

MINISTÉRIO DE EDUCAÇÃO E CULTURA
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
ESCOLA DE ENGENHARIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA DA ENERGIA,
METALURGIA E MATERIAIS — PPGEEMM



EFEITOS QUÍMICOS DO RECUO DO CROMO
EM ALGUNS COMPLEXOS HEXACOORDENADOS
NO ESTADO SÓLIDO

P O R

TANIA DENISE MISKINIS SALGADO

ENGENHEIRA QUÍMICA

Trabalho realizado no Departamento de Físico-Química do Instituto
de Química da UFRGS, dentro do Programa de Pós-Graduação em
Engenharia da Energia, Metalurgia e Materiais — PPGEEMM

Porto Alegre — 1986

INSTITUTO DE QUÍMICA/UFRGS
BIBLIOTECA

EFEITOS QUÍMICOS DO RECUO DO CROMO
EM ALGUNS COMPLEXOS HEXACOORDENADOS
NO ESTADO SÓLIDO

D I S S E R T A Ç Ã O

Apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia da
Energia, Metalurgia e Materiais — PPGEEMM, como parte dos
requisitos para a obtenção do Título de

Mestre em Engenharia

Área de Concentração: Ciência dos Materiais

p o r

TANIA DENISE MISKINIS SALGADO
ENGENHEIRA QUÍMICA

1 9 8 6

Esta DISSERTAÇÃO foi julgada adequada para a obtenção do título de Mestre em Engenharia, Área de Concentração Ciências dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Professora IDUVIRGES LOURDES MULLER
Doutora em Engenharia
PPGEEMM — UFRGS

Co-Orientador: Professor ANTÔNIO BERNARDO J. B. TODESCO
PhD em Química
Instituto de Química — UFRGS

Banca Examinadora:

Professora IONE MALUF BAIBICH
PhD em Química
Instituto de Química — UFRGS

Professor EUCLYDES FRANCISCO DA ROCHA FRAGA
Professor Titular
Instituto de Química — UFRGS

Coordenador do PPGEEMM
Professor IVAN GUERRA MACHADO
PhD em Engenharia

Ao meu pai

(em memória)

AGRADECIMENTOS

- À Profª Drª *IDUVIRGES LOURDES MÜLLER* e ao Prof. Dr. *ANTÔNIO F.J.B. TODESCO* pela amizade e orientação.
- À *DIRIGÇÃO* do Instituto de Química da UFRGS pelas facilidades concedidas à realização deste trabalho.
- Ao *RICARDO VILMAR SEBEN*, à *SANDRA GAVA*, à *ENIZ CONCEIÇÃO DE OLIVEIRA* e ao *FÉLIX NONNEMACHER* pela colaboração e interesse demonstrado.
- À *HELENA GOMES* pela presteza e excelente trabalho de da tilografia.
- Ao *JESUS AMARAL AREJANO* pela alta qualidade dos desenhos.
- Aos *PROFESSORES* e *FUNCIONÁRIOS* do Departamento de Físico-Química pela amizade e estímulo.

— Ao *CNPq* — *PRONUCLEAR* pela Bolsa de Estudos concedida no início deste trabalho.

— Ao *IPEN* — *Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares*
— *USP* pela irradiação das amostras.

SÍMBOLOS UTILIZADOS

A número de massa

Å Ångstrom . $1 \text{ Å} = 10^{-10} \text{ m}$

β partícula beta

eV elétron-volt . $1 \text{ eV} = 1,602 \times 10^{-19} \text{ J}$

γ fóton γ

n nêutron

$\bar{\nu}$ frequência (número de onda)

τ tempo de relaxação

u.m.a unidade de massa atômica

Z número atômico

ÍNDICE

	Página
ÍNDICE DAS FIGURAS	12
ÍNDICE DAS TABELAS	14
RESUMO	16
ABSTRACT	17
INTRODUÇÃO	18
OBJETIVOS	21
CAPÍTULO 1 — OS EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES .	23
1.1 — A CAPTURA RADIOATIVA DE NÊUTRONS TÉRMICOS	24
1.1.1 — Desexcitação por Emissão de Fótons γ	25
1.1.2 — Desexcitação por Conversão Interna	28
1.2 — OS MECANISMOS DE RECOMBINAÇÃO	30
1.2.1 — Modelo das Bolas de Bilhar	31
1.2.2 — Modelo das Colisões Elásticas e Inelásticas	32
1.2.3 — Modelo das Reações Epitêrmicas	33
1.2.4 — Modelo da Fragmentação Aleatória	34
1.2.5 — Modelo da Perda de Ligantes	35
1.2.6 — Modelo da Zona Quente	37
1.2.7 — Modelo da Desordem	40
1.2.8 — Modelo da Cavidade Complexa	42

	Página
1.3 — OS PROCESSOS DE REVERSÃO	43
1.3.1 — Tipos de Recozimento	44
1.3.2 — Fatores que Afetam as Reações de Reversão .	47
1.3.3 — Os Aspectos Cinéticos de Recozimento	48
1.3.4 — Os Processos de Reentrada	51
1.3.5 — O Mecanismo de Reversão ao Nível Molecular.	53
CAPÍTULO 2 — A QUÍMICA DO RECUO EM COMPOSTOS DE CROMO	57
2.1 — INTRODUÇÃO	58
2.2 — EFEITOS QUÍMICOS DO RECUO EM COMPOSTOS DE CROMO TRI- VALENTE	59
2.3 — CAPTURA DE NÊUTRONS E DECAIMENTO DO CROMO	70
CAPÍTULO 3 — PARTE EXPERIMENTAL	72
3.1 — PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS	73
3.1.1 — Método de Preparação	74
3.1.2 — Caracterização dos Compostos	74
3.1.2.1 — Espectroscopia de Infra-Vermelho	74
3.1.2.2 — Espectroscopia de Ultra-Violeta Visível	74
3.1.2.3 — Condutância Molar	75
3.2 — IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	75
3.3 — REVERSÃO TÉRMICA	78
3.4 — TÉCNICAS DE ANÁLISE DO MATERIAL IRRADIADO	79
3.4.1 — Cromatografia em Coluna	79
3.4.2 — Eletroforese em Papel	82

	Página
6.5 — OS EFEITOS DE REVERSÃO TÉRMICA	138
6.6 — ELETROFORESE EM PAPEL	142
6.7 — CONCLUSÃO	145
6.8 — SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	146
CAPÍTULO 7 — BIBLIOGRAFIA	147

ÍNDICE DAS FIGURAS

		Página
Figura 1	— Recuo nuclear devido à captura do nêutron	25
Figura 2	— Curva de Recozimento Isotérmico característica, i Ilustrando as quantidades R_0 e R_∞	46
Figura 3	— Esquema de decaimento do ^{51}Cr	71
Figura 4	— Espectro γ do ^{51}Cr	86
Figura 5	— Espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$	90
Figura 6	— Espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$	92
Figura 7	— Espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$	94
Figura 8	— Espectro eletrônico do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ em DMSO	96
Figura 9	— Espectro eletrônico do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ em DMSO	97
Figura 10	— Espectro eletrônico do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ em DMSO	98
Figura 11	— Variação da condutância molar do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ com o tempo, em solução aquo- sa	105

Figura 12	— Distribuição do cromo entre as frações, na cromatografia do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$ não-irradiado	114
Figura 13	— Distribuição da atividade entre as frações, na cromatografia do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$ irradiado	115
Figura 14	— Recozimento térmico isócrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$ — 1ª irradiação	118
Figura 15	— Recozimento térmico isócrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$ — 2ª irradiação	118
Figura 16	— Recozimento térmico isócrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$ — 2ª irradiação	119
Figura 17	— Influência do carregador para Cr(VI) sobre a distribuição do ^{51}Cr , no $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$	121
Figura 18	— Recozimento térmico isócrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$ — 3ª irradiação	123
Figura 19	— Recozimento térmico isócrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$ — 3ª irradiação	124
Figura 20	— Histograma da eletromigração do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$	126
Figura 21	— Histograma da eletromigração do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$	127
Figura 22	— Histograma da eletromigração do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}] (\text{NO}_3)_2$	128

ÍNDICE DAS TABELAS

	Página
Tabela I — Condições de irradiação das amostras	76
Tabela II — Atividades esperadas após 1 hora de irradiação ...	78
Tabela III — Bandas devidas ao grupo NO_2^-	89
Tabela IV — Identificação do isômero obtido	91
Tabela V — Bandas devidas ao grupo NO_3^- coordenado	91
Tabela VI — Bandas devidas ao grupo NCS^- coordenado	93
Tabela VII — Espectros de ultra-violeta visível dos compostos em estudo	100
Tabela VIII — Determinação da condutância molar dos complexos ..	102
Tabela IX — Valores usuais de condutância molar, em solução aquosa, a 25°C	103
Tabela X — Cromatografia do K_2CrO_4 irradiado	109
Tabela XI — Teste da reprodutibilidade do método cromatográfico	110

	Página
Tabela XII — Resultado da cromatografia do [Cr(NH ₃) ₅ ONO] (NO ₃) ₂ não irradiado	112
Tabela XIII — Distribuição percentual do ⁵¹ Cr entre as espē- cies, para o [Cr(NH ₃) ₅ ONO] (NO ₃) ₂ da primeira irradiação	116
Tabela XIV — Distribuição percentual do ⁵¹ Cr entre as espē- cies, para o [Cr(NH ₃) ₅ ONO] (NO ₃) ₂ da segunda irradiação	117
Tabela XV — Distribuição percentual do ⁵¹ Cr entre as espē- cies, para o [Cr(NH ₃) ₅ NO ₃] (NO ₃) ₂ da segunda irradiação	117
Tabela XVI — Distribuição percentual do ⁵¹ Cr entre as espē- cies, para o [Cr(NH ₃) ₅ ONO] (NO ₃) ₂ da terceira irradiação	122
Tabela XVII — Distribuição percentual do ⁵¹ Cr entre as espē- cies, para o [Cr(NH ₃) ₅ NO ₃] (NO ₃) ₂ da terceira irradiação	122

RESUMO

Os efeitos químicos do recuo do ^{51}Cr formado pela reação (n, γ) foram investigados nos compostos: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$, irradiados no estado sólido.

Após dissolução dos cristais, os fragmentos resultantes da irradiação foram analisados por cromatografia com resina trocadora de íons e eletroforese em papel.

A distribuição inicial das espécies é discutida em termos da formação de complexos polinucleares e da não ocorrência de conversão interna em compostos de cromo (III).

Os efeitos de reversão térmica indicam uma considerável influência do oxigênio atmosférico e de defeitos cristalinos no comportamento químico das espécies.

A B S T R A C T

The chemical effects of recoiling ^{51}Cr formed by (n,γ) reactions in the solid compounds $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ and $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ has been investigated.

The fragments resulting from neutron irradiation were analysed by ion-exchange chromatography and paper electrophoresis after dissolution of the crystals.

The initial distribution of the species is discussed in terms of polynuclear complexes formation and non-occurrence of internal conversion in trivalent chromium compounds.

Thermal annealing effects show a considerable influence of atmospheric oxygen and crystal defects in the chemical behavior of the species.

INTRODUÇÃO

Os efeitos químicos das transformações nucleares, também conhecidos como "química de átomos quentes", envolvem as reações de partículas carregadas, átomos energéticos e fragmentos moleculares, formados em consequência de reações nucleares, em qualquer tipo de material.

O estudo de tais reações tem interesse tanto do ponto de vista da ciência básica quanto tecnológico. No que se refere à primeira, a extensão dos estudos de cinética química a sistemas fora do equilíbrio térmico tem contribuído para melhorar o entendimento dos mecanismos das reações químicas. Quanto aos aspectos tecnológicos, a manipulação de radioisótopos pressupõe o conhecimento do estado químico do radionuclídeo; é também importante conhecer os efeitos da radiação sobre os materiais, especialmente por questões de segurança em reatores nucleares; a preparação de radioisótopos com alta atividade específica tem inúmeras aplicações científicas, médicas e industriais. Além disso, diversas outras aplicações foram e continuam sendo desenvolvidas neste campo.

A "Química do Recuo" propriamente dita começou a ser investigada a partir do trabalho de Szilard e Chalmers ¹, em 1934. Eles irradiaram iodeto de etila com nêutrons têrmicos e observaram que iodo radioativo podia ser extraído do líquido irradiado, na forma de íons I^- e de I_2 . Estes resultados sugeriam a ruptura da ligação do iodo com o restante da molécula, permitindo o seu aparecimento numa forma química diferente da original. Nisto consiste o "Efeito Szilard-Chalmers".

O grupo de Fermi ² logo a seguir demonstrou que o impacto de um nêutron têrmico, com energia cinética média de 0,025 eV, não podia provocar o rompimento de ligações químicas, cuja energia é da ordem de 1 a 5 eV, e os efeitos químicos observados foram atribuídos ao recuo sofrido pelo núcleo, devido à emissão do fóton γ .

Em contraste com a aparente eficiência na ruptura da ligação, análises dos compostos-alvo após a irradiação quase sempre revelam que uma determinada proporção dos átomos radioativos reaparece em sua forma química original. A explicação deste fenômeno, chamado de "retenção", tem sido um dos principais objetivos da Química de Recuo, desde seu princípio, e muitos fatores responsáveis pela reconstituição das moléculas rompidas pelas transformações nucleares já foram identificados ³. Os diversos modelos teóricos que foram propostos para explicar os resultados obtidos experimentalmente serão resumidos no Capítulo 1.

Os estudos de Química do Recuo em sólidos são mais

complexos do que em líquidos e gases pois, antes de se proceder a análise química do material irradiado, é necessário dissolver a amostra, o que pode alterar significativamente a natureza e a distribuição das espécies formadas pelo evento nuclear. Daí a importância de se utilizar diversos solventes e até vários métodos de análise para um mesmo composto irradiado. O emprego de métodos físicos, tais como Espectroscopia Mössbauer e Correlação Angular γ - γ Perturbada, pode contribuir para avanços nesta área, por permitir a análise "in situ" do estado químico dos átomos em sólidos ⁴.

OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho consistiu em colher subsídios que pudessem contribuir para a verificação da validade de algum dos modelos propostos para explicar a distribuição dos produtos resultantes da irradiação, bem como daqueles que visam interpretar os processos de reversão. Dentro desta perspectiva, os seguintes objetivos específicos foram propostos:

— verificar se o método de análise empregado até agora somente para compostos de cromo(VI) é aplicável a complexos de cromo(III) e confrontar os resultados obtidos em ambos os casos;

— testar a produção de espécies polinucleares na irradiação de compostos sólidos que reconhecidamente possuam a capacidade de formá-los em solução;

— verificar a validade dos mecanismos propostos para a formação dos complexos bi- e polinucleares nos cristais irradiados;

— investigar a possibilidade de ocorrência de conversão interna em compostos de cromo(III) no estado sólido.

A escolha dos compostos-alvo recaiu sobre a seguinte série de aminas de cromo: $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ — nitrato de nitritopentaminocromo(III), $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ — nitrato de nitratopentaminocromo(III) e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ — nitrato de tiocianatopentaminocromo(III). Estes complexos possuem ligantes com pequena seção-de-choque para nêutrons térmicos e ainda não foram investigados quanto aos efeitos químicos do recuo.

CAPÍTULO 1

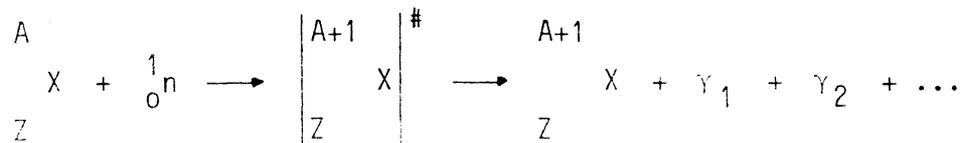
OS EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES

CAPÍTULO 1

OS EFEITOS QUÍMICOS DAS TRANSFORMAÇÕES NUCLEARES

1.1 — A CAPTURA RADIOATIVA DE NÊUTRONS TÊRMICOS

Consideremos a captura de um nêutron têrmico pelo elemento X , representada a seguir:



O núcleo composto $\begin{array}{c} | A+1 \\ | X \\ | Z \end{array} \#$, que está num estado excitado, emite a energia de ligação do nêutron sob a forma de um ou mais fôtons γ , num tempo de 10^{-13} a 10^{-6} segundos. Esta energia situa-se entre 6 e 10 MeV, para todos os elementos³.

1.1.1 — Desexcitação por Emissão de Fótons γ

No caso mais simples, em que a desexcitação ocorre por emissão de um único fóton γ , o Princípio da Conservação da Quantidade de Movimento exige que a sua emissão seja acompanhada pelo movimento do núcleo na mesma direção, mas em sentido contrário, com momento cinético igual ao do fóton emitido, como mostra a Figura 1.

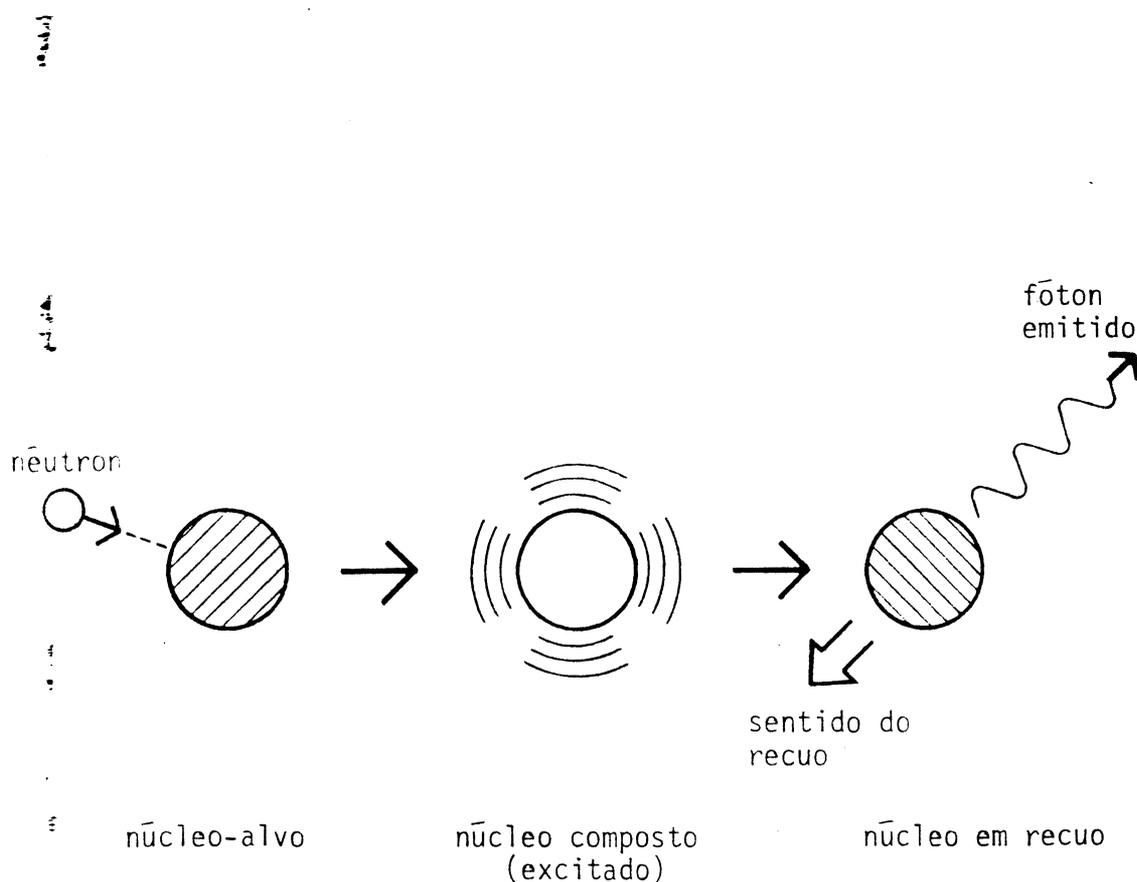


Figura 1 — Recuo nuclear devido à captura do nêutron

O momento cinético (p) do núcleo formado é igual ao do fóton emitido, sendo válida a equação:

$$p = M \cdot v = \frac{E_{\gamma}}{c} = \frac{h\nu}{c}$$

onde:

- M = massa do núcleo formado
- v = velocidade de recuo do núcleo formado
- E_{γ} = energia do fóton γ emitido
- ν = frequência do fóton γ emitido
- h = constante de Planck
- c = velocidade da luz

A energia cinética de recuo (E_r) do núcleo formado é dada por:

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

Substituindo-se nesta equação os valores de c e dos fatores de conversão de unidades adequados, obtêm-se:

$$E_r = 537 \frac{E_{\gamma}^2}{M}$$

onde:

- E_{γ} = energia do fóton emitido, em MeV
- M = massa do núcleo formado, em u.m.a.
- E_r = energia de recuo, em eV.

No caso de emissão de um fóton com energia de 7 MeV por um núcleo com 50 u.m.a. (átomo de cromo), a energia de recuo será de aproximadamente 530 eV, suficiente, portanto, para romper as ligações químicas. Entretanto, nem toda esta energia está disponível para a ruptura de ligações: uma parte aparece sob a forma de movimento do centro de massa da molécula e outra manifesta-se como excitação dos modos internos de rotação e vibração⁵. Como estes últimos são os mais efetivos para produzirem dissociação, o recuo deve fornecer uma energia bastante superior à da ligação química para que ocorra a sua ruptura. Entretanto, pode-se demonstrar⁵ que somente quando o átomo em recuo estiver ligado a um hidrogênio (como no HI, por exemplo), a energia de excitação interna será suficientemente baixa para que não ocorra ruptura da ligação, e a molécula recuará como uma entidade única.

Se a desexcitação nuclear ocorre pela emissão de vários fótons em cascata, existem, então, duas possibilidades⁶:

1ª) O intervalo de tempo entre duas emissões sucessivas é superior ao tempo de relaxação da molécula ($\tau \sim 10^{-13}$ s). Neste caso, o átomo em recuo já terá perdido sua energia cinética resultante da primeira emissão, quando for posto novamente em movimento pela seguinte.

2ª) O intervalo de tempo entre duas emissões é inferior a τ . Podemos então considerá-las simultâneas e o recuo resultante é obtido por soma vetorial: para dois fótons de ener-

gia E_1 e E_2 , emitidos aleatoriamente, a quantidade de movimento \vec{p} resultante para o átomo de recuo é dada por

$$p^2 = \frac{E_1^2}{c^2} + \frac{E_2^2}{c^2} + \frac{2 E_1 E_2 \cos \theta}{c^2}$$

onde θ = ângulo formado pelas direções dos dois fótons.

Quando são emitidos mais de dois fótons, a probabilidade de cancelamento de seus momentos aumenta, podendo não ocorrer ruptura da ligação química do átomo que capturou o nêutron. Entretanto, esta contribuição para a retenção situa-se em torno de apenas 1%, mesmo em fase gasosa.

Além dos três ou quatro fótons responsáveis pela parcela mais significativa da desexcitação nuclear, são emitidos também muitos outros fótons de baixa energia, que podem produzir ruptura de ligações químicas por outro mecanismo: a Conversão Interna.

1.1.2 — Desexcitação por Conversão Interna

Fótons γ com energia inferior a 0,5 MeV sofrem, frequentemente, conversão interna. Em vez de emitir o fóton, o núcleo transfere a energia de um de seus níveis diretamente para um ou mais elétrons das camadas K, L, etc. Estes elétrons são então ejetados do átomo, com energia cinética correspondente

ã diferença de energia entre o virtual raio γ e a energia de ligação do elétron ã sua camada.

A vacância assim criada numa das camadas internas tendo a ser preenchida por uma sucessão de processos Auger. Em cada processo Auger, uma vacância é preenchida por um processo não-radioativo, no qual um elétron proveniente de uma camada mais externa decai até a vacância, enquanto um segundo elétron passa ao contínuo levando consigo a diferença de energia entre os estados inicial e final. Assim, cada processo Auger cria uma nova vacância extra, que por sua vez também é preenchida por outro processo Auger, formando uma cascata de vacâncias.

A separação química de isômeros nucleares e a obser-
vação física direta da intensa ionização que ocorre no decaí-
mento do ^{131}Xe ⁷ não deixam dúvidas de que a conversão interna provoca ionização de átomos e pode ser, portanto, bastante efi-
ciente na ruptura de ligações moleculares.

A probabilidade de ocorrência de um processo Auger é significativamente maior que a de emissão de raios-X, exceto no caso das camadas K e L de elementos pesados ⁷. Assim, a ocorrência de conversão interna é altamente provável em reações (n,γ) , e existem indícios de que ela de fato ocorra. Resulta - dos experimentais ⁸ sugerem que o átomo, ao recuar, seja libe-
rado em estado neutro, adquirindo posteriormente cargas mais elevadas, o que não é de todo surpreendente, pois os estados de menor energia, responsáveis pelos processos de oxidação do tipo Auger, possuem tempos de vida apreciavelmente mais longos

que os de maior energia, responsáveis pelos fótons capazes de provocar recuo.

Assim, o átomo em recuo passaria por um estágio de recuo mecânico propriamente dito, durante ou após o qual ocorreria mudança de sua carga elétrica.

Este assunto é atualmente objeto de discussão, e ainda não se obtiveram dados que comprovem claramente a ocorrência de conversão interna em sólidos inorgânicos.

Das considerações até aqui apresentadas, conclui-se que a contribuição puramente nuclear à retenção é praticamente nula: a ruptura de ligações devida à captura de nêutrons térmicos ocorre com quase 100% de eficiência. O aparecimento de atividade na molécula-alvo deve, portanto, ser explicado pelas reações do fragmento de recuo com suas vizinhanças, imediatamente após a transformação nuclear ou, mais tarde, sob a influência de diversos agentes, inclusive da própria técnica analítica empregada.

†
:

1.2 — OS MECANISMOS DE RECOMBINAÇÃO

Neste item serão sumarizadas algumas das teorias propostas na tentativa de se explicar os processos de reentrada, que levam à reforma do composto-alvo, bem como à síntese de outros produtos radioativos.

1.2.1 — Modelo das Bolas de Bilhar

Este modelo foi originalmente desenvolvido por Libby⁹, para haletos de alquila.

A hipótese fundamental consiste em admitir que o átomo em recuo pode sofrer colisões elásticas (tipo bolas-de-bilhar) com outros átomos do meio.

Depois de uma colisão com um átomo estacionário, um átomo com energia inicial E poderá permanecer ainda com qualquer valor de energia, desde $\frac{(\mu-1)^2}{(\mu+1)^2} \cdot E$ até E , onde μ é a razão entre as massas das partículas envolvidas. Assim, a colisão será mais efetiva para átomos de massas iguais ($\mu=1$), enquanto que os átomos de Hidrogênio seriam os menos eficientes, em termos de transferência de energia. Por exemplo, no iodeto de etila, colisões entre um átomo quente de ^{128}I e um átomo inativo de ^{127}I da molécula de $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$ seria particularmente efetiva, levando à formação de $\text{C}_2\text{H}_5^{128}\text{I}$, enquanto que a colisão com um hidrogênio, formando $\text{C}_2\text{H}_4\text{I}^{128}\text{I}$, seria menos efetiva, e o rendimento desta espécie, muito menor, como de fato é.

Postulou-se também que em fases condensadas ocorreria o "efeito gaiola": as moléculas circundantes formariam "paredes retentoras", capazes de prender espécies de baixa energia. Inicialmente, um átomo de halogênio quente tem energia suficiente para escapar de qualquer gaiola, mas depois de perder parte de sua energia, ficaria preso na gaiola, o que seria mais provável após uma colisão com outro átomo de halogênio.

Dentro da gaiola, ele poderia se combinar com o radical produzido pela colisão, formando a molécula original, agora radioativa.

Embora explique qualitativamente bem os altos valores de retenção para haletos de alquila, o modelo não prediz os rendimentos razoavelmente elevados dos produtos da substituição de hidrogênio e da quebra de ligações carbono-carbono, além de não justificar também os elevados rendimentos de $C_5H_{11}^{128}I$ observados na irradiação de misturas de iodo e pentano, pois neste caso não se pode falar em colisões de átomos de mesma massa.

1.2.2 — Modelo das Colisões Elásticas e Inelásticas

O modelo anterior foi modificado pelo próprio Libby. A retenção, como no modelo das bolas-de-bilhar, resulta da substituição de um átomo de halogênio inativo por colisão elástica com uma molécula do composto original, enquanto o átomo em recuo ainda se move com energia cinética da ordem de 100 eV — são as reações quentes. Entretanto, quando sua energia tiver diminuído até a ordem de 10 eV, aumenta a probabilidade do átomo em recuo vir a sofrer colisões inelásticas, transferindo energia para a molécula atingida como um todo, aumentando assim sua energia interna, o que poderia levar à ruptura de ligações C-H e C-C. Estes processos são chamados de reações epitér-

micas e originariam produtos de substituição de hidrogênio e de síntese.

