

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ESPÉCIES TRITIADAS OBTIDAS POR IRRADIAÇÃO
DE COMPOSTOS DE LÍTIO

Olmira Aina Estrázulas Yoshikawa

Orientador: *Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins*

TESE DE MESTRADO

1981

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Ao Renato,
meus pais e
Fernando

A G R A D E C I M E N T O S

- À Profa. Dra. Carol H. Collins, pelos ensinamentos e dedicação na tarefa de orientar esta tese.
- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, pela colaboração e incentivo, durante a realização deste trabalho.
- Aos colegas do Grupo de Radioquímica, especialmente a A.L.P. Valente, I.C.S. Fontes e M.G. Farris.
- Ao R. Yoshikawa, pela elaboração dos desenhos.
- À A.A.S. Estrázulas, pela inestimável cooperação.
- À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas, pela oportunidade concedida.
- À FAPESP, CNEN, CNPq, CAPES, pelo apoio financeiro concedido.

RESUMO

Quando compostos contendo lítio, são submetidos a irradiação com nêutrons, ocorre a reação nuclear ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$. Os átomos de trítio produzidos possuem alta energia cinética e após serem termalizados, podem reagir e alterar algumas das ligações químicas do retículo cristalino. Ao dissolver os compostos irradiados em solução aquosa, as várias espécies que contêm trítio podem reagir ou ficarem livres em solução, para reagirem com as moléculas do solvente ou com outras espécies presentes na solução.

Estudou-se as espécies tritiadas observadas no carbonato e no oxalato de lítio-6 e no oxalato de lítio natural irradiados e dissolvidos em solução aquosa. Empregou-se Cromatografia Líquida de Exclusão/Partição, para separar as espécies tritiadas e fez-se uso de padrões radiativos marcados com carbono-14 e carregadores correspondentes para as identificações.

No carbonato de lítio-6 separou-se nove espécies tritiadas, sendo que identificou as espécies: água, formaldeído e os ácidos glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico. Para o oxalato de lítio natural e do lítio-6 separou-se seis espécies tritiadas, das quais identificou: água e os ácidos glioxálico, glicólico, fórmico, sendo que não se detectou os ácidos acético e propiônico.

ABSTRACT

The nuclear reaction ${}^6\text{Li}(n,\alpha){}^3\text{H}$ occurs when compounds containing lithium are irradiated with neutrons. The resultant tritium atoms, after their high initial kinetic energy is thermalized, may react with chemical species within the solid to produce new chemical bonds. When the irradiated compounds are dissolved in an aqueous solution, the various species containing tritium may react with each other, with molecules of the solvent or with other species present in the solution.

In this study, the tritiated species resulting from aqueous dissolution of irradiated lithium carbonate and lithium oxalate were separated using exclusion/partition chromatography. Identifications were made by use of carbon-14 labelled tracers or by deslocation with carriers.

Nine tritiated product species were separated from irradiated lithium-6-enriched lithium carbonate. Of these, the following were identified: water, formaldehyde, formic acid, acetic acid, propionic acid, glyoxylic acid and glycolic acid. Six tritiated species were observed from irradiated lithium oxalate (prepared from both lithium-6-enriched lithium and natural abundance lithium), of which the following were identified: water, formic acid, glyoxylic acid and glycolic acid. Neither acetic nor propionic acid was detected.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

O comportamento químico de átomos que sofreram uma transformação nuclear (n, γ) tem despertado o interesse dos pesquisadores desde 1934, quando FERMI e colaboradores (1) descobriram que era possível preparar um grande número de radionuclídeos artificiais, pela irradiação de elementos químicos com nêutrons. Contudo, em inúmeros casos, os átomos radioativos formados eram isótopos dos átomos alvos e, por isto, não podiam ser satisfatoriamente separados por processos químicos.

O interesse por um método que permitisse isolar as espécies radioativas, fez com que SZILARD e CHALMERS (2), em 1934, irradiassem um composto químico, ao invés de um elemento. Os compostos poderiam ter suas ligações químicas rompidas, e os átomos radioativos, agora livres, teriam propriedades químicas diferentes de quaisquer outras espécies do sistema, e presumivelmente, seriam separáveis quimicamente. Desta forma, eles irradiaram o iodeto de etila com nêutrons térmicos e constataram que uma fração significativa de átomos radioativos de iodo, formados pela reação nuclear $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$, podia ser separada por uma simples extração em fase aquosa, onde o ^{128}I estaria sob a forma de iodeto ($^{128}\text{I}^-$), isto é, na forma inorgânica.

Em 1935 FERMI e colaboradores (3) interpretaram teoricamente o efeito descoberto por SZILARD e CHALMERS, em termos de um recuo nuclear subsequente ao processo (n, γ). Após estas descobertas as pesquisas neste campo tiveram uma evolução considerável, surgindo alguns milhares de trabalhos científicos sobre o assunto.

1.1. RECUO NUCLEAR E RUPTURA DE LIGAÇÕES QUÍMICAS*

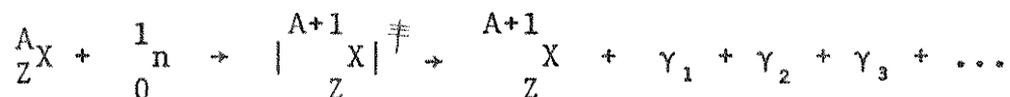
1.1.1. Ruptura Devido à Captura de Nêutrons

Nas reações nucleares nas quais ocorre captura de nêutrons é conveniente distinguir-se as reações provocadas por nêutrons térmicos e por nêutrons rápidos. Os nêutrons rápidos possuem energias entre 10 KeV e 20 MeV. Os de energias superiores a 20 MeV são denominados de nêutrons relativísticos. Os nêutrons térmicos são aqueles que estão em equilíbrio térmico com a substância na qual eles se difundem e possuem energias da ordem de 0,025 eV. Quando um nêutron é capturado, forma-se um núcleo composto, o qual pode emitir radiação gama, uma partícula alfa, um próton, ou outra partícula, ou pode ainda provocar a fissão nuclear.

A probabilidade de captura de um nêutron por um átomo depende da secção de choque do átomo alvo e da energia do nêutron.

1.1.2. Ruptura Devido à Emissão de Fótons Gama

Pode-se representar a captura radioativa de um nêutron pelo núcleo de um átomo através da equação:



* Informações adicionais podem ser encontradas em uma revisão recente (4).

onde ${}^A_Z X$ é um átomo X de número atômico Z e de número de massa A e ${}^{A+1}_Z X^{\ddagger}$ é o núcleo composto produzido quando ${}^A_Z X$ captura um nêutron. Este núcleo composto permanece no estado excitado por um intervalo de tempo muito pequeno (menos que 10^{-18} s).

A desexcitação do núcleo composto pode ocorrer pela emissão de partículas, quando o processo é energeticamente possível, ou pela emissão de um ou mais fótons gama (denominados fótons gama de captura). Em geral, observa-se a emissão de fótons gama em cascatas, que se completam no período de 10^{-13} s.

Associado à emissão de um fóton gama, tem-se uma quantidade de movimento, P, tal que:

$$P = \frac{E_{\gamma}}{c}$$

onde E_{γ} é a energia do fóton gama e c é a velocidade da luz.

A conservação da quantidade de movimento requer que um núcleo, ao desexcitar-se com a emissão de um raio gama, sofra um recuo com quantidade de movimento igual à do fóton γ e na direção oposta. Se somente um fóton gama é emitido no processo, a energia de recuo, E_R (em eV), é dada por:

$$E_R = \frac{536 E_{\gamma}^2}{M_a}$$

onde E_{γ} , é a energia do fóton gama em MeV e M_a , a massa atômica do átomo alvo, em unidades de massa atômica (u.m.a.).

No caso da emissão de um fóton de 8,5 MeV por um átomo de massa 50 u.m.a. (átomo de cromo), a energia de recuo E_R , será de 775 eV.

Deve-se esperar efeitos químicos importantes, pois a energia de ligação covalente está ao redor de 4 eV.

Entretanto, num processo de desexcitação do núcleo composto, tem-se geralmente, a emissão de vários fótons γ em cascata, ao invés de um único fóton γ de energia máxima.

No caso da emissão de múltiplos fótons, a probabilidade de cancelamento parcial da quantidade de movimento cresce, podendo inclusive levar à não ruptura das ligações químicas do composto que captura o nêutron.

1.1.3. Rupturas Devido à Emissão de Partículas Pesadas

Nas reações nucleares (n, 2n), (n, α) e (n,p) onde geralmente, são utilizados nêutrons de alta energia ocorre a emissão de partículas pesadas.

No caso de emissão de partículas, a energia média de recuo, E_R , pode ser escrita como:

$$E_R = E_c \left[\frac{(M_a - m_1)}{(M_a + m_2)^2} + \frac{m_2 (m_2 + M_a - m_1)}{(M_a + m_2)^2} \left\{ 1 + \frac{Q (M_a + m_2)}{E_c (m_2 + M_a - m_1)} \right\} \right]$$

onde E_c é a energia cinética da partícula incidente, m_1 é a massa da partícula incidente, m_2 é a massa da partícula emitida, M_a é a massa atômica do átomo alvo e Q é a energia interna liberada durante a reação nuclear.

As energias de recuo típicas destes processos são da ordem de dezenas, ou centenas, de KeV, como indicado na Tabela 1.1.

Tabela 1.1 - Energias de Recuo (E_r) devido a processos em que são emitidas partículas pesadas.

Átomo de recuo	Processo nuclear	E_r (MeV)
^3H	$^6\text{Li}(n, \alpha) ^3\text{H}$	2,73
^3H	$^3\text{He}(n, p) ^3\text{H}$	0,192
^{11}C	$^{12}\text{C}(\gamma, n) ^{11}\text{C}$	-1,0
^{11}C	$^{12}\text{C}(n, 2n) ^{11}\text{C}$	-1,0
^{14}C	$^{14}\text{C}(n, p) ^{14}\text{C}$	0,045
^{39}Cl	$^{40}\text{Ar}(\gamma, p) ^{39}\text{Cl}$	-0,1

Com este nível de energia o processo nuclear causa invariavelmente, a ruptura de ligações químicas da molécula alvo e um recuo apreciável do núcleo ativado.

Além das reações induzidas por partículas neutras as reações de alta energia provocadas por partículas carregadas, produzidas em cíclotrons, como as (p, α) e (d,n) e as reações produzidas por fótons com energias acima de 10 MeV, como as (γ ,n) e (γ ,p) também produzem átomos de recuo com energias da ordem de 0,1 MeV ou mais (Tabela 1.1).

1.1.4. Rupturas Devido a Processos de Auto-Ionização

1.1.4.1. Transição Isomérica

O núcleo produzido em uma transformação nuclear pode desexcitar-se até um estado metaestável, cuja meia-vida pode variar desde frações de segundo até vários anos. Este estado metaestável decai para o estado fundamental, liberando a diferença de energia por meio de um processo denominado de transição isomérica, que pode ocorrer por emissão de raios γ , ou por conversão interna.

1.1.4.2. Conversão Interna

Conversão interna é descrita como um processo de transferência direta de energia do núcleo excitado para um elétron das camadas K, L, etc. Em consequência o elétron é expulso do átomo com uma energia cinética igual à de excitação nuclear, diminuída da energia de ligação do elétron. A perda do elétron cria uma lacuna numa camada interna do átomo e configura uma situação de alta energia potencial, resultando em um íon de carga positiva unitária. Para minimizar a energia potencial do sistema o corre um rápido reajuste eletrônico (em $10^{-17} - 10^{-15}$ s), por emissão de raios X e/ou pelo chamado Processo Auger.

1.1.4.3. Processo Auger

A lacuna formada pelo processo de conversão interna pode ser preenchida por um elétron de um nível eletrônico mais externo criando, assim, uma lacuna. A diferença entre as energias de ligação deste elétron, que mudou de nível eletrônico, pode ser transferida para um outro elétron do seu nível original, ou para um elétron mais externo, o qual, sendo também expulso, induz a formação de carga atômica $+2$.

Estas duas lacunas poderão ser preenchidas por elétrons de camadas mais fracamente ligadas que a camada L e consequentemente mais dois elétrons podem ser emitidos. Após estes eventos, a carga elétrica será $+4$. Esses processos Auger sucessivos foram denominados de Cascata de Vacância. As cascatas de vacância prosseguirão através do átomo até que as lacunas fiquem na camada de valência do átomo. O resultado final das cascatas de vacância é a criação de um íon altamente carregado, devido à ausência de vários elétrons na sua camada de valência.

1.1.5. Rupturas Devido ao Decaimento Beta

Quando um átomo de uma molécula sofre um decaimento beta (β^+ , β^-), ou uma captura de elétrons (C.E.), ele se transforma num outro elemento químico. Conseqüentemente, as ligações químicas do átomo original, se acomodam às características do novo átomo sofrendo modificações significativas. O sistema eletrônico do novo átomo (e o da sua molécula) sofre um reajuste, provocado pela alteração da carga nuclear e, além disso, adquire um impulso (recuo) devido à emissão da partícula beta e do neutrino, que sempre acompanham a emissão de partícula beta. Somados, estes três fatores podem causar rupturas das ligações químicas originais e destruir a molécula.

1.2. REAÇÃO NUCLEAR (n, α) EM COMPOSTOS CONTENDO LÍTIO

Um nêutron térmico ao colidir com o núcleo do elemento alvo forma um núcleo composto instável, o qual tende a se estabilizar pela emissão de uma partícula alfa; conseqüentemente o núcleo formado sofre um recuo.

Por exemplo, a reação (n, α) ocorre quando compostos contendo átomos de lítio-6, são expostos a um fluxo de nêutrons térmicos, num reator nuclear e, então, sofrem a seguinte transformação nuclear:



Os átomos de trítio, formados neste processo, possuem energias cinéticas suficientemente elevadas para causarem consideráveis danos nas substâncias do seu meio ambiente.

Se esta transformação nuclear ocorrer num sólido, a alta energia cinética dos átomos de recuo (átomos de trítio) é perdida através de colisões na rede cristalina, até que o átomo, após ter percorrido sua trajetória, pare numa região de desordem.

Estas reações podem ser estudadas por meio das espécies que contêm átomos de trítio radioativo, pois tais espécies são produtos das reações e, conseqüentemente, refletem suas características.

O comportamento do átomo de trítio de recuo em compostos sólidos é, ainda, pouco estudado. HOFF e ROWLAND (5) foram os primeiros a estudar a reatividade e formas de estabilização do trítio de recuo em sais inorgânicos contendo lítio. O trítio produzido é aprisionado no LiCl irradiado com nêutrons. Quando este retículo cristalino é destruído, pela dissolução do sal, o trítio se ainda não está numa combinação química estável, fica livre para reagir com as moléculas da solução. HOFF e ROWLAND usaram como solventes, acetona, álcool etílico e ácido acético. Os experimentos com acetona pura indicaram que uma quantidade variável do trítio, aprisionado no cristal de LiCl, eventualmente entra em combinação química com a acetona, formando acetona marcada com trítio. Uma grande quantidade da radioatividade foi encontrada como hidrogênio lábil em todas as soluções, mas não há evidência do ataque do trítio sobre as ligações C-H, exceto para o caso da acetona. A radioatividade observada em solução foi menor do que a calculada teoricamente. O restante da radioatividade foi provavelmente, liberado como gás HT. Os resultados obtidos com acetona indicaram a presença de espécies reativas de hidrogênio em LiCl irradiado. LEE e ROWLAND (6) posteriormente trabalharam com sais de lítio irradiados na presença de moléculas orgânicas e observaram que o trítio de recuo foi incorporado às moléculas orgâni

cas.

Na maioria dos trabalhos sobre átomos de trítio de recuo, foram estudados os seus comportamentos em compostos sólidos, observando-se somente os produtos gasosos.

COSTEA e MANTESCU (7) estudaram a liberação do trítio por aquecimento, após a irradiação, em vários compostos de lítio, como por exemplo, óxidos, haletos, carbonato, cromato, nitrato e hidreto, assim como no lítio metálico. Linder e colaboradores estudaram reações do átomo de trítio em fosfato, fosfitos e hipofosfitos (8). VAN URK (9) também pesquisou um grande número de compostos inorgânicos determinando a distribuição final do trítio.

Apresenta-se a seguir um sumário dos resultados dos estudos realizados com os compostos sólidos contendo lítio:

a) Lítio metálico

Em lítio metálico foi encontrada uma grande quantidade do trítio sob a forma de triteto (T^-). VAN URK (9) observou uma considerável quantidade de trítio lábil (T^+), enquanto que MANTESCU e colaboradores (10) encontraram trítio atômico (T), através da ação de algumas reações específicas. Os resultados obtidos nestes trabalhos estão na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Distribuição do trítio em lítio metálico

Alvo	%HT	% T^-	% T^+	%T	Ref
Li(pó)	3,4-6,0	55,8-82,0	12,4-39,7	-	(9)
Li(granulos)	4,4-6,5	52,6-81,6	14,0-41,7	-	(9)
Li(fio)	2,3-13,2	32,4-47,5	42,7-65,3	-	(9)
Li(lâmina)	35,1	26,6	-	40,4	(10)

b) Hidretos

A determinação da distribuição de trítio numa série de hidretos (Tabela 1.3) foi pesquisada, devido a variação do caráter da ligação hidrogênio-metal, que muda de covalente para iônica, no decorrer da série. Os resultados obtidos no trabalho de VAN URK (9) para hidretos de lítio simples e complexos submetidos a irradiação, estão na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 - Distribuição do trítio em hidretos

Alvo	%HT	%T ⁻	%T ⁺
LiH	5	88	7
LiBH ₄	30	57	13
LiAlH ₄	47	45	8

VAN URK sugeriu que o trítio liberado a partir de hidretos simples prefere o triteto à forma molecular. Para hidretos complexos ocorre um balanceamento entre triteto e a forma molecular. COSTEA e MANTESCU (7) trabalhando com LiAlH₄ irradiado e aquecido, posteriormente, a 900°C, observaram que toda radioatividade pode ser recuperada como HT, em decorrência da decomposição térmica.

c) Haletos

O comportamento do trítio de recuo foi pesquisado em haletos irradiados com nêutrons, onde frações substanciais de compostos voláteis tais como TX (onde X=F,Cl,Br,I) são produzidas juntamente com o trítio molecular e o triteto. Em compostos contendo água de recristalização (ou água como impureza) foi identifica

do TOH.

Na Tabela 1.4 encontram-se os resultados de VAN URK (9) e também os de COSTEA e MANTESCU (7,11) que utilizaram a técnica de liberação térmica e algumas reações químicas para distinguir TX e T.

Tabela 1.4 - Distribuição do trítio em haletos de lítio.

Alvo	%HT	%T ⁻	%T ⁺	%TX	%T	%TOH	Ref
	-	-	-	-	6,9	-	(10)
	-	-	-	4,0	1,8	-	(10)
LiF	61,7	29,2	-	5,7	-	3,5	(7)
	2	21	77	-	-	-	(9)
	2	10-50	90-50	-	-	-	(9)
	-	-	-	-	9,4	-	(10)
	-	-	-	7,9	0,4	-	(10)
LiCl	59,2	27,9	-	11,4	-	1,4	(7)
	2	26	72	-	-	-	(9)
	2	41-49	57-49	-	-	-	(9)
	-	-	-	20,4	1,4	-	(10)
LiBr	67,7	0,6	-	29,9	-	1,8	(7)
	4	10	86	-	-	-	(9)
	2	50-62	48-36	-	-	-	(9)
	-	-	-	19,9	1,1	-	(10)
LiI	65,9	0,0	-	28,2	-	5,9	(7)
	6	45	49	-	-	-	(9)
	10-7	2-0,1	88-92	-	-	-	(9)

MANDESCU e COSTEA (10) encontraram trítio atômico para todos os haletos enquanto que COSTEA E MANDESCU (7) encontraram grandes quantidades de trítio molecular, haleto de trítio e triteto, sendo que o último foi encontrado somente para o LiF e LiCl. Por outro lado, VAN URK (9) detectou triteto, trítio molecular e trítio lábil.

O efeito do pré-aquecimento conduz, por um lado, a um aumento na percentagem de trítio atômico e por outro lado diminui a percentagem de trítio lábil, bem como a do triteto (10). O aumento da percentagem de TX, do fluor para iodo, encontrado após o aquecimento da amostra irradiada, mostrou que o haleto de hidrogênio (trítio) poderia ser formado durante e após a irradiação e o rendimento poderia, talvez, estar associado com a energia de dissociação do TX.

MANDESCU e COSTEA (11) estudaram a liberação de trítio por tratamento térmico para compostos voláteis de trítio e as implicações físicas e químicas do comportamento do átomo de trítio de recuo no LiCl irradiado. O comportamento do trítio foi estudado numa faixa de temperatura de 150-750°C, determinando-se as quantidades dos produtos liberados nas formas não condensáveis (trítio elementar) e condensável (cloreto de trítio).

Eles observaram que a razão entre as frações não condensável e condensável, após aquecimento da amostra irradiada a 750°C, dependiam da temperatura na qual as amostras foram aquecidas antes da irradiação. Esta razão é menor para amostras pré-aquecidas a 140°C do que a 250°C. Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que as amostras aquecidas a 140°C não estivessem totalmente desidratadas e que o aquecimento a 750°C conduzisse à formação de certa quantidade de água tritiada, a qual seria medida com o cloreto de trítio.

d) Óxidos e Hidróxidos

Em LiO_2 a maior parte da radioatividade é encontrada sob a forma de trítio lábil (~ 93%); o triteto corresponde a somente 6%. Em LiOH anidro e hidratado, a radioatividade total está sob a forma de trítio lábil (> 99,4%) (9).

