

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Química

Tese de Mestrado
1 980

Produção de cromo-51, livre de carregador,
a partir de irradiação de vanádio.

José Félix Manfredi

Orientadora

Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

aos meus pais, em retribuição

Agradecimentos

À Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins, pela dedicação e pelos ensinamentos;

Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, por sua colaboração e seu incentivo;

Aos colegas do grupo de Radioquímica, pelas discussões e pela convivência;

Ao Prof. A. L. Pires Valente, pela revisão deste trabalho;

Ao colega Paulo Roberto Queiróz, por sua ajuda com o espectrofotômetro de absorção atômica;

Aos diretores e professores do Instituto de Química, pelas condições de trabalho proporcionadas;

À equipe do ciclotron, no Rio de Janeiro, pela irradiação das amostras de vanádio;

À FAPESP e ao CNPq, pelas bolsas concedidas.

Índice

Agradecimentos

Glossário

Resumo

Abstract

I- Introdução

1- Histórico	1
2- Produção de radionuclídeos por reações de captura neutrônica	5
2.1- Causas do recuo	6
2.2- Reformação das ligações rompidas.	8
3- Produção de radionuclídeos em aceleradores	11
4- Métodos de separação de radionuclídeos	13
4. 1- Destilação	14
4. 2- Difusão	14
4. 3- Centrifugação.	14
4. 4- Separação eletromagnética.	15
4. 6- Eletroforese	15
4. 7- Excitação fotônica	16
4. 8- Permuta isotópica.	16
4. 9- Extração por solvente.	16
4.10- Troca iônica	17
4.11- Cromatografia.	17
4.12- Co-precipitação.	18
5- Aplicações dos radionuclídeos.	18
5.1- Aplicações em Química	19
5.2- Aplicações em Tecnologia.	21
5.3- Aplicações na Agricultura	23
5.4- Aplicações em Geologia.	24
5.5- Aplicações em Arqueologia	25
5.6- Aplicações em Medicina.	26

II- O cromo-51

1- Propriedades nucleares	30
2- Métodos de produção de ^{51}Cr	34
2.1- A partir de alvos enriquecidos.	34
2.2- A partir de compostos químicos.	34

III- Objetivos

Objetivos.	38
--------------------	----

IV- Experimental

1- Planejamento	39
2- Métodos de determinação das espécies radioativas	40
2.1- Contagem gama do ^{51}Cr	40
2.2- O analisador multicanal	43
3- Métodos de determinação dos íons metálicos inativos.	45
3.1- Determinação de cromo	45
3.2- Determinação de zinco	47
3.3- Determinação de sódio	49
3.4- Determinação de vanádio	51
4- Dissolução do alvo	54
4.1- Dissolução do vanádio metálico.	54
4.2- Estado de oxidação do cromo	54
5- Separação de ^{51}Cr de vanádio	56
5.1- Escolha do agente precipitante.	56
5.2- Efeito da quantidade de precipitante.	57
5.3- Efeito do volume do sistema	59
5.4- Determinação do máximo removível de cromo	61
5.5- Co-precipitação do vanádio em função de sua massa	63
5.6- Efeito do pH da solução	64
5.7- Efeito do envelhecimento do precipitado	65

6- Separação de ^{51}Cr de zinco	67
7- Separação de ^{51}Cr de sódio	68
8- Sequência experimental	70
9- Irradiação do vanádio metálico	70
10- Processamento controlado da amostra.	70
11- Processamento simplificado da amostra.	73
12- Análise radionuclídica	76

V- Discussão

Discussão.	81
--------------------	----

Reagentes

Referências

Bibliografia Geral

Índice de tabelas

Tabela 1 - Os isótopos do cromo: dados nucleares.	31
Tabela 2 - Espectro gama do ^{51}Cr	40
Tabela 3 - Nível de contagem em função da abertura da janela.	41
Tabela 4 - Curva de calibração para cromo	45
Tabela 5 - Curva de calibração para zinco	47
Tabela 6 - Curva de calibração para sódio	49
Tabela 7 - Curva de calibração para vanádio	52
Tabela 8 - Estado de oxidação do cromo.	55
Tabela 9 - Escolha do agente precipitante	57
Tabela 10 - Efeito da quantidade de precipitante sobre micro-quantidade de cromo.	58
Tabela 11 - Efeito da quantidade de precipitante sobre macro-quantidade de cromo.	58
Tabela 12 - Efeito da quantidade de precipitante na co-precipitação de vanádio	59
Tabela 13 - Efeito do volume na co-precipitação de cromo .	60
Tabela 14 - Efeito do volume na co-precipitação de vanádio	61
Tabela 15 - Co-precipitação de cromo em micro-quantidade .	62
Tabela 16 - Co-precipitação de cromo em macro-quantidade .	62
Tabela 17 - Co-precipitação do vanádio em função de sua massa.	63
Tabela 18 - Efeito do pH na co-precipitação de cromo . . .	64
Tabela 19 - Efeito do pH na co-precipitação de vanádio . .	65
Tabela 20 - Efeito do envelhecimento do precipitado sobre a co-precipitação de cromo	66
Tabela 21 - Efeito do envelhecimento do precipitado sobre a co-precipitação de vanádio	67
Tabela 22 - Separação de ^{51}Cr de zinco	68
Tabela 23 - Separação de ^{51}Cr de zinco e sódio	69
Tabela 24 - Tratamento da amostra sob as condições experi- mentais determinadas nos testes preliminares .	74

Tabela 25 - Características químicas do produto final. . .	74
Tabela 26 - Rendimento do tratamento simplificado.	75
Tabela 27 - Determinação dos emissores gama do produto final.	78
Tabela 28 - Decaimento dos emissores gama do produto final.	78
Tabela 29 - Energias de emissão de diversos radionuclí- deos e sua localização no analisador multi- canal.	80

Índice de figuras

Figura 1 - Cascata gama de desexcitação do ^{51}Cr	32
Figura 2 - Decaimento do ^{51}Cr a vanádio	33
Figura 3 - Espectro gama do ^{51}Cr	42
Figura 4 - Nível de contagem em função da abertura da janela.	42
Figura 5 - Esquema do analisador multicanal	44
Figura 6 - Curva de calibração para cromo	46
Figura 7 - Curva de calibração para zinco	48
Figura 8 - Curva de calibração para sódio	50
Figura 9 - Curva de calibração para vanádio	53
Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental.	71
Figura 11 - Montagem do analisador multicanal.	77
Figura 12 - Espectro gama do produto final	79
Figura 13 - Decaimento dos emissores gama do produto final	79
Figura 14 - Localização das energias de emissão no multicanal :	80

Glossário

Nuclídeo	- espécie nuclearmente definida.
Radionuclídeo	- espécie nuclear que apresente qualquer tipo de atividade de decaimento.
Isótopos	- nuclídeos com mesmo número de prótons e diferentes números de nêutrons.
Radioisótopo	- usado, no texto, como sinônimo do termo radionuclídeo.
Radiocromo	- qualquer isótopo de cromo que apresente atividade nuclear; usado, no texto, sempre com referência ao ^{51}Cr .
Átomo de recuo	- partícula acelerada em decorrência de emissão de decaimento de seu núcleo.
Livre de carregador	- produto isento de isótopos inativos do elemento considerado.
Atividade específica	- razão entre a atividade e a massa da amostra.
Átomo quente	- átomo dotado de elevada energia cinética, capaz de deslocar outros átomos de seus sítios químicos.
Meia-vida	- tempo necessário para que o número de núcleos ativos de uma determinada amostra se reduza à metade, por decaimento espontâneo.

Resumo

Este trabalho trata do desenvolvimento de um método de produção de cromo-51 livre de carregador, a partir da irradiação de vanádio metálico em ciclotron, com prótons de 19 MeV.

O vanádio irradiado é dissolvido em ácido nítrico 6 M, e o cromo-51 removido por co-precipitação com hidróxido de zinco, sendo mostrado um estudo de otimização das condições de co-precipitação do radiocromo, em função de parâmetros tais como concentração, volume, pH e tempo de envelhecimento.

Uma vez eliminado o vanádio, a solução contendo o radiocromo é passada por resina de troca aniônica, para remoção do zinco contaminante, sendo passada, posteriormente, por resina catiônica, para eliminação do sódio acrescentado durante a precipitação do hidróxido de zinco. Essa etapa do tratamento é condicionada à destinação do produto, podendo ser eliminada quando da produção para uso clínico, em solução salina.

O produto final, cromo-51 na forma cloreto de cromo (III), em solução clorídrica, foi analisado espectrofotometricamente para determinação quantitativa de contaminantes inativos, como vanádio, cromo, zinco e sódio. A mesma solução final foi também submetida à análise radionuclídica, em analisador multicanal, para identificação de eventuais contaminantes ativos, originados a partir da irradiação, que não tenham sido separados durante o processamento.

Os resultados obtidos permitem estabelecer um método eficiente para a preparação de cromo-51 livre de carregador, a partir de vanádio irradiado, com alto rendimento e alto grau de pureza química e radionuclídica. O método é aplicável no Brasil, já que faz uso de material e equipamento disponíveis.

Abstract

This thesis deals with the development of a method for obtaining carrier-free chromium-51 from metallic vanadium irradiated with 19 MeV protons in a cyclotron.

The irradiated vanadium is dissolved in 6 M nitric acid. The chromium-51 is separated from vanadium by co-precipitation with zinc hydroxide. Studies were carried out to optimize such conditions of the co-precipitation as concentration, volume, pH and aging time.

Once the vanadium has been quantitatively separated, the solution containing radiochromium is passed through an anion exchange resin to remove the contaminating zinc and then through a cation exchange resin to remove the sodium added during the precipitation of zinc hydroxide. This second step can be eliminated if the product chromium-51 is for clinical use as a saline solution.

The final product, chromium-51 in the form of chromium (III) chloride in hydrochloric acid solution, was analysed spectrophotometrically to determine quantitatively the inactive contaminants remaining such as vanadium, chromium, zinc and sodium. The same solution was also subjected to analysis using a multichannel analyser, to identify possible radioactive contaminants, originating from the irradiation and not removed during the processing steps.

The results obtained permit establishing an efficient method for preparing carrier-free chromium-51 from irradiated vanadium with a high yield and high degrees of both chemical and radionuclidic purity. The method is applicable in Brazil once it uses material and equipment already available.

INTRODUÇÃO

1- Histórico

Em 1 895, Wilhelm Roentgen descobriu os raios X, a partir de descargas elétricas em gases rarefeitos. O fenômeno apresentava-se associado à fluorescência, manifestada pelo tubo de vidro contendo os gases, o que levou Becquerel a pesquisar substâncias fluorescentes, como o sulfato duplo de potássio e urânio, em busca de evidências de emissão de raios X. Durante suas pesquisas, Becquerel observou que não apenas os compostos fluorescentes de urânio emitiam radiações, mas todos os compostos de urânio pesquisados, indistintamente. Era a descoberta da radioatividade natural, fenômeno cuja identificação deveu-se, em muito, ao casal Pierre e Marie Curie, então auxiliares de Becquerel.

No ano de 1 897, J. J. Thomson verificou a existência de elétrons emitidos a partir do catodo de um tubo de descarga, passando a ser, desde então, aceita a idéia que os elétrons seriam parte constituinte de toda e qualquer matéria. Sendo os elétrons negativos, e o átomo neutro, deveria haver algum outro constituinte atômico de carga positiva. O átomo deixava de ser indivisível.

Com a participação de Pierre e Marie Curie, na França, e de Rutherford, na Inglaterra, até o ano de 1 903 tinham sido identificadas três formas de radioatividade natural: a primeira seria constituída por partículas pesadas e de carga positiva, a segunda por partículas muito leves e de carga negativa e a terceira, desprovida de carga e massa, seria uma radiação eletromagnética. Foram denominadas, respectivamente, emissões alfa, beta e gama. Ainda em 1 903, Rutherford e Soddy interpretaram as emissões radioativas como sinais de transformação espontânea de um átomo em outro. Surgia, assim, o conceito de transmutação química natural.

Geiger, em 1908, verificou o espalhamento de um feixe incidente de partículas alfa sobre folhas metálicas finas. O fenômeno foi estudado por Rutherford que, em 1911, postulou que as cargas positivas do átomo estariam concentradas numa zona extremamente pequena. Novos testes de espalhamento, executados por Geiger e Marsden, permitiram comprovar as idéias apresentadas por Rutherford sobre o átomo nucleado, com massa e cargas positivas compactadas ao centro e cargas negativas dispersas sobre um volume muitas vezes maior.

Thomson sugeriu, em 1913, a partir de experiências de deflexão iônica com gás neônio, que este elemento seria constituído por dois tipos diferentes de átomos, de mesma carga nuclear e massas diferentes. Surgia, desta forma, o conceito de isotopia química. No mesmo ano, Rutherford identificou o próton (íon hidrogênio) como sendo o parceiro positivo do elétron na constituição atômica. Trabalhando no mesmo laboratório, pela mesma época, Moseley observou, a partir de estudos sistemáticos de emissão de raios X, que o número de cargas no núcleo variava de uma unidade eletrônica, de átomo para átomo, na sequência dos elementos na tabela periódica.

Em 1919, Rutherford obteve a primeira transmutação nuclear artificial, bombardeando nitrogênio com emissões alfa de rádio, obtendo oxigênio. Paralelamente, Aston, em trabalho pioneiro de espectrografia de massa, evidenciou que a maioria dos elementos químicos conhecidos na época apresentavam átomos de pesos atômicos diferentes, o que possibilitou a Rutherford a previsão da existência de uma partícula sem carga, até então desconhecida.

Aston, aperfeiçoando seu instrumento, verificou que as massas atômicas não podiam ser dadas por números inteiros, se comparadas ao íon hidrogênio. Era a comprovação experimental da

teoria de Einstein, de 1905, e abria caminho à investigação da energia de ligação nuclear, com todas as possibilidades e vicissitudes daí decorrentes.

Pelo início da década de 30 são construídos os primeiros aceleradores artificiais, como o Van de Graaff, o ciclotron, o Cockroft-Walton e o acelerador linear. Estes instrumentos vieram juntar-se aos sistemas de irradiação constituídos por um emissor natural enclausurado num bloco metálico, com um único orifício de saída para as emissões, caracterizando os antigos canhões radioativos, até então os únicos dispositivos capazes de permitir irradiações com feixes de emissões.

Em 1932, Chadwick descobriu, pelo bombardeamento de alvos de berílio com partículas alfa, uma nova partícula, de carga nula e massa equivalente à do próton, chamando-a nêutron, conforme fora previsto por Rutherford, em 1920. Pela mesma época, Walton e Cockroft conseguiram, pela primeira vez, uma transmutação química obtida inteiramente por meios artificiais. Utilizando um acelerador de prótons, descarregaram uma bateria de condensadores de 10 000 volts, obtendo prótons de 700 000 eV, que foram dirigidos contra um alvo de ${}^7\text{Li}$, na forma de óxido, produzindo partículas alfa. Era a transmutação do hidrogênio e do lítio em gás hélio, modernamente representada pela reação:



Trabalhando em Berkeley, no mesmo ano, Anderson descobriu o pósitron, com as mesmas características do elétron, porém com carga de sinal oposto. Irene Curie, filha de Marie Curie, e F. Joliot, em 1934, irradiavam alumínio e boro com emissões alfa de polônio, verificando que aqueles elementos tornavam-se radioativos pela emissão de pósitrons. Esta foi a primeira vez que se conseguiu produzir radiação induzida.

Por meados da década de 30, Fermi e colaboradores estudaram a indução de transmutações nucleares por meio de nêutrons lentos. Fermi, por essa época, já antevia a produção de elementos químicos não existentes na Natureza. Os átomos radioativos produzidos por Fermi eram, na maioria das vezes, isótopos dos átomos irradiados, o que dificultava sua separação e purificação. Szilard e Chalmers tentaram contornar as dificuldades de separação irradiando um composto químico, em lugar de amostras elementares, buscando obter as espécies químicas radioativas produzidas em estado químico diferente das espécies originais.

Hahn e Strassman identificaram, em 1939, um isótopo de bário entre os produtos obtidos pela irradiação de urânio com nêutrons lentos. Era a descoberta da fissão nuclear. No mesmo ano, Bethe lançou a teoria da fusão nuclear, fenômeno através do qual as estrelas gerariam energia, pela união de dois núcleos leves e obtenção de um núcleo mais pesado. A teoria de Bethe redundaria, em 1952, na explosão da primeira Bomba H, em Eniwetok, por parte dos Estados Unidos, e em pesquisas de aproveitamento desta energia que se prolongam até nossos dias.

Em 1942, na Universidade de Chicago, Fermi construiu o primeiro reator nuclear a fissão, operando a urânio metálico e óxido de urânio e moderado a grafite, fazendo uso da fissão em cadeia. Obtinha-se, desta forma, uma fonte de nêutrons adequada para irradiações. Até essa época os aceleradores de partículas eram ferramentas fundamentais na preparação de radio-nuclídeos. O único método alternativo para irradiação de amostras era a exposição das mesmas às emissões alfa e de nêutrons das fontes naturais, como o polônio, ou os sistemas compostos polônio/berílio e rádio/berílio.

Com a facilidade de irradiação com nêutrons nos muitos reatores de pesquisa e comerciais que se seguiram ao de Fermi, as

técnicas de produção de radionuclídeos pelo uso de aceleradores de partículas carregadas sofreram um lapso temporário, e a irradiação em reatores predominou, por mais de uma década, na produção de radionuclídeos para os mais variados fins. Mais recentemente, a necessidade de irradiação com outras partículas, que não nêutrons, levou à redescoberta dos aceleradores, que passaram a constituir-se, desde então, e até hoje, em importante instrumento para obtenção de radionuclídeos.

2- Produção de radionuclídeos por reações de captura neutrônica

Como mencionado anteriormente, Fermi e colaboradores /16/ prepararam, em 1934, radionuclídeos artificiais pela irradiação de amostras de elementos químicos com nêutrons, gerando isótopos dos elementos irradiados, de difícil separação da amostra original. Szilard e Chalmers lançaram mão de compostos químicos, tentando produzir isótopos dos elementos irradiados em estado químico diferente da forma inicial, tendo conseguido bons resultados experimentais na irradiação de iodeto de etila /71/.

Fermi e colaboradores /2/ explicaram os resultados obtidos por Szilard e Chalmers a partir da emissão gama apresentada pelos núcleos capturadores de nêutrons térmicos. A energia liberada nas emissões gama pode alcançar dezenas ou centenas de keV, enquanto as ligações químicas situam-se na faixa de uns poucos eV. Com a emissão de um fóton gama, o núcleo emissor é impulsionado em sentido contrário, em recuo, pela conservação da quantidade de movimento, podendo ser rompida a ligação química entre ele e a estrutura a que se liga.

A emissão gama não é, contudo, o único agente causador de recuo, conforme é discutido na sequência.

2.1- Causas do recuo

2.1.1- Emissão gama - A emissão de fótons gama pode ocorrer por diversas razões, tais como o decaimento espontâneo, ou a estabilização do núcleo após a captura de um nêutron, ou de uma partícula carregada. O fato de um núcleo apresentar emissão gama não assegura que o átomo em questão venha a ter suas ligações químicas rompidas, já que nem sempre toda a energia de desexcitação se apresenta contida num único fóton, mas, geralmente, numa cascata de fótons de menor energia, em distribuição angular aleatória, o que, aliado à curta duração da cascata (10^{-13} s /12/), dificulta a migração do átomo emissor, podendo fazer com que ele apenas vibre em torno de sua posição original, não rompendo suas ligações químicas. Nos casos em que a cascata gama apresenta distribuição energética angular suficientemente diferenciada, ou em que a emissão se dá por um único fóton, a ruptura é verificada.

2.1.2- Emissão beta - Devido à emissão de um elétron, o núcleo sofre alteração de natureza química, o que pode modificar suas ligações químicas com os átomos ao redor, perturbando a estabilidade química do sistema envolvido. Acrescentando-se a este fator o recuo provocado pela emissão beta e pelo neutrino correspondente, aparece, como consequência, o recuo do átomo emissor, com possibilidade de ruptura de suas ligações.

Como as emissões beta apresentam variação espectral de energia, o mesmo ocorre com as energias de recuo dos átomos emissores. Os átomos leves chegam a apresentar energia de recuo de até 100 eV, para emissões superiores a 10^6 eV, enquanto os átomos pesados atingem, geralmente, a faixa de energia das ligações covalentes, não chegando a haver grande número de rupturas pelo recuo, podendo ocorrer dissociações em virtude da excitação eletrônica ou vibracional /52/.

2.1.3- Emissão de partículas pesadas - Quando um núcleo emite um nêutron, próton, dêuteron, alfa ou outra partícula de massa considerável, sua energia de recuo tende a atingir valores elevados, pela melhor distribuição de energia cinética a partir da conservação da quantidade de movimento. Átomos pequenos geralmente alcançam energias de recuo da ordem de alguns MeV, ao passo que os maiores atingem valores de dezenas, ou centenas, de keV. Em qualquer dos casos, a ruptura é inevitável.

2.1.4- Ejeção de elétrons da coroa - Se um átomo apresenta seu núcleo em estado excitado, pode haver transferência de energia para um elétron orbital das camadas mais internas, que é ejetado, deixando uma lacuna a ser ocupada por outro elétron orbital, de camada mais externa. Acompanhando a transição do segundo elétron para o nível do primeiro, pode haver emissão de raio X, ou ejeção de novo elétron. Caso se dê a segunda hipótese, a coroa passa a apresentar duas lacunas, que necessitam ser preenchidas por elétrons das camadas mais altas, por um dos dois processos citados. Dá-se o nome de cascata Auger ao fenômeno pelo qual as transições eletrônicas para as camadas mais internas são acompanhadas de ejeções de elétrons externos /52/.