Ainda assim, o modelo falha quando confrontado com resultados experimentais ¹⁰, como a igualdade de retenção para CHBr_3 e $\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$, pois ela deveria ser menor no segundo caso, onde a concentração de átomos de bromo é menor, e também no que se refere a alguns hidrocarbonetos líquidos, para os quais as reações que levam à retenção ocorrem numa faixa de energia abaixo daquelas que levam à substituição de hidrogênio.

1.2.3 — Modelo das Reações Epitérmicas

Proposto por Miller e Dodson ¹⁰, este modelo modifica o anterior apenas no que diz respeito às reações epitérmicas, enfocando-as de um ponto-de-vista mais químico, segundo o qual o átomo em recuo forma um complexo excitado intermediário com uma molécula do hidrocarboneto intacto à sua volta: este complexo excitado pode então dissociar-se por diversos caminhos, sendo responsável pela variedade de produtos radioativos formados. Assim, a distribuição dos produtos é determinada por reações químicas que competem entre si, na região epitérmica.

Isto não explica, entretanto, as significativas variações dos valores de retenção provocadas pela adição de pequenas quantidades de substâncias coletoras, os "scavengers", nem a influência da energia de recuo sobre os valores de retenção.

1.2.4 — Modelo da Fragmentação Aleatória

Segundo Willard ^{11,12}, o átomo em recuo perde sua energia através de colisões inelásticas com as moléculas à sua volta, rompendo ligações indiscriminadamente, o que provoca a formação de radicais ao longo de sua trajetória. As chamadas "reações quentes" somente passam a ocorrer depois que o átomo em recuo perde parte de sua energia, sendo responsáveis pela variedade de produtos de substituição; depois de termalizado, o átomo em recuo pode reagir com o grande número de radicais livres formados em sua trajetória, num processo controlado por difusão, que contribui essencialmente para a retenção.

O modelo explica a diminuição da retenção causada pela adição de pequenas quantidades de Br₂ ("coletor") aos haleto de alquila, admitindo que ele compete com o átomo em recuo nas reações térmicas. O efeito da fase do material irradiado na distribuição dos produtos radioativos também pode ser explicado ¹³, pois a probabilidade relativa dos diferentes tipos de ruptura de ligação causados pelo átomo em recuo varia com a densidade e a estrutura cristalina do meio; além disso, as propriedades físicas da fase influenciam de modo diferente a velocidade de difusão de cada fragmento para zonas mais distantes da vizinhança imediata do átomo em recuo termalizado.

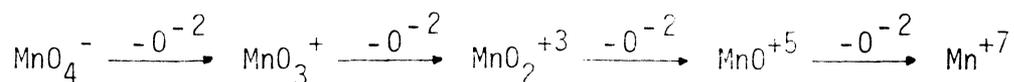
A principal falha do modelo é justamente sua excessiva generalidade, pois é impossível fazer uma previsão, ainda que semi-quantitativa, da distribuição dos produtos radioativos.

1.2.5 — Modelo da Perda de Ligantes

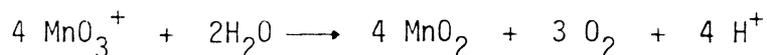
Libby ¹⁴ estudou o efeito do pH de dissolução sobre a retenção do permanganato de potássio irradiado com nêutrons e propôs um modelo para explicar os fenômenos observados, quais sejam: a retenção do KMnO_4 dependia do pH de dissolução, enquanto que para arsenatos, fosfatos e cloratos não se verificava tal dependência.

A hipótese fundamental do modelo é que o átomo em recuo perde uma parte ou todos os seus ligantes e, após atingir o repouso, preenche sua esfera de ligantes com átomos das novas redondezas. Assim, em sais de oxianions, o átomo central perderia íons óxido ou átomos de oxigênio, dependendo da eletronegatividade relativa átomo em recuo/oxigênio. Com a perda de átomos de oxigênio, os fragmentos adquiririam um número de oxidação mais baixo que a espécie-alvo, enquanto a perda de íons óxido manteria seu estado de valência.

Por exemplo, a fragmentação do permanganato durante o recuo ocorreria de acordo com o seguinte mecanismo:



Por dissolução em meio neutro ou fracamente ácido, estas formas seriam reduzidas, resultando em baixa retenção.

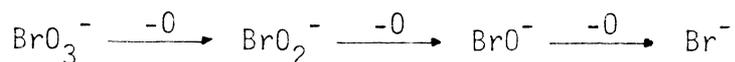


enquanto que, em meio alcalino, poderiam sofrer hidratação, resultando em alta retenção:



Este modelo está em desacordo com muitos resultados experimentais. A dissolução de cristais em meio não-aquoso, onde não ocorrem reações de hidrólise, resulta nos mesmos valores de retenção obtidos quando da dissolução em meio aquoso. Além disso, estudos posteriores demonstraram que a retenção nos permanganatos é independente do pH de dissolução.

Por outro lado, este modelo é aplicável a alguns sistemas. Maddock e de Maine¹⁵ propuseram que na irradiação de cromato de potássio com nêutrons térmicos formem-se as espécies: CrO_3 , CrO_2^{+2} , CrO^{4+} e, possivelmente, Cr^{+6} . Ao se dissolverem os cristais em água, estes fragmentos com ela reagiriam para formar cromato radioativo e Cr(III) . Além disso, Boyd e Larson¹⁶ detectaram, em bromatos, a presença de todas as espécies intermediárias da redução do átomo de recuo, o que estaria de acordo com a interpretação de Libby para sais de elementos não-metálicos, que seria:



1.2.6 -- Modelo da Zona Quente

Os primeiros modelos elaborados para explicar os efeitos químicos das transformações nucleares nos sólidos baseavam-se em conceitos puramente químicos. As teorias mais recentes, no entanto, levam em conta as mudanças físicas do material, ou seja, os danos provocados pela radiação.

O Modelo da Zona Quente, proposto por Harbottle e Sutin¹⁷ baseia-se na teoria de Seitz e Koehler¹⁸ para os danos provocados pela radiação em sólidos.

Os autores concentram suas considerações nas reações quentes, ou seja, aquelas que ocorrem antes do átomo atingir o equilíbrio térmico com o meio, sendo sua energia superior à energia térmica ($\sim 0,025$ eV).

As considerações básicas deste modelo podem ser assim sumarizadas¹⁷:

a) O átomo em recuo é desacelerado por colisões com os outros átomos do meio, e leva cerca de 10^{-13} segundos para atingir energias abaixo do limiar para produção de deslocamentos. Este limiar de deslocamento é de aproximadamente 25 eV para sólidos iônicos, enquanto o valor de 10 eV é mais apropriado para sólidos moleculares. Como as energias típicas do recuo para reações (n, γ) são de 300 eV, o átomo em recuo produz cerca de seis deslocamentos, durante sua desaceleração, em sólidos iônicos, e aproximadamente 16 deslocamentos em cristais moleculares. Estes átomos deslocados representam pontos quentes

localizados e se situam dentro de uma esfera de raio aproximadamente igual a 5 raios atômicos.

b) Os pontos quentes localizados coalescem dentro de aproximadamente 10^{-12} segundos, formando uma zona quente, de temperatura bastante elevada e relativamente uniforme, que tem um raio de aproximadamente 10 raios atômicos, correspondendo, portanto, a cerca de 1000 átomos.

c) O tempo necessário para que a temperatura da zona quente caia abaixo do ponto de fusão do cristal é da ordem de 10^{-14} segundos para cristais iônicos. Para cristais moleculares, a zona quente corresponde a cerca de 4000 átomos e permanece acima do ponto de fusão por um tempo mais longo.

d) Durante o tempo de duração da zona quente, existe uma boa probabilidade de que ocorram reações químicas do átomo que recuou com espécies presentes na sua vizinhança imediata, mesmo que tais reações requeiram energias de ativação moderadas. Como nas suas vizinhanças a maioria das espécies presentes são moléculas da espécie original, as reações com esta espécie são favorecidas quando se irradia um composto puro, produzindo alta retenção.

e) Como os átomos que recuaram nos sólidos geralmente sofrem reações de recombinação durante recozimento posterior à irradiação, as reações da zona quente evidentemente são congeladas por resfriamento antes que tenham tempo de se completar.

Este modelo pode ser usado para explicar qualitativa_umente a influência de diferentes cãtions na retenção de substâncias cristalinas, a retenção em alguns sistemas de cristais mistos, além de fornecer uma compreensão qualitativa do recozimento térmico.

A principal crítica é a de ser excessivamente geral, pois praticamente todos os tipos de reações químicas poderiam ocorrer dentro da zona quente, ou seja, praticamente todos os resultados experimentais estariam de acordo com ele ¹⁹. Além disso, o modelo é insatisfatório, particularmente ao tratar o meio através do qual o átomo radioativo recua como um gás denso (ou seja, como uma substância desprovida de estrutura), pois o modo de dissipação de energia certamente depende da direção do recuo relativamente aos eixos cristalinos.

O modelo da Zona Quente não explica, por exemplo, a manutenção da configuração, observada em diversos trabalhos com complexos que apresentam isomeria ótica ou geométrica. A preferência pela reforma da espécie original sugere que os efeitos produzidos pelo átomo quente não devem ser tão drásticos quanto propõe este modelo.

Numa publicação mais recente, Harbottle ⁷ faz uma defesa de seu modelo, em vista das críticas que lhe foram feitas. O autor observa que a frase "uma zona quente de 1000 átomos permanece a uma temperatura acima do ponto de fusão por 10^{-11} segundos" foi interpretada erroneamente por diversos autores e salienta que nunca foi afirmado que haveria uma fu-

são real por 10^{-11} segundos, seguida de recristalização. Ao contrário, originalmente foi dito que: "os pontos quentes não atingem o equilíbrio de desordem característica de um líquido em toda sua extensão, devendo então ser associados com um sólido superaquecido que depois resfria até abaixo do ponto de fusão, sem nunca ter absorvido ou liberado seu calor latente de fusão" ¹⁷. Assim, ainda segundo o autor, o modelo não prevê uma distribuição aleatória dos ligantes, como tem sido afirmado freqüentemente.

Outro ponto discutível é o da aplicação dos conceitos macroscópicos de "calor" e "temperatura" a distâncias tão pequenas (poucas camadas atômicas) e em intervalos de tempo tão curtos. Assim, o conceito de temperatura deve ser encarado mais apropriadamente como a energia cinética média dos átomos.

1.2.7 — Modelo da Desordem

Este modelo baseia-se em estudos sobre os danos da radiação em sólidos cristalinos, especialmente os metais, e foi proposto por Müller ^{20,21}, em 1965.

Um átomo em recuo com energia cinética de 100 eV perde rapidamente sua energia (10^{-12} s) e para um ou dois espaçamentos interatômicos adiante do ponto inicial. A zona de reação possui um raio de aproximadamente 5 Å, contendo cerca de 25 átomos.

A retenção primária resulta de colisões focalizadas. Depois de perder sua energia, o átomo que recuou se encontra num novo ambiente. Do ponto de vista químico, este estado pode ter características de um novo composto, o qual pode permanecer intacto por dissolução, ou reagir quimicamente com o solvente; outros átomos de recuo estão em estados metaestáveis e constituem, com seus arredores, centros de desordem, que levam à formação de novas espécies ou, por reversão, à reforma do composto-alvo.

O modelo da desordem difere do modelo da zona quente em dois aspectos fundamentais: a região de reação é menor e menos perturbada; o aumento de temperatura é menor e de mais curta duração. Além disso, o modelo da zona quente é basicamente termodinâmico, enquanto o da desordem tem um enfoque cinético ¹⁹.

Müller encontrou suporte experimental para seu modelo estudando as reações $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$ e $^{190}\text{Os}(n,\gamma)^{191}\text{Os}$ em cristais mistos de cloretos e brometos de rênio, ósmio e estanho, a partir dos quais foram separadas todas as espécies de fórmula geral $\text{ReCl}_n\text{Br}_{6-n}^{-2}$ e $\text{OsCl}_n\text{Br}_{6-n}^{-2}$ ($0 < n < 6$). Entretanto, obteve apenas 3% de ReCl_6^{2-} , formado pelo deslocamento de Sn e Os, evidenciando a não aplicabilidade do modelo das bolas de bilhar de Libby como um mecanismo geral, mesmo porque o alcance do recuo é de aproximadamente 5 Å, enquanto a distância entre dois átomos centrais vizinhos, na rede cristalina, é de 7 Å.

Além disso, mesmo usando baixas concentrações de K_2ReBr_6 , obteve altas percentagens (34 a 53%) de produtos bromados, confirmando o curto percurso do átomo de recuo, pois após a reação nuclear ele ainda se encontrava numa região rica em átomos de bromo. Como a distribuição dos cloro e bromo re-niados e osmiados não é aleatória em relação ao número de átomos de halogênio presentes na região de reação, confirma-se também a hipótese de que os danos causados nesta região não devem ser tão grandes quanto supunha Harbottle.

O modelo da desordem é um dos que apresenta, atualmente, as respostas mais satisfatórias para vários dados experimentais relativos aos efeitos químicos das transformações nucleares.

1.2.8 — Modelo da Cavidade Complexa

Maddock e Todesco, em seus trabalhos com uma série de complexos de cobalto que apresentam isomeria geométrica^{22,23,24} observaram elevada estereoespecificidade na retenção e, quando não se formava preferencialmente o isômero original, o isômero então formado era o de maior estabilidade termodinâmica. Em vista disso, propuseram o conceito de "Cavidade Complexa", a qual seria a molécula do complexo, no retículo cristalino, sem o átomo de cobalto central. Esta entidade seria estabilizada pela "matriz" cristalina.

Durante a ausência do átomo que recuou, os seis ligantes poderiam sofrer deslocamentos, devidos a interações eletrostáticas, rearranjando-se para formar uma espécie mais estável, ou intercambiando ligantes com as moléculas vizinhas. Tais rearranjos ocorreriam apenas durante o intervalo de tempo em que os ligantes permanecessem excitados pela energia liberada (cerca de 5 eV) na ruptura das ligações átomo central/ligante.

O rearranjo mais provável seria a mudança das posições relativas dos ligantes dentro da cavidade complexa, particularmente da forma cis para trans, sendo o intercâmbio de ligantes com moléculas vizinhas menos provável, por requerer maior energia, o que explicaria os baixos rendimentos em espécies diferentes da original.

Por ser a cavidade complexa, em geral, uma entidade carregada negativamente, o átomo central ao recuar permanece sob a influência deste campo elétrico, tendendo assim a ser reincorporado ao seu sítio original.

†
:

1.3 — OS PROCESSOS DE REVERSÃO

As reações de reversão ("annealing") podem ser definidas como mudanças que ocorrem após o evento nuclear no estado das espécies por ele produzidas, num composto sólido.

†

A finalidade do estudo destas reações é identificar a natureza e o ambiente dos fragmentos produzidos pelo evento nuclear, bem como esclarecer os mecanismos pelos quais elas ocorrem.

Estas reações foram chamadas de reações de reversão porque a maioria delas reincorporava o produto radioativo na forma do composto original ⁷. O comportamento da retenção durante o processo de reversão é semelhante ao apresentado por outras propriedades de cristais irradiados, como: peso específico, Módulo de Young, resistividade elétrica, etc., de modo que, provavelmente, os fenômenos responsáveis por estes efeitos, ao nível atômico, devem ser similares ou até idênticos. Por isso, os estudos dos efeitos químicos das transformações nucleares podem contribuir para a solução de questões muito mais gerais.

A maioria dos sólidos irradiados com nêutrons parece ser capaz de sofrer alguma espécie de reversão, mesmo quando a molécula é bastante complexa, sendo que uma das poucas exceções conhecidas é a formação de selenato radioativo na reversão de selenitos irradiados.

1.3.1 — Tipos de Reversão

O primeiro efeito de reversão observado foi a reversão por radiação, no reator, do NH_4SbF_6 , onde o $^*\text{Sb(III)}$ era

reconvertido a $^{*}\text{Sb(V)}$ ⁵. A partir de então, muitos outros sistemas foram investigados e a maioria apresenta suscetibilidade a reversão por radiações ionizantes — fótons, elétrons e até partículas pesadas.

O primeiro exemplo de reversão por aquecimento (reversão térmica, recozimento térmico, ou simplesmente recozimento) foi relatado logo a seguir: o cromo radioativo, separável do cromato de potássio, logo após a irradiação, na forma de Cr(III) , era reincorporado à forma CrO_4^{--} por aquecimento dos cristais irradiados a 150°C . Desde então, a reversão térmica é a que tem sido mais amplamente estudada ²⁵.

De um modo geral, as curvas de reversão apresentam a percentagem de retenção em função do tempo de aquecimento a uma dada temperatura, como mostra a Figura 2. De início, a percentagem de retenção cresce rapidamente com o tempo de aquecimento, a partir de um valor R_0 (a retenção inicial), mas torna-se progressivamente mais lenta com o passar do tempo, atingindo um pseudo-patamar — região na qual as mudanças são muito lentas e a retenção tende assintoticamente a um valor limite R_∞ .

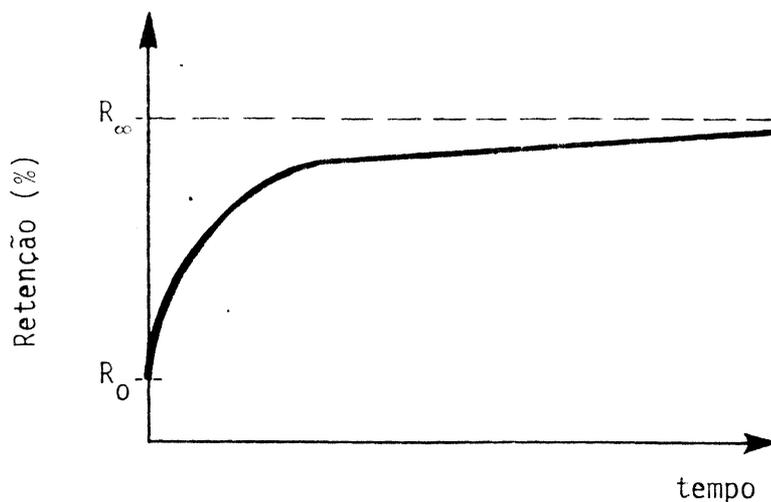


Figura 2 — Curva de Recozimento Isotérmico característica, ilustrando as quantidades R_0 e R_∞ .

Se a temperatura é elevada subitamente durante um recozimento, quando já se atingiu a região do pseudo-patamar, a velocidade de recozimento aumenta significativamente, a princípio, mas depois diminui, atingindo o patamar característico da nova temperatura. Um modo útil de representar estes resultados é construir um gráfico do rendimento de uma dada espécie (em %) em função da temperatura, para períodos constantes de recozimento. Obtêm-se assim as "curvas de recozimento isócrono", que permitem detectar uma sucessão de processos de recozimento, que vão sendo ativados a temperaturas cada vez mais elevadas.

A reversão em cristais irradiados pode ainda ser obtida por compressão da amostra, por exposição a ultra-som e ondas-de-choque, bem como por mudanças de fase, hidratação ou desidratação das amostras ⁷.

1.3.2 — Fatores que Afetam as Reações de Reversão

O comportamento dos cristais irradiados frente à reversão depende de vários fatores, a começar pelas próprias vizinhanças da molécula em desintegração. Assim, diferentes sais de cromato, por exemplo, comportam-se de modo distinto durante o recozimento, embora a espécie em recuo seja sempre a mesma. A estrutura cristalina também afeta os resultados: cristais monoclinicos e triclinicos de dicromato de potássio apresentam reversões térmicas diferentes, o mesmo acontecendo com as formas α e β de várias ftalocianinas metálicas ⁷.

A irradiação de um sólido com radiação ionizante aumenta a sensibilidade da amostra às reações de reversão, sendo indiferente se aquela irradiação ocorre antes, durante ou após a irradiação com nêutrons. Efeitos similares podem ser produzidos por simples moagem dos cristais ²², o que leva a supor que o aumento da sensibilidade se deva à introdução de defeitos pontuais e deslocamentos na rede cristalina. Isto pode ser confirmado pela introdução de vacâncias catiônicas em cromato de potássio (dopando-o com Ca^{++} , por exemplo), antes da irradiação

com nêutrons, o que o torna muito mais sensível ao recozimento térmico do que um monocristal de cromato de potássio irradiado do mesmo modo. Por outro lado, vacâncias aniônicas, obtidas do pando-se cromato de potássio com fosfato, diminuem levemente a sensibilidade ao recozimento ⁷.

É provável que o papel dos defeitos nas reações de reversão seja o de facilitar os processos redox que nelas devem estar envolvidos. Neste sentido, observou-se que a velocidade das reações de reversão depende da atmosfera na qual o processo é realizado⁷, podendo-se supor que ocorra transferência de elétrons de ou para a camada de gás adsorvido à superfície dos cristais.

1.3.3 — Os Aspectos Cinéticos do Recozimento

O principal objetivo dos estudos cinéticos de recozimento térmico é tentar esclarecer o seu mecanismo, bem como o papel nele exercido pelos processos eletrônicos e de difusão.

A possibilidade de que reações paralelas estejam envolvidas nos processos de reversão pode ser excluída, pois amostras tratadas inicialmente numa dada temperatura e depois numa temperatura mais elevada atingem essencialmente os mesmos valores de retenção apresentados por amostras recozidas todo o tempo na temperatura mais elevada (conforme seção 1.3.1).

As isotermas de recozimento não dependem da atividade específica da amostra, obtendo-se os mesmos resultados, quer a análise seja realizada logo após a irradiação, quer seja feita após o decaimento de uma parte significativa dos átomos radioativos produzidos. Portanto, um determinado evento de reversão deve envolver apenas fragmentos originados no mesmo evento de captura, ou seja, entidades correlacionadas.

As curvas de reversão mostram-se claramente incompatíveis com cinéticas simples de primeira ou de segunda ordem, e as isotermas em conjunto também não podem ser representadas em termos da combinação de dois processos de primeira ordem.

Por outro lado, os dados não apresentam variações características de processos controlados apenas pela velocidade de difusão, como seria de esperar se as reações de reversão fossem simplesmente uma recombinação de fragmentos.

Diversos modelos foram propostos na tentativa de reproduzir o comportamento cinético da reversão dos danos produzidos pela irradiação, mas nenhum deles tem resultados completamente satisfatórios. Uma revisão bastante completa destes modelos foi feita por Harbottle e Sutin²⁵.

Um mecanismo de difusão, proposto por Fletcher e colaboradores^{26,27} admite que os fragmentos se recombinem depois de um trajeto aleatório de difusão em saltos. Embora o formato geral das curvas assim obtidas seja semelhante ao das curvas de reversão dos danos de recuo, elas apresentam uma inflexão próxima à origem, que não é observada experimentalmente

e, apesar de apresentarem patamares bem definidos após uma rápida subida inicial, estes patamares ocorrem todos a um mesmo valor de retenção, enquanto experimentalmente se verifica que o valor de retenção no patamar depende da temperatura de recozimento (seção 1.3.1).

Um modelo que apresenta um pouco mais de êxito, proposto por Maddock e de Maine ¹⁵, postula que a barreira de potencial que evita a imediata recombinação de pares de fragmentos correlacionados é reduzida por uma interação atrativa entre eles, a qual varia com o inverso de uma potência da distância entre os fragmentos. Esta atração pode ser de origem eletrostática, para fragmentos com cargas opostas, mas também o campo de tensões gerado pelos defeitos na rede cristalina pode produzir interações atrativas, mesmo para fragmentos neutros. As expressões obtidas reproduzem o formato das curvas de reversão, mas, segundo este modelo, o aumento de retenção no patamar deveria variar linearmente com o inverso da temperatura. Isto de fato acontece para muitos sistemas, mas em diversos outros não é observável, de modo que até o presente este modelo não foi confirmado, nem completamente descartado.

Talvez o tratamento mais refinado dos dados de recozimento seja aquele obtido quando se admite que os processos de recombinação apresentam um espectro de energias de ativação e/ou de fatores de frequência. Uma análise detalhada deste modelo foi feita por Maddock ²⁸, demonstrando como, a partir de um conjunto de curvas de recozimento isotérmico, pode-se obter o espectro de energias de ativação. Já com uma aproximação sim-

ples, como a proposta de Vand e Primak, de que o recozimento o corre à medida que uma função-degrau ("Heaviside") vai varrendo o espectro de energias de ativação, o modelo apresenta bons resultados para diversos sistemas²⁸. Outros tratamentos ainda mais complexos são também detalhados por Maddock, mas sua aplicação raramente se justifica, devido à elevada imprecisão dos valores experimentais.

1.3.4 — Os Processos de Reentrada

Embora exista uma aparente semelhança no comportamento de diversas substâncias frente à reversão, parece evidente, a partir da discussão apresentada no item anterior, que diversos processos, fundamentalmente diferentes entre si, devem estar envolvidos nas reações de reversão.

Além do íon e do átomo totalmente despojado, o sólido irradiado contém átomos radioativos na forma de espécies deficientes em ligantes, que podem ser identificados pelos produtos formados em diferentes solventes e soluções. É de se esperar que, durante a reversão ocorra uma reentrada seqüencial dos átomos ou grupos que faltam, resultando numa série de produtos intermediários e reformando, finalmente, a espécie-alvo.

Esta hipótese parece ser válida para diversos sistemas. Rauscher e Harbottle²⁹ aplicaram-na para explicar os re-

sultados do recozimento térmico do $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{3-}$ irradiado com nêutrons.

As variações nas proporções de monofenil e difenilar sina, observadas quando se faz o recozimento térmico de trifenilar sina irradiada, também indicam que os grupos fenila vão sendo adicionados em etapas sucessivas ³⁰. A mesma hipótese pode ser invocada para explicar os resultados obtidos por Cabral com IrCl_6^{3-} ^{31,32}.

Entretanto, em amins de cobalto(III) não parece ocorrer reentrada em etapas. Por exemplo, embora ao se irradiar $[\text{Co}(\text{NH}_3)_3(\text{NO}_2)_3]$ sejam encontrados $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]^+$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_2(\text{NO}_2)_4]^-$, Co^{2+} e a própria espécie original, todos contendo cobalto radioativo, o recozimento parece converter $^{60}\text{Co}^{2+}$ diretamente à forma do composto-alvo ³³. Muitos outros complexos de cobalto comportam-se de modo análogo, sugerindo que o recozimento ocorra numa única etapa, nestes compostos.

Uma característica importante do recozimento é a sua estereoespecificidade. Por exemplo, o recozimento do $d\text{-}[\text{Co}(\text{en})_3](\text{NO}_3)_3$ revela a reforma preferencial da própria forma d . A estereoespecificidade também foi observada no recozimento térmico de diversos complexos de cromo e de cobalto, que apresentam isomeria ótica ou geométrica ⁷.

Estes resultados impõem sérias limitações aos possíveis mecanismos de reversão, e tem sido cogitada a hipótese de que as moléculas que circundam o sítio de recuo atuem como uma matriz, de modo que a reversão, a partir delas, leve à reforma

preferencial do isômero original. Neste sentido, o modelo da Cavidade Complexa (seção 1.2.8) justifica bastante bem a estereoespecificidade dos processos de reversão, uma vez que o processo de reentrada seria viabilizado pela atração coulômbica exercida pela cavidade complexa sobre o átomo deslocado pelo recuo^{22,24}.

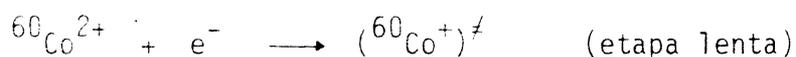
É provável que a reversão envolva não só recombinação (em etapas ou num único passo), mas também mudança no estado eletrônico dos fragmentos e até das vizinhanças do sítio de recuo.

1.3.5 — O Mecanismo de Reversão ao Nível Molecular

Maddock, Treolar e Vargas³⁴ propuseram que tanto etapas puramente eletrônicas, determinadas por elétrons, armadilhas ("traps") do tipo "buraco" e propriedades semi-condutoras do material, quanto processos estimulados por "excitons", sejam mecanismos válidos para explicar os fenômenos de reversão.

O Modelo Eletrônico foi desenvolvido por Nath e colaboradores³⁵ e propõe que os defeitos cristalinos formem armadilhas eletrônicas a diversos níveis energéticos. Durante o aquecimento, os elétrons seriam deslocados destes diferentes níveis da banda de valência para a banda de condução e poderiam ser capturados por um átomo que recuou, fornecendo a energia necessária para o intercâmbio isotópico com um átomo inativo,

reformando, assim, a molécula original. Por exemplo, num complexo de Cobalto, o processo seria:



O esvaziamento das armadilhas envolve energias diferentes, conforme a sua profundidade, e esta seria a causa da estrutura observada na curva de recozimento isócrono de alguns compostos.

O fato de que a ausência de oxigênio facilita o recozimento térmico em complexos de cobalto é explicado pela elevada eletronegatividade do oxigênio, que atuaria como uma armadilha para os elétrons, dificultando sua participação na primeira das reações mostradas acima.