KUDO e colaboradores confirmaram que 96% da radioatividade é liberado como HTO em Li_2O e LiOH , sendo que o restante foi liberado em formas tais como HT, CH_3T e $\text{C}_2\text{H}_3\text{T}$, $\text{C}_2\text{H}_5\text{T}$, com aquecimento acima de 350°C (12,13).

e) Compostos Fosforosos

VAN URK (9) pesquisou sais de lítio contendo íons ortofosfóricos, fosforosos e hipofosforosos. A distribuição do trítio nestes compostos fosforosos encontra-se na Tabela 1.5.

Tabela 1.5 - Distribuição do trítio em compostos fosforosos

Alvo	%HT	%T ⁺	%P-T
Li_3PO_4	1	96	3
LiH_2PO_4	3	97	~0,3
$\text{Li}_2(\text{HPO}_3)$	17	61	22
$\text{Li}(\text{HPO}_3)$	3	59	38
$\text{Li}(\text{H}_2\text{PO}_2)$	35	22	43

Estes resultados indicam que a percentagem do trítio encontrados em ligações fósforo-trítio aumentam na sequência dos ânions fosfóricos, fosforoso e hipofosfórico, enquanto que o trítio lábil diminui. Em alguns casos a percentagem do trítio molecular é relativamente alta.

f) Oxi-sais

COSTEA e MANTESCU (7) estudaram a reatividade dos átomos de trítio de recuo para os seguintes óxi-sais: Li_2CO_3 , LiNO_3 e Li_2CrO_4 . A comparação da reatividade do trítio foi feita usando um tratamento térmico isocrônico, ou um tratamento de aquecimento numa faixa de temperatura de 50-1000°C.

A maioria destes compostos de lítio mudam de cor, escurecendo após a irradiação. Durante o tratamento térmico ocorrem algumas modificações, tanto na cor como no estado de agregação. Os dados experimentais obtidos com tratamentos térmicos em Li_2CrO_4 e Li_2CO_3 estão na Tabela 1.6 e 1.7.

Tabela 1.6 - Distribuição da radioatividade do trítio em Li_2CrO_4

Tratamento	FRAÇÃO %		
	T_2	$\text{T}_2\text{O}(\text{TOH})$	Total
Irradiação	0,0	0,0	0,0
Aquecimento (100-800°C)	83,3	14,9	98,2
Dissolução (LiT)	0,1	1,8	1,9

Tabela 1.7 - Distribuição da radioatividade do trítio em Li_2CO_3

Tratamento	FRAÇÃO %		
	T_2	$\text{T}_2\text{O}(\text{TOH})$	Total
Irradiação	0,7	0,0	0,7
Aquecimento (100-900°C)	18,4	73,8	92,2
Dissolução (LiT)	0,1	7,1	7,2

Os resultados correspondentes ao tratamento térmico dos compostos de lítio estão nas figuras 1.1, 1.2, 1.3, 1.4.

A Figura 1.1 representa a liberação de trítio molecular e água tritiada no cromato de lítio anidro, após o tratamento isocrônico ($t_T = 15$ minutos), na faixa de temperatura de 100-800°C. Observou-se que a 250°C e a 400°C ocorre a liberação de trítio molecular. O pico a 400°C está associado com a decomposição do composto em Li_2O e Cr_2O_3 (verde). A 300°C ocorre o máximo de liberação de T_2O .

A Figura 1.2 representa a liberação de água tritiada no cromato de lítio hidratado, submetido ao aquecimento na faixa de temperatura de 100-800°C. Observou-se um pico a 240°C, que corresponde à desidratação e que indica a existência de uma troca rápida do trítio com o hidrogênio da água.

Para o nitrato de lítio só foi observado a liberação de T_2O . Isto pode ser atribuído à baixíssima radioestabilidade dos nitratos em relação aos cromatos. A Figura 1.3 mostra que a liberação de T_2O ocorre juntamente com a fusão da amostra.

A Figura 1.4 mostra que uma grande parte da radioatividade do Li_2CO_3 é liberada como T_2O , juntamente com a decomposição do composto. Acima da temperatura de 600°C são liberados T_2 e T_2O .

Recentemente, CRUZ (14) realizou um estudo, para determinar a radioatividade das frações gasosas liberadas de amostras de carbonato de lítio submetidos a aquecimentos pós-irradiação. Observou-se a liberação de TOH na forma de gás, e dos gases T_2 e TH. Através de tratamentos térmicos isocrônicos de 30 minutos, numa faixa de temperatura de 100-600°C, verificou-se que não ocorre liberação de gases abaixo de 150°C e que acima desta temperatura os gases tritiados começam a ser liberados alcançando

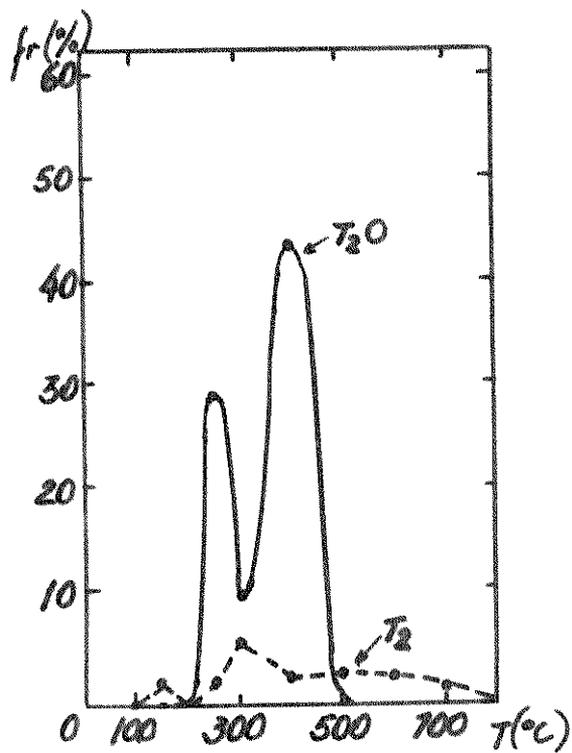


Figura 1.1 - Tratamento térmico em Li_2CrO_4

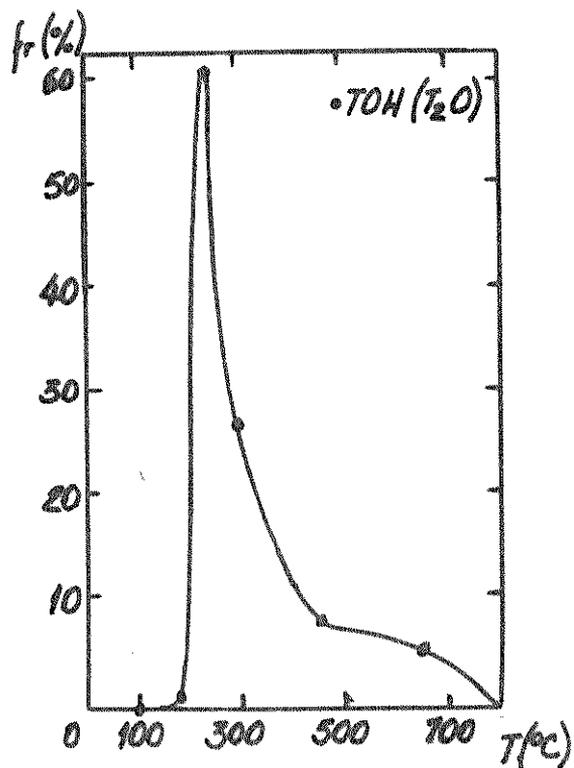


Figura 1.2 - Tratamento térmico em Li_2CrO_4

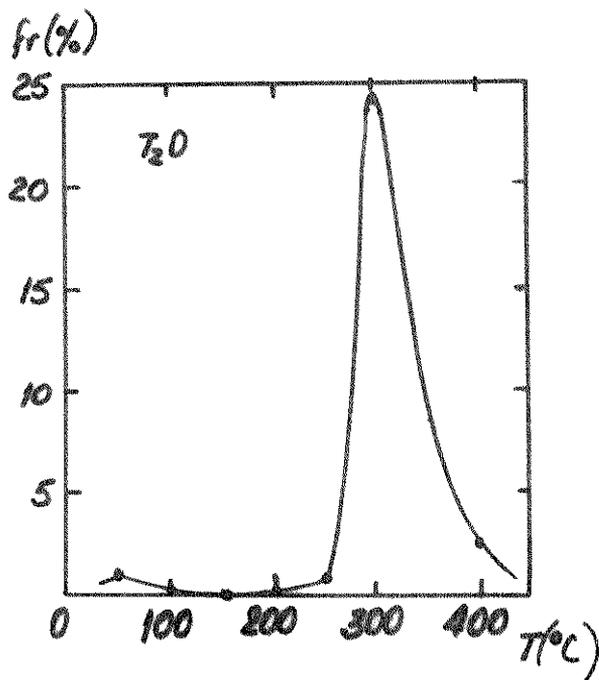


Figura 1.3 - Tratamento térmico em LiNO_3

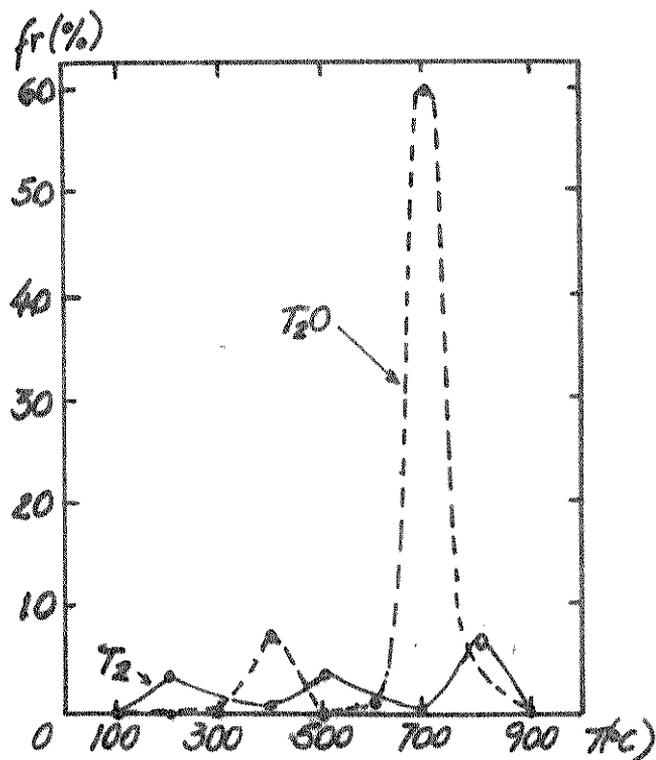


Figura 1.4 - Tratamento térmico em Li_2CO_3

cerca de 97% a 600°C. Por tratamento isotérmico a 300°C verificou-se que no início do aquecimento ocorre uma liberação rápida de gás e que, a partir de 4 horas de aquecimento, a velocidade com que este gás é liberado passa a ser quase constante. Após sete horas e meia de aquecimento a 300°C observou-se a liberação de 58% de gás tritiado. Com o tratamento isotérmico a 500°C o comportamento do gás liberado é semelhante ao obtido com aquecimento a 300°C, sendo que a sua velocidade de liberação é bem maior. Após sete horas e meia de aquecimento ocorre a liberação de todo o trítio existente na matriz de carbonato de lítio.

A radiólise de oxalato de lítio, induzida pelas partículas alfa e pelo trítio foram estudadas por GAL e colaboradores (15,16). Eles determinaram, por cromatografia gasosa, quais os principais produtos radiolíticos gasosos e, por técnicas de Raio-X e Infra-Vermelho o principal produto radiolítico sólido. Dentre os produtos gasosos encontraram dióxido e monóxido de carbono e o produto sólido e o carbonato de lítio. Eles observaram, em pequenas quantidades, outras espécies gasosas, O_2 , H_2 + 3H_2 , CH_4 + C^3H_4 .

Eles analisaram também os gases aprisionados na amostra sólida, dissolvendo-a em água e observaram novamente, dióxido e monóxido de carbono.

As pesquisas dos produtos tritiados encontrados em solução aquosa após dissolução dos compostos de lítio irradiado, foram iniciadas por COLLINS et al (17) em 1975. Dentre os produtos tritiados detectados por cromatografia líquida de troca iônica, identificaram a água e os ácidos fórmicos e acético.

COLLINS e COLLINS (18) trabalhando ainda com carbonato de lítio irradiado, observaram que os produtos orgânicos tritiados foram afetados pelo aumento da dose de irradiação absorvi-

da, pois a percentagem do ácido fórmico decresce enquanto que a do ácido acético aumenta, e a percentagem da água tritiada parece ser independente da dose de irradiação absorvida. Eles atribuíram este comportamento ao fato de que altas doses de radiação podem afetar a distribuição, no estado sólido, dos precursores dos ácidos fórmico e acético.

Eles pesquisaram, também, o efeito de tratamentos térmicos sobre a distribuição dos produtos tritiados encontrados em Li_2CO_3 irradiado (18). Para tanto submeteram as amostras a tratamento térmico isocrônico de 30 minutos numa faixa de temperatura entre 90-600⁰C, ou tratamento isotérmico a 280⁰C por períodos de até 8 horas. Eles observaram que, para o tratamento isocrônico, ocorre um ligeiro aumento nas quantidades dos produtos orgânicos tritiados (ácidos fórmico e acético) entre 150-250⁰C e um decréscimo abrupto nas quantidades de ambos entre 250-350⁰C. Desde que tais produtos apresentam um comportamento semelhante, sob aquecimento, é improvável que o tratamento térmico seja a causa da grande diferença nas quantidades relativas dos ácidos fórmico e acético observadas com diferentes doses de irradiação.

Eles fizeram cálculos da taxa de ácidos fórmico e acético em função do tratamento isocrônico de 30 minutos e observaram que entre 200-300⁰C os precursores do ácido fórmico são mais rapidamente convertidos em outros produtos do que os precursores do ácido acético. O mesmo comportamento foi observado para o tratamento isotérmico. Eles sugerem que os produtos fórmico e acético são produzidos por diferentes precursores no estado sólido.

Eles analisaram o efeito do tratamento isocrônico a 30 minutos, na faixa de temperatura de 200-500⁰C e observaram que tanto a radioatividade total do trítio na solução, quanto a radio

atividade de água tritiada, decrescem até zero.

CRUZ (14) trabalhando com Li_2CO_3 irradiado com nêutrons, identificou cinco produtos tritiados, água e os ácidos fórmico, acético, glioxálico e propiônico. Ele realizou um estudo quantitativo para medir a distribuição da atividade entre as várias espécies marcadas com trítio, como uma função da dose de radiação absorvida. Estudou, ainda, o comportamento dos precursores gerados no carbonato de lítio irradiado em termos da distribuição da atividade do trítio em função dos tratamentos térmicos isotérmicos e isocrônicos. O tratamento isocrônico de 30 minutos na faixa de temperatura de $100\text{-}400^\circ\text{C}$, mostrou um pequeno aumento nas quantidades dos ácidos fórmico e acético, seguido por uma diminuição na quantidade destas espécies. A quantidade de glioxálico decresceu rapidamente a 300°C , com o tratamento isotérmico. No estado sólido observou-se uma acentuada redução, entre 200 e 350°C nas quantidades dos precursores de água tritiada e de espécies orgânicas tritiadas.

ESTRÁZULAS (19) realizou estudos sobre os produtos tritiados obtidos após a dissolução em água do formiato de lítio monohidratado e anidro, submetidos a diferentes tempos de irradiação. Identificou somente três produtos tritiados: água e os ácidos fórmico e acético. Observou que as quantidades de produtos orgânicos são maiores do que para o carbonato de lítio irradiado com nêutrons. As quantidades relativas de compostos tritiados variam com o tempo de irradiação, com a presença, ou ausência, de água de hidratação e com tratamentos térmicos de pós-irradiação. Com tratamento térmico isocrônico de 60 minutos, a uma temperatura de 90°C , verificou que ocorre uma diminuição abrupta na fração da água tritiada. Acima desta temperatura ambos os cristais (monohidratado e anidro) apresentam comportamentos similares, com a ra-

radioatividade total e a radioatividade da água tritiada diminuindo lentamente, enquanto que a quantidade do fôrmico primeiro aumenta e depois diminui lentamente. A quantidade do acético permanece constante até 210°C (20).

1.3. REAÇÃO NUCLEAR (γ , n) EM CARBONATOS E COMPOSTOS RELACIONADOS

Estudos dos átomos de recuo de ^{11}C produzidos pela reação nuclear,



foram realizados em sistemas com carbonatos metálicos, para observar a distribuição do ^{11}C entre as várias espécies produzidas.

ROWLAND e LIBBY (21) estudaram a distribuição de ^{11}C produzidos pela reação $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ em bicarbonato de sódio sólido e solução de bicarbonato de sódio e carbonato de sódio em água. Observaram que, para as amostras sólidas, a radioatividade estava distribuída igualmente entre CO e CO₂ e para as amostras líquidas, cerca de 95-100% da radioatividade estava na forma de monóxido de carbono. Atribuíram tal comportamento ao fato de na fase líquida os átomos de ^{11}C se difundirem rapidamente, reagindo com todo o meio e, na fase sólida, os radicais gerados pelo recuo do ^{11}C ficarem próximos.

SHARMAN e McCALLUN (22), trabalhando com carbonato de sódio anidro irradiado com raios gama, e depois, dissolvido em água, encontraram os seguintes compostos marcados com ^{11}C : monóxido de carbono e os ácidos, fôrmico, oxálico, glioxálico e glicólico. Determinaram, também, as percentagens destes compostos como indicado na Tabela 1.8.

Tabela 1.8 - Espécies marcadas com ^{11}C , quando Na_2CO_3 é submetido a irradiação gama.

Compostos	% da radioatividade de carbono-11
Dióxido de Carbono	22
Monóxido de Carbono	1
Ácido Fórmico	3
Ácido Oxálico	39
Ácido Glioxálico	24
Ácido Glicólico	10

Tais resultados mostraram que as percentagens das espécies encontradas independem da dose de raios gama assim como do pH da solução na qual os cristais foram dissolvidos. Quando submetem os cristais a tratamentos térmicos pós-irradiação observaram que, com o aumento da temperatura, as percentagens dos ácidos, oxálico, glicólico, glioxálico, diminuem, cada uma em certa temperatura. A radioatividade correspondente aparece na forma de carbonato. Estes resultados sugerem que os ácidos oxálico, glioxálico e glicólico não se originam de um único radical no cristal, mas que existem, no cristal, radicais diferentes, que originam cada um destes compostos, os quais são destruídos a diferentes temperaturas e transformam-se no precursor que produz o íon carbonato em solução.

EDWARDS e McCALLUN (23), estudando o carbonato de cálcio e o bicarbonato de sódio, irradiados com raios gama, obtiveram resultados similares aos apresentados por SHARMAN e McCALLUN. Aparentemente as percentagens absolutas e relativas dos radicais formados pelo carbono 11, em carbonatos cristalinos, são indepen-

dentes da natureza do cátion presente e da estrutura cristalina. Os produtos encontrados após dissolução das amostras estão na Tabela 1.9.

Tabela 1.9 - Distribuição das percentagens de radioatividade de ^{14}C para bicarbonato de sódio e carbonato de cálcio.

Compostos	NaHCO_3	CaCO_3
Dióxido de Carbono	22	21
Monóxido de Carbono	1	1
Ácido Fórmico	4	2
Ácido Oxálico	40	36
Ácido Glioxálico	24	29
Ácido Glicólico	10	12

Os resultados encontrados por SHARMAN e McCALLUN (22) e EDWARDS e McCALLUN (23) não são coerentes com os de ROWLAND e LIBBY (21). Esta incoerência foi atribuída ao fato de que os ácidos orgânicos se decompõem quando o bicarbonato de sódio é submetido a dissolução com ácido sulfúrico. Sendo assim, a radioatividade correspondente aparece somente nas formas de monóxido e dióxido de carbono.

1.4. ESTUDOS DA RADIÓLISE EM CARBONATOS E COMPOSTOS RELACIONADOS

Na Química dos Átomos Quentes estudam-se os efeitos das transformações nucleares, as quais podem produzir átomos de alta energia cinética que se deslocam em seu meio causando transformações químicas. Por outro lado, existe um outro ramo da

química em que se estudam os efeitos das transformações químicas induzidas pelas interações das radiações ionizantes com elétrons-orbitais, a chamada "Química da Radiação".

Os estudos dos efeitos da radiação ionizante nos sólidos, em particular nos carbonatos, foram realizados utilizando-se métodos físicos como espectroscopia óptica e a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e métodos químicos, que envolvem a dissolução da amostra para posterior separação e análise dos produtos.

FARRIS (24) estudou o efeito da radiação beta, emitida pelos núcleos de carbono-14, em carbonato de bário marcado com carbono-14 de alta atividade específica. Após a dissolução das amostras de $Ba^{14}CO_3$ em meio aquoso, encontrou carbono-14 distribuído na forma dos ácidos oxálico, fórmico, acético. Calculou o rendimento radiolítico destas espécies, em termos do valor "G".

Em estudos realizados sobre tratamento térmico dos produtos radiolíticos de carbonato de bário marcado com carbono 14, PEREIRA (25) observou que cada um dos produtos radiolíticos, os ácidos oxálico, fórmico e acético, comportam-se diferentemente, indicando que deve haver pelo menos três precursores no sólido antes do processo de dissolução.