Quando um átomo que sofre cascata Auger se encontra em meio denso (sólido ou líquido), as sucessivas cargas geradas pelas ejeções eletrônicas vão sendo neutralizadas pela captação de elétrons das moléculas vizinhas, restaurando a estabilidade eletrônica da espécie química de que o átomo ejedor faz parte. Quando o fenômeno se dá com um átomo em meio rarefeito, não sendo disponíveis doadores de elétrons nas imediações, cargas positivas muito elevadas acumulam-se no átomo ejedor, transferindo-se parcialmente aos átomos a ele ligados quimicamente, seguindo-se violenta repulsão entre os centros positivos formados muito próximos, ocorrendo ruptura das ligações químicas. Esse processo é conhecido por "explosão coulômbica".

Nota: Espécies de alta energia, produzidas em aceleradores, ou provenientes de núcleos em decaimento, dirigidas contra alvos atômicos, podem deslocá-los de seus sítios químicos, apresentando efeitos análogos aos que seriam produzidos por átomos de recuo no mesmo ambiente.

2.2- Reformaão das ligações rompidas

Uma das limitações da técnica de produção de radionuclídeos a partir do recuo reside em que muitos dos átomos recuados apresentam-se na forma química original, enquanto nem todos os átomos separados em forma química diferente correspondem ao radionuclídeo desejado. São levantadas, a seguir, algumas hipóteses sobre o que levaria a esse comportamento dos sistemas irradiados, considerando-se os rearranjos decorrentes da frenagem do átomo de recuo por choques elásticos e inelásticos contra os átomos em sua trajetória, bem como aqueles provocados por fatores físico-químicos após a termalização.

2.2.1- Reformaão durante a termalização

2.2.1.1- Modelo das bolas de bilhar - Tendo sido desenvolvido para gases /42/, é o modelo mais simples de tantos que procuram explicar o comportamento dos átomos de recuo. O átomo recuado sofreria colisões elásticas com os demais em sua trajetória, podendo ceder suficiente energia cinética a outro átomo de massa equivalente à sua, após colisão geometricamente favorável (frontal), deslocando-o e passando a ocupar seu lugar. Não havendo transferência suficiente de energia, o átomo de recuo continuaria a sofrer novas colisões, até reagir, ou termalizar-se. Como resultado das colisões sem substituição, por causas geométricas ou energéticas, o sistema irradiado apresenta-

ria certa concentração em radicais reativos, permitindo reações paralelas.

2.2.1.2- Modelo da perda de ligantes - Foi proposto por Libby, depois de realizar experiências com oxi-ânions de cloro, bromo e iodo, e estudos com permanganato de potássio /43/, admitindo a perda de oxigênio atômico, no caso dos halogênios, em função da diferença de eletronegatividade entre o átomo central e o oxigênio, havendo liberação de íons oxigênio nos casos em que o átomo central apresenta caráter metálico. Maddock e De Maine /44/ aplicaram este modelo para explicar os resultados da irradiação de cromato de potássio com nêutrons térmicos, no estado sólido.

2.2.1.3- Modelo da zona quente /29 e 62/ - Parte do pressuposto que a energia de recuo é dissipada pelas vibrações provocadas pelas colisões elásticas (do tipo esfera rígida). As zonas quentes formadas englobariam cerca de mil átomos, em cristais iônicos, ou quatro mil nos moleculares. Nelas, a temperatura da região atingida seria elevada a valores mais altos que a de fusão do cristal, por 10^{-11} s em cristais iônicos, ou por um tempo maior em cristais moleculares, ocorrendo os rearranjos químicos num meio momentaneamente liquefeito, permanecendo congelados nas regiões intersticiais os produtos não reagrupados quimicamente.

2.2.1.4- Modelo da desordem /20, 52 e 62/ - O átomo em recuo perderia energia cinética rapidamente e percorreria distâncias muito curtas dentro do cristal, causando danos localizados e permitindo trocas entre vizinhos, não se verificando o estado intermediário fundido. Os átomos deslocados pelas trocas permaneceriam nas imediações, em posição intersticial. Este é o modelo mais aceito atualmente para aplicações ao estado sólido, sendo o que melhor explica os dados de laboratório.

Nota: O modelo da desordem e o da zona quente são também empregados na explicação das alterações estruturais provocadas pelo recozimento.

2.2.1.5- Modelo da fragmentação aleatória /80/ - Desenvolvido para líquidos, admite que o átomo de recuo perde energia por colisões com outras espécies, as quais sofreriam fragmentação e passariam a compor uma região rica em radicais reativos. Após a perda de alguma energia cinética, o átomo em recuo poderia reagir como "átomo quente", ou termalizar-se e reagir com um dos radicais formados.

2.2.2- Reformação após a termalização

2.2.2.1- Modelo de Vargas /76/ - Aplica-se à reformação das ligações por irradiação gama, explicando as modificações observadas pela propagação de "excitons" através da rede, que forneceriam a energia necessária para as reações, dando origem, inclusive, ao composto original radiomarcado.

2.2.2.2- Modelo de Maddock /44/ - Aplica-se à reformação de ligações por aquecimento da amostra irradiada, que possibilitaria aos átomos congelados intersticialmente movimentar-se e reagir com espécies quimicamente ativas, geradas durante a termalização. A migração de íons intersticiais seria causada por atração eletrostática, dada a pequena distância de separação das espécies reativas.

2.2.2.3- Modelo de Nath /53/ - Tenta explicar os rearranjos provocados pelo aquecimento, através da passagem de elétrons da banda de valência para a de condução, onde seriam capturados por um átomo de recuo, o que forneceria a energia necessária para a troca isotópica do átomo de recuo com o átomo inativo da molécula original.

Todos os modelos aqui apresentados tentam explicar, com base em dados experimentais, o comportamento de amostras irradiadas, no tocante à presença de radionuclídeos produzidos durante a irradiação e que se mostram na forma química da espécie original. Nenhum dos modelos explica, todavia, todas as ocorrências verificadas nas experiências em questão, o que permite a existência de outros modelos. Não se conhece, ainda, um modelo que explique de maneira inteiramente satisfatória todos os fenômenos observados na química dos átomos quentes.

3- Produção de radionuclídeos em aceleradores

A quantidade de radionuclídeos normalmente obtida com aceleradores de partículas costuma ser menor que a obtida por meio de reatores, além de apresentar preço mais elevado. Os reatores apresentam, contudo, a desvantagem de permitirem, quase que exclusivamente, irradiação com nêutrons, o que limita suas possibilidades de uso a apenas alguns tipos de radionuclídeos. Daí a utilização de aceleradores de partículas carregadas.

As reações nucleares mais importantes na produção de radionuclídeos a partir da absorção de partículas carregadas são as iniciadas por partículas leves, de carga positiva, como (p,d), (^3He , ^4He), (p,n), (d,n), (d,2n), (d, ^4He), (^4He ,n) e outras do mesmo tipo /82/. O modelo de acelerador mais empregado é o ciclotron, operando entre 7 e 10 MeV/nucleon, faixa de energia que permite operação em níveis econômicos aceitáveis e possibilita bom rendimento na conversão nuclear. Os equipamentos empregados na produção comercial de radionuclídeos são, via de regra, projetados especificamente para tal, diferenciando-se em certos aspectos técnicos dos aceleradores de pesquisa /83/.

A irradiação com partículas carregadas difere das efetuadas

com nêutrons, principalmente no tocante à variação da seção de choque nuclear em função da energia das partículas incidentes. Como a energia destas diminui à medida que o feixe penetra o alvo, a variação da seção de choque dos núcleos origina não apenas variação no rendimento da conversão nuclear, como pode também causar o aparecimento de transmutações paralelas. A título de exemplo pode ser citada a irradiação de cromo metálico com dêuterons de energia variável, originando o surgimento de ^{52}Mn , ^{51}Cr , ^{48}V e ^{54}Mn /82/. Devido a este fator, a irradiação em aceleradores é feita sobre alvos de pequena espessura, geralmente metais, ou sais de alto ponto de fusão, o que não acarreta alteração sensível das partículas incidentes durante suas trajetórias no interior do alvo.

As amostras irradiadas são submetidas a tratamento químico para separação do produto formado da espécie original, devendo ser separados alguns microgramas de produto a partir de alguns decigramas da espécie original que, muito embora apresente natureza química diferente da do produto obtido, exige a aplicação de técnicas analíticas especiais.

A maior parte das impurezas presentes durante a preparação de um radionuclídeo pode ser eliminada pela escolha correta do alvo, considerando sua natureza química e dimensões da amostra, bem como da energia e tipo de partícula usada na irradiação e, finalmente, do método de separação. É desejável que o alvo seja constituído de um único tipo de isótopo passível de transmutação nas condições de irradiação, bem como que o radionuclídeo formado não reaja nuclearmente com as partículas provenientes do acelerador, ou com aquelas emitidas como subprodutos dos átomos atingidos.

A exigência dos alvos estarem na forma de metais, ou sais de alto ponto de fusão, assia-se na grande quantidade de calor

gerada pelo fluxo de partículas incidentes sobre uma área em geral muito reduzida. Ainda que se use algum sistema de refrigeração do alvo durante a irradiação, isso não eliminaria efeitos indesejáveis sobre alvos sensíveis ao acentuado gradiente de temperatura estabelecido.

Como nem sempre é possível dispor de um alvo em condições adequadas para obtenção de certos nuclídeos por meio de ciclotron, dispositivos especiais e adaptações convenientes têm sido executadas para irradiação em condições não usuais. Espécies voláteis, ou decomponíveis a gases, são irradiadas por meio de um feixe obtido pela passagem do feixe primário de partículas por uma janela metálica muito fina, que incide sobre um recipiente externo contendo o alvo. A intensidade do feixe é reduzida de muitas vezes pela passagem através da janela, o que reduz o calor gerado sobre o alvo. Amostras metálicas, ou noutra forma termo-condutora, são presas por soldagem ou bloqueadas contra o suporte por meio de finas folhas de platina ou tântalo /18 e 19/.

4- Métodos de separação de radionuclídeos

São aqui lembrados alguns dos métodos mais empregados na purificação e isolamento de radionuclídeos. Esta é uma das etapas mais importantes na obtenção de radionuclídeos naturais ou artificiais, pois, em se tratando de separação de isótopos de um mesmo elemento, a identidade química é um sério obstáculo às técnicas convencionais, ou, em se tratando de radionuclídeos obtidos por transmutação de átomos de natureza química distinta, porém, quase sempre, em tal disparidade de concentrações que as técnicas analíticas usuais são impotentes no seu tratamento. Torna-se sempre necessária a disponibilidade de métodos extremamente seletivos e específicos, sem o que torna-se

impraticável qualquer tentativa de produção, em qualquer escala.

4.1- Destilação - Baseia-se na diferença entre as pressões de vapor de espécies de massas diferentes, sendo utilizadas colunas de refluxo em contra-corrente, dotadas de algumas centenas de pratos teóricos e equipadas com dispositivos internos, cuja finalidade é o aumento da superfície de equilíbrio de fases, tais como tubinhos, ou bolinhas de vidro, ou espirais de aço inoxidável. Por este método é possível a obtenção de pequenas quantidades de amostras enriquecidas, a partir de grandes quantidades iniciais; ele foi empregado com sucesso no enriquecimento de CO em ^{13}C e ^{14}C e no da água em ^{17}O e ^{18}O /74/.

4.2- Difusão - A velocidade de difusão de um gás através de um orifício, ou sólido poroso, é inversamente proporcional à raiz quadrada de sua massa molecular, como estabelece a lei de Graham, o que permite o enriquecimento de amostras gasosas, submetidas a uma série de membranas em sequência. Este foi o método usado na obtenção de ^{235}U para as primeiras bombas e reatores atômicos, pela difusão de UF_6 /27/.

O método de difusão pode ser melhorado pelo estabelecimento de um gradiente de temperatura no gás, o que acarreta a formação de um gradiente de concentração (difusão térmica), com as moléculas mais leves tendendo a se concentrar nas regiões mais quentes.

4.3- Centrifugação - A tendência num sistema em rotação, contendo uma amostra fluida, é a acomodação das partículas mais pesadas junto à parte mais externa do sistema, por ação do campo centrífugo. Amostras fluidas colocadas em cilindros verticais de alta rotação apresentam separação isotópica gradual /32/. O método é particularmente aplicável a isótopos de ele-

mentos pesados, pois a separação depende da diferença entre as massas, e não da razão das mesmas.

- 4.4- Separação eletromagnética - Íons gasosos, ao atravessarem um campo eletro-magnético, apresentam mudanças de trajetória, que dependem de fatores como massa, carga e energia cinética. Submetendo-se uma amostra gasosa, ou volatilizada, a irradiação eletrônica, ou aquecimento, para ionização, e impondo-se a ela certa diferença de potencial, os íons são acelerados e dirigidos através de um campo magnético homogêneo, percorrendo trajetórias semi-circulares diferentes, em função da relação massa/carga dos íons, incidindo sobre pontos diferentes de um anteparo, completando-se sua separação. Este método permite separação simultânea de vários radionuclídeos /10/, com altíssima eficiência, em quantidades de até um grama por dia.
- 4.5- Eletrólise - Quando uma solução condutora de corrente é submetida a um potencial elétrico, a migração das espécies produzidas pela decomposição eletrolítica é condicionada às massas e às cargas das mesmas. Uma mistura de isótopos, nestas condições, apresenta formação de um gradiente de concentração, em virtude da migração mais rápida dos mais leves no sentido do eletrodo de atração. Este método tem sido bastante empregado, com bom rendimento, no enriquecimento de água pesada, pela migração mais rápida dos prótons, que são eliminados como gás hidrogênio, e enriquecimento da solução em deutério e trítio, mais pesados e de migração mais lenta /72/.
- 4.6- Eletroforese - Seguindo os mesmos princípios físicos da eletrólise, os métodos eletroforéticos empregam um suporte sólido, sobre o qual é depositada uma solução com a amostra a ser tratada. A migração diferencial se estabelece, não apenas em virtude do campo elétrico mas, também, como decorrência da afinidade química de cada espécie com o meio através do qual migra.

É um método adequado à separação de pequenas quantidades de radionuclídeos /30/.

4.7- Excitação fotônica - À medida que aumenta a massa do núcleo, para uma dada carga nuclear, os níveis eletrônicos sofrem um abaixamento de energia. Através de irradiação com fótons de energia suficiente para excitar eletronicamente apenas os isótopos mais pesados, é possível fazer com que estes rompam suas ligações químicas, enquanto os isótopos mais leves permanecem inalterados /50/. Alguma espécie capaz de formar rapidamente ligações estáveis com os isótopos dissociados deve ser adicionada ao meio reagente, para que não sejam reestabelecidas ligações com a espécie original. Este é um dos métodos aplicados com sucesso na separação dos isótopos de oxigênio, cloro, carbono e mercúrio.

4.8- Permuta isotópica - Quando duas fases, uma líquida e outra gasosa, se encontram em equilíbrio físico, sendo que as espécies presentes em ambas apresentam trocas químicas de átomos de um elemento comum, os isótopos mais pesados do elemento em permuta tendem a se concentrar na fase líquida. Trabalhos de enriquecimento isotópico de nitrogênio, carbono e lítio têm sido executados por este método, como etapa preliminar /69/.

4.9- Extração por solvente - É um método bastante empregado na separação de radionuclídeos em macro-quantidades, na forma de um composto apolar seletivamente extraído por um solvente orgânico imiscível, a partir de uma solução aquosa inicial, ou na forma de um complexo, gerado a partir de agente complexante adicionado à fase de extração. Embora o coeficiente de partição de uma espécie com relação a dois solventes não corresponda sempre, para micro-quantidades, aos valores observados em se tratando de quantidades maiores, tem sido possível extrair radionuclídeos a concentrações tão baixas quanto 10^{-15} M, com grande eficiência /7 e 18/.

4.10- Troca iônica - A adsorção e eluição seletiva de um radionuclídeo sobre uma resina de troca iônica é empregada, quase sempre, na separação de espécies de características bem diferenciadas, com relação às demais presentes. Assim, são usadas resinas que retenham a espécie em menor quantidade, normalmente o radionuclídeo, numa forma iônica de carga oposta à das demais espécies. Essa regra apresenta, todavia, exceções, sempre que o sistema em análise exigir resinas de alta seletividade, que permitam separar uma forma iônica de outras similares. É o método mais empregado na obtenção dos radionuclídeos classificados entre as terras raras /75/ e um dos mais rápidos e de menor exigência de manipulação.

4.11- Cromatografia - Vários tipos de papel, impregnados com diferentes trocadores de íons, têm sido empregados na separação de radionuclídeos de meia-vida curta, como ^{221}Pb , ^{207}Th , ^{90}Sr e ^{223}Ra /1/. Papéis impregnados com molíbdofosfato de amônia podem ser usados na separação de ^{207}Pb e ^{208}Pb , e de ^{223}Fr , livres de carregador, a partir de amostras naturais /61/.

A cromatografia gasosa é empregada na separação dos isótopos do hidrogênio em colunas de cromo-alumina /67/, sílica-gel, carvão ativado, ou penéira molecular. Colunas de alumina tratada com óxido-férrico já foram utilizadas com sucesso nesse tipo de separação /51/. A cromatografia gasosa é o método mais indicado na separação dos gases radioativos /22/.

A cromatografia de adsorção sólido-líquido é empregada, com resultados satisfatórios, na separação de isótopos que se apresentam em estados químicos diferentes, como é o caso da separação de radiocromo trivalente a partir de cromo inativo hexavalente /46/, em coluna de alumina tratada com solução diluída de amônia.

4.12- Co-precipitação - Os métodos de separação de micro-quantidades de radionuclídeos por co-precipitação com um agente carregador, a ser separado posteriormente, são bastante reprodutíveis e sofrem pouca ou nenhuma influência das condições ambientais. Podem ser empregados agentes precipitantes que atuem como sequestradores, removendo o radionuclídeo por adsorção, ou que apresentem características químicas semelhantes às do radionuclídeo, que co-precipita por incorporação à estrutura cristalina do agente, efeito decorrente de isomorfismo ou formação de cristais mixtos. O emprego de sequestrador facilita, em muito, a separação final, pois são escolhidos agentes com propriedades químicas diversas das do radionuclídeo, porém os fenômenos de adsorção são menos reprodutíveis e mais dependentes das condições físico-químicas do meio /6/.

1- Aplicações dos radionuclídeos

São destacados aqui alguns dos muitos usos a que se prestam os radionuclídeos nos mais diversos campos da Ciência, Tecnologia e Medicina modernas. Estas áreas implementam, a cada dia, novas aplicações e o espectro de novas e revolucionárias utilizações amplia-se, à medida que evoluem as técnicas e os meios à disposição da Radioquímica para produção de radionuclídeos em escala crescente de pureza e quantidade. Durante a exposição serão destacados os usos do ^{51}Cr , o radionuclídeo de interesse direto no presente estudo.

Os métodos que empregam radionuclídeos como traçadores são extremamente sensíveis, residindo neste ponto uma de suas principais vantagens. Também a rapidez dos métodos radioquímicos e a simplicidade dos procedimentos, encontram poucos paralelos. Uma vantagem adicional, de importância capital em certas circunstâncias, é a possibilidade de realização de análises e medidas não destrutivas.

5.1- Aplicações em Química

O estudo de reações de troca de átomos de um mesmo elemento entre espécies diferentes é possibilitado pelo emprego de formas isotópicas distintas do elemento em questão em cada espécie envolvida no sistema em estudo. O mesmo procedimento pode ser aplicado no estudo de reações de transferência eletrônica, usando-se um isótopo diferente para cada estado de oxidação do elemento estudado /8/. Após algum tempo de reação, os diferentes estados de oxidação são separados por um processo físico, ou químico, qualquer e a composição isotópica de cada estado é averiguada.

Traçadores radioativos podem ser empregados na determinação do ponto final de uma titulação, sempre que apareça, como consequência de uma reação verificada durante a titulação, um produto que possa ser separado do meio em que se encontra o titulando, seja por precipitação, extração ou evaporação. O radionuclídeo adicionado como traçador é eliminado do meio titulado, gradativamente, na forma desse produto, enquanto o acompanhamento da atividade do sistema indica o ponto final da titulação, por extrapolação à atividade zero.

Um tipo bastante comum de determinação analítica por meio de radionuclídeos é a análise por diluição isotópica. Este método é empregado sempre que, por qualquer motivo, for impossível a separação quantitativa da espécie a ser determinada. Usa-se uma quantidade conhecida de traçador, que deve ser da mesma natureza química da espécie problema, permitindo-se ao sistema um tempo de equilíbrio de dispersão, para efeito de homogeneização. Feito isso, toma-se uma pequena alíquota e dosa-se a presença do traçador na mesma, o que permite, por cálculos simples, o conhecimento de todo o sistema estudado. O método encontra grande aplicação em sistemas de volume desconhecido.

Um tipo bastante empregado de determinação analítica por diluição isotópica é a subestequiometria /38/, de grande utilidade no estudo de sistemas muito diluídos. A subestequiometria permite, em princípio, a determinação quantitativa de uma espécie em solução pela introdução no sistema de uma certa massa da mesma espécie química, de atividade específica conhecida. Decorrido tempo suficiente para homogeneização da amostra, é adicionado um reagente em quantidade inferior à necessária para reagir com toda a espécie problema presente, sendo usado um método qualquer para separação do produto da reação. A determinação da atividade específica do produto permite o conhecimento da quantidade inicial da espécie problema, pela equação:

$$m_x = \frac{a}{a'} m' - m$$

onde m_x é a massa inicial da espécie na amostra total,

m é a massa da espécie ativa adicionada,

m' é a massa da espécie problema,

a é a atividade da espécie adicionada, e

a' é a atividade do produto obtido.

