

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"Este exemplar corresponde a redação final da Tese defendida por JOÃO BARROS VALIM e Aprovado pela Comissão Julgadora".

Campinas, 06 de dezembro de 1988

Kenneth E. Collins

KENNETH ELMER COLLINS

"A QUÍMICA DOS ÁTOMOS DOPANTES DE $^{51}\text{Cr}(\text{III})$

EM K_2CrO_4 ".

Autor: João Barros Valim

Orientador: Prof.Dr. Kenneth E. Collins

TESE DE DOUTORADO

'1988

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

"A QUÍMICA DOS ÁTOMOS DOPANTES DE
 $^{51}\text{Cr(III)}$ EM K_2CrO_4 ".

TESE DE DOUTORADO

Autor: João Barros Valim

Orientador: Prof.Dr.Kenneth E.Collins

-1988-

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A minha mãe e a memória de
meu pai, em retribuição a
tudo que fizeram por mim.

À Yara

Guilherme

e Alexandre

Sem palavras para expressar o meu AMOR...

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof.Dr. Kenneth E. Collins, pe la amizade e dedicação na orientação desta tese.
- Ao Departamento de Química da F.F. C.L.R.P. - USP, pela minha liberação para a realização deste trabalho.
- À direção do Instituto de Química da UNICAMP, pela oportunidade concedida.
- À Profa. Dra. Carol H. Collins, pe las sugestões e discussões que foram de grande importância na realização deste trabalho.
- Aos colegas docentes do Departamento de Química da F.F.C.L.R.P.-USP, especialmente aos da Área de físico-química (Willie, Sérgio, Léo e Bete) pelo companheirismo.
- Aos integrantes do grupo de Radioquímica do Instituto de Química da UNICAMP pela convivência agradável.

- Aos funcionários do Departamento de Química da F.F.C.L.R.P. - USP, em especial ao Marcos, Kika, Edna e Carlos, pela colaboração.
- Aos funcionários do Instituto de Química da UNICAMP, em especial ao Joãozinho, pelo valioso apoio técnico.
- Aos meus amigos: Pierina, Martha, Luiz Fernando, Hernani, Guadalupe, Eliana, Cajá, Bertran, Bete etc... que me ofereceram o mais importante, a amizade.
- À Srta. Neusa de Oliveira, pela dedicação no excelente trabalho de datilografia.
- Às Instituições Financeiras CNPq e CAPES-PICD, pelas bolsas de Estudo concedidas.
- A todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

"A QUÍMICA DOS ÁTOMOS DOPANTES DE $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ em K_2CrO_4 ".

Orientador: Prof.Dr. Kenneth Elmer Collins

Candidato: João Barros Valim

RESUMO:

Vários trabalhos tem sido publicados, nos quais $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ foi incorporado como dopante em K_2CrO_4 com o intuito de estudar as reações de recozimento. Entretanto o controle de um método específico de dopagem, para se obter material dopado apresentando preferencialmente uma das espécies radiomarcadas, ainda não foi realizado. Além disso, na maioria dos trabalhos realizados, a reação mais discutida é aquela envolvendo a oxidação de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ para $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, não considerando devidamente as reações envolvendo as espécies monoméricas, dimericas e poliméricas.

Assim, um dos objetivos deste trabalho foi obter cristais de K_2CrO_4 dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, apresentando predominantemente uma das espécies radiomarcadas. Para isto investigou-se a influência da temperatura, do pH e do tempo de contacto do dopante com a solução do hospedeiro. Outro objetivo foi estudar as reações de recozimento térmico do material dopado apresentando preferencialmente uma determinada espécie radiomarcada.

O recozimento térmico dos cristais apresentando predominantemente a espécie monomérica de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, foi realizado com dois lotes diferentes. Pelos gráficos dos rendimentos em cada situação e comparação entre os mesmos foi possível identificar os processos: $\text{M} \rightarrow \text{D}$; $\text{M} \rightarrow \text{P}$; $\text{M} \rightarrow \text{VI}$ e $\text{D} \rightarrow \text{VI}$. Atrá

do tratamento matemático baseado nos trabalhos de VAND e PRIMAK, obteve-se as distribuições iniciais de energia de ativação para os processos que resultaram no consumo da espécie monomérica relacionando-os.

No recozimento térmico de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando preferencialmente a espécie dimérica, foram comparados os resultados para o mesmo lote em ambientes diferentes de amostragem e os resultados para os dois lotes diferentes no mesmo ambiente. Através dos rendimentos das espécies radiomarcadas e das razões entre os mesmos, foi possível identificar os seguintes processos: $D \rightarrow P$; $D \rightarrow VI$; $M \rightarrow VI$ e $P \rightarrow VI$.

Com o objetivo de identificar as reações ocorrendo em misturas sólidas de K_2CrO_4 inativo com hidróxido de cromo radiomarcado, preparado em duas condições diferentes, estudou-se o efeito da aplicação de pressão na variação dos rendimentos das espécies radiomarcadas e no recozimento isotérmico da mistura. Os resultados mostraram que o único processo possível de se distinguir no recozimento isotérmico, neste caso, foi a conversão da espécie dimérica para a polimérica, que é retardada pela aplicação de pressão.

Os resultados de todos estes estudos serviram para elucidar alguns processos que ocorrem entre $^{51}Cr(III)$ e K_2CrO_4 .

THE CHEMISTRY OF DOPANT $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ ATOMS IN K_2CrO_4

Adviser: Prof. Kenneth Elmer Collins

Candidate: João Barros Valim

ABSTRACT

Several investigations have been published in which $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ was incorporated into K_2CrO_4 as dopant in order to study annealing reactions. However, the control of specific doping methods for obtaining doped material preferentially exhibiting one of the radiolabelled species has never been performed. Furthermore, in most of the studies carried out thus far, the most discussed reaction is that involving the oxidation of $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ to $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, while the reactions involving monomeric, dimeric and polymeric species are not properly considered.

Thus, one of the objectives of the present study was to obtain crystals of K_2CrO_4 doped with $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ predominantly exhibiting one of the radiolabelled species. To this end, the effects of temperature, pH and time of dopant contact with the host solution were studied. Another objective was to study the thermal annealing reactions of the doped material preferentially exhibiting a given radiolabelled species.

Thermal annealing of crystals predominantly exhibiting the monomeric $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ species was performed with two different batches. Comparison of the curves for the yields in each situation permitted the identification of the following processes: $\text{M} \rightarrow \text{D}$; $\text{M} \rightarrow \text{P}$; $\text{M} \rightarrow \text{VI}$ and $\text{D} \rightarrow \text{VI}$. By mathematical treatment based on work by VAND and PRIMAK we obtained the initial distributions

of the activation energy for the processes that resulted in consumption of the monomeric species and related them.

In the thermal annealing of K_2CrO_4 doped with $^{51}Cr(III)$, preferentially exhibiting the dimeric species, we compared the results for the same batch in different sampling environments and the results for two different batches in the same environment. On the basis of the yields of the radiolabelled species and of their ratios it was possible to identify the following processes: $D \rightarrow P$; $D \rightarrow VI$; $M \rightarrow VI$ and $P \rightarrow VI$.

In order to identify the reactions occurring in solid mixtures of inactive K_2CrO_4 with radiolabelled chrome hydroxide prepared under two different sets of conditions, we studied the effect of pressure application on the variation in yields of radiolabelled species and on isothermal annealing of the mixture. The results showed that the only process that could be distinguished in isothermal annealing in this case was the conversion of the dimeric species to the polymeric species, which is retarded by the application of pressure.

The results of the above studies were useful for the elucidation of some processes occurring between $^{51}Cr(III)$ and K_2CrO_4 .

ÍNDICE

	pág.
INTRODUÇÃO E OBJETIVOS	1
I. PROCESSOS DE DOPAGEM	4
I.1. Processos de Dopagem por Carregamento de Íons Traços de Soluções	4
I.1.1. Deslocamento Isomórfico	6
I.1.1.1. Precipitação Rápida com Di- gestão Prolongada - Solução Supersaturada Agitada	16
I.1.1.2. Precipitação Lenta - Solu- ção Supersaturada em Repou- so	17
I.1.1.3. Precipitação Lenta - Evapo- ração de Solução Saturada	18
I.1.1.4. Precipitação Rápida e Fil- tração Imediata - Solução Supersaturada Agitada	19
I.1.1.5. Precipitação Rápida Depois da Adição de Agente Preci- pitante	19
I.1.2. Coprecipitação Via Formação de Cris- tais Mistos Anômalos	20
I.1.3. Coprecipitação Via Adsorção	22
I.1.4. Coprecipitação Via Adsorção Interna ...	25
I.2. Distribuição de Microcomponentes entre Fa- se Sólida e Fase Fundida	27

II. REAÇÕES DE RECOZIMENTO NO ESTADO SÓLIDO	29
II.1. Reações de Recozimento em Sistemas Dopa dos	30
II.2. Fatores que Afetam a Reação de Recozi- mento	32
II.3. Mecanismos das Reações de Recozimento em Sólidos	33
II.3.1. Modelo da Troca Ativada	34
II.3.2. Modelo de Oxidação por Etapas	35
II.3.3. Modelo dos Excitons	37
II.3.4. Modelos Envolvendo Difusão de Defeitos Reticulares ou Mode- los Implicando em Defeitos Atô- micos	38
II.4. Reações de Recozimento em Sistemas Con- tendo $^{51}\text{Cr(III)}$ em Cromatos	42
II.5. Cinética das Reações de Recozimento em Sólidos	54
II.5.1. Processos Caracterizados por Energia de Ativação Única	54
II.5.2. Processos com Distribuição em Energias de Ativação ou Fato- res de Frequência	55
II.5.3. Cinética dos Processos de 1 ^a Ordem com Distribuição de Ener- gia de Ativação	57
III. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	65
III.1. O Método Geral de Trabalho	65

III.2. Descrição das Técnicas Experimentais	66
III.2.1. Os Métodos de Dopagem	66
III.2.1.1. Dopagem por Cocris <u>talização</u> de Solu <u>ção</u> de K_2CrO_4 Satu <u>rada</u>	67
III.2.1.2. Dopagem por Cocris <u>talização</u> de Solu <u>ção</u> Supersaturada de K_2CrO_4 com Resfria <u>mento</u> muito Rapí <u>do</u> ...	69
III.2.1.3. Dopagem por Cocris <u>talização</u> , com Adi <u>ção</u> do Dopante em Meio Alcoó <u>lico</u>	70
III.2.1.4. Dopagem por Evapo <u>ração</u> de Solvente a Frio ("Freeze-Dry- <u>Doping</u> ")	70
III.2.1.5. Dopagem de K_2CrO_4 por Cocris <u>talização</u> de Solu <u>ção</u> Saturada a 343 K, com Do <u>pante</u> em Meio For <u>temente</u> Alcalino	71
III.2.2. Preparação de Hidróxido de cro <u>mo</u> Radiomarcado	72
III.2.3. Tratamentos Físicos no Estado Sólido	74

IV.2.2. Comparação Entre os Resultados do Recozimento Térmico de Material Dopado em Dois Lotes Diferentes	90
IV.2.2.1. Identificação dos Processos Possíveis de se Distinguir Através da Análise dos Rendimentos das Espécies	92
IV.2.2.2. Tratamento Matemático dos Dados Experimentais a Fim de se Obter os Espectros Iniciais de Energias de Ativação	105
IV.3. Reações de Recozimento de K_2CrO_4 Dopado com $^{51}Cr(III)$, Apresentando Maior Porcentagem de Dímero	124
IV.3.1. Efeito do Ambiente de Amostragem no Recozimento de Cristais Dopados no Mesmo Lote, D1	125
IV.3.2. Comparação Entre os Resultados do Recozimento Térmico em Presença de Ar, do Material Dopado em Dois Lotes Diferentes, D1 e D2	135
IV.4. Recozimento da Mistura Sólida de Cromato de Potássio Inativo com Hidróxido de Cromo Radiomarcado	144
IV.5. Considerações Finais	150
V. BIBLIOGRAFIA	154
APÊNDICE A	164

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A química dos sistemas dopados é um campo muito vasto, pois em princípio pode-se dopar qualquer espécie de sólido com quase todas espécies de dopantes em baixa concentração. Desta forma pode-se estudar os processos que ocorrem, envolvendo o dopante e o cristal hospedeiro, em consequência de tratamentos físicos no estado sólido.

Entretanto, muito pouco se sabe a respeito das reações químicas e aspectos do processo de dopagem em sólidos iônicos ou iônico-moleculares com dopantes iônicos selecionados, a não ser nos casos mais simples.

A iniciativa de se dopar cromatos com $^{51}\text{Cr(III)}$ surgiu com a intenção inicial de se comparar o comportamento químico do radiocromo dopante com o do radiocromo proveniente da irradiação por neutrons, em cromatos cristalinos.

O sistema cromato tem sido investigado, sob este aspecto, já há alguns anos, mas apesar de sua simplicidade muito pouco se sabe sobre os fenômenos observados no estado sólido (ver cap. II).

A maioria das informações disponíveis relaciona-se com a coprecipitação ou cocrystalização de traços como contaminantes. Tem sido publicados trabalhos nos quais $^{51}\text{Cr(III)}$ foi incorporado em K_2CrO_4 por cocrystalização (abaixando a temperatura de soluções saturadas), por coprecipitação (adicionando agente precipitante) e por dopagem superficial (evaporando o solvente de soluções concentradas). [123, 126]. Nestes estudos tem sido explorado vários aspectos da química dos átomos dopantes, mostrando o processo de transferência, $^{51}\text{Cr(III)} \rightarrow ^{51}\text{Cr(VI)}$,

indicando que várias espécies e processos diferentes estão ocorrendo no estado sólido. Entretanto, um controle do método de dopagem no sentido de se obter cromato de potássio dopado que apresente o ^{51}Cr preferencialmente em uma das espécies químicas, ainda não foi realizado até agora.

Por outro lado, na maior parte dos trabalhos que tratam do recozimento térmico do K_2CrO_4 dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, a análise dos resultados tem sido feita em função da oxidação, $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \rightarrow ^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, enquanto que os processos envolvendo as espécies monoméricas (M), diméricas (D) e poliméricas (P) do $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ não são na maioria dos casos considerados.

Assim este trabalho tem como um dos objetivos controlar um método de dopagem no sentido de se obter cristais de cromato de potássio, que apresentem preferencialmente uma das espécies radiomarcadas. Para isto será escolhido um método específico de dopagem, a cocrystalização. Para o controle deste método será testado o efeito do tempo, temperatura e do pH do contacto do dopante com a solução do hospedeiro.

Com estas informações será possível preparar cristais de cromato de potássio dopados com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, apresentando predominantemente uma das espécies radiomarcadas.

O outro objetivo deste trabalho será o estudo do recozimento térmico do material dopado, apresentando uma das espécies radiomarcadas em maior porcentagem. Assim, pretende-se estudar as reações de recozimento de K_2CrO_4 dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, apresentando maior porcentagem de monômero, investigando os processos que ocorrem e aplicando-se um tratamento cinético adequado para se determinar as distribuições iniciais de energia de ativação.

Também será estudado o recozimento térmico de material dopado, apresentando maior porcentagem de dímero. Através da comparação entre os resultados do recozimento de amostras do mesmo lote de material dopado, em dois ambientes de amostragem diferentes, pretende-se observar o efeito do ambiente nos processos ocorrendo. A comparação entre o recozimento de dois lotes diferentes de material dopado, apresentando maior porcentagem de dímero, no mesmo ambiente de amostragem também será realizada com o intuito de esclarecer os processos possíveis de se distinguir.

Com o objetivo de testar a importância da distribuição do dopante no cristal hospedeiro, nas reações de recozimento, preparou-se hidróxido de cromo radiomarcado, pelo envelhecimento de soluções diluídas, de sulfato de potássio com nitrato de cromo contendo $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, em dois valores diferentes de pH. Com o sólido assim produzido, misturado com grande quantidade de cromato de potássio inativo, será estudado o efeito da aplicação de pressão e do recozimento térmico.

Os resultados de todos estes estudos, identificando-se os processos e relacionando-os com as diferenças no sólido serão discutidos no sentido de elucidar alguns aspectos da química do ^{51}Cr como dopante em K_2CrO_4 .

I. PROCESSOS DE DOPAGEM

I. PROCESSOS DE DOPAGEM

Os processos de dopagem consistem em introduzir um ou alguns tipos de impurezas, geralmente em quantidades pequenas e controladas, em uma quantidade maior de um sólido que é chamado de hospedeiro.

Existem vários métodos de se introduzir microquantidades de um determinado íon em uma matriz sólida, podendo ser baseados na fusão do sólido e adição do dopante antes do resfriamento ou na dopagem por via úmida.

Entretanto, considerando o propósito final que é o de se estudar as mudanças nos estados químicos causados por variações de parâmetros físico-químicos, em particular da temperatura, os métodos baseados na fusão da matriz infelizmente devem ser descartados, apesar de garantir uma distribuição homogênea do traço no hospedeiro. Sendo assim, os métodos de dopagem por via úmida, apesar de não garantirem sempre uma distribuição homogênea do dopante no sólido, são os mais empregados nos estudos efetuados. Estes processos serão discutidos a seguir com maiores detalhes, apesar de que tratando-se de métodos de dopagem por via úmida, o conhecimento exato do estado químico do dopante nem sempre é garantido.

I.1. Processos de Dopagem por Carregamento de Íons Traços de Soluções

Frequentemente a concentração de um determinado elemento radioativo, presente na solução como traço, é tão pequena que os métodos que normalmente levariam a precipitação do

mesmo não provocam o alcance do produto de solubilidade ou quando este é alcançado o precipitado é imperceptível. Se um isótopo radioativo está em solução na forma de íons em uma concentração ultra pequena, mesmo que existam substâncias que quando adicionadas são capazes de formar um composto fracamente solúvel com o dado elemento, este não pode formar uma fase sólida independente. Portanto, este elemento só pode ser separado da solução carregado por um precipitado que pode ser formado ou adicionado na solução do traço. O carregamento do traço por um precipitado formado na presença do mesmo é chamado de coprecipitado, que não descreve o mecanismo pelo qual isto ocorre.

O traço pode ser carregado por isótopos não radioativos do mesmo elemento químico, que é chamado de carregador isotópico, ou por íons de um outro elemento que é similar ao isótopo radioativo nas propriedades químicas, chamado de carregador não isotópico [1].

A coprecipitação é também possível com elementos de propriedades químicas diferentes quando houver a formação de precipitados de grande área superficial ou de ligações químicas entre o traço e o carregador.

O processo de formação do precipitado por um carregador (o macrocomponente) envolve a distribuição do isótopo radioativo, presente na solução em concentrações microscópicas (o microcomponente), entre a fase sólida e a solução. A distribuição do microcomponente pode também se dar entre a fase sólida estável previamente formada do macrocomponente e a solução do microcomponente.

Experimentalmente é possível diferenciar entre dois tipos gerais de processos de carregamento: A incorporação do

traço no retículo do precipitado e adsorção do traço na superfície do precipitado durante ou após sua formação.

De acordo com O.HAHN[2], os processos de carregamento de íons de soluções podem ser classificados em:

a) Deslocamento isomórficos, que é a incorporação do traço ao retículo cristalino do carregador isomorficamente, se o macro e microcomponentes formam cristais quando estão em macroquantidades;

b) Adsorção, que ocorre quando o macrocomponente forma precipitados de grande área superficial, então o microcomponente é incorporado na superfície do precipitado;

c) Formação de cristal misto anômalo, que ocorre se os dois compostos não formam cristais mistos isomórficos quando estão ambos em grandes quantidades, mas a nível de traço o microcomponente se incorpora no retículo cristalino do precipitado sendo homogeneamente distribuído através de todo cristal.

d) Adsorção interna, que é a adsorção do microcomponente nas superfícies de crescimento do cristal do macrocomponente, sendo preso pelas camadas subsequentes que se formam.

I.1.1. Deslocamento Isomórfico

A base do deslocamento isomórfico está nos conceitos de isomorfismo e isodimorfismo. A lei do isomorfismo foi enunciada em 1819 por EILHARDT MITSCHERLICH, para substâncias quimicamente análogas, consistindo de elementos químicos similares em propriedades, cristalizando na mesma ou em forma similar. Substâncias isomórficas são capazes de sofrer cristalização juntas, que é a cocrystalização, formando fases de composição va-

riável, que são chamadas de soluções sólidas ou cristais mistos. Entretanto, nem todas as substâncias tendo estrutura cristalina idêntica formam cristais mistos. Por outro lado MITSCHERLICH também descobriu que substâncias quimicamente similares mas com estruturas cristalinas diferentes podem formar cristais mistos, chamando este fenômeno de isodimorfismo.

Os trabalhos de GRIMM[3-4] GOLDSCHMIDT[5] baseados no exame da estrutura interna dos cristais por raios X, estenderam o entendimento do isomorfismo. Estes autores estabeleceram condições para a ocorrência do isomorfismo.

Por exemplo, GOLDSCHMIDT classifica dois compostos como isomorfos se: a soma das cargas e a distribuição destas sobre os elementos que os compõem são as mesmas; a soma das cargas nos dois compostos são iguais, mas sua distribuição é diferente; a soma das cargas é diferente mas o número de átomos é o mesmo.

De acordo com GRIMM, o isomorfismo é observado quando existe uma analogia entre os compostos químicos, uma similaridade entre suas celas unitárias com relação ao número de átomos ou íons e o tamanho das mesmas são próximos.

A base do isomorfismo se encontra na analogia das estruturas cristalinas das substâncias, que depende do número de partículas dos compostos, da relação entre os tamanhos das partículas, das propriedades de polarização e da semelhança dos tipos de ligações químicas.

Atualmente as conceituações do isomorfismo são inteiramente baseadas no estudo do retículo cristalino dos compostos e além dos cristais mistos anômalos, quatro tipos de soluções podem ser distinguidas. O primeiro tipo é o de isomorfis-

mo por substituição, onde um íon do retículo de um componente é substituído por um íon do outro componente, sendo necessário que o tamanho dos íons, a simetria da cela unitária e as propriedades de polarização sejam similares. O isodimorfismo pertence a esta categoria.

O segundo tipo de cristal misto é o formado devido ao isomorfismo intersticial onde os átomos ou íons de um componente ocupam vazios intersticiais no retículo cristalino do outro componente, e só ocorrem quando o tamanho dos átomos ou íons do primeiro são consideravelmente menores que os do segundo.

O terceiro tipo de soluções sólidas se deve ao isomorfismo por preenchimento de espaços abertos, onde um átomo ou íon do primeiro componente pode trocar com um do segundo cujos outros átomos ou íons passam a preencher interstícios no retículo do primeiro.

O quarto tipo de cristais mistos são aqueles formados quando os dois componentes apresentam isomorfismo de GRIMM. Este tipo de cristais mistos são formados por compostos que diferem consideravelmente um do outro, mas satisfazem as regras de GRIMM-GOLDSCHMIDT. Para este tipo de cristais mistos, geralmente se observa um limite inferior de miscibilidade, ou seja, se a concentração do microcomponente na solução é inferior a um certo valor, não se forma cristais mistos. Entretanto, existe um número de exceções a essa regra.

Quando o composto traço ou microcomponente e o carregador ou macrocomponente formam cristais mistos quando estão em grandes quantidades, então os íons do traço podem ser trocados com alguns íons de mesma carga do retículo cristalino do carregador e serem a este incorporados por precipitação.

A eficiência do processo de carregamento por deslocamento isomórfico depende de vários fatores como das energias reticulares dos íons do traço e do carregador no macrocomponente, das energias de hidratação dos íons do microcomponente e do macrocomponente e do método de precipitação empregado.

Quando se estabelece o equilíbrio entre os íons no interior do precipitado e na solução, a distribuição do traço no precipitado será homogênea e seguirá a lei de distribuição de BERTHELOT-NERST, que é aplicada ao equilíbrio de partição entre duas fases e pode ser escrita como:

$$K = \frac{\text{atividade do microcomponente no cristal}}{\text{atividade do microcomponente na solução}} \quad (1)$$

O uso desta equação requer correções para a densidade do sólido e da concentração da solução saturada do carregador HENDERSON e KRACEK [6] obtiveram uma expressão mais conveniente para a lei da distribuição homogênea dada por:

$$\frac{x}{Y} = D \frac{(x_0 - x)}{(Y_0 - Y)} \quad (2)$$

onde x_0 e x são respectivamente as quantidades iniciais e que foram cristalizadas do microcomponente; y_0 e y , são os mesmos parâmetros para o macrocomponente; D é o coeficiente de recristalização ou fracionamento. Pode se deduzir que o coeficiente D está relacionado ao K pela seguinte expressão.

$$D = \frac{Kc}{\rho_{sld}} \quad (3)$$

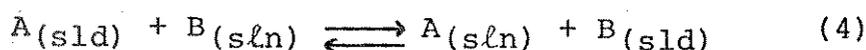
onde c é a concentração em gramas/cm³ do macrocomponente na solução saturada e ρ_{sld} é a densidade do cristal.

Assim para valores de D maiores que a unidade o precipitado será enriquecido do microcomponente e para valores meno

res que um, a solução será enriquecida pelo microcomponente.

Quando as concentrações do macro e microcomponentes não são iguais a suas atividades termodinâmicas, isto é, seus coeficientes de atividade diferem da unidade, então a distribuição do microcomponente em equilíbrio com a solução e a fase sólida pode ser deduzida através da teoria termodinâmica proposta por RATNER[7-8] para a distribuição de um eletrólito entre a fase sólida e a líquida.

De acordo com a teoria de RATNER, se existe um equilíbrio isotérmico-isobárico entre o sistema cristal e solução dos componentes A e B de modo que:



No equilíbrio o potencial químico de cada componente é igual nas duas fases então:

$$\mu_A(sld) = \mu_A(sln) \text{ e } \mu_B(sld) = \mu_B(sln) \quad (5)$$

As igualdades da equação 5 combinadas com a equação 4 resultam em:

$$\mu_A(sld) + \mu_B(sln) = \mu_A(sln) + \mu_B(sld) \quad (6)$$

Para um componente i qualquer cuja atividade termodinâmica é a_i o potencial químico pode ser dado pela seguinte expressão que inclui o potencial químico no estado padrão μ_i^0 :

$$\mu_i = \mu_i^0 + RT \ln a_i \quad (7)$$

A escolha do estado padrão para um componente na fase sólida é feita como sendo o componente puro de tal forma, que o coeficiente de atividade, f_i , é igual a 1 quando a fração molar X_i do componente i no sólido é igual a 1 e portanto a atividade é igual a 1, pois:

$$a_i = f_i X_i \quad (8)$$

Para o componente i na solução líquida seu estado padrão será o de uma solução ideal hipotética com concentração molar, m_i , igual a 1 de tal forma que se $a_i = m_i \gamma_i$ e para soluções ideais $\gamma_i = 1$ então:

$$a_i = m_i \quad (9)$$

Uma vez escolhidos os estados padrões, então $\mu_A(\text{sld})$ e $\mu_B(\text{sld})$ são os potenciais químicos de A e de B em suas formas puras e $\mu_A(\text{sln})$ e $\mu_B(\text{sln})$ são os potenciais químicos de A e de B numa solução ideal hipotética fazendo $m_i = 1$.

Portanto a constante termodinâmica de equilíbrio será dada por:

$$K = \frac{a_B(\text{sld}) a_A(\text{sln})}{a_B(\text{sln}) a_A(\text{sld})} \quad (10)$$

Para a fase sólida a atividade é igual a unidade, então para soluções saturadas dos componentes A e B puros teremos:

$$\mu_A(\text{sld}) = \mu_A(\text{sat}) = \mu_A^{\circ}(\text{sln}) + RT \ln a_A(\text{sat}) \quad (11a)$$

$$\mu_B(\text{sld}) = \mu_B(\text{sat}) = \mu_B^{\circ}(\text{sln}) + RT \ln a_B(\text{sat}) \quad (11b)$$

Através destas expressões é possível obter expressões para as atividades dos dois componentes em soluções saturadas:

$$a_B(\text{sat}) = \exp. \left(\frac{-\mu_B(\text{sln}) - \mu_A(\text{sld})}{RT} \right) \quad (12a)$$

$$a_B(\text{sat}) = \exp. \left(\frac{-\mu_B(\text{sln}) - \mu_B(\text{sld})}{RT} \right) \quad (12b)$$

Pelas equações (10), (12a) e (12b) teremos:

$$K = \frac{a_A(\text{sat})}{a_B(\text{sat})} \quad (13)$$

Portanto a constante de equilíbrio é igual a razão das atividades termodinâmicas dos componentes A e B em suas soluções saturadas. Se os coeficientes de atividade dos componentes A e B na solução são os mesmos, então a constante de equilíbrio é igual a razão entre as solubilidades dos dois componentes.

Em soluções de eletrólitos dissociando em v^+ cátions e v^- ânions;

$$a_i = a_i^{v^+} \times a_i^{v^-} = a_i^{v^\pm} \quad (14)$$

sendo $v^\pm = v^+ \times v^-$. Então em equações caracterizadas por a_i é necessário substituir por $a_i^{v^\pm}$.

No caso da cocrystalização a solução é saturada com respeito ao macrocomponente A. Então através das equações (8), (9) e (10) obteremos:

$$K = \frac{x_B^{m_A} m_A(\text{sat})}{x_A^{m_B}} \quad \frac{f_B \gamma_A(\text{sat})}{f_A \gamma_B} \quad (15)$$

onde $m_A(\text{sat})$ = concentração molal do componente A numa solução líquida saturada.

$f_A(\text{sat})$ = coeficiente de atividade para uma solução líquida saturada do componente A.

Para soluções infinitamente diluídas em B, então $x_A \approx 1$ e $f_A \approx 1$ e f_B é constante, desde que na faixa de pequenas concentrações do componente B a solução sólida obedece a lei de Henry, então:

$$K = \frac{x_B^m A(\text{sat})}{m_B} \frac{\gamma_A(\text{sat})}{\gamma_B} f_B \quad (16)$$

$$\text{Fazendo: } D_0 = \frac{x_B^m A(\text{sat})}{m_B} \frac{\gamma_A(\text{sat})}{\gamma_B} \quad (17)$$

$$\text{Então: } K = D_0 f_B \quad (18)$$

A quantidade D_0 é a constante de fracionamento verdadeira e depende da temperatura como K e também da atividade termodinâmica do microcomponente na solução sólida.

A equação (15) pode também ser escrita na forma de:

$$K = D \frac{f_B \gamma_A(\text{sat})}{f_A \gamma_B} \quad (19)$$

de forma que:

$$D = \frac{x_B^m A(\text{sat})}{x_A^m B} \quad (20)$$

onde D é o coeficiente de distribuição em um sistema constituído de substâncias A e B.

O coeficiente de distribuição D depende da temperatura e da composição da solução uma vez que os coeficientes de atividade termodinâmica são dependentes destes parâmetros e a constante de equilíbrio depende apenas da temperatura. Assim para soluções ideais onde os coeficientes de atividade são unitários $D=K$ e depende apenas da temperatura.

Para concentrações muito pequenas do componente B pode-se considerar $x_A \approx 1$ e então neste caso:

$$D = \frac{x_B^m A(\text{sat})}{m_B} \quad (21)$$

A fração molar x_A do microcomponente na fase sólida

pode ser expressa por:

$$x_B = \frac{x}{M_{B(sld)}} \bigg/ \frac{y}{M_{A(sld)}} \quad (22)$$

onde: x , y e $M_{B(sld)}$ e $M_{A(sld)}$ são as quantidades e as massas molares do micro e macrocomponentes B e A na fase sólida respectivamente.

A razão entre as concentrações dos componentes A e B na solução é igual a razão entre as quantidades destes, então:

$$\frac{m_{A(sat)}}{m_{B(sat)}} = \frac{Y_0 - Y}{M_{A(sln)}} \bigg/ \frac{x_0 - x}{M_{B(sln)}} \quad (23)$$

onde x_0, y_0 são as massas totais do micro e macrocomponentes no sistema respectivamente.

$M_{A(sln)}$, $M_{B(sln)}$ são as massas molares dos componentes A e B respectivamente na solução.

Substituindo as equações (23) e (22) na equação (21) chegaremos a uma equação semelhante a (2) deduzida por ANDERSON e KRACECK:

$$D = \frac{x}{Y} \frac{Y_0 - Y}{x_0 - x} \quad (24)$$

Da combinação das equações (21) e (17) chega-se a:

$$D_0 = D \frac{f_{A(sat)}}{f_{B(sat)}} \quad (25)$$

quando $X_A \approx 1$.

As relações formuladas até aqui são aplicáveis para a distribuição de microcomponentes durante a formação de todo tipo de cristais mistos já descritos.

Para os cristais mistos de GRIMM, devido observação do limite mínimo de miscibilidade, a equação (2) é obedecida dentro de uma certa faixa de concentração do microcomponente.

Nos casos de formação de cristais isodimorfos onde se observa um limite superior de miscibilidade acima do qual as duas fases se separam, a equação (2) é válida até esta concentração limite do microcomponente.

Em todos os tipos de precipitação, onde se estabelece um equilíbrio termodinâmico entre os átomos ou íons no interior do precipitado e a solução contendo o macro e microcomponentes, observa-se que o valor do coeficiente de distribuição D é constante, independente do caminho que se toma para que este equilíbrio seja alcançado.

Entretanto nos casos onde os efeitos de recristalização e de difusão no sólido são muito pequenos, o equilíbrio é estabelecido em cada tempo entre os íons em solução e as camadas do cristal, conforme estas vão sendo formadas. Neste caso os íons no interior do precipitado retêm suas posições uma vez cobertos por outras camadas do cristal e a concentração do microcomponente na solução vai mudando continuamente. Desta forma resulta em uma distribuição não homogênea do microcomponente no precipitado.

Para uma microcamada do cristal em equilíbrio com a solução contendo o macro e microcomponente, a equação diferencial análoga a equação (2) pode ser escrita:

$$\frac{dx}{dy} = \lambda \frac{x_0 - x}{Y_0 - Y} \quad (26)$$

A separação das variáveis e a integração da equação (26) leva a lei derivada por DOENER e HOSKINS [9] para a distribuição loga

rítimica :

$$\ln \frac{x_0}{x_0-x} = \lambda \ln \frac{y_0}{y_0-y} \quad (27)$$

onde λ é o coeficiente de distribuição logarítimica e os outros símbolos retêm o mesmo significado já apresentado.

O coeficiente λ é uma constante cinética, e além de depender do sistema e da temperatura como a constante termodinâmica verdadeira D , depende também das condições experimentais e em particular da velocidade de recristalização.

Para valores de λ maiores que a unidade, a concentração do microcomponente no cristal diminui continuamente do centro do cristal até sua periferia, enquanto, para valores menores que um, há um aumento desta concentração do centro para a superfície.

Na tentativa de estabelecer as condições nas quais estes coeficientes são aplicáveis muitos trabalhos foram elaborados [10-13], e alguns procedimentos para precipitação foram estudados. Alguns destes procedimentos serão brevemente apresentados a seguir.

I.1.1.1. Precipitação Rápida com Digestão Prolongada - Solução Supersaturada Agitada

V. KHLOPIN e colaboradores [14] mostraram que quando uma solução supersaturada de sal de Bário, contendo ^{226}Ra a nível de traço, é agitada vigorosamente a temperatura constante por 6 horas, a precipitação segue a lei de distribuição homogênea, apresentando um valor constante de D em função da porcentagem de sal de Bário precipitado, enquanto o valor de λ apre-

senta variação.

Além disto estes autores testaram a constância do valor de D em função do caminho seguido para se alcançar o equilíbrio, fazendo com que o sistema atingisse o equilíbrio de formas diferentes. Desta forma observaram que sempre que o equilíbrio termodinâmico é atingido, o valor de D é independente de como se chega ao equilíbrio.

Os valores de D podem variar com a temperatura, e quando o sal é capaz de formar hidratos, esta variação apresenta um salto, devido a mudança da composição da fase sólida em equilíbrio com a solução.

Quando uma solução contendo dois microcomponentes que não interagem entre si e a incorporação de um deles não provoca o aparecimento de defeitos adicionais no retículo do macrocomponente, a distribuição de cada um deles ocorre independentemente do outro, cada um com seu próprio coeficiente, mesmo que a razão entre as concentrações dos mesmos seja alta [15].

I.1.1.2. Precipitação Lenta - Solução Supersaturada em Repouso

Através de soluções supersaturadas de BaCl_2 em diferentes graus de supersaturação, contendo traços de ^{226}Ra , foi estudado a influência do grau de supersaturação no valor de D. Para isto as soluções foram deixadas em repouso por várias horas a 273K e então eliminada a supersaturação e analisado o precipitado, separado da solução, para ^{226}Ra . Foi observada uma constância no valor de D mostrando sua independência do grau de supersaturação [16].

Depois de eliminada toda a supersaturação, o valor de

D permanece constante com o aumento da porcentagem do macrocomponente precipitado. É interessante notar que os valores de D obtidos para o mesmo sistema por precipitação rápida com digestão prolongada e por precipitação lenta sem agitação depois de eliminada a supersaturação, são praticamente iguais.

A observação da lei de distribuição homogênea para este tipo de precipitação lenta é surpreendente, visto que as condições de equilíbrio não estão claramente presentes, pois os cristais são muito bem formados e sofrem pouca recristalização e a difusão no cristal iônico é muito baixa.

I.1.1.3. Precipitação Lenta - Evaporação de Solução Saturada

Os dados obtidos em uma série de experimentos [12] nos quais se evaporou a 293 K soluções saturadas de BaBr_2 com traços de ^{226}Ra durante vários dias, isolando os cristais de bário de tempo e analisando seu conteúdo em ^{226}Ra , mostrou que a distribuição do traço segue a lei logarítmica.

Os valores de λ se apresentam independentes da porcentagem do macrocomponente precipitado, enquanto que D não se mantém constante, confirmando que para este tipo de precipitação a distribuição do microcomponente no cristal não é homogênea.

Os resultados mostram também que o valor de λ depende da velocidade de evaporação, indicando que o equilíbrio completo entre as camadas superficiais e a solução pode não ser alcançado.

O aumento da velocidade de evaporação neste caso, diminui o valor de λ , mas existem casos em que ocorre o inverso.

Desta forma se conclui que este tipo de precipitação

é controlado por fatores cinéticos e não por equilíbrio termodinâmico.

I.1.1.4. Precipitação Rápida e Filtração Imediata - Solução Supersaturada Agitada

Já foi visto que quando uma solução supersaturada é precipitada por agitação vigorosa e o precipitado é digerido por um longo tempo, os resultados mostram que estão de acordo com a lei de distribuição homogênea.

Entretanto quando o precipitado formado pela agitação rápida de solução supersaturada é imediatamente filtrado, comparando o valor de λ para vários graus de supersaturação, observa-se uma constância do mesmo, o que mostra que a distribuição é logarítmica neste caso.

Para sistemas idênticos, se for feita a precipitação rápida com digestão do precipitado e calculado o valor de D e por outro lado fazer a filtração imediata após a precipitação e calcular o valor de λ , observa-se uma concordância dos dois coeficientes dentro do erro experimental.

O desvio observado deve-se principalmente a incerteza no preenchimento das condições de equilíbrio, postuladas na derivação da lei de distribuição logarítmica, entre as camadas do cristal sendo formado e a solução.

I.1.1.5. Precipitação Rápida Depois da Adição de Agente Precipitante

No caso da adição de agente precipitante o grau de sa

turação resultante é tão errático e incerto, que fica difícil um estudo quantitativo de traços no precipitado, do tipo que foi mostrado anteriormente.

Neste caso o que se pode deduzir é que se o deslocamento isomórfico foi possível, o carregamento do microcomponente por precipitado formado em sua presença é possível, sendo que um pequeno excesso do agente precipitante faz pouca diferença na fração do traço carregado.

Por outro lado se não há possibilidade de deslocamento isomórfico, a precipitação pode ocorrer por adsorção ou adsorção interna, sendo necessário que o precipitado apresente condições para que isto ocorra.

A função do agente precipitante é o de diminuir a solubilidade dos íons em solução, entretanto não se pode esquecer que mais uma espécie química está sendo adicionada a solução e esta pode influir de diversas formas na química do cristal dopado.

I.1.2. Coprecipitação Via Formação de Cristais Mistos Anômalos

Em alguns casos, a precipitação apresenta um valor de D constante que não é afetado pela adição de eletrólitos e a distribuição do microcomponente no cristal do macrocomponente é homogênea, apesar dos dois componentes não apresentarem isomorfismo em escala macroscópica, e da área superficial do precipitado não ser favorável a adsorção. O HAHN [2] discutiu resultados deste tipo, atribuindo a este tipo de carregamento a formação de cristais mistos a nível de traço, que apresentam muita similaridade com os cristais mistos verdadeiros. Este tipo de

cristais mistos, foi chamado de cristais mistos anômalos.

Um exemplo, de formação de cristais mistos anômalos é o do ^{212}Pb incorporado ao cromato de prata, que apesar de não serem isomorfos em macroquantidades, apresentam uma distribuição homogênea independente de fatores cinéticos, com $D=1,4$. Os isótopos de chumbo podem formar cristais mistos com cloreto de bário dihidratado com um coeficiente $D=10,6$ a 273 K apesar da ausência de isomorfismo. Foi observado também que os cloretos de sódio e potássio e o brometo de potássio formam cristais mistos anômalos com ^{212}Pb , apesar de não ser previsto deslocamento isomórfico, pois as estruturas do cloreto e do brometo de chumbo são diferentes das do tipo do cloreto de metais alcalinos.

A coprecipitação por formação de cristais mistos anômalos apresentam uma distribuição do traço no precipitado que segue a lei de distribuição homogênea, como no caso do deslocamento isomórfico, sendo que o coeficiente D é pouco afetado por condições externas como o excesso de um ou outro íon no retículo e a presença ou não de íons de alta carga. Os valores dos coeficientes de distribuição, tanto quanto para os cristais mistos verdadeiros, são reprodutíveis no caso de formação de cristais mistos anômalos enquanto que para a adsorção não o são.

Entretanto, trabalhos posteriores [17] mostraram que a incorporação de ^{212}Pb e outros microcomponentes em cristais de cloreto de sódio, parecem mostrar que a adsorção pode estar ocorrendo, pois o microcomponente pode ser deslocado por um excesso de íons Cd^{2+} , e através da autoradiografia pode se detectar distribuição localizada. Foi postulado que o sistema só parecia obedecer a lei de distribuição homogênea porque o valor

de $1/n$ da isoterma de FREUNDLICH era próximo da unidade.

Em sentido oposto uma outra anomalia foi encontrada nos cristais mistos preparados por GRIMM [3] em escala de traço. Este autor preparou cristais mistos, em todas as proporções de sais tão diferentes como sulfato de bário e permanganato de potássio, carbonato de cálcio e nitrato de sódio, etc. A explicação do fato se baseou na compensação da mudança da carga iônica pela variação no raio atômico. Um aumento da carga implica numa maior atração eletrostática entre os íons, que diminui as distâncias reticulares, mas o aumento do raio atômico ou iônico age na direção oposta, balanceando as constantes reticulares, permitindo a formação de cristais mistos.

I.1.3. Coprecipitação Via Adsorção

Os primeiros trabalhos sobre adsorção de íons de isótopos radioativos sobre cristais iônicos em solução foram realizados por FAJANS [18-19] e por PANETH [20-21] resultando na formulação da regra de FAJANS-PANETH, que estabelece que um elemento radioativo presente na solução, na forma de cátion é mais fortemente carregado pelo precipitado em formação ou já formado, quanto menos solúvel é o composto formado pelo cátion traço com o ânion do precipitado. HAHN [2], baseando-se nos trabalhos sobre formação de dupla camada elétrica na superfície de precipitados de sais presentes em solução, formulou a seguinte regra: Um elemento radioativo é adsorvido em um cristal polar se a superfície do cristal tem uma carga de sinal oposto a carga do íon deste elemento. A adsorção é mais forte quanto menos solúvel ou dissociado o composto formado entre o elemento ra-

diativo e os íons de carga oposta do retículo.

IMRE [22] mostrou que a adsorção de íons do microcomponente com carga maior apresentavam uma porcentagem maior de adsorção em sulfeto de prata negativamente carregado, sendo em alguns casos dependente do valor de pH.

A adsorção de um microcomponente pode portanto ser facilmente reduzida pelo deslocamento com um íon de carga mais alta, portanto é influenciada pela presença de outros íons.

Em alguns casos, há um paralelismo entre a insolubilidade e a adsorção, entretanto em outros, como por exemplo a adsorção de ^{212}Pb em iodeto de prata, depende muito mais da razão entre a concentração do íon traço e dos íons H^+ do que da concentração do microcomponente, apesar da baixa solubilidade do iodeto de chumbo [23].

Quando maior a área superficial de um precipitado, maior será a fração do traço adsorvido, então o precipitado formado rapidamente adsorverá mais eficientemente o microcomponente que o formado lentamente. Sendo assim deve-se esperar que a recristalização, por contato prolongado do precipitado com a solução, diminua a superfície e portanto a fração do traço adsorvido. Entretanto nos casos onde o traço é preso a superfície durante o crescimento do cristal, a recristalização tenderá a aumentar a fração do traço adsorvido.

Substâncias superficialmente ativas, como o corante Ponceau 4R ou o ácido húmico, reduzem a adsorção numa extensão que é proporcional ao aumento da concentração destes compostos [11].

De acordo com os conceitos conhecidos sobre interfaces, existe uma camada próxima a superfície da fase sólida e próxi-

ma a superfície do líquido orientado, que contém o microcomponente numa concentração diferente daquela do equilíbrio entre o volume líquido da solução e a fase sólida. A adsorção neste caso pode ser causada por forças de VAN DER WALLS, adsorção molecular, ou derivar-se de porções carregadas da superfície na fase sólida, adsorção iônica.

Entretanto traços de material radioativo em solução aquosa são também adsorvidos fortemente em superfícies de precipitados não iônicos, com sílica, carvão, etc. O estudo da adsorção de traços de chumbo, bismuto em vidro [24 -25] mostram que além da troca iônica, estas espécies são também fixadas mais fortemente a superfície por ligações químicas.

Normalmente a adsorção é afetada por tratamento térmico e pela estrutura da superfície adsorvente. A adsorção de íons de rádio sobre vidro obedece a isoterma de FREUNDLICH numa ampla faixa de concentração [26]. A adsorção de íons bário e estrôncio radioativos em hidróxido férrico a pH=8, mostra que dentro de uma faixa de concentração a adsorção obedece a isoterma de FREUNDLICH e para soluções mais diluídas que $10^{-8}M$ a lei de Henry se torna válida, tal que a adsorção se torna proporcional a concentração [27]. Também a adsorção de polônio em diferentes substâncias geralmente segue a isoterma de FREUNDLICH e como nos exemplos anteriores depende do pH da solução [28-29]. Como a cobertura da superfície pelos íons adsorvidos é muito pequena nos casos citados, a interação entre os íons adsorvidos pode ser negligenciada, então a isoterma de FREUNDLICH é uma consequência da heterogeneidade da superfície.

Por outro lado, quando o chumbo, dentro da faixa de concentração entre 10^{-6} e $10^{-15}M$ é adsorvido sobre papel ou vi

dro, a adsorção segue a isoterma de Langmuir, correspondente a uma cobertura uniforme. Neste sistema entretanto, a adsorção é devido a troca iônica com os grupos carboxílicos ou silicatos do papel e do vidro, que são uniformemente distribuídos sobre toda a superfície.

Os trabalhos de ROGINSK e colaboradores [32-24] sobre o método isotópico diferencial, que tem por objetivo determinar a diferença que os sítios de uma determinada superfície apresentam com relação a adsorção de uma substância, muito contribuíram para o estudo da não uniformidade das superfícies adsorventes.

A adsorção de traços radioativos tem ampla aplicação em vários campos da química, como por exemplo para distinguir entre a adsorção química ou física [35], e estudar propriedades de mono e multicamadas moleculares [36-40].

I.1.4. Coprecipitação Via Adsorção Interna

Existem casos, como mostrou O.HAHN [2], em que não há formação nem de cristais mistos verdadeiros nem anômalos e a distribuição do microcomponente ocorre por todo o volume do cristal, apesar de não ser uma distribuição homogênea. Por exemplo na incorporação de ^{212}Pb e ^{224}Ra em sulfatos e cromatos de metais alcalinos e de amônio, aparece uma distribuição regular do microcomponente no cristal hospedeiro.

A adsorção nestes casos ocorre nas superfícies das camadas de crescimento do cristal, sendo que o microcomponente é recoberto pelas camadas subsequentes formadas. Parece provável que o composto a nível de traço é firmemente preso a camada rí

gida formada, devido a fortes forças atrativas, que resulta em compostos insolúveis ou complexos estáveis. Isto explica porque o microcomponente fica preso entre as camadas de crescimento, pois se não fosse assim, o traço adsorvido seria empurrado pelas novas camadas sendo formadas. Desta forma, microcomponentes que formam compostos insolúveis ou complexos estáveis com o íon de carga oposta do retículo cristalino do macrocomponente são mais eficientemente adsorvidos internamente. Entretanto esta condição não é suficiente para garantir a ocorrência de adsorção interna.

KHLOPIN e MERKULOVA [11] mostraram que a distribuição do microcomponente no precipitado segue a lei de KHLOPIN, dada por:

$$\frac{x \rho_{sld}}{m_{sld}} = K_{kh} \frac{(x_0 - x) \rho}{m_{sln}}$$

onde: m_{sld} , ρ_{sld} e m_{sln} e ρ_{sln} são respectivamente a massa e a densidade do cristal e da solução.

K_{kn} é a constante de KHLOPIN

x e x_0 são as quantidades do microcomponente no cristal e no sistema respectivamente.

Assim todo sistema tem seu próprio coeficiente de distribuição bem definido, mas esta regularidade é seguida se a superfície interna do cristal está em contato com a solução livre. De outra forma a intertroca do microcomponente adsorvido e o da solução é dificultado e o equilíbrio não é alcançado.