Os dois trabalhos citados acima (24,25) utilizaram métodos cromatográficos para análises e identificações dos produtos radiolíticos. Entretanto tais métodos químicos não identificam os precursores dos produtos radiolíticos nos sólidos. Por outro lado, as espécies existentes no sólido podem ser detectadas e identificadas por métodos físicos. A seguir, apresenta-se um sumário sobre os principais trabalhos realizados em carbonatos e que utilizam métodos físicos como técnicas de análise.

KOLBE e SMAKULA (26), através da espectroscopia ópti-

ca, observaram bandas de absorção a 350 e 290 nm para o carbonato de cálcio irradiado com feixe de elétrons a 83 K. Tais bandas foram atribuídas as espécies CO_3^- e Ca^+ , que se formam por transferência de elétrons do CO_3^{2-} para o Ca^{++} . A absorção a 350nm correlaciona-se um "elêtron aprisionado", que existe no Ca^+ . A absorção a 290 nm corresponde a um "buraco aprisionado", que é um ponto do retículo onde existe uma espécie deficiente de um elétron, como o CO_3^- . Estes tipos de espécies são estáveis a 83 K, mas decaem à temperatura ambiente, acompanhadas por uma forte emissão de luminescência, a 590 nm, que pode ser atribuída à recombinação do "elêtron aprisionado" com o "buraco aprisionado". Desta forma são restauradas as espécies originais do retículo.

SERWAY e MARSHALL (27), estudando carbonato de cálcio irradiado com raios X ou raios gama, detectaram espécies paramagnéticas originárias da ionização do íon molecular carbonato. Para as suas análises utilizaram espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) e absorção óptica.

Através de medidas de RPE, na faixa de temperatura de 4,2 a 298 K, detectaram as espécies CO_3^- e CO_3^{3-} . Nas medidas ópticas revelaram duas bandas de absorção, a 650 nm e a 485 nm, que exibem diversas estabilidades em relação ao aquecimento. Desta forma, possibilitou a determinação da meia-vida de cada espécie numa dada temperatura. Dispondo destes dados, os autores tentaram correlacionar as absorções no RPE com as absorções no espectro óptico. A banda a 650 nm foi atribuída ao íon molecular CO_3^- , observado no RPE, pois, em ambos os espectros as absorções relativas a essa espécie possuem uma meia vida de 10 minutos à temperatura de 90 K. A banda de absorção a 485 nm não foi relacionada com nenhuma das espécies obtidas no RPE, pois, a meia vida, à temperatura ambiente, da espécie CO_3^{3-} é de 10 horas enquanto que a da espécie do espec-

tro óptico é de apenas alguns minutos.

MARSHALL e colaboradores (28), trabalhando com carbonato de cálcio irradiado com nêutrons, observaram por meio de medidas de RPE observaram bandas de absorção que indicam a presença do íon molecular CO_2^- .

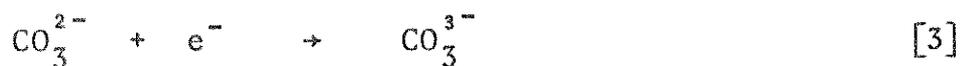
Espectros de RPE e ENDOR (espectroscopia de ressonância dupla elétron-próton) de cristais de carbonato de cálcio irradiados com raios gama de uma fonte de cobalto 60 (29), revelaram a existência de uma espécie paramagnética, estável à temperatura ambiente, e considerada ser o íon molecular HCO_3^{2-} . CASS e colaboradores (29) identificaram o núcleo de hidrogênio por meio da ENDOR. Quanto à produção do íon molecular HCO_3^{2-} propuseram que ela se deve à ionização do íon bicarbonato, presente como impureza.

PAUN e colaboradores (30) analisaram o carbonato de bário irradiado com raios gama de uma fonte de césio-137. A partir dos dados experimentos sugeriram um mecanismo para a radiólise de BaCO_3 a temperatura ambiente. Consideraram o processo radiolítico primário como:



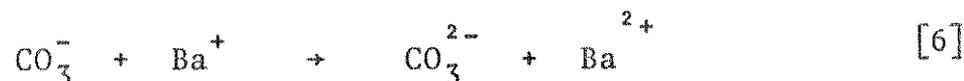
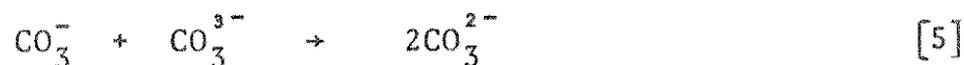
O radical CO_3^- formado pela reação (1) é consistente com o "buraco aprisionado"; esta espécie foi identificado anteriormente por MARSHALL e colaboradores (28).

Sugeriram que o processo radiolítico secundário produz espécies com excesso de elétrons:



A espécie CO_3^{3-} , formada pela reação [3], foi sugerida anteriormente por SERWAY e MARSHALL (27), enquanto que a espécie Ba^+ formada pela reação [4], foi proposta por KOLBE e SMAKULA (26). Ambas as espécies são consistentes com as características do "elêtron aprisionado".

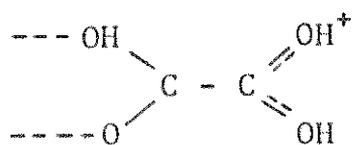
PAUN e colaboradores (30) também sugeriram dois mecanismos para o processo de recombinação do par elétron-burado:



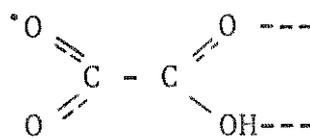
Em cada uma dessas reações ocorre liberação de energia na forma de luz, como foi observado nos estudos de termoluminescência realizados pelos próprios autores (30).

Os processos radiolíticos que ocorrem no oxalato de lítio irradiado com nêutrons foram estudados por GAL e RADAK (15). Eles utilizaram métodos físicos para determinar os possíveis produtos de radiólise e métodos químicos para determinar as proporções destes produtos. O carbonato de lítio foi o principal produto radiolítico sólido detectado por análise de raio-X e por espectros no infra vermelho. A presença do íon molecular CO_2^- , estável a 77 K, foi constatado através das bandas de absorção nos espectros de RPE.

Posteriormente GAL e colaboradores (16), trabalhando



II



III

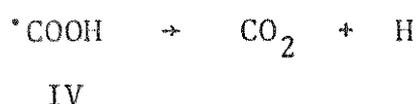
o radical III se decompõe a temperatura ambiente para formar o radical IV.



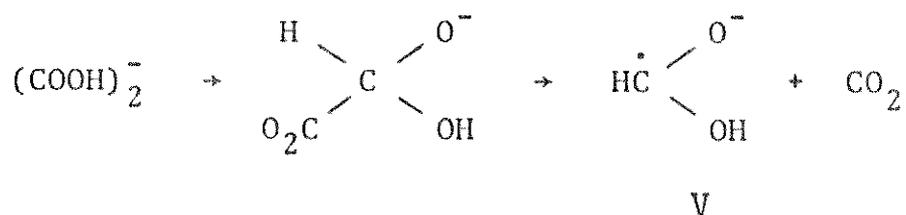
A espécie intermediária iônica (II) pode reagir com um elétron, produzindo um hidrogênio atômico.



O radical IV foi observado em ácido oxálico anidro hidratado e em oxalato de uréia. Possivelmente, este radical se decompõe em dióxido de carbono e hidrogênio atômico.



BALES (31) também propôs uma reação para a formação da espécie V, partindo do radical iônico primário, $(\text{COOH})_2^-$



V

O ácido fórmico pode ser formado pela simples perda de um elétron do radical V.

A Tabela 1.10 apresenta os resultados obtidos através de RPE para o ácido oxálico e alguns oxalatos (32).

Tabela 1.10 - Possíveis espécies observadas nos espectros de RPE para o ácido oxálico e alguns oxalatos.

Composto Irradiado	Espécie	Radiação	T de estabilização	Ref
Ácido oxálico dihidratado oxalato de uréia	$(\text{COOH})_2^-$	Raios X	77 K até ambiente	31
ácido oxálico dihidratado	$(\text{COOH})_2^+$	Raios X	77-160 K	31
ácido oxálico anidro e dehid. oxalato de uréia oxalato de potássio monohid.	$\begin{array}{c} \cdot \\ \text{HC} \begin{array}{l} / \text{O}^- \\ \backslash \text{OH} \end{array} \end{array}$	Raios X	ambiente	31
oxalato de uréia	$\text{HOOC}-\overset{\cdot}{\text{C}} \begin{array}{l} / \text{H} \\ \backslash \text{OH} \end{array}$	Raios γ	ambiente	32
ácido oxálico		e^-		32
oxalato de Li, Na, NH_4	$\text{HOOC}-\overset{\cdot}{\text{COO}}^{\cdot}$	1,6 MeV	ambiente	31
ácido oxálico dihidratado	ou	Raios X	160 K a	31
oxalato de uréia	$(-\overset{\cdot}{\text{OOC}}-\overset{\cdot}{\text{COO}})^{\cdot}$	Raios X	ambiente	31
oxalato de potássio		Raios X	ambiente	31
oxalato de K, NH_4	par de	Raios γ	ambiente	32
ácido oxálico monohid.	Radical	Raios X		32
ácido oxálico anidro		3 MeV	77 K	32
oxalato NH_4	$(-\overset{\cdot}{\text{OOC}}-\overset{\cdot}{\text{COO}})^{\cdot}$	Raios γ	77 K	32
oxalato NH_4	$^{\cdot}\text{COOH}$	Raios γ	ambiente	32
ácido oxálico dihidrat. oxalato de uréia		Raios X	ambiente	31
oxalato de metais simples	$^{\cdot}\text{COO}^-$	Raios γ	ambiente	32
oxalato Li, K, NH_4		Raios γ	ambiente	32
oxalato NaH monohid.		Raios γ	ambiente	32

CAPÍTULO 2SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE EXCLUSÃO/PARTIÇÃO

Numa coluna empacotada com resina de troca iônica, definem-se 3 partes: os grânulos porosos da resina, o volume do líquido ocluído nos grânulos da resina e o volume do líquido intersticial (33). Ainda que a água seja o único líquido utilizado, o líquido ocluído tem características diferentes do líquido intersticial, porque está dentro da matriz hidrocarbonada, a qual contém alta concentração de grupos iônicos. Os grânulos da resina servem como membrana semipermeável entre as duas fases líquidas. Então, quando uma amostra contendo eletrólitos e não-eletrólitos (eletrólitos e não-eletrólitos são considerados neste texto como termos relativos entre si, p. ex., o ácido oxálico com $K'_i=5,9 \cdot 10^{-2}$ é chamado de eletrólito e o ácido acético com $K'_i=1,75 \cdot 10^{-5}$ é chamado de não eletrólito) é cromatografada numa coluna de troca iônica, utilizando-se água como eluente, segundo o princípio de DONNAN, os compostos altamente ionizados (eletrólitos) são excluídos do interior da resina e fluem através da coluna com o eluente frontal, saindo quando o volume intersticial é deslocado. Os componentes fracamente ionizados (não-eletrólitos), tais como a maioria dos ácidos orgânicos, são livres para entrar no interior da resina e emergir posteriormente, ao deslocamento dos volumes intersticial e ocluído. A separação dos componentes ionizados e fracamente ionizados, utilizando resina de troca iônica, é chamada de exclusão de íons (33).

Além dos efeitos da exclusão de íons existem diferenças nas tendências dos vários componentes fracamente ionizados a

ficarem retidos na fase da resina. Estas diferenças são devidas tanto às atrações polares, entre os grupos funcionais, quanto às forças de VAN DER WAALS que atuam entre os não eletrólitos e a parte hidrocarbonada da resina. Esse comportamento resulta da partição dos solutos entre o líquido ocluído e intersticial. A partição é descrita pelo coeficiente de distribuição, $K_d = C_r/C$, onde C_r é a concentração de um soluto na fase da resina e C é a concentração do mesmo soluto na fase móvel. A separação de determinados solutos dependerá da diferença no K_d e, conseqüentemente de fatores que afetam o K_d , tais como, a natureza dos solutos, as suas concentrações e características da resina utilizada (33).

REICHENBERG e WALL (34) estudaram alguns fatores envolvidos nos processos de partição de solutos não-eletrólitos. Eles desenvolveram um estudo, para os ácidos fracos, acético, propiônico, n-butírico, utilizando resinas de troca catiônica. A partir dos resultados observaram que a partição é influenciada pela forma catiônica e pelo grau de cruzamento da resina e também pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e dos grupos polares do soluto, assim como pela concentração da solução. Os fatores operacionais que influenciam a partição são: a) dissolução do soluto em água presente na resina; b) a solvatação dos grupos polares da resina; c) as interações de LONDON, entre a parte hidrocarbonada do soluto e os núcleos benzênicos da resina; d) as atrações polares entre os grupos funcionais dos solutos.

Devido à hidratação dos grupos polares da resina (34), sua polaridade é diminuída, assim, os solutos se difundem mais facilmente no seu interior. Quanto menos polar é o soluto, mais ele é retido pela resina. Portanto o coeficiente de distribuição aumenta na seguinte ordem dos ácidos: acético, propiônico, n-butírico.

PATEL e BAFNA (35) separaram algumas misturas binárias de ácidos carboxílicos utilizando a resina catiônica Dowex 50W-X4, na forma hidrogênio. Eles observaram que a partição dos ácidos aumentava com a série homóloga. Eles separaram as seguintes misturas: acético e n-valérico, acético e n-capróico, acético e fenilacético, propiônico e n-capróico, propiônico e fenilacético, isobutírico e n-capróico, isobutírico e fenilacético, n-butírico e fenilacético e isovalérico e fenilacético.

METHA e colaboradores (36) utilizando a resina de troca catiônica, Amberlite IRC-50, na forma hidrogênio e usando água destilada como eluente, separaram misturas de alguns ácidos carboxílicos: maleíco, fumárico, láctico, málico, tartárico, pirúvico e α -cetoglutárico. A partir dos dados obtidos concluíram que: (a) a presença de uma dupla ligação na molécula do ácido reduz a partição do isômero cis (b) a presença de um grupo α -ceto na molécula do ácido reduz a partição, comparativamente ao ácido monocarboxílico correspondente, p. ex., os α -ceto ácido de misturas binárias, pirúvico/propiônico e α -ceto glutárico, são os primeiros a serem eluídos, (c) a presença de um grupo hidroxila na molécula do ácido reduz a partição, relativamente ao ácido monocarboxílico correspondente, entretanto a partição é reduzida em menor extensão com a presença de um segundo grupo hidroxila.

GOODMAN e colaboradores (37) utilizaram a resina de troca catiônica, Amberlite CG120, na forma hidrogênio e determinaram, quantitativamente, traços de compostos orgânicos. Os ácidos carboxílicos presentes na amostra foram identificados pelos seus tempos de retenção, obtendo-se a seguinte ordem de eluição: - láctico, fórmico, acético, propiônico, butírico, valérico.

HARLOW e MORMAN (33) desenvolveram um método, para a separação e titulação automática de misturas de ácidos, por cromatografia

tografia líquida de exclusão/partição. Eles utilizaram a resina de troca catiônica, Dowex 50W-X12, na forma hidrogênio e água destilada como eluente. Apresentaram dados dos tempos de retenção relativo ao ácido acético, de uma série de 50 ácidos de diferentes estruturas.

O tempo de retenção de um composto é o tempo requerido para que metade do ácido seja eluído da coluna. Este tempo é uma função de muitos fatores, tais como a velocidade de fluxo, o comprimento, a temperatura, o empacotamento e o tempo de uso da coluna (33).

HARLOW e MORMAN (33) não fizeram correlações definidas entre o tempo de retenção dos ácidos e qualquer outra de suas propriedades. Entretanto, fatores como constante de ionização, solubilidade em água e peso molecular são importantes. Porém, fizeram algumas generalizações para classes individuais de ácidos. Membros de séries homólogas de ácidos alifáticos monocarboxílicos eluem em ordem crescente de peso molecular, em ordem decrescente de força ácida e de solubilidade em água. Ácidos dicarboxílicos eluem mais rapidamente que os ácidos monocarboxílicos com mesmo número de átomos de carbono, p. ex., o ácido oxálico elue antes do acético e o succínico antes do butírico. Um iso ácido elue antes do ácido normal correspondente, p. ex., o isobutírico precede ao butírico, o isovalérico ao valérico e o metacrílico elue antes do crotônico. Uma dupla ligação retarda a eluição de um ácido, um ácido mais forte elue antes que um ácido fraco, p. ex., o ácido propiônico ($pK=4,87$) elue antes do acrílico ($pK=4,26$), o butírico ($pK=4,82$) precede ambos o crotônico ($pK=4,70$) e o metacrílico ($pK=4,66$). Um grupo α -ceto acelera o tempo de retenção de um ácido, relativamente ao monocarboxílico correspondente; p. ex., o ácido pirúvico elue antes que o propiônico. Entretanto, a presen

ça de um grupo hidroxila parece ter um efeito imprevisível, p.ex., o glicólico elue antes do acético, o láctico elue antes do pirúvico, contudo, o ácido α -hidroxibutírico elue depois do ácido butírico.

RICHARDS (38) separou uma mistura de ácidos mono e dicarboxílicos, por cromatografia líquida, utilizando a resina catiônica, Aminex 50W-X4 e como eluente o HCl 0,01N. Obteve a seguinte ordem de eluição: maléico, citracônico, fumárico, acético e acrílico. Richards observou que, em geral, o tempo de retenção aumenta com o aumento da concentração do eluente.

LUNDER e MESSORI (39), separaram uma mistura de dez ácidos orgânicos, utilizando a resina catiônica, Beckman tipo AAI5 na forma hidrogênio e como eluente o HCl 0,005M. Os ácidos foram eluídos na seguinte ordem: oxálico, cítrico, tartárico, málico, succínico, láctico, fórmico, fumárico, acético e propiônico. Observaram que a separação dos ácidos não obedece a variação dos seus graus de dissociação.

FARRIS (24) e CRUZ (14) recentemente aplicaram a cromatografia líquida de exclusão/partição, utilizando a resina catiônica, AG 50W-X8, na forma hidrogênio e água destilada como eluente. FARRIS (24) separou em carbonato de bário marcado com carbono-14, três produtos marcados com carbono-14 que são os ácidos, oxálico, fórmico e acético. Enquanto que CRUZ (14) trabalhando com carbonato de lítio irradiado com nêutrons, separou cinco produtos marcados com trítio, a água e os ácidos glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico.

CAPÍTULO 3

OBJETIVOS

Quando compostos sólidos contendo lítio-6 são irradiados com nêutrons, tem-se a produção de átomos de trítio com alta energia cinética, que, após serem termalizados, podem reagir e alterar algumas das ligações químicas do retículo cristalino.

Para pesquisar tais processos, estudou-se carbonato de lítio-6, oxalato de lítio natural e oxalato de lítio-6 dissolvidos em meio aquoso, com o objetivo de separar, identificar e determinar a radioatividade percentual relativa das espécies marcadas com trítio.

A fim de alcançar tais objetivos foi necessário desenvolver um método de separação, baseado em Cromatografia Líquida de Exclusão/Partição e usar métodos radiométricos e refratométrico para identificar as espécies tritiadas.

CAPÍTULO 4

PARTE EXPERIMENTAL

4.1. SÍNTESE E PURIFICAÇÃO DAS AMOSTRAS

O carbonato de lítio enriquecido com lítio-6 foi preparado a partir de lítio-6 metálico. O metal foi colocado em água desionizada, resultando uma solução de hidróxido de lítio concentrada, à qual foi adicionada uma solução concentrada de carbonato de amônio. Após a completa remoção da amônia, filtrou-se o produto a quente, recristalizou-se em solução aquosa e, em seguida, secou-se a vácuo com aquecimento à 60°C (40).

O oxalato de lítio natural anidro foi obtido a partir da reação de quantidades equimolares de hidróxido de lítio e ácido oxálico em solução. Recristalizou-se o produto da solução aquosa e secou-se a vácuo com aquecimento a 80°C (40).

O oxalato de lítio anidro enriquecido com lítio-6 foi obtido de maneira similar ao natural, porém usando-se uma solução de hidróxido de lítio-6 concentrada. O oxalato e carbonato de lítio-6 foram gentilmente cedidos pela Profa. Dra. Inez Valéria Paggotto Yoshida.

Realizou-se análises termogravimétricas e de absorção atômica. Pelas análises termogravimétricas, o oxalato de lítio natural e lítio-6, perderam CO entre 450-500°C, o que está de acordo com a literatura (16). O carbonato de lítio restante iniciou sua decomposição a 700°C, com perda de CO₂. Esta decomposição foi incompleta até 900°C, quando o aparelho atingiu sua temperatura máxima. A decomposição que ocorreu à 700°C em ${}^6,{}^7\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$

é similar àquela observada em carbonato de lítio-6. As análises de absorção atômica indicaram a presença de 2 átomos de lítio para cada um dos compostos de lítio estudados.