O estudo de mecanismos de reação pode ser conduzido pela marcação isotópica dos sítios de reação das espécies reagentes. Após a preparação da espécie marcada, procede-se à reação planejada e isolam-se os produtos da mesma, submetendo-os a contagem radioativa para localização do traçador.

As técnicas de análise por ativação fazem uso da irradiação das amostras com partículas elementares /5/, geralmente nêutrons lentos, buscando submeter os elementos pesquisados a determinadas reações nucleares, com subsequente emissão radioativa característica (em natureza e energia), que possa ser detectada, para permitir que se identifiquem a presença e a quantidade dos radionuclídeos emissores e, consequentemente, dos

elementos que deram origem a esses radionuclídeos a partir da irradiação.

1.2- Aplicações em Tecnologia

Muitos oleodutos são construídos para transportar diferentes produtos de forma intermitente e alternada. Tais linhas dispõem, ao longo de seu percurso, de medidores de atividade, cuja função é identificar a chegada àquela ponto de um determinado produto em transporte. Cada vez que um novo produto é injetado na linha, a primeira porção bombeada recebe uma certa quantidade de um emissor gama de meia-vida curta, que permanecerá dissolvido ou suspenso, na forma de uma espécie marcada que tenha afinidade com relação ao produto transportado. Como alternativa, podem ser empregadas cápsulas com algum emissor gama de meia-vida longa, que são recuperados no terminal para re-utilização.

Pelo fato de, em certas extensões, os oleodutos serem subterrâneos, a detecção de um vazamento ou obstrução pode ser tarefa árdua e custosa. O uso de radionuclídeos simplifica em muito essa tarefa, pela injeção de algum emissor gama na linha e acompanhamento externo da migração do mesmo, com detectores acoplados a helicópteros ou veículos de superfície. A parte anterior ao vazamento ou obstrução deve apresentar um determinado nível de radiação, que será maior no ponto onde se manifesta a avaria, diminuindo novamente a partir daí. No caso específico de vazamento, a espécie ativa é dissolvida ou emulsionada no produto injetado na linha, enquanto para localização de obstruções, são empregadas fontes acondicionadas em recipientes volumosos, que se detém no ponto obstruído.

Pelo seu alto poder de penetração, a radiografia gama apresenta-se como excelente substituta da radiografia convencional, a

a partir do uso de raios X, na inspeção de estruturas metálicas espessas. A verificação de soldas e emendas em grandes reservatórios metálicos e tubulações de grandes dimensões é de difícil execução por meios convencionais, exigindo o emprego de radiografia gama.

O acompanhamento do desgaste de superfícies metálicas por erosão, ou atrito /24/, pode ser feito tornando radioativa uma das superfícies envolvidas e examinando, a intervalos, a contaminação radiativa das demais superfícies em contato com a primeira. Como alternativa, nos casos em que não se deseja desmontar o equipamento, pode ser monitorado o lubrificante empregado entre as superfícies tratadas, o que permite acompanhamento contínuo durante operação.

A produção de plásticos pode ser melhorada pela polimerização radiolítica dos monômeros, processo deflagrado pelas radiações ionizantes emitidas por fontes gama /31/. Nos processos de te-
celagem com fibras sintéticas, que eletrizam-se estaticamente em altas proporções, devido às suas características isolantes, o acúmulo de poeira sobre as fibras e a repulsão mútua das mesmas comprometem a qualidade final do produto. Uma solução para este problema é o emprego de fontes radiativas (^{90}Sr ou ^{204}Tl), que ionizam o ar e permitem a descarga elétrica.

A produção de energia elétrica a partir de fontes radioativas é de pequena monta, mas de inquestionável utilidade estratégica. Geradores elétricos à base de emissões naturais /55/, ou artificiais /33/, já foram construídos, operando, ou por ionização gasosa entre dois eletrodos de metais diferentes, ou por irradiação de semi-condutores, gerando elétrons secundários por ionização, ou, ainda, por aproveitamento do calor proveniente da captação das emissões numa cápsula fechada, onde fica a fonte emissora; o calor é transformado em corrente pela

ação de termopares. O uso de tais baterias está sendo incrementado já há alguns anos, com a substituição das pilhas secas nas aplicações que requeiram baixa corrente, longa vida útil e tamanho reduzido, tais como marca-passos e satélites artificiais.

Emissores radioativos são utilizados como geradores de energia luminosa, sendo aplicados em mostradores de relógio e sinalizadores marítimos /9/, construídos para operar com ^{85}Kr , viáveis a centenas de metros, instalados em pontos remotos e inacessíveis às formas convencionais de abastecimento energético e manutenção.

O armazenamento de alimentos, sem perdas por deterioração ou por brotamento, é possível pela aplicação de doses de radiação gama a níveis moderados. O tratamento de um estoque de batatas com raios gama /26/, na faixa de 5 000 a 20 000 R, inibe o aparecimento de brotos por longos períodos, sem alterar, de forma sensível, as propriedades alimentares do produto, notadamente as vitaminas.

5.3- Aplicações na Agricultura

O melhoramento genético dos vegetais pode ser estimulado pela irradiação de sementes e mudas, usualmente executado com fonte gama de ^{60}Co . O estudo de penetração e incorporação de nutrientes, defensivos e contaminantes, pode ser feito na radio-marcação dos mesmos, monitorando-se o vegetal para o acompanhamento da evolução da espécie marcada.

Os insetos e larvas de interesse agrícola, ou sanitário, são radio-marcados /4/ e seus movimentos acompanhados, para estudarem-se pormenores relativos à alimentação, à reprodução e à sobrevivência dos mesmos, perante fatores climáticos e altera-

ções do ecossistema provocados por agentes tecnológicos.

5.4- Aplicações em Geologia

A determinação da idade de estruturas geológicas das diversas camadas da crosta terrestre pode ser feita pela determinação, em caráter quantitativo, dos núclídeos resultantes do decaimento de radionuclídeos naturais, pelo conhecimento da proporção pai/filho e da meia-vida de ambos. Este tipo de determinação só é possível em sistemas geológicos quimicamente isolados, e que apresentem espécies radiativas. O alcance dos métodos radiativos em geo-datação é de alguns milhões de anos.

O uso de traçadores permite o mapeamento de cursos d'água subterrâneos e o acompanhamento de dunas submersas, notadamente em regiões próximas a estuários ou portos. Também os bolsões subterrâneos de água doce podem ser avaliados pela introdução de um agente radiativo, coletando-se amostra do líquido após decorrido algum tempo, para determinação de sua atividade em relação ao traçador.

O estudo de formação dos bolsões de água subterrâneos pode ser feito pela datação a partir do trítio, que é produzido na atmosfera pela ação dos raios cósmicos sobre o nitrogênio, supostamente pela reação:



A proporção de trítio nas águas superficiais e vapor d'água atmosférico é da ordem de $1 : 10^{18}$, apresentando diminuição nessa proporção os sistemas que se situarem fora de equilíbrio com a superfície, à medida que o trítio decai (meia-vida de 12,2 anos). O alcance deste método é de algumas décadas, permitindo estabelecer, em muitos casos, a origem do depósito es-

tudado, facultando o estabelecimento de plano de utilização, preservação e condicionamento de uso agrícola de certas reservas, como fontes de abastecimento para irrigação.

As técnicas de sondagem radioativa são bastante difundidas em prospecção mineral /25/. Através de perfuração na rocha em estudo, é enviado um emissor gama, ou de nêutrons. À medida em que este se aprofunda no sistema em prospecção, os sinais radioativos são captados na superfície, revelando a natureza mineral e geológica das camadas penetradas, mostrando intensidade variável em função destes fatores e da profundidade. Os nêutrons são muito usados na detecção de água e hidrocarbonetos, devido à alta seção de choque de absorção do hidrogênio em relação aos nêutrons lentos, sendo detectadas as emissões gama decorrentes das reações de absorção. Processo análogo é empregado na medida da eficiência de sistemas agrícolas de irrigação.

1.5- Aplicações em Arqueologia

Os materiais que apresentam carbono de fontes biológicas em sua constituição podem ser datados pelo método do ^{14}C , com alcance de alguns milênios. O ^{14}C é produzido na atmosfera pelo bombardeamento com nêutrons provenientes dos raios cósmicos, pela reação:



e seu decaimento se dá por emissão beta de baixa energia, com meia-vida de 5 730 anos. Como produção e decaimento se encontram em equilíbrio, a concentração de ^{14}C na atmosfera é constante. As plantas e animais, e objetos obtidos a partir dos mesmos, são constituídos por carbono extraído da atmosfera e sintetizado em formas orgânicas complexas pelos vegetais e,

posteriormente, pelos animais, apresentando constituição isotópica idêntica à do meio atmosférico, enquanto os organismos assimiladores permanecerem vivos. A partir da morte do organismo, rompe-se o equilíbrio de troca com o meio, passando a diminuir a participação do ^{14}C na constituição da estrutura orgânica remanescente à decomposição biológica. Em função dessa diminuição, a idade de fósseis e de objetos pode ser estimada.

5.6- Aplicações em Medicina

A determinação do volume sanguíneo pode ser feita por injeção intravenosa de albumina humana marcada com ^{131}I , ou hemoglobina do próprio paciente marcada com ^{51}Cr , na forma de cromato de sódio ou cloreto crômico /23/. As técnicas de diluição empregadas permitem, em função do radionuclídeo utilizado, a medição de massa e volume das hemáceas e do volume de plasma sanguíneo. Tais técnicas consistem na tomada de sangue do paciente, que é marcado e re-injetado no organismo, sendo coletada nova amostra de sangue após período de 10 a 15 minutos para medidas quantitativas de atividade, no sangue como um todo e em cada um de seus componentes de interesse.

O estudo da destruição ou fragmentação das hemáceas no sangue, no fígado, ou na medula óssea, é feito pela rádio-marcagem das mesmas com ^{51}Cr /15/, com coletas de sangue durante várias semanas, para medidas de atividade, acompanhando-se a diminuição de contagem decorrente da destruição de um certo número de células no período. O radiocromo não absorvido, ou proveniente de células destruídas, é eliminado em 24 horas, não sendo reaproveitado em novas células. Devido ao longo período entre as medidas, comparativamente à meia-vida do ^{51}Cr , seu decaimento natural deve ser considerado no tratamento dos dados finais, evitando-se que esse fator seja a causa de erros consideráveis.

A detecção de hemorragias gastro-intestinais /59/ pode ser feita pela marcação de hemáceas com ^{51}Cr e injeção intravenosa, com coletas de sangue e fezes nos dias seguintes. A atividade detectada nas amostras permite avaliar a perda diária de sangue pelos intestinos.

Os casos de anemia perniciosa podem ser constatados pela administração oral de vitamina B_{12} marcada com ^{60}Co /37/. A vitamina é encaminhada rapidamente ao sangue, parcialmente, por absorção nas mucosas gastro-intestinais, sendo, posteriormente, eliminada pela urina. Se o paciente estiver acometido de anemia perniciosa, a absorção da vitamina será muito reduzida, sendo detectada atividade elevada nas fezes, decorrido algum tempo após a ingestão.

O metabolismo do ferro costuma ser acompanhado pela administração intravenosa de citrato ferroso marcado com ^{59}Fe /11/, permitindo a determinação de fatores como o tempo de permanência do ferro no organismo, volume de sangue, volume de plasma, formação diária de hemoglobina e taxa diária de eliminação de ferro.

O desempenho dos rins revela-se quando da administração de espécies que, posteriormente, são eliminadas do organismo exclusivamente pela urina. A injeção de orto-iodohipurato de sódio, marcado com ^{131}I /54/, permite o acompanhamento externo do desempenho renal, por detecção gama comparada.

Pela administração de iodeto de sódio, marcado com ^{131}I /57/, é possível avaliar o estado de funcionamento da tireóide, que apresenta absorção seletiva de iodo inorgânico, transformando o mesmo em iodo-tirosinas e tironinas, por ação da peroxidase. O excesso de iodo é eliminado pela urina e a atividade da tireóide pode ser detectada externamente, após 24 horas.

meio indireto de avaliação da retenção de iodo na tireóide, a urina pode ser coletada e testada quanto à radiação gama.

A absorção de gorduras e ácidos graxos no trato gastro-intestinal é uma das maneiras normalmente usadas na avaliação do desempenho funcional das mucosas daqueles órgãos do sistema digestivo. A administração oral de gorduras e ácidos graxos marcados com ^{131}I ou ^{14}C /60/, permite a medição dos níveis de absorção daquelas espécies, através da dosagem do radionuclídeo encontrado nas fezes e no suor.

De 25 a 50 % do radiofósforo administrado por via intravenosa num organismo normal é eliminado num prazo de quatro a seis dias, em sua maior parte pela urina. Se o paciente estiver sofrendo de leucemia, apenas uma fração de 5 a 25 % do radionuclídeo será eliminada no mesmo período, auxiliando no diagnóstico do mal /49/

O emprego de radiações de alta energia no tratamento de tumores malignos /17/ está bastante difundido nos dias atuais, seja pela irradiação da região afetada com emissões gama de alta energia do ^{60}Co , seja pela absorção seletiva, por parte do órgão afetado, de um radionuclídeo específico, de meia-vida curta, como o ^{131}I para a tireóide, ou o ^{32}P para os ossos. Emissores beta são empregados no tratamento de câncer da pele, na forma de pomadas contendo radionuclídeos específicos.

Radiografias especiais, sempre que os tecidos que se deseja radiografar não apresentem suficiente contraste para a radiografia convencional, podem ser obtidas pela administração de um radionuclídeo de absorção preferencial pelos tecidos considerados. A atividade é captada externamente por um detector conectado, acoplado a um registrador, que reproduz graficamente a zona ativa interna ao organismo. A título de exemplo, deve

ser citado o mapeamento de tumores cerebrais com ^{203}Hg /77/.

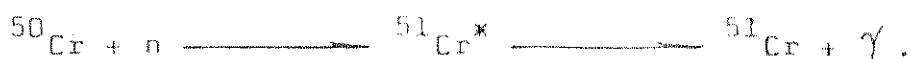
Nos últimos anos, o uso de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ganhou grande impulso no tocante à aplicação em Medicina Nuclear /70/. Entre suas aplicações mais difundidas está a marcação das células vermelhas do sangue, para estudos dinâmicos de perfusão sanguínea e função ventricular. Seu principal uso clínico, contudo, é a exibição radiográfica do baço, permitindo a detecção de deformações, lesões e atrofias. Complexos de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ -penicilamina atuam como agentes renais e permitem estudos de funcionamento dos rins por perfusão ou exibição radiográfica. Testes realizados com ratos e coelhos mostraram a não toxicidade das doses normalmente empregadas para diagnóstico em seres humanos.

O C R O M D - 5 1

1- Propriedades nucleares

São apresentados na tabela 1 alguns dados nucleares sobre os vários isótopos do cromo, a partir dos quais devem ser considerados certos aspectos ligados à sua produção e utilização.

O ^{50}Cr apresenta seção de choque relativamente alta para reações de captura de neutrons térmicos, o que favorece e explica o difundido emprego da irradiação de cromo enriquecido, como metal ou óxido, em reatores de alto fluxo de nêutrons, na produção de ^{51}Cr . A reação nuclear envolvida pode ser representada por:



O núcleo composto do ^{51}Cr situa-se num nível energético acima do fundamental, havendo desexcitação por cascata gama, conforme ilustra a figura 1. Cerca de 98% das emissões gama do ^{51}Cr propiciam energias de recuo superiores a 50 eV, enquanto mais de 55% dos átomos de recuo apresentam energias superiores a 700 eV /3/, o que indica a possibilidade de serem envolvidas técnicas eficientes de produção, separação e radionuclídeo a partir de compostos irradiados.

As emissões gama de desexcitação não são, contudo, as únicas manifestações radiativas do ^{51}Cr , que decai a ^{51}V por captura eletrônica, com meia-vida de 27,71 dias /76/, de acordo com a figura 2. Cerca de 90% do ^{51}Cr decai diretamente ao estado fundamental do ^{51}V , sendo que os restantes 10% decaem a um estado excitado do átomo produto, emitindo, após 0,2 ns, um raio gama de 0,320 MeV, que é usado para detecção e contagem do radiocromo /56/.

Tabela 1 - Os isótopos do cromo: dados nucleares /78/

número de massa	% isotópica	seção de cho- que (barns)	modo de decaimento	meia-vida	energia máxi- a de decaimento (MeV)	núcleo formado por (n, γ)
48	-	-	c e	21,6 h	1,66	-
49	-	-	β^-	42,0 m	2,928	-
50	4,35	15,9	est.	-	-	51
51	-	-	c e	27,7 d	0,751	-
52	83,79	0,76	est.	-	-	53
53	9,50	18,2	est.	-	-	54
54	2,34	0,36	est.	-	-	55
55	-	-	β^-	3,5 m	2,60	-
56	-	-	β^-	5,9 m	1,64	-
c e - captura eletrônica						

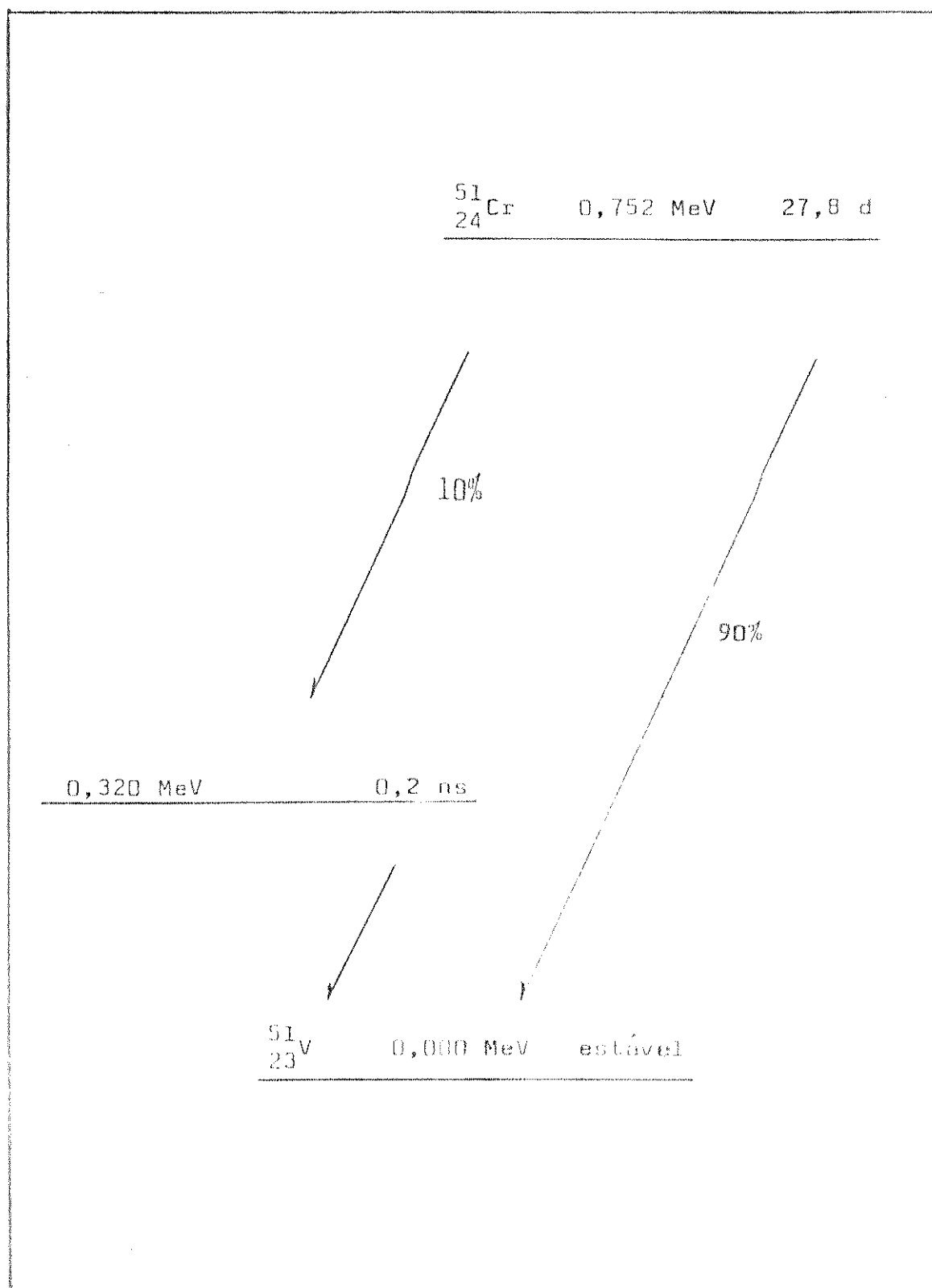


Figura 2 - Decaimento do ^{51}Cr a vanádio /34/

2.- Métodos de produção de ^{51}Cr

2.1- A partir de alvos enriquecidos /8)/

A produção de ^{51}Cr é, em geral, executada a partir de cromo metálico, ou na forma de óxido, enriquecido, por meios eletromagnéticos, em ^{50}Cr , a níveis que oscilam entre 80 e 90%. Os alvos são submetidos a irradiação com alto fluxo de neutrons (10^{14} n/cm².s) por várias semanas consecutivas, sendo, então, tratados quimicamente, de acordo com a destinação do produto. Na maioria dos casos, o ^{51}Cr produzido é obtido na forma final de cloreto crômico, ou cromato de sódio ou potássio.

Os alvos irradiados na forma metálica costumam ser dissolvidos em ácido clorídrico, a quente, e filtrados. Os alvos constituídos de óxido de cromo podem ser atacados com ácido perclórico, ou fundidos com bissulfato de potássio, resfriados e dissolvidos em água, separando-se o hidróxido formado por centrifugação ou filtração. Esses métodos permitem que sejam alcançadas atividades específicas na faixa de 30 a 100 Ci/g Cr.

