

CLÁUDIO ROBERTO PÜSCHEL

TROCA IÔNICA FOCALIZADA - APLICAÇÃO À
SEPARAÇÃO DE ELEMENTOS DAS TERRAS RARAS



DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO
INSTITUTO DE QUÍMICA DA
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
PARA OBTENÇÃO DO TÍTULO DE
"MESTRE EM CIÊNCIAS"

ORIENTADOR:

PROF. DR. FAUSTO WALTER DE LIMA

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Diretor do Instituto de Energia Atômica, que possibilitou meu estágio junto à Divisão de Radioquímica e posteriormente, a realização do presente trabalho.

Agradeço, também, ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Chefe da Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, pela acolhida dada por ocasião do meu ingresso no I.E.A., bem como pela orientação e pelo interesse demonstrado durante a execução da presente dissertação.

Sou também grato ao Prof. Dr. Pawel Krumholz do Instituto de Química da Universidade de São Paulo, pelas proveitosas discussões e sugestões.

Meus agradecimentos ainda são extensivos à todos os colegas da Divisão de Radioquímica, especialmente às Srtas. Ana Maria Hoffmann e Augusta Maria Passaglia, pelas valiosas sugestões, ao Sr. Luiz da Silva Rogério, pelos trabalhos em vidro, ao Sr. Paschoal D'Amico pela assistência prestada durante a execução dos desenhos e à Srta. Odette Regina Delion, pelo paciente trabalho datilográfico.

Em especial, agradeço à minha esposa que, sempre con
fiante e otimista, soube me encorajar nos momentos mais difíceis e aos
meus pais, por tudo que por mim fizeram.

Finalmente, estendo meus agradecimentos àquele que
me iniciou na carreira científica e que jamais poupou esforços no senti
do de estimular e valorizar seus discípulos, ao Prof. Salomão Tabak, Re
gente da Cadeira de Química Orgânica da Faculdade de Filosofia, Ciências
e Letras de Araraquara, meu sincero muito obrigado.

SUMÁRIO

No presente trabalho descrevemos uma variação do método da " Troca Iônica Focalizada " que permite a separação de uma mistura de lutécio e itérbio empregando soluções catódicas contendo íons cúpricos e uma mistura de complexantes (EDTA e NTA) .

O método, de um modo geral, é semelhante à técnica do íon de retenção, empregada na separação de misturas de elementos das terras raras, em colunas de troca iônica.

Incluimos uma breve revisão bibliográfica do processo dando ênfase especial às aplicações nos campos da Radioquímica e da Energia Nuclear, passando em seguida à descrição do método no seu aspecto prático e no aspecto teórico.

Procuramos dar à parte experimental uma sequência lógica , iniciando com uma etapa de sistematização de condições experimentais , utilizando misturas de lutécio e lantânio como misturas de referência. O controle da separação foi efetuado por meio de auto-radiografias, espectrometria de raios gama, curvas de decaimento e através de um fator de enriquecimento conceituado e ilustrado no texto.

SUMMARY

In the present paper an alternative method of the "Electrophoretic Focusing of Ions" technique is described. /55

The method allows a separation of lutetium and ytterbium employing cathodic solutions containing copper ions and a mixture of complexing agents (EDTA and NTA).

The method is similar to the ion retention technique used in the separation of mixtures of rare earths elements with ion exchange columns.

It is also included a brief review of the process giving special attention to application in the fields of Radiochemistry and Nuclear Energy. The method is described theoretically and also in the practical sense.

It was tried to give a logical sequence to the experimental part, starting with the systematization of experimental conditions using mixtures of lutetium and lanthanum as reference mixtures. The checking of the separation was performed with radioautographies, gamma ray spectrometry, decay curves and an enrichment factor defined in the text.

ÍNDICE

	<u>Pág.</u>
<u>CAPÍTULO I</u>	
INTRODUÇÃO	1
 <u>CAPÍTULO II</u>	
DESCRIÇÃO DA "TROCA IÔNICA FOCALIZADA"	8
II.1 - Formação do gradiente de concentração de complexante	10
II.2 - Tipo de coluna	12
II.3 - Tipo de complexante	12
II.4 - Diferença de potencial aplicada	13
II.5 - Tipo de solvente	13
 <u>CAPÍTULO III</u>	
TEORIA DO PROCESSO	17
 <u>CAPÍTULO IV</u>	
PARTE EXPERIMENTAL	26
 <u>CAPÍTULO V</u>	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	42
 APÊNDICE A	 55
 APÊNDICE B	 56
 BIBLIOGRAFIA	 58

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

O método de separação de elementos denominado "troca iônica focalizada", foi desenvolvido, inicialmente, por Schumacher e colaboradores^(1,2,3). Tal método oferece interessantes possibilidades para análises qualitativas e quantitativas rápidas no campo da microquímica. É simples e permite separações simultâneas de vários elementos. Durante a execução da separação, que basicamente é um processo eletroforético, o elemento a ser determinado é concentrado num determinado ponto de uma fita de papel de filtro usada na eletroforese. Dessa forma pode-se tornar mais fácil, por exemplo, a identificação do elemento por uma "reação de toque", visto que toda a massa do elemento está concentrada naquele ponto mencionado. O equipamento necessário é de custo reduzido, podendo o método ser empregado com vantagens num esquema rotineiro de análises de traços de elementos metálicos.

Seguindo a orientação geral das teses e dissertações da Divisão de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, este trabalho foi redigido de acordo com "How to write scientific and technical papers, by S. F. Trelease - The Williams and Wilkins Company, Baltimore, 1958, reprint 1960".

No presente Capítulo será feita uma descrição geral do método bem como uma breve revisão bibliográfica, abordando com mais detalhe os aspectos e aplicações mais interessantes do processo, dando ao leitor uma visão geral de aplicabilidade do método. Em seguida serão descritos os objetivos e resultados do presente trabalho.

A "troca iônica focalizada" baseia-se essencialmente na eletroforese de cátions num gradiente de concentração de um complexante, gradiente esse que é obtido pelo emprêgo do próprio complexante como solução catódica. Como solução anódica usa-se um cátion (M_a^{+}) que, combinando com o ligante, não forme um complexo. Após aplicação da amostra, constituída por u'a mistura de cátions, sobre a fita de papel, estabelece-se uma diferença de potencial elétrico entre os dois compartimentos eletrolíticos. Depois de alguns minutos os componentes da mistura são concentrados em lugares distintos (focos) da fita de papel. A posição desses lugares ou focos depende do valor do gradiente de concentração de complexante e principalmente das constantes de estabilidade dos complexos.