4.2. IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

Os compostos lacrados em tubos de vidros à vácuo, foram enviados para irradiação no reator Triga Mark-I do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear da Nuclebrás, Belo Horizonte (M.G.). A irradiação foi feita por um determinado tempo a temperatura ambiente, utilizando-se o sistema de mesa giratória para evitar variação no fluxo de nêutrons e raios gama. As características operacionais do reator foram:

fluxo médio de nêutrons térmicos	-	$6,6 \cdot 10^{15} \text{ n.m}^{-2}\text{s}^{-1}$
fluxo médio de nêutrons rápidos	-	$10^{13} \text{ n.m}^{-2}\text{s}^{-1}$
fluxo médio de raios gama	-	$4,4 \text{ Gys}^{-1}$
temperatura da água de refrigeração	-	38°C

A reação nuclear que ocorreu foi a seguinte:



A quantidade ${}^3\text{H}$ obtido foi calculado a partir da equação:

$$A(\text{mCi}) = \frac{m}{M} \cdot n \cdot \text{Ab} \cdot N \cdot \sigma \cdot \lambda t \cdot \phi \cdot \frac{1}{\text{dps/mCi}}$$

onde:

A = radioatividade obtida em mCi

m = massa do composto irradiado

M = peso molecular do composto irradiado

n = número de átomos do alvo no composto

Ab = abundância isotópica do núcleo alvo

N = número de Avogadro (molécula/mol)

σ = secção de choque do alvo (m^2)

λ = fator de decaimento (s^{-1})

t = tempo de irradiação (s)

ϕ = fluxo de nêutrons térmicos ($nm^{-2}s^{-2}$)

dps/mCi = fator de conversão de desintegração por segundo a mi
licurie de radioatividade produzida.

Na Tabela 4.1 estão os valores da radioatividade teórica
esperada para cada amostra irradiada.

Tabela 4.1 - Radioatividade esperada para as amostras
irradiadas.

Composto	tempo de irra- diação (s)	radioatividade (mCi)
${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$	54000	0,42
${}^6\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	10800	0,06
$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$	54000	0,30

4.3. APARELHAGEM UTILIZADA

As experiências foram realizadas utilizando-se o sistema "Dialagrad" de cromatografia líquida de alta pressão, modelo 384, fabricado pela Instrumentation Specialties Company (ISCO).

O diagrama de bloco da figura 4.1, representa de modo simplificado, o sistema de cromatografia líquida usado para separar e identificar os produtos marcados com trítio.

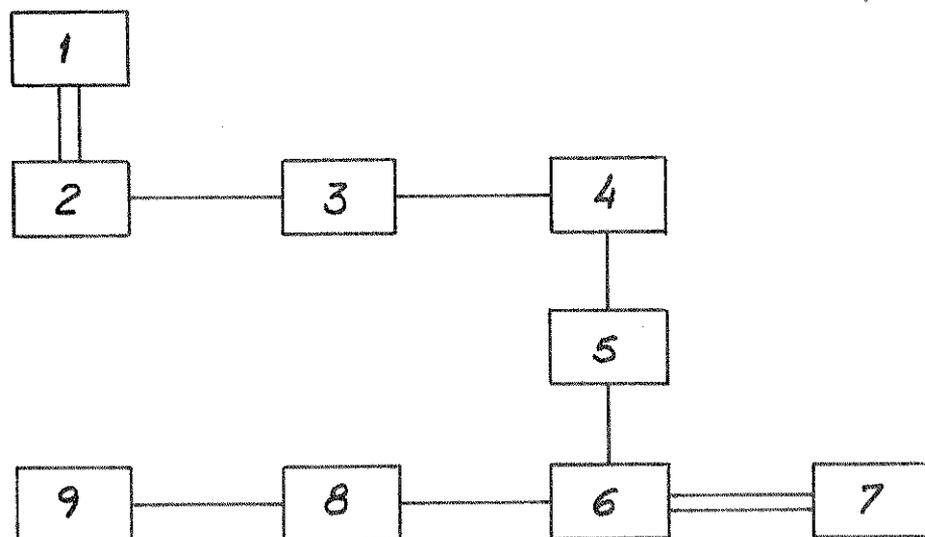
O elemento é impulsionado pela bomba, sob um fluxo constante regulado pelo sistema de controle. Quantidades conhecidas dos compostos irradiados foram dissolvidas em soluções aquosas e injetadas (na ordem de μl) na coluna, através do septo injetor. Depois da passagem pela coluna o líquido eluente passa por um detector de Índice de Refração, da Varian Aerograph, e por uma fotocélula calibrada para coletar, automaticamente, frações de 0,35 ml/min, em tubos contendo 4,0 ml de coquetel. Posteriormente, são feitas medidas de radioatividade.

4.3.1. Especificação das Colunas

4.3.1.1. Coluna de Resina AG 50W-X8

A resina AG 50W-X8 é uma trocadora catiônica fortemente ácida, da Bio-Rad Laboratories com as seguintes características (41):

- malha < 400
- diâmetro médio dos grânulos < 0,037 mm
- forma: hidrogênio condicionada na forma ácida
- capacidade total: 10,2 meq/ml de resina hidratada
5,1 meq/g de resina seca



- 1 SISTEMA DE CONTROLE
- 2 BOMBA
- 3 MONITOR DE PRESSÃO
- 4 SEPTO INJETOR
- 5 COLUNA
- 6 REFRACTOMETRO DIFERENCIAL
- 7 REGISTRADOR
- 8 MONITOR DA FOTOCÉLULA
- 9 COLETOR DE FRAÇÃO

Figura 4.1 - Diagrama de Bloco do Sistema de Cromatografia Líquida de Exclusão/Partição.

- matriz: poliestireno com 8% de divinilbenzeno
- íon permanente: ácido sulfônico
- tipo: porosa
- tamanho efetivo dos poros: médio (1-5 nm)

A resina, depois de acondicionada com ácido perclórico 0,1M, foi empacotada em duas colunas de vidro, ligadas paralelamente, cujas dimensões são: 1050mm de comprimento e 5,5mm de diâmetro interno. Como eluente utilizou-se água desionizada, num fluxo de 20 ml/h, sob uma pressão de 14 kg m^{-2} .

4.3.1.2. Coluna com resina Bio-Rex 70

A Bio-Rex 70 é uma resina catiônica fracamente ácida, da Bio Rad Laboratories, e tem as seguintes características (41):

- malha: 100-200
- diâmetro médio dos grânulos: 0,074-0,149mm
- forma inicial: sódio, convertida para forma hidrogênio
- capacidade total: 10,2 meq/ml de resina seca
3,3 meq/ml de resina hidratada
- matriz: poliacrílico
- íon permanente: ácido carboxílico
- tamanho efetivo dos poros: grandes (70-400 nm)

Para estes experimentos a resina foi empacotada numa coluna de 1000mm de comprimento e 6mm de diâmetro interno. A coluna foi mantida aquecida a uma temperatura de 55°C , fazendo-se uso de uma fita aquecedora. Os eluentes utilizados, em diferentes experimentos, foram água desionizada, $\text{HCl } 5 \cdot 10^{-3}\text{M}$ e HClO_4 $5 \cdot 10^{-3}\text{M}$. O fluxo dos eluentes em algumas experiências foi de

20 ml/h e em outras de 40 ml/h, sob pressão de 14 kg m^{-2} .

4.4. MÉTODOS DE IDENTIFICAÇÃO

As identificações das espécies tritiadas encontradas no carbonato e oxalato de lítio irradiado, foram feitas por comparação do tempo de retenção com os compostos autênticos marcados com carbono-14 (radiotraçadores) e também, com carregadores (compostos autênticos não radioativos). No primeiro caso, ambos, o trítio e carbono-14, foram determinados através de métodos radiométricos. No segundo, o trítio foi determinado por radiometria e o carregador por refratometria.

4.4.1. Método Refratométrico

As identificações pelo método refratométrico foram feitas acoplando-se um refratômetro diferencial da Varian Aerograph à aparelhagem, como indicado na Figura 4.1. O líquido efluente da coluna foi monitorado diretamente para a microcela do refratômetro diferencial, onde o índice de refração do eluído é continuamente comparado ao eluente puro. A sensibilidade do detector é da ordem de ppm (42). A diferença entre os índices de refração do eluente puro e do eluído é impressa num registrador de fita de papel, com uma velocidade de 120 mm/h. Calibrou-se a unidade de controle do refratômetro diferencial, para que a deflexão causada pelos solutos que efluem da coluna estivessem dentro dos limites da fita do registrador.

Neste método fez-se uso dos carregadores, os quais foram adicionados à solução de dissolução dos compostos irradiados.

Os tempos de retenção destes carregadores foram lidos diretamente no registrador.

4.4.2. Método Radiométrico

A identificação dos produtos tritiados usando-se o método radiométrico consiste em comparar o tempo de retenção das espécies encontradas, no carbonato e oxalato de lítio, com os padrões marcados com carbono-14. Para tanto, inicialmente necessitou-se detectar a presença das espécies com trítio nas frações coletadas na separação cromatográficas.

As medidas da radioatividade dessas frações contendo radioatividade beta são feitas, geralmente, pelo método de cintilação líquida.

Os analisadores de cintilação líquida pertencem à classe de contadores cujo funcionamento é baseado na detecção de luz emitida por substâncias químicas denominadas "cintiladores", que são normalmente adicionados às soluções a serem contadas.

A conversão da energia da partícula ionizável em fluorescência envolve um número de processos consecutivos, competitivos e paralelos, os quais são conhecidos coletivamente como processo de cintilação. O processo pode ser convencionalmente dividido em 2 etapas: processo de radiação física (ou processo primário), pelo qual a energia da partícula beta é convertida em energia de excitação eletrônica das espécies moleculares e o processo fotofísico (ou processo secundário), pelo qual a energia de excitação eletrônica é convertida em fluorescência (43).

O funcionamento de um Analisador de Cintilação Líquida pode ser dividido nas seguintes etapas:

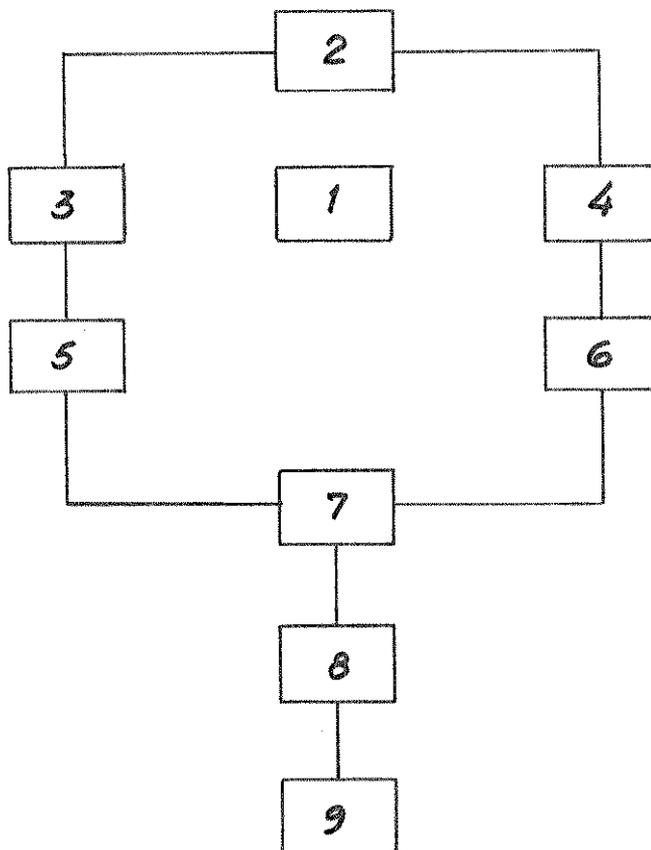
- a) absorção da energia da partícula incidente pelo cintilador;
- b) processo de cintilação propriamente dito, quando o cintilador dissipa energia na forma de fótons de luminescência;
- c) passagem dos fótons emitidos para o cátodo da fotomultiplicadora. A função das fotomultiplicadoras é converter os fraquíssimos sinais de luz visível, emitidos pelo cintilador, em pulsos elétricos amplificados;
- d) absorção dos fótons no cátodo, com conseqüente emissão de fotoelétrons, que são coletados no primeiro dinodo da fotomultiplicadora;
- e) processo de multiplicação de elétrons através dos vários dinodos da fotomultiplicadora, resultando na saída de pulsos eletrônicos, cuja intensidade é proporcional ao número de partículas beta emitidas.

Um registrador acoplado ao aparelho fornece a leitura dos pulsos eletrônicos em contagens por minutos.

A Figura 4.2 apresenta um diagrama de bloco do Analisador de Cintilação Líquida. O aparelho utilizado neste trabalho foi o Analisador de Cintilação Líquida da Philips, Modelo PW 7501/01.

Como já mencionado, em todos os experimentos sempre foram coletadas frações com 0,35 ml. A este volume foram adicionados 4 ml de um "coquetel" (ver secção 4.5). Após agitação, homogeneização e termostatização destas soluções, as amostras foram contadas no analisador de cintilação líquida.

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



- | | |
|-------|---|
| 1 | AMOSTRA |
| 2 | FONTE DE ALTA TENSÃO |
| 3 e 4 | SISTEMA DE DETECÇÃO |
| 5 e 6 | PRE-AMPLIFICADOR |
| 7 | UNIDADES DE COINCIDÊNCIA E ANTICOINCIDÊNCIA |
| 8 | AMPLIFICADOR |
| 9 | REGISTRADOR |

Figura 4.3 - Diagrama de Bloco do Analisador de Cintilação líquida.



A partícula beta emitida possui energia máxima de 18,7 KeV e energia média de 5,7 KeV aproximadamente. O antineutrino é uma partícula neutra, de massa desprezível.

O carbono-14 é, também, um emissor beta puro e sua desintegração pode ser representada pela equação:



A energia máxima da partícula beta emitida é 156 KeV e a energia média é de 50 KeV.

O fator mais importante do decaimento beta é que as partículas beta são emitidas com energias cinéticas que formam uma faixa contínua, que se estende de zero a um valor máximo característico.

Utilizando-se de padrões de trítio e carbono-14 foram construídas curvas da altura de pulso versus contagem por minuto, nas atenuações 0,1 e 4. A partir desses espectros foram escolhidas as condições de contagem que estão na Tabela 4.2. (Figura 4.3)

Tabela 4.2 - Seleção dos controles do analisador de cintilação líquida, para a contagem da atividade beta.

Controles do analisador	POSIÇÃO DOS CONTROLES			
	${}^3\text{H}$	${}^{14}\text{C}$	${}^3\text{H}$ com ${}^{14}\text{C}$	${}^{14}\text{C}$ com ${}^3\text{H}$
canal	2	3	1	2
atenuação	1	4	1	4
janela (volts)	0,40-9,00	0,40-9,00	0,40-0,40	0,4-∞

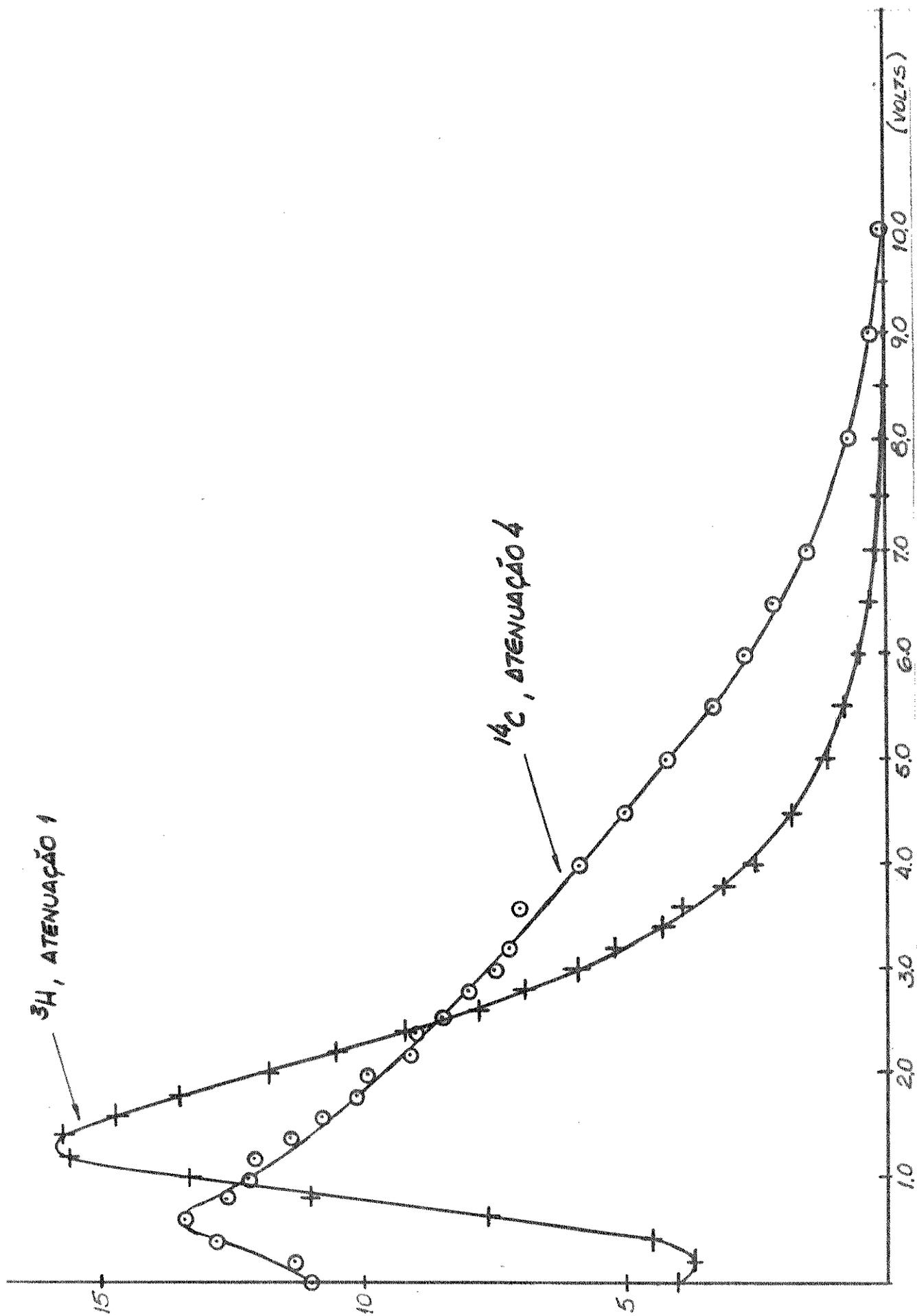


Figura 4.3 - Espectros beta do trítio e carbono-14, no analisador de cintilação líquida

O analisador da cintilação líquida fornece, diretamente, a leitura da atividade em contagem por minuto. Para cada amostra, calculou-se a média aritmética entre duas contagens e para obter-se a atividade média líquida, A , deve-se subtrair o valor médio do ruído de fundo, \overline{R}_f , do valor médio da contagem da atividade de cada amostra, \overline{A} :

$$A = \overline{A} - \overline{R}_f$$

Quando trítio e carbono-14 estão contidos no mesmo tubo de contagem além de obter-se o valor médio líquido, deve-se fazer algumas correções para a contribuição do segundo radioisótopo na contagem total.

A contagem real do carbono-14 é:

$$C_{\text{real } ^{14}\text{C}} = \text{ch2} - \frac{d}{b} \text{ch1}$$

onde:

ch2 - canal correspondente as condições para ^{14}C

ch1 - canal correspondente as condições para ^3H

$\frac{d}{b}$ = $\frac{\text{radioatividade média líquida do ch2 para amostra } ^3\text{H puro}}{\text{radioatividade média líquida do ch1 para amostra } ^{14}\text{C puro}}$

A contagem real do trítio é

$$C_{\text{real } ^3\text{H}} = \text{ch1} - \frac{a}{c} \text{ch2}$$

onde:

$\frac{a}{b}$ = $\frac{\text{radioatividade média líquida do ch1 para amostra } ^{14}\text{C puro}}{\text{radioatividade média líquida do ch2 para amostra } ^3\text{H puro}}$

Usando os valores de radioatividade do ^3H e ^{14}C , construiu-se radiocromatogramas (cpm x nº de tubos) e a partir destes obteve-se os tempos de retenção dos compostos marcados com carbono-14, para serem comparados entre si e com os dos corretores.

4.5. DESENVOLVIMENTO DOS COQUETÉIS DE TINOVETINE

Os componentes básicos de um coquetel, útil para soluções não aquosas, são um solvente aromático, um soluto aromático fluorescente primário e um secundário.

As partículas betas emitidas pelo trítio, que iniciam o processo de cintilação, dissipam sua energia no solvente aromático. Os solutos primários e secundários, dentro da mesma solução, podem ser ativados por transferência. Ao voltar ao estado fundamental as moléculas desses solutos perdem o excesso de energia por fluorescência.

Quando a fluorescência é produzida pelo soluto aromático secundário, o espectro fluorescente tem o seu comprimento de onda na faixa do visível e é detectado pela fotomultiplicadora.

Para soluções aquosas necessita-se de um tipo de coquetel mais complexo, onde deve-se adicionar um agente tensoativo para emulsificar e/ou homogeneizar a solução aquosa.

As medidas de atividade beta foram inicialmente realizadas com o coquetel comercial Insta-gel da firma Packard. Posteriormente, desenvolveu-se um coquetel tendo como base o tensoativo, Triton X-100, da Rohm e Hass (44). Devido às restrições de importação, tornou-se impraticável o uso desses dois produtos. Portanto, desenvolveu-se novos coquetéis para se efetuar as contagens.

4.5.1. Componentes dos Coquetéis

4.5.1.1. Solventes Aromáticos

O solvente aromático utilizado foi o tolueno. Testou-se 4 marcas de tolueno (Merck, Ecibra, C. Erba e Kock Light) e concluiu-se que todos necessitavam de purificação prévia. O método empregado na purificação consiste em adsorver as impurezas em colunas empacotadas com sílica-gel. Este método é prático e econômico. Uma coluna empacotada com 150g de sílica-gel (pré-ativada a 200°C , por um período de 4h) tem capacidade para purificar cerca de 20 litros de tolueno (PR). Após o tratamento realizou-se análises por cromatografia gasosa, para verificar a pureza do material. Após a purificação o tolueno foi estocado na ausência de luz.