Por outro lado, estudos de recozimento térmico de compostos dopados com radiotraçador num estado de oxidação mais baixo que o da matriz cristalina mostram que, durante o aquecimento, a atividade é transferida para o estado de oxidação da matriz. Este fenômeno, denominado "recozimento por transferência", pode ser observado em diversas substâncias, como por exemplo, $\text{Ca}(\text{IO}_3)_2$ dopado com ${}^{131}\text{I}^{-}$ e K_2CrO_4 dopado com ${}^{51}\text{Cr}^{3+}$. O comportamento dos átomos dopantes frente ao recozimento é em tudo análogo ao dos átomos em recuo e pode auxiliar no esclarecimento dos processos sofridos por estes últimos.

Por isso, Collins e colaboradores³⁶ propuseram dois possíveis mecanismos para o recozimento:

a) Doação de um átomo de oxigênio, de íons cromato adjacentes, para o sítio do $^{51}\text{Cr}^{3+}$:



Esta reação poderia ser ativada por um "exciton" móvel que depositasse sua energia no sítio, ou, alternativamente, o sítio de reação poderia ser relaxado pela difusão de uma vacância (diminuindo a energia de ativação do processo).

b) Transferência de elétron entre o sítio do $^{51}\text{Cr}^{3+}$ e um "buraco" CrO_4^- adjacente:



sendo a espécie CrO_4^- proveniente da ionização térmica do íon cromato:



Após diversas etapas de transferência eletrônica, o ^{51}Cr poderia, então, aparecer sob a forma de cromato. Diversos resultados experimentais apoiam o modelo descrito em b).

Por outro lado, o grupo de Wenkateswarlu ^{37,38}, trabalhando com complexos de cobalto, propôs um modelo que explica a influência da atmosfera de oxigênio em termos da formação de um produto intermediário, sob a forma de um complexo binuclear de cobalto, contendo oxigênio-ponte. Maddock e Collins ³⁹ sugeriram que o pequeno espaço livre existente na maioria dos sólidos propiciaria a formação de complexos bi- e poli-nucleares entre o átomo ou fragmento radioativo e as entidades normais da rede cristalina, desde que haja disponibilidade de agentes potencialmente quelantes ou formadores de pontes. Com a excitação apropriada, e possivelmente depois de uma etapa de oxi-redução, poderia ocorrer transferência de ligantes, resultando na reversão.

Gütlich e colaboradores ^{40,41} aplicaram conceitos similares para cromato de potássio e, desde então, as espécies bi- e poli-nucleares de cromo(III) têm sido observadas em diversos sistemas pelos grupos de Gütlich e de Collins.

CAPÍTULO 2

A QUÍMICA DO RECUO EM
COMPOSTOS DE CROMO

CAPÍTULO 2

A QUÍMICA DO RECUO EM COMPOSTOS DE CROMO

2.1 — INTRODUÇÃO

Os compostos de cromo são alguns dos mais amplamente estudados no que se refere à química do recuo, principalmente pelas propriedades nucleares favoráveis por ele apresentadas.

Dentre os compostos de cromo, os cromatos têm merecido maior atenção, pela estabilidade que apresentam frente ao aquecimento e à radiação. Diversas revisões bibliográficas a respeito dos estudos de química do recuo em compostos de cromo(VI) já foram publicadas 7,19,42,43.

No presente trabalho, nos deteremos em compostos de cromo (III), menos estudados que os de cromo (VI), em virtude não só da menor estabilidade térmica de alguns deles, mas, principalmente, devido às dificuldades e aos rendimentos usualmente baixos apresentados pelas preparações dos compostos de

coordenação de cromo (III). O fato de ser menos pesquisada não significa que a química do recuo do cromo trivalente tenha pouca importância. Pelo contrário, a comparação entre os fenômenos observados no recuo do cromo (III) com aqueles do cromo (VI) podem contribuir para o esclarecimento de muitas dúvidas ainda existentes neste campo da ciência.

2.2. — EFEITOS QUÍMICOS DO RECUO EM COMPOSTOS DE CROMO TRIVALENTE

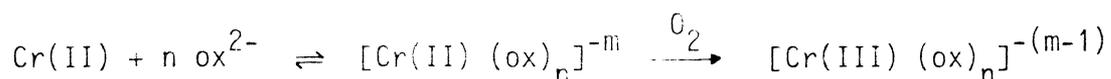
O primeiro estudo de química do recuo em compostos de cromo (III) foi realizado por Harbottle ⁴⁴, em 1954, que irradiou $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot 18\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$, todos no estado sólido. O autor verificou que 90 a 95% do ^{51}Cr , formado pela reação $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$ nestes compostos, aparecia sob a forma de Cr(III) e que 5 a 10% era separável como Cr(VI), sugerindo que a oxidação poderia ter ocorrido por reações do átomo em recuo com a água de hidratação dos compostos ou por conversão interna.

Também na irradiação de soluções aquosas de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$, Fishman e Harbottle ⁴⁵ observaram o aparecimento de aproximadamente 10% de ^{51}Cr (VI).

Entretanto, a hipótese de conversão interna foi descartada mais tarde. Maddock e de Maine ⁴⁶ submeteram a irradiação com nêutrons térmicos compostos sólidos de Sb, As, Ce, Cr e Tl, em seus estados de valência mais baixos. As análises subsequentes não revelaram qualquer indício de conversão interna. No caso do cromo (III), o aparecimento de Cr (VI) foi atribuído a agentes oxidantes gerados durante a irradiação. Também Turco ⁴⁷ demonstrou que na irradiação de $[\text{Cr}(\text{en})_3]^{+3}$ (en = etilenodiamina) parece não ocorrer conversão interna, tendo atribuído a atividade separada por precipitação como PbCrO_4 a coprecipitação de espécies catiônicas deficientes em etilenodiamina, ou a oxidação de espécies precursoras por oxigênio atômico ou outros agentes oxidantes gerados na irradiação. É ainda neste mesmo artigo que se sugere pela primeira vez a possibilidade de formação de complexos polinucleares em consequência da irradiação de compostos de cromo (III). O autor propõe, por exemplo, a estrutura $\{\text{Cr}[\text{Cr}(\text{en})_2(\text{OH})_2]_3\}^{6+}$ para um dos picos obtidos por eletroforese do composto-alvo, usando ácido perclórico como eletrólito-suporte.

Também a presença de cromo (II) foi investigada em compostos de cromo (III) irradiados. Para o íon $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ adsorvido em resina DOWEX 50W-X6, Matsuura e Sasaki ^{48,49} observaram a formação de apreciáveis quantidades de cromo (II) e não obtiveram cromo (VI). Notaram ainda que o borbulhamento de ar na solução aquosa de ácido oxálico usada como eluente aumentava o rendimento em cromo (II), embora fosse de esperar

o contrário, pois esta espécie se oxida imediatamente, em soluções, na presença de oxigênio. Propuseram então um mecanismo segundo o qual a complexação do íon cromoso com oxalato ocorre mais rapidamente do que sua oxidação e, ainda, o Cr(II) está em equilíbrio com seu complexo:



Deste modo, o rendimento das espécies aniônicas e-luídas, sejam cromosas ou crômicas, aumenta com a presença de O_2 , pelo deslocamento do equilíbrio para a direita.

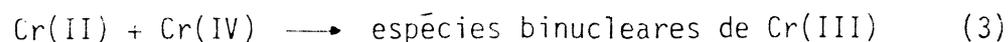
Após a irradiação de CrCl_3 e $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ anidros com nêutrons, Marchart e Grass⁵⁰ os dissolveram, em atmosfera i- nerte, na presença de íons Cr^{2+} inativos. Deste modo, o rendi- mento em cromo (II) foi de 47% para o sulfato e 83% para o cloreto. Os autores explicaram este resultado pela concorrên- cia entre dois processos: intercâmbio $\text{Cr}^{2+}/\text{Cr}^{3+}$ e hidratação para formar $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

Com o objetivo de tentar inferir as espécies presen- tes nos cristais e que, por dissolução, aparecem nas frações de cromo "trivalente" e "hexavalente", Gütlich e Harbottle⁵¹ investigaram a formação de cromo (II) em $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $(\text{NH}_4)\text{Cr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ e reinvestigaram a presença daquela espê- cie em cromatos, anteriormente estudada por Andersen e Ole- sen⁵². Ao contrário destes autores, entretanto, não encontra- ram indícios seguros de formação de íons cromosos nos cromata-

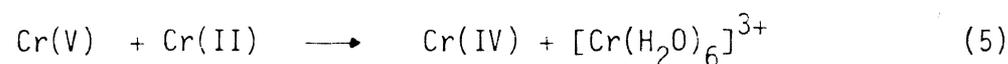
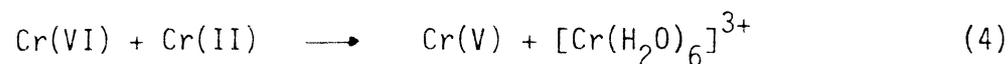
tos de potássio e amônio. A explicação dada foi a seguinte: quando cromo hexavalente é reduzido, em solução ácida, por um excesso de íons cromosos, o principal produto não é $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, como Andersen e Olesen sugeriram, mas um complexo binuclear, formado pelas reações:



que é rapidamente seguida por:



No caso particular de Cr(VI) reagindo com excesso de Cr(II), ocorreria:



Além das reações (4), (5) e (6), ocorreriam paralelamente outras reações, que originariam espécies mais altamente polimerizadas de cromo(III).

Gütlich e Harbottle⁵¹ demonstraram que ocorre realmente formação de dímeros (12 a 24% do ⁵¹Cr) nos compostos de

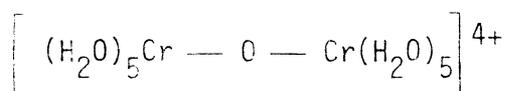
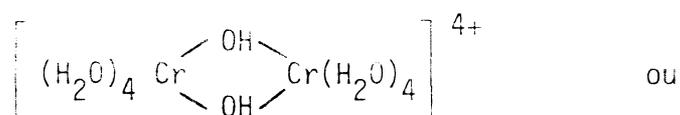
cromo trivalente por eles estudados, bem como de 3 a 6,5% de espécies mais altamente polimerizadas e atribuíram a sua presença nos cristais, após a irradiação, a reações de polimerização hidrolítica, que ocorreriam na zona quente.

As percentagens de cromo(II) obtidas foram significativas, embora não reproduzíveis. Os autores propõem que a formação de cromo(II) em compostos de cromo(III) seja análoga à formação de cobalto(II) em complexos de cobalto(III) e atribuem a não-reproduzibilidade dos resultados a reações de reversão que porventura ocorram à temperatura ambiente, ou à oxidação das espécies por difusão de oxigênio para o interior dos cristais, uma vez que os íons presentes não catalisam o intercâmbio Cr^{2+}/Cr^{3+} em solução.

Seguindo a mesma linha de investigação, Omori et al.⁵³ irradiaram $[Cr(acac)_3]^{3+}$ (acac = acetilacetona) e observaram que, por extração com ácido oxálico, era possível obter uma série de complexos cromo/oxalato, formados por reação de Cr^{2+} , ou outras espécies muito lábeis, com íons oxalato. Por cromatografia com resina de troca iônica observaram que, além de diversas espécies deficientes em acetilacetona, havia também uma fração que permanecia adsorvida à resina, constituída, provavelmente, por complexos polinucleares de Cr(III), com oxigênio-ponte. Estes complexos, ao se dissociarem progressivamente, poderiam originar outras espécies que, em solução, contribuiriam para a retenção. Além disso, a similaridade das curvas de recozimento isotérmico com as de reversão em solu -

ção sugere que a dissociação dos complexos polinucleares pode ocorrer também na fase sólida, com a participação de defeitos cristalinos presentes nas vizinhanças do átomo que recuou na reação de reforma da espécie-alvo. É interessante notar que estes autores não detectaram a presença de dímeros nestes com postos.

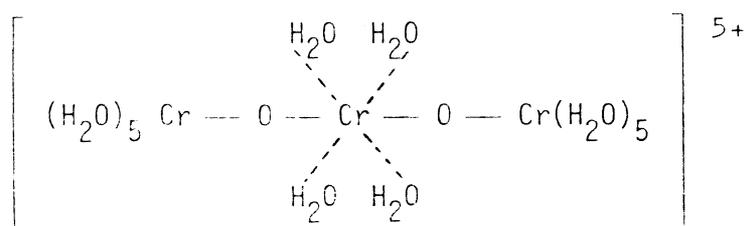
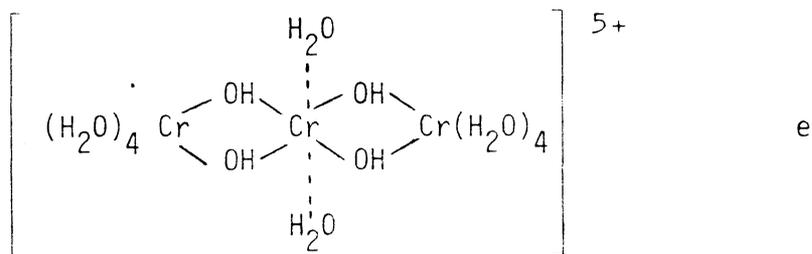
Uma tentativa de identificação da estrutura dos com plexos bi-, tri- e polinucleares de cromo(III) foi feita por Gütlich e Harbottle ^{40,41}, utilizando cromato de potássio. Em todos os casos, foram propostas duas estruturas, uma com oxidri^a-ponte e outra com oxigênio-ponte. Assim, o d^ímero poderia ser:



Segundo os autores, não foi possível determinar qual das duas estruturas é realmente formada, devido à baixa concentração destes produtos de recuo em solução e, principalmente, pelo fato de ambas as estruturas apresentarem a mesma car ga e moléculas de tamanho muito semelhante, de modo que não se devem esperar comportamentos diferentes frente à resina troca dora de íons.

Já a banda de eluição do tr^ímero apresentava-se, cla ramente, como a superposição de duas, sugerindo que fossem de

vidas a espécies de mesma carga, diferenciando-se entre si apenas pelo tamanho da molécula. As possíveis estruturas propostas foram:



A primeira destas estruturas corresponderia à associação de três octaedros compartilhando, dois a dois, uma aresta, enquanto que a outra seria a associação de três octaedros por compartilhamento de um vértice, dois a dois.

As estruturas dos polímeros seriam análogas às anteriores, apenas com o encadeamento de um maior número de octaedros.

Os mesmos autores julgaram ainda necessário lançar mão, simultaneamente, de três modelos para explicar o mecanismo de formação das espécies polinucleares: o modelo da perda de ligantes, de Libby, o da zona quente, de Harbottle e o da

desordem, de Müller. Assim propuseram que, em consequência do reque, o átomo de cromo pudesse perder total ou parcialmente seus ligantes, originando diversos produtos primários de reque, tais como: CrO_3^- , CrO_2 , CrO^+ , Cr^{2+} , etc, e adquirindo qualquer estado de oxidação entre 0 e +6. No período de duração da zona quente, formar-se-iam os "esqueletos" dos complexos polinucleares, como por exemplo: Cr_2O^{4+} , $\text{Cr}_3\text{O}_2^{5+}$ ou $\text{Cr}_4\text{O}_3^{6+}$, os quais por dissolução em meio aquoso, sofreriam hidratação, originando complexos polinucleares e, por hidrólise, mononucleares.

Ainda não se conhece suficientemente a relação que existe entre as espécies radioativas formadas presentes no cristal e aquelas encontradas em solução. Usualmente admite-se que cada espécie detectada em solução seja derivada de uma ou mais espécies precursoras no estado sólido. Informações úteis podem ser obtidas acompanhando-se a variação do rendimento de cada espécie presente em solução com o tratamento a que a amostra é submetida antes da dissolução (reversão térmica, por exemplo).

O Método da Eluição Dinâmica consiste em separar os produtos formados do composto-alvo, simultaneamente com a irradiação, a medida em que eles vão se formando. Deste modo, tenta-se reduzir as reações de reversão que ocorrem imediatamente após a irradiação e os efeitos de dissolução do material, pois a substância-alvo já se encontra adsorvida a resina-trocadora de íons, ao ser irradiada. Este método foi empre

gado para o estudo do recuo do cromo em $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ⁴⁸ e do $[\text{Cr}(\text{ox})_3]^{3-}$ (ox = oxalato) ^{54,55}. Em qualquer dos casos, a distribuição e até a natureza dos produtos formados difere significativamente das obtidas por irradiação do respectivo composto sólido e posterior dissolução.

Compostos de coordenação de cromo(III) foram e continuam sendo utilizados em experimentos onde se procura identificar a distribuição dos produtos de recuo, com vistas ao esclarecimento das reações de que participa o átomo em recuo, bem como do mecanismo pelo qual a espécie-alvo é reformada. Assim, na irradiação de um dos isômeros geométricos do $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$ ⁵⁶ ou do $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{Cl}$ ⁵⁷, apenas uma percentagem muito baixa da atividade pôde ser encontrada na outra forma geométrica, com pouco ou nenhum aumento de seu rendimento através de processos de reversão. Estes fatos podem ser interpretados como uma ordenação, análoga à recristalização, com as moléculas vizinhas ao sítio de recuo atuando como uma matriz, a partir da qual ocorre a reforma preferencial do isômero original. Entretanto, pelo menos para o $[\text{Cr}(\text{en})_2\text{Cl}_2]\text{NO}_3$, cromatografias em coluna também revelaram a existência de espécies aniônicas, neutras e catiônicas (com carga +1, +2, +3), o que torna os resultados do trabalho, segundo seus próprios autores ⁵⁶, um tanto ambíguos.

Em muitos outros complexos de cromo, há evidências de que a reposição dos ligantes ocorra em etapas, como sugerem os estudos da distribuição inicial das espécies e do seu

comportamento durante os processos de reversão nos compostos: $K_3[Cr(NCS)_6] \cdot 4H_2O$ ^{6,58}, $K_3[Cr(ox)_3] \cdot 3H_2O$ ⁵⁹ e $[Cr(acac)_3]^{3+}$ ⁶⁰, por exemplo.

Os acetilacetonatos de cromo também têm sido usados para se estudar a ocorrência de reversão através de reações de intercâmbio isotópico em fase sólida, promovidas por defeitos cristalinos ^{53,61}.

De acordo com uma tendência que se generalizou a partir da década de 70 e que parece ser promissora para o melhor entendimento de alguns fenômenos devidos ao recuo nuclear, diversos sistemas mistos têm sido investigados quanto ao comportamento de recuo do cromo, como por exemplo:

$[Co_{0,20}Cr_{0,80}(en)_3](NO_3)_3$ ⁶², $[Co(NH_3)_6]_2(CrO_4)_3 \cdot 5H_2O$ ⁶³, $K_3[Cr(ox)_3] - K_3[Al(ox)_3]$ e $K_3[Cr(CN)_6] - K_3[Al(CN)_6]$ ⁶⁴, $K_3[Cr(ox)_3] - K_3[Fe(ox)_3]$ ⁶⁵, $K_3[Cr(CN)_6] - K_3[Fe(CN)_6]$ ⁶⁶, entre outros.

Quanto aos compostos de cromo(III) contendo moléculas de amônia coordenadas, apenas um trabalho apareceu na literatura, embora os complexos de cobalto do mesmo tipo tenham sido intensamente estudados. Ikeda et al. ⁶⁷ irradiaram o $[Cr(NH_3)_6](NO_3)_3$ com nêutrons térmicos, num reator, detectando a seguir a atividade γ do ^{51}Cr , ou num ciclotron, detectando então a atividade β do ^{55}Cr . A preparação de ^{51}Cr e ^{55}Cr de alta atividade específica foi feita pelo método da extração heterogênea, agitando-se o complexo irradiado com ácido

nítrico concentrado. O composto-alvo é insolúvel neste ácido, mas os íons Cr^{3+} e cromato ou dicromato são solúveis. Já as espécies resultantes do recuo do cromo foram determinadas como segue: a uma solução aquosa do composto-alvo adicionou-se um carregador de Fe(III) (para coprecipitar os íons crômicos) e um carregador de retenção (cromato), para manter o Cr(VI) em solução. Com a adição de hidróxido de amônio, precipitou $\text{Fe}(\text{OH})_3$, arrastando consigo o Cr(III), cuja atividade pôde então ser determinada. O cromo(VI) foi separado de uma solução do composto-alvo em HCl 1N por extração com fosfato de tri-n-butila.

As análises revelaram que 98 a 99% do ^{51}Cr apareceu na forma de cromo(III), a percentagem de cromo(VI) foi inferior a 0,2% e cerca de 1 a 2% da atividade apareceu sob a forma originalmente irradiada (retenção).

Os resultados foram interpretados em termos do modelo da zona quente: levando-se em conta que o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$ decompõe-se já a temperaturas inferiores a 100°C , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e moléculas de NH_3 estariam presentes nas regiões dos "pontos quentes", depois de voltarem à temperatura ambiente e seriam facilmente solúveis no ácido nítrico, explicando o elevado rendimento em íons crômicos.

2.3 — CAPTURA DE NÊUTRONS E DECAIMENTO DO CROMO

Dois isótopos naturais do cromo possuem significativa seção de choque para captura de nêutrons t̄ermicos, ocorrendo as seguintes reações: $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$ e $^{54}\text{Cr}(n,\gamma)^{55}\text{Cr}$. O ^{55}Cr decai por emissão de uma partícula β^- de 2,85 MeV, com meia-vida de 3,49 min ⁶⁸. O ^{51}Cr decai por captura eletrônica a ^{51}V , com meia-vida de 27,70 dias ⁶⁹, conforme mostra a Figura 3. 90% das desintegrações ocorrem por captura eletrônica, diretamente ao estado fundamental, sendo a diferença de energia emitida na forma de um neutrino e vários fôtons de baixa energia, inconvenientes para detecção do cromo-51. Entretanto, aproximadamente 10% das desintegrações ocorrem por captura eletrônica até o estado excitado 5/2 do ^{51}V . Deste até o estado fundamental, o decaimento se dá pela emissão de um fôton γ com 0,320 MeV ⁶⁹, que pode ser convenientemente usado nas análises do cromo -51.

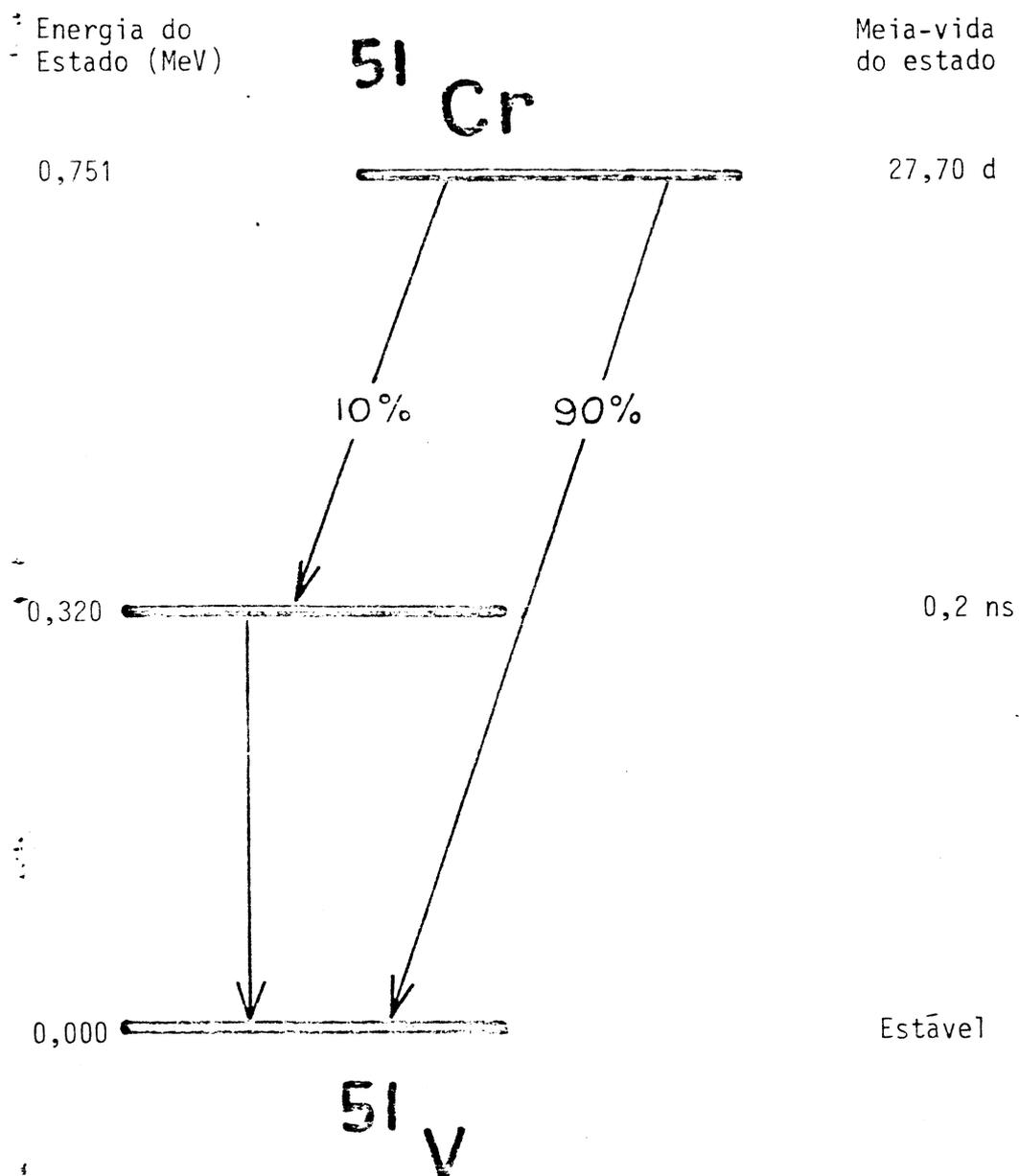


Figura 3 — Esquema de decaimento do ^{51}Cr .

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 — PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

3.1.1 — Método de Preparação

O $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ foi preparado pelo método de Mori ⁷⁰, a partir de $\text{KCr}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ ("alúmen de cromo"), da Baker Chemical Co., finamente pulverizado. O processo envolve o produto intermediário $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$, que é depois tratado com NaNO_2 , resultando na substituição do ligante H_2O pelo nitrito na primeira esfera de coordenação do cromo.

O complexo $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ também foi preparado pelo método de Mori ⁷⁰, por aquecimento do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ em estufa a 60°C , por 8 horas.

Já o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ foi obtido por tratamento do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{NO}_3)_3$ com NH_4NCS , em solução de metanol/água, sob agitação por 40 horas a 30°C , conforme des-

crito por Kirk e Wong ⁷¹.

Todos os produtos obtidos foram submetidos a sucessivas recristalizações em solução, com a finalidade de, simultaneamente, aumentar a pureza e obter cristais melhor formados.

3.1.2 — Caracterização dos Compostos

3.1.2.1 — Espectroscopia de Infra-Vermelho

Os espectros vibracionais do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ foram obtidos num Espectrômetro de Infra-vermelho marca Shimadzu, modelo IR-408, calibrado com filme de poliestireno, no intervalo de 4000 até 650 cm^{-1} . Empregou-se a técnica de solução sólida do composto em pastilha de KBr, contida entre janelas de cloreto de sódio.

3.1.2.2 — Espectroscopia de Ultra-Violeta Visível

Os espectros eletrônicos dos complexos foram obtidos num Aparelho Bausch & Lomb - Spectronic 2000, usando células

las de quartzo com percurso ótico de 1,000 cm. As amostras consistiam de soluções 5×10^{-4} M dos respectivos complexos em dimetilsulfóxido, usando-se o mesmo solvente como prova em branco.

3.1.2.3 — Condutância Molar

As determinações das condutâncias molares foram realizadas medindo-se a resistência apresentada pelas soluções aquosas, aproximadamente 10^{-3} M, de cada um dos complexos, a 25°C, numa ponte de impedâncias Hewlett-Packard Universal Bridge HP 4265 B.

3.2 — IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Com a finalidade de se obter a reação $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$, foram realizadas três sessões de irradiação, todas na Estação Pneumática nº 4 do Reator de Piscina IEA-R1, do CNEN-USP, utilizando-se os compostos sempre no estado sólido, em presença de ar, dentro de tubos de polietileno.

A Tabela I mostra o fluxo de nêutrons e a temperatura média da água de refrigeração do reator, para cada irradiação.

ção.

Tabela I — Condições de irradiação das amostras

Parâmetro	Irradiação		
	1ª	2ª	3ª
Fluxo de nêutrons térmicos (n.cm ⁻² .s ⁻¹)	4,58 x 10 ¹¹	5,00 x 10 ¹¹	1,53 x 10 ¹²
Temperatura da água de re- frigeração (°C)	28	30	30

Em todas as condições, pode-se admitir um fator de 10 (dez) entre o fluxo de nêutrons epitérmicos e térmicos, bem como entre o fluxo de nêutrons rápidos e epitérmicos.

Para a primeira irradiação, a dose de radiação γ , com energia média entre 2 e 3 MeV, era de 1 a 2 x 10⁸ Roentgen.h⁻¹ e o reator operava a uma potência de 2 MW.