2.2- A partir de compostos químicos.

Quando não é disponível uma fonte de nêutrons adequada, a irradiação de compostos químicos, apresentando cromo em abundância isotópica natural, é frequentemente usada. São citados, a seguir, alguns dos alvos e métodos de purificação empregados, atualmente, com maior sucesso, na produção de ^{51}Cr .

2.2.1- Harbottle e Maddock /28/ produziram ^{51}Cr de alta atividade específica a partir de cromato de potássio irradiado, envolto em folha de alumínio, com fluxo de $3,5 \cdot 10^{12}$ n/cm².s, usando o reator nuclear de Brookhaven. Após decaimento do ^{42}K , por uma semana, o sal foi dissolvido em ácido sulfúrico e o cromo

trivalente co-precipitado com hidróxido de alumínio. Ao final do procedimento, o precipitado foi dissolvido em solução concentrada de hidróxido de sódio, sendo oxidado o cromo com peróxido de sódio. A remoção do cromato foi feita por precipitação com chumbo, em pH 2,5.

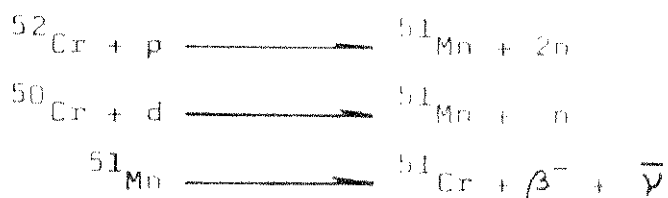
2.2.2- Mani /46/, após irradiação de cromato de potássio, em condições semelhantes às descritas acima, empregou uma coluna de alumina tratada com solução diluída de amônia. O cromo trivalente ficou retido na coluna e o cromato foi eluído com água, removendo-se o cromo retido com ácido nítrico 0,1 N. A pureza radionuclídica do produto atingiu 99%.

2.2.3- Ke e colaboradores /34/ prepararam amostras de cromato de potássio livre de cromo trivalente, irradiando-as, por 30 horas, sob fluxo de neutrons de 2.10^{12} n/cm².s, em atmosfera especial (ar, nitrogênio, oxigênio ou vácuo). Após a irradiação, as amostras foram congeladas, à temperatura do gelo seco, por uma semana. A separação do ⁵¹Cr, na forma trivalente, foi feita por co-precipitação com hidróxido de zinco. O produto final apresentou atividade específica da ordem de 10 a 33 mCi/mg, dependendo das condições de irradiação de cada amostra.

2.2.4- Shibata e colaboradores /63/ irradiaram cromato de potássio usando fluxo da ordem de 10^{12} neutrons/cm².s. Parte da amostra irradiada foi dissolvida em meio alcalino e o hidróxido crômico formado foi separado por filtração, em filtros de vidro, de diferentes porosidades. Outra parte foi submetida à separação do cromo trivalente por co-precipitação com hidróxido de lantânio, seguindo-se lixiviamento do precipitado com solução alcalina de peróxido de hidrogênio, a quente. O método da filtração permitiu que fosse atingido o rendimento de 21%, enquanto a precipitação com hidróxido de lantânio alcançou 95% de rendimento, com pureza radioquímica superior a 99%.

2.2.5- Collins e colaboradores /14/ desenvolveram método adequado à separação de pequenas quantidades de cromo trivalente de grandes quantidades de cromo hexavalente. Basicamente, alguns gramas de um composto de cromo hexavalente, contendo poucos miligramas de cromo trivalente, foram dissolvidos em solução alcalina contendo alguns miligramas de zinco, sendo a solução aquecida até o ponto de fervura. A suspensão resultante foi passada por coluna de alumina, Celite, e lavada com pequenos volumes de solução alcalina, para remoção completa da forma oxidada. O cromo em forma reduzida, retido sobre a alumina, foi eluído com pequenos volumes de ácido clorídrico 1 N. Verificou-se perda inferior a 0,1 mg de radiocromo, durante a eluição com solução alcalina. A contaminação do produto final com cromo hexavalente foi desprezível.

2.2.6- Ladrielle e colaboradores /39 e 40/ irradiaram cromato de potássio e cloreto crômico hexahidratado com dêuteronos de 11 MeV e prótons de 25 MeV, no ciclotron de Louvain-en-Neuve, por 45 minutos, com refrigeração por meio de gás hélio. Foram verificadas, dentre outras, as seguintes reações nucleares:



Os compostos irradiados foram dissolvidos em solução amoniacal a pH 9 e separados por cromatografia, em coluna de alumina, ficando retidas as formas reduzidas de cromo e manganês, sendo eluídas as formas cromato e permanganato. As espécies retidas foram eluídas com ácido nítrico 2 N. O manganês foi recuperado, sempre, na forma bivalente, gerando, por decaimento, cromo trivalente, não dependendo das condições de irradiação. Este método poderia ser aplicado a partir de amostras de cromo metálico, sendo possível prever excelente rendimento.

2.2.7- Gile e colaboradores /21/ irradiaram vanádio metálico com dêuterons de 19 MeV, usando o ciclotron do Laboratório Crocker. A intensidade do feixe empregado foi de 8 μ A, por 12 horas. A lâmina irradiada foi dissolvida em ácido nítrico, sendo separado o cromo, obtido na forma trivalente, por co-precipitação com hidróxido fêrrico, em solução de hidróxido de sódio a 1%, a quente. Após várias etapas, onde o precipitado obtido foi, por várias vezes, dissolvido com ácido clorídrico e re-precipitado, para eliminar traços de vanádio, dissolveu-se o precipitado e extraiu-se o ferro com éter etílico. O excesso de ácido clorídrico foi evaporado e o radiocromo dissolvido em água destilada, ajustando-se a solução a pH 5, para aplicação biológica.

2.2.8- Soete e colaboradores /68/ irradiaram vanádio metálico no ciclotron de Louvain, usando o feixe interno do mesmo, com o alvo soldado ao suporte, para melhor refrigeração. Foram usados dêuterons de 25 MeV para irradiação, sendo, posteriormente, dissolvida a amostra com ácido fluorídrico concentrado, em cadinho de platina. Após eliminar o excesso de ácido, a amostra dissolvida foi aquecida a 240 °C, em aparelho de destilação, sendo gotejados ácidos clorídrico e bromídrico para volatilização de impurezas como arsênio e antimônio, na forma dos respectivos cloretos, e estanho, como tetrabrometo. O excesso de ácido bromídrico foi removido, por arraste, com gás clorídrico, sendo gotejado ácido perclórico para volatilização do cromo, como cloreto de cromila, que foi coletado em água. O rendimento proporcionado por este método foi de 10 μ Ci/ μ A.h.

OBJETIVOS

Objetivos

O objetivo principal do trabalho apresentado é o desenvolvimento de um método de obtenção de ^{51}Cr livre de carregador, de alta pureza química e radionuclídica, para uso no Laboratório de Radioquímica da UNICAMP, na marcação de espécies submetidas aos estudos físico-químicos normalmente levados a efeito.

Como segundo objetivo, deve ser lembrada a possibilidade de aplicação de ^{51}Cr em Medicina Nuclear, para diagnósticos e detecção de anomalias clínicas, como já descrito na Introdução. Uma vez que a UNICAMP passa a dispor de moderno hospital, para atendimento da comunidade e para pesquisas, e como os métodos radiológicos ganham vulto nos centros mais desenvolvidos, passando a ser encarados como rotina, é de se esperar que o mesmo venha a ocorrer, dentro em breve, com o Hospital Universitário, gerando a necessidade de suprimento de radionuclídeos, entre eles o radiocromo.

Tentou-se desenvolver um método funcional, rápido e de bom rendimento, proporcionando um produto de características controladas e reprodutíveis, dentro das especificações de pureza exigidas pelas aplicações a que se destina.

EXPERIMENTAL

1- Planejamento

A partir de informações disponíveis na literatura, foi traçado um esquema para tratamento das amostras irradiadas, envolvendo ataque e dissolução do alvo, separação química do produto e determinação de sua pureza química e radionuclídica. Foram estabelecidas as seguintes etapas de investigação:

- a- Desenvolvimento de método de dissolução do vanádio metálico irradiado;
- b- Determinação do estado químico do ^{51}Cr na amostra atacada;
- c- Desenvolvimento de métodos para determinação quantitativa de radiocromo, cromo inativo, vanádio, zinco e quaisquer outros íons que venham a ser introduzidos;
- d- Determinação dos parâmetros de precipitação do ^{51}Cr , em presença de vanádio, visando níveis máximos de rendimento e pureza;
- e- Escolha de procedimento analítico para separação de zinco e outros íons introduzidos no sistema durante o processo;
- f- Elaboração da sequência de procedimentos para tratamento das amostras irradiadas;
- g- Determinação da pureza química e radionuclídica do produto e do rendimento do processo.

2- Métodos de determinação das espécies radioativas

2.1- Contagem gama do ^{51}Cr

O instrumento a ser usado é o contador gama monocanal Philips PW 4520. Para escolha dos parâmetros de contagem, para tomada de medidas de atividade do ^{51}Cr , foi preparada amostra com algumas gotas de solução de ^{51}Cr padrão, procedente da New England Nuclear, EUA, diluída para 1,0 ml e colocada em tubo de contagem. Primeiramente, o espectro gama do ^{51}Cr foi obtido, com os dados mostrados na tabela 2, aparecendo a curva correspondente na figura 3.

Tabela 2 - Espectro gama do ^{51}Cr

nível inf.	cpm	ruído de fundo	nível inf.	cpm	ruído de fundo	nível inf.	cpm	ruído de fundo
0,0	76	4	5,2	90	18	6,5	697	9
0,5	76	5	5,3	107	18	6,6	418	12
1,0	64	5	5,4	178	10	6,7	211	11
1,5	72	10	5,5	287	12	6,8	107	10
2,0	68	10	5,6	433	17	6,9	56	15
2,5	71	15	5,7	594	16	7,0	30	10
3,0	143	13	5,8	840	19	7,5	10	17
3,5	83	10	5,9	1 131	16	8,0	8	12
4,0	70	21	6,0	1 360	11	8,5	14	17
4,5	74	9	6,1	1 511	11	9,0	9	12
5,0	89	19	6,2	1 522	12	9,5	6	17
5,1	93	10	6,3	1 281	15	10,0	13	14
			6,4	1 018	12			

Condições: atenuação 2^2
janela 1,0 (de 0 a 10%)
tempo de contagem 60 s

Com base nos dados obtidos a partir do espectro gama, foi fixado o nível inferior em 4,8, valor este que permite o enquadramento do pico de emissão, dentro de razoável margem de segurança, procedendo-se à variação da abertura da janela, com obtenção dos dados da tabela 3, plotados na figura 4.

Tabela 3 - Nível de contagem em função da abertura da janela

janela	cpm	ruído de fundo	janela	cpm	ruído de fundo
0,5	216	48	2,7	8 599	314
1,0	1 036	101	2,8	8 506	304
1,5	5 121	164	2,9	8 515	273
2,0	8 441	202	3,0	8 756	302
2,1	8 554	217	3,1	8 813	328
2,2	8 444	266	3,2	8 590	316
2,3	8 457	255	3,3	8 654	326
2,4	8 684	240	3,4	8 736	316
2,5	8 441	244	3,5	8 630	363
2,6	8 538	295	4,0	8 816	366

Condições: atenuação 2^2
nível inferior 4,8
tempo de contagem 60 s
janela de 0 a 100%

Foi estabelecido o valor 2,5 para a abertura da janela, para todas as contagens a serem feitas, uma vez que esta opção permite, com boa margem de segurança, efetuar as medidas com um máximo de enquadramento das emissões do ^{51}Cr e um mínimo de ruído de fundo.

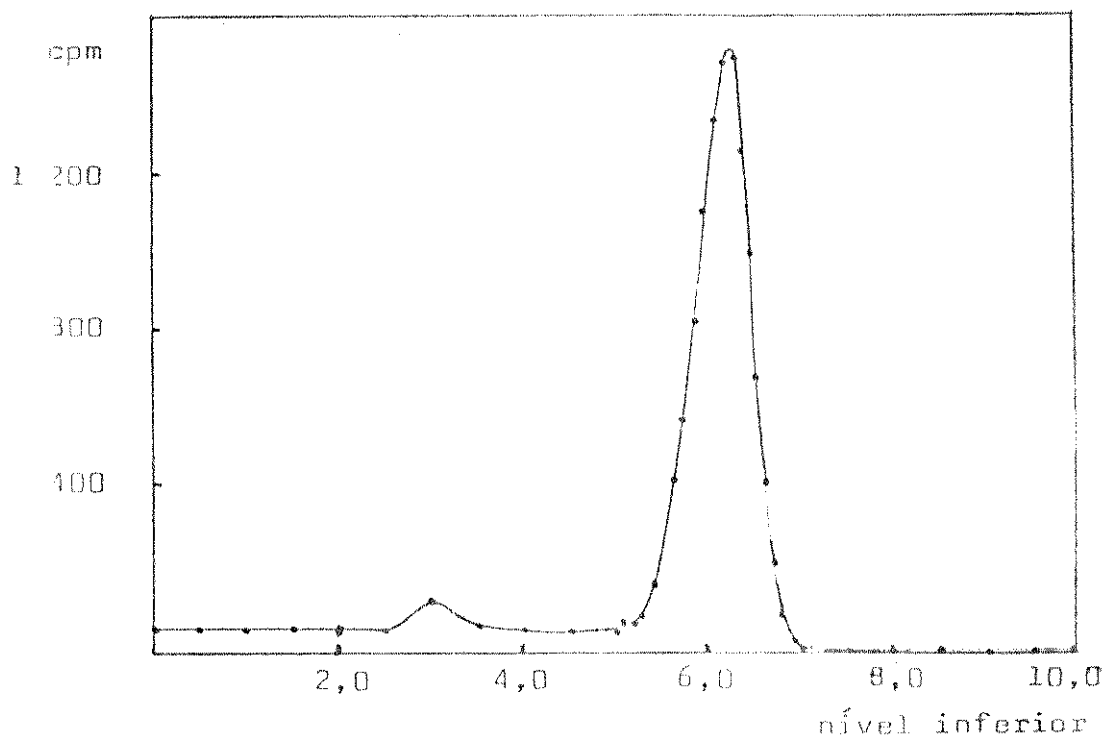


Figura 3 - Espectro gama do ^{51}Cr

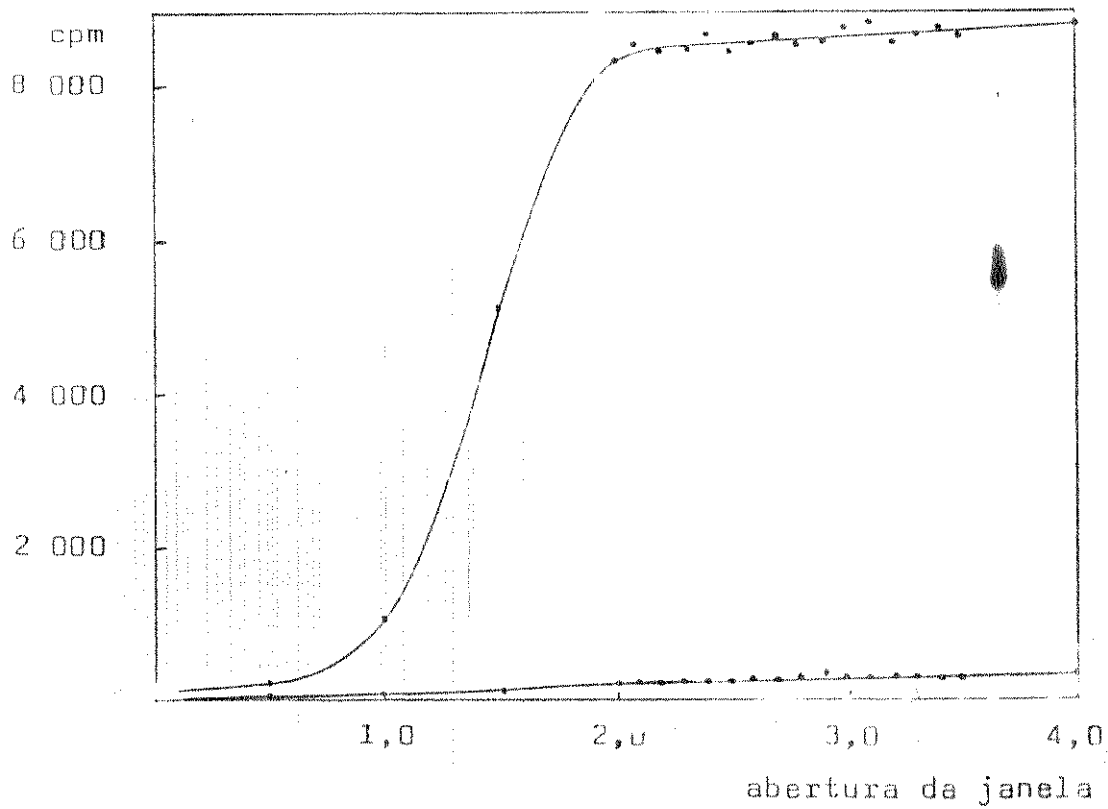


Figura 4 - Nível de contagem em função da abertura da janela

2.2- O analisador multicanal /45/

Este instrumento permite a tomada simultânea de dados referentes a emissões gama em diferentes níveis de energia. É constituído de uma variedade de seletores de pulsos, a níveis crescentes de disparo, acoplados a circuitos de anticoincidência.

As técnicas mais modernas, desenvolvidas para computadores digitais, possibilitaram a construção de instrumentos analisadores com centenas de canais, que são capazes de armazenar grande quantidade de dados num mesmo canal, exibindo todo o espectro de emissão gama de uma dada espécie emissora.

Basicamente, o analisador multicanal é construído tendo por base um conversor analógico-digital, que transforma um pulso de uma certa altura numa sequência determinada de pulsos padronizados, que são armazenados num dos canais, em função do número de pulsos da sequência, contados por um "scaler" endereçador. Cada pulso constitui um elemento de informação, que fica armazenado numa memória de ferrita, na forma decimal codificado para binário (BCD). Um "scaler" registrador recebe as contagens já armazenadas na memória, aumentando de uma unidade o valor registrado, a cada novo pulso, enviando o novo registro à memória.

Cada ciclo de memória consome de 10 a 20 μ s. O instrumento possui um relógio eletrônico que conta os pulsos, segundo uma frequência padrão (característica do quartzo), descontando o tempo morto, quando o analisador está ocupado no processamento de um pulso já admitido.

O uso do analisador multicanal permite que seja obtido o espectro de emissões gama de uma fonte, já descontado o espectro devido ao ruído de fundo (radioatividade ambiente e raios cósmicos).

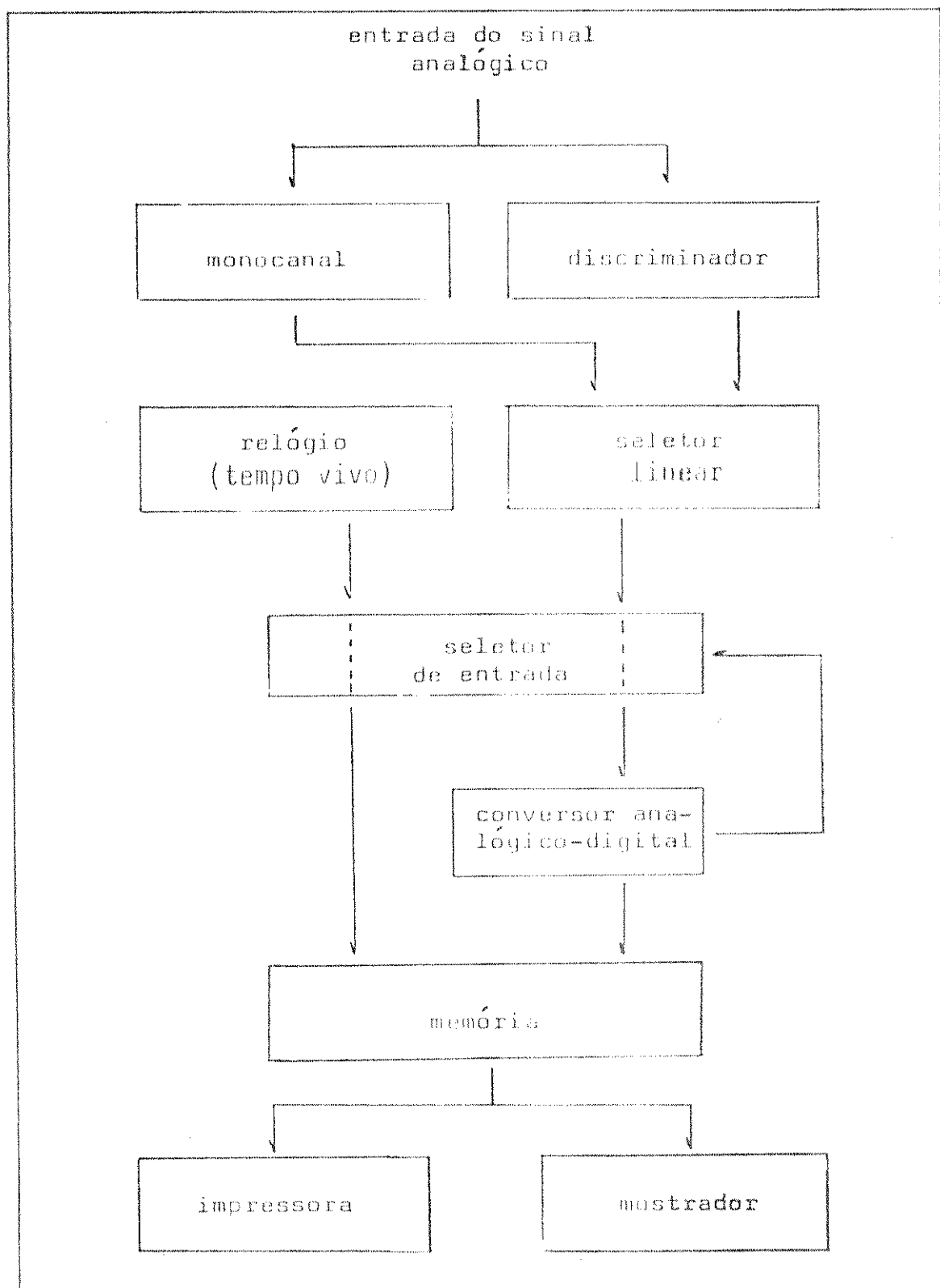


Figura 5 - Esquema do analisador multicanal /35/

3- Métodos de determinação dos íons metálicos inativos

3.1- Determinação de cromo

O método escolhido para detecção e determinação quantitativa de cromo inativo, eventualmente encontrado no produto final, foi a espectrofotometria de absorção atômica /64/. Foi construída uma curva de calibração, a partir de uma série de soluções de dicromato de potássio, sendo mostrados os resultados obtidos na tabela 4 e figura 6.

