

DESENVOLVIMENTO DE UM PROCEDIMENTO NOVO PARA DOPAGEM E SUA APLICAÇÃO AO SISTEMA $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$ DOPADO COM $^{51}Cr(III)$

Fernando M. Lanças*, Carol H. Collins e Kenneth E. Collins

Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas
C. Postal 6154; 13.081 – Campinas (SP)

(recebido em 13/05/87)

ABSTRACT

Development of a new doping procedure and its application to the system: $^{51}Cr(III)$ – doped $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$.

A procedure for reproducibly surface-doping ionic coordination compounds of transition metals with high specific activity radioactive dopants is demonstrated for the case of $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$, doped with $^{51}Cr(III)$. The doping is done by preparing a paste of the host crystals with a methanolic solution of the dopant at 0°C, followed by at least five repetitions of the following manipulations: the containment tube is rotated to intermix the solution-moistened crystals, a portion of the solvent is evaporated by a brief connection to a vacuum line, the tube is opened and possible clusters of crystals are carefully separated with a small spatula before sealing and reevacuating with rotation.

INTRODUÇÃO

O estudo dos efeitos químicos provocados por transformações nucleares tem fornecido importantes informações para a química e a física do estado sólido, principalmente com relação aos danos provocados pelo evento nuclear (1,2). Grande parte dos trabalhos nesta área foram efetuados a partir da irradiação de um sólido num reator nuclear, onde torna-se difícil separar a contribuição de diferentes efeitos, tais como os nêutrons térmicos, nêutrons rápidos, radiação gama e altas temperaturas, entre outros. Uma parte deste problema pode ser resolvido simulando-se o ambiente do átomo de recuo radioativo pela introdução do radionuclídeo que seria produzido no processo nuclear, na mesma matriz hospedeira, por processos de dopagem. Assim sendo, tem sido possível comparar o comportamento do ^{51}Cr no cromato de potássio, tanto introduzido pela reação nuclear (n, γ) (3) como por dopagem química (4-6).

Dentre os diferentes procedimentos existentes para introduzir-se um radionuclídeo (dopante) numa matriz sólida, inativa (hospedeiro), os mais comuns são os métodos químicos, os físicos e os métodos de pseudo-dopagem.

Os métodos químicos de dopagem (dopagem propriamente dita) implicam numa interação direta entre o dopante e o hospedeiro, por via química (regra geral, envolvem a dissolução do cristal hospedeiro). Entre os principais processos desta classe destacam-se a dopagem por co-cristali-

zação (7,8), dopagem por co-precipitação (9) e a dopagem por simples evaporação do solvente (10). Enquanto as duas primeiras classes conduzem, usualmente, a uma dopagem com a localização do radionuclídeo dopante no interior do hospedeiro (Fig. 1a) a última normalmente conduz a uma dopagem superficial (Fig. 1b).

Os métodos físicos de dopagem pressupõem que não haja, necessariamente, a formação de uma solução ou suspensão que contenha o hospedeiro. Dentre os principais processos desta classe destaca-se a implantação de íons (11); a localização do radionuclídeo neste caso é ilustrada na Figura 1c. Outro método muito empregado é o da pulverização ("spray") onde os cristais hospedeiros são distribuídos uniformemente sobre uma superfície lisa e, a seguir, pequenas gotículas de uma solução contendo o radionuclídeo dopante são depositadas na superfície dos cristais finos. O excesso de solvente é rapidamente evaporado e os cristais secos acondicionados até o uso (12,13). Este tipo de dopagem conduz, via de regra, a uma dopagem superficial (Fig. 1b).

Os métodos de pseudo-dopagem compreendem todos os métodos de dopagem nos quais não se possa considerar que houve verdadeiramente uma dopagem na acepção do termo. Geralmente são métodos de utilização específica e sua aplicação é extremamente restrita. Um exemplo desta classe é a formação de misturas heterogêneas (14), sendo que uma das fases possui o radionuclídeo dopante (Fig. 1c). Outro exemplo é a preparação de cristais mistos na qual o cristal contém dois isótopos do mesmo elemento em formas químicas diferentes, sendo um deles radioativo (15,16).

