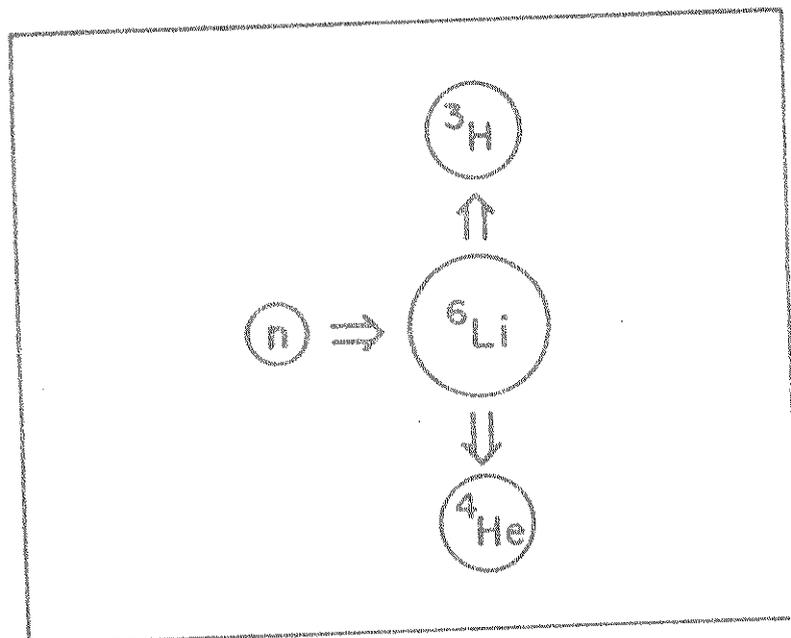


UNICAMP

INSTITUTO
DE
QUÍMICA

ANÁLISE DE ESPÉCIES TRITIADAS OBTIDAS DE Li_2CO_3 IRRADIADO



PEDRO EURICO NOLÊTO CRUZ

TESE DE DOUTORADO

1979

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao meu Senhor e meu Deus
por ter-me cumulado de dons
e tudo mais.

Ao meu pai (em memória),
por despertar-me o interesse
pela Ciência e pela Religião,
assim como por permitir a
minha existência e proporcio-
nar a educação de seus qua-
torze filhos.

A minha mãe, que criou
com grande amor e carinho
todos os seus filhos e
participou ativamente na
sua educação.

À Maria Antoniêta (em me-
mória) - pelas lições de
bondade e humildade.

À Genilce - Amo-te a fim
de um calmo amor prestante.
E te amo além, presente na
saudade. Amo-te por teres
me cativado. Amo-te enfim,
com grande liberdade dentro
da eternidade e a cada
instante.

Aos meus irmãos, cunhados
e sobrinhos pelo convívio fra-
terno e por terem me propor-
cionado inúmeras alegrias.

Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins,
modelo de pesquisador, ímpar como
figura humana, pela amizade que
dedica a este seu discípulo.

AGRADECIMENTOS

- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins meus especiais agradecimentos pela excelente orientação, pela liberdade total que me concedeu para colocar em prática as minhas idéias e por apoiá-las sem restrições. Pelas críticas que me levaram a um Porto Seguro. Pelos conhecimentos transmitidos nos campos de Radioquímica, Química da Radiação e Química dos "Átomos Quentes".
- À Profa. Dra. Carol E. Collins meus reconhecimentos sinceros pelos conhecimentos que me foram transmitidos nos campos de Cromatografia e Química dos "Átomos Quentes". Pelas sugestões apresentadas e pelo apoio em momentos decisivos, pelas palestras e discussões.
- Ao Prof. Dr. Walter Martins por estar sempre a minha disposição para críticas e discussões, pelas sugestões apresentadas. Pela amizade espontânea.
- Ao Prof. Dr. Jayr P. Campello (em memória) por tudo que realizou no Instituto de Química para benefício de todos.
- Ao Prof. Antônio Luis P. Valente pela valiosa colaboração durante a revisão deste texto.
- Ao Prof. Fernando M. Lanças pelas sugestões apresentadas.
- Ao Sr. e Sra. Fernando M. Lanças pela sublime amizade.
- À Diretoria do Instituto de Química, na pessoa do Prof. Dr. Aécio Pereira Chagas, por ter colocado a minha disposição todos os laboratórios e aparelhos.
- Aos membros do grupo "Collins" por me aceitarem, pela compreensão que dedicaram a minha pessoa, pelo salutar ambiente de trabalho. Pelas discussões e palestras.
- Aos Profs. do Departamento de Química da Fundação Universidade do Maranhão pelo apoio e incentivo à obtenção deste título.
- Aos meus colegas do Curso de Pós-Graduação, em especial à turma do ano de 1975, da qual tive a honra de fazer parte.
- Ao Sr. Celso C. Gusmão pelas figuras executadas, de excelente qualidade, (se falhas houverem serão encontradas naquelas por mim desenhadas).
- Ao Sr. William Kalaf pelo excelente trabalho datilográfico.
- Ao grupo do Departamento Fotográfico da UNICAMP pelas fotografias de alta qualidade.
- Ao Sr. Carlos F. Rodrigues pelos excelentes trabalhos de vidraria.
- Ao Sr. Jorge L. Pires pelas peças confeccionadas na Oficina Mecânica.
- Ao Grupo do Reator do I.P.R. (Nuclebrás - Belo-Horizonte) pelo zelo com que irradiaram as amostras e pelos conhecimentos que me foram transmitidos ao visitar aquele reator.

Agradeço às seguintes Instituições pelo financiamento desta pesquisa:

COORDENAÇÃO DE APERFEIÇOAMENTO DO PESSOAL DE ENSINO SUPERIOR

CONSELHO NACIONAL DE DESENVOLVIMENTO CIENTÍFICO E TECNOLÓGICO (CNPq)

ESCOLA TÉCNICA FEDERAL DO MARANHÃO

FEDERAÇÃO DAS ESCOLAS SUPERIORES DO MARANHÃO

FUNDAÇÃO DE AMPARO À PESQUISA DO ESTADO DE SÃO PAULO

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE DO MARANHÃO

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

MENSAGEM

Epístola de Paulo aos Romanos (12,1.....)

Rogo-vos, irmãos, pela misericórdia de Deus, que ofereçais a vós mesmos como sacrifício vivo, santo e agradável a Deus. Seja o vosso culto espiritual. Não vos conformeis com este mundo, mas deixai que Deus vos transforme pela completa mudança de vossas mentes. Assim podereis conhecer a vontade de Deus; o que é bom, agradável e perfeito. Por causa da graça que me foi dada, exorto a cada um de vós que não pense em si mesmo mais do que deve. Ao contrário, sede modestos em vossos pensamentos, conforme a fé que Deus vos deu. Como em um só corpo temos muitos membros, sem exercerem todos os membros a mesma função, do mesmo modo, embora muitos, somos um só corpo em Cristo, sendo todos membros uns dos outros. Temos dons diversos, conforme a graça que nos foi dada. Quem tem o dom de anunciar a mensagem de Deus, faça isto de acordo com a fé. Quem tem o dom do serviço, sirva; quem tem o dom de ensinar, ensine; quem tem o dom para animar os outros, que anime; quem tem o dom de repartir com os outros o que possui, faça isto com generosidade; quem tem autoridade, que a use com todo cuidado. Quem ajuda os outros, que ajude com alegria. Seja o vosso amor sem fingimento. Odiai o mal e abraçai o bem. Amai-vos uns aos outros com amor fraterno e fazei tudo para honrardes uns aos outros. Sede zelosos, sem preguiça. Sirvam ao Senhor com alegria.-Palavra do Senhor.

ÍNDICE

	<u>Página</u>
RESUMO	xiv
ABSTRACT	xv
DEFINIÇÕES DE ALGUNS TERMOS TÉCNICOS	xvi
<u>CAPÍTULO 1</u>	
I. INTRODUÇÃO GERAL	1
I.1. Química do "Átomo Quente"	1
I.2. Conhecimentos Históricos Gerais	2
I.3. Considerações Físicas das Transformações Nucleares	3
I.3.1. Reações Nucleares (n,α)	4
I.4. Considerações Químicas de Transformações Nucleares	6
I.4.1. Distinção entre Reações Quentes e Térmicas	6
I.4.2. Ruptura e Reformação de Ligações Químicas	7
I.5. Processos de Recozimento	9
II. QUÍMICA DO ÁTOMO QUENTE DE TRÍTIO DE RECUO	12
II.1. Tipos de Reações em Gases e Líquidos	14
II.2. Mecanismos de Reações	17
III. QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES DE RECUO DE CARBONO-11 E TRÍTIO EM CARBONATOS	21
III.1. Estudos com Carbono-11	21
III.2. Estudos com Trítio	25
IV. ORGANIZAÇÃO DA TESE	29
<u>CAPÍTULO 2</u>	
OBJETIVOS DO TRABALHO	31
I. DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS	31
II. SEPARAÇÃO DE ESPÉCIES NEUTRAS E IÔNICAS	31
III. IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES TRITIADAS EXISTENTES EM SOLUÇÃO	32

	<u>Página</u>
IV. TEOR DE PRODUTOS TRITIADOS	32
V. IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES GASOSAS	33
VI. RECOZIMENTO TÉRMICO	33
 <u>CAPÍTULO 3</u>	
CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA DE ALDEÍDOS, CETONAS, ÁL- COOIS, ÉTERES E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS (REVISÃO)	35
I. INTRODUÇÃO	35
II. ALDEÍDOS E CETONAS	38
III. ÁLCOOIS	45
IV. ÉTERES	46
V. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS	48
 <u>CAPÍTULO 4</u>	
GENERALIDADES EXPERIMENTAIS	54
I. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO Li_2CO_3	54
II. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE Li_2CO_3 PARA IRRADIAÇÃO	55
III. IRRADIAÇÃO DE AMOSTRAS DE Li_2CO_3 NO REATOR TRIGA	55
III.1. Dados Gerais do Reator	55
III.2. Atividade Específica de ^3H em Amostras de Li_2CO_3	57
III.3. Locais de Irradiação	59
IV. SISTEMA PARA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA	59
IV.1. Eluição com um Único Solvente	63
IV.2. Eluição com Gradiente	64
V. MEDIDA DA ATIVIDADE DE ^3H E ^{14}C POR CINTILAÇÃO LÍQUI- DA	65
V.1. Dados Gerais	65
V.2. Coquetéis para Análise por Cintilação Líquida.	69
VI. ESPECTROMETRIA DE MASSA	76
 <u>CAPÍTULO 5</u>	
ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE PRODUTOS TRITIADOS .	81

Página

I. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS	81
I.1. Cromatografia de Troca Aniônica	84
I.2. Cromatografia de Exclusão e Adsorção	86
II. REPRODUTIBILIDADE DE RESULTADOS	89
II.1. Determinação da Precisão	89
II.2. Determinação da Exatidão	90
II.3. Teste "Q"	91
III. IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS ESPÉCIES TRI- TIADAS	93
III.1. Identificação por Cromatografia de Troca Aniô- nica	93
III.2. Identificação por Cromatografia de Adsorção e Exclusão	98
IV. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TRÍTIUM ENTRE OS PRODU- TOS	105
V. EFEITO DA DOSE DE RADIAÇÃO SOBRE OS PRODUTOS TRITIA- DOS	111
<u>CAPÍTULO 6</u>	
I. RECOZIMENTO TÉRMICO	113
I.1. Resultados de Recozimento Térmico Isocrônico .	114
I.2. Resultados de Recozimento Isotérmico	127
II. MEDIDA DE PRODUTOS GASOSOS TRITIADOS	128
III. ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSA	130
<u>CAPÍTULO 7</u>	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	135
I. COQUETÉIS PARA ANÁLISE POR CINTILAÇÃO LÍQUIDA	135
II. MÉTODOS ANALÍTICOS	136
III. RESULTADOS	138
IV. APLICAÇÕES E CONJECTURAS	146
APÊNDICE A	149

	<u>Página</u>
APÊNDICE B	152
APÊNDICE C	154
REFERÊNCIAS	155
 <u>FIGURAS</u>	
Figura 1.1. Modelo de colisão para átomos quentes de ^3H (aplicado principalmente para gases)	19
Figura 4.1. Diagrama de bloco - Cromatografia de troca aniônica	61
Figura 4.2. Composição hipotética de um eluente	67
Figura 4.3. Cromatograma com baixa resolução	67
Figura 4.4. Cromatograma com uma resolução ideal	67
Figura 4.5. Diagrama de bloco do espectrometro PW-410 ...	67
Figura 4.6. Processo de Cintilação	71
Figura 4.7. Espectros de TOH - Coquetel Insta-Gel	74
Figura 4.8. Espectros de carbono-14 - Coquetel Insta-Gel.	74
Figura 4.9. Espectros de TOH - Coquetel Triton-X 100	75
Figura 4.10. Espectros de carbono-14 - Coquetel Triton-X 100	75
Figura 4.11. Espectros de TOH - Coquetéis Insta-Gel e Tinovetine (5:5)	77
Figura 4.12. Espectros de carbono-14 - Coquetéis Insta-Gel e Tinovetine (5:5)	77
Figura 4.13. Diagrama de bloco do espectrometro de massa..	79
Figura 5.1. Radiocromatograma - Identificação de acetato- ^3H	95
Figura 5.2. Radiocromatograma - Identificação de propionato- ^3H	95
Figura 5.3. Radiocromatograma - Identificação de formiato- ^3H	97
Figura 5.4. Radiocromatograma - Identificação de glioxilato- ^3H	97
Figura 5.5. Cromatograma de compostos não radioativos ...	102
Figura 5.6. Radiocromatograma - Identificação de propionato- ^3H e TOH	102

Figura 5.7.	Identificação radiométrica e refratométrica de formiato- ³ H, acetato- ³ H e água- ³ H	103
Figura 5.8.	Radiocromatograma - Identificação de glioxilato- ³ H	104
Figura 5.9.	Influência da quantidade de formiato e acetato inserida na coluna sobre o tempo de retenção (t_R) destas espécies	106
Figura 6.1.	Curvas de "recozimento" (annealing) isócrono (30 min.) do Li_2CO_3 natural, irradiado 15 horas em Belo-Horizonte (B.H.)	115
Figura 6.2.	Curvas de recozimento isócrono (30 min.) do Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado 15 horas em B.H.	117
Figura 6.3.	Curvas de recozimento isócrono (30 min.) do Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado 5 horas em B.H.	118
Figura 6.4.	Curvas de recozimento isócrono (30 min.) do Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado 30 minutos no NRC	119
Figura 6.5.	Curvas de recozimento isotérmico (300°C) do Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado 15 horas em B.H.	120
Figura 6.6.	Linha para "trap" de gás	129
Figura 6.7.	Medida do gás (TOH) liberado de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (recozimento isócrono) ..	131
Figura 6.8.	Medida do gás (TOH) liberado de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (300°C)	131
Figura 6.9.	Medida do gás (TOH) liberado de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (500°C)	131
Figura 6.10.	Espectro de massa de Li_2CO_3 NRC aquecido a 450°C durante 30 minutos	133
Figura 6.11.	Espectro de massa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado 15 horas em B.H., aquecido a 450°C durante 30 minutos	134

TABELAS

Tabela 1.1.	Dados referentes à reação nuclear ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$	13
Tabela 1.2.	Produtos de reação dos átomos quentes de trítio com alguns alcanos gasosos	14
Tabela 1.3.	Distribuição da atividade de carbono-11 em solução aquosa de Na_2CO_3 irradiado	25
Tabela 1.4.	Distribuição da atividade de carbono-11 em solução aquosa de CaCO_3 irradiado	26
Tabela 1.5.	Distribuição da atividade de trítio em Li_2CO_3	27
Tabela 3.1.	Compostos orgânicos possíveis de existir ($\text{C}_1\text{-C}_3$) no sistema Li_2CO_3 irradiado	36
Tabela 3.2.	Valores da razão de distribuição C de compostos carbonílicos em cromatografia "Salting-Out"	41
Tabela 3.3.	Coefficientes de distribuição de volumes, D_V , em resinas	44
Tabela 3.4.	Valores da razão de distribuição C para vários álcoois	47
Tabela 3.5.	Valores da razão de distribuição C de alguns éteres em resina Dowex 50-X4, forma H^+ , diâmetro de partícula 0,038-0,074 mm	49
Tabela 3.6.	Razão de tempo de retenção de alguns ácidos em relação ao ácido acético	53
Tabela 3.7.	Ordem de eluição de ácidos carboxílicos em resina Dowex X-10	53
Tabela 4.1.	Dimensões dos tubos e recipientes	56
Tabela 4.2.	Atividade específica de ${}^3\text{H}$ (por grama de Li_2CO_3)	58
Tabela 5.1.	Programa do eluente	83
Tabela 5.2.	Programa do eluente	87
Tabela 5.3.	Programa do eluente	87
Tabela 5.4.	Resultados obtidos usando cromatografia de troca aniônica	89
Tabela 5.5.	Resultados obtidos usando cromatografia de adsorção e exclusão	90
Tabela 5.6.	Valores de "t de Student"	90
Tabela 5.7.	Resultados obtidos usando cromatografia de troca aniônica	91

Página

Tabela 5.8.	Resultados obtidos usando cromatografia de exclusão e adsorção	91
Tabela 5.9.	Valores de "Q"	92
Tabela 5.10.	Valores obtidos aplicando o teste "Q"	92
Tabela 5.11.	Tempo de retenção (t_r) de compostos padrões marcados com carbono-14 (coluna: 780 x 5,5mm)	98
Tabela 5.12.	Tempo de retenção (t_r) de compostos padrões não radioativos (coluna: 1,9 m x 5,5 mm)	99
Tabela 5.13.	Tempo de retenção (t_r) de compostos padrões marcados com carbono-14 (coluna: 1,9m x 5,5mm)	100
Tabela 5.14.	Distribuição da atividade entre as espécies tritiadas (%) em solução aquosa	107
Tabela 5.15.	Valor da atividade de cada fração eluída da coluna cromatográfica (experiência nº 51) ...	110
Tabela 6.1.	Distribuição da atividade entre as espécies tritiadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 com abundância natural em lítio-6 (irradiado 15h., B.H.).....	121
Tabela 6.2.	Razão entre as espécies tritiadas em solução aquosa de Li_2CO_3 com abundância natural em lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.)	121
Tabela 6.3.	Distribuição da atividade de trítio (%) após 30 minutos de recozimento de Li_2CO_3 com abundância natural em lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.).....	122
Tabela 6.4.	Distribuição da atividade entre as espécies tritiadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.)	122
Tabela 6.5.	Razão entre as espécies tritiadas em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.)	123
Tabela 6.6.	Distribuição da atividade de trítio (%) após 30 minutos de recozimento de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.)	123
Tabela 6.7.	Distribuição da atividade entre as espécies tritiadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 5 h., B.H.).	124

Tabela 6.8.	Razão entre as espécies tritiadas em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 5 h., B.H.)	124
Tabela 6.9.	Distribuição da atividade de trítio (%) após 30 minutos de recozimento de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 5 h., B.H.)	125
Tabela 6.10.	Distribuição da atividade entre as espécies tritiadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, após 30 minutos de recozimento (irradiado 30 minutos, NRC)	125
Tabela 6.11.	Distribuição da atividade de trítio (%) após recozimento por 30 minutos de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 30 min., NRC) ..	126
Tabela 6.12.	Distribuição da atividade entre as espécies tritiadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, após recozimento a 300°C (irradiado 15 h., B.H.)	126
Tabela 7.1.	Reações possíveis na formação de espécies tritiadas em Li_2CO_3 irradiado com nêutrons térmicos	141

RESUMO

A separação e identificação de espécies marcadas com trítio, presentes em soluções aquosas de Li_2CO_3 irradiado com nêutrons, foram estudadas empregando cromatografia líquida. Novos procedimentos cromatográficos, baseados nos fenômenos de adsorção e exclusão para a separação de espécies aniônicas em resinas de troca de cátions, e em separação convencional de troca de ânions em resinas aniônicas, foram desenvolvidos no decorrer desta investigação. As principais espécies marcadas com trítio, encontradas após dissolução do Li_2CO_3 irradiado, usando tanto técnicas cromatográficas com "carregador", como "livre de carregador", e empregando a detecção por cintilação líquida da atividade beta do trítio (^3H), foram: água- ^3H , acetato- ^3H , formiato- ^3H , glioxilato- ^3H e propionato- ^3H . Fez-se um estudo quantitativo para medir e distribuição da atividade, entre as várias espécies marcadas com trítio, como uma função da dose de radiação recebida pelas amostras. O comportamento dos precursores (destas espécies existentes em solução aquosa) gerados no Li_2CO_3 irradiado foi estudado em termos da distribuição da atividade de trítio em função do tratamento térmico tanto por "recozimento" isócrono como isotérmico. O recozimento na faixa de temperatura de 100-200°C mostrou um pequeno aumento na quantidade de acetato- ^3H e formiato- ^3H , que é seguido por uma diminuição na quantidade de ambas as espécies em temperaturas > 200°C. A quantidade de glioxilato decresce rapidamente a 300°C por recozimento isotérmico. No estado sólido há uma acentuada redução nas quantidades dos precursores de água- ^3H e de espécies orgânicas tritiadas, entre 200-350°C. O trítio é liberado completamente dos cristais de Li_2CO_3 irradiado, após aquecimento durante três (3) horas, a 500°C. Discute-se as implicações mecanísticas destas observações.

ABSTRACT

The separation and identification of tritium-labelled species present in aqueous solutions of neutron irradiated Li_2CO_3 was studied by means of liquid chromatography. New chromatographic procedures, based on the adsorption/exclusion separation of anionic species in cation exchange resins and on conventional anion exchange separation in anion exchange resins, were developed in the course of this investigation. The principal labelled species, after dissolution of the irradiated Li_2CO_3 , using a "carrier" chromatographic technique and as well as the "carrier-free" technique, with liquid scintillation detection of the tritium (^3H) beta activity, were found to be: acetate (^3H), formate (^3H), glyoxylate (^3H), propionate (^3H) and water (^3H). A quantitative study was made to measure the distribution of the activity among the several tritium labelled species as a function of the radiation dose absorbed by the samples. The behaviour of the solid-state precursors of the tritium labelled aqueous species was studied in terms of the distribution of tritium activity as a function of the thermal treatment using both isochronal and isothermal annealing. Annealing in the temperature range 100-200°C results a slight increase in the quantity of acetate (^3H) and formate (^3H): this is followed by a rapid decrease in both species just above 200°C. At 300°C glyoxylate decreases rapidly. In the range 200-350°C, there is a sharp reduction in the quantities of solid state precursors of both tritiated water and of the tritiated organic species. At 500°C all the tritium of the irradiated Li_2CO_3 leaves the crystals within three hours. The mechanistic implications of these observations are discussed.

DEFINIÇÕES DE ALGUNS TERMOS TÉCNICOS

- Absorção - O processo pelo qual um nêutron (ou outra partícula) é capturado por um núcleo.
- Abundância isotópica - O número de átomos de um isótopo particular em uma mistura de isótopos de um elemento, expressa como percentagem em relação a todos os átomos do elemento.
- Atividade (de uma quantidade de material radioativo) - É o número de transformações nucleares que ocorrem nesta quantidade por unidade de tempo (vide Curie).
- Atividade específica - A atividade por unidade de massa de um elemento ou composto que contém um nuclídeo radioativo.
- Barn - Uma unidade de secção de choque; 1 barn = 10^{-28} m².
- Captura de elétron - Transformação nuclear na qual um núcleo captura um dos elétrons existentes nos orbitais da sua eletrosfera.
- Composto marcado - Ordinariamente, um composto no qual um ou mais átomos de uma fração das moléculas estão substituídos por um isótopo radioativo.
- Concentração radioativa - A atividade por unidade de quantidade de qualquer material no qual está presente um radionuclídeo.
- Curie - Unidade de atividade. Um Curie (1 Ci) corresponde a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações nucleares por segundo (d.p.s.).
- Desintegração (de uma substância radioativa) - É a diminuição gradual de sua atividade. Qualquer processo pelo qual um núcleo emite uma ou mais partículas, espontaneamente ou como resultado de uma colisão.

Dose equivalente - Unidade de dose biologicamente efetiva. É definida como a dose absorvida em rads multiplicada pelo Fator de Qualidade (FQ). Para todos os raios-X, raios γ , partículas β e positrons que é provável encontrar no uso de radioisótopos, o FQ é 1. Para as partículas α se pode tomar como 10.

Efeito isotópico - Diferenças observáveis no comportamento químico ou físico de dois isótopos ou seus compostos.

Eletron-Volt (eV) - Unidade de energia igual à energia cinética adquirida por um elétron quando acelerado por uma diferença de potencial de 1 volt.

Estados isômeros - Estados de um núcleo que têm diferentes energias e distintos períodos de semidesintegração observáveis.

Excitação - A adição de energia a um sistema, passando este do seu estado fundamental para um estado mais energético (excitado).

Fluxo de nêutrons - O número de nêutrons que atinge uma determinada área num certo período de tempo.

Isótopos - Nuclídeos que têm o mesmo número atômico mas distintos números de massa.

Material enriquecido - Material que contém um elemento no qual se aumentou a abundância de um dos isótopos em quantidade superior da que possui normalmente.

Nêutrons térmicos - Nêutrons com energia cinética correspondente ao equilíbrio térmico com os átomos do meio ambiente (energia de $\sim 0,025$ eV).

Pureza radioquímica (de um material radioativo) - É a proporção da atividade total que está presente na forma química expressa.

Radioatividade - A propriedade de certos nuclídeos emitirem radiação

ção pela transformação espontânea de seus núcleos.

Radioisótopo - Um isótopo que é radioativo.

Roentgen - Um roentgen é uma dose de exposição de radiação X ou γ tal que a emissão corpuscular associada por 0,001293 gramas de ar produz (no ar) íons que transportam uma unidade eletrostática de quantidade de eletricidade de ambos os sinais.

Secção de choque (de um determinado núcleo ou átomo) - É o número de interações por unidade de tempo dividido pelo fluxo de radiação e o número de núcleos ou átomos presentes.

Tempo de meia-vida - Tempo no qual a quantidade de um nuclídeo radioativo diminui para a metade do seu valor inicial.

CAPÍTULO I

I. INTRODUÇÃO GERAL

I.1. Química do "Átomo Quente"

Na química dos "Átomos Quentes" estudam-se as reações entre átomos de alta energia produzidos por transformações nucleares e outras espécies, geralmente menos energéticas.

Átomos quentes são aqueles que, livres ou combinados quimicamente, possuem altas energias (cinética ou potencial) em relação ao seu meio e que, por isto, são altamente reativos. Suas energias são, usualmente, maiores do que as necessárias para promoção de reações químicas convencionais, isto é, superiores a $100 \text{ kcal.mol}^{-1}$ (cerca de 4 eV por molécula). Como formalmente energias elevadas se relacionam com altas temperaturas-energias > do que 1 eV correspondem a temperaturas > do que 10^4 K - os átomos excitados a estes níveis são denominados "quentes".

A formação de produtos quimicamente estáveis a partir das reações induzidas pelo recuo de partículas (átomos, moléculas ou íons) só é possível se estas diminuírem as suas elevadas energias, por colisões com espécies do meio.

De qualquer forma, tais reações se desenvolvem por mecanismos bastante diferentes das reações térmicas - as convencionais. Também, devido às elevadas energias envolvidas, as transformações podem provocar reações químicas cujas energias de ativação constituiriam barreiras intransponíveis ao nível térmico.

A principal ênfase deste trabalho é a química dos átomos de trítio de alta energia cinética produzidos por reação nuclear em carbonato de lítio sólido.

Neste capítulo apresenta-se uma breve introdução à química do átomo quente de trítio (e átomos de carbono-11) em carbonatos e outros compostos. Cita-se os diferentes tópicos que serão abordados nos capítulos subsequentes.

I.2. Conhecimentos Históricos Gerais

Szilard e Chalmers [S1] foram os primeiros a demonstrar os efeitos químicos de transformações nucleares, quando irradiaram iodeto de etila líquido com nêutrons térmicos e comprovaram que a maioria do ^{128}I , formado pela reação nuclear $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$, aparecia na forma de iôdo livre no líquido e podia ser extraído por uma solução aquosa. Eles acreditaram que a quebra da ligação C-I ocorria por um processo físico de transferência de "momentum" do nêutron para o átomo de iôdo. Logo após foi demonstrado [A1] que a ruptura da ligação C-I resultava da energia de recuo proveniente da desexcitação do núcleo por emissão de raios gama. Investigações posteriores das reações de halogêneos ativados nuclearmente, usando vários halogenetos de alquila, mostraram que o processo de ativação também poderia resultar na formação de ligações carbono-halogêneo [G1].

Desde 1934 foram publicados centenas de trabalhos sobre os efeitos das transformações nucleares em sistemas orgânicos e inorgânicos. Artigos de revisão referentes a reações de espécies ativadas em sistemas orgânicos gasosos ou condensados que podem ser destacados são os de Willard [W1,2], Wolfgang [W3,4], Maddock e Wolfgang [M1], Filatov [F1,2], Campbell [C1], e Wolf [W5]. Reações de espécies ativadas nuclearmente no estado sólido foram analisadas por Walton [W6], Müller [M2], Harbottle [H1], e Andersen [A2]. Outra informação inclui uma bibliografia de publicações em

química do átomo quente [S2] e aquelas da "International Atomic Energy Agency" [Pl,2] sobre efeitos químicos de transformações nucleares.

I.3. Considerações Físicas sobre Transformações Nucleares

Nas reações nucleares em que ocorre captura de nêutrons é conveniente distinguir-se reações provocadas por nêutrons térmicos e por nêutrons rápidos. Nêutrons térmicos são aqueles que estão em equilíbrio térmico com a substância na qual eles se difundem; possuem energias da ordem de 0,025 eV (que é a energia cinética média de uma molécula a 20°C) e sua velocidade é da ordem de 2.200 m.s^{-1} . Nêutrons intermediários são os de energia situada entre 0,5 e 10 keV. Os nêutrons com energias entre 10 keV e 20 MeV são chamados de nêutrons rápidos; os de energias superiores a 20 MeV são denominados de nêutrons relativísticos. As reações provocadas por nêutrons térmicos se classificam em quatro categorias principais. O nêutron é capturado e o núcleo composto emite: radiação gama; uma partícula alfa; um próton ou outra partícula; ou provoca a fissão nuclear.

A probabilidade de que um nêutron seja capturado por um determinado átomo depende do átomo e da energia do nêutron. Portanto, não há uma única curva que permita predizer o comportamento dos nêutrons ao interagir com a matéria. Denomina-se a probabilidade de ocorrência da captura como seção de choque, ela existe tabelada para cada material e para cada energia do nêutron.

Faz-se, a seguir, algumas considerações sobre a reação (n,α) que é o tipo de reação nuclear usada neste trabalho.

I.3.1. Reações Nucleares (n, α)

As partículas alfa obtidas bombardeando um núcleo com nêutrons térmicos, são emitidas com velocidades extremamente altas. Por exemplo, as partículas alfa emitidas por lítio-6 bombardeado por nêutrons térmicos têm uma velocidade média de $1,8 \times 10^7 \text{ m.s}^{-1}$, enquanto que os átomos de gás hélio a 0°C têm uma velocidade média de $1,3 \times 10^3 \text{ m.s}^{-1}$. Portanto, a energia cinética da partícula alfa é bem maior do que a dos átomos de hélio.

A dinâmica clássica não consegue explicar como partículas alfa com alguns MeV de energia cinética podem ser emitidas por um núcleo, devido à grande barreira coulombiana. A mecânica quântica é aplicada para tentar explicar tal fato. Visualiza-se a partícula alfa como presa dentro do núcleo, de forma que para escapar ela deve ultrapassar uma barreira coulombiana. Então, procura-se descrever o movimento da partícula alfa dentro de um poço de potencial, por meio de uma função de onda cujo valor possa ser determinado para um ponto qualquer no espaço. Quando valores deste tipo são elevados ao quadrado obtêm-se probabilidades de se encontrar a partícula alfa nos pontos considerados. Através de cálculos verifica-se que apesar de ser muito pequena, a probabilidade da partícula alfa se encontrar fora do núcleo é diferente de zero, ou seja, é possível para uma partícula alfa com energia menor do que a da barreira coulombiana escapar desta.

De forma mais simples, pode-se dizer que a partícula alfa se movimenta dentro do poço de potencial e "colide" com a barreira até que, perfeitamente por acaso, ela é encontrada do lado externo do poço de potencial. Outro mecanismo que procura explicar este processo admite que a partícula alfa passa através da barre

ra e não sobre ela; por isto ele tem o nome de "efeito túnel".

O efeito túnel pode explicar esta observação experimental de um modo bastante simples, pois a partícula tendo uma energia cinética elevada pode colidir com a barreira num ponto mais alto e dessa maneira "atravessá-la" num ponto de "menor espessura".

Como se sabe, o nêutron térmico ao colidir com o núcleo do elemento alvo forma um núcleo composto; este é instável e se estabiliza por emissão de uma partícula alfa (ou outra partícula), em consequência do que o "novo" núcleo sofre um recuo. A energia média de recuo, E_r , é segundo Libby [L1]:

$$E_r = E \left[\frac{(M \cdot m_1)}{(M \cdot m_2)} + \frac{m_2 (m_2 + M - m_1)}{(M + m_2)^2} \left\{ 1 + \frac{Q}{E} \cdot \frac{M + m_2}{m_2 + M - m_1} \right\} \right]$$

Onde E é a energia cinética da partícula incidente de massa m_1 ; M é a massa do átomo alvo; m_2 é a massa da partícula alfa emitida e Q é a energia interna perdida na reação.

A reação nuclear ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$, com energia de Q igual a 0,77 pJ (4,80 MeV), representa a melhor fonte para obtenção de uma considerável quantidade de átomos quentes de trítio, que após termalizados entram em combinação química com íons, moléculas do meio, ou se encontram prêsos no retículo cristalino. Este trítio serve para marcar compostos que podem ser analisados por radiometria. A energia de recuo da partícula alfa nesta reação nuclear é cerca de 0,33 pJ (2,06 MeV) e a energia média de recuo do trítio é de 0,44 pJ (2,73 MeV). Na Tabela 1.1. encontram-se outros dados referentes a esta reação nuclear [S3]. Então esta reação nuclear é também conveniente para o estudo dos efeitos da radiação nos compostos de lítio após irradiação com nêutrons térmicos.

I.4. Considerações Químicas sobre Transformações Nucleares

I.4.1. Distinção entre Reações Quentes e Térmicas

Dados experimentais que suportam a teoria de Estrup e Wolfgang [E1] foram obtidos de sistemas gasosos, devido à facilidade de se medirem somente as grandezas referentes às reações quentes. O tratamento teórico indica que o átomo inicialmente quente pode reagir em qualquer região energética.

Reações que ocorrem a energias bem acima da região térmica (bem maior do que 0,02 eV - equivalente a temperatura de ~300 K) podem ter as seguintes características. Originarem produtos que não se formam nas reações térmicas (tais como aqueles desfavorecidos termodinamicamente); o rendimento de tais reações quentes deve ser independente da temperatura e concentração de aditivos, os quais devem afetar somente reações termalizadas. Reações quentes são sensíveis a aditivos inertes os quais contribuem para a desenergização de átomos ou espécies por colisão [W3,C1].

A adição de pequenas quantidades de brometo, ou outros supressores de radicais, tem um drástico efeito na redução do rendimento de produtos orgânicos [W2]. O significado disto é que o brometo é consumido por reação térmica. Os radicais contendo bromo radioativo, formado pela reação nuclear $^{81}\text{Br}(n,\gamma)^{82}\text{Br}$, são suprimidos térmicamente no sistema brometo de metila líquido com 0,1 mol % de brometo [M3] e aparecem na fração inorgânica.

Reações "quentes", entretanto, podem ser determinadas em sistemas líquidos por reação de supressão de espécies termalizadas através do uso de sequestradores apropriados.

I.4.2. Ruptura e Reformaço de Ligaçoes Químicas

Os primeiros experimentos sobre os efeitos químicos devidos a ativação nuclear eram concernentes ao modo pelo qual o átomo ativado rompia suas ligações com a molécula original.

Para medir a probabilidade de ruptura de ligações primárias são necessárias condições experimentais em que as possibilidades de recombinação (para formar as moléculas tipo "pai") sejam mínimas. No caso de processos nucleares que envolvem energias de recuo muito pequenas, isto é, conversão interna, o espaço de confinamento formado pelas moléculas do solvente em torno do sítio da transformação nuclear em um líquido pode favorecer a recombinação; por isto os experimentos devem ser feitos em fase gasosa. Se as energias cinéticas dos átomos de recuo são suficientemente elevadas para separar os fragmentos em um meio líquido, a probabilidade de recombinação dos fragmentos pode ser reduzida trabalhando com concentrações muito baixas da molécula "pai" no diluente "inerte" (diluente inerte é uma substância com a qual o átomo ativado não se combina). Em sistemas gasosos ou líquidos pode ser adequado adicionar uma substância com a qual o átomo radioativo se combina através de uma reação de alta probabilidade, após a ruptura da ligação primária, dando um composto de fácil separação. Podem ser introduzidos supressores de radicais para diminuir a probabilidade de recombinação do átomo radioativo com um dos radicais produzidos pelo seu recuo. Em estudos na fase gasosa é conveniente introduzir um moderador inerte para remover a energia cinética do átomo de recuo através de colisões.

Como um resultado do exposto acima, os seguintes mecanismos podem levar à ruptura da ligação química primária:

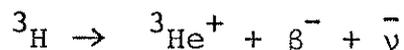
a. O átomo ativado pode adquirir energia cinética suficien-

te para romper suas ligações [isto é, em reações (n, γ) ou em reações com emissão de partículas α , B , p ou n].

- b. Podem ser perdidos suficientes elétrons da camada externa para causar a ruptura da ligação, isto é, processos em cascata. Deve-se lembrar que a carga pode distribuir-se por toda a molécula antes do átomo ativado ter condições de quebrar suas ligações, conduzindo a diferentes modos de destruição molecular.
- c. A excitação eletrônica, oriunda de uma transformação nuclear, pode induzir uma dissociação molecular, p.ex., na emissão de partícula beta com rearranjo não adiabático do sistema eletrônico. Novamente, a extensão da excitação por toda a molécula pode levar a vários produtos de decomposição.

As reações de reformação de ligações podem ser classificadas em duas categorias distintas. A primeira refere-se a reações que ocorrem durante a termalização do átomo de recuo e que resultam dos choques elásticos e inelásticos com átomos e moléculas da vizinhança. A segunda categoria são as reações que ocorrem por "recozimento" da amostra irradiada. Estas também podem se processar após termalização. São reações lentas, no estado sólido.

O trítio é um emissor de beta puro, cuja desintegração pode ser representada pela equação



O elétron (β^-) emitido possui energia máxima de 0,003 pJ (18,7 keV) e média de aproximadamente 0,001 pJ (5,7 keV). O anti-neutrino ($\bar{\nu}$) é uma partícula neutra, de massa desprezível.

Como este processo de desintegração não é de importância re

levante neste trabalho não se apresenta maiores detalhes; estes podem ser encontrados nas referências [W7, S3 e S4].

Encerrando estas considerações químicas sobre as transformações nucleares é necessário salientar que foram propostos vários modelos, com o intuito de descrever mecanismos de reformação das ligações durante o processo de termalização do núcleo de recuo. Pode-se destacar, o modelo das colisões elásticas e inelásticas introduzido por Libby [L1] e desenvolvido por Müller e colaboradores [M4]; o modelo da "fragmentação caótica" proposto por Willard [W8]; o da "zona quente" estabelecido por Harbottle e Sutin [H2]; o modelo da perda de ligantes de Libby [L2] que tenta explicar o efeito do recuo de átomos radioativos em oxianions de cloro, bromo e manganês, trabalho realizado por D'Agostino [D1]. Yoshihara e colaboradores [Y1] propuseram o modelo das "três regiões", para reações de átomos quentes em sólidos. A descrição da maioria dos modelos citados se encontra no trabalho de Lanças [L3]. Nenhum deles é de aplicação geral; suas previsões só foram confirmadas em um número reduzido de sistemas. Seus princípios básicos, vantagens e restrições são tratados em artigos de revisão [M5, H3].

I.5. Processos de Recozimento

O desaparecimento de defeitos criados nos sólidos pelas reações nucleares é definido como "recozimento". Este pode ser induzido por aquecimento [M6], radiação ionizante [S3, M6], radiação ultravioleta [M6, A2], pressão [A2, A3] ou ultrassom [G2].

O recozimento parece ocorrer em quase todos os sólidos irradiados. Contudo, a maioria dos dados existentes refere-se a sólidos polares, especialmente sais de íons complexos [M7].

O recozimento pode ocorrer sequencialmente ou, aparentemente, como uma única etapa. Os processos de recozimento por radiação e térmico foram estudados exhaustivamente e parecem estar intimamente relacionados [B1].

Um ponto importante no estudo das consequências que sofre o sólido devido a reação nuclear é que as reações envolvidas pelo recozimento de defeitos dispersos numa matriz sólida devem ser afetadas pelas propriedades intrínsecas daquele sólido. Uma melhor compreensão destas propriedades pode, portanto, decorrer da análise do mecanismo dos processos em que o átomo de recuo é envolvido. Também deve ser considerado que durante a irradiação da amostra com nêutrons térmicos pode ocorrer recozimento por radiação, devido aos raios gama produzidos no reator e se a temperatura do reator, no local da irradiação, não for muito baixa, pode haver recozimento térmico durante a irradiação.

O recozimento envolvendo os átomos de recuo é, do ponto de vista formal, similar ao recozimento dos danos criados em sólidos por irradiação com fótons, partículas carregadas ou nêutrons. Nestes casos os sólidos apresentam regiões com estruturas modificadas, devido a produção de defeitos cristalinos. Tais defeitos são observados através das mudanças na distribuição das espécies químicas marcadas com o átomo radioativo encontradas ao analisar a amostra. Por outro lado, os defeitos provocados por irradiações podem também ser estudados por meio de medidas envolvendo as espécies não marcadas (espectroscopia ótica, ressonância paramagnética eletrônica, ressonância nuclear quadrupolar, etc.).

O recozimento térmico é feito por tratamento térmico isocronico ou isotérmico da amostra e tem sido estudado exhaustivamente em muitos sólidos inorgânicos e em alguns sólidos orgânicos. O

recozimento isotérmico envolve reações "rápidas" e "lentas", numa temperatura pré-determinada.

A cinética de recozimento pode fornecer, em princípio, informações sobre as propriedades do domínio perturbado. Existem poucos dados referentes aos mecanismos de reações, apesar de grande número de experiências e das numerosas hipóteses. Estes processos podem incluir reações químicas ordinárias, de troca ativada, ou processos eletrônicos. A teoria de Maddock [M7] sobre os defeitos cristalinos, aplicada ao sistema K_2CrO_4 , interpreta o recozimento térmico como uma interação entre os sítios de reação, (n, γ) , no caso, e os defeitos reticulares. Como consequência, os sítios vizinhos a um defeito promoverão, inicialmente, o recozimento do mesmo.

Sharman e McCallum [S6] analisaram os efeitos causados pelo recozimento térmico de amostras de carbonato de sódio irradiadas com raios gama. As amostras, contendo carbono-11 devido à reação nuclear $^{12}C(\gamma, n)^{11}C$, foram submetidas a recozimento térmico por 10 minutos, em forno, na faixa de temperatura de 140 a 800°C. Testes preliminares, efetuados a 800°C, indicaram que menos de 2% da atividade de carbono-11 era liberada pelo recozimento térmico.