Tabela 4 - Curva de calibração para cromo

ppm Cr	leitura de absorbância
0,1	20
0,5	48
1,0	114
2,0	189
3,0	308
4,0	450
5,0	551
6,0	629
8,0	887
10,0	1 040

Instrumento: Espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss FMD-3

Condições:	comprimento de onda	357,9 nm
	fenda	0,04 mm
	corrente na lâmpada	20 mA
	gás suporte	16,5 ar
	combustível	13-14 acetileno
	queimador	7 - 8 universal

leitura
de abs.

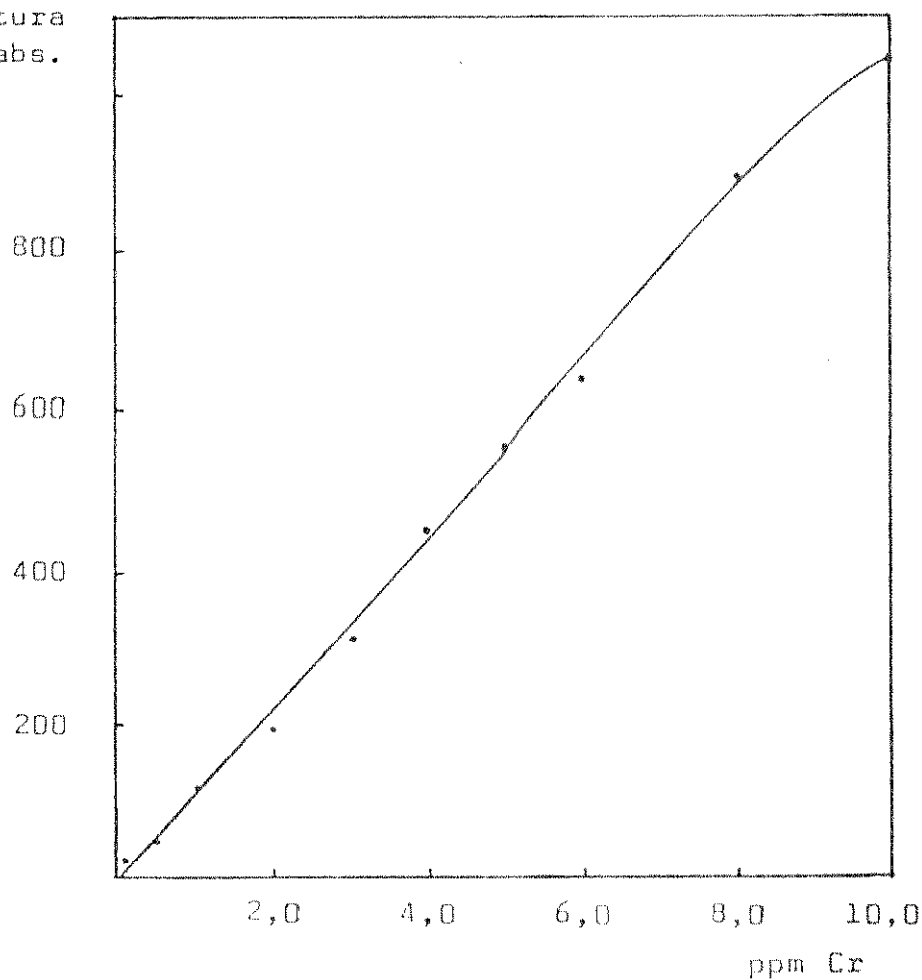


Figura 6 - Curva de calibração para cromo

A partir da curva mostrada acima, é possível a determinação espectrofotométrica de cromo na faixa de concentração inferior a 8,0 ppm, onde a lei de Beer é obedecida, sendo que a faixa ideal de leitura (absorbância entre 0,2 e 0,8, correspondendo a leituras entre 200 e 800) se dá para soluções que apresentem de 2,0 a 7,5 ppm do metal.

3.2- Determinação de zinco

As determinações quantitativas de zinco foram feitas por espectrofotometria de absorção atômica /66/. Foram preparadas soluções de cloreto de zinco, previamente secado em estufa, tendo sido obtidas as leituras apontadas na tabela 5, com a curva correspondente na figura 7.

Tabela 5 - Curva de calibração para zinco

ppm Zn	leitura de absorbância
0,1	9
0,5	44
1,0	83
2,0	189
3,0	283
4,0	364
5,0	465
6,0	561
8,0	717
10,0	790

Instrumento: Espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss FMD-3

Condições:	comprimento de onda	213,9 nm
	fenda	0,1 mm
	corrente na lâmpada	10 mA
	gás suporte	15,5 ar
	combustível	8 - 9 acetileno
	queimador	8 - 9 universal

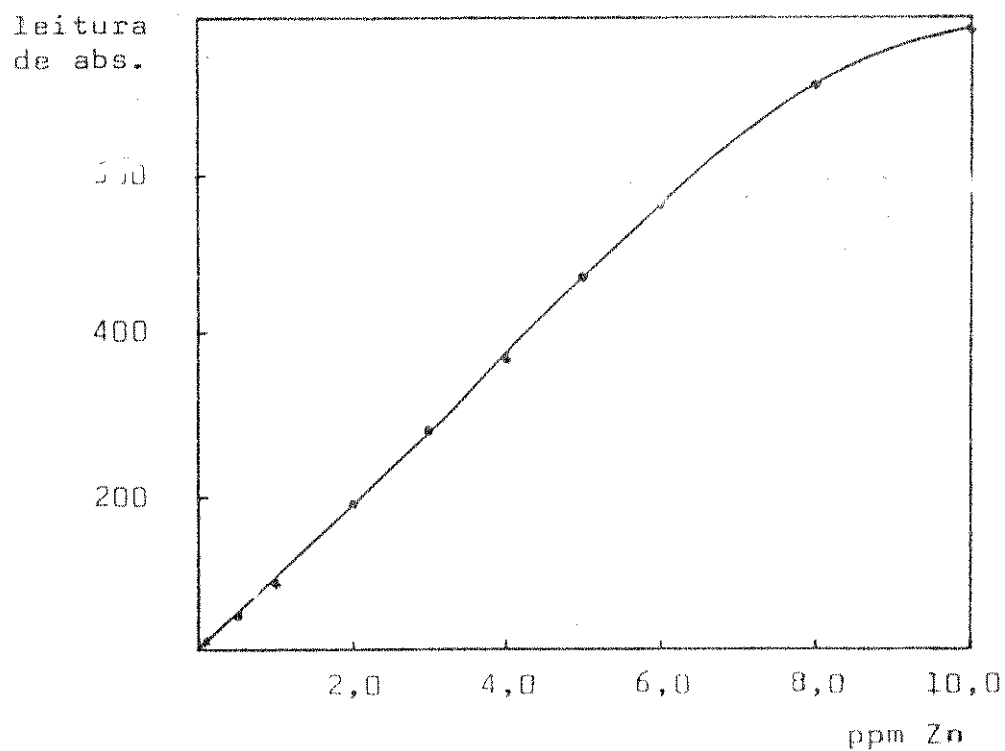


Figura 7 - Curva de calibração para zinco

A curva obtida permite a determinação quantitativa de zinco em concentrações até 7,5 ppm, dentro da faixa onde a lei de Beer é respeitada. A faixa ideal de leitura verifica-se para amostras em concentração superior a 2,5 ppm.

3.3- Determinação de sódio

A presença de sódio no produto final foi determinada por espectrofotometria de absorção atômica /65/, tendo sido traçada uma curva de calibração a partir de soluções de cloreto de sódio. As concentrações utilizadas e leituras de absorbância obtidas são mostradas na tabela 6 e plotadas na figura 8.

Tabela 6 - Curva de calibração para sódio

ppm Na	leitura de absorbância
0,1	15
0,5	58
1,0	101
2,0	226
3,0	357
4,0	511
5,0	635
6,0	749
8,0	992
10,0	1 051

Instrumento: Espectrofotômetro de absorção atômica Zeiss FMD-3

Condições:	comprimento de onda	5890 Å
	fenda	0,03 mm
	corrente na lâmpada	10 mA
	gás suporte	15,5 ar
	combustível	4 - 5 acetileno
	queimador	8 - 9 universal

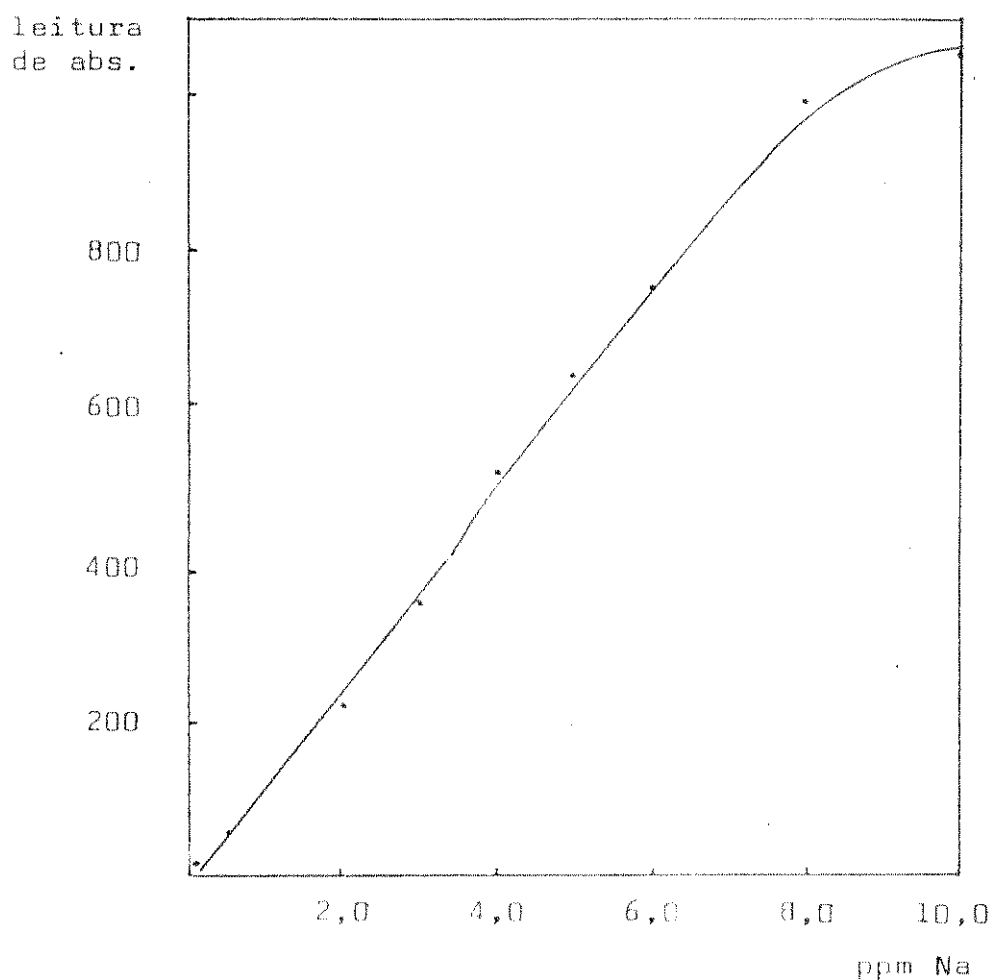


Figura 8 - Curva de calibração para sódio

Apesar de as condições disponíveis não serem as ideais, pois o combustível mais indicado seria o propano, é possível determinar sódio, pela curva obtida, até 8,0 ppm com respeito à Lei de Beer, enquadrando-se as soluções de concentração entre 1,5 e 6,5 ppm na faixa ideal de leitura.

3.4- Determinação de vanádio

3.4.1- Teste qualitativo

A detecção do vanádio durante o processamento da amostra foi feita pelo método da 8-hidroxiquinolina (oxima) /85/, em que uma gota de amostra é acidulada com uma gota de ácido acético concentrado, recebendo a adição de uma gota de complexante (2,5 g de 8-hidroxiquinolina em 100 ml de ácido acético a 6% em água), o que dá origem à formação de precipitado dourado, que é dissolvido por aquecimento rápido em banho-maria. Uma gota de clorofórmio adicionada à solução resfriada extrai o vanádio complexado, cuja presença é indicada pela coloração violeta da fase orgânica. O método permite a detecção de até 0,1 µg do metal, à concentração limite de 2 ppm.

3.4.2- Determinação quantitativa

A presença de vanádio nos testes preliminares e no processamento das amostras foi quantificada por espectrofotometria ultra-violeta, pela complexação de vanádio pentavalente com peróxido de hidrogênio, em meio perclórico /73/. A concentração de vanádio, quando completados os volumes, esteve sempre abaixo de 1 mg/ml, como recomenda a literatura consultada. As leituras foram feitas a 290 nm, região de máxima absorção do ácido peroxivanádico (HVO_4), que se forma imediatamente após a adição do peróxido de hidrogênio, apresentando estabilidade por doze horas, sendo obedecida a lei de Beer no intervalo de concentração de 0 a 125 ppm. O método permite detectar o metal à concentração limite de 2,5 ppm.

Foram preparadas soluções de concentração conhecida de metavanadato de sódio e submetidas à leitura de absorção ultra-violeta, conforme recomenda a literatura. Os valores de absorbân-

cia verificados e as respectivas concentrações são mostrados na tabela 7 e a curva correspondente aparece na figura 9.

Tabela 7 - Curva de calibração para vanádio

ppm V	leitura de absorbância	ppm V	leitura de absorbância
1	0,014	15	0,098
2	0,016	20	0,135
3	0,020	25	0,165
4	0,028	30	0,200
5	0,036	40	0,265
6	0,044	50	0,335
8	0,050	60	0,395
10	0,066	70	0,465
12	0,080	80	0,545

Instrumento: Espectrofotômetro visível-UV Zeiss PMQ-II

Condições:	comprimento de onda	290 nm
	percurso ótico	1 cm
	celas	quartzo

Com relação ao teste qualitativo, pode-se afirmar que o método é suficientemente sensível para acompanhamento das amostras, não sofrendo interferência observável dos demais íons presentes, como ficou demonstrado durante o processamento.

O método quantitativo escolhido não alcança, de forma confiável, concentrações inferiores a 2,5 ppm, requerendo a aplicação de recursos analíticos adicionais, como o método das adi-

ções padrão, para determinação de concentrações ao nível das que se fazem necessárias na verificação da pureza química do produto final, nas condições exigidas por este trabalho. Sua escolha deveu-se à não interferência dos demais íons introduzidos durante o tratamento químico das amostras. Nas condições utilizadas, e à extensa faixa de observância da Lei de Beer, bastante conveniente para os testes preliminares.

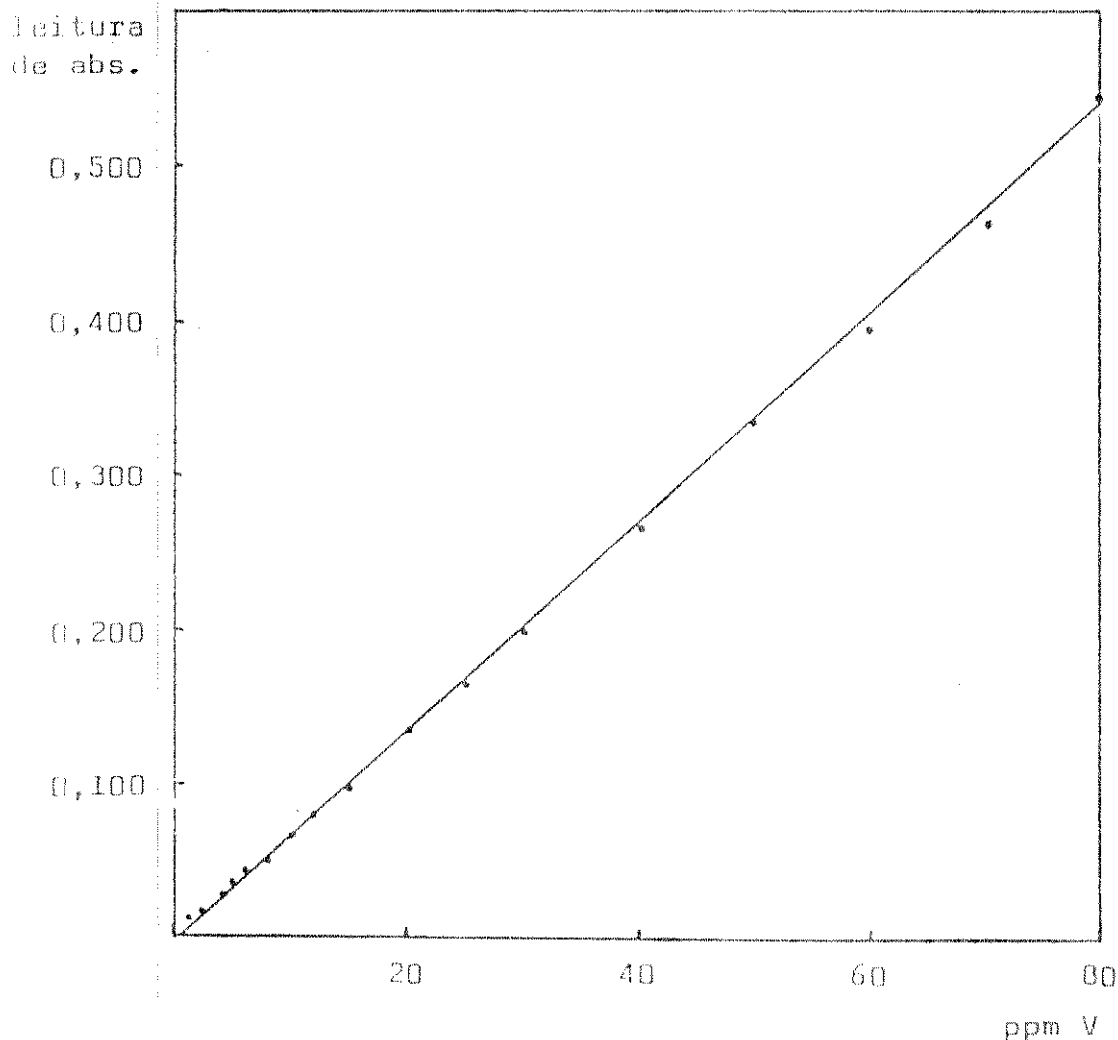


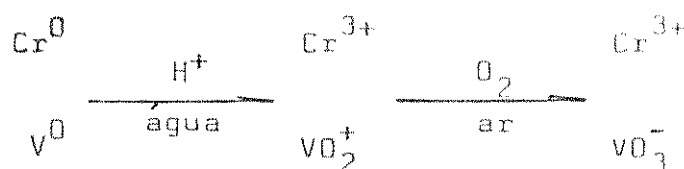
Figura 9 - Curva de calibração para vanádio

4- Dissolução do alvo

4.1- Dissolução do vanádio metálico

Uma lâmina de vanádio, de 0,1 g, não irradiada, foi dissolvida num mínimo de ácido nítrico 6 M, à temperatura ambiente, e mostrou-se solúvel em questão de alguns minutos. O excesso de ácido foi eliminado por aquecimento, até teste negativo com papel indicador.

As reações de dissolução, estimadas a partir dos potenciais eletroquímicos /79/, em se considerando amostra já irradiada, são as seguintes:



A obtenção do íon VO_2^+ é confirmada pela coloração azul, intenso e límpido, da solução resultante do ataque do ácido nítrico sobre o vanádio metálico.

4.2- Estado de oxidação do cromo

Algumas gotas de solução de ^{51}Cr trivalente foram diluídas em alguns mililitros de ácido nítrico concentrado. Dessa solução foram tomados 5 ml e refluxados a 90°C , por seis horas. Do refluxado foi tomado 1 ml e diluído para 14 ml com água destilada, obtendo-se solução 1 M em ácido nítrico. O mesmo procedimento de diluição foi usado com relação à parte não refluxada da solução inicial.

Foram tomados 5 ml de cada solução diluída e, cada qual numa coluna, passados por resina catiônica Bio-Rad AG 50W-X8, sendo

os eluídos coletados em tubos de contagem. Novos eluídos foram coletados da mesma forma, em eluições sucessivas em gradiente de pH /13/. As resinas foram transferidas para tubos de contagem. As medidas de atividade de cada fração são mostradas na tabela 8.

Tabela 8 - Estado de oxidação do cromo em ácido nítrico

fração coletada		- % da atividade total -	
		não refluxado	refluxado
HNO ₃	1,0 M	0,27	3,10
HClO ₄	0,05 M	0,15	6,30
HClO ₄	4,0 M	5,60	26,50
HCl	5,0 M	92,90	42,10
resina		1,10	22,10

Coluna: de vidro, 0,5 cm de diâmetro, torneira de teflon.