Desejando-se estabelecer um paralelo entre o comportamento do ^{51}Cr em cristais de $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$, produzido por reação (n, γ) em reator (17) e por dopagem (18) tentou-se preparar, pelos três processos químicos acima descritos, os cristais dopados. As possíveis espécies estáveis em solução aquosa, produzidas durante a dopagem ou pelos tratamentos efetuados posteriormente, podem ser vistas na Tabela 1. Em nenhum dos casos o resultado foi satisfatório e/ou reprodutível. Observando-se a Tabela 2, nota-se que as espécies aniônicas e neutra são altamente favorecidas por estes processos de dopagem, quando seria desejável obter-se a maior parte da atividade do ^{51}Cr na forma de cátions.

A partir destes resultados, tornou-se necessário o desenvolvimento de um processo novo para a dopagem do complexo. A dopagem foi efetuada na ausência de luz, calor e água, pois verificou-se que estes agentes provocam modificações indesejáveis na distribuição relativa das espécies (19).

* Endereço Permanente: Instituto de Física e Química de São Carlos – USP, 13.560 – São Carlos (SP).

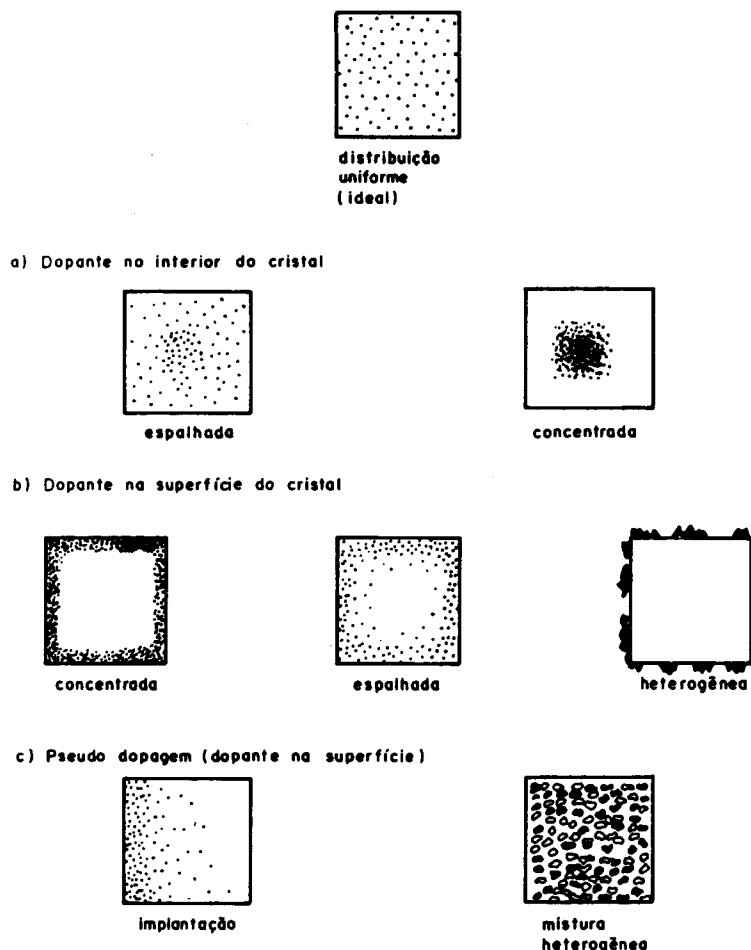


Figura 1. Principais formas de distribuição de espécies dopantes em cristais hospedeiros.