As amostras submetidas a este tratamento foram dissolvidas em água e foi determinada a distribuição da atividade entre monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido oxálico, ácido glioxílico e ácido glicólico. Os resultados permitiram concluir que a atividade começa a diminuir em torno de 140°C para o ácido glioxílico, em torno de 340°C para o ácido glicólico e em aproximadamente 400°C para o ácido oxálico. Em cada caso, a atividade de carbono-11 apareceu na fração de carbonato. Após recozimento térmico a temperaturas de 500°C e superiores, essencialmente toda a a-

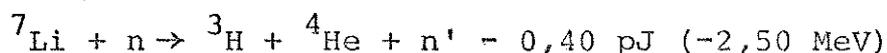
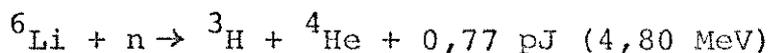
tividade de carbono-11 estava na forma de carbonato.

Outras informações sobre estudos de recozimento térmico, em amostras de carbonato metálico irradiado, encontram-se em III.2. deste capítulo, que trata do estudo de trítio em carbonatos.

II. QUÍMICA DO ÁTOMO QUENTE DO TRÍTIO DE RECUO

O elemento químico hidrogênio possui três isótopos naturais, dos quais o de número de massa igual a três, denominado trítio (^3H ou T), é radioativo e desintegra-se a hélio-3 com emissão de partícula beta (β^-), o seu tempo de meia-vida é de 12,26 anos [G3].

O lítio, irradiado com nêutrons, produz trítio através de duas reações nucleares:



A reação mais adequada é a do lítio-6, pois é exotérmica (0,77 pJ liberados por átomo transformado). A tabela I.1. contém os dados referentes à produção de trítio devido a reação nuclear $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$.

Nos sólidos, um átomo quente de trítio de alta energia perde sua energia cinética em colisões com outros átomos até ser freado e confinado em um espaço de desordem de aproximadamente um nanometro [M1]. Além do átomo de trítio, agora "frio", este espaço contém outros átomos cujas ligações iniciais foram quebradas por colisões com o átomo quente de trítio, assim como novas espécies químicas que se formam por redistribuição das ligações. Há possibilidade de algumas destas espécies químicas incorporarem o átomo de recuo.

Tabela I.1. Dados referentes à reação nuclear ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$.

Seção de choque	$953 \times 10^{-28} \text{ m}^2$
Energia de recuo do trítio	0,437 pJ
Energia de recuo da partícula alfa	0,329 pJ
Abundância natural de lítio-6 (%)	7,42
Nº de átomos de ${}^3\text{H}$ produzidos por segundo (fluxo = $10^{16} \text{ n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$)	$7,13 \times 10^{12} / \text{g Li}_2\text{CO}_3 \text{ nat.}$
Tipo de desintegração	beta (β^-)
Tempo de meia-vida do ${}^3\text{H}$	$3,8 \times 10^8 \text{ s.}$
Energia máxima de β^-	0,003 pJ
Energia média de β^-	0,001 pJ
Percurso do ${}^3\text{H}$ em água líquida	$6,6 \times 10^{-3} \text{ m}$
Percurso médio de β^- no ar	$6,0 \times 10^{-3} \text{ m}$
Percurso médio de β^- na água líquida	$6,0 \times 10^{-6} \text{ m}$
Massa nuclídica de lítio-6	6,015126
Massa nuclídica de trítio	3,016049

A química do átomo quente de trítio de recuo tem sido estudada em vários laboratórios nos últimos anos. Por causa disto, e devido a sua simplicidade, as reações de hidrogênio (T) quente são, agora, relativamente bem entendidas e adequadas para serem usadas como protótipo para a química do átomo quente em geral.

A maioria dos estudos sobre os mecanismos das reações de hidrogênio quente foram feitos com sistemas gasosos, não só pela simplicidade, como também porque sequestradores de espécies e técnicas de moderação podem ser facilmente usados nestes sistemas. A tabela I.2. apresenta os produtos de reação de átomos quentes de trítio em alguns sistemas gasosos [S3].

Tabela I.2. Produtos de reação dos átomos quentes de trítio com alguns alcanos gasosos (1 atm., 20°C).

Produto	Rendimento expresso em % de atividade total				
	Metano	Etano	Propano	Butano	Isobutano
HT	20,2	33,1	37,4	39,2	41
CH ₃ T	24,0	2,0	2,2	1,6	3,2
C ₂ H ₅ T	0	19,7	0,9	0,9	0
C ₂ H ₃ T	0	1,0	1,4	1,4	0,3
C ₂ HT	0	0	0	0	0
C ₃ H ₇ T	0	0	20,2	0,7	0,7
C ₃ H ₅ T	0	0	0,2	0,2	1,6
n- C ₄ H ₉ T	0	0	0	21,8	0
i- C ₄ H ₉ T	0	0	0	0	22,8
i- C ₄ H ₇ T	0	0	0	0	0,2
Radical CH ₂ T	4,6	~6	2,3	1,5	1,0
Radical C ₂ H ₄ T	0	0,7	1,3	0,7	0,3
Total dos produtos	49	63	66	68	71

II.1. Tipos de Reações em Gases e Líquidos

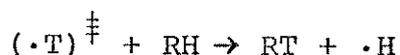
Os resultados da tabela I.2. ilustram os vários tipos de reações simples do átomo de hidrogênio quente, as quais descreve-se a seguir.

a. Rearranjo dos átomos de hidrogênio



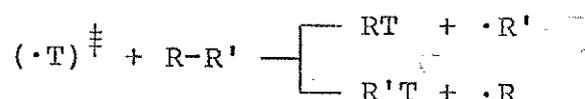
Esta reação não é tipicamente quente; ela também ocorre com os átomos térmicos de trítio. Naturalmente os átomos quentes de trítio podem ter eficiências de colisão bastante elevadas.

b. Substituição dos átomos de hidrogênio



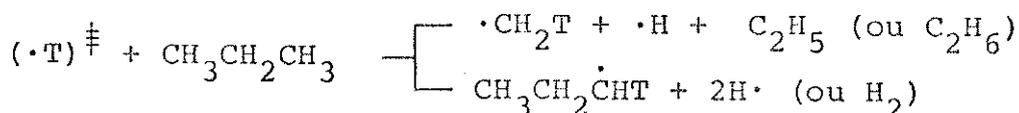
Esta reação é tipicamente quente; não ocorre com átomos térmicos de trítio. Está relacionada com os átomos de trítio com energia cinética de aproximadamente 0,3 aJ (2 eV).

c. Substituição de grupos alquila

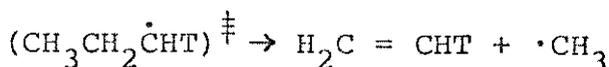


Em geral, após romper a ligação carbono-carbono, o átomo de trítio se fixa sobre o fragmento radicalar menor. No caso dos alcanos apresentados na tabela 1.2 e do neopentano [ML], por exemplo, o rendimento do CH_3T é superior a qualquer outro de espécies orgânicas marcadas com trítio originadas de fragmentos.

d. Substituição de duas entidades



Os radicais tritiados formados nesta reação podem, também, ter uma energia de excitação suficiente para proporcionar uma posterior dissociação em, p. ex., produtos insaturados.

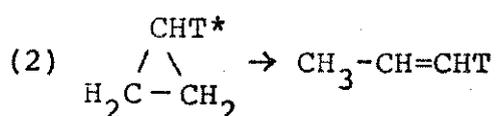
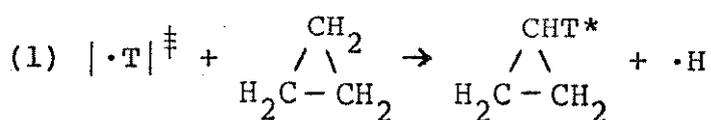


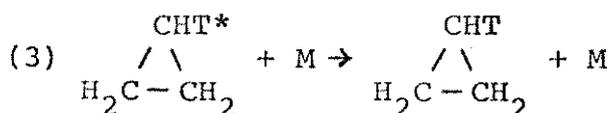
As reações químicas de átomos quentes de trítio provenientes da reação nuclear ${}^6Li(n,\alpha){}^3H$ foram estudadas empregando alguns hidrocarbonetos alifáticos e aromáticos [S5]. Foi encontrado que existe uma diferença significativa entre a razão HT/RT observada para hidrocarbonetos alifáticos e a mesma razão para os aromáticos. Este resultado foi atribuído ao aumento do rendimento de produtos substituídos e diminuição do rendimento de HT nos hidrocarbonetos aromáticos, comparativamente aos alifáticos. Es-

tudos sobre reações de átomos de trítio de recuo em algumas misturas de sistemas líquidos (benzeno-n-hexano, benzeno-n-heptano e tolueno-ciclohexano) confirmaram a observação feita previamente com mistura benzeno-ciclohexano que os rendimentos de produtos de substituição são linearmente proporcionais à fração molar de cada componente [S5].

Os átomos quentes de trítio são capazes de reagir nas diversas posições de moléculas orgânicas, desde que as suas energias cinéticas sejam suficientemente elevadas. Nestas condições, as diferenças entre as energias de ativação das reações nos vários sítios deixam de ser significativas, como fatores de controle dos mecanismos de reação. Conseqüentemente, ocorrem várias reações que não são detectadas ao nível térmico.

A substituição de um átomo de hidrogênio, ou outro átomo ou radical, de uma molécula, por um átomo de trítio, produz uma nova molécula marcada, que não está em equilíbrio térmico com o seu ambiente. A sobrevivência desta molécula, excitada e marcada, após reações químicas, depende das velocidades relativas de isomerização ou decomposição das espécies excitadas. Nos casos em que a molécula excitada pode se rearranjar ou se decompor facilmente, é razoável esperar-se uma competição entre reação e desexcitação. Foram efetuados experimentos demonstrando tal competição em sistemas gasosos, como por exemplo, as seguintes reações com ciclopropano, nas quais o asterisco denota uma molécula excitada vibracionalmente e M significa moderador [R1].





As velocidades relativas das reações (2) e (3) dependem da pressão do gás na ampola de irradiação e da energia da molécula excitada de ciclopropano.

As reações de trítio de recuo com misturas de etano-butano e etano-neopentano foram estudadas na presença e ausência de hélio como moderador [Ul]. É mostrado que as moléculas maiores são marcadas pelos átomos de recuo de energia média maior do que aquelas que marcam o etano. Ficou evidenciado, também, que os átomos de hidrogênio em sítios de CH₂ são substituídos por átomos de trítio com energia maior do que aqueles em sítio de CH₃. Quanto mais complexo é o grupo ligado ao carbono, maior é a energia média dos átomos de recuo que reagem com a ligação C-H.

II.2. Mecanismos de Reações

O modelo geralmente aceito para as reações do átomo de hidrogênio quente é o seguinte:

1. A interação primária de um átomo de hidrogênio quente com uma molécula é rápida, comparável ao período de vibração da ligação (aproximadamente 10^{-13} - 10^{-14} s). Devido a isto e ao seu pequeno tamanho um átomo de trítio colide com poucos átomos durante o seu percurso - ao fim do qual ele se encontra "frio" - e rompe poucas ligações, uma ou duas, de acordo com as observações. Desde que nestas colisões só podem ser transferidas quantidades limitadas de energia, a probabilidade de reações quentes de combinação deve declinar acima de 8 a 16 aJ (5-10 eV).

2. O caminho real da reação é então determinado por vários fatores.

- a. Parâmetro de impacto - ponto e ângulo de impacto. Estas considerações estéricas determinam quais os átomos e ligações que são afetados e quais as reações possíveis. Há quatro modos de reações que correspondem a substituição e abstração com diferentes parâmetros de impacto (fig. 1.1.). Considerações estéricas também predizem que o ataque a ligações menos acessíveis deve ser menos eficiente - experimentalmente parece ser o caso - substituição em ligações C-C e C-H terciárias são menos frequentes do que nas ligações primárias C-H mais acessíveis.
- b. Restrições de inércia sobre processos de relaxação requeridas para certas reações. Uma reação tenderá a ser proibida se ela requer movimentos de relaxação vibracional-rotacional que sejam lentos comparativamente ao tempo de colisão. Uma ilustração disto é o fato da substituição de um átomo de hidrogênio ocorrer com retenção de configuração; a substituição com inversão de Walden (fig. 1.1.) é proibida, porque o tempo de relaxação para o movimento dos ligantes é relativamente longo (10^{-13} s.). Então, não existe orbital vazio disponível ao qual possa se ligar (note-se que o período de colisão é curto, 10^{-14} s) e o átomo de trítio incidente não é capturado. Em contraste, a substituição do átomo de hidrogênio sem inversão não envolve movimento de ligantes pesados e não é proibida.
- c. Efeitos da força de ligação. Diferenças pequenas na força de ligação têm um efeito profundo sobre as pro-

CONFIGURAÇÃO

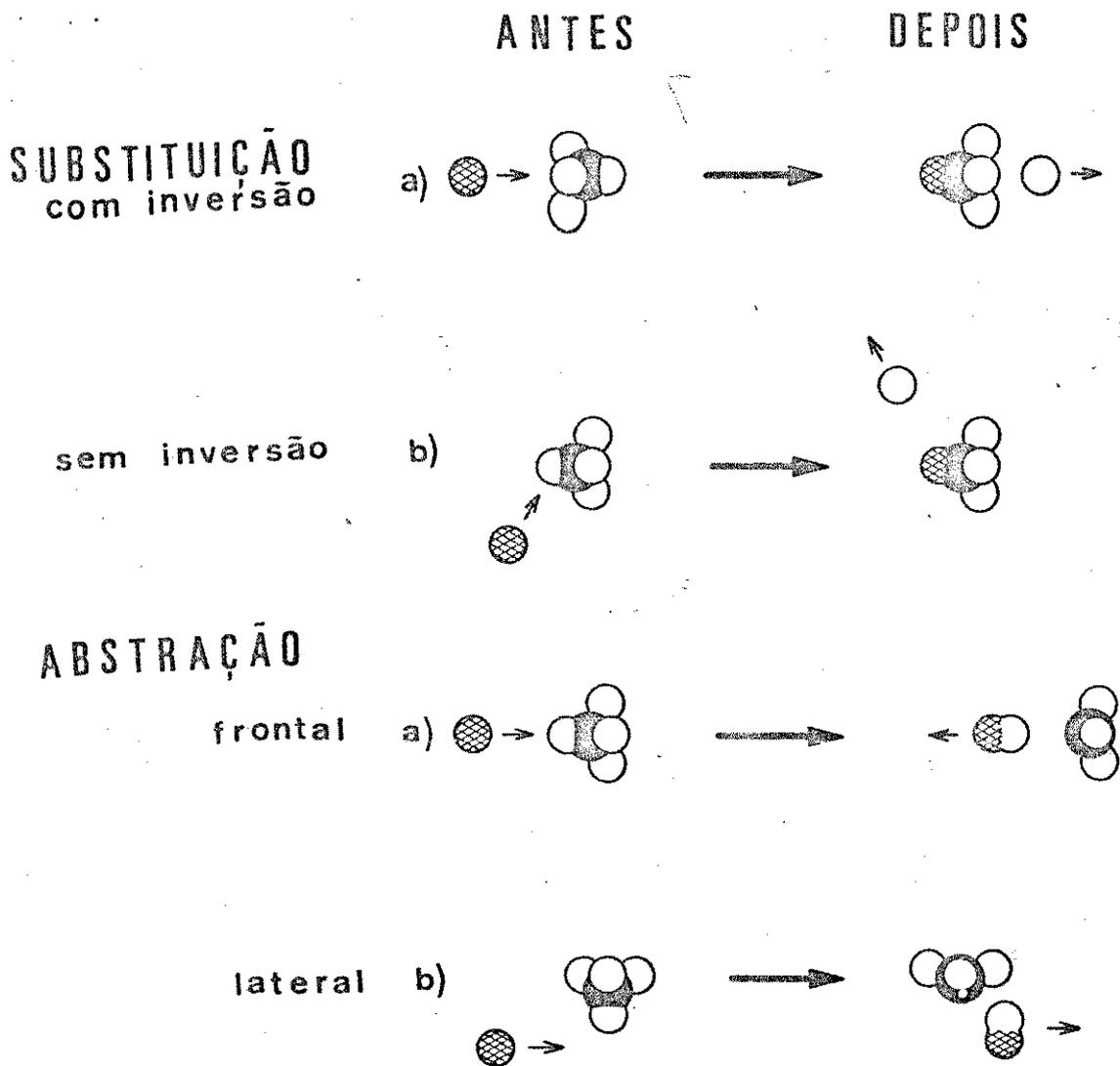


FIG-1-1 MODELO DE COLISÃO PARA ATOMOS QUENTES DE ^3H
(aplicado principalmente para gases)

babilidades de reação térmica. Em contraste, a influência deste fator sobre uma reação quente primária parece, na maioria dos casos, ser relativamente pequena. Isto é razoável desde que a quantidade de energia disponível para dirigir a reação é grande, comparada com a maioria das energias de ligação. A abstração (para formar HT) é uma exceção; foi demonstrado que ela tem grande correlação com a força de ligação $|R_2|$.

- d. Decomposição secundária. Os efeitos da energia de ligação são, naturalmente, também importantes na determinação da natureza e extensão de qualquer decomposição secundária relativa ao produto primário. Tal decomposição é governada pelo mecanismo normal do decaimento unimolecular e procede, geralmente, pelo modo que requer menor energia. Processos primários de substituição quente tendem a dar produtos contendo vários elétron-volts de energia interna. Se estes têm a disposição um caminho certo para decair, podem também se decompor em quantidade apreciável, especialmente na fase gasosa $|T_1|$. Isto deve ser considerado nas estimativas do rendimento do processo primário do átomo quente.

O modelo de reação simples apresentado aqui foi desenvolvido com base em estudos de sistemas gasosos. Entretanto, resultados sobre reações quentes em meio líquido ou sólido são muito semelhantes e acredita-se que se desenvolvam segundo o mesmo mecanismo.

III. QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES DE RECUO DE CARBONO-11 E TRÍTIO EM CARBONATOS

III.1. Estudos com Carbono-11

Rowland e Libby [R3] dissolveram carbonato de sódio em água e submeteram esta solução a radiações em um betatron, operando com uma energia máxima de 7,7 pJ (48 MeV) e uma intensidade de cerca de 200 roentgens (aproximadamente 200 rad) por minuto, produzindo átomos de carbono-11 (meia-vida de 20,5 min.) pela reação nuclear $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$. Determinaram a distribuição dos átomos radioativos entre CO e CO₂ e encontraram que praticamente 100% da atividade se encontrava na forma de monóxido de carbono.

Os efeitos químicos da reação $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ em carbonato de sódio anidro foram analisados por Sharman e McCallum [S6]. As amostras de carbonato de sódio foram colocadas em ampolas de plástico (acrílico) as quais, após selagem, foram expostas à radiações gama de um betatron operando a um pico de energia de 3,69 pJ (23 MeV). A intensidade na posição de irradiação variou de cerca de 1000 a 2000 roentgens por minuto em diferentes experimentos e o tempo de irradiação foi de 10 ou 20 minutos.

A atividade total de carbono-11, devida à reação nuclear citada, foi determinada através da contagem de atividade de um determinado peso de amostra irradiada.

Para investigar os compostos gasosos, que podem conter atividade de carbono-11, dissolveram 0,5 g do carbonato de sódio irradiado em 10 ml de água em um frasco conectado a uma linha para análise de gases. Um fluxo de ar, contendo quantidades conhecidas de monóxido de carbono e metano como carregadores, foi borbulhado lentamente através da solução. Os gases passam por uma so-

lução de hidróxido de sódio, onde o CO_2 é absorvido e, posteriormente, sobre óxido de cobre aquecido a 500°C . O monóxido de carbono é oxidado a dióxido de carbono, e este é absorvido em outra solução de hidróxido de sódio. Os gases remanescentes passam sobre óxido de cobre aquecido a 800°C , onde o metano é oxidado a dióxido de carbono, que também é absorvido em solução de hidróxido de sódio. As frações de carbonato são precipitadas como carbonato de bário. Este é lavado, seco e nele determina-se a atividade de carbono-11. As percentagens da atividade total de ^{11}C como CO e CO_2 são dadas na tabela I.3.

Para analisar os compostos não gasosos contendo carbono-11, os quais existiam na solução do sólido irradiado, 1 g de carbonato de sódio irradiado foi dissolvida em 10 ml de água contendo os carregadores desejados e a solução foi acidificada. O uso de formaldeído como carregador, o qual foi precipitado com derivado de 2,4-dinitrofenilhidrazona, indicou que uma considerável quantidade de atividade foi transportada. Entretanto, por repetidas cristalizações, a atividade específica foi reduzida a zero, indicando que o formaldeído não é um dos produtos da reação. Foi mostrado não existir metanol radioativo pelo uso de metanol como carregador, destilação da solução e oxidação do metanol no destilado para formaldeído, com KMnO_4 e H_3PO_4 . O formaldeído produzido foi precipitado como derivado de 2,4-dinitrofenilhidrazona no qual não foi observada atividade. Outros testes preliminares mostraram que a atividade de carbono-11 era transportada pelos carregadores ácidos fórmico, oxálico, glioxílico e glicólico. Os procedimentos usados para separar estes carregadores de uma solução acidificada de carbonato de sódio irradiado e a determinação da atividade total de carbono-11 presente em cada fração são descri-

tos a seguir.

Ácido fórmico - O ácido glioxílico (carregador) é precipitado como derivado de 2,4-dinitrofenilhidrazona. A solução é então destilada e o ácido fórmico existente no destilado é oxidado com cloreto mercúrico a dióxido de carbono, o qual é absorvido em solução de hidróxido de sódio. O carbonato é precipitado como carbonato de bário, lavado, sêco, pesado e determinada a sua atividade.

Ácido oxálico - A solução de carbonato de sódio irradiado, contendo carregadores, é acidificada com ácido acético. O oxalato é precipitado na forma de oxalato de cálcio, que, após lavagem, é dissolvido em ácido clorídrico diluído e reprecipitado pela adição de solução de hidróxido de amônio. A reprecipitação se repete até ser obtida uma atividade específica constante.

Ácido glioxílico - O ácido glioxílico é precipitado de uma solução de carbonato de sódio irradiado, contendo carregador, como derivado de 2,4-dinitrofenilhidrazona. Para purificação, o derivado é dissolvido em acetato de etila e, então, extraído com uma solução saturada de bicarbonato de sódio. O derivado é, então, reprecipitado pela acidificação da solução. Este procedimento se repete até obtenção de atividade específica constante.

Ácido glicólico - O ácido glicólico é precipitado de uma solução de carbonato de sódio irradiado, contendo carregador, como derivado de 2,4-difenilhidrazona. Para remover traços de ácido glioxílico ativo, são adicionadas porções de ácido glioxílico como carregador no filtrado, e reprecipitado como antes. O oxalato marcado com carbono-11 é removido pela neutralização e precipita-

ção como sal de cálcio. Traços de oxalato ativo existente na solução são removidos pela adição de uma pequena quantidade de oxalato de sódio e precipitação como oxalato de cálcio. A solução é tratada com solução de hidróxido de sódio até ficar fortemente básica, centrifugada e filtrada. Então é adicionado permanganato de potássio ao filtrado e a solução é aquecida para oxidar glicolato a oxalato. O excesso de permanganato é reduzido com formaldeído e o precipitado de dióxido de manganês é removido por filtração. A solução resultante é acidificada com ácido acético e o oxalato é precipitado como sal de cálcio. Foi encontrado que a atividade do precipitado era independente do rendimento na reação de oxidação.

A ausência de glioxal radioativo foi demonstrada usando glioxal juntamente com outros carregadores na solução de carbonato de sódio irradiado. Após acidificação, os derivados 2,4-dinitrofenilhidrazona de ácido glioxílico e glioxal precipitam juntos. Os dois derivados são separados por repetidas ebulições com etanol a 95%, no qual o derivado do ácido glioxílico é solúvel, enquanto que o derivado do glioxal é praticamente insolúvel. O derivado do glioxal foi purificado por recristalização em nitrobenzeno e não apresentou atividade.

As percentagens da atividade total de carbono-11 presente nas diferentes frações se encontram na tabela I.3.

Edwards e McCallum [E2] estudaram os efeitos químicos da reação $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ em amostras de carbonato de cálcio expostas à radiação de um betatron, operando a um pico de energia de 3,69 pJ (23 MeV), por um período de 10 minutos. A intensidade na posição de irradiação variou de 1000 a 2000 roentgens por minuto nos diferentes experimentos.

Tabela I.3. Distribuição da atividade de carbono-11 em solução aquosa de Na_2CO_3 irradiado.

Composto	Atividade total de ^{11}C (%)
Dióxido de carbono	22 ± 1
Monóxido de carbono	1 ± 1
Ácido fórmico	3 ± 1
Ácido oxálico	39 ± 1
Ácido glioxílico	24 ± 1
Ácido glicólico	10 ± 2

Os procedimentos químicos usados para isolar os compostos contendo atividade de carbono-11 foram semelhantes àqueles empregados por Sharman e McCallum [S6]. A presença de alta concentração de íons cálcio na solução interferiu no isolamento de alguns compostos. Os íons de cálcio foram removidos passando as soluções neutralizadas através de resina de troca catiônica, Dowex-50W, fortemente ácida, ou por precipitação como carbonato de cálcio. As percentagens da atividade total de carbono-11 das diferentes espécies formadas se encontram na tabela I.4.

III.2. Estudos com Trítio

Irradiando carbonato de lítio com nêutrons térmicos em reator nuclear obtêm-se uma quantidade considerável de "átomos quentes" de trítio, como resultado da reação nuclear $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$, a qual tem uma elevada seção de choque, $945 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ (945 barns). Esta reação libera uma energia total de 0,77 pJ (4,80 MeV) na forma de energia cinética pelo recuo dos átomos de ^3H e ^4He . Esta energia é depositada no sólido por meio de colisões dos átomos

Tabela I.4. Distribuição da atividade de carbono-11 em solução aquosa de CaCO_3 irradiado.

Composto	Atividade total de ^{11}C (%)
Dióxido de carbono	21 ± 1
Monóxido de carbono	1 ± 1
Ácido fórmico	2 ± 1
Ácido oxálico	36 ± 1
Ácido glioxílico	29 ± 1
Ácido glicólico	12 ± 1

produzidos com os átomos do retículo do sólido. Durante o percurso destes átomos no sólido é depositado cerca de 48 aJ (300 eV) por nanometro de percurso [G4], portanto o alcance de um "triton" tendo uma energia cinética de 0,437 pJ é de 9,1 μm no retículo do carbonato de lítio, produzindo uma distribuição praticamente uniforme de trítio, provavelmente em várias formas químicas no retículo do sal inorgânico.

Costea e Mantescu [C4] fizeram um estudo sobre o efeito do recozimento térmico em carbonato de lítio e outros compostos inorgânicos irradiados. As amostras de carbonato de lítio foram irradiadas na coluna térmica do reator durante 6-12 h., num fluxo de nêutrons térmicos de $1,2 \times 10^7 \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, fluxo de nêutrons rápidos de $6,3 \times 10^3 \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e uma velocidade de dose de radiação gama de 10^6 rad.h^{-1} a uma temperatura de aproximadamente 30-40°C.

As amostras irradiadas foram submetidas a recozimento térmico na faixa de temperatura de 100-900°C e determinaram as distribuições das atividades de trítio nas diferentes fases. Os resultados são dados na tabela I.5. Foram observadas mudanças de cor

Tabela I.5. Distribuição da atividade de trítio em Li_2CO_3 .

Fração (%)	T_2	T_2O (TOH)	Total
Irradiação	0,7	0,0	0,7
Aquecimento (100-900°C)	18,4	73,8	92,2
Dissolução	0,1	7,1	7,2

e fase: antes da irradiação, branco (ponto de fusão = 618°C); após irradiação, branco; durante aquecimento: 400°C, cinza; 700°C, decomposição total com perda de CO_2 e incorporação de Li_2O nas pa redes da ampola que continha a amostra.

Fizeram experiência de recozimento térmico isocrônico das amostras de Li_2CO_3 irradiadas. Aqueceram as amostras durante 15 minutos em temperaturas na faixa de 100-900°C e as análises revelaram que acima de 600°C tanto o T_2 como o T_2O parecem apresentar a competição entre a reatividade de trítio e o recozimento do cristal.

Collins e colaboradores [C2] dissolveram em solução aquosa de ácido sulfúrico uma determinada quantidade de carbonato de lítio, irradiado com nêutrons térmicos num reator. Destilaram esta solução e retiraram uma fração que foi analisada por cromatografia de troca iônica, coluna com dimensão de 12 x 0,6 cm empacotada com resina catiônica fortemente ácida, AG50W-X8, diâmetro de partícula de 0,149-0,074 mm ou resina aniônica fortemente básica, AG1-X8, diâmetro de partícula de 0,074-0,038 mm. Testaram vários eluentes. A atividade de trítio presente nas frações eluídas foi medida por contagem por cintilação líquida. Foram encontradas as seguintes espécies: acetato- ^3H , formiato- ^3H e água- ^3H .

Collins e Collins [C3] investigaram o efeito do recozimento

térmico do carbonato de lítio irradiado sobre a distribuição de trítio entre os produtos tritiados. Para estes experimentos, cada amostra de carbonato de lítio (abundância natural), irradiada em reator com fluxo de nêutrons térmicos de $4,3 \times 10^{16} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, foi submetida a recozimento térmico isocrônico durante 30 minutos, a temperaturas de 90-600°C, ou recozimento isotérmico a 280°C por um período de 8 horas. Após estes tratamentos as amostras foram dissolvidas em solução 1,5 N de ácido sulfúrico e a solução foi analisada imediatamente por cromatografia de troca aniônica, de acordo com o procedimento descrito em [C2]. As atividades das frações eluídas da coluna cromatográfica foram medidas por contagem por cintilação líquida. Foi determinado, como resultado do recozimento isocrônico, um ligeiro aumento nas quantidades de formiato- ^3H e acetato- ^3H , em aproximadamente 150-250°C.

Desde que o formiato- ^3H e o acetato- ^3H apresentam um comportamento semelhante, sob aquecimento, é improvável que o recozimento térmico seja a causa da grande diferença nas quantidades relativas de formiato e acetato observadas a diferentes doses de radiação.

Foi analisado também o efeito do recozimento térmico isocrônico sobre a atividade total de trítio em solução, e sobre a fração de água tritiada. Observaram que tanto a atividade total de trítio na solução quanto a atividade de água- ^3H decrescem até zero e de formas semelhantes, na faixa de temperatura de 200-500°C. Experimentos mostraram que a 280°C o recozimento isotérmico reduz, em 8 horas, a atividade total de trítio em aproximadamente 50%.

Kudo e colaboradores [K1] investigaram a forma química do trítio liberado por carbonato de lítio sólido (também Li_2O e LiOH) na faixa de temperatura de 100-600°C, com espectrometria de massa

e análises cromatográficas em fase gasosa. O carbonato de lítio pulverizado (tamanho de partículas $< 100 \mu\text{m}$) foi selado em ampola de quartzo sob pressão reduzida ($69,3 \text{ kN.m}^{-2}$) e irradiado em reator com fluxos de nêutrons térmicos e rápidos de $2,0 - 3,2 \times 10^{17} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ e $4 \times 10^{16} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$ respectivamente, a temperatura de aproximadamente 50°C .

A ampola de quartzo foi quebrada a temperatura ambiente e as espécies gasosas foram analisadas por cromatografia gasosa empregando hélio como carregador. O material sólido foi então transferido para um tubo de quartzo e aquecido durante 30 minutos, sob vácuo ($< 3,9 \text{ kN.m}^{-2}$), na faixa de temperatura de $100-600^\circ\text{C}$. Os gases liberados foram analisados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa. Foram feitas, também, medidas de radioatividade de espécies gasosas retidas em tubos resfriados a -72°C usando análise por cintilação líquida.

Os pesquisadores encontraram que a perda de HT para o carbonato de lítio aumenta em temperaturas superiores a 300°C , alcançando um patamar em torno de 600°C . O trítio liberado foi encontrado como TOH, HT ou T_2 , CH_3T e em compostos de fórmula geral $\text{C}_n\text{H}_{2n+x}$ ($n = 2, x = 0, 1$ e 2). A distribuição de trítio (%) na amostra do carbonato de lítio analisada, conforme descrito anteriormente, foi a seguinte: 1,7 de HT (T_2); 0,3 de CH_3T ; 1,0 de $\text{C}_2\text{H}_{2n-x}\text{-T}$; 96,9 de TOH e 0,1 de resíduo. O metano tritiado só foi identificado em amostras irradiadas por um longo período de tempo (~260 horas) e ao aquecer em temperaturas superiores a 300°C .

IV. ORGANIZAÇÃO DA TESE

Este trabalho é um estudo sobre produtos tritiados obtidos

de carbonato de lítio natural e enriquecido com lítio-6, irradiado com nêutrons térmicos em reator, com diferentes doses de radiação. No capítulo II encontram-se os principais objetivos desta pesquisa. O capítulo III contém uma revisão da literatura sobre a separação de álcoois, aldeídos, cetonas, éteres e ácidos carboxílicos por cromatografia de troca iônica. A síntese do Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, a preparação das amostras para irradiação e alguns detalhes do reator são descritos no capítulo IV, assim como uma descrição dos sistemas de Análises por Cromatografia Líquida, Cintilação Líquida, e Espectrometria de Massa. Os métodos analíticos, baseados em cromatografia líquida, desenvolvidos e padronizados para a separação das espécies tritiadas existentes em solução aquosa de carbonato de lítio irradiado, se encontram no capítulo V, junto com os resultados qualitativos e quantitativos obtidos. Neste capítulo também se discute o efeito da dose de radiação sobre a distribuição da atividade de trítio entre os produtos tritiados, após dissolução da amostra irradiada. O capítulo VI trata de análises de amostras de Li_2CO_3 irradiadas, submetidas a recozimento térmico isocrônico e isotérmico; das medidas de atividade de trítio em frações gasosas (obtidas por aquecimento do Li_2CO_3 irradiado) por cintilação líquida e uma tentativa de identificação, por espectrometria de massa, de espécies gasosas tritiadas. O capítulo VII contém uma discussão sobre os resultados obtidos e as conclusões.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS DO TRABALHO

I. DESENVOLVIMENTO DE TÉCNICAS ANALÍTICAS

O objetivo principal do presente trabalho foi desenvolver técnicas analíticas que permitam estudar produtos tritiados obtidos em carbonatos metálicos a partir de deposição de energia por processos de alta energia, incluindo reações nucleares. As informações obtidas aplicando estas técnicas analíticas servem para estudar os processos químicos que originam os produtos marcados com trítio.

Neste trabalho estudam-se os produtos tritiados, cujos precursores são espécies originadas no Li_2CO_3 sólido pela ação de nêutrons térmicos, através da reação nuclear ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$.

II. SEPARAÇÃO DE ESPÉCIES NEUTRAS E IÔNICAS

Quando uma amostra de Li_2CO_3 sólido irradiado é dissolvida em um solvente, as várias espécies que contêm trítio podem reagir no ato da dissolução ou ficarem livres em solução, talvez para reagirem com as moléculas do solvente ou com outras espécies presentes na solução.

Desde que as espécies tritiadas na solução refletem as espécies no sólido, as reações que ocorrem em solução podem ser reações de espécies tritiadas liberadas da fase sólida. A análise detalhada dos produtos tritiados em solução, de experimentos executados sob várias condições, pode fornecer informações acerca dos precursores existentes no Li_2CO_3 irradiado.

Portanto, um outro objetivo do trabalho necessariamente foi separar as espécies tritiadas neutras e iônicas, existentes na solução do carbonato de lítio irradiado com nêutrons térmicos. Dissolução destas amostras (irradiadas) em meio aquoso resulta uma atividade de trítio em solução, a qual pode ser analisada por cromatografia líquida de troca aniônica ou cromatografia de adsorção líquido-sólido com medidas de atividade de ^3H por cintilação líquida.

III. IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES TRITIADAS EXISTENTES EM SOLUÇÃO

O objetivo é identificar as espécies marcadas com trítio de terminando os tempos de retenção (t_r) destas espécies em colunas cromatográficas através de métodos de cromatografia líquida. Pretende-se identificá-las fazendo a determinação dos tempos de retenção de compostos autênticos marcados com carbono-14 como tambêm de compostos autênticos não radioativos e compará-los com os tempos de retenção dos compostos tritiados. A determinação do t_r de compostos radioativos é feita pela medida da atividade, nas frações eluídas, por cintilação líquida enquanto que o t_r dos compostos autênticos não radioativos determina-se por refratometria diferencial de fluxo.

IV. TEOR DE PRODUTOS TRITIADOS

O carbonato de lítio, tanto natural como enriquecido com lítio-6, foi irradiado em diferentes condições, principalmente variando o fluxo de nêutrons no reator, o tempo de irradiação das amostras e logicamente, a dose de radiações recebida pelas amostras. O objetivo é conhecer as mudanças nas quantidades de ativi

dades dos vários produtos marcados com trítio existentes na solução aquosa de carbonato de lítio irradiado, devido a reações que ocorrem dentro do cristal inorgânico e, possivelmente, durante a dissolução da amostra.

V. IDENTIFICAÇÃO DE ESPÉCIES GASOSAS

Amostras de Li_2CO_3 irradiado são aquecidas, a diferentes temperaturas (na faixa de 100-600°C) durante certo período de tempo, e os produtos gasosos obtidos nestas condições são analisados por espectrometria de massa. A expectativa é de uma indicação de, pelo menos, alguns dos possíveis precursores e/ou outras espécies relacionadas aos produtos tritiados identificados pela análise da solução de carbonato de lítio, contribuindo para esclarecer detalhes em relação as espécies existentes na matriz de carbonato de lítio sólido após irradiação.

Pretende-se comprovar se os produtos tritiados são liberados para a fase gasosa durante o aquecimento do Li_2CO_3 irradiado ou no ato da dissolução.

VI. "RECOZIMENTO" TÉRMICO

O objetivo foi investigar o comportamento dos produtos tritiados existentes no Li_2CO_3 irradiado quando este é aquecido durante um mesmo intervalo de tempo, mas a temperaturas diferentes, "recozimento" térmico isocrônico, também, investigar o comportamento das mesmas espécies quando o Li_2CO_3 irradiado é aquecido durante tempos diferentes à mesma temperatura, "recozimento" isotérmico.

Espera-se que um estudo sistemático dos efeitos de aqueci-

mentos nas amostras de carbonato de lítio irradiado revelem detalhes sobre possíveis reações no sólido ativadas por este tratamento.

CAPÍTULO 3

CROMATOGRAFIA DE TROCA IÔNICA DE ALDEÍDOS, CETONAS, ÁLCOOIS, ÉTERES E ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

I. INTRODUÇÃO

Encontra-se neste capítulo uma revisão da literatura sobre a separação de aldeídos, cetonas, álcoois, éteres e ácidos carboxílicos de baixo peso molecular usando cromatografia de troca iônica. Os experimentos descritos mostram as condições adequadas para as separações cromatográficas destes compostos (em diferentes misturas), isto é, tipos de resinas e tamanho de partículas das mesmas, dimensões de colunas, agentes de eluição e suas concentrações, etc.

Esta revisão serve para orientar o uso de cromatografia de troca iônica na separação de produtos orgânicos marcados com trítio, obtidos de carbonato de lítio irradiado com nêutrons térmicos, após dissolução em água. O átomo quente de trítio, devido sua elevada energia de recuo, quebra ligações carbono-oxigênio e provoca danos os mais diversos no retículo cristalino do sal inorgânico. Na reformação de ligações podem se formar precursores no cristal inorgânico que originam, após dissolução, compostos orgânicos de baixo peso molecular (C_1-C_3) pertencentes a uma ou mais das funções citadas anteriormente. A tabela 3.1 contém os diversos compostos orgânicos teoricamente possíveis de serem encontrados numa solução aquosa de carbonato de lítio irradiado. Comprova-se que há pelo menos 59 possibilidades excluindo os isômeros e outros compostos mais complexos, p.ex., compostos pertencentes a função mista éter-ácido carboxílico.

Tabela 3.1. - Continuação

Classe	Nº de compostos	Classe	Nº de compostos
<u>Cetonas</u>			
Alicíclica	$C_n H_{2n+2} (CO)$	Cíclico saturado (diálcool)	2
Cíclica	$C_n H_{2n} (CO)$	Cíclico insaturado	1
		<u>Álcool-éster</u>	1
		<u>Aldeído-ácido</u>	2
		<u>Cetona-ácido</u>	
		Monocarboxílico	1
		Dicarboxílico	1

Total: 59 compostos orgânicos possíveis.

* Não se consideraram os isômeros.

** Foram excluídas outras possibilidades mais complexas, p. ex., éter-ácido carboxílico.

II. ALDEÍDOS E CETONAS

Embora aldeídos e cetonas simples não se encontrem ionizados em suas soluções aquosas, é possível separá-los por meio de trocadores iônicos que interagem com a molécula, provocam a sua ionização e complexam com uma das partes carregadas. Para esta finalidade, a formação de complexo destes compostos com resinas de troca aniônica na forma bissulfito é adequada. Cromatografia iônica usando efeito "salino" (cromatografia "Salting-Out") [R3] ou diferenças na solubilidade de compostos individuais em eluentes orgânico-aquosos são os procedimentos de separação mais vantajosos.

Compostos carbonílicos são retidos por resinas de troca aniônica fortemente básicas na forma bissulfito, com a formação do complexo correspondente: ácidos α -hidroxissulfônico. Compostos carbonílicos são separados quantitativamente dos álcoois por sorção em coluna com resina de troca aniônica fortemente básica, Amberlite IRA-400, forma HSO_3^- , diâmetros das partículas na faixa de 0,12-0,30 mm e dimensão da coluna de 550 x 9,8 mm [G5,S7]. Os álcoois passam com o eluido, enquanto que as cetonas ficam retidas na coluna e podem ser eluidas com água quente ou uma solução de carbonato e bicarbonato.

Existem diferenças na sorção de aldeídos por resinas de troca aniônica na forma bissulfito. Como regra, os complexos de aldeídos com estas resinas são mais estáveis do que aqueles formados pelas cetonas e não é possível a eluição dos mesmos com água quente. Formaldeído, acetaldeído, glioxal e outros aldeídos são retidos fortemente por estas resinas. É possível separar alguns aldeídos de cetonas: elas são eluídas com água quente e os aldeídos com so

luções salinas $[\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{NaHCO}_3, 1\text{M}]$. Deste modo separam-se acetaldeído de acetona em Amberlite IRA-400 [G6,7].

Pode-se separar acetaldeído, acetona, ácido acético e etanol de uma mistura destes compostos [S7]. O ácido acético é retido em coluna empacotada com uma resina fortemente básica, Amberlite IRA-400, forma HCO_3^- , diâmetro de partícula 0,12-0,30 mm, enquanto que os outros compostos passam com o eluido. O ácido é, então, eluido com solução 0,1 M de carbonato de sódio. O eluido contendo o álcool e compostos carbonílicos passa por uma coluna empacotada com a mesma resina na forma bissulfito. O álcool não é retido e é determinado no eluido. Os compostos carbonílicos são sorvidos pela resina; acetona é eluída quantitativamente com água a 75°C e, finalmente, o acetaldeído é eluido com solução 1M de cloreto de sódio a temperatura ambiente.