4.5.1.2. Emulsionante

O etoxilato de octil fenol (C_8H_{17} -- $\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{O}$)_x-H) é vendido pela Ciba-Geigy do Brasil, sob o nome comercial de Tinovetine NR-Supra. O Tinovetine NR-Supra, bruto, apresenta uma coloração amarela muito intensa, que indica a necessidade de purificação do produto para ser empregado na fabricação do coquetel.

A purificação pode ser feita por meio de tratamentos com adsorventes (45,46). Utilizou-se 300g de sílica-gel (Kieselgel-60 da Merck, malha 0,2-0,5mm) pré-ativada a 200°C , por um período de 4 horas. A seguir empacotou-se uma coluna de 250mm de altura por 40mm de diâmetro interno, para proceder a purificação. Verificou-se que a purificação do Tinovetine pode apresentar maior eficiência se misturado em partes iguais com o tolueno previamente purificado. Este procedimento é melhor, pois, como

a viscosidade do agente tensoativo é diminuída; a purificação torna-se mais rápida e econômica. Com esta quantidade de sílica-gel pode-se purificar pelo menos 30 litros da mistura tolueno/agente tensoativo.

4.5.1.3. Cintiladores

Os cintiladores ("fluors") utilizados foram,

2,5 difeniloxazol (PPO)

p-bis (2-(5-feniloxazolil)benzeno) (POPOP)

p-bis (2-4 metil 5 feniloxazolil)benzeno (Me₂ POPOP)

As fórmulas estruturais estão na Figura 4.4.

Todos estes componentes precisam ser importados, pois, não se tem similar no Brasil. Estes componentes não necessitam de purificação.

4.5.2. Preparação dos Coquetéis

Quantidades pré-determinadas de cintiladores são dissolvidos no tolueno purificado. O coquetel básico é assim obtido e estocado na ausência de luz e em lugar fresco, para manter boa estabilidade. Para a medida de amostras aquosas adicionou-se o agente tensoativo ao coquetel básico e estocou-se nas mesmas condições. Desenvolveu-se alguns coquetéis, variando-se as proporções dos componentes (Tabela 4.4).

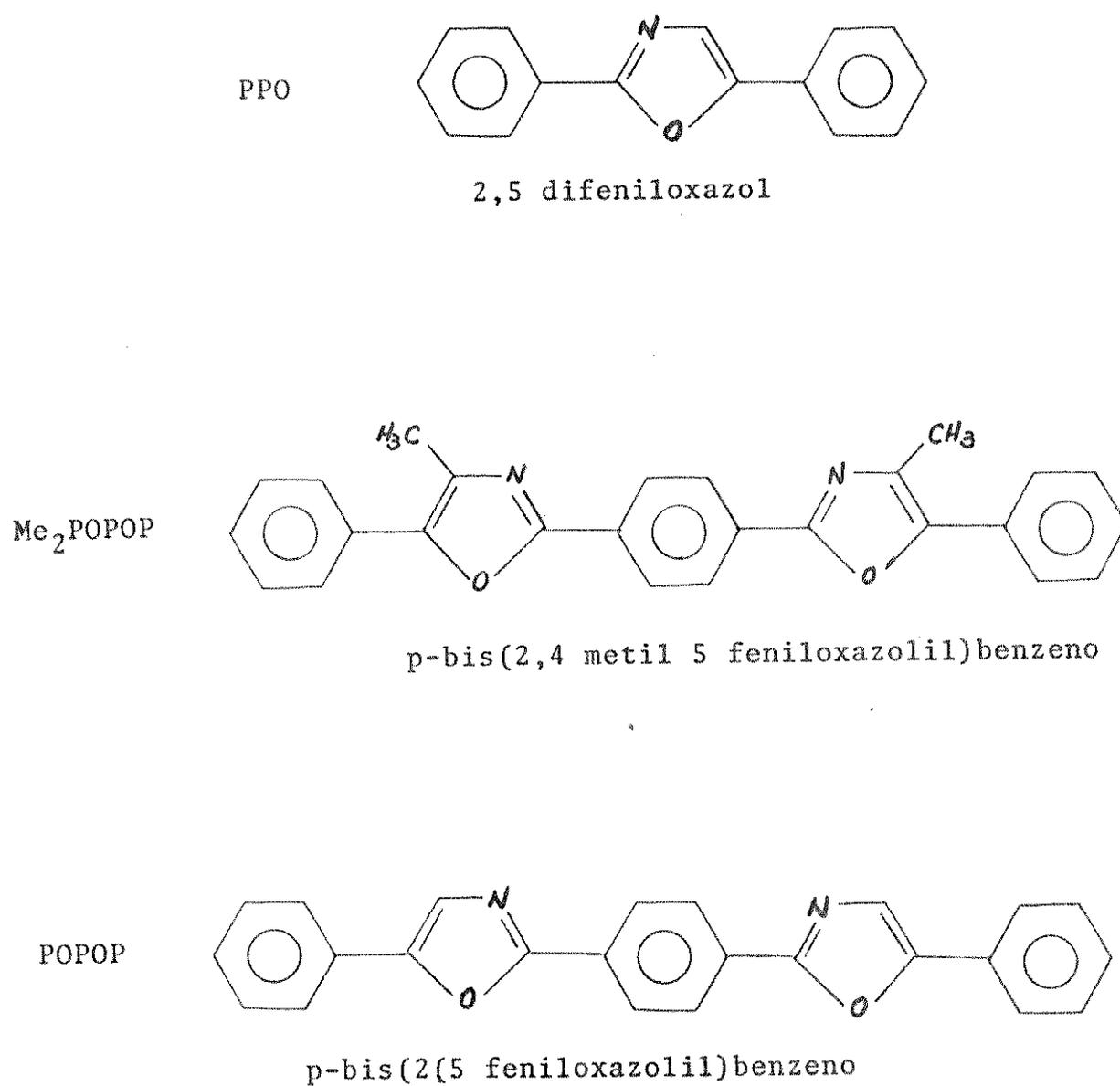


Figura 4.4 - Fórmulas Estruturais dos Cintiladores Utilizados.

Tabela 4.4 - Proporções dos componentes de alguns coquetéis desenvolvidos.

Tipo de coquetel	COMPONENTES				
	Tinovetine (ml)	Tolueno (ml)	PPO (g)	POPOP (g)	Me ₂ POPOP (g)
A		1000	4	0,1	
C-I	500	1000	4	0,1	
C-II	500	1000	5		0,5

O coquetel A, sem o agente emulsionante, só pode ser usado para soluções não aquosas. O coquetel C-I, é similar ao coquetel descrito por BENSON (47), utilizado para amostras contendo trítio. Entretanto, pode ser usado para outros radionuclídeos emissores de partículas beta, presentes tanto em soluções aquosas como não aquosas. O coquetel C-II apresenta propriedades melhores em relação ao coquetel de BENSON, embora sua preparação seja um pouco mais dispendiosa.

4.5.3. Propriedades dos Coquetéis

As Figuras 4.5 e 4.6 representam os espectros do trítio em termos da altura de pulso versus contagem por minuto (cpm) para os coquetéis em estudo. A Figura 4.5 indica que a eficiência da luz produzida dos coquetéis C-I e C-II, para amostras contendo 1 ml de solução aquosa contendo trítio e 10 ml de coquetel, é similar à eficiência de Insta-Gel. A Figura 4.6 indica que os espectros obtidos com 10 ml de solução aquosa contendo trítio e 10 ml de coquetel tem uma eficiência para C-II aproximadamente

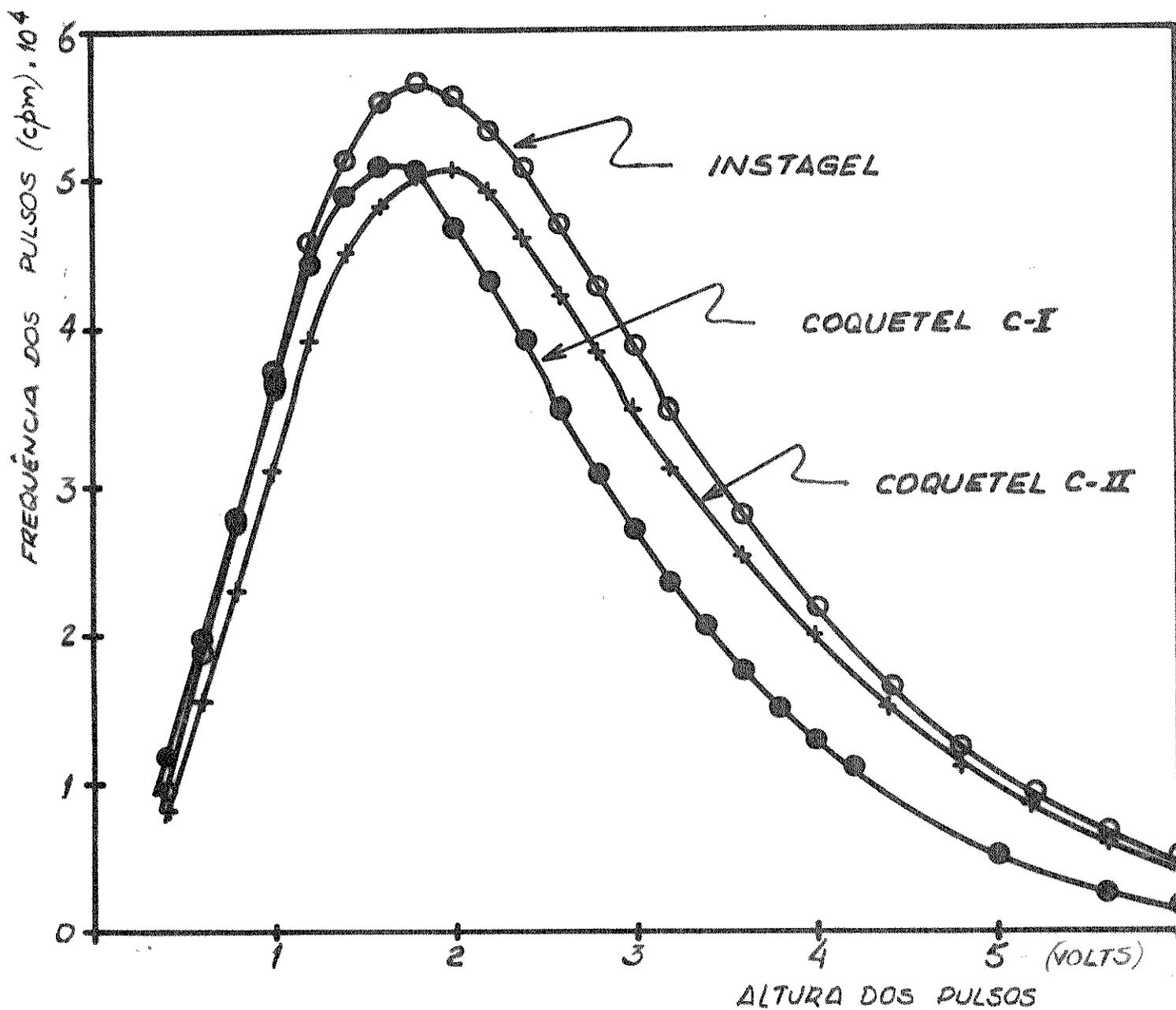


Figura 4.5 - Comparações das frequências dos pulsos (cpm) no aparelho de cintilação líquida em função da altura de pulsos para 10 ml dos coquetéis I, II e Insta-Gel, respectivamente, com 1 ml de água tritiada.

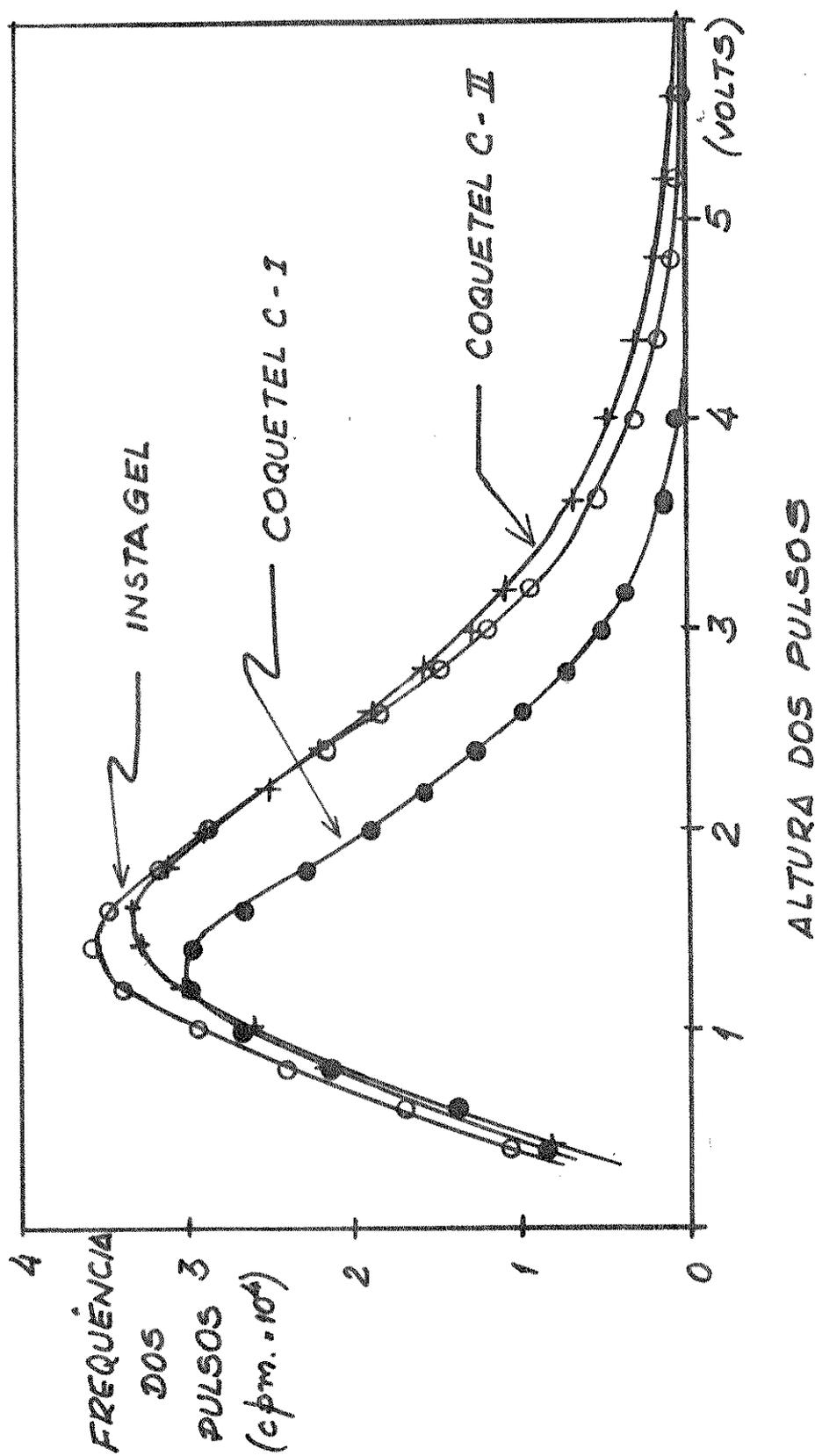


Figura 4.6 - Comparações das frequências dos pulsos (cpm) no aparelho de líquido em função da altura de pulsos para 10 ml dos coquetéis I, II e Insta-Gel, respectivamente, com 10 ml de água tritizada.

igual a do Insta-Gel, entretanto a eficiência de C-I é um pouco menor.

Analisando-se os espectros em termos de altura de pulso, na faixa de 0,40-5,0 volts, para 1 ml de solução aquosa e 10 ml de coquetel, observa-se que os coquetéis C-I e C-II apresentam uma eficiência relativa ao Insta-Gel igual a 87 e 92%, respectivamente. Para 10 ml de solução aquosa, a eficiência relativa ao Insta-Gel é igual 82 e 97%, respectivamente.

As medidas de luminescência (decaimento da luz absorvida expondo-se os coquetéis à luz solar) dos coquetéis C-I e C-II, em relação ao Insta-Gel indicam que logo após a exposição à luz intensa, todas as amostras apresentam altas frequências de contagem. A luminescência decai para um nível próximo ao do ruído de fundo ("background"), na ausência de luz, em 30 minutos no caso do Insta-gel e em 1 hora para os coquetéis C-I e C-II.

A presença de solutos (ácidos, bases, sais, etc...) , afetam a estabilidade do coquetel, no sentido de acelerar a formação de duas fases, quando a solução contém alta concentração do soluto. Testou-se soluções de 0,5M de HCl, 0,5N de NaOH, 0,5M de sacarose e 0,5M de acetato de amônio. O procedimento para os testes foi o seguinte: após a adição das soluções descritas acima, os tubos de contagem foram submetidos a vigorosa agitação, e a seguir, colocados no aparelho de contagem, o qual é equipado com sistema de refrigeração. Este tratamento garante a reprodutibilidade da medida, por períodos superiores a 24 horas. Estas amostras foram mantidas em ambiente refrigerado e apresentaram reprodutibilidade nas medidas, com desvio de 1-2% durante um período de 3 semanas. Porém, deve-se homogeneizar cada amostra antes da contagem.

A extinção varia conforme as amostras e os coquetéis

usados. A Figura 4.7, representa o efeito da adição de 100 μ l de CCl_4 (um forte agente de extinção) numa amostra contendo 10 ml de coquetel mais 10 ml de água tritiada. Neste caso o coquetel C-II é muito mais eficiente do que o C-I, com um comportamento bem semelhante ao do Insta-Gel. Obteve-se resultados idênticos em testes feitos com outras proporções de soluções aquosas e coquetel.

Conclui-se (48) que, para os laboratórios que medem a radioatividade beta, principalmente em soluções não aquosas, é recomendável o uso de um coquetel simples, tipo A e para soluções aquosas, deve-se adicionar ao coquetel tipo A o agente tensoativo (Tabela 4.4). O coquetel C-II, por apresentar melhores propriedades com o cintilador na presença de água, é recomendado quando a maioria das medidas são em soluções aquosas, porém tem a desvantagem de ser mais dispendioso.

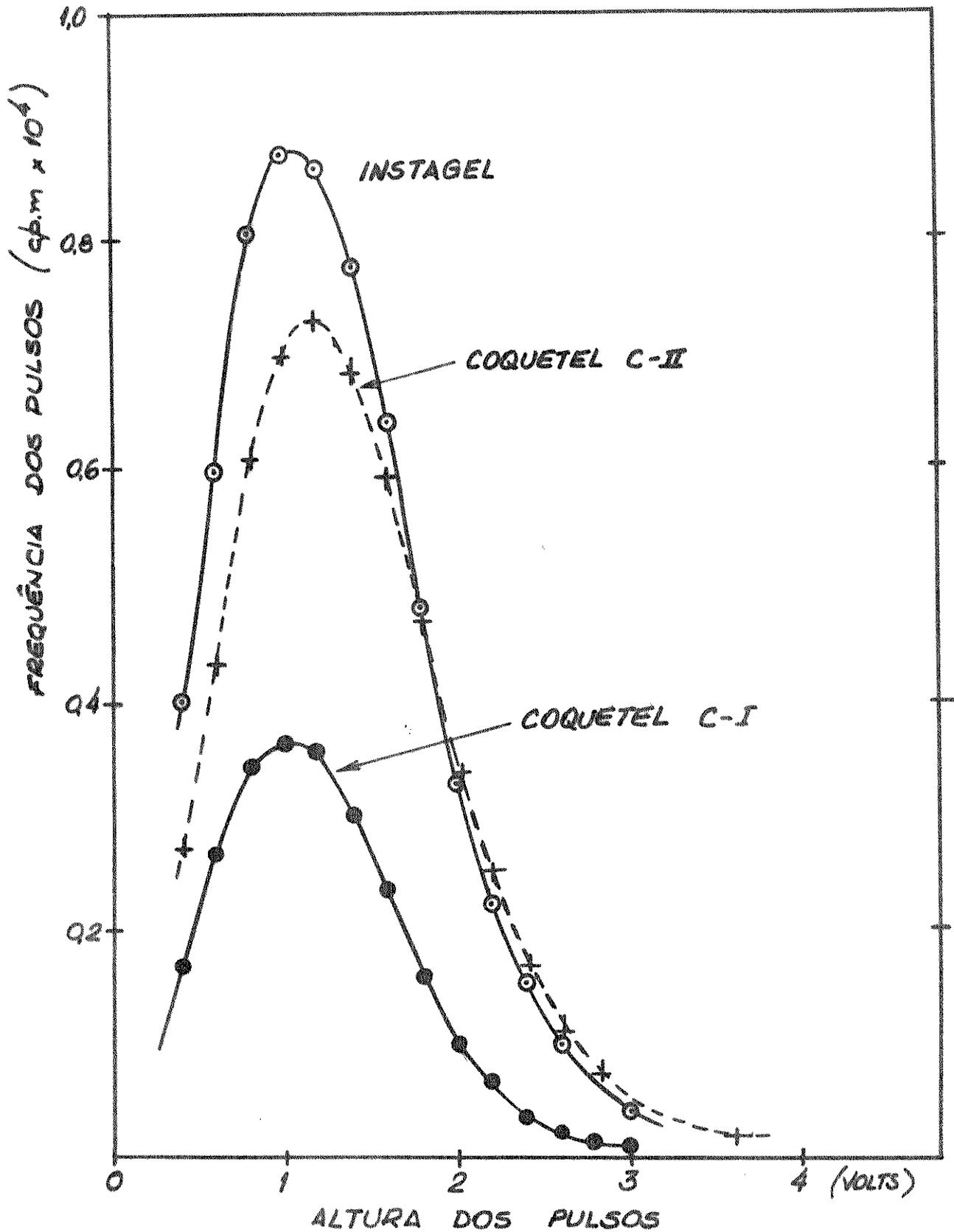


Figura 4.7 - Comparações das frequências dos pulsos (cpm) no aparelho de cintilação líquida em função da altura dos pulsos para 10 ml de água tritiada e 0,10 ml de CCl_4 adicionados a 10 ml dos coquetéis I, II e Insta-Gel, respectivamente.