Tabela 1. Espécies de fórmula geral $[\text{Cr}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ estáveis em solução aquosa

Valor de n	Espécie correspondente
0	$[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$
1	$[\text{Cr}(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$
2	$[\text{Cr}(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$
3	$[\text{Cr}(\text{NCS})_3(\text{H}_2\text{O})_3]^0$
4	$[\text{Cr}(\text{NCS})_4(\text{H}_2\text{O})_2]^-$
5	$[\text{Cr}(\text{NCS})_5(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
6	$[\text{Cr}(\text{NCS})_6]^{3-}$

EXPERIMENTAL

Materiais

O $\text{K}_3 [\text{Cr}(\text{NCS})_6] \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ adquirido da Alfa Inorganics (U.S.A) foi recristalizado em mistura água-etanol, enquanto que os demais reagentes, de grau "A.G.", não foram purificados. O ^{51}Cr utilizado foi adquirido da New England Nuclear (N.E.N., U.S.A.) na forma $^{51}\text{CrCl}_3$ em 0,5 M HCl . A atividade específica fornecida pelo fabricante foi 293 mCi/mg, e a concentração da solução utilizada foi 100 mCi/mL. A resina para troca catiônica, AG 50W x8, 100-200 mesh, na forma H^+ , foi adquirida da Bio Rad (U.S.A.) enquanto que a troca aniônica foi efetuada em DEAE Selectacel da Schleicher & Schuell (U.S.A.). A resina catiônica recebeu inicialmente um pré-tratamento antes do uso e outro já dentro da coluna, antes da aplicação da amostra (20), enquanto que a DEAE foi "umidecida" com 1 M HClO_4 , sob agitação por 24 horas (21). Ambas foram estocadas em refrigerador, após o tratamento, até o momento do uso.

Método Analítico

A separação, caracterização e quantificação das espécies $[\text{Cr}(\text{NCS})_n(\text{H}_2\text{O})_{6-n}]^{3-n}$ em solução foi efetuada utilizando-se uma conjugação de cromatografia de troca catiônica e aniônica em paralelo com métodos radioquímicos. Detalhes do método de separação e caracterização por nós desenvolvidos podem ser encontrados na literatura (22). A quantificação das espécies foi efetuada por determinação da radioatividade emitida pelo ^{51}Cr , efetuada em espectrômetro automático para radiação gama da Philips, com um cristal de NaI (Tl), usando-se nas medidas o pico de 0,320 MeV proveniente do decaimento do ^{51}Cr para ^{51}V .

Preparação do Dopante

A Figura 2 ilustra o procedimento desenvolvido para o tratamento do ^{51}Cr dopante. Foi confeccionado um cadinho de teflon, para resistir os vários tratamentos. Seu fundo é afunilado com o intuito de evitar o espalhamento das gotas nas bordas, concentrando-se assim a solução no fun-

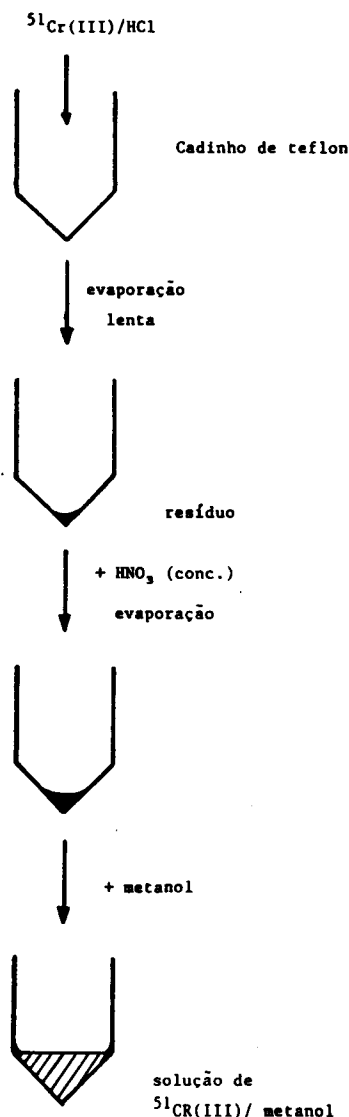


Figura 2. Procedimento desenvolvido para tratamento do $^{51}\text{Cr}(\text{III})$.

do do recipiente. Adiciona-se 3 gotas de $^{51}\text{CrCl}_3$, na concentração já descrita e o sistema é aquecido com vistas a eliminar o ácido clorídrico no qual o radiocromo vem dissolvido. No final da evaporação (cerca de 30 minutos) restará um resíduo escuro correspondente ao cloreto de cromo III. Com o intuito de transformar-se o $\text{Cr}(\text{III})$ para a forma nitrato, adiciona-se ao resíduo 3 gotas de ácido nítrico concentrado (e de boa pureza para evitar contaminação na dopagem). O HNO_3 é evaporado lentamente e o processo repetido pelo menos 3 vezes, sendo o cadinho então removido do sistema e colocado em dessecador para evitar a umidade ambiente.