Eluição por etapa ou com gradiente, usando solução de bissulfito, de sódio ou de potássio, de concentração crescente apresenta bons resultados na separação de compostos carbonílicos com resina de troca aniônica na forma bissulfito. A presença de bissulfito estabiliza compostos voláteis e os que tendem a polimerizar ou oxidar rapidamente. Quantidades micromolares de 1-hidroxi-2-propanona e piruvaldeído são separadas por este método, em coluna empacotada com resina de troca aniônica fortemente básica, Dowex 1-X10, diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm, coluna de dimensão de 600 x 9,5 mm; as eluições são feitas aplicando, sucessivamente, soluções de bissulfito de concentrações 0,1; 0,2; 0,4; 0,8 e 1,6 M [H4]. Os picos são simétricos, reproduzíveis e finos, em contraste com os picos assimétricos, irregulares e largos obtidos nas eluições com solução de carbonato-bicarbonato. Também é possível separar acetaldeído e formaldeído em coluna semelhante.

Resina de troca aniônica fortemente básica, Dowex 1-X2, foi empregada para cromatografia de compostos carbonílicos e não logrou sucesso devido a forte retenção da maioria dos compostos e a possível polimerização de alguns aldeídos na coluna [G8].

Breyer e Rieman [B2] aplicaram a cromatografia de troca iônica usando o efeito "salino" para separações de aldeídos e cetonas. Encontraram que soluções de sulfato de amônio são satisfatórias como agente de eluição. Testaram resinas de troca catiônica fortemente ácidas contendo grupo sulfônico, isto é, Dowex 50-X4, Dowex 50-X8 ou Amberlite CG-120, e resinas de troca aniônica fortemente básicas, Dowex 1-X4, Dowex 1-X8 ou Amberlite CG-400. Na tabela 3.2. se encontram os valores da razão de distribuição C (quantidade da substância na resina, em qualquer prato, dividida pela quantidade da substância no volume intersticial no mesmo prato) de vários compostos, obtidos com colunas empacotadas com as resinas citadas anteriormente e eluições com soluções de sulfato de amônio, em diferentes concentrações. Encontraram os seguintes valores para os volumes intersticiais com resinas tendo diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm (malha 200-400): Dowex 50-X4, 0,34 Vc; Dowex 50-X8, 0,37 Vc; Dowex 1-X4, 0,40 Vc; Dowex 1-X8, 0,41 Vc; Amberlite CG-400, 0,59 Vc. Vc representa o volume em "camada" da resina.

Tanto a separação quanto a largura dos picos eluídos aumentam com o aumento do grau das ligações cruzadas da resina de troca aniônica Dowex 1. Com as resinas catiônicas, os valores das razões de distribuição C diminuíram conforme o grau de ligações cruzadas variou de 4 para 12%; com o aumento posterior no grau de ligações cruzadas, C tornou a aumentar, embora ligeiramente [B3]. A eficiência de separação é melhor em resinas de diâmetro de par-

Tabela 3.2. Valores da razão de distribuição C_S de compostos carbonílicos em cromatografia "Salting-Out".

Resinas	Composto carbonílico	Concentração de sulfato de amônio (M)						
		0,00	0,50	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
Resinas de troca catiônica								
Dowex 50-X4	Acetona	1,53	-	2,89	3,84	5,17	10,0	-
	Metil etil cetona	1,89	-	4,43	6,50	9,71	22,8	-
	Metil propil cetona	2,55	-	6,89	11,11	18,9	-	-
Dowex 50-X8	Acetona	1,01	-	2,15	3,16	4,47	8,60	-
	Metil etil cetona	1,41	-	3,60	5,64	8,73	-	-
	Metil propil cetona	1,96	-	5,98	10,30	17,50	-	-
Amberlite CG-120	Acetona	1,05	1,47	2,14	2,80	3,94	8,28	-
	Metil etil cetona	1,42	2,18	3,28	4,74	7,24	19,4	-
	Metil propil cetona	1,95	3,10	4,93	8,62	14,50	-	-
Resinas de troca aniônica								
Dowex 1-X4	Acetona	0,57	1,02	1,32	-	2,58	4,56	8,07
	Metil etil cetona	0,83	1,60	2,41	-	5,10	12,30	24,00
	Metil propil cetona	1,39	2,77	4,32	-	11,50	32,20	-

Tabela 3.2. - Continuação

Resinas	Composto carbonílico	Concentração de sulfato de amônio (M)						
		0,00	0,50	1,0	1,5	2,0	3,0	4,0
Dowex L-X8	Formaldeído	1,05	0,93	1,00	-	0,98	0,97	0,88
	Acetaldeído	0,80	0,98	1,22	-	1,52	2,18	2,92
	Acetona	0,70	0,93	1,53	-	3,00	6,12	10,90
Amberlite	Acetona	0,34	0,49	0,75	-	1,43	3,67	-
	Metil etil cetona	0,73	1,05	1,97	-	4,52	-	-
	Metil propil cetona	1,49	2,55	4,16	-	-	-	-

C_S = quantidade da substância na resina, em qualquer prato, dividida pela quantidade da substância no volume intersticial no mesmo prato.

tícula de 0,038-0,074 mm do que em resinas com partículas de diâmetros maiores. As substâncias separadas em resina Dowex 1-X8 apresentam cromatogramas com picos mais estreitos do que com resina Amberlite CG-400, então a primeira resina permite a obtenção de resultados mais satisfatórios.

A cromatografia de troca iônica em coluna empacotada com resina catiônica, Dowex 50-X8, forma H^+ , diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm, empregando uma mistura de solventes orgânico-aquosos como fase móvel, é superior à cromatografia de troca iônica com efeito "salino" para a separação de compostos carbonílicos insolúveis em água [S8]. Metanol, etanol, ácido acético e propanol-2 servem como componentes do eluente orgânico-aquoso para separar uma mistura de metil n-butil, metil n-amil e metil n-hexil cetonas [S3]. Estas espécies são mais facilmente eluídas com os solventes (dentre os citados acima) de maiores cadeias carbônicas. Então, o metanol é o agente de eluição que permite melhor diferenciação entre os tempos de retenção destas cetonas, e o propanol-2, o pior.

Soluções etanólicas servem para separar alguns compostos carbonílicos, tanto em resinas de troca catiônica como de troca aniônica. A tabela 3.3. contém resultados referentes a coeficientes de distribuição de volumes de compostos carbonílicos em resinas (D_v), calculados a partir dos volumes de eluição dos picos, de alguns aldeídos e cetonas em resina de troca catiônica fortemente ácida, Dowex 50-X8, forma Li^+ , Na^+ ou K^+ , diâmetro de partícula de 0,014-0,017 mm, como também em resina de troca aniônica fortemente básica, Technicon T₅C, forma SO_4^{2-} , diâmetro de partícula de 0,008-0,014 mm [S9]. Uma elevação na temperatura melhora a forma dos picos eluídos. Contudo, o uso de temperaturas muito

Tabela 3.3. Coeficientes de distribuição de volumes, D_v^S , em resinas.

Resina	Composto carbonílico	Concentração de etanol (%)								
		80	84	88	92	92	96	96	96	
		75°C	75°C	75°C	40°C	75°C	40°C	75°C	75°C	
Technicon T ₅ (SO ₄ ²⁻) 8-14 µm	Formaldeído	0,58	0,54	0,49	0,76	0,51	0,61	0,50		
	Glicolaldeído	1,00	1,00	0,92	1,00	1,00	1,40	1,30		
	Gliceraldeído	1,40	1,50	1,80	2,40	-	4,30	-		
	Dihidroxiacetona	1,80	2,00	2,50	4,50	3,40	8,20	-		
Dowex 50-X8 14-17 µm										
Forma da resina		Concentração de etanol (%) a 75°C								
		80	90			97				
		Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺	Li ⁺	Na ⁺	K ⁺
	Formaldeído	0,19	0,21	0,18	0,16	0,13	0,16	0,16	0,10	0,25
	Glicolaldeído	0,37	0,45	0,45	0,37	0,40	0,48	0,40	0,67	0,95
Gliceraldeído	0,52	0,71	0,82	0,67	0,75	1,10	0,87	1,80	2,90	
Dihidroxiacetona	-	-	-	1,10	-	-	1,40	6,30	-	

D_v^S = razão da distribuição da concentração dos compostos orgânicos (em volume) entre a fase móvel e a fase estacionária (quantidade fixa de resina) num determinado período de tempo.

altas é prejudicial porque diminui o tempo de retenção dos compostos, e possibilita a decomposição térmica de certas substâncias. A resina na forma potássio permite uma melhor separação de formaldeído, gliceraldeído e glicolaldeído, do que a resina na forma lítio. Por outro lado, a resina na forma lítio é preferível para separar misturas mais complexas. A resina Technicon T₅C, forma sulfato, separa formaldeído, glicolaldeído, gliceraldeído, dihidroxiacetona e alguns outros polióis, em coluna de 1130 x 2 mm e eluição com solução aquosa de etanol a 92%, na temperatura de 40°C. Isto indica o sucesso da cromatografia de troca iônica usando água-etanol como eluente na separação destes compostos.

III. ÁLCOOIS

Álcoois podem ser separados por cromatografia de troca iônica com base nos diferentes comportamentos de sorção destes compostos em trocadores iônicos, usando água como eluente. Esta técnica, que foi introduzida por Wheaton e Bauman [W9], possibilita a separação de glicerol, trietileno glicol e outros álcoois existentes numa mistura. O glicerol é separado de uma mistura contendo outros álcoois em coluna de 240 x 2,5 cm, empacotada com resina de troca catiônica fortemente ácida, Dowex 50-X12, forma H⁺, diâmetro de partícula de 0,074-0,149 mm, por eluição com água a 60°C [C5]. Separa-se glicol de glicerol em coluna empacotada com resina de troca aniônica fortemente básica, Dowex 2-X1, forma ClO₄⁻, com controle de concentração da solução de eluição e do pH [M8].

Uma coluna de 32 x 1,72 cm, empacotada com resina de troca aniônica fortemente básica, Dowex 1-X8, forma sulfato, diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm, permite uma completa separação de glicerol, metanol, propileno glicol, etanol, isopropanol, terci-

butanol, sec-butanol e álcool n-amílico. A separação pode ser efetuada em aproximadamente 12 horas e a eluição se processa por etapas com soluções de sulfato de amônio na ordem decrescente de concentração (4,0; 2,5; 2,0 e 0,1 M). Os valores da razão de distribuição C para vários álcoois, empregando resina de troca aniônica Dowex 1-X8 e resina de troca catiônica Dowex 50-X8, e soluções de sulfato de amônio como eluente, se encontram na tabela 3.4.

O método que faz uso de borato [S10,11] serve para separar glicóis por cromatografia de troca iônica. Por exemplo, dietileno glicol, 1-2-propileno glicol, meso e isômeros d,l-butileno glicol são separados em coluna de 20 x 1,7 cm empacotada com resina aniônica fortemente básica, Dowex 1-X8, forma borato, diâmetro de partícula de 0,056 - 0,074 mm, e solução 0,02 M de borato como eluente. Sob estas condições é obtida uma separação satisfatória dos glicóis, exceto para propileno glicol e meso 2-3-butileno glicol, os quais podem ser resolvidos em outra corrida cromatográfica, em coluna de 76,5 x 1,7 cm empacotada com a mesma resina (Dowex 1-X8) e solução 0,925 M de borato de sódio como eluente. O tempo requerido para a análise completa é de aproximadamente 10 horas.

IV. ÉTERES

Éteres, como os compostos carbonílicos, não se encontram ionizados em soluções aquosas. Como não é conhecida nenhuma formação de complexo adequada para esta classe de composto, podem ser usados dois métodos para as suas separações: cromatografia de troca iônica usando o efeito "salino" ou diferenças nas solubilidades em soluções de eluente empregando uma mistura de água e sol-

Tabela 3.4. Valores da razão de distribuição C_S para vários álcoois.

Álcool	Resina Dowex 1-X8			Resina Dowex 50-X8				
	Concentração de sulfato de amônio (M)			Concentração de sulfato de amônio (M)				
	0,00	1,0	2,0	3,0	0,00	1,0	2,0	3,0
Glicerol	0,427	0,473	0,622	0,843	0,586	0,688	0,901	1,20
Propileno glicol	0,477	0,740	1,29	2,21	0,644	1,08	1,77	3,07
Metanol	0,507	0,804	1,15	1,68	0,839	1,13	1,59	2,29
Etanol	0,673	1,12	2,00	3,72	0,839	1,46	2,46	4,57
Isopropanol	0,753	1,53	3,48	7,76	0,744	1,61	3,58	8,34
Terci-butanol	0,883	1,96	5,12	13,4	0,662	1,90	4,78	12,9
N-propanol	1,28	2,57	5,45	12,3	1,03	2,35	5,01	-
Sec-butanol	1,56	3,79	9,30	26,5	1,07	2,88	7,48	-
Iso-butanol	2,47	5,17	12,30	-	1,33	3,38	8,74	-
N-butanol	2,37	5,67	13,80	-	1,28	3,53	8,44	-
N-amílico	6,63	-	-	-	2,69	8,33	-	-

C_S = quantidade da substância na resina em qualquer prato dividido pela quantidade da substância no volume intersticial no mesmo prato.

vente orgânico.

Sargent e Rieman [S12] aplicaram cromatografia de troca iônica com efeito "salino" para a separação de éteres alifáticos e poliglicol. A resina de troca catiônica fortemente ácida Dowex 50-X4, diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm proporcionou separações mais eficientes do que resinas de troca catiônica e aniônica com um maior grau de ligações cruzadas. Soluções de sulfato de amônio são eluentes adequados para éteres, como para compostos carbonílicos. A baixa solubilidade dos éteres alifáticos em soluções aquosas causa dificuldades em procedimentos cromatográficos.

Para a separação de éteres por cromatografia de troca iônica foi escolhida uma solução aquosa de ácido acético como eluente devido esta não interferir no método de oxidação com bicromato, que é usado para a determinação de pequenas quantidades de éteres em frações eluidas. Nestas separações, também, é usada a resina de troca catiônica fortemente ácida Dowex 50-X4, diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm. As razões de capacidade de alguns éteres nesta resina, empregando solução aquosa de ácido acético em diferentes concentrações, são apresentadas na tabela 3.5 [S13]. Os resultados indicam que os éteres de cadeia ramificada são eluídos antes dos isômeros de cadeia reta correspondentes, devido à maior solubilidade em água.

V. ÁCIDOS CARBOXÍLICOS

O método mais importante usado para a separação cromatográfica de ácidos carboxílicos é o de cromatografia de troca iônica. Tais separações são devidas, principalmente, à presença do grupo carboxila, cujas propriedades ionogênicas permitem a separação de ácidos através de vários mecanismos de troca iônica. Os ânions

Tabela 3.5. Valores da razão de distribuição C^S de alguns éteres em resina Dowex 50-X4, forma H^+ , diâmetro de partícula 0,038-0,074 mm.

Éteres	Concentração do ácido acético (M)				
	0,0	1,0	2,0	4,0	6,0
Di-isopropil	3,51	3,11	2,88	2,13	1,30
Di-n-propil	4,94	4,16	3,37	2,08	1,65
Etil-n-butil	5,25	4,19	3,60	2,48	1,69
Di-n-butil	12,50	9,36	6,81	3,90	1,83
Di-isoamil	-	-	-	-	2,28
Di-n-amil	-	-	-	-	3,03

C^S = Quantidade da substância na resina, em qualquer prato, dividido pela quantidade da substância no volume intersticial no mesmo prato.

carboxilato são retidos em resinas de troca aniônica por interação entre o grupo ativo da resina e o ânion, a qual depende da acidez dos ânions. Quanto maior é a diferença entre suas constantes de dissociação mais efetiva é a separação.

Foram efetuadas separações cromatográficas de ácidos orgânicos empregando trocadores aniônicos nas formas hidroxil, carbonato, sulfato, cloreto, nitrato, formiato e acetato [D2].

O tipo de cromatografia de troca iônica a ser usado depende da natureza dos ácidos existentes na amostra e da forma em que esta se encontra. Se a amostra contém somente ácidos carboxílicos a situação é relativamente simples e um método adequado para as suas separações pode ser escolhido facilmente. Se, entretanto, certas quantidades de outras substâncias se encontram presentes, é recomendado a remoção delas antes da análise. Sendo constituintes de natureza não ionogênica, o isolamento pode ser feito reten

do os ácidos numa coluna empacotada com resina aniônica fortemente básica. As substâncias não ionogênicas passam pela coluna e os ácidos retidos são deslocados posteriormente com eluente adequado, oferecendo uma amostra que é usada para a separação destas espécies através do método de cromatografia de troca iônica selecionado.

A separação de ácidos carboxílicos em trocadores iônicos pode ocorrer por sorção molecular causada pela interação dos ânions com os grupos ativos da resina iônica e por partição com base na solubilidade destes ácidos. A sorção molecular dos íons carboxilatos em resinas de troca aniônica aumenta com o aumento do comprimento da cadeia alifática; em resinas de troca catiônica, na forma H^+ , a sorção molecular é maior do que em resinas catiônicas tendo outras formas. Todos os mecanismos são muito eficientes para a separação de ânions carboxilatos em resinas de troca iônica e a escolha se baseia nos tipos e qualidades dos ácidos a serem separados, assim como na finalidade da separação.

Ácidos orgânicos, como ácido butírico, são adsorvidos por resinas de troca catiônica [S14]. Experimentos demonstraram a sorção de ácidos acético e fórmico por resinas de troca aniônica [D3, S15]. A sorção de ácidos livres por resinas de troca aniônica pode afetar as posições dos picos cromatográficos nas separações destas espécies [M9].

A sorção de ácido fórmico por resinas de troca aniônica foi reportada ser menor [D3, S16], maior [B3] ou a mesma [D3] do que a sorção do ácido acético. Ácidos alifáticos de cadeia maior são, como mostrado por vários investigadores [D3, A4], retidos mais fortemente do que ácido acético. Esta observação leva à concepção de que a sorção de todos os ácidos, inclusive fórmico e acético,

é determinada por interações não polares |A4|.

Os resultados apresentados por Lowendahl e colaboradores |L3| mostram que todos os ácidos carboxílicos cromatografados em resinas aniônicas, na forma acetato ou formiato, apresentam um mecanismo de sorção superposto ao de troca aniônica, enquanto que não foi observada nenhuma sorção com resinas na forma cloreto.

Ambos, ácido acético e fórmico, têm uma forte tendência para dimerização (devido à ponte de hidrogênio intermolecular), tornando-se suficientemente estáveis para existirem em solução aquosa |D3|. A possibilidade da formação destes íons associados foi estudada mais recentemente por potenciometria |S12|.

Fritz e Tateda |F3| usaram resina macroreticular fortemente básica, Amberlyst A-26, forma cloreto, diâmetro de partícula 0,038-0,074 mm, para a separação de alguns ácidos orgânicos em misturas binárias. Foi investigada a sorção seletiva de ácido acético em solução aquosa por uma resina de troca aniônica fortemente básica, Dowex 1-X8, forma acetato, diâmetro de partícula 0,074-0,149 mm |C6|.

A cromatografia de troca aniônica de ácidos carboxílicos em pregando soluções de acetato como eluente tem encontrado bastante aceitação e proporcionado bons resultados em comparação com outros eluentes. Soluções de acetato servem para separações de íons carboxilatos correspondentes a vários ácidos monopróticos. Samuelson |S18| estudou em detalhes a separação de hidroxí-ácidos usando solução de acetato como eluente.

Davies e Owen |D3| determinaram a capacidade de adsorção molecular de ácidos fórmico e acético por resinas fortemente básicas, Dowex-1, Dowex-2 e Amberlite IRA-410. Os resultados de medida de capacidade mostram as quantidades de ácido, em miliequiva-

lente, retidas de uma solução 0,1 N destes por 1 g (pêso sêco) de resina. Os valores encontrados foram - ácido acético: 3,92 em Dowex-1, 4,28 em Dowex-2 e 3,61 em Amberlite IRA-410; ácido fôrmico: 3,92 em Dowex-1, 4,24 em Dowex-2 e 3,80 em Amberlite IRA-400. Fizeram separações cromatográficas e encontraram que os ácidos fôrmico, acético, propiônico e fenilacético podem ser separados quantitativamente em resinas Dowex-1 e Dowex-2, diâmetro de partícula de 0,065-0,074 mm, empregando solução 0,1 M de ácido clorídrico como eluente.

Harlow e Morman [H5] desenvolveram um método para separação automática e determinação de misturas de ácidos carboxílicos usando resina de troca catiônica fortemente ácida e água como eluente. Separaram uma mistura de ácidos fôrmico, acético, propiônico, n-butírico, e n-valérico sobre a resina catiônica fortemente ácida, Dowex 50W-X12, forma H^+ , diâmetro de partícula de 0,056-0,074 mm, em coluna de 500 x 8 mm, utilizando água como eluente com fluxo de 12 ml.h^{-1} . A ordem de eluição foi a seguinte - fôrmico, $t_r = 30 \text{ min.}$, acético, $t_r = 45 \text{ min.}$, n-butírico, $t_r = 55 \text{ min.}$, e n-valérico, $t_r = 85 \text{ minutos.}$ A tabela 3.6 contém a razão de tempo de retenção de alguns ácidos em relação ao ácido acético.

Davies e colaboradores [D5] conseguiram separar 94 ácidos orgânicos por cromatografia de troca aniônica, usando uma resina fortemente básica, Dowex 1-X10, diâmetro de partícula de 0,074-0,149 mm, e solução de ácido acético de concentração crescente como agente de eluição. Os resultados para alguns ácidos são apresentados na tabela 3.7.

Tabela 3.6. Razão de tempo de retenção de alguns ácidos em relação ao ácido acético |H5|.

Ácido	Razão de tempo de retenção (ácido/ác. acético)
Oxálico	0,62
Pirúvico	0,71
Malônico	0,72
Glicérico	0,75
Glicólico	0,82
Fórmico	0,91
Acético	1,00
Propiônico	1,17

Tabela 3.7. Ordem de eluição de ácidos carboxílicos em resina Dowex-X10.

Ácido	Faixa de concentração de ác. fórmico (M)	Pêso (mg)	
		Aplicado	Separado
Glicólico	0,05- 1,6	103	103
Succínico	0,5 - 2,1	123	113
Glioxílico	0,8 - 1,7	109	82
Malônico	2,9 - 4,8	121	121
Oxálico	9,4 -14,1	108	106

CAPÍTULO 4

GENERALIDADES EXPERIMENTAIS

I. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DO Li_2CO_3

O carbonato de lítio, enriquecido com lítio-6, é preparado a partir do lítio-6 metálico. Este é colocado em água destilada e deionizada, do que resulta uma solução concentrada de hidróxido de lítio. A esta solução é adicionada uma solução concentrada de carbonato de amônio e ocorre a formação e precipitação do carbonato de lítio. Com o aquecimento desta solução, todo o excesso de carbonato de amônio existente na solução é eliminado como dióxido de carbono e amônia. Por filtração separa-se o carbonato de lítio com impurezas da ordem de 1%. Para purificação foi usado o procedimento de Calvey e Elving [C7]. Este se baseia no fato de que os sais que contaminam o Li_2CO_3 , como acetato e sulfato de potássio, chumbo e zinco (os mais comuns), são menos solúveis em água quente do que em água fria. Como a 20°C , 1,33 g de Li_2CO_3 dissolvem em 100 g de água e a 100°C a solubilidade cai para 0,72 g, a sua separação é feita com uma simples recristalização.

Foram dissolvidas 2,5 g da amostra de carbonato de lítio, enriquecido com lítio-6, em 200 ml de água destilada e deionizada, a temperatura de 20°C . Esta operação durou cerca de 90 minutos, com agitação automática. As impurezas suspensas e qualquer quantidade residual de carbonato de lítio não dissolvido, são removidos por filtração da solução. A solução filtrada é aquecida gradualmente até próximo do seu ponto de ebulição; é empregada agitação vigorosa e contínua, para evitar a adesão do Li_2CO_3 nas paredes do bequer durante sua precipitação. Ao término da precipita-

ção, a mistura quente é filtrada e o Li_2CO_3 , enriquecido com lítio-6, que fica no papel de filtro é lavado três vezes com pequenos volumes de água fervente. O sal é seco a 110°C , e este procedimento apresenta um rendimento, com base na quantidade de carbonato de lítio-6 dissolvido, de cerca de 50%. Usando o mesmo procedimento é feita uma segunda recristalização.

O carbonato de lítio natural, produto comercial fabricado pela Merck, foi purificado pelo mesmo processo descrito acima.

II. PREPARAÇÃO DE AMOSTRAS DE Li_2CO_3 PARA IRRADIAÇÃO

Cada amostra de carbonato de lítio, tanto natural como enriquecido com lítio-6, pesando 200 mg, é colocada em ampola de vidro borossilicato, de dimensões 60 x 2,6 mm (D.I.) e paredes finas.

Algumas amostras são seladas em linha de vácuo (pressão de $1,3 \times 10^2 \text{ n.m}^{-2}$), enquanto que outras são seladas em ar. Estas amostras seladas são codificadas e enroladas em papel de alumínio. O acondicionamento final para fins de irradiação é feito colocando-as em tubos de polietileno de forma cilíndrica |A5|. A seguir, estes tubos são colocados em recipientes de polietileno ou alumínio. As dimensões dos tubos e dos recipientes estão relacionadas na tabela 4.1.

III. IRRADIAÇÃO DE AMOSTRAS DE Li_2CO_3 NO REATOR TRIGA

III.1. Dados Gerais do Reator

O reator Triga MARK-I, localizado no Instituto de Pesquisas Radioativas (IPR) da NUCLEBRÁS, Belo Horizonte - Minas Gerais, po

Tabela 4.1. Dimensões dos tubos e recipientes.

	Tubos de polietileno			
	Externo		Útil	
Altura, cm	6,3		5,3	
Diâmetro, cm	1,7		1,4	
Volume, cm ³	14,2		8,2	

	Recipientes de polietileno		Recipientes de alumínio	
	Externo	Útil	Externo	Útil
Altura, cm	13,5	8,2	13,5	10,5
Diâmetro, cm	2,8	2,0	2,6	2,5
Volume, cm ³	83,5	25,7	71,2	51,5

de operar continuamente a uma potência de 30 kw, e durante 4 horas a 100 kw (potência máxima), duas vezes por semana, devido a insuficiência do seu sistema de refrigeração. É moderado principalmente a hidreto de zircônio, refrigerado a água, possui refletor de grafite. Os fluxos na região central do reator, a potências de 30 kw e 100 kw são, respectivamente, de $1,3 \times 10^{16} \text{ n.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ e $4 \times 10^{16} \text{ n.m}^{-2} \text{ s}^{-1}$ [A6].

O núcleo do reator é formado por 57 elementos combustíveis moderadores, que se constituem numa mistura sólida homogênea de hidreto de zircônio e urânio enriquecido a 20%. Possui ainda 28 elementos de grafite que funcionam como refletores. Todo o conjunto forma um cilindro de 50 cm de altura por 102 cm de diâmetro, que se apoia numa plataforma de alumínio situada no fundo de um poço de 6,3 m de profundidade por 2 m de diâmetro. Este é cheio de água desmineralizada (18.800 litros). A água funciona, ao mesmo tempo, como refrigerante, moderador e blindagem contra radia-

ções.

O núcleo do reator é refrigerado por convecção natural da água através do mesmo. Por sua vez, esta é refrigerada por meio de um sistema de freon 22, que possui um circuito permitindo o desvio da água para purificação e desmineralização. A potência de refrigeração é de 30 kw.

A limitação de operação do reator a potências superiores a 30 kw se deve ao aquecimento da água do poço. Por exemplo, a 100 kw a taxa de elevação de temperatura é de $3,5^{\circ}\text{C}$ por hora. Após 4 horas de operação a temperatura da água do poço atinge o seu limite máximo, ou seja, 38°C . Tal limite é imposto principalmente pela resina de troca iônica (desmineralizadora) e, secundariamente, pelo revestimento "epoxy" do poço do reator [A7].

O controle do reator é feito por intermédio de três barras de carbeto de boro. Ele pode ser operado manualmente, ou automaticamente por meio de um servomecanismo.

III.2. Atividade Específica de ^3H em Amostras de Li_2CO_3

O carbonato de lítio foi submetido, por irradiação com nêutrons térmicos, à reação $^6\text{Li}(n,\alpha)^3\text{H}$. Os parâmetros experimentais do reator para as irradiações são:

fluxo médio de nêutrons térmicos: $6,7 \times 10^{15} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

fluxo médio de nêutrons rápidos: $1,0 \times 10^{13} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

fluxo médio de raios gama: $1,6 \text{ Mrad.h}^{-1}$

temperatura no local de irradiação: aproximadamente 35°C

tempo de irradiação: variável com o tipo de experiência (de alguns minutos até 30 horas).

A atividade total de ^3H obtido, é calculada com a equação:

$$A(\text{mCi}) = m \times \frac{n_e}{\text{PM}} \times \text{Ab} \times N \times \sigma \times \lambda t \times \phi \times \frac{1}{F(\text{d.p.s./mCi})}$$

A = atividade de ^3H em miliCurie (mCi)

m = massa da amostra de $\text{Li}_2\text{CO}_3 = 0,2 \text{ g}$

n_e = número de equivalentes de Li_2CO_3 por mol

PM = peso molecular da amostra

Ab = abundância de lítio-6

N = número de Avogadro = $6,023 \times 10^{23}$ (átomos/mol.)

σ = secção de choque do lítio-6 = $945 \times 10^{-28} \text{ m}^2$

λ = fator de decaimento = $\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

$t_{1/2}$ = meia-vida do $^3\text{H} = 3,8 \times 10^8 \text{ s.}$

t = tempo de irradiação (segundos)

ϕ = fluxo médio de nêutrons térmicos = $6,7 \times 10^{15} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$

$F(\text{d.p.s./mCi})$ = Fator de desintegração = $3,7 \times 10^7$ desintegrações por segundo por mCi.

Da atividade total pode-se calcular as atividades específicas; os resultados se encontram na tabela 4.2.

Tabela 4.2. Atividade específica de ^3H (por grama de Li_2CO_3).

Li_2CO_3 NATURAL		Li_2CO_3 ENRIQ. Li-6	
t (min.)	A (mCi/g)	t (min.)	A (mCi/g)
65	0,15	180	5,3
300	0,68	300	8,9
900	2,03	900	26,6
		1800	53,2

III.3. Locais de Irradiação

As amostras de carbonato de lítio foram irradiadas na mesa giratória do reator. Esta mesa giratória localiza-se no interior do refletor de grafite. Possui 40 receptáculos, cada um destes podendo receber duas amostras.

Outros locais de irradiação de amostras existentes no reator Triga são: o tubo central que está localizado no centro do núcleo, onde o fluxo de nêutrons é máximo, serve para irradiações de radioisótopos de alta atividade específica ou de meias-vida longas; o sistema pneumático que penetra no núcleo do reator e é utilizado para irradiações de pequena duração, destinadas à produção de radioisótopos de meias-vida curtas; a região externa do refletor que pode ser usada para irradiar amostras de grandes dimensões.

IV. SISTEMA PARA CROMATOGRAFIA LÍQUIDA

As experiências, empregando cromatografia líquida, foram efetuadas com o sistema "Dialagrad", de cromatografia líquida de alta pressão, modelo 384, fabricado pela Instrumentation Specialties Company (ISCO), Nebraska, U.S.A.

O sistema de cromatografia líquida opera, durante intervalos de tempo pré-fixados, com velocidades constantes de fluxo da mistura eluente. Durante este tempo ele varia, contínua e uniformemente, a composição da mistura, obedecendo um programa de gradiente de eluição pré-estabelecido. Concentrações simples ou complexas, pH, ou outros gradientes, formados pela mistura de dois líquidos, podem ser obtidos diretamente no modelo 384. A velocidade total de fluxo pode ser selecionada de 0,5 ml por hora até

160 ml por hora; os programas podem ter duração de 50 segundos até 64 horas. Este sistema cromatográfico para alta pressão permite a produção de um fluxo não pulsante, a velocidade uniforme e composição de eluente programada.

O diagrama de bloco da figura 4.1. mostra, de modo simplificado, o sistema de cromatografia líquida usado neste trabalho para separar produtos marcados com trítio. A seguir se encontra uma descrição dos componentes deste sistema.

- a. Bombas - as duas bombas (A, B) usadas neste sistema de cromatografia líquida são do tipo seringa com deslocamento positivo e têm motor de estágio. Cada bomba possui um cilindro de aço inoxidável com capacidade para 375 ml. O pistão, de aço inoxidável, se desloca no cilindro forçando o líquido para a sua parte superior. Um anel de Teflon/grafite é usado como selo entre o pistão e a parede do cilindro. Um segundo selo, semelhante a este, é usado na base do pistão.
- b. Monitor de Pressão - o limite prático de pressão das bombas é $1,4 \times 10^6 \text{ kg.m}^{-2}$. Se a pressão ultrapassar este limite, ou outro limite de pressão selecionado, uma unidade de controle, o monitor (modelo 1590) interrompe o funcionamento das bombas. Dois controles no painel frontal permitem selecionar um ponto limite inferior e outro superior para pressões de operação; este monitor pode ser usado como um regulador de pressão constante. A faixa de medida é de zero a $2 \times 10^6 \text{ kg.m}^{-2}$.
- c. Misturador Dinâmico - o misturador dinâmico da ISCO é fabricado para uso em sistemas de cromatografia líquida com gradiente onde é necessário obter uma mistura homogê

nea de dois líquidos. A mistura ocorre numa câmara de aço inoxidável, com formato esférico, pela rotação de um imã permanente encapsulado em Teflon, existente no interior da câmara, e que está magnéticamente acoplado a um par de imãs montados externamente, em pontos estratégicos, e que giram impulsionados por um motor elétrico.

O misturador dinâmico é fabricado para operar de zero a $2 \times 10^6 \text{ kg.m}^{-2}$ e tem um volume interno de 0,5 ml. Os dois líquidos são introduzidos na parte inferior e liberados como mistura homogênea na parte superior, através de tubos de aço inoxidável.

- d. Coletor de Frações - o coletor de frações, modelo 328, ISCO, é fabricado para operar em conjunto com vários outros instrumentos. Coleta, automaticamente, frações de soluções eluídas da coluna cromatográfica. O tamanho destas frações pode ser controlado por tempo, volume e gotas, manual ou automaticamente. O coletor tem capacidade para 190 frações e pode ser programado para interromper a coleta num ponto pré-determinado e liberar o líquido coletado num certo período de tempo. Ele possui um botão para avanço manual e outro para deslocamento automático das bandejas que contêm os tubos de coleta de frações. O botão manual serve para coletar frações em tubo de teste específico ou parar o coletor num ponto, a partir do qual se inicia a coleta automática de uma série de frações.

Existe uma válvula de interrupção de fluxo que serve para duas finalidades. Interrompe o fluxo cada vez que o coletor de frações muda de um tubo para outro (exceto

CROMATOGRAFIA DE TROCA ANIONICA
DIAGRAMA DE BLOCO

1. MONITOR DE TEMPO
2. COLETOR DE FRAÇÕES
3. BOMBA "A" (H₂O)
4. BOMBA "B" (SOL·NH₄AC·)
5. COLUNA
6. MISTURADOR DINAMICO
7. MONITOR DE PRESSÃO
8. GRADIENTE PROGRAMADO

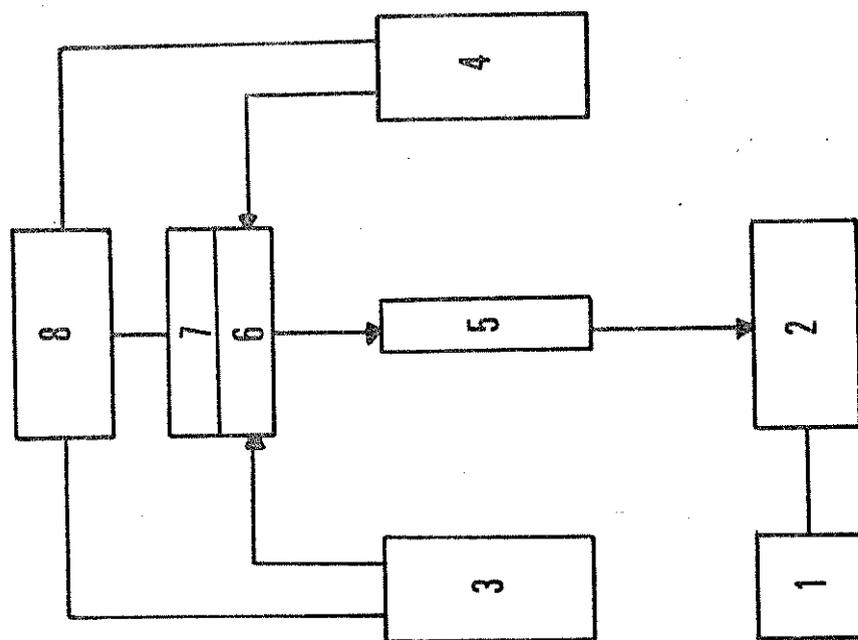


FIGURA-4-1

no caso de controle por gôtas), ou libera o excesso de líquido, por um tubo de drenagem, quando o sistema coletor de frações é desligado no fim de uma corrida cromatográfica e se faz a limpeza da válvula. O volume interno da válvula é de aproximadamente 3 ml.

- e. Unidade de Gradiente - os controles, que selecionam o programa de gradiente do eluente, se encontram do lado esquerdo do painel de controle do "Dialograd", modelo 384. Os indicadores de onze concentrações (a sequência dos mesmos determina o tipo de gradiente) são calibrados em percentagem do fluxo total liberado pela bomba B. Por exemplo, se o indicador de concentração está na posição de 60% e os controles das bombas, situados do lado direito do painel frontal desta unidade, estão posicionados para liberar um fluxo total de 40 ml por hora, a bomba A libera 16 ml por hora (40%) e a bomba B libera 24 ml por hora (60%). O ponteiro de programa, localizado no interior do círculo de seleção de concentração, gira no sentido horário, do indicador I para o indicador 11, mostrando continuamente a posição do programa. A luz verde marcada "corrida programada" acende quando o programa está em andamento e apaga (acendendo-se uma luz vermelha) ao terminar o programa. Neste ponto a bomba B pode parar ou continuar em funcionamento, conforme o programa da experiência.

IV.1. Eluição com um Único Solvente

Pode-se fazer várias separações cromatográficas com um úni-

co solvente. O solvente permanece o mesmo durante a corrida cromatográfica ou pode ser uma mistura de dois ou mais solventes cuja composição foi determinada em experiências anteriores ou obtida de referências apropriadas.

O sistema de cromatografia líquida para alta pressão, da ISCO, permite este tipo de eluição operando da seguinte maneira. O único solvente (ou a mistura de composição pré-fixada) é colocado em qualquer uma das duas bombas (A ou B), pois podem funcionar separadamente. A velocidade de fluxo é escolhida e o misturador dinâmico desligado. Se o eluente é colocado na bomba A, o interruptor de programação com gradiente fica desligado, e o fluxo de eluente total liberado é 100% da bomba A. Se o eluente é colocado na bomba B e o indicador de programa ligado, o ponteiro de programação passa da posição 1 para a posição 11, nesta posição o fluxo total de eluente liberado é 100% da bomba B, e então se coloca a bomba em operação.

IV.2. Eluição com Gradiente

No sistema de cromatografia líquida da ISCO os dois solventes, selecionados para o gradiente, são colocados manualmente nas bombas, ficando o menos polar na bomba A e o outro na bomba B. A velocidade de fluxo, o tipo de gradiente de solvente e o tempo da corrida cromatográfica com gradiente programado, são selecionados no painel frontal da unidade para gradiente. São ligados os interruptores de força da unidade, de programa com gradiente, das bombas, do misturador dinâmico e do monitor de pressão; começa então a liberação do eluente com mistura programada.

O gradiente do solvente é um dos parâmetros de relevante importância para aumentar a resolução e reduzir o tempo de análise.

Para obter ótima resolução e eficiência é necessário começar com um solvente que é bom para dissolver a maioria das espécies mais solúveis na mistura e terminar com um solvente que é bom para dissolver as espécies menos solúveis na mistura, e removê-las da coluna cromatográfica. Pode-se assumir que se tem estes limites de gradiente os quais são colocados nas bombas A e B. A velocidade de fluxo, tempo de programa com gradiente e tipo de gradiente de solvente são selecionados na unidade de gradiente. Se as bombas A e B liberam uma composição (hipotética) de eluente (fig. 4.2) e supondo que se injetou na coluna cromatográfica uma amostra contendo quatro componentes, assume-se que o cromatograma resultante possui picos não resolvidos (fig. 4.3). Isto implica que a velocidade de mudança da composição do eluente durante a corrida cromatográfica foi muito rápida, deve-se então melhorar a resolução, e neste caso particular se aumenta o tempo de eluição com gradiente programado (em outros casos pode-se modificar o tipo de solvente a ser usado, variar o pH do eluente, etc.) e se obtém um cromatograma com resolução ideal (fig. 4.4).

V. MEDIDA DA ATIVIDADE DE ^3H E ^{14}C POR CINTILAÇÃO LÍQUIDA

V.1. Dados Gerais

Os contadores de cintilação líquida pertencem à classe de contadores cujo funcionamento é baseado na detecção da luz emitida por substâncias químicas denominadas "cintiladores".

Segundo Birks [B5], o funcionamento de um contador de cintilação líquida pode ser dividido nas seguintes etapas sucessivas.

- a. Absorção de radiação da partícula incidente por parte do cintilador;

- b. processo de cintilação prôpriamente dito no qual a energia dissipada pelo cintilador é convertida em fótons de luminescência, que são emitidos;
- c. passagem dos fótons emitidos para o cátodo da fotomultiplicadora do contador de cintilação líquida;
- d. absorção dos fótons no cátodo, a consequente emissão de fotoelétrons e suas coletas no primeiro dinodo da fotomultiplicadora;
- e. processo de multiplicação de elétrons através dos vários dinodos da fotomultiplicadora, até a saída de um pulso a nódico (amplificado).

A atividade de amostras tritiadas e/ou marcadas com carbono-14 (padrões) foi medida no Analisador de Cintilação Líquida (PW 4510), espectrometro Philips. Neste aparelho pode-se fazer medidas manual ou automaticamente. Ele possui uma parte mecânica para transporte de amostras e uma parte elétrica com unidades eletrônicas.

O mecanismo de transporte deste aparelho consiste de um sistema de mudanças de amostras no qual podem ser colocadas 21 bandejas, cada uma com capacidade para 20 tubos de amostras. Quando a bandeja está na posição de medida, um dos tubos fica sobre o êmbolo. Um micro-interruptor confirma a presença do tubo nesta posição. Quando o êmbolo desce, o tubo se posiciona entre as duas fotomultiplicadoras, enquanto que a bandeja se movimenta e fecha a passagem acima do tubo para permitir somente que a luz fluorescente da amostra alcance as fotomultiplicadoras. Após a contagem da atividade da amostra o êmbolo sobe e coloca o tubo na sua posição primitiva no interior da bandeja.

