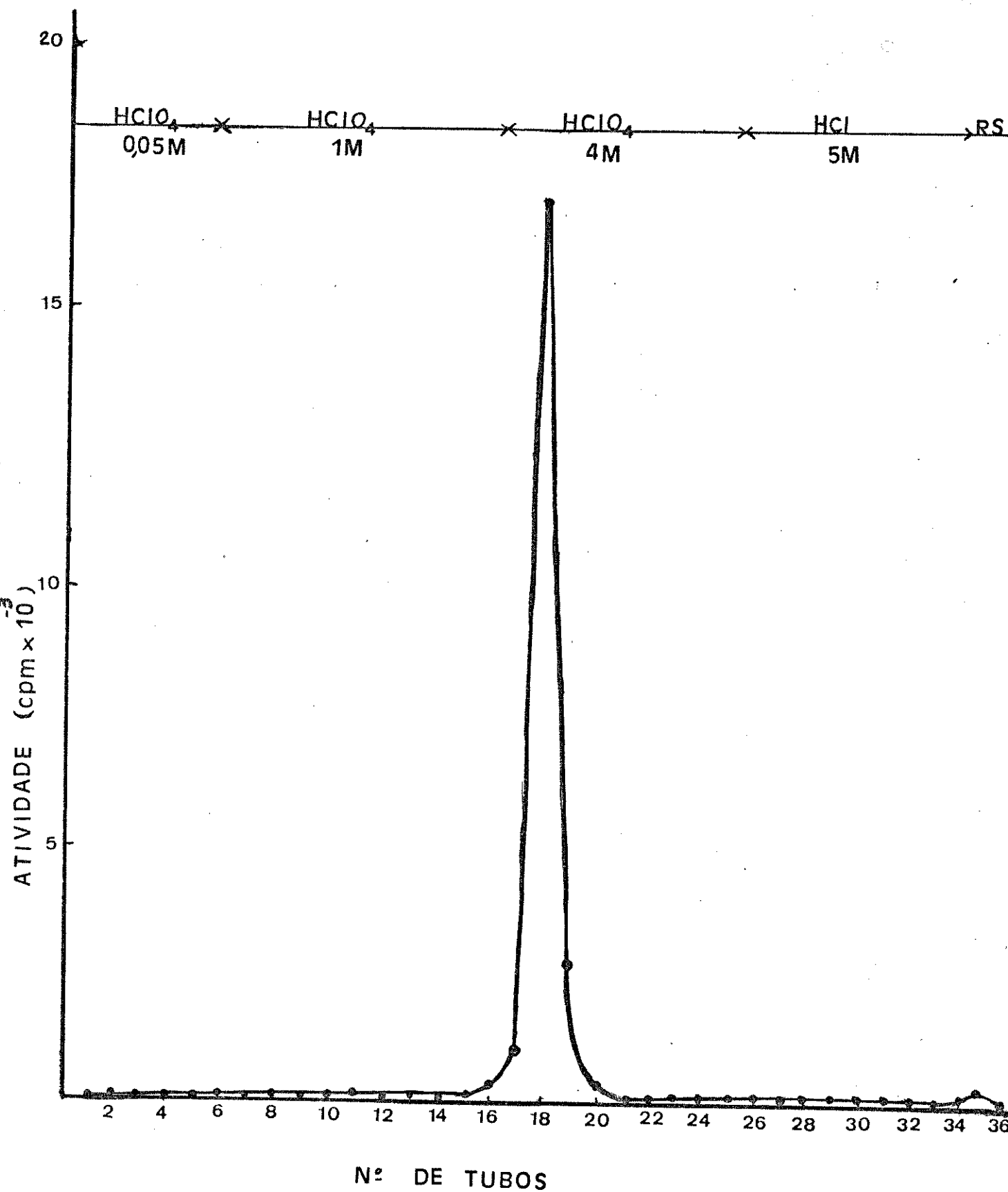


Fig. 29 - Cromatograma da espécie $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ - monomérica após precipitação.