Resina: capacidade	1,7 meq/ml
forma	hidrogênio
mesh	100 - 200
altura da coluna	5 cm

As eluições com ácido nítrico 1,0 M e ácido perclórico 0,05 M correspondem ao cromo hexavalente, eluído como cromato, que não é retido na resina catiônica. O ácido perclórico 4,0 M elui o cromo trivalente encontrado como monômero, o ácido clorídrico 5,0 M remove o cromo trivalente dimerizado, enquanto o polímero permanece na resina, não sendo removido por qualquer dos eluentes empregados.

Como se nota, a partir dos dados da tabela, o refluxo teve pequeno efeito sobre o estado de oxidação do cromo, mesmo em se

considerando o longo período de refluxo. Durante o processamento normal, em que a amostra é submetida ao ácido por apenas alguns minutos, qualquer mudança de estado de oxidação pode ser desprezada para efeitos práticos.

5- Separação de ^{51}Cr de vanádio

Na separação de radiocromo por co-precipitação, o vanádio presente deve permanecer em solução, sendo separado pela remoção do sobrenadante. Algum vanádio, contudo, fica no precipitado, por efeito de adsorção, ou aprisionamento mecânico, exigindo a repetição do procedimento de precipitação, por diversas vezes, até que todo ele seja removido.

Os testes apresentados a seguir objetivaram estabelecer os parâmetros e agentes físico-químicos mais adequados para a separação química das espécies, segundo o critério de máximo rendimento e máxima pureza do produto final, com um mínimo de etapas analíticas. Em todos os testes foi usado ^{51}Cr de alta atividade específica, procedente da New England Nuclear, EUA, e metavanadato de sódio, procedente da The British Drug Houses, Ltd., Londres, de grau analítico.

5.1- Escolha do agente precipitante

Foram preparados vários tubos de ensaio contendo 1,0 ml de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica (29 400 cpm/ml) e 10,0 mg de precipitante variável. Após precipitação quantitativa com solução de hidróxido de sódio a 10%, o volume total de cada tubo foi ajustado para 5,0 ml, com água destilada, seguindo-se centrifugação a 2 500 rpm, por alguns minutos. Foi tomada alíquota de 1,0 ml de cada sobrenadante, para contagem gama, sendo mostrados na tabela 9 os resultados obtidos.

Tabela 9 - Escolha do agente precipitante

tubo	agente	cpm/ml de sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% de Cr no ppt.
1	Zn(OH)_2	41	205	29 195	99,3
2	Fe(OH)_3	83	415	28 985	98,6
3	Al(OH)_3	319	1 595	27 805	94,6
4	Ca(OH)_2	158	790	28 610	97,3
5	Cu(OH)_2	47	235	29 165	99,2

Os precipitantes mais eficientes foram o hidróxido de zinco e o hidróxido cúprico. Nas condições do teste, o melhor comportamento foi o do hidróxido de zinco, que apresentou características mais homogêneas de precipitação, sobre todo o volume da solução, facilitando o trabalho experimental e possibilitando melhor controle visual do sistema.

5.2- Efeito da quantidade de precipitante

Quantidades diferentes de nitrato de zinco foram adicionadas a tubos de ensaio contendo 1,0 ml de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica (25 700 cpm/ml). Após precipitação quantitativa do zinco com solução de hidróxido de sódio a 10%, os volumes foram completados com água destilada até 5,0 ml e os tubos foram centrifugados a 2 500 rpm por alguns minutos. Foi coletado 1,0 ml de cada sobrenadante para contagem gama, e os resultados obtidos são mostrados na tabela 10.

O mesmo procedimento foi empregado com relação a uma bateria de tubos apresentando 1,0 ml de solução de ^{51}Cr misturado a cromo inativo (60 700 cpm/ml, 2,0 mg Cr/ml). Os dados obtidos são mostrados na tabela 11.

Tabela 10 - Efeito da quantidade de precipitante sobre micro-quantidade de cromo

tubo	mg Zn	cpm/ml de sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% de Cr no ppt.
1	1,0	158	790	24 910	96,9
2	2,0	143	715	24 985	97,2
3	4,0	82	410	25 290	98,4
4	6,0	78	390	25 310	98,5
5	8,0	51	255	25 445	99,0
6	10,0	47	235	25 465	99,1

Tabela 11 - Efeito da quantidade de precipitante sobre macro-quantidade de cromo

tubo	mg Zn	cpm/ml de sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% de Cr no ppt.
1	1,0	9 960	49 800	10 900	18,0
2	2,0	8 512	42 560	18 140	29,9
3	4,0	7 805	39 025	21 675	35,7
4	6,0	6 330	31 650	25 680	42,3
5	8,0	6 330	31 650	29 050	47,9
6	10,0	5 213	26 065	34 635	57,1

Vários tubos de ensaio receberam 10,0 mg de vanádio, na forma de solução de metavanadato de sódio, e quantidades diferentes de nitrato de zinco. Após precipitação quantitativa do zinco, com solução de hidróxido de sódio a 10%, os volumes foram completados para 5,0 ml e os tubos centrifugados, a 2 500 rpm, por alguns minutos. Foram tomadas alíquotas dos sobrenadantes para determinação de vanádio, sendo os resultados mostrados na tabela 12.

Tabela 12 - Efeito da quantidade de precipitante na co-precipitação de vanádio

tubo	mg Zn	abs	mg Cr no sob.	mg Cr ppt.
1	1,0	0,315	9,4	0,6
2	2,0	0,305	9,1	0,9
3	4,0	0,295	8,8	1,2
4	6,0	0,285	8,5	1,5
5	8,0	0,260	7,8	2,2
6	10,0	0,250	7,5	2,5

Obs.: diluição adicional 1:4 em todas as amostras, para permitir leitura comparativa com a curva de calibração (fig. 9).

Pode-se observar a alta eficiência da co-precipitação de cromo em micro-quantidade, mesmo com pequena quantidade de zinco, que necessitaria, contudo, ser adicionado em maior quantidade para remover, quantitativamente, cromo presente em escala de miligramas. Quanto ao vanádio, à proporção que aumenta a quantidade de zinco, aumenta a presença do mesmo no precipitado, contaminando o radiocromo removido. Objetivando a remoção do máximo de cromo, mesmo com o acompanhamento de maior quantidade de impureza, o que implica num maior número de etapas analíticas, optou-se pelo uso de 10,0 mg de zinco como massa ótima de precipitante, tendo-se em vista a separação de cromo em escala de microgramas.

4.3- Efeito do volume do sistema

Uma série de tubos de ensaio, contendo cada um 10,0 mg de zinco, na forma de nitrato, e 1,0 ml de solução de ^{51}Cr de alta

atividade específica (29 400 cpm/ml), foi tratada com solução de hidróxido de sódio a 10%, até precipitação quantitativa do zinco, sendo completados os volumes a valores diferentes com água destilada. Após centrifugação a 2 500 rpm, por alguns minutos, foi coletado 1,0 ml de cada sobrenadante, para contagem gama, conforme exposto na tabela 13.

Tabela 13 - Efeito do volume na co-precipitação de cromo

tubo	volume (ml)	cpm/ml de sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% de Cr no ppt.
1	3,0	48	144	29 256	99,5
2	4,0	45	180	29 228	99,4
3	5,0	43	215	29 185	99,3
4	6,0	38	228	29 172	99,2
5	8,0	37	296	29 104	99,0
6	10,0	31	310	29 090	98,9

Uma bateria de tubos de ensaio foi preparada com 10,0 mg de vanádio, na forma de solução de metavanadato de sódio, e 10,0 mg de zinco, como nitrato. O zinco foi precipitado quantitativamente com solução de hidróxido de sódio a 10% e o volume final dos tubos ajustado a valores diferentes. Os tubos foram centrifugados por alguns minutos, a 2 500 rpm, sendo tomadas alíquotas de 1,0 ml dos sobrenadantes para determinação de vanádio. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 14.

Como se pode notar, a partir das tabelas 13 e 14, a co-precipitação do cromo apresentou pouca variação com o volume, mas o vanádio foi sensivelmente melhor separado a volumes maiores. Devido à limitação de volume imposta pelo equipamento empregado, foi adotado o volume de 5,0 ml para prosseguimento dos

testes preliminares. Futuramente, para eventuais preparações, o equipamento poderá sofrer alterações, possibilitando melhor rendimento e diminuindo o número de etapas de separação.

Tabela 14 - Efeito do volume na co-precipitação de vanádio

tubo	volume (ml)	abs	mg V no sob.	mg V no ppt.
1	3,0	0,385	6,9	3,1
2	4,0	0,320	7,6	2,4
3	5,0	0,265	7,9	2,1
4	6,0	0,225	8,1	1,9
5	8,0	0,175	8,4	1,6
6	10,0	0,150	9,0	1,0

Obs.: diluição adicional 1:4 em todas as amostras, para permitir leitura comparativa com a curva de calibração (fig. 9).

5.4- Determinação do máximo removível de cromo

Foi preparada uma série de tubos de ensaio contendo quantidades variáveis de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica (29 400 cpm/ml), cada tubo recebendo 10,0 mg de zinco, na forma de nitrato. Após precipitação quantitativa do zinco com solução de hidróxido de sódio a 10%, os tubos foram centrifugados a 2 500 rpm, por alguns minutos, sendo coletado 1,0 ml de cada sobrenadante para contagem gama. Os resultados são exibidos na tabela 15.

O mesmo procedimento foi executado a partir de volumes diferentes de solução de ^{51}Cr misturado a cromo inativo (60 700 cpm/ml, 2,0 mg Cr/ml). Foram obtidos os resultados mostrados na tabela 16.

Tabela 15 - Co-precipitação de cromo em micro-quantidade

tubo	volume de ^{51}Cr (ml)	cpm/ml de sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% de Cr no ppt.
1	0,1	30	150	2 790	94,9
2	0,2	26	130	5 750	97,8
3	0,4	28	140	11 620	98,8
4	0,6	20	100	17 540	99,4
5	0,8	31	155	23 365	99,3
6	1,0	49	245	29 155	99,2

Tabela 16 - Co-precipitação de cromo em macro-quantidade

tubo	mg de Cr	cpm/ml de sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% de Cr no ppt.
1	0,2	50	250	5 820	95,9
2	0,4	45	225	11 915	98,2
3	0,8	70	350	23 930	98,6
4	1,2	792	3 960	32 460	89,1
5	1,6	3 122	15 610	32 950	67,9
6	2,0	5 330	26 650	34 050	56,1

Pela observação dos dados das tabelas 15 e 16, pode-se verificar a alta eficiência da co-precipitação de cromo, por intermédio de 10,0 mg de zinco, até a marca de 0,8 mg, a partir de que a eficiência passa a sofrer progressiva diminuição.

A massa estipulada de zinco é suficiente para atendimento das necessidades do trabalho, pois permite a remoção de quantidades de radiocromo da ordem de microgramas.

5.5- Co-precipitação do vanádio em função de sua massa

Uma série de tubos de ensaio contendo, cada um, 10,0 mg de zinco, na forma de nitrato, e quantidades diferentes de metavanadato de sódio, foi submetida à precipitação quantitativa do zinco com hidróxido de sódio em solução a 10%, sendo completados os volumes para 5,0 ml e centrifugados a 2 500 rpm, por alguns minutos. Foi tomada alíquota de 1,0 ml de cada sobrenadante para determinação de vanádio, cujos dados obtidos sendo mostrados na tabela 17.

Tabela 17 - Co-precipitação do vanádio em função de sua massa

tubo	mg V	abs	mg V no sob.	mg V no ppt.
1	1,0	0,080	0,6	0,4
2	2,0	0,170	1,3	0,7
3	4,0	0,390	2,9	1,1
4	6,0	0,305 *	4,6	1,4
5	8,0	0,405 *	6,0	2,0
6	10,0	0,515 *	7,7	2,3

* - diluição adicional 1:2, para permitir leitura comparativa com a curva de calibração (fig. 9).

Tendo em vista o fato de o vanádio apresentar co-precipitação proporcional à massa do mesmo presente em solução, como mostra a tabela 17, torna-se interessante introduzir a menor massa possível deste elemento no sistema de separação. As lâminas de vanádio irradiadas devem, antes da dissolução, ter removidas as partes periféricas não atingidas pelo feixe de partículas, onde não se verificou transmutação nuclear.

5.6- Efeito do pH da solução

Foi preparada uma bateria de tubos de ensaio apresentando, cada um, 10,0 mg de zinco, na forma de nitrato, e 1,0 ml de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica (29 400 cpm/ml). Foram gotejadas quantidades diferentes de solução de hidróxido de sódio a 10% em cada tubo, sendo completados os volumes, com água destilada, até 5,0 ml. Após centrifugação por alguns minutos, a 2 500 rpm, foram coletadas alíquotas de 1,0 ml dos sobrenadantes, para contagem gama. O pH das soluções foi medido por meio de pHmetro. Os resultados observados são mostrados na tabela 18.

Tabela 18 - Efeito do pH na co-precipitação da cromo

tubo	sol. NaOH (gotas)	pH	cpm/ml de sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% Cr no ppt.
1	5	6,4	46	230	29 170	99,2
2	10	6,6	34	170	29 230	99,4
3	15	7,1	53	265	29 135	99,1
4	20	7,5	40	200	29 200	99,3
5	25	11,5	430	2 150	27 250	92,7
6	30	11,7	560	2 800	26 600	90,5

Diferentes tubos de ensaio, cada um recebendo 10,0 mg de zinco, na forma de nitrato, e 10,0 mg de vanádio, como metavanadato de sódio, foram acrescidos de quantidades diferentes de solução de hidróxido de sódio a 10%, sendo completados os volumes a 5,0 ml, com água destilada. Os tubos foram centrifugados a 2 500 rpm, por alguns minutos, sendo medidos os pH dos sobrenadantes e coletadas alíquotas dos mesmos para determinação de vanádio. Os resultados são mostrados na tabela 19.

Tabela 19 - Efeito do pH na co-precipitação de vanádio

tubo	sol. NaOH (gotas)	pH	abs	mg V no sob.	mg V no ppt.
1	5	6,5	0,310	9,2	0,8
2	10	6,6	0,280	8,4	1,6
3	15	6,7	0,275	8,3	1,7
4	20	7,2	0,255	7,7	2,3
5	25	10,8	0,260	7,8	2,2
6	30	12,0	0,255	7,7	2,3

Obs.: diluição adicional 1:4 em todas as amostras, para permitir leitura comparativa com a curva de calibração (fig. 9).

A perda de eficiência na co-precipitação de cromo com o aumento de pH pode ser atribuída à eventual formação de CrO_2^- [41], forma solúvel, que se desprenderia do precipitado formado. Verifica-se uma faixa ótima para o pH de co-precipitação em soluções pouco alcalinas, em que o zinco não tenha precipitado totalmente, havendo baixa concentração de hidroxila na solução.

Quanto à co-precipitação de vanádio, a experiência mostrou o menor grau de contaminação do precipitado para as soluções menos alcalinas, o que confirma ser esta a condição de pH ideal para que seja alcançada a melhor separação.

5.7- Efeito do envelhecimento do precipitado

Tubos de ensaio contendo 10,0 mg de zinco, como nitrato, e 1,0 ml de solução de ^{51}Cr de alta atividade específica (29 400 cpm/ml), tiveram o zinco precipitado quantitativamente com solução de hidróxido de sódio a 10% e o volume final

ajustado em 5,0 ml, com água destilada. Após tempos diferentes, os tubos foram centrifugados e foi coletada alíquota de 1,0 ml de cada sobrenadante, para contagem gama. Os dados obtidos são mostrados na tabela 20.

Tabela 20 - Efeito do envelhecimento do precipitado sobre a co-precipitação de cromo

tubo	tempo (horas)	cpm/ml no sob.	cpm no sob.	cpm no ppt.	% Cr no ppt.
1	0,3	41	205	29 195	99,3
2	2,3	41	205	29 195	99,3
3	5,7	28	140	29 260	99,5
4	20,3	26	130	29 270	99,6
5	26,3	21	105	29 295	99,6
6	93,0	20	100	29 300	99,7

Uma série de tubos de ensaio, cada um com 10,0 mg de zinco, na forma de nitrato, e 10,0 mg de vanádio, como metavanadato de sódio, recebeu solução de hidróxido de sódio a 10% até precipitação quantitativa do zinco. Os volumes foram elevados a 5,0 ml com água destilada e os tubos agitados e deixados em repouso por tempos diferentes, sendo centrifugados a 2 500 rpm por alguns minutos. Foi tomada alíquota de 1,0 ml de cada sobrenadante para determinação de vanádio, com os resultados mostrados na tabela 21.

Os resultados apontados nas tabelas 20 e 21 deixam claro a independência do tempo de envelhecimento do precipitado na co-precipitação do cromo, havendo pequena liberação de vanádio após período de muitas horas, o que não chega a ser interessante do ponto de vista experimental.

Tabela 21 - Efeito do envelhecimento do precipitado sobre a co-precipitação de vanádio

tubo	tempo (horas)	abs	mg V no sob.	mg V no ppt.
1	0,3	0,255	7,7	2,3
2	2,3	0,265	7,9	2,1
3	5,7	0,255	7,7	2,3
4	20,3	0,250	7,5	2,5
5	26,3	0,270	8,1	1,9
6	93,0	0,265	8,0	2,0

Obs.: diluição adicional 1:4 em todas as amostras, para permitir leitura comparativa com a curva de calibração (fig. 9).

6- Separação de ^{51}Cr de zinco

Foi testado o método de separação por resina de troca aniônica /48/, sendo usada a resina AG1-X8, procedência Bio-Rad, EUA. O cromo trivalente é eluído na forma CrCl_4^- , enquanto o zinco bivalente é adsorvido como ZnCl_4^{2-} /47/.

Uma solução, preparada a partir de 10,0 mg de zinco, como nitrato, e algumas gotas de solução de radiocromo (62 800 cpm) dissolvidas em 2,0 ml de ácido clorídrico 2 M, foi passada por uma coluna contendo a resina acima. O eluído foi coletado em tubo de contagem. Foram feitas duas novas eluições, sendo a primeira com 2,0 ml de ácido clorídrico 2 M e a segunda com 2,0 ml de água destilada. Os eluídos foram, na mesma forma, recolhidos em tubos de contagem, bem como a resina. As alíquotas coletadas foram submetidas a contagem gama e determinação

espectrofotométrica do zinco, por absorção atômica. Os resultados obtidos são mostrados na tabela 22.

Tabela 22 - Separação de ^{51}Cr de zinco

tubo	cpm	abs	ppm Zn
1º eluído (HCl)	54 340	13	~0,1
2º eluído (HCl)	8 380	16	~0,1
3º eluído (H_2O)	65	394 *	4 400
resina	82	-	-

* - diluição adicional 1:1 000, para permitir leitura comparativa com a curva de calibração (figura 7).

Coluna: de vidro, 0,5 cm de diâmetro, torneira de teflon.

Resina: capacidade	1,4 meq/ml
forma	cloreto
mesh	200-400
altura da coluna	5 cm

A separação obtida entre o radiocromo e o zinco é suficiente, em se considerando os objetivos do trabalho, visto que a contaminação do produto situou-se muito abaixo de 1 ppm de zinco e as perdas de radiocromo, tanto na resina como na eluição com água, podem ser desprezadas, se comparadas com o total recuperado através das eluições com ácido clorídrico.

7- Separação de ^{51}Cr de sódio

Foi preparada uma solução de 5,0 mg de zinco, na forma de nitrato, 5,0 mg de sódio, como cloreto, e 1,0 ml de solução de

^{51}Cr de alta atividade específica (29 400 cpm/ml), em volume total de 2,0 ml. Essa solução foi passada por resina de troca catiônica AG 50W-X8, sendo o eluído coletado em tubo de contagem. Novas eluições foram feitas, com o estabelecimento de um gradiente de pH, com os eluídos sendo, também, coletados em tubos de contagem, o mesmo se dando com a resina. O zinco e o sódio foram determinados por absorção atômica, enquanto o radiocromo o foi por contagem g. Os resultados analíticos são mostrados na tabela 23.

Tabela 23 - Separação de ^{51}Cr de zinco e sódio

eluente (2,0 ml)			cpm	zinco		sódio	
				abs	ppm	abs	ppm
amostra			385	5	<0,1	508 *	410
HClO ₄	0,05	M	411	8	<0,1	512 *	410
"	0,1	M	490	13	0,1	500 *	400
"	0,2	M	846	5	<0,1	487 *	390
"	1,0	M	203	7	<0,1	490 *	390
"	2,0	M	359	791 *	1 020	485 *	390
"	3,0	M	150	873 *	1 220	118	1,2
"	4,0	M	4 239	209 *	240	94	0,8
HCl	5,0	M	20 622	36	0,4	46	0,4
resina			1 527	-	-	-	-

* - diluição adicional 1:100, para permitir leituras comparativas com as curvas de calibração (figuras 7 e 8).

Coluna: de vidro, 0,5 cm de diâmetro, torneira de teflon

Resina: capacidade 1,7 meq/ml
forma hidrogênio
mesh 100 - 200
altura da coluna 5 cm

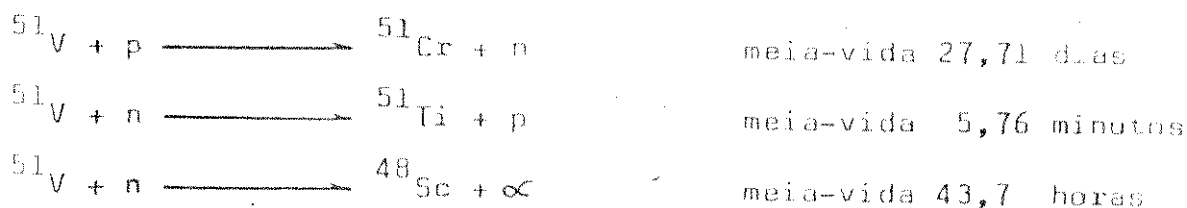
A partir dos resultados expostos na tabela 23, pode-se observar que a separação entre cromo e sódio é eficiente, dentro das características do trabalho, o que não ocorre com a separação entre cromo e zinco, que aparecem misturados no eluído com ácido perclórico 4,0 M. Esse fator obriga à utilização do método de separação descrito na seção anterior.