O diagrama de bloco da fig. 4.5 fornece uma descrição sim-

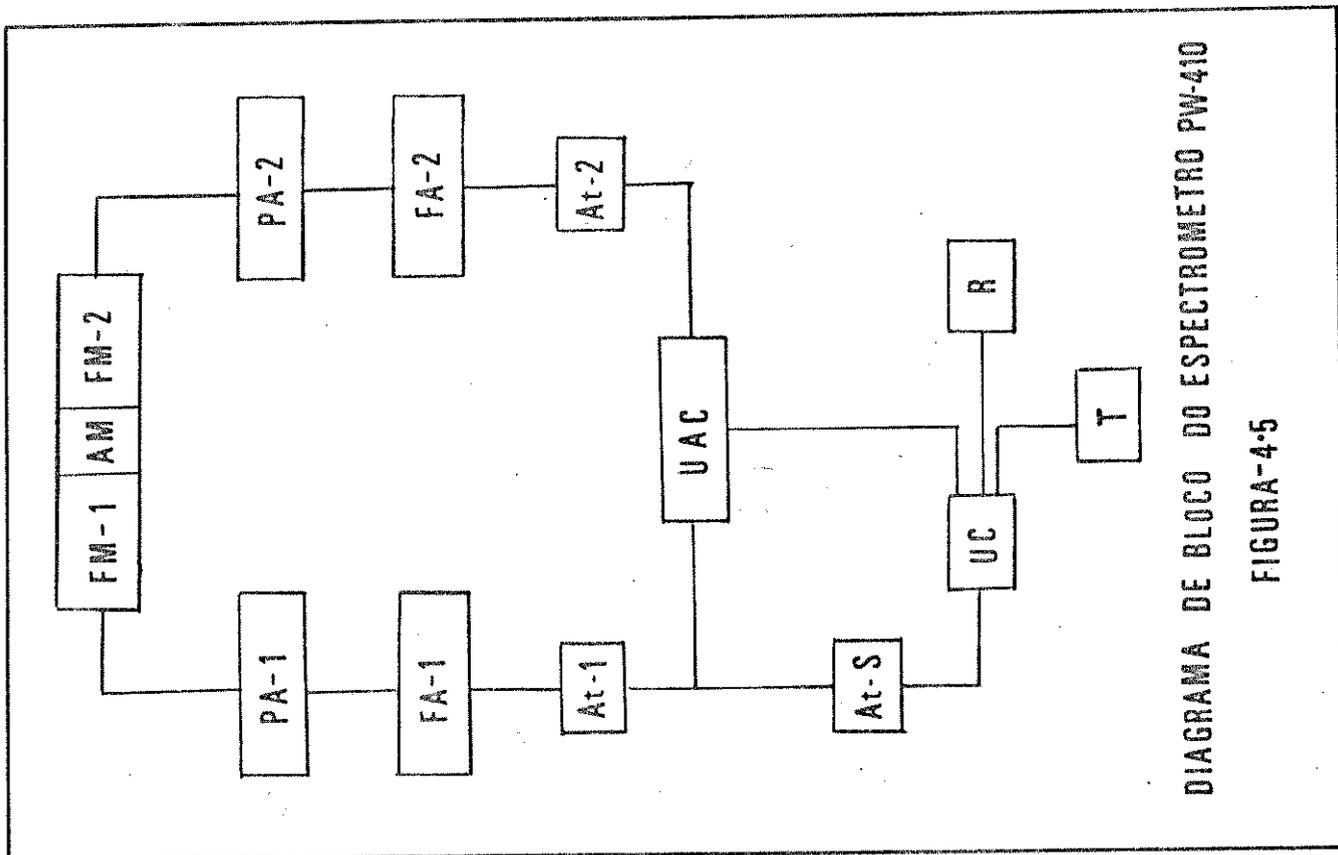


DIAGRAMA DE BLOCO DO ESPECTROMETRO PW-410

FIGURA-4.5

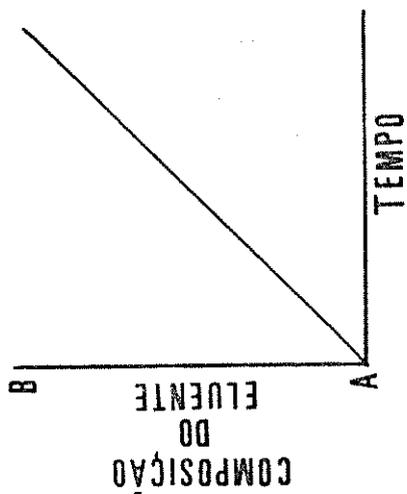


FIG-4.2

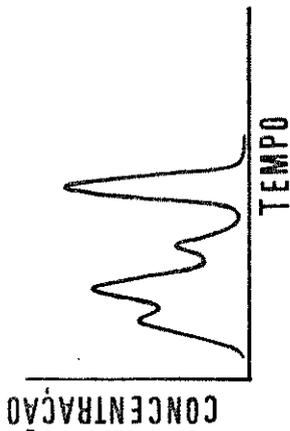


FIG-4.3

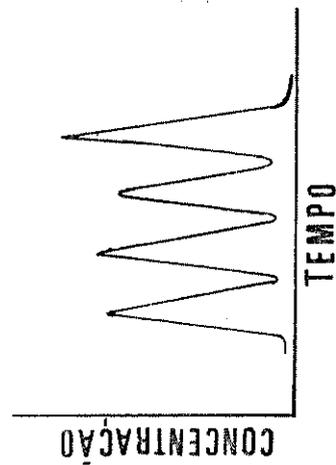


FIG-4.4

plificada deste espectrometro. A função de cada unidade que aparece neste diagrama é descrita a seguir.

- AM: tubo de cintilação líquida contendo coquetel com amostra radioativa;
- FM-1 e FM-2: constituem o sistema de detecção - são duas fotomultiplicadoras coaxiais de ganhos idênticos. A função das FM é converter os fraquíssimos sinais de luz visível, emitidos pelo cintilador, em pulsos elétricos amplificados;
- P.A.-1 e P.A.-2 são os dois pré-amplificadores, operando separadamente e permitindo uma amplificação imediata dos pulsos provenientes das FM;
- F.A.-1 e F.A.-2: fonte de alimentação e amplificador de cada FM;
- At-1, At-2 e At-S: atenuadores próprios de cada circuito, permitindo atenuar proporcionalmente a altura dos pulsos que saem do amplificador;
- UC: unidade de coincidência - só deixa passar os pulsos de uma tensão acima de 1 volt na entrada; se os pulsos são superiores a 1 volt, só deixa passar aqueles que chegam simultaneamente das duas FM., isto dentro de um intervalo de 10 microsegundos. Como os elétrons térmicos emitidos pelo fotocátodo de cada FM são erráticos, os pulsos que eles determinam não chegam ao mesmo tempo e, assim, não podem ser registrados. A função da unidade de coincidência

cia é abaixar consideravelmente o ruído de fundo;

UAC: unidade de anti-coincidência. Recebe ao mesmo tempo os pulsos de UC e os pulsos provenientes do At-1. A altura, em volts, destes pulsos é diferente e determinada pela posição do atenuador superior, At-S. O circuito de anti-coincidência só deixa passar um pulso que chega da UC se ao mesmo tempo não detectar um pulso superior a 1 volt vindo de At-1. Assim, são eliminados todos os pulsos maiores do que um valor pré-determinado. A diferença de voltagem entre At-1 e UC é chamada canal. Este aparelho possui três canais;

R e T: relógio e teletipo. O relógio controla o período de tempo de contagem total das amostras. O teletipo imprime os códigos das bandejas e amostras, número do canal, tempo total de contagem, hora em que ocorreu a contagem, contagens por minuto (C.P.M.), e contagem total da atividade de cada amostra.

V.2. Coquetéis para Análise por Cintilação Líquida

A solução aquosa contendo radioatividade (de ^3H , ^{14}C ou outro emissor beta) é incorporada diretamente a um certo volume de coquetel que, basicamente, é composto de um solvente aromático, o tolueno é o solvente mais comum, um emulsionante (Tinovetine, Triton-X-100, etc.), um soluto primário de cintilação, 2,5-difeniloxazol (PPO), e um soluto secundário de cintilação, 1,4-Di[2-(5-feniloxazolil)]benzeno (POPOP).

A energia da radiação beta do trítio (ou outro emissor beta) é transferida, em quase todas as emissões, para as moléculas do solvente do coquetel, onde se manifesta como energia de ionização, ou de dissociação, ou de excitação das moléculas. A energia de excitação eletrônica das moléculas do solvente representa a maior contribuição para a eventual formação de luz quantificada. As moléculas ionizadas recombina-se rapidamente com elétrons para formar mais moléculas excitadas. Cerca de 10% destas resultam da promoção de elétrons π de seus estados fundamentais S_0 (fig. 4.6) para estados de maior energia, descritos como estados "singlet". Os outros 90% das moléculas excitadas do solvente estão nos estados eletrônicos sigma; estas perdem sua energia termicamente e não contribuem para o processo de cintilação [D6].

Os estados excitados π passam rapidamente, por conversão interna, para o estado "singlet" mais baixo, S_{1x} , em cerca de 10^{-13} s. A molécula perde, então, sua energia de excitação por fluorescência ou por conversão interna sem emissão de fótons.

Na prática as moléculas do solvente migram através da solução e a maioria delas se desloca rapidamente para o ambiente de uma molécula do soluto primário antes de perder energia. A probabilidade da molécula do solvente perder energia por fluorescência é definida como a eficiência quântica de fluorescência "q", que é a razão entre o número de fótons de fluorescência produzidos e o número de moléculas originalmente excitadas. Para o tolueno "q" é cerca de 0,1.

Desde que as moléculas excitadas do solvente estejam próximas de moléculas do soluto primário pode ocorrer uma transferência de energia, pois o estado "singlet" do soluto é um pouco menos energético do que o estado "singlet" correspondente do solven

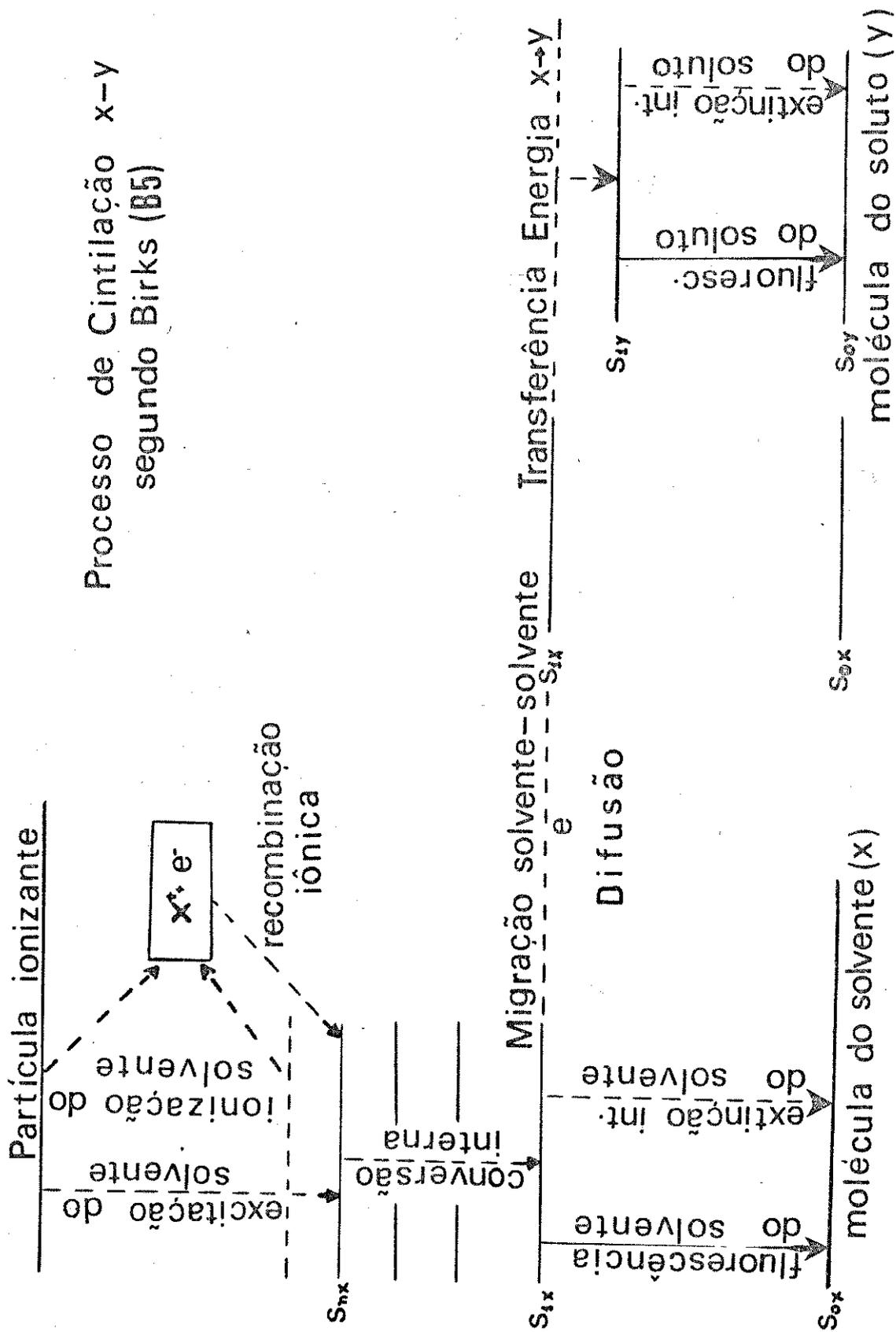


FIGURA - 4.6

te (fig. 4.6). Se existe concentração suficiente de soluto no sistema (~4 g/l de soluto primário serve no caso de PPO em tolueno) este processo de transferência de energia tem uma eficiência próxima a unidade, isto é, praticamente toda a energia pode ser transferida das moléculas excitadas do solvente para as moléculas do soluto. O estágio final é uma fluorescência do soluto representando a emissão de cintilação do sistema binário, e este é um outro processo de alta eficiência quântica. Esta emissão de cintilação é aquela registrada pela fotomultiplicadora (em mistura binária).

A esta solução binária cintilante é adicionado um soluto secundário aromático, frequentemente POPOP, em concentração menor que a do soluto primário (~0,1 g/l de soluto secundário) e que tem a função de deslocar o espectro de fluorescência do cintilador para comprimentos de ondas maiores. Isto faz com que o fator de combinação espectral, razão do comprimento de onda médio do espectro de fluorescência do soluto pelo comprimento de onda do pico de resposta da fotomultiplicadora do espectrometro de cintilação líquida, tenha seu valor aumentado, aproximando-se da unidade.

Neste trabalho foram empregados os seguintes coquetéis para medida da atividade de soluções aquosas tritiadas e/ou contendo carbono-14: Insta-Gel; Triton X-100; Tinovetine (5:5).

O Insta-Gel é um preparado comercial, obtido da firma Packard; é um coquetel completo para cintilação líquida. Sua formulação única inclui solvente, cintiladores, e agente gelificante. O solvente é altamente eficiente na transferência da energia da partícula nuclear, ou radiação, para o cintilador. É uma formulação de cintilação universal desde que é adequada tanto para amostras aquosas como não aquosas [P3].

Ao misturar, com agitação, 10 ml deste coquetel com 1 ml de solução aquosa obtém-se, rapidamente, uma emulsão estável, homogênea e transparente. Todas as medidas foram feitas com esta proporção, porque se aumentar a quantidade de solução aquosa o sistema torna-se bifásico após agitação.

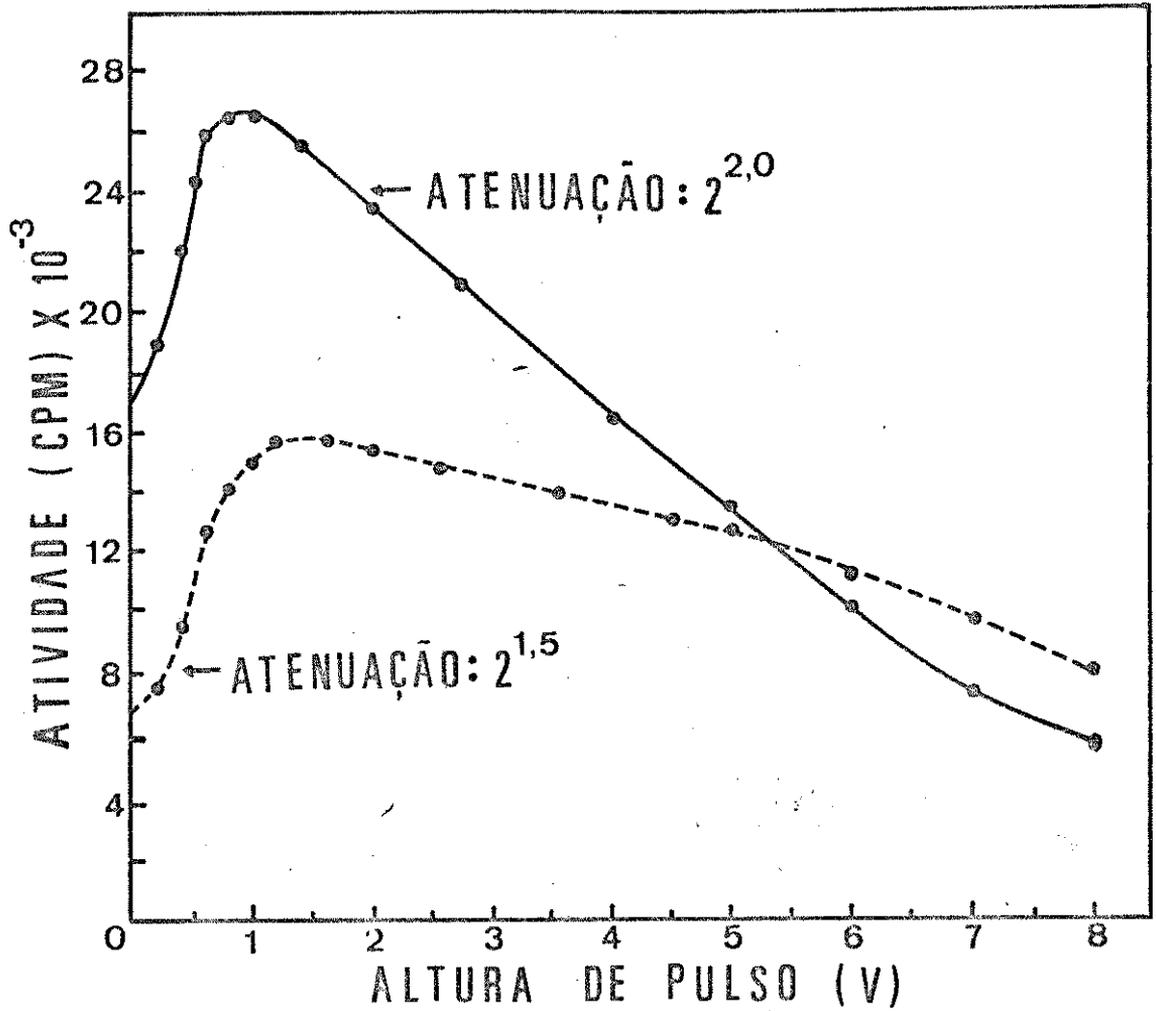
Para obter as condições ótimas nas quais seriam medidas as atividades de soluções aquosas contendo trítio, ou carbono-14, incorporadas ao coquetel Insta-Gel, foram obtidos os espectros de amostras contendo estes radioisótopos, em diferentes condições de atenuação (figs. 4.7 e 4.8).

O coquetel Triton X-100 foi desenvolvido no laboratório de Radioquímica do Instituto de Química da UNICAMP, conforme a observação de Turner [T2] de que o Triton X-100 pode funcionar como um solvente primário para cintilação. O Triton X-100 é o nome comercial para isoetilfenoxipolietoxietanol, produto obtido da Rohm and Haas do Brasil Ltda. A formulação deste coquetel é a seguinte: 10 g de PPO e 0,1 g de POPOP para 1 litro de Triton X-100 purificado.

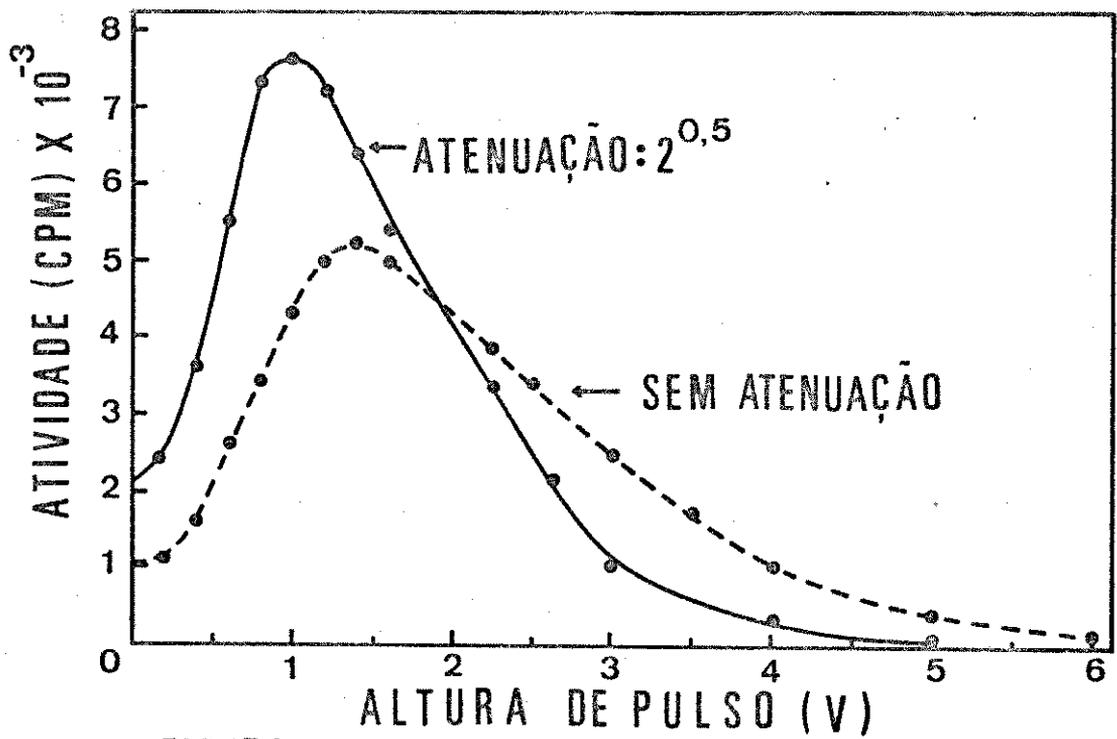
Ao misturar, com agitação, 10 ml deste coquetel com 1 ml ou 2 ml de solução aquosa obtém-se, rapidamente, um sistema homogêneo e transparente - de acordo com experiências de Collins e colaboradores [C8] 15 ml deste coquetel misturados com até 5 ml de solução aquosa resultam um sistema de fase única, homogênea e transparente.

Foram obtidos espectros de amostras contendo 10 ml de coquetel Triton X-100 e 1 ml de solução aquosa tritiada ou com carbono-14, em diferentes condições de atenuação (figs. 4.9 e 4.10).

O coquetel Tinovetine (5:5), também desenvolvido no laboratório de Radioquímica do Instituto de Química da UNICAMP, tem co-



ALTURA DE PULSO (V)
 FIGURA-4-8 ESPECTROS DE CARBONO-14
 COQUETEL: INSTAGEL



ALTURA DE PULSO (V)
 FIGURA-4-7 ESPECTROS DE TOH
 COQUETEL: INSTAGEL

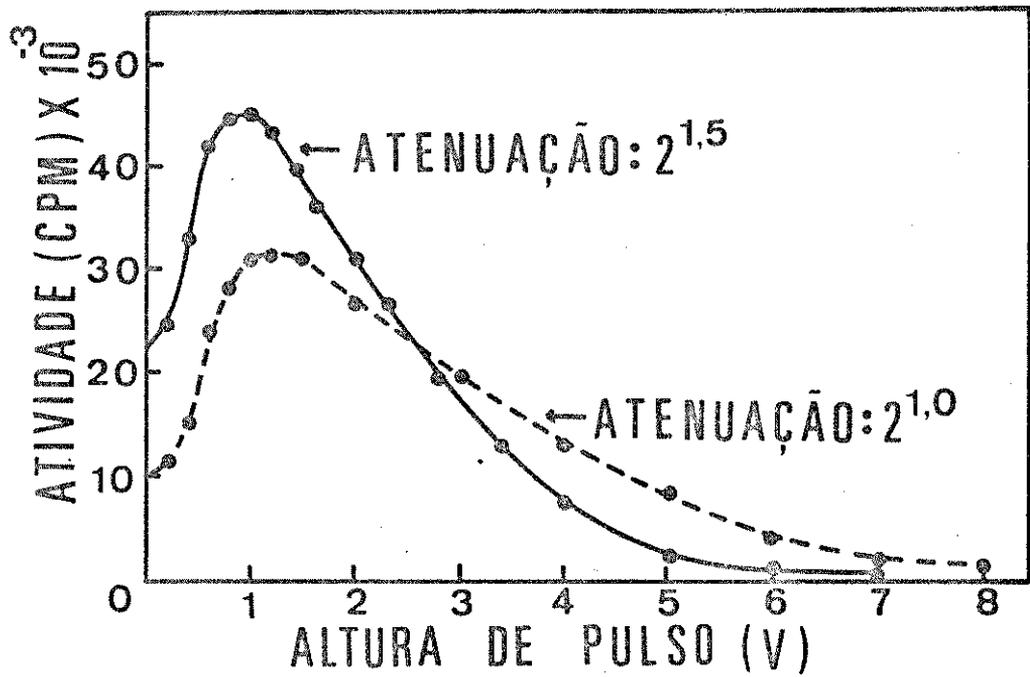


FIGURA-4-10 ESPECTROS DE CARBONO-14
COQUETEL: TRITON-X 100

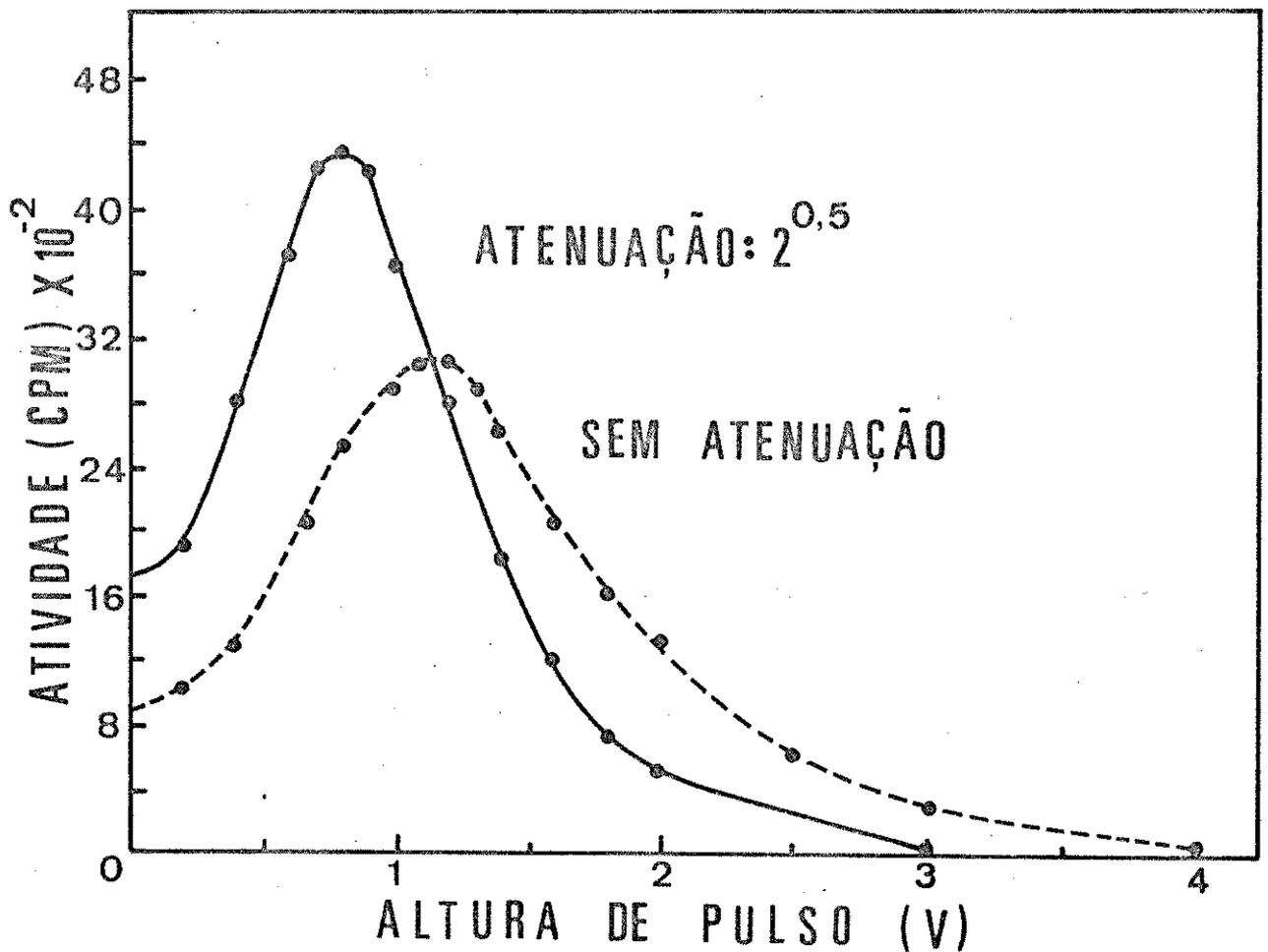


FIGURA-4-9 ESPECTROS DE TOH
COQUETEL: TRITON-X100

mo solvente uma mistura de tolueno purificado e Tinovetine NR-Supra purificado, na proporção de 1:1. O Tinovetine é um agente tensoativo, nonilfenol-poliglicol éter, obtido da firma Ciba-Geiger do Brasil. A formulação deste coquetel é a seguinte: 2 g de PPO e 50 mg de POPOP para cada litro da mistura de solventes tolueno-tinovetine (1:1).

Ao misturar 10 ml deste coquetel com até 2 ml de solução aquosa obtem-se, após agitação, um sistema de fase única e transparente.

Foram obtidos espectros de amostras contendo 10 ml de coquetel Tinovetine (5:5) e 1 ml de solução aquosa tritiada ou com carbono-14, em diferentes condições de atenuação (figs. 4.11 e 4.12).

A atividade de trítio, existente em até 1 ml de solução aquosa incorporada aos coquetéis de Insta-Gel, Triton X-100 e Tinovetine (5:5), como descrito anteriormente, pode ser medida no Analisador de Cintilação Líquida da Philips, PW 4510, usando uma faixa de altura de pulso (janela) de 0,4-5,0 volts, sem atenuação (figs. 4.7., 4.9. e 4.11). Atividade de amostras contendo carbono-14, como descrito anteriormente, pode ser medida no mesmo espectrometro usando alturas de pulso na faixa de 0,4-10,0 volts, com atenuação de $2^{2,0}$ (figs. 4.8., 4.10 e 4.12.).

VI. ESPECTROMETRIA DE MASSA

Os espectros de massa de frações gasosas obtidas ao aquecer o Li_2CO_3 irradiado foram tirados no espectrometro de massa Finnigan, modelo 1015C, um espectrometro eletrostático quadrupolar. Ele produz e analisa um feixe de íons obtidos do vapor de uma substância ou mistura de substâncias.

Os íons formados no espectrometro de massa são geralmente

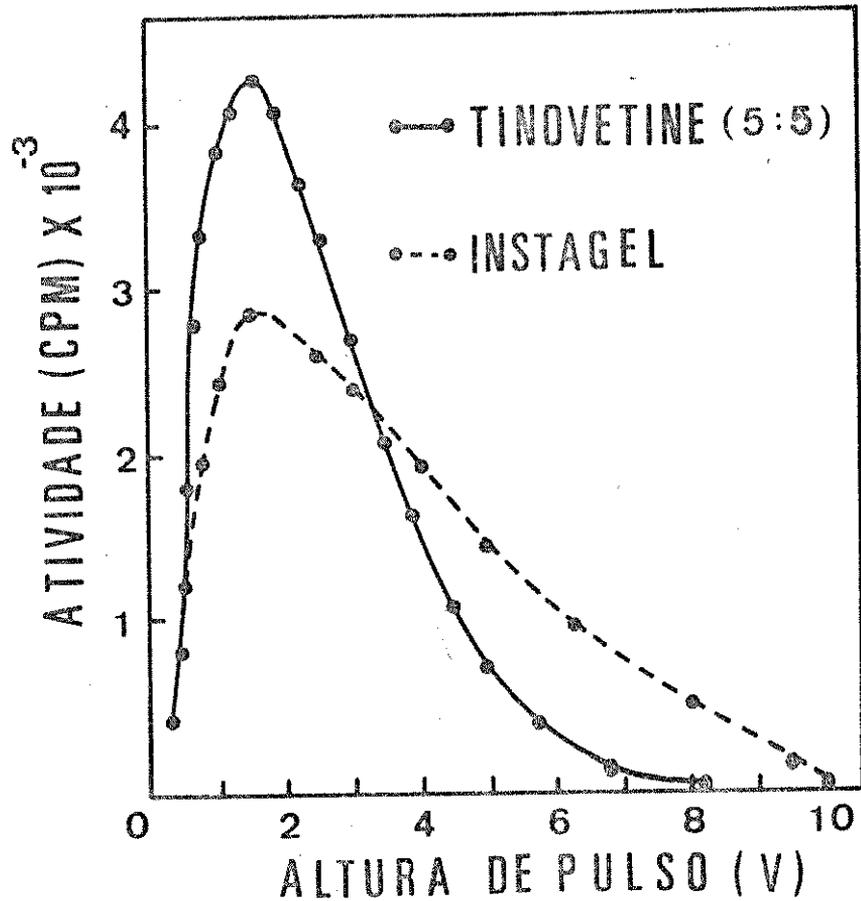


FIGURA-4-12 ESPECTROS DE CARBONO-14

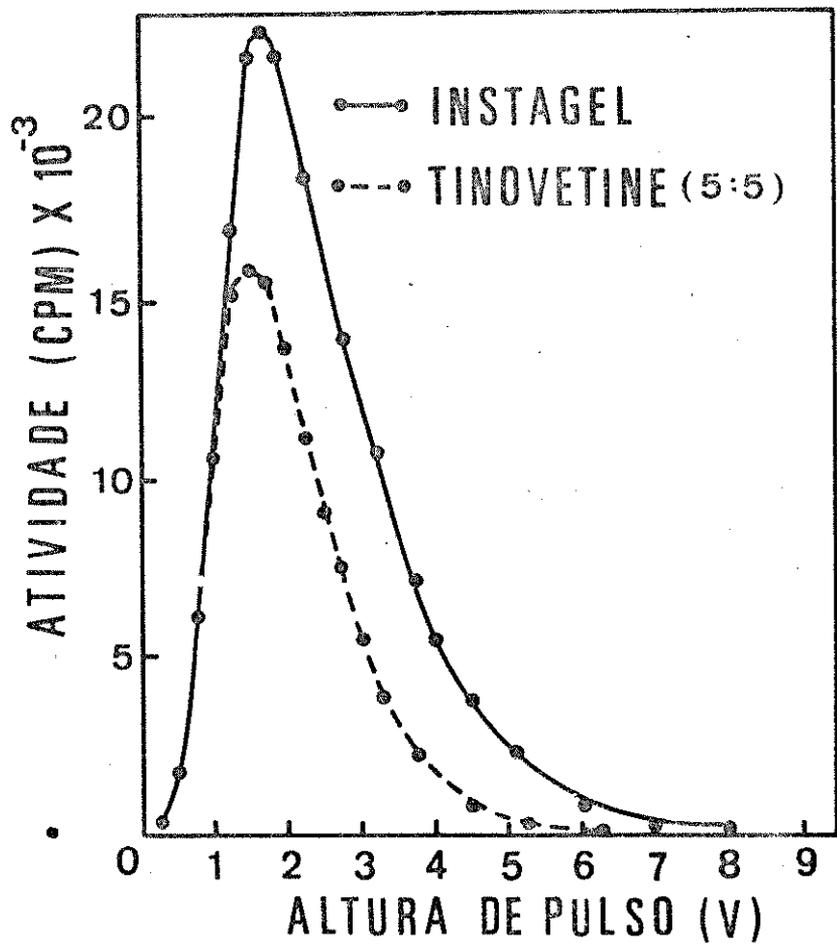


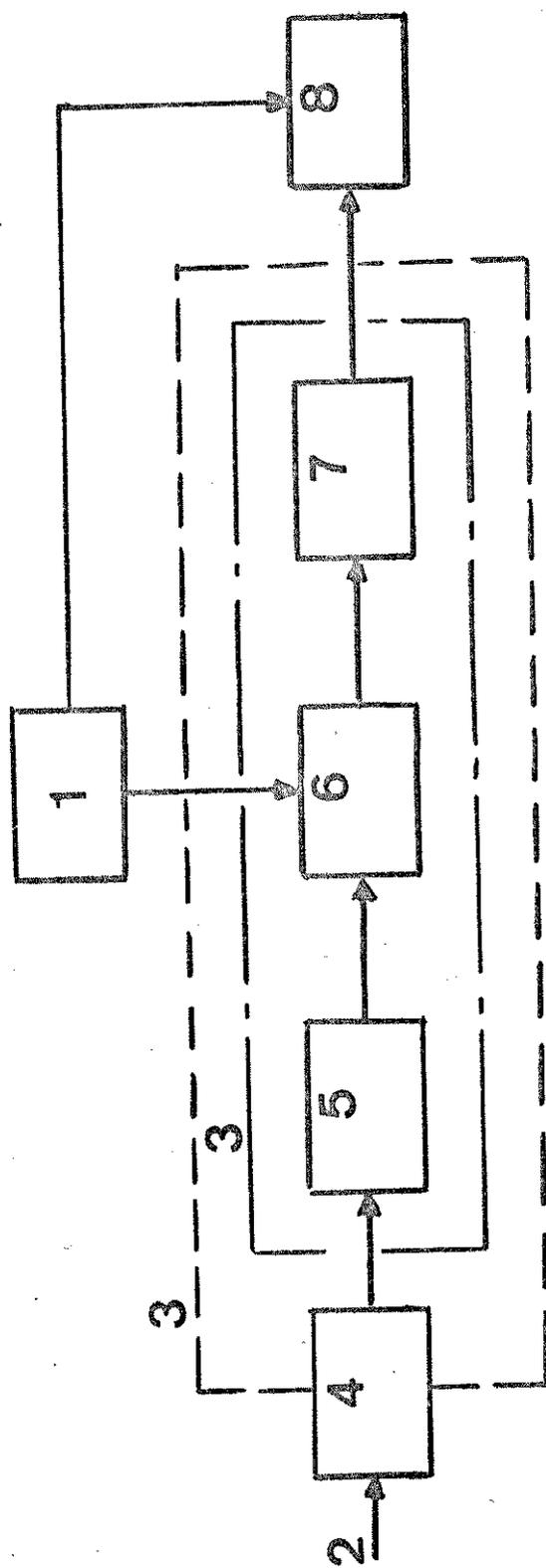
FIGURA-4-11 ESPECTROS DE TOH

de carga única positiva e constam de íons de peso molecular (o íon molecular) e de fragmentos derivados do íon molecular por decomposições unimoleculares. O conjunto de sinais observados pelo sistema de detecção indicando a razão massa-carga (m/e) dos íons e a altura relativa dos picos correspondentes são característicos da substância.

Os principais elementos funcionais do espectrometro de massa Finnigan são:

- a. Fonte de íons - onde se processa a ionização da amostra e também ocorre a maior parte das reações iônicas. O método, para realizar esta ionização, se baseia na colisão entre a molécula da substância e um elétron com uma energia cinética entre 10 e 100 eV;
- b. Analisador - os íons positivos são acelerados da fonte de ionização e focalizados no analisador onde eles sofrem uma dispersão segundo seu valor de massa e carga. O princípio para realizar esta dispersão consiste na filtração de massa com uma unidade "quadrupolo", neste caso;
- c. Detector e Registrador - depois da saída do analisador, os íons de determinada massa chegam a um coletor onde sua corrente elétrica é medida e registrada. Uma varredura do analisador gera um espectro contendo picos para todas as massas dos íons da amostra;
- d. Sistema de alto vácuo - várias bombas e válvulas são necessárias para evacuar as entradas e reduzir a pressão no espectrometro até menos de 1×10^{-5} mm (Hg). Nesta pressão, a taxa de colisão entre as moléculas da fase gasosa é desprezível.

O diagrama de bloco da fig. 4.13. mostra uma descrição sim-



- 1-GERADOR CD/RF 5-FONTE DE IONS
 2-INJETOR DE AMOSTRA 6-FILTRO DE MASSA
 3-SISTEMA DE VACUO QUADRUPOLO
 4-VAPORIZADOR 7-DETECTOR
 8-REGISTRADOR

FIG. 4.13-DIAGRAMA DE BLOCO-ESPECTROMETRO DE MASSA

plificada deste espectrometro.

A varredura da faixa de massa, rápida ou lenta, é feita manual ou automaticamente e pode ocorrer em até 30 minutos. Se interessa somente uma porção da faixa de massa, ela pode ser selecionada, o número de unidades de massa a ser varrido pode ser escolhido, e a varredura pode ser efetuada em qualquer velocidade, desde 500 μ s/AMU até 15 min./AMU.

A resolução no espectrometro de massa Finnigan, modelo 1015 C, que é a medida da capacidade do espectrometro para distinguir entre dois picos adjacentes, é maior do que duas vezes o número de massa de 1 a 500 AMU. A resolução varia automaticamente durante a varredura de massa, por exemplo, se a resolução é 120 em massa 60, ela será 400 em massa 200. A definição de resolução (R) é $M/\Delta M$, onde M é o número de massa e ΔM é a largura do pico de massa, a meia amplitude, dividido pela largura entre os máximos dos dois picos. Para resolver picos de massa em unidades adjacentes tem-se que $\frac{M}{\Delta M} > 2 M$.

CAPÍTULO 5

ANÁLISE QUALITATIVA E QUANTITATIVA DE PRODUTOS TRITIADOS

I. DESENVOLVIMENTO DE MÉTODOS ANALÍTICOS

Existem vários métodos capazes de determinar compostos orgânicos iônicos de baixo peso molecular (C_1-C_3). Assim, por exemplo, ácidos fórmico, acético e propiônico em solução aquosa foram determinados por cromatografia gasosa [D7, W10]. Cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel e análise colorimétrica foram empregadas para determinar ácidos fórmico, acético, glicólico, glioxílico, propiônico e outros [B4, I1]. No capítulo 3 deste trabalho encontra-se uma revisão da literatura sobre a separação de aldeídos, cetonas, álcoois, éteres e ácidos carboxílicos, de baixo peso molecular, empregando cromatografia de troca iônica e de adsorção.

Usou-se o método de cromatografia de adsorção em coluna de sílica gel citado acima para tentar uma separação dos produtos tritiados obtidos em solução aquosa de carbonato de lítio irradiado. A sílica gel, pré-tratada com H_2SO_4 0,5 M, foi empacotada em coluna com dimensão de 250 x 10 mm, empregando uma mistura de clorofórmio-n-butanol como eluente com gradiente programado, um fluxo de 20 ml.h^{-1} , uma pressão de $2 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$ e um período de tempo de 4 horas para a eluição com gradiente. As frações coletadas foram analisadas por cintilação líquida. Neste caso, de acordo com os resultados obtidos, não houve reprodutibilidade destes e não se conseguiu identificar as espécies eluídas.