Como o calor que se desprende durante a passagem da corrente elétrica é grande, torna-se necessária a refrigeração da fita de papel, o que é facilmente realizado mergulhando-a num tanque contendo tetracloreto de carbono em agitação.

O aparelho está esquematicamente ilustrado na Figura I.1.

./.

O método descrito originalmente por Schumacher e Streiff⁽⁴⁾, aplicado à separação rápida de traçadores radioativos, era limitado a microgramas de material. Entretanto tal restrição não é importante quando se trabalha em nível de traçadores livres de carregador, isto é, quantidades menores que microgramas.

No caso em que a mistura de íons é aplicada sobre a fita de papel, efetuando-se em seguida a separação, o método é denominado "descontínuo".

Schumacher e colaboradores^(3,5,6) descrevem também separações quantitativas de terras raras e metais pesados, empregando o método descontínuo, sendo que a separação de misturas de terras raras é descrita em detalhe na referência⁽³⁾. Nesse trabalho os autores comparam dois dos complexantes mais utilizados, o ácido nitrilotriacético (NTA) e o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA), descrevendo as possibilidades de cada um deles e ressaltando a vantagem do emprego de misturas adequadas dos dois na separação de todas as terras do ítrio, com exceção do par lutécio e itérbio.

Posteriormente Schumacher e Flühler⁽⁷⁾ desenvolveram um método "contínuo" aumentando a aplicabilidade do processo original. Neste caso a mistura é introduzida continuamente e as frações separadas são também continuamente retiradas. Através de tal método foi pos

nível executar separações preparativas de íons metálicos em escala macroscópica.

Glünther e Starke⁽⁸⁾ lograram, através da "troca iônica focalizada", a separação de todas as terras raras leves, de lantânio até promécio e ítrio em apenas três minutos.

A "troca iônica focalizada" encontrou também largo emprego nos campos de aplicação da energia nuclear, como por exemplo na determinação de produtos de fissão em combustíveis nucleares. Tal determinação é importante no controle da "queima" do urânio bem como quando do reprocessamento de elementos combustíveis. Sob este aspecto alguns trabalhos já foram publicados^(9,10,11).

Este método analítico foi empregado com sucesso na determinação dos rendimentos de fissão⁽¹²⁾ de vários nuclídeos, para a reação $^{235}\text{U}(n,f)$, utilizando o método comparativo, isto é, o rendimento de fissão de qualquer nuclídeo produto de fissão, é normalizado comparando com o rendimento do ^{99}Mo , tomado como padrão e igual a 6,06%. Neste tipo de trabalho a "troca iônica focalizada" apresenta a vantagem de separar diversos nuclídeos, em tempos da ordem de dez minutos, numa única operação.

Ohyoshi e colaboradores⁽¹³⁾, empregando como técnica de separação dos produtos de fissão a "troca iônica focalizada", desenvolveram um método para a estimativa da relação isotópica do urânio, $^{235}\text{U}/^{238}\text{U}$, a partir da relação entre a quantidade de um nuclídeo produ-

to de fissão e a quantidade de ^{239}Np . O método proposto pode substituir a espectrometria de massas, na estimativa da relação isotópica do urânio quando esta for menor que 0,25.

Além de permitir a separação de vários elementos numa única operação, o método em discussão possibilita separações muito rápidas, fato esse muito importante quando se trabalha com elementos de vidas-vidas curtas.

Glünther e Starke⁽¹⁴⁾ obtiveram frações radioquimicamente puras de lantânio, cério, praseodímio, neodímio e ítrio, separadas de amostras de nitrato de uranila irradiado com nêutrons. Destas frações, a de neodímio apresentava um interesse especial, pois o isótopo ^{151}Nd , com meia-vida igual a doze minutos, era postulado como sendo produto de fissão, mas até então não havia sido isolado. Através deste trabalho o ^{151}Nd foi confirmando, sem sombra de dúvidas, como sendo produto de fissão.

O método comum para a determinação de amerício e cúrio em diversas amostras é constituído por uma série de etapas de descontaminação em presença de La^{+3} , seguida pela separação dos dois elementos transurânicos de um lado e o lantânio de outro. Esta etapa final geralmente envolve a coprecipitação de amerício e cúrio com hidróxido de lantânio, lavagem do precipitado, redissolução com ácido clorídrico e finalmente uma separação cromatográfica numa micro coluna de troca iônica, sendo necessárias várias horas de operação. Entretanto, por meio da "troca iônica focalizada", Geo e colaboradores⁽¹⁵⁾ conseguiram separar amerício e cúrio de lantânio em apenas alguns minutos, eliminando dessa forma uma laboriosa e demorada etapa do método comum de obtenção desses e-

imentos livres de carregador.

Os ligantes mais comumente empregados em tais trabalhos são os ânions dos ácidos nitrilotriacético (NTA) e etilenodiaminotetracético (EDTA).

Entretanto, com esses compostos, não se consegue separar uma mistura constituída de lutécio e itérbio, pois as constantes de estabilidade de seus complexos com os referidos ligantes são muito próximas entre si. Tal separação foi conseguida por Pilschel e Lima⁽¹⁶⁾, recentemente, adotando a técnica do Íon de retenção, conforme se verá em detalhe posteriormente.

No presente trabalho apresentamos um estudo geral do método, fazendo uma sistematização das condições experimentais, empregando para isso uma mistura constituída de lantânio e lutécio, para, finalmente, verificar as possibilidades de resolver o problema mencionado, ou seja, a separação de uma mistura composta de lutécio e itérbio empregando como ligantes o ânion do EDTA e do NTA, em conjunto ou individualmente.

Para a etapa de sistematização foi escolhida uma mistura de lantânio e lutécio pois estes elementos apresentam condições favoráveis para a separação pelo método da "troca iônica focalizada", pois as constantes de estabilidade de seus complexos com EDTA ou NTA são suficientemente diferentes entre si.

./.

Determinadas as condições experimentais, passamos a estudar o comportamento da mistura de lutécio e itérbio através de curvas de distribuição dos elementos ao longo da fita de papel e de um fator de enriquecimento E que torna mais quantitativo o controle de separação. Nos Capítulos seguintes trataremos estes aspectos com mais detalhes.

O trabalho foi desenvolvido com emprêgo de radioisótopos dos elementos em questão, utilizando a autoradiografia para localização e a espectrometria de raios gama para a identificação e doseamento dos elementos.

No Capítulo II faremos uma descrição mais detalhada do processo, incluindo os objetivos do presente trabalho.

No Capítulo III serão abordados alguns aspectos teóricos seguindo, principalmente, as idéias de Schumacher⁽²⁾.