CAPÍTULO 5

DESENVOLVIMENTO DAS SEPARAÇÕES POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE EXCLUSÃO/PARTIÇÃO

O objetivo desta parte do trabalho foi o de encontrar as melhores condições experimentais para separar os possíveis produtos orgânicos marcados com trítio, encontrados após a dissolução aquosa dos compostos de lítio irradiados com nêutrons.

5.1. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DA ÁGUA MARCADA COM TRÍ- TIO

Esta experiência foi feita com o objetivo de verificar a posição do pico máximo da água marcada com trítio, com ou sem adição de carregadores. Utilizou-se o sistema cromatográfico descrito na secção 4.3. Na coluna empacotada com resina AG 50W-X8, inseriu-se uma amostra contendo somente água tritiada e em outro experimento inseriu-se uma amostra contendo água tritiada e uma mistura de carregadores dos ácidos, oxálico, glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico e obteve-se o tempo de retenção de 114 minutos para água tritiada em ambos casos.

5.2. VERIFICAÇÃO DA AUTENTICIDADE DOS PADRÕES MARCADOS COM CARBONO- 14

Como os padrões radioativos marcados com carbono-14, ficaram estocados no laboratório aproximadamente 5 anos, foi verifi-

cado se os efeitos da radiólise foram suficientemente baixos para não alterar as características dos padrões. Por cromatografia líquida de exclusão/partição verificou-se os seguintes ácidos orgânicos marcados com carbono-14: oxálico, glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico, juntamente com os carregadores correspondentes.

Na Tabela 5.1, pode-se observar que o tempo de retenção do material marcado com carbono-14, determinado pela medida de radioatividade, coincide com o tempo de retenção dos carregadores correspondentes, determinados por refratometria.

5.3. DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE RETENÇÃO DOS CARREGADORES

Desde que são vários os ácidos orgânicos tritiados que podem ser encontrados entre os produtos de oxalato e carbonato de lítio irradiados, foi necessário determinar os tempos de retenção dos carregadores correspondentes. O tempo de retenção de cada composto varia com a quantidade da amostra injetada na coluna, o que representa uma vantagem em termos de identificação das espécies numa mistura, pois, ao mudar a quantidade de um determinado carregador, este se desloca juntamente com a espécie tritiada de mesma fórmula química, confirmando assim a sua identidade. Por outro lado se existem duas espécies que apresentam tempos de retenção próximos, o aumento da concentração de uma delas permite que esta seja retida mais tempo na coluna, proporcionando uma maior diferença entre os tempos de retenção das duas espécies.

Os experimentos para determinar os tempos de retenção relativos das possíveis espécies foram feitos inserindo-se os carregadores individualmente na coluna cromatográfica. Os carre-

Tabela 5.1 - Tempos de retenção referentes aos padrões marcados com carbono - 14 e os carregadores

EXP.Nº	t _r (min)	ÁCIDOS					
		Oxálico	Glioxálico	Glicólico	Fórmico	Acético	Propiônico
21	¹⁴ C	53					
	cgd	53					
23	¹⁴ C		60				
	cgd	46	60				
34	¹⁴ C			85			
	cgd	47	64	85	92	102	119
30	¹⁴ C				88		
	cgd	44	60	80	88	101	118
36	¹⁴ C					103	
	cgd	46	62	84	92	103	120
27	¹⁴ C						119
	cgd	45	61	83	91	102	119

gadores foram detectados pelo refratômetro diferencial e as espécies marcadas com trítio pelo analisador de cintilação líquida.

Também fêz-se experiências com quantidades conhecidas de misturas de carregadores, os quais apresentaram tempos de retenção diferentes daqueles observados quando os compostos foram injetados separadamente. A Tabela 5.2 evidencia tal fato, pode-se observar que o tempo de retenção de cada composto é ligeiramente diferente quando tem-se uma mistura de carregadores.

Determinou-se o tempo de retenção de cerca de 30 compostos orgânicos, utilizando-se sempre o sistema cromatográfico com a coluna de AG 50W-X8. A quantidade injetada de cada carregador variou de 2 a 25 μ l, com concentração 1M. Em seguida, os compostos com tempos de retenção similares foram misturados e injetados na coluna para averiguar as condições necessárias para separá-los. As Tabelas 5.3 e 5.4, mostram os resultados para os compostos injetados separadamente e a Figura 5.1 mostra uma separação de uma mistura de carregadores.

Nas Tabelas 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 estão os tempos de retenção de algumas misturas de ácidos orgânicos, cujos tempos de retenção são similares, como visto nas Tabelas 5.3 e 5.4.

Observa-se nestas tabelas que algumas misturas de ácidos carboxílicos não foram separadas, apesar de serem testados várias proporções. Por exemplo, na Tabela 5.5, observa-se que os ácidos oxálicos e mesoxálico não se separam e a mistura dos ácidos oxálico, tartrônico, maleíco, glioxálico e fórmico só apresentam 4 picos, ao invés de 5 (exp. n° 162).

Na Tabela 5.6 os ácidos metoxiacético, fumárico e succínico, quando misturados individualmente ao ácido fórmico, não se separam, e a mistura dos ácidos tartrônico, maleíco, glioxálico e fórmico só apresentam 3 picos, (exp. n°. 161), ao invés de

Tabela 5.2 - Determinação do tempo de retenção de alguns carregadores individualmente e de uma mistura dos mesmos.

Padrões não Radioativos	Tempo de Retenção (min)	
	Individual	Mistura
Oxálico	53	46
Glioxálico	60	61
Glicólico	75	84
Fórmico	91	92
Acético	101	102
Propiônico	116	119

Tabela 5.3 - Tempos de Retenção de Alguns Compostos Orgânicos

Nº Exp.	Nome	COMPOSTOS	
		Fórmula	t _r (min)
175	Glioxal	OCHCHO	77
203	Formaldeído	HCHO	96
112	Etileno glicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	106
204	Acetaldeído	CH ₃ CHO	107
86	Metanol	CH ₃ OH	111
88	Etanol	CH ₃ CH ₂ OH	122
89	Propanol	C ₃ H ₇ OH	127
80	Acetona	(CH ₃) ₂ CO	150
205	Éter etílico	(C ₂ H ₅)O	> 180

Tabela 5.4 - Tempos de Retenção de Alguns Ácidos Carboxílicos

Nº EXP.	Nome	COMPOSTOS		Retenção		
		Fórmula	(a)	(b)	(c)	
95	Mesoxálico	$(\text{HOOC})_2\text{CO}$	50	0,47		
84	Oxálico	HOOCCOOH	51	0,48	0,62	
101	Pirúvico	CH_3COCOOH	55	0,52	0,71	
100	Maleíco	$(Z)\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	55	0,52	0,61-0,71	
94	Tartrônico	$(\text{HOOC})_2\text{CHOH}$	55	0,52		
98	Tartárico	HOOCCHOHCHOHCOOH	61	0,58		
85	Malônico	$\text{CH}_2(\text{COOH})_2$	62	0,59	0,72	
87	Glioxálico	HCOCOOH	63	0,60		
99	Málico	$\text{HOOCCHOHCH}_2\text{COOH}$	68	0,64		
108	Metoxiacético	$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{COOH}$	84	0,80		
114	Glicólico	CH_2OHCOOH	86	0,82	0,82	
127	Láctico	$\text{CH}_3\text{CHOHCOOH}$	87	0,83	0,84	
118	Fumárico	$(E)\text{HOOCCH}=\text{CHCOOH}$	91	0,87	1,00	
111	Glicérico	$\text{CH}_2\text{OHCHOHCOOH}$	91	0,87	0,75	
119	Succínico	$\text{HOOCCH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$	93	0,89	0,82	
121	Fórmico	HCOOH	96	0,91	0,91	
123	Acético	CH_3COOH	105	1,00	1,00	
81	Propiônico	$\text{C}_2\text{H}_5\text{COOH}$	112	1,07	1,17	
120	Acrílico	$\text{CH}_2=\text{CHCOOH}$	120	1,14	1,23	
105	Isobutírico	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	135	1,29	1,32	
110	Butírico	$\text{C}_3\text{H}_7\text{COOH}$	144	1,37	1,45	
109	Crotônico	$\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOOH}$	185	1,76	1,95	

(a) tempo de retenção em minutos, utilizando resina catiônica fortemente ácida, AG 50W-X8, forma hidrogênio, < 400 mesh e água como eluente.

(b) tempo de retenção relativo ao ácido acético (ácido: ácido acético).

(c) tempo de retenção relativo ao ácido acético segundo Harlow e Morman⁽³³⁾ usando resina catiônica fortemente ácida, Dowex 50W-X12, forma hidrogênio, 200-300 mesh, e água como eluente.

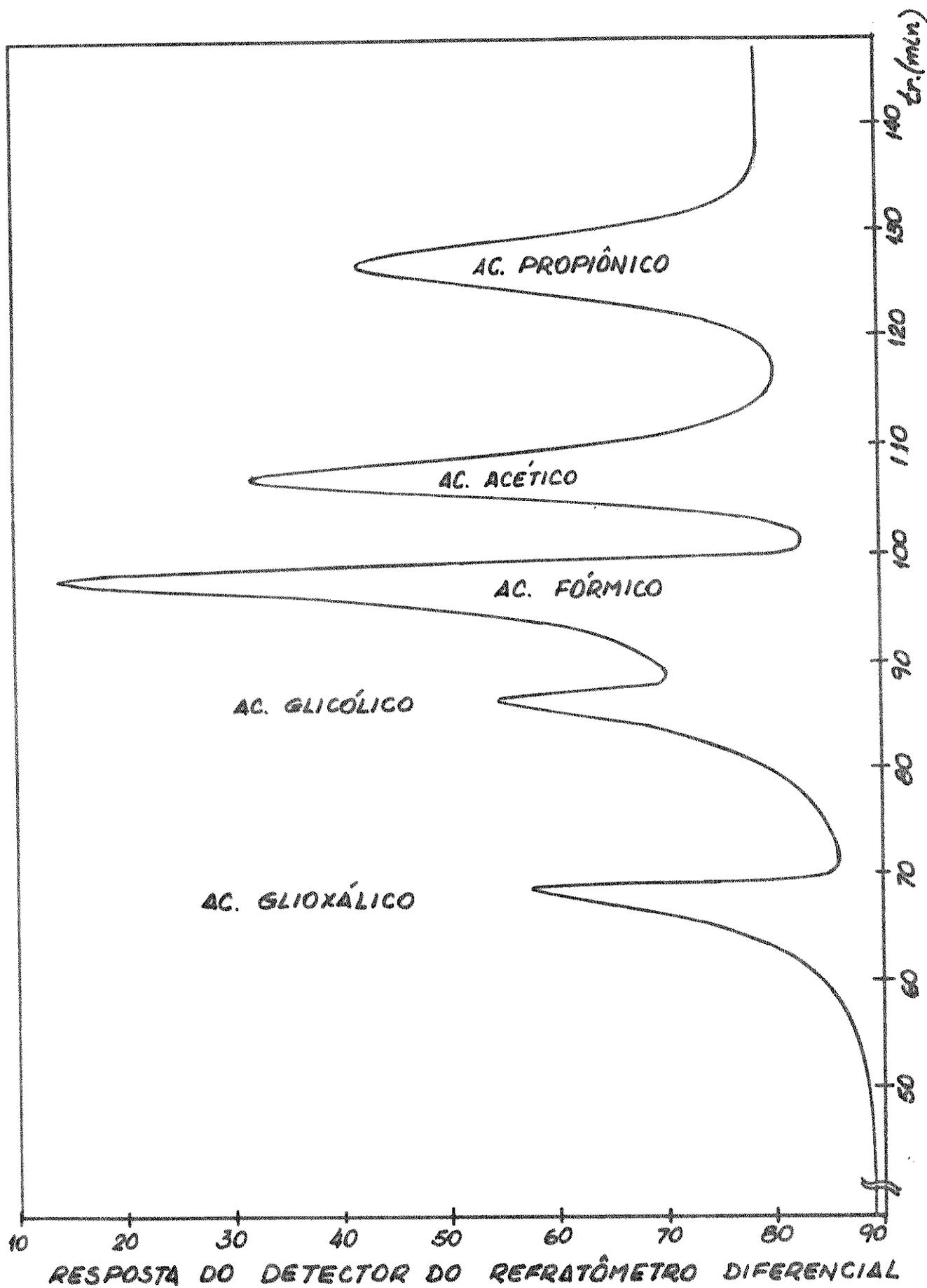


Figura 5.1 - Refratograma de uma mistura de carregadores.

Tabela 5.5 - Tempos de retenção de misturas feitas com ácido oxálico.

Nº Exp.	Ácidos + Oxálico	t_r (min) dos picos observados
132	Mesoxálico	56
133	Maleíco	54,57
134	Pirúvico	54,58
135	Tartrônico	54,57
136	Tartárico	54,63
137	Malônico	54,64
138	Málico	54,69
139	Glioxálico	54,69
140	Glicólico	54,81
142	Malônico + fórmico	55,70,92
147	Tartárico + malônico + fórmico	53,63,66,88
162	Tartrônico + maleíco + glioxálico + fórmico	56,65,73,96

Tabela 5.6 - Tempos de retenção de misturas feitas com ácido fórmico

Nº Exp.	Ácidos + fórmico	t_r (min) dos picos observados
117	Metoxiacético	96
124	Fumárico	95
126	Succínico	94
128	Láctico	86,92
160	Pirúvico + Glioxálico	54,76,103
161	Tartrônico + Maleico + Glioxálico	66,75,100

Tabela 5.7 - Tempos de retenção de misturas feitas com ácido tartrônico

Nº Exp.	Ácidos + tartrônico	t_r (min) dos picos observados
151	Maleico	63
153	Pirúvico	63,65
170	Maleico + Glioxálico	61,67
171	Glioxálico	60,67

Tabela 5.8 - Tempos de retenção de algumas misturas de ácidos carboxílicos

Nº Exp.	Ácidos	t_r (min) dos picos observados
143	Tartárico + Malônico	69,72
155	Glioxálico + Málico	69,75
168	Maleico + Glioxálico	57,67

4 (exp. n° 161). Possivelmente os ácidos que não se separam nas exp. n° 161 e 162 são o tartrônico e o maleíco.

Através da tabela 5.7 verifica-se que não ocorreu separação entre os ácidos maléico e tartrônico, pois, obteve-se apenas um pico. Quando testou-se uma mistura destes 2 ácidos juntamente com ácido glioxálico, obteve-se somente a presença de 2 picos, ao invés de 3, portanto a mistura de ácido maléico e tartrônico não se separa.

CAPÍTULO 6

SEPARAÇÃO E IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES TRITIADAS

O objetivo desta parte do trabalho foi o de separar e identificar os produtos encontrados no carbonato e oxalato de lítio, irradiados com nêutrons, após dissolução em solução aquosa.

6.1. EXPERIÊNCIAS COM CARBONATO DE LÍTIO-6 IRRADIADO

Quando uma amostra de ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ sólido irradiado é dissolvido em água, as várias espécies que contêm trítio podem reagir, ou no ato da dissolução, ou posteriormente, com as moléculas do solvente ou com outras espécies presentes na solução.

Em estudos realizados por CRUZ (14), com o objetivo de separar e identificar espécies tritiadas existentes após a dissolução do carbonato de lítio irradiado com nêutrons térmicos, foram identificadas 5 espécies tritiadas, água e os ácidos glioxálico, fórmico, acético e propiônico.

A dissolução do ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ pode ser feita em água ou em resina fortemente ácida (49). Esta última permite que uma maior quantidade do material irradiado seja dissolvido.

A Tabela 6.1 e Figura 6.1 indicam que os tempos de retenção e as percentagens das espécies observadas. Comparando-se estes dados com os relacionados por CRUZ (14), tem-se as possíveis identidades destas espécies tritiadas. As espécies 1, 2, 4, 6, 7, correspondem, respectivamente, aos ácidos glioxálico, fórmico, acético e propiônico, e água; as espécies, 3 e 5, não foram por ele detectadas.

Tabela 6.1 - Tempos de retenção e percentagens relativas das espécies observadas em ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado.

Exp.nº	Dissolução em água		Dissolução com uso de resina	
	10		12	
Nº do pico	t_R (min)	%	t_R (min)	%
1	44	1,4	46	0,8
2	51	6,7	54	8,2
3	58	0,1	62	0,1
4	64	2,6	72	2,4
5	70	0,1	85	0,2
6	87	1,0	95	1,2
7	109	87,8	116	87,0

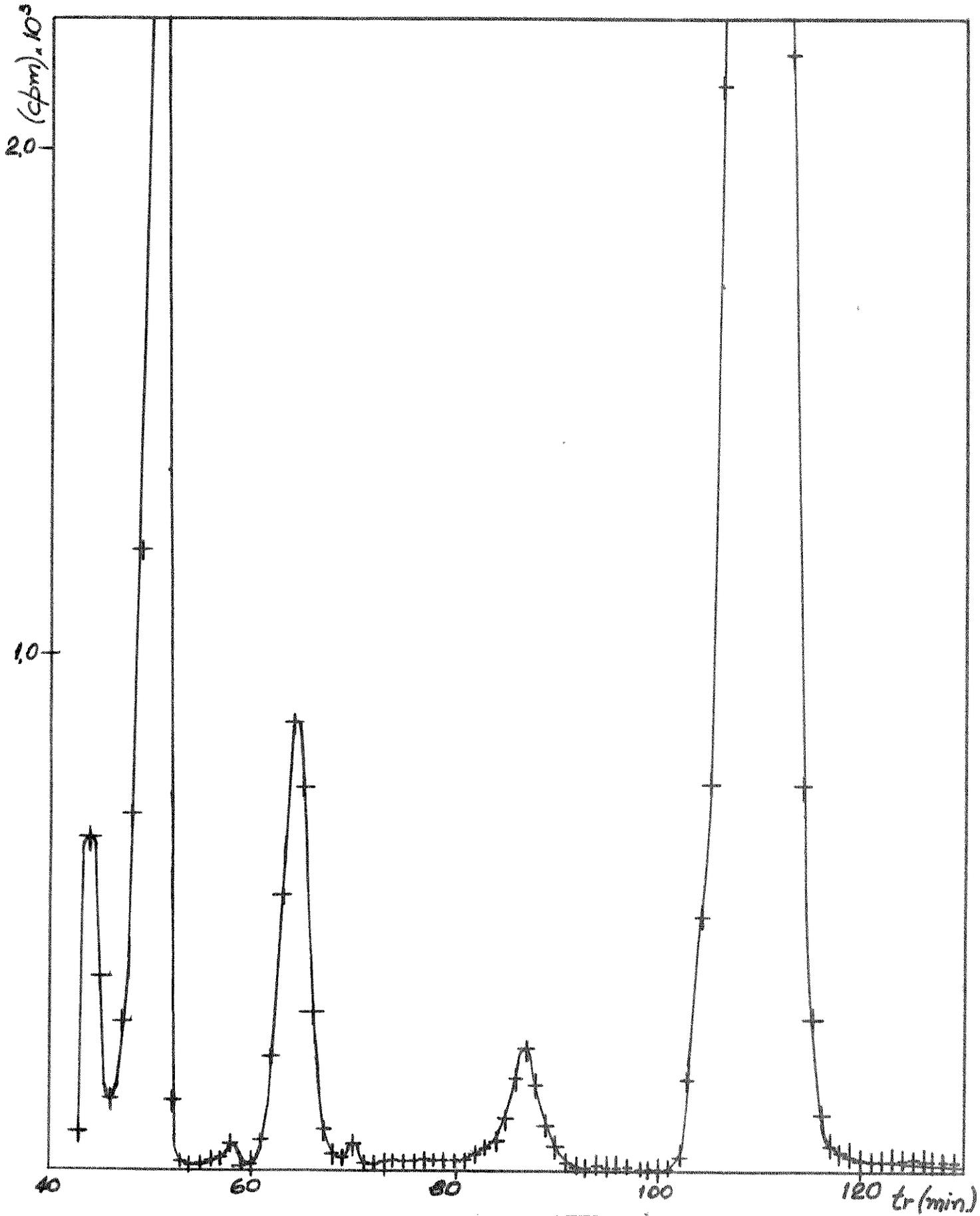


Figura 6.1 - Separação das espécies tritadas encontradas em ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado, dissolvido em água (exp. n^o 10).