Para a segunda e a terceira irradiação, o fluxo de nêutrons e a temperatura da água foram modificados devido a mudanças adotadas no funcionamento do reator, tais como diminuição do enriquecimento e alteração da distribuição espacial dos elementos combustíveis. Não foi possível obter informações sobre a dose de radiação γ e o fluxo de nêutrons rápidos do reator após tais modificações.

Ao final das irradiações, que tiveram todas a duração de 1 hora, a atividade esperada para cada amostra podia ser calculada pela equação ⁷²:

$$A_t = n \cdot A_b \cdot A \cdot \sigma \cdot \lambda \cdot t \cdot \phi \cdot \frac{1}{\text{dps/mCi}}$$

onde:

- A_t = atividade obtida, em mCi
- n = número de m̄ois do n̄ucleo-alvo
- A_b = abundância isot̄opica do nucl̄ideo-alvo
- A = n̄umero de Avogadro
- σ = seç̄ão de choque do nucl̄ideo-alvo
- λ = constante de decaimento
- t = tempo de irradiaç̄ão
- ϕ = fluxo de n̄utrons t̄ermicos do reator
- dps/mCi = desintegraç̄ões por segundo por mili-curie
= $3,7 \times 10^7$.

As atividades assim calculadas para cada amostra encontram-se na Tabela II.

Como al̄em do ⁵¹Cr s̄ão formados, pela captura de n̄eutrons, outros radionucl̄ideos de meia-vida curta, como o ⁴²K ($t_{1/2} = 12,4$ h) e o ⁵⁵Cr ($t_{1/2} = 3,49$ min), antes das an̄alises as amostras foram estocadas a temperatura ambiente, por tempo suficiente para garantir que n̄ão houvesse mais atividade devida a eles.

Tabela II — Atividades esperadas após 1 hora de irradiação:

Composto	Irradiação	Massa da amostra (g)	Atividade esperada (mCi)		
			^{51}Cr	^{42}K	^{35}S
K_2CrO_4	1ª	0,9101	0,023	0,36	-
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$	1ª	0,4874	0,008	-	-
	2ª	0,3665	0,007	-	-
	3ª	0,9527	0,019	-	-
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$	2ª	0,2160	0,004	-	-
	3ª	0,7145	0,013	-	-
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}] (\text{NO}_3)_2$	2ª	0,7579	0,014	-	< 0,001
	3ª	0,5636	0,011	-	< 0,001

3.3 — REVERSÃO TÉRMICA

Os compostos $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}] (\text{NO}_3)_2$, depois de irradiados, foram submetidos a recozimento térmico isócrono, durante 1 hora, em estufa com controle de temperatura de $\pm 1^\circ\text{C}$, a diversas temperaturas.

Cada uma das amostras submetidas ao tratamento térmico era pesada, colocada numa cápsula de vidro pyrex e levada à estufa, de modo que o processo ocorresse sempre em pre-

sença de ar.

Depois de submetidas a este tratamento, as amostras eram guardadas em dessecador, à temperatura ambiente, por períodos de um a três dias, até serem submetidas às análises por cromatografia e eletroforese.

3.4 — TÉCNICAS DE ANÁLISE DO MATERIAL IRRADIADO

3.4.1 — Cromatografia em Coluna

Para a separação cromatográfica dos fragmentos de recuo foi utilizada a resina DOWEX 50W-X8, # 400, pré-tratada segundo o método de Collins^{72,73,74}, com a finalidade de remover os grupos oxidantes e redutores que nela se formam por estocagem.

A resina DOWEX 50W é um trocador de íons fortemente ácido, composto de grupos de troca do tipo ácido sulfônico ($\text{-SO}_3\text{H}$) ligados ao polímero estireno-divinilbenzeno. A designação X8 indica que 8% das ligações cruzadas do divinilbenzeno foram incorporadas ao polímero antes de sua ligação com os grupos iônicos.

A resina pré-tratada era empacotada numa coluna de

vidro com 4 mm de diâmetro interno, de modo que a altura do leito fosse de 45 mm. Imediatamente antes de cada cromatografia, a coluna era tratada com uma solução aquosa saturada de $K_2Cr_2O_7$ e, em seguida, lavada com solução aquosa 0,05 M de $HClO_4$, até desaparecimento total da coloração alaranjada. Este tratamento tinha por finalidade prevenir a redução do Cr(VI), porventura existente na amostra irradiada, por impurezas recentemente formadas na resina.

As amostras a serem cromatografadas consistiam de 30 a 40 mg do respectivo complexo, dissolvidos em 5 ml de solução aquosa 0,05 M de $HClO_4$, à qual se adicionavam, previamente, duas gotas de solução de carregador para Cr(III) (preparada pelo aquecimento à temperatura de ebulição, durante 30 minutos, de uma solução aquosa 0,1 M de nitrato de cromo) e, em algumas das experiências, uma gota de solução de carregador para Cr(VI) (solução de K_2CrO_4 em água).

Da solução resultante, separavam-se três alíquotas de 2 ml cada, sendo duas destinadas a análise simultânea, em colunas idênticas (para se obterem resultados em duplicata) e a terceira reservada para determinação da atividade total da amostra, de acordo com a técnica desenvolvida por Collins⁷².

Cada alíquota a ser cromatografada era adicionada ao topo da coluna e a seguir eluída de acordo com as seguintes etapas:

1ª) Uma solução aquosa 0,05 M de $HClO_4$ era adicionada à coluna, em porções de 1 ml, num total de 8 ml, com a fi-

nalidade de eluir o Cr(VI).

2ª) Um total de 14 ml de solução aquosa 4M de HClO_4 , adicionado em porções de 1 ml, era usado para eluir o Cromo (III)-monômero, ou seja, $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$.

3ª) Com cerca de 12 ml de solução aquosa 5M de HCl , adicionado em porções de 1 ml, eluía-se o cromo(III)-dímero (espécies binucleares).

4ª) Após permanência do HCl 5M na coluna por cerca de 18 horas, o Cromo(III)-polímero (complexos polinucleares) era eluído, já na forma hidrolisada, com cerca de 8 ml daquele mesmo eluente, também adicionado em porções de 1 ml.

Durante o processo, eram recolhidas, ao todo, cerca de 20 frações de 2 ml cada, em tubos de ensaio, que a seguir eram submetidas a contagem da atividade, conforme descrito adiante, em 3.5. A velocidade de eluição era de 0,2 ml/min.

Devido à insolubilidade do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ em HClO_4 0,05M, este complexo não pôde ser analisado por cromatografia em coluna, no presente trabalho.

3.4.2 — Eletroforese em Papel

A análise dos cristais irradiados por eletromigração em papel foi realizada por um método desenvolvido a partir dos procedimentos descritos por Todesco²² para complexos de Cobalto e por Andersen e Maddock⁷⁵ para o cromato de potássio. A necessidade de adaptação dos métodos existentes surgiu a partir da verificação da labilidade dos complexos de cromo com que se trabalhou frente à substituição de seus ligantes por moléculas de água. Assim, as soluções destes complexos em meio aquoso apresentavam sinais de decomposição (mudança drástica de coloração) visíveis já alguns minutos após sua preparação. Mesmo quando dissolvidos em solventes não-aquosos, como dimetilsulfóxido, formamida ou dimetilformamida, a decomposição era rápida, havendo mudança significativa de coloração das soluções expostas ao ar em cerca de uma hora. Entretanto, soluções idênticas mantidas em frascos fechados por rolha esmerilhada não mostravam decomposição visível, até 24 horas depois de preparadas. Com análise das soluções não-aquosas expostas ao ar, por espectroscopia de infra-vermelho, acompanhou-se a decomposição pelo aumento de intensidade da banda correspondente ao estiramento O-H da molécula de água. Portanto, a decomposição observada podia ser atribuída à absorção de água do ambiente úmido pelos solventes, reconhecidamente higroscópicos.

Assim, tornou-se evidente que a solução do eletrólito-suporte para eletroforese não poderia ser aquosa, a fim de

evitar a decomposição dos complexos durante o processo de separação.

Em vista disso, adotou-se o seguinte método para os trabalhos de eletroforese.

10 mg do material irradiado eram dissolvidos no volume de formamida p.a. (Carlo Erba) suficiente para completa dissolução e nenhum tipo de carregador era adicionado. A eletromigração foi realizada sobre tiras de papel cromatográfico Schleicher & Schull 2043a, com 1 cm de largura e 50 cm de comprimento. Estas tiras eram previamente molhadas com a solução de eletrólito-suporte (KClO_4 a 1% em peso, em formamida) e o excesso era retirado por suave compressão entre folhas de papel-filtro. 10 μl da solução a ser analisada eram aplicados, com micro-pipeta, sobre a origem, situada na metade da tira. As tiras, estendidas sobre a placa plástica do Aparelho Horizontal para Eletroforese de Tensão Média LABOR 599 141 OE-205, eram cobertas com uma placa de vidro e suas extremidades, afiladas, mergulhavam em recipientes que continham a mesma solução com a qual haviam sido embebidas. Uma tensão de 1.200 V, fornecida pela Unidade de Alimentação E-II, LABOR 599 141.1 OE-205, era aplicada entre dois eletrodos de platina mergulhados naqueles recipientes. Sob este gradiente de 28 V.cm^{-1} , a corrente situava-se em torno de 3,0 mA e a temperatura era mantida constante pela circulação de água à temperatura ambiente (15 a 20°C) sob a placa plástica do aparelho.

Depois de duas horas, a alta tensão era desligada e

as tiras eram secadas ao ar.

3.5 — DETERMINAÇÃO DA ATIVIDADE

O cromo-51 formado durante a irradiação foi determinado através dos fótons γ de 0,320 MeV, com um Analisador de Impulsos Monocanal CANBERRA Modelo 2000 adaptado a um detector de cintilação com cristal de NaI(Tl), tipo poço, Harshaw 12SW12/GX, e célula fotomultiplicadora CI-891. O detector foi envolvido numa blindagem de chumbo para diminuir a radiação de fundo.

O aparelho foi inicialmente calibrado com uma fonte de ^{207}Bi . Para obtenção do espectro γ do ^{51}Cr utilizaram-se 2 ml de solução aquosa de um dos compostos irradiados, dentro de um tubo de ensaio idêntico aos empregados para recolhimento das frações, na cromatografia, de modo a manter a geometria do sistema o mais constante possível. O espectro da Figura 4 mostra o pico de 0,320 MeV do ^{51}Cr , sobre o qual foi posicionada a janela do analisador, entre 1,0 e 2,0 V.

A atividade nos tubos de ensaio contendo as frações eluídas da coluna trocadora de íons era contada durante 5 minutos e do valor bruto assim obtido era descontado o valor de fundo, determinado com um tubo de ensaio contendo 2 ml de \bar{a} -

gua pura.

Para determinação da atividade nas tiras de papel da eletroforese, cada tira era cortada transversalmente em pedaços de 1 cm de largura, numerados, que eram colocados, um de cada vez, em tubo de ensaio e contados nas mesmas condições descritas para as amostras obtidas por cromatografia, sendo no entanto a atividade de fundo determinada com um tubo de ensaio contendo apenas um pedaço de papel-filtro de dimensões iguais às dos provenientes das tiras de eletroforese. A atividade obtida para cada um dos pedaços de papel era corrigida para se obter o valor referido ao início da contagem da tira, compensando-se assim o decaimento do ^{51}Cr .

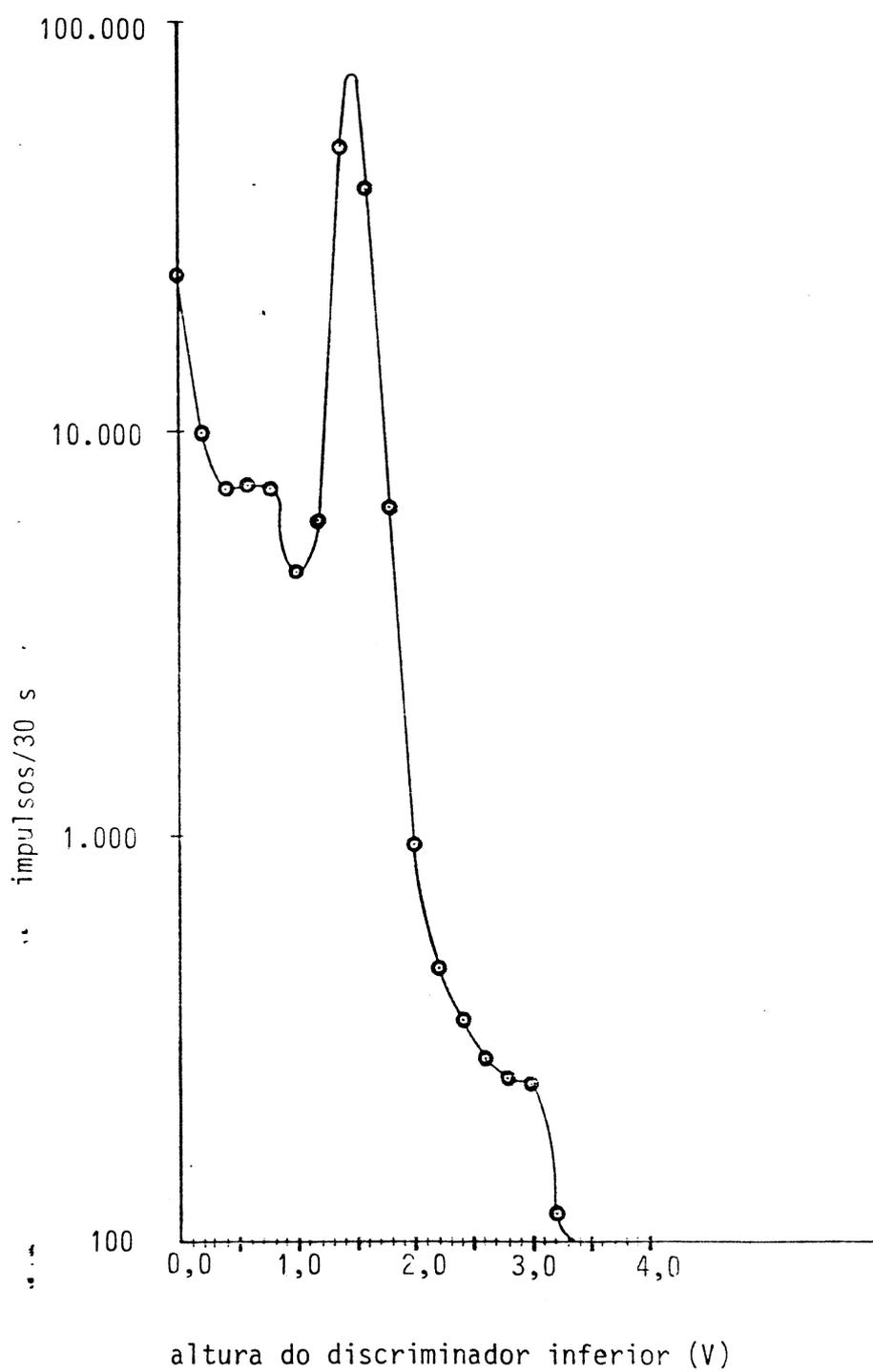


Figura 4 — Espectro γ do ^{51}Cr .

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

CAPÍTULO 4

CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

4.1 — ESPECTROS DE INFRA-VERMELHO

4.1.1 — Nitrato de Nitritopentaminocromo(III)

O espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ é mostrado na Figura 5. A atribuição de bandas foi feita de acordo com Nakamoto ⁷⁶, Penland e colaboradores ⁷⁷ e Nakamoto e colaboradores ⁷⁸.

Segundo estes últimos autores ⁷⁸, o complexo de cromo em questão é o isômero **nitrito**, ou seja, o grupo NO_2^- está ligado ao átomo central por um de seus oxigênios.

Para o isômero nitro, no qual o grupo NO_2 está ligado ao cromo pelo nitrogênio, temos simetria local C_{2v} , sendo esperadas três bandas ativas no infra-vermelho; para o isômero nitrito, ligado ao cromo por um dos oxigênios, com simetria local C_s , são esperadas também três bandas ativas no in-

fra-vermelho, conforme mostra a Tabela III. Assim, a diferenciação dos isômeros se faz pela posição das bandas e não pelo seu número. Para o isômero nitro, os estiramentos N-O estão mais próximos entre si ($\Delta = 115 \text{ cm}^{-1}$), pois as ligações N-O são equivalentes, enquanto que, para o isômero nitrito, estes estiramentos aparecem mais afastados ($\Delta = 412 \text{ cm}^{-1}$), pois uma das ligações tem maior caráter duplo do que a outra.

Tabela III — Bandas devidas ao grupo NO_2^- 78

Isômero nitro (C_{2v})			Isômero nitrito (C_s)		
$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuição	Tipo	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	Atribuição	Tipo
1430	$\nu(\text{N-O})$	A_1	1460	$\nu(\text{N=O})$	A'
1315	$\nu(\text{N-O})$	B_2	1048	$\nu(\text{N-O})$	A'
825	$\delta(\text{ONO})$	A_1	839	$\delta(\text{ONO})$	A'

As bandas de interesse na identificação do isômero preparado para este trabalho são apresentadas na Tabela IV. Como se vê, a separação entre os estiramentos N-O é de 435 cm^{-1} , o que confirma, pelo exposto acima, tratar-se do isômero **nitrito**.

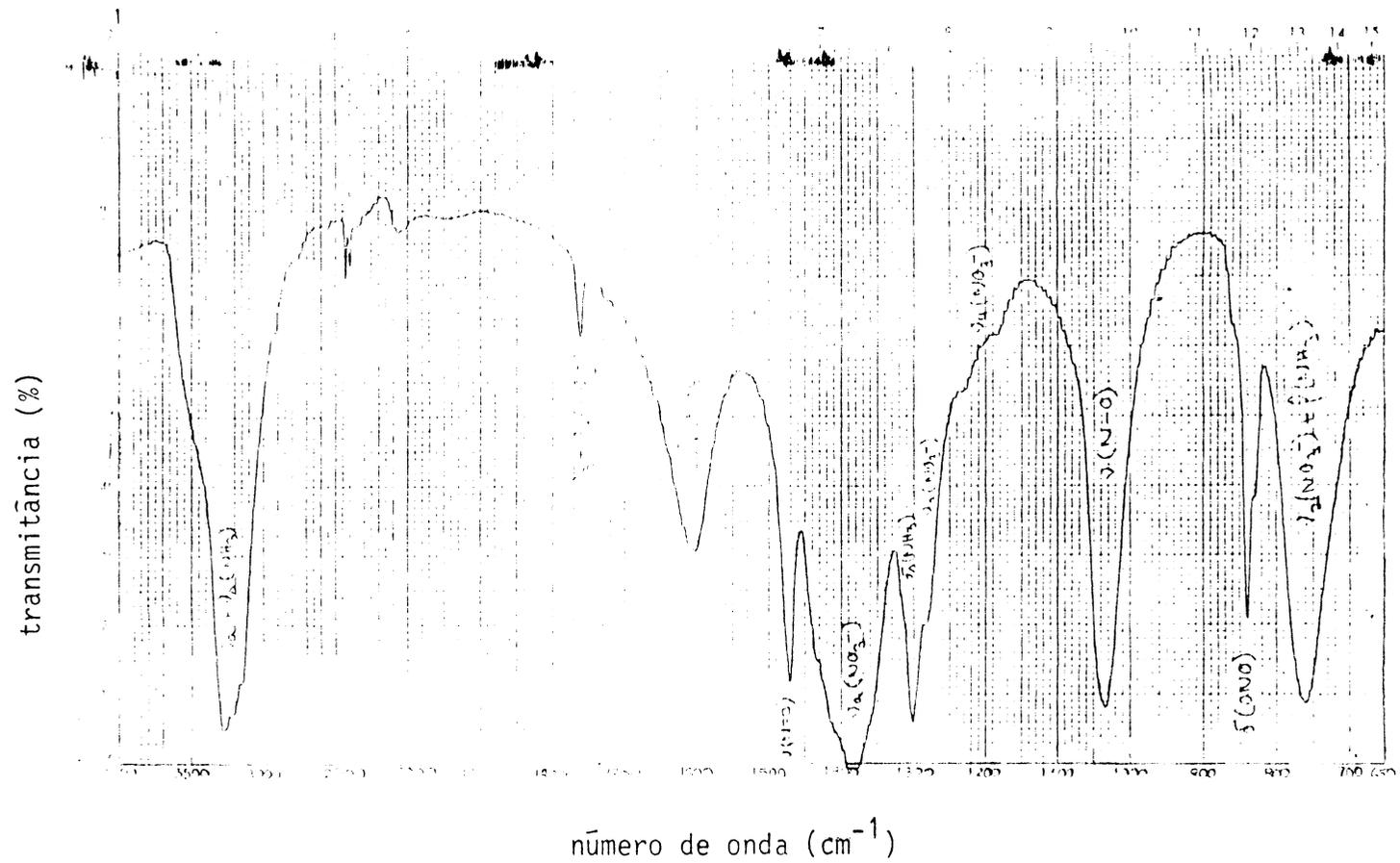


Figura 5 — Espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2^a$

- a. ν_s : estiramento simétrico; ν_a : estiramento assimétrico; ρ : "rock"
 δ_d : deformação degenerada; δ_s : deformação simétrica;

Tabela IV — Identificação do isômero obtido

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) (a)	atribuição
1470	ν (N=O)
1035	ν (N-O)
839	δ (ONO)

(a) conforme Figura 5

4.1.2 — Nitrato de Nitratopentaminocromo(III)

A atribuição de bandas do espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$, mostrado na Figura 6, foi feita de acordo com Nakamoto⁷⁶. O grupo NO_3^- coordena-se ao cromo por um dos seus oxigênios, atuando como ligante monodenteado. Neste caso, a simetria local é C_{2v} , sendo esperadas, então, duas bandas $\nu(\text{N}=\text{O})$ do tipo A_1 , uma banda $\nu(\text{N}-\text{O})$ do tipo B_2 e uma banda $\delta(\text{ONO})$ do tipo A_1 , ativas no infra-vermelho.

Tabela V — Bandas devidas ao grupo NO_3^- coordenado

$\bar{\nu}$ (cm ⁻¹) (a)	atribuição
1490	ν (N=O)
1270	ν (N=O)
1020	ν (N-O)
825	δ (ONO)

(a) conforme Figura 6

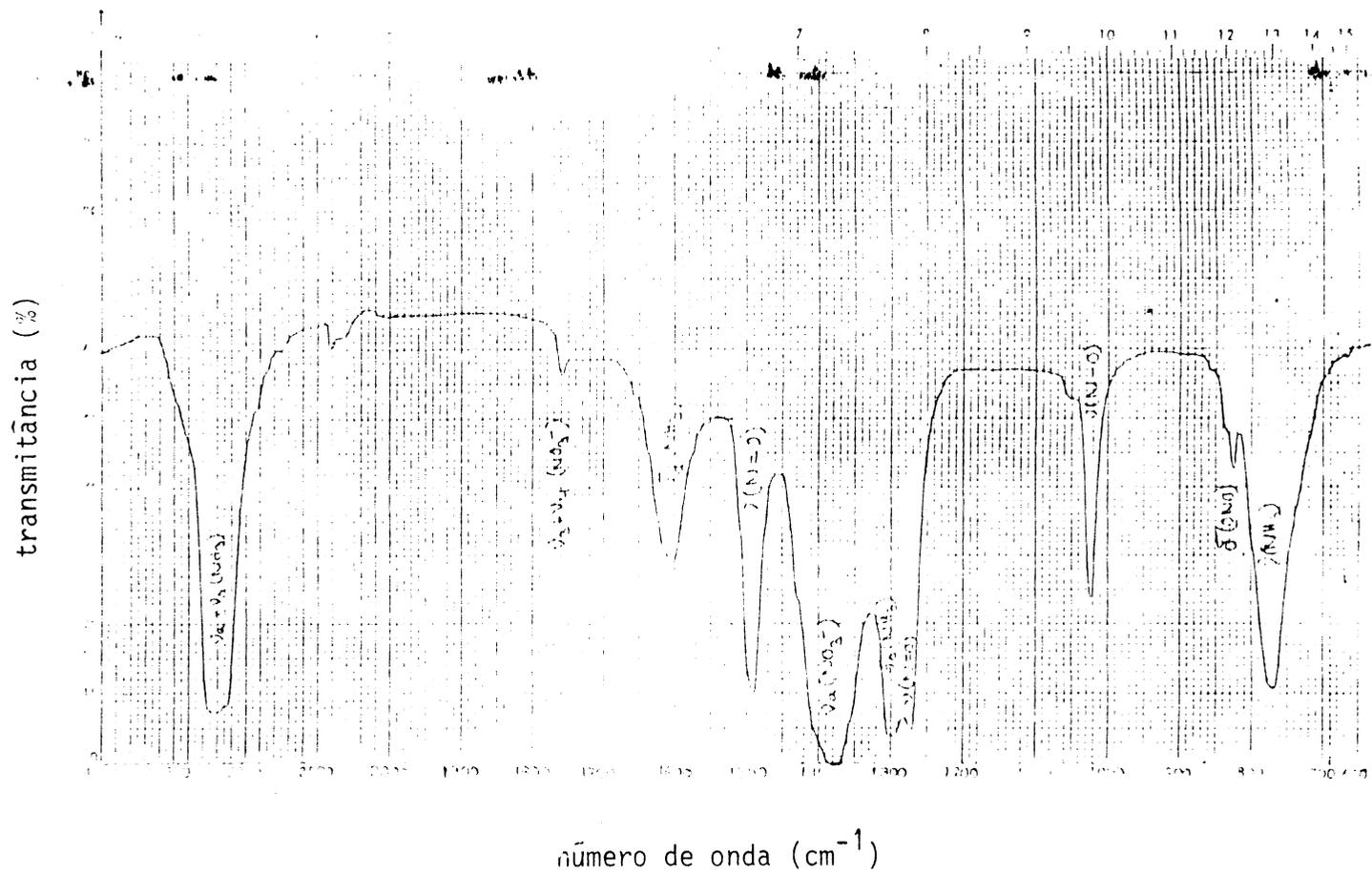


Figura 6 — Espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ ^a

a. Veja nota a da Figura 5.

Pela Tabela V vemos que os dois estiramentos $\nu(\text{N}=\text{O})$, no complexo por nós preparado, estão separados entre si por 220 cm^{-1} , o que, segundo Nakamoto ⁷⁶, caracteriza o ligante NO_3^- monodenteado.

4.1.3 — Nitrato de Tiocianatopentaminocromo(III)

O espectro do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ é mostrado na Figura 7 e as bandas devidas ao grupo NCS são apresentadas na Tabela VI, juntamente com os valores da literatura.

Tabela VI — Bandas devidas ao grupo NCS^- coordenado

Complexo	$\nu(\text{CN}) \text{ cm}^{-1}$	$\nu(\text{CS}) \text{ cm}^{-1}$	$\delta(\text{NCS}) \text{ cm}^{-1}$
$\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6]$ (a)	2098	820	474
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{ClO}_4)_2$ (b)	2110	853,813	502
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{ClO}_4)_2$ (c)	2125	850	467
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ (d)	2098	832	-

(a) Dados da referência 76

(b) Dados da referência 79

(c) Dados da referência 80

(d) Dados da figura 7

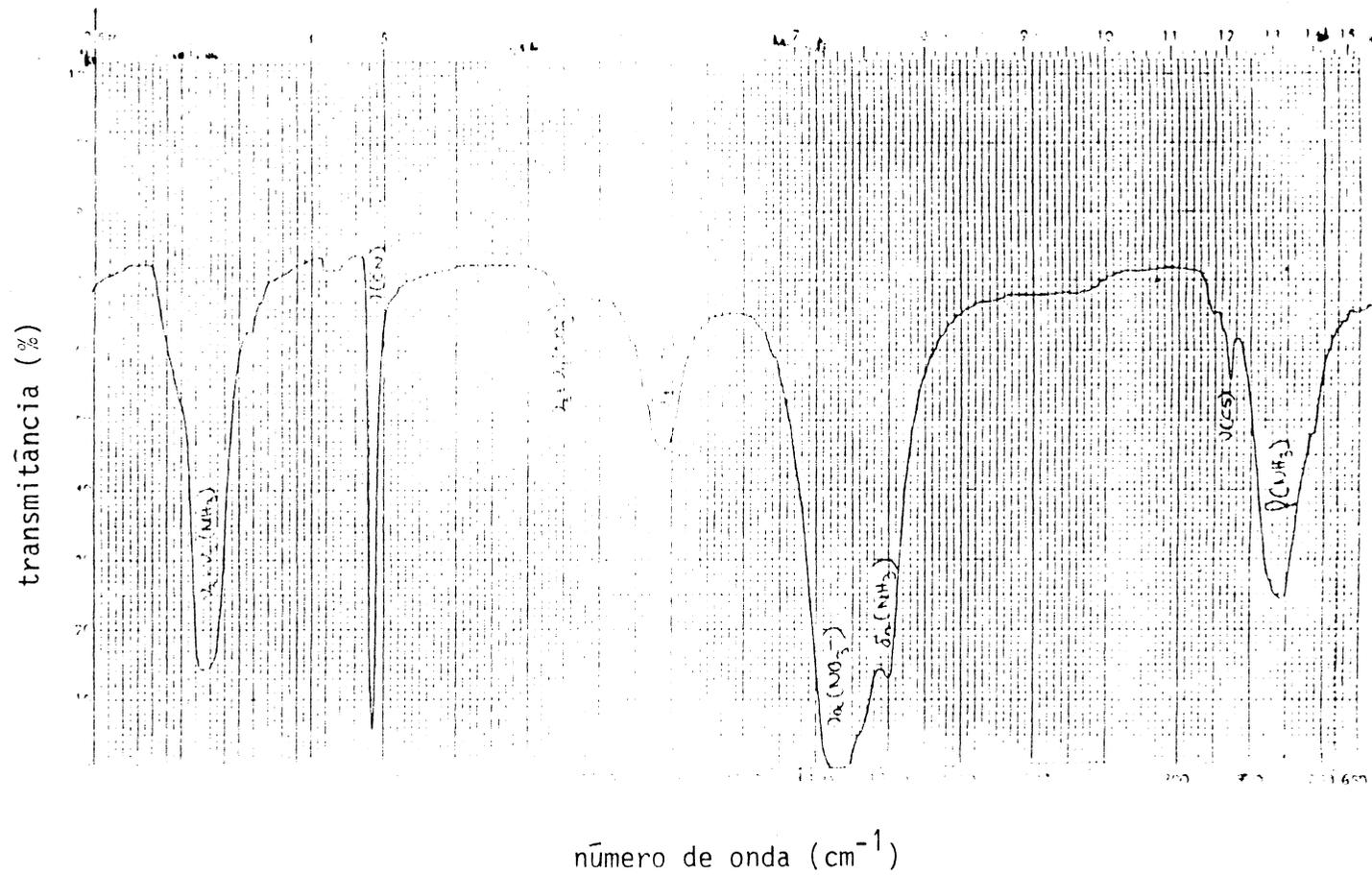


Figura 7 — Espectro de infra-vermelho do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ ^a

a. Veja nota a da Figura 5.