A diferença da natureza da adsorção interna com a precipitação isomorfa é que o tempo para se atingir o equilíbrio na adsorção interna é pequeno, uma característica geral dos processos de adsorção, e o coeficiente de distribuição diminui

na presença de íons com carga alta. Em contraste com a formação de cristais mistos anômalos, o coeficiente de distribuição na adsorção interna, diminui com o aumento da concentração do microcomponente na solução.

Portanto a adsorção interna é geralmente caracterizada pela variação dos coeficientes de distribuição, pela diminuição da eficiência de carregamento do traço, devido a presença de excesso de íons reticulares ou outros íons altamente carregados com o mesmo sinal do íon traço e ainda pelas discontinuidades ordenadas na distribuição do microcomponente, que podem ser vistos como listras nas autorradiogramas do cristal.

I.2. Distribuição de Microcomponentes Entre Fase Sólida e Fase Fundida

Através do isolamento da fase sólida formada pela precipitação do fundido contendo um microcomponente, KHLOPIN e colaboradores [14] estabeleceram que a distribuição do microcomponente na fase sólida obedece a lei homogênea uma vez que o coeficiente D não variou conforme o sólido formado foi sendo isolado do fundido. Por outro lado a distribuição logarítmica não ocorre em qualquer condição.

Uma vez que o equilíbrio termodinâmico é rapidamente alcançado no sistema cristal-fundido, é de se esperar que o coeficiente de distribuição D seja independente da quantidade da fase sólida formada e que o coeficiente de distribuição logarítmica γ , aumente continuamente com o aumento da quantidade de sólido precipitado.

A analogia entre a estrutura química do cristal e do

fundido e a ausência de solvatação iônica, explica porque o equilíbrio é alcançado mais rapidamente.

Nas temperaturas mais altas, a velocidade com que o equilíbrio é estabelecido é maior, sendo que o mecanismo pelo qual o sistema chega a esta condição está mais associado a rápida recristalização da fase sólida no fundido do que a difusão no cristal, que tem uma velocidade insuficiente para isto. O grande efeito da temperatura no aumento da velocidade de alcance do equilíbrio está conectado com a mais rápida difusão dos íons não hidratados no fundido para a superfície da fase sólida.

O coeficiente de distribuição, D , pode ser alterado pela adição de substâncias ao fundido, que formem compostos complexos com o microcomponente, ou seja, que fazem diminuir sua concentração ativa. Quando a concentração ativa do microcomponente é diminuída, o coeficiente de distribuição é aumentado.

Os saltos no valor de D com a temperatura e composição do fundido, evidencia a formação de uma nova fase sólida e de uma transformação polifórmica nesta.

Os valores dos coeficientes de distribuição, D , para a maioria dos sistemas cristal-fundido estudados são menores que um, indicando que a fase fundida é enriquecida em microcomponente. Portanto, apesar da garantia de distribuição homogênea, a dopagem por solidificação do macrocomponente fundido com o microcomponente não apresenta uma alta eficiência.

II. REAÇÕES DE RECOZIMENTO NO
ESTADO SÓLIDO

II. REAÇÕES DE RECOZIMENTO NO ESTADO SÓLIDO

As investigações na área da química dos átomos quentes no estado sólido esteve, até o início da década de 60, ligada somente a verificação da distribuição das espécies radioativas, após tratamentos físicos do sólido irradiado, entre duas ou mais formas [46] .

A variedade de tratamentos capazes de modificar o estado químico da espécie em recuo, parecia uma característica promissora na obtenção de informações indiretas sobre o processo de formação do átomo de recuo ou imediatamente após a criação do átomo quente.

Entretanto, apesar da grande quantidade de dados acumulados nesta área, muito pouco se conhece a respeito do mecanismo das reações de recozimento e portanto muito menos ainda das reações dos átomos quentes [47] .

Como as reações de recozimento na maioria dos sistemas estudados apresentam-se muito complexas, a atenção dos pesquisadores foi se concentrando na elucidação dos mecanismos envolvidos, principalmente porque a grande variedade de estados químicos resultantes do recuo complicava ainda mais o entendimento das etapas da reação.

Para caracterizar as reações de recozimento, a influência de vários parâmetros físico-químicos tem sido estudados, sendo que os efeitos mais comumente explorados são os da temperatura e da radiação. A participação de entidades móveis no processo de transferência, tem sido investigada variando-se a atmosfera em que o recozimento é realizado ou pela introdução de espécies dopantes adicionais ao cristal hospedeiro [48-56] .

II.1. Reações de Recozimento em Sistemas Dopados

Apesar de ter sido mencionado anteriormente, como um possível mecanismo para o recozimento térmico de danos do recuo [57-58], o primeiro experimento mostrando a transferência por recozimento num sistema sólido dopado foi realizado por KAUCIC e VLATKOVIC [59]. Neste experimento, através da dopagem de iodato de sódio com iodeto radioativo, $^{138}\text{I}^-$, e da comparação com o comportamento de amostras do mesmo sal submetidas a irradiação por neutrons térmicos, os autores verificaram que o sistema sofria recozimento seguindo uma cinética similar nos dois casos.

A partir deste experimento o interesse por este assunto aumentou muito, no sentido de tentar simular a química dos átomos de recuo.

Depois que foi reportado que o recozimento do cromato de potássio dopado por $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, mostrava um comportamento que apresentava similaridade com o recozimento do mesmo cromato irradiado por neutrons [60], o interesse pelas reações de transferência de radioatividade no estado sólido aumentou muito. Assim foi estudado o recozimento em K_2CrO_4 [55, 60], em KB_rO_3 [61], em Na_aBrO_3 [62] e em vários compostos quelatos de cobalto [63].

Com estes primeiros resultados desencadeou-se a publicação de numerosos trabalhos neste assunto, cobrindo sistemas variados [47].

Conforme o interesse por estas reações foi aumentando, surgiram dúvidas a respeito de que a transferência por recozimento não poderia ocorrer ao todo em sólidos. ANDERSEN e colaboradores [64] sugeriram que a transferência observada po-

deria ser um artefato das técnicas analíticas, utilizadas para dissolver as amostras sólidas. Esta dúvida foi dissipada quando, através de espectroscopia Mössbauer, foi observado que a reação realmente ocorria no estado sólido [65].

Investigações mais recentes tem explorado diferentes aspectos dos processos ocorrendo no recozimento, fortalecendo a evidência de que a reação de transferência na verdade ocorre pelo recozimento no estado sólido [66].

O estudo das reações de recozimento em sólidos dopados, tem recebido maior atenção em sistemas que envolvem compostos inorgânicos. Estes podem ser classificados em dois tipos principais [47].

O primeiro grupo é aquele dos sais inorgânicos, onde as matrizes de oxianions desempenham um papel muito importante [55, 60-62]. Representando um contingente ainda muito importante deste grupo estão os halogenatos e perhalogenatos dopados com halogenetos radioativos: iodatos [59, 67], periodatos [61, 68], bromatos [62] e perbromatos [69]. Uma menção particular se faz necessária aos hexahalorenatos de potássio dopados com halogenetos [70], pois estes representam o único exemplo no qual a transferência ocorre entre espécies do ligante. Um outro tipo de sistema pertencente a este grupo consiste de uma matriz que não contém em sua composição um isótopo do dopante que nela é inserido, como por exemplo matrizes de iodato, sulfato e nitrato dopadas com $^{51}\text{Cr(III)}$ [66, 68, 71-74].

O segundo grupo é aquele dos quelatos de metais de transição. A grande maioria compreende os elementos Co, Cr, Fe e Ni e os ligantes mais utilizados são os oxinatos e acetilacet_otonatos [53, 75-80].

II.2. Fatores que Afetam a Reação de Recozimento

As reações de recozimento em sistemas dopados, podem ser afetadas por vários fatores. Elas podem ser aumentadas devido a radiação ionizante, como foi observado em vários sistemas como o do tris-acetilacetato de cobalto e do tris(dipiridil)perclorato de cobalto trihidratado, ambos dopados com $^{60}\text{Co(II)}$ [63]. A trituração dos cristais antes do aquecimento também mostrou um efeito similar nestes sistemas. A desidratação do complexo dipiridil também provocou um aumento na reação de transferência.

Os processos de recozimento em sistemas dopados têm se mostrado sensitivos à atmosfera na qual os cristais são aquecidos. No caso do sistema tris(dipiridil)perclorato de cobalto trihidratado acima mencionado, a transferência é mais rápida em vácuo do que em ar, enquanto que no caso de usar $^{58}\text{Co(II)}$ como dopante em $[\text{Co}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ a velocidade da reação é mais rápida em ar [81]. Isto mostra que o efeito de uma dada atmosfera para a reação de recozimento, depende do sistema que está sendo investigado.

Além disto as reações de transferência por recozimento tem mostrado estereoespecificidade [82], demonstrando comportamento cinético similar.

As reações de recozimento tem apresentado uma sensibilidade muito grande à natureza e a densidade de defeitos presentes no sólido. Tem sido observado que, mesmo quando as condições de reação são cuidadosamente controladas, pode ocorrer variações nos resultados do recozimento [83]. Defeitos cristalinos, tais como vacâncias reticulares e deslocamentos podem for

necer espaços livres adicionais no retículo que permitem o movimento de átomos durante o processo de recozimento.

Alguns defeitos reticulares podem ainda suprir ou engaiolar elétrons ou buracos, facilitando reações de oxi-redução.

II.3. Mecanismos das Reações de Recozimento em Sólidos

Existem na literatura muitos mecanismos para explicar a reação de transferência por recozimento no estado sólido.

De acordo com DUPLATRE [47], todos os mecanismos podem ser elaborados através da combinação de palavras chaves para cada etapa como mostra a tabela abaixo:

<u>Etapa final</u>	<u>Iniciada por:</u>	<u>Com etapa determinante</u>
Troca ou transferência de ligante	entidades leves (elétrons buracos, excitons) ou defeitos reticulares	liberação ou movimento

A combinação destas palavras chaves resulta na diversidade das teorias descritivas desenvolvidas para explicar os resultados. É bom lembrar que dos vários processos ocorrendo no sólido, apenas aqueles que são determinantes da velocidade são possíveis de serem observados experimentalmente.

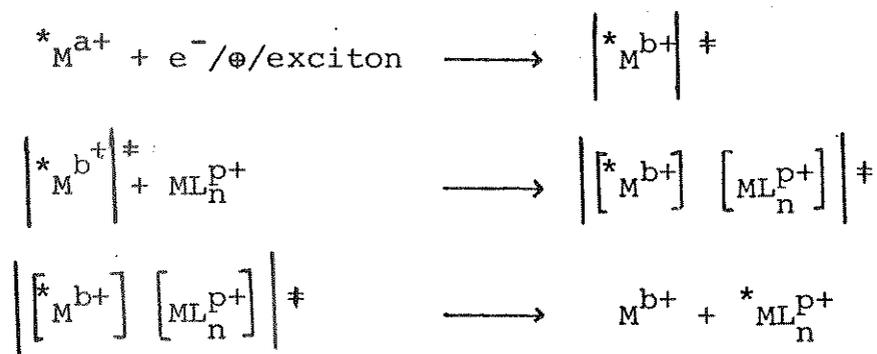
A seguir serão descritos alguns dos modelos que tiveram maior repercussão na explicação dos resultados de recozi-

mento de sólidos.

II.3.1. Modelo da Troca Ativada

O modelo da troca ativada [64, 84] propõe que a energia de excitação requerida para induzir a reação de transferência no estado sólido é derivada de interação de um elétron ou buraco, liberado de doadores ou aceitadores de profundidade múltiplas, com o radiodopante pela ativação térmica.

Assim teremos:



onde:

M representa o metal, L o ligante, a+, b+, p+ as cargas formais dos íons, o * representa o radioisótopo, e⁻ o elétron, ⊕ o buraco e o ‡ representa o estado excitado.

A etapa determinante deve ser a liberação de elétrons, buracos ou excitons de energias múltiplas, induzida por calor. O íon dopante excitado interage fracamente com a molécula vizinha, formando uma estrutura de ligação fraca e portanto a energia de excitação eletrônica pode ser parcialmente convertida em excitação vibracional por transição não radiativa. Um elétron ou buraco é provavelmente tunelado do íon dopante para a molécula complexa. Esta oxi-redução da molécula e a

excitação vibracional melhora a mobilidade dos ligantes e facilita sua transferência para a espécie dopante ainda eletronicamente excitada. O resultado final pode ser portanto a troca do ligante ou substituição isotópica.

A probabilidade de uma transferência isotópica eletronicamente ativada é presumivelmente determinada pela estrutura cristalina e efeito estérico [85] e também pelo sítio do íon dopante [86], pois este pode ou não ser móvel.

II.3.2. Modelo de Oxidação por Etapas

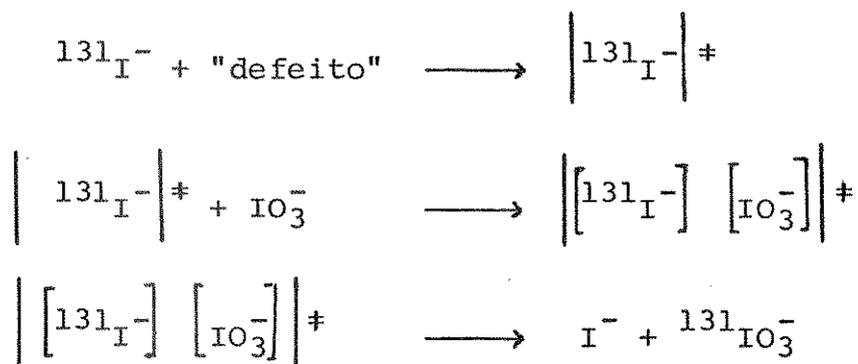
Este modelo admite a participação de cargas móveis no processo de transferência, que ocorre através do preenchimento ou esvaziamento de gaiolas ("traps"). O uso deste modelo está relacionado com sistemas onde substituições químicas são induzidas por radiação, a temperaturas bem baixas. Por exemplo a irradiação gama a 77K de K_2SO_4 e KIO_3 dopados com $^{51}Cr(III)$ produzindo $^{51}Cr(VI)$ [68], ilustra muito bem este modelo.

De acordo com este modelo, buracos são capturados de níveis de energia diferentes e combinam com o íon dopante ou átomo de recuo termalizado, seguindo-se uma captura de ligante da vizinhança e subsequente desproporcionamento das ligações.

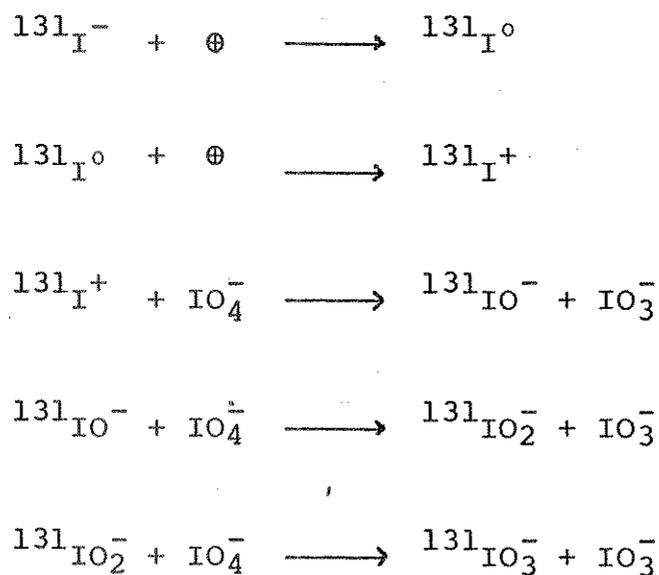
Este modelo apresenta similaridade com o modelo da troca ativada, devido a implicação da liberação de carga, mas a diferença está no fato de que no modelo de oxidação por etapas a importância é dada mais à própria carga (positiva) do que à energia liberada no sítio da espécie marcada, e também a ênfase que é dada a transferência do ligante como etapa final do

processo de recozimento. Além disso no modelo da troca ativada considera-se que os passos ocorrem simultaneamente, enquanto no da oxidação por etapas os passos ocorrem sequencialmente.

Como ilustração, os dois mecanismos foram propostos para a oxidação do iodeto em CsClO_4 e CsIO_4 dopados com $^{131}\text{I}^-$ [87]. Assim de acordo com o modelo de troca ativada teremos:



E de acordo com o modelo de oxidação por etapas seria:



O modelo da oxidação por etapas, apesar dos exemplos citados, não tem ainda suas bases firmadas. A necessidade da captura de uma sucessão de cargas positivas para explicar estes estados de oxidação elevados, coloca ainda muitas dúvidas. Por outro lado os processos de captura de ligantes não está ainda de

monstrado com segurança.

II.3.3. Modelo dos Excitons:

Este modelo alternativo, sugere que o recozimento ou reação de transferência, resulta do transporte de energia através de excitons. Sob este ponto de vista, a migração dos excitons e a deposição de sua energia no sítio do dopante ou átomo de recuo, deve causar a excitação destes e de poucas moléculas rodeando-os [88]. Este modelo foi elaborado para explicar a reação de substituição do $^{60}\text{Co(II)}$ em complexo de cobalto, produzindo o correspondente complexo octaédrico de $^{60}\text{Co(III)}$. Posteriormente foi também utilizado para explicar porque o $^{57}\text{Co(II)}$ substitui facilmente o metal nos complexos acetilacetonatos de Mn(III) e não nos de Al(III) e Cr(III) [89]. Os autores argumentaram que, com base no modelo de troca ativada, a deposição de energia no sítio do dopante deveria provocar a reação de transferência com a mesma facilidade para os complexos dos três metais já que as matrizes eram isomorfas.

De acordo com este modelo, a reação de transferência por recozimento deve ocorrer sob condições favoráveis, seja do ponto de vista da relação entre os potenciais de oxi-redução do íon dopante, Co^{2+} , e do íon metálico trivalente, ou do estado de spin do complexo. Assim o Mn^{3+} pode ser substituído por Co^{2+} porque ele pode remover um elétron do último, enquanto que o Cr^{3+} e Al^{3+} não podem. Por outro lado o acetilacetonato de ferro tem um estado de alto spin enquanto que o de cobalto tem um estado de baixo spin, a diferença de labilidade dos ligantes

então explica a possibilidade da reação de transferência.

A implicação dos excitons nas reações de transferência durante o recozimento tem sido também evocada por outros autores [55, 90], mas há ainda uma falta de evidências para confirmar a idéia. Como no modelo da troca ativada, os efeitos da atmosfera podem ser explicados através deste modelo. Entretanto parece que no geral quase todos os fatos que são explicados através do modelo da excitação por excitons, podem também ser através do modelo de troca ativada [55].

II.3.4. Modelos Envolvendo Difusão de Defeitos Reticulares ou Modelos Implicando em Defeitos Atômicos

Ao mesmo tempo que há sistemas onde a participação de cargas móveis parece ser indubitável, há outros em que a participação destas parece pouco plausível ou mesmo impossível. Um exemplo muito claro desta situação ocorre nos casos de compostos onde a reação de recozimento envolve átomos marcados ocupando sítios normais do retículo. Nestes casos as reações ocorrem na totalidade do cristal, sendo incoerente uma explicação, envolvendo concentrações ínfimas de cargas efêmeras, que leve em conta a troca observada.

Recentemente tem sido estudado o sistema $Tl(I)Tl(III)Cl_6$, onde a reação ocorre entre 453K e 553K, mostrando a mesma cinética quando a marcação, através de ^{204}Tl , é feita no íon trivalente ou no monovalente [91]. Este trabalho mostra que a reação não depende da atmosfera e não é afetada por radiação, o que mostra que se trata de uma genuína reação de troca isotó

pica. As variações isocronais da fração trocada, E, no caso de cristais neutron irradiados são exatamente iguais aquelas encontradas no material marcado [92]. Isto mostra que a troca observada no recozimento do material irradiado não tem relação com qualquer situação criada devido ao processo de recuo. Foi observado ainda que as curvas isocronais apresentavam três etapas, para as quais foi possível atribuir três reações de primeira ordem com energias de ativação distintas. Desde que os sítios do Tl(I) e Tl(III) no retículo são presumivelmente únicos, pode-se supor que há três tipos diferentes de imperfeições ou três caminhos diferentes para a difusão. Parece que a última hipótese é muito bem conhecida em sólidos, pois o coeficiente de difusão pode decrescer de uma ordem de grandeza passando da superfície para a fronteira granular ou para o volume do sólido [93]. Assim o grande aumento na proporção relativa à etapa de mais baixa energia, por causa da trituração do cristal, está consistente com esta hipótese. Este ponto de vista foi fortemente suportado no estudo de ^{208}Tl implantado por recuo em Tl_4Cl_6 [94]. Entretanto a natureza da entidade difundindo não foi até agora revelada.

Outro exemplo de sistema estudado é o de complexos duplos de cobalto. No caso de $[\text{}^{60}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6] [\text{CoEDTA}]_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, observou-se que a reação de transferência ocorre por ativação térmica em uma única etapa a 403K, concomitantemente com alguma desidratação [95]. Observou-se ainda que a irradiação gama fazia com que a temperatura do início da reação fosse mais baixa e que uma porcentagem maior de troca era alcançada mais rapidamente, além de alguma decomposição causada pela radiação. Entretanto recentemente foi observado, que a temperatura de par-

tida da reação precedia a temperatura de decomposição e que a velocidade de reação era a mesma independentemente se a marcação fosse feita no cation ou no anion [96]. Estes autores afirmaram que esta troca isotópica, com efetiva troca entre os átomos de Co, provavelmente requer algum espaço no retículo.

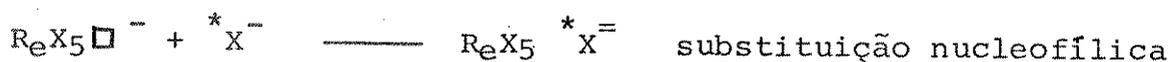
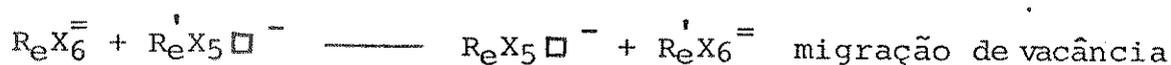
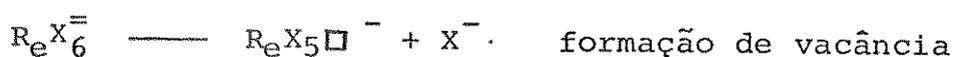
Então se a concentração termodinâmica natural de defeitos é muito baixa, isto pode ser contornado pela ocorrência de processos como desidratação ou decomposição no cristal, por efeito de radiação. Estas conclusões foram fortalecidas pelo paralelo observado nas variações das frações trocadas e decompostas pelo tratamento térmico de $[^{60}\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]$ $[\text{Co glicina}(\text{NO}_2)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]$, assim como a influência da dose de radiação gama absorvida na porcentagem de troca obtida [97].

Em um outro sistema, constituído de $[\text{Co}(\text{en})_2\text{X}_2]$ X isômeros, onde en é etilenodiamina e X pode ser Cl ou Br, e de trans- $[\text{Rh}(\text{en})_2\text{Cl}_2]$ Cl, marcados com ^{36}Cl no cloro iônico ou no covalente, observou-se que a velocidade da reação de transferência era a mesma, indicando uma verdadeira troca isotópica [98]. Além disso foram determinadas as energias de ativação e concluiu-se que o valor destas era o mesmo para todos os casos. Os autores sugeriram um mecanismo comum para as reações, sendo a migração de vacâncias no retículo a explicação mais provável. Tal efeito deve fornecer bastante espaço e subsequente perda de ligações químicas para ocorrer uma troca entre átomos de halogênio covalentes e iônicos. Neste exemplo a radiação tem um efeito profundo na reação, aumentando a constante de velocidade, que pode ser causado pelo aumento dos defeitos que promovem a troca ou pela criação de outro tipo de defeito que melhora a difusão dos anteriores. A porcentagem de troca, neste exem

plo, chega sempre a um valor máximo em todas temperaturas.

Entretanto, o que mais comumente ocorre em sistemas dopados é que as isotermas, de recozimento mostram um platô, dependente da temperatura. No caso do sistema K_2ReY_6 , dopado com X^- , onde X e Y são halogênios diferentes, as isotermas apresentam valores de saturação característicos para cada temperatura [98, 99]. A comparação destes resultados com os obtidos de compostos neutron irradiados, mostraram que os parâmetros cinéticos eram muito próximos entre si para dopagem correspondente. Isto aponta para um mecanismo comum para os dois casos e a conclusão de que os átomos de recuo se estabilizam na forma de íons haletos. A ausência de efeitos de radiação descarta os mecanismos envolvendo captura de cargas.

Assim, considerando que a migração dos íons halogênios é muito lenta dentro dos hexahalorenatos, que possuem retículo muito compacto, interditando qualquer troca direta, os autores propuseram um mecanismo baseado na migração de vacância de ligantes. O esquema para este mecanismo é o seguinte [70]:



onde:

\Box = vacância e * = espécie marcada.

Este modelo envolve a difusão de vacâncias através do retículo, sendo que a ocorrência de platô dependente da tempe-

ratura sugere a existência de processos de difusão.

II.4. Reações de Recozimento em Sistemas Contendo $^{51}\text{Cr(III)}$ em Cromatos

O cromato de potássio foi o primeiro sólido no qual o recozimento térmico dos átomos, de $^{51}\text{Cr(III)}$, de recuo foi demonstrado [100, 101]. A partir de então um grande número de trabalhos [102 -114] foi publicado com o objetivo de explicar a reação de recozimento do átomo de recuo, $^{51}\text{Cr(III)}$, no sólido neutron irradiado.

Com a finalidade de comparar as reações de recozimento observadas em cromatos irradiados, evitando efeitos desconhecidos que poderiam ser causados devido ao recuo dos átomos de ^{51}Cr ; surgiu a idéia de se criar uma situação similar a do átomo de recuo termalizado sem os referidos efeitos. Para isto iniciou-se a dopagem do sólido com a espécie que resultaria do recuo se o cristal fosse neutron irradiado. Em princípio esperava-se que os íons de $^{51}\text{Cr(III)}$ introduzidos em uma matriz de K_2CrO_4 , por cocristalização a partir de uma solução aquosa [55, 60, 115 -118], apresentassem um comportamento devido ao recozimento, diferente do encontrado para o mesmo sal neutron irradiado e recristalizado [111 -114]. O que se observou foi que, a temperaturas relativamente altas ($T \geq 423 \text{ K}$), o recozimento destes sistemas mostrou uma velocidade de produção de $^{51}\text{Cr(VI)}$ que era indistinguível nos dois casos, apesar de que a temperaturas abaixo desta, existiam diferenças marcantes [55,115,118]. Estes resultados levaram à conclusão de que informações sobre

as reações de "átomos quentes" devido ao recuo, podiam ser obtidas apenas dos estudos de recozimento abaixo de $T = 423 \text{ K}$, enquanto que os resultados a temperaturas mais altas não davam informações sobre o estado químico do átomo de recuo, ^{51}Cr , ou da vizinhança na qual este se aportava. Entretanto, os estudos do recozimento a temperaturas mais altas poderiam servir como ferramenta para o esclarecimento das espécies no cristal e seu comportamento.

A partir de então, o interesse pelo estudo da química dos átomos de ^{51}Cr como dopante em cristais de cromato aumentou muito. Os trabalhos de STAMOULI [119-121], sobre o comportamento químico do $^{51}\text{Cr(III)}$ como dopante em oxi-sais e submetidos a ação de fótons gama, já utilizam o método de análise proposto por ACKERHALT e COLLINS [113], em que além do rendimento em $^{51}\text{Cr(VI)}$, também se distingue as formas "monoméricas" (M), "diméricas" (D) e "poliméricas" (P) do $^{51}\text{Cr(III)}$. Nestes trabalhos STAMOULI mostra que, sob efeito de radiação gama, os cromatos e dicromatos de amônio dopados com $^{51}\text{Cr(III)}$ produzem os precursores no estado sólido das espécies diméricas e poliméricas do íon trivalente, além de $^{51}\text{Cr(VI)}$. A conversão do dopante $^{51}\text{Cr(III)M}$ para os precursores das espécies D, P e VI na fase sólida, dependia da temperatura na qual a irradiação era realizada. Esta dependência, no rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$, da temperatura de irradiação já tinha sido observada [68] em sais de sulfato e iodato de potássio dopados com $^{51}\text{Cr(III)}$. Observou-se ainda que a conversão da espécie monomérica para os precursores das espécies diméricas e poliméricas, por ação de radiação gama, também era encontrada no recozimento dos cromato e dicromato de amônio neutron irradiados [119], apesar de não apresentar similarida-

de quantitativa com os resultados obtidos dos cristais dopados. Diferenças no comportamento dos átomos dopantes e de recuo de ^{51}Cr , sob influência de radiação ionizante, foram também observadas para o cromato de potássio. No sal dopado, os tratamentos por radiação gama resultaram numa rápida conversão do dopante para as espécies formadoras de $^{51}\text{Cr(VI)}$, enquanto que a formação dos precursores das espécies diméricas e poliméricas não era observada. No cromato de potássio neutron irradiado [122] entretanto, a conversão do $^{51}\text{Cr(III)}$ monomérica para os precursores das espécies diméricas e poliméricas era muito pequena.

A influência do processo de dopagem nos resultados do recozimento de K_2CrO_4 dopado por $^{51}\text{Cr(III)}$ foi estudada, comparando os resultados obtidos pela irradiação gama de material obtido através de três métodos diferentes de dopagem [123]. Para isto o cromato de potássio purificado por recristalização foi dopado com ^{51}Cr por cocristalização de solução saturada, por adição de um agente precipitante e por evaporação de solvente. Amostras de cada um destes lotes foram submetidas a irradiação por ftons gama a 273 K, numa faixa de dose de 1 até 2×10^4 Grays (Gy), analisadas por cromatografia de troca catiônica, após dissolução, para $^{51}\text{Cr(VI)}$, $^{51}\text{Cr(III)}$ monomérico (M), $^{51}\text{Cr(III)}$ dimérico (D) e $^{51}\text{Cr(III)}$ polimérico (P). Os resultados mostraram os rendimentos das espécies VI, M, D e P separadamente, indicando que para os cristais dopados por cocristalização a variação na distribuição de VI, M e D ocorria a doses absorvidas da ordem de alguns milhares de "Grays", mostrando que a ação da radiação era eficiente na mudança das espécies precursoras destas no estado sólido. Os resultados obtidos do recozimento do material dopado por adição de agente precipitante, mos

tra que enquanto na cocrystalização as espécies monoméricas e diméricas diminuíam em função da dose absorvida, neste caso apenas a espécie monomérica diminuía enquanto todas as outras aumentavam com a dose absorvida. No caso do recozimento dos cristais dopados por evaporação do solvente, a variação nos rendimentos das espécies só ocorria acima de 10^3 Gys de dose absorvida, assim mesmo em menor extensão. O comportamento bem diferente perante o recozimento dos três lotes de cristais dopados por procedimentos diferentes, indica que a preparação afeta o caráter das espécies precursoras envolvidas. Os autores argumentam que estas espécies precursoras não devem ser as mesmas produzidas pelos átomos de recuo em cristais do mesmo sal neutron irradiados e que estes resultados reforçam a idéia de que, a estrutura detalhada, a vizinhança dos átomos dopantes e a presença de espécies produzidas pela irradiação, influem na distribuição dos produtos de recozimento.

Comparando os resultados obtidos do recozimento térmico do dicromato de amônio dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, com aqueles obtidos do mesmo sal neutron irradiado, STAMOULI [120, 124] encontrou muita similaridade entre as curvas isocronais, quando o material dopado era submetido a uma dose de radiação gama próxima daquela recebida concomitantemente na irradiação por neutrons. Esta autora indicou [124] ainda que a temperatura, abaixo da qual as reações ocorrendo no recozimento podem ser relacionadas aos efeitos de átomos quentes, varia de um sal para outro. Para o cromato de amônio estes efeitos parecem importantes abaixo de $T = 323 \text{ K}$, enquanto que acima desta temperatura o comportamento perante o recozimento térmico deste sal dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ e do neutron irradiado parecem similares [120].

Além disso no recozimento do dicromato de amônio dopado assim como no do neutron irradiado, a conversão dos precursores da espécie monomérica para os das diméricas e poliméricas ocorria a temperaturas nas quais ainda não se observava rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ [124].

Uma outra comparação entre os resultados do recozimento do sal irradiado por neutron e do mesmo sal dopado com $^{51}\text{Cr(III)}$ foi feita para os cromatos de sódio anidro e hidratados sob influência de radiação gama [128]. Para isto utilizou-se os cromatos de sódio tetrahidratado e dihidratado, que foram dopados com $^{51}\text{Cr(III)}$, por resfriamento de solução saturada do respectivo sal contendo pequena quantidade do dopante com alta atividade específica. Parte dos sais assim dopados foram desidratados à vácuo na temperatura ambiente. Cada um dos sais, hidratado ou anidro, foi submetido a radiação gama. Os resultados mostraram que uma fração do dopante, $^{51}\text{Cr(III)}$, foi oxidado e encontrado na análise sob a forma de cromato. O aumento no rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi muito rápido para as doses menores de radiação, tornando-se mais lento para doses superiores, sendo mais pronunciado no caso do sal hidratado do que no do anidro. A autora observou que a extensão da conversão de $^{51}\text{Cr(III)}$ para $^{51}\text{Cr(VI)}$ era maior quando havia moléculas de água no retículo e sugeriu atribuir este efeito a ação oxidante dos produtos de radiólise devido ao impacto da radiação gama com a água de cristalização. O mesmo procedimento foi empregado para os mesmos sais neutron irradiados. Observou-se que o aumento no rendimento de $^{51}\text{Cr(VI)}$ foi menos pronunciado para os sais hidratados que para os anidros, com doses de radiação gama menores que 250 Grays, tornando-se praticamente iguais para doses maiores.

Então estes resultados foram bem diferentes dos obtidos para os cristais dopados. Estes resultados mostraram que espécies oxidantes e redutoras, provenientes da radiólise da água de cristalização, podiam ter uma influência marcante no destino químico das espécies de ^{51}Cr .

Os resultados do recozimento térmico de K_2CrO_4 dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, através de dois procedimentos diferentes de dopagem, comparando os resultados do recozimento com e sem irradiação gama antes do aquecimento foram publicados por COLLINS e colaboradores [126]. As curvas devido ao recozimento térmico isocronal do sal dopado por cocristalização foram obtidas para as espécies $^{51}\text{Cr}(\text{VI})$, $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{M}$, $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{D}$ e $^{51}\text{Cr}(\text{III})\text{P}$, representadas esquematicamente por VI, M, D e P. A análise destas curvas foi feita segmentando-as em intervalos de temperatura de maneira conveniente para se observar e relacionar as variações nos rendimentos das espécies. Com isto foi possível identificar diminuição e aumento de rendimento de espécies relacionados, enquanto que o rendimento de outras espécies não se alteravam nesta faixa de temperatura. Para o recozimento, sem irradiação prévia, do cristal de cromato de potássio, dopado por cocristalização, os autores argumentaram que os dois processos principais eram $\text{M} \rightarrow \text{D}$ e $\text{D} \rightarrow \text{VI}$, sendo que o primeiro ocorria a uma velocidade mensurável numa ampla faixa de temperatura, enquanto que o segundo não ocorre a temperaturas mais baixas. Os autores sugeriram que o primeiro processo, $\text{M} \rightarrow \text{D}$, deveria estar associado com um baixo fator de frequência e uma baixa energia de ativação, enquanto que o segundo processo, $\text{D} \rightarrow \text{VI}$, estaria neste caso associado a uma energia de ativação mais alta. Quando cristais dopados pelo mesmo procedimento, cocrista-

lização, foram submetidos a uma dose moderada de radiação gama (1 kGy.) a 273K antes do recozimento térmico isocrônico por uma hora, os resultados se mostraram significativamente diferentes. A análise das curvas isocronais, mostrou que para temperaturas até 383 K as espécies precursoras de D e P não variavam, parecendo que o único processo até esta temperatura seria o $M \rightarrow VI$. Acima desta temperatura o decréscimo no rendimento de D pareceu indicar o processo $D \rightarrow VI$, enquanto que o rendimento de P começava a aumentar lentamente. Para melhor comparar os resultados do recozimento térmico de K_2CrO_4 , dopado com $^{51}Cr(III)$ por cocristalização, com e sem irradiação prévia, os autores normalizaram as curvas isocrônicas relativas ao consumo no rendimento da espécie monomérica, ajustando o valor da população total a 273 K para 1,00. Assim os resultados do decaimento no rendimento da espécie monomérica foi semelhante para os dois casos, sugerindo que o mesmo processo deve estar envolvido tanto quando submetido a irradiação gama prévia como quando não. Analisando as curvas devido ao rendimento das espécies diméricas, os autores sugeriram existir dois componentes independentes para o dímero no caso do recozimento realizado sem irradiação prévia, enquanto no outro caso com irradiação prévia a curva dimérica apresentava apenas um componente. Nos dois casos P só foi produzido a temperaturas mais altas. Os autores argumentaram que um tipo de precursor da espécie monomérica poderia ser ativado e reagiria com uma espécie α , produzindo um tipo de precursor do dímero que por sua vez seria ativado e produziria o precursor de VI na análise. Por outro lado o precursor de M poderia reagir com uma espécie β e produzir diretamente VI. A irradiação gama prévia deveria eliminar a espécie α deixando dis

ponível apenas o caminho através de β .

As curvas devido ao recozimento térmico isocrônico dos cristais de K_2CrO_4 dopados por adição de agente precipitante, também foram obtidas com e sem irradiação prévia por raios gama [126]. A normalização das curvas de consumo dos rendimentos da espécie M, mostrou similaridade entre os resultados obtidos com e sem irradiação gama, assim como a coincidência com os resultados obtidos para os cristais dopados por cocrystalização. Através disto se indicou que a espécie precursora de M sofreu recozimento da mesma forma em todos os casos, sugerindo que a mesma espécie de ^{51}Cr no estado sólido estaria reagindo em todos os casos. Através da análise das curvas de rendimento da espécie dimérica, por normalização e subtração em cada caso os autores sugeriram que, no caso da dopagem por adição de agente precipitante, um outro componente do precursor de P poderia sofrer variação nesta faixa de concentração e que um dos componentes responsáveis pela curva de D poderia produzir P. Comparando ainda com os resultados do recozimento de cristais de K_2CrO_4 neutron irradiados [115], os autores identificaram muitas similaridades, mesmo quando o processo de dopagem não é o mesmo.

Através da dopagem de uma mistura de cromatos de magnésio e de zinco, com $^{51}Cr(III)$ por cocrystalização, MAHFOUZ [127] estudou os efeitos da radiação gama e de aquecimento posterior na reação de recozimento dos sólidos. Neste trabalho, através de análise por extração de solvente, o autor encontrou uma relação linear entre a dose de radiação gama empregada e a porcentagem de $^{51}Cr(VI)$ produzida. Quando o aquecimento posterior das amostras gama irradiadas foi efetuado por 2 horas a 373 K,

observou-se que esta linearidade era mantida. O autor sugeriu um esquema em três etapas para a reação, levando em conta vacâncias catiônicas e aniônicas.

O recozimento térmico de cromato de potássio, dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ por cocristalização, foi realizado [128] em vácuo e em presença de ar, analisando após a dissolução as espécies VI, M, e D + P. Neste trabalho a autora apresentou os resultados do recozimento isocrônico, por uma hora em vácuo e em ar, do material dopado antes e depois de ser submetido a uma dose de 15 Grays de radiação gama. Os resultados obtidos do recozimento isocrônico semelhante de cristais de K_2CrO_4 neutron irradiado e recristalizados também foram apresentados. A comparação entre estes resultados mostrou que a presença ou não de ar alterou as reações de recozimento. Por outro lado a radiação gama afetou bastante o rendimento de M e VI, enquanto o de D + P permaneceu inalterado, como nos casos do recozimento dos cristais dopados sem irradiação prévia. Foi observado ainda que a recristalização não alterava os resultados do recozimento térmico do material dopado pré-irradiado, assim como do neutron irradiado. Além disso os resultados do recozimento térmico isocrônico dos cristais neutron irradiados após a recristalização e dos cristais dopados, submetidos a radiação gama antes do aquecimento, foram muito semelhantes. Comparando estes resultados com os anteriormente publicados sobre recozimento de K_2CrO_4 neutron irradiado e dopado [113, 114], e também com os obtidos de cromato e dicromato de amônio dopados e neutron irradiados [119, 121], a autora concluiu que a recristalização eliminava os defeitos devido ao recuo.

Confirmou ainda a suposição de que a temperaturas aci

ma de 453 K, o recozimento do cromato de potássio era predominantemente governado pelas propriedades do cristal e não dependia da estrutura detalhada das espécies recozíveis no cristal [115].

O efeito da aplicação de pressão no recozimento de cristais de cromato de potássio neutron irradiados foi inicialmente estudado, verificando que causava um aumento na retenção e uma aceleração nos processos de recozimento térmico [111]. Posteriormente os sais de cromato e dicromato de amônio neutron irradiados foram comprimidos por 2 minutos a pressões até 12.000 atmosferas, observando-se que apenas a aplicação de pressão não alterava os rendimentos das espécies VI, M e D + P analisadas após dissolução [129]. O recozimento térmico de amostras destes sais neutron irradiados, previamente comprimidos a 6.000 atmosferas, foi também realizado e os resultados comparados com os dois sais não comprimidos. Para o cromato de amônio foi observado que o aumento no rendimento do $^{51}\text{Cr(VI)}$ era mais pronunciado para o recozimento das amostras não comprimidas do que para as comprimidas, a temperaturas superiores a 379 K. As curvas devido ao M e D + P apresentaram o mesmo aspecto, mas acima da temperatura de 443 K houve um maior aumento no rendimento de M e uma menor diminuição no de D + P para as amostras submetidas a pressão prévia. No caso do dicromato de amônio, não se observou nenhuma diferença nas curvas do recozimento térmico isocrônico quando as amostras do sal neutron irradiado foram submetidas a aplicação prévia de pressão. A autora explicou os fatos considerando que a irradiação poderia produzir espécies radio-líticas do grupo amônio, que poderiam agir como redutores por interação com as espécies de ^{51}Cr precursoras do cromato, o que

resultaria em espécies de cromo trivalente na análise. A compressão deveria aproximar estas espécies e baixar a energia de ativação para difusão, isto explicaria a diminuição no rendimento das espécies analisadas como $^{51}\text{Cr(VI)}$ para os sólidos previamente comprimidos. Ao mesmo tempo os processos térmicos oxidativos nestas amostras seriam acelerados. No caso do dicromato de amônio estes efeitos estariam se compensando.

O efeito da pressão foi também posteriormente observado para os sais de cromato e dicromato de potássio irradiados por neutrons [130], pelo mesmo método usado pela autora anteriormente [131]. Os resultados mostraram que para o cromato de potássio o efeito de aumentar a retenção com a pressão foi maior que para o dicromato. Os dados do recozimento isotérmico a temperatura de 433 K do cromato de potássio neutron irradiado, comprimido a 6.000 atmosferas, mostraram que a aplicação de pressão produz uma aceleração no recozimento, comparado com os resultados obtidos para material idêntico não comprimido. Observou-se ainda que nas amostras não comprimidas o rendimento de M e de D + P apresentou um decréscimo, enquanto que nos recozimentos sem aplicação prévia de pressão apenas o rendimento de D + P apresentou uma diminuição. Foi observado que o recozimento até 453 K das amostras não comprimidas, parecia ocorrer apenas às custas dos precursores das espécies D + P, em concordância com resultados anteriores [113]. Acima desta temperatura os precursores da espécie M também participam do recozimento. Para as amostras submetidas à pressão antes do aquecimento, os precursores das espécies D + P participaram do recozimento em toda a faixa de temperatura, enquanto os da espécie M começaram a tomar parte a temperatura mais baixa, em torno de 383 K.

A autora argumentou que a conversão de um precursor da espécie M para VI durante o recozimento do cromato de potássio neutron irradiado devia envolver a transferência de oxigênio para o precursor de M, após este ter sido oxidado por combinação com um buraco. Para isto se baseou nos modelos apresentados [55, 103, 132] para os oxi-sais, de acordo com os quais o recozimento envolveria a oxidação das espécies recozíveis seguido da transferência de íons oxigênio para a espécie oxidada. A oxidação se daria por interação com buracos liberados termicamente de gaiolas ou produzidos devido a excitação térmico eletrônica. Assim a transferência de oxigênio para o precursor de M poderia ser consideravelmente afetada pela compreensão do sólido antes do aquecimento do sólido neutron irradiado. A aplicação de pressão, poderia ainda diminuir a distância entre as espécies reagentes e portanto a energia de ativação para a difusão. Então a autora concluiu que a aplicação de pressão, facilitou a transferência de oxigênio, diminuindo a temperatura na qual o processo ocorre para amostras comprimidas, comparadas com as não comprimidas. No caso do dicromato de potássio, esses efeitos foram observados em menor extensão.

Recentemente uma série de trabalhos publicados sobre o recozimento isotérmico de vários cromatos irradiados por neutrons ou dopados com $^{51}\text{Cr(III)}$, tentam mostrar que as curvas apresentam um aspecto oscilatório. O autor sugeriu até explicações cinéticas [133 - 135], mas estes resultados além de apresentarem apenas dados de retenção, não são muito concisos.

Através da mistura de cromatos de sódio e potássio dopada com $^{51}\text{Cr(III)}$, foi efetuado o estudo dos efeitos do aquecimento conjugado com radiação gama na porcentagem de transfor

mação de $^{51}\text{Cr}(\text{III}) \longrightarrow ^{51}\text{Cr}(\text{VI})$ [136]. O autor observou que a transformação, no caso de amostras não irradiadas, iniciava a temperatura de 333K e que aumentava com a dose de radiação gama e com a temperatura de recozimento. Observou também que a fração transformada era diferente do que as obtidas para os sais dopados separadamente, indicando que estes dados não apresentavam uma média dos comportamentos dos componentes livres da mistura.

Todos os resultados apresentados para os sistemas cromatos com ^{51}Cr não conseguiram ainda consolidar um mecanismo para a reação de recozimento destas espécies.

II.5. Cinética das Reações de Recozimento em Sólidos

II.5.1. Processos Caracterizados por Energia de Ativação Única

Quando uma reação de recozimento ocorre no estado sólido, num sistema homogêneo em que os reagentes são distribuídos dentro de uma mesma fase sólida, todas as condições permanecem constantes durante a reação, exceto a distribuição dos átomos radioativos entre os reagentes.

Vários tratamentos dos dados cinéticos têm sido aplicados na tentativa de esclarecer os mecanismos dos processos ocorrendo no estado sólido.

O tratamento proposto por FLETCHER e BROWN [137], baseia-se na migração de espécies dentro do retículo por saltos sucessivos em posições adjacentes. O recozimento neste caso depende da duração média do salto, τ , e do tempo de recozimento isotérmico, t , relacionado por t/τ . Mas como τ é o inverso da

frequência dos saltos, ν , a dependência do recozimento na temperatura. É dado por:

$$1/\tau = \nu = \nu_0 \exp E/kT \quad (1)$$

onde: ν_0 é interpretado como a frequência média do retículo

T é a temperatura

k é a constante de Boltzmann

E é a barreira de energia para o salto ou energia de ativação.

Quando um átomo adjacente salta para a vacância, esta se move na direção em que o átomo estava.

Assim é possível combinar os dados experimentais na construção de uma única curva equivalente a isoterma para uma temperatura escolhida, deslocando-se as isotermas à direita ou à esquerda, ao longo do eixo do logarítmo do tempo correspondente à isoterma de referência. A curva resultante pode assim ser descrita por uma equação adequada, que deve então ser determinada, etc., ou por uma combinação de equações. A seguir a variação do fator de ajuste da escala do tempo, $\Delta \ln t$, colocado em gráfico em função da recíproca da temperatura permite calcular a energia de ativação do processo de recozimento.

II.5.2. Processos com Distribuição em Energias de Ativação ou Fatores de Frequência

A abordagem de um grupo de processos distribuídos em

energia de ativação foi proposta por VAND [138], para explicar a cinética da variação irreversível da resistência ocorrendo pelo aquecimento de depósitos de metal evaporado. Vários outros autores utilizaram o mesmo conceito para explicar a cinética de outros fenômenos como decaimento [139, 140]. NEUBERT [141] foi provavelmente o primeiro a aplicar o método de VAND para o recozimento de danos causados por radiação. Entretanto, uma análise mais extensiva do problema, de extrair a distribuição da energia de ativação e fator de frequência a partir dos dados cinéticos, foi feita por PRIMAK [142, 143]. A partir de então tem surgido trabalhos aplicando o tratamento VAND-PRIMAK aos resultados do recozimento de danos químicos, seguindo transformações nucleares [144, 145]. COSTEA aplicou este tratamento aos resultados do recozimento de K_2CrO_4 neutron irradiado puro e com impurezas de bário [103].

Um tratamento completo foi publicado por MADDOCK [46], no qual se analisa o método quando aplicado a dados de tratamentos isotérmicos, isocrônicos e outros, para processos de primeira ordem.

Apresentar-se-ã a seguir o tratamento para os processos de primeira ordem com distribuição em energia de ativação para os dados de recozimentos isotérmicos e isocrônicos, que são de maior interesse aqui. Foi demonstrado, que apesar do fator de frequência também apresentar distribuição de valores, assim como a energia de ativação, na prática o estabelecimento de ambos ao mesmo tempo não é possível [148].