Fazendo-se uso de uma solução de carregadores composta dos ácidos orgânicos oxálico, glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico, confirmou-se as identidades dos ácidos, glioxálico, fórmico, acético e também identificou-se uma nova espécie, o ácido glicólico (Tabela 6.2). A partir dessas experiências foi constatado que:

- 1) na presença de carregadores ocorre a separação do ácido fórmico do glicólico;
- 2) o ácido propiônico, na presença de carregadores, fica sobreposto ao pico da água tritiada;
- 3) na presença de carregadores, há uma espécie tritiada, a qual apresenta tempo de retenção similar ao ácido oxálico, porém este não possui condições de ter um trítio incorporado a sua molécula;
- 4) na ausência de carregadores tem-se uma espécie com tempo de retenção próximo a 85 minutos (pico nº 6), a qual não se separa da água na presença de carregadores.

Usando-se padrões marcados com carbono-14 (Tabela 6.3) confirmou-se a identidade dos seguintes ácidos: glioxálico, glicólico e/ou fórmico e acético (picos 1, 2 e 4, respectivamente). As espécies glicólico e fórmico saem sobrepostas na ausência de carregadores, portanto a radioatividade do pico 2 é a somatória destas duas espécies. Foi observado que o ácido propiônico marcado com carbono-14, tem tempo de retenção idêntico à espécie 5, contrariamente à sua identificação, com a espécie 6, observado por CRUZ(14).

Finalmente, com experimentos utilizando uma mistura de carregadores juntamente com os padrões marcados com carbono-14. (Tabela 6.4 e Figura 6.2), confirmou-se a presença de ácido glicólico separando do ácido fórmico.

Tabela 6.2 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado, utilizando carregadores (exp. n° 9).

Identidade das espécies	t_r (min)		%
	${}^3\text{H}$	cgd	
Oxálico		46	
y_1	50		0,2
Glioxálico	68	67	1,1
Glicólico	86	85	0,8
Fórmico	93	92	6,9
Acético	102	102	2,8
Água	115		87,8
Propiônico	(124)	123	(0,3)

Tabela 6.3 - Confirmação da identidade de algumas espécies tritadas encontradas em ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado, utilizando-se padrões marcados com carbono 14.

nº do pico	Exp. nº tr (min)	35 3H 14C	37 3H 14C	42 3H 14C	50 3H 14C	32 3H 14C	48 3H 14C
1	Glioxálico	46	46	46	49	47	46
	Glicólico		53				
2	Fórmico	50	54	56	54	50	56
3	Y ₂	57	58	61	62	60	59
4	Acético	66	66	69	77	66	68
5	Propiônico	77	80	75	84	77	74
6	Y ₃	90	91	95	95		91
7	Água	112	111	114	112	112	111

Tabela 6.4 - Confirmação da identidade de algumas espécies tritia das encontradas em ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado, utilizando-se padrões marcados com carbono 14 e carregadores.

Exp. n ^o . t _r (min)	36			43			51			33		
	³ H	¹⁴ C	cgd									
Identidade das espécies												
Oxálico			48			46			48			46
γ ₁	49			47			51			48		
Glioxálico	61	61	61	63		62	69		68	62		62
Glicólico	83	83	83	83	83	83	86		86	83		83
Fôrmico	91		90	91	91	90	95		94	91		90
Acético	103		103	102		102	104	104	104	103		102
Água	113			112			102			112		
Propiônico	119		119	118		118	122		122	119	119	119

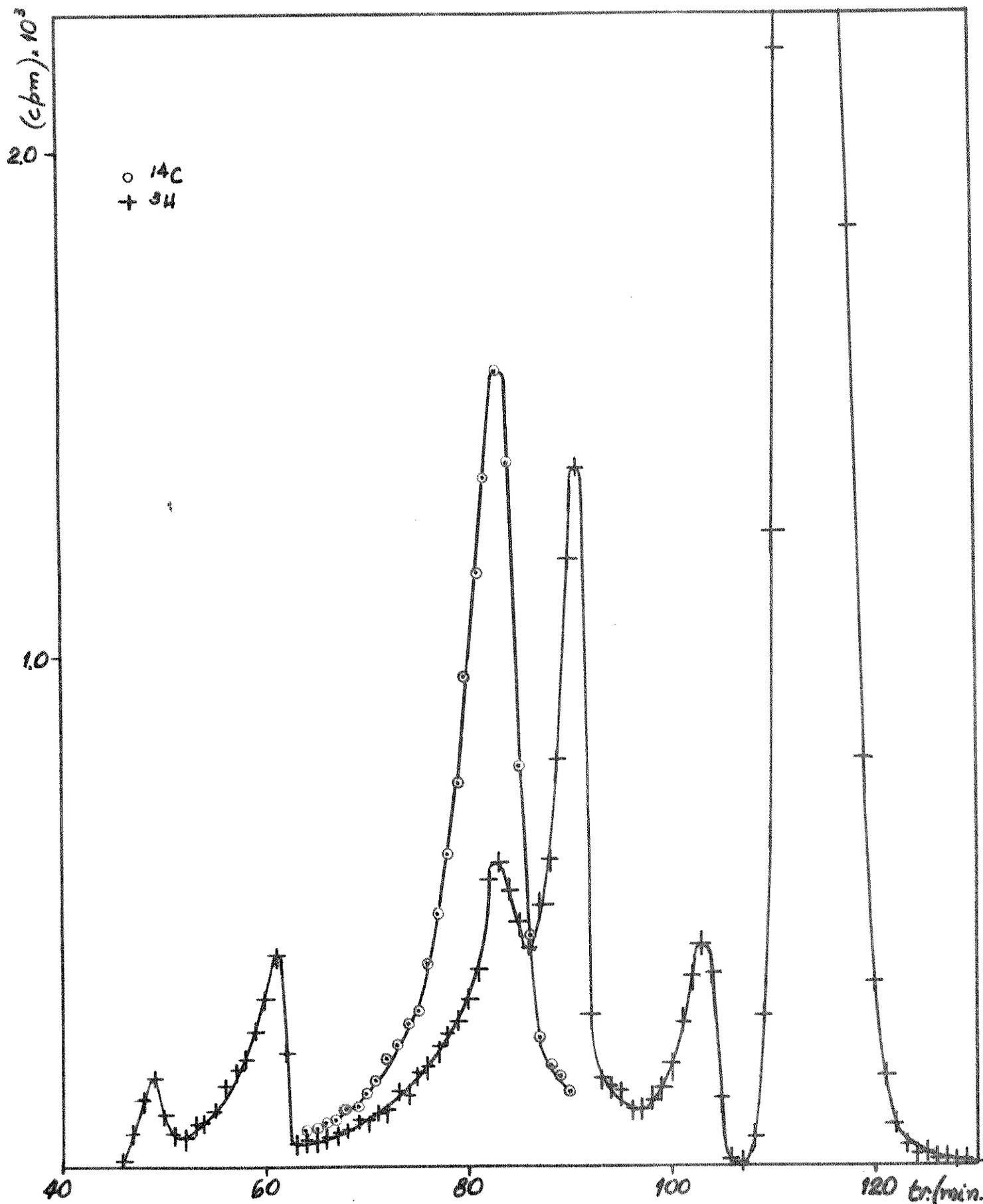


Figura 6.2 - Separação e identificação das espécies tritiadas encontradas em ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado, dissolvido em uma mistura carregadores e adicionado ácido glicólico marcado com carbono-14 (exp. n^o 36).

Na tentativa de identificar as espécies desconhecidas, testou-se o formaldeído marcado com carbono-14 e observou-se que o seu tempo de retenção corresponde a região da espécie y_3 , (pico nº 6). Fêz-se um experimento usando uma amostra de ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado junto com o formaldeído marcado com carbono-14. Desta maneira, identificou-se a espécie y_3 como sendo o formaldeído.

Para o ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_3$ irradiado foram identificados sete produtos marcados com trítio: água, formaldeído e os ácidos glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico. Sendo que as espécies y_1 e y_2 , que aparecem ao usar-se a solução de carregadores, (ácidos, oxálico, glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico) permanecem sem identificação.

6.2. EXPERIÊNCIAS COM OXALATO DE LÍTIU IRRADIADO

No oxalato de lítio dissolvido em água detectou-se quatro espécies marcadas com trítio (Tabela 6.5 e Figura 6.3). Observou-se que oxalato de lítio-6 e oxalato de lítio natural apresentam similaridade na radioatividade percentual relativa às espécies tritiadas.

Comparando-se os tempos de retenção obtidos para o oxalato de lítio-6 e natural com carbonato de lítio-6 (Tabela 6.1), observou-se que:

- 1) o pico 4 é, provavelmente, a água tritiada, porém sua radioatividade percentual é bem menor do que aquela encontrada na carbonato de lítio-6;
- 2) o pico 3 é, provavelmente, o ácido fórmico e/ou ácido glicólico;
- 3) um dos picos, 1 ou 2, pode ser o ácido glicólico.

Fazendo-se uso de compostos marcados com carbono-14

Tabela 6.5 - Espécies tritiadas encontradas em ${}^{67}\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado.

exp. nº tr (min) nº pico	$\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		${}^6\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		115	
	11		61			
	${}^3\text{H}$	%	${}^3\text{H}$	%	${}^3\text{H}$	%
1	45	1,0	49	1,4	52	1,5
2	49	29,4	55	28,3	56	29,1
3	57	18,0	63	20,1	67	20,2
4	116	50,7	119	48,9	115	48,6

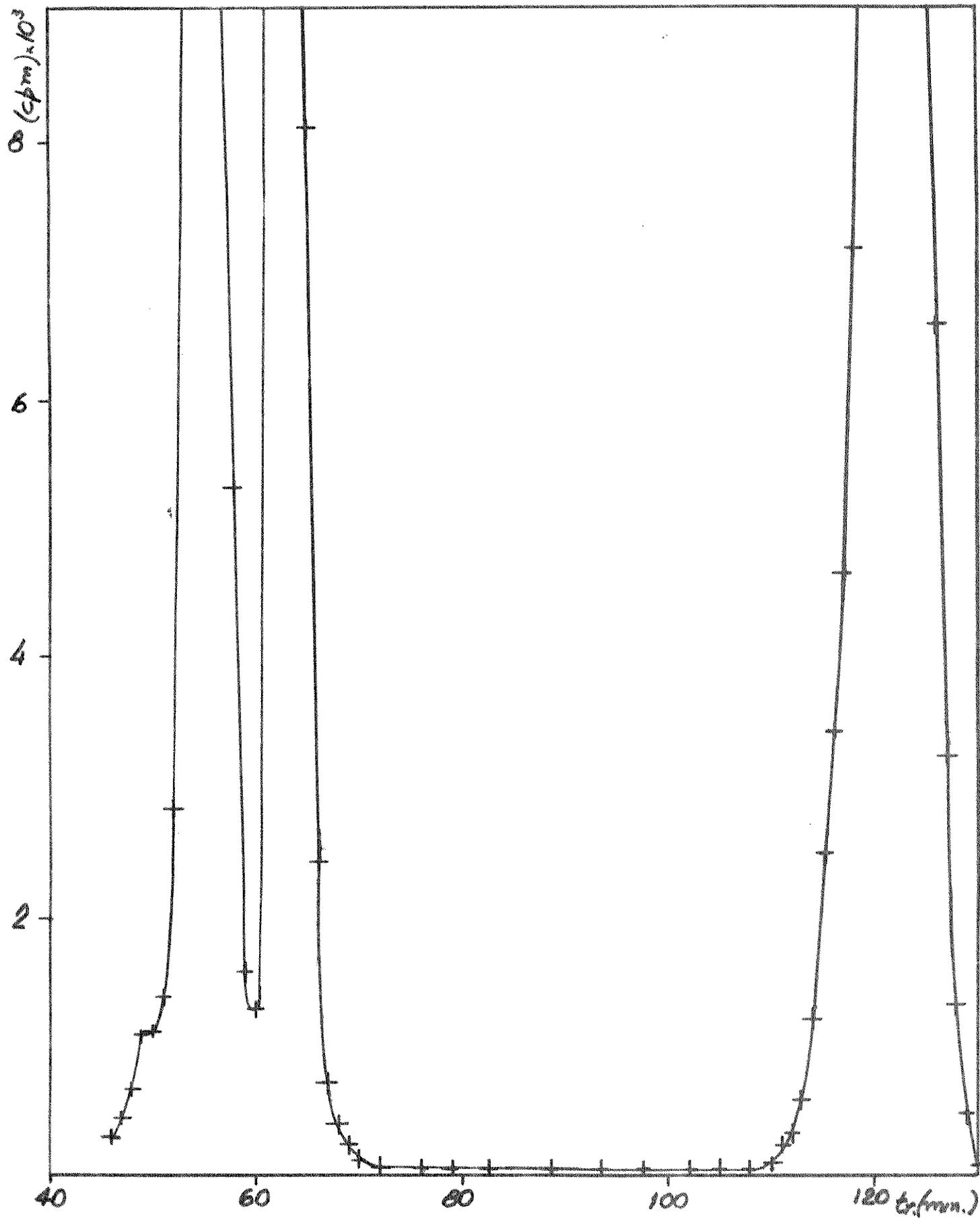


Figura 6.3 - Separação das espécies encontradas em ${}^6\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, dissolvido em água (exp. n° 61).

(Tabela 6.6), confirmou-se que o pico 3 corresponde ao ácido fórmico e/ou ácido glicólico. A ausência dos ácidos acético e propiônico foi comprovada. O ácido glioxálico marcado com carbono-14 fica incluído no pico 2, o qual apresenta uma radioatividade percentual alta, provavelmente outras espécies também estar presentes além do ácido glioxálico.

Utilizando-se a mesma mistura de carregadores usada para as experiências com carbonato de lítio (ácidos: oxálico, glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico), observou-se que existe pelo menos seis espécies marcadas com trítio em oxalato de lítio-6 e lítio natural, sendo que uma delas é a água tritiada (Tabela 6.7 e Figura 6.4). Desde que os carregadores deslocam os picos tritiados de mesma composição, identificou-se as espécies: glioxálico, glicólico, e fórmico. Não observou-se radioatividade de trítio nas regiões correspondentes ao ácido acético. Porém observou-se duas espécies, denominadas de x_1 e x_2 , que não são deslocadas com esta mistura de carregadores. A espécie x_2 apresenta uma radioatividade percentual alta.

Fazendo-se testes com esta mistura de carregadores e padrões marcados com carbono-14 (Tabela 6.8), confirmou-se a presença dos ácidos glicólico e fórmico e a ausência dos ácidos acético e propiônico.

Na tentativa de identificar estas duas espécies desconhecidas (x_1 e x_2) fez-se experiências com misturas de outros ácidos. Desde que a mistura de alguns destes ácidos não apresentou uma separação nítida, realizou-se experiências com determinados ácidos individualmente e outras com misturas contendo 2 destes ácidos, acrescentando-se às vezes os ácidos glioxálico, glicólico e fórmico. Nas Tabelas de 6.9 a 6.16 se encontram os dados relativos a estas experiências. Após estas experiências verificou-se que

Tabela 6.6 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se padrões marcados com carbono 14.

nº.de pico	Exp. nº t_r (min) Identidade das espécies	60		44		45		47		49	
		^3H	^{14}C								
1		49		46		47		47		47	
2		53		51		51		52		51	
	Glioxálico										54
	Glicólico		63								
3	Fórmico	64		63	62	65	64	66	67	63	63
	Acético						86				
	Propiônico								96		93
4	Água	118		112		112		112		111	

Tabela 6.7 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em ${}^6,{}^7\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores

Exp. n°	${}^6\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		${}^7\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$		63	
	t _r (min) ³ H	% cgd	t _r (min) ³ H	% cgd	t _r (min) ³ H	% cgd
identidade das espécies						
x ₁	49	0,8	46	0,7	49	0,9
Oxálico	52		49		52	
x ₂	54	19,7	50	19,7	55	21,5
Glioxálico	65	64 6,1	63	63 5,5	69	69 5,4
Glicônico	83	82 1,6	81	81 1,2	88	88 1,7
Fórmico	92	92 16,8	89	88 17,0	98	98 20,3
Acético		105		99		108
Água	114	54,4	110	55,3	130	50,0
Propiônico		122		118		117

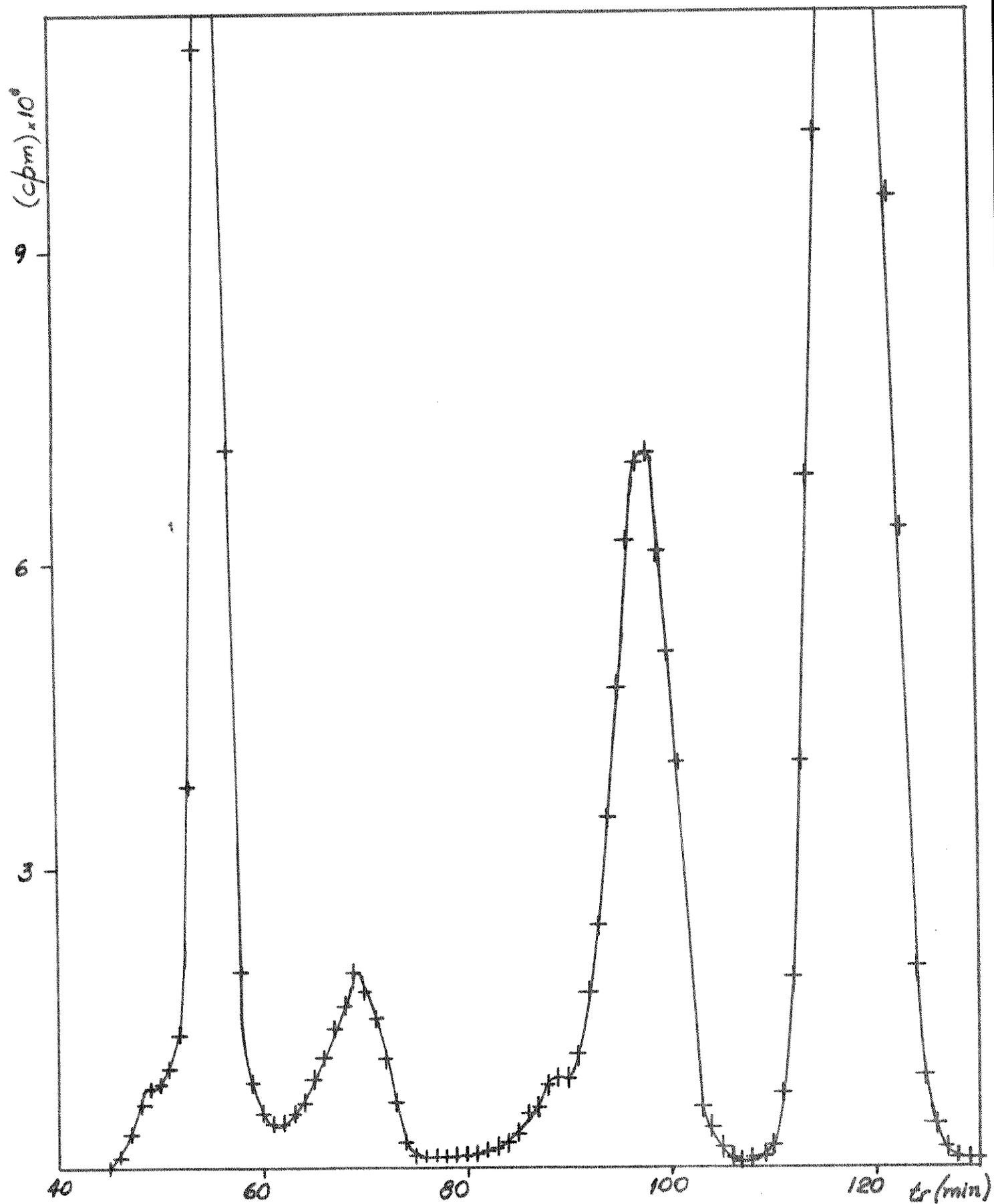


Figura 6.4 - Separação e identificação das espécies tritiadas encontradas em ${}^6\text{Li}_2\text{CO}_4$, dissolvido em uma mistura de carregadores (exp. n^o 2)

Tabela 6.8.- Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se padrões marcados com carbono 14 e carregadores.

Exp. n°	52			46		
	^3H	^{14}C	cgd	^3H	^{14}C	cgd
t_r (min)						
Identidade das espécies						
x_1	51			48		
Oxálico			51			50
x_2	53			52		
Glioxálico	64		64	66		65
Glicólico	84	84	84	86		85
Fórmico	91		91	92	92	92
Acético			103		103	103
Água	112			112		
Propiônico			119			119

Tabela 6.9 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores

Exp. n° t_r (min) Identidade das espécies	159		164	
	^3H	cgd	^3H	cgd
x_1 Oxálico	56	54	55	54
x_2 Pirúvico	61	60	62	61
Glioxálico			70	69
Fórmico	99	99	99	99
Água	118		118	

Tabela 6.10 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores.

Exp. n ^o t_r (min) Identidade das espécies	141		169		185	
	³ H	cgd	³ H	cgd	³ H	cgd
x_1	58		58		53	
Oxálico		55		57		55
x_2	60		62		58	
Maleíco		59		64		58
Glioxálico			74	73	70	69
Glicólico					86	86
Fórmico	67		103	102	95	95
Água	117		120		115	

Tabela 6.11 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores.

Exp. nº t_r (min) Identidade das espécies	157		172		173	
	^3H	cgd	^3H	cgd	^3H	cgd
x_1	54		56		58	
Oxálico		54		55		57
x_2	58		64		63	
Tartrônico		59		64		63
Glioxálico			71	70	70	69
Fórmico	99	99	103	102	97	97
Acético						112
Água	115		119		118	

Tabela 6.12 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores.