Segundo Nakamoto ⁷⁶, o estiramento C-N ocorre em frequências mais baixas quando a ligação se faz pelo nitrogênio ($\bar{\nu} \leq 2050 \text{ cm}^{-1}$) do que no caso de ocorrer pelo enxofre ($\bar{\nu} \geq 2100 \text{ cm}^{-1}$); entretanto, estas frequências podem ser afetadas por diversos fatores.

O estiramento C-S também pode diferenciar os isômeros: para grupos ligados pelo nitrogênio, ele ocorre em torno de 860 cm^{-1} , enquanto que para grupos ligados pelo enxofre, tal estiramento ocorre perto de 700 cm^{-1} .

A análise da Tabela VI à luz destas generalizações permite concluir que no complexo em estudo o grupo NCS^- está coordenado ao cromo pelo átomo de nitrogênio.

4.2 — ESPECTROS DE ULTRA-VIOLETA VISÍVEL

Os espectros de ultra-violeta visível dos compostos $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ em solução de dimetilsulfóxido (DMSO) são mostrados nas Figuras 8, 9 e 10, respectivamente.

O íon Cr^{3+} apresenta configuração eletrônica d^3 . No caso em que os ligantes criam campo forte, temos como estado fundamental ${}^4A_{2g}$, sendo esperadas as seguintes transições eletrônicas: ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$ e ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$.

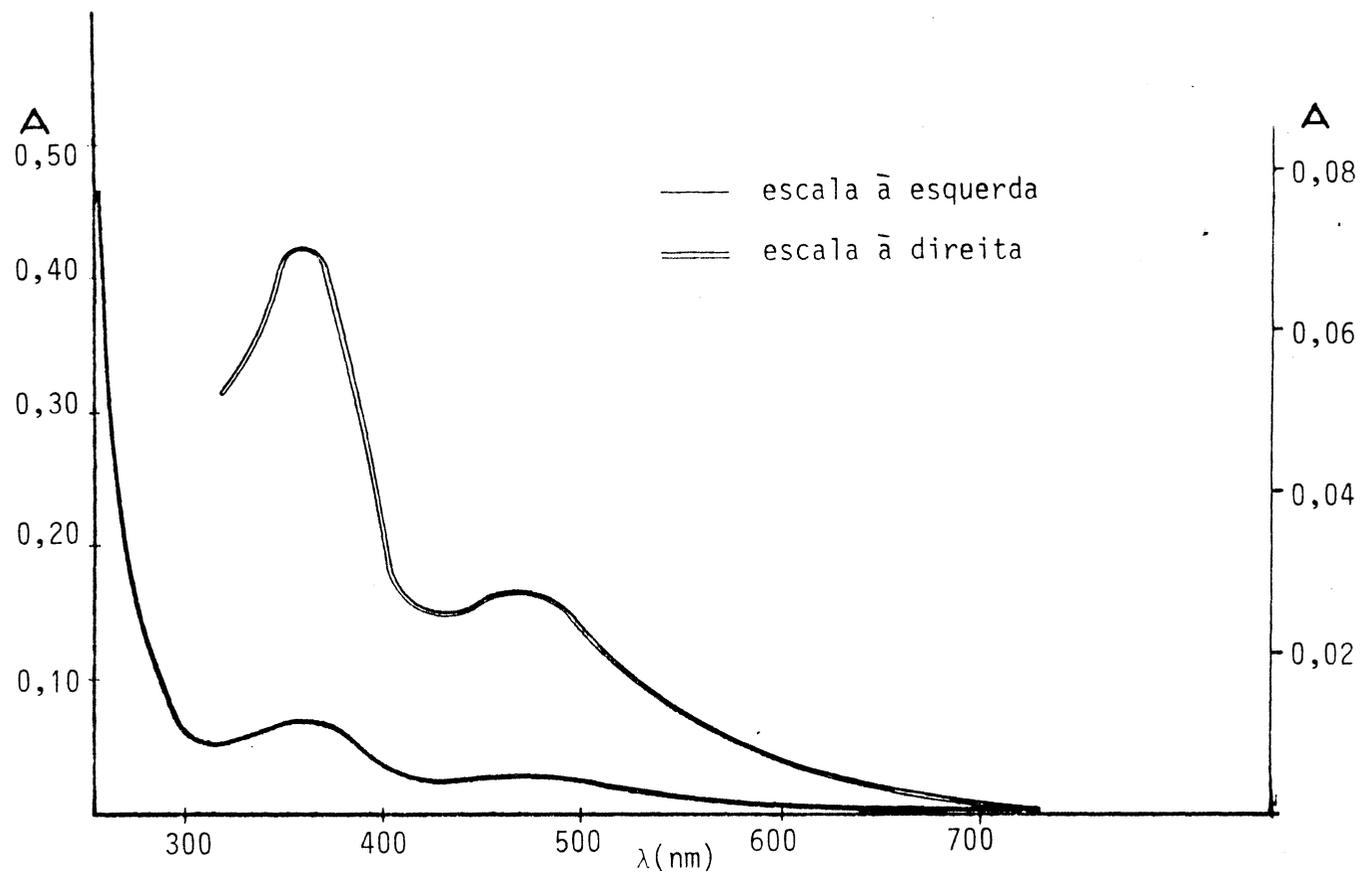


Figura 8 — Espectro eletrônico do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ em DMSO.

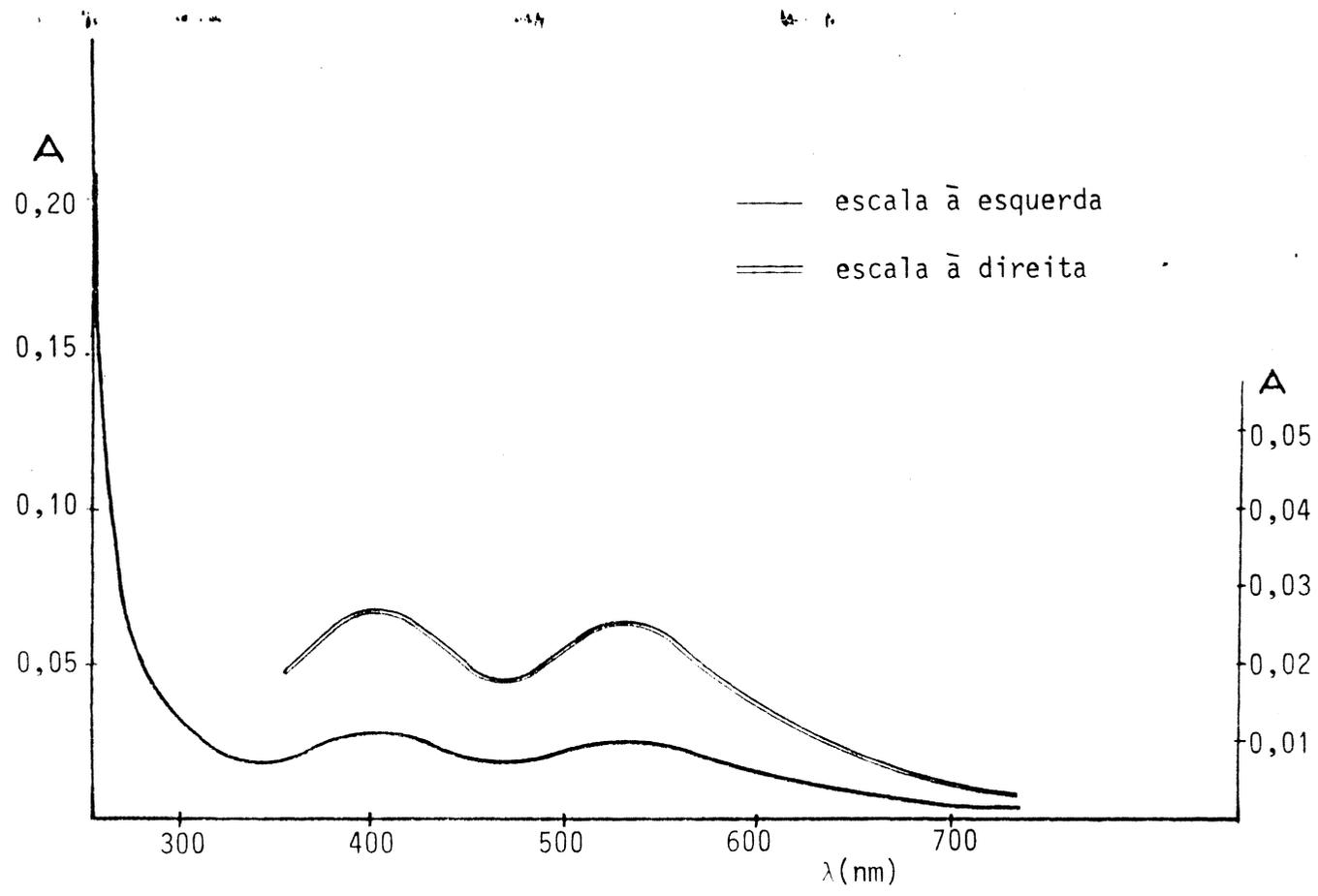


Figura 9 — Espectro eletrônico do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ em DMSO

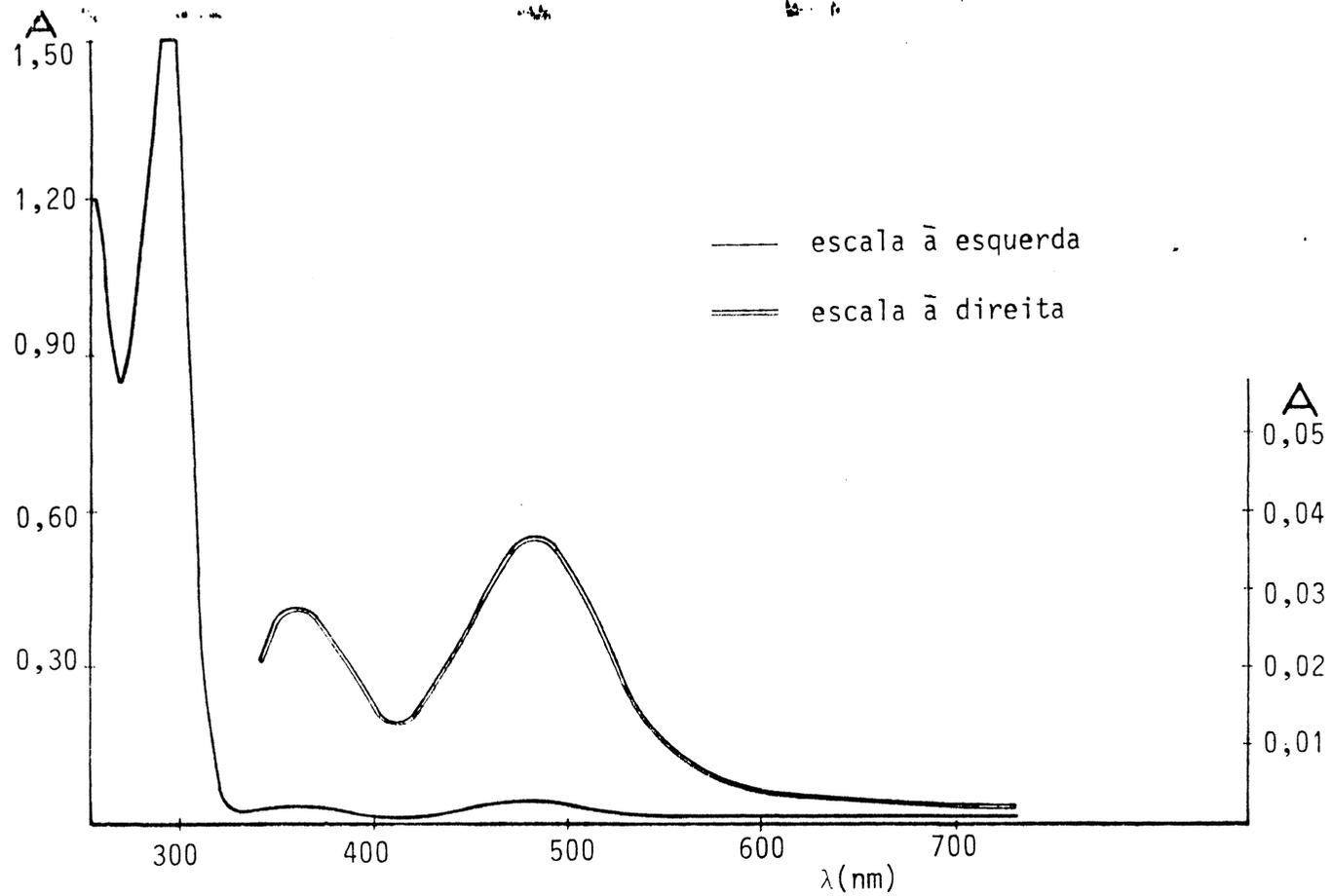


Figura 10 — Espectro eletrônico do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ em DMSO

Estas três bandas, correspondentes a transições permitidas por spin, podem ser observadas quando os ligantes são transparentes no ultra-violeta. Entretanto, a banda de maior energia, correspondente à transição ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$ ocorre acima de 30000 cm^{-1} , sendo obscurecida por ligantes que absorvam no ultra-violeta, como é o caso da amônia⁸¹. Além disso, a intensidade desta banda é bem menor do que a das outras duas permitidas por spin, o que está de acordo com a sua natureza, pois trata-se de uma transição de dois elétrons simultaneamente, no limite de campo forte.

Deste modo, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ a literatura⁸¹ apresenta duas bandas: a primeira, a 21550 cm^{-1} , correspondente à transição ${}^4T_{2g} \leftarrow {}^4A_{2g}$, e a segunda a 28500 cm^{-1} , correspondente à transição ${}^4T_{1g}(F) \leftarrow {}^4A_{2g}$. As atribuições dos espectros dos compostos estudados no presente trabalho são apresentadas na Tabela VII, juntamente com dados da literatura para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$.

Como se vê, os valores obtidos concordam com os da literatura, o que permite caracterizar os complexos não só quanto à presença de cromo(III) em campo forte, mas também quanto à sua pureza, pelos valores da absorvidade molar, ϵ .

Ainda com relação aos valores de ϵ , verifica-se que estes são muito elevados para a banda que ocorre acima de 30000 cm^{-1} , nos três complexos em questão. Isto comprova tratar-se da absorção devida ao ligante NH_3 , pois para as transições d-d, proibidas por simetria, mas que se tornam permiti-

Tabela VII — Espectros de ultra-violeta visível dos compostos em estudo

Complexo	λ (nm)	$\bar{\nu}$ (cm^{-1})	ϵ ($\text{l. mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$)	Atribuição
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}] (\text{NO}_3)_2$ (a)	466	21300	52,2	${}^4\text{T}_{2g} + {}^4\text{A}_{2g}$
	365	27400	132,5	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) + {}^4\text{A}_{2g}$
	257	38900	880,6	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) + {}^4\text{A}_{2g}$ (e)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3] (\text{NO}_3)_2$ (b)	533	18700	47,4	${}^4\text{T}_{2g} + {}^4\text{A}_{2g}$
	408	24500	51,2	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) + {}^4\text{A}_{2g}$
	256	39000	379,6	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) + {}^4\text{A}_{2g}$ (e)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}] (\text{NO}_3)_2$ (c)	484	20700	70,7	${}^4\text{T}_{2g} + {}^4\text{A}_{2g}$
	362	27600	51,6	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) + {}^4\text{A}_{2g}$
	296	33700	3146	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) + {}^4\text{A}_{2g}$ (e)
$[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}] (\text{NO}_3)_2$ (d)	483	20700	71,1; 71,9	${}^4\text{T}_{2g} + {}^4\text{A}_{2g}$
	363	27500	44,5; 44,8	${}^4\text{T}_{1g}(\text{F}) + {}^4\text{A}_{2g}$
	297	33700	3630	${}^4\text{T}_{1g}(\text{P}) + {}^4\text{A}_{2g}$ (3)

(a) dados da figura 8
(b) dados da figura 9

(c) dados da figura 10
(d) dados das referências 71 e 82

(e) banda encoberta pela absorção da NH_3 no ultra-violeta

das por abaixamento de simetria, os valores da absorvidade molar situam-se geralmente abaixo ou em torno de $100 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. A referida absorção de energia da amônia encobre, nos três casos, a banda devida à transição ${}^4T_{1g}(P) \leftarrow {}^4A_{2g}$ do Cromo(III).

4.3 — DETERMINAÇÃO DA CONDUTÂNCIA MOLAR

A condutância molar (Λ_M) em solução pode ser usada como um critério para avaliação da pureza de uma substância iônica, por ser o seu valor extremamente sensível ao número de íons presentes na solução. Comparando-se a condutância molar de um eletrólito-problema com os respectivos valores desta propriedade para substâncias iônicas conhecidas, pode-se determinar o número de íons formados pelo eletrólito em questão.

O valor da condutância molar de um eletrólito em solução pode ser calculado a partir da medida da resistência à passagem de corrente elétrica por ela apresentada:

$$\Lambda_M = \frac{1000 k}{R \cdot M}$$

onde

- Λ_M = condutância molar, $\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$
- k = constante da célula, cm^{-1}
- R = resistência medida, Ω
- M = concentração da solução, $\text{mols} \cdot \text{l}^{-1}$

Os resultados obtidos para os compostos em estudo no presente trabalho encontram-se na Tabela VIII.

Tabela VIII — Determinação da condutância molar dos complexos

Complexo	Concentração (mols.l ⁻¹)	Resistência (Ω)	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
[Cr(NH ₃) ₅ ONO] (NO ₃) ₂	$9,73 \times 10^{-4}$	4332	263
[Cr(NH ₃) ₅ NO ₃] (NO ₃) ₂	$1,08 \times 10^{-3}$	2930	352
[Cr(NH ₃) ₅ NCS] (NO ₃) ₂	$1,00 \times 10^{-3}$	4500	246

O solvente utilizado foi água desionizada e as medi-
das foram feitas numa célula cuja constante é $1,11 \text{ cm}^{-1}$, a
25°C.

Os intervalos de Λ_M , apresentados por Angelici⁸³
como usuais, em soluções aquosas a 25°C, são mostrados na Ta-
bela IX.

Tabela IX — Valores usuais de condutância molar, em solução aquosa, a 25°C

Número de Íons	Λ_M ($\Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$)
2	118 - 131
3	235 - 273
4	408 - 435
5	~ 560

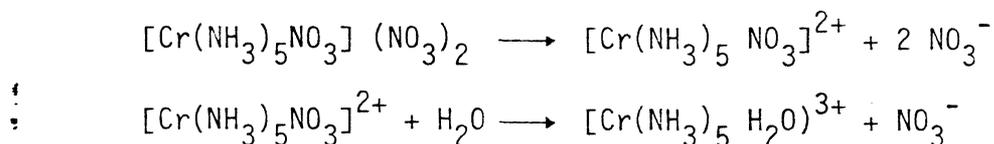
A análise das Tabelas VIII e IX revela que as condutâncias molares obtidas para o nitrito- e o tiocianatopentaminocromo(III) situam-se exatamente dentro da faixa de valores esperados para eletrólitos de três íons, o que permite admitir que estes complexos estejam satisfatoriamente puros. Já a condutância molar do nitrato de nitratopentaminocromo (III) é superior àquela esperada para três íons, mas está ainda muito abaixo da faixa atribuída para quatro íons. Entretanto, ao realizar-se a medida da resistência da sua solução, observou-se que o valor lido diminuía rapidamente com o passar do tempo, correspondendo a um aumento da condutância molar. Isto sugeriu a possibilidade de que, imediatamente após o início da dissolução, os dados obtidos pudessem estar mais próximos da faixa esperada, pois, conforme já foi dito anteriormente, as soluções aquosas dos complexos apresentavam sinais de decomposição já alguns minutos após sua preparação.

Com a finalidade de testar esta hipótese, preparou-

-se uma solução aquosa do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ e se acompanhou a variação de sua condutância molar com o tempo, medindo-se a resistência apresentada pela solução, de um em um minuto, durante 25 min. Os resultados obtidos deste modo podem ser visualizados na Figura 11, onde se observa que os valores da parte inicial da curva permitem que se obtenha um valor de $\Lambda_M = 205 \Omega^{-1} \text{ cm}^2 \text{ mol}^{-1}$, por extrapolação ao tempo zero.

Cabe salientar que a contagem do tempo teve início no instante em que se iniciou o processo de dissolução da amostra. Os doze minutos decorridos até a obtenção do primeiro dado referem-se à dissolução total do complexo (não muito fácil) e à lavagem da célula com esta solução, antes da medida propriamente dita.

Como se vê, o valor extrapolado é significativamente mais adequado a um eletrólito que produza três íons. Tendo em vista a facilidade com que o cromo (III) troca seus ligantes por H_2O , em soluções aquosas, produzindo mais um íon:



os elevados valores de condutância molar para o nitratopentaminocromo(III) apresentados na Tabela VIII parecem ser devidos não a impurezas, mas à ocorrência de hidrólise em extensão apreciável, já alguns minutos após a dissolução do complexo.

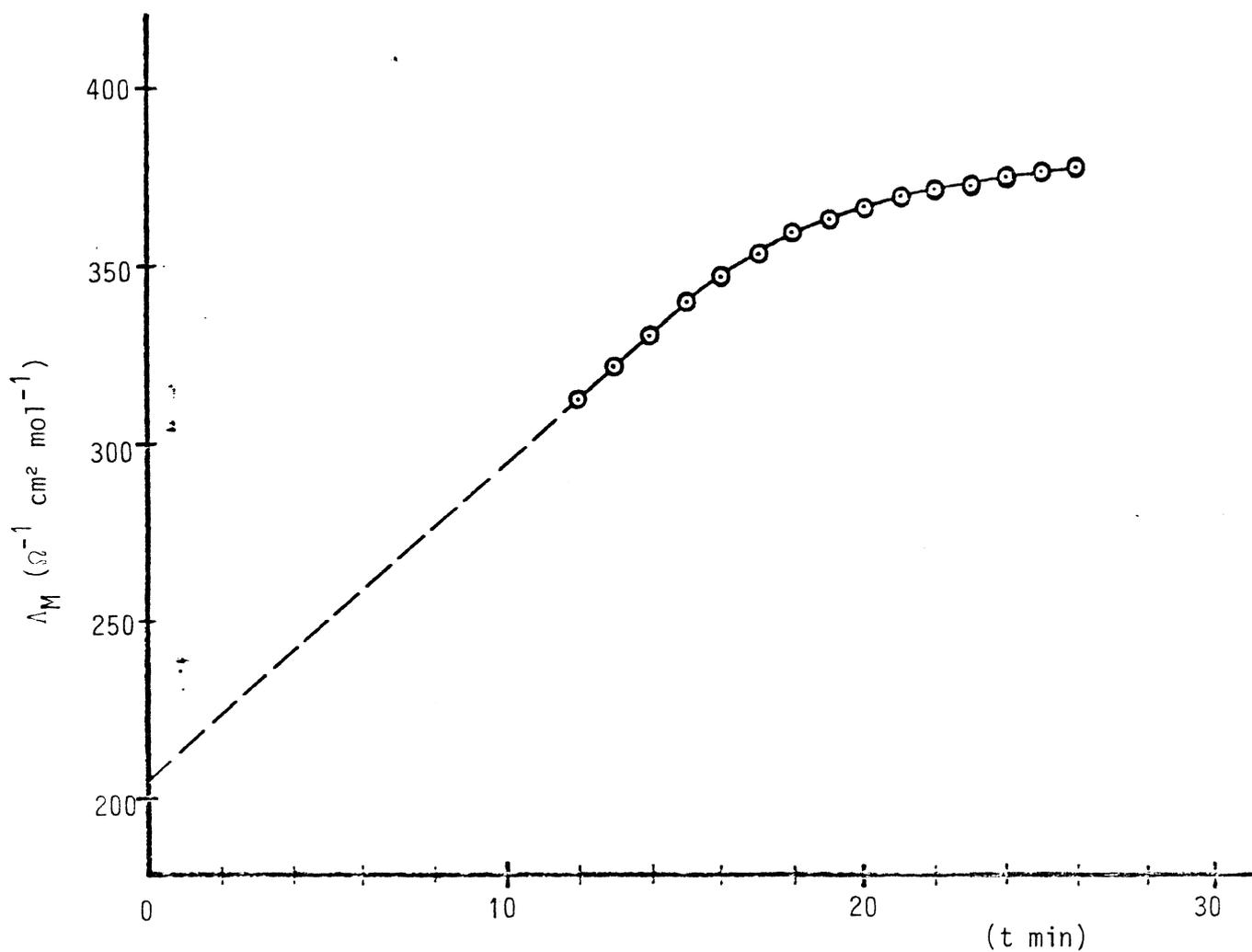


Figura 11 — Variação da condutância molar do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ com o tempo, em solução aquosa.

A curva da Figura 11 tende assintoticamente a um valor de Λ_M próximo àqueles esperados para eletrólitos que se dissociam em quatro íons. Isto indica que apenas o ligante NO_3^- é lábil, permanecendo as cinco amônias coordenadas ao átomo central; este resultado está de acordo com a grande estabilidade apresentada pelas aminas de cromo em solução aquosa.

CAPÍTULO 5

RESULTADOS DAS ANÁLISES

CAPÍTULO 5

RESULTADOS DAS ANÁLISES

5.1 — CROMATOGRAFIA EM COLUNA COM RESINA TROCADORA DE ÍONS

5.1.1 — Teste do Método Cromatográfico

No presente trabalho, utilizamos a resina DOWEX 50W-X8, # 400, pré-tratada pelo método descrito no capítulo 3, para a separação das espécies presentes nas amostras irradiadas, após dissolução em meio aquoso. Entretanto, a resina utilizada pelos autores que descrevem seu pré-tratamento^{72,73} era a BIO RAD AG 50W-X8, que é a mesma resina DOWEX 50W-X8, submetida a tratamentos especiais e comercializada pela BIO RAD com "grau analítico" (AG).

Com a finalidade de verificar se os resultados aqui obtidos reproduzem os da literatura, submeteu-se uma amostra de K_2CrO_4 da primeira irradiação ao método cromatográfico anteriormente descrito (seção 3.4.1). O resultado desta cromato

grafia encontra-se na Tabela X, juntamente com os valores apresentados na referência nº 72 para este composto. A percentagem de cada uma das espécies foi determinada a partir da atividade líquida de cada fração, usando-se a expressão:

$$\% \text{ espécie}_i = \frac{A_i}{A_{\text{total}}} \times 100$$

onde A_i = atividade líquida da espécie i

A_{total} = atividade líquida total da amostra.

A atividade líquida da espécie i , por sua vez, era obtida pela soma das atividades líquidas (= contagem bruta — contagem de fundo) das frações eluídas com o eluente específico para a espécie em questão.

Tabela X — Cromatografia do K_2CrO_4 irradiado

Espécie eluída	Percentagens obtidas	
	DOWEX 50W-X8 (a)	BIO RAD AG 50W-X8 (b)
Cromo(VI)	60,7	60,01 ± 0,40
Cr(III)-monômero	19,8	20,87 ± 1,00
Cr(III)-dímero	14,0	} 19,09 ± 1,06
Cr(III)-polímero	5,5	

(a) Dados deste trabalho

(b) Dados da referência nº 72.