Dopagem dos Cristais

As etapas do procedimento de dopagem, desenvolvido no presente trabalho, encontram-se esquematizadas na Fig. 3. Cerca de 100 mg do complexo são colocados em tubo de ensaio e o sistema é imediatamente envolto em papel alumínio para evitar possíveis reações fotoquímicas e imersa em bequer grande contendo gelo. Ao resíduo final descrito acima (ou seja, o $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ na forma nitrato) adiciona-se 3 gotas de metanol seco revolvendo-se a solução várias vezes com uma pipeta do tipo Pasteur para auxiliar a solubilização. A solução é então transferida para o tubo contendo o complexo em banho de gelo, agitando-se o tubo para uniformização. O sistema é então conectado a uma linha de vácuo por 1 minuto. O vácuo é desligado, os cristais são revolidos com uma espátula pequena e o sistema

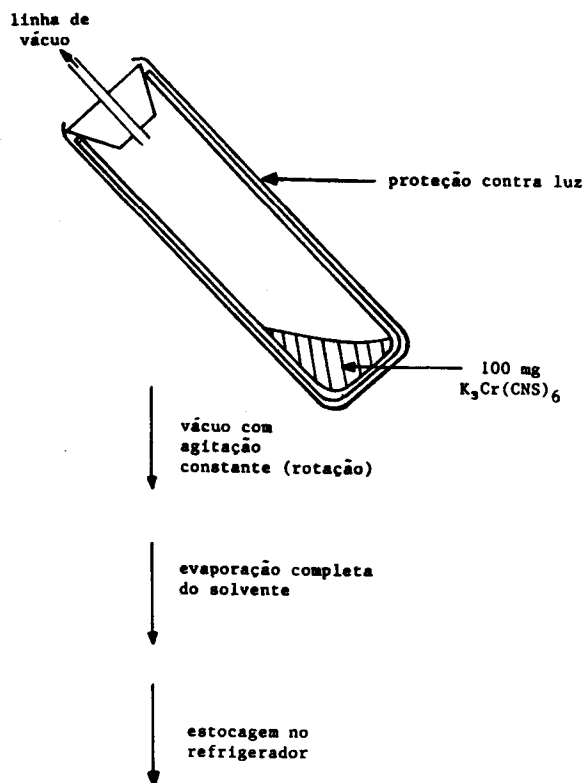


Figura 3. Procedimento para a dopagem.

Tabela 2. Influência do tipo de dopagem na distribuição relativa das espécies.

Métodos de dopagem	Espécie (%)*			
	$\text{Cr}[(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$	$\text{Cr}[(\text{NCS})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$	$\text{Cr}[(\text{NCS})_2(\text{H}_2\text{O})_4]^+$	neutra e aniônicas
Cocristalização	0	~0	~0	> 99,4
Coprecipitação	11,6	2,2	3,9	82,4
Evaporação do solvente	0,8	0,5	4,0	94,7
Pulverização	19,5	3,0	4,0	73,5

* após análise, como descrito na parte experimental.

Tabela 3. Distribuição relativa das espécies após dopagem pelo novo método descrito neste trabalho.