II.5.3. Cinética dos Processos de 1ª Ordem com Distribuição de Energias de Ativação [46]

Em um processo único, de primeira ordem, com fator de frequência ν e energia de ativação E , o número n de entidades reativas e a velocidade de reação num tempo t , podem ser expressos em termos de n_0 , o número inicial de entidades reativas. A fração ainda por reagir é dada por:

$$\frac{n}{n_0} = e^{-kt} \quad (2)$$

com $k = \nu e^{-E/kT}$ (3)

então $n = n_0 \exp [-\nu t \exp (-E/kT)]$ (4)

e $\frac{dn}{dt} = -kn$ (5)

tal que: $\frac{dn}{dt} = n_0 \nu \exp (-E/kT) \exp [-\nu t \exp (-E/kT)]$ (6)

O espectro de energias de ativação no tempo $t = 0$, pode ser representado por uma função de distribuição com derivada $f'(E)$ tal que o número inicial de centros sem reagir com energias de ativação entre E e $E + dE$ é dado por:

$$dN_0 = f'(E) dE \quad (7)$$

então $N_0 = \int_0^{\infty} f'(E) dE$

Para tal espectro obtêm-se:

$$\frac{dN}{dt} = \int_0^{\infty} \nu \exp (-E/kT) \exp [-\nu t \exp (-E/kT)] f'(E) dE \quad (8)$$

e $N = \int_0^{\infty} \exp [-\nu t \exp (-E/kT)] f'(E) dE$ (9)

Para muitos propósitos, especialmente onde uma propriedade proporcional a N é medida, como a retenção (fração de centros recozidos), $R = 1 - \frac{N}{N_0}$, é conveniente normalizar a integral $\int_0^\infty f'(E) dE$ para a unidade e obter $F'(E)$ que é uma função de distribuição normalizada.

Assim a fração sem reagir θ é dada por:

$$\theta = \frac{N}{N_0} = \int_0^\infty \exp[-vt \exp(-E/kT)] F'(E) dE \quad (10)$$

então:

$$\frac{d\theta}{dt} = - \int_0^\infty v \exp(-E/kT) \exp[-vt \exp(-E/kT)] F'(E) dE \quad (11)$$

Através dos resultados do recozimento isotérmico pode-se obter $\theta(t)$. A função de recozimento neste caso é definida como:

$$\phi(E, t) = \exp[-vt \exp(-E/kT)] \quad (12)$$

Esta função dá a fração de espécies não reagidas, presentes no tempo t para dados E , v e T . Se supormos que t , T e v são constantes, a função ϕ dará a fração de espécies sem reagir para diferentes valores de E . Um gráfico desta função pode ser visto na figura II.1, onde E é medida em unidades de kT e v é fixado no valor de 10^{10} s^{-1} . A função tem um ponto de inflexão onde $E = E_0$ e $\left(\frac{d\phi}{dE}\right)_t$ é um máximo.

$$\text{Mas: } \left(\frac{d\phi}{dE}\right)_t = - \frac{t}{kT} \left(\frac{d\phi}{dt}\right)_E, \quad (13)$$

então as entidades com energia de ativação E_0 estão reagindo mais rapidamente.

$$\text{Fazendo: } \left(\frac{d^2\phi}{dE^2}\right)_t = 0 \text{ se obtêm:}$$

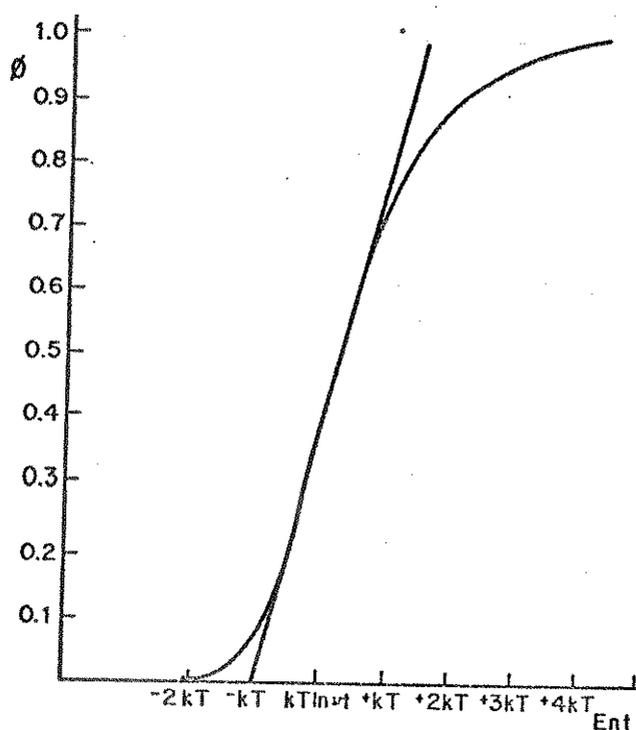


Figura II.1.- Função de recozimento, ϕ , para um processo de primeira ordem, na faixa de energias de ativação entre $kT \ln vt + 4 kT$ até $kT \ln vt - 2 kT$. A tangente no ponto de inflexão é mostrada [46].

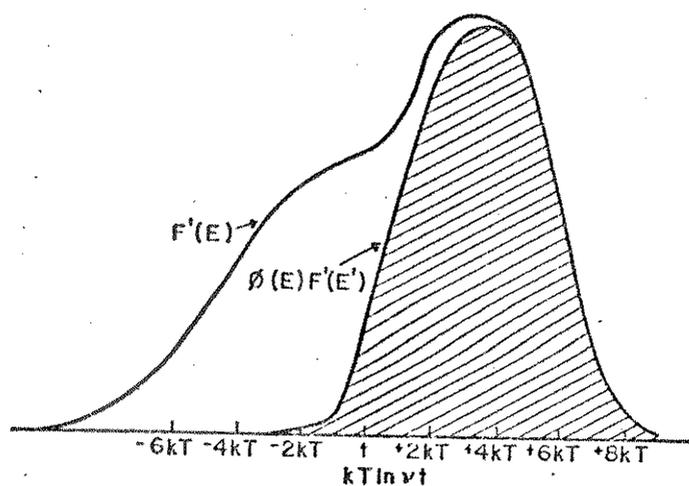


Figura II.2.- Modificação de $F'(E)$ conforme o recozimento ocorre. A área achuriada mostra a porção não recozida. [46].

$$E_0 = kT \ln vt \quad (14)$$

A representação gráfica do progresso do recozimento em termos do movimento da função através do espectro de energias, expresso em termos de ϕ e $F'(E)$ está representado na figura II.2. Conforme t aumenta, a função ϕ move através do espectro de energias de ativação na direção crescente destas. Sua posição define, para um dado tempo t , a curva $\phi(E)F'(E)$. A fração sem reagir $\int_0^\infty \phi(E) F'(E) dE$ é representada pela área achucada na figura. A função $F'(E)$ representa a porção do espectro inicial de energias de ativação, ou seja, energias de ativação abaixo de E_0 . Portanto a área entre $F'(E)$ e $\phi(E)F'(E)$ dá a fração de entidades que já reagiram no tempo t .

A função $F'(E)$ pode ser extraída dos dados experimentais, $\theta(t)$, através do método sugerido por VAND [138] extendido por PRIMAK [141, 142], que pode ser chamado de método de VAND-PRIMAK. Neste método considera-se que a função ϕ pode ser aproximada para uma função escada ou de Heaviside, localizada em $E_0 = kT \ln vt$, tal que $\phi = 0$ para $E < kT \ln vt$ e $\phi = 1$ para $E > kT \ln vt$. Esta aproximação apenas é válida se o espectro de energias de ativação se estende por muitas unidades de kT e se $F'(E)$ é constante ou aproximadamente constante, na faixa de E sofrendo recozimento ativo.

Nestas condições tem-se:

$$\theta(t) = \int_0^\infty F'(E) \phi(E, t) dE \approx \int_0^\infty F'(E) H(E - E_0) dE \quad (15)$$

$$e \quad \theta(t) \approx \int_0^\infty F'(E) dE \quad (16)$$

$$e \quad \frac{d\theta}{dt} \approx - F'(E) \frac{dE}{dt} \quad (17)$$

$$\text{Mas se } E_0 = kT \ln vt \quad (14) \quad e$$

$$\frac{dE_0}{dt} = \frac{kT}{t} \quad (18)$$

então:

$$F'(E_0) \approx - \frac{t}{kT} \frac{d\theta}{dt} \quad (19)$$

ou

$$F'(E_0) \approx - \frac{1}{kT} \frac{d\theta}{d \ln t} \quad (20)$$

Pelo gráfico de θ contra $\ln t$, a inclinação $\frac{d\theta}{d \ln t}$ pode ser encontrada para vários valores de t e sobre diferentes isoterms a diversas temperaturas. Logo valores de $F'(E_0)$ a diferentes t e T podem ser obtidos. O gráfico destes valores de $F'(E_0)$ contra $E_0 = kT \ln vt$ dará uma boa representação da distribuição de energias de ativação.

Entretanto em geral v não é conhecido, e como para avaliar E_0 é preciso conhecê-lo, então E_0 não pode ser calculado diretamente. Se foram obtidas isotermas a intervalos de temperatura bastante pequenos (por ex. $\Delta T = 0,1T$), muitos pares de pontos (t_1, T_1) , (t_2, T_2) , poderão ser obtidos para os quais $F'(E_0)$ tenha o mesmo valor. Desde que os valores de θ sejam os mesmos para cada membro do par e se $F'(E)$ não é multivalorado em E , dentro de uma faixa de uma ou duas unidades de kT em torno de E_0 , então:

$$(\ln v + \ln t_1) kT_1 = (\ln v + \ln t_2) kT_2$$

ou

$$\ln v = (T_2 \ln t_2 - T_1 \ln t_1) / (T_2 - T_1) \quad (21)$$

Logicamente $\ln v$ deve ser constante para todos os pa-

res (t , T) e o valor médio define o melhor valor para os dados obtidos.

Desde que:

$$kT \ln vt = E \quad (14)$$

$$\left(\frac{d \ln t}{dT} \right)_{E_0} = - \frac{E_0}{kT^2} \quad (22)$$

que relaciona t e T para os pares correspondentes (t_1, T_1) , (t_2, T_2) , etc...

$$\text{Também} \quad \frac{1}{kT} \frac{d\theta}{d \ln t} = F'(E_0) \quad (20)$$

Portanto:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{d\theta}{d \ln t} \right)_{E_0} = kF'(E_0) \quad (23)$$

mostrando que as inclinações dos gráficos de θ versus $\ln t$ são proporcionais a T nos pontos correspondentes.

Considerando o progresso da função ϕ através de $F'(E)$, assim como a largura efetiva da função ϕ no eixo E , pode-se ver que para uma $F'(E)$ aproximadamente retangular (isto é com todos valores de E igualmente prováveis entre E_i e E_f), se $E_f - E_i/kT = n$, a isoterma completa cobrindo $\theta = 1 \rightarrow 99\%$ deve expandir cerca de $4+n$ unidades de $\ln t$. Na prática, estudos não são frequentemente prolongados além de duas ou três dezenas em $\log_{10} t$, então apenas uma porção do processo de recozimento é revelado a qualquer temperatura. Levando em conta as relações dadas, uma série de isotermas de recozimento aparecerá geralmente como um conjunto de curvas aproximadamente paralelas, aquelas a temperatura mais alta cobrindo uma faixa de valores de θ menores do que aquelas a temperaturas mais baixas. Se os

intervalos de temperatura são pequenos o bastante, ou a faixa de $\ln t$ grande, as porções primitivas das isotermas a temperaturas mais altas devem ter valores de θ coincidindo com os dos tempos finais a temperaturas mais baixas.

Então o melhor valor de v será aquele que dará o melhor recobrimento entre curvas isotérmicas sucessivas.

Desta maneira $F'(E)$ pode ser deduzida a partir das curvas experimentais. Estes resultados entretanto devem ser considerados aproximados, desde que o tratamento matemático envolve aproximações e também por causa dos erros experimentais.

A função de distribuição pode também ser obtida das curvas isocronais. Neste caso o recozimento é observado depois de um intervalo fixo de tempo para diferentes temperaturas.

Os dados experimentais fornecem $\theta(T)$ e podem ser tratados de forma similar aos dados das isotermas.

A função de recozimento será:

$$\phi(E, t) = \exp [-vt \exp (-E/kT)] \quad (24)$$

e

$$\left(\frac{d\phi}{dT}\right)_{E_0} = -\left(\frac{E}{T}\right) \left(\frac{d\phi}{dE_0}\right)_T \quad (25)$$

Existe um ponto de inflexão em ϕ tal que:

$$E_0 [1 - vt \exp (-E_0/kT)] = 2kT \quad (26)$$

Com a aproximação como feita anteriormente:

$$\theta = \int_0^{\infty} F'(E) \phi(E, T) dE \quad (27)$$

Portanto:

$$\frac{d\theta}{dT} = \int_0^{\infty} F'(E) \frac{d\phi}{dT} = - \int_0^{\infty} F'(E) \frac{E}{T} \left(\frac{d\phi}{dE}\right) dE \quad (28),$$

ou

$$\frac{d\theta}{dT} = F'(E_0) \frac{E_0}{T} \quad (29)$$

e

$$F'(E_0) = - \frac{1}{E_0} \left(\frac{d\theta}{d \ln T} \right) \quad (30)$$

A resolução será a mesma como para os dados isotérmicos. Entretanto, este método oferece algumas vantagens, pois menos medidas são necessárias e de fato a estrutura da função de distribuição $F'(E)$ será mais aparente a partir dos gráficos de $\theta(T)$ em função de $\ln T$.

III. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III. MÉTODOS E TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

III.1. O Método Geral de Trabalho

De maneira geral o procedimento experimental obedeceu a seguinte sequência de etapas:

- a) Purificação do material a ser dopado, através de recristalização em fase aquosa.
- b) Preparação do material dopante na forma química desejada para se proceder a dopagem.
- c) Dopagem do cristal hospedeiro, pelo método escolhido, com o dopante na forma química apropriada.
- d) Dissolução de cristais dopados e análise cromatográfica desta solução, com estabelecimento da distribuição relativa das espécies radiomarcadas resultantes.
- e) Controle das condições de temperatura, tempo e meio durante a dopagem e escolha do método de dopagem que resulte numa maior porcentagem relativa de uma determinada espécie radiomarcada.
- f) Tratamentos físicos no material dopado, em condições escolhidas com controle dos parâmetros envolvidos.
- g) Dissolução dos cristais dopados que foram submetidos a tratamentos físicos controlados e análise cromatográfica da solução obtida.
- h) Contagem da radiação gama das frações obtidas pela análise cromatográfica e estabelecimento das porcentagens relativas das espécies radiomarcadas separadas.
- i) Tratamento dos dados obtidos e análise cinética dos mesmos.

III.2. Descrição das Técnicas Experimentais

III.2.1. Os Métodos de Dopagem

O cromato de potássio utilizado em todas as preparações foi o de qualidade R.P.E.(Carlo Erba - R.P.E/ACS), que foi ainda purificado por meio de três recristalizações sucessivas a partir de soluções aquosas.

O ^{51}Cr utilizado como dopante foi adquirido do Instituto de Pesquisas Nucleares (IPEN), procedente da "New England Nuclear" (NEN) na forma de $^{51}\text{CrCl}_3$ em solução 0,5M de HCl. Em alguns casos o dopante foi utilizado na forma química original, apenas diluindo (1:10) com água deionizada.

Em outros casos o dopante foi usado na forma de $^{51}\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ em solução 0,05M de HClO_4 . Isto foi obtido evaporando-se a amostra original em cadinho de Teflon^R a 333 K até secar. Em seguida adicionou-se 1 ml de HClO_4 concentrado e evaporou-se novamente até secar. Repetindo este processo três vezes observou-se um resíduo violeta na cadinho, que foi diluído com solução 0,05M de HClO_4 e estocado neste meio por um dia antes de ser usado.

O dopante foi sempre analisado previamente por cromatografia de troca catiônica e nos casos descritos acima a porcentagem relativa de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ monomérico na solução variou de 95 a 99%, dependendo do lote recebido e do tratamento realizado.

Outras alterações no dopante serão descritas posteriormente nos casos em que foram realizadas.

III.2.1.1. Dopagem por Cocrystalização de Solução de K_2CrO_4 Saturada

Preparou-se uma solução aquosa de K_2CrO_4 saturada a 343 K, que foi mantida a esta temperatura em banho termostático.

Um volume determinado desta solução foi cuidadosamente transferido para um tubo de vidro, próprio para contagem de radiação gama, contendo pequena barra magnética para agitação.

Adicionou-se então sobre esta solução um volume pequeno, nunca maior que 200 μ l, da solução de $^{51}Cr (ClO_4)_3$ em $HClO_4$ 0,05M, cuja atividade radioativa era conhecida.

Esta mistura foi então resfriada, sob forte agitação, em banho de água e gelo à temperatura de aproximadamente 273K. O precipitado formado foi filtrado rapidamente a vácuo e lavado com solução de K_2CrO_4 saturada a temperatura ambiente.

O sólido úmido foi então transferido para um outro tubo de vidro, próprio para contagem de radiação gama, cuja massa foi previamente determinada. Este foi colocado dentro do sistema próprio para evacuação, que é mostrado na figura III.1.

Este sistema foi construído com vidro resistente, composto de duas campânulas conectáveis entre si através de seção com superfície esmerilhada plana. A parte inferior tem fundo plano e a superior é munida de torneira com conexão para a linha de vácuo.

O material dopado, dentro deste sistema, foi evacuado durante 2 horas à pressão de aproximadamente 10^{-3} torr.

A massa dos cristais assim obtidos foi determinada e a radiação gama emitida foi contada, calculando-se o rendimento em massa e a atividade total incorporada aos cristais.

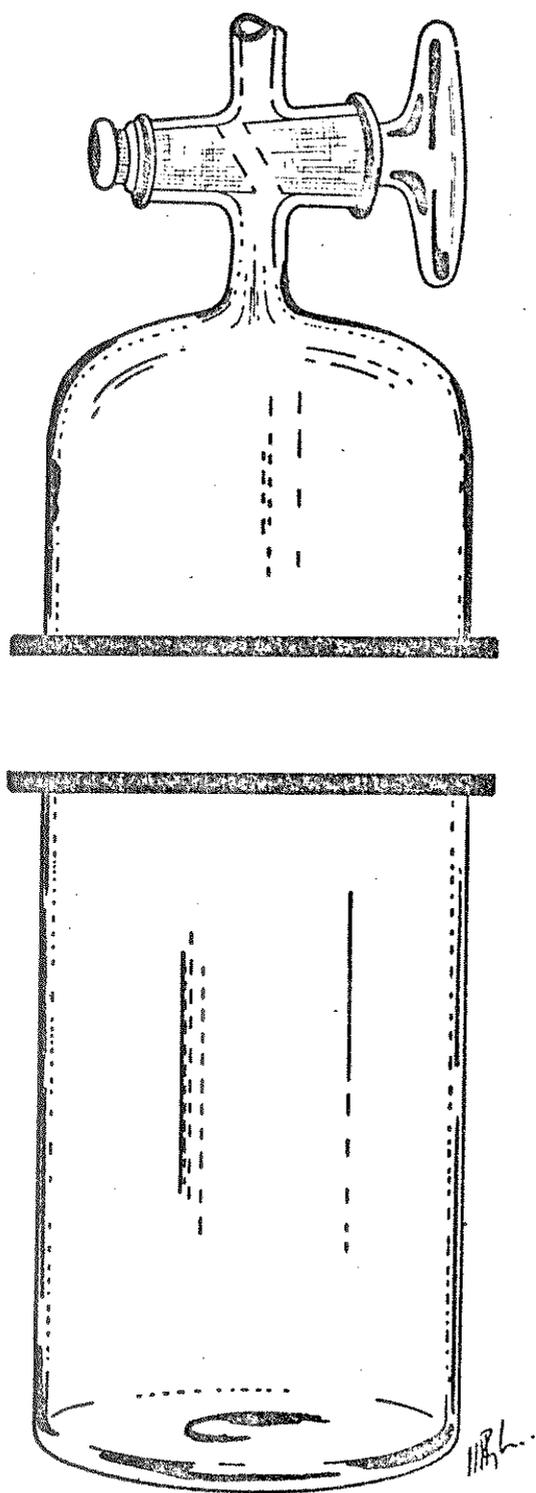


Figura III.1.- Sistema utilizado para evaporação à vácuo.

Uma pequena quantidade destes foi dissolvida em solução 0,05M de HClO_4 e analisada por cromatografia de troca catiônica, estabelecendo-se as porcentagens relativas das espécies hidrolíticas de ^{51}Cr . O restante foi estocado em congelador, evitando umidade, para posteriores tratamentos físicos e análises.

III.2.1.2. Dopagem por Cocrystalização de Solução Supersaturada de K_2CrO_4 com Resfriamento Muito Rápido

Preparou-se uma solução de K_2CrO_4 saturada a 373 K e filtrou-se esta a quente. O filtrado foi colocado em um bequer de 25 ml, previamente aquecido, contendo barra magnética para agitador e termômetro e mantido tampado com papel alumínio para evitar entrada de núcleos para crescimento de cristais. Esta solução foi deixada em repouso até a temperatura baixar para aproximadamente 303 K. O sistema ainda em repouso foi resfriado por um banho de gelo, sal grosso e nitrogênio líquido que alcança temperatura abaixo de 253 K.

Durante este resfriamento, a uma determinada temperatura adicionou-se uma quantidade conhecida do dopante ($^{51}\text{CrCl}_3$ em HCl 0,05M). Neste instante foi retirado o termômetro e ligado o agitador magnético, mantendo a agitação por um minuto. O precipitado formado foi rapidamente filtrado a vácuo e lavado com solução de K_2CrO_4 saturada a 273 K.

O sólido obtido foi levado a secar a vácuo da forma já descrita, no mesmo sistema, durante o mesmo tempo e à mesma pressão. Como no método anterior os cristais foram analisados por cromatografia de troca catiônica e estocados em congelador em ambiente seco.

III.2.1.3. Dopagem por Cocrystalização, com Adição do Dopante em Meio Alcoólico

O dopante, na forma de $^{51}\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ em solução 0,05M de HClO_4 , foi colocado em um tubo de vidro próprio para contagem de radiação gama. Depois de contada a radiação gama emitida, este tubo foi colocado no sistema para evacuação já descrito anteriormente e o solvente foi evaporado à vácuo.

Neste tubo adicionou-se então 1 mililitro de metanol P.A., contando novamente a radiação gama emitida que se manteve praticamente constante. Uma barra magnética para agitação foi colocada no tubo e o mesmo foi resfriado em banho de água e gelo a aproximadamente 273 K.

Enquanto isso tomou-se cerca de 4 mililitros de solução de K_2CrO_4 saturada a 343 K, deixando em repouso para esfriar até a temperatura ambiente. Então adicionou-se esta solução ao tubo resfriado contendo o dopante em meio alcoólico, deixando no banho sob agitação durante um minuto. O precipitado formado foi filtrado a vácuo, lavando-se o mesmo com solução de K_2CrO_4 saturada a 273K e secando-o a vácuo durante 2 horas conforme já foi descrito anteriormente.

O rendimento em massa e a atividade total incorporada aos cristais foram determinados. A análise cromatográfica foi realizada após a dissolução dos cristais em solução 0,05M de HClO_4 e obteve-se uma porcentagem relativa de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ na forma monomérica inferior a 60%.

III.2.1.4. Dopagem por evaporação do solvente a frio ("Freeze-Dry-Doping")

Na parte inferior do sistema próprio para secagem a

vácuo já descrito anteriormente, foi colocado 40 μ l do dopante na forma de $^{51}\text{Cr}(\text{ClO}_4)_3$ em solução 0,05M de HClO_4 . Sobre o dopante foi colocado lentamente aproximadamente 6 mililitros de solução de K_2CrO_4 saturada a 343 K, misturando bem por agitação magnética.

O sistema foi então vedado e a parte inferior resfriada em banho de nitrogênio líquido tomando cuidado para que a mistura se congelasse nas paredes do frasco. Com a mistura assim congelada o sistema foi conectado à linha de vácuo e submetido a pressão de 10^{-3} torr durante 20 horas, até que restou apenas um resíduo sólido. Este resíduo foi transferido para um sistema de filtração a vácuo e lavado com solução de K_2CrO_4 saturada a 273K. Os cristais resultantes foram colocados novamente no sistema próprio para secagem e submetidos a vácuo durante 2 horas, na pressão acima referida à temperatura ambiente.

A análise cromatográfica após a dissolução dos cristais em solução 0,05M de HClO_4 , mostrou uma porcentagem relativa de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ -monomérico inferior àquelas obtidas por cocristalização rápida de solução supersaturada da ordem de 40% menor.

III.2.1.5. Dopagem de K_2CrO_4 por Cocristalização de Solução Saturada a 343 K, com o Dopante em Meio Fortemente Alcalino

Em um bequer de 25 mililitros, contendo barra para agitador magnético, colocou-se uma quantidade definida de dopante na forma de $^{51}\text{CrCl}_3$ em solução 0,05M de HCl . Sobre o dopante adicionou-se 0,5 mililitro de solução 1M de NaOH , deixando a mistura em repouso durante 10 minutos, medindo o pH com papel indicador que mostrou um valor próximo de 12.

O bequer com esta mistura foi aquecido a aproximadamente 343K e a seguir submetido a pressão de 10^{-3} torr, colocando-o no sistema próprio para secagem a vácuo. Quando todo o solvente se evaporou, o sistema foi desmontado e o bequer com o dopante seco foi colocado em banho de gelo, sal grosso e nitrogênio líquido à temperatura de 253 K. Com agitação, adicionou-se lentamente sobre o dopante aproximadamente 10 mililitros de solução de K_2CrO_4 saturada a 243K.

O precipitado formado foi filtrado a vácuo, lavado com solução de K_2CrO_4 saturada a 273K e levado a secar a vácuo durante 2 horas à temperatura ambiente. Com os cristais secos, determinou-se a massa obtida e a atividade total incorporada aos mesmos.

Uma pequena quantidade, aproximadamente 20 miligramas, do material dopado foi dissolvida em solução 0,05M de $HClO_4$ e analisado por cromatografia de troca catiônica.

Os cristais dopados obtidos foram devidamente rotulados e estocados em congelador, em ambiente seco.

III.2.2. Preparação de Hidróxido de Cromo Radiomarcado a Partir de Suspensão Coloidal

O procedimento utilizado nesta preparação foi semelhante ao empregado por MATIJEVIĆ [41-44], para obtenção de hidrossol de hidróxido de cromo com estreita distribuição de tamanhos de partículas, com algumas adaptações.

Em primeiro lugar tomou-se 300 μ l de material radio-marcado, $^{51}CrCl_3$ em solução 0,005M de HCl, cuja atividade radio-ativa era conhecida e evaporou-se o solvente em cadinho de teflon aproxi

madamente 343 K. Sobre o resíduo seco adicionou-se 0,5 mililitro de solução de HNO_3 concentrada (~65%), evaporando-se novamente por aquecimento até secar. Após três adições de ácido e secagens sucessivas, dissolveu-se o resíduo em 0,5 mililitro de solução 0,05M de HNO_3 .

O dissolvido foi transferido para um frasco de vidro com fundo cônico, utilizando para isto mais três adições de 0,5 mililitro de solução 0,05M de HNO_3 .

Paralelamente preparou-se, pela dissolução do sal em água deionizada, uma solução aproximadamente 10^{-3}M de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ inativo e outra 10^{-1}M de K_2SO_4 .

Um determinado volume de cada uma destas soluções, foi adicionado a 0,5 mililitro da solução contendo o dopante. A mistura foi filtrada a vácuo, em filtro de Teflon^R com poros de 5 micrômetros, para eliminar partículas que poderiam funcionar como núcleos de crescimento. A solução resultante, apresentando um valor de pH aproximadamente igual a 5, foi colocada em um tubo de ensaio com tampa que foi convenientemente vedada com fita de Teflon^R.

Uma variação desta amostra, cuja única diferença foi a elevação do pH para um valor aproximadamente igual a 10, foi obtida separadamente pela adição de poucas gotas de solução 0,1M de NaOH.

As amostras convenientemente vedadas e rotuladas foram mantidas em banho de óleo, termostatizado a 363 K, durante 72 horas. Depois deste tempo foram retiradas deste banho e imediatamente resfriadas em banho de água e gelo, observando-se a formação de coloração esverdeada. No caso das amostras com valores de pH aproximadamente igual a 10, observou-se pequena for

mação de precipitado.

O sólido formado foi separado do sobrenadante por centrifugação a 7.500 rotações por minuto durante meia hora, lavando o resíduo com água deionizada e repetindo o processo por três vezes. Mediu-se a radiação gama emitida de cada sobrenadante eliminado e do resíduo.

O tubo contendo o resíduo resultante após a última centrifugação, foi colocado no sistema próprio para secagem a vácuo e submetido à pressão em torno de 10^{-3} torr, durante 3 horas à temperatura ambiente.

III.2.3. Tratamentos Físicos no Estado Sólido

III.2.3.1. Recozimento Térmico

Cristais de K_2CrO_4 dopados com $^{51}Cr(III)$, que apresentaram grande porcentagem da espécie radiomarcada na forma monomérica ou dimérica, assim como misturas sólidas do cromato inativo com hidróxido de cromo radiomarcado foram submetidos a recozimento térmico.

Para isto distribuiu-se cada amostra sólida em quantidades aproximadamente iguais em ampolas de vidro. Estas ampolas foram construídas com tubo de vidro de aproximadamente 2 milímetros de diâmetro interno e 120 milímetros de comprimento, tendo uma das extremidades previamente fechada.

A extremidade superior de cada uma destas ampolas foi selada por aquecimento e estrangulamento do vidro, enquanto o fundo contendo o sólido ficou resfriado com nitrogênio líquido.

Esta vedação foi feita em três condições diferentes: em presença de ar; com muita umidade ou a vácuo.

No primeiro caso colocou-se as ampolas com o sólido em dessecador por duas horas e então resfriou-se o fundo de cada uma, selando-a ao ar livre. No segundo caso as ampolas com o sólido foram deixadas num frasco fechado, saturado com vapor d'água, antes de serem resfriadas e vedadas ao ar livre. No terceiro caso conectou-se cada ampola contendo o sólido à linha de vácuo, esperou-se a pressão baixar para aproximadamente 50 militorr e então resfriou-se o fundo da mesma vedando a extremidade superior por estrangulamento do tubo a quente.

As amostras assim vedadas em ampolas, foram devidamente marcadas e estocadas em congelador até o momento do recozimento térmico.

Todos os recozimentos foram realizados em banho circulador Haake, modelo NB-22, com óleo Regal R&O 46 da Texaco^R, termostatizado na temperatura desejada com precisão de $\pm 0,5^{\circ}\text{C}$.

Para cada tipo de amostra e condição de amostragem, foi tomado três ampolas e agrupadas entre si. Uma determinada quantidade de ampolas, assim agrupadas, conforme programado, foi colocada ao mesmo tempo no banho a uma determinada temperatura. A cada intervalo de tempo, previamente estabelecido, um grupo de ampolas foi retirado do banho termostatizado e mergulhado numa mistura de água e gelo.

Depois de limpas e enxutas, estas ampolas foram devidamente rotuladas com as respectivas condições e estocadas em congelador até a hora da análise cromatográfica.

III.2.3.2. Aplicação de Pressão às Misturas Sólidas

Os sólidos obtidos na preparação de hidróxido de cromo radioativo foram misturados com cerca de 1,50 gramas de cristais de K_2CrO_4 inativo.

No caso do hidróxido obtido do envelhecimento de soluções com pH em torno de 5, a mistura foi feita adicionando-se o cromato de potássio seco sobre o sólido obtido, misturando-os com espátula.

A massa de hidróxido de cromo, obtida pelo envelhecimento de soluções com valor de pH aproximadamente igual a 10, foi dividida em duas partes. Sobre uma das partes adicionou-se, a seco, o cromato de potássio inativo, como anteriormente. Na outra parte adicionou-se o cromato de potássio com cerca de 1 mililitro de água deionizada, misturando bem e secando a mistura por evaporação a vácuo.

Desta forma se obteve três misturas sólidas de cromato de potássio inativo com hidróxido de cromo radiomarcado, por preparações diferentes.

Cada uma destas misturas foi dividida em duas partes aproximadamente iguais. Uma das partes foi estocada para ser posteriormente submetida a recozimento térmico, sem aplicação prévia de pressão.

A outra parte de cada uma destas misturas foi subdividida em duas porções. Uma porção foi colocada no sistema próprio para confecção de pastilhas e submetida à pressão de ~141 MPa, através de bomba hidráulica "Carver-Laboratory Model", durante 10 minutos. Outra porção de cada amostra foi submetida a mesma pressão, da mesma forma, durante 20 minutos.

Cada pastilha resultante, depois de aplicada a pressão nos respectivos tempos, foi cuidadosamente desaglomerada com espátula. Uma pequena quantidade de cada amostra de cristais resultantes foi utilizada para análise cromatográfica.

Então os cristais provenientes da mistura de K_2CrO_4 com hidróxido de cromo, obtido de soluções com valor de pH em torno de 5, submetidos a pressão por 20 minutos foram distribuídos em ampolas de vidro e vedadas em presença de ar.

Os cristais das outras duas misturas de K_2CrO_4 com hidróxido de cromo, obtido de soluções com valor de pH aproximadamente igual a 10, que foram submetidos a pressão durante 20 minutos foram misturados entre si. Esta mistura foi distribuída em ampolas de vidro, aproximadamente 40 mg em cada, vedadas em presença de ar e estocadas para serem submetidas a recozimento térmico posterior.

III.2.4. Análise das Espécies Radiomarcadas

As amostras sólidas foram dissolvidas e as separações das espécies marcadas com ^{51}Cr foram efetuadas por cromatografia de troca iônica, sendo analisada a radiação gama emitida em cada fração eluída.

III.2.4.1. Dissolução das Amostras Sólidas

Informações da literatura [45] mostraram que a distribuição das várias espécies marcadas com ^{51}Cr pode ser afetada por diversos fatores químicos e físicos. Um dos fatores químicos de grande importância na análise destas espécies é a so-

lução utilizada na dissolução dos cristais. Mostraram ainda que a presença de carregador na solução estabiliza a distribuição das espécies de cromo, entretanto deve ser considerado o tempo gasto na dissolução e entre esta e a aplicação da amostra na coluna.

Várias tentativas foram feitas no sentido de reduzir o tempo de dissolução. A dissolução mais rápida foi conseguida injetando rapidamente, através de uma seringa com agulha grande, a solução de dissolução para dentro de um tubo de ensaio contendo o sólido a ser dissolvido.

A dissolução de aproximadamente 40 miligramas de cristais de K_2CrO_4 em 2 mililitros de solução 0,05M de $HClO_4$, foi completada no máximo em 30 segundos a temperatura ambiente.

Então observou-se a influência do carregador na distribuição das espécies radioativas, quando o tempo da dissolução e aplicação da amostra na coluna foi muito curto. Também foi observada a variação na análise da distribuição das espécies, com tempo em que a amostra fica dissolvida sem carregador, antes de ser aplicada na coluna, através de testes preliminares.

Sendo assim, optou-se pela dissolução rápida da amostra, injetando 2 mililitros de solução 0,05M de $HClO_4$ com seringa e aplicando imediatamente a solução à coluna para ser analisada. O tempo gasto entre a dissolução e aplicação da amostra nunca foi superior a 2 minutos.

III.2.4.2. As Colunas Cromatográficas

Para as separações cromatográficas das espécies em solução, utilizou-se a resina de troca catiônica Bio Rad 50W-X8

na forma H^+ , 100 a 200 "mesh". (~147 a ~75 μm de diâmetro de partículas).

Esta resina é um trocador de íons fortemente ácido, com grupos de troca de ácido sulfônico que são ligados ao polímero estireno que apresenta 8% de ligações cruzadas do divinilbenzeno.

O esquema de uma coluna típica com a respectiva válvula pode ser visto na figura III.2.

A válvula, construída em Teflon^R, se ajusta perfeitamente por encaixe na parte inferior da coluna de vidro. Um disco de polietileno poroso deve ser utilizado para suportar a resina. A saída da válvula termina com um tubo fino de Teflon^R, que facilita o escoamento para dentro dos tubos coletores.

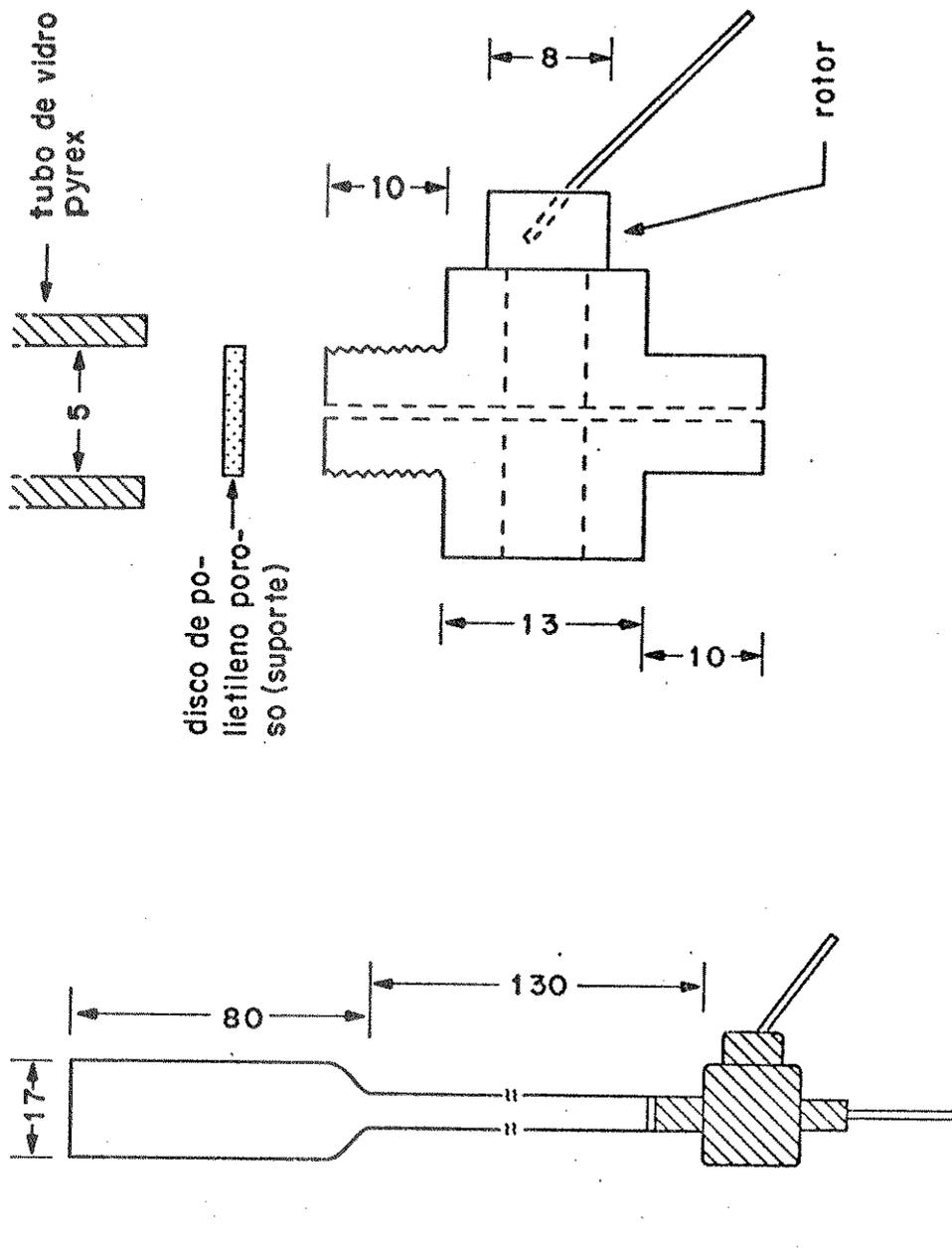
Estas colunas foram empacotadas com 1 mililitro da resina úmida e assentada, medido em proveta. O empacotamento foi feito adicionando-se a resina suspensa em água à coluna, provocando vibrações por batidas laterais na parte de vidro para melhor assentamento das partículas.

A resina, antes de ser utilizada, foi submetida a um tratamento químico que será descrito a seguir.

III.2.4.3. Tratamento Químico da Resina de Troca Iônica

A resina utilizada nas separações sofreu os tratamentos químicos modificados de COLLINS e ACKERHALT por ANDRADE [45].

Neste tratamento, primeiramente se colocou a resina em contacto com peróxido de hidrogênio em meio fortemente alcalino aquecendo a mistura até 323 K. A seguir eliminou-se todo



(a)-Dimensões da coluna cromatográfica

(b)-Detalhe da válvula e sua junção com o tubo de vidro

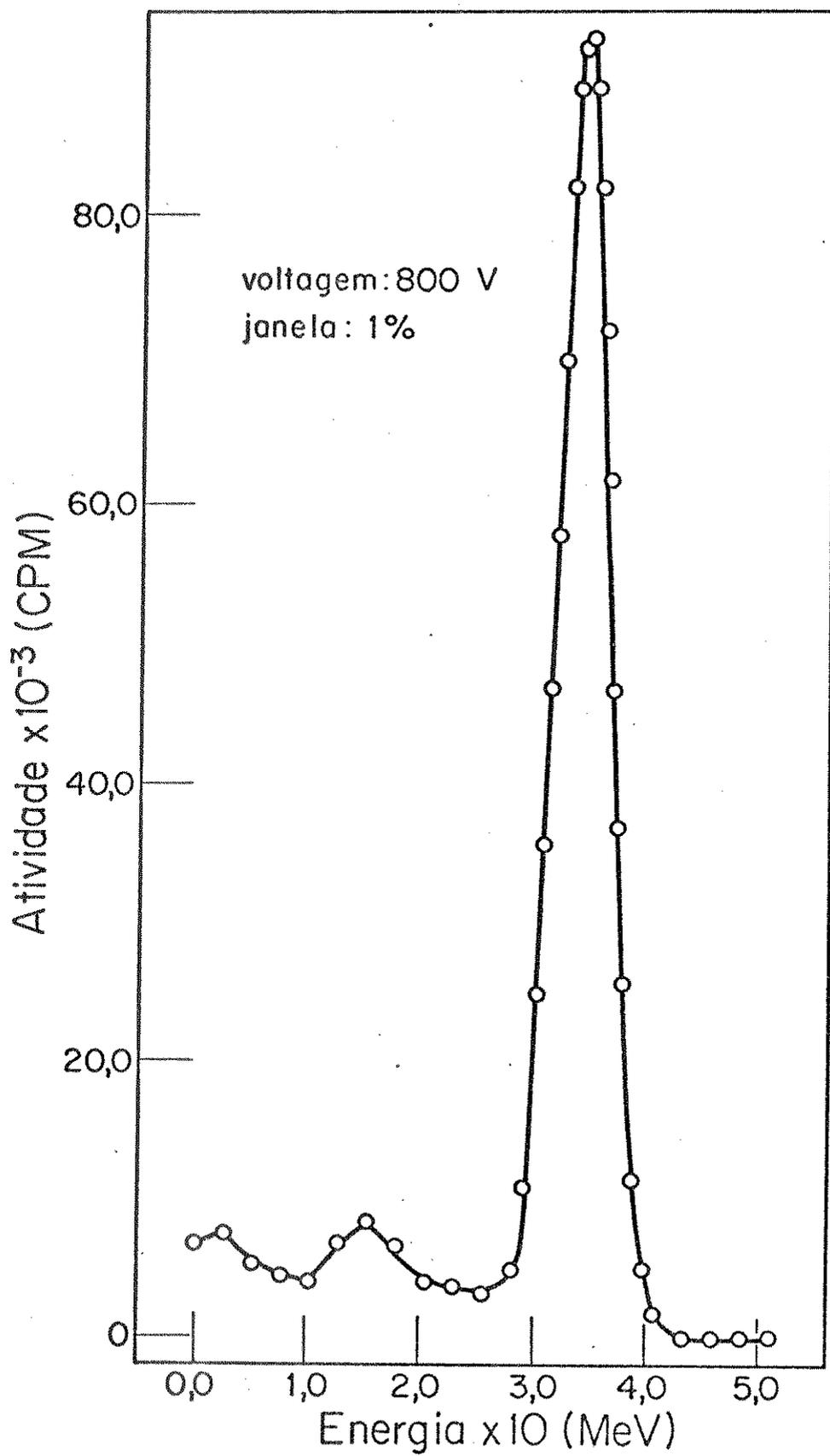


Figura III.3.- Espectro de energia do ⁵¹Cr obtido com o analisador monocanal, ponto por ponto. [45].

H_2O_2 com lavagens sucessivas de solução 1M de NaOH e a seguir com água destilada, fazendo o teste de iodeto para confirmar a eliminação completa.

A resina foi então tratada com soluções 0,1M e 4M de $HClO_4$ sequencialmente, lavando-a com água destilada até que o pH atingiu em valor entre 5 e 6.

Depois destes tratamentos a resina foi estocada em refrigerador, com o dobro de seu volume de água destilada.

Com estes tratamentos eliminou-se possíveis impurezas, como agentes redutores, presentes na resina. Entretanto pode ser que durante o tempo de estocagem, a resina sofra oxidação por traços de H_2O_2 não detectados pelo teste do iodeto. Assim poderia formar espécies redutoras, que alterariam a distribuição da amostra a ser analisada em meio ácido.

Para se evitar estas reações indesejáveis, durante a separação das espécies de cromo marcadas com ^{51}Cr , submeteu-se ainda a resina a um outro tratamento (na coluna, imediatamente antes da análise). Este tratamento consistiu em passar 0,5 mililitro de solução 0,2M de $Na_2Cr_2O_7$ através da coluna empacotada e eluir o Cr(VI) com 10 mililitros de solução 0,05M de $HClO_4$.

III.2.4.4. A Separação Cromatográfica

As espécies de cromo em solução, marcadas com ^{51}Cr e especificadas como Cr(VI), Cr(III)-monômeros, Cr(III)-dímero e Cr(III)-polímero (abreviadamente representadas por VI, M, D, P) foram separadas por cromatografia de troca catiônica. Uma espécie não identificada, que chamaremos de espécie desconhecida (representada por X), foi eluída antes da espécie Cr(III)-monô

mero. A porcentagem relativa desta espécie foi sempre muito baixa e o desvio padrão na determinação da mesma foi muito alto.

As frações foram coletadas em tubos de vidro com capacidade para 10 mililitros, adequados para contagem de radioatividade. Em cada tubo foi coletado 5 mililitros do eluído.

Após dissolvidas apropriadamente, as amostras foram injetadas imediatamente nas colunas e eluídas com soluções de HClO_4 e HCl .

Através de informações da literatura [45] e dos resultados obtidos em várias análises preliminares, escolheu-se o seguinte programa de eluição:

Volume (ml)	Eluente	Fração Eluída
18	0,05M de HClO_4	Cr(VI) - como $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$
15	1M de HClO_4	Cr(?) - X
20	4M de HClO_4	Cr(III) - monômero
20	5M de HCl	Cr(III) - dímero

A fração Cr(III)-polímero fica retida na resina. Por questão de maior praticidade operacional, ao invés de adotar o procedimento descrito na literatura [45], optou-se por recolher cuidadosamente a resina no tubo de contagem e posteriormente de terminar sua atividade.

Os tubos contendo as frações, foram homogeneizados antes de se proceder a contagem da radioatividade.

III.2.4.5. As Medidas de Radioatividade

As medidas de radioatividade foram feitas utilizando-se um sistema constituído de: um detector de cintilação só-

lido de NaI(Tl) tipo poço, envolvido em blindagem de chumbo; um pré-amplificador; um amplificador de sinais; um analisador monocanal e um contador de pulsos com temporizador.

Para se fazer as contagens de radioatividade nas amostras, inicialmente se determinou o espectro gama do ^{51}Cr . Este espectro pode ser construído ponto a ponto através de um analisador monocanal ou ser obtido diretamente em um analisador multicanal. A figura III.3 mostra um espectro característico de ^{51}Cr , construído ponto a ponto das contagens obtidas de um analisador monocanal.

Uma vez obtido o espectro gama, pode-se selecionar a faixa de energia e as condições em que se deve proceder as contagens. Estas condições devem ser constantes para um determinado conjunto de dados.

Todas as contagens foram feitas por um tempo de 60 segundos.

O ruído de fundo foi obtido pela média de aproximadamente 10 vezes a contagem pelo mesmo período de 60 segundos, com o poço sem amostra, intercalando as contagens das amostras. Da contagem de cada tubo foi então descontado o valor do ruído de fundo.

As espécies de cromo designadas por "Cr(III)-polímeros" ficam retidas na resina, que por sua vez fica depositada no fundo do tubo de contagem. Desta forma a eficiência de contagem destas frações é diferente das demais, cujas atividades estão uniformemente distribuídas por todo o volume do líquido. Devido a este fato torna-se necessário corrigir as contagens destas frações, de modo que os resultados finais não se mostrem distorcidos.

O fator de correção foi determinado para cada condição de análise. Para isto tomou-se 10 amostras com atividades diferentes e completou-se o volume de cada uma, com água destilada, para 1 mililitro igual ao da resina. Depois de contada a atividade de cada amostra assim constituída, diluiu-se com água destilada até o volume igual ao coletado (5 ml) e contou-se novamente a atividade nas mesmas condições.

Para cada amostra determinou-se o fator de correção:

$$f = \frac{\text{contagem de radioatividade no volume igual ao da resina}}{\text{contagem de radioatividade no volume igual ao do coletado}}$$

O valor médio obtido das dez amostras foi então multiplicado pelo valor apresentado na contagem da resina.

O rendimento (% relativa) de cada espécie (VI, X, M, D ou P) foi calculado através da expressão:

$$R_i = \frac{A_i}{\sum A_i} \times 100$$

onde: R_i é a porcentagem relativa de cada espécie sob consideração.

A_i é a atividade corrigida (em cpm) de cada espécie de uma certa amostra.

$\sum A_i$ é a somatória das atividades corrigidas de todas as frações de uma amostra (em cpm).

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

IV. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os resultados experimentais estão apresentados através de tabelas e gráficos, que foram construídos em um microcomputador "Itautec I.7000-PCxt", utilizando o programa "Energraphics" versão 1980.

As tabelas dos resultados que são também mostrados através de gráficos se encontram no Apêndice A, enquanto que aqueles resultados que são apresentados apenas em tabelas, são indicados pelas mesmas neste capítulo.

IV.1. Efeito da Temperatura, Durante a Adição do Dopante, na Dopagem de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(III)$ por Cocrystalização

Para se observar este efeito, utilizou-se o método de dopagem por cocrystalização de solução supersaturada de K_2CrO_4 com resfriamento muito rápido, descrito no item III.2.1.2. A solução supersaturada foi cuidadosamente resfriada e o dopante, apresentando maior porcentagem da espécie monomérica, foi adicionado a quatro valores diferentes de temperatura.