A análise da Tabela X revela que os dados aqui obtidos estão em boa concordância com os valores encontrados na literatura ⁷².

5.1.2 — Reprodutibilidade dos Resultados

Com a finalidade de testar a confiabilidade dos resultados analíticos, foram feitas duas cromatografias, cada uma delas em duplicata, do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ da primeira irradiação, obtendo-se, portanto, quatro resultados. Os resultados das quatro análises, bem como os valores médios e os desvios-padrão, encontram-se na Tabela XI.

Tabela XI — Teste da reprodutibilidade do método cromatográfico

Espécie de ^{51}Cr	Rendimento (%) na Análise				
	I	II	III	IV	Média
Cr VI	1,3	1,4	1,0	1,1	1,2 ± 0,2
Cr(III)-monômero	26,9	29,3	30,0	27,8	28,5 ± 1,4
Cr(III)-dímero	55,6	53,9	54,8	56,1	55,1 ± 1,0
Cr(III)-polímero	16,2	15,4	14,2	15,0	15,2 ± 0,8

5.1.3 — Cromatografia-teste com Material Não-irradiado

Como o método de análise por cromatografia em coluna utilizado neste trabalho não foi anteriormente aplicado a complexos de cromo(III), testou-se a hipótese de que a distribuição das espécies obtidas na análise pudesse ser meramente devida a reações do material dissolvido com o solvente e/ou eluentes empregados, não refletindo os efeitos da irradiação.

Devido ao baixo rendimento (no máximo, 25%) da preparação do aquopentaminocromo(III), que é produto de partida para qualquer dos três compostos a serem utilizados, tornou-se inviável prepará-los a partir de compostos enriquecidos em ^{51}Cr . Assim, não se pôde testar a cromatografia com complexos marcados com este isótopo. Em vista disso, trabalhou-se com $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ inativo, determinando-se a concentração de cromo em cada fração eluída por medida da sua absorbância.

Inicialmente foram traçadas curvas de calibração absorbância versus concentração (em mg de Cr/ml) para o complexo dissolvido nos diversos eluentes a serem empregados, tendo-se trabalhado com um Espectrofotômetro Zeiss PM2A, sendo as medidas feitas no pico de 480 nm do espectro do Cr(III) para o complexo em questão.

A cromatografia foi realizada de modo idêntico ao descrito no capítulo 3 para o material irradiado. Media-se a seguir a absorbância de cada uma das frações assim obtidas e determinava-se, através das curvas de calibração, a respecti-

va concentração de cromo. Não se determinou cromo(VI) nas quatro primeiras frações, pois o complexo não-irradiado não deve, em princípio, conter esta espécie, uma vez que, mesmo após a irradiação, a sua percentagem permanece em torno de 1%, conforme se observa na Tabela XI. Além disso, segundo Ohlweiler⁸⁴, as soluções de cromo(VI) apresentam "desvio químico" da Lei de Lambert-Beer, o que acarretaria um erro superior a 1% na determinação de sua concentração.

O resultado da cromatografia do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ inativo encontra-se na Tabela XII.

Tabela XII — Resultado da Cromatografia do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ não-irradiado

Espécie	Concentração (mg Cr/espécie)	Distribuição do cromo entre as espécies(%)
Cr(VI)	-	0
Cr(III)-monômero	0,39	12,6
Cr(III)-dímero	2,57	82,9
Cr(III)-polímero	0,14	4,5

Comparando-se estes resultados da cromatografia do complexo inativo com o resultado médio da cromatografia do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ irradiado, apresentado na Tabela XI, verifica-se que as respectivas distribuições do cromo entre as

quatro espécies são significativamente diferentes. Pode-se dizer, portanto, que as cromatografias do material irradiado de fato espelham modificações ocorridas nos cristais, devidas à irradiação. Esta constatação torna-se ainda mais evidente quando se comparam os histogramas apresentados nas Figuras 12 e 13. O histograma da Figura 13 corresponde ao resultado da Análise III da Tabela XI.

5.1.4 — Análise Cromatográfica dos Compostos Irrradiados

O $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ submetido à primeira das irradiações foi analisado por cromatografia, inicialmente sem tratamento térmico e, a seguir, depois de recozimento térmico nas temperaturas de 50, 65 e 80°C, durante uma hora.

A influência da temperatura sobre a distribuição do ^{51}Cr , resultante da captura de nêutrons térmicos, entre as diversas espécies eluídas, pode ser observada na Tabela XIII. Nesta Tabela e em todos os demais resultados de cromatografias apresentados neste trabalho, os percentuais fornecidos são a média daqueles obtidos com o par de colunas cromatográficas, conforme descrito na seção 3.4.1, exceto quando explicitamente indicado em contrário.

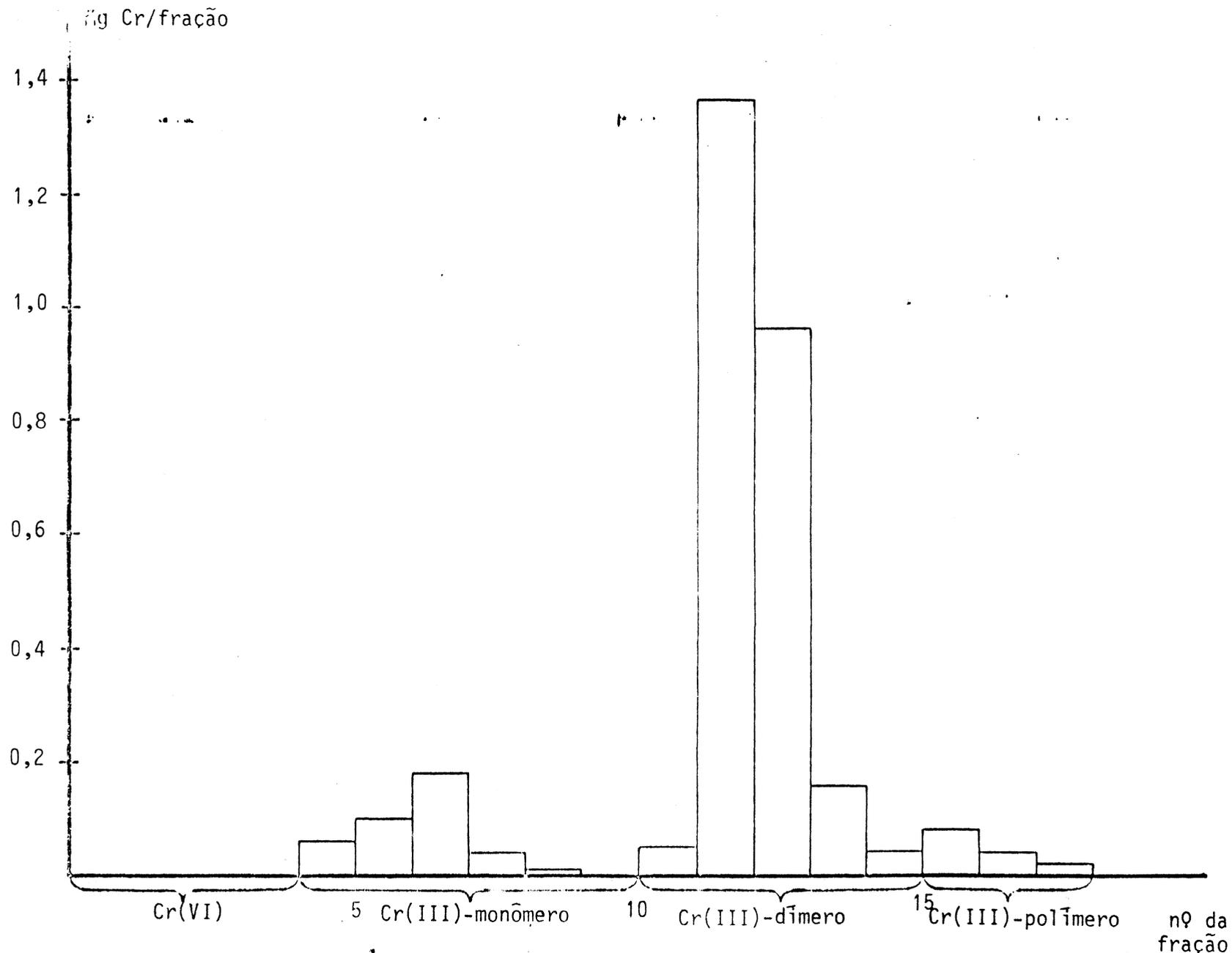


Figura 12 — Distribuição do cromo entre as frações, na cromatografia do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ não-irradiado

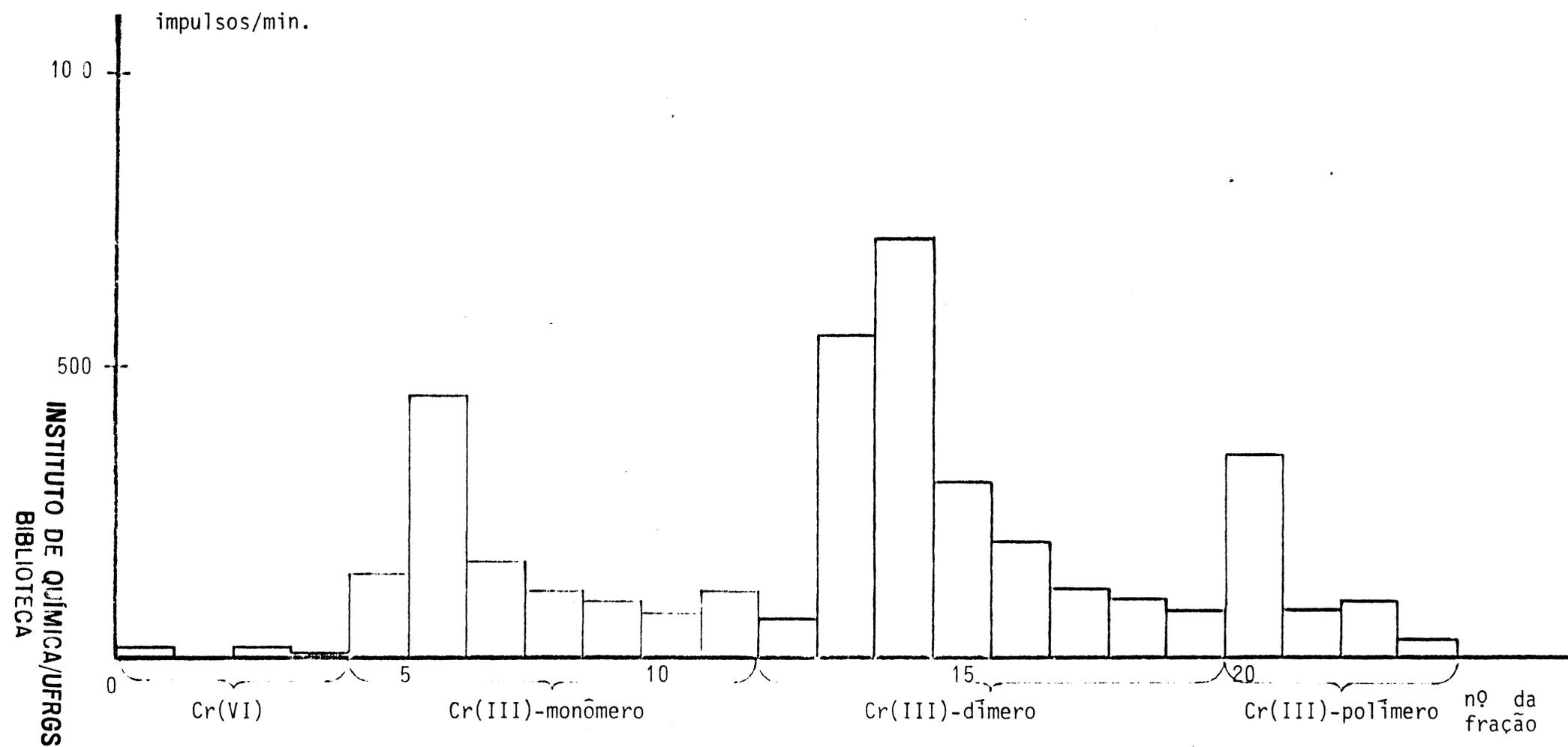


Figura 13 — Distribuição da atividade entre as frações, na cromatografia do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ irradiado.

Tabela XIII — Distribuição percentual do ^{51}Cr entre as espécies, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ da primeira irradiação

Recozimento	Cromo(VI)	Cromo(III)		
		monômero	dímero	polímero
Não-recozido (a)	1,2	28,5	55,1	15,2
50°C	7,0	25,1	52,5	15,4
65°C	7,6	19,7	55,8	16,9
80°C	11,0	27,8	49,6	11,6

(a) Valores médios de quatro determinações — Vide Tabela XI.

As curvas de recozimento térmico isócrono (1 hora), traçadas a partir dos dados da Tabela XIII, são apresentadas na Figura 14. Os valores correspondentes ao complexo não-recozido foram registrados a 20°C, uma vez que o material foi armazenado e analisado à temperatura ambiente do laboratório, que oscilou em torno deste valor médio.

Os três complexos em estudo foram submetidos à 2ª e à 3ª irradiação, mas o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$ não pôde ser analisado por cromatografia devido à sua insolubilidade em solução aquosa 0,05M de HClO_4 , bem como em qualquer dos eluentes empregados nesta técnica.

Os resultados da 2ª irradiação para o nitritopentaminocromo(III) e para o nitratopentaminocromo(III) encontram-se nas Tabelas XIV e XV e nas Figuras 15 e 16, respectivamente.

te. Desta vez o recozimento isócrono foi estendido até 105°C.

Tabela XIV — Distribuição percentual do ^{51}Cr entre as espécies, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ da segunda irradiação.

Recozimento	Cromo(VI)	Cromo(III)		
		monômero	dímero	polímero
Não-recozido	3,5	26,6	48,4	21,5
60°C	3,3	29,4	48,7	18,6
75°C	4,0	33,1	43,9	19,0
90°C	14,0	25,3	39,8	20,9
105°C	9,8	33,2	39,0	18,0

Tabela XV — Distribuição percentual do ^{51}Cr entre as espécies, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ da segunda irradiação

Recozimento	Cromo(VI)	Cromo(III)		
		monômero	dímero	polímero
Não-recozido	5,5	50,7	22,5	21,3
60°C	5,2	50,6	29,0	15,2
75°C	23,1	37,7	20,8	18,4
90°C	31,3	30,8	20,8	17,1
105°C	23,9	38,0	23,2	14,9

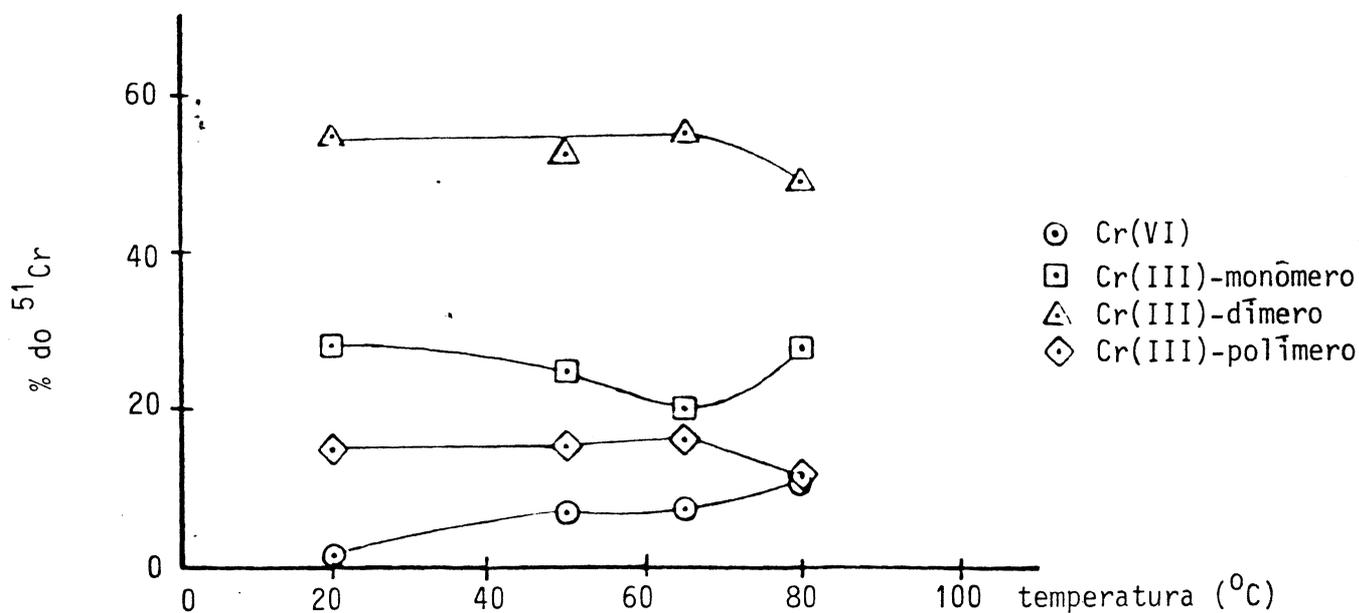


Figura 14 — Recozimento térmico isocrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ — 1ª irradiação

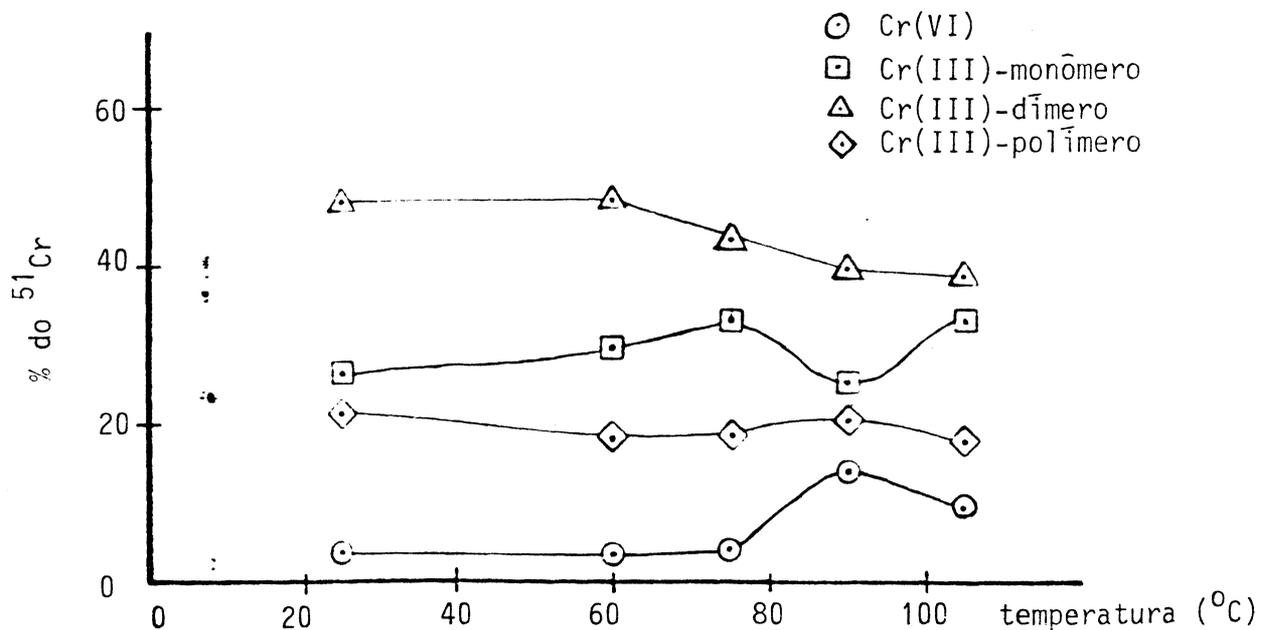


Figura 15 — Recozimento térmico isocrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ — 2ª irradiação

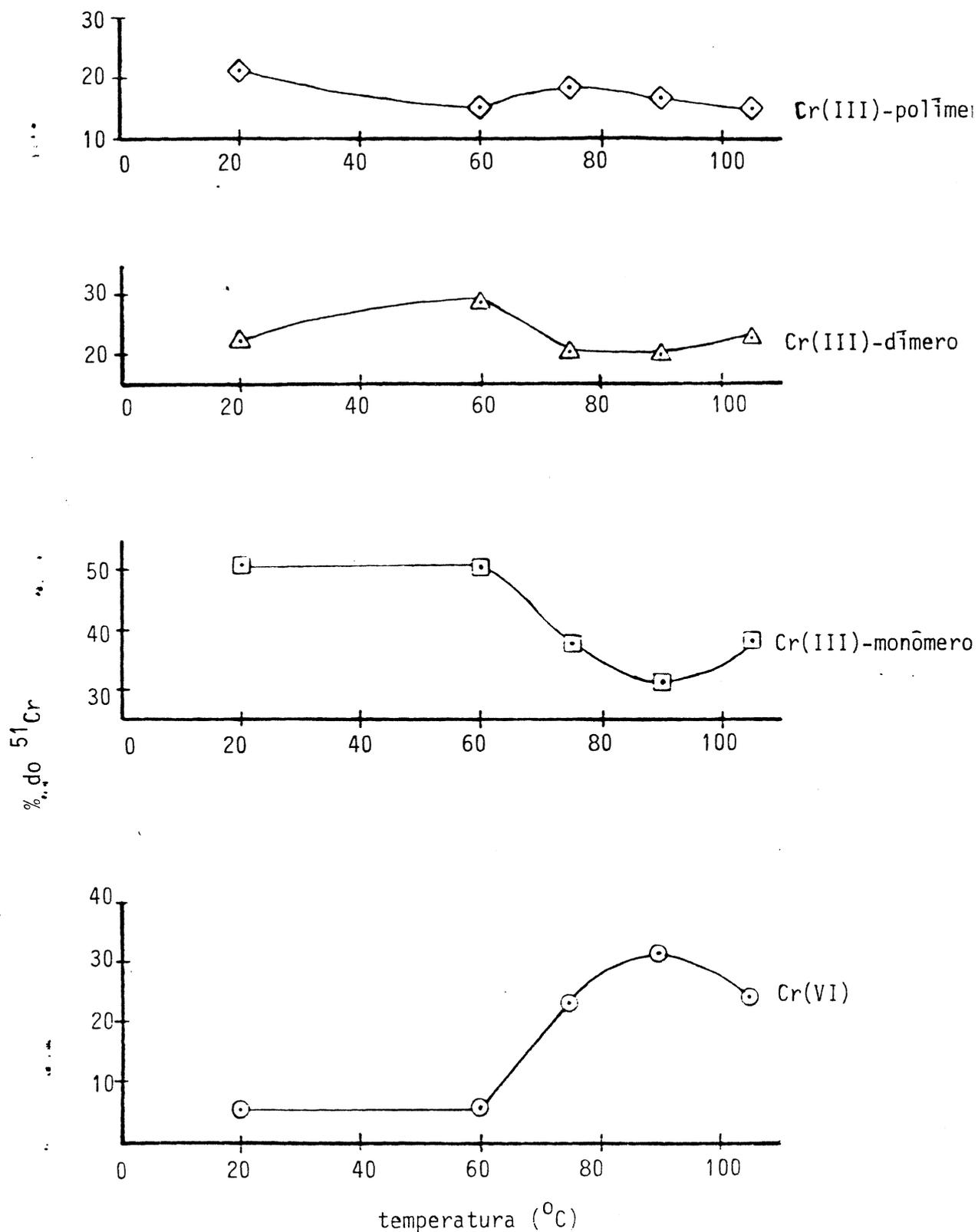
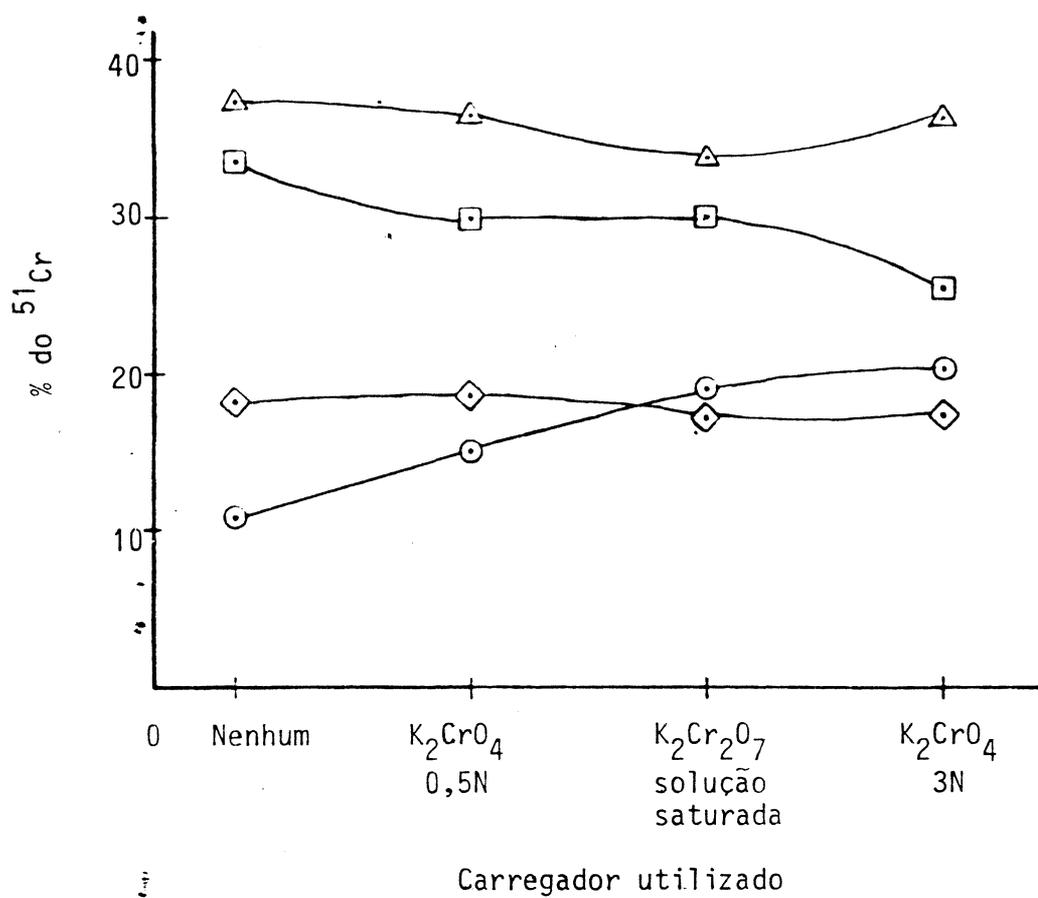


Figura 16 — Recozimento térmico isôcrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ — 2ª irradiação

Os compostos utilizados neste trabalho apresentam o cromo originalmente com valência três. Deste modo, poderíamos ter simplesmente deixado de adicionar o carregador para cromo (III) às amostras a serem analisadas por cromatografia, mas não o fizemos para que o método se mantivesse tão fiel quanto possível ao descrito na literatura. Entretanto, a pequena quantidade de cromo VI presente em nossas amostras sugere a possibilidade de se adicionar um carregador para esta espécie às soluções das amostras a serem submetidas a cromatografia.

Com a finalidade de se escolher o carregador para cromo (VI) mais conveniente, amostras de $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ da 3ª irradiação foram analisadas utilizando-se diferentes carregadores e também sem a adição de qualquer carregador. Os resultados assim obtidos podem ser visualizados na Figura 17 e serão discutidos no Capítulo 6.

As cromatografias dos complexos provenientes da 3ª irradiação foram realizadas utilizando-se uma gota de solução aquosa 0,5N de K_2CrO_4 como carregador para cromo(VI) e os respectivos resultados são apresentados nas Tabelas XVI e XVII e nas Figuras 18 e 19.



- \odot Cr(VI)
- \square Cr(III)-monômero
- \triangle Cr(III)-dímero
- \diamond Cr(III)-polímero

Figura 17 — Influência do carregador para Cr(VI) sobre a distribuição do ^{51}Cr , no $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$

Tabela XVI — Distribuição percentual do ^{51}Cr entre as espécies, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ da terceira irradiação.