Carga das espécies	1ª preparação	2ª preparação	3ª preparação	média
+ 3 *	31,6	39,6	35,3	35,5
+ 2	11,8	10,2	9,9	10,6
+ 1	9,2	6,7	8,6	8,7
0	18,6	2,0	12,4	11,0
-1	16,1	21,0	19,7	18,9
-2	8,6	11,4	8,8	9,6
-3	4,2	9,0	5,2	6,1

* incluindo monômero, dímeros e polímeros.

de vácuo é ligado novamente. Este procedimento de secagem é repetido pelo menos cinco vezes, sendo que o tubo contendo o sistema de dopagem deve ser girado, com cuidado, para uniformizar a distribuição do dopante ao máximo. O vácuo é então deixado ligado até que os cristais estejam finalmente secos e se desprendam completamente da parede do tubo (no nosso caso esta etapa demora cerca de 10 minutos). Os cristais dopados são transferidos para um frasco que permite boa vedação e são acondicionados em refrigerador com o intuito de evitar-se possíveis reações de recozimento à temperatura ambiente, provocado por efeitos térmicos sobre os cristais dopados.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Tabela 3 ilustra os resultados obtidos utilizando-se o novo método de dopagem, descrito neste trabalho. Obser-

va-se que neste caso a soma das espécies aniônicas + neutras diminui de cerca de 90% (Tabela 2) para menos de 50% (Tabela 3). A reprodutividade do método é também mostrada, comparando os resultados obtidos com três preparações em épocas distintas (Tabela 3). Observa-se que os valores encontrados situam-se bastante próximos do valor médio, com exceção da espécie neutra (cujas análises são mais difíceis, uma vez que é obtida por diferença). Tal reprodutividade não é obtida por outros métodos de dopagem por superfície, tais como evaporação ou pulverização.

CONCLUSÕES

O método apresentado para a dopagem do $\text{K}_3\text{Cr}(\text{NCS})_6 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ mostrou-se mais adequado para estes cristais que os métodos referenciados na literatura (Tabelas 2 e 3). Os resultados foram plenamente satisfatórios para os fins aos quais se propuseram, sendo que o método poderá, sem maiores modificações, ser aplicado à dopagem dos mais diferentes tipos de cristais hospedeiros, com uma ampla variedade de radionuclídeos dopantes.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- Collins, C.H.; Lanças, F.M.; de Andrade, J.C. e Collins, K.E.; Quim. Nova (1979) 2, 4.
- Collins, C.H.; Lanças, F.M.; de Andrade, J.C. e Collins, K.E.; Quim. Nova (1979) 2, 148.
- Ackerhalt, R.E.; Collins, C.H. e Collins, K.E.; Trans. Faraday Soc. (1969) 65, 1927; (1971) 67, 1459.
- Apers, D.J.; Collins, K.E.; Collins, C.H.; Ghoo, Y.F. e Capron, P.C.; Radiochim. Acta (1964) 3, 18.
- Collins, C.H.; Collins, K.E.; Ghoo, Y.F. e Apers, D.J.; Radiochim. Acta (1965) 4, 211.
- Mahieu, B.; Apers, D.J. e Capron, P.C.; Radiochim. Acta (1971) 16, 100.
- Kaucić, S. e Vlatković, N.; Croat. Chim. Acta (1963) 35, 305.

- ⁸ Collins, C.H.; Ackerhalt, R.E. e Collins, K.E.; *Radiochim. Acta* (1972) 17, 73.
- ⁹ Collins, K.E.; de Andrade, J.C. e Collins, C.H.; *Radiochim. Acta* (1981) 28, 117; (1984) 35, 71.
- ¹⁰ Nath, A.; Khorana, S.; Mathur, P.K. e Sarup, S.; *Indian J. Chem.* (1966) 4, 51.
- ¹¹ Andersen, T. e Sorensen, G.; *Nucl. Inst. Meth.* (1965) 38, 204.
- ¹² Doi, L.M. e Bellido, A.V.; *Ciênc. Cult.* (1974) 26 supl, 157.
- ¹³ Valente, A.L.P. e Collins, C.H.; *Ciênc. Cult.* (1981) 33 supl., 333.
- ¹⁴ Marchart, H.; *Nature (Londres)* (1965) 206, 822.
- ¹⁵ Fernandes Valverde, S.M.; Duplatre, G. e Maddock, A. G.; *J. Inorg. Nucl. Chem.* (1978) 28, 999.
- ¹⁶ Schuch, A.M.P. e Maddock, A.G.; *Inorg. Chim. Acta* (1982) 63, 27.
- ¹⁷ Lanças, F.M. e Collins, C.H.; *Radiochim. Acta* (1984) 35, 77.
- ¹⁸ Lanças, F.M.; Collins, K.E. e Collins, C.H.; *Radiochim. Acta* (1985) 38, 189.
- ¹⁹ Lanças, F.M.; "Estudos sobre o recozimento do $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$ dopado com $^{51}Cr(III)$ ", Tese de Doutorado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1981).
- ²⁰ Collins, C.H.; Collins, K.E. e Ackerhalt, R.E.; *J. Radioanal. Chem.* (1971) 8, 263.
- ²¹ Lanças, F.M.; "Efeitos químicos de transformações nucleares em $K_3Cr(NCS)_6 \cdot 4H_2O$ ", Tese de Mestrado, Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas (1978).
- ²² Collins, C.H. e Lanças, F.M.; *Radiochem. Radioanal. Lett.* (1983) 56, 117.