A Figura IV.1 (Tabela A.1) mostra os rendimentos das espécies radiomarcadas, em porcentagens relativas, obtidos após a dissolução e análise dos cristais dopados.

Através da Figura IV.1, pode-se notar que conforme a temperatura aumenta, há uma diminuição acentuada no rendimento da espécie monomérica e um aumento nos rendimentos das espécies diméricas e poliméricas, sendo que a variação na porcentagem de $^{51}Cr(VI)$ pode ser devido a desvios experimentais.

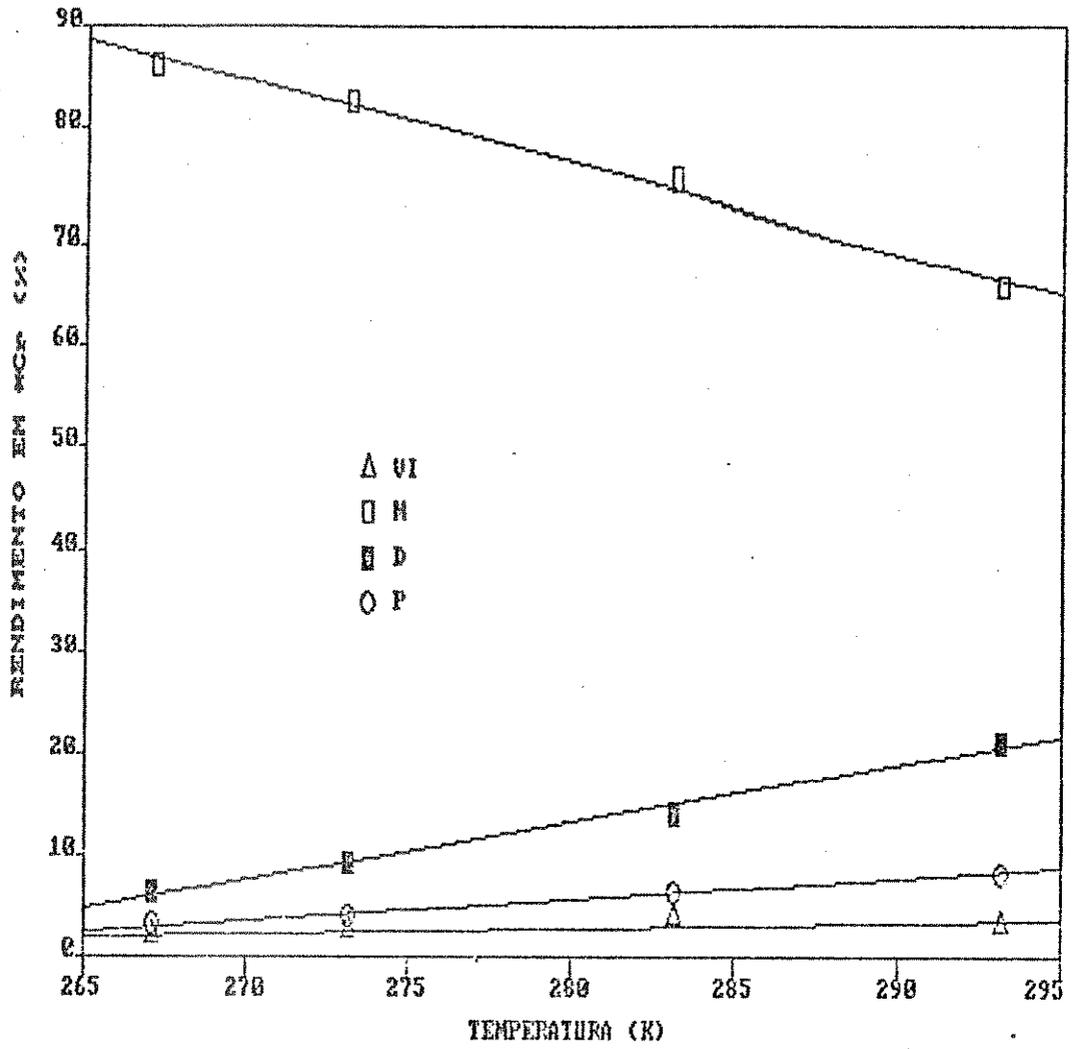
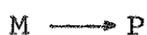
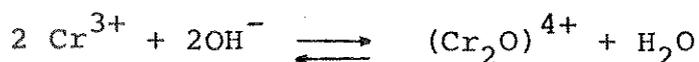


Figura IV.1 - Efeito de temperatura, durante a adição do dopante, na dopagem de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(III)$ por cocristalização.

Através destes resultados é possível considerar que os processos que estão ocorrendo devem envolver a conversão dos precursores da espécie monomérica em precursores das espécies diméricas e poliméricas. Representaremos esquematicamente estes processos por:



Para explicar estes resultados deve-se considerar os trabalhos de SHAAL e FAUCHERE [149] e de STUNZI e colaboradores [150-151]. Esses autores mostraram que em pH alcalino é possível se obter a formação de dímero através da seguinte reação:



Portanto, em solução saturada de K_2CrO_4 com valores de pH acima de 10, esta reação pode ser acelerada com o aumento da temperatura. A formação de espécies poliméricas pode ser explicada de forma semelhante. Por outro lado, quando o dopante é adicionado à solução em temperaturas mais altas, o resfriamento até a temperatura final é mais demorado; aumentando o tempo de contacto do dopante com a solução, que deve também aumentar a polimerização do monômero.

Estas reações estão portanto ocorrendo em solução, devido ao pH alcalino, ao qual é submetido o dopante em contacto com a solução supersaturada do hospedeiro.

IV.2. Reações de Recozimento de K_2CrO_4 Dopado com $^{51}Cr(III)$ Apresentando Maior Porcentagem de Monômero

Para estes estudos foram preparados dois lotes de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ por cocristalização, sendo que ambos apresentaram após a dissolução e análise, a espécie monomérica em proporção muito superior às das outras espécies. Um destes lotes que designamos como lote M1, foi preparado por precipitação de solução supersaturada de K_2CrO_4 , sendo o dopante adicionado à temperatura de aproximadamente 278 K. O outro que chamamos de lote M2, foi obtido por precipitação de solução saturada de K_2CrO_4 a 343 K, com resfriamento rápido, sendo o dopante adicionado à solução quando a temperatura da mesma era aproximadamente igual a 278 K.

Os dois lotes de material dopado apresentaram porcentagens relativas da espécie monomérica iguais, diferindo um do outro com relação à porcentagem relativa de $^{51}Cr(VI)$ e das espécies diméricas e poliméricas. O lote M2 apresentou uma porcentagem relativa de $^{51}Cr(VI)$ maior e porcentagens de dímeros e polímeros menores que as do lote M1.

IV.2.1. Efeito do Ambiente de Amostragem nas Reações de Recozimento de Amostras do Mesmo Lote de Material Dopado

Amostras do mesmo lote de material dopado, lote M2, foram submetidas a recozimento isotérmico a temperatura de 415 K, em três ambientes diferentes de amostragem, conforme descrito na seção III.2.3.1.. Após o recozimento, estas amostras foram

dissolvidas e analisadas conforme item III.2.4.

A Figura IV.2 (Tabelas A.7, A.8, A.9) mostra os gráficos dos rendimentos em função do tempo para os três ambientes diferentes de amostragem.

O que se observa comparando-se os resultados obtidos para as três condições de amostragem é que o ambiente durante o aquecimento não influi nos rendimentos das espécies radiomarcadas. De acordo com NATH [65], quando a presença de ar diminui o recozimento, como resultado do engaiolamento de elétrons da banda de condução pelo oxigênio adsorvido na superfície do cristal, é porque as reações devem requerer a promoção de elétrons. Então seguindo este raciocínio, uma vez que não se observa efeito da presença de ar durante o recozimento, pelo menos para estas condições, o mecanismo de reação não deve envolver a promoção de elétrons. Por outro lado ACKERHALT, COLLINS e COLLINS [114], mostraram que para temperaturas mais altas e tempos maiores de recozimento, quando a reação é governada mais pelas propriedades do cristal como um todo do que pela estrutura detalhada das espécies recozíveis dentro do mesmo [113], é possível que se observe o efeito do oxigênio nas reações de recozimento.

IV.2.2. Comparação Entre os Resultados do Recozimento Térmico de Material Dopado em Dois Lotes Diferentes

Para esta comparação, amostras de material do lote M1 foram condicionadas em presença de ar, sendo submetidas a recozimento nas mesmas temperaturas que aquelas de material

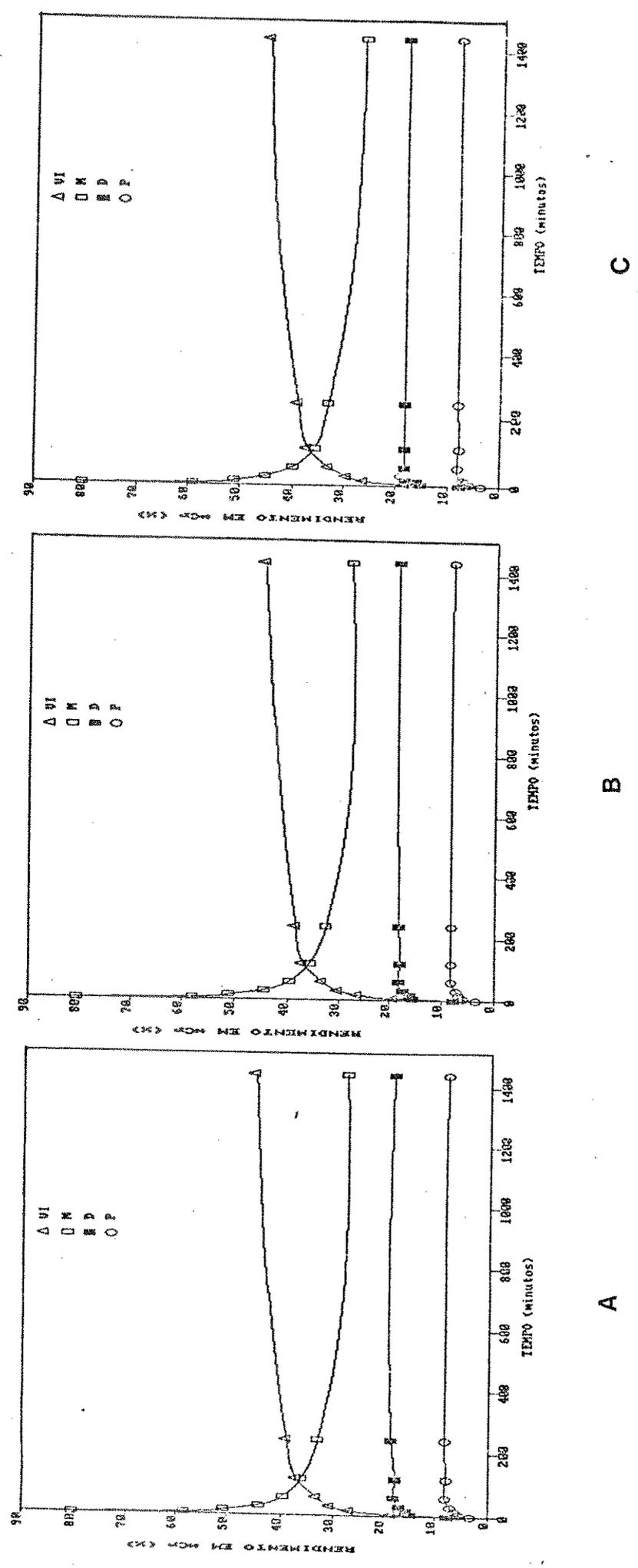


Figura IV.2 - Efeito do ambiente de amostragem no recozimento isotérmico a T=415 K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) em vácuo; B) em ar; C) em unidade.

do lote M2 em vácuo. Programou-se o recozimento de tal forma que a cada tempo em cada temperatura fossem retiradas três amostras semelhantes para serem analisadas.

IV.2.2.1. Identificação dos Processos Possíveis de se Distinguir Através da Análise dos Rendimentos das Espécies

As figuras IV.3 até IV.7 apresentam os resultados dos rendimentos das espécies em função do tempo, para as várias temperaturas indicadas. Em cada caso o gráfico A representa os dados do lote M1 em ar e o gráfico B os do lote M2 em vácuo. Estes gráficos foram traçados pela opção de curvas suaves do programa "Energraphics", na mesma escala em cada temperatura para os dois lotes. Os dados numéricos dos rendimentos, assim como o desvio padrão e a fração de monômero sem reagir para cada caso se encontram nas Tabelas A.4 até A.13.

De maneira bem geral, o que se observa são aumentos nas porcentagens relativas das espécies VI, D e P e diminuição na de M. Estas variações nos rendimentos das espécies para os recozimentos isotérmicos são sempre mais bruscas nos tempos iniciais de aquecimento, tendendo a formar um platô em valores diferentes, dependendo da temperatura na qual foi realizado o recozimento.

Para uma avaliação mais efetiva das variações nos rendimentos das espécies, comparou-se os resultados entre pares adjacentes de isotermas, na ordem crescente de temperatura para o recozimento de cada lote de material dopado.

Em primeiro lugar, procedeu-se esta comparação pa-

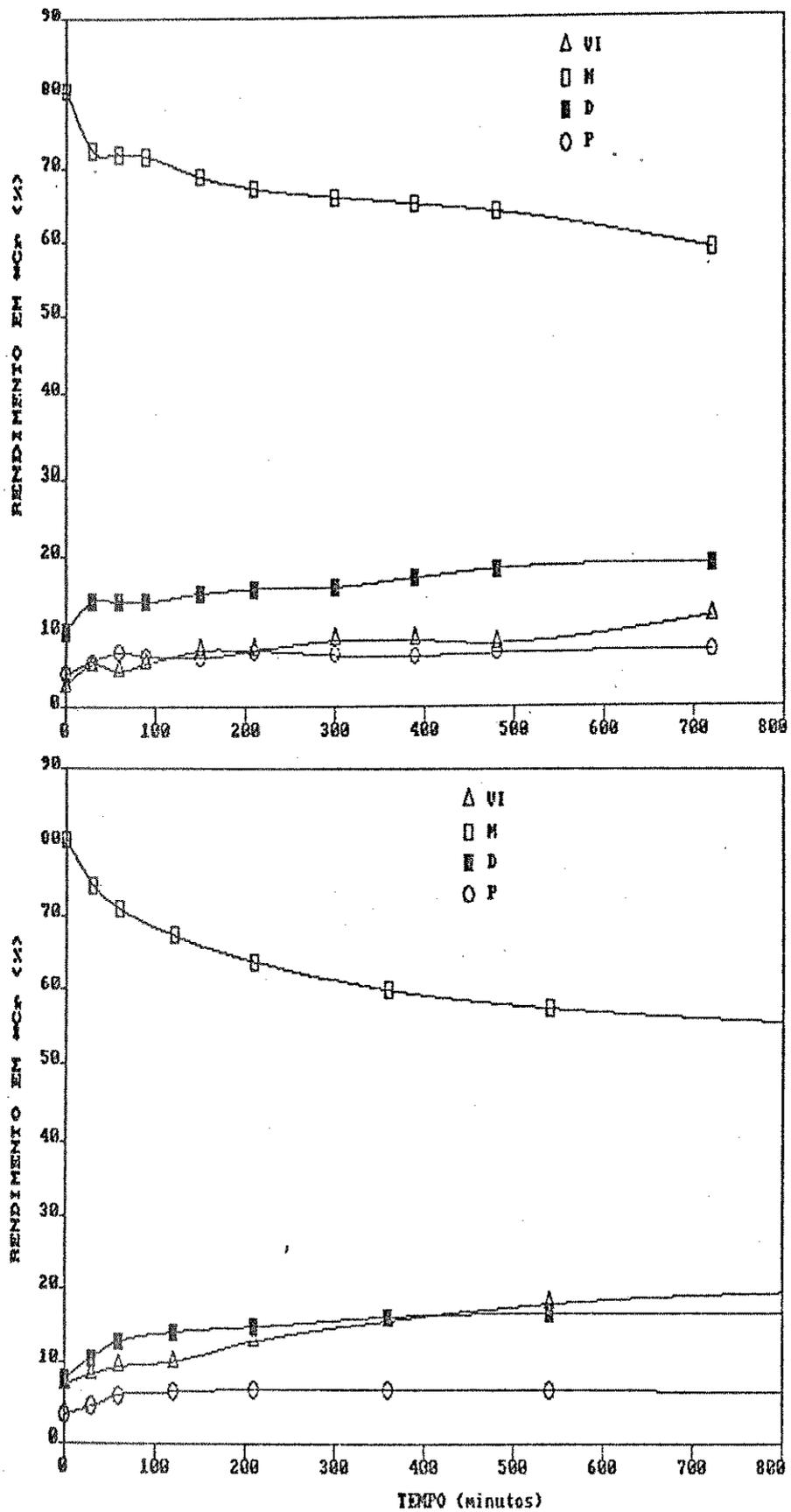


Figura IV.3 - Recozimento isotérmico a $T=355$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

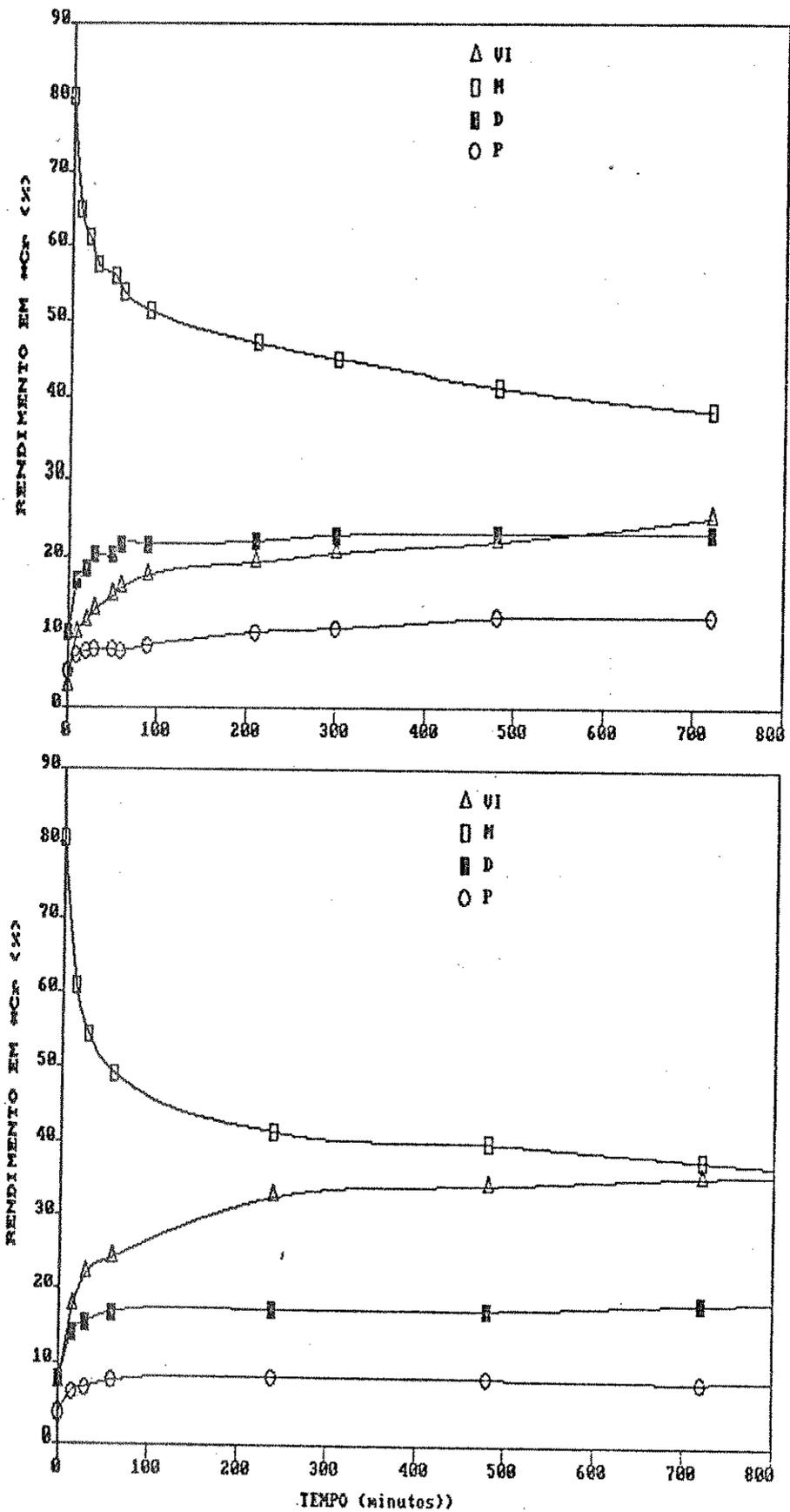


Figura IV.4 - Recozimento isotérmico a $T=395$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

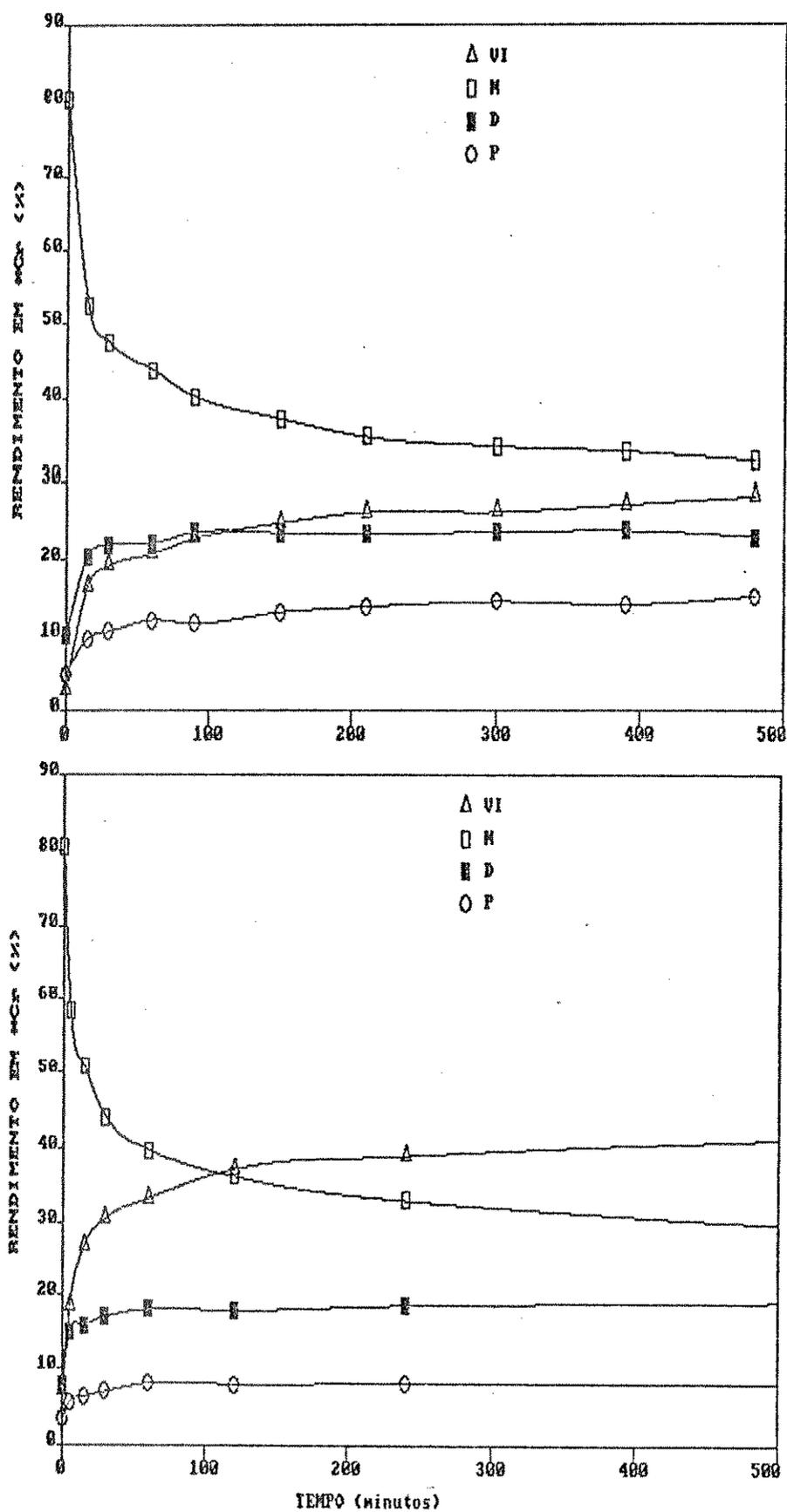


Figura IV.5 - Recozimento isotérmico a $T=415$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

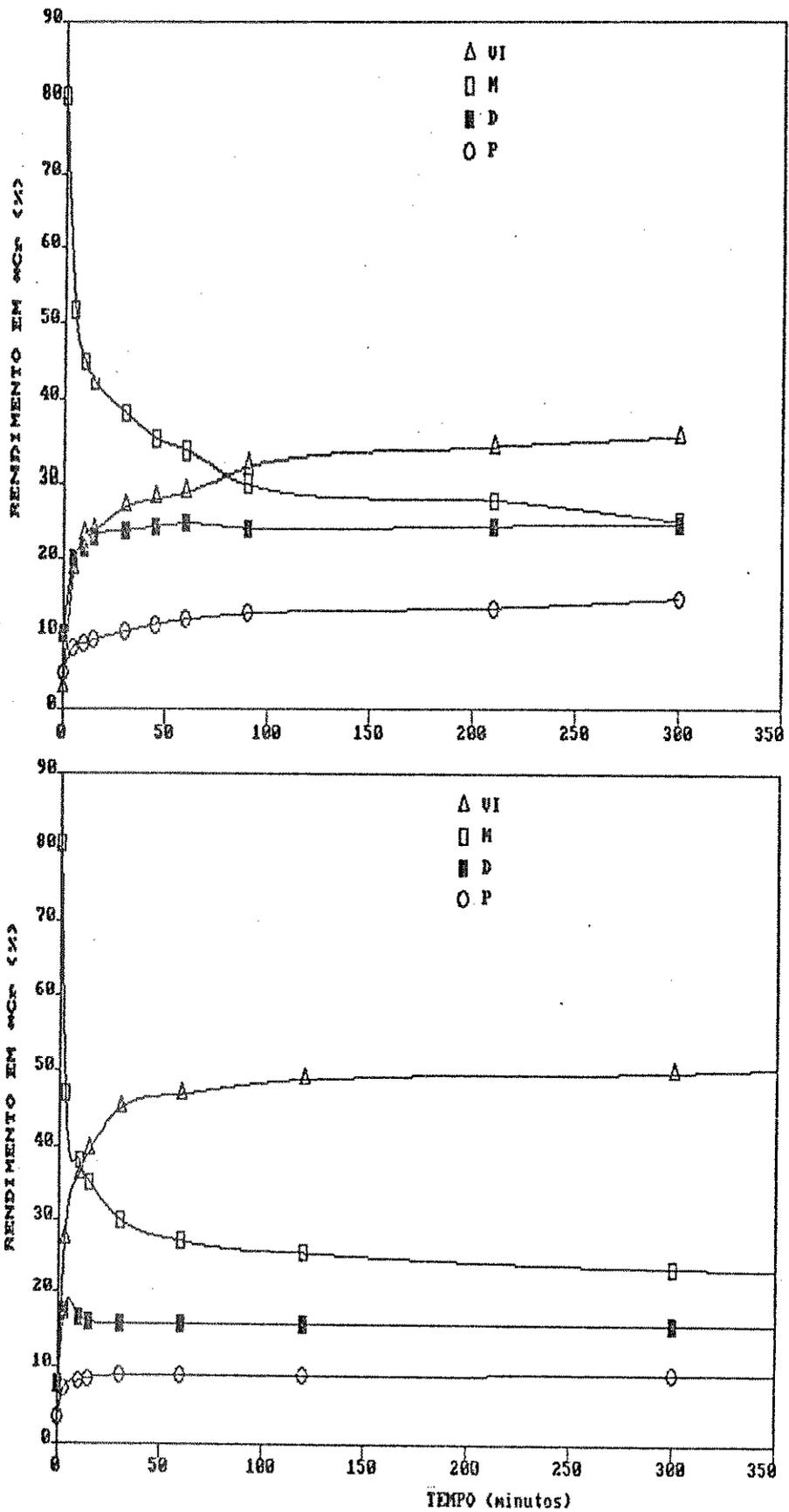


Figura IV.6 - Recozimento isotérmico a $T=435$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

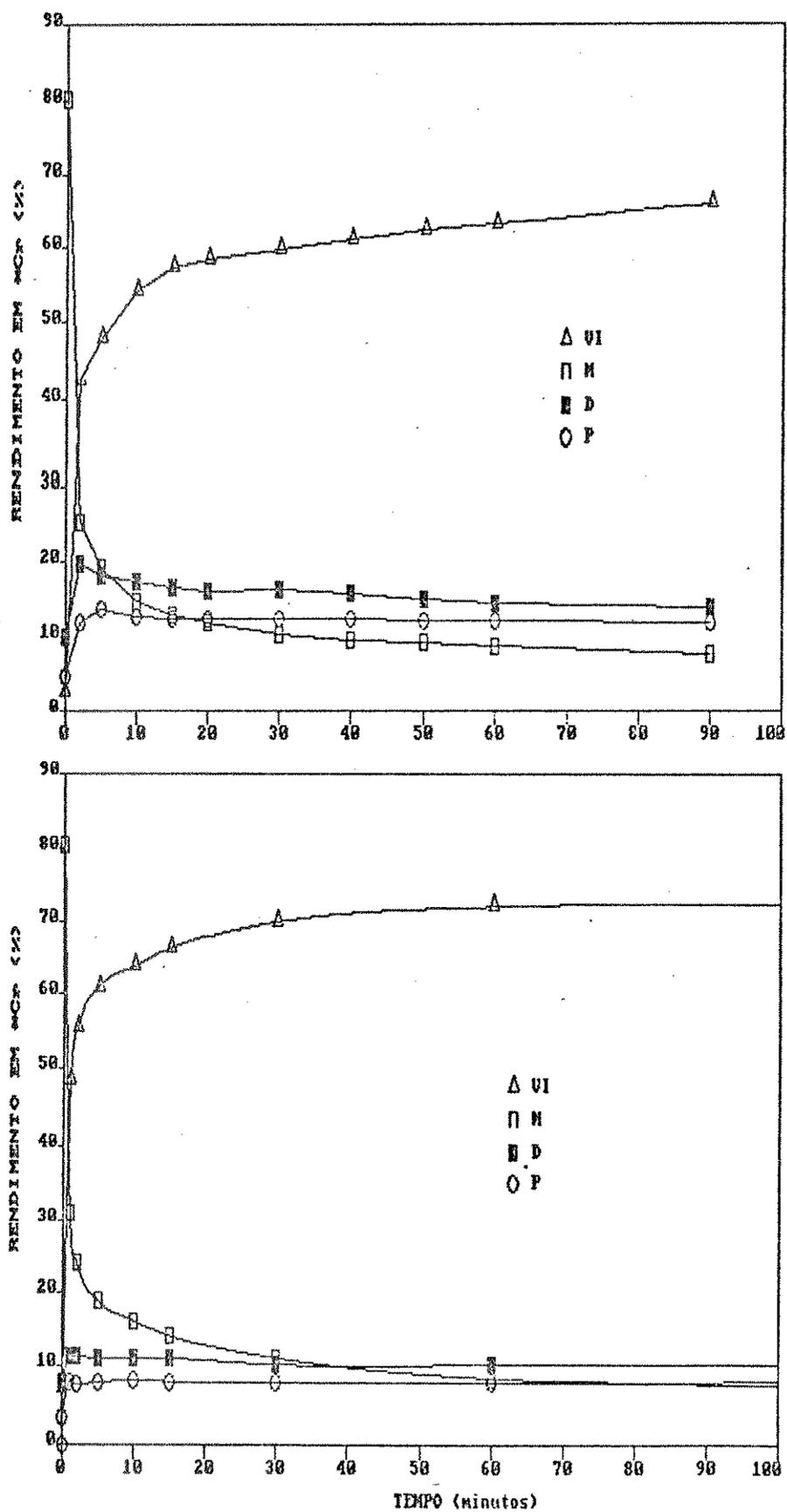


Figura IV.7 - Recozimento isotérmico a $T=495$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

ra o recozimento isotérmico de amostras do lote M1.

Através da comparação das isotermas a 355 K com aquelas a 395 K, observa-se que o consumo de M, que está relacionado com a produção de VI, D e P, aumenta à temperatura mais alta. Os rendimentos de todas as espécies produzidas aumentam com a temperatura. Entretanto, a velocidade de produção de D a 395 K foi maior que a de VI, apesar de se ter obtido um platô em valor mais baixo para a espécie dimérica nesta temperatura.

A comparação entre as isotermas a 395 K e aquelas a 415 K, indica um aumento no consumo de M à temperatura superior, que é maior que o aumento na produção de VI. A produção de D atingiu o mesmo valor nas duas temperaturas, apesar de alcançá-lo um pouco mais rapidamente à temperatura mais alta. A produção de P aumentou com a temperatura.

Entre os resultados a 415 K e 435 K, observa-se no início do recozimento um aumento no consumo de M, compatível com o aumento na produção de VI para a temperatura mais alta, entretanto com o tempo a produção de VI aumentou mais que o consumo de M. Por outro lado, os rendimentos de D e P atingiram respectivamente os mesmos valores nas duas temperaturas. No caso do dímero, houve um aumento mais rápido à temperatura de 435 K, sendo possível observar uma tendência a apresentar um pico máximo entre 0 e 100 minutos de aquecimento. Através destes resultados é possível sugerir que uma reação implicando no consumo de dímero pode ocorrer nesta temperatura. Entretanto, isto só é possível se as velocidades de produção e de consumo de D são aproximadamente iguais nesta temperatura.

Ainda para o recozimento de amostras do lote M1,

comparando os rendimentos obtidos a 435 K com aqueles a 495 K, observa-se que ocorreu um grande aumento na produção de VI, maior que no consumo de M para a temperatura mais alta. Por outro lado, a espécie dimérica apresentou um menor rendimento na temperatura mais alta, mostrando uma rápida elevação nos primeiros minutos de aquecimento, seguido por um decréscimo lento posterior. Este resultado confirma a sugestão feita pelas observações anteriores de que é possível ocorrer uma reação levando ao consumo de dímero. A produção de P, apesar de mais rápida para a temperatura de 495 K, se manteve no mesmo nível após 60 minutos de aquecimento para as duas temperaturas. Portanto, se a produção de VI aumentou mais que o consumo de M e houve um consumo de D já formado, pode-se concluir que o processo que implica no consumo de D está relacionado com a produção de VI.

Do que foi exposto e discutido até aqui, pode-se identificar os seguintes processos:



Da mesma forma que foi feito para o lote M1, comparou-se as isotermas para o recozimento de amostras do lote M2, entre pares adjacentes na ordem crescente de temperatura.

A comparação dos rendimentos obtidos a 355 K com aqueles a 395 K para o lote M2, mostrou que houve também um consumo de M relacionado com a produção de VI, D e P, sendo que os rendimentos de D e P atingiram os mesmos valores finais

nas duas temperaturas, apesar de alcançarem estes valores mais rapidamente a 395 K.

Entre as temperaturas de 395 K e 415 K o que se observou foi um aumento acentuado no consumo de M, compatível com aquele na produção de VI, enquanto que os rendimentos de D e P não se alteraram com aumento da temperatura.

Por comparação entre os resultados obtidos a 415 K e a 435 K, observa-se que para a temperatura mais alta houve um aumento na produção de VI um pouco maior que no consumo de M. Enquanto isto o rendimento de D, apresentou uma rápida elevação inicial seguido de um decréscimo que fez com que este resultasse num valor mais baixo à temperatura de 435 K. Destes resultados é possível sugerir que o processo que leva ao consumo de D nesta temperatura implica em produção de VI. O rendimento de P foi o mesmo nas duas temperaturas, atingindo o platô mais rapidamente para a temperatura mais alta.

A comparação dos resultados a 435 K com aqueles a 495 K, mostra para a temperatura mais alta um aumento na produção de VI maior que no consumo de M, enquanto que o rendimento de D diminui. Estes dois fatos confirmam o processo sugerido anteriormente. Também o rendimento de P diminuiu a temperatura de 495 K, sugerindo que para este lote de material dopado, a esta temperatura, um processo implicando no consumo de P deve estar ocorrendo.

Assim os processos possíveis de se distinguir no recozimento de amostras do lote M2 são:

M \longrightarrow D

M \longrightarrow P

M \longrightarrow VI

D \longrightarrow VI

e a possibilidade de:



Com exceção do último processo sugerido para o recozimento de amostras do lote M2, os dois lotes não apresentaram diferenças qualitativas, quanto aos processos possíveis de se distinguir.

A fim de se observar as diferenças entre os recozimentos dos dois lotes de material dopado, foi feita uma comparação minuciosa entre seus rendimentos para cada temperatura.

Na temperatura de 355 K, observa-se que os rendimentos de D e P atingem os mesmos valores para os dois lotes, apesar destes terem sido alcançados mais rapidamente para o lote M1, enquanto que o consumo de M e produção de VI foram maiores para o caso do lote M2.

A comparação dos rendimentos para os dois lotes a temperatura de 395 K, mostra que o consumo de M foi mais rápido para amostras do lote M2, mas se igualou com o do lote M1 para tempos maiores de aquecimento. Por outro lado a produção de VI chegou a um nível mais alto para o recozimento do lote M2, enquanto os níveis de D e P foram mais baixos.

Na temperatura de 415 K, observa-se entre os dois lotes as mesmas variações que a 395 K. Então, pode-se deduzir que para o lote M2 os processos que levam a produção de D e P, assim como aqueles que implicam no consumo destas espécies ocorrem mais rapidamente. Assim com um consumo de M praticamente igual ao do lote M1, observa-se uma maior produção de VI no recozimento do lote M2.

Da comparação entre os rendimentos obtidos dos recozimentos dos dois lotes de material dopado a 435 K, obser-

va-se que para o lote M2 a velocidade de consumo de M foi maior, mas o nível do rendimento desta espécie se tornou igual após algum tempo de aquecimento para os dois lotes. Enquanto isso os rendimentos de D e P foram menores e a produção de VI consequentemente superior para o lote M2, sendo que se observa um pico máximo no rendimento de D nesta temperatura para este lote.

Na temperatura de 495 K, o consumo de M foi igual para o recozimento dos dois lotes de material dopado, enquanto os níveis nos rendimentos de D e P foram menores e a produção de VI maior para o lote M2. Nesta temperatura foi possível observar, para o lote M1, o pico máximo no rendimento de D já observado para o lote M2 à temperatura de 435 K.

A partir destas comparações foi possível estabelecer que a diferença entre as reações de recozimento dos dois lotes se deve a velocidade com que os processos ocorrem em cada caso. Para o lote M2 os processos secundários que levam ao consumo de D e P, assim como os que levam à produção dos mesmos, ocorrem com maior velocidade. Então a maior produção de VI neste caso se deve a este fato.

As Figuras IV.8 e IV.9 mostram os gráficos isocrônicos para os recozimentos dos dois lotes de material dopado a 30 e 60 minutos respectivamente. Comparando-se os resultados para os dois lotes nos dois tempos de aquecimento, observa-se que o valor máximo no rendimento de D ocorre a um nível mais alto e em temperatura mais elevada para o recozimento de amostras do lote M1. O valor onde houve o cruzamento dos rendimentos de M com o VI foi maior para o lote M2 e ocorreu em temperatura mais baixa que para o lote M1, sendo que a produ-

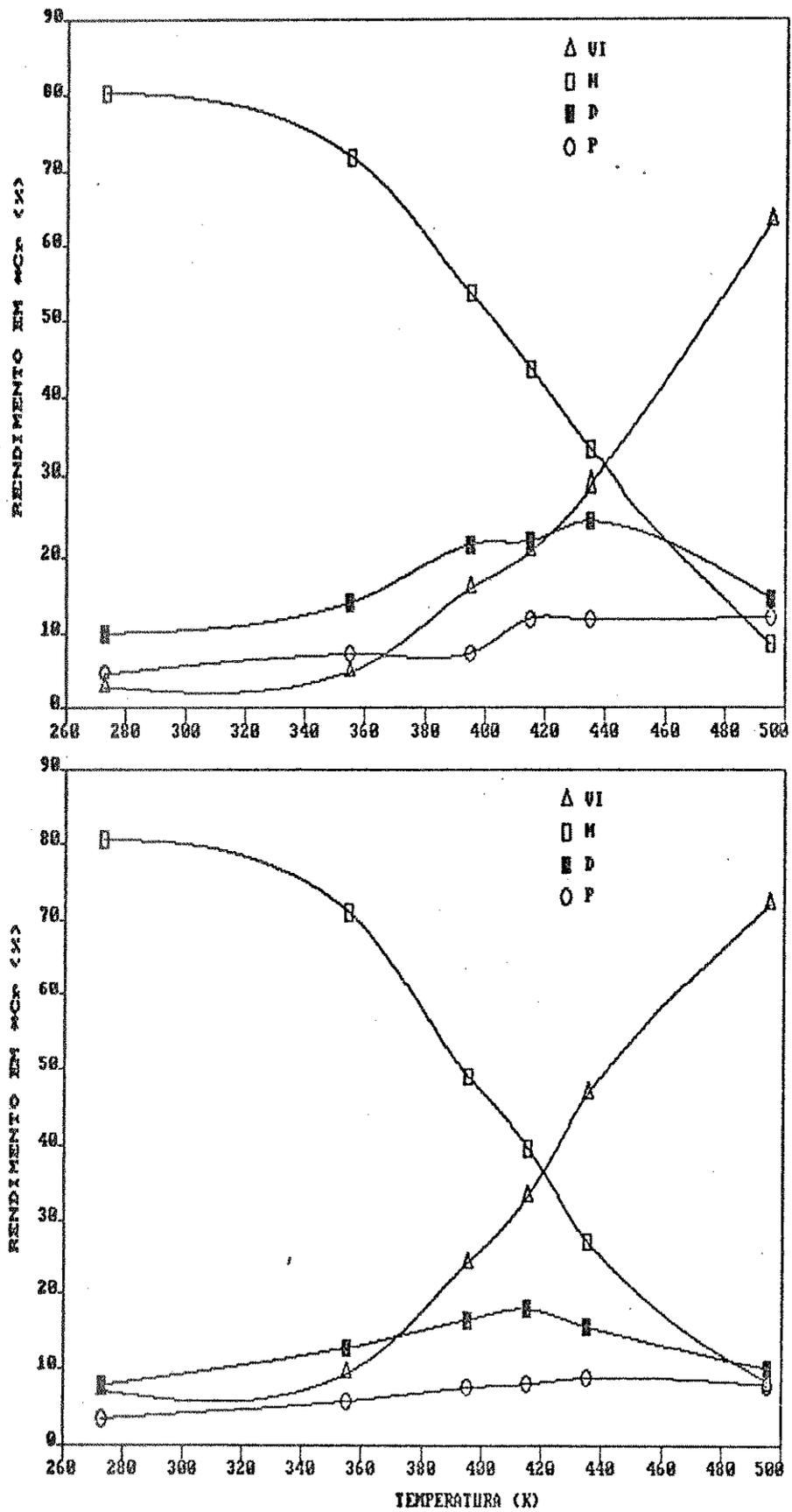


Figura IV.8 - Recozimento isocrônico a $t=30$ minutos, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

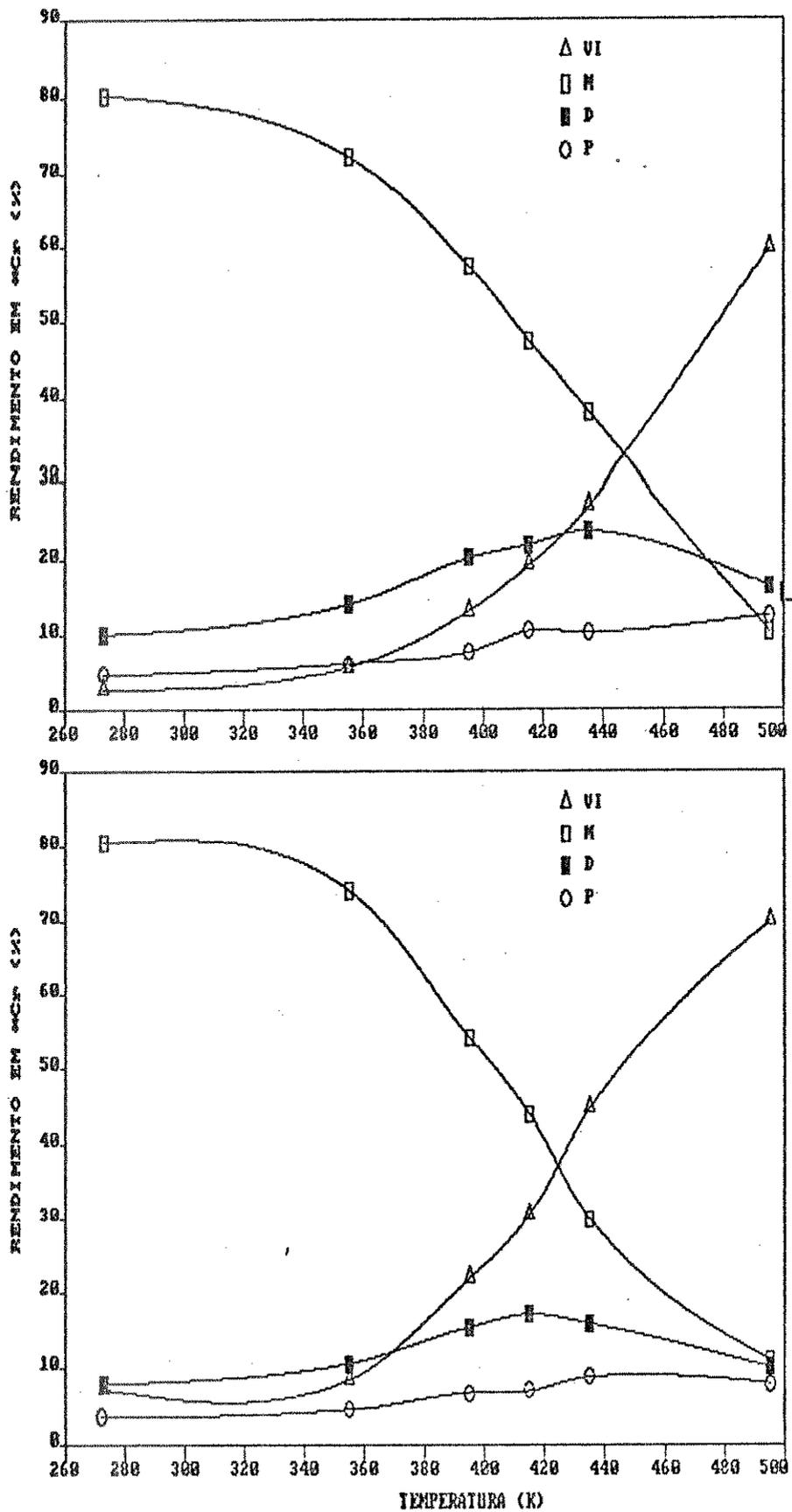


Figura IV.9 - Recozimento isocrônico a $t=60$ minutos, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

ção de VI alcançou um valor mais alto para o lote M2. Todos estes fatos confirmam o que foi estabelecido a respeito das velocidades diferentes em que ocorrem os processos distintos mencionados.

IV.2.2.2. Tratamento Matemático dos Dados Experimentais a Fim de se Obter os Espectros Iniciais de Energias de Ativação

Com a finalidade de se obter os espectros iniciais de energias de ativação, foi feito um tratamento matemático dos dados experimentais, baseando-se nos tratamentos cinéticos desenvolvidos por VAND e PRIMAK [138,143] e aplicado por MADDOCK [46].

Para isto, considerou-se o consumo das espécies precursoras de $^{51}\text{Cr(III)}$ monomérico, M, mostrado através do decréscimo nos rendimentos desta espécie durante os recozimentos. Com base nestes rendimentos calculou-se a fração sem reagir, em cada tempo e a cada temperatura de aquecimento, através da seguinte expressão:

$$\theta = (1-F) = \frac{\bar{R}_\infty - \bar{R}_t}{\bar{R}_\infty - \bar{R}_0}$$

onde:

θ é a fração sem reagir

F é a fração que reagiu

R_∞ , R_t e R_0 são respectivamente os rendimentos relativos da espécie sob consideração no pseudo-platô, no

tempo t e no tempo $t = 0$ do recozimento.

Os valores de θ assim obtidos foram colocados em gráfico em função do logarítmo natural do tempo, para cada isoterma. Através da aplicação do programa "Curve-Fitter" da "Interactive Microwave, Inc" versão 1980 em um microcomputador CCE da linha "Apple II", determinou-se para cada temperatura a equação polinomial que apresentou melhor coeficiente de correlação e menor erro padrão da estimativa, respeitando-se o significado físico dos dados.

As Figuras IV.10 até IV.14 apresentam os gráficos obtidos pela regressão polinomial de grau mais conveniente, para os lotes M1 e M2, em cada temperatura de recozimento. Com exceção dos casos do lote M1 nas temperaturas de 435 K e 495 K, onde a regressão mais conveniente foi a de grau 5, em todos os outros casos o polinômio de grau 4 foi o que mais se ajustou aos dados experimentais

Uma vez obtida a equação que mais se ajustou aos dados experimentais, calculou-se a derivada da fração sem reagir em função do logarítmo natural do tempo, utilizando um programa simples de derivação. Com estes valores calculou-se $F'(E_0)$ para cada tempo em cada temperatura, utilizando a equação II.20. Através da equação II.14, utilizando um fator pré-exponencial igual a $1 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$, calculou-se também os valores de E_0 para cada tempo em cada temperatura.

As Figuras IV.15 e IV.16 apresentam a distribuição inicial de energias de ativação em todas as temperaturas de estudo, para os recozimentos dos lotes M1 e M2, respectivamente sem e com as curvas suaves traçadas pelo microcomputador.