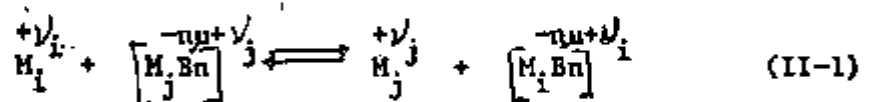
No Capítulo IV será apresentada a parte experimental incluindo os resultados obtidos bem como os métodos utilizados para localização, doseamento e identificação dos elementos.

No Capítulo V serão discutidos alguns aspectos relacionados com a separação de uma mistura constituída de lutécio e itérbio.

CAPÍTULO II

DESCRIÇÃO DA "TROCA IÔNICA FOCALIZADA"

A "troca iônica focalizada" baseia-se nas diferenças entre as constantes de estabilidade dos complexos dos elementos a serem separados, estando envolvidos equilíbrios do seguinte tipo:



onde M_x^{+j} é um cátion e $[M_x B_n]^{-nu+j}$ é um ânion complexo.

Mantendo-se uma contra corrente entre os cátions M_i^{+j} e os ânions $[M_i B_n]^{-nu+j}$ numa coluna, é possível separar íons em tal coluna, sendo essencial que as constantes de equilíbrio dos complexos formados sejam diferentes para os diferentes elementos.

Sendo B^{nu} um ânion ligante e o equilíbrio (II-1) um

./.

equilíbrio entre íons em solução, pode-se estabelecer uma contra-corrente nessa solução por meio de um campo elétrico, desde que o complexo formado seja aniônico. Os cátions caminham a favor e enquanto que os ânions caminham contra a diferença de potencial estabelecida entre os terminais da coluna e no seu percurso será estabelecido o equilíbrio (II-1).

Íons que formam complexos negativos muito estáveis caminham preferencialmente para o ânodo enquanto que os de menor estabilidade caminham preferencialmente para o cátodo, se a concentração de ligante (C_p) for convenientemente escolhida.

Estamos agora em condições de definir o que seja "troca iônica focalizada".

Entendemos por "troca iônica focalizada" o enriquecimento estacionário de uma espécie iônica num determinado lugar da coluna, enriquecimento esse que é praticamente função exclusiva da maior ou menor estabilidade dos íons complexos.

Para que isso ocorra é necessário que estabeleça ao longo da coluna um gradiente de concentração de complexante mais ou menos estável.

Pode-se demonstrar, conforme se verá no Capítulo III, que um elemento participante do equilíbrio (II-1) e submetido a um campo elétrico, localiza-se estacionariamente num único ponto da coluna (foco).

Como vimos, a "troca iônica focalizada" é basicamente um processo eletroforético podendo ser realizada numa célula eletroforética comum. Os seguintes parâmetros fundamentais devem ser considerados quando do estudo desse método:

- II.1 - Formação do gradiente de concentração de complexante;
- II.2 - Tipo de coluna;
- II.3 - Tipo de complexante;
- II.4 - Diferença de potencial aplicada;
- II.5 - Tipo de solvente.

II.1 - Formação do gradiente de concentração de complexante

Gradientes estacionários de concentração de complexante podem facilmente ser obtidos através do movimento iônico colocando-se, no compartimento catódico, o íon complexo $[M_z^{n+}]_B^{1/B}$ e no compartimento anódico o íon M_a^{+y} . Além disso, devem existir as seguintes relações entre as constantes de estabilidade K_i dos complexos envolvidos:

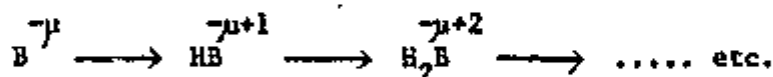
$$\frac{K_z}{K_B} > \frac{K_1}{K_a} > \frac{K_2}{K_B} > \dots > \frac{K_i}{K_B} > 1$$

Dessa maneira formar-se-á um gradiente de concentração de complexante com valores adequados para a focalização dos vários íons.

Escolhendo soluções eletrolíticas (solução catódica e anódica) de concentrações suficientemente elevadas não há perturbação da intensidade do campo elétrico nem da concentração do ligante pela presença das pequenas quantidades das espécies iônicas M_i^{+1} e $[M_i, Bn]^{-(n+1)}$.

Naturalmente o gradiente de concentração de complexante só pode ser mantido por um transporte contínuo de íons ligantes do cátodo para o ânodo. Como transportadores funcionam os íons $[M_i, Bn]^{-(n+1)}$. Por esse motivo, bem como devido aos processos eletrolíticos, ocorre uma alteração da composição das soluções eletrolíticas durante a passagem da corrente elétrica e esses fatos poderiam comprometer a reprodutibilidade do processo, o que entretanto, não acontece para tempos de operação curtos.

Um caso especial de formação de um gradiente de concentração de complexante, como o descrito, pode ser obtido pela utilização de um gradiente de pH entre o ânodo e o cátodo, sendo que o compartimento anódico deverá ter pH inferior ao do compartimento catódico. Desta maneira o ânion ligante combina com mais prótons a medida que caminha para o ânodo, com conseqüente diminuição proporcional da concentração de ligante.



Finalmente forma-se o ácido neutro H_nB que é acumulado numa região muito distinta (foco).

./.

Podará eventualmente ocorrer a cristalização do ácido, com conseqüente interrupção da corrente elétrica. Esta situação pode ser contornada se a concentração dos cátions M_i^{+} for pequena e as separações forem rápidas.

II.2 - Tipo de coluna

Entendemos por coluna qualquer sistema em que a dimensão longitudinal é grande comparativamente com a transversal na qual se possa estabelecer uma diferença de potencial elétrico numa coluna líquida, de tal forma que não apareça convecção longitudinal devida ao calor desenvolvido. Uma fita de papel de filtro preenche os requisitos descritos.

II.3 - Tipo de complexante

A escolha do tipo de complexante é feita a partir de cada problema específico. Desde que seja satisfeita a condição de que os íons complexos tenham carga negativa, será mais útil aquele complexante que apresentar as maiores diferenças entre as constantes de estabilidade dos complexos dos elementos presentes. Muitas vezes uma mistura de dois ou mais complexantes oferece melhores resultados que o emprego de um único.

A escolha adequada do valor do gradiente e da concentração da complexante poderá ser feita, convenientemente, em função do problema particular examinado no momento.

II.4 - Diferença de potencial aplicada

A diferença de potencial aplicada determina a velocidade dos íons e conseqüentemente o tempo necessário para a focalização.-

II.5 - Tipo de solvente

O solvente comumente empregado é água. Solventes não aquosos são recomendados quando proporcionam uma maior solubilidade do complexante ou uma forma mais conveniente do gradiente de complexante.