ARTIGO

DETERMINAÇÃO DE ^{226}Ra POR ESPECTROMETRIA ALFA DE CINTILAÇÃO EM MEIO LÍQUIDO

A.W. Nóbrega, I.A. Sachet e E.C.B. Hespanhol

*Instituto de Radioproteção e Dosimetria – Comissão Nacional de Energia Nuclear;
C.Postal 37025; 22700 – Rio de Janeiro (RJ)*

recebido em 22/4/86 – cópia revisada recebida em 29/7/87

INTRODUÇÃO

O procedimento analítico usualmente denominado Método da Emissão de Radônio¹⁻², com grande frequência, é empregado na determinação de ^{226}Ra , nas atividades de controle ambiental, em instalações nucleares destinadas à extração e processamento de minérios de urânio.

Apesar de extremamente sensível e seletivo, o método em questão apresenta o inconveniente de usualmente exigir um prazo da ordem de cinco a oito dias para a conclusão das análises relativas a uma única amostra.

Alguns procedimentos alternativos³⁻⁷ sugeridos para a determinação de ^{226}Ra em amostras ambientais, também fundamentam-se na geração de ^{222}Rn por decaimento radioativo do ^{226}Ra , apresentando, portanto, o mesmo inconveniente apontado acima. Outros métodos propostos⁸⁻⁹, por diversos motivos, ainda não encontraram a aceitação do método em questão, em se tratando de amostras ambientais.

Nesta oportunidade, são apresentados os resultados de um estudo visando investigar a viabilidade de determinação de ^{226}Ra em amostras ambientais, por Espectrometria Alfa de Cintilação em Meio Líquido (EACML), de forma

a evitar o inconveniente citado do método da emissão.

Frente à baixa resolução que caracteriza a EACML¹⁰, tornou-se necessário elaborar um método de separação de ^{226}Ra de outros radionuclídeos emissores alfa que usualmente acompanham aquele radioisótopo (Tabela 1) nas amostras de interesse. Desde que emissores beta com energias de 350 a 850 KeV contribuem para o aumento da radiação de fundo ("background") na região de detecção de partículas alfa, cuidou-se que o método de separação radioquímica desenvolvido também eliminasse emissores beta eventualmente presentes (Tabela 1) nas amostras a serem analisadas.

Levando-se em conta a natureza dos interferentes de maior importância, investigou-se a utilização de extrações líquido-líquido empregando-se difeniltiocarbazona¹¹ (ditizona) e do óxido de tri-n-octil fosfina¹² (TOPO), na eliminação daqueles interferentes.

No que se refere à etapa de preconcentração do ^{226}Ra , via de regra indispensável à determinação daquele radionuclídeo em amostras ambientais, estudou-se o emprego da coprecipitação do ^{226}Ra com sulfato de bário, seguida de uma conversão do $Ba(Ra)SO_4$ em $Ba(Ra)CO_3$, de forma a permitir a preparação de amostras adequadas a análises por EACML.