Através destas distribuições para cada lote de ma-

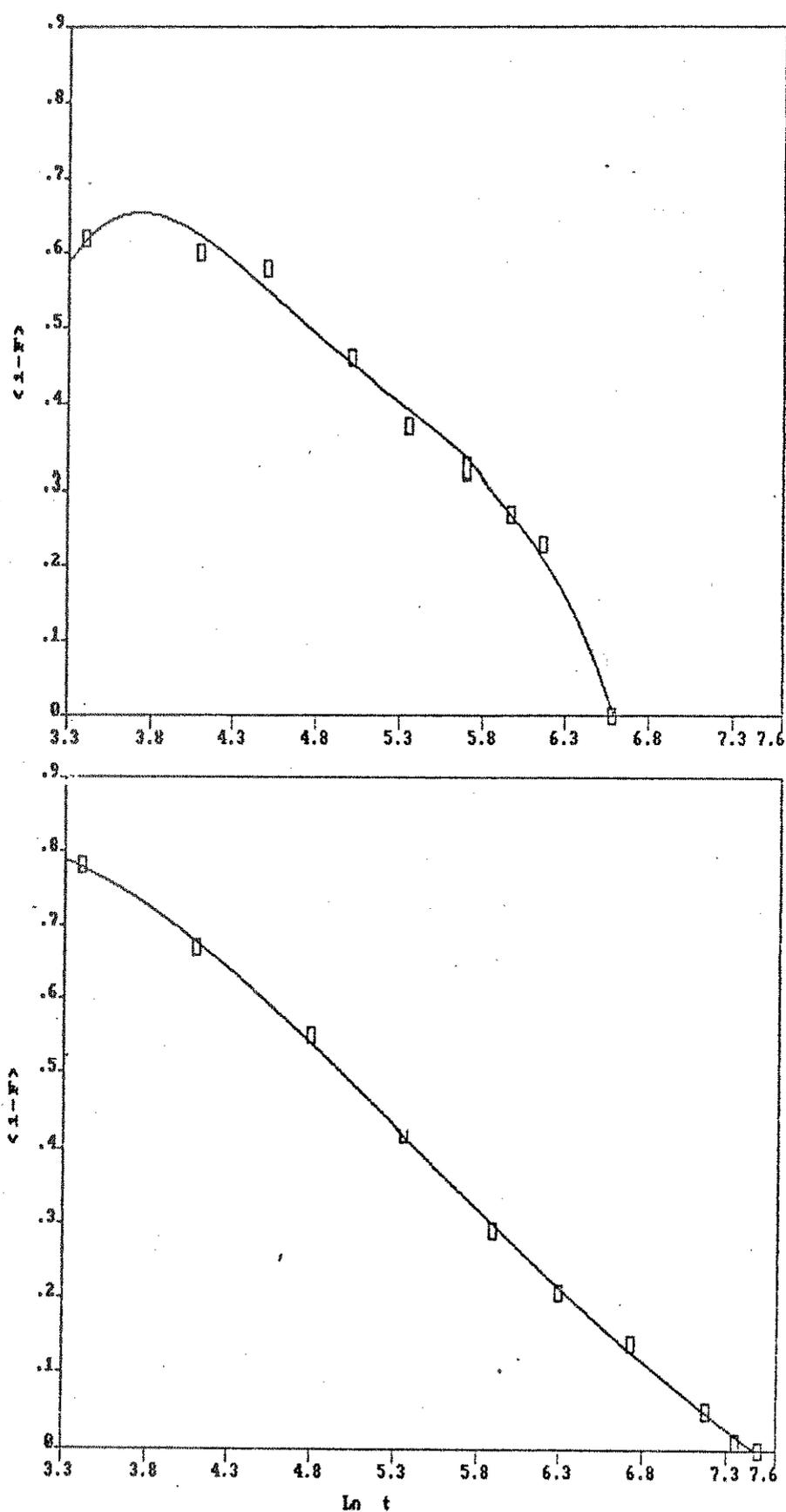


Figura IV.10- Fração sem reagir em função de $\ln t$, no recozimento isotérmico a $T=355$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

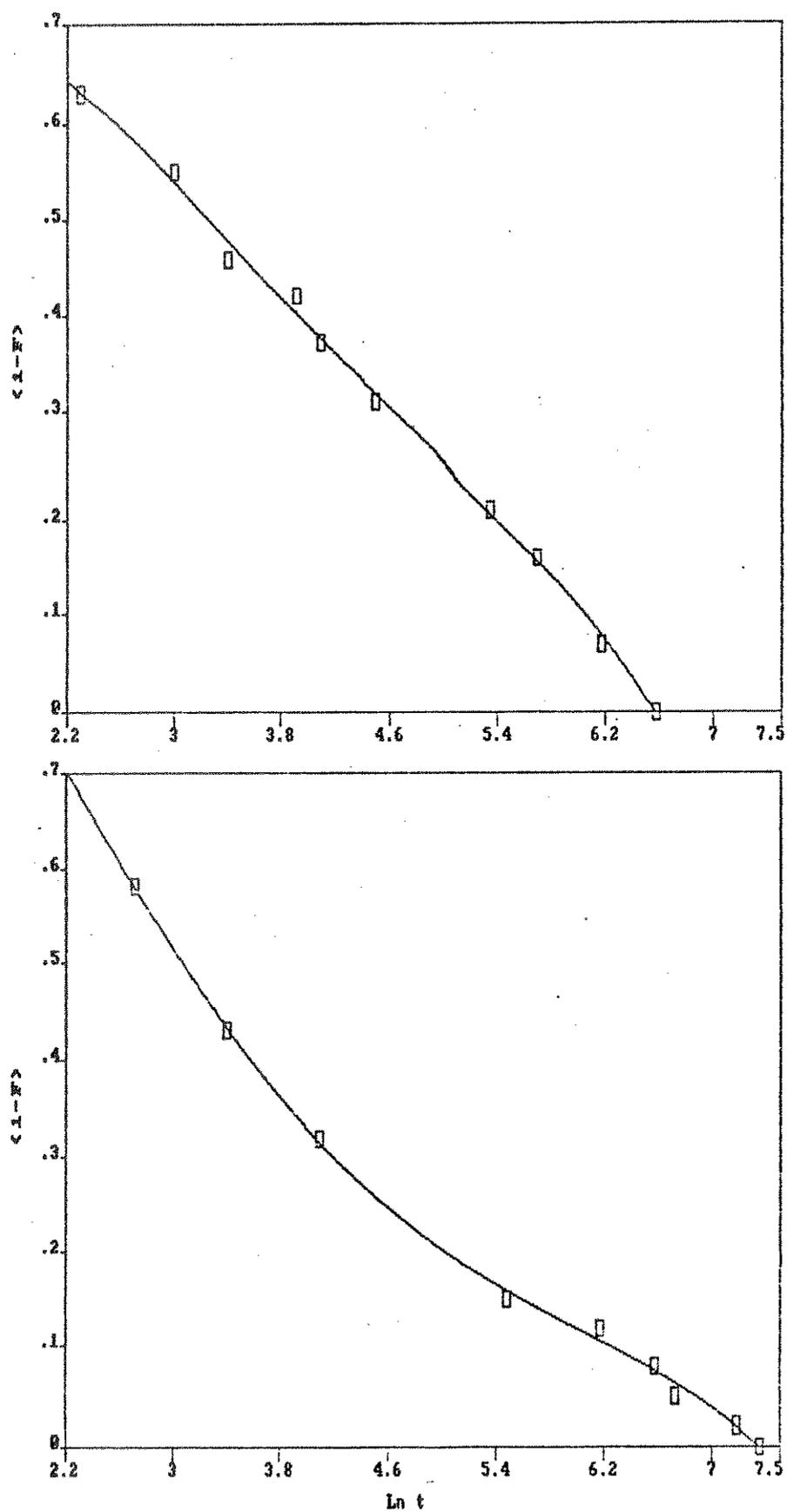


Figura IV.11- Fração sem reagir em função de $\ln t$, no recozimento isotérmico a $T=395$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

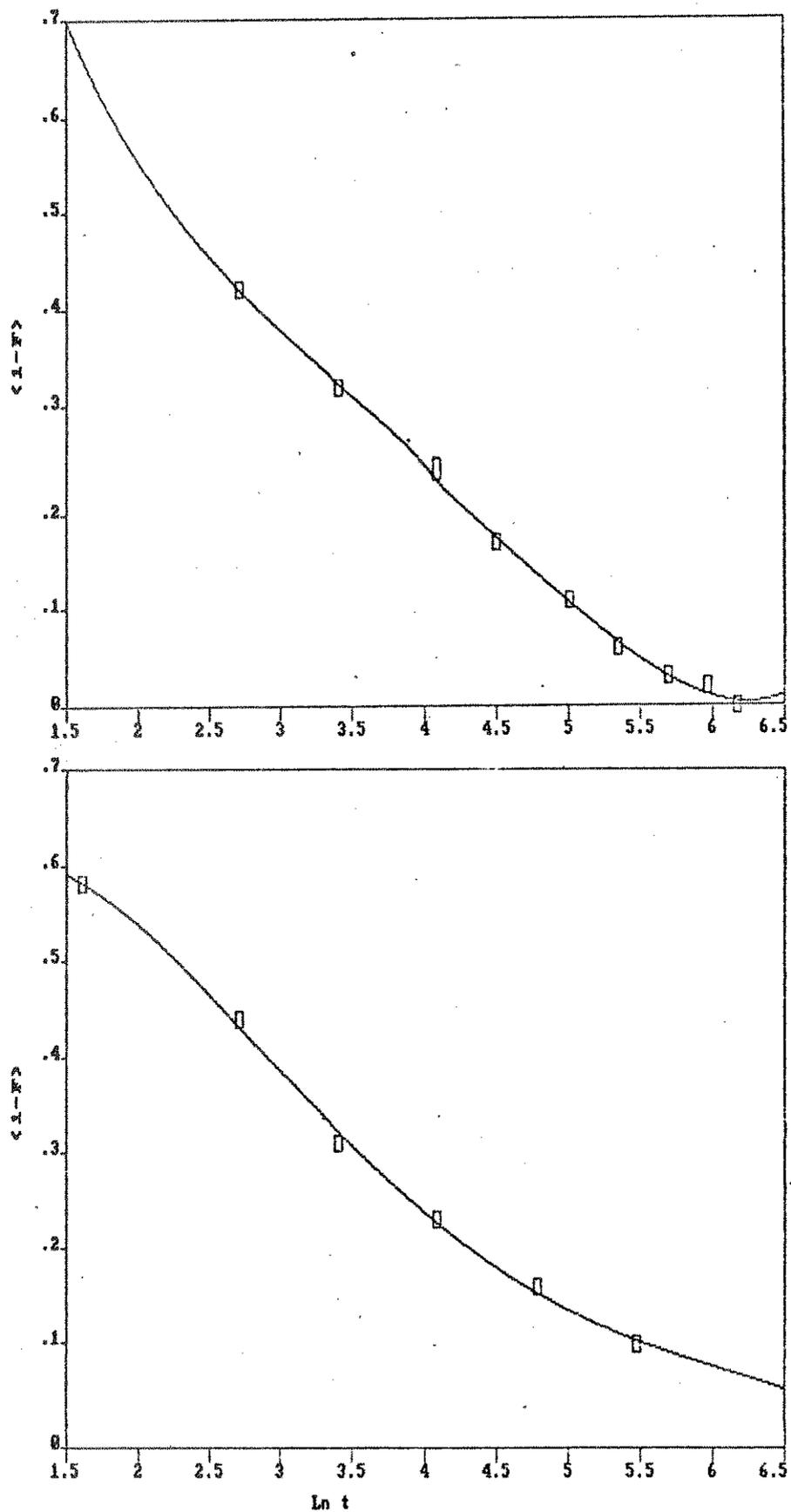


Figura IV.12- Fração sem reagir em função de $\ln t$, no recozimento isotérmico a $T=415$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

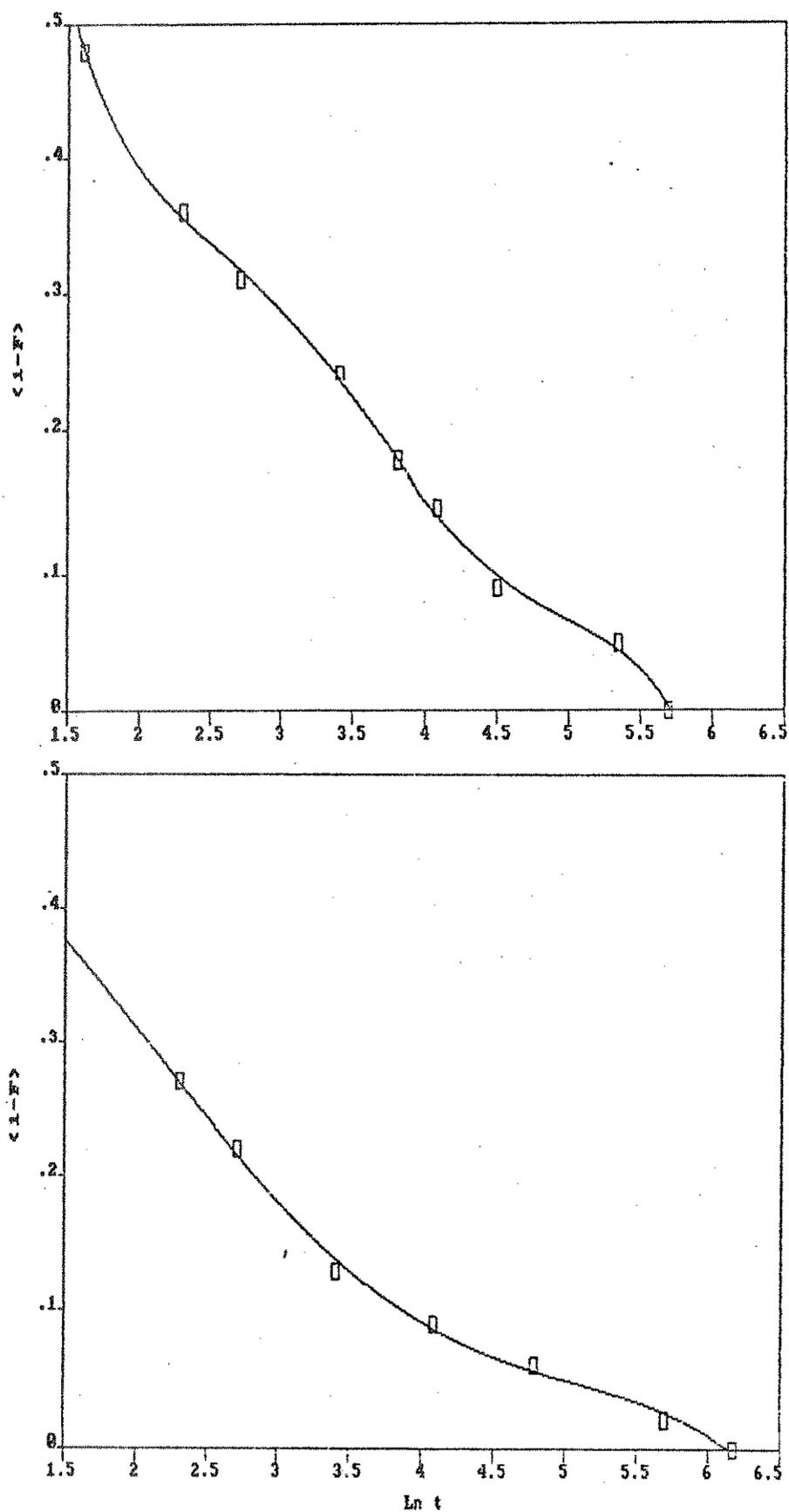


Figura IV.13- Fração sem reagir em função de $\ln t$, no recozimento isotérmico a $T=435$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

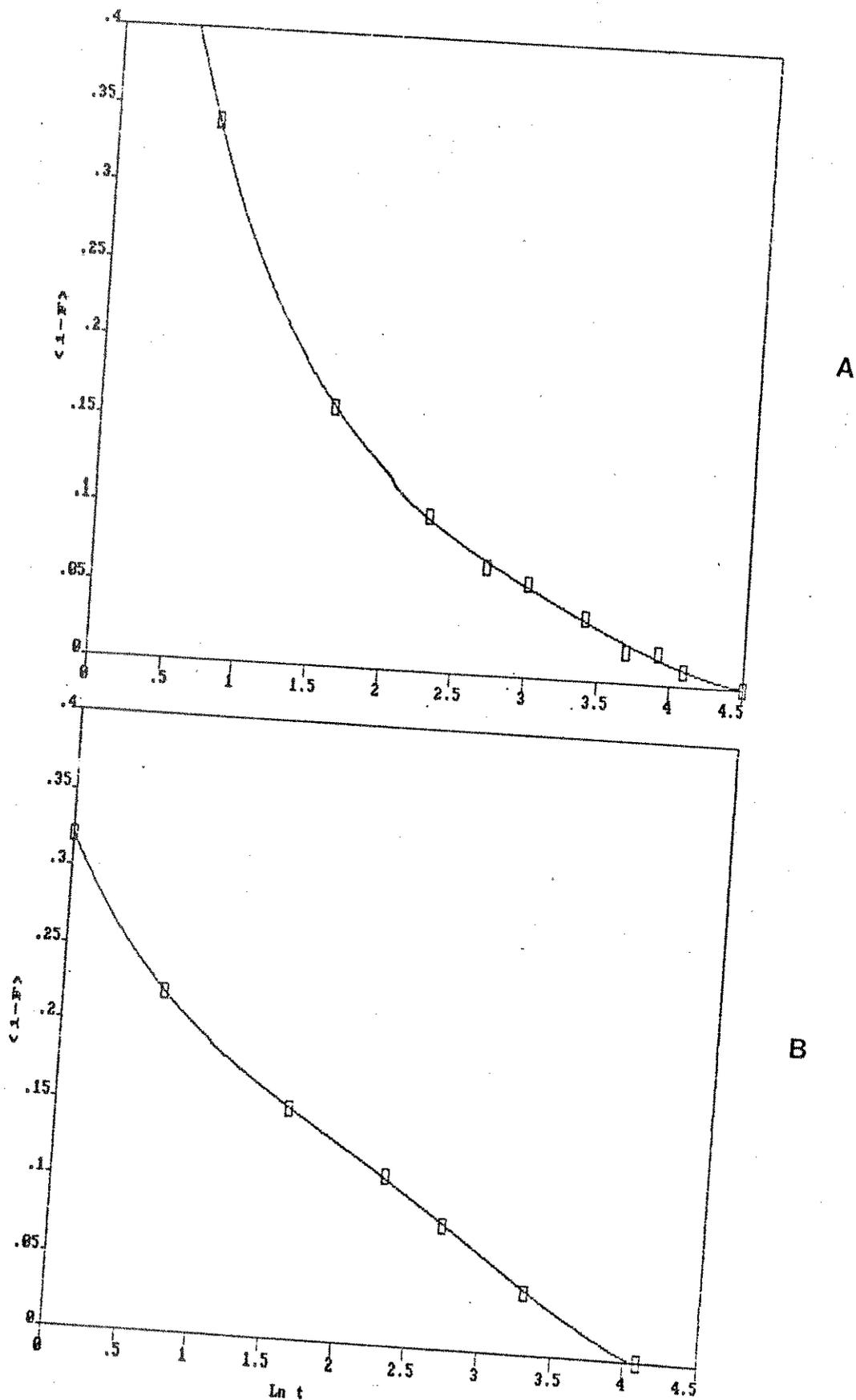


Figura IV.14- Fração sem reagir em função de $\ln t$, no recozimento isotérmico a $T=495$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

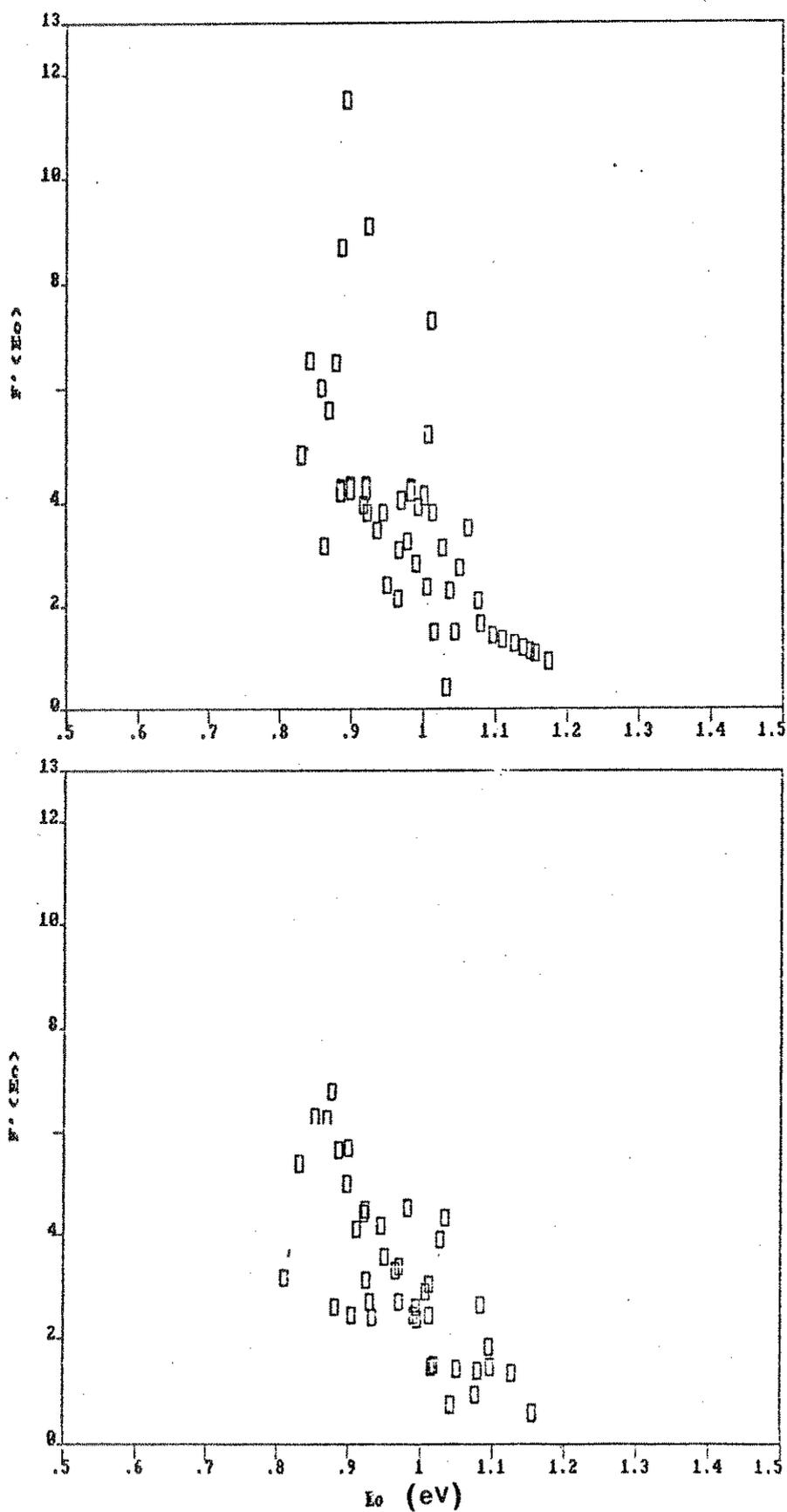


Figura IV.15- Distribuição de energias de ativação para o recozimento iso-
têmico em todas temperaturas de estudo, de K_2CrO_4 dopado
com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero:
A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

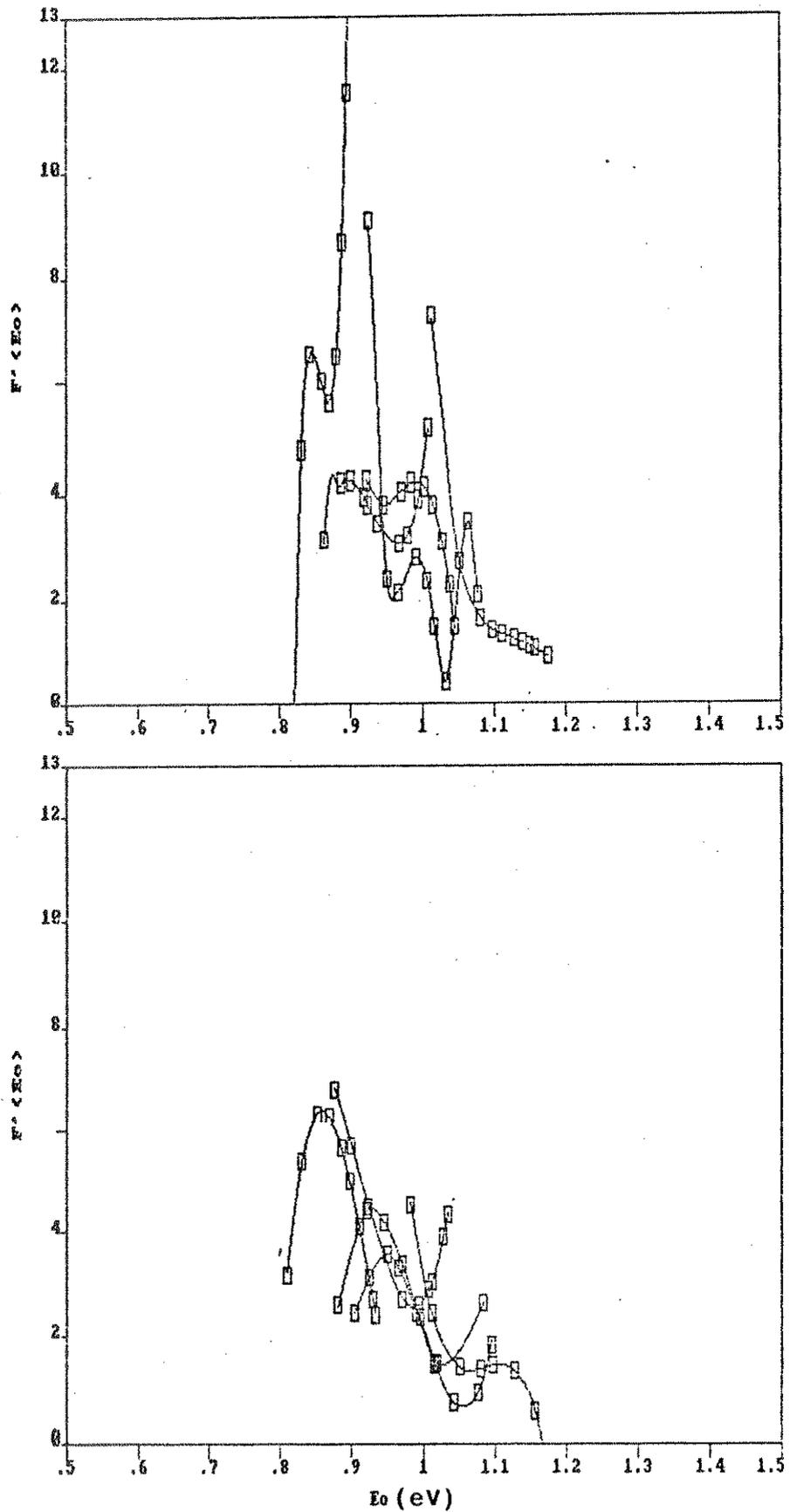


Figura IV.16- Curvas suaves da distribuição de energias de ativação para o recozimento isotérmico em todas temperaturas de estudo, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

terial dopado e da comparação entre as mesmas, pode-se perceber que no caso do lote M1, o espectro se apresenta melhor resolvido, sendo possível distinguir mais de um pico máximo, indicando com isto pelo menos duas energias de ativação características, enquanto que para o lote M2 a distribuição é mais larga com apenas um pico resolvido.

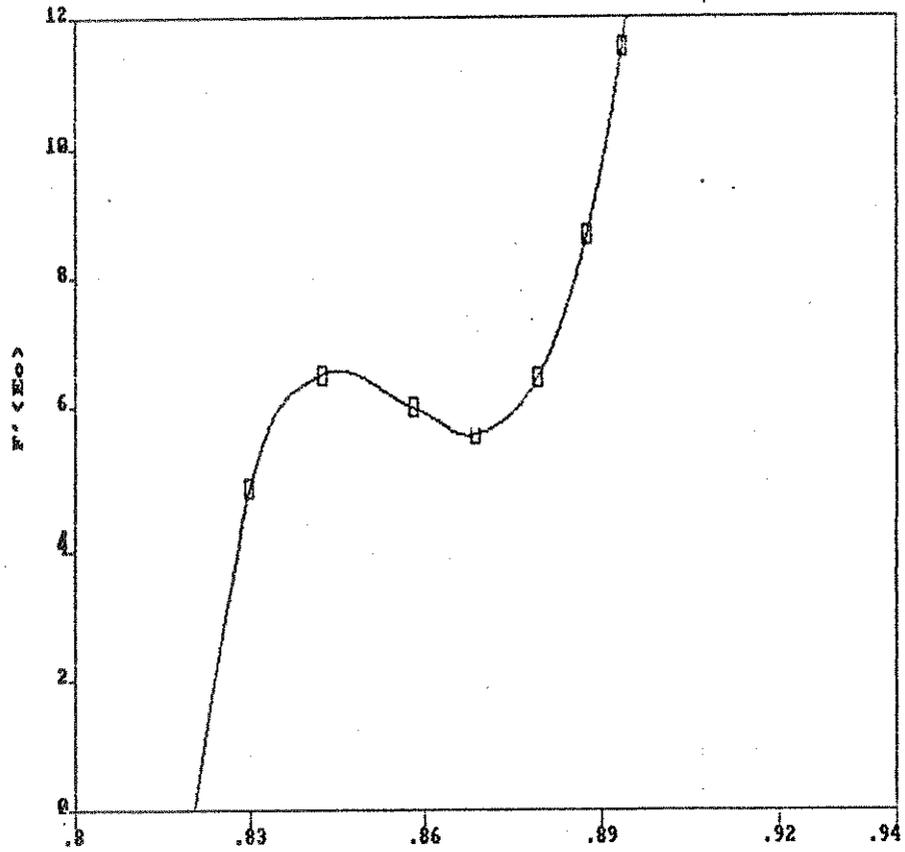
Através da análise dos rendimentos estabeleceu-se que os processos possíveis de se distinguir, que implicam no consumo de M foram: $M \longrightarrow D$; $M \longrightarrow P$ e $M \longrightarrow VI$.

Para o recozimento do lote M2 estes processos devem ter distribuição de energias de ativação muito próximas, sendo mais difícil de distinguí-las.

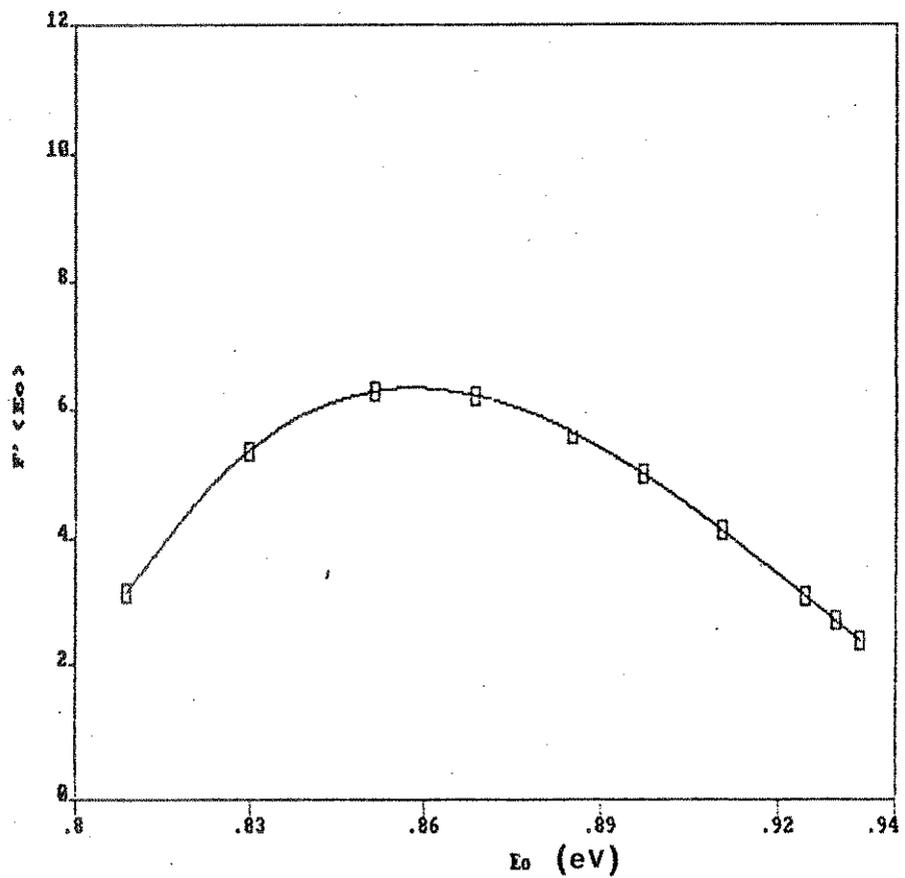
A fim de se efetuar uma comparação mais detalhada entre as distribuições iniciais de energias de ativação, separou-se as mesmas colocando-se os gráficos para o recozimento do lote M1 na mesma escala que os do lote M2, para cada temperatura de estudo.

A Figura IV.17 apresenta os espectros iniciais de energias de ativação para os dois lotes à temperatura de 355 K. Nos dois casos a função apresentou um valor máximo, entretanto no caso do lote M1, pode-se notar que o espectro é mais estreito com formação de um outro pico a energia mais alta. Para o lote M2 esta distribuição é mais larga, com apenas um pico, cujo valor máximo se encontra em energia mais alta.

A comparação entre as variações nos rendimentos das espécies D e P para os dois lotes mostra que estas ocorrem mais rapidamente para amostras do lote M1, apresentando um aumento mais rápido no rendimento de D que no de P para este caso, enquanto que para o lote M2 estas duas espécies são produ



A



B

Figura IV.17- Distribuição de energias de ativação para o recozimento isotérmico a $T=355$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

zidas mais lentamente, nesta temperatura. Com estas observações é possível indicar que os processos $M \rightarrow D$ e $M \rightarrow P$ possuem energias de ativação características mais baixas que os outros processos envolvendo o consumo direto de M. Assim é possível atribuir os espectros de energias de ativação, revelados nesta temperatura, a estes processos, sendo que, o processo $M \rightarrow D$ ocorre com menor energia de ativação.

A Figura IV.18 mostra as distribuições de energias de ativação para o recozimento de amostras dos dois lotes de material dopado a 395 K. Nesta temperatura observa-se um pico definido, no caso do lote M1, com máximo localizado aproximadamente na energia de ativação, onde o espectro na temperatura de 355 K apresentou uma elevação, apesar da função de distribuição apresentar-se mais larga neste caso. Para o lote M2 observa-se um decréscimo na distribuição com a energia de ativação, formando um vale à energia mais alta, o que praticamente completa a distribuição revelada na temperatura anterior.

As variações nos rendimentos das espécies nesta temperatura, mostram que houve um aumento mais rápidos nos rendimentos de D e P para o lote M1, o que pode indicar que os espectros revelados nesta temperatura ainda estão relacionados com os processos $M \rightarrow D$ e $M \rightarrow P$. Assim as energias de ativação características para estes processos são distintos e apresentam um valor mais baixo para o caso do lote M1.

A distribuição de energias de ativação para o recozimento dos dois lotes na temperatura de 415 K está representada na Figura IV.19. A função de distribuição para o lote M1 apresenta-se mais larga, como se fosse dois picos pouco resolvidos, sendo que aquele a valores mais baixos corresponde a

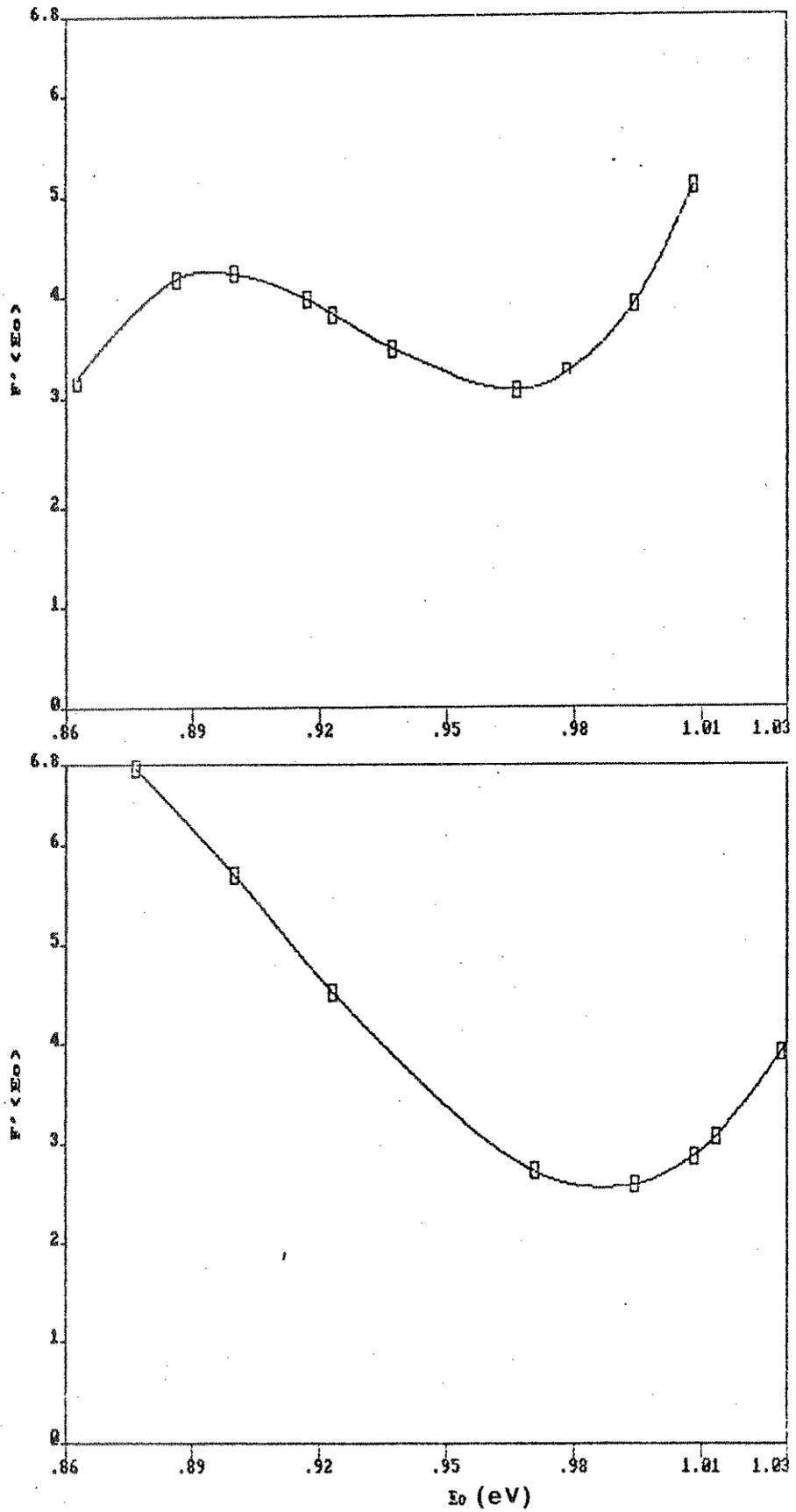


Figura IV.18- Distribuição de energias de ativação para o recozimento isotérmico a $T=395$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar ; B) Lote M2 em vácuo.

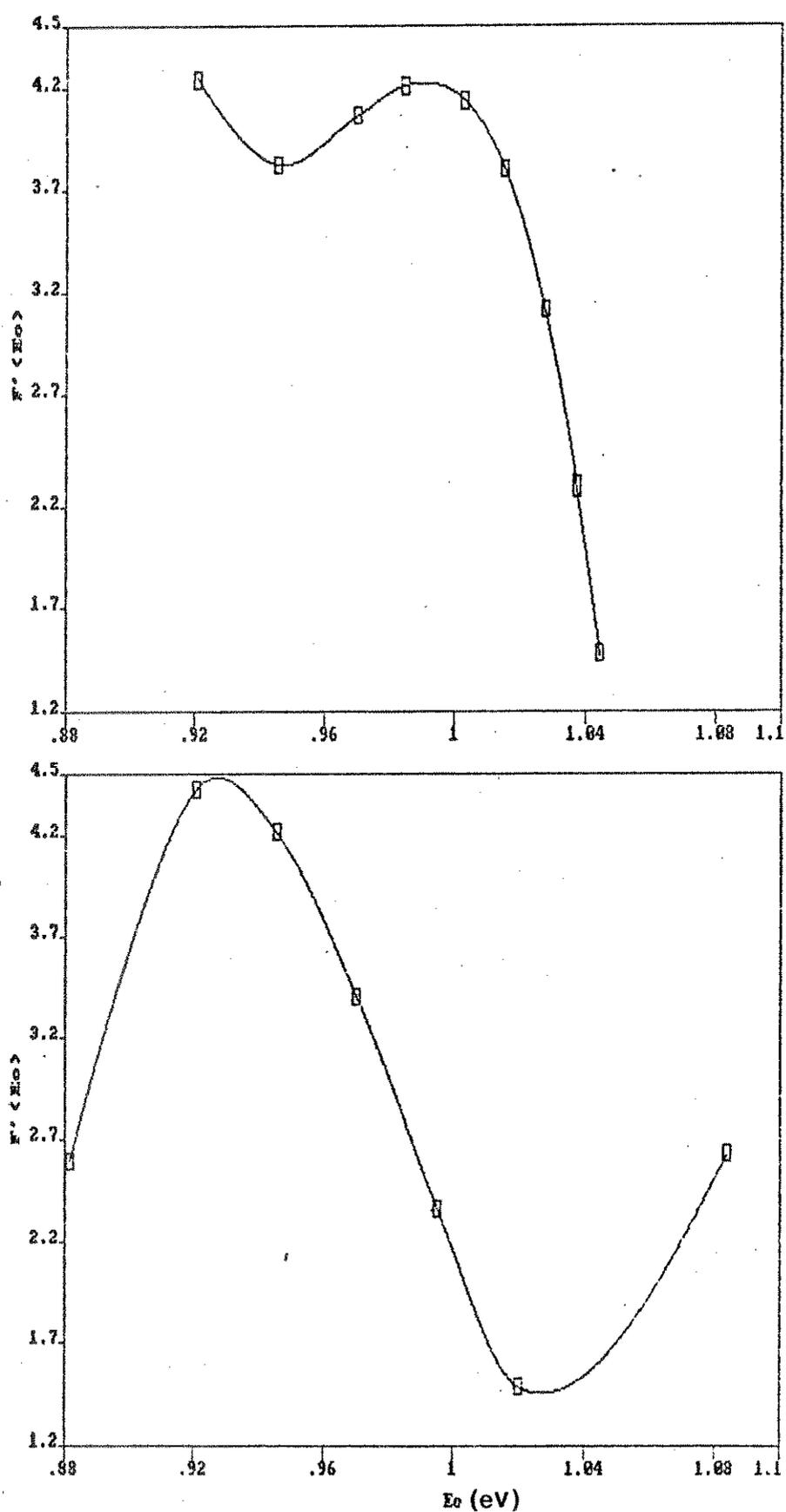


Figura IV.19- Distribuição de energias de ativação para o recozimento isotérmico a $T=415$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

mesma energia do que foi revelado na temperatura anterior. Para o lote M2 a distribuição mostra um pico que apesar de sobreposto à distribuição obtida à temperatura anterior, apresenta um máximo a uma energia diferente. Assim pode-se supor que com este pico esteja relacionado um outro processo que leve ao consumo de M, que seria o processo $M \rightarrow VI$. Então no caso do lote M1 a energia de ativação característica para este processo estaria definida pelo pico na energia mais alta. Assim é possível explicar porque a velocidade do processo $M \rightarrow VI$ é maior para o lote M2.

A Figura IV.20 mostra os espectros de energia de ativação para o recozimento dos dois lotes de material dopado à temperatura de 435 K. Para o lote M1 foram revelados três pontos máximos na distribuição, sendo que os dois primeiros já foram atribuídos aos processos $M \rightarrow D$, P e $M \rightarrow VI$ respectivamente, enquanto que para aquele a energia mais alta não foi possível distinguir qual o processo com ele relacionado. No caso do lote M2 apenas um pico foi inteiramente revelado, sendo muito semelhante àquele na temperatura de 415 K, deslocado ligeiramente para valores mais altos de energia. Então os processos caracterizados por esta distribuição devem ser muito semelhantes aos definidos na temperatura anterior.

Na temperatura de 495 K, os espectros de energias de ativação, mostrados na Figura IV.21, só revelam sua parte descendente, mas é possível perceber que o máximo para o caso do lote M1 ocorrerá à energia de ativação mais alta.

A título de comparação procedeu-se o tratamento matemático, utilizando a regressão linear de θ em função do logaritmo natural do tempo, para se obter $d\theta/d\ln t$ e aplicar na

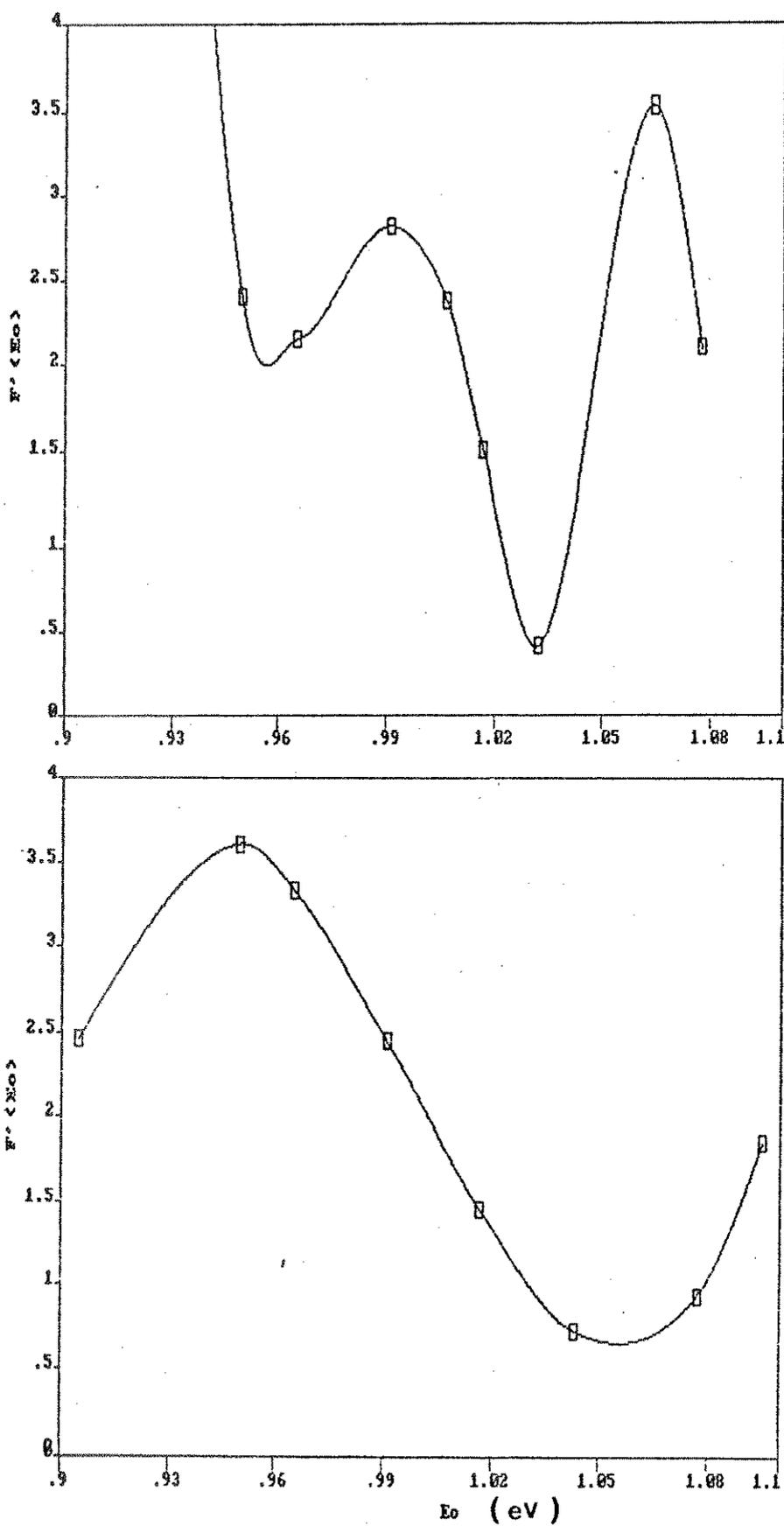


Figura IV.20- Distribuição de energias de ativação para o recozimento isotérmico a $T=435$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

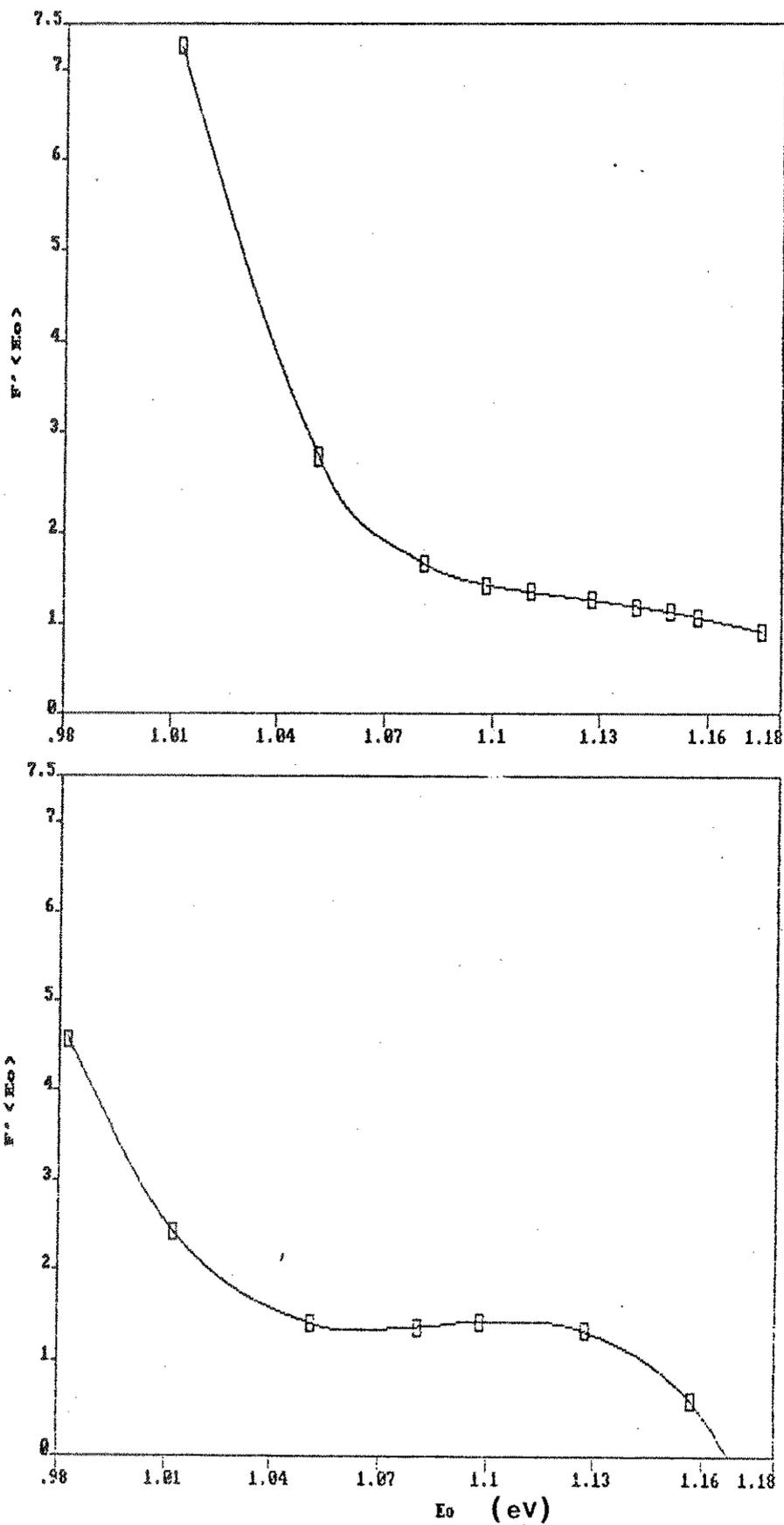


Figura IV.21- Distribuição de energias de ativação para o recozimento isotérmico a $T=495$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar; B) Lote M2 em vácuo.