Como será visto com mais detalhes no Capítulo seguinte, a posição do "foco" de um elemento é, praticamente, função exclusiva da constante de estabilidade de seu complexo formado com o complexante empregado como solução catódica. Esse fato restringe a aplicação do método somente para misturas de elementos cujas constantes de estabilidade de seus complexos sejam suficientemente diferentes entre si.

A incapacidade do método de separar misturas constituídas por lutécio e itérbio⁽³⁾, quando são utilizadas soluções catódicas de EDTA ou NTA, ou ainda uma mistura de ambos, ilustra muito bem a limitação descrita. A separação de uma mistura formada por esses elementos constitui sempre um severo teste para qualquer método não baseado em diferentes estados de oxidação, mas tão somente nas diferenças das constantes de estabilidade dos complexos respectivos com o mesmo ligante.

No presente trabalho apresentamos os resultados experimentais obtidos no sentido de procurar solucionar o problema de aplicação do método "troca iônica focalizada" à separação de cátions cujas constantes de estabilidade com os complexantes EDTA e NTA são muito próximas, como é o caso do lutécio e itérbio. (Veja Apêndice B).

O método desenvolvido por nós surgiu como consequência da analogia, feita por Schumacher, entre a "troca iônica focalizada" e a troca iônica em colunas, onde o ligante B^{μ} desempenharia o papel do poliânion de uma resina catiônica. Imaginamos assim a possibilidade de aplicar ao processo da "troca iônica focalizada", ou "eletroforese focalizada", a técnica do "íon de retenção" descrita por Spedding e colaboradores⁽¹⁷⁾ e Krumholz e colaboradores⁽¹⁸⁾ transferindo, dessa forma, à primeira técnica, o sucesso alcançado pela segunda na separação de elementos adjacentes como lutécio e itérbio.

Iniciamos os trabalhos estabelecendo as condições experimentais, a saber: composição, concentração e pH da solução catódica,

diferença de potencial, dimensões da coluna, posição de aplicação da amostra e tempo necessário à separação.

A orientação para escolha das melhores condições experimentais pode ser obtida pela seguinte equação

$$d_{B-A} = Q d_{C-A} \quad (\text{II-2})$$

onde d_{B-A} corresponde à distância entre os focos de dois elementos A e B e Q é uma função das constantes de estabilidade dos complexos dos elementos envolvidos, isto é,

$$Q = (\ln K_A - \ln K_B) / (\ln K_A - \ln K_C) \quad (\text{II.3})$$

em que K_A , K_B e K_C são as constantes de estabilidade dos complexos dos elementos A, B e C com o complexante usado, sendo $K_A > K_B > K_C$. Detalhes sobre a expressão (II.3) serão apresentados no Capítulo III.

De acordo com a equação (II.2) as condições experimentais que proporcionam melhores separações do par La-Lu poderão conduzir a uma separação do par Lu-Yb.

A escolha do par La-Lu como mistura de referência é justificada pela diferença entre as constantes de estabilidade de seus respectivos complexos com o EDTA ou com o NTA utilizados como solução crotônica. (ver Apêndice B).

Experimentalmente a separação dos elementos foi verificada, no presente trabalho, por autoradiografia, espectrometria de raios gama e curvas de decaimento.

A distribuição dos elementos ao longo da coluna, obtida experimentalmente, está de acordo com as constantes de estabilidade tabeladas para os elementos em questão (Apêndice B).

Conforme se verá, obtivemos fatores de enriquecimento E superiores a 75% empregando uma solução catódica contendo Cu(II)co mo íon de retenção e uma mistura adequada dos dois complexantes citados.

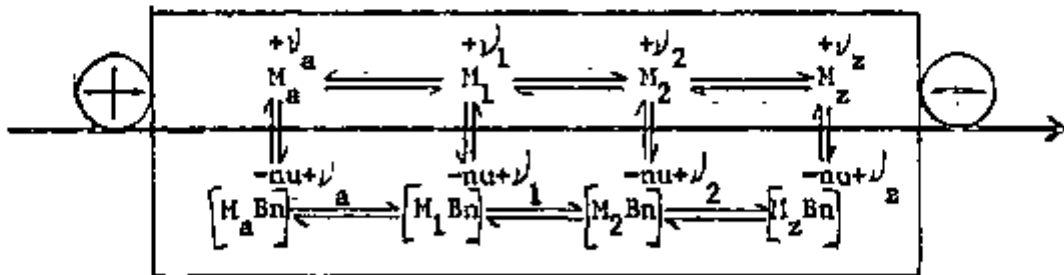
CAPÍTULO III

TEORIA DO PROCESSO

Admitimos uma solução contendo diversos cations, dispostos na seguinte ordem esquemática (Figura III-1) e submetidos a um campo elétrico \vec{E}

FIGURA III-1

Esquema de Separação



À esquerda está o ânodo, à direita está o cátodo e a coordenada longitudinal x está na direção do campo elétrico.

C_i e fazendo-se algumas transposições convenientes temos:

$$C_{M_i} / C_i = 1 - C_{M_i, Bn} / C_i \quad (\text{III-6})$$

Dividindo-se ambos os termos da equação (III-4) por C_i temos:

$$C_{M_i} / C_i = C_{M_i, Bn} / K_i C_b^n(X) C_i \quad (\text{III-7})$$

Comparando as equações (III-6) e (III-7) e fazendo-se algumas transformações algébricas, temos:

$$C_{M_i, Bn} / C_i = \left[(1/K_i C_b^n(X)) + 1 \right]^{-1} \quad (\text{III-8})$$

A equação (III-8) demonstra que o grau de complexação $C_{M_i, Bn} / C_i$ é uma função de X , sendo seu comportamento determinado pela função $C_b(X)$.

(3) - Devido ao campo elétrico \vec{E} originam-se, entre outros, os seguintes fluxos de partículas:

$$\vec{N}_{M_i, Bn} = - F C_{M_i, Bn} U_{M_i, Bn} \vec{E} \quad (\text{III-9})$$

$$\vec{N}_{M_i} = F C_{M_i} U_{M_i} \vec{E}$$

onde

- \vec{E} intensidade do campo elétrico
 U mobilidade iônica
 F secção transversal da coluna líquida
 \vec{N} corrente elétrica em fórmula grama/segundo

(4) - C_b e \vec{E} não são influenciados por M_i^{+j} e $[M_iBn]^{-n+j}$, isto é, o sistema $C_b(X)$ é tamponado e a C_{M_i} é pequena em relação à concentração do sistema tampão.