Fez-se uma outra tentativa empregando cromatografia líquida de média pressão e coluna de aço inoxidável empacotada com resina

de troca aniônica fortemente básica, Vydac, tendo dimensão de 500 x 3,2 mm com diâmetro de partícula de 0,030 mm, acoplada a uma pré-coluna de 100 x 10 mm contendo 2 ml em "camada" de resina catiônica fortemente ácida, AG50W-X8, diâmetro de partícula de 0,038-0,149 mm. Dissolveu-se 10 mg do Li_2CO_3 irradiado em 0,5 ml de resina Chelex-100 em "camada". O ânion carbonato foi eliminado na forma de dióxido de carbono no ato da dissolução. O sistema resina-íons foi transferido para a pré-coluna com o auxílio de 1,5 ml de água e esta foi acoplada a coluna analítica (de baixa capacidade e alta resolução). Usou-se um fluxo de 10 ml.h^{-1} , uma pressão de $6 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$, e como eluente água destilada durante os primeiros 30 minutos (após este tempo desconectou-se a pré-coluna a qual continha os íons metálicos), e uma mistura de água e solução 0,1 M de acetato de amônio, com gradiente programado, durante 4 horas (tabela 5.1.) para eluir as espécies aniônicas que foram coletadas em frações. O tempo de coleta de cada fração foi de 3 minutos e a atividade das mesmas foi medida por cintilação líquida.

Analisando uma amostra de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiada com nêutrons térmicos, fluxo integral de $1,2 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$, obteve-se somente resultados qualitativos. Identificou-se água- ^3H , acetato- ^3H e formiato- ^3H , no entanto houve uma superposição parcial entre os picos de acetato e formiato demonstrando que nestas condições a resolução não era satisfatória e o método era ineficiente para determinar as espécies de interesse.

A primeira experiência que forneceu alguma informação quanto ao comportamento que deveria ser seguido para planejamento de outras análises foi a separação destas espécies em coluna de vidro com dimensão de 230 x 10 mm, empacotada com resina aniônica

Tabela 5.1. Programa do eluente.

Etapa do programa	Percentagem em acetato de amônio 0,1 M	Concentração em acetato de amônio (M)	Tempo (min)
1	20	0,02	0
2	30	0,03	24
3	40	0,04	48
4	50	0,05	72
5	60	0,06	96
6	70	0,07	120
7	80	0,08	144
8	85	0,085	168
9	90	0,090	192
10	95	0,095	216
11	100	0,100	240

fortemente básica, AGL-X8, diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm, forma acetato. Usou-se água como eluente durante os primeiros 30 minutos para deslocar as espécies neutras e uma solução 0,1 M de acetato de amônio durante 3 horas para deslocar as espécies aniônicas. Analisou-se uma amostra de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiada com fluxo integral de $3,6 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$ no Nuclear Research Center, Buffalo, U.S.A. 100 mg desta amostra foram dissolvidos em 2 ml de uma solução 1,5 N de H_2SO_4 e injetou-se 0,25 ml desta solução na coluna cromatográfica. Cada fração coletada tinha um volume médio de 2 ml e a atividade destas frações foi medida por cintilação líquida. O radiocromatograma desta experiência evidenciou a presença de três espécies tritiadas, posteriormente identificadas como água- ^3H , formiato- ^3H e acetato- ^3H . Houve superposição parcial entre os picos de acetato e formiato.

Considerando o exposto acima, decidiu-se desenvolver dois

métodos analíticos, operando a baixa e média pressão, para separar e analisar quantitativamente as espécies tritiadas existentes em solução aquosa de carbonato de lítio irradiado, em quantidades da ordem de 0,3 a 30 pg de trítio por grama da amostra (considerando a formação de 10^{10} a 10^{12} átomos de trítio por grama de Li_2CO_3 irradiado, que é uma faixa comum. Um dos métodos se baseia na cromatografia de troca aniônica enquanto que o outro emprega cromatografia de exclusão e adsorção.

I.1. Cromatografia por Troca Aniônica

I.1.1. Coluna. Após testes preliminares com algumas colunas decidiu-se usar duas colunas de vidro para estas experiências. Uma coluna com dimensão de 250 x 5,5 mm e a outra de 780 x 5,5 mm, pois amostras de Li_2CO_3 submetidas a doses variáveis de irradiação produzem, após dissolução, espécies tritiadas em quantidades mutáveis.

I.1.2. Resina. Testes preliminares com algumas resinas de troca aniônica, em diversas formas e diferentes tamanhos de partícula (AG1-X8, forma cloreto, hidróxido, acetato e formiato, diâmetro de partícula de 0,038-0,074 mm ou < 0,038 mm, informaram que a melhor resina para usar neste caso é a resina AG1-X8 forma acetato, fortemente básica, diâmetro de partícula < 0,038 mm, da Bio Rad, Inc. A resina comercial na forma cloreto é transformada para a forma hidróxido usando solução 1M de NaOH (até teste negativo de cloreto) e posteriormente transformada para a forma acetato com solução 1M de acetato de amônio (ou ácido acético).

I.1.3. Solução de Li_2CO_3 irradiado. Pesou-se 10 mg de carbonato de lítio, em balança analítica, dissolveu-se em 1 ml de á-

gua destilada e deionizada, a temperatura de aproximadamente 5°C, com agitação automática. 0,25 ml desta solução são inseridos na coluna cromatográfica empregando uma microseringa graduada.

I.1.4. Eluentes. Para cada tipo de resina, citado acima, foram testados vários eluentes. Os testes foram feitos usando água para deslocar as espécies neutras da coluna e uma mistura de água e alguns eluentes (soluções 0,25 M e 0,50 M de nitrato de sódio, borato e tetraborato de sódio, acetato de amônio), com gradiente programado, na tentativa de separar as espécies aniônicas. Analisando os resultados obtidos concluiu-se que os eluentes mais adequados, neste caso, são: água para eluir as espécies neutras e uma eluição com gradiente programado com água e solução aquosa de acetato de amônio 0,25 M ou 0,50 M para separar as espécies aniônicas.

I.1.5. Gradiente. Para que se obtivesse uma boa resolução e reprodutibilidade nos resultados, levando em consideração o tamanho da coluna cromatográfica e seu diâmetro interno, o tamanho das partículas da resina, o fluxo de eluição e o tempo da cromatografia com gradiente, fez-se uma série de experiências variando as condições experimentais. Os programas considerados adequados para usar com as duas colunas, conforme os resultados obtidos, são.

- a. para a coluna com dimensão de 780 x 5,5 mm usa-se um fluxo de 40 ml.h^{-1} , um tempo total com gradiente igual a 8 horas, uma pressão de $5 \times 10^4 \text{ kg.m}^{-2}$, e uma mistura de água e acetato de amônio 0,25 M, variando de zero até 100% em relação a acetato de amônio naquela concentração. O programa do eluente se encontra na tabela 5.2. (detalhes do funcionamento da unidade de gra-

diente podem ser obtidos no capítulo 4, ítem IV.e.). O tempo de coleta de cada fração é de 3 minutos correspondendo a um volume eluido de 2 ml;

- b. para a coluna de 250 x 5,5 mm usa-se um fluxo de 80 ml.h⁻¹, um tempo total com gradiente de 4 horas, uma pressão de 6×10^4 kg.m⁻², e uma mistura de água e acetato de amônio de concentração 0,5 M, variando de zero até 100% em relação ao acetato de amônio naquela concentração. O programa do eluente se encontra na tabela 5.3. O tempo de coleta de cada fração é de 2 minutos correspondendo a um volume eluido de 1,5 ml.

I.1.6. Medida da atividade. As frações coletadas automaticamente são misturadas com coquetel (10 ml de coquetel por fração coletada), agitando até obtenção de um sistema unifásico, homogêneo e transparente. A atividade destas frações é determinada por cintilação líquida.

I.2. Cromatografia de Exclusão e Adsorção

I.2.1. Coluna. Após testes preliminares com algumas colunas decidiu-se usar uma coluna de vidro com dimensão de 1,9 m x 5,5 mm.

I.2.2. Resina. Este método cromatográfico, que se baseia nos fenômenos de exclusão e adsorção, emprega uma resina catiônica fortemente ácida, AG50W-X8, forma H⁺, diâmetro de partícula < 0,038 mm, da Bio Rad Inc., contendo grupos ativos $\text{O-SO}_3^- \text{H}^+$. Esta resina é pré-tratada de acordo com o método desenvolvido por Collins e colaboradores [C9], para remover os grupos oxidantes e reductores que se formam durante a estocagem da mesma no laboratório,

Tabela 5.2. Programa do eluente.

Etapa do programa	Percentagem em acetato de amônio 0,25M	Concentração em acetato de amônio (M)	Tempo (min)
1	0	0,00	0
2	10	0,02	48
3	20	0,05	96
4	30	0,07	144
5	40	0,10	192
6	50	0,13	240
7	60	0,15	288
8	70	0,17	336
9	80	0,20	384
10	90	0,22	432
11	100	0,25	480

Tabela 5.3. Programa do eluente.

Etapa do programa	Percentagem em acetato de amônio 0,5 M	Concentração em acetato de amônio (M)	Tempo (min)
1	20	0,10	0
2	30	0,15	24
3	40	0,20	48
4	50	0,25	72
5	60	0,30	96
6	70	0,35	120
7	80	0,40	144
8	85	0,42	168
9	90	0,45	192
10	95	0,47	216
11	100	0,50	240

e consiste no seguinte: 300 ml de solução 2 M de KOH, contendo 5 ml de solução de H_2O_2 a 30% (v/v), são adicionados a 200 g da resina e faz-se o aquecimento durante 30 minutos a aproximadamente $70^\circ C$, com agitação. Após repouso, o líquido sobrenadante é decantado e o excesso de peróxido é destruído por repetidas lavagens com solução quente de KOH 2 M e a resina é, então lavada, primeiro com água e depois com solução 0,1 M de $HClO_4$. Um tratamento final com solução 3 M de $HClO_4$ converte quantitativamente a resina para a forma H^+ . A resina na forma ácida é lavada com água destilada e feito o empacotamento da coluna empregando água como eluente.

I.2.3. Preparo de soluções. Além das soluções de Li_2CO_3 irradiado, preparadas conforme descrito no item 1.3 deste capítulo, foram preparadas soluções de compostos orgânicos padrões não radioativos e de compostos orgânicos marcados com carbono-14, de baixo peso molecular, para a determinação do tempo de retenção por Refratometria Diferencial de Fluxo.

I.2.4. Eluição. Este método emprega somente água destilada e deionizada como agente de eluição das espécies neutras e iônicas inseridas na coluna cromatográfica, com um fluxo constante de 40 ml.h^{-1} , e sob pressão de $2 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$.

I.2.5. Coleta de frações. Como o método radiométrico é usado em conjunto com o refratométrico (em algumas análises), após detecção e registro das espécies no sistema refratométrico, coleta-se as frações automaticamente. Determinadas experiências são feitas com medidas radiométricas ou refratométricas. As condições de coleta das frações são: o volume médio coletado por fração é de 0,35 ml (8 gotas/fração) e o tempo médio para a coleta de cada fração é de 63 segundos.

I.2.6. Medida de atividade. As frações que contêm espécies tritiadas ou marcadas com carbono-14 são misturadas com coquetel (5 ml de coquetel por fração coletada), agitando até obtenção de um sistema unifásico, homogêneo e transparente. A atividade de estas frações é determinada por cintilação líquida.

II. REPRODUTIBILIDADE DE RESULTADOS

II.1. Determinação da precisão. A precisão foi determinada através do desvio médio, \bar{d} , desvio padrão, s , e da faixa, f , obtidos aplicando as fórmulas abaixo:

$$\bar{d} = \frac{1}{n} \sum |X_i - \bar{X}|; \quad s = \left| \frac{1}{n-1} \sum (X_i - \bar{X})^2 \right|^{1/2}; \quad f = X_n - X_1$$

Onde: n = número de medidas; X_i = resultado X em análise; X_n = maior resultado obtido; X_1 = menor resultado obtido e \bar{X} = média aritmética dos resultados.

Os resultados obtidos com o método de cromatografia de troca aniônica estão na tabela 5.4. enquanto que os referentes a cromatografia de exclusão e adsorção se encontram na tabela 5.5.

Tabela 5.4. Resultados obtidos usando cromatografia de troca aniônica.

Espécies eluidas	Percentagem nas colunas de nºs					Desvios		
	1	2	3	4	5	\bar{d}	s	f
Nº 1	0,07	0,08	0,08	0,09	0,09	0,006	0,000	0,02
Nº 2	89,20	89,30	89,52	89,88	90,00	0,288	0,351	0,80
Nº 3	3,38	3,55	3,83	3,87	3,91	0,194	0,232	0,53
Nº 4	6,09	6,31	6,35	6,39	6,47	0,098	0,142	0,38

Tabela 5.5. Resultados obtidos usando cromatografia de exclusão e adsorção.

Espécies eluidas	Percentagem nas colunas de N ^o s					Desvios		
	1	2	3	4	5	\bar{d}	s	f
N ^o 1	0,46	0,50	0,52	0,54	0,60	0,03	0,04	0,14
N ^o 2	5,61	5,83	5,90	6,19	6,20	0,20	0,25	0,59
N ^o 3	1,54	1,64	1,66	1,76	1,92	0,11	0,45	0,38
N ^o 4	0,74	0,75	0,75	0,76	0,78	0,01	0,02	0,04
N ^o 5	90,07	90,28	90,42	90,57	91,09	0,27	0,40	1,02

II.2. Determinação da exatidão. O cálculo da exatidão foi feito com base no limite de confiança, L_c , que é um limite predito para um certo risco ou probabilidade. No lugar de dependerem das curvas de distribuição normal, os limites dependem da curva de distribuição "t de Student". Este limite é calculado aplicando a fórmula: $L_c \pm \frac{ts}{\sqrt{n}}$. A tabela 5.6 |F4| apresenta os valores de "t de Student" para calcular os limites de confiança de $n = 2$ a $n = 5$.

Tabela 5.6. Valores de "t de Student".

N ^o de medidas n	Graus de liberdade n-1	Risco (α) e nível de probabilidade (%)		
		0,10 90%	0,05 95%	0,01 99%
2	1	6,314	12,706	63,657
3	2	2,920	4,303	9,925
4	3	2,353	3,182	5,841
5	4	2,132	2,776	4,604

Para uma fração de risco $\alpha = 0,10$ (valor comum), e nível de probabilidade de 90%, sendo $n = 5$, o valor de t é de 2,132 (tabela 5.6). Os resultados obtidos, aplicando o "t de Student", para os dois métodos cromatográficos questionáveis se encontram nas tabelas 5.7 e 5.8.

Tabela 5.7. Resultados obtidos usando cromatografia de troca aniônica.

Espécies eluídas	Limites de confiança (Lc)
Nº 1	0,08 ± 0,00 %
Nº 2	89,58 ± 0,33 %
Nº 3	3,71 ± 0,22 %
Nº 4	6,32 ± 0,13 %

Tabela 5.8. Resultados obtidos usando cromatografia de exclusão e adsorção.

Espécies eluídas	Limites de confiança (Lc)
Nº 1	0,52 ± 0,04 %
Nº 2	5,94 ± 0,24 %
Nº 3	1,70 ± 0,43 %
Nº 4	0,75 ± 0,02 %
Nº 5	90,48 ± 0,38 %

II.3. Teste "Q". O teste "Q" usa a faixa para determinar se um resultado questionável deve ser rejeitado ou aceito, quando $n = 3$ a $n = 10$ $|D8|$. Para fazer este teste os resultados são arranjados na ordem crescente de grandeza. A diferença entre o re-

sultado questionável e seu vizinho é dividida pelo valor da faixa para obter "Q". Se o valor de Q é igual ou maior do que o quociente dado na tabela 5.9, para n resultados, o valor questionável é rejeitado |F4|.

Tabela 5.9. Valores de "Q".

Fórmula para testar o resultado questionável	Nº de medidas (n)	Q _{0,90}	Q _{0,96}	Q _{0,99}
Valor menor Q = $\frac{X_2 - X_1}{X_n - X_1}$ (X ₁)	3	0,94	0,98	0,99
	4	0,76	0,85	0,93
	5	0,64	0,73	0,82
	6	0,56	0,64	0,74
Valor maior Q = $\frac{X_n - X_{n-1}}{X_n - X_1}$ (X _n)	7	0,51	0,59	0,68
	8	0,47	0,54	0,63
	9	0,44	0,51	0,60
	10	0,41	0,48	0,57

Os resultados do teste "Q" para as espécies nº 1 e nº 5 e-luidas por cromatografia de troca aniônica se encontram na tabela 5.10.

Tabela 5.10. Valores obtidos aplicando o teste "Q".

Espécies	Percentagem	Q _{0,90}	Percentagem	Q _{0,90}
X ₁	89,20	0,125	0,07	0,50
X ₂	89,30	0,27	0,08	0,00
X ₃	89,32	0,45	0,08	0,50
X ₄	89,88	0,15	0,09	0,00
X ₅	90,00		0,09	

Consultando a tabela 5.9, que contém os valores de Q , vê-se que para $n = 5$, $Q_{0,90} = 0,64$, então todos os resultados obtidos foram aceitos. Fez-se o teste Q para as outras espécies eluidas por cromatografia de troca aniônica como também por cromatografia de exclusão e adsorção, todos os resultados questionáveis foram aceitos.

III. IDENTIFICAÇÃO E ANÁLISE QUANTITATIVA DAS ESPÉCIES TRITIADAS

Usando os métodos de cromatografia de troca aniônica e cromatografia de exclusão e adsorção descritos anteriormente, obteve-se o tempo de retenção (ou outro índice de retenção) de compostos padrões marcados com carbono-14, cuja atividade foi medida por cintilação líquida, e de compostos padrões não radioativos (reagentes P.A.) os quais foram analisados por refratometria diferencial de fluxo. A identificação das espécies tritiadas é feita comparando os índices de retenção, obtidos para estas espécies, e existentes em solução aquosa de carbonato de lítio irradiado, com os índices de retenção dos compostos padrões, separados pelos mesmos procedimentos e condições de análise.

Com esta finalidade, obteve-se o tempo de retenção de compostos padrões marcados com carbono-14, os quais tinham possibilidade de ser as espécies questionáveis, e também se encontravam em disponibilidade. Foram realizadas experiências empregando água tritiada padrão com o objetivo de confirmar a presença de TOH nas soluções analisadas.

III.1. Identificação por Cromatografia de Troca Aniônica

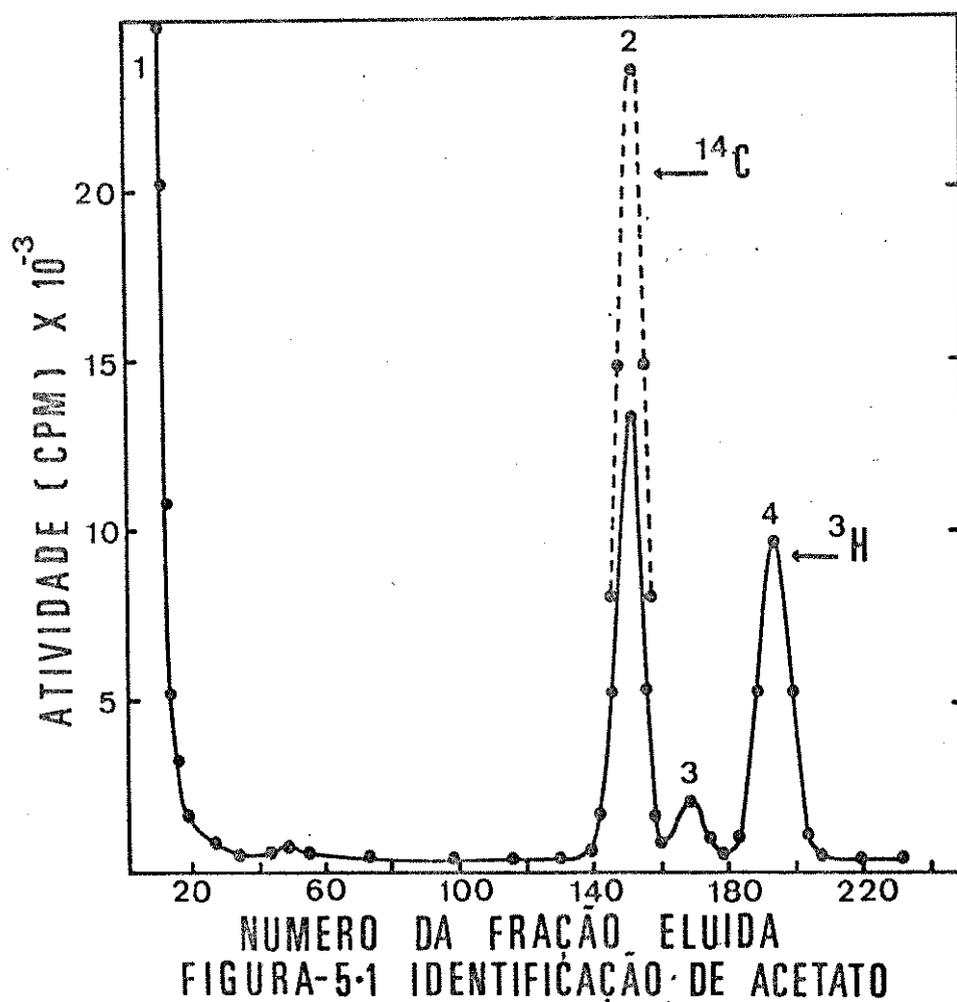
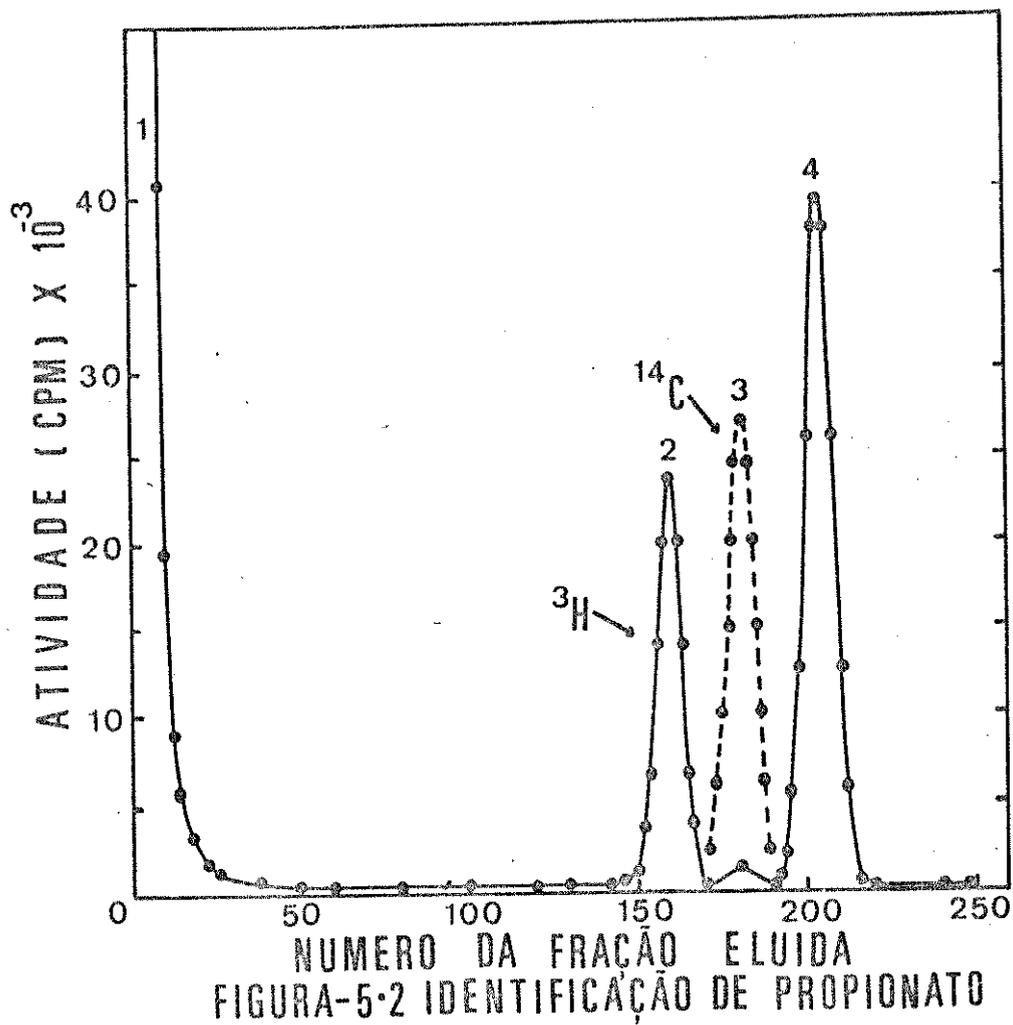
A tabela 5.11. contém os resultados obtidos aplicando o mé-

todo de cromatografia de troca aniônica (descrito no ítem I.1. deste capítulo) para separar os compostos orgânicos padrões radioativos. A água-³H autêntica apresentou um tempo de retenção de 27 minutos. Empregando este método identificou-se as espécies tritiadas existentes na solução aquosa de carbonato de lítio irradiado com fluxo integral de $3,6 \times 10^{20}$ n.m⁻² no reator do Nuclear Research Center, comparando os índices de retenção destas espécies com os índices de retenção dos compostos padrões radioativos. Estas identificações foram feitas nas condições descritas neste capítulo no ítem I.1.5.a. A seguir descrever-se as identificações destas espécies tritiadas.

ACETATO - O ânion acetato foi separado com um tempo de retenção de 450 minutos. A identificação desta espécie está ilustrada na figura 5.1., onde o pico de número 2 corresponde ao acetato padrão marcado com carbono-14 e ao acetato-³H. A identificação foi feita usando uma única corrida cromatográfica, isto é, misturou-se a solução aquosa de carbonato de lítio irradiado com uma solução aquosa de acetato padrão marcado com carbono-14. A atividade dos dois radioisótopos foi determinada simultaneamente no Analisador de Cintilação Líquida e a correção de leituras foi feita conforme descrito no apêndice C.

ÁGUA-³H - A presença de água tritiada (TOH) na solução aquosa de carbonato de lítio irradiado foi confirmada com TOH padrão. Fez-se corridas cromatográficas separadas e obteve-se para esta espécie um tempo de retenção de 27 minutos. O pico de número 1 das figuras 5.1. e 5.2. corresponde a TOH.

FORMIATO - O formiato eluiu com um tempo de retenção de 573 minutos. A identificação desta espécie se encontra na figura 5.3.,



onde o pico de número 4 refere-se ao formiato tritiado e ao formiato padrão marcado com carbono-14. Empregou-se uma única corrida cromatográfica para esta identificação, isto é, misturou-se a solução aquosa de carbonato de lítio irradiado com uma solução aquosa de formiato padrão marcado com carbono-14. As condições de contagem da atividade das frações eluidas (e correções de leituras) foram idênticas às usadas na identificação do acetato.

GLIOXILATO - O glioxilato foi separado na coluna cromatográfica com um tempo de retenção de 585 minutos. A sua identificação foi feita em corridas cromatográficas separadas, isto é, determinou-se o t_r do acetato- ^{14}C e em outra corrida cromatográfica, usando condições experimentais idênticas, obteve-se o t_r da espécie tritiada existente na solução aquosa de Li_2CO_3 irradiado. A figura 5.4. ilustra esta identificação, onde o pico de número 2 corresponde ao glioxilato- ^3H e glioxilato- ^{14}C . A corrida cromatográfica referente a solução da amostra irradiada forneceu um radiocromatograma contendo todas as espécies tritiadas que foram identificadas mas na figura 5.4. omitiu-se os picos referentes as outras espécies para enfatizar a identificação do glioxilato- ^3H (houve superposição parcial entre os picos do formiato- ^3H e glioxilato- ^3H) e confirmar a presença do acetato, pico número 1 nesta figura.

PROPIONATO - O propionato eluiu com um tempo de retenção de 504 minutos. A separação e identificação foram feitas nas mesmas condições utilizadas para o acetato e formiato. Esta identificação se encontra na figura 5.2., onde o pico de número 3 representa o propionato- ^3H e o propionato- ^{14}C .

Todas as soluções aquosas de carbonato de lítio, com abun-

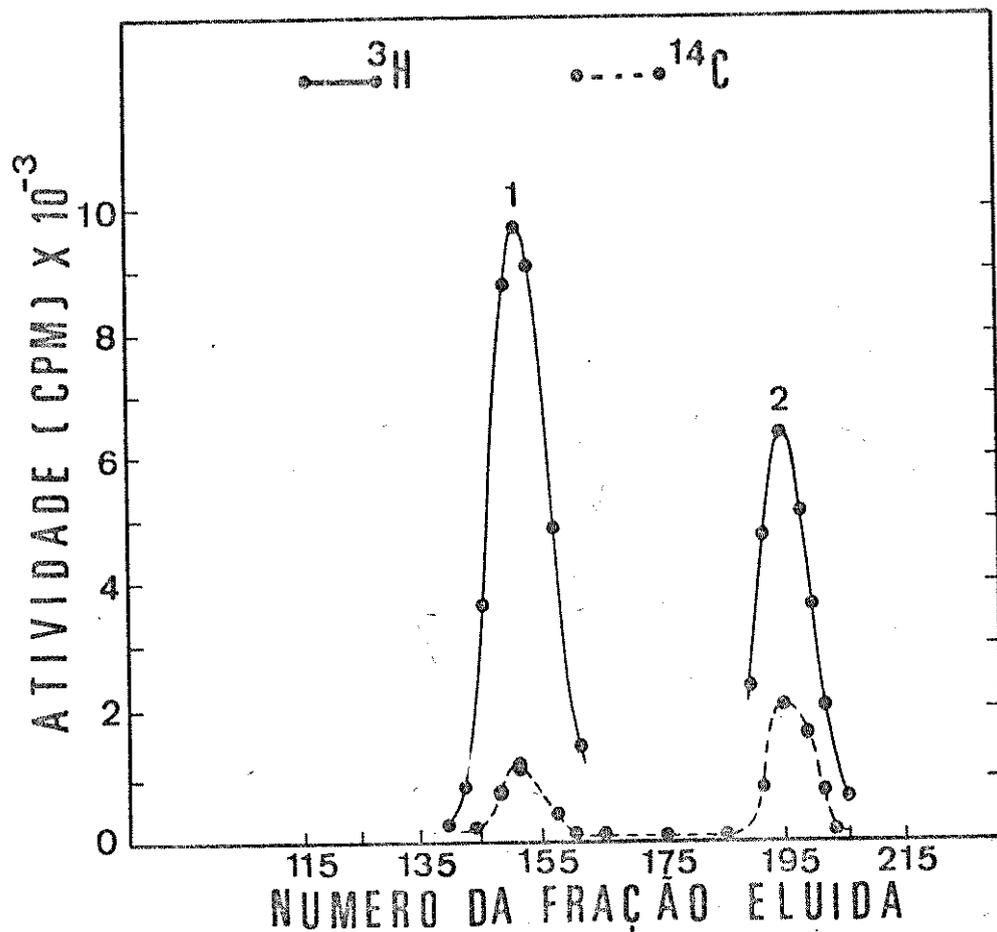


FIGURA-5.4 IDENTIFICAÇÃO DE GLIOXILATO
1. acetato 2. glioxilato

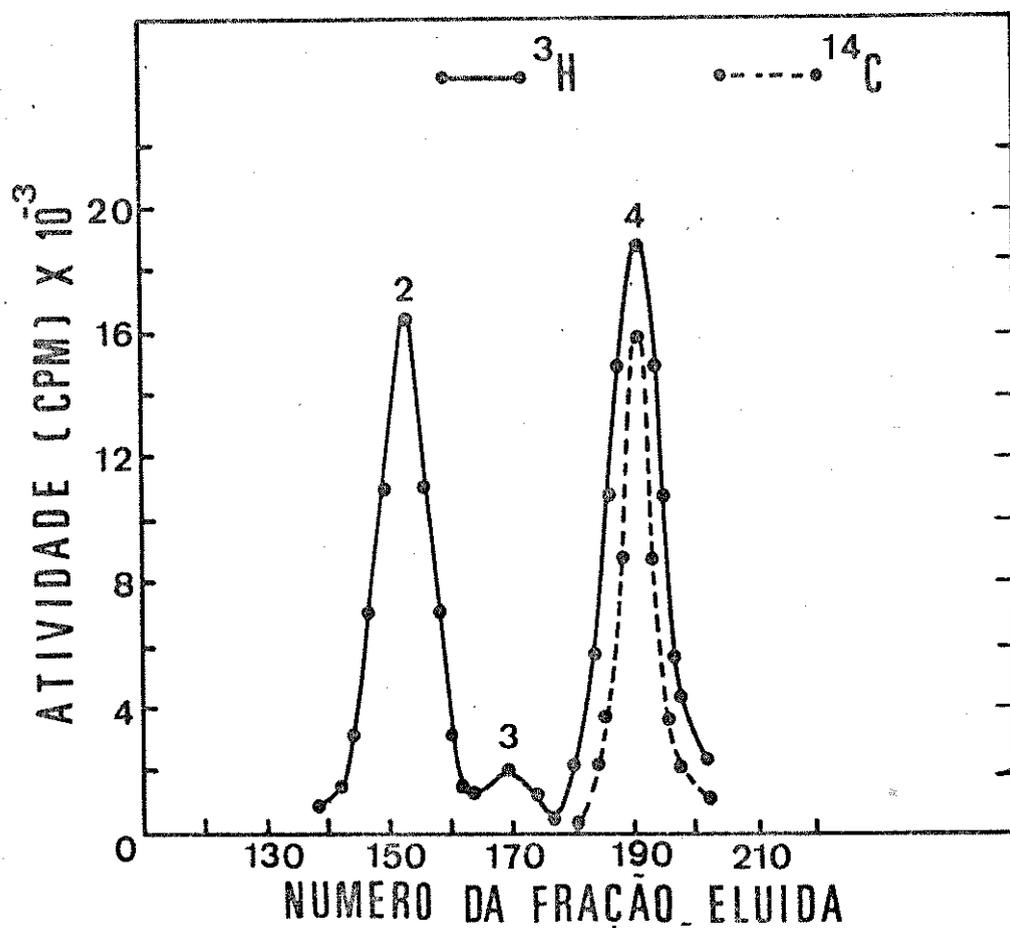


FIGURA-5.3 IDENTIFICAÇÃO DE FORMIATO

dância natural em lítio-6 e enriquecido com lítio-6, irradiado em diferentes condições, que foram analisadas por este método, conti-
 nham água- ^3H , acetato- ^3H e formiato- ^3H , enquanto que o propiona-
 to- ^3H e o glioxilato- ^3H foram encontrados em soluções aquosas de
 amostras de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 irradiadas em diferen-
 tes condições.

Tabela 5.11. Tempo de retenção (t_r) de compostos padrões marcados
 com carbono-14 (coluna: 780 x 5,5 mm).

Espécies	Fórmula	Nº da fração	t_r (min.)
Etileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	8	24
Etanol	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	11	33
Metanol	CH_3OH	12	36
Formaldeído	HCHO	15	45
Acetato	CH_3COO^-	150	450
Glicolato	$\text{HOCH}_2\text{COO}^-$	152	456
Propionato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	168	504
Formiato	HCOO^-	191	573
Glioxilato	CHOCOO^-	195	585

III.2. Identificação por Cromatografia de Adsorção e Exclusão

Os resultados referentes a tempos de retenção de compostos
 padrões não radioativos, separados por cromatografia de exclu-
 são e adsorção (conforme descrito no item I.2. deste capítulo), e
 identificados por refratometria diferencial de fluxo (velocidade
 do papel de registro = 120 mm.h^{-1}), se encontram na tabela 5.12.

Nestas experiências inseriu-se na coluna cromatográfica, na
 maioria das vezes, aproximadamente 60 microgramas de cada compos-

to em solução aquosa. Neste método de separação o tempo de retenção de cada composto varia com a quantidade do mesmo inserida na coluna - comprovado através de corridas cromatográficas nas quais se variou a concentração do composto injetado na coluna - o que representa uma vantagem em termos de identificação de espécies numa mistura, pois ao mudar a quantidade de uma determinada espécie não radioativa esta se desloca juntamente com a espécie tritiada de mesma fórmula química confirmando a sua identificação, por outro lado se existem duas espécies que apresentam índices de retenção próximos o aumento da concentração de uma delas permite que esta seja retida mais tempo na coluna proporcionando uma maior diferença entre os índices de retenção das duas espécies.

Tabela 5.12. Tempo de retenção (t_r) de compostos padrões não radioativos (coluna: 1,9 m x 5,5 mm).

Espécies	Fórmula	Distância (mm)	t_r (min.)
Oxalato	COONaCOO^-	100	50
Malonato	$\text{COONaCH}_2\text{COO}^-$	132	66
Glicolato	$\text{HOCH}_2\text{COO}^-$	162	81
Formaldeído	HCHO	176	88
Formiato	HCOO^-	178	89
Acetato	CH_3COO^-	196	98
Etileno glicol	$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	202	101
Metanol	CH_3OH	226	113
Propionato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	228	114
Propanona	CH_3COCH_3	286	143

O cromatograma apresentado na figura 5.5. refere-se a separação de compostos padrões não radioativos, obtida por este método - oxalato: $t_r = 50$ min., formaldeído, $t_r = 88$ min., malonato:

$t_r = 66$ min., e etileno-glicol, $t_r = 101$ minutos. Corridas cromatográficas, usando este método, forneceram os tempos de retenção de compostos padrões marcados com carbono-14 (tabela 5.13.).

Tabela 5.13. Tempo de retenção (t_r) de compostos padrões marcados com carbono-14 (coluna: 1,9 m x 5,5 mm).

Espécies	Fórmula	Nº da fração	t_r (min.)
Glioxilato	CHOCOO^-	46	48
Formiato	HCOO^-	50	53
Glicolato	$\text{HOCH}_2\text{COO}^-$	52	55
Acetato	CH_3COO^-	77	81
Propionato	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COO}^-$	88	92
Formaldeído	HCHO	89	93
Metanol	CH_3OH	101	106

A identificação das espécies tritiadas, existentes em solução aquosa de carbonato de lítio irradiado com nêutrons térmicos, é descrita a seguir.

ACETATO E FORMIATO - Estas espécies, após separação por cromatografia de adsorção, foram identificadas usando o método radio métrico em conjunto com o refratométrico. Inicialmente, fez-se experiências empregando uma coluna de 1,0 m x 5,5 mm, usando água como eluente com fluxo de 20 ml.h^{-1} , mas comprova-se (figura 5.7.a.) que apesar de ocorrer a separação destes ânions há uma superposição parcial dos picos. Os tempos de retenção nesta coluna foram - formiato: $t_r = 84$ min., e acetato: $t_r = 94$ minutos. A separação em coluna de 1,9 m x 5,5 mm, empregando água como eluente com fluxo de 40 ml.h^{-1} , ocorre com uma boa resolução (figura

5.7.b.). Os tempos de retenção nesta coluna foram - formiato : $t_r = 88$ min., e acetato: $t_r = 98$ minutos.

ÁGUA-³H - A água tritiada padrão foi separada com um tempo de retenção de 112 minutos. O mesmo índice de retenção foi obtido para uma das espécies tritiadas existentes na solução de carbonato de lítio irradiado (evidenciando a presença de TOH). A figura 5.6 ilustra esta identificação, onde o pico de número 5 corresponde a TOH.

GLIOXILATO - O glioxilato foi separado com um tempo de retenção de 48 minutos. A sua identificação (figura 5.8.) foi feita utilizando corridas cromatográficas separadas, isto é, determinou-se o t_r do glioxilato-¹⁴C, e posteriormente o t_r da espécie tritiada existente na solução de Li_2CO_3 irradiado. O tempo de retenção idêntico para estas duas espécies confirma a presença do glioxilato-³H.

PROPIONATO - O propionato eluiu com um tempo de retenção de 88 minutos. Identificou-se esta espécie determinando inicialmente o t_r do propionato-¹⁴C, e posteriormente o t_r da espécie tritiada existente na solução de Li_2CO_3 irradiado. A figura 5.6. mostra esta identificação, onde o pico de número 5 representa o propionato radioativo.