8- Sequência experimental

Tendo em vista os resultados obtidos nos testes preliminares, mostrados nas páginas anteriores, foi possível estabelecer a sequência experimental mostrada no fluxograma da figura 10, a que foi adotada no processamento das amostras.

9- Irradiação do vanádio metálico

Uma lâmina de vanádio metálico de alta pureza, de 0,16 g, foi irradiada no ciclotron do Instituto de Engenharia Nuclear, no Rio de Janeiro, por duas horas, com fluxo de prótons de 10 μ A e energia de 19 MeV. Durante a irradiação, verificaram-se as seguintes reações nucleares /21/:



10- Processamento controlado da amostra

Uma semana após a irradiação (tempo suficiente para decaimento das impurezas de meia-vida curta), a parte efetivamente irradiada do alvo foi cortada com uma tesoura e atacada com 10 ml de ácido nítrico 6 M, à temperatura ambiente, sendo tomado 1,0 ml para prosseguimento.

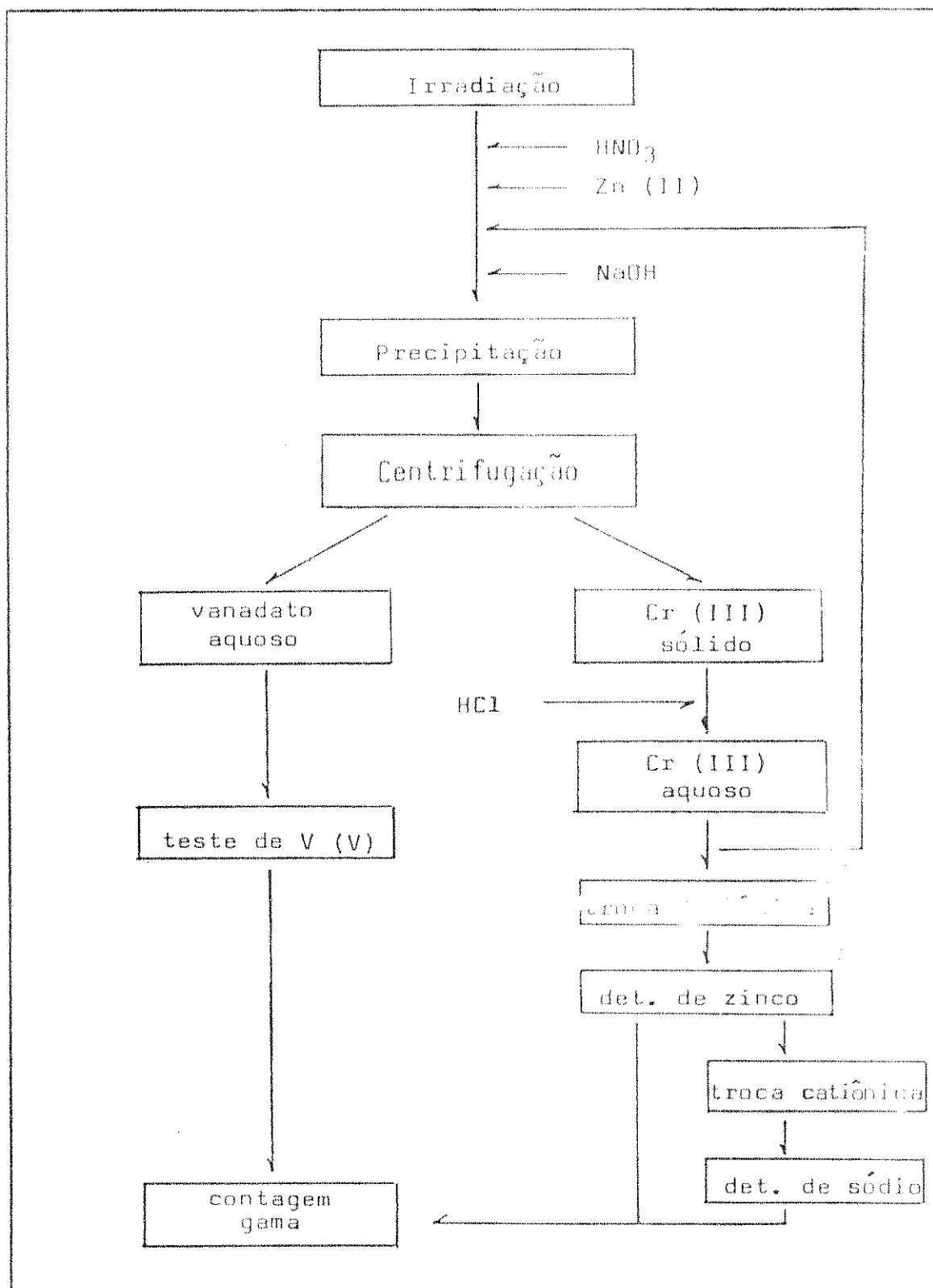


Figura 10 - Fluxograma do procedimento experimental

Foram adicionados 10,0 mg de zinco, como nitrato, em solução aquosa, e gotejada solução de hidróxido de sódio a 10% para a precipitação semi-quantitativa do zinco, com controle do pH numa faixa de baixa alcalinidade (nunca superior a 8,0), pelo emprego de pHmetro.

O volume foi ajustado a 5,0 ml e o sistema centrifugado, por alguns minutos, a 2 500 rpm, sendo o sobrenadante removido totalmente com pipeta graduada.

Foi testado vanádio no sobrenadante com 8-hidroxiquinolina, de acordo com o discutido à página 51. O precipitado foi dissolvido com um mínimo de ácido clorídrico 6 M, sendo repetido o ciclo precipitação-dissolução até teste negativo de vanádio no sobrenadante. Foram tomadas alíquotas de 1,0 ml dos sobrenadantes para contagem gama.

Uma vez removido todo o vanádio, a amostra, em meio clorídrico 2 M, foi passada por resina de troca aniônica AG1-X8, como descrito à página 67, sendo eluído o radiocromo e ficando retido o zinco. Foi empregada solução de ácido clorídrico 2 M para eluição e lavagem da resina, num volume total de 5,0 ml. A resina foi transferida para tubo de contagem, para verificação de eventuais perdas de radiocromo.

O eluído foi coletado em béquer de 25 ml, sendo evaporada a solução, a quente, para eliminação do excesso de ácido, o que foi acompanhado com testes, no vapor, com papel indicador universal, até teste neutro. A eliminação do excesso de ácido é necessária para separação do sódio pelo método descrito à página 68, que deve ser iniciada a um valor mais alto de pH.

A amostra remanescente no béquer foi diluída com ácido perclórico 3,0 M e passada por resina de troca catiônica AG 50W-X8,

conforme já descrito, à página 68. O béquer foi lavado com pequenos volumes de ácido perclórico 3,0 M, que foram, também, passados pela resina. Para eliminar o resíduo de perclorato, a resina foi lavada com 2,0 ml de água destilada, coletada no mesmo frasco do eluído com ácido perclórico, perfazendo o total de 8,0 ml. Para efeito de avaliação das perdas de radio-cromo, foi tomado 1,0 ml do eluído, para contagem.

Foram passadas pela resina três alíquotas de 2,0 ml de ácido clorídrico 5,0 M, para remoção do ^{51}Cr retido, sendo recolhidas num mesmo frasco, para armazenamento. Foi tomado 1,0 ml do produto final para contagem gama e determinação da pureza radionuclídica, e algumas alíquotas para testes espectrofotométricos de vanádio, zinco, sódio e cromo.

Os resultados do processamento são mostrados na tabela 24, e as características químicas do produto final são apresentadas na tabela 25.

III- Processamento simplificado da amostra

Fendo em vista a obtenção de um método prático, isento do inconveniente (na prática) controle rigoroso das condições físico-químicas do sistema em tratamento, foram tomadas algumas gotas da solução de vanádio dissolvido em ácido nítrico, sendo repetido, em linhas gerais, o procedimento descrito na seção anterior. Foram suprimidas as etapas relativas à remoção do sódio e ao controle de parâmetros como pH e volume.

A centrífuga utilizada para esta amostra permitiu o tratamento de volumes maiores, apresentando, todavia, o inconveniente da formação de acúmulo de material precipitado sobre as paredes do tubo em que a amostra é centrifugada, dificultando, depois, a remoção do sobrenadante com pipeta.

Tabela 24 - Tratamento da amostra sob as condições experimentais determinadas nos testes preliminares

	cpm/ml	cpm	teste de V	% ⁵¹ Cr
amostra (1,0 ml)	470 800	470 800	790 000 ppm	100,00
1ª sob.	734	3 670	positivo	0,78
2ª sob.	831	4 155	"	0,88
3ª sob.	627	3 135	"	0,67
4ª sob.	803	4 015	"	0,85
5ª sob.	408	2 040	"	0,43
6ª sob.	788	3 940	negativo	0,84
resina aniônica	-	997	-	0,21
eluição de sódio	708	5 664	-	1,20
resina catiônica	-	681	-	0,15
perdas durante o processamento —				6,01

Tabela 25 - Características químicas do produto final

cpm/ml	73 340
cpm total (6 ml)	440 040
% ⁵¹ Cr (rendimento)	93,47
vanádio	leitura de abs.: * < 1 ppm
zinco	leitura de abs.: 12 0,1 ppm
sódio	leitura de abs.: 28 0,3 ppm
cromo total	leitura de abs.: 1 - 2 0 ppm

* - Determinado pelo método das adições padrão /58/.

Os resultados obtidos na aplicação da versão simplificada do tratamento são mostrados na tabela 26.

Tabela 26 - Rendimento do tratamento simplificado

amostra	volume (ml)	cpm/ml	cpm	% ^{51}Cr
1ª sob.	11,0	106	1 166	4,47
2ª sob.	12,0	35	420	1,61
3ª sob.	13,5	13	176	0,67
4ª sob.	11,5	25	288	1,10
5ª sob.	11,0	10	110	0,42
6ª sob.	11,5	14	161	0,62
resina aniônica	-	-	42	0,16
produto	6,9	3 439	23 729	90,94

A comparação direta das tabelas 24 e 26 permite estabelecer a versatilidade do método, que, mesmo sem um controle mais rigoroso sobre suas condições físico-químicas de aplicação, ainda atinge rendimento superior a 90%.

O uso de centrífuga melhor adaptada a tubos de maior volume e posicionamento correto dos mesmos, possibilitando a formação de depósitos firmes, no fundo dos tubos, evitando o desprendimento de partículas do precipitado, que são eliminadas com o sobrenadante, deverá possibilitar alguma melhora no rendimento, reduzindo o número de etapas necessárias para a separação do vanádio, bem como a quantidade de radiocromo perdido em cada sobrenadante removido.

Quanto às características químicas do produto final, este mostrou-se quase isento de vanádio, zinco e sódio, espécies remanescentes ao nível de traços. Não foi possível detectar a presença de cromo inativo no produto, mesmo porque a amostra de vanádio submetida à irradiação era de altíssima pureza, isenta de cromo.

12- Análise radionuclídica

Com o auxílio do analisador multicanal, como mostrado na figura 11, foi efetuado o levantamento radionuclídico do produto obtido (seção 10).

A tabela 27 mostra os dados obtidos no levantamento das espécies presentes no produto, com intervalo de um mês entre as tomadas de medidas. É possível notar a presença dominante do radiocromo, como única espécie ativa presente em quantidade significativa.

A figura 12 exhibe, parcialmente, o espectro obtido com o uso do analisador multicanal. A presença exclusiva do pico do radiocromo é coerente com os dados da tabela 27. O pico menor, à esquerda, não é devido a qualquer espécie ativa presente, mas aparece como consequência da existência de um sinal intenso, devido ao radiocromo, no caso. Este fenômeno é denominado efeito Compton.

A tabela 28 apresenta as contagens obtidas para o produto ao longo de algumas semanas. Os dados, plotados na figura 13, levam à identificação do tempo de meia-vida característico do ^{51}Cr , de 27 dias, comparável aos 27,71 dias obtidos da literatura /78/.

Como segunda maneira de identificação do radionuclídeo emissor, a energia de emissão de uma série de padrões é mostrada

na tabela 29, com os respectivos canais de leitura no analisador multicanal. Os dados são plotados na figura 14. A comparação com o produto obtido permite identificá-lo como ^{51}Cr , de energia de emissão no nível de 0,320 MeV.

As duas outras fontes detectadas podem ser atribuídas a impurezas presentes na amostra irradiada, ou originadas durante a irradiação. É possível verificar, pela tabela 27, que o decaimento dessas fontes emissoras é mais rápido que o do radiocromo. Não foi possível, todavia, construir uma curva de decaimento para estes contaminantes, em vista da irregularidade dos dados obtidos e do baixo índice de contagens.

Como se pode ver, à figura 14, o pico do canal 267 corresponde a 0,5 MeV, podendo ser interpretado como resultante da aniquilação do positrônio (0,511 MeV). O pico do canal 351 situa-se a 0,65 MeV, bastante próximo da energia de emissão do ^{137}Cs , radionuclídeo muito usado como padrão de calibração na maioria dos laboratórios radioquímicos. Essa informação torna possível aventar a possibilidade de contaminação do alvo por contato com instrumental contaminado, antes ou durante a irradiação. Resta, ainda, a possibilidade de o poço de contagem estar contaminado, provocando o aparecimento dos sinais detectados, mas esta última hipótese é pouco provável, devido à ausência desses picos na contagem do "background".

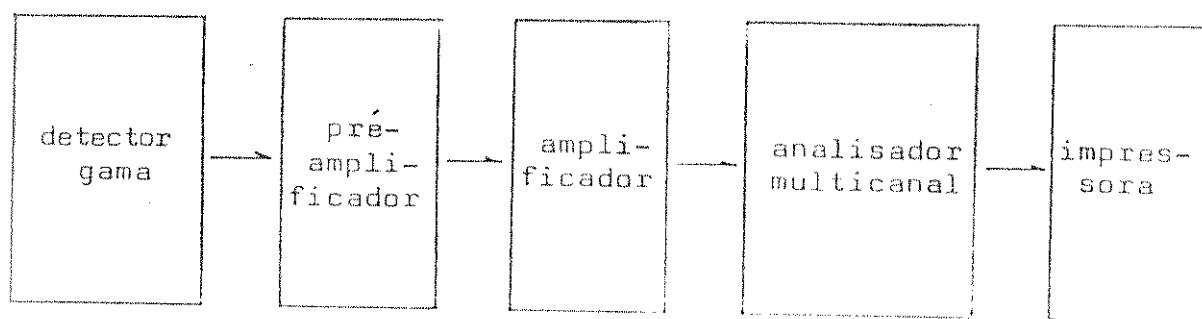


Figura 11 - Montagem do analisador multicanal

Tabela 27 - Determinação dos emissores gama no produto final

pico	limites	área	cpm	%
173	130-219	15 817 544	316 351	99,82
		7 772 005	155 440	99,88
257	231-272	2 911	58	0,02
		927	19	0,01
342	293-376	24 733	495	0,16
		8 137	163	0,01

Obs.: Decorrido um mês entre as duas leituras,
tomadas com tempo de contagem de 3 000 s.

Tabela 28 - Decaimento dos emissores gama do produto final

tempo (dias)	cpm/pico		
	173	267	342
0	474 194	155	423
14	316 351	58	495
47	155 440	19	163

Obs.: Tempo de contagem de 3 000 s.

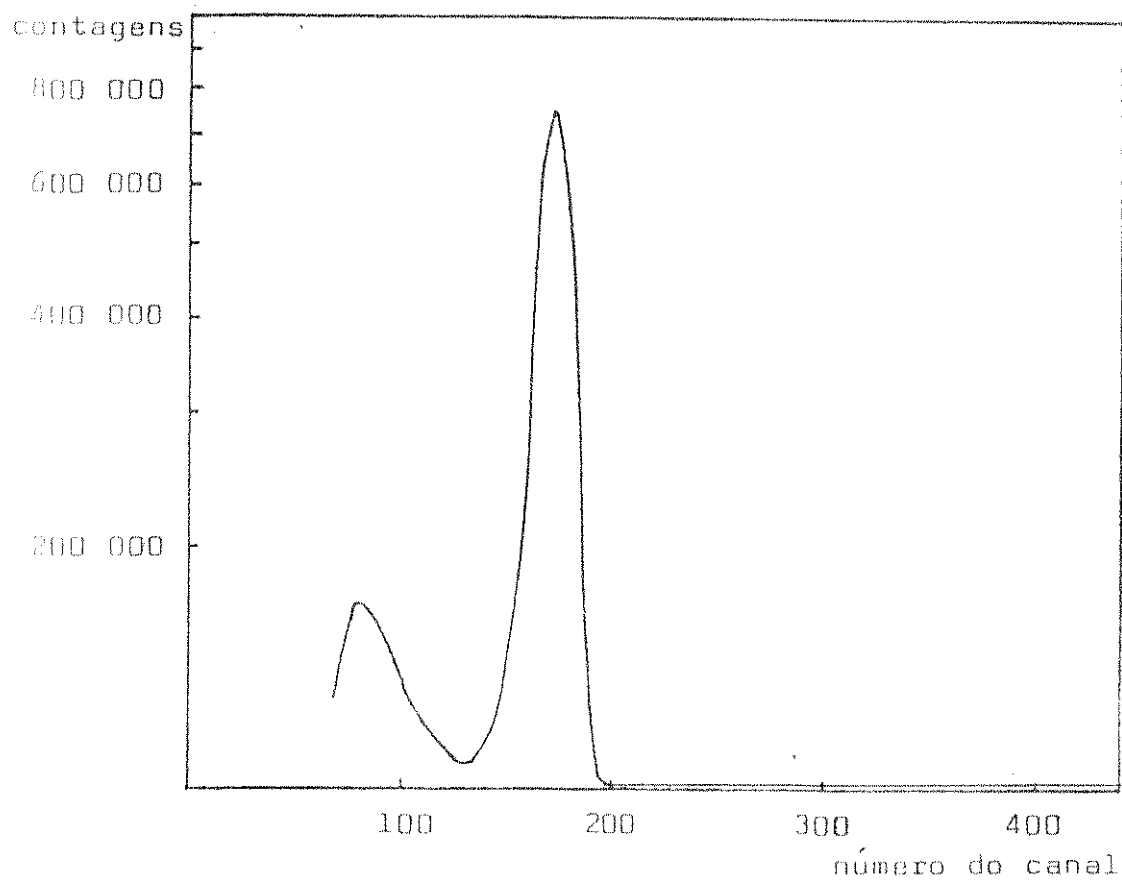


Figura 12 - Espectro gama do produto final

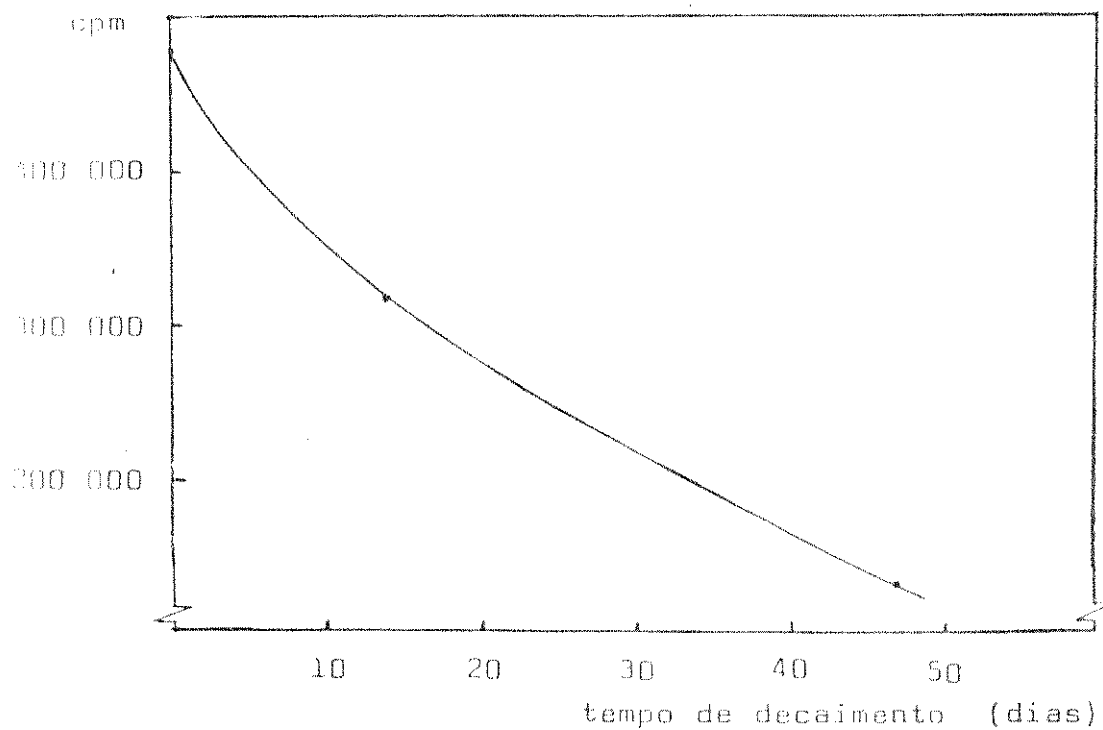


Figura 13 - Decaimento dos emissores gama do produto final

Tabela 29 - Energias de emissão de diversos radionuclídeos e sua localização no analisador multicanal

radionuclídeo	canal	energia (MeV)
^{51}Cr *	173	0,320
^{137}Cs	359	0,662
^{54}Mn	447	0,834
^{60}Co	633	1,17
	717	1,33