As duas correntes alteram-se ao longo de X com C_{M_i} e C_{M_iBn} . Como a relação C_{M_iBn}/C_{M_i} aumenta para valores crescente de X , passando de valores $\ll 1$ para valores $\gg 1$ deverá existir no esquema de separação um lugar onde as duas correntes, a dos íons complexos e a dos cátions da espécie i têm a mesma intensidade.

À esquerda desse ponto a corrente $\left| \vec{N}_{M_i} \right|$ é maior que a corrente $\left| \vec{N}_{M_iBn} \right|$ pois os ânions complexos se decompõem. À direita desse ponto a corrente $\left| \vec{N}_{M_iBn} \right|$ é maior que a corrente $\left| \vec{N}_{M_i} \right|$ pois os complexos formam-se preferencialmente à forma catiônica livre.

No ponto onde:

$$\vec{N}_{M_i} + \vec{N}_{M_iBn} = 0 \quad (III-10)$$

./.

ocorre conseqüentemente um enriquecimento das partículas M_i^{+v} e $[M_i Bn]^{-nv+v}$.

Partindo-se, por exemplo, de uma certa quantidade de íons i espalhados sobre toda a coluna, encontrar-se-á, após um tempo suficientemente longo para a movimentação dos íons, toda a quantidade inicial num determinado lugar. Os íons são focalizados nesse foco de ambos os lados, o que poderá ocorrer em poucos minutos para colunas pequenas.

A focalização diferencia fundamentalmente este método de separação da ionoforese em soluções tamponadas. A mobilidade iônica somente influi no tempo de separação, influenciando muito pouco no estabelecimento do foco estacionário, como é demonstrado abaixo.

O local X_i onde as partículas M_i^{+v} e $[M_i Bn]^{-nv+v}$ serão focalizadas pode ser determinado quando $C_b(X)$, K_i , U_{M_i} e $U_{M_i Bn}$ são conhecidos.

Obtém-se X_i como solução da equação seguinte:

$$K_i C_b^n(X) - U_{M_i} / U_{M_i Bn} = 0 \quad (III.11)$$

deduzida a partir das equações (III-4), (III-9) e (III-10).

Para a função $C_b(X)$ obtida experimentalmente não é possível estabelecer uma forma analítica, pois o sistema em questão é

./.

por demais complexo. Através de medidas experimentais foi constatado en tretanto, que em intervalos pequenos a função $C_b(X)$ pode ser admitida co mo sendo uma função exponencial.

Experimentalmente poderá ser obtido, com relativa facilidade, um gradiente logarítmico de concentração de complexante. Um gradiente deste tipo pode ser descrito pelas equações seguintes:

$$d \ln C_b / d X \quad \text{ou} \quad C_b = C_{b_0} \cdot \exp(ax) \quad (\text{III.12})$$

Substituindo-se a equação (III-12) na (III-11), temos:

$$X_i = (1/na) \left[\ln(U_{M_i} / U_{M_i Bn}) - \ln K_i C_{b_0}^n \right] \quad (\text{III.13})$$

$U_{M_i} / U_{M_i Bn}$ é da ordem de 1, valendo com boa aproximação:

$$X_i = - \ln (K_i C_{b_0}^n) \quad 1/na \quad (\text{III.14})$$

Dois íons i e j apresentam uma relação das coordena-
das do foco que é independente do valor do gradiente de concentração de
complexante:

$$X_i / X_j = \ln (K_i C_{b_0}^n) / \ln (K_j C_{b_0}^n) \quad (\text{III.15})$$

A distância (d_{i-j}) entre os focos de dois elementos i e j , conseqüentemente depende muito pouco da mobilidade iônica, sendo praticamente uma função exclusiva das constantes de estabilidade dos complexos formados e da altura do gradiente de concentração da complexante:

$$X_j - X_i = d_{j-i}$$

e admitindo que $K_i > K_j$

$$d_{j-i} = (1/au) (\ln K_i - \ln K_j) \quad (\text{III.16})$$

A concentração de complexante na extremidade anódica da coluna (C_b) deverá ser escolhida de tal maneira que mesmo o complexo mais estável $[M_i B_n]^{-nu+1/2}$, da mistura esteja quase completamente decomposto no ponto $X = 0$. Além disso somente serão focalizados íons para os quais exista um valor de C_b na curva $C_b(X)$, para o qual eles estejam presentes principalmente como ânions complexos.

A equação (III-16) permite a previsão de separação de uma mistura binária desde que o parâmetro a seja conhecido.

A determinação desse parâmetro a partir de dados de $C_b(X)$ não é tarefa simples. Essa situação pode ser contornada se realizarmos experiências com misturas binárias de elementos que apresentam constantes de estabilidade bem diversas. A separação será relativamente fácil, podendo ser medida a distância entre os focos utilizando a auto-

./.

radiografia como técnica auxiliar. Dessa forma obtêm-se uma equação de d_{j-i} em função de uma distância facilmente obtida experimentalmente.

Em seguida vamos deduzir a referida equação através de um exemplo prático.

Vamos supor que desejamos saber qual seria a distância entre os focos dos elementos lutécio e itérbio que seria obtida por um determinado conjunto de condições.

Se o parâmetro a para estas condições fosse conhecido, poderíamos calcular d_{Yb-Lu} através da equação (III-16).

$$d_{Yb-Lu} = 1/aa(\ln K_{Lu} - \ln K_{Yb}) \quad (III-17)$$

Entretanto esta não seria a maneira mais simples.

Por outro lado, podemos efetuar a separação de uma mistura constituída de lantânio e lutécio, nas mesmas condições experimentais e medir a distância d_{La-Lu} obtida:

$$d_{La-Lu} = (1/aa)(\ln K_{Lu} - \ln K_{La}) \quad (III-18)$$

Tirando o valor de a da equação (III-18) e substituindo-o na equação (III-17), teríamos:

$$d_{Yb-Lu} = d_{La-Lu} \cdot (\ln K_{Lu} - \ln K_{Yb}) / (\ln K_{Lu} - \ln K_{La}) \quad (III-19)$$

Esta equação demonstra que d_{Yb-Lu} deve ser muito reduzida pois $K_{Lu} \approx K_{Yb}$, quando são empregados o EDTA ou NTA como complexantes.

A equação (III-19) também pode ser descrita sob a forma seguinte:

$$d_{Yb-Lu} = Q d_{La-Lu} \quad (III-20)$$

conforme apresentado no Capítulo II (expressão II-2).

Para efeito de cálculo, empregando constantes de estabilidade tabeladas, deve se considerar que a força iônica na coluna II quida é desconhecida e altera-se continuamente (1).