A confirmação do efeito da quantidade de uma determinada espécie injetada na coluna cromatográfica sobre o tempo de retenção da mesma, empregando cromatografia de adsorção e exclusão, se encontra na figura 5.9. Fez-se uma série de experiências utilizando uma solução aquosa de uma mistura de acetato e formiato padrão não radioativos em concentrações variáveis, e refratometria para detectar as espécies separadas na coluna cromatográfica. O

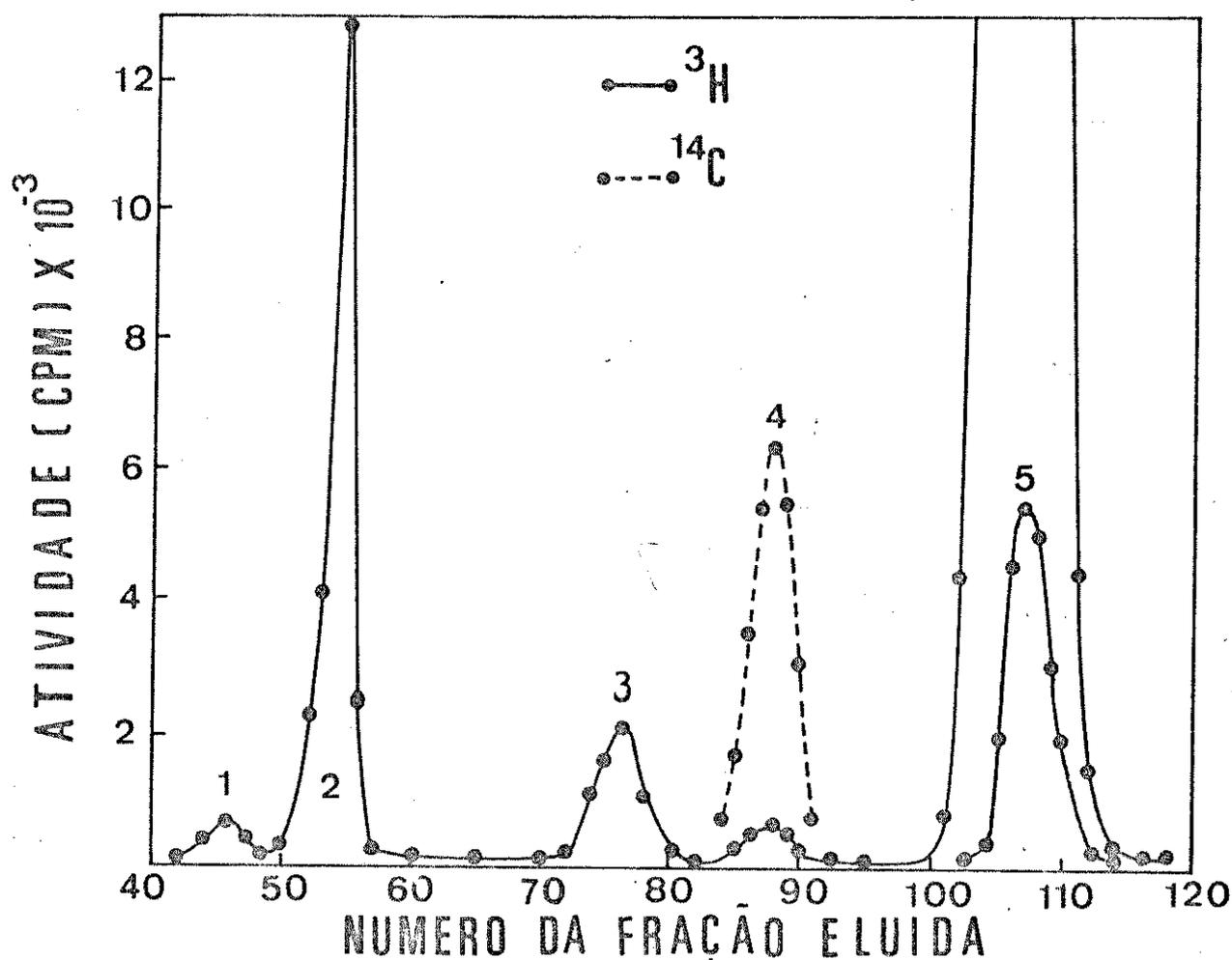


FIGURA-5.6 IDENTIFICAÇÃO DE PROPIONATO E TOH

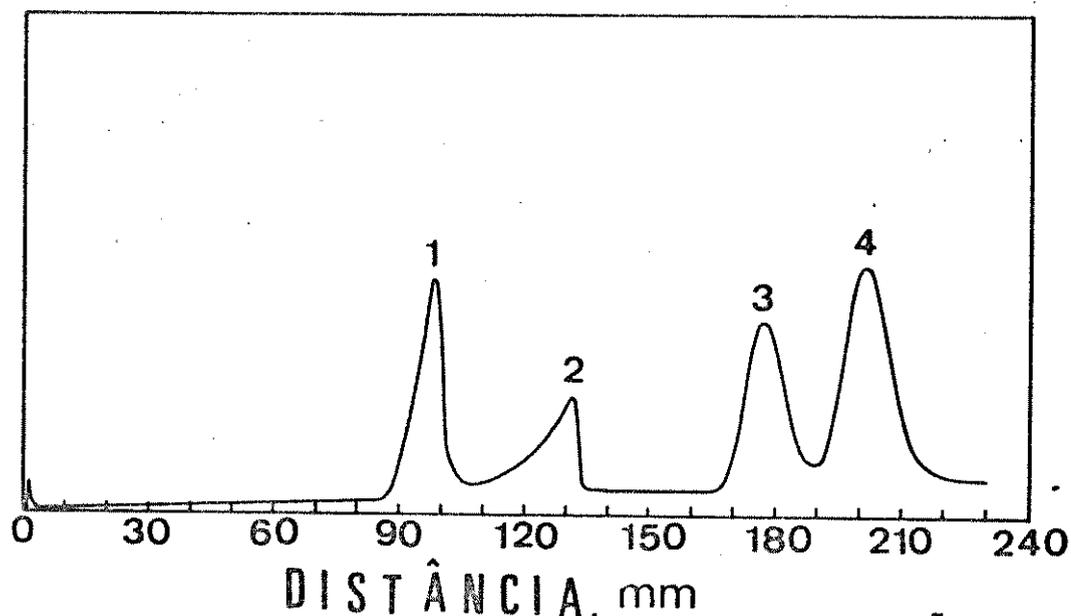


FIGURA-5.5 CROMATOGRAMA DE COMPOSTOS NÃO RADIOATIVOS

1-oxalato : tr= 50 min. 3-formaldeido : tr=88 min.
2-malonato:tr= 66 min. 4-etileno glicol: tr=101.min.

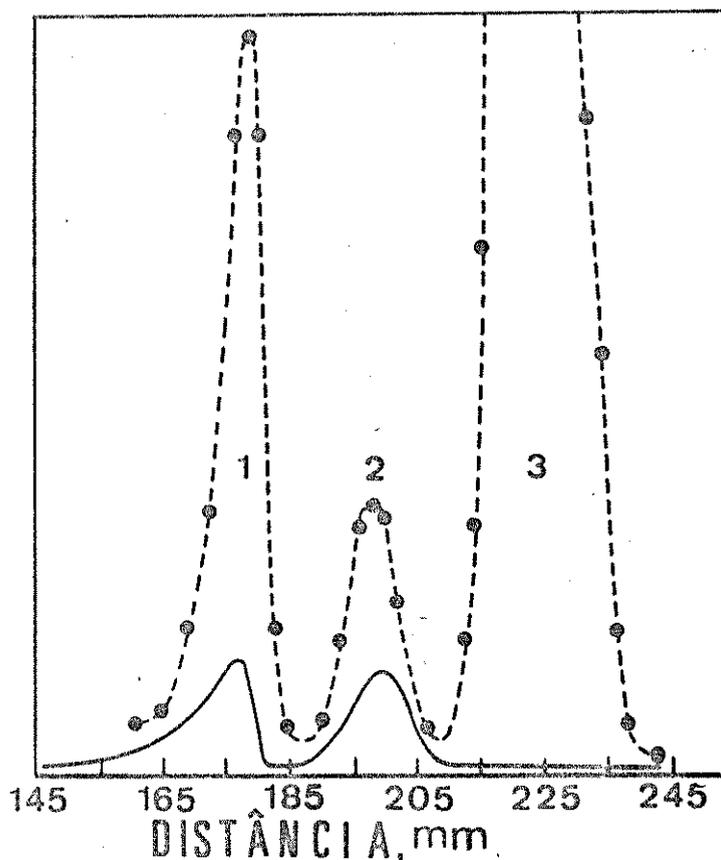


FIGURA-5-7.b coluna: 1,9 m x 5,5 mm
fluxo: 40 ml/h

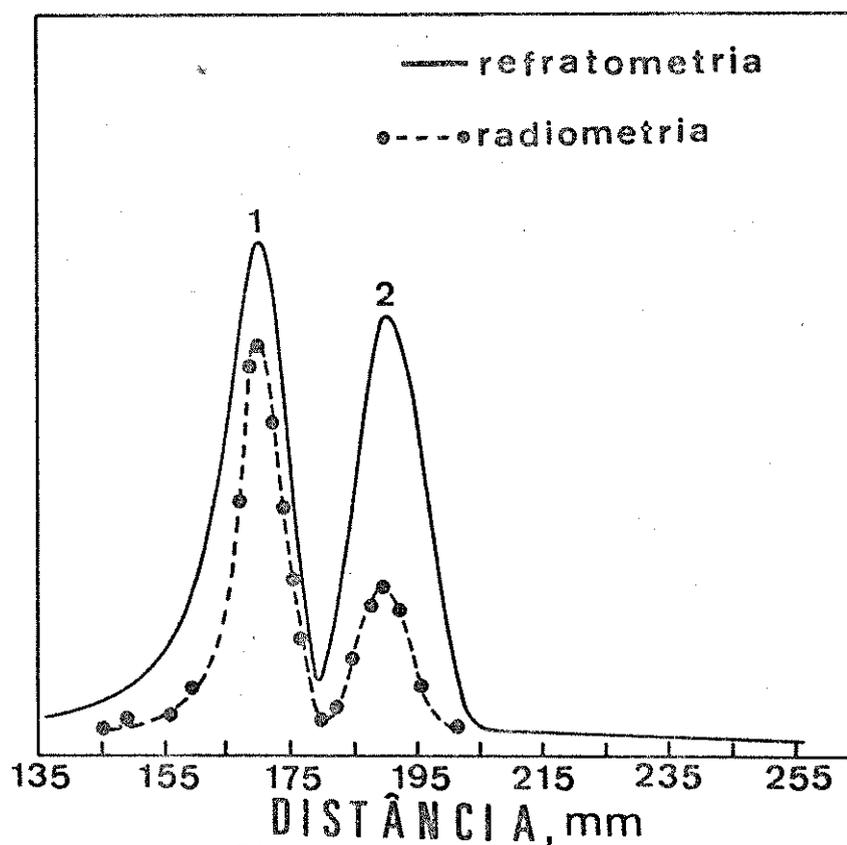
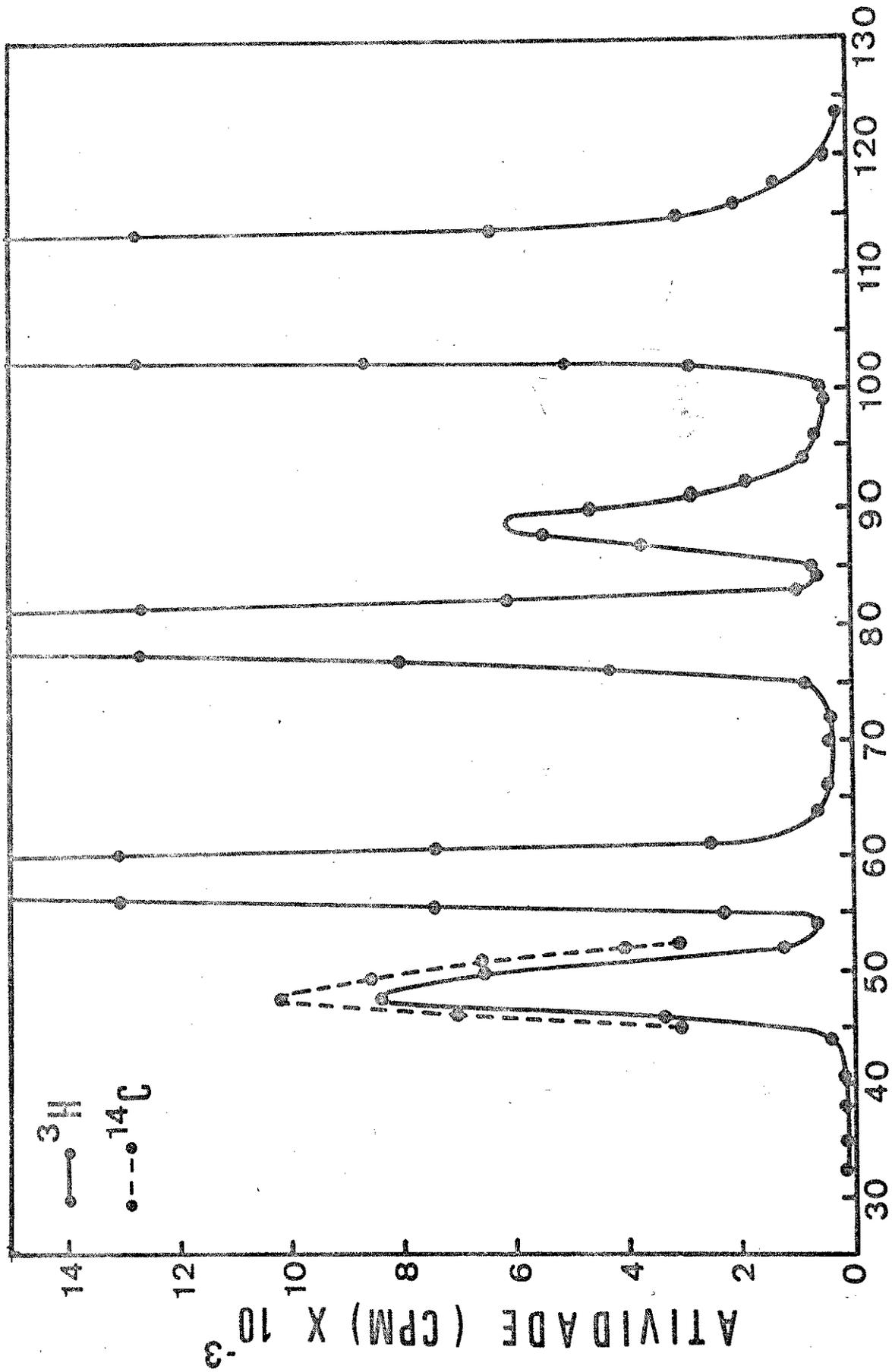


FIGURA-5-7.a coluna: 1,0 m x 5,5 mm
fluxo: 20 ml/h

FIGURA-5-7 IDENTIFICAÇÃO RADIOMÉTRICA E REFRATOMÉTRICA
1-formiato 2-acetato 3-água tritiada



NÚMERO DA FRAÇÃO ELUIDA
 FIGURA-5.8 IDENTIFICAÇÃO DE GLIOXILATO

formiato apresentou um deslocamento máximo de 3,4 minutos no seu tempo de retenção enquanto que o t_R do acetato permaneceu praticamente constante (fig. 5.9.).

IV. DETERMINAÇÃO DA DISTRIBUIÇÃO DE TRÍTIUM ENTRE OS PRODUTOS

A determinação da percentagem das espécies tritiadas, identificadas na solução aquosa de carbonato de lítio irradiado, foi efetuada com base no percentual de radioatividade de cada espécie em relação a radioatividade total de cada experimento cromatográfico, usando a expressão:

$$\% \text{ espécie (1)} = \frac{\text{CPM corrigida (1)} \times 100}{\Sigma \text{ CPM corrigida}}$$

onde: CPM = contagens por minuto

$$\text{CPM corrigida} = |\text{CPM de cada leitura}| - |\text{CPM do "Bg"}|.$$

Os valores apresentados neste capítulo, foram todos obtidos desta forma, e resultaram da média aritmética de 3 medidas (4 minutos para cada medida).

A tabela 5.14 apresenta a distribuição relativa das espécies obtidas em função da dose de irradiação no reator. Esta distribuição representa a média aritmética de pelo menos dois experimentos cromatográficos para cada amostra analisada.

A seguir, descreve-se uma das experiências (como exemplo) e efetuadas com a finalidade de obter o percentual de atividade relativa destas espécies radioativas.

EXPERIÊNCIA Nº 51

1. Amostra: carbonato de lítio enriquecido com lítio-6
2. Irradiação: irradiada no reator Triga do Instituto de

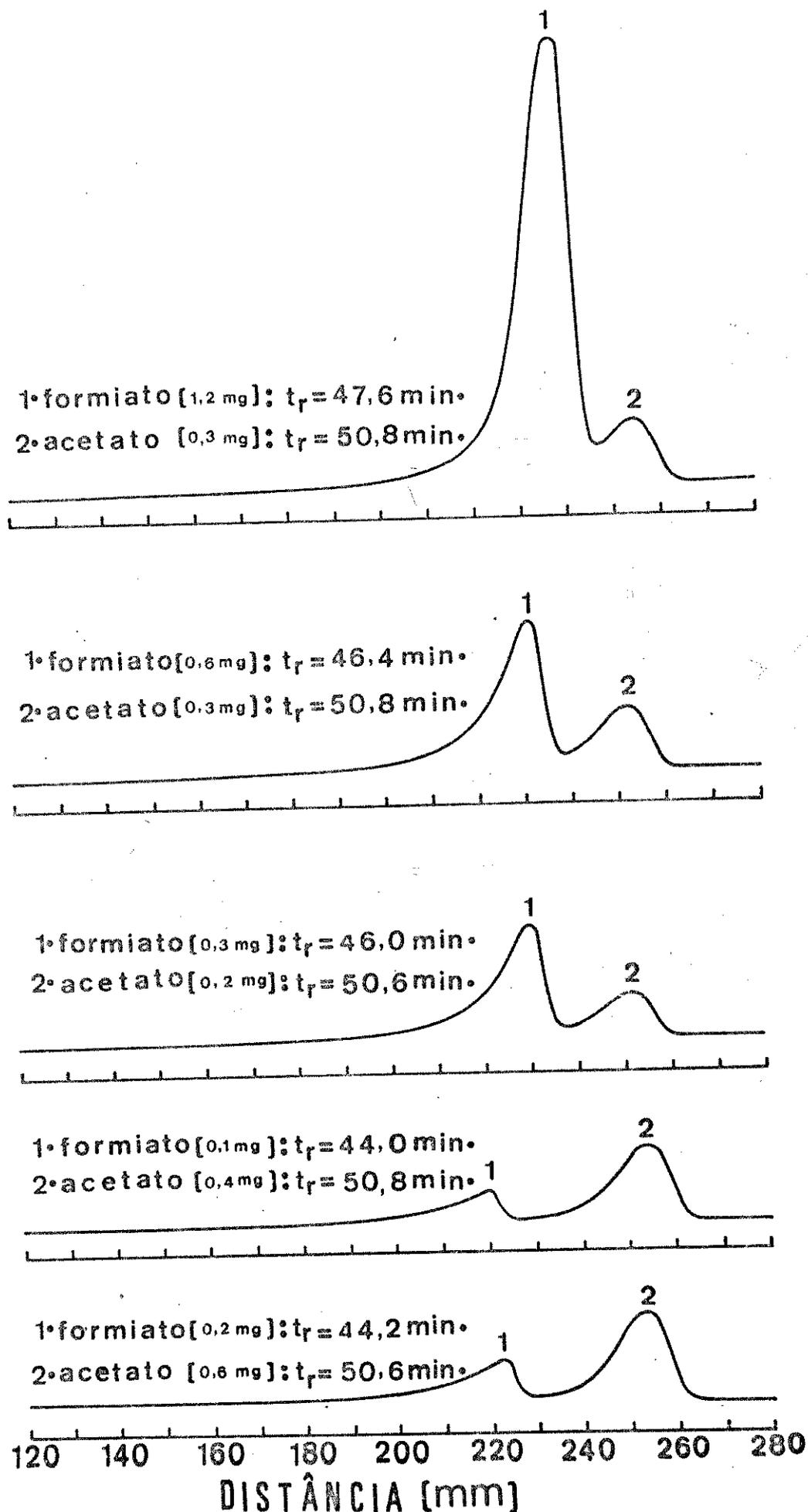


FIG. 5.9 INFLUÊNCIA DA QUANTIDADE DE FORMIATO E ACETATO INSERIDA NA COLUNA SOBRE O TEMPO DE RETENÇÃO [t_r] DESTAS ESPÉCIES

Tabela 5.14. Distribuição da atividade entre as espécies tritiadas (%) em solução aquosa.

Amostra	Fluxo integral (n.m ⁻²)	Tempo irrad. (horas)	Produtos tritiados				
			TOH	Acetato	Formiato	Propionato	Glioxilato
Li ₂ CO ₃ nat.	1,2 x 10 ²⁰	5	86,7	1,2	8,9	-	-
Li ₂ CO ₃ nat.	3,6 x 10 ²⁰	15	90,0	1,9	6,5	-	-
Li ₂ CO ₃ enriq.	7,2 x 10 ¹⁹	3	90,5	1,7	5,9	0,8	0,5
Li ₂ CO ₃ enriq.	1,2 x 10 ²⁰	5	89,0	1,7	9,2	1,1	0,9
Li ₂ CO ₃ enriq.	3,6 x 10 ²⁰	15	87,0	3,1	8,0	0,8	1,0
Li ₂ CO ₃ enriq.	3,6 x 10 ²⁰	0,5	90,2	2,1	3,4	1,0	2,4
Li ₂ CO ₃ enriq.	7,2 x 10 ²⁰	30	86,0	2,9	8,9	0,7	1,1

Pesquisas Radioativas (IPR) da Nuclebrás, Belo-Horizonte, M.G. ,
fluxo de $6,7 \times 10^{15} \text{ n.m}^{-2}.\text{s}^{-1}$, tempo de irradiação de 15 horas.

3. Preparo da solução: pesou-se 10 mg da amostra de carbonato de lítio irradiado e dissolveu-se em 1 ml de água destilada e deionizada.

4. Coluna cromatográfica: foi usada uma coluna de vidro com dimensão de 1,9 m x 5,5 mm, empacotada com resina catiônica fortemente ácida, forma H^+ , AG50W-X8, diâmetro de partícula $< 0,038 \text{ mm}$.

5. Eluição: empregou-se água como eluente das espécies neutras e iônicas, com um fluxo constante de 40 ml.h^{-1} , e sob pressão de $2 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$.

6. Inserção da solução: inseriu-se na coluna cromatográfica 0,25 ml da solução aquosa de Li_2CO_3 irradiado, através de um injetor cromatográfico com septo de borracha especial, usando microseringa graduada com volume total de 0,25 ml.

7. Preparo da referência: misturou-se 0,25 ml da solução aquosa de Li_2CO_3 irradiado com 5 ml de coquetel Tinovetine (5:5), agitou-se até obtenção de um sistema homogêneo. A atividade foi determinada por cintilação líquida.

8. Coleta das frações: o eluído da coluna cromatográfica foi coletado em 120 frações no coletor automático. Cada fração tinha um volume médio de 0,35 ml (8 gotas/fração) e o tempo médio de coleta de cada fração igual a 63 segundos.

9. Análise por cintilação líquida: adicionou-se 10 ml de coquetel Tinovetine (5:5) em cada fração coletada e agitou-se até obtenção de um sistema homogêneo. Mediu-se a atividade destas frações no Analisador de Cintilação Líquida. O tempo de medida

da atividade de cada fração foi de 4 minutos e calculou-se a média aritmética de 3 medidas. A fração em "branco (Bg) apresentou um valor médio de 30 CPM.

10. Resultados da análise: os resultados das medidas da atividade de cada fração (menos Bg) se encontram na tabela 5.15. As frações de nº 01 - nº 38 não apresentaram atividade apreciável. A distribuição da atividade entre as espécies tritiadas, calculada em termos do percentual relativo a atividade total obtida na corrida cromatográfica, é apresentada a seguir.

Referência	= 3 852 902 CPM		
Nº 39 - Nº 120	= 3 861 555	" = 100,0%	
Nº 39 - Nº 54	= 39 204	" = 1,0%	= Glioxilato
Nº 55 - Nº 64	= 299 388	" = 7,8%	= Formiato
Nº 72 - Nº 84	= 123 960	" = 3,2%	= Acetato
Nº 85 - Nº 99	= 31 741	" = 0,8%	= Propionato
Nº 100 - Nº 120	= 3 364 023	" = 87,1%	= Água- ³ H

O radiocromatograma desta experiência se encontra na figura 5.8.

10 mg de uma amostra de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado com fluxo integral de $3,6 \times 10^{20}$ n.m⁻² no reator do NRC, foram colocados em contacto com 2 ml de álcool n-butílico (optou-se por este solvente após testar a solubilidade da amostra em vários outros, tais como metanol, etanol, propanol, etc. e medir a atividade transferida para a fase líquida) com agitação automática durante 24 h. Após 1 h. de repouso todo o Li_2CO_3 sólido ficou depositado no fundo do tubo de ensaio.

1 ml da solução resultante foi analisado por cromatografia de adsorção e exclusão empregando as condições descritas no item

Tabela 5.15. Valor da atividade de cada fração eluída da coluna cromatográfica (experiência nº 51).

Nº da fração	Contagem (CPM)						
39	50	60	25 246	81	21 813	102	2 860
40	80	61	2 567	82	6 038	103	17 836
41	95	62	1 289	83	1 143	104	79 128
42	115	63	656	84	570	105	268 071
43	182	64	461	85	715	106	556 972
44	372	65	457	86	1 485	107	734 851
45	765	66	457	87	3 700	108	757 817
46	3 378	67	460	88	5 480	109	523 220
47	6 563	68	465	89	6 106	110	245 772
48	8 378	69	470	90	4 598	111	104 824
49	7 207	70	460	91	2 839	112	40 022
50	6 500	71	460	92	1 846	113	15 984
51	2 893	72	433	93	1 237	114	6 327
52	1 239	73	485	94	852	115	3 067
53	750	74	534	95	747	116	2 111
54	637	75	798	96	654	117	1 525
55	1 302	76	2 268	97	564	118	1 292
56	2 368	77	7 959	98	464	119	864
57	35 094	78	17 446	99	454	120	400
58	77 440	79	31 256	100	432		
59	152 965	80	33 217	101	648		

I.2 deste capítulo, com exceção do eluente que, neste caso, foi utilizado somente álcool n-butílico (P.A.). A atividade das frações coletadas e a retida no Li_2CO_3 sólido (medida após dissolução deste em água) foi determinada por cintilação líquida.

Os resultados obtidos mostraram que 90% da atividade total permaneceu no Li_2CO_3 sólido após aquele tratamento, e na solução analisada por cromatografia líquida foram detectadas as seguintes espécies: água- ^3H , formiato- ^3H , acetato- ^3H , propionato- ^3H e glioxilato- ^3H .

V. EFEITO DA DOSE DE RADIAÇÃO SOBRE OS PRODUTOS TRITIADOS

Para observar o efeito da radiação sobre as amostras de carbonato de lítio, com abundância natural em lítio-6 ou enriquecido com lítio-6, estas amostras foram irradiadas com nêutrons térmicos numa faixa de tempo de 3-30 horas, no reator Triga do I.P.R. Algumas amostras de Li_2CO_3 , enriquecido com lítio-6, foram irradiadas durante 30 minutos no reator do N.R.C.

As amostras de Li_2CO_3 irradiadas no I.P.R. da Nuclebrás apresentaram uma cor branca após irradiação, semelhante a do material não irradiado, e a temperatura média no local de irradiação era de 35°C . As amostras irradiadas no N.R.C. possuíam uma cor branca antes da irradiação e posteriormente adquiriram uma cor cinza, e a temperatura no local de irradiação era $> 100^\circ\text{C}$.

As espécies tritiadas, existentes em solução aquosa, das amostras irradiadas no reator Triga do I.P.R. apresentaram o seguinte comportamento devido a variação da dose de nêutrons recebida pelas amostras de $7,2 \times 10^{19} \text{ n.m}^{-2}$ para $7,2 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$: a água- ^3H diminuiu de 5%, o acetato- ^3H e o formiato- ^3H aumentaram de 70% e 50% respectivamente, o propionato- ^3H aumentou de 120% (tabe-

la 5.14.).

As amostras irradiadas no reator do N.R.C. foram submetidas a uma dose de $3,6 \times 10^{20}$ n.m⁻². Comparando-se a distribuição de trítio, em solução aquosa, entre as espécies destas amostras com a distribuição em amostras de Li₂CO₃ enriquecido com lítio-6, irradiadas no reator da Nuclebrás, que foram submetidas (teoricamente) a mesma dose de radiação observa-se: as amostras irradiadas no reator do I.P.R. aumentaram de 34% e 58% em acetato-³H e formiato-³H respectivamente, a distribuição de propionato-³H é praticamente equivalente. Houve um aumento de 4% e 240% para água-³H e glioxilato-³H respectivamente (tabela 5.14.).

CAPÍTULO 6

I. RECOZIMENTO TÉRMICO

Na tentativa de distinguir entre possibilidades químicas de vido a radiação e recozimento térmico investigou-se o efeito do recozimento térmico do carbonato de lítio, previamente irradiado com nêutrons térmicos, sobre a distribuição de trítio entre os principais produtos tritiados, isto é, água- ^3H , acetato- ^3H e formiato- ^3H .

Algumas das amostras utilizadas tinham 50 mg de carbonato de lítio enriquecido com lítio-6, ou com abundância natural e foram irradiadas ao ar no reator Triga da Nuclebrás, Belo-Horizonte, em fluxo médio de $6,7 \times 10^{15} \text{ n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, e fluxos integrais de $1,2 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$ (5 h. de irradiação) e $3,6 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$ (15 h. de irradiação). Outras amostras de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, foram irradiadas no Nuclear Research Center (NRC), Buffalo, U.S.A., em fluxo médio de $2,0 \times 10^{17} \text{ n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, e fluxo integral de $3,6 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$ (30 min. de irradiação). Submeteram-se todas a tratamentos térmicos isocrônicos em temperaturas de 100 a 400°C, em forno ($\pm 2^\circ\text{C}$). Amostras de carbonato de lítio enriquecido com lítio-6, submetidas a um fluxo integral de nêutrons térmicos de $3,6 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$ foram aquecidas isotérmicamente ao ar, a 300°C, em intervalos de tempo que variaram de alguns minutos até 1 hora.

Após o tratamento térmico as amostras pesadas foram dissolvidas em água e a solução foi analisada imediatamente por cromatografia de adsorção e exclusão, ou por cromatografia de troca aniônica (conforme descrito nos itens I.1. e I.2. do capítulo 5). As frações coletadas foram misturadas com coquetel e a atividade foi determinada no Espectrômetro de Análise por Cintilação Líquida

(descrição no ítem V do capítulo 4). Não houve necessidade de fazer correções para "extinção" (quenching) desde que as soluções aquosas de acetato de amônio (usadas como eluente) apresentaram a mesma eficiência de contagem com os coquetéis empregados, por exemplo, 23% com INSTA-GEL.

I.1. Resultados de Recozimento Térmico Isocrônico

A distribuição da atividade do trítio entre as espécies tritiadas das soluções aquosas de carbonato de lítio (abundância natural em lítio-6; irradiado 15 h. em B.H.), após recozimento térmico isocrônico, se encontra na tabela 6.1. Ao analisar estes resultados observa-se que entre 150-250°C há um ligeiro aumento na quantidade de acetato-³H e formiato-³H (ilustrado na fig. 6.1.b.), o qual resulta de processos térmicos, e uma rápida diminuição na quantidade relativa destas espécies na faixa de temperatura de 270-350°C. As razões de distribuição formiato/acetato (tabela 6.2. e fig. 6.1.c.) demonstram que a quantidade de formiato cresce em relação ao acetato, alcançando um máximo em cerca de 200°C, a partir desta temperatura inicia um declínio e a partir de 350°C a quantidade de acetato predomina em relação ao formiato. Os comportamentos da água-³H e da atividade total podem ser visualizados na figura 6.1.a., ambas as atividades diminuem bruscamente a partir de aproximadamente 180°C. A 400°C foi liberada do sólido uma atividade de 64% (tabela 6.3.).

A distribuição de atividade entre as espécies tritiadas em solução aquosa de Li₂CO₃ (enriquecido com lítio-6; irradiado 15 h., em B.H.), após o recozimento térmico isocrônico, se encontra na tabela 6.4. Neste caso ocorreu um ligeiro aumento nas quantidades de acetato-³H e formiato-³H entre 100-200°C e a diminuição

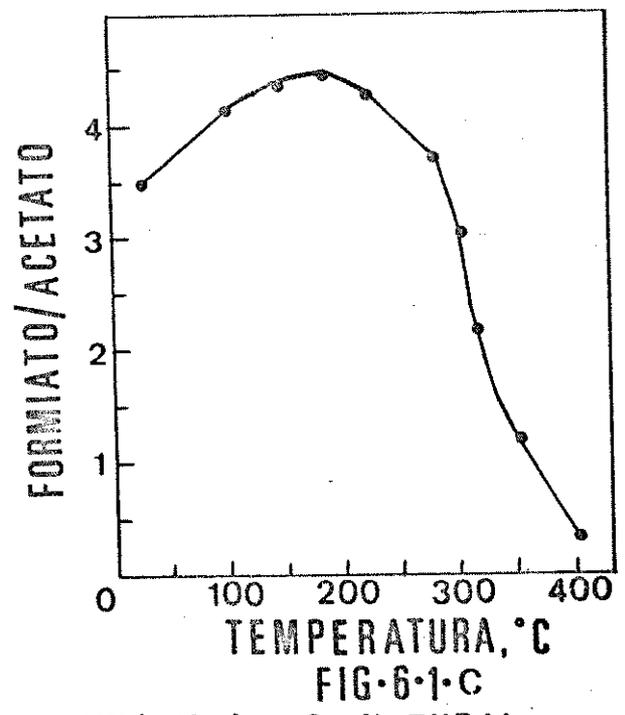
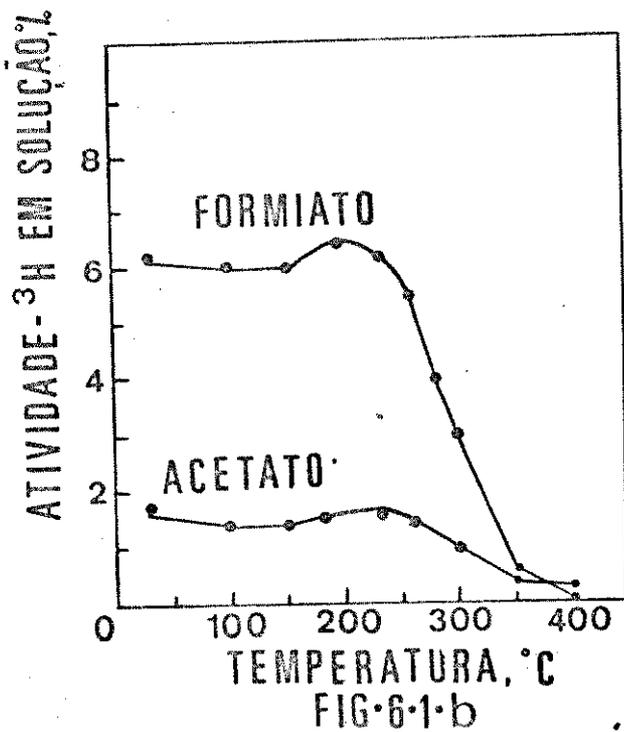
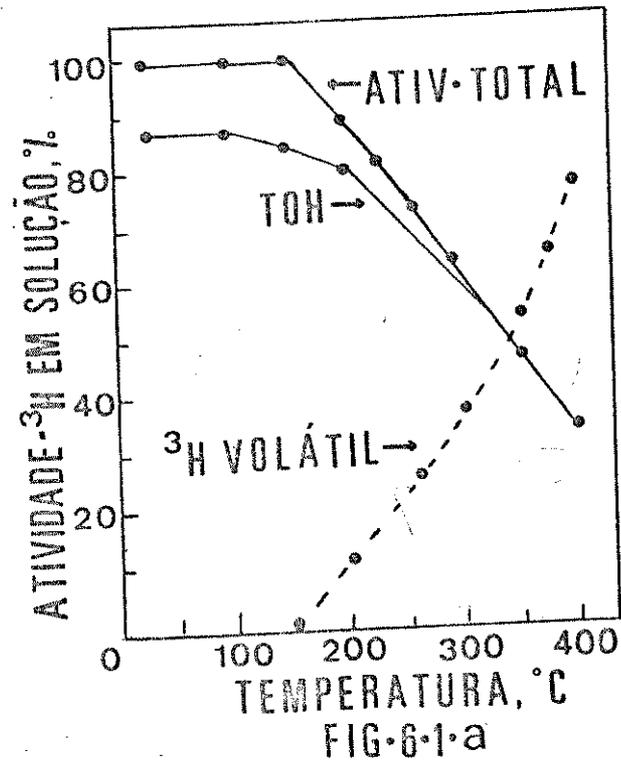


FIG-6-1 RECOZIMENTO ISÓCRONO (30 MIN.) DO Li_2CO_3 NATURAL, IRRADIADO 15 HORAS EM BELO-HORIZONTE (B.H.)

brusca na quantidade relativa destas espécies é evidenciada entre 250-400°C (fig. 6.2.b.). As razões de distribuição entre tais espécies se encontram na tabela 6.5. O comportamento da variação destas razões mostra que a quantidade de formiato cresce até cerca de 230°C, então elas começam a diminuir até que, acima de 320°C, predomina a quantidade de acetato. Os comportamentos da atividade total e da água-³H estão evidenciados na figura 6.2.a. Nota-se que a partir de 150°C estas atividades começam a diminuir rapidamente. A atividade residual no carbonato de lítio sólido (medida após dissolução) se encontra na tabela 6.6.

A distribuição da atividade de trítio entre as espécies água-³H, formiato-³H, e acetato-³H em solução aquosa de Li₂CO₃ (enriquecido com lítio-6; irradiado 5 h. em B.H.) após recozimento térmico isocrônico durante 30 minutos, entre 100-400°C, se encontra na tabela 6.7. Há um ligeiro aumento na quantidade de acetato-³H e um aumento mais acentuado na quantidade de formiato-³H (fig. 6.3.b.) na faixa de temperatura de 100-180°C. As razões entre estas espécies se encontram na tabela 6.8. O comportamento destas razões é ilustrado na figura 6.3.c. Comprova-se que há predominância na quantidade de formiato até cerca de 200°C, a partir desta temperatura a razão começa a declinar rapidamente e, a aproximadamente 330°C, a quantidade relativa de acetato-³H torna-se maior. A quantidade de TOH é praticamente constante (com um leve declínio) até 150°C. A partir deste ponto a queda da atividade desta espécie, assim como da atividade total se acentua (figura 6.3.a.). A quantidade da atividade liberada da matriz sólida se encontra na tabela 6.9.; a figura 6.3.a. mostra o comportamento deste trítio volátil.

A distribuição da atividade de trítio entre as principais

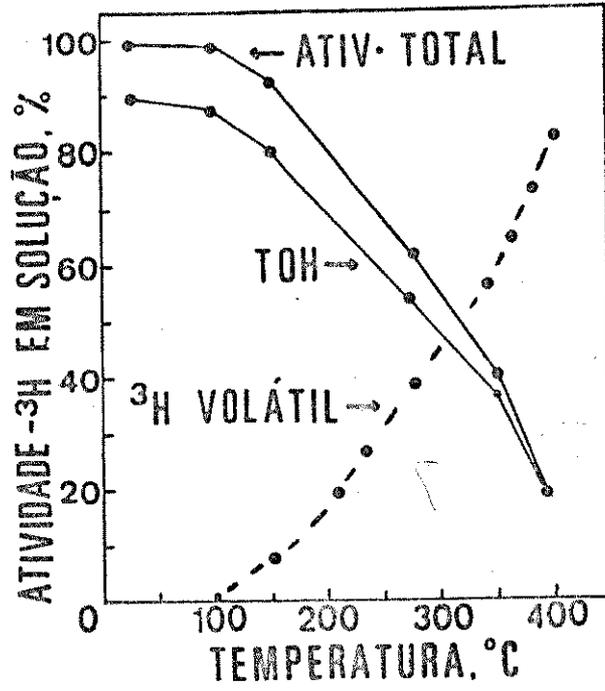


FIG. 6-2.a

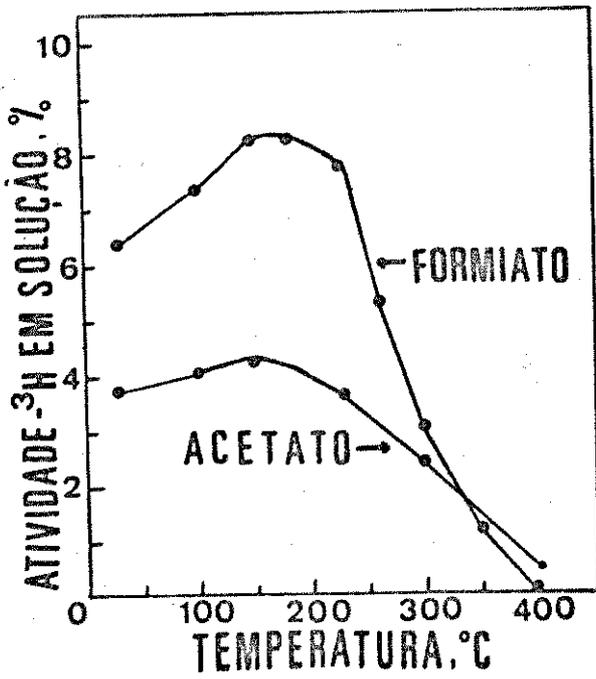


FIG. 6-2.b

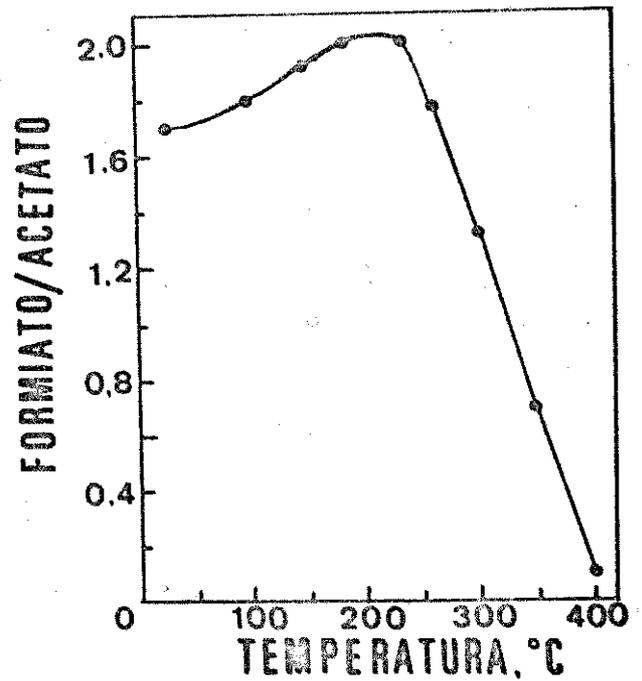


FIG. 6-2.c

FIG. 6-2. RECOZIMENTO ISÓCRONO (30 MIN.) DO Li_2CO_3 ENRIQ. LITIO-6, IRRADIADO 15 HORAS EM B-H.

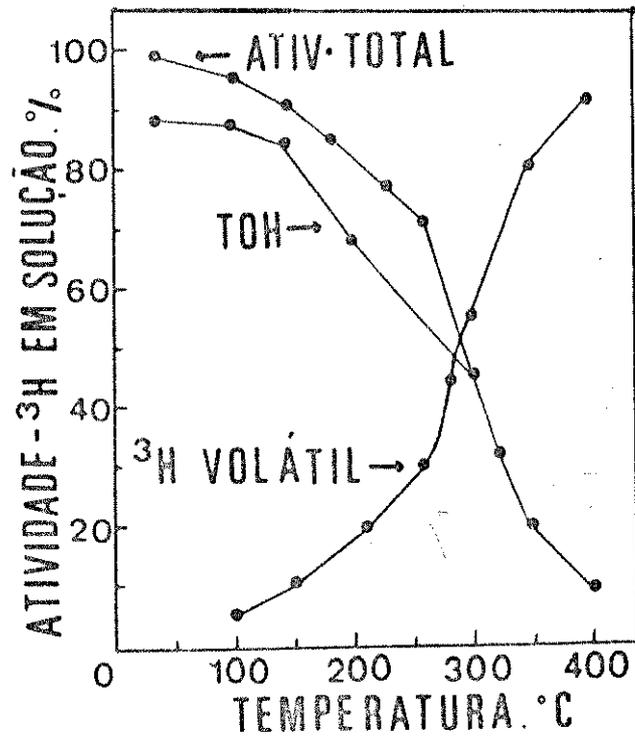


FIG. 6-3-a

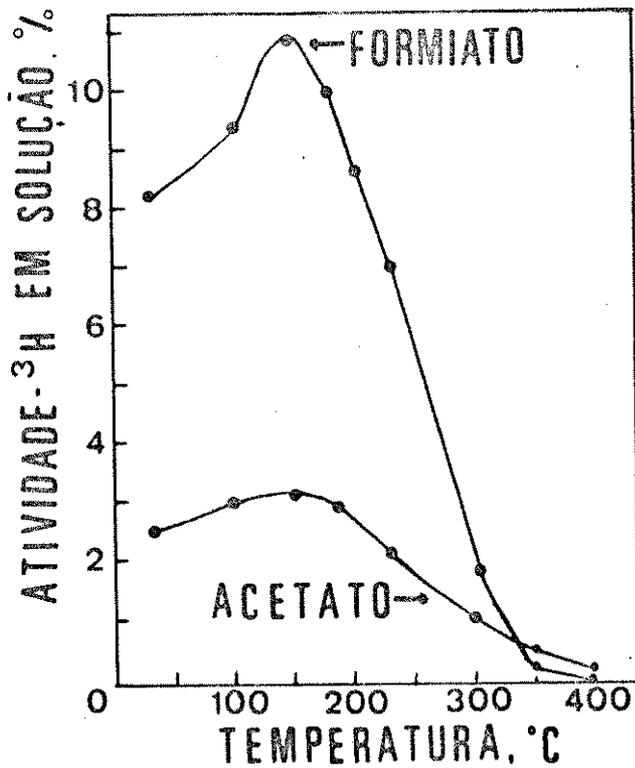


FIG. 6-3-b

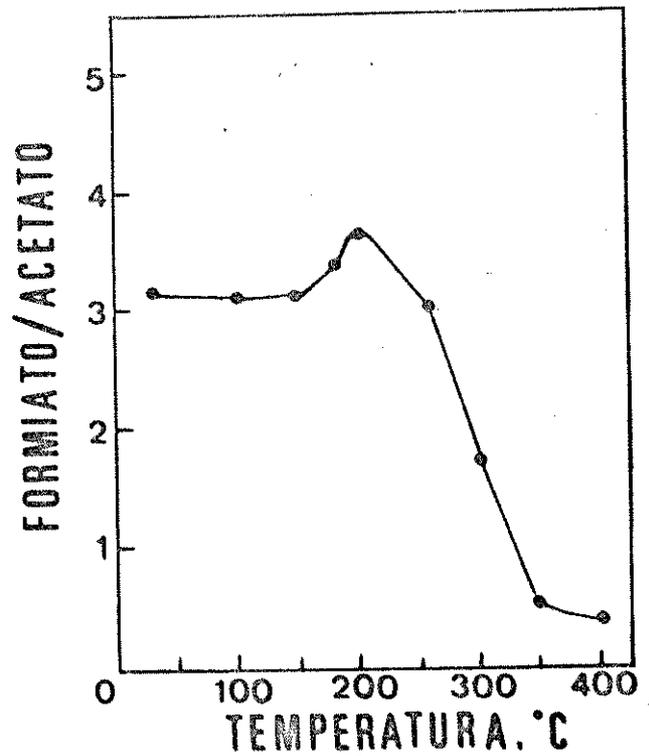


FIG. 6-3-c

FIG. 6-3. RECOZIMENTO ISÓCRONO (30MIN.) DO Li_2CO_3 ENRIQ. LITIO-6, IRRADIADO 5 HORAS EM B-H.