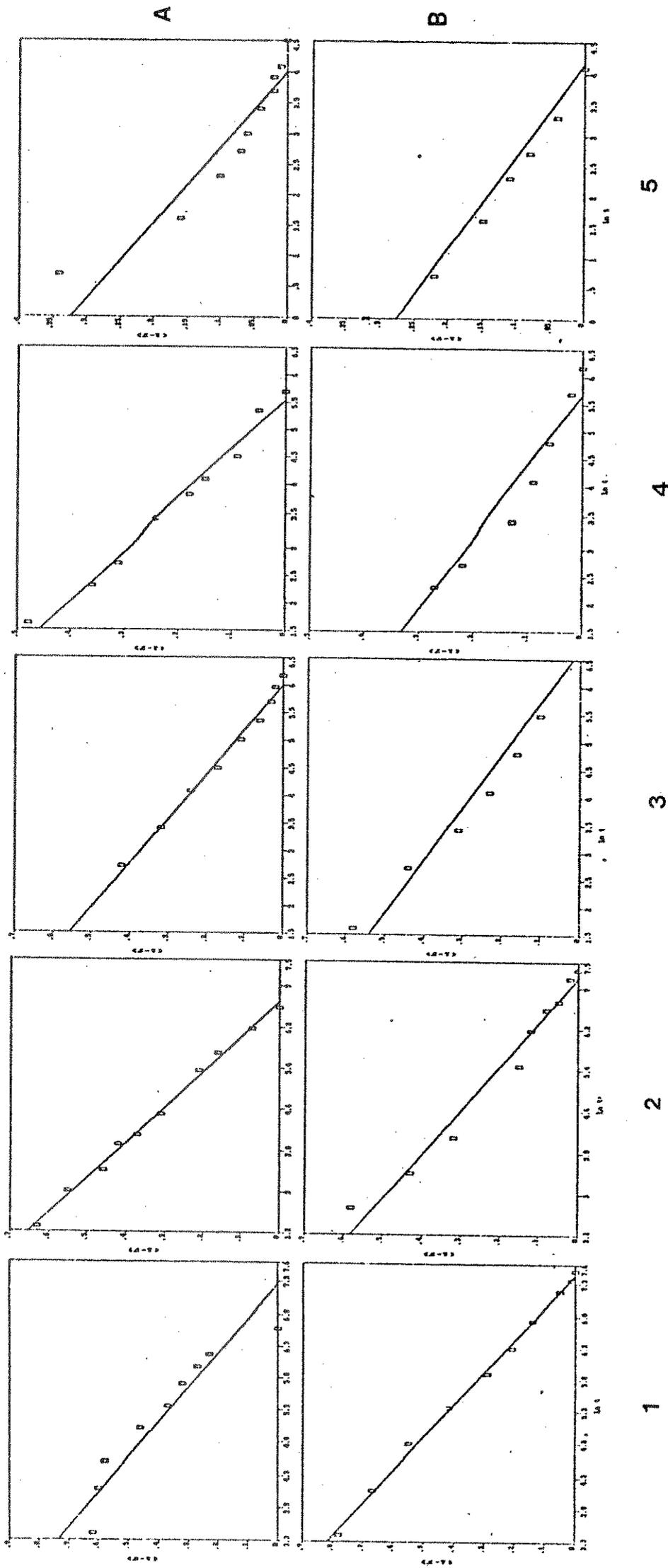


Figura IV.22- Regressão linear da fração de monômero sem reagir em função de $\ln t$ no recozimento dos dois lotes de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ apresentando maior porcentagem de monômero: A) Lote M1 em ar ; B) Lote M2 em vácuo

1) T=355 K ; 2) T=395 K ; 3) T=415 K ; 4) T=435 K ; 5) T=495 K

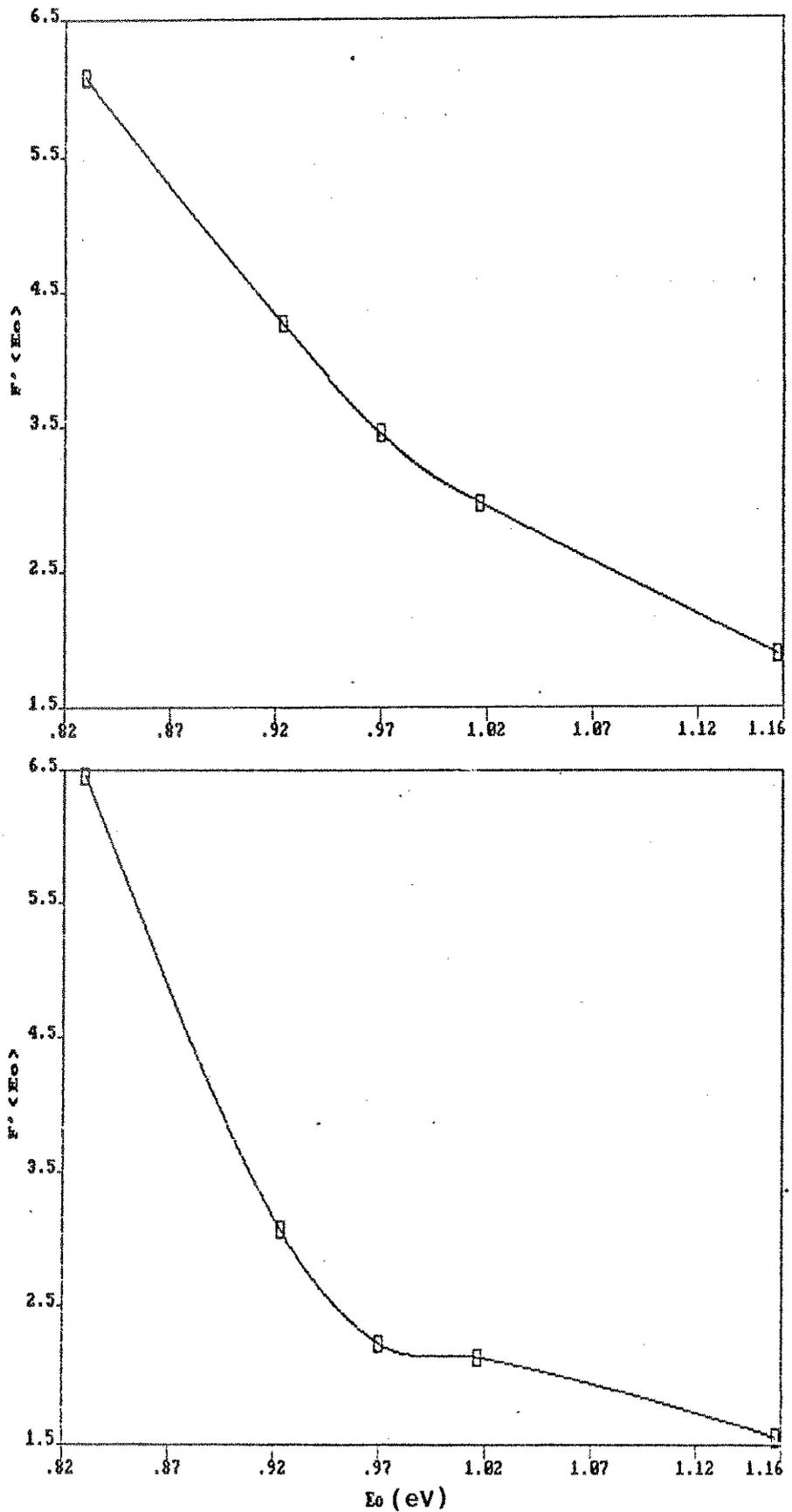


Figura IV.23 -Distribuição das energias de ativação para o recozimento de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de monômero. Utilizando a regressão linear de θ em função de $\ln t$: A) Lote M1 em ar, B) Lote M2 em vácuo.

equação II.20. A Figura IV.22 mostra os gráficos destas regressões lineares, em cada temperatura para os dois lotes de material dopado. A distribuição das energias de ativação para o recozimento de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, em dois lotes diferentes, utilizando a regressão linear para se obter $F'(E_0)$, pode ser vista na Figura IV.23. Através desta distribuição não foi possível relacionar os processos identificados com as energias de ativação.

IV.3. Reações de Recozimento de K_2CrO_4 Dopado com $^{51}Cr(III)$ Apresentando Maior Porcentagem de Dímero

Os resultados que se seguem foram obtidos do recozimento de K_2CrO_4 , dopado por cocristalização com dopante em meio fortemente alcalino, conforme descrito na seção III.2.1.5. Dois lotes diferentes de material dopado foram preparados em condições semelhantes, apresentando diferença na distribuição das espécies radiomarcadas, mas ambos com predominância da espécie dimérica, mostrando porcentagens relativas iniciais aproximadamente iguais.

Por convenção, um destes lotes de material dopado será chamado de D1 e o outro de D2. Amostras do lote D1 foram preparadas em ampolas de vidro e vedadas em vácuo ou em presença de ar, enquanto que as do lote D2 foram preparadas em ar.

Estas amostras foram submetidas a recozimento térmico, conforme descrito na seção III.2.3.1, programando-se de forma que, para cada condição de amostragem e aquecimento, pudessem ser analisadas em triplicata.

IV.3.1. Efeito do Ambiente de Amostragem no Recozimento de Cristais Dopados no Mesmo Lote, D1

Para o estudo deste efeito, comparou-se os resultados do recozimento de amostras do lote D1 em presença de ar e em vácuo.

Os gráficos dos rendimentos para o recozimento a temperatura de 355 K, nos dois ambientes de amostragem, mostrados na Figura IV.25, apresentaram um decréscimo maior no rendimento de D para o recozimento em presença de ar, enquanto que o consumo de M foi maior para o aquecimento em vácuo. Por outro lado, o aumento no rendimento de P foi maior para o recozimento em vácuo, enquanto que a produção de VI foi maior para o recozimento em ar. Assim nesta temperatura pode-se sugerir que os processos $D \rightarrow P$ e $M \rightarrow VI$ ocorrem no recozimento de amostras nos dois ambientes e o processo $D \rightarrow VI$ ocorre apenas em presença de ar.

Através das variações nas razões entre os rendimentos das espécies radiomarcadas em função do tempo, mostradas na Figura IV.30.1, observa-se que houve a mesma variação na razão D/P para os dois ambientes de amostragem, enquanto a razão D/M permanece constante. Por outro lado, as razões M/VI e P/VI diminuíram mais rapidamente para o recozimento em ar, indicando uma produção de VI mais rápida neste caso. Uma vez que a razão D/M foi constante e a razão D/P apresentou uma variação igual para os dois ambientes, pode-se indicar que o processo $D \rightarrow VI$ também está ocorrendo no recozimento em ar, competindo com o processo $D \rightarrow P$.

A Figura IV.26 mostra os gráficos dos rendimentos

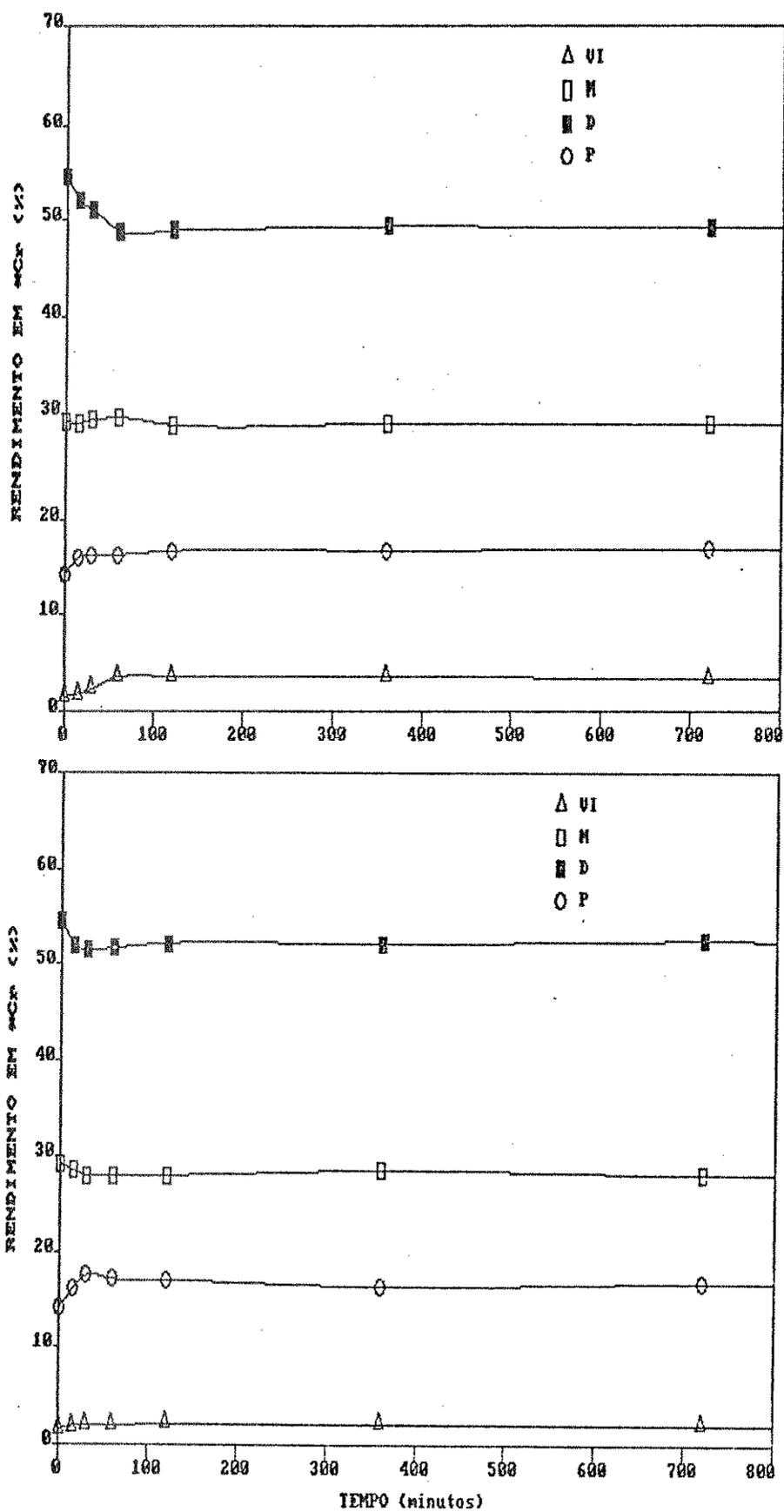


Figura IV.25- Recozimento isotérmico a $T=355\text{ K}$, do mesmo lote de K_2CrO_4 dopado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, apresentando maior porcentagem de dímero- Lote D1: A) em ar ; B) em vácuo.

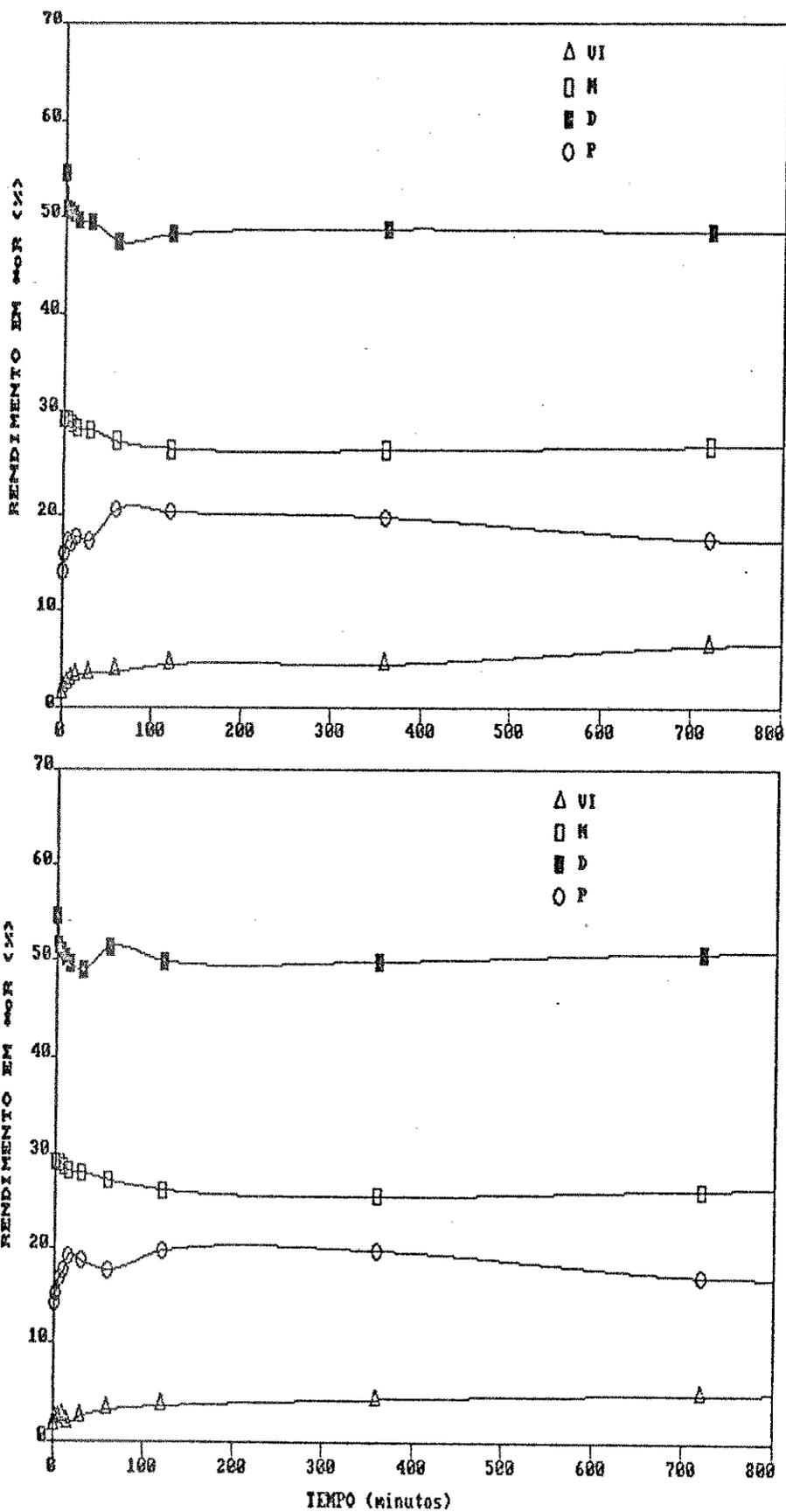


Figura IV.26- Recozimento isotérmico a $T=415$ K, do mesmo lote de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dímero - Lote D1: A) em ar ; B) em vácuo.

das espécies radiomarcadas para o recozimento, nos dois ambientes de amostragem à temperatura de 415 K, de material do lote D1. Além dos processos já distinguidos anteriormente, estes gráficos mostram uma diminuição no rendimento de P igual para os dois ambientes, combinando com elevação de VI. Isto deve indicar que o processo $P \rightarrow VI$ assim como o $M \rightarrow VI$ pode ocorrer nos dois casos, enquanto que o processo $D \rightarrow VI$ é mais importante em presença de ar.

Pelas variações nas razões entre os rendimentos das espécies radiomarcadas nesta temperatura, também mostradas na Figura IV.30.2, observa-se o mesmo tipo de comportamento da temperatura anterior.

Na temperatura de 435 K os gráficos isotérmicos, mostrados na Figura IV.27, indicam que para o recozimento em presença de ar, ainda se pode distinguir o processo $P \rightarrow VI$, enquanto que no recozimento em vácuo este processo não pode ser visualizado pelas variações nos rendimentos das espécies. Observando-se as variações nas razões entre os rendimentos das espécies radiomarcadas para esta temperatura, contidas na Figura IV.30.3, nota-se novamente uma maior diminuição nas razões M/VI e P/VI para o recozimento em ar, compatível com os argumentos anteriores.

A Figura IV.28 mostra os gráficos dos rendimentos das espécies para o recozimento isotérmico do material dopado a 495 K, nos dois ambientes de amostragem. O gráfico do recozimento em presença de ar mostra uma grande evidência da ocorrência do processo $P \rightarrow VI$, pois enquanto os rendimentos das outras espécies atingiram um valor constante, houve um aumento no consumo de P e na produção de VI. Entretanto, no caso

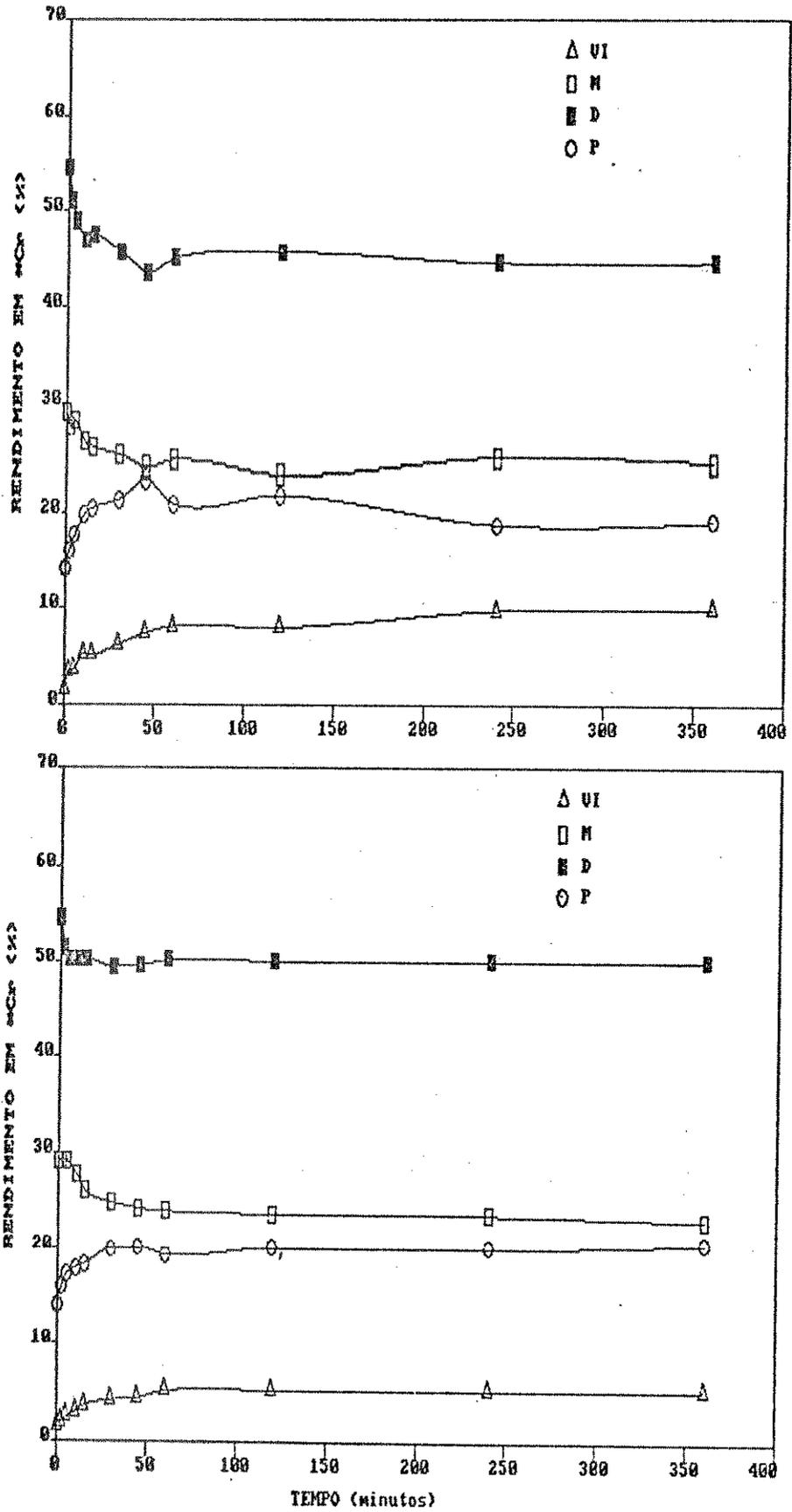


Figura IV.27- Recozimento isotérmico a $T=435$ K, do mesmo lote de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dímero - Lote D1: A) em ar ; B) em vácuo.

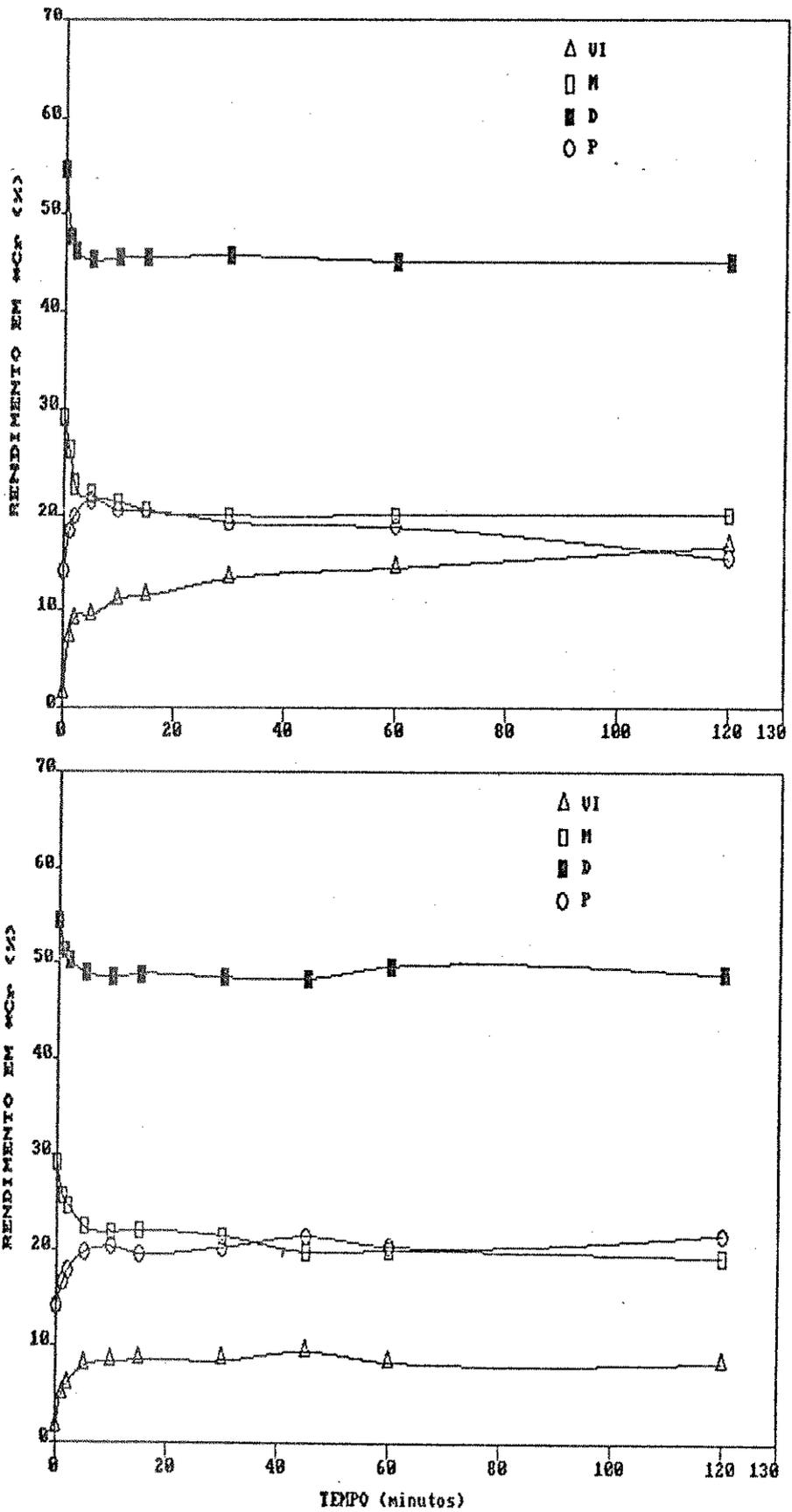


Figura IV.28- Recozimento isotérmico a $T=495$ K, do mesmo lote de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dímero - Lote D1: A) em ar ; B) em vácuo.

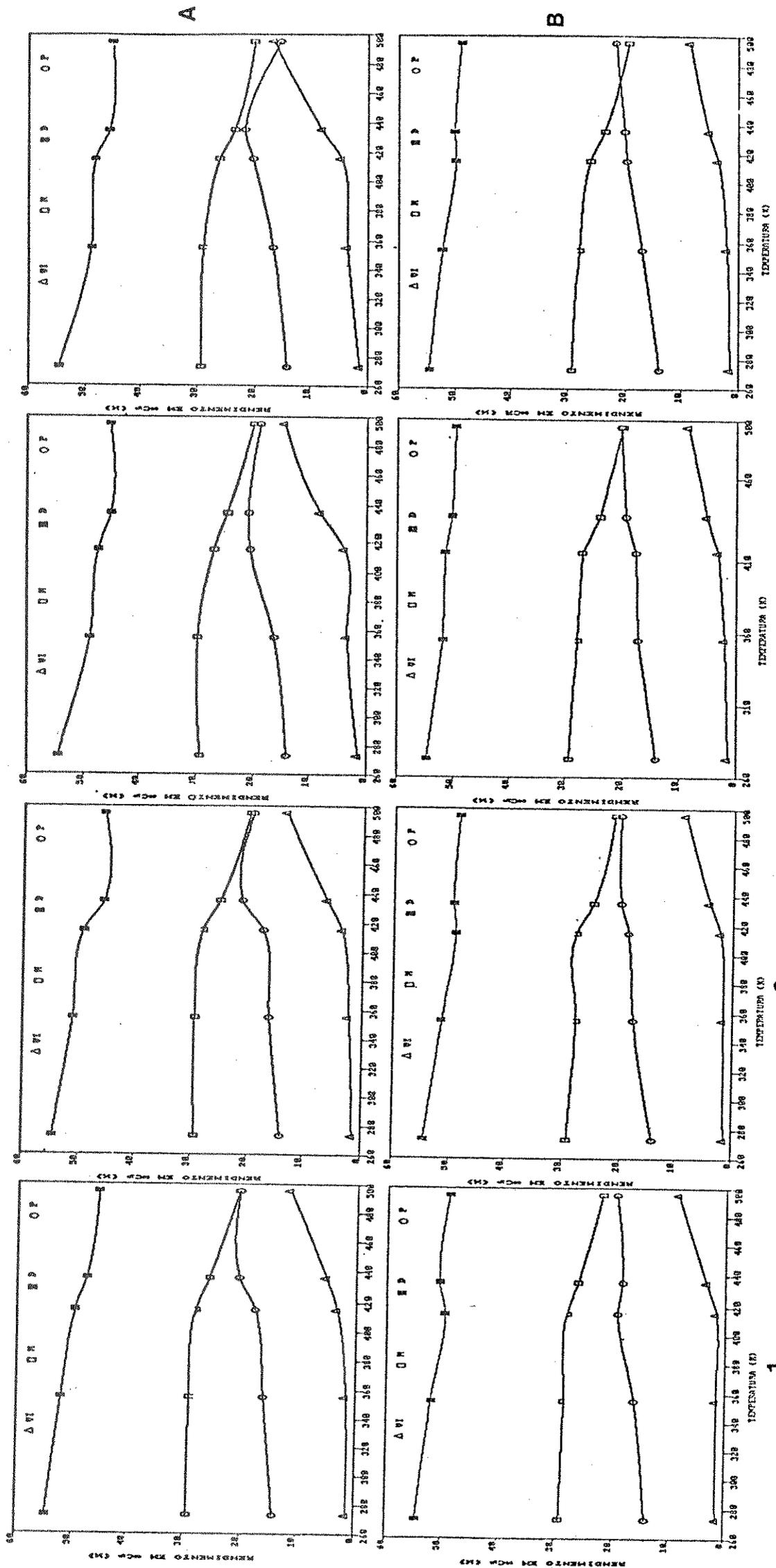
do recozimento em vácuo, através dos gráficos dos rendimentos das espécies, só foi possível distinguir os processos $M \rightarrow VI$ e $D \rightarrow P$.

Através das variações nas razões entre os rendimentos das espécies radiomarcadas nesta temperatura, contidas na Figura IV.30.4, observou-se um pequeno aumento na razão D/M para os dois ambientes de amostragem. A razão D/P , que diminuiu nos primeiros 15 minutos de aquecimento, aumentou depois disto para o recozimento em presença de ar, combinando com decréscimo na razão P/VI . Isso indica que o processo $P \rightarrow VI$ ocorreu neste caso, consumindo P e conseqüentemente aumentando a razão D/P . Por outro lado para o recozimento em vácuo, todas as razões indicadas se tornaram constantes, aproximadamente no mesmo valor, depois de 15 minutos de aquecimento a 495 K.

A Figura IV.29 mostra os gráficos isocrônicos para o recozimento do lote D1, nos dois ambientes em quatro tempos diferentes de aquecimento. A Figura IV.31 mostra as variações nas razões entre os rendimentos das espécies em função da temperatura para os mesmos quatro tempos de aquecimento nos dois ambientes.

Estes resultados servem para confirmar os argumentos anteriores e reforçá-los.

Assim pode-se distinguir, para o recozimento nos dois ambientes de amostragem, os seguintes processos: $D \rightarrow P$ e $M \rightarrow VI$. Para o recozimento em presença de ar, além destes foi possível distinguir os processos $D \rightarrow VI$ e $P \rightarrow VI$, sendo que o primeiro ocorre mais rapidamente que o segundo.



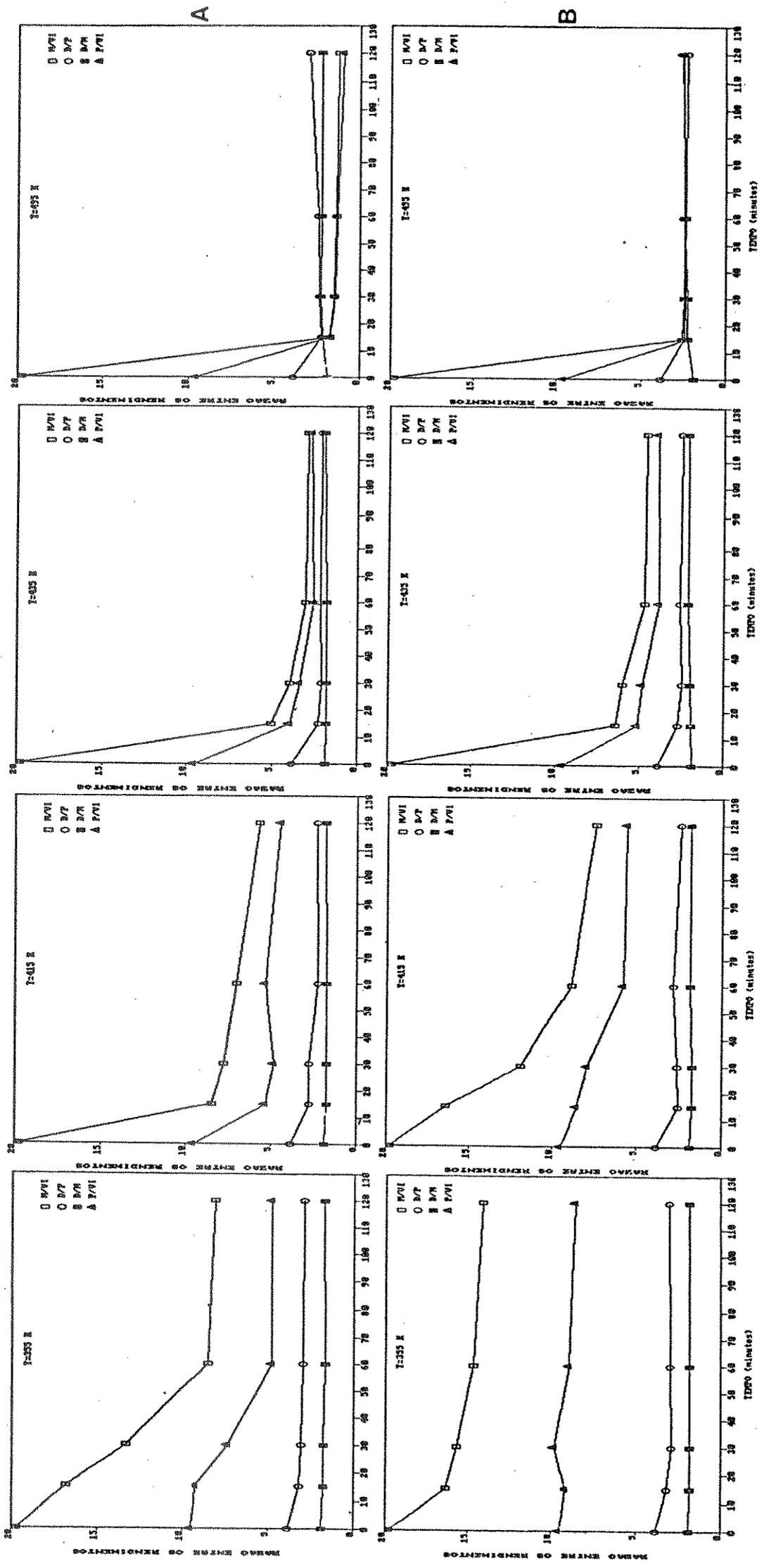
3

2

1

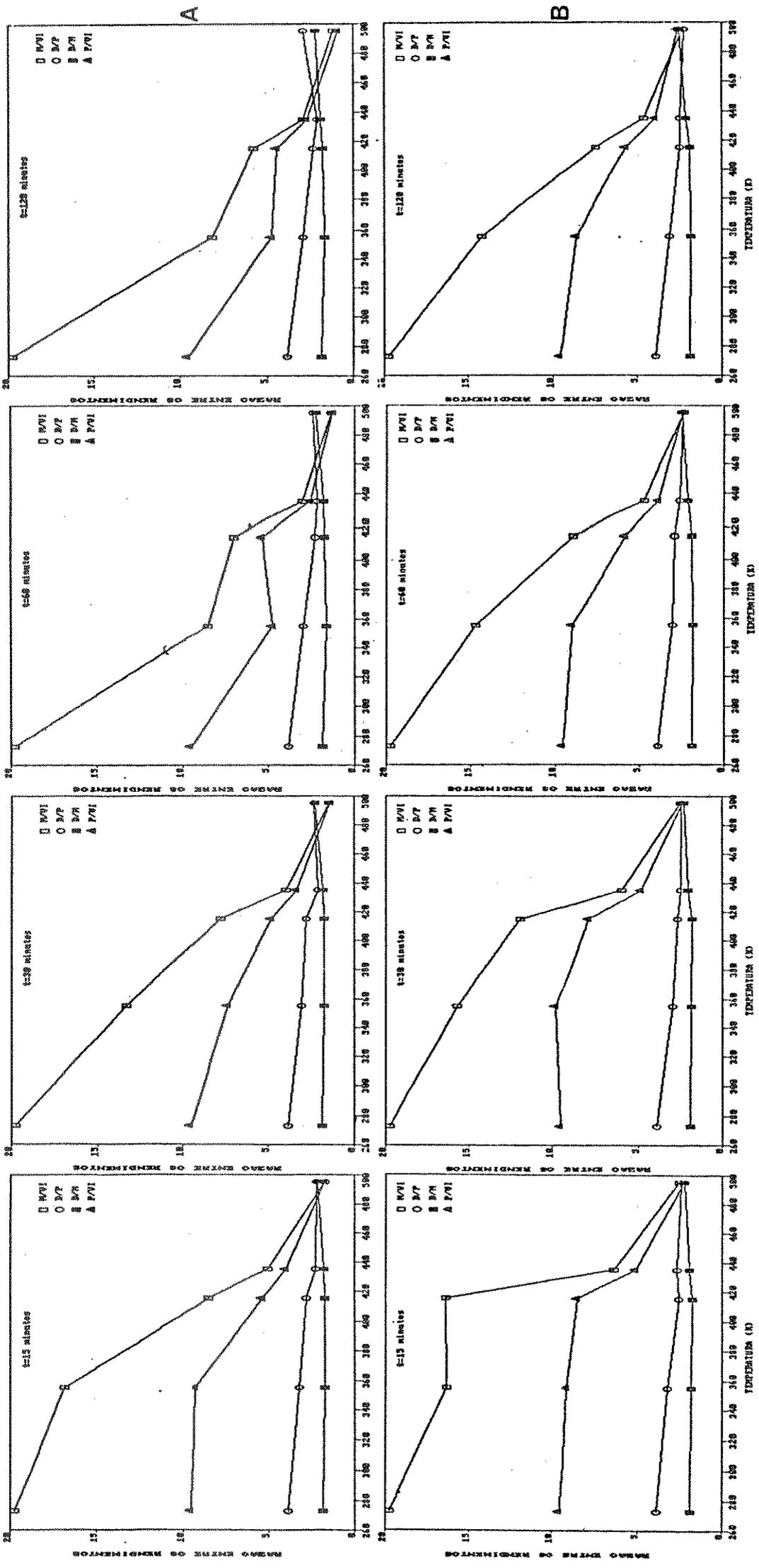
4

Figura IV.29- Recozimento isocrônico de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ apresentando maior porcentagem de dîmero: A) Lote D1 em ar; B) Lote D1 em vácuo. 1) $t = 15$ min.; 2) $t = 30$ min.; 3) $t = 60$ min.; 4) $t = 120$ min..



1
2
3
4

Figura IV.30- Razões entre os rendimentos das espécies em função do tempo para o recozimento de K_2CrO_4 dopado com $^{51}\text{Cr(III)}$ apresentando maior percentagem de dîmero: A) Lote D1 em vácuo.1) T= 355K; 2) T= 415K; 3) T= 435K; 4) T= 495 K.



4

3

2

1

Figura IV.31- Razões entre os rendimentos das espécies em função da temperatura para o recozimento de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ apresentando maior prozentagem de dîmero: A) Lote D1 em vácuo. 1) t=15 min.; 2) t=30 min.; 3) t=60 min.; 4) t=120 min.

IV.3.2. Comparação Entre os Resultados do Recozimento Térmico em Presença de Ar, do Material Dopado em Dois Lotes Diferentes, D₁ e D₂

Para esta comparação, utilizou-se os resultados do recozimento de amostras do lote D1 e do lote D2, ambos em presença de ar.

A Figura IV.32 mostra os gráficos dos rendimentos das espécies radiomarcadas para o recozimento isotérmico a 355K, para os dois lotes de material dopado. Nos dois casos foi observado um consumo de D com produção de VI e P, enquanto o consumo de M foi praticamente constante. Entretanto, houve uma maior produção de P para o lote D1, enquanto que o rendimento de VI foi maior para o lote D2. Isto indica que os processos possíveis de se distinguir nesta temperatura são: $D \rightarrow P$ e $D \rightarrow VI$, sendo que o último é mais importante no caso do lote D1 e o primeiro no caso do lote D2. Através da variação nas razões entre os rendimentos das espécies radiomarcadas em função do tempo para esta temperatura, mostradas na Figura IV.37.1, observa-se que estas são sempre menores para o recozimento do lote D2. A razão D/M, que foi constante para o recozimento do lote D1, apresentou uma diminuição no início do recozimento do lote D2.

Então, se a razão M/VI foi menor para o lote D2 e não se observou nenhum consumo de monômero nesta temperatura, o processo $D \rightarrow VI$ deve ser o responsável por esta diferença, já que as razões D/P e P/VI apresentaram variações semelhantes para o recozimento deste lote.

Os gráficos dos rendimentos das espécies para o re

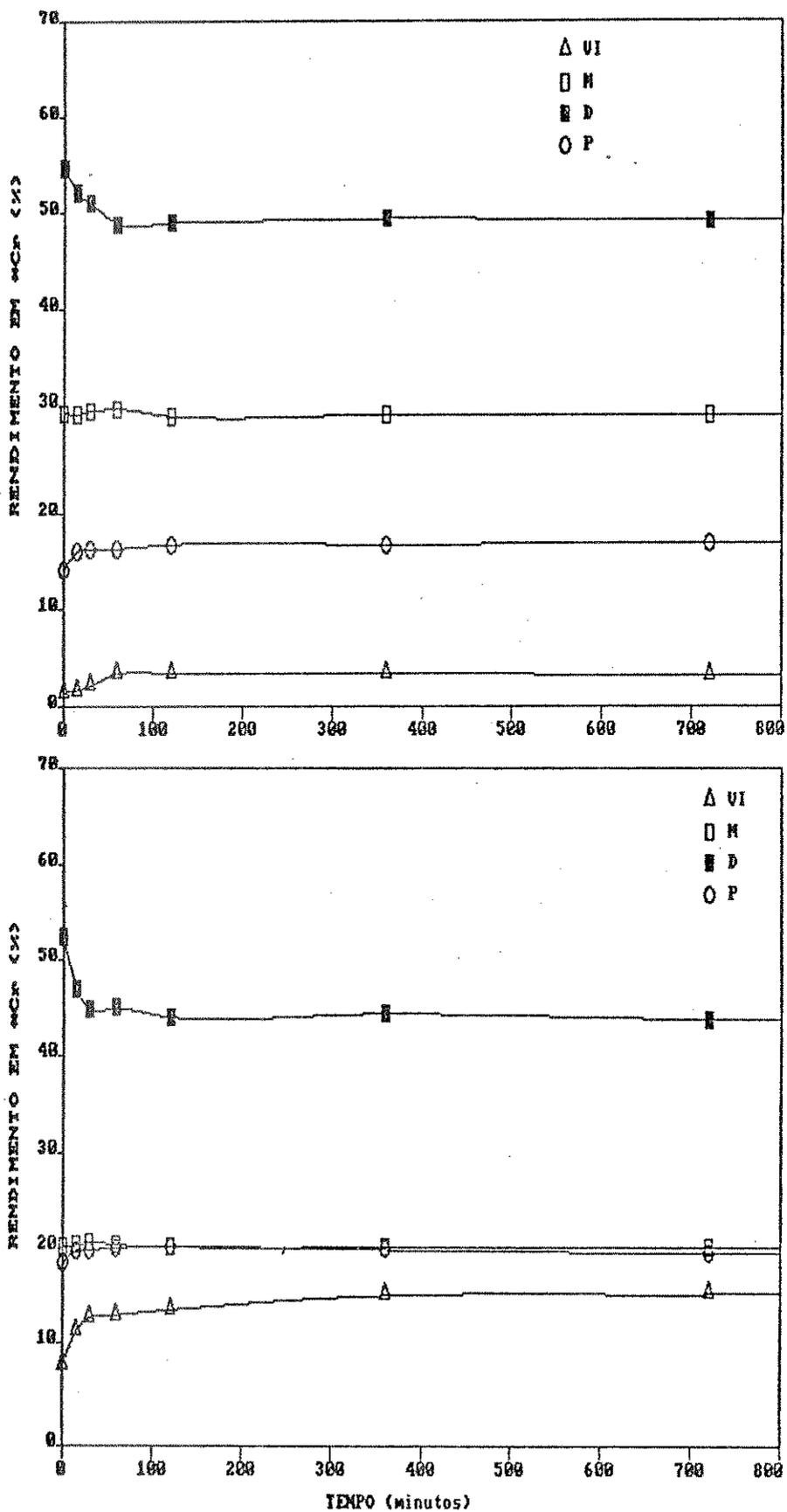


Figura IV.32- Recozimento isotérmico, em ar a $T=355$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dímero : A) Lote D1; B) Lote D2.

cozimento isotérmico a 415 K são mostrados na Figura IV.33. Através destes pode-se observar os consumos de D e M para os dois lotes, sendo maiores para o lote D2. A diferença entre o consumo de D e produção de VI também foi maior para o lote D2, enquanto que a produção inicial de P foi menor para este lote. Então nesta temperatura foi possível distinguir os processos já citados além de $M \rightarrow VI$ e $P \rightarrow VI$. As variações nas razões entre os rendimentos das espécies com o tempo para esta temperatura podem ser vistas na Figura IV.37.2. Pode-se observar através destas que a razão D/M, que diminuiu nos primeiros quinze minutos de aquecimento, começou a aumentar a partir de então para o recozimento do lote D2, enquanto que a razão M/VI diminuiu muito. Se a diferença entre o consumo de D e produção de VI é maior neste caso, então o processo $M \rightarrow VI$ se torna importante nesta temperatura para o lote D2. O processo $P \rightarrow VI$ também é mais acentuado para o lote D2 já que a razão P/VI diminuiu muito mais neste caso.