Recozimento	Cromo(VI)	Cromo(III)		
		monômero	dímero	polímero
Não-recozido	15,1	29,7	36,5	18,7
60°C	15,4	29,8	37,1	17,8
75°C	18,2	28,5	36,2	17,2
90°C	18,6	27,3	38,8	15,3
105°C	17,5	23,8	39,7	20,2
120°C	15,3	23,3	39,5	18,9

Tabela XVII — Distribuição percentual do ^{51}Cr entre as espécies, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ da terceira irradiação

Recozimento	Cromo(VI)	Cromo(III)		
		monômero	dímero	polímero
Não-recozido	28,2	30,7	24,5	16,6
60°C	26,3	29,7	26,4	17,7
75°C	27,6	30,1	24,6	17,2
90°C	22,9	36,5	24,4	16,3
105°C	24,8	34,4	25,1	15,8
120°C	19,9	42,1	22,0	16,1

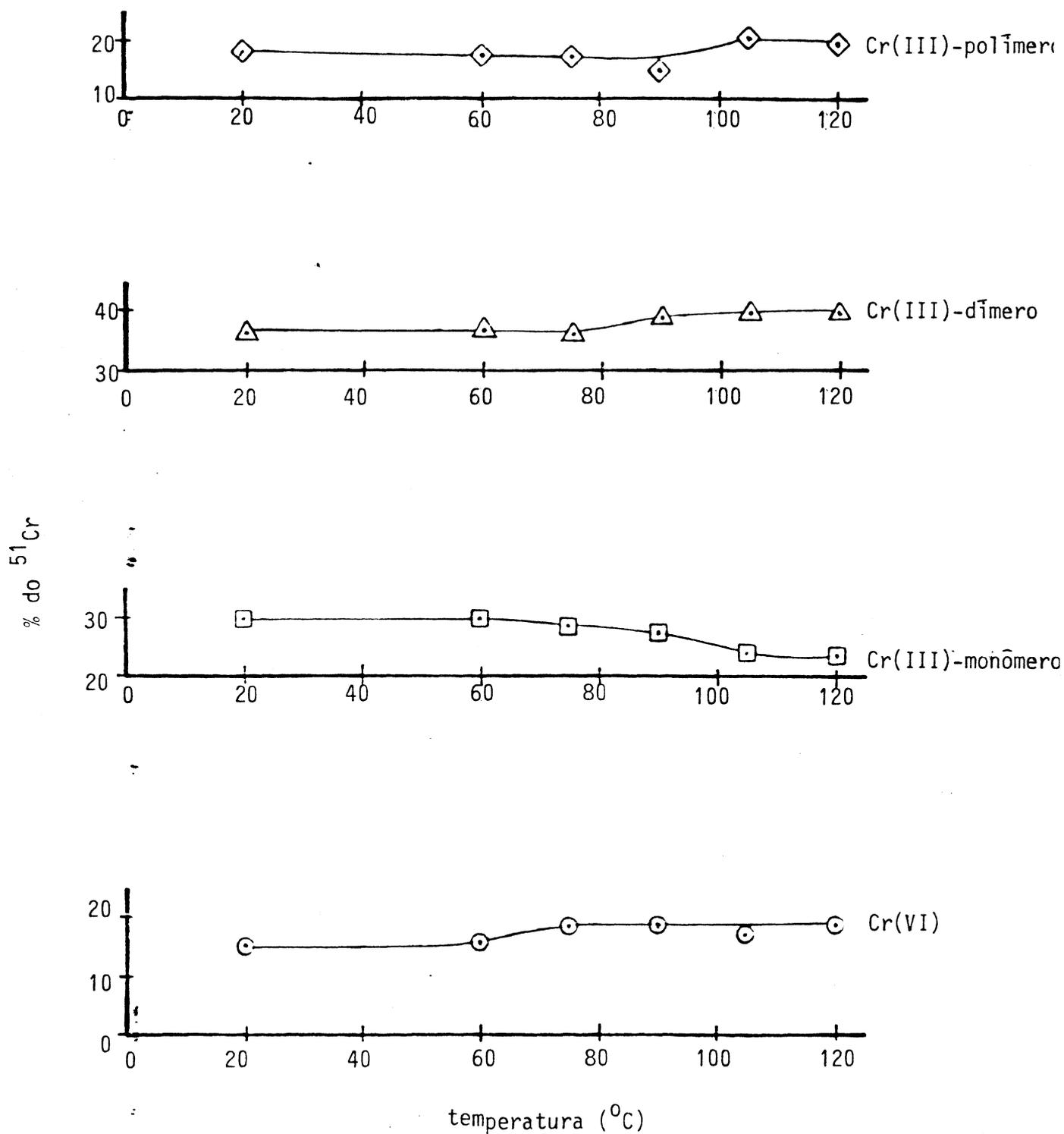


Figura 18 — Reozimento térmico isócrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ — 3ª irradiação

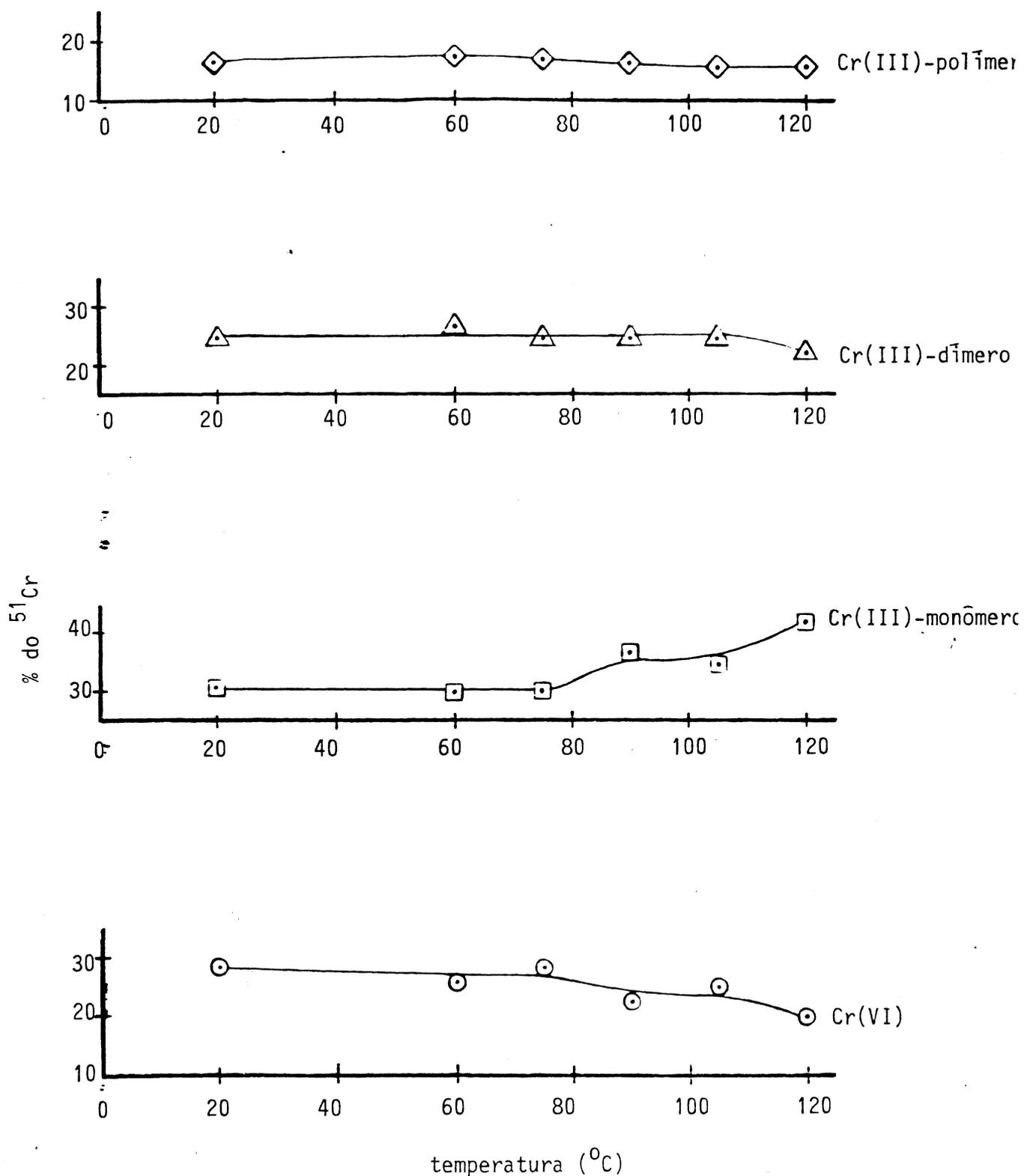


Figura 19 — Recozimento térmico isócrono (1 hora) do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ — 3ª irradiação

5.2 — ELETROFORESE EM PAPEL

A distribuição inicial das espécies formadas pelo re cuo nuclear foi investigada por eletromigração em papel, para os três complexos em estudo. Os histogramas de atividade do ^{51}Cr assim obtidos são apresentados nas Figuras 20, 21 e 22.

Não foi possível determinar o efeito do aquecimento dos cristais sobre a distribuição das espécies, devido à baixa atividade das amostras e à falta de resolução entre as bandas devidas a cada espécie.

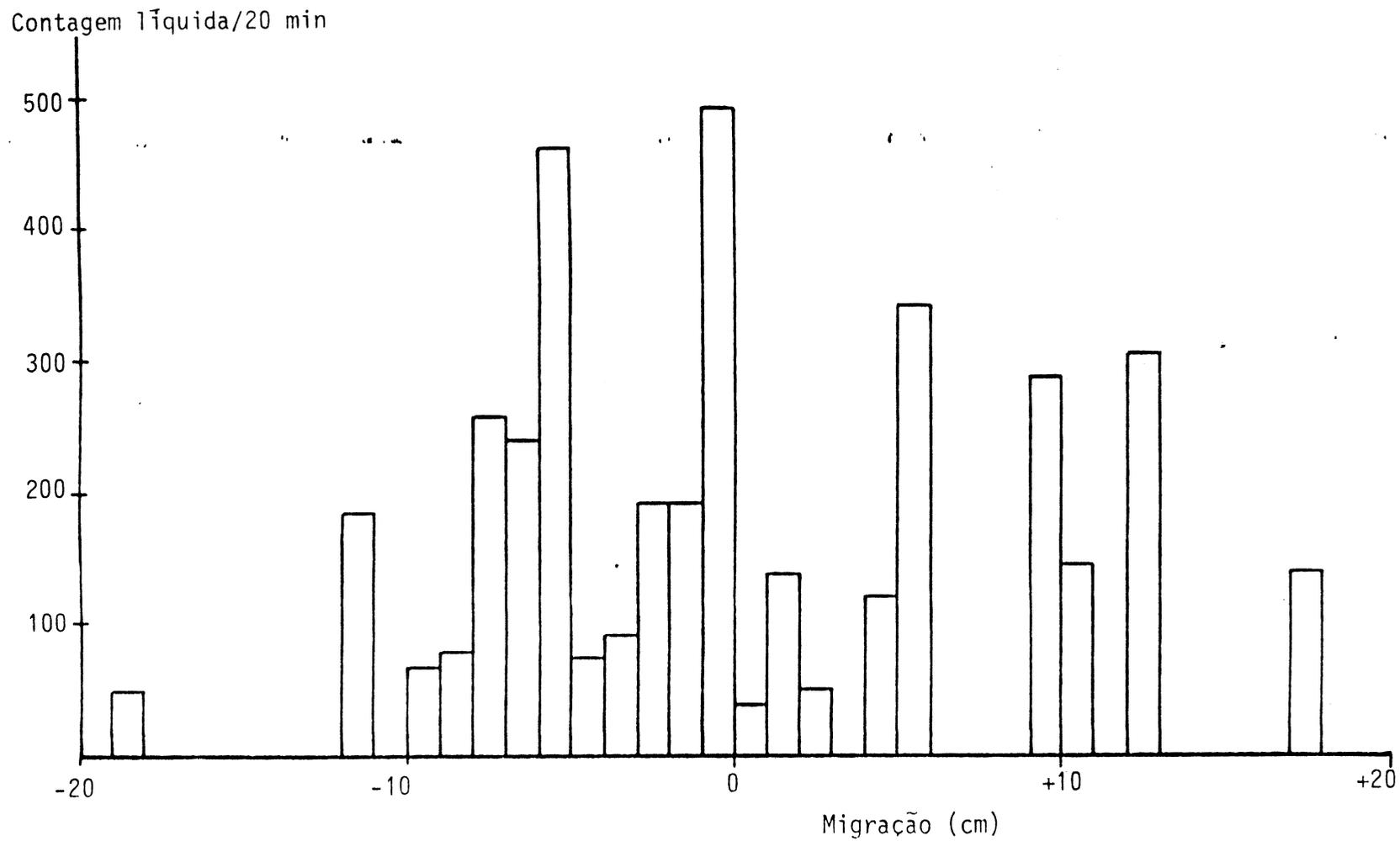


Figura 20 — Histograma da eletromigração do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$

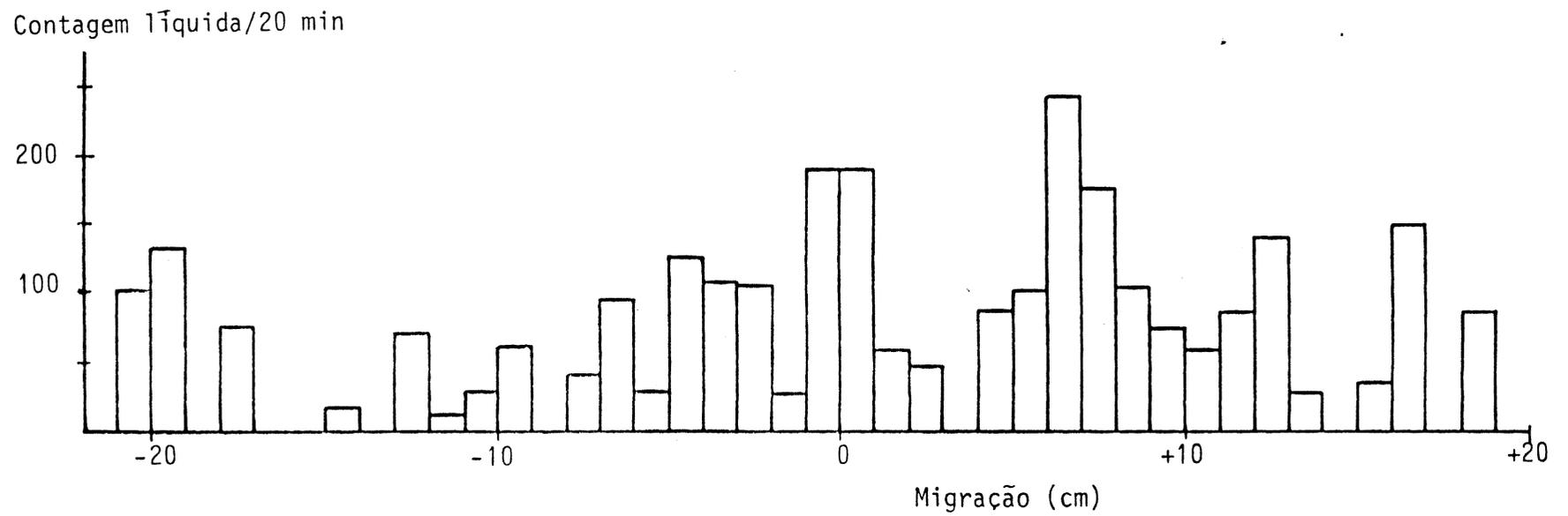


Figura 21 — Histograma da eletromigração do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$

Contagem líquida/20 min

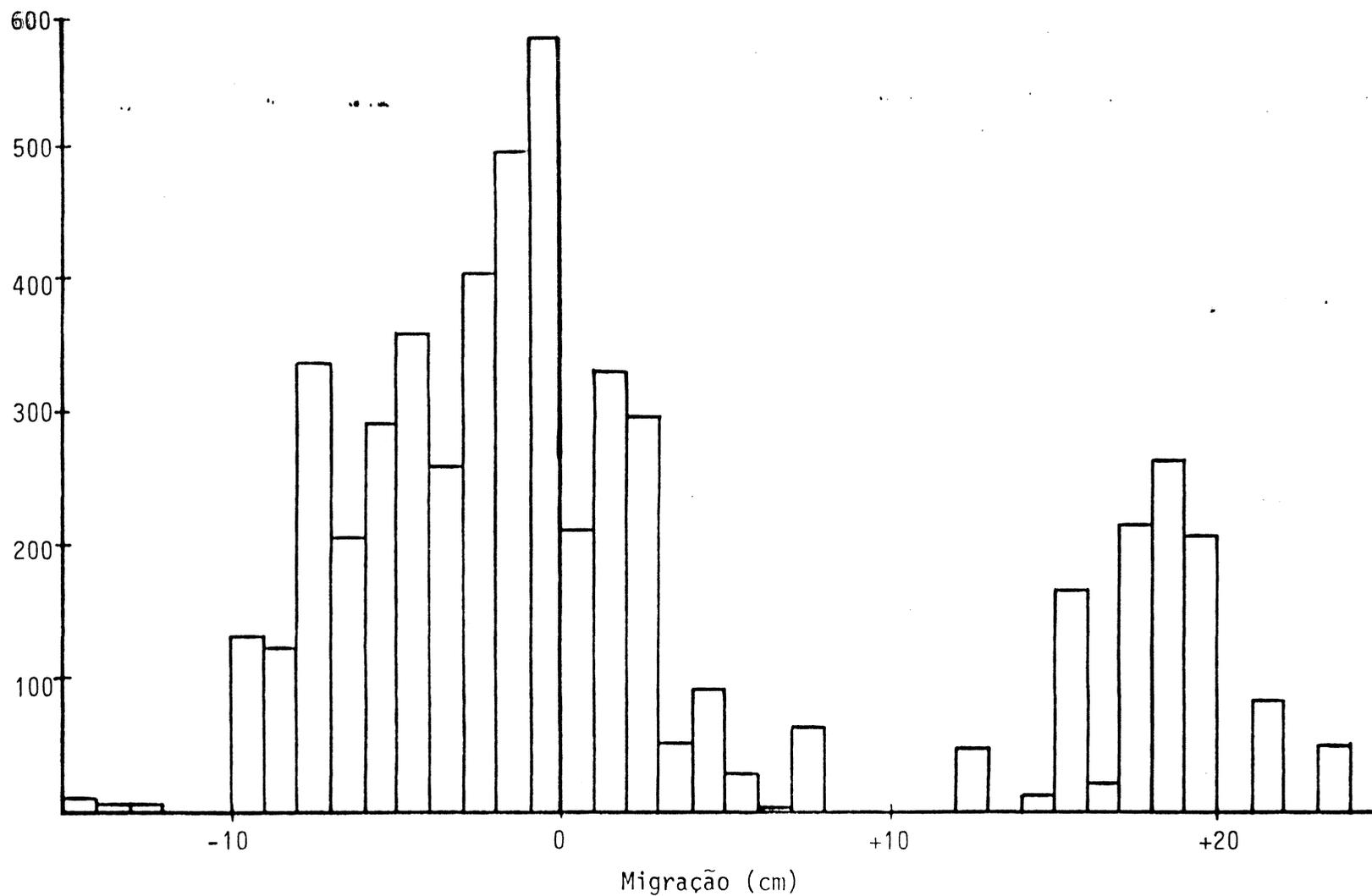


Figura 22 — Histograma da eletromigração do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 — CONVERSÃO INTERNA

A possibilidade de ocorrência de conversão interna nos compostos em estudo foi investigada através da determinação da percentagem do ^{51}Cr que aparecia sob a forma hexavalente. Os baixos rendimentos iniciais em Cr(VI) obtidos com $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ e $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ na primeira e na segunda irradiação (Tabelas XIII, XIV e XV) permitem supor que não ocorre conversão interna em consequência da captura de nêutrons, nestes compostos.

O fato da percentagem de cromo (VI) aumentar quando o material irradiado é aquecido sugere que os processos envolvidos na oxidação vão sendo ativados a temperaturas mais elevadas. Caso a oxidação fosse devida a conversão interna, esta percentagem deveria permanecer constante. Assim, o rendimento

inicial em cromo(VI) pode ser atribuído, por exemplo, a defeitos gerados no cristal em virtude da radiação γ existente no reator, ou ainda, à presença de oxigênio durante a irradiação. Este último fator adquire especial importância quando se observa que o recozimento dos compostos em presença de ar leva a um aumento da percentagem de Cr(VI) (Figuras 14, 15 e 16), provavelmente devido à oxidação de outras espécies pelo oxigênio adsorvido nos cristais.

As percentagens iniciais de cromo hexavalente resultantes da 3ª irradiação revelam-se bem mais elevadas que nas anteriores (Tabelas XVI e XVII). Há dois aspectos a considerar neste caso. Em primeiro lugar, as condições de irradiação mudaram significativamente, em função das alterações feitas no reator (já comentadas no capítulo 3). O fluxo de nêutrons foi elevado em uma potência de dez, e conseqüentemente a dose de radiação γ também deve ter aumentado. Assim, os danos causados aos cristais pela irradiação devem ser bem maiores, aumentando a probabilidade de formação de agentes oxidantes capazes de levar o cromo(III) ao estado hexavalente. O outro aspecto a ser considerado é que nas análises do material após a 3ª irradiação foi empregado carregador para Cr(VI). A sua influência sobre a distribuição do ^{51}Cr , para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ é apresentada na Figura 17. Como se vê, a adição de carregador eleva a percentagem de cromo(VI), mas mesmo na cromatografia realizada sem adição de qualquer carregador a percentagem desta espécie (~ 11%) é mais elevada do que para as irradiações anteriores. Portanto, o maior rendi-

mento da espécie oxidada pode, de fato, ser atribuído às alterações no reator, acima mencionadas.

Esta hipótese encontra suporte no trabalho de Gulich et al.⁴¹, onde se observou aumento da retenção em cromato de potássio quando o tempo de irradiação aumentava, e se atribuiu o resultado à reversão por radiação γ no reator; haveria produção de maior número de defeitos, que competiriam com os átomos em recuo pelos excitons e, além disso, ocorreriam reações de intercâmbio isotópico no estado sólido, induzidas pela radiação γ .

Em vista destas considerações, pode-se dizer que não ocorre conversão interna nos dois compostos em questão, resultado este que está inteiramente de acordo com aqueles obtidos por outros autores em compostos de cromo trivalente nos quais este efeito foi pesquisado^{46,47,49}, bem como com a percentagem de Cr(VI), inferior a 0,2%, determinada por Ikeda et al.⁶⁷ para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_6](\text{NO}_3)_3$.

6.2 -- O EFEITO DO CARREGADOR

Voltando novamente a atenção para o efeito do carregador utilizado nas análises cromatográficas, é conveniente tentar verificar porque o aumento de sua concentração afeta

de modo tão significativo os resultados. A adição de um carregador é conveniente, quando uma das espécies está presente em quantidades muito inferiores às demais, por aumentar a eficiência da separação. A ocorrência de reações de intercâmbio isotópico $\text{Cr}^{3+}/\text{Cr}^{6+}$ em soluções aquosas neutras e ácidas foi testada em diversos sistemas ^{44,47}, não tendo sido verificado intercâmbio observável no intervalo de tempo normalmente necessário às análises, de modo que esta não deve ser a causa das variações mostradas na Figura 17.

Por outro lado, o pH da solução de ácido perclórico utilizada na dissolução dos complexos era 1,5; neste pH, quer a solução contenha originalmente CrO_4^{--} ou $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, a espécie predominante em solução de ácido perclórico é a mesma: HCrO_4^- , em equilíbrio com íons $\text{Cr}_2\text{O}_7^{--}$, os quais são poderosos oxidantes ⁸⁵. É provável que o aumento da concentração de dicromato leve preferencialmente à oxidação do $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, já que a variação da percentagem de monômero está inteiramente correlacionada com a de Cr(VI), em todas as experiências.

Para minimizar a oxidação do monômero, foi escolhida a solução aquosa 0,5N de K_2CrO_4 como carregador para Cr(VI).

6.3 — AS ESPÉCIES POLINUCLEARES

Comparando-se os resultados das cromatografias do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ irradiado com aqueles obtidos para o material não-irradiado (seção 5.1.3), torna-se evidente que as espécies polinucleares de $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ detectadas não se formam exclusivamente devido a reações que ocorrem durante a dissolução. Tais espécies, ou suas precursoras, já estavam presentes nos cristais, tendo sido formadas em consequência da irradiação.

Pouco se conhece a respeito da estrutura e do mecanismo de formação dos complexos polinucleares no estado sólido. Nas soluções de Cr^{2+} em ácido perclórico, por ação de oxigênio, forma-se inicialmente um grupo CrO_2Cr , que é então protonado, formando $[(\text{H}_2\text{O})_4\text{Cr}(\text{OH})_2\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_4]^{4+}$ e finalmente é convertido a $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ ⁸⁵. Gütlich e Harbottle⁵¹ mostraram que há formação de $\text{Cr}(\text{II})$ quando se irradiam compostos de cromo trivalente. Assim, é possível que o $\text{Cr}(\text{II})$ formado em consequência da irradiação seja oxidado pela presença de oxigênio atmosférico, formando espécies do tipo CrO_2Cr no estado sólido que, por posterior dissolução, originariam dímeros. A formação de polímeros poderia ocorrer por mecanismo semelhante, ou envolver a reação de um átomo de cromo em recuo com moléculas intactas do cristal, pois as aminas de cromo são complexos capazes de formar entidades bi- e poli-nucleares.

Quanto à estrutura dos complexos bi- e polinucleares

res, parece pouco provável que no caso do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ e do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ sejam formadas estruturas com OH^- ponte no estado sólido, por serem anidros e não existirem oxidrilas ou moléculas de água disponíveis para formarem a ponte entre os átomos de cromo. Assim, é provável que as espécies existentes no sólido irradiado apresentem átomos de oxigênio como pontes. Tais compostos, quando dissolvidos em meio ácido, originam os respectivos complexos com oxidrilas-ponte⁸⁵.

Qualquer que seja o mecanismo realmente atuante na formação de espécies polinucleares a partir de compostos de cromo trivalente, ele deve ser diferente daqueles propostos para compostos de cromo hexavalente, nos quais se postula a participação de $\text{Cr}(\text{VI})$. Como já foi discutido na seção 6.1, a formação de $\text{Cr}(\text{VI})$ na irradiação de compostos de $\text{Cr}(\text{III})$ não é significativa, de modo que não poderia ser responsável pelos expressivos rendimentos obtidos para as espécies polinucleares.

6.4. — A DISTRIBUIÇÃO INICIAL DAS ESPÉCIES

A análise das Tabelas XIII a XVII, no que se refere aos complexos irradiados mas não submetidos a tratamentos térmicos posteriores, revela que a proporção de $\text{Cr}(\text{III})$ -monômero é maior do que a de $\text{Cr}(\text{III})$ -dímero no nitratopentami-

nocromo (III), enquanto o dímero predomina no nitritopentaminocromo (III). Observando-se mais uma vez o resultado da cromatografia do complexo não-irradiado (Tabela XII), constata-se que o complexo intacto é eluído com HCl 5M, junto com o dímero portanto. Assim, a alta percentagem desta fração, no caso do nitritopentaminocromo (III), pode ser atribuída à eluição simultânea de moléculas do complexo reconstituído pelo ^{51}Cr e de complexos binucleares. Já o nitratopentaminocromo (III) irradiado, ao ser dissolvido, apresentava uma pequena porção insolúvel, de aspecto semelhante ao hidróxido de cromo, que não era observada quando cristais não-irradiados eram dissolvidos nos mesmos solventes. É provável que este produto de de composição, seja ele qual for, fosse eluído pelo HClO_4 4M, aumentando assim a atividade da fração monômero, às custas da fração dímero (ou melhor, do complexo original que provavelmente é eluído junto com os binucleares).

Tal decomposição deve ocorrer em virtude das elevadas temperaturas atingidas dentro do cristal durante a irradiação. Embora a temperatura média da água de refrigeração do reator fosse 28 ou 30°C, no sítio de irradiação ela pode atingir valores bem mais elevados e, ainda, variar durante a irradiação. Assim, o que se considera "temperatura ambiente do reator" é uma faixa de 40 a 100°C⁷. Análises termogravimétricas feitas com sais de hexa- e pentaminocromo (III) indicam que a 80°C já ocorre liberação de amônia, com perda de peso da ordem de 5%^{86,87}. Provavelmente, o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$, por ser mais lábil (conforme já se observou pelas determina-

ções de condutância molar), seja também mais sensível do que o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ às variações de temperatura durante a irradiação.

Observando-se os dados referentes às duas primeiras irradiações, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$, verifica-se que a distribuição inicial do ^{51}Cr entre as espécies é praticamente a mesma, em ambas. Entretanto, na 3ª irradiação ocorre um aumento significativo da percentagem de Cr(VI) e uma diminuição acentuada de Cr(III)-dímero, enquanto os rendimentos de monômero e polímero não são muito afetados.

Como a mudança mais significativa no fluxo de nêutrons, e possivelmente na dose γ , ocorreu na 3ª irradiação, os efeitos acima podem ser atribuídos às mudanças de condições de irradiação. Como já foi dito, a fração Cr(III)-dímero, no caso dos compostos em estudo, compreende, além dos complexos binucleares, as moléculas do composto-alvo reformadas por processos de reentrada. Assim, como a percentagem de Cr(III)-polímero sofre pouca alteração, é possível que as espécies binucleares também não sejam significativamente alteradas com as referidas mudanças nas condições de irradiação. A diminuição de sua percentagem deve ser atribuída ao consumo das moléculas originais reformadas; estas seriam oxidadas, aumentando a percentagem de Cr(VI).

O mecanismo através do qual os defeitos gerados pela radiação γ e pela própria incidência de nêutrons atuam como oxidantes não está bem esclarecido, mas aparentemente no

caso do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ os defeitos pontuais poderiam servir como promotores de rearranjos eletrônicos, oxidando átomos de recuo que estejam nas suas proximidades.