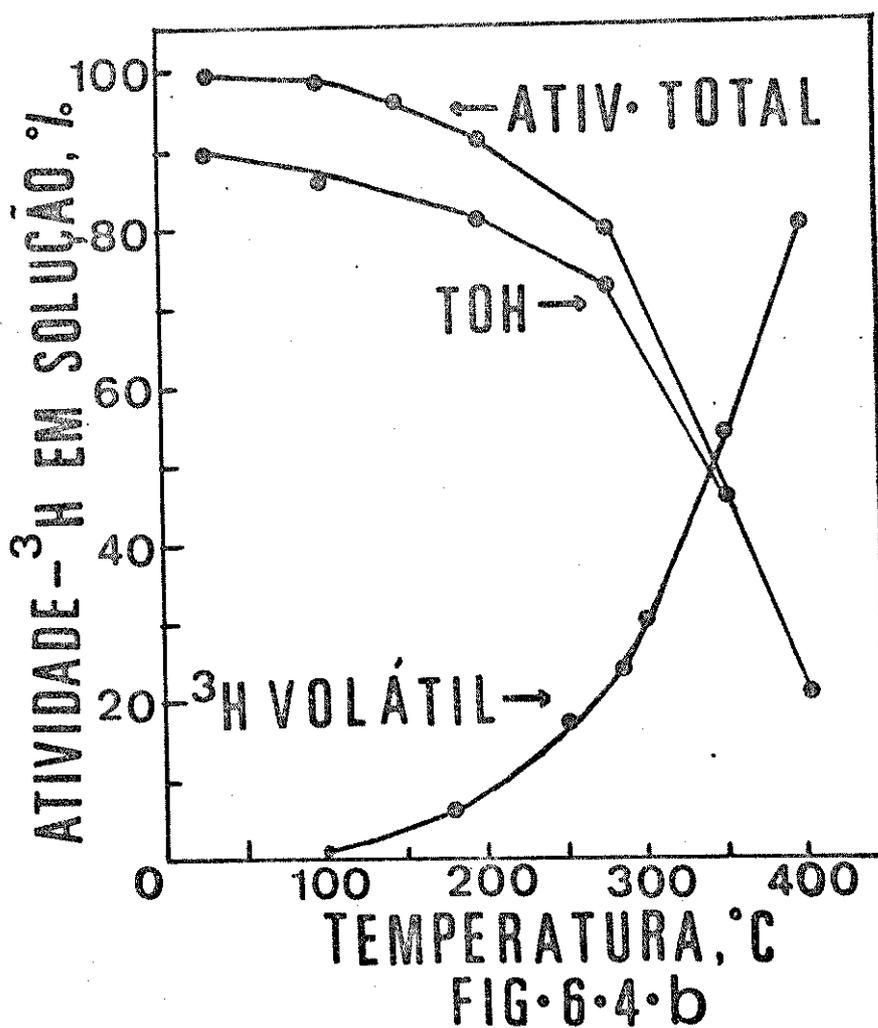
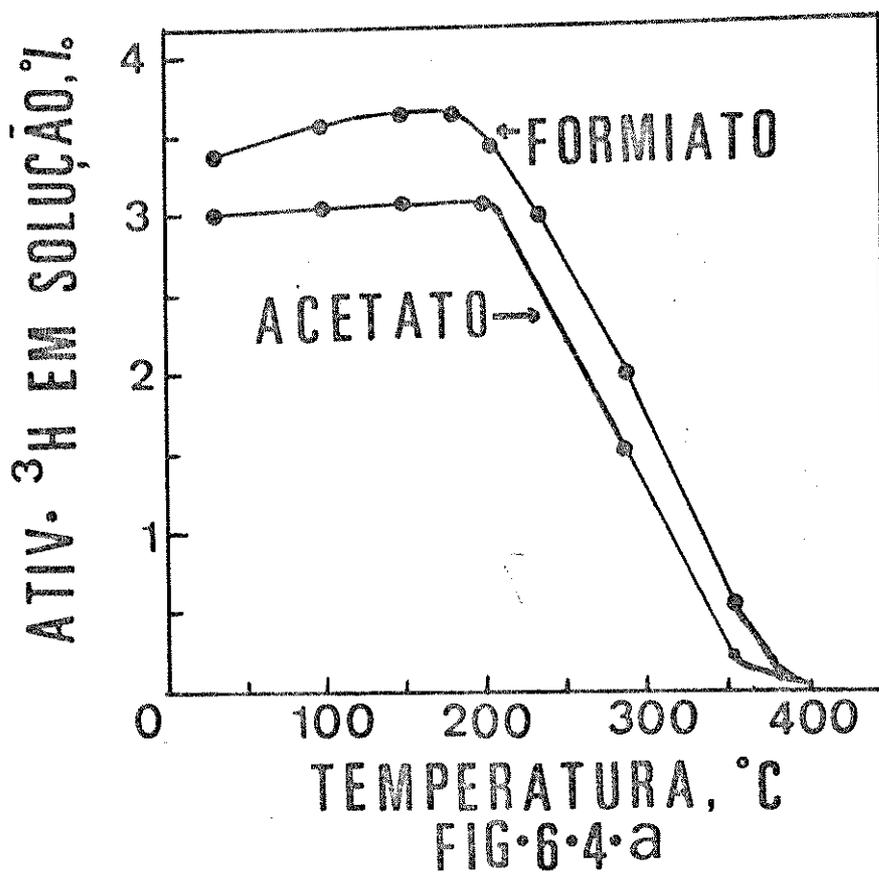


FIG. 6.4 RECOZIMENTO ISÓCRONO (30 MIN.) DO Li_2CO_3 ENRIQ. LITIO-6, IRRADIADO 30 MIN. EM NRC

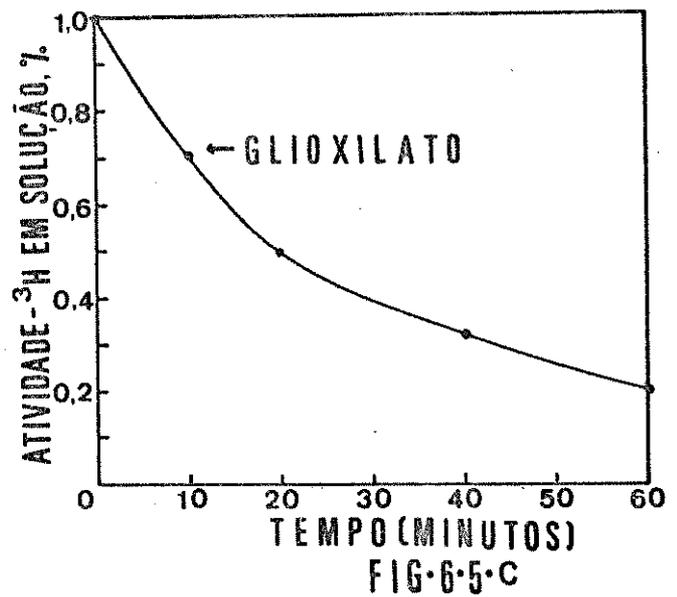
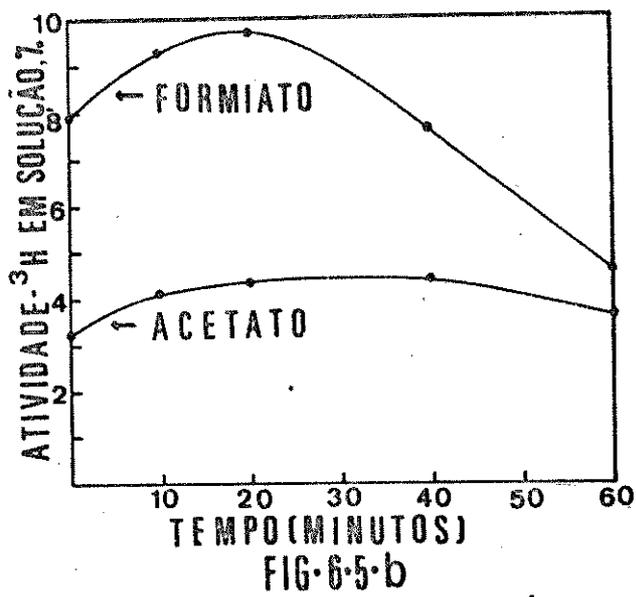
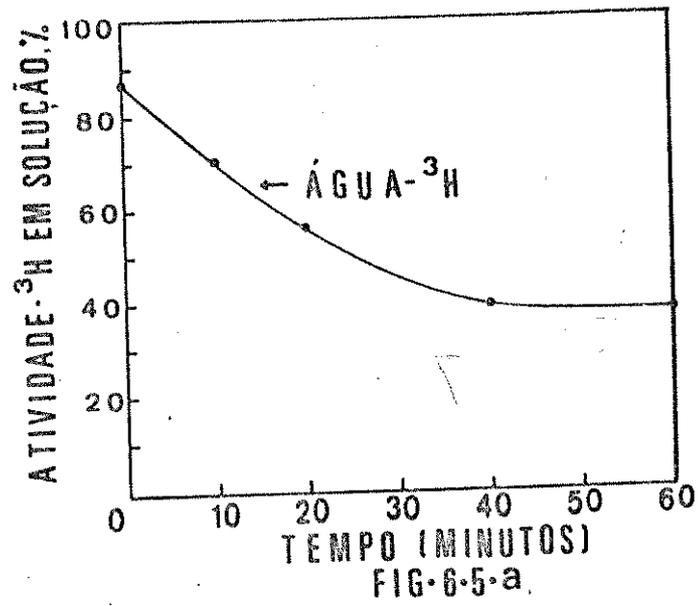


FIG-6-5-RECOZIMENTO ISOTÉRMICO (300°C) DO Li_2CO_3 ENRIQUECIDO COM LÍTIO-6, IRRADIADO 15 HORAS NO REATOR DA NUCLEBRÁS

Tabela. 6.1. Distribuição da atividade entre as espécies tritadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 com abundância natural em lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.).

Temperat. (°C)	30	100	150	180	260	300	350	400
TOH	90,00	83,88	79,85	79,76	75,76	65,07	47,70	32,99
Acetato	1,88	1,36	1,38	1,42	1,46	0,97	0,41	0,26
Formiato	6,54	5,63	5,86	6,30	5,60	2,91	0,51	0,09

Tabela 6.2. Razão entre as espécies tritadas em solução aquosa de Li_2CO_3 com abundância natural em lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.).

Temperat. (°C)	30	100	150	180	260	300	350	400
Formiato/ Acetato	3,48	4,14	4,25	4,44	3,83	3,00	1,24	0,35
TOH/Acetato	47,87	61,67	57,86	56,17	51,89	67,00	116,34	126,88
TOH/Formiato	13,76	14,90	13,62	12,66	13,53	22,36	93,53	366,55

Tabela 6.3. Distribuição da atividade de trítio (%) após 30 minutos de recozimento de Li_2CO_3 com abundância natural em lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.).

Temperat. ($^{\circ}\text{C}$)	30	100	180	280	350	400
Atividade na Matriz Li_2CO_3 (sol).	100,00	92,73	89,74	74,70	46,62	35,80
Atividade liberada da Matriz Li_2CO_3	0,00	7,27	10,26	25,30	53,38	64,20

Tabela 6.4. Distribuição da atividade entre as espécies tritadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.).

Temperat. ($^{\circ}\text{C}$)	30	100	150	180	230	260	280	300	350	400
TOH	89,82	87,60	79,51	75,44	58,45	55,12	53,15	48,98	37,15	15,04
Acetato	3,88	4,19	4,40	4,24	3,89	3,18	3,14	2,45	1,69	0,46
Formiato	6,33	7,32	8,25	8,25	8,24	5,49	5,30	3,15	1,19	0,06

Tabela 6.5. Razão entre as espécies tritadas em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.).

Temperat. (°C)	30	100	150	180	230	260	280	300	350	400
Formiato/ Acetato	1,63	1,75	1,87	1,95	2,12	1,73	1,69	1,29	0,70	0,13
TOH/Acetato	23,15	20,91	18,07	17,79	15,02	17,33	16,93	19,99	21,98	32,69
TOH/Formiato	29,64	11,97	9,64	9,14	7,09	10,04	10,02	15,54	31,22	250,66

Tabela 6.6. Distribuição da atividade de trítio (%) após 30 minutos de recozimento de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 15 h., B.H.).

Temperat. (°C)	30	100	150	180	230	260	280	300	350	400
Atividade na matriz de Li_2CO_3	100,00	96,52	96,06	88,80	73,46	60,32	60,19	54,54	40,39	20,01
Atividade li- berada da ma- triz Li_2CO_3	0,00	3,48	3,94	11,20	23,54	39,68	39,81	45,46	59,61	79,09

Tabela 6.7. Distribuição da atividade entre as espécies tritadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 5 h., B.H.).

Temperatura (°C)	30	100	150	180	230	260	300	350	400
TOH	88,76	87,00	85,24	84,37	62,26	62,00	44,92	19,62	8,77
Acetato	2,52	2,94	3,17	2,92	2,11	2,04	1,04	0,56	0,23
Formiato	8,24	9,31	10,96	9,73	7,10	6,20	1,80	0,29	0,09

Tabela 6.8. Razão entre as espécies tritadas em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 5 h., B.H.).

Temperatura (°C)	30	100	150	180	230	260	300	350	400
Formiato/Acetato	3,27	3,17	3,17	3,33	3,36	3,04	1,73	0,52	0,39
TOH/Acetato	35,22	29,59	26,89	28,89	29,50	30,81	43,19	35,03	38,13
TOH/Formiato	10,77	9,35	7,78	8,67	8,77	10,12	24,95	67,65	97,44

Tabela 6.9. Distribuição da atividade de trítio (%) após 30 minutos de recozimento de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 5 h., B.H.).

Temperatura (°C)	30	100	150	180	230	260	300	350	400
Atividade na matriz de Li_2CO_3	100,0	94,9	90,5	84,9	77,8	70,5	45,1	19,5	8,9
Atividade liberada	-	5,1	9,5	15,1	22,2	29,5	54,9	80,5	91,1

Tabela 6.10. Distribuição da atividade entre as espécies tritadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, após 30 minutos de recozimento (irradiado 30 minutos, NRC).

Temperatura (°C)	30	100	150	180	200	230	280	350	400
TOH	90,20	86,00	82,88	82,00	80,86	78,97	73,40	45,08	20,07
Acetato	2,99	3,10	3,00	3,01	3,10	2,80	1,52	0,25	0,14
Formiato	3,70	4,10	4,20	4,30	3,47	3,10	2,03	0,52	0,15

Tabela 6.11. Distribuição da atividade de trítio (%) após recozimento por 30 minutos de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 30 min., NRC).

Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)	30	100	150	180	200	230	280	350	400
Atividade na matriz de Li_2CO_3	100,0	96,0	92,0	87,5	84,5	82,0	76,5	46,0	20,2
Atividade liberada	-	4,0	8,0	12,5	15,5	18,0	23,5	54,0	79,8

Tabela 6.12. Distribuição da atividade entre as espécies tritíadas (%) em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, após recozimento a 300°C (irradiado 15 h., B.H.).

Tempo (min.)	-	10	20	40	60
TOH	86,84	71,20	71,20	39,80	35,60
Acetato	3,20	4,14	4,30	4,35	3,66
Formiato	7,98	9,30	9,70	7,75	4,63
Glioxilato	1,00	0,72	0,50	0,32	0,21

espécies tritiadas, em solução aquosa de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 (irradiado 30 min. em NRC), após recozimento térmico isocrônico por 30 minutos, na faixa de $100-400^\circ\text{C}$, se encontra na tabela 6.10. Há um ligeiro aumento na quantidade de formiato- ^3H entre 100 e 200°C , mas a quantidade de acetato- ^3H permanece praticamente constante (figura 6.4.a.). A razão entre estas duas espécies é, praticamente (1,0-1,3), conforme mostra a figura 6.4.a. A quantidade de TOH e a atividade total de trítio apresenta um declínio lento até 150°C , a partir desta temperatura passa a diminuir bruscamente e a 350°C a atividade total de trítio é de 45 % (figura 6.4.b.). A atividade de trítio retida na matriz de Li_2CO_3 sólida é dada na tabela 6.11.

I.2. Resultados de Recozimento Isotérmico

Amostras de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiadas com um fluxo integral de $3,6 \times 10^{20}$ n.m $^{-2}$ (15 h. de irradiação em B.H.), foram submetidas a recozimento isotérmico a 300°C , com tempos de recozimento variáveis desde alguns minutos até 1 hora. Após este tratamento as amostras foram dissolvidas em água e analisadas por cromatografia de adsorção. A atividade das frações coletadas foi determinada por cintilação líquida.

A distribuição das principais espécies tritiadas, e também do glioxilato- ^3H , se encontra na tabela 6.12. A água- ^3H mostra um declínio acentuado até 40 minutos de aquecimento; entre 40 e 60 minutos permanece praticamente constante (figura 6.5.a). A quantidade relativa de formiato- ^3H aumenta até 20 minutos de aquecimento. Aumentando o tempo de aquecimento a quantidade desta espécie decresce rapidamente (figura 6.5.b.). A quantidade de acetato- ^3H apresenta um ligeiro aumento até 40 minutos de recozimen-

to, após o qual a quantidade desta espécie começa a diminuir lentamente (figura 6.5.b.). O glioxilato- ^3H é muito sensível ao aquecimento; sua quantidade relativa começa a declinar com alguns minutos de recozimento e após 60 minutos tem-se somente 20% em relação à quantidade inicial (figura 6.5.c.).

II. MEDIDA DE PRODUTOS GASOSOS TRITIADOS

Para determinar a atividade de frações gasosas liberadas de amostras de carbonato de lítio submetidas a aquecimento após irradiação, construiu-se uma linha para "trap" de gás (fig. 6.6). As partes desta linha que ficam no interior dos fornos são de quartzo e os outros componentes de vidro de borossilicato. O nitrogênio gasoso serve como gás de arraste. O gelo seco possibilitou a retenção da água- ^3H , por congelamento a -78°C , nos "traps" (nos. 4 e 6 da figura 6.6).

25 mg de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 irradiado com um fluxo integral de $3,6 \times 10^{20}$ n.m $^{-2}$ no reator do NRC foram aquecidas durante 5 horas a 540°C e os gases liberados foram arrastados pelo fluxo de nitrogênio gasoso (com velocidade de fluxo controlada). O gás liberado na forma de TOH ficou retido no primeiro "trap" (fig. 6.6.) e os gases tritiados restantes (T_2 , TH e provavelmente hidrocarbonetos de baixo peso molecular, p. ex. CH_4) sofreram combustão a 800°C em presença de CuO sólido sendo convertidos a água- ^3H a qual foi retida no segundo "trap" (fig. 6.6). Adicionou-se 1 ml de água a estas frações retidas e a atividade das mesmas foi medida por cintilação líquida. A distribuição da atividade, percentual em relação a atividade total foi a seguinte. Água- ^3H = 99,21%; T_2 , TH e outros gases (na forma de TOH) = 0,77%; atividade residual no sólido = 0,02%.

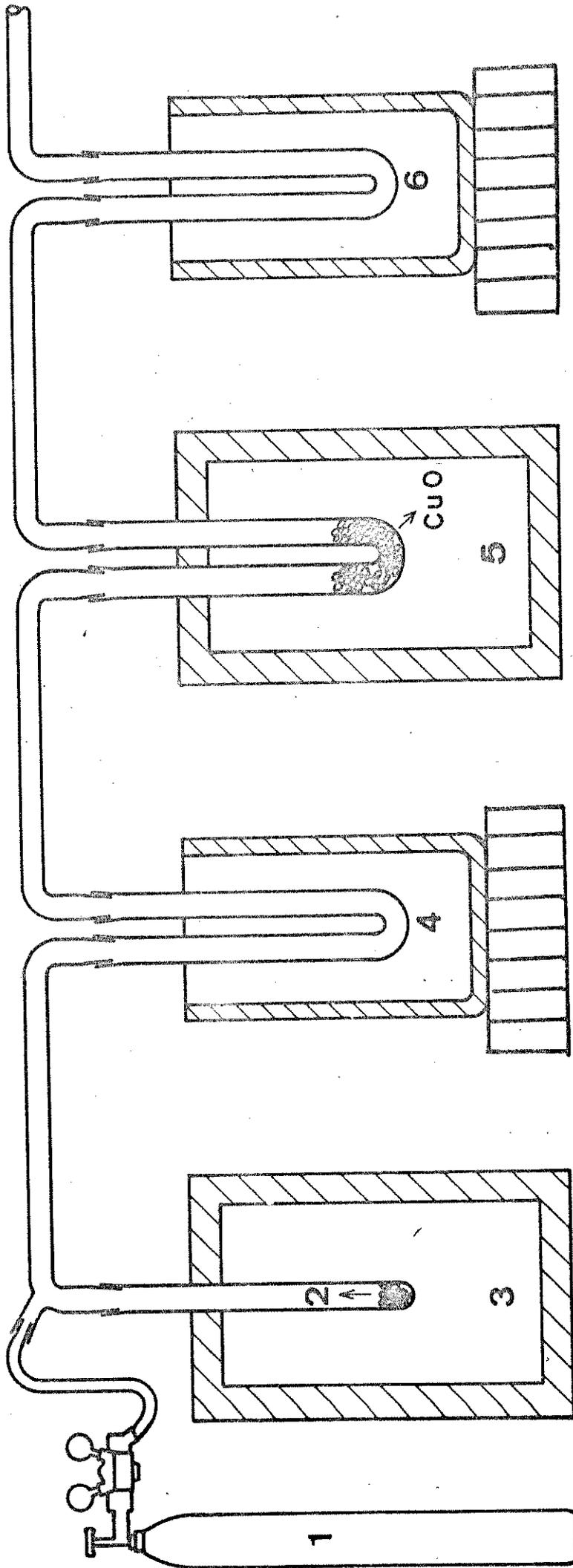


FIG. 6-6 LINHA PARA "TRAP" DE GÁS

1-nitrogênio (gás) 2-amostra (sólida) 3-forno

4-"trap" (-72°C) 5-forno

6-"trap" (-72°C)

Amostras de carbonato de lítio enriquecido com lítio-6, irradiadas no reator Triga de B.H., com um fluxo integral de $3,6 \times 10^{20}$ n.m⁻², foram aquecidas de 100-600°C durante 30 minutos e as espécies gasosas tritiadas foram retidas em "trap" (-78°C). Adicionou-se água à fração retida e a atividade das frações coletadas foi medida por cintilação líquida. Os resultados se encontram na fig. 6.7. Observa-se nesta figura que até 150°C, praticamente, não há liberação de gás e acima desta temperatura os gases tritiados começam a ser liberados alcançando cerca de 97% a 600°C.

Outras amostras deste mesmo Li₂CO₃ irradiado foram aquecidas a 300°C durante alguns minutos até várias horas. O gás liberado foi retido no "trap" (-78°C) e após adição de água mediu-se a atividade por cintilação líquida. No início do aquecimento há uma liberação rápida de gás e a partir de 4 horas de aquecimento a velocidade com que este gás é liberado passa a ser quase constante (figura 6.8.). Após 7 1/2 horas sob este tratamento foi liberado 58% de gás tritiado.

Uma amostra de Li₂CO₃ enriquecido com lítio-6, irradiada no reator do NRC, com fluxo integral de $3,6 \times 10^{20}$ n.m⁻², foi aquecida a 500°C durante alguns minutos até várias horas. O comportamento do gás liberado (figura 6.9.) é semelhante ao obtido no experimento anterior, sendo que a sua velocidade de liberação é bem maior e após 7 1/2 horas de aquecimento foi liberado todo o trítio existente na matriz de Li₂CO₃.

III. ANÁLISE POR ESPECTROMETRIA DE MASSA

Os espectros de massa foram tirados no espectrometro de massa Finnigan (descrição no ítem VI do capítulo 4).

Os principais fragmentos do Li₂CO₃ (irradiado com nêutrons

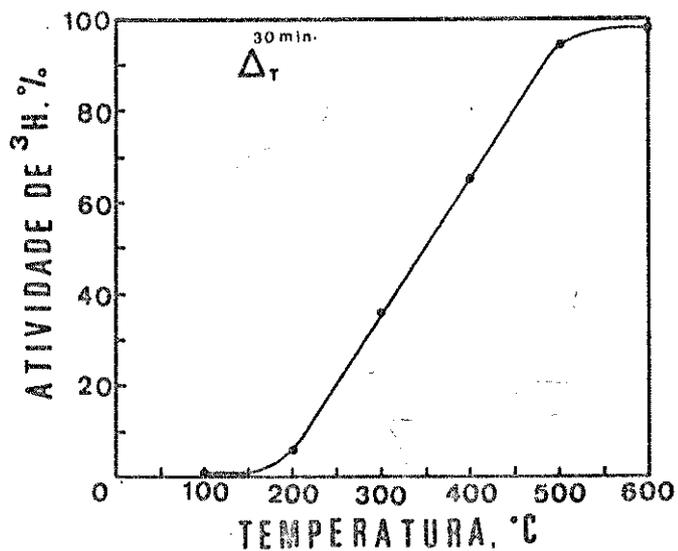


FIG-6-7 MEDIDA DO GÁS (TOH) LIBERADO DE Li_2CO_3 ENRIQUECIDO COM Li-6

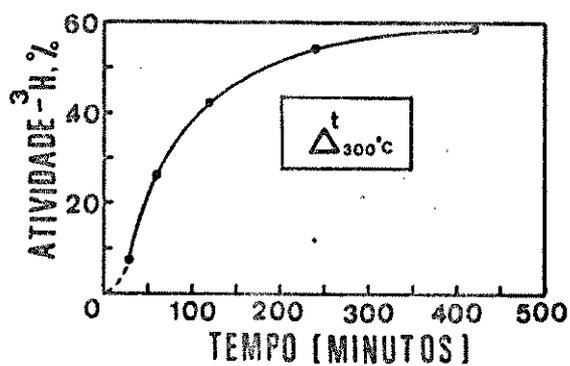


FIG-6-8 MEDIDA DO GÁS (TOH) LIBERADO DE Li_2CO_3 ENRIQUECIDO COM Li-6

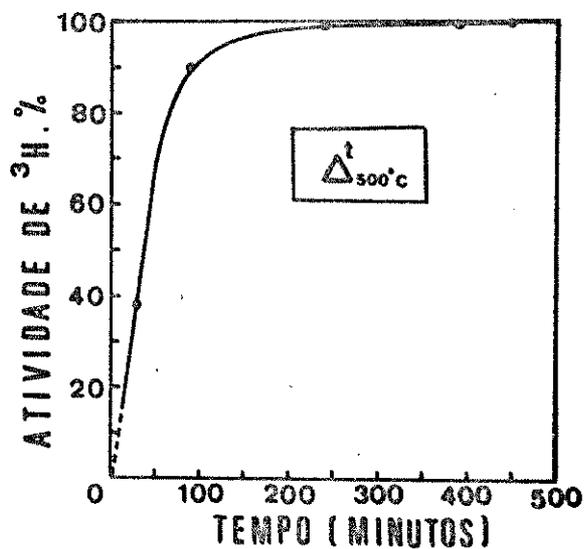


FIG-6-9 MEDIDA DO GÁS (TOH) LIBERADO DE Li_2CO_3 ENRIQUECIDO COM Li-6

têrmicos e aquecido a 450°C durante 30 min.), sob um impacto de elétrons de 70 eV são: $M^{\dagger} = 18$, $M^{\dagger} = 28$, $M^{\dagger} = 29$, $M^{\dagger} = 32$, $M^{\dagger} = 41$, $M^{\dagger} = 42$, $M^{\dagger} = 43$, $M^{\dagger} = 44$, $M^{\dagger} = 45$, $M^{\dagger} = 56$ e um pico em $m/e = 78$ (figuras 6.10 e 6.11).

As diferenças que existem entre o espectro de massa do Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado no reator de Belo-Horizonte com um fluxo integral de $3,6 \times 10^{20} \text{ n.m}^{-2}$ (fig. 6.11) e o de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6, irradiado no reator do NRC com o mesmo fluxo integral de nêutrons têrmicos (fig. 6.10) são: os picos em $m/e = 29$, 41, 42, 43 e 56 aparecem no espectro da fig. 6.11 e não ocorrem no mostrado na fig. 6.10.

Os possíveis fragmentos correspondentes aos picos destes espectros são: $18 = \text{H}_2\text{O}^{\dagger}$, $28 = \text{N}_2^{\dagger}$ e CO^{\dagger} , $29 = \text{HCO}^{\dagger}$, $32 = \text{O}_2^{\dagger}$, $41 = \text{C}_2\text{HO}^{\dagger}$, $42 = \text{C}_2\text{H}_2\text{O}^{\dagger}$, $43 = \text{C}_2\text{H}_3\text{O}^{\dagger}$, $44 = \text{CO}_2^{\dagger}$, $45 = \text{HCO}_2^{\dagger}$, $56 = \text{C}_2\text{O}_2^{\dagger}$ e $78 = \text{LiC}_2\text{O}_3^{\dagger}$.

Estas mesmas amostras de Li_2CO_3 irradiado foram submetidas a aquecimento de 1-8 h na faixa de temperatura de $450\text{-}600^{\circ}\text{C}$ e os espectros de massa obtidos não apresentaram outras informações adicionais.

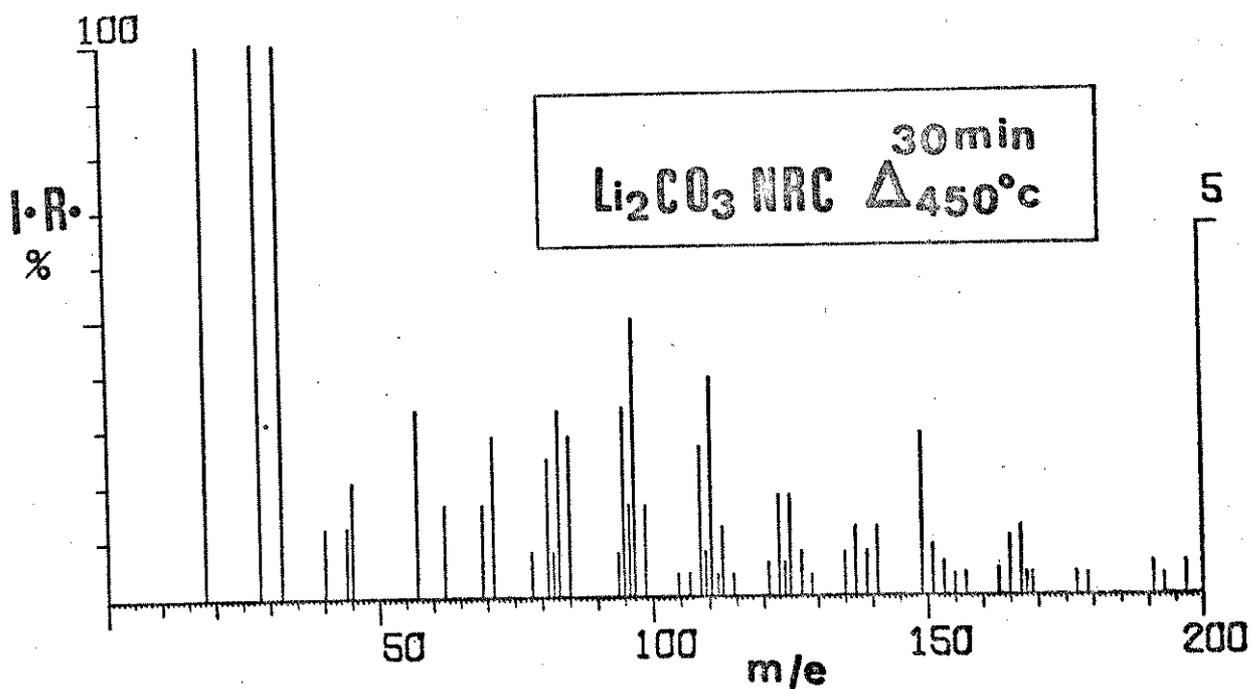
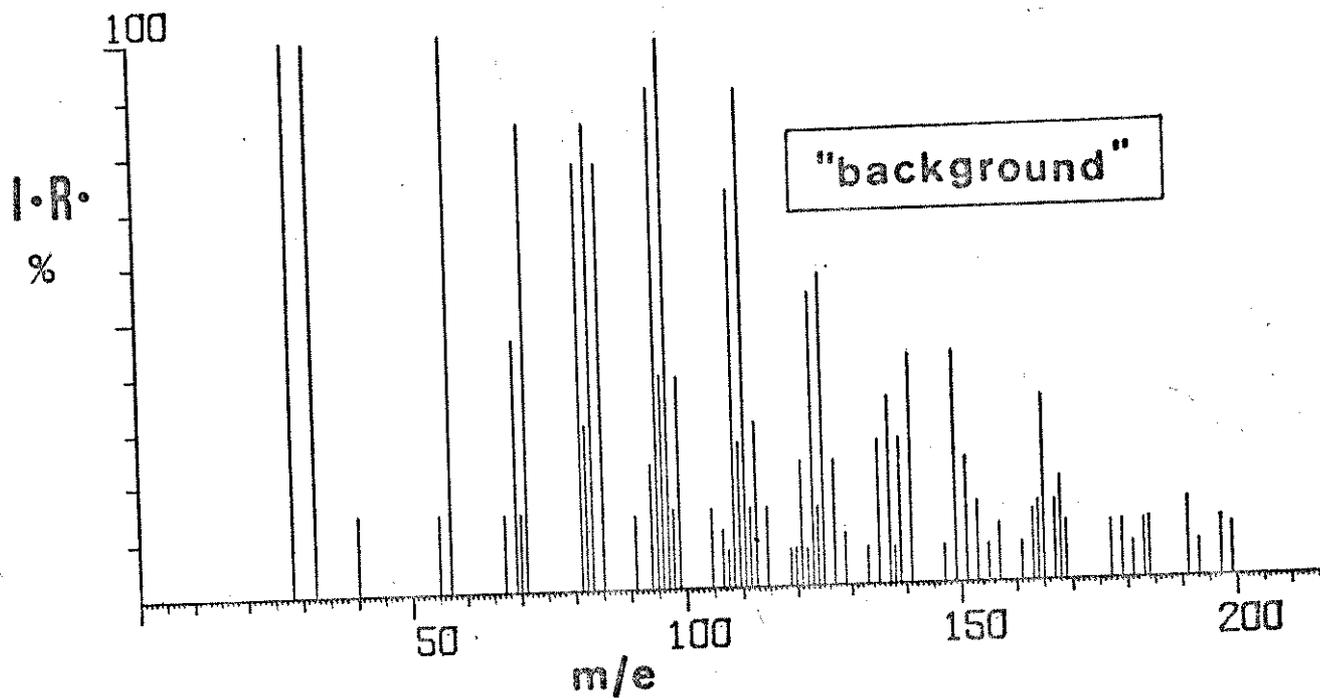


FIG-6-10 ESPECTROS DE MASSA

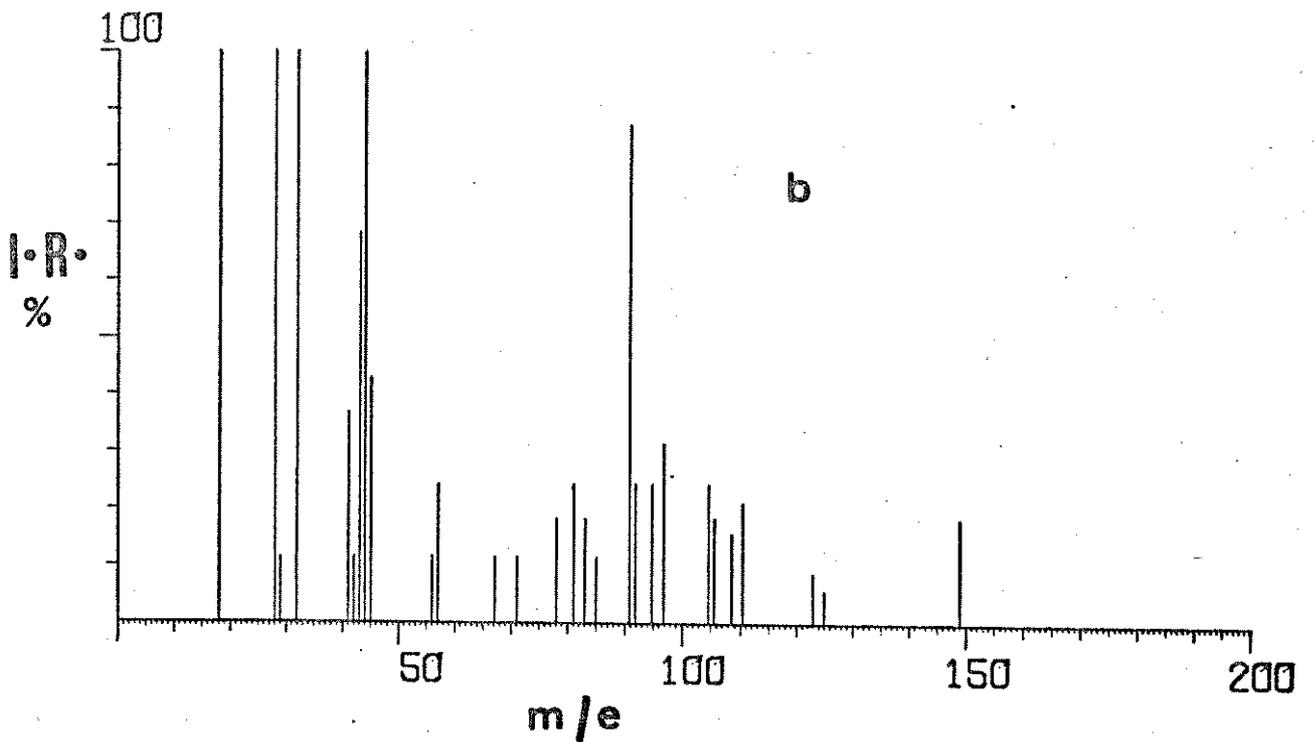
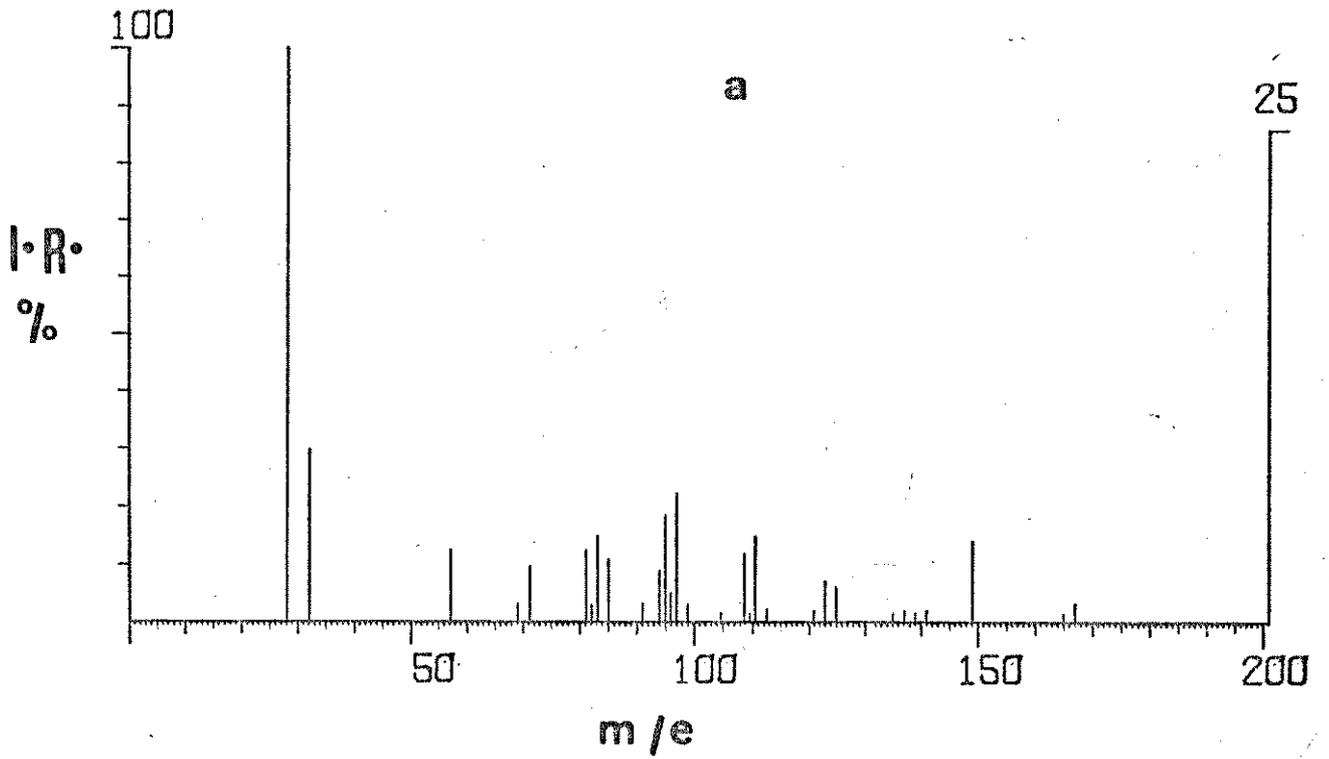


FIG. 6.11 ESPECTROS DE MASSA

a- "background"

b- carbonato de lítio enriquecido
com lítio-6 irradiado 15 h (v.h)

30 min.
 $\Delta 450^{\circ}\text{C}$

CAPÍTULO 7

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

I. COQUETÉIS PARA ANÁLISE POR CINTILAÇÃO LÍQUIDA

Os coquetéis empregados neste trabalho - Insta-Gel, Triton-X100, e Tinovetine (5:5) comportaram quantidades diferentes de solução aquosa para a obtenção de uma fase única e transparente. Após agitação vigorosa, 10 ml de Insta-Gel só permitiram a incorporação de, no máximo, 1 ml de solução aquosa; a mesma quantidade de coquetel Triton-X-100 aceitou até 2-3 ml, e o coquetel Tinovetine (5:5) até 2 ml desta solução.