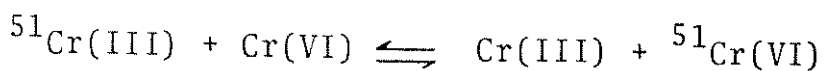
CAPÍTULO VIII

CONCLUSÃO

Pode-se observar que a fração da atividade de ^{51}Cr (inicialmente presente na forma de traços de $^{51}\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ em soluções aquosas de Cr(VI)) que está presente no precipitado de PbCrO_4 , resultante da adição do precipitante $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ depende de vários fatores.

O sistema $\text{CrO}_4^{2-}/\text{Cr}^{3+}/^{51}\text{Cr}^{3+}$ foi usado com o objetivo de averiguar como ocorre o processo de dopagem e separação de espécies de Cr(III) e Cr(VI), tentando obter um mecanismo satisfatório no que diz respeito às espécies dopantes. Observou-se neste estudo a grande dependência do pH na estocagem e no instante da precipitação, o qual influi tanto na separação como na incorporação de traços de ^{51}Cr (III) no precipitado. Os dados obtidos podem explicar como ocorre este processo. O sistema usado, na ausência de agente precipitante, indica a presença de atividade quase que totalmente no precipitado. A presença de agente precipitante dá um rendimento menor na incorporação, o que supõe a presença de ácido dissolvendo uma porção do precipitado. Testando-se em vários valores de pH, há indicação de que uma determinada faixa de pH favorece a incorporação de espécies nestas condições.

A separação de Cr(III) e Cr(VI) em pH baixo não é quantitativa e conforme aumenta-se o pH, há uma incorporação maior de atividade no sólido formado após precipitação. Este processo pode ser a incorporação de uma espécie de Cr(III) atuando como dopante ou pode ocorrer uma reação de troca de atividade no sistema, pela reação:



A contaminação do precipitado de PbCrO_4 por Cr(III)-hidrolizado pode explicar erros citados na literatura na separação por precipitação de Cr(III) e Cr(VI).

Observando-se que uma espécie hidrolítica de Cr(III) ou algum complexo formado entre Cr(III) e Cr(VI), participa no processo de precipitação, tal fato dá novas perspectivas para o estudo de cristais dopados, como também para o estudo de reações de transferência no estado sólido.

A análise cromatográfica feita, com o objetivo de identificar as espécies presentes, foi surpreendente, indicando que antes e após a precipitação, tem-se a mesma distribuição de $^{51}\text{Cr(III)}$, sem exibir qualquer variação na proporção entre as espécies monomérica, dimérica e polimérica. Assim, a mesma fração de cada espécie coprecipita com PbCrO_4 , sem identificar claramente a seletividade de uma dada espécie de Cr(III) como dopante, uma vez que os dados indicam a mesma probabilidade de dopagem para as três espécies.

O trabalho foi iniciado a fim de determinar os fatores e, se possível, o mecanismo no qual o Cr(III) entra na rede cristalina de PbCrO_4 , como foi indicado pelos trabalhos anteriores. A finalidade desta informação pode fornecer uma melhor compreensão do processo de dopagem de cristais, permitindo o início de um novo programa de trabalho sobre o comportamento da espécie dopante no estado sólido de PbCrO_4 e talvez outros cromatos.

BIBLIOGRAFIA

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) R.C. Weast, (editor) "Handbook of Chemistry and Physics" 58th ed., CRC Press, West Palm Beach, Florida (1977).
- (2) J.H. Green, G. Harbottle e A.G. Maddock, "The Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture. Parte 2. Potassium Chromate", Trans. Faraday Soc., 49, 1413 (1959).
- (3) G. Harbottle, "Szilard-Chalmers Reaction in Crystalline Compounds of Chromium", J. Chem. Phys., 22, 1083 (1964).
- (4) S.R. Veljković e G. Harbottle, "Low Temperature Studies of Recoil Reactions", J. Inorg. Nucl. Chem., 24, 1517 (1962).
- (5) R.E. Ackerhalt, C.H. Collins e K.E. Collins, "Measurement of Chromate Retention by Lead Chromate Precipitation", Radiochim. Acta, 14, 49 (1970).
- (6) F.A. Cotton e G. Wilkinson, "Advanced Inorganic Chemistry", 3th ed., Interscience Publishers, N. York-London, p.830 (1972).
- (7) J. Pijck, "Radiochemistry of Chromium", Nuclear Science Series, USAEC - NAS - NS 3007 (1964).
- (8) F.W. Walker, G.J. Kirouac e F.M. Rowrke, "Chart of the Nuclides" 12th ed., General Electric Co., Schenectady, N. York (1977).
- (9) C.M. Lederer e V.S. Shirley (Editores) "Table of Isotopes", John Wiley and Sons Inc., 7th ed. N. York, (1978).