Na temperatura de 435 K, os gráficos para o recozimento isotérmico em presença de ar, mostrados na Figura IV.34, apresentaram evidências dos processos já indicados para a temperatura anterior. Os processos levando a produção de VI são mais acentuados para o recozimento do lote D2. A Figura IV.37.3, mostra a variação nas razões entre os rendimentos das espécies para a temperatura de 435 K. Neste caso a razão D/M apresentou uma elevação para o lote D2, o que deve indicar que o processo $M \rightarrow VI$ é mais acentuado que o $D \rightarrow VI$ neste caso.

A Figura IV.35 apresenta os gráficos para o recozimento isotérmico a 495 K dos dois lotes de material dopado. Para o lote D2 os rendimentos de todas as espécies atingiram um

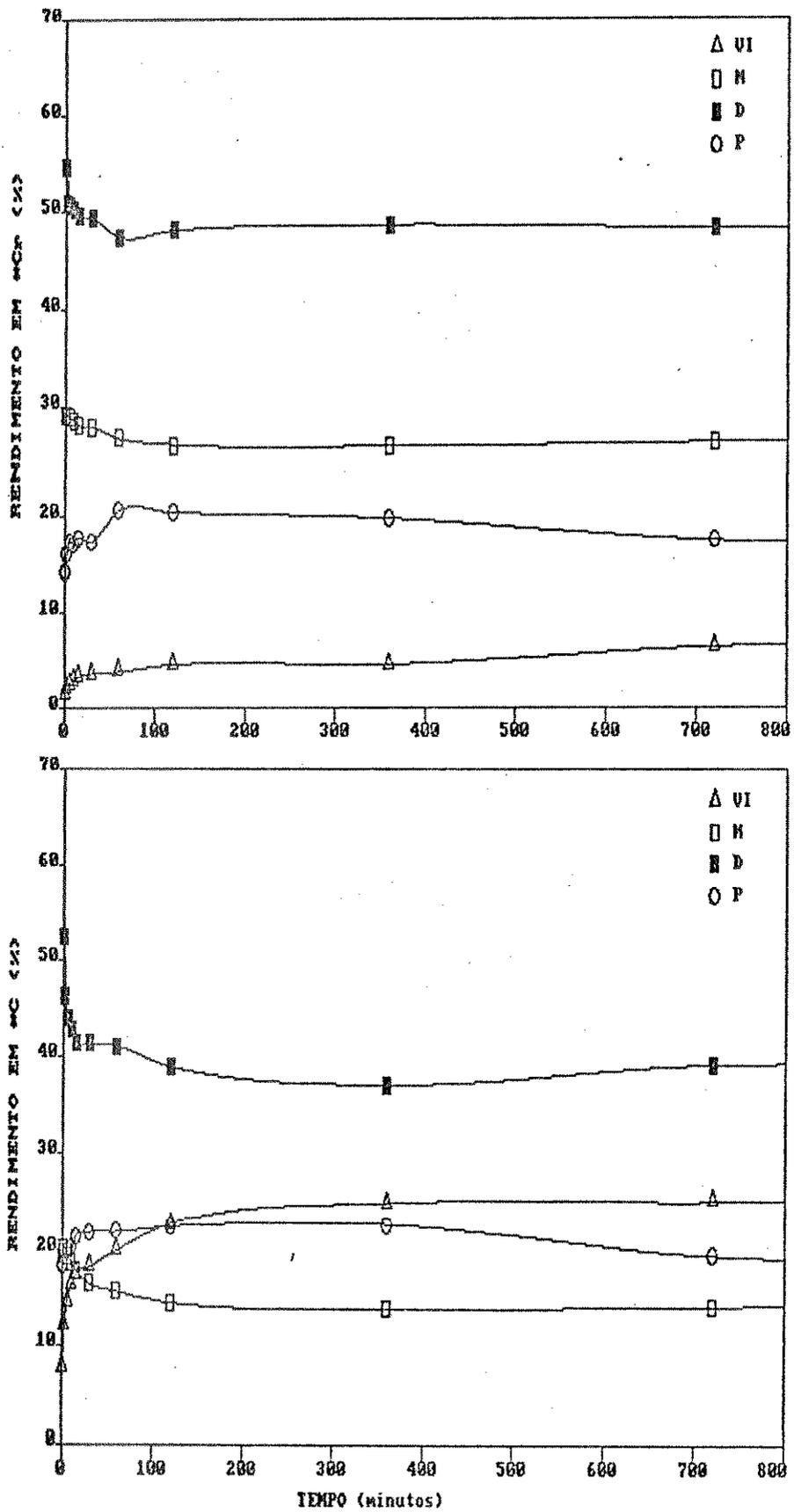


Figura IV.33. Recozimento isotérmico, em ar a $T=415$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dímero: A) Lote D1; B) Lote D2.

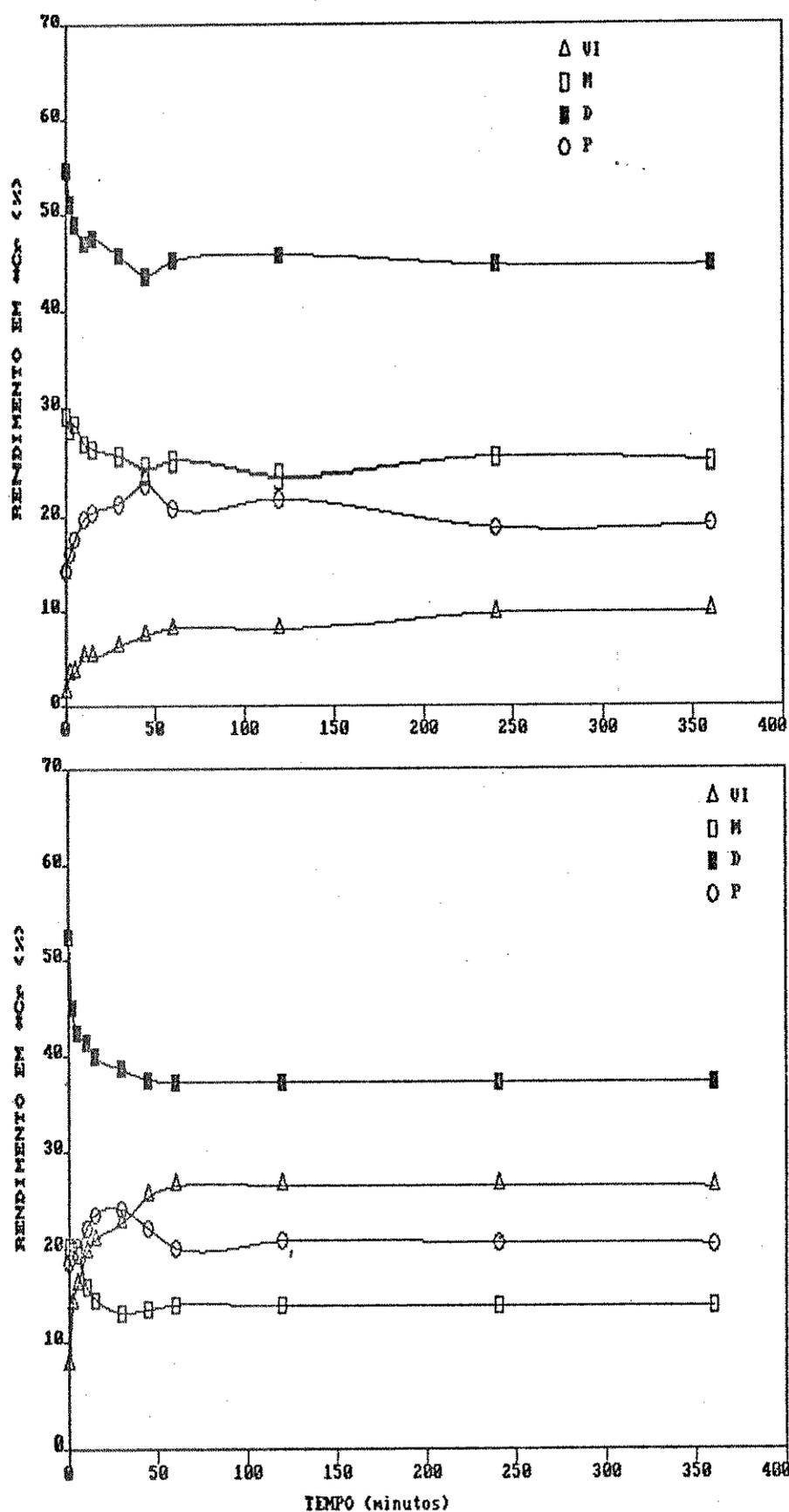


Figura IV.34- Recozimento isotérmico, em ar a $T=435$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dímero :
 A) Lote D1; B) Lote D2.

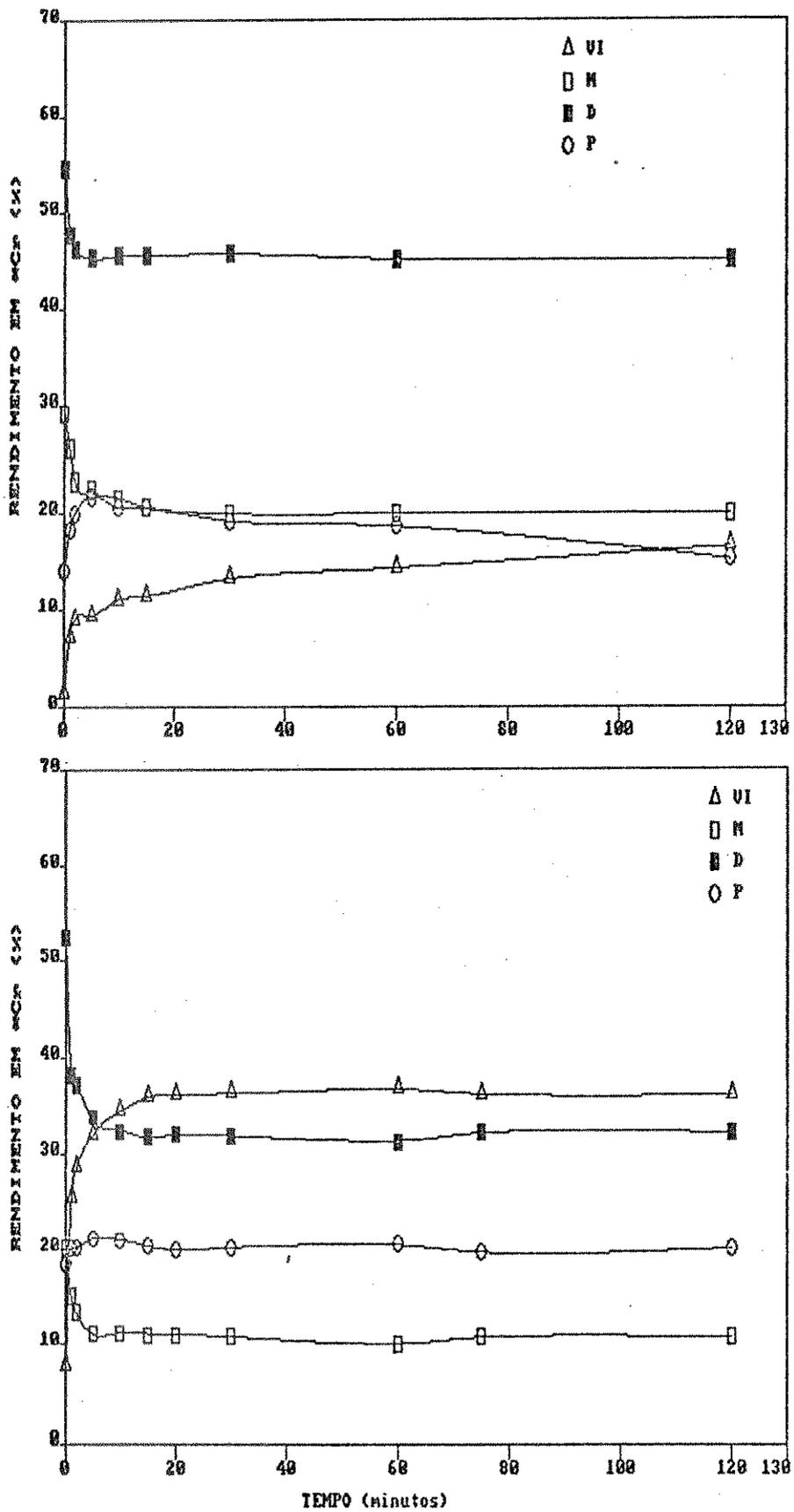
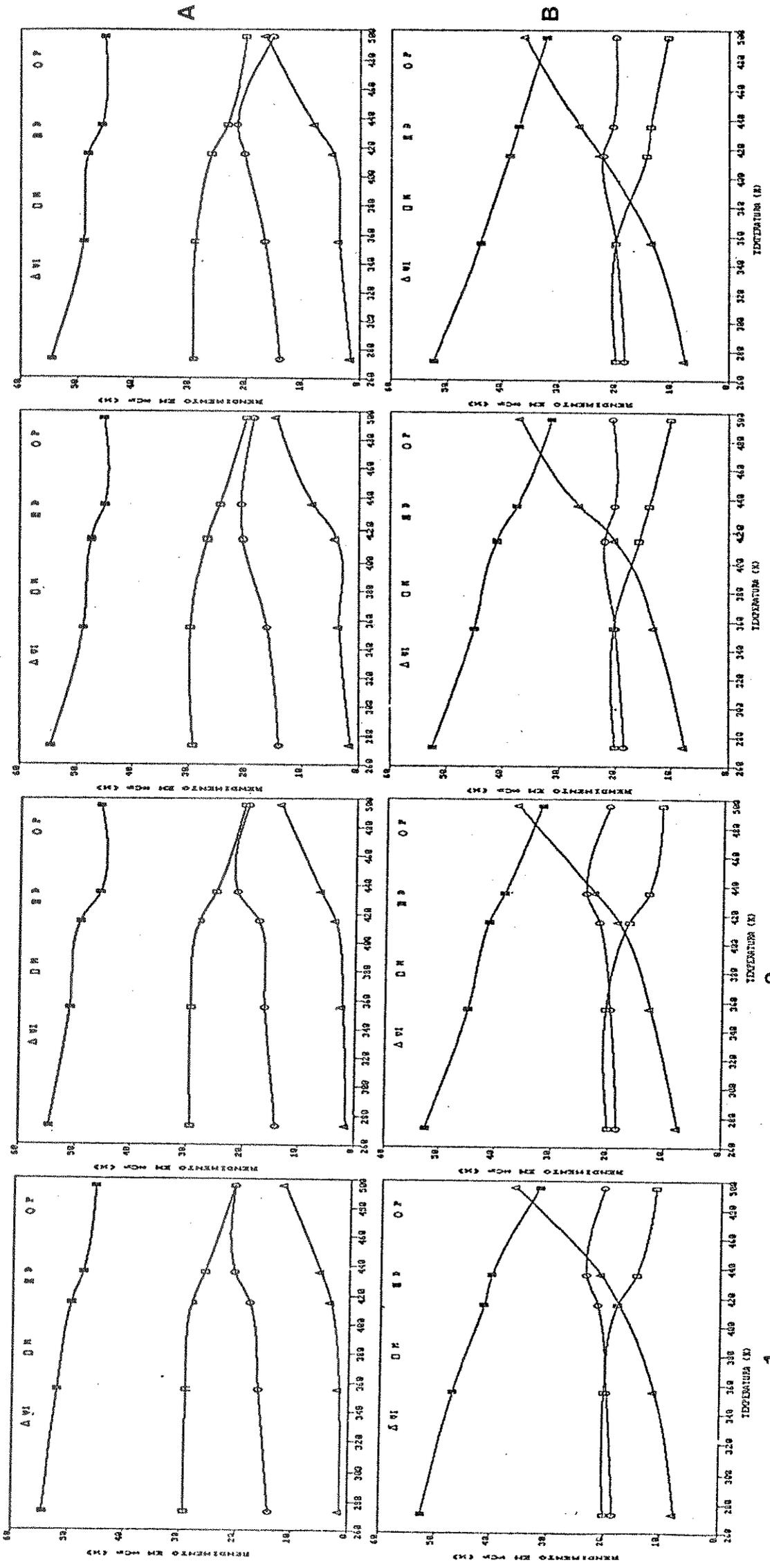
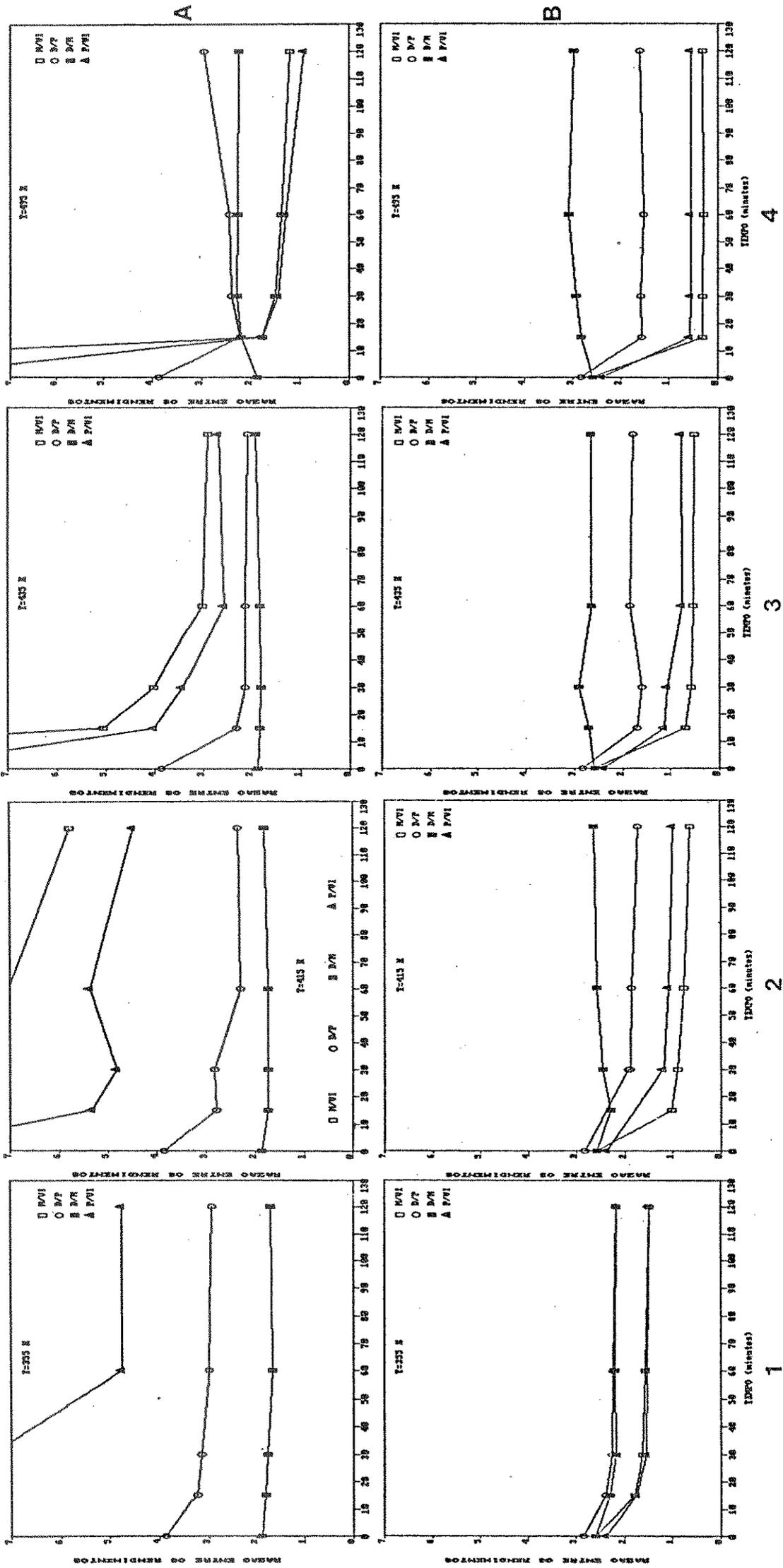


Figura IV.35- Recozimento isotérmico, em ar a $T=495$ K, de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dîmero: A) Lote D1; B) Lote D2.



1 2 3 4

Figura IV.36- Recozimento isocrônico de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ apresentando maior porcentagem de dímero: A) Lote D1 em ar; B) Lote D2 em ar. 1) $t=15$ min.; 2) $t=30$ min.; 3) $t=60$ min.; 4) $t=120$ min.



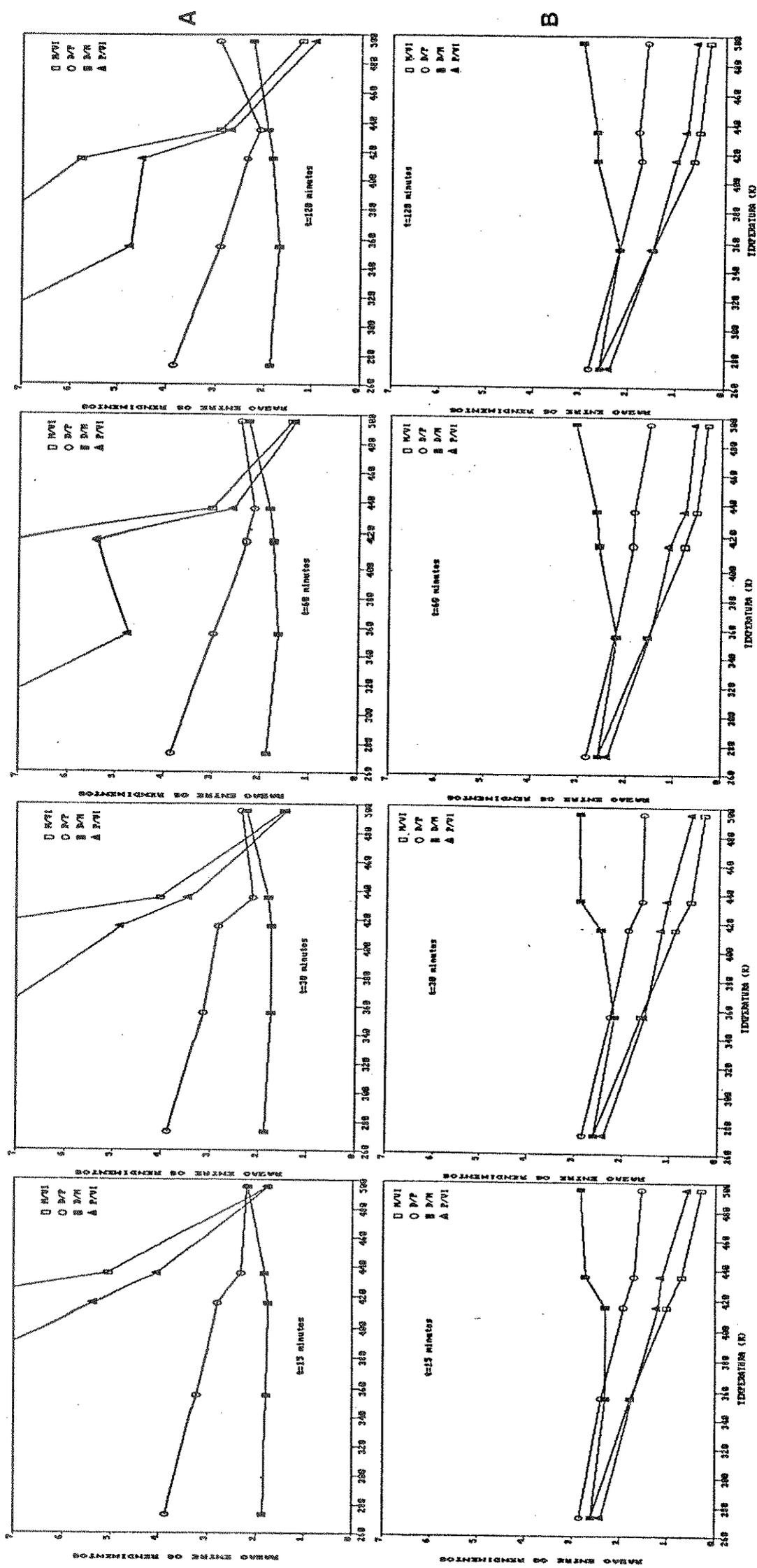
4

3

2

1

Figura IV.37- Razões entre os rendimentos das espécies em função do tempo para o recozimento de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ apresentando maior porcentagem de dímero: A) Lote D1 em ar; b) Lote D2 em Ar. 1) T= 355K; 2) T= 415K; 3) T= 435K; 4) T= 495K.



1 2 3 4

Figura IV.38- Razões entre os rendimentos das espécies em função da temperatura para o recozimento de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, apresentando maior porcentagem de dímero: A) Lote D1 em ar; B) Lote D2 em ar; 1) t=15 min.; 2) t=30 min.; 3) t=60 min.; 4) t=120min..

platô após 15 minutos de aquecimento, então só é possível identificar os mesmos processos já indicados anteriormente. O mesmo acontece com os gráficos das variações nas razões entre os rendimentos das espécies radiomarcadas, mostradas na Figura IV.37.4.

A Figura IV.36 mostra os gráficos isocrônicos para os dois lotes de material dopado em quatro tempos de recozimento. Através da comparação entre estes gráficos, é possível confirmar os argumentos já apresentados e observar que os processos que levam a produção de VI são muito mais importantes para o lote D2, sendo os principais $D \rightarrow VI$ e $M \rightarrow VI$.

A Figura IV.38 apresenta a variação nas razões entre os rendimentos das espécies radiomarcadas em função da temperatura para vários tempos de recozimento. Estes gráficos confirmam os argumentos já apresentados anteriormente.

Assim os processos possíveis de se distinguir para os dois lotes de material dopado foram os mesmos: $D \rightarrow P$; $D \rightarrow VI$; $M \rightarrow VI$; $P \rightarrow VI$. Para o lote D2 estes processos foram mais dirigidos para a produção de VI que para o lote D1.

IV.4. Recozimento da Mistura Sólida de Cromato de Potássio Inativo com Hidróxido de Cromo Radiomarcado

Para este estudo, preparou-se hidróxido de cromo marcado com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$, conforme descrito na seção III.2.2, por envelhecimento de soluções em dois valores de pH diferentes.

Cada sólido resultante, com massa em torno de 5 mg, foi misturado com uma quantidade de aproximadamente 1.500 mg

de K_2CrO_4 inativo, recristalizado e sêco. A mistura com o hidróxido de cromo radiomarcado obtido de solução com $pH = 5$ será chamada, por convenção, lote H1, enquanto que aquela obtida de solução em $pH = 10$ será designado por lote H2.

Uma parte de cada uma destas misturas foi submetida a pressão de ~ 141 MPa por 10 e por 20 minutos. conforme descrito na seção III.2.3.2. As amostras foram analisadas, em triplicata, por cromatografia de troca catiônica, dissolvendo-se o sólido em solução 0,05M de $HClO_4$.

A Tabela IV.1 abaixo mostra os resultados da aplicação de pressão para os dois lotes, H1 e H2, nos rendimentos das espécies radiomarcadas.

TABELA IV.1. - Efeito da pressão na distribuição das espécies das misturas heterogêneas de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(OH)_3$

Tratamento	Sem aplicar pressão		com 141 MPa em 10 min		com 141 MPa em 20 min		
	Mistura Espécie	H ₁	H ₂	H ₁	H ₂	H ₁	H ₂
VI		5,70	6,90	6,46	8,81	6,02	9,40
X		0,21	0,40	0,27	0,42	0,27	0,45
M		2,29	3,09	3,11	6,56	2,67	5,88
D		67,65	82,01	69,14	74,76	68,05	75,14
P		24,15	7,61	21,01	9,46	23,01	9,13

Estes valores indicam que as amostras do lote H1 não apresentaram variações consideráveis na distribuição das espécies radiomarcadas, quando submetidas à pressão. As pequenas variações observadas podem ser atribuídas a desvios experimentais.

A aplicação de pressão nas amostras da mistura H2, resultou em variações pequenas nos rendimentos das espécies radiomarcadas, como a diminuição na porcentagem de D e aumento nas das outras espécies. Entretanto, apenas através destas variações não é possível identificar quais são os processos que estão ocorrendo. No trabalho de STAMOULI [130] foi mostrado que a aplicação de pressão em K_2CrO_4 irradiado por neutrons aumentou a retenção (rendimento de VI) e acelerou o processo de recozimento térmico. Entretanto, esta mesma autora em publicação posterior [152], mostrou que para o K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$, a aplicação de pressão não causou nenhum efeito na produção de VI, mas retardou o recozimento isotérmico do material dopado.

No nosso caso, não se trata de cromato de potássio irradiado por neutrons e nem dopado com $^{51}Cr(III)$, mas sim de uma mistura sólida deste sal com hidróxido de cromo radiomarcado. Entretanto, parece que a mistura com hidróxido de cromo obtido de solução em $pH \approx 10$ foi a que mais se aproximou da situação de irradiação por neutrons, pois o rendimento de VI apresentou um pequeno aumento pela aplicação de pressão em amostras do lote H2. Por outro lado, a mistura de K_2CrO_4 com hidróxido de cromo obtido de solução em $pH \approx 5$, se aproximou mais da situação de dopagem, uma vez que a aplicação de pressão no material do lote H1 não provocou alteração significativa no

rendimento de VI.

Amostras dos dois tipos de mistura, H1 e H2, foram submetidas ao recozimento térmico em presença de ar a 435 K, sem e com aplicação prévia de pressão. No caso do recozimento com aplicação prévia de pressão, utilizou-se o material submetido a pressão de ~ 141 MPa durante 20 minutos.

A Figura IV.39 (Tabelas A.26 e A.27) apresenta os gráficos isotérmicos para o recozimento de amostras do lote H1 a 435 K, sem e com aplicação prévia de pressão. Através destes, pode-se perceber que o processo $D \rightarrow P$ pode ser distinguido nos dois casos. No caso de aplicação prévia de pressão este processo foi retardado.

Para o recozimento de amostras do lote H2 a 435 K, sem e com aplicação prévia de pressão, os gráficos isotérmicos são apresentados na Figura IV.40. Através da comparação entre os gráficos para os dois lotes, pode-se observar que o recozimento de amostras do lote H2 também apresentou o processo $D \rightarrow P$, mas em menor velocidade.

Considerando que a oxidação do $^{51}\text{Cr(III)}$ para o $^{51}\text{Cr(VI)}$ é mais característica de processos com distribuição homogênea de $^{51}\text{Cr(III)}$ em cromato inativo, e que no caso de mistura esta situação é difícil de ocorrer, parece que os resultados do recozimento das misturas heterogêneas mostram que o processo $D \rightarrow P$ pode ocorrer entre espécies do sólido radio marcado. Os processos envolvendo interação com o cromato de potássio inativo devem ser caracterizados por energias de ativação muito mais altas neste caso e por isto quase não ocorrem na temperatura em que foi realizado o recozimento.

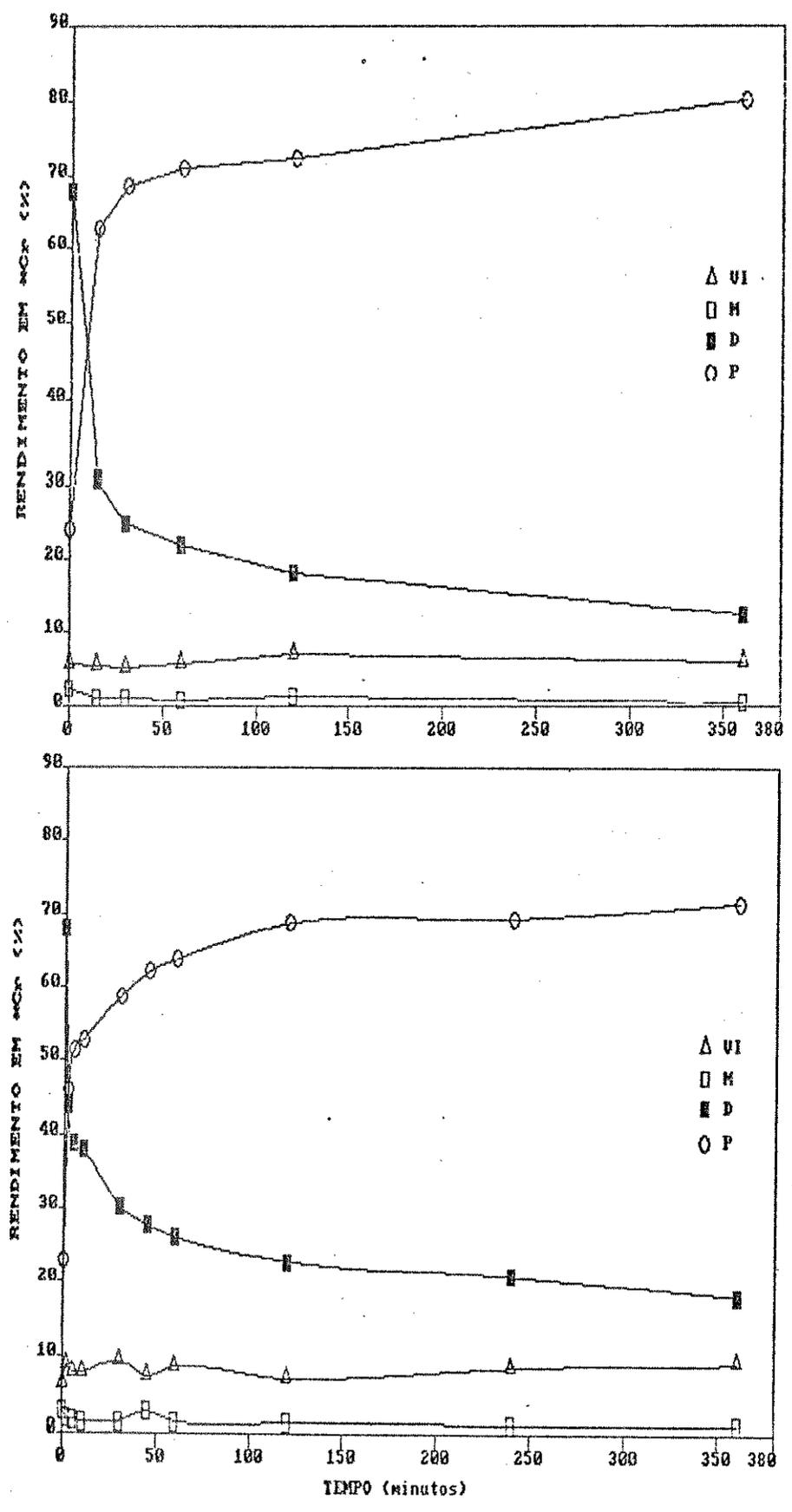


Figura IV.39- Recozimento isotérmico, em ar a T=435 K, da mistura sólida de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(OH)_3$ preparado em pH \approx 5 - Lote H1 : A) sem aplicação prévia de pressão; B) com aplicação prévia de pressão de 141 MPa por 20 minutos.

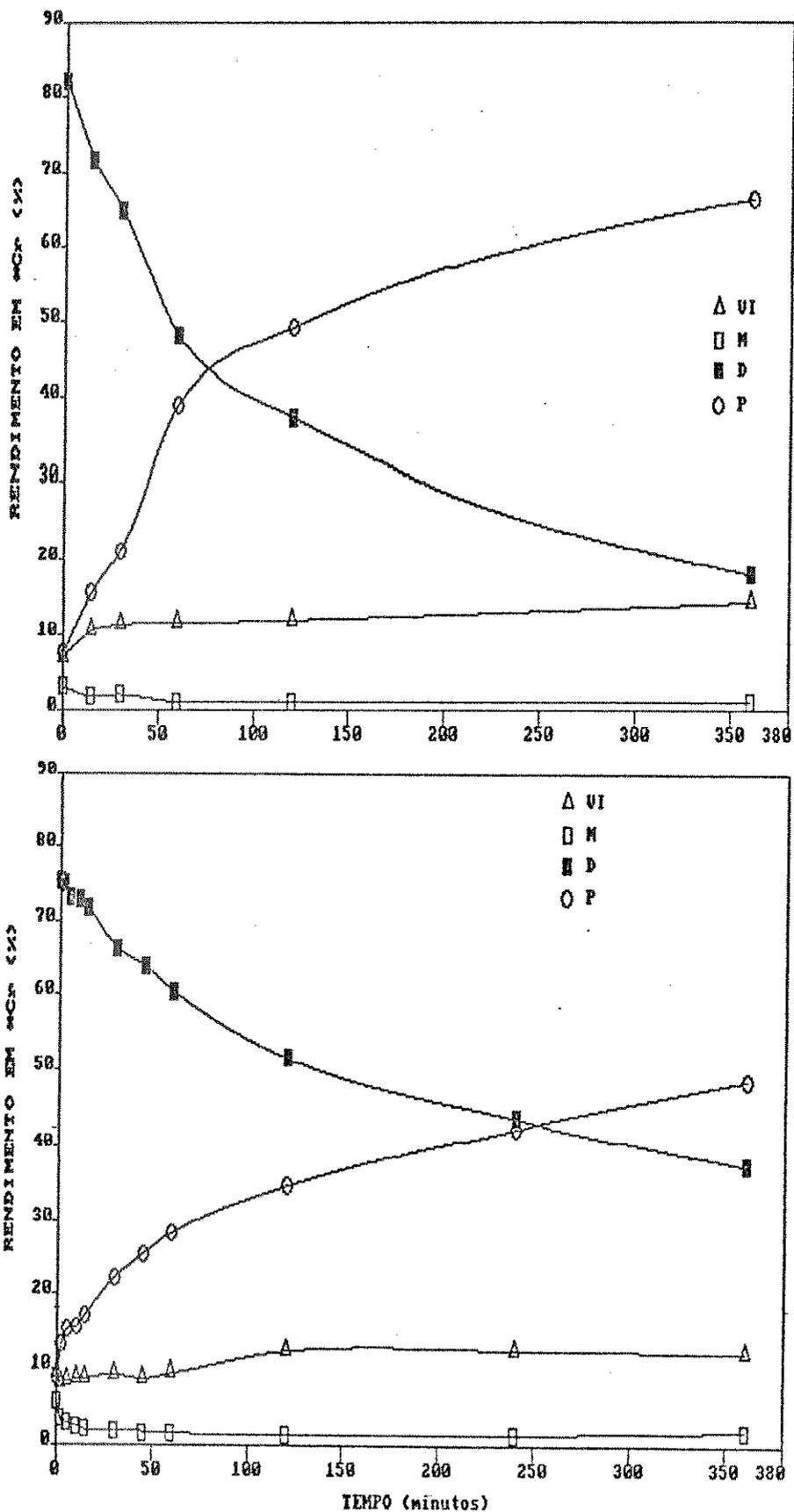


Figura IV.40- Recozimento isotérmico, em ar a $T=435$ K, da mistura sólida de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(OH)_3$ preparado em $pH \approx 10$ - Lote H2: A) sem aplicação prévia de pressão; B) com aplicação prévia de 141 MPa por 20 minutos.

IV.5. Considerações Finais

Na dopagem de cromato de potássio com $^{51}\text{Cr(III)}$ por cocristalização, a temperatura e o tempo de contacto do dopante com a solução do hospedeiro em pH alcalino, são importantes. Quanto mais altos os valores destes parâmetros maior a conversão da espécie monomérica para as espécies diméricas e poliméricas. Assim, foi possível preparar material dopado, por cocristalização rápida (com um tempo de contacto do dopante com a solução muito pequeno), através do abaixamento rápido da temperatura. Este material apresentou uma percentagem da espécie monomérica muito superior a das outras. Por outro lado, no caso do cromato de potássio dopado com $^{51}\text{Cr(III)}$, apresentando predominantemente a espécie dimérica, o dopante foi colocado e mantido por muito tempo em solução com valor de pH elevado. Isto fez com que o processo $M \rightarrow D$ fosse completamente consumado durante a dopagem, não ocorrendo posteriormente por efeito do recozimento.

Pelo estudo do recozimento do material dopado, apresentando maior percentagem de monômero, observou-se que o processo para o qual foi atribuído a energia de ativação mais baixa foi: $M \rightarrow D$. Sendo que para o lote M2 a energia deste processo foi ligeiramente superior àquela do lote M1.

Enquanto isto, o processo $M \rightarrow VI$, que foi relacionado com uma distribuição de energias de ativação em valores mais altos, se deslocou para valores ainda mais altos no caso do lote M1.

Os processos identificados no recozimento foram concordantes com os apresentados por DE ANDRADE [45], apesar de

que o material dopado por este autor apresentou-se muito diferente com relação a distribuição das espécies radiomarcadas.

Os resultados diferentes para os dois lotes, encontrados neste estudo, deve ter sido devido a preparação diferente de cada lote. A diferença principal foi que a solução do hospedeiro, no caso do lote M1, foi supersaturada, enquanto o lote M2 foi preparado a partir de solução saturada a 343 K. A precipitação da solução supersaturada, por ser mais brusca, produz cristais com uma distribuição do dopante no hospedeiro mais heterogênea do que a da solução saturada.

Sendo assim, os processos onde a produção de VI ocorre diretamente pela oxidação de M, devem ser favorecidos em material onde a distribuição do dopante no cristal hospedeiro é mais homogênea. Enquanto isto, os processos onde não ocorre oxidação, como $M \rightarrow D$ e $D \rightarrow P$, são mais importantes em sólidos onde a distribuição da espécie radiomarcada é mais heterogênea.

Para o recozimento de material dopado, apresentando maior porcentagem de dímero, houve uma diferença nos resultados devido ao ambiente de amostragem. No recozimento em presença de ar, o consumo de D e produção de VI foram maiores, assim como o consumo de P, após determinado tempo de recozimento. Isto deve indicar que neste caso, os processos $M \rightarrow D$ e $P \rightarrow VI$ são mais importantes do que em vácuo, constatando que estes processos são acelerados pelo ar em contacto com a superfície do sólido.

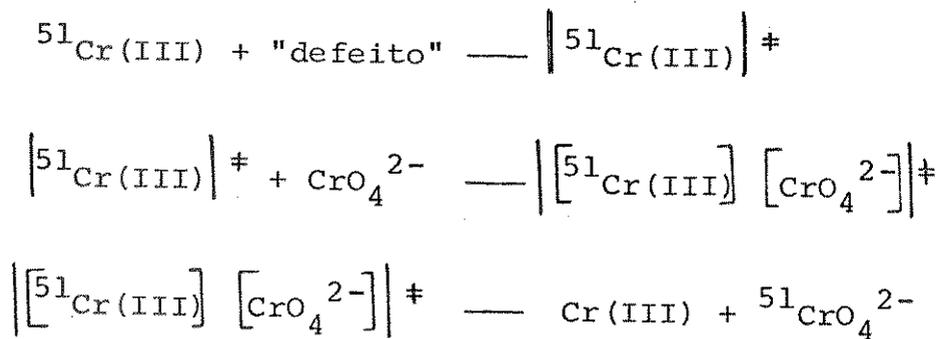
Este efeito do ambiente de amostragem não foi observado para o recozimento de material dopado, apresentando maior porcentagem de monômero, porque na temperatura em que

foi realizado o recozimento do mesmo lote em vários ambientes, 415 K, estes processos não foram distinguidos.

O recozimento do material dopado em dois lotes diferentes, apresentando maior porcentagem de dímero, também mostrou resultados ligeiramente diferentes. O que se observou foi uma produção mais acentuada de VI para o lote D2, o que pode indicar que a distribuição do dopante foi mais homogênea neste caso.

O recozimento das misturas sólidas dos dois lotes, H1 e H2, apresentou o processo $D \rightarrow P$, enquanto que os processos levando ao aumento no rendimento de VI não foram acentuados. Isto reforça a idéia de que este processo é característico para distribuição heterogênea de $^{51}\text{Cr(III)}$ em cromato de potássio.

Utilizando o modelo da troca ativada para explicar o recozimento dos sólidos dopados teremos o processo $^{51}\text{Cr(III)} \rightarrow ^{51}\text{Cr(VI)}$ explicado por:



Neste caso a etapa determinante seria a interação com o defeito no cristal, mas a interação do dopante excitado com moléculas da vizinhança pode também diferenciar o resultado da reação. Se a interação do dopante com o íon cromato é mais provável numa distribuição mais homogênea esta deve favo

recer o processo $M \rightarrow VI$. Por outro lado em distribuição mais heterogênea a probabilidade de interação da espécie radiomarcada com outra da mesma espécie é maior, facilitando o processo produzindo espécies diméricas e poliméricas, $M \rightarrow D$ e $M \rightarrow P$, que apresentaram energias de ativação mais baixas.

V. BIBLIOGRAFIA

V. BIBLIOGRAFIA

1. NESMEYANOV, A.N., "Radiochemistry", Mir Publishers, Moscow (1974) cap. II, 48-76 pp.
2. HAHN, O., "Applied Radiochemistry", Cornell University Press, Ithaca, N.Y. (1936).
3. GRIMM, H.G., Z. Elektrochem., 30, 467 (1924).
4. GRIMM, H.G.; WAGNER, G., Z. Physik. Chem., 132, 131 (1928).
5. GOLDSCHMIDT, B., Ann. Chim., 13, 88 (1940).
6. HANDERSON, L.M.; KRACEK, F.C., J. Am. Chem. Soc., 49, 738 (1927).
7. RATNER, A.P., J. Chem. Phys., 1, 789 (1933).
8. RATNER, A.P., Acta Physicochim. URSS, 11, 475 (1939).
9. DOERNER, H.A.; HOSKINS, W.M., J. Am. Chem. Soc., 47, 662 (1925).
10. KHLOPIN, V.G., Trav. Inst. Rad. Leningrad, 4, 34 (1938).
11. KHLOPIN, V.G.; MERKULOVA, M.S., Izvest. Akad. Nauk. Otdel. Kim., 460 (1949).
12. KADING, H.; MUMBRAUER, R.; RIEHL, N., Physik. Chem., A 161, 362 (1932).
13. MARQUES, B., J. Chim. Phys., 33, 1 (1936).
14. KHLOPIN, V.G. et al. Z. Anorg. Chem., (1929-1935).
15. POLESITSKY, A.E., Trav. Inst. Rad. Leningrad, 2, 73 (1933).
16. MUMBRAUER, R., Z. Physik. Chem., A 156, 113 (1931).
17. BOOTH, A.H., Trans. Faraday Soc., 47, 633 (1951).

18. FAJANS, K.; BECKERATH, K., Z. Physik. Chem., 97, 478 (1921).
19. FAJANS, K.; ERDEY GRUZ, T., Z. Physik. Chem., A 158, 97 (1932).
20. HOROVITZ, K.; PANETH, F.A., Z. Physik. Chem., 89, 513 (1915).
21. PANETH, F.A.; THIMANN, W., Ber., 43, 1215 (1924).
22. IMRE, L., Z. Physik. Chem., A-153, 127 (1931).
23. VERWEY, E.J.W.; KRUYT, H.R., Z. Physik. Chem., A 167, 149, 312 (1933).
24. SCHÖNFELD, T.; NEUMANN, S., Monatsh. Chem., 85, 921 (1954).
25. LONG, A.O.; WILLARD, J.E., Ind. Eng. Chem., 44, 916 (1952).
26. NIKITIN, B.A.; VDOVENKO, V.M., Trav. Inst. Rad. Leningrad, 3, 256 (1937).
27. KURBATOV; M.H.; YU, F.; KURBATOV, I.D., J. Chem. Phys., 16, 87 (1948).
28. BRENNEN, J., Ann. Chem., 4, 126 (1925).
29. STARIK, I., Z. Physik. Chem., A-157, 269 (1951).
30. SCHONFELD, T.; BRODA, E., Mikrochem., 36, 537 (1951).
31. LENG, H., Akad. Wiss. Wien., Abt. IIa, 136, 19 (1927).
32. ROGINSKI, S.Z.; TODES, O.M., Acta Physicochim. URSS, 21, 519 (1946).
33. KEIER, N.P.; ROGINSKI, S.Z., Doklady Akad. Nauk. S.S.S.R, 57, 157 (1947).
34. KEIER, N.P.; ROGINSKI, S.Z., Invest. Akad. Nauk. Otdel Khim, 51, (1950).
35. BROWDEN, E.P.; MOORE, A.C., Trans. Faraday Soc., 47, 900 (1951).

36. SALLEY, D.J.; WEITH, A.J.; ARGYLE, A.A.; DIXON, J.K., Proc. Roy Soc. (London) A 203, 42 (1950).
37. JUDSON, C.M.; ARGYLE, A.A.; SALLEY, D.J.; DIXON, J.K., J. Chem. Phys., 18, 1302 (1950); 19, 378 (1951).
38. STEIGER, N.A.; ANIANSSON, G., J. Phys. Chem., 58, 228 (1954).
39. ANIANSSON, G.; LAMM, O. Nature, 165, 357 (1950).
40. ANIANSSON, G., J. Phys. Chem., 57, 134 (1953).
41. KRATOHVIL, S.; MATIJEVIĆ, E., J. Colloid Interface Sci., 24, 47 (1977).
42. DEMCHAK, R.; MATIJEVIĆ, E., J. Colloid Interface Sci., 31, 257 (1969).
43. MATIJEVIĆ, E.; LINDSAY, A.D.; KRATOHVIL, S.; JONES, M.E.; LARSON, R.I.; CAYEY, N.W., J. Colloid Interface Sci., 36, 273 (1971).
44. BELL, A.; MATIJEVIĆ, E., J. Inorg. Nucl. Chem., 37, 907 (1975).
45. DE ANDRADE, J.C., Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas (1980).
46. MADDOCK, A.G., em "Physical Chemistry and Advanced Treatise" editado por EYERING, D.H.; ANDERSON, D.H.; JOST, W., Academic Press - Londres 1975, vol. 7, cap. 9, 473 pp.
47. DUPLÂTRE, G., em "Hot Atom Chemistry" editado por MATSUURA, T., Kodansha, Toquio 1984, cap. III-B, 200 pp.
48. DUPLÂTRE, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 38, 1769 (1976).
49. COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E., em "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems", editado por Harbottle, G. e MADDOCK, A.G., North-Holland Publishing Co. (1979), cap. 8, 161pp.