Exp. n°	148	
t_r (min)	^3H	cgd
Identidade das espécies		
x_1	56	
Oxálico		55
x_2	68	
Tartárico		64
Malônico		68
Fórmico	103	102
Água	122	

Tabela 6.13 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores.

Nº Exp.	156	
t_r (min)	^3H	cgd
Identidade das espécies		
x_1	56	
Oxálico		55
x_2	70	
Glioxálico		71
Málico		77
Fórmico	103	103
Água	119	

Tabela 6.14 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores.

Nº Exp. t_r (min) Identidade das espécies	150		248	
	^3H	cgd	^3H	cgd
x_1	58		58	
Oxálico		54		59
x_2	60		62	
Pirúvico		60		62
Maleíco		63		64
Glioxálico			73	73
Glicólico			89	89
Fórmico	104	104	98	98
Água	111		119	

Tabela 6.15 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores.

Nº Exp. t_r (min) Identidade das espécies	158		249	
	^3H	cgd	^3H	cgd
x_1	54		59	
Oxálico		54		60
x_2	61		63	
Pirúvico		60		63
Tartrônico		60		63
Glioxálico			72	72
Glicólico			94	94
Fórmico	99	99	102	102
Água	116		124	

Tabela 6.16 - Identificação de algumas espécies tritiadas encontradas em $\text{Li}_2\text{C}_2\text{O}_4$ irradiado, utilizando-se carregadores.

Nº Exp. t_r (min)	184		247	
	^3H	cgd	^3H	cgd
Identidade das espécies				
x_1	56		54	
Oxálico		54		60
x_2	59		64	
Maleíco		59		66
Tartrônico		59		66
Glioxálico			75	74
Glicólico	88	87	94	93
Fórmico	98	97	102	101
Água	116		120	

a espécie x_1 não sofre deslocamento por nenhum dos carregadores. Porém a espécie x_2 é deslocada pela maioria dos ácidos incluindo pirúvico, maleíco, tartrônico e malônico. Os ácidos tartárico e málico não deslocam a espécie x_2 .

Desde que o ácido maleíco é uma das possíveis espécies e este é isômero cis do ácido fumárico, tentou-se detectar sua presença no oxalato de lítio. Porém, o ácido fumárico não se separa do ácido fórmico, sob as condições usadas com resina AG 50W-X80. Por outro lado, estes ácidos apresentam boa separação utilizando-se uma resina catiônica fracamente ácida (39), tal como o Bio-Rex 70. Resolveu-se testar este tipo de resina para verificar se ocorre a presença do ácido fumárico dentro dos produtos tritiados. Depois de vários testes verificou-se que o ácido fumárico separa do ácido fórmico; utilizando um padrão de ácido fórmico marcado com carbono-14 para determinar qual ácido elue primeiro.

Infelizmente, não pode ser feita a separação dos ácidos fumárico e fórmico, numa amostra da solução de oxalato de lítio irradiado, utilizando uma coluna com a resina Bio-Rex 70. Em testes feitos nesta coluna usando carregadores (ácidos oxálico, fórmico, fumárico), observou-se a interferência do ácido oxálico, (que é carregador natural do oxalato de lítio), obtendo-se somente 2 picos.

A solução para o problema foi realizar esta experiência em duas etapas distintas. Na primeira, adicionou-se ao oxalato de lítio irradiado os ácidos tartrônico, glioxálico, glicólico, fórmico, fumárico, acético e propiônico, então esta solução foi injetada na coluna com resina AG 50W-X80. Coletou-se frações de 0,35 ml para a região dos ácidos oxálico, glioxálico, glicólico. As frações correspondentes aos ácidos fórmico e fumárico foram co

letados em um único tubo. Para a região dos ácidos acético, propiônico e água tritiada, as frações foram coletadas com 0,35 ml. A seguir, tomou-se as frações correspondentes aos ácidos fórmico / fumárico e adicionou-se NaOH 0,1N, até o meio tornar-se básico, e sob aquecimento à vácuo, concentrou-se a solução até um volume de 100 µl. A partir desta amostra, injetou-se 50 µl na coluna do Bio-Rex 70, usando água como eluente, com um fluxo de 20 ml/h e manteve-se a coluna aquecida até 55°C. Através desta experiência separou-se a mistura fórmico/fumárico, obtendo-se um pico com tempo de retenção de 64 e outro 89 min. Após medidas de radioatividade observou que não ocorre nenhuma espécie tritiada na região de 64 min. Utilizando-se um padrão de ácido fórmico marcado com carbono-14, verificou-se que o tempo de retenção de 89 min corresponde ao ácido fórmico. Com este resultado pode-se supor que a espécie x_2 não seja o ácido maleíco, pois não foi detectado o seu isômero trans, o ácido fumárico.

A coluna de Bio-Rex 70 foi testada porém sem sucesso, para as separações de algumas misturas dos ácidos pirúvico, tartrônico, glioxálico, malônico, mesoxálico e oxálico. Outros caminhos deverão ser desenvolvidos para a separação destes ácidos, a fim de ajudar nas identificações das espécies tritiadas encontradas em oxalato de lítio irradiado.

Para o oxalato de lítio-6 e natural foram identificados quatro espécies tritiadas: água e ácidos glioxálico, glicólico e fórmico. Sendo que as espécies x_1 e x_2 que aparecem na presença de carregadores, não foram identificadas.

CAPÍTULO 7DISCUSSÃO E CONCLUSÃO7.1. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE EXCLUSÃO/
PARTIÇÃO

Para separar as espécies tritiadas, obtidas após dissolução de compostos de lítio irradiados, desenvolveu-se um método baseado na cromatografia líquida de exclusão/partição.

Determinou-se o tempo de retenção para cerca de 30 compostos orgânicos. A partir dos resultados apresentados na Tabela 5.4, página 65, pode-se fazer as seguintes observações:

- a) membros de séries homólogas de ácidos alifáticos monocarboxílicos eluem em ordem crescente de peso molecular e em ordem decrescente de força ácida. Então, eluem na seguinte ordem: fórmico, acético, propiônico, isobutírico, butírico;
- b) ácidos dicarboxílicos eluem mais rapidamente que os ácidos monocarboxílicos correspondentes; portanto o ácido oxálico elue antes que acético, malônico precede propiônico e succínico precede butírico;
- c) um iso ácido elue antes que o ácido normal correspondente; então ácido isobutírico elue antes que butírico;
- d) uma dupla ligação aumenta o tempo de retenção em relação ao ácido monocarboxílico correspondente, então propiônico precede acrílico, butírico precede crotônico;
- e) um grupo α -ceto diminui o tempo de retenção de um ácido em relação ao monocarboxílico correspondente, portanto pirúvico precede

cede propiônico e glioxálico elue antes que acético;

- f) a presença de uma hidroxila diminui o tempo de retenção em relação ao ácido monocarboxílico correspondente, então glicólico elue antes que acético, láctico precede propiônico;
- g) a presença de uma hidroxila aumenta o tempo de retenção em relação aos ácidos carboxílicos correspondentes que possuem uma hidroxila, então glicérico elue depois do láctico;
- h) ácidos dicarboxílicos que apresentam um grupo α -ceto, possuem tempo de retenção menor do que o dicarboxílico correspondente, portanto mesoxálico elue antes que oxálico;
- i) ácidos dicarboxílicos que apresentam uma hidroxila possuem tempo de retenção menor do que o dicarboxílico correspondente, então tartrônico precede malônico, málico precede succínico;
- j) ácidos dicarboxílicos que apresentam duas hidroxilas possuem tempo de retenção bem menor do que o ácido dicarboxílico correspondente com uma hidroxila, então tartárico precede málico.
- k) a presença de um grupo metóxi diminui o tempo de retenção em relação ao ácido monocarboxílico correspondente, portanto metoxiacético elue antes que propiônico;
- l) o isômero cis apresenta um tempo de retenção bem menor do que o isômero trans, então maleíco precede fumárico.

Os itens de (a) a (e) são consistentes com as generalizações de HARLOW e MORMAN (33) e os itens (e), (f) e (l) são consistentes com os de METHA e colaboradores (36). Os resultados são correntes com os de HARLOW e MORMAN (33), entretanto ocorre uma discrepância em relação aos ácidos fumárico, glicérico e succínico, talvez devido ao fato que esses autores utilizaram uma resina com maior cruzamento e malha do que a utilizada neste trabalho.

Para os outros compostos orgânicos mencionados na Tabela 5.3, pag. 64 pode-se fazer as seguintes observações:

- a) os álcoois eluem em ordem crescente de peso molecular, então tem-se a ordem de eluição, metanol, etanol, propanol;
- b) os aldeídos eluem também em ordem crescente de peso molecular; então formaldeído precede acetaldeído.
- c) os álcoois com 2 grupos de hidroxila eluem mais rapidamente do que o álcool simples com mesmo número de carbono, então etileno glicol elue antes que etanol.

Como já mencionado no capítulo 5, algumas misturas de ácidos não apresentaram resolução, portanto futuramente novos experimentos serão realizados usando-se outra resina catiônica fortemente ácida com maior grau de cruzamento.

7.2. ESPÉCIES ENCONTRADAS EM COMPOSTOS DE LÍTIO

Em carbonato de lítio-6 irradiado dissolvido em meio aquoso, detectou-se nove espécies marcadas com trítio, das quais identificou-se água, formaldeído e os ácidos glioxálico, glicólico, fórmico, acético e propiônico. Em oxalato de lítio irradiado, dissolvido em meio aquoso, detectou-se seis espécies tritiadas, das quais identificou-se água e os ácidos glioxálico, glicólico e fórmico.

Na tentativa de explicar a formação de algumas destas espécies tritiadas, necessita-se considerar o comportamento das espécies produzidas, no sólido pelo trítio de recuo e, também, pelas outras espécies possíveis produzidas devido à irradiação gama

a qual o sólido está sujeito a sofrer. Admite-se, que as espécies observadas, após dissolução do sólido, poderiam já estar presentes no sólido ou formarem-se durante a dissolução.

Em compostos sólidos contendo lítio, o átomo de trítio de recuo, durante o processo de termalização, pode produzir íons, radicais e espécies eletronicamente excitadas. Estes precursores podem ser formados por 2 processos: pelo impacto dos átomos de trítio de recuo com os ânions de compostos, produzindo, consequentemente, novos compostos ou recuperando o composto original, ou por reações nas "zonas quentes", regiões em que a temperatura fica muito elevada por um intervalo de tempo curto, devido a energia dissipada pelos átomos de trítio (50).

As possíveis formas químicas do trítio dentro do sólido depois da termalização, podem ser T^- , T^+ , T , $T-O^-$, $T-O-C^-$, $T-C$ bem como outras espécies de maior complexidade. Desde que os átomos de oxigênio são abundante nos compostos estudados, o trítio tem grandes possibilidades de se ligar a ele e formar as espécies $T-O^-$ ou $T-O-C$ (18). Estas espécies, ao dissolver o sólido em solução aquosa, produzirão a água tritiada, devido ao equilíbrio das espécies tritiadas com água.

Em carbonato de lítio-6 a água marcada com trítio corresponde a 88% da radioatividade total e em oxalato de lítio correspondem a 50%. Esta diferença pode ser atribuída ao fato de que os átomos de oxigênio no carbonato existem em maior quantidade do que no oxalato.

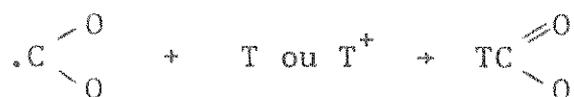
As ligações $T-C$ são mais estáveis, em relação a dissolução, e produzem os produtos orgânicos encontrados. Estas ligações podem originar diretamente por combinações durante a termalização ou pela interação de T^+ , T^- ou T com ânions ou radicais no sólido.

Em carbonatos submetidos a irradiação com elétrons, raios gama e nêutrons (26, 27, 28, 29), detectou-se por RPE as seguintes espécies: CO_3^- (26, 27, 30), CO_3^{3-} (27, 30), CO_2^- (28, 30) e HCO_3^{2-} (29). As espécies CO , CO_2^{\cdot} (24) e C_2O_3^- , bem como outras sem elétron desemparelhado, também podem estar presentes em carbonato embora não tenham sido detectadas por RPE.

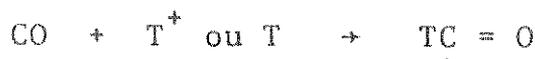
Em oxalatos submetidos a irradiação com nêutrons, elétrons e raios gama (15, 31, 32), detectou-se por RPE, as espécies: CO_2^- (15, 32), $(\text{COOH})_2^-$ (31), $(\text{COOH})_2^+$ (31), HOO-COO ou $(-\text{OOC-COO})^{\cdot}$ (31), $\cdot\text{COOH}$ (31), $\text{HC} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ (31), $\text{HOOC-C} \begin{matrix} \nearrow \text{H} \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ (32) e $(-\text{OOC-COO-})^-$ (32)

Estas espécies podem contribuir para a formação das espécies tritiadas encontradas em solução dos sólidos de lítio em estudo.

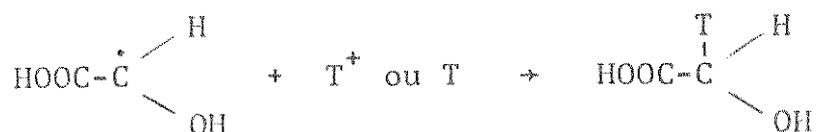
BALES, trabalhando com alguns oxalatos, observou a presença do radical $\text{H-C} \begin{matrix} \nearrow \text{O}^- \\ \searrow \text{OH} \end{matrix}$ e propôs que pela simples perda de um elétron originaria o ácido fórmico. Alternativamente a formação do íon formiato pode ser a partir da combinação do trítio com o radical CO_2^- , o qual foi detectado por RPE em carbonatos (28,30) e oxalatos (19, 32). Outra possibilidade é a reação de CO_2^- , durante o processo de dissolução, com as espécies de trítio livres em solução.



A presença do formaldeído pode ser atribuída à espécie CO , que por impacto direto no sólido ou em solução com as espécies de trítio, pode dar origem a TCO :



A partir do radical $\text{HOOC}-\overset{\cdot}{\text{C}}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ (32) pode-se propor a formação do ácido glicólico, pela reação com as espécies de trítio livres em solução ou no sólido.



O ácido glioxálico pode ser formado pela oxidação do ácido glicólico.

O ácido glioxálico pode originar-se da combinação do TCO com o CO_2^- ou com espécies similares, ou também pela reação de espécies, tal como o $\text{CO}-\text{COO}^-$, com o T existente no sólido ou em solução.

Em oxalato foi detectado uma maior porcentagem dos ácidos oxigenados do que em carbonatos, talvez devido ao fato de que em oxalato existe uma maior quantidade de radicais com 2 átomos de carbono.

A partir dos radicais observados no RPE para oxalato, pode-se pensar na hipótese de que a espécie x_2 seria possivelmente o ácido tartrônico ou malônico, devido a combinação de radicais como $\text{HOOC}-\overset{\cdot}{\text{C}}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{OH} \end{matrix}$ e $\cdot\text{COOH}$. Outras combinações semelhantes podem ser propostas para prever a presença de outros compostos orgânicos mas necessita-se de evidências experimentais.

REFERÊNCIAS

1. Fermi, E., Amaldi, E., D'Agostino, O. e Segrè, E., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 146, 483 (1934).
2. Szilard, L. e Chalmers, T.A., Nature (London), 134, 462 (1934)
3. Amaldi, E., D'Agostino, O., Fermi, E., Pontecorvo, B., Rasetti, F. e Segrè, E., Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A, 149, 522 (1935).
4. Collins, C.H., Lanças, F.M., Andrade, J.C. e Collins, K.E., Química Nova, 2, 4 (1979).
5. Hoff Jr, W.J. e Rowland, F.S., J. Inorg. Nucl. Chem. 5, 164 (1958).
6. Lee, E.K.C. e Rowland, F.S., J. Inorg. Nucl. Chem. 26, 133 (1963).
7. Costea, T. e Mantescu, C., J. Inorg. Nucl. Chem. 28, 2777 (1966)
8. Linder, L. Zwenk, H. Van der Ende, H., Drost - Wildschut, H. e Lasthuizen, M., Chemical Effects of Nuclear Transformations, Vol. 2, I.A.E.A., Vienna, 1965, p. 109.
9. Van Urk, P., Tese de Doutorado, University of Amsterdam, (1970), citada na referência 10.

10. Mantescu, C. e Costea, T., em "Chemical Effects of Nuclear Transformations in Inorganic Systems", G. Harbottle e A.G. Maddock, ed., North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979, p. 393.
11. Mantescu, C. e Costea, T., J. Inorg. Nucl. Chem., 28, 273 (1966)
12. Kudo, H., Tanaka, K e Amano, H., J. Inorg. Nucl. Chem., 40, 363 (1978).
13. Nasu, S., Kudo, H., Shiozawa, K., Takahashi, T., Kurasawa, T., Tachiki, M. e Tanaka, K., J. Nucl. Mat ., 68, 261 (1977).
14. Cruz, P.E.N., "Análise de Espécies Tritiadas Obtidas de Li_2CO_3 Irrradiado", Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, (1979).
15. Gal, O. e Radak, B., J. Radiat. Phys. Chem., 3, 221 (1971).
16. Gal. O., Bangh, P. J. e Phillips, G. O., J. Radiat. Phys. Chem. 4, 159 (1972).
17. Collins, C.H., Collins, K.E., Ackerhalt, R.E. e Blan, M., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 26, 571 (1975).
18. Collins, K.E. e Collins, C.H., J. Inorg. Nucl. Chem., 39, 745 (1977).
19. Estrázulas, O.A.S., Relatórios de Iniciação Científica, Processo 75/940 da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo.

20. Collins, C.H., Estrázulas, O.A.S. e Collins, K.E., Cienc. Cult. 29 (supl.), 418 (1977).
21. Rowland, F.S. e Libby, W.F., J. Chem. Phys., 21, 1493 (1953).
22. Sharman, L.J. e McCallum, K.J., J. Am. Chem. Soc., 77, 2989 (1955).
23. Edwards, W.J., e McCallum, K.J., Can. J. Chem., 34, 189 (1956).
24. Farris, M.G., "Produtos de Radiólise de $Ba^{14}CO_3$ ", tese de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1980).
25. Pereira, S.C.L.C., "Efeitos do Recozimento Térmico no Rendimento dos Produtos Radiolíticos no $Ba^{14}CO_3$ ", tese de mestrado, Universidade Estadual de Campinas, (1980).
26. Kolbe, W.F. e Smakula, A., Phys. Rev., 124, 1754 (1961).
27. Serway, R.A. e Marshall, S.A., J. Chem. Phys., 46, 1949 (1967).
28. Marshall, S.A., Reinberg, A.R., Serway, R.A. e Hodges, J.A., Mol. Phys, 8, 225 (1964).
29. Cass, J., Kent, R.S., Marshall, S.A. e Zager, S.A., J. Magn. Res., 14, 170 (1974).
30. Paun, J., Contineanu, M., Cenuse, A., e Jija, S., Radiochem. Radioanal., 28, 423 (1977).

31. Bals , B.L., "ESR Studies of irradiated dicarboxylic acids", tese de doutoramento, University of Colorado, 1968 (N.S.A. 23: 28930 (1969)).
32. Draganic, I.G., e Gal, O., Radiat. Res. Rev., 3, 167 (1971).
33. Harlow, G.A. e Morman, D.H., Anal. Chem., 36, 2438 (1964).
34. Reichenberg, D. e Wall, W.F., J. Chem. Soc. 3364 (1956).
35. Patel, D.J., e Bafna, S.L., Ind. Eng. Chem., Prod. Res. Developed., 4, 1 (1965).
36. Metha, M.J., Bhatt, R.A. Hegde, R.S., Patel, D.J., e Bafna, S.L., J. Indian Chem. Soc., 46, 130 (1969).
37. Goodman, G.W., Lewis, B.C. e Taylor, A.F., Talanta, 16, 897 (1969).
38. Richards, M., J. Chromat., 115, 259 (1975).
39. Lundeu, T.L. e Messori, F., Chromatografia, 12, 716 (1979)
40. Yoshida, I.V.P., "Análise por Grupo de Fator e de Efeitos Isotópicos na Interpretação dos Espectros Vibracionais de Alguns Compostos Policristalinos de Lítio", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas.
41. "Chromatography, Electrophoresis, Immunochemistry and HPLC", catálogo F da Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, EUA, (1980).

42. Aerograph Refractive Index Detector", manual da operação da Varian Instrument Division, Los Altos CA., EUA, (1975).
43. Birks, J.B., em "The Current Status of Liquid Scintillation Counting", E. D. Bransone, ed., New York, Grune and Atration Inc., 1970, p. 3.
44. Collins, K.E., Farris, M.G., Estrázulas, O.A.S. e Collins, C.H., Int. J. Appl. Radiat. Isotopes, 28, 733 (1977).
45. Patterson, M.S. e Green , R.G., Anal. Chem., 37, 854 (1965).
46. Matvienko, B. e Talamoni, J. Cienc. Cult., 28 supl., 84 (1976).
47. Benson, R.H., Anal. Chem., 38, 1353 (1976).
48. Collins, K.E., Farris, M.G., Yoshikawa, O.A.E., Cruz, P.E.N. e Collins, C.H., Cienc. Cult. 32, 1242 (1980).
49. Farris, M.G., Cruz, P.E.N. e Collins, K.E., Quim. Nova, 2, 129 (1979).
50. Stöcklin, G., "Chimic des Atomes Chauds", Paris, Masson, et Cie, 1972.