- (10) G. Friedlander, J.W. Kennedy e J.M. Miller, "Nuclear and Radiochemistry", 3th ed., John Wiley & Sons Inc., N. York (1965).
- (11) C.L. Rollinson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", vol. 3, editado por J.C. Bailar, H.J. Emeléur, S.R. Nyholm e A. F. Trotman-Dickenson, Pergamon Press, Elmsford, N.York, p.623(1973)
- (12) G. Thompson, "Hidrolytic Polymerization in Cr(III) Solutions" Tese de Doutorado, Berkeley, VCRL Rep. nº 11410 (1964).
- (13) W.H. Hartford, "Treatise on Analytical Chemistry", Part II, Secção A, Vol. VIII, editado por I.M. Kolthoff e P. J. Elving, Interscience Publishers, N.York, p.273 (1963).
- (14) J.D. Neuss e R. William, "The Application on the Glass Electrode to a Study of Chromic Acid". J. Am. Chem. Soc., 56, 2238 (1934).
- (15) P. Moore, S.F.A. Kettle e R.G. Wilkins, "The Kinetics of the General Base Hydrolysis of the Dichromate Anion", Inorg.Chem. 5, 220 (1966).
- (16) G.P. Haight, J. David, C. Richardson e N.H. Coburn, "A Spectrophotometric Study of Equilibria Involving Mononuclear Chromium (VI) Species in Solutions of Varios Acids", Inorg. Chem., 3, 1977 (1964).
- (17) J.Y. Tong, "Chromium (VI) Species and Spectra in Acids Solutions". Inorg. Chem., 3, 1804 (1964).

- (18) J.A. Laswick e R.A. Plane, "Hydrolytic Polymerization in Boiled Chromic Solutions", J. Am. Chem. Soc., 81 3564 (1959).
- (19) M. Ardon e R.A. Plane, "The Formation of a Dinuclear Cr(III) Species by Oxidation of Chromous Solutions", J. Am. Chem.Soc., 81, 3197 (1959).
- (20) N. Bjerrum, "Studien Über Chromichlorid III. Hydroxo-aquo-chromichloride", Z. Physik. Chem., 73, 724 (1910).
- (21) M. Ardon e A. Linenberg, "Cryoscopic Determination of Molecular Weights in Aqueous Perchloric Acid", J. Phys. Chem., 65, 1443 (1961).
- (22) R.W. Kolaczowski e R.A. Plane, "The Characterization of $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4\text{OH}]_2^{4+}$ and Its Formation by Oxygen Oxidation of Chromous Solutions", Inorg. Chem., 3, 322 (1964).
- (23) J.E. Finholt, "Chemistry of Some Hydrolysed Cr(III) Polymers", Tese de Doutorado, Berkeley, UCRL Rep. n° 8876 (1960).
- (24) J.E. Finholt e M.E. Thompson e R. E. Connick, "Hydrolytic Polymerization of Chromium (III) 2. A Trimeric Species", Inorg. Chem., 20 4151 (1981).
- (25) M.E. Thompson e R.E. Connick, "Hydrolytic Polymerization of Chromium (III) 1. Two Dimeric Species", Inorg. Chem. 20, 2279 (1981).
- (26) L. Szilard e T.A. Chalmers, "Chemical Separation of the Radioactive Element from Its Bombarded Isotope in the Fermi

Efect", Nature (London) 134, 462 (1934).