50. LAZZARINI, E.; FANTOLA-LAZZARINI, A.L.; ANNONI, T., *Radiochim. Acta*, 13, 156 (1970), *idem* 15, 93 (1971).
51. VENKATESWARLU, K.S.; ANTHONY, M.C.; RAMSHESH, V., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 7, 259 (1971).
52. WANET, P.M.; APERS, D.J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 42, 633 (1980).
53. KALLIAT, M.; NATH, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 271 (1981).
54. KALLIAT, M.; FAROOG, M.U.; KUMAR, P.; NATH, A., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 281 (1981).
55. COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E.; GHOOS, Y.F.; APERS, D.J., *Radiochim. Acta*, 4, 211 (1965).
56. KHORANA, S.; WILES, D.R., *Radiochim. Acta*, 12, 111 (1969).
57. HARBOTTLE, G.; SUTIN, N., em "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", editado por EMELEUS, H.J.; SHARPE, A.G., Academic Press Londres (1959) vol. 1.
58. BOYD, G.E.; COBBLE, J.W., *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 1282 (1952).
59. KAUCIĆ, S.; VLATKOVIĆ, M., *Croat. Chem. Acta*, 35, 305 (1963).
60. APERS, D.J.; COLLINS, K.E.; COLLINS, C.H.; GHOOS, Y.F.; CAPRON, P.C., *Radiochim. Acta*, 3, 18 (1964).
61. BOYD, G.E.; LARSON, Q.V., *J. Am. Chem. Soc.*, 90, 254 (1968).
62. JACH, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 919 (1968).
63. NATH, A.; KHORANA, S.; MATHUR, P.K.; SARUP, S., *Indian J. Chem.*, 4, 51 (1966).
64. ANDERSEN, T.; LANGVAD, T.; SORENSEN, G., *Nature*, 218, 1158 (1968).

65. NATH, A.; KLEIN, M.P., *Nature*, 224, 794 (1969).
66. MAHIEU, B.; APERS, D.J.; CAPRON, P.C., *Radiochim. Acta*, 16, 100 (1971).
67. HULL, D.R.; OWENS, C.W., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 37, 2564 (1975).
68. KHORANA, S.; WILLES, D.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 1589 (1971).
69. BULBULIAN, S.; SCHLEIFFER, J.J.; ADLOFF, J.P., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 44, 385 (1980).
70. BELL, R.; RÖSSLER, K.; STÖCKLIN, G.; UPADHYAY, S.R., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 461 (1972).
71. STAMOULI, M.I., *Radiochim. Acta*, 26, 37 (1979).
72. MUSIC, S.; VEKIC, B.; VLATKOVIĆ, M., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 41, 1055 (1979).
73. STAMOULI, M.I., *Radiochim. Acta*, 23, 6 (1976).
74. LADRIELLE, T.G.; COGNEAU, M.A.; APERS, D.J., *Radiochim. Acta*, 22, 65 (1975).
75. MEINHOLD, H.; REICHHOLD, P., *J. Inorg. Nucl. Chem. Lett*, 6, 253 (1970).
76. NATH, A., *Acc. Chem. Research*, 17, 90 (1984).
77. MATSUURA, T.; KURIHARA, H.; NAGAHARA, T.; SASAKI, K., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 106, 175 (1986).
78. DIEFALLAH, EL-H.M.; BASAHL, S.N.; EL MELIGY, M.S.; MAHFOUZ, R.M., *Radiochim. Acta*, 37, 17 (1984).
79. DIEFALLAH, EL-H.M.; ASHY, M.A.; MAHFOUZ, R.M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 93, 89 (1985).

80. MAHFOUZ, R.M., J. Radioanal. Nucl. Chem., 87, 143 (1984).
81. KISHORE, K.; VENKATESWARLU, K.S., Radiochem. Radioanal. Lett., 7, 263 (1971).
82. AALBERS, D.L.; LE MAY, H.E.Jr., Inorg. Chem., 13, 904(1974).
83. VARGAS, J.I.; MADDOCK, A.G., em "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems", editado por HARBOTTLE, G.; MADDOCK, A.G., North-Holland Publishing Co., Amsterdam (1979), cap. 26, 461 pp.
84. NATH, A., em "Specialist Periodical Reports-Radiochemistry", editado por NEWTON, G.W.A, The Chemical Society, Londres (1975), vol. II, 74 pp.
85. NATH, A.; KHORANA, S., J. Chem. Phys., 46, 2858 (1967).
86. LAZZARINI, E.; FANTOLA-LAZZARINI, A.L., J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 1233 (1977).
87. KHORANA, S.; WILES, D.R., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3387 (1969).
88. SHANKAR, J., Report BARC-348 (1968).
89. RAMSHESH, V., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 3878 (1969).
90. LAZZARINI, E.; FANTOLA-LAZZARINI, A.L., J. Inorg. Nucl. Chem., 34, 817 (1972).
91. FERNANDEZ VALVERDE, S.F.; DUPLĂTRE, G.; MADDOCK, A.G., J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 999 (1978).
92. FERNANDEZ VALVERDE, S.F.; DUPLĂTRE, G.; MADDOCK, A.G., Radiochim. Acta, 24, 121 (1974).
93. HANNAY, B., "Solid State Chemistry", Prentice-Hall, Londres (1967).

94. FERNANDEZ VALVERDE, S.F.; DUPLĂTRE, G.; PAULUS, J.M.,
Radiochim. Acta, 31, 131 (1982).
95. LAZZARINI, E.; FANTOLA-LAZZARINI, A.L., J. Inorg. Nucl.
Chem., 37, 407 (1975).
96. ALBARRAN SANCHEZ, M.G., Tese de Mestrado, Universidade Au-
tonoma do México (1980).
97. LAZZARINI, E.; FANTOLA-LAZZARINI, A.L., J. Inorg. Nucl.
Chem., 38, 657 (1976).
98. SCHIMIDT, G.B.; R SSLER, K., Radiochim. Acta, 5, 123 (1966).
99. BELL, R.; R SSLER, K.; ST CKLIN, G.; UPADHYAY, S.R., Reprot-
Julh -625 -RC (1969).
100. GREEN, J.H.; MADDOCK, A.G., Nature, 164, 788 (1949).
101. GREEN, J.H.; HARBOTTLE, G.; MADDOCK, A.G., Trans. Faraday
Soc., 49, 1413 (1953).
102. COSTEA, T.; PONDEANU, G., J. Inorg. Nucl. Chem., 29, 2102
(1967).
103. COSTEA, T., Tese de Doutorado, Universidade D'Orsay (1969).
104. STAMOULI, M.I., Tese de Doutorado, Universidade de Cambridge
(1971).
105. MADDOCK, A.G.; DE MAINE, M.M., Can. J. Chem., 34, 275 (1956).
106. DE MAINE, M.M.; MADDOCK, A.G.; TA GBUL, K., Discuss. Faraday
Soc., 23, 211 (1957).
107. G TLICH, P.; HARBOTTLE, G., Radiochim. Acta, 5, 70 (1966).
108. HARBOTTLE, G.; MADDOCK, A.G., J. Inorg. Nucl. Chem., 5,
249 (1958).
109. MADDOCK, A.G.; VARGAS, J.I., Trans. Faraday Soc., 57, 992
(1961).

110. MADDOCK, A.G.; TREOLAR, F.E.; VARGAS, J.I., *Trans. Faraday Soc.*, 59, 924 (1963).
111. ANDERSEN, T.; MADDOCK, A.G., *Trans. Faraday Soc.*, 59, 1641 (1963).
112. ANDERSEN, T.; OLESEN, K., *Trans. Faraday Soc.*, 61, 781 (1965).
113. ACKERHALT, R.E.; COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E., *Trans. Faraday Soc.*, 65, 1927 (1969).
114. ACKERHALT, R.E.; COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E., *Trans. Faraday Soc.*, 67, 581 (1981).
115. COLLINS, C.H.; ACKERHALT, R.E.; COLLINS, K.E., *Radiochim. Acta*, 17, 73 (1972).
116. COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E.; ACKERHALT, R.E. *J. Radioanal. Chem.*, 8, 263 (1971).
117. MAHIEU, B.; APERS, D.J.; CAPRON, P.C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 2857 (1971).
118. COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E., *Nature*, 232, 109 (1971).
119. STAMOULI, M.I., *Radiochim. Acta*, 22, 83 (1975).
120. STAMOULI, M.I., *Radiochim. Acta*, 23, 173 (1976).
121. STAMOULI, M.I., *Radiochim. Acta*, 29, 29 (1981).
122. ANDERSEN, T.; BAPTISTA, J.L., *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1203 (1971).
123. COLLINS, K.E.; DE ANDRADE, J.C.; COLLINS, C.H., *Radiochim. Acta*, 29, 117 (1981).
124. STAMOULI, M.I., *Radiochim. Acta*, 31, 117 (1982).
125. STAMOULI, M.I., *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 57, 319 (1983).

126. COLLINS, K.E.; DE ANDRADE, J.C.; COLLINS, C.H., *Radiochim. Acta*, 35, 71 (1984).
127. MAHFOUZ, R.M., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 87, 137 (1984).
128. STAMOULI, M.I., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 91, 30 (1985).
129. STAMOULI, M.I., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 95, 21 (1985).
130. STAMOULI, M.I., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 98, 289 (1986).
131. STAMOULI, M.I., *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 102, 413 (1986).
132. LIN, Y.C.; WILES, D.R., *Radiochim. Acta*, 13, 43 (1970).
133. DIMOTAKIS, P.N.; SYMEOPOLOS, B.D., *Radiochim. Acta*, 39, 65 (1986).
134. DIMOTAKIS, P.N.; SYMEOPOLOS, B.D., *Radiochim. Radioanal. Lett.*, 52, 185 (1982).
135. DIMOTAKIS, P.N.; KONTIS, S.S., *Radiochim. Acta*, 2, 85 (1963).
136. MAHFOUZ; R.M., *Indian J. Chem.*, 25 A, 173 (1986).
137. FLETCHER, R.C.; BROWN, W.L., *Phys. Rev.*, 92, 585 (1953).
138. VAND, V., *Proc. Phys. Soc.*, 55, 222 (1943).
139. CURIE, M., *Trans. Faraday Soc.*, 35, 114 (1939).
140. RANDALL, J.T.; WILKINS, M.H.F., *Proc. Roy. Soc. (London)*, A 184, 390 (1945).
141. BURTON, M.; NEUBERT, T.J., *J. Appl. Phys.*, 27, 557 (1956).
142. PRIMAK, W., *Phys. Rev.*, 100, 1677 (1955).
143. PRIMAK, W., *J. Appl. Phys.*, 31, 1524 (1960).
144. COSTEA, T., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 19, 27 (1961).
145. COSTEA, T., *Rev. Roumaine Phys.*, 10, 561 (1965).

146. HOLMES, D.K., em Proc. 1st I.A.E.A. Symp. Chem. Effects Nucl. Transformations, Prague (1960), 1, 449 pp.
147. MULLER, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 31, 1579 (1969).
148. KIMMEL, R.M.; UHLMANN, D.R., J. Appl. Phys., 40, 4254 (1969).
149. SHAAL, R.; FAUCHERE, J., Bull. Soc. Chim. France, 14, 927 (1947).
150. STUNZI, H.; MARTY, W., Inorg. Chem., 22, 2145 (1983).
151. STUNZI, H.; ROTZINGER, F.P.; MARTY, W., Inorg. Chem., 23, 2160 (1984).
152. STAMOULI, M.I., J. Radioanal. Nucl. Chem. Lett., 119, 51 (1987).

A P E N D I C E A

APÊNDICE ATABELAS

Simbologia Utilizada:

VI, X, M, D, P = respectivamente $^{51}\text{Cr(VI)}$, ^{51}Cr não identificado, $^{51}\text{Cr(III)}$ monômero, $^{51}\text{Cr(III)}$ dímero e $^{51}\text{Cr(III)}$ polímero.

$\bar{R}(\%)$ = rendimento médio da espécie radiomarcada em porcentagem relativa.

$t(\text{m})$ = tempo em minutos.

S = desvio padrão da média.

$(1-F) = \theta$ = fração sem reagir da espécie radiomarcada dado por:

$$\theta = (1-F) = \frac{R_{\infty} - R_t}{R_{\infty} - R_0}$$

onde:

\bar{R}_{∞} , \bar{R}_t e \bar{R}_0 são respectivamente os rendimentos médios relativos da espécie sob consideração no pseudo-platô, no tempo t e no tempo $t=0$ do recozimento.

TABELA A.1 - Efeito da temperatura, durante a adição do dopante, nos rendimentos das espécies radioativas obtidos de K_2CrO_4 dopado com $^{51}Cr(III)$ por cocristalização.

Espécie	R E N D I M E N T O (%)			
	293K	283K	273K	267K
VI	2,78	3,59	2,34	1,77
X	2,00	0,84	1,86	2,60
M	65,73	75,10	82,68	86,34
D	21,24	14,07	9,29	6,23
P	8,26	6,40	3,84	3,07

TABELA A.2-Recozimento isotérmico, em ar a T=355K, de K_2CrO_4 dopado com ^{51}Cr , apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M1

Espécie	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
t(m)	λnt										
0	2,77	0,07	2,13	0,08	80,28	0,14	-	10,12	0,04	4,70	0,32
30	5,67	0,80	2,02	0,17	72,21	2,28	0,62	13,98	1,24	6,12	0,12
60	4,88	0,57	1,81	0,21	71,86	0,13	0,60	14,02	0,36	7,42	0,66
90	5,74	0,24	1,93	0,05	71,50	0,51	0,58	13,98	0,15	6,90	0,22
150	7,67	0,24	1,79	0,09	68,85	0,93	0,46	15,07	0,76	6,64	0,08
210	7,76	0,10	1,80	0,08	67,15	0,20	0,37	15,75	0,10	7,54	0,02
300	8,93	0,18	2,12	0,06	66,00	0,10	0,32	15,93	0,37	7,02	0,16
390	8,98	0,16	1,91	0,08	65,02	0,13	0,27	17,17	0,16	6,92	0,16
480	8,56	0,95	1,72	0,23	64,04	1,07	0,23	18,39	0,13	7,30	0,15
720	12,02	0,22	1,84	0,24	59,30	0,54	0,00	19,11	0,08	7,72	0,08

TABELA A.3- Recozimento isotérmico, em vácuo a T= 355K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Mônômero - Lote M2

Tempo t(m)	Espécie lnt	VI		X		M		D		P		
		$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
0	-	7,14	0,26	1,07	0,18	80,46	0,69	-	7,86	0,33	3,47	0,10
30	3,40	8,51	0,08	2,17	0,06	74,18	0,19	0,78	10,71	0,27	4,43	0,21
60	4,09	9,49	0,09	0,69	0,30	70,98	0,09	0,67	13,00	0,05	5,83	0,21
120	4,79	10,17	0,49	1,93	0,11	67,40	1,31	0,55	14,26	0,04	6,24	0,73
210	5,35	13,07	0,04	1,37	0,46	63,89	0,11	0,42	15,04	0,24	6,63	0,16
360	5,89	15,87	0,16	0,99	0,10	60,06	0,05	0,29	16,43	0,06	6,65	0,17
540	6,29	18,22	0,20	0,49	0,48	57,67	0,27	0,21	16,96	0,17	6,65	0,22
840	6,73	19,90	0,21	1,22	0,15	55,61	0,03	0,14	17,01	0,08	6,26	0,30
1320	7,18	21,19	0,14	1,81	0,29	52,99	0,14	0,05	17,18	0,48	6,83	0,94
1560	7,35	21,92	0,08	1,75	0,33	51,95	0,06	0,01	17,22	0,13	7,16	0,32
1800	7,49	22,07	0,48	1,31	0,21	51,65	0,76	0,00	17,52	1,09	7,46	0,62

TABELA A.4 - Recozimento isotérmico, em ar a T=395K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M1

Tempo t(m)	Espécie	VI		X		M		D		P		
		$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s		
0	-	2,77	0,07	2,13	0,10	80,28	0,14	-	10,12	0,03	4,70	0,32
10	2,30	9,91	0,03	1,63	0,22	64,78	0,20	0,63	16,86	0,06	6,82	0,14
20	3,00	11,39	0,06	1,51	0,15	61,18	0,07	0,55	18,53	0,45	7,39	0,32
30	3,40	13,03	0,08	1,51	0,05	57,51	0,30	0,46	20,27	0,20	7,69	0,10
50	3,91	14,72	0,07	1,47	0,02	55,89	0,25	0,42	20,32	0,56	7,59	0,24
60	4,09	15,82	0,23	1,16	0,04	53,69	0,30	0,37	21,82	0,36	7,51	0,28
90	4,50	17,60	0,42	1,04	0,29	51,32	0,55	0,31	21,83	0,33	8,22	0,10
210	5,35	19,38	0,61	1,25	0,05	47,02	0,45	0,21	22,29	0,12	10,06	0,03
300	5,70	20,61	0,08	0,93	0,21	44,79	0,46	0,16	23,09	0,12	10,57	0,31
480	6,17	22,20	0,20	1,14	0,21	41,26	0,04	0,07	23,35	0,14	12,06	0,17
720	6,58	25,40	0,08	0,94	0,10	38,20	0,08	0,00	23,26	0,16	12,10	0,13

TABELA A.5-Recozimento isotérmico, em vácuo a T= 395K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M2

Espécie	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
t(m)	$\ln t$										
0	7,14	0,26	1,07	0,18	80,46	0,69	-	7,86	0,33	3,47	0,10
15	17,34	0,29	1,62	0,10	60,95	0,61	0,58	13,98	0,75	6,10	0,06
30	21,95	0,58	1,60	0,36	54,30	0,10	0,43	15,42	0,75	6,74	0,07
60	24,19	0,55	2,32	0,57	49,09	0,21	0,32	16,76	0,76	7,63	0,14
240	32,46	0,45	0,68	0,18	41,33	0,76	0,15	17,25	0,13	8,28	0,08
480	34,20	0,15	0,53	0,04	39,88	0,57	0,12	17,30	0,96	8,10	0,23
720	35,54	0,13	0,57	0,47	37,79	0,21	0,08	18,30	0,05	7,80	0,41
840	35,82	0,17	0,80	0,22	36,79	0,46	0,05	18,51	0,60	8,08	0,28
1320	36,07	0,51	1,56	0,68	35,07	0,15	0,02	18,62	0,16	8,69	1,21
1560	36,57	0,03	1,51	0,52	34,34	0,54	0,00	19,16	0,16	8,42	0,29

TABELA A.6- Recozimento isotérmico, em ar a T= 415K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M1

Tempo t(m)	Espécie λnt	VI		X		M		D		P		
		R̄(%)	s	R̄(%)	s	R̄(%)	s	(1-F)	R̄(%)	s	R̄(%)	s
0	-	2,77	0,07	2,13	0,10	80,28	0,14	-	10,12	0,03	4,70	0,32
15	2,71	16,43	0,37	1,03	0,13	52,47	0,52	0,42	20,48	0,42	9,59	0,18
30	3,40	19,20	1,51	0,74	0,41	47,50	1,05	0,32	22,07	0,61	10,48	0,14
60	4,09	20,83	0,79	1,09	0,37	43,78	1,38	0,24	22,26	1,16	12,04	0,65
90	4,50	22,93	0,11	1,51	0,10	40,28	0,07	0,17	23,77	0,93	11,53	1,04
150	5,01	24,93	0,15	1,01	0,39	37,37	0,25	0,11	23,66	0,43	13,04	0,08
210	5,35	26,32	0,42	1,27	0,20	35,08	0,42	0,06	23,59	0,35	13,74	0,43
300	5,70	26,36	0,62	1,58	0,57	33,86	0,14	0,03	23,76	0,35	14,43	0,47
390	5,97	27,26	0,13	1,42	0,33	33,30	0,23	0,02	23,97	0,20	14,05	0,05
480	6,17	28,35	0,42	1,15	0,42	32,25	0,34	0,00	23,13	0,43	15,12	0,10

TABELA A.7- Recozimento isotérmico, em vácuo a T= 415K, de K_2CrO_4 , dopado com ^{51}Cr , apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M2

Espécie	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(I-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
t (m)	$\ell n t$										
0	7,14	0,26	1,07	0,18	80,46	0,69	-	7,86	0,33	3,47	0,10
5	18,66	0,12	2,11	0,89	58,57	0,12	0,58	15,05	0,96	5,61	0,11
15	26,73	0,10	0,22	0,23	50,78	0,02	0,44	15,92	0,27	6,35	0,05
30	30,49	0,49	1,27	0,34	44,05	0,14	0,31	17,16	0,04	7,03	0,08
60	33,17	0,41	0,69	0,11	39,82	0,05	0,23	18,17	0,17	8,14	0,08
120	37,13	0,07	0,69	0,32	36,14	0,20	0,16	18,01	0,50	8,03	0,05
240	39,02	0,38	1,17	0,68	32,96	0,32	0,10	18,70	0,70	8,15	0,06
1440	44,94	0,08	0,73	0,80	27,76	0,05	0,00	18,54	0,82	8,02	0,12

TABELA A.8 - Recozimento isotérmico em ar a T=415K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M2.

Tempo t (m)	Espécie lnt	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
0	-	7,14	0,26	1,07	0,18	80,46	0,69	7,86	0,33	3,47	0,10
5	1,61	19,01	0,08	1,66	0,42	58,03	0,22	15,50	0,17	5,80	0,20
15	2,71	26,08	0,25	0,10	0,09	51,05	0,25	16,05	0,30	6,72	0,35
30	3,40	30,02	0,45	1,12	0,25	44,12	0,17	17,60	0,26	7,14	0,10
60	4,09	33,20	0,32	0,66	0,35	39,75	0,12	18,30	0,21	8,09	0,09
120	4,79	37,02	0,25	1,04	0,27	35,80	0,24	18,00	0,40	8,14	0,12
240	5,48	38,50	0,40	2,70	0,70	32,44	0,16	18,20	0,27	8,16	0,34
1440	7,27	44,30	0,22	1,35	0,52	27,80	0,32	18,50	0,33	8,05	0,11

TABELA A.9 - Recozimento isotérmico em ar úmido a T=415K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M2.

Espécie	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s									
t (m)	$\ell n t$										
0	7,14	0,26	1,07	0,18	80,46	0,69	7,86	0,33	3,47	0,10	
5	18,04	0,22	2,04	0,20	59,02	0,35	15,20	0,42	5,70	0,09	
15	25,96	0,40	0,57	0,32	51,05	0,28	16,00	0,07	6,42	0,16	
30	29,03	0,32	0,95	0,36	45,00	0,32	18,00	0,16	7,02	0,20	
60	32,90	0,40	0,69	0,40	40,05	0,17	18,20	0,22	8,16	0,31	
120	37,01	0,35	0,99	0,32	35,80	0,12	18,15	0,24	8,05	0,16	
240	39,00	0,39	1,64	0,29	33,04	0,23	18,22	0,12	8,10	0,20	
1440	45,00	0,17	1,96	0,40	26,60	0,34	18,30	0,19	8,14	0,25	

TABELA A.10-Recozimento isotérmico, em ar a T= 435K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M1

Tempo t(m)	Espécie lnt	VI		X		M		D		P		
		$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
0	-	2,77	0,07	2,13	0,10	80,28	0,14	-	10,12	0,03	4,70	0,32
5	1,61	18,55	0,44	1,33	0,63	51,70	0,10	0,48	20,08	0,45	8,33	0,53
10	2,30	23,21	0,33	1,71	0,31	44,83	0,08	0,36	21,24	0,43	8,71	0,67
15	2,71	23,84	0,29	1,47	0,35	42,31	0,19	0,31	23,13	0,28	9,25	0,09
30	3,40	26,91	0,10	0,87	0,22	38,17	0,34	0,24	23,83	0,48	10,23	0,08
45	3,81	28,00	0,05	1,60	1,01	34,78	0,34	0,18	24,39	0,35	11,23	0,66
60	4,09	28,92	0,28	1,18	0,20	33,28	0,46	0,15	24,82	0,10	11,82	0,13
90	4,50	31,58	0,20	1,83	1,10	29,82	0,97	0,09	24,18	0,39	12,59	0,46
210	5,35	33,73	0,11	0,65	0,20	27,82	0,10	0,05	24,47	0,81	13,33	0,99
300	5,70	35,01	0,10	0,89	0,10	25,02	0,10	0,00	24,57	0,20	14,51	0,10

TABELA A.11-Recozimento isotérmico, em vácuo a T= 435K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M2

Tempo t (m)	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
0	7,14	0,26	1,07	0,18	80,46	0,69	-	7,86	0,33	3,47	0,10
3	27,30	0,68	1,32	0,51	46,76	0,39	0,42	17,56	0,72	7,06	0,08
10	36,13	0,18	1,08	0,32	38,01	0,40	0,27	16,67	0,12	8,11	0,05
15	39,35	0,20	1,06	0,17	35,00	1,72	0,22	16,14	0,44	8,45	0,05
30	44,77	0,37	0,35	0,14	30,01	0,23	0,13	15,94	0,12	8,94	0,16
60	46,71	0,47	1,23	0,80	27,18	0,57	0,09	15,89	0,92	8,99	0,05
120	48,72	0,10	1,08	0,15	25,55	0,10	0,06	15,77	0,39	8,89	0,09
300	49,80	0,18	1,39	0,51	23,58	0,27	0,02	15,84	0,68	9,38	1,04
480	51,90	0,11	0,91	0,41	22,26	0,32	0,00	15,79	0,26	9,14	0,90

TABELA A.12-Recozimento isotérmico, em ar a T= 495K, de K_2CrO_4 dopado com ^{51}Cr , apresentando maior porcentagem de Monômero - Lote M1

Tempo t (m)	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
0	2,77	0,07	2,13	0,10	80,28	0,14	-	10,12	0,03	4,70	0,32
2	42,56	0,32	0,42	0,11	24,45	0,18	0,34	19,73	0,28	11,83	0,11
5	48,00	0,22	0,80	0,21	19,31	0,12	0,16	18,18	0,18	13,71	0,18
10	54,37	0,52	0,58	0,35	14,81	0,09	0,10	17,44	0,05	12,80	0,10
15	57,42	0,18	0,49	0,44	13,01	0,11	0,07	16,69	0,09	12,39	0,35
20	58,37	0,67	1,23	0,32	11,84	0,16	0,06	16,25	0,38	12,31	0,41
30	59,93	0,16	0,77	0,51	10,40	0,20	0,04	16,37	0,69	12,53	0,15
40	61,16	0,18	0,93	0,48	9,46	0,07	0,02	15,98	0,22	12,47	0,50
50	62,54	0,17	0,76	0,53	9,38	0,13	0,02	15,17	0,36	12,14	0,14
60	63,29	0,09	1,27	0,66	8,62	0,24	0,01	14,57	0,41	12,24	0,47
90	66,27	0,32	0,20	0,08	7,71	0,10	0,00	14,03	0,20	11,80	0,25

TABELA A.13 - Recozimento isotérmico, em vácuo a T= 495K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando a maior porcentagem de Monômero - Lote M2

Tempo t (m)	Espécie λnt	VI		X		M		D		P		
		$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s	(1-F)	$\bar{R}(\%)$	s	$\bar{R}(\%)$	s
0	-	7,14	0,26	1,07	0,18	80,46	0,69	-	7,86	0,33	3,47	0,10
1	0	48,32	0,58	1,41	0,93	30,97	0,75	0,32	11,34	1,02	7,96	0,08
2	0,69	55,51	1,00	1,22	0,61	24,20	0,03	0,22	11,37	0,44	7,70	0,41
5	1,61	60,97	0,44	0,88	0,48	19,06	0,03	0,15	11,13	0,04	7,96	0,05
10	2,30	63,77	0,51	0,60	0,41	16,27	0,19	0,11	11,20	0,19	8,16	0,53
15	2,71	66,28	0,38	0,34	0,09	14,21	0,32	0,08	11,11	0,12	8,06	0,17
30	3,40	69,92	0,99	0,61	0,05	11,16	0,76	0,04	10,26	0,69	8,05	0,46
60	4,09	71,90	0,26	1,30	0,69	8,51	0,29	0,00	10,24	0,19	8,05	0,48
120	4,79	71,82	0,51	1,06	0,24	8,61	0,45	0,00	10,46	0,59	8,05	0,48

TABELA A.14 - Recozimento isotérmico, em vácuo a T=355K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Tempo	Espécie	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
t(m)	lnt										
0	-	1,48	0,26	0,63	0,09	29,23	0,60	54,54	0,98	14,12	1,72
15	2,71	1,75	0,09	1,48	0,61	28,60	0,96	51,97	0,76	16,20	0,68
30	3,40	1,79	0,09	1,07	0,41	28,06	0,30	51,47	0,72	17,61	0,66
60	4,09	1,91	0,03	1,15	0,05	28,05	0,05	51,68	0,43	17,21	0,40
120	4,79	1,98	0,07	0,68	0,14	28,06	0,15	52,15	0,13	17,13	0,06
360	5,89	2,07	0,05	0,81	0,59	28,63	0,73	52,04	0,38	16,45	0,58
720	6,58	1,97	0,13	0,55	0,15	28,16	0,66	52,41	0,84	16,91	0,09
1440	7,27	1,95	0,18	1,31	0,44	28,17	0,34	51,60	0,11	16,97	0,86
2160	7,68	2,19	0,14	1,26	0,33	27,92	0,40	51,68	0,65	16,96	0,12
3000	8,01	2,10	0,12	0,94	0,14	28,54	0,39	51,57	0,25	16,86	0,22
4080	8,31	1,97	0,12	1,26	0,60	28,25	0,30	51,60	0,59	16,93	0,18

TABELA A.15 - Recozimento isotérmico, em ar a T=355K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Tempo t (m)	Espécie l _{nt}	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
0	-	1,48	0,26	0,63	0,09	29,23	0,60	54,54	0,98	14,12	1,72
15	2,71	1,72	0,12	1,11	0,41	29,08	0,47	52,03	0,25	16,05	0,69
30	3,40	2,21	0,29	1,16	0,11	29,37	0,29	51,03	0,17	16,24	0,39
60	4,09	3,44	0,28	1,80	0,51	29,60	0,10	48,83	0,07	16,32	0,93
120	4,79	3,53	0,29	1,95	0,13	28,88	1,04	48,91	1,19	16,74	0,29
360	5,89	3,46	0,08	1,44	0,77	29,05	0,44	49,31	1,19	16,74	0,12
720	6,58	3,34	0,37	1,66	1,02	29,98	0,11	49,12	1,25	16,90	0,24
1440	7,27	3,40	0,22	1,44	0,46	29,02	0,44	49,17	0,51	16,98	0,58
2160	7,68	3,49	0,09	1,59	0,31	28,74	1,16	48,81	0,95	17,37	2,44
3000	8,01	3,51	0,08	2,11	0,63	28,53	0,52	49,04	0,09	16,81	1,10
4080	8,31	3,53	0,13	1,28	0,56	29,12	0,40	49,23	0,86	16,83	0,05

TABELA A.16 - Recozimento isotérmico, em vácuo a T=415K, de K₂CrO₄, dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Tempo	Espécie	VI		X		M		D		P			
		R̄(%)	s										
t (m)	lnt												
0	-	1,48	0,26	0,63	0,09	29,23	0,60	54,54	0,98	14,12	1,72		
2	0,69	2,01	0,05	2,04	0,31	29,26	0,05	51,39	0,27	15,31	0,10		
5	1,61	2,09	0,13	0,96	0,11	29,10	0,08	50,88	0,18	16,97	0,07		
10	2,30	2,22	0,09	1,22	0,50	28,72	0,05	50,20	0,35	17,64	0,31		
15	2,71	1,72	0,43	1,28	0,43	28,24	0,46	49,53	0,37	19,23	0,17		
30	3,40	2,35	0,03	1,94	0,34	28,03	0,07	49,02	0,14	18,67	0,38		
60	4,09	3,04	0,11	0,70	0,24	27,24	0,25	51,30	0,92	17,73	1,01		
120	4,79	3,49	0,02	0,76	0,33	26,17	0,21	49,89	0,32	19,69	0,09		
360	5,89	4,21	0,04	0,67	0,06	25,53	0,08	49,85	0,06	19,74	0,06		
720	6,58	4,78	0,03	1,11	0,08	26,21	0,13	50,74	0,77	17,16	0,95		
1500	7,31	5,05	0,05	1,14	0,44	26,65	1,00	49,85	0,56	17,31	0,47		
3000	8,01	6,03	0,08	0,70	0,14	26,19	0,27	49,81	0,10	17,27	0,34		

TABELA A.17 - Recozimento isotérmico, em ar a T=415K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Tempo t (m)	Espécie lnt	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
0	-	1,48	0,26	0,63	0,09	29,23	0,60	54,54	0,98	14,12	1,72
2	0,69	2,11	0,08	1,58	0,46	29,31	0,51	50,91	0,63	16,09	0,76
5	1,61	2,49	0,03	0,77	0,29	28,98	0,07	50,57	0,37	17,20	0,68
10	2,30	2,97	0,10	1,00	0,10	28,66	0,06	50,21	0,32	17,16	0,43
15	2,71	3,30	0,06	1,33	0,12	28,19	0,04	49,56	0,15	17,62	0,09
30	3,40	3,59	0,09	1,72	0,40	28,04	0,46	49,32	1,68	17,32	0,79
60	4,09	3,82	0,11	1,40	1,16	26,88	0,36	47,36	0,88	20,54	0,14
120	4,79	4,53	0,12	0,74	0,37	26,24	0,07	48,13	0,37	20,36	0,71
360	5,89	4,56	0,71	0,96	0,12	26,08	0,40	48,68	1,08	19,73	0,11
720	6,58	6,43	0,08	1,31	0,48	26,48	0,53	48,34	0,64	17,43	1,04
1500	7,31	7,06	0,08	0,90	0,27	26,69	0,66	48,05	0,05	17,29	0,85
3000	8,01	8,88	0,17	0,81	0,60	26,22	0,96	47,97	0,25	16,12	0,48

TABELA A.18 - Recozimento isotérmico, em vácuo a T=435K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Espécie	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s									
t(m)	$\ln t$										
0	1,48	0,26	0,63	0,09	29,33	0,60	54,54	0,98	14,12	1,72	
2	1,94	0,49	1,13	0,13	29,32	0,61	51,47	0,72	16,14	0,12	
5	2,40	0,02	0,83	0,18	29,14	0,05	50,31	0,19	17,31	0,34	
10	2,91	0,04	1,04	0,82	27,88	0,63	50,19	0,68	17,99	0,92	
15	3,59	0,18	1,56	0,42	26,13	0,24	50,31	0,70	18,42	0,38	
30	4,16	0,07	1,44	0,28	24,95	0,20	49,38	0,12	20,07	0,02	
45	4,39	0,11	1,44	0,03	24,30	0,20	49,69	0,36	20,18	0,38	
60	5,10	0,17	1,34	0,67	24,03	0,20	50,15	0,36	19,38	0,25	
120	5,19	0,04	0,87	0,03	23,73	0,20	50,07	0,32	20,14	0,17	
240	5,20	0,13	1,13	0,45	23,59	0,19	49,97	0,33	20,11	0,59	
360	5,25	0,09	0,99	0,27	22,99	0,08	50,13	0,46	20,64	0,44	

TABELA A.19 - Recozimento isotérmico, em ar a T=435K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Tempo	Espécie	VI		X		M		D		P	
		R̄(%)	s								
t(m)	lnt										
0	-	1,48	0,26	0,63	0,09	29,23	0,60	54,54	0,98	14,12	1,72
2	0,69	3,28	0,60	1,85	0,52	27,80	0,23	51,06	0,57	16,01	0,20
5	1,61	3,52	0,26	1,64	0,33	28,32	0,94	48,96	0,14	17,65	0,63
10	2,30	5,20	0,40	1,83	0,34	26,31	0,13	46,92	0,26	19,73	0,31
15	2,71	5,10	0,67	1,18	0,47	25,81	0,10	47,47	0,99	20,43	0,08
30	3,40	6,23	0,91	1,81	0,15	25,06	0,27	45,63	0,95	21,27	0,29
45	3,81	7,44	0,07	1,92	0,55	24,03	0,26	43,54	0,82	23,07	1,59
60	4,09	8,12	0,03	1,37	0,68	24,61	0,10	45,02	0,40	20,89	0,33
120	4,79	8,02	0,61	1,11	0,44	23,51	0,78	45,65	0,20	21,71	0,89
240	5,48	9,77	0,07	1,91	0,03	24,88	0,11	44,60	0,09	18,84	0,26
360	5,89	9,84	0,11	1,99	0,46	24,51	0,08	44,59	0,27	19,07	0,54

TABELA A.20 - Recozimento isotérmico, em vácuo a T=495K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Tempo	Espécie	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
t (m)	ℓ_{nt}										
0	-	1,48	0,26	0,63	0,09	29,23	0,60	54,54	0,98	14,12	1,74
1	0	4,98	0,21	1,48	0,71	25,75	0,16	51,21	0,44	16,59	0,75
2	0,69	6,05	0,13	1,01	0,08	24,79	0,48	50,22	0,09	17,92	0,30
5	1,61	7,95	0,18	0,90	0,10	22,44	0,14	48,99	0,10	19,72	0,07
10	2,30	8,37	0,38	0,91	0,06	21,92	0,11	48,52	0,44	20,28	0,03
15	2,71	8,61	0,09	0,82	0,27	22,11	0,07	48,88	0,39	19,58	0,57
30	3,40	8,56	0,31	1,24	0,31	21,42	0,38	48,51	0,66	20,27	0,40
45	3,81	9,48	0,38	0,97	0,24	19,80	0,08	48,40	0,12	21,36	0,04
60	4,09	8,45	0,75	1,59	0,54	19,94	1,62	49,67	0,52	20,35	0,77
120	4,79	8,47	0,62	1,58	0,38	19,33	0,54	48,93	0,78	21,68	0,69

TABELA A.21 - Recozimento isotérmico, em ar a T=495K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D1.

Tempo	Espécie	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
t (m)	$\ell n t$										
0	-	1,48	0,26	0,63	0,09	29,23	0,60	54,54	0,98	14,12	1,74
1	0	7,15	0,26	1,25	0,28	25,86	0,06	47,48	0,39	18,26	0,05
2	0,69	9,15	0,28	1,72	0,24	23,02	0,22	46,05	0,10	20,06	0,23
5	1,61	9,40	0,39	1,55	0,39	22,16	0,12	45,23	0,13	21,65	0,60
10	2,30	11,20	0,55	1,28	0,08	21,49	0,72	45,41	0,09	20,62	0,23
15	2,71	11,56	0,51	1,78	0,31	20,64	0,92	45,49	0,60	20,53	0,70
30	3,40	13,38	0,16	1,82	0,37	19,94	0,42	45,65	0,44	19,21	0,27
60	4,09	14,43	0,63	1,83	0,24	19,93	0,07	45,13	0,33	18,68	0,25
120	4,79	16,61	0,47	2,88	0,19	20,03	0,32	45,14	0,04	15,34	0,26

TABELA A.22 - Recozimento isotérmico, em ar a T=355K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D2.

Tempo	Espécie	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
t (m)	$\ln t$										
0	-	7,75	0,13	1,22	0,17	20,17	0,07	52,41	0,11	18,46	0,17
15	2,71	11,25	0,23	1,82	0,08	20,29	0,58	46,91	0,60	19,72	0,39
30	3,40	12,75	0,32	1,95	0,17	20,61	0,10	44,93	0,33	19,77	0,06
60	4,09	13,02	0,07	1,60	0,11	20,34	0,23	45,01	0,39	20,02	0,22
120	4,79	13,62	0,24	2,10	0,23	20,12	0,28	44,01	0,10	20,14	0,14
360	5,89	15,15	0,53	0,46	0,14	20,12	0,03	44,40	0,62	19,87	0,76
720	6,58	15,34	0,07	0,99	0,28	20,26	0,14	43,87	0,14	19,54	0,52
1440	7,27	16,10	0,23	0,86	0,49	19,61	0,77	44,06	0,51	19,36	0,65
2160	7,68	17,82	0,56	0,78	0,37	19,54	0,68	42,10	0,44	19,76	0,67
3000	8,01	17,46	0,55	1,28	0,41	17,98	0,24	42,85	0,91	20,41	0,54
4080	8,31	18,71	0,14	1,00	0,11	18,76	0,04	40,11	0,03	21,41	0,23

TABELA A.23 - Recozimento isotérmico, em ar a T=415K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D2.

Espécie	t (m)	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
	0	7,75	0,13	1,22	0,17	20,17	0,07	52,41	0,11	18,46	0,17
	2	12,15	0,14	1,84	0,05	20,26	0,18	46,33	0,35	19,40	0,01
	5	14,65	0,05	1,82	0,10	19,45	0,56	44,11	0,03	19,96	0,52
	10	16,52	0,03	1,69	0,10	18,75	0,05	42,78	0,02	20,27	0,04
	15	17,59	0,03	1,60	0,06	17,97	0,05	41,39	0,54	21,46	0,56
	30	18,28	0,32	1,88	0,28	16,63	0,15	41,31	0,31	21,90	0,28
	60	19,95	0,05	1,33	0,37	15,80	0,05	40,99	0,55	21,93	0,47
	120	22,74	0,09	1,28	0,23	14,60	0,40	38,88	0,65	22,49	0,03
	360	25,01	0,40	1,11	0,85	14,04	0,68	37,10	0,60	22,74	0,08
	720	25,23	0,49	1,90	0,29	14,28	0,21	39,11	0,97	19,48	0,40
	1500	26,06	0,74	1,53	0,23	15,01	1,03	38,17	0,23	19,22	0,09
	3000	27,08	0,27	1,94	0,32	14,52	0,13	37,26	0,41	19,19	0,21

TABELA A.24 - Recozimento isotérmico, em ar a T=435K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D2.

Tempo t (m)	Espécie l _{nt}	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
0	-	7,75	0,13	1,22	0,17	20,17	0,07	52,41	0,11	18,46	0,17
2	0,69	14,19	0,51	1,88	0,42	19,68	1,09	45,01	0,14	19,23	1,05
5	1,61	16,31	0,11	1,89	0,55	19,37	0,77	42,36	0,04	20,08	0,21
10	2,30	19,52	0,41	0,93	0,21	16,01	0,21	41,46	0,18	22,08	0,24
15	2,71	20,86	0,11	0,87	0,03	14,71	0,09	39,98	0,08	23,57	0,15
30	3,40	22,59	0,65	1,49	0,47	13,20	0,08	38,61	1,10	24,11	0,04
45	3,81	25,44	0,51	1,47	0,50	13,58	0,68	37,50	0,10	22,01	0,54
60	4,09	26,49	0,64	2,04	0,43	14,06	0,94	37,33	0,24	20,07	0,37
120	4,79	26,51	0,98	1,61	0,38	13,92	0,88	37,24	0,93	20,72	1,16
240	5,48	26,55	0,29	1,54	0,08	14,07	0,16	37,25	0,05	20,59	0,30
360	5,89	26,45	0,58	1,73	0,55	14,09	0,06	37,26	0,06	20,48	0,29

TABELA A.25 - Recozimento isotérmico, em ar a T=495K, de K₂CrO₄ dopado com ⁵¹Cr, apresentando maior porcentagem de Dímero - Lote D2.

Tempo t (m)	Espécie λnt	VI		X		M		D		P	
		R̄ (%)	s								
0	-	7,75	0,13	1,22	0,17	20,17	0,07	52,41	0,11	18,46	0,17
1	0	25,43	0,17	1,15	0,20	15,20	0,10	38,08	0,13	20,14	0,06
2	0,69	28,53	0,14	0,74	0,37	13,49	0,07	37,04	0,42	20,20	0,97
5	1,61	32,12	0,11	1,95	0,21	11,23	0,09	33,51	0,03	21,18	0,02
10	2,30	34,32	1,14	0,75	0,46	11,27	0,10	32,61	0,79	21,05	0,19
15	2,71	35,79	0,59	0,75	0,46	11,22	0,10	31,84	0,22	20,40	0,19
20	3,00	36,03	0,11	0,74	0,32	11,16	0,60	32,14	0,46	19,93	0,12
30	3,40	36,16	0,23	0,71	0,41	10,89	0,64	32,00	0,19	20,24	0,20
60	4,09	36,64	1,16	1,28	0,18	10,18	1,05	31,39	0,90	20,50	0,66
75	4,32	36,08	0,03	1,08	0,28	10,84	0,12	32,30	0,69	19,69	1,03
120	4,79	36,04	0,29	0,64	0,45	10,85	0,05	32,32	0,25	20,16	0,39

TABELA A.26 - Recozimento isotérmico, em ar a T=435K sem aplicação prévia de pressão, da mistura sólida de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(OH)_3$ preparado em pH=5 - Lote H1.

Tempo	Espécie	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
t (m)	$\ln t$										
0	-	5,70	0,22	0,21	0,40	2,29	0,09	67,65	0,14	24,15	0,17
15	2,71	5,49	0,16	0,21	0,32	0,94	0,32	30,64	0,12	62,71	0,09
30	3,40	5,24	0,08	0,44	0,27	1,13	0,05	24,77	0,27	68,43	0,07
60	4,09	5,82	0,13	0,44	0,33	0,89	0,09	21,93	0,08	70,92	0,12
120	4,79	7,27	0,16	0,91	0,36	1,24	0,10	18,39	0,11	72,19	0,09
360	5,89	6,11	0,45	0,49	0,18	0,65	0,06	12,57	0,07	80,18	0,11

TABELA A.27 - Recozimento isotérmico, em ar a T=435K com aplicação prévia de pressão de 141 MPa por 20 minutos, da mistura sólida de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(OH)_3$ preparado em pH=5 - Lote H1.

Tempo t (m)	Espécie lnt	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
0	-	6,02	0,12	0,45	0,32	2,67	0,08	68,05	0,12	23,01	0,09
2	0,69	8,61	0,09	0,23	0,08	1,78	0,07	43,59	0,11	45,78	0,10
5	1,61	7,80	0,07	0,20	0,42	1,66	0,05	38,94	0,16	51,37	0,17
10	2,30	7,64	0,14	0,27	0,09	1,34	0,10	38,09	0,08	52,66	0,08
30	3,40	9,38	0,06	0,25	0,12	1,41	0,11	30,23	0,10	58,72	0,09
45	3,81	7,22	0,11	0,38	0,22	2,56	0,07	27,73	0,07	62,10	0,12
60	4,09	8,39	0,08	0,31	0,19	1,42	0,05	26,14	0,05	63,74	0,08
120	4,79	6,92	0,09	0,26	0,21	1,24	0,08	22,89	0,09	68,70	0,12
240	5,48	8,36	0,07	0,30	0,09	1,17	0,10	20,78	0,12	69,39	0,08
360	5,89	9,18	0,10	0,23	0,30	0,97	0,09	18,10	0,09	71,52	0,12

TABELA A.28 - Recozimento isotérmico em ar a T=435K sem aplicação prévia de pressão, da mistura sólida de K_2CrO_4 com $^{51}Cr(OH)_3$ preparado em pH=10 - Lote H2.

Tempo t (m)	Espécie lnt	VI		X		M		D		P	
		$\bar{R}(\%)$	s								
0	-	6,90	0,08	0,40	0,22	3,09	0,10	82,01	0,11	7,61	0,05
15	2,71	10,50	0,10	0,35	0,16	1,79	0,12	71,84	0,13	15,52	0,13
30	3,40	11,37	0,07	0,45	0,30	1,99	0,11	64,96	0,06	21,24	0,08
60	4,09	11,58	0,12	0,31	0,19	1,06	0,08	48,09	0,14	38,96	0,11
120	4,79	11,97	0,05	0,28	0,20	1,12	0,06	37,42	0,09	49,21	0,09
360	5,89	14,28	0,10	0,31	0,21	1,02	0,13	17,93	0,12	66,46	0,10

TABELA A.29 - Recozimento isotérmico, em ar a T=435K com aplicação prévia de pressão de 141 MPa por 20 minutos, da mistura sólida de K₂CrO₄ com ⁵¹Cr(OH)₃ preparado em pH=10 - Lote H2.

Espécie	VI		X		M		D		P		
	$\bar{R}(\%)$	s									
t (m)	$\ln t$										
0	9,40	0,10	0,45	0,12	5,88	0,09	75,14	0,12	9,13	0,05	
2	8,12	0,13	0,42	0,08	3,50	0,10	74,85	0,20	13,11	0,13	
5	8,41	0,08	0,25	0,13	3,03	0,13	73,06	0,08	15,24	0,17	
10	8,66	0,05	0,35	0,09	2,48	0,08	72,88	0,13	15,63	0,11	
15	8,77	0,11	0,24	0,33	1,99	0,07	71,68	0,05	17,32	0,08	
30	9,33	0,09	0,23	0,20	1,82	0,05	66,27	0,16	22,24	0,05	
45	8,76	0,10	0,28	0,19	1,72	0,12	63,77	0,22	25,47	0,09	
60	9,43	0,07	0,34	0,22	1,53	0,13	60,34	0,17	28,36	0,12	
120	12,36	0,13	0,27	0,17	1,29	0,08	51,51	0,09	34,58	0,10	
240	12,50	0,16	0,32	0,20	1,36	0,11	43,55	0,11	42,27	0,15	
360	12,05	0,09	0,37	0,18	1,82	0,07	37,27	0,09	48,49	0,06	