Schumacher e Friedli (3) propõem um método gráfico para a estimativa aproximada das coordenadas dos diversos elementos. Entretanto este método é mais laborioso que o proposto no Capítulo II pois exige o conhecimento do pH da região de focalização para cada conjunto de condições experimentais.

CAPÍTULO IV

PARTE EXPERIMENTAL

O Capítulo IV está dividido em duas partes principais. Na primeira apresentamos o equipamento utilizado e a fase preliminar de sistematização das condições experimentais, seguindo as idéias descritas no Capítulo II. Em seguida, descrevemos os experimentos que permitiram a separação dos elementos lutécio e itérbio.

Na segunda parte serão discutidos os métodos utilizados para a localização e identificação dos elementos, bem como as técnicas utilizadas para acompanhar a separação do par lutécio-itérbio.

No Capítulo I foi apresentado, esquematicamente, o aparelho utilizado para separações de íons metálicos empregando a troca iônica focalizada descontínua.

./.

A maioria dos laboratórios químicos já dispõe de quase todos os componentes necessários para montagem de equipamento de eletroforese, não exigindo um investimento adicional para adotarem o presente método analítico.

O equipamento por nós empregado é de custo reduzido e foi totalmente construído nas instalações do Instituto de Energia Atômica de São Paulo. É constituído pelos seguintes componentes, dispostos segundo o esquema da Figura IV.1.

- a) - Fonte de tensão (1300 V - 100mA), permitindo operação com tensão ou com corrente elétrica constantes;
- b) - Duas cubas eletrolíticas de "Lucite", com volume útil de aproximadamente 200 ml cada uma, equipadas com eletrodos de platina (Figura - IV.2);
- c) - Tanque de refrigeração, constituído por um recipiente de vidro de 24 cm de diâmetro e 10 cm de altura;
- d) - Agitador mecânico para o refrigerante;
- (e) - Suporte de "TEFLON" para fitas de papel.

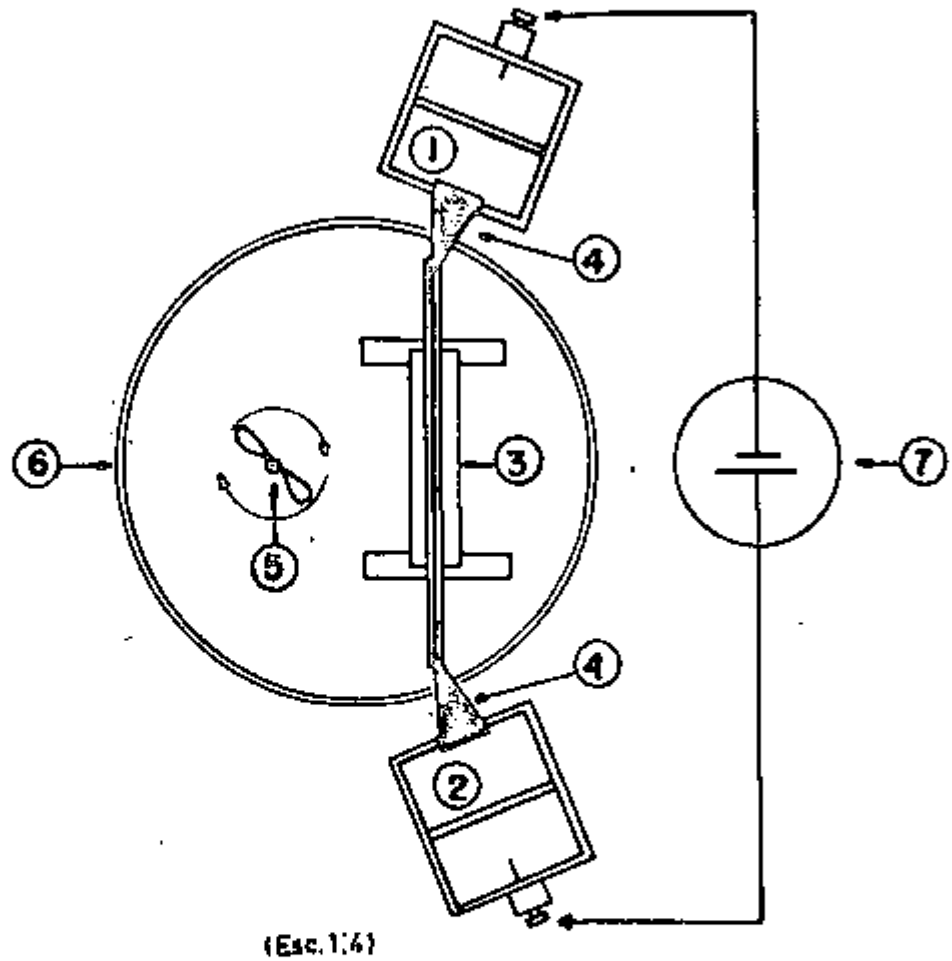


FIG. IV-1 APARELHO p/ TROCA IONICA
FOCALIZADA (EM PLANTA)

- 1 Compartimento catódico
- 2 Compartimento anódico
- 3 Suporte de teflon
- 4 Fita conectora
- 5 Agitador mecânico
- 6 Tanque de refrigeração
- 7 Fonte de tensão