Já no $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$, as frações dímero e polímero não sofrem alterações significativas, sendo o aumento da percentagem de Cr(VI) devido, aparentemente, à diminuição de Cr(III)-monômero. Neste caso, tanto o $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ propriamente dito, quanto os produtos de decomposição, cuja existência já foi cogitada, podem estar sendo oxidados, através de processos que envolvam a participação de defeitos, como no caso do nitritopentaminocromo (III).

Em ambos os complexos, as espécies bi- e polinucleares mostram-se não muito sensíveis à variação da dose de radiação recebida, pelo menos àquela que ocorreu no presente trabalho.

6.5. — OS EFEITOS DE REVERSÃO TÉRMICA

A Figura 14 permite observar o efeito da temperatura em que foi feito o tratamento térmico sobre a distribuição do ^{51}Cr entre as diversas espécies, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$, após a 1ª irradiação. Até 65°C , o aumento da percentagem de Cr(VI) ocorre às custas de Cr(III)-monômero, uma vez que dīme

ro e polímero pouco se alteram. Acima de 65°C , as percentagens destas espécies começam a diminuir, ocorrendo simultaneamente um aumento de monômero e Cr(VI) .

Portanto, o monômero parece ser a espécie mais suscetível à oxidação pelo oxigênio atmosférico, por aquecimento. Quando submetidos a temperaturas mais elevadas, as espécies bi- e polinucleares decompõem-se, provavelmente formando o complexo mononuclear, o qual, por sua vez, é oxidado a Cr(VI) por ação do oxigênio atmosférico.

Os resultados da 2ª irradiação, apresentados na Figura 15, mostram que no intervalo de 60 a 75°C ocorre aumento da fração monômero, às custas do dímero. É provável que a espécie que contribui para o aumento da fração monômero seja, na verdade, o próprio composto-alvo, reconstituído pelo retorno do átomo em recuo, que é eluído junto com o complexo binuclear, uma vez que a percentagem de polímero permanece constante neste intervalo de temperatura e, além disso, as aminas de cromo sofrem decomposição por aquecimento ^{86,87}.

De 75 a 90°C , há formação de Cr(VI) a partir de Cr(III) -monômero, sendo possível atribuir este efeito à presença de oxigênio do ar durante o aquecimento. Entretanto, os dados referentes a 105°C mostram uma tendência à diminuição da percentagem de Cr(VI) , que pode ser explicada pela ação redutora da amônia liberada na decomposição do complexo. Conforme a literatura ⁸⁷, a perda de peso por liberação de $\text{NH}_3(\text{g})$ pode atingir, nestes complexos, cerca de 15%, a 110°C .

Como a proporção de dímero continua diminuindo e a de Cr(VI) também diminui, a percentagem de monômero aumenta, para temperaturas acima de 90°C.

A diferença de comportamento apresentada pelo nitrítropentaminocromo (III) nas duas primeiras irradiações pode ser consequência de decomposição, em virtude do aquecimento, mas também se deve levar em conta que as amostras provenientes da 1ª irradiação foram analisadas 4 meses após, enquanto que as da segunda foram analisadas dois meses após a irradiação, e a estocagem à temperatura ambiente é um dos fatores que afeta não só a distribuição inicial, como também o comportamento do composto durante os tratamentos subsequentes ⁷.

Na Figura 18 estão representados os resultados da 3ª irradiação para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$. Também desta vez se observa o aumento de Cr(VI) às custas de monômero, entre 60 e 90°C. Entretanto, não se observa a tendência à diminuição do Cr(VI) em temperaturas mais elevadas. O que ocorre é a diminuição de monômero, com o aumento de dímero e polímero. É provável que a dose mais elevada de radiação produza maior número de defeitos, capazes, em temperaturas mais elevadas, de facilitar a formação das pontes de oxigênio (originando complexos polinucleares) a partir da fração monômero, ou facilitar a oxidação das espécies eventualmente eluídas nesta fração, mascarando o efeito redutor da amônia liberada, mantendo assim constante a percentagem de Cr(VI) a temperaturas mais altas, enquanto a percentagem de monômero diminui.

Quanto aos resultados da 2ª irradiação para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ (Figura 16), o comportamento inteiramente correlacionado de Cr(III)-monômero e Cr(VI) sugere a ocorrência, também para este complexo, de oxidação do monômero pelo oxigênio até 90°C e, acima desta temperatura, efeito redutor da amônia gasosa proveniente da decomposição do complexo original. O comportamento irregular das frações dîmero e polîmero sugere que o nitratopentaminocromo(III) deve ser ainda mais sensível à decomposição tērmica. O ligante NO_3^- é lâbil e tem, além disso, a capacidade de coordenar-se por dois de seus oxigênios (atuando como ligante bidentado) ⁷⁶. É possível, em virtude da presença de espécies instáveis no sítio de recuo, que o NO_3^- possa atuar como ponte entre elas, formando complexos bi- ou polinucleares que facilmente se decomponham por aquecimento.

O mesmo não ocorre com o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$ pois o grupo nitro é capaz de formar ponte entre os dois átomos do metal, em amins de cobalto, e as estruturas resultantes são estáveis ⁷⁶, o que poderia ser uma das explicações para o comportamento bem mais regular das espécies bi- e polinucleares formadas a partir do nitrito do que daquelas formadas a partir do nitratopentaminocromo(III).

As curvas de recozimento tērmico do $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ da 3ª irradiação (Figura 19) mostram essencialmente um aumento da percentagem de Cr(III)-monômero às custas do Cr(VI), acima de 80°C , o qual pode ser atribuído ao efeito redutor da amônia liberada pela decomposição tērmica do complexo original.

As variações nas percentagens das espécies são bem menos acentuadas na 3ª irradiação do que na 2ª, para ambos os complexos. Isto está de acordo com a observação de diversos autores ⁷, de que a reversão térmica é sensivelmente inibida pela alta concentração de defeitos, produzidos por elevadas doses no reator, os quais competem pelo "terceiro corpo" (os elétrons, com as espécies formadas em consequência do recuo.

6.6 — ELETROFORESE EM PAPEL

Em meio aquoso, as espécies instáveis formadas no cristal pelo recuo do cromo devem reagir prontamente com a água, o que pode alterar de modo significativo a distribuição dos fragmentos, em relação àquela originalmente presente nos cristais. A realização de eletroforeses, empregando-se um solvente não-aquoso, afeta menos profundamente a distribuição inicial dos fragmentos de recuo, permitindo uma melhor caracterização do panorama resultante do evento nuclear.

O histograma da Figura 20, para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{ONO}](\text{NO}_3)_2$, revela a existência de diversas espécies resultantes do recuo do cromo, o mesmo acontecendo com o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$, cujo histograma pode ser visto na Figura 21. Para ambos os complexos, existem, aparentemente, 8 ou 9 espécies presentes após a dissolução dos cristais, mas elas não puderam ser perfeitemen

te individualizadas e caracterizadas. Isto porque a atividade de cada pedaço das tiras de papel era muito baixa, o que exigia um longo tempo de contagem, tornando inviável a exaustiva repetição das eletroforeses, que seria necessária à escolha das condições mais adequadas para uma melhor separação. A baixa atividade inviabilizou também a escolha de solvente e/ou eletrólito-suporte que permitissem uma melhor individualização dos fragmentos.

O histograma referente ao $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}](\text{NO}_3)_2$, apresentado na Figura 22, revela a existência de dois grandes grupos de fragmentos de recuo: o primeiro situado entre -10 e + 8 cm e o segundo, entre + 16 e + 24 cm.

O grupo situado em torno da origem é constituído por pelo menos seis espécies, enquanto aquele situado em torno de + 20 cm parece abranger três espécies.

É interessante notar a formação de espécies com carga negativa, nos três complexos em estudo.

Para se testar a hipótese de presença de cromo(VI), foi feita uma eletroforese com K_2CrO_4 não-irradiado, verificando-se que a mancha amarela situou-se entre + 8 e + 9 cm. Os complexos aos quais se referem os histogramas das Figuras 21, 22 e 23 são aqueles provenientes da 3ª irradiação. Conforme já foi visto pelos resultados das cromatografias, anteriormente discutidos, estes cristais contêm uma certa quantidade de cromo hexavalente, devido à elevada dose γ do reator.

Nos histogramas correspondentes aos três complexos, os picos situados entre + 10 e + 11 cm para o nitrito-, +7 e + 9 cm para o nitrato e em + 8 cm para o tiocianatopentaminocromo(III) podem, então, ser atribuídos ao cromo hexavalente.

As demais espécies observadas seriam formadas pela entrada do NO_3^- livre na primeira esfera de coordenação do cromo. Isto pode ocorrer enquanto o cromo está ausente da molécula: a cavidade complexa²² pode trocar um ou mais de seus ligantes por íons NO_3^- durante a ausência do átomo central. A atração eletrostática favorecerá a volta do cromo, formando um novo complexo. Além destas, podem estar presentes também: Cr^{3+} , $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3$ e espécies bi- e polinucleares, além do próprio complexo-alvo, formado pela volta do cromo à sua cavidade complexa original.

Esta espécie ("retenção") poderia ser a responsável pelo pico em - 12 cm para o nitrito e por aquele entre - 8 e - 10 cm para o tiocianatopentaminocromo(III), conforme resultados de eletroforeses com material inativo.

Para o $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NO}_3](\text{NO}_3)_2$ não foi possível determinar onde está o pico correspondente à retenção, pois a colocação de sua mancha desaparecia durante o processo, o que pode ser mais uma consequência de sua labilidade.

6.7 — CONCLUSÃO

A aplicação do método cromatográfico com dissolução dos cristais em meio aquoso permitiu demonstrar que complexos polinucleares podem efetivamente ser formados como consequência da irradiação em compostos de cromo(III). Tendo-se em vista que não há indícios de ocorrência de conversão interna, a formação das espécies polinucleares em compostos de cromo(III) deve ocorrer por mecanismos que envolvem apenas os estados reduzidos do metal, sendo diferentes, portanto, daqueles propostos para compostos de cromo(VI).

O comportamento das espécies resultantes da irradiação frente a reversão térmica permite supor que a natureza das espécies polinucleares depende do composto a partir do qual elas são formadas, não se restringindo unicamente a complexos com oxigênio ou oxidrila-ponte. Isto significa que os modelos mais adequados para se interpretar a distribuição dos produtos de recuo, bem como suas reações de reversão, são aqueles que levam em conta a estrutura e a composição do meio onde ocorre a captura do nêutron térmico. Uma decisão acerca de qual destes modelos se aplica ao caso das aminas de cromo depende ainda da realização de mais estudos com estes compostos.

6.8 — SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

Para que se possa estabelecer com maior rigor a distribuição inicial dos fragmentos de recuo, é conveniente encontrar um solvente e um eletrólito-suporte que permitam melhor separação das espécies presentes nos cristais irradiados. Também a cromatografia em coluna de troca iônica e em papel, utilizando-se um solvente não-aquoso, pode contribuir para a identificação destas espécies. Além disso, é necessário que a irradiação seja mais longa, de modo a produzir uma atividade mais elevada, permitindo a realização de maior número de experimentos.

O estudo dos efeitos da irradiação dos compostos com fótons γ (utilizando-se uma fonte de ^{60}Co , por exemplo) pode esclarecer quais dos efeitos observados se devem à dose γ no material e quais são consequência do recuo propriamente dito.

Irradiações a baixas temperaturas e observação dos efeitos de reversão até a temperatura ambiente seriam úteis para se conhecer melhor a natureza e propriedades químicas dos fragmentos de recuo.

Seria ainda interessante verificar se há formação de espécies polinucleares quando os compostos de cromo (III) são irradiados e analisados em ausência de oxigênio, pois muitas informações poderiam ser obtidas quanto à sua estrutura.

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

CAPÍTULO 7

BIBLIOGRAFIA

1. SZILARD, L. & CHALMERS, T.A., Chemical separation of the radioactive element from its bombarded isotope in the Fermi effect. Nature, 134:462, 1934.
2. FERMI, E. et alii, Artificial radioactivity produced by neutron bombardment. Proceedings of the Royal Society (London), A146:483, 1934.
3. VARGAS, J.I. The chemical consequences of thermal neutron capture in solids, Belo Horizonte, 1963. Publicação IPR -43. 48p.
4. ADLOFF, J.P., Physical methods in hot atom chemistry. Hot Atom Chemistry Status Report, Viena, I.A.E.A., 1974. p. 61-80.
5. MADDOCK, A.G. & WOLFGANG, R. The chemical effects of nuclear transformations. In: YAFFE, L., ed. Nuclear Chemistry, New York, Academic Press, 1968. v.2, p.185-249.
6. LANÇAS, F. Efeitos químicos das transformações nucleares em $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$. Campinas, 1978, 117p. [Tese de Mestrado — Instituto de Química — UNICAMP].

7. HARBOTTLE, G. & MADDOCK, A.G., ed. Chemical effects of nuclear transformations in inorganic systems, Amsterdam, North-Holland Publishing Company, 1979. 575p.
8. MCKAY, H.A.C. Principles of radiochemistry, London, Butterworths, 1971. p.446-519.
9. LIBBY, W.F., Chemistry of energetic atoms produced by nuclear reactions. Journal of the American Chemical Society, 69:2523, 1947.
10. MILLER, J.M. & DODSON, R.W., Chemical reactions of energetic chlorine atoms produced by neutron capture in liquid systems. The Journal of Chemical Physics, 18:865, 1950.
11. GOLDHABER, S. & WILLARD, J.E., Evidence on the elementary reactions of halogens activated by radioactive neutron capture in ethyl halides and in hydrocarbon. Journal of the American Chemical Society, 74:318, 1952.
12. BEVEY, G. & WILLARD, J.E., The influence of structure, phase and added iodine on the organic yields of the $^{127}\text{I}(n,\gamma)^{128}\text{I}$ reaction in alkyl iodides. Journal of the American Chemical Society, 74: 6161, 1952.
13. CAMPBELL, I.G. Chemical effects of nuclear activation in gases and liquids. In: EMELÉUS, H.J. & SHARPE, A.G., ed. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, New York, Academic Press, 1963. v.5, p.135-214.
14. LIBBY, W.F., Reactions of high energy atoms produced by slow neutron capture. Journal of the American Chemical Society, 62:1930, 1940.
15. MADDOCK, A.G. & de MAINE, M.M., Recombination of recoil fragments in neutron-irradiated potassium chromate. Canadian Journal of Chemistry, 34:275, 1956.

16. BOYD, G.E. & LARSON, Q.V., Chemistry of ^{82g}Br recoils in neutron-irradiated crystalline alkali metal bromates. Journal of the American Chemical Society, 90:254, 1968.
17. HARBOTTLE, G. & SUTIN, N.J., The Szilard-Chalmers reaction in solids. Part I. Chemical effects of nuclear recoil. The Journal of Physical Chemistry, 62:1344, 1958.
18. SEITZ, F. & KOEHLER, J.S. Displacement of atoms during irradiation. In: SEITZ, F. & TURNBULL, B., ed. Solid state physics, New York, Academic Press, 1956. v.2, p. 305-448.
19. MÜLLER, H., Hot atom chemistry in inorganic solids — the present status and future aspects. Radiochimica Acta, 28:233, 1981.
20. _____, Chemische Folgen von Kernprozessen in Mischkristallen: — I. Chemische Folgen des $^{185}\text{Re}(n,\gamma)^{186}\text{Re}$ - Kernprozesses in K_2ReBr_6 - K_2SnCl_6 - Mischkristallen. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 27:1745, 1965.
21. _____, Chemical effects of (n,γ) nuclear transformations in mixed crystals of the type K_2ReBr_6 - K_2SnCl_6 . Chemical Effects of Nuclear Transformations, Viena, I.A.E.A., 1965. v.2, p.359-72.
22. TODESCO, A.B.J.B. Chemical effects of nuclear recoil in some cobalt complexes. Cambridge, 1963, 182p. [Tese de Doutorado — Universidade de Cambridge].
23. MADDOCK, A.G. & TODESCO, A.B.J.B., Recoil mechanism in some cobalt complexes. Inter-American conference on Radiochemistry, Montevideo, C.I.E.N., 1963. p.237-40.

24. MADDOCK, A.G.; TODESCO, A.B.J.B.; BLAXELL, D., The mechanism of thermal annealing in some neutron-irradiated cobalt complexes. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Viena, I.A.E.A., 1965. v.2, p.337-57.
25. HARBOTTLE, G. & SUTIN, N. Szilard-Chalmers reactions in solids. In: EMELÉUS, H.J. & SHARPE, A.G., ed. Advances in inorganic chemistry and radiochemistry, New York, Academic Press, 1959. v.1, p.267-314.
26. FLETCHER, R.C. & BROWN, W.L., Annealing of bombardment damage in a diamond-type lattice: theoretical. Physical Review, 92:585, 1953.
27. FLETCHER, R.C.; BROWN, W.L.; WRIGHT, K.A., Annealing of bombardment damage in germanium: experimental. Physical Review, 92:591, 1953.
28. MADDOCK, A.G. Chemical annealing reactions in solids. In: EYRING, H., ed. Physical chemistry, New York, Academic Press, 1975. v.7, p.473-532.
29. RAUSCHER, H. & HARBOTTLE, G., The Szilard-Chalmers reaction in potassium cobalticyanide. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 4:155, 1957.
30. MADDOCK, A.G. & SUTIN, N., Effects of radiative thermal neutron capture. III. Triphenylarsine and triphenylstibine. Transactions Faraday Society, 51:184, 1955.
31. CABRAL, J.M.P., Radiochemical processes in iridium complexes. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 26:1657, 1964.

32. CABRAL, J.M.P., Radiochemical processes in iridium complexes: part II. Products from the (n, γ) process in ammonium chloroiridate. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Viena, I.A.E.A., 1965. v.2, p.325-33.
33. YOSHIHARA, K. & HARBOTTLE, G. Recoil atom reactions and annealing processes in cobaltic hexammine bromide. Radiochimica Acta, 1:68, 1963.
34. MADDOCK, A.G.; TREOLAR, F.E.; VARGAS, J.I., Chemical effects of radiative thermal neutron capture. X. Influence of defects on the retention. Transactions Faraday Society, 59:924, 1963.
35. NATH, A.; RAO, K.A.; THOMAS, V.G., Oxygen-effect in annealing of recoil damage in cobalt chelates-tris-acetylacetone Co(III) and bis-salicylaldehyde triethylene-tetramine Co(III) chloride. Radiochimica Acta, 3:134, 1964.
36. COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E.; GHOOOS, Y.F.; APERS, D.J. , Thermal annealing in potassium chromate: a comparison of chromium -51 annealing kinetics in neutron irradiated and in ^{51}Cr (III)-doped potassium chromate. Radiochimica Acta, 4:211, 1965.
37. VENKATESWARLU, K.S., Rethinking in recoil chemistry of cobalt (III) complexes: a new interpretation, Indian Atomic Energy Commission, 1969. B.A.R.C. [Rep.] 446. 25 p.
38. VENKATESWARLU, K.S. & KISHORE, K., Annealing of recoil effects in cobalt (III) complexes. New hypothesis on the role of ambient gases. Radiochimica Acta, 15: 70, 1971.

39. MADDOCK, A.G. & COLLINS, K.E., Role of polynuclear species in the processes following nuclear transformations in solids. Canadian Journal of Chemistry, 46:3924, 1968.
40. GÜTLICH, P.; FRÖHLICH, K.; ODAR, S., Polymere Chrom (III)-Komplexe als Folge der Neutronbestrahlung von Kristallinem Kaliumchromat - I. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 33:307, 1971.
41. _____, Polymere Chrom (III) - Komplexe als Folge der Neutronbestrahlung von Kristallinem Kaliumchromat - II. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 33:621, 1971.
42. BULBULIAN, S., Chemical effects of nuclear transformations. Ciencia (Mexico City), 33:85, 1982.
43. MADDOCK, A.G., Chemical effects of nuclear recoil in solids. Studies in Physics and Theoretical Chemistry, 31:16, 1984.
44. HARBOTTLE, G., Szilard - Chalmers reaction in crystalline compounds of chromium. The Journal of Chemical Physics, 22: 1083, 1954.
45. FISHMAN, L.M. & HARBOTTLE, G., The Szilard-Chalmers reaction in aqueous solutions of tri- and hexavalent chromium. The Journal of Chemical Physics, 22:1088, 1954.
46. MADDOCK, A.G. & de MAINE, M.M., A search for the chemical effect of internal conversion following radioactive neutron capture. Canadian Journal of Chemistry, 34:441, 1956.

47. TURCO, A., Chemical effects of radioactive neutron capture in $[\text{Cr}(\text{en})_3]\text{Br}_3$. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 13:200, 1960.
48. MATSUURA, T. & SASAKI, T., Separation of recoil chromium (II) ion from neutron-irradiated chromium (III) ion by the dynamic extraction method using ion-exchanger. Inorganic and Nuclear Chemistry Letters, 2:111, 1966.
49. _____, Separation of recoil chromium (II) species from neutron-irradiated hexaquo chromium (III) ion adsorbed on ion-exchanger. Radiochimica Acta, 8:33, 1967.
50. MARCHART, H. & GRASS, F., Exchange of chromium (III) with chromium (II) and Szilard-Chalmers reaction of potassium chromate. Monatshefte für Chemie, 96: 1312, 1965.
51. GÜTLICH, P. & HARBOTTLE, G., Hot-atom reaction products in crystals of hexa- and trivalent chromium compounds. Radiochimica Acta, 5:70, 1966.
52. ANDERSEN, T. & OLESEN, K., Chemical effects following thermal neutron capture in potassium chromate. Transactions Faraday Society, 61:781, 1965.
53. OMORI, T.; YEH, Y; SHIOKAWA, T., Kinetic studies of the chemical behavior of ^{51}Cr in organic solutions of neutron-irradiated trisacetylacetonatochromium (III). Radiochimica Acta, 18:1, 1972.
54. MATSUURA, T.; SENSUI, Y.; SASAKI, T., Szilard-Chalmers reaction of trisoxalatochromium ion adsorbed on anion exchange resin under continuous elution conditions. Radiochimica Acta, 4:85, 1965.

55. SILVA, J.B.S. Dynamic separation of Szilard-Chalmers reaction products applied to the trioxalatochromium ion adsorbed on anionic exchange resin, São Paulo, I.E.A., 1979. [Report IEA - DT - 140]. 34p.
56. LIN, R.I.; LEFOHN, A.S.; GARNER, C.S., The chemical effects of neutron capture in cis- and trans-dichloro-bis(ethylenediamine) chromium (III) nitrate. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 29:1553, 1967.
57. JAGANNATHAN, R. & MATHUR, H.B., Stereospecificity of the recombination reactions in the neutron irradiated cis- and trans- $[\text{Cr}(\text{ethylenediamine})_2 \text{Cl}_2]\text{Cl}$. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 30:1663, 1968.
58. LANÇAS, F.M. & COLLINS, C.H., Annealing of recoil chromium -51 in $\text{K}_3[\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Radiochimica Acta, 35:77, 1984.
59. KISHORE, K. & VENKATESWARLU, K.S., Thermal annealing and solid-state isotope exchange of chromium -51 in potassium trisoxalatochromate (III) trihydrate. Radiochemical and Radioanalytical Letters, 7:263, 1971.
60. OMORI, T. & SHIOKAWA, T., Chromium species in the neutron-irradiated tris (acetylacetonato) chromium (III). Radiochemical and Radioanalytical Letters, 17:167, 1974.
61. MACHADO, J.C.; MACHADO, R.M.; VARGAS, J.I., The thermal and radiation annealing reactions of recoil damage in solid cobalt (III) and chromium (III) trisacetylacetonates. Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vienna, I.A.E.A., 1965. v.2, p.195-234.

62. FANTOLA-LAZZARINI, A.L. & LAZARRINI, E., Annealing of chromium -51 and cobalt -60 recoils in neutron-irradiated solid solutions of chromium (III) and cobalt (III) complexes. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 35: 681, 1973.
63. ATEN, A.H.W. & TEELING, M.T.A., Chemical fate of chromium -51 in neutron activated hexaamminecobalt chromate. Radiochemical and Radioanalytical Letters, 41:253, 1979.
64. MAHFOUZ, R.M., Chemical effects of chromium neutron-capture recoils in potassium trisoxalatochromate (III) - potassium trisoxalatoaluminate and potassium hexacyanochromate - potassium hexacyanoaluminate mixed crystals. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 87: 143, 1984.
65. DIEFALLAH, El-H.M.; ASHY, M.A.; MAHFOUZ, R.M., Chemical effects of chromium -51 neutron-capture recoils in potassium trisoxalatochromate (III) - potassium trisoxalatoferate (III) mixed crystals. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 93:89, 1985.
66. DIEFALLAH, El-H.M.; BASAHL, S.N.; El-MELIGY, M.S.; MAHFOUZ, R.M., Chemical effects of ⁵¹Cr-recoils and annealing in K₃[Cr(CN)₆]-K₃[Fe(CN)₆] mixed crystals. Radiochimica Acta, 37:17, 1984.
67. IKEDA, N.; YOSHIHARA, K.; EBIHARA, H.; SUZUKI, K., Hot-atom chemistry of hexaminechromium (III) nitrate in the solid state. Bulletin of the Chemical Society Japan, 34:1705, 1961.
68. PIJCK, J. Radiochemistry of chromium, United States Atomic Energy Commission, 1964. [NAS-NS-3007]. 64p.

69. LAGOUTINE, F., ^{51}Cr . Table de Radionucléides, Commissariat à l'Energie Atomique, 1975. [ISBN-2-7272-0004-8].
70. MORI, M., Aquopentammine- and acidopentamminechromium (III) salts. In: MOELLER, T., ed. Inorganic Synthesis, New York, 1957. v.5, p.131-5.
71. KIRK, A.D. & WONG, C.F.C., Synthesis of trans- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4(\text{NCS})_2]^+$, trans- $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_4\text{NCS F}]^+$ and $[\text{Cr}(\text{NH}_3)_5\text{NCS}]^{2+}$. Inorganica Chimica Acta, 27:265, 1978.
72. ROCHA, M.F.R. Análise do cromo-51 em cromatos. Campinas, 1978, 187p. [Tese de Doutorado - UNICAMP]
73. ANDRADE, J.C. Efeitos térmicos e radiolíticos em cristais de K_2CrO_4 dopados com ^{51}Cr . Campinas, 1980. [Tese de Doutorado - UNICAMP].
74. COLLINS, K.E. Comunicação pessoal.
75. ANDERSEN, T. & MADDOCK, A.G., Some observations on the Szilard-Chalmers process in dichromates. Radiochimica Acta, 2:93, 1963.
76. NAKAMOTO, K. Infra-red and raman spectra of inorganic and coordination compounds, New York, Wiley, 3.ed., 1977. p.197-249.
77. PENLAND, R.B.; LANE, T.J.; QUAGLIANO, J.V., Infrared absorption spectra of inorganic coordination complexes. VII. Structural isomerism of nitro and nitropentamminecobalt (III) chlorides. Journal of the American Chemical Society, 78:887, 1956.

78. NAKAMOTO, K.; FUJITA, J.; MURATA, H., Infrared spectra of metallic complexes. V. The infrared spectra of nitro and nitrito complexes. Journal of the American Chemical Society, 80:4817, 1958.
79. LALOR, G.C. & MILLER, H., The interaction of silver ions with the iso-thiocyanatopenta-amminecobalt (III) cation. Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, 37:307, 1975.
80. PFEIL, A.; PALMER, D.A.; KELM, H. A reinvestigation of the spectral characteristics of $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{NCS Ag}](\text{ClO}_4)_3$. Spectrochimica Acta, 36A:1013, 1980.
81. LEVER, A.B.P. Inorganic electronic spectroscopy, Amsterdam, Elsevier, 1968. p.273-84.
82. GAY, D.L. & LALOR, G.C., A kinetic study of the thiocyanatopentammine-chromium (III) and cobalt (III) complex ions acidic and basic solutions. Journal of the Chemical Society (A):1179, 1966.
83. ANGELICI, R.J. Técnica e síntesis en química inorgánica. [Synthesis and techniques in inorganic chemistry]. Barcelona, Reverté, 1979. p.19-21.
84. OHLWEILER, O.A. Química analítica quantitativa, 2.ed., Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976. v. 3, p.687.
85. COTTON, F.A. & WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry, 4.ed., New York, Interscience, 1980. p.727.
86. TSUCHIYA, R.; UEHARA, A; KOBAYASHI, K., Preparation and solid-phase thermal reactions of hexaminechromium(III) amino polycarboxylates under quasi-isothermal and -isobaric conditions. Bulletin of the Chemical Society Japan, 53:921, 1980.

87. UENO, H.; UEHARA, A.; TSUCHIYA, R., Thermal reactions of metal complexes under quasi-isothermal and -isobaric conditions. II. Formation of triamminetrihalogenochromium (III) complexes via the decomposition of hexaammine, pentaammine, and trans-tetraamminedihalogeno complexes. Bulletin of the Chemical Society Japan, 54:1821, 1981.