O Insta-Gel, sendo um produto importado, tornou-se muito caro e pouco disponível no mercado nacional. Ele foi usado durante o primeiro ano desta pesquisa. Posteriormente foi desenvolvido o coquetel Triton-X-100 que foi utilizado durante dois anos e também teve de ser abandonado por problemas de importação do solvente no estado "bruto". No último ano desta pesquisa (isto é, 1978) foi desenvolvido o coquetel Tinovetine (5:5). A descrição destes coquetéis se encontra no item V.2. do capítulo 4.

Quando se empregou o método de cromatografia de troca aniônica, normalmente se coletava um volume > 2 ml. Então, para usar 10 ml de Insta-Gel se retirava uma alíquota de 1 ml e misturava-se com este coquetel para a contagem da atividade. Ocorria um aumento no tempo gasto para se efetuar uma análise completa e eram introduzidos mais erros por manipulação de alíquotas da fração eluída. Os coquetéis Triton-X-100 e Tinovetine (5:5) não apresentaram o problema de formação de mais de uma fase ao se misturar 10 ml de cada um destes coquetéis com o volume total da fração co

letada.

Utilizando o método de cromatografia de adsorção e exclusão não houve problema com nenhum dos coquetéis, pois o volume de cada fração coletada era de aproximadamente 0,35 ml. Fez-se também medidas de contagens da atividade destas frações eluidas empregando 5 ml do coquetel Tinovetine (5:5) para 0,35 ml da solução aquosa. A eficiência obtida na medida da atividade destas amostras não diferiu muito da apresentada na figura 4.11 (com 10 ml de coquetel Tinovetine (5:5) em relação ao Insta-Gel.

Analisando todos os resultados obtidos concluiu-se que o coquetel Tinovetine (5:5) pode ser empregado para contar a atividade de trítio (fig. 4.11) e de carbono-14 (fig. 4.12) em solução aquosa, com eficiência satisfatória. O custo total para a preparação de um litro deste coquetel é bem mais barato do que o gasto na preparação de um litro de coquetel Triton-X-100 ou na aquisição da mesma quantidade de Insta-Gel. Este custo ainda se torna menor se houver recuperação da alumina que é usada na purificação do agente tensoativo.

II. MÉTODOS ANALÍTICOS

O método de cromatografia de troca aniônica pode ser usado para separar os produtos tritiados existentes em solução aquosa de Li_2CO_3 irradiado com nêutrons térmicos; os resultados apresentados no item III.1. do capítulo 5 comprovam tal fato.

Analisando todos os resultados obtidos empregando cromatografia líquida para separar estas espécies tritiadas, concluiu-se que o método de cromatografia de adsorção e exclusão foi o que possibilitou a obtenção dos melhores resultados tanto qualitativos como quantitativos. Este método permite uma análise rápida.

(aproximadamente 2 h.) em comparação com o método de cromatografia de troca aniônica, que precisa de no mínimo uma corrida cromatográfica de 4 horas com gradiente programado para haver uma resolução razoável. Uma outra vantagem é que o volume de cada fração coletada é de aproximadamente 0,35 ml com este método e de 2-4 ml com o método de cromatografia de troca aniônica.

O glicolato- ^{14}C e o acetato- ^{14}C apresentaram tempos de retenção bem próximos ao serem separados por cromatografia de troca aniônica, $t_r = 456$ min. e $t_r = 450$ minutos, respectivamente (tabela 5.11). Então, somente o método de cromatografia de adsorção e exclusão permitiu a confirmação da ausência de glicolato- ^3H e presença de acetato- ^3H nas soluções aquosas de Li_2CO_3 irradiado, $t_r = 55$ min. e $t_r = 81$ min., respectivamente. As figuras 5.1., 5.7.a e 5.7.b ilustram a identificação do acetato- ^3H .

O formiato- ^{14}C e o glicolato- ^{14}C eluíram quase juntos, com $t_r = 53$ min. e $t_r = 55$ min., respectivamente, empregando o método de cromatografia de adsorção e exclusão (tabela 5.13). O método de cromatografia de troca aniônica possibilitou a separação do formiato e do glicolato com $t_r = 573$ min. e $t_r = 456$ min., respectivamente (tabela 5.11.). Este método confirmou a ausência de glicolato- ^3H e a presença de formiato- ^3H nas soluções aquosas de Li_2CO_3 irradiado. A figura 5.3. mostra a identificação do formiato- ^3H .

A ausência de outras espécies tritiadas nas soluções aquosas de carbonato de lítio irradiado com nêutrons térmicos, tais como metanol, formaldeído, etc. foi confirmada pelos dois métodos cromatográficos utilizados neste trabalho, ao comparar o t_r das espécies tritiadas com o t_r dos compostos padrões marcados com carbono-14.

Conclui-se, de acordo com os resultados apresentados, que pelo menos neste caso tanto o método de cromatografia de troca aniônica como o método de cromatografia de adsorção e exclusão devem ser usados na identificação das espécies tritiadas existentes em soluções de Li_2CO_3 irradiado, pois ambos se completam nesta identificação.

Não se conseguiu a padronização de um método de cromatografia líquida de alta pressão para a separação destas espécies tritiadas devido principalmente a vazamentos que surgiram nas conexões da linha com tubo de Teflon e o injetor que não era apropriado (injetor de plástico com septo de borracha especial), quando a pressão ultrapassava $8 \times 10^5 \text{ kg.m}^{-2}$. As peças necessárias para que o sistema tivesse um funcionamento satisfatório não foram adquiridas devido a problemas de importação; estão sendo providenciadas para futuras pesquisas. Acha-se que talvez um método de cromatografia de troca aniônica a alta pressão apresente resultados idênticos ou melhores do que o método de cromatografia de adsorção e exclusão. Ele teria a vantagem de apresentar melhor resolução e o tempo de análise seria bem menor.

III. RESULTADOS

As amostras de carbonato de lítio começaram a ser irradiadas no reator Triga MARK-I do I.P.R., Belo-Horizonte, a partir de julho de 1975. Desde aquela época até setembro de 1978 fizeram-se várias irradiações de Li_2CO_3 , tanto de abundância natural em lítio-6, quanto enriquecido com lítio-6. Estas amostras foram analisadas por cromatografia líquida alguns dias após a irradiação, meses depois e, mesmo, depois de estocadas por 3 anos, no estado sólido, a $5-10^\circ\text{C}$, num refrigerador. Analisando os resultados ob-

tidos concluiu-se que a distribuição da atividade entre as espécies tritiadas existentes em solução aquosa recém preparada de Li_2CO_3 (separadas por cromatografia de troca aniônica e por cromatografia de adsorção), praticamente não sofreu alteração em relação à atividade total da corrida cromatográfica, isto é, os resultados são semelhantes aos apresentados na tabela 5.14.

Algumas amostras de Li_2CO_3 irradiado foram dissolvidas em água, outras em solução aquosa de 1,5 N de H_2SO_4 . Além destas, para extração em fase alcoólica de espécies tritiadas solúveis, outras amostras foram deixadas em contato, por 24 h e com agitação automática, com álcool n-butílico PA (em que o Li_2CO_3 é praticamente insolúvel).

As soluções resultantes, analisadas por cromatografia de troca aniônica e de adsorção e exclusão apresentaram, todas, as seguintes espécies: TOH, formiato- ^3H , acetato- ^3H , glioxilato- ^3H e propionato- ^3H .

A especulação que se pode fazer é que no carbonato de lítio sólido irradiado podem existir as seguintes formas químicas de trítio: $^3\text{H}^+$, $^3\text{H}^0$, $^3\text{H}^-$, $^3\text{H-O-}$, $^3\text{H-O-C-}$, $^3\text{H-C-}$, $^3\text{HCOO}^-$, $^3\text{HCO}_2$, T-C-C e, talvez, T-C-C-C-, que se constituem nos precursores das espécies observadas nas soluções.

Estes precursores podem ser originados por, pelo menos dois processos. Um deles é o próprio impacto dos átomos de trítio quentes com os ânions carbonato, que romperia suas ligações e posteriormente haveria reformação de outras ligações (durante o "resfriamento" dos átomos de trítio). Outra fonte seriam reações térmicas nas "zonas quentes" - regiões em que a temperatura se eleva muito ($> 1000 \text{ K}$), num intervalo de tempo bastante curto ($\sim 10^{-11} \text{ s}$), pela dissipação da energia de recuo. A sobrevivência destas espé

cies, que poderiam reagir entre si, é atribuída a migrações, por difusão, que as distanciam.

Quanto às espécies identificadas nas soluções, pode-se atribuir a elas duas fontes: ou já existiam no sólido, ou foram formadas por reações dos precursores com o solvente.

A tabela 7.1. mostra as reações possíveis para a formação de espécies tritiadas em carbonato de lítio irradiado. A parte superior da referida tabela apresenta as possíveis interações que ocorrem no estado sólido; a parte inferior contém os possíveis produtos tritiados obtidos em solução aquosa do Li_2CO_3 irradiado.

De acordo com Serway e Marshall [S20] as espécies CO_3^- e CO_3^{3-} são destruídas, a 145 K, num período de tempo relativamente curto (minutos) e transformadas em CO_3^{2-} no retículo cristalino. Foi observado [H6] que a espécie CO_2^- reage rapidamente com água dando como produtos as espécies HCO_2^- e HOCO_2^- .

Em sólidos, o átomo de recuo durante o processo de termalização, gera vários fragmentos (íons, radicais, espécies excitadas eletronicamente, etc.). A região que envolve o átomo de recuo termalizado e os fragmentos criados durante o processo de termalização é denominada "gaiola gelada".

Os íons, radicais, espécies excitadas, e defeitos no retículo cristalino são introduzidos no sólido (tendo uma distribuição espacial uniforme).

Pelo fato dos sólidos iônicos apresentarem uma rede cristalina ordenada (estrutura quase rígida) e os íons ali contidos terem liberdade de movimento praticamente nula (em temperatura ambiente), os fragmentos podem ser conservados nas proximidades do átomo de recuo durante minutos, horas, dias, ou meses, desde que

não existam agentes capazes de ativarem as reações de recombinação.

Esta recombinação dos fragmentos existentes na "gaiola gelada" pode ser induzida, por exemplo, no ato da dissolução do sólido.

Assim, a formação dos produtos orgânicos tritiados identificados neste trabalho (em solução aquosa de Li_2CO_3 irradiado) pode ser atribuída, em parte, às reações de recombinação que ocorrem entre fragmentos contendo o átomo de trítio termalizado e outros fragmentos existentes na "gaiola gelada".

Comparando-se a distribuição da atividade de trítio entre as espécies tritiadas das amostras de Li_2CO_3 enriquecido com lítio-6 irradiadas no reator de Belo-Horizonte (B.H.) e no do Nuclear Research Center (NRC), com os mesmos fluxos integrais de nêutrons, comprova-se que as quantidades de acetato e formiato são relativamente bem maiores nas amostras de B.H. (tabela 5.14.), enquanto que o TOH e o glioxilato apresentaram percentuais de atividade menores do que as amostras do NRC.

Como as condições de irradiação destas amostras foram diferentes, supõe-se que houve um "recozimento" térmico pronunciado durante a irradiação das amostras do NRC, pois as mesmas apresentaram uma cor cinza após irradiação (cor característica do Li_2CO_3 ao ser aquecido a temperaturas $> 200^\circ\text{C}$), enquanto que a temperatura no local de irradiação no reator de B.H. foi $< 38^\circ\text{C}$. As curvas de recozimento térmico isócrono das amostras do NRC (fig. 6.4.a) mostram que acetato e formiato apresentam um declínio acentuado em temperaturas $> 200^\circ\text{C}$. Quanto ao glioxilato, provavelmente o maior fluxo de nêutrons do reator do NRC ($2,0 \times 10^{17} \text{ n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para o reator do NRC e $6,7 \times 10^{15} \text{ n.m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ para o reator do

IPR em B.H.), tenha favorecido a formação do precursor desta espécie em maior quantidade do que na amostra de B.H., apesar do recozimento ter influenciado negativamente. Esta justificativa encontra um reforço no fato de que a quantidade de glioxilato aumentou quando se aumentou a dose de radiação absorvida pelas amostras irradiadas em B.H. Entretanto outros fatores, tais como tamanho de partícula e tipo de empacotamento da amostra na ampola, podem ter contribuído para a diferente distribuição de trítio entre os produtos tritiados existentes em soluções aquosas destas amostras.

É interessante compararem-se os comportamentos, frente ao recozimento térmico, das espécies obtidas por irradiação do Li_2CO_3 com nêutrons térmicos.

Uma análise das figuras 6.1. a 6.4. mostra aspectos peculiares dos comportamentos de acetato- ^3H , formiato- ^3H e água- ^3H . Observa-se, nas referidas figuras, que as variações das atividades percentuais destas espécies, em função da temperatura de recozimento, são qualitativamente semelhantes para as quatro amostras analisadas.

Comparando-se as figuras 6.2.b e 6.3.b observa-se que as atividades percentuais de formiato e acetato tritiados são similares quanto ao comportamento face à temperatura de recozimento.

Como ambas as amostras de Li_2CO_3 utilizadas possuem a mesma "história física e química", isto é, foram irradiadas no mesmo reator, na mesma posição e analisadas nas mesmas condições, pode-se concluir que a maior quantidade de formiato e a menor quantidade de acetato, que se observa na fig. 6.3.b, em comparação com os resultados apresentados na fig. 6.2.b, são devidas ao fato de que a amostra empregada para a obtenção dos resultados mostrados nesta última figura recebeu uma dose maior de irradiação. Este compor-

tamento reforça a possibilidade de que num primeiro estágio forma-se um precursor no estado sólido, que é responsável pela existência do formiato em solução aquosa; numa segunda etapa ele se combina com um fragmento para formar o precursor do acetato. Então, quanto maior a dose de irradiação recebida pela amostra, maior a probabilidade de combinação do precursor do formiato com um fragmento, justificando o aumento da quantidade de acetato- ^3H . Porém, se a amostra continuar a receber doses crescentes de radiação, a razão entre estas duas espécies permanece praticamente constante, o que pode ser comprovado pelos resultados apresentados na tabela 5.14.

Torna-se difícil comparar os resultados mostrados nas figuras 6.2. e 6.4. Teoricamente as duas amostras de Li_2CO_3 foram submetidas ao mesmo fluxo integral de nêutrons porém, em reatores diferentes. Supõe-se que a diferença observada entre as atividades percentuais das espécies, deve-se ao fato de ter ocorrido um recozimento acentuado na amostra irradiada no reator do NRC (na fig. 6.4) no ato da irradiação. Este recozimento seria o responsável pelas menores quantidades de acetato- ^3H e formiato- ^3H relativamente aos valores obtidos ao analisar a amostra de Li_2CO_3 irradiada no reator do I.P.R. (figura 6.2).

Observa-se, porém, em todos os casos de recozimento isócrono estudados, uma regularidade singular no comportamento das atividades percentuais - que independem da "história física e química" da amostra. A partir de aproximadamente 250°C as percentagens de atividade das espécies acetato- ^3H , formiato- ^3H e água- ^3H decrescem (figuras 6.1.b, 6.2.b, 6.3.b e 6.4.a). A explicação para este fato é que a partir desta temperatura ocorre uma liberação acentuada dos produtos tritiados que estavam oclusos na ma-

triz do Li_2CO_3 irradiado.

As figuras 6.7 a 6.9 mostram gráficos onde se observam os comportamentos das atividades percentuais destas espécies.

Quando uma mistura é aquecida por 30 minutos verifica-se (figura 6.7) que em 600°C a atividade percentual de produto tritiado volátil se aproxima de 100%, tendendo à formação de um "pseudo-patamar". Um resultado similar é observado quando a amostra é aquecida a 500°C , por um período de 450 minutos. Novamente, nota-se a formação de um "pseudo-patamar" tendendo a 100% (figura 6.9).

Porém, um aquecimento a 300°C , por 420 minutos, faz com que a atividade percentual dos produtos voláteis tritiados atinja um máximo de 60% da atividade total. Entretanto, é provável que um aumento deste tempo de recozimento possa conduzir a resultados próximos dos anteriores, ou seja, uma tendência a 100%.

Analisando os espectros de massa (figuras 6.10 e 6.11) do Li_2CO_3 irradiado e aquecido a 450°C por 30 minutos conclui-se que:

- a. As amostras de Li_2CO_3 analisadas continham água, por isto há possibilidade do hidrogênio ter participado na formação de precursores dos compostos orgânicos quando aqueles se originaram no Li_2CO_3 sólido.
- b. O pico em $m/e = 45$ possivelmente corresponde ao fragmento HCO_2^+ . Esta possibilidade concorda com os resultados obtidos por cromatografia líquida (foi confirmada a presença de formiato- ^3H numa solução aquosa de Li_2CO_3 irradiado).
- c. O pico em $m/e = 56$ possivelmente corresponde a C_2O_2^+ e, neste caso, representa mais um reforço para confirmar a presença de glioxilato- ^3H e acetato- ^3H em solução aquosa de Li_2CO_3 irradiado.

O ponto mais importante é que ao analisar o carbonato de lítio (irradiado) por espectrometria de massa ficou evidenciada a presença de uma espécie contendo uma ligação C-C. Tal fato concorda, novamente, com os resultados obtidos por cromatografia líquida e análise por cintilação líquida.

IV. APLICAÇÕES E CONJECTURAS

Sabe-se que os materiais sólidos apresentam certas vantagens em comparação com metais líquidos ou sais fundidos como geradores de trítio num Reator Termonuclear Controlado (CTR).

Um dos critérios primordiais para a seleção dos possíveis materiais sólidos é que o trítio gerado naquela matriz pode ser liberado do alvo após um período de tempo bastante curto.

Recentemente, Sako e colaboradores [S19] propuseram o uso de Li_2O como um material alvo num reator tipo CTR do "Japan Atomic Energy Research Institute" (JAERI). Neste caso foi comprovado que o trítio era liberado facilmente do Li_2O irradiado com nêutrons térmicos.

Atualmente o trítio é produzido em grande escala nos reatores, mais frequentemente por irradiação de compostos de lítio enriquecido com lítio-6, por exemplo Li_2O , LiAlO_2 , LiAlSiO_4 .

Os resultados obtidos neste trabalho, pelos tratamentos térmicos do Li_2CO_3 enriquecido com Li-6, são semelhantes àqueles de outros autores [K2], que utilizaram Li_2O .

Portanto, pode-se sugerir o uso do Li_2CO_3 como um outro material com possibilidades de ser empregado nas paredes ("envelope") do Reator Termonuclear de Potência.

Uma outra implicação direta dos resultados obtidos com o carbonato de lítio irradiado, é que compostos orgânicos podem ser

gerados em solução pelos precursores existentes no cristal irradiado. Isto estaria diretamente relacionado com a moderna hipótese sobre a origem da vida proposta por Oparin [O1] e denominada "hipótese heterotrófica", a qual considera que:

- a. a atmosfera primitiva era composta de gases simples como vapor d'água, hidrogênio, amônia e metano.
- b. através da ação de descargas elétricas, calor e radiações provenientes de raios cósmicos, estas substâncias se combinaram para formar moléculas complexas, como aminoácidos.
- c. as chuvas transportavam estes materiais orgânicos para os oceanos, onde se acumularam durante milhões de anos.
- d. o processo de difusão permitiu o contato entre estas substâncias, que sob condições adequadas formaram proteínas e outras substâncias complexas.
- e. finalmente, estas proteínas e outras moléculas complexas se aglomeraram em certos pontos da solução e as gotículas que se destacaram do meio ambiente foram denominadas de coacervados. A partir destes surgiram os seres vivos.

Esta sequência ajusta-se perfeitamente aos conhecimentos atuais sobre o comportamento químico destas espécies. As experiências realizadas por Miller e Urey [M11] mostraram que após a ruptura das ligações químicas das moléculas dos gases simples, ocorre uma recombinação entre as espécies produzidas (fragmentos) conduzindo à formação de moléculas orgânicas mais complexas.

Os resultados neste trabalho sugerem que a irradiação de carbonato de lítio permite a formação de precursores no sólido, os quais em solução geram compostos orgânicos, tais como formiato,

glioxilato, acetato e propionato. Portanto, estes resultados demonstram a possibilidade de compostos orgânicos serem sintetizados a partir da irradiação de carbonato de lítio (e outros carbonatos metálicos), o que representa mais uma confirmação da idéia básica da "Hipótese Heterotrófica" sobre a origem da vida.

APÊNDICE AINFORMAÇÕES CRISTALOGRÁFICAS, FÍSICAS E QUÍMICAS DO Li_2CO_3 I. ESTRUTURA CRISTALINAI.1. Introdução

O Li_2CO_3 se diferencia fisicoquimicamente do Na_2CO_3 . Por exemplo, é conhecida uma série de Na_2CO_3 hidratados, enquanto que o Li_2CO_3 só cristaliza livre de água. A solubilidade molar do Li_2CO_3 em água é dezenas de vezes menor do que a do Na_2CO_3 e diminui com o aumento da temperatura. A baixa solubilidade deste carbonato é devido ao tipo de retículo cristalino. De acordo com Mallard [M10] o carbonato de lítio cristaliza na forma monoclinica com $a:l:c = 1,672:1:1,244$ e $\beta = 65^\circ 35'$. Ele descreve os cristais como tendo eixos $|001|$ e $|100|$ e o índice principal de clivagem foi determinado como sendo

$$\alpha = 1,572; \quad \beta = 1,567; \quad \gamma = 1,428$$

I.2. Constantes Reticulares e Grupos Espaciais

Através de medidas em monocristal ou pelo método do pó foram obtidos os seguintes resultados [Z1]:

$$a = 8,39 \pm 0,02 \text{ \AA}; \quad b = 5,00 \pm 0,01 \text{ \AA};$$

$$c = 6,21 \pm 0,02 \text{ \AA} \text{ e } \beta = 114,5 \pm 0,5^\circ,$$

e destes dados a relação entre os eixos $a:l:c = 1,68:1:1,24$, tendo boa concordância com os valores morfológicos obtidos por Mallard. Usando como cela unitária $\text{Li}_8(\text{CO}_3)_4$ Zemmann [Z1] obteve a densidade $d = 2,07 \pm 0,02 \text{ g.cm}^{-3}$ e considerou o carbonato de lí-

tio como pertencente ao grupo espacial C2/c.

I.3. Descrição da Estrutura do Li_2CO_3

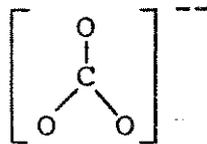
Os grupos CO_3^{--} formam triângulos regulares com o carbono no vértice (ponto mais pesado). O íon lítio se encontra no centro de um tetraedro formado pelos oxigênios [Z1]. Os valores das distâncias interatômicas são dados a seguir, de acordo com Zemann [Z1].

Distância Interatômica

Grupo CO_3		Tetraedro - LiO_4			
C-O (1)	= 0,128nm	Li-O (1)	= 0,196nm	O(1) -O(2)	= 0,329nm
C-O (2)	= 0,127nm	Li-O (2)	= 0,197nm	O(1) -O(2)'	= 0,332nm
O(1)-O (2)	= 0,220nm	Li-O (2)'	= 0,196nm	O(1) -O(2)''	= 0,324nm
O(2)-O (2)	= 0,222nm	Li-O (2)''	= 0,200nm	O(2) -O(2)'	= 0,286nm
				O(2) -O(2)''	= 0,337nm
				O(2)' -O(2)''	= 0,318nm

II. ESTRUTURA DO ÍON $[\text{CO}_3]^{--}$

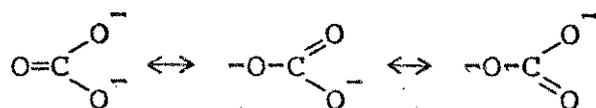
Os quatro átomos que constituem este íon se encontram no mesmo plano:



as três direções de valência são dirigidas segundo três ângulos de 120° tendo o carbono como átomo central; a distância C-O é, neste íon, igual a 0,127 nm sendo intermediária entre 0,143 nm que representa o valor para uma ligação simples e 0,124 nm para uma

ligação dupla isolada C=O.

Pode-se dizer que há uma ressonância entre as três estruturas limites:



A energia de ressonância é de 176 kJ.mol^{-1} , valor deduzido dos estudos dos carbonatos R_2CO_3 [P4].

O espectro de rotação pura do íon $|\text{CO}_3|^{--}$ foi estudado no infravermelho por Nyquist e Potts [N1]. Janz e Mikawa [J1] calcularam as constantes de força das ligações C-O. O espectro Raman deste íon foi descrito por Venkateswarlu e Sandaram [V1].

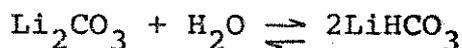
III. PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

O carbonato de lítio é um pó branco cristalino; pode ser obtido na forma de pequenos primas monoclínicos [M10]. O ponto de fusão não é bem conhecido: 695°C [C10] e 720°C [R4]. A análise térmica diferencial revelou anomalias entre 350 e 410°C [R4] que pareceu ser devido a presença de impurezas.

A solubilidade do carbonato de lítio em água diminui com o aumento da temperatura:

t ($^\circ\text{C}$)	0	10	20	25	40	60	80	100
g $\text{Li}_2\text{CO}_3/100\text{g H}_2\text{O}$	1,54	1,43	1,33	1,29	1,17	1,01	0,85	0,72

O carbonato de lítio ao ser dissolvido em água reage com esta dando o bicarbonato de lítio. Esta é uma reação reversível e comprovou-se a presença destas duas espécies (numa solução aquosa de Li_2CO_3) por cromatografia líquida e detecção por refratometria.



APÊNDICE BCORREÇÃO DE LEITURA AO MEDIR SIMULTÂNEAMENTE ^3H E ^{14}C

Neste trabalho usaram-se em algumas experiências cromatográficas soluções aquosas contendo produtos tritiados e compostos padrões marcados com carbono-14. Nestes casos fizeram-se medidas simultâneas da atividade de trítio e carbono-14 no aparelho de cintilação líquida.

Quando se mede a atividade de uma solução contendo ^3H e ^{14}C , ambos os isótopos são contados simultaneamente em canais de contagem independentes. Cada isótopo emite uma faixa contínua de energias beta até um valor máximo de energia, 18 keV para o ^3H e 156 keV para o carbono-14. Por isso há alguma superposição dos espectros de energias, após seleção das condições de contagem, e deve-se fazer a correção nas medidas de atividade com base nas eficiências diferentes para ^3H e ^{14}C nos dois canais.

Após diminuir o "Bg" de cada medida procedeu-se da seguinte maneira para fazer a correção de leitura. Preparou-se uma amostra de água- ^3H autêntica e outra contendo composto autêntico marcado com carbono-14 para contagem da atividade por cintilação líquida. Estas amostras funcionaram como padrões para calcular o grau de interferência de um isótopo em relação ao outro nos canais de leitura cujas condições de operação foram selecionadas de modo que a leitura da atividade de um isótopo interferisse o mínimo possível na do outro (condições obtidas consultando os espectros de ^3H e ^{14}C , figuras 4.7-4.12). A leitura correta pode ser obtida pelas expressões:

$$Lc (^3H) = La (\text{no canal de } ^3H) - \frac{La (\text{no canal de } ^{14}C)}{Lp \text{ de } ^3H (\text{no canal de } ^{14}C)} \times Lp \text{ de } ^{14}C (\text{no canal de } ^3H)$$

$$Lc (^{14}C) = La (\text{no canal de } ^{14}C) - \frac{La (\text{no canal de } ^3H)}{Lp \text{ de } ^{14}C (\text{no canal de } ^3H)} \times Lp \text{ de } ^3H (\text{no canal de } ^{14}C)$$

onde: Lc = Leitura correta (C.P.M.); La = Leitura da amostra (C.P.M.);

Lp = Leitura do padrão (C.P.M.).

APÊNDICE COS COACERVADOS E SEUS DESENVOLVIMENTOS

Ao misturar duas soluções de substâncias orgânicas de elevado peso molecular, por exemplo, uma solução aquosa de "gelatina" e outra, análoga, de "goma arábica" (que isoladas são transparentes e homogêneas), obtêm-se uma mistura turva. Examinando-a ao microscópio observa-se que gotículas se destacam e ficam isoladas do meio ambiente por uma nítida demarcação,

O mesmo fenômeno se obtém pela mistura de soluções de outras substâncias de peso molecular elevado e, com facilidade particular, quando se misturam proteínas diferentes. As moléculas se aglomeram então em certos pontos do espaço. As gotículas destacadas desta maneira chamam-se coacervados.

As gotículas de coacervado absorvem, em seguida, os compostos orgânicos da solução aquosa em que se encontram e aumentam de peso e volume. Algumas gotículas crescem mais rapidamente do que outras.

A estrutura interna das gotículas, cujo crescimento é mais rápido, torna-se cada vez mais complexa e mais adaptada à nutrição e ao crescimento.

O desenvolvimento dos coacervados, até a origem dos seres vivos pode ser interpretada como segue. No decorrer de inúmeros milhões de anos a estrutura das gotas de coacervato teriam variado e se aperfeiçoado. As gotas de estrutura mais simples desprender-se-iam; as mais perfeitas teriam crescido e se multiplicado, dividindo-se. Finalmente, e em consequência disto, nasceram os seres vivos.

REFERÊNCIAS

- [A1] Amaldi, E., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rosetti, F. and Segre, E., Proc. Roy. Soc. (London), A, 149 (1935) 522.
- [A2] Andersen, T., "Experimental Investigations of Chemical Effects Associated with Nuclear Transformations in some Inorganic Solids", These, Aarhus University, Denmark (1968).
- [A3] Andersen, T. and Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 1641.
- [A4] Alenitoskaya, S.G. and Starobinets, G.L., Russ. J. Phys. Chem., 43 (1969) 1290.
- [A5] Andrade, V.M. e Lima, J.M., "Reator de pesquisa como fonte de produção de radioisótopos", B.H., I.P.R., Nota DR-27, junho, (1970).
- [A6] Andrade, V.M. and Lima, J.M., "Utilization of the Triga Reactor of the IPR-UFMG (BRAZIL), during seven years of operation", B.H., I.P.R., Nota DR-10, maio, (1968).
- [A7] Andrade, V.M. and Lima, J.M., "Utilização do Reator Triga do I.P.R. da UFMG, durante oito anos de operação", B.H., I.P.R., Nota DR-18, junho, (1969).
- [B1] Bäumgartner, F. and Maddock, A.G., Trans. Faraday Soc., 64 (1968) 714.
- [B2] Breyer, A. and Rieman, W., Anal. Chim. Acta, 18 (1958) 204.
- [B3] Breyer, A. and Rieman, W., Talanta, 4 (1960) 67.
- [B4] Barness, L.A., Morrow, G., Nocho, R.E. and Maresca, R.A., Clinical Chem., 16 (1970) 20.
- [B5] Birks, J.B., "The theory and Practice of Scintillation Counting", Oxford, Pergamon Press, (1974).
- [C1] Campbell, I.G., Advanc. Inorg. Chem. Radiochem., 5 (1963) 135.
- [C2] Collins, C.H., Collins, K.E., Ackerhalt, R.E. and Blau, M., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 26 (1975) 571.
- [C3] Collins, K.E. and Collins, C.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 39 (1977) 74.

- [C4] Costea, T. and Mantescu, C., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 28 (1966) 2777.
- [C5] Clark, I.T., *Anal. Chem.*, 30 (1958) 1676.
- [C6] Corte, F. and Hoste, J., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35 (1973) 2049.
- [C7] Calvey, E.R. and Elving, P.J., "Purification of Lithium Carbonate", *Inorganic Syntheses, Vol. I*, McGraw-Hill Book Co., Inc., N.Y., (1939) p. 1.
- [C8] Collins, K.E., Farris, M.G., Estrázulas, O.A.S. and Collins, C.H., *Int. J. Appl. Radiat. Isotopes*, 28 (1977) 733.
- [C9] Collins, C.H., Collins, K.E. and Ackerhalt, R.E., *J. Radioanal. Chem.*, 8 (1971) 263.
- [C10] Carnelly, E., *J. Chem. Soc.*, 33 (1878) 279.
- [D1] D'Agostino, O., *Gazz. Chim. Ital.*, 65 (1935) 1071.
- [D2] Davies, C.W., *Biochem. J.*, 45 (1949) 38.
- [D3] Davies, C.W. and Owen, B.D.R., *J. Chem. Soc., Part II*, (1956) 1681.
- [D4] Davies, M., "Hydrogen Bonding", Ed. D. Hadzi, Pergamon Press, N.Y., (1959) p. 393.
- [D5] Davies, C.W., Hartley, R.D. and Lawson, G.J., *J. Chromatog.*, 18 (1965) 47.
- [D6] Dyer, A., "An Introduction to Liquid Scintillation Counting", Heyden & Son Ltd., N.Y., (1974).
- [D7] Di Corcia, A. and Samperi, R., *Anal. Chem.*, 46, (1974) 140.
- [D8] Dean, R.B. and Dixon, W.J., *Anal. Chem.*, 23, (1951) 636.
- [E1] Estrup, P.J. and Wolfgang, R., *J. Am. Chem. Soc.*, 82 (1960) 2665.
- [E2] Edwards, W.J. and McCallum, K.J., *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 189.
- [F1] Filatov, E.S., *Russ. Chem. Rev.*, 31 (1962) 382.
- [F2] Filatov, E.S., *Russ. Chem. Rev.*, 34 (1965) 680.
- [F3] Fritz, J.S. and Tateda, A., *Anal. Chem.*, 40 (1968) 2115.

- [F4] Fritz, J.S. and Schenk, G.H., "Quantitative Analytical Chemistry", Allyn and Bacon, Inc., Boston (1974) p. 23.
- [G1] Glückauf, E. and Fay, J.W., J. Chem. Soc., Part I, (1936) 390.
- [G2] Getoff, N., Nature, 199 (1963) 593.
- [G3] Goldman, D.T. and Roesser, J.R., "Chart of the Nuclides", 9th Ed., Knolls Atomic Power Laboratory - USAEC, N.Y., (1966).
- [G4] Gal, O. Baugh, P.J. and Phillips, G.O., Int. J. Radiat. Phys. Chem., 4, (1972) 159.
- [G5] Gabrielson, G. and Samuelson, O., Acta Chem. Scand., 6 (1952) 738.
- [G6] Gabrielson, G. and Samuelson, O., Sv. Kem. Tidskr., 62 (1950) 214.
- [G7] Gabrielson, G. and Samuelson, O., Sv. Kem. Tidskr., 64, (1952) 150.
- [G8] Gabrielson, G., J. Appl. Chem., 7 (1957) 533.
- [H1] Harbottle, G., Ann. Rev. Nucl. Sci., 16 (1966) 89.
- [H2] Harbottle, G. and Sutin, N., J. Phys. Chem., 62 (1958) 1344.
- [H3] Harbottle, G. and Sutin, N., "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol. I., H.J. Emeleus and A.G. Sharpe Ed., Academic Press, Inc., N.Y., (1959) p. 267.
- [H4] Huff, E., Anal. Chem., 31 (1959) 1626.
- [H5] Harlow, G.A. and Morman, D.H., Anal. Chem., 36 (1964) 2438.
- [H6] Hartman, K.O. and Hisatsune, I.C., J. Chem. Phys., 44 (1966) 1913.
- [I1] Isherwood, F.A., Biochem. J., 40 (1946) 688.
- [J1] Janz, G.J. and Mikawa, Y., 1 (1960) 92.
- [K1] Kudo, H., Tanaka, K. and Amano, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 363.
- [K2] Kudo, H., Nasu, S., Shiozawa, K., Takahashi, T., Kurasawa, T., Tachiki, M., Tanaka, K., J. Nuclear Materials, 68 (1977) 261.

- [L1] Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc., 69 (1947) 2523.
- [L2] Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc., 62 (1940) 1930.
- [L3] Lowendahl, L., Samuelson, O. and Thornton, D., Chem. Scripta, 1 (1971) 227.
- [M1] Maddock, A.G. and Wolfgang, R., "Nuclear Chemistry", Vol. 2, L. Yaffe Ed., Academic Press, N.Y., (1968) p. 185.
- [M2] Müller, H., Angew. Chem., (Int. Ed.), 6 (1967) 133.
- [M3] Magee, J.L., Monchik, L. and Funabashi, K., J. Chem. Phys., 27 (1957) 734.
- [M4] Müller, J.M., Gryder, J.W. and Dodson, R.W., J. Chem. Phys., 18, (1950) 579.
- [M5] Maddock, A.G., "Introductory Lecture, Conference on the Chemical Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A., Prague, (1960), STI/PUB 34, Vienna, (1961).
- [M6] Maddock, A.G., "The Chemical Effects of Nuclear Transformations in Solids", MTP Int. Rev. Sci., Radiochemistry, Inorg. Chem. Ser. 2, vol. 8, Butterworths, London, (1973) p. 273.
- [M7] Maddock, A.G., Treloar, T.E. and Vargas, J.I., Trans. Faraday Soc., 59 (1963) 924.
- [M8] Martinsson, E. and Samuelson, O., Acta Chem. Scand. 12 (1958) 1386.
- [M9] Martinsson, E. and Samuelson, O., Chromatographia, 3 (1970) 405.
- [M10] Mallard, E., Bull. Soc. Franç. Minér., 15, (1892) 21.
- [M11] Miller, S.L., Science, 117 (1953) 528.
- [N1] Nyquist, R.A. and Potts, W.J., Spectrochim. Acta, 17 (1961) 679.
- [O1] Oparin, A.I., "The Origin of Life on the Earth", 3th Ed., Academic Press Inc., N.Y. (1957).
- [P1] Proc. Conf. Chem. Effecs. Nucl. Transformations, Prague, (1960), STI/PUB 34, I.A.E.A., Vienna, (1961).
- [P2] Proc. Conf. Chem. Effecs. Nucl. Transformations, Vienna, (1964), STI/PUB 91, I.A.E.A. Vienna, (1965).

- [P3] Packard, "Nuclear Chemicals and Supplies Catalog and Technical Data", Packard Tech. Bull., Effective 1, T10, June (1972).
- [P4] Pauling, L., "The Nature of the Chemical Bond", 3th Ed., Cornell University Press, N.Y., (1960) p. 283.
- [R1] Rowland, F.S., Lee, J.K., Musgrave, B. and White, R.M., "Chemical Effects of Nuclear Transformations II. Proc. Symposium on Chemical Effects of Nuclear Transformations", I.A.E.A., Prague, (1960) p. 67.
- [R2] Root, J.W., Breckenridge, W. and Rowland, F.S., J. Chem. Phys., 43 (1965) 3694.
- [R3] Rieman, W.J., J. Chem. Ed., 38 (1961) 339.
- [R4] Reisman, A., J. Am. Chem. Soc., 80 (1958) 3558.
- [S1] Szilard, L. and Chalmers, T.R., Nature, 134 (1934) 462.
- [S2] Suida, A., Information Center of Polish Atomic Energy Commission, Review Rept., N^o 6, (1963).
- [S3] Stöcklin, G., "Chimie des Atomes Chauds", Masson et Cie Ed., Paris, (1972).
- [S4] Snell, A.H., Pleasonton, F. and Leming, H.E., J. Inorg. Nucl. Chem., 5 (1957) 112.
- [S5] Sokolowska, A., Radiochim. Acta, 10 (1968) 44.
- [S6] Sharman, L.J. and McCallum, K.J., J. Am. Chem. Soc., 77 (1955) 2989.
- [S7] Samuelson, O., Z. Elektrochem., 57 (1953) 207.
- [S8] Sherma, J. and Rieman, W., Anal. Chim. Acta, 19 (1958) 134.
- [S9] Samuelson, O. and Strömberg, H., Acta Chem. Scand., 22 (1968) 1252.
- [S10] Sargent, R. and Rieman, W., J. Phys. Chem., 60 (1956) 1370.
- [S11] Sargent, R. and Rieman, W., Anal. Chim. Acta, 16 (1957) 144.
- [S12] Sargent, R. and Rieman, W., Anal. Chim. Acta, 18 (1958) 197.
- [S13] Sherma, J. and Rieman, W., Anal. Chim. Acta, 20 (1959) 357.

- [S14] Samuelson, O., "Ion-Exchange Separation in Analytical Chemistry", Almqvist and Wiksell, Stockholm and Wiley, N.Y., (1963).
- [S15] Starobinets, G.L. and Gleim, I.F., Russ. J. Phys. Chem., 39 (1965) 1166.
- [S16] Sasakura, T. and Ohi, N., J. Chem. Soc. of Japan, Ind. Chem. Sec., 72 (1969) 1423.
- [S17] Stenius, P. and Zilliacus, C., Acta Chem. Scand., 25 (1971) 223.
- [S18] Samuelson, O., Anal. Chim. Acta, 38 (1967) 163.
- [S19] Sako, K., Ohta, M., Seki, Y., Yamato, H., Hiraoka, T., Tanaka, K., Asani, N. and Mori, S., JAERI-M (1973) 5502.
- [S20] Serway, R.A. and Marshall, S.A., J. Chem. Phys., 46 (1967) 1949.
- [T1] Tang, V. and Rowland, F.S., J. Am. Chem. Soc., 87, (1965) 3304
- [T2] Turner, J.C., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 20 (1969) 499.
- [U1] Urch, D.S. and Welch, M.J., Radiochim. Acta, 21 (1974) 81.
- [V1] Venkateswarlu, K. and Sandaram, S., J. Chem. Phys., 23 (1955) 2365.
- [W1] Willard, J.E., Proc. Symposium Chem. Effects Nucl. Transformations, I.A.E.A., Vol. 1, Vienna, (1961) p. 215.
- [W2] Willard, J.E., Proc. Symposium Chem. Effects Nucl. Transformations, I.A.E.A., Vol. 1, Vienna, (1965) p. 221.
- [W3] Wolfgang, R., "Progress in Reactions Kinetics", G. Porter Ed., Pergamon Press, Oxford, Vol. 3, (1965) p. 99.
- [W4] Wolfgang, R., Ann. Rev. Phys. Chem., 16 (1965) 15.
- [W5] Wolf, A.P., "Advances in Physical Organic Chemistry", V. Gold Ed., Academic Press, N.Y., Vol. 2, (1964) p. 201.
- [W6] Walton, G.N. Radiochim. Acta, 2 (1964) 202.
- [W7] Wexler, S., J. Phys. (moscou) 4 (1941) 449.
- [W8] Willard, J.E., Ann. Rev. Nucl. Sci., 3 (1953) 193.

- |W9| Wheaton, R.M. and Bauman, W.C., Ann. N.Y. Acad. Sci., 57
(1953) 159.
- |W10| White, W.R. and Lenher, J.A., J. Chromatog. Science, 13
(1975) 386.
- |Z1| Zemann, V.J. Acta Cryst., 10 (1957) 664.