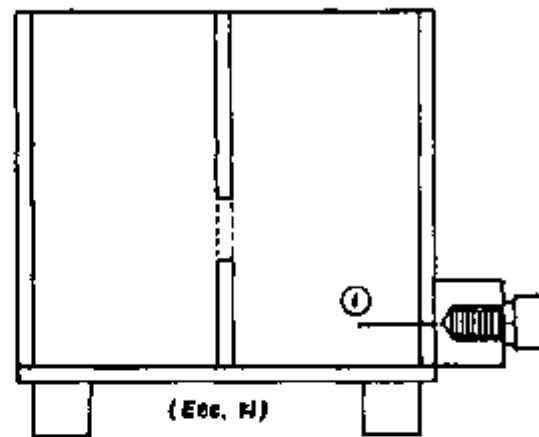


FIG IV-2 COMPARTIMENTO ELETROLITICO

① eletrodo de platina

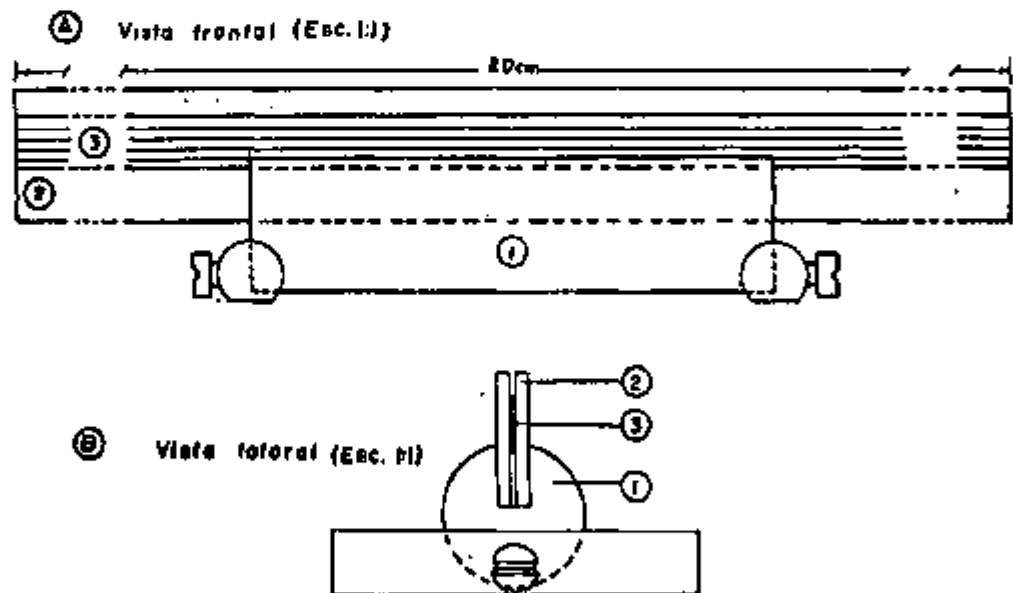


FIG. IV-3 SUPORTE PARA FITAS DE PAPEL

- ① suporte de lãofo
- ② lamina de vidro
- ③ fita de papel

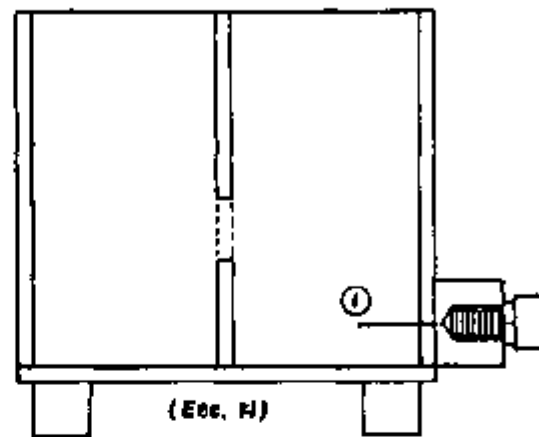


FIG IV-2 COMPARTIMENTO ELETROLITICO

① eletrodo de platina

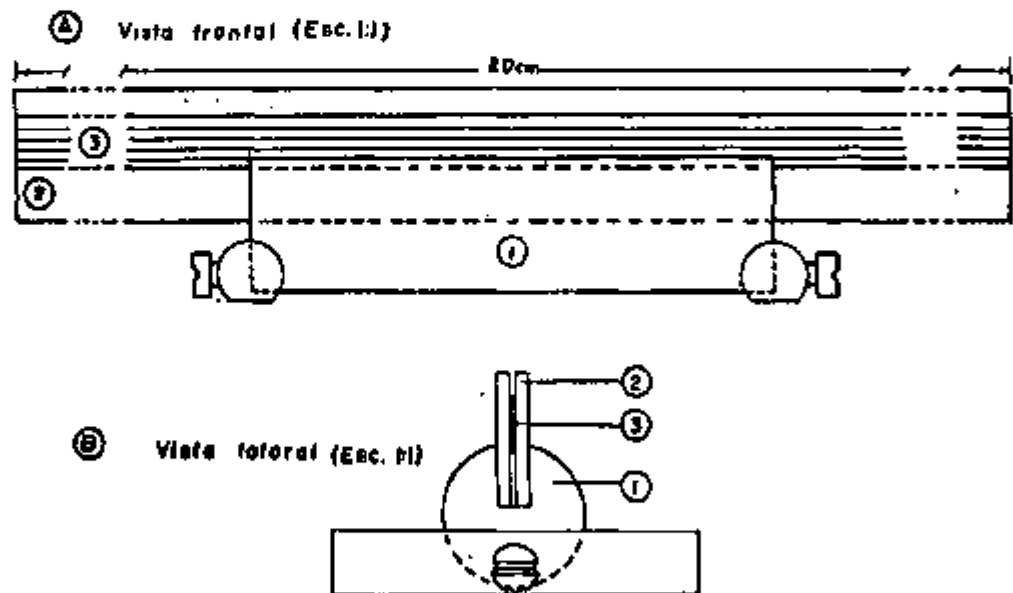


FIG. IV-3 SUPORTE PARA FITAS DE PAPEL

- ① suporte de feltro
- ② lamina de vidro
- ③ fita de papel

O suporte por nós utilizado é muito simples e versátil (Figura IV.3) permitindo o emprego de fitas de papel de dimensões diversas além de garantir um contato perfeito entre a coluna líquida e os compartimentos eletrolíticos.

Após a aplicação da amostra, numa área de aproximadamente $0,5 \text{ cm}^2$ ^(*) por meio de um tubo capilar com ponta de algodão, a fita suporte (papel Whatman nº 3MM) é umidecida com as soluções eletrolíticas, usando o aplicador indicado na Figura IV.4 de acordo com o esquema de aplicação da Figura IV.5.

Umidecidas as fitas conectoras (papel Whatman nº 1, 22 cm x 2 cm) com as respectivas soluções eletrolíticas, efetua-se o contato com as extremidades da fita suporte, colocando-a entre duas lâminas de vidro. Em seguida o conjunto é encaixado firmemente, em posição vertical, no suporte de "Teflon" (Figura IV.3).

Feita a conexão da coluna líquida com os compartimentos eletrolíticos o conjunto é finalmente mergulhado num tanque contendo um solvente orgânico imiscível com água como hexano, tolueno, clo-

(*) A posição de aplicação da mistura foi determinada experimentalmente e será descrita oportunamente neste mesmo Capítulo.