* - Procedente da New England Nuclear

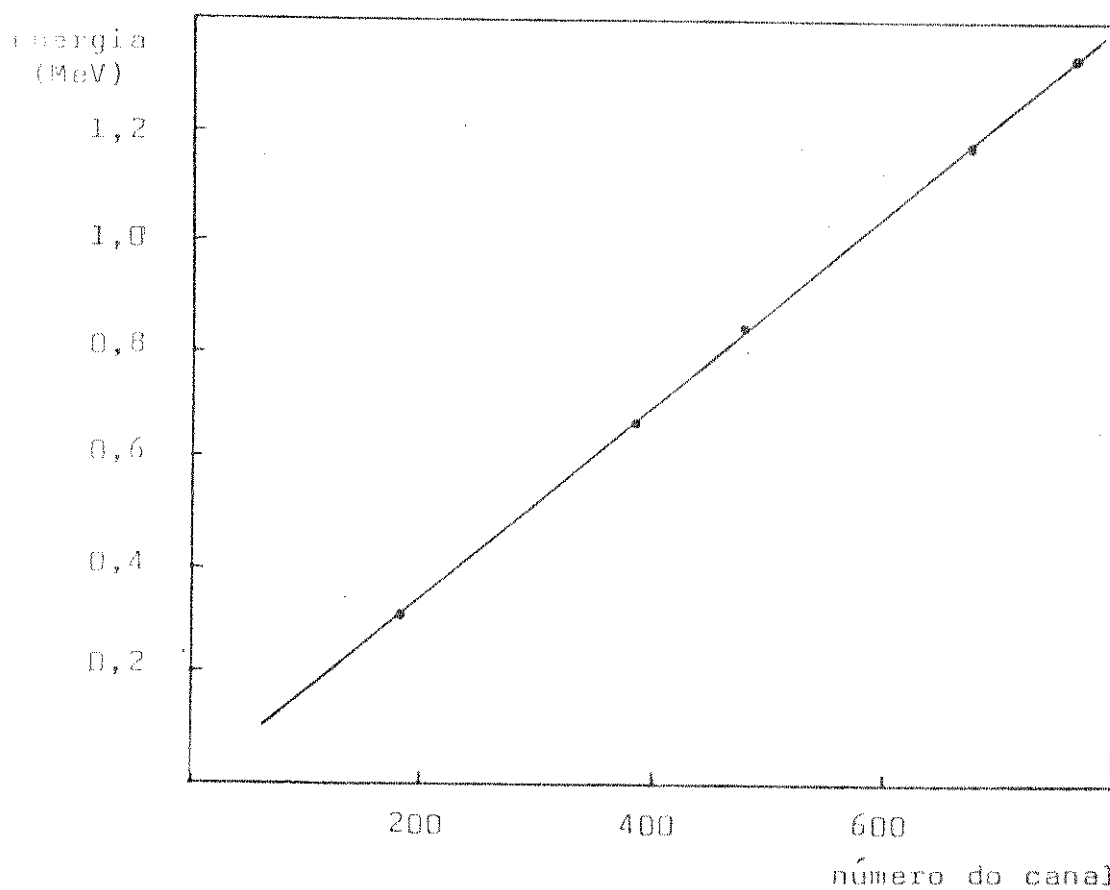


Figura 14 - Localização das energias de emissão no multicanal

DISCUSSÃO

1. A primeira questão que se levanta é a da validade da hipótese de que a linguagem natural é um sistema de comunicação que pode ser analisado de forma científica. Esta hipótese é a base de toda a teoria da linguagem natural e, portanto, de toda a ciência da linguagem.

2. A segunda questão é a da validade da hipótese de que a linguagem natural é um sistema de comunicação que pode ser analisado de forma científica. Esta hipótese é a base de toda a teoria da linguagem natural e, portanto, de toda a ciência da linguagem.

3. A terceira questão é a da validade da hipótese de que a linguagem natural é um sistema de comunicação que pode ser analisado de forma científica. Esta hipótese é a base de toda a teoria da linguagem natural e, portanto, de toda a ciência da linguagem.

4. A quarta questão é a da validade da hipótese de que a linguagem natural é um sistema de comunicação que pode ser analisado de forma científica. Esta hipótese é a base de toda a teoria da linguagem natural e, portanto, de toda a ciência da linguagem.

5. A quinta questão é a da validade da hipótese de que a linguagem natural é um sistema de comunicação que pode ser analisado de forma científica. Esta hipótese é a base de toda a teoria da linguagem natural e, portanto, de toda a ciência da linguagem.

Discussão

O objetivo principal do trabalho, a produção de ^{51}Cr livre de carregador, pode ser atingido com maior segurança a partir da escolha de um alvo adequado. O vanádio metálico irradiado apresentou características bastante interessantes, experimentalmente, tais como a ausência de formação, em quantidade apreciável, de radionuclídeos de meia-vida longa, à exceção do radiocromo, o que facilitou o procedimento analítico.

Da mesma forma, a fácil dissolução da amostra irradiada, em ácido nítrico 6 M, a frio, evitando reações mais energéticas, que pudessem vir a alterar o estado de oxidação das espécies originadas, permitiu o desenvolvimento de um procedimento analítico de reduzido número de etapas.

Como os testes indicaram, a presença de vanádio no precipitado, como impureza, é função da quantidade de vanádio na amostra, aumentando o grau de contaminação do produto removido por co-precipitação, à medida que são tratadas amostras maiores, o que obriga a um número maior de ciclos precipitação-dissolução, diminuindo o rendimento do processo.

Pelas características de irradiação no ciclotron, contudo, é problemática a irradiação de amostras demasiado pequenas, embora o feixe de partículas incida sobre uma fração do alvo, fazendo com que o cromo produzido seja localizado numa determinada porção da lâmina, identificável à simples vista da mesma, como uma região escurecida, que deve ser removida, mecanicamente, para o ataque com ácido.

A separação do vanádio foi feita por co-precipitação com hidróxido de zinco, em vista dos resultados obtidos nos testes

preliminares, comparativamente aos demais agentes precipitantes testados, devido à alta eficiência na remoção seletiva do radiocromo, e à homogeneidade do precipitado.

O desenvolvimento do processo em micro-escala permitiu recuperação praticamente total do radiocromo, ocorrendo perdas crescentes à medida que a massa do mesmo aumentava de micro para miligramas, o que, contudo, situa-se muito acima da expectativa de aplicação do procedimento.

É possível observar a influência do fator volume na separação do vanádio, cuja permanência no precipitado, como contaminante, mostrou ser função inversa do volume líquido utilizado. O fator limitante, neste caso, foi a capacidade da centrífuga empregada, que não permite trabalhar com volumes maiores que o de um tubo de ensaio curto.

Este equipamento, convenientemente adaptado, com vistas a permitir a centrifugação de volumes da ordem de vinte, ou mais, mililitros, deverá possibilitar considerável redução no número de etapas analíticas para remoção da totalidade de vanádio, sem perdas significativas de rendimento em radiocromo, já que a co-precipitação deste mostrou-se menos sensível ao fator volume de sobrenadante.

Ainda no tocante às condições de separação do vanádio, o pH revelou-se fator importante na obtenção de alto rendimento em radiocromo quimicamente puro, como decorrência do estabelecimento de uma faixa ótima, a valores não muito elevados, com a permanência da maior quantidade possível de vanadato em solução, sem desprendimento apreciável de cromo, como CrO_2^- .

O envelhecimento do precipitado, embora proporcione pequena eliminação de vanádio, sem perda correspondente de cromo, não

chega a constituir fator relevante, pois o longo período necessário para que seja obtida uma pequena melhora na pureza do precipitado torna-se uma etapa não justificável.

A remoção de zinco e sódio, por troca iônica, apresenta como vantagens a rapidez e a simplicidade, proporcionando boa separação e um produto quase isento destes elementos, sem acarretar perdas ou alterações químicas no radiocromo. Não foi possível desenvolver um método para separação adequada de ambos os metais numa única etapa (uma coluna de resina, por exemplo), o que impediu a simplificação do procedimento.

A remoção do sódio só se justifica nos casos em que o produto seja destinado a aplicações em que este elemento apresente inconvenientes, como na marcação de compostos em que o sódio seja competitivo com relação ao cromo. A aplicação clínica do produto não impõe restrições ao sódio, permitindo a eliminação desta etapa no procedimento analítico.

A inexistência de outros radionuclídeos, além do próprio radiocromo, como evidenciado pela análise radionuclídica, deixa claro o acerto na escolha do alvo para irradiação. Os poucos processos secundários de transmutação nuclear, que ocorrem no ciclotron, dão origem a radionuclídeos de meia-vida bastante curta, não se constituindo em reais contaminantes do produto final.

Reagentes

Bicromato de potássio - Fisher Scientific Co., p.a.-ACS.
Cloreto de zinco - Carlo Erba, RPE 97%.
Nitrato de zinco - Ecibra, p.a..
Cloreto de sódio - Carlo Erba, p.a.-ACS 99%.
Metavanadato de sódio - The British Drug Houses, Ltd., 98%.
Hidróxido de sódio - Matheson, Coleman and Bell, 98,1%.
Nitrato férrico - J.T.Baker, p.a..
Nitrato de alumínio - J.T.Baker - 98,6%.
Nitrato cúprico - Carlo Erba, RP.
Carbonato de cálcio - Carlo Erba, RPE 99,5%.
Peróxido de hidrogênio - Ecibra, p.a.-ACS.
Ácido perclórico - Carlo Erba, RPE, 70%.
Ácido clorídrico - Carlo Erba, p.a. 37%.
Ácido nítrico - Carlo Erba, p.a. 65%.
Cloreto de cromo (III) - New England Nuclear, alta atividade específica.
Vanádio metálico eletrolítico, cedido pelo CNEN.

Referências

- 1- Adloff, J.P., J. Chromatog., 5 (1 961) 366.
- 2- Amaldi, E., D'Agostino, O., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rasetti, F., e Segrè, E., Proc. Roy. Soc., Londres, Série A 149 (1 935) 522.
- 3- Anderson, T., "Experimental Investigations of Chemical Aspects Associated with Nuclear Transformations in some Inorganic Solids", Tese, Universidade de Aarhus, Dinamarca (1 968).
- 4- Bergher, J.C., e Taylor, M., Science, 110 (1 949) 146.
- 5- Broda, E., e Schonfeld, I., "The Technical Applications of Radioactivity", vol. 1, Pergamon Press, Londres, (1 966) 83.
- 6- idem, 58.
- 7- idem, 56.
- 8- Carswell, D.J., "Introduction to Nuclear Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1 967) 220.
- 9- idem, 225.
- 10- idem, 183.
- 11- Chase, G.D., e Rabinowitz, J.L., "Principles of Radioisotope Methodology", 3ª ed., Burgess Publishing Company, Minneapolis, (1 967) 549.
- 12- Collins, C.H., Lanças, F.M., Andrade, J.C., e Collins, K.E., Química Nova, 2 (1 979) 6.
- 13- Collins, C.H., Collins, K.E., e Ackerhalt, R., J. Radioanal. Chem., 8 (1 971) 263.
- 14- Collins, K.E., Collins, C.H., Yang, M.H., Ke, C.N., Lo, J.M., e Yeh, S.J., J. Radioanal. Chem., 10 (1 972) 197.
- 15- Ebaugh, F.G., Jr., et al., J. Clin. Invest., 32 (1 953) 1 260.
- 16- Fermi, E., Amaldi, E., D'Agostino, O., e Segrè, E., Proc. Roy. Soc., Série A 146 (1 934) 483.
- 17- Gaines, M.J., Série Prisma, vol. 18, Edusp/Melhoramentos, São Paulo, (1 975) 82.
- 18- Garrison, W.M., e Hamilton, J.G., Chem. Rev., 49 (1 951) 237.

- 19- Garrison, W.M., Maxwell, R.D., e Hamilton, J.G., J. Chem. Phys., 18 (1 950) 155.
- 20- Gibson, J.B, Goland, A.N., Milgran, M., e Vineyard, G.H., Phys. Rev., 120 (1 960) 1 229.
- 21- Gile, J.D., Garrison, W.M., e Hamilton, J.G., J. Chem. Phys., 19 (1 951) 1 217.
- 22- Glueckauf, E., e Kitt, G.P., Proc. Roy. Soc., Londres, Série A 234 (1 956) 557.
- 23- Gray, S.J., e Frank, H., J. Clin. Invest., 32 (1 953) 1 000.
- 24- Gregory, J.N., Nature, Londres, 157 (1 946) 443.
- 25- Laissinsky, M., "Nuclear Chemistry and its Applications", Addison-Wesley, Reading, Mass., (1 964) 694.
- 26- idem, 701.
- 27- idem, 260.
- 28- Harbottle, G., e Maddock, A.G., J. Chem. Phys., 21 (1 953) 1 686.
- 29- Harbottle, G., e Sutin, N., J. Phys. Chem., 62 (1 958) 1 344.
- 30- Henkens, R.W., e Kalkwarf, D.R., Anal. Chem., 34 (1 962) 830.
- 31- Hopwood, F.L., e Phillips, J.T., Nature, Londres, 143 (1 939) 640.
- 32- Humphreys, R.L., Phys. Rev., 56 (1 939) 684.
- 33- Jordan, K., e Birden, J., Chem. Eng. News, 32 (1 954) 4 188.
- 34- Ke, C.N., Yeh, S.J., e Yang, M.H., Radiochem. Radioanal. Letters, 25 (1 976) 17.
- 35- Knoll, G.F., "Radiation Detection and Measurements", John Wiley and Sons, N. York, (1 979) 720.
- 36- Kopecky, J., "Neutron Capture γ -ray Spectra", IAEA, Viena, (1 975) 155.
- 37- Kreevans, J.R., Conley, C.L., e Sachs, M.V., J. Chronic. Disease, 3 (1 956) 234.
- 38- Kudo, K., e Suzuki, N., J. Radioanal. Chem., 26 (1 975) 327.
- 39- Ladrielle, T.G., Cogneau, M.A., e Apers, D.J., Radiochim. Acta., 22 (1 975) 65.
- 40- idem, 173.

- 41- Latimer, W., "Oxidation Potentials", 2^o ed., Prentice-Hall, N. Jersey, (1 952) 245.
- 42- Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc., 69 (1 947) 2 523.
- 43- Libby, W.F., J. Am. Chem. Soc., 62 (1 940) 1 930.
- 44- Maddock, A.G., e de Maine, M.M., Can. J. Chem., 34 (1956) 275.
- 45- Mafra, O.Y., "Técnicas e Medidas Nucleares", Edgard Blucher/Edusp, São Paulo, (1 973) 104.
- 46- Mani, R.S., Int. J. Appl. Rad. Isotop., 14 (1 962) 327.
- 47- Marinsky, J.A., "Ion Exchange: a Series of Advances", vol.1, M. Dekker, N. York, (1 966) 322.
- 48- idem, 317.
- 49- Mayneord, W.V., Reports on Progress in Physics, 14 (1951) 306.
- 50- Moore, C.B., Acc. Chem. Research, 6 (1 973) 323.
- 51- Moore, W.R., e Ward, H.R., J. Phys. Chem., 64 (1 960) 832.
- 52- Muller, H., Angew. Chem. Internat. Ed. Engl., 6 (1 967) 133.
- 53- Nath, A., Khorana, S., Mathur, P.K., e Sarup, S., Ind. J. Chem., 4 (1 966) 51.
- 54- Nordyke, R.A., et al., Clin Res., 8 (1 960) 116.
- 55- Ohmart, P.E., J. Appl. Phys., 22 (1 951) 1 504.
- 56- Pijck, J., Nuclear Science Series, NAS-NS-3-007 USAEC, (1964).
- 57- Rall, J.E., Am. J. Med., 20 (1 956) 719.
- 58- Ramirez-Muñoz, J., "Atomic Absorption Spectroscopy", Elsevier, Amsterdam, (1 968) 328.
- 59- Roche, M., et al., J. Clin. Invest., 36 (1 957) 1 183.
- 60- Rothfeld, B., e Rabinowitz, J.L., Am. J. Dig. Dis., 9 (1 964) 263.
- 61- Schroeder, H., Radiochem. Acta., 1 (1 962) 27.
- 62- Seitz, F., e Koehler, J.S., "Solid State Physics", vol. 2, Academic Press, N. York, (1 956) 305.
- 63- Shibata, N., Amano, H., Yoshihara, K., e Ebirara, H., Atompraxis, 15 (1 969) 43.
- 64- Slavin, W., "Atomic Absorption Spectroscopy", Interscience, N. York, (1 968) 96.
- 65- idem, 160.
- 66- idem, 185.

- 67- Smith, H.A., e Hunt, P.P., J. Phys. Chem., 64 (1 960) 383.
- 68- Soete, D., Hoste, J., e Lelieart, G., Int. J. Appl. Rad. Isotop., 8 (1 960) 134.
- 69- Spindel, W., e Taylor, T.I., J. Chem. Phys., 23 (1 955) 1 183.
- 70- Subramanian, G., et al., "Radiopharmaceuticals", The Society of Nuclear Medicine, Inc., Buffalo, (1 975) 49.
- 71- Szilard, L., e Chalmers, T.A., Nature, Londres, 134 (1 934) 462.
- 72- Taylor, H.S., e Glasstone, S., "A Treatise on Physical Chemistry", 3ª ed., vol. 1, Van Nostrand, N. York, (1 942) 65.
- 73- Telep, G., e Boltz, G.F., Anal. Chem., 23 (1 951) 901.
- 74- Thode, H.G., Smith, S.R., e Walking, F.O., Can. J. Research, 22B (1 944) 127.
- 75- Tompkins, E.R., Khym, J.X., e Cohn, W.E., J. Am. Chem. Soc., 69 (1 947) 2 769.
- 76- Vargas, J.I., "The Annealing Reactions of Irradiated Chromates", Tese, Cambridge University, (1 959).
- 77- Wagner, H.N., et al., J.A.M.A., 174 (1 960) 162.
- 78- Walker, F.W., Kirouac, G.J., e Rowrke, F.M., "Chart of the Nuclides", 20ª ed., Knolls Atomic Power Laboratory, General Electric, Schenectady, N. York, (1 977).
- 79- Weast, R.C., "Handbook of Chemistry and Physics", 58ª ed., CRC Press, West Palm Beach, Florida, (1 977) 141.
- 80- Willard, J.E., Ann. Rev. Nucl. Sci., 3 (1 953) 193.
- 81- "Radioisotope Production and Quality Control", Technical Reports Series nº 128, IAEA, Viena, (1 971) 124.
- 82- idem, 750.
- 83- idem, 761.
- 84- idem, 124.
- 85- "Treatise on Analytical Chemistry", vol. II-8, vários autores, Interscience, N. York, (1 961) 216.

Bibliografia Geral

Histórico

- Carswell, D.J., "Introduction to Nuclear Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1 967) 1-18.
- Chase, G.D., e Rabinowitz, J.L., "Principles of Radioisotope Methodology", 3ª ed., Burgess Publishing Company, Minneapolis, (1 967) 4-26.
- Haissinsky, M., "Nuclear Chemistry and its Applications", Addison-Wesley, Reading, Mass., (1 964) 1-27.

Produção e Separação de Radionuclídeos

- Broda, E., e Schonfeld, T., "The Technical Applications of Radioactivity", vol. 1, Pergamon Press, Londres, (1 966) 52-61.
- Carswell, D.J., "Introduction to Nuclear Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1 967) 165-185.
- Chase, G.D., e Rabinowitz, J.L., "Principles of Radioisotope Methodology", 3ª ed., Burgess Publishing Company, Minneapolis, (1 967) 324-369.
- Cohen, K., e Murphy, G.M., "The Theory of Isotope Separation", National Nuclear Energy Series, Manhattan Project Technical Section, 1ª ed., vol. III-1B, McGraw-Hill, N. York, (1 951) 103-136.
- Haissinsky, M., "Nuclear Chemistry and its Applications", Addison-Wesley, Reading, Mass., (1 964) 258-271.
- McKay, H.A.C., "Principles of Radiochemistry", Butterworth, Londres, (1 971) 225-267.
- "Radioisotope Production and Quality Control", Technical Reports Series nº 128, IAEA, Viena, (1 971).

Aplicações dos Radionuclídeos

- Broda, E., e Schonfeld, I., "The Technical Applications of Radioactivity", vol. 1, Pergamon Press, Londres, (1966) 64-311.
- Carswell, D.J., "Introduction to Nuclear Chemistry", Elsevier, Amsterdam, (1967) 212-234.
- Chase, G.D., e Rabinowitz, J.L., "Principles of Radioisotope Methodology", 3ª ed., Burgess Publishing Company, Minneapolis, (1967) 409-557.
- Faïres, R.A., e Parks, J.B.H., "Radioisotope Laboratory Techniques", 3ª ed., Butterworth, Londres, (1973) 242-283.
- Haissinsky, M., "Nuclear Chemistry and its Applications", Addison-Wesley, Reading, Mass., (1964) 270-308.
- Harvey, B.G., "Química Nuclear", Edgard Blucher/Edusp, São Paulo, (1969) 139-155.
- McKay, H.A.C., "Principles of Radiochemistry", Butterworth, Londres, (1971) 303-321.

Dados e Reações Nucleares

- Walker, F.W., Kirouac, G.J., e Rourke, F.M., "Chart of the Nuclides", 20ª ed., Knolls Atomic Power Laboratory, General Electric, Schenectady, N. York, (1977).
-