- (27) E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti e E. Segré, "Artificial Radioactivity Produced by Neutron Bombardment II", Proc. Roy. Soc. (London) Ser. A. 149, 522 (1935).
- (28) J.I. Vargas, "The Chemical Consequences of Thermal Neutron Capture in Solids" - Trabalho de Revisão apresentado no Simpósio Internacional sobre a utilização de Reatores de Pesquisa, São Paulo, Novembro de 1963 (Publicação J.P.R. nº 43 Belo Horizonte).
- (29) R.R. Williams, "The Szilard-Chalmers Reaction in the Chain-Reacting Pile", J. Phys. Chem. 52, 603 (1948).
- (30) A.G. Maddock e J.I. Vargas, "Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture. Parte 8. Retention in solid Solutions of Chromate", Trans. Faraday Soc., 57, 992 (1961).
- (31) A.G. Maddock, F.E. Treolar e J.I. Vargas, "Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture. Parte 10. Influence of Crystal Defects on the Retention", Trans. Faraday Soc., 59, 924 (1963).
- (32) T. Andersen e A.G. Maddock, "Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture. Parte 12, Annealing by Compression", Trans Faraday Soc., 59, 1641 (1963).
- (33) D.J. Apers, K.E. Collins, Y.F. Ghos e P.C. Capron, "Transfer Annealing in Chromic - Doped Potassium Chromate", Radiochem. Acta, 3, 13 (1964).

- (34) W. F. Libby, "Chemistry of Energetic Atoms Produced by Nuclear Reaction", J. Am. Chem. Soc., 69, 2523 (1947).
- (35) T. Andersen, "Experimental Investigations of Chemical Effects Associated with Nuclear Transformations in some Inorganic Solids", Tese de Doutorado, Universidade de Aarhus, Dinamarca, (1968).
- (36) C.H. Collins, F.M. Lanças, J.C. de Andrade e K.E. Collins, "Consequências Químicas das Transformações Nucleares. Parte 1", Química Nova, 2, 4 (1979).
- (37) T. Andersen e A.G. Maddock, "Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture. Parte 13. Influence of Crystal Defects", Trans. Faraday Soc., 59, 2362 (1963).
- (38) T. Costea e G. Podeanu, "Le Comportment des Atomes de Recul dans le Chromate de Potassium Dopé au Barium", J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2102 (1967).
- (39) S.M. Milenković e S.R. Veljković, "Recoil Processes of Chromium-51 in K_2CrO_4 Mixed with Alkali Halides", Radiochim. Acta, 8, 146 (1967).
- (40) B.Z. Shakhashiri e G. Gordon, "Oxygen-18 Exchange Reactions Between Gaseous Oxygen and Certain Oxygen - Containing Inorganic Salts", J. Inorg. Nucl. Chem., 27, 2161 (1965).
- (41) C.H. Collins, K.E. Collins e R.E. Ackerhalt, "Cation Exchange Separation of ^{51}Cr -Labelled Species in Aqueous Cr(VI)-Cr(III) Solution", J. Radioanal. Chem., 8, 263 (1971).

- (42) R.E. Ackerhalt, C.H. Collins e K.E. Collins, "Annealing Reactions in Potassium Chromate. Parte 2. Effects of Oxygen", Trans. Faraday Soc. 67, 1459 (1971).
- (43) R.E. Ackerhalt, C.H. Collins e K.E. Collins, "Annealing Reactions in Potassium Chromate. Parte 1. Processes Involving Recoil $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ Species", Trans. Faraday Soc. 65, 1927 (1969)
- (44) M.I. Stamouli, "Thermal and Radiation Annealing of Chromium-51 in Ammonium Chromates", Radiochim. Acta, 22, 83 (1975).
- (45) M.I. Stamouli, "Thermal Annealing Studies in $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ - Doped Ammonium Chromate", Radiochim. Acta, 23, 173 (1976).
- (46) P. Glütlich e G. Harbottle, "Hot-Atom Reaction Products in Crystals of Hexa - and Trivalent Chromium Compounds |1|", Radiochim. Acta, 5, 70 (1966).
- (47) J.A. Baynes e P.F.S. Cartwright, "Precipitation of Lead Chromate from Homogeneous Solution by pH Increase with Urea in the presence of Organic Acids", Analyst (London) 95, 706 (1970).
- (48) W.A. Hoffman e W. Brandt, "Precipitation of Lead Chromate from Homogeneous Solution" Anal. Chem. 29, 1487 (1956).
- (49) H.A. Laitiner e W.E. Harris, "Chemical Analysis", 2th, ed., McGraw-Hill Book Co. New York, p. 142 (1975).
- (50) P.P. Von Weimarn, "The Precipitation Laws" Chem. Rev., 2, 217 (1926).