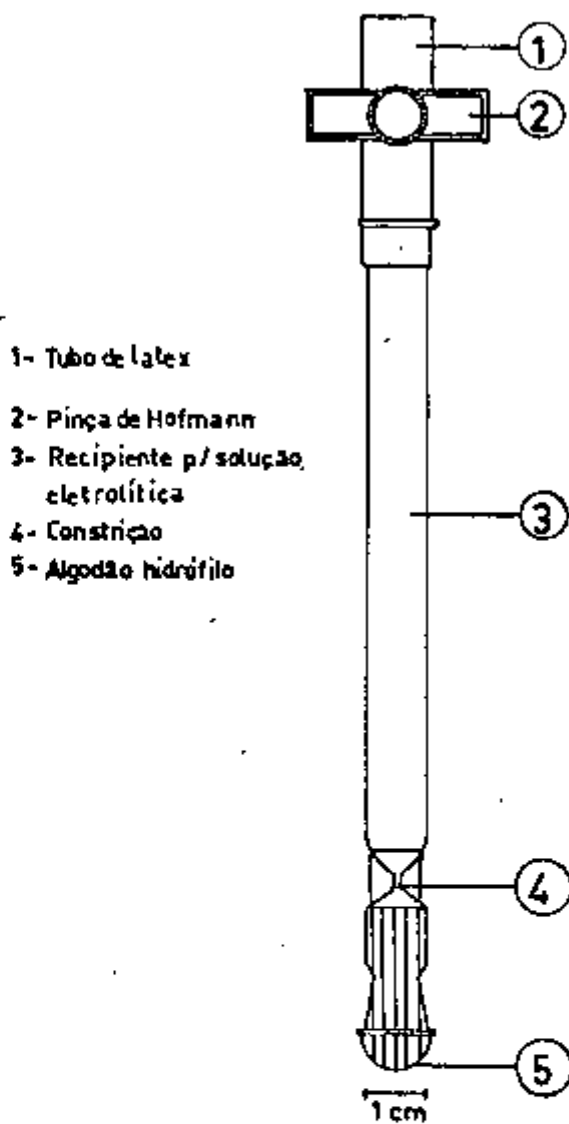


Fig IV-4 Aplicador p/ Soluções Eletrolíticas

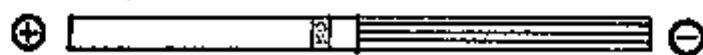


Fig IV-5 Esquema de Aplicação de Amostra e Sol. Eletrolíticas

 Região Catódica (umedecida com sol. catódica)

 Região Anódica (umedecida com sol. anódica)

 Região de Aplicação de Amostra

 2 cm

robzeno, tetracloreto de carbono, etc. A necessidade desta refrigeração já foi indicada no Capítulo I, para a realização do presente trabalho utilizamos exclusivamente tetracloreto de carbono com resultados satisfatórios.

Completadas estas etapas preliminares, que não levam mais que três minutos, aplica-se uma tensão elétrica entre os terminais da coluna, iniciando desta forma a separação própriamente dita. Finda a separação seca-se a fita, em estufa a 80°C, em posição horizontal.

Desenvolvemos o presente trabalho empregando misturas com os seguintes radioisótopos: La-140; Lu-177; Yb-175 e Yb-169 (Ver Apêndice A).

Isto não significa que a troca iônica focalizada seja restrita à separação de elementos radioativos. Uma vez que se disponha de meios capazes de localizar os diversos elementos é possível trabalhar-se com elementos não radioativos. Entretanto, o emprego de radioisótopos facilita muito a localização, identificação e doseamento dos elementos, especialmente quando em quantidades submicroquímicas.

Os radioisótopos do lantânio, lutécio e itérbio foram obtidos por irradiação com nêutrons dos respectivos cloretos. As so

luções dos cloretos (10 mg/ml), a serem irradiadas, foram colocadas em ampolas de quartzo (0,1 ml), acomodadas em tubos de irradiação de alumínio e submetidas a um fluxo de 10^{12} a 10^{13} n/s.cm² no reator I.E.A.-1 - durante oito horas. Após um resfriamento de aproximadamente 16 horas estas soluções ativas foram diluídas a 10 ml.

As misturas de elementos foram feitas artificialmente, após a irradiação, empregando volumes iguais das soluções dos radioisótopos em questão.

Descritas as técnicas operacionais, passaremos a descrever a etapa preliminar de sistematização de condições experimentais. Esta fase do trabalho é necessária principalmente para orientar as condições a serem utilizadas na separação dos elementos lutécio e itérbio.

Foram estudadas as seguintes variáveis que serão discutidas em seguida:

- (a) - Posição de aplicação da amostra;
- (b) - Dimensões da coluna líquida;
- (c) - Diferença de potencial aplicada;
- (d) - Composição, concentração e pH da solução catódica.

Nesta etapa empregamos misturas constituídas de lutécio e lantânio que apresentam condições favoráveis à separação através deste método.

Em todas as experiências realizadas foi mantida a mesma composição da solução anódica, constituída por uma solução de ácido clorídrico 0,1M.

Schumacher e Streiff⁽⁶⁾ ao estudarem a variação do pH ao longo da coluna líquida em determinadas condições experimentais, verificaram que a curva $pH = f(X)$, onde X é o comprimento da coluna, apresentava dois "degraus" distintos, um na região de pH de 0 a 1 e outro no intervalo de pH de 2 a 6. A região compreendida pelo intervalo $0,8 < pH < 2$, é uma região de variação suave onde, segundo os próprios autores mencionados, ocorre preferencialmente a separação.

Isto significa que o gradiente de pH ao longo da coluna deve ser ajustado de tal forma que exista um patamar de variação suave do pH. Isto pode ser realizado pelo ajuste do pH das soluções eletrolíticas, pela variação do comprimento da coluna ou ainda pela combinação dessas duas possibilidades.

./.

Seguindo essas idéias testamos fitas de papel com as seguintes dimensões: (20 x 1)cm e (10 x 1)cm. Concomitantemente estudamos a influência, na separação, da posição de aplicação da mistura de terras raras. Em seguida, determinamos a diferença de potencial de operação, pois, como já foi visto no Capítulo II, essa diferença determina o tempo necessário para que ocorra a separação.

Os resultados obtidos para os dois primeiros itens, isto é, posição de aplicação da amostra e dimensões da coluna líquida, são representados pela curva $d_g = f(X)$ da Figura IV.6 onde d_g é a distância média entre as manchas de lantânio e de lutécio. Cada ponto foi determinado duas vezes no mínimo. Desta curva podemos concluir que a coluna mais longa apresenta as maiores possibilidades e que a posição de aplicação de amostra é de grande importância na determinação do tempo necessário para a separação. Esta posição foi determinada como estando localizada na região anódica a dois centímetros do centro de ambas as colunas, numa posição que coincide praticamente com o foco do lutécio.

Verificamos também, para um tempo de dez minutos, que a separação aumenta com o aumento da diferença de potencial elétrico até 700 V aproximadamente. Para diferenças de potencial elétrico mais elevadas tanto a separação quanto a focalização são prejudicadas. Os resultados obtidos são representados pela autoradiografia da Figura IV.7.