- (51) R.E. Ackerhalt, "Thermal Annealing Reactions of Chromium (51) Species in Neutron Activated Potassium Chromate", Tese de Doutorado, Universidade de N. York (Buffalo) (1970).
- (52) M.L. Salutsky, "Treatise on Analytical Chemistry", Part I, Seção B, Vol. I, editado por I. M. Kolthoff e P. J. Elving, Interscience Publishers, N.York, Cap. 18, p. 733.
- (53) I.M. Kolthoff, "Ageing of Crystalline Precipitated", Analyst (London) 77, 1000 (1952).
- (54) D.H. Klein e L. Gordon, "Nucleation in Analytical Chemistry", Talanta, 1, 334 (1958).
- (55) J.D. O'rourke e R.A. Johnson, "Kinetics and Mechanism in Formation of Slightly Soluble Ionic Precipitates", Anal. Chem. 27, 1969 (1955).
- (56) R.B. Fischer, "Nucleation in Precipitation Reaction From Homogeneous Solution", Anal. Chem., 32 1126 (1960).
- (57) N. Haberman e L. Gordon, "Nucleation in Precipitation Reactions from Homogeneous Solution", Anal. Chem., 33, 1801 (1961).
- (58) N. Baccan, J.C. de Andrade, O.E.S. Godinho, J.S. Barone, "Química Analítica Quantitativa Elementar", Ed. Blücher, S. Paulo (1979).
- (59) O.J. Shaw, "Introdução à Química dos Colóides e de Superfícies", Ed. Blücher, S. Paulo (1975).

- (60) N.G.S. Gopal, "Radiochromium (^{51}Cr) as Tracer in the Separation of Chromium in its two Oxidation States", *Ind. J. Chem.*, 7, 618 (1969).
- (61) N. Ikeda, "Studies on the Diffusion of ^{37}Ar and the Thermal Annealing of ^{51}Cr Recoil in Neutron Irradiated CaCrO_4 - Crystals", *Radiochim. Acta*, 1, 129 (1963).
- (62) K.E. Collins, C.H. Collins, M.H. Yang, C. N. Ke, J.M. Lo, S. J. Yeh, "Determination of Small Quantities of $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ in the Presence of Large Quantities of $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ by Coprecipitation with Zinc Hydroxide", *J. Radioanal. Chem.*, 10, 197 (1972).
- (63) C.H. Collins, K.E. Collins, Y.F. Ghos e P.C. Apers, "Thermal Annealing in Potassium Chromate: A Comparison of Chromium-51 Annealing Kinetics in Neutron - Irradiated and In $\text{Cr}(\text{III})$ - Doped Potassium Chromate", *Radiochim. Acta*, 4, 211 (1965).
- (64) D. Brune, "Separation of ^{51}Cr by Means of the Szilard-Chalmers Effect from Potassium Chromate Irradiated at low Temperature", *Acta, Chem. Scand.*, 21, 2087 (1967).
- (65) P.N. Dimotakis, M.I. Stamouli, "Annealing Phenomena in Irradiated Potassium Chromate Pellets in Contact with Boric Acid Pellet", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 23 (1968).
- (66) P.N. Dimotakis e M.I. Stamouli, " α -Annealing of Recoil Atoms in Chromates", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26, 2045 (1964).
- (67) F. Baumgärtner e A.G. Maddock, "Chemical Effects of Radiation Thermal Neutron Capture, Parte 14. Annealing by Ionizing Radiation", *Trans. Faraday Soc.*, 64, 714 (1968).

- (68) "The Pharmacopoeia of the United States", 17th Revision
(Mack Publishing Co, Easton, Pa, USA), 597.
- (69) J.C. de Andrade, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de K_2CrO_4 Dopados com ^{51}Cr ", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.
- (70) E.D. Olsen, "Modern Optical Methods of Analysis", McGraw-Hill Book Co., 1st ed., N.York, p. 579 (1975).
- (71) J.C. de Andrade e K.E. Collins, "Torneiras de PTFE para uso Geral em Laboratório", Química Nova, 4, 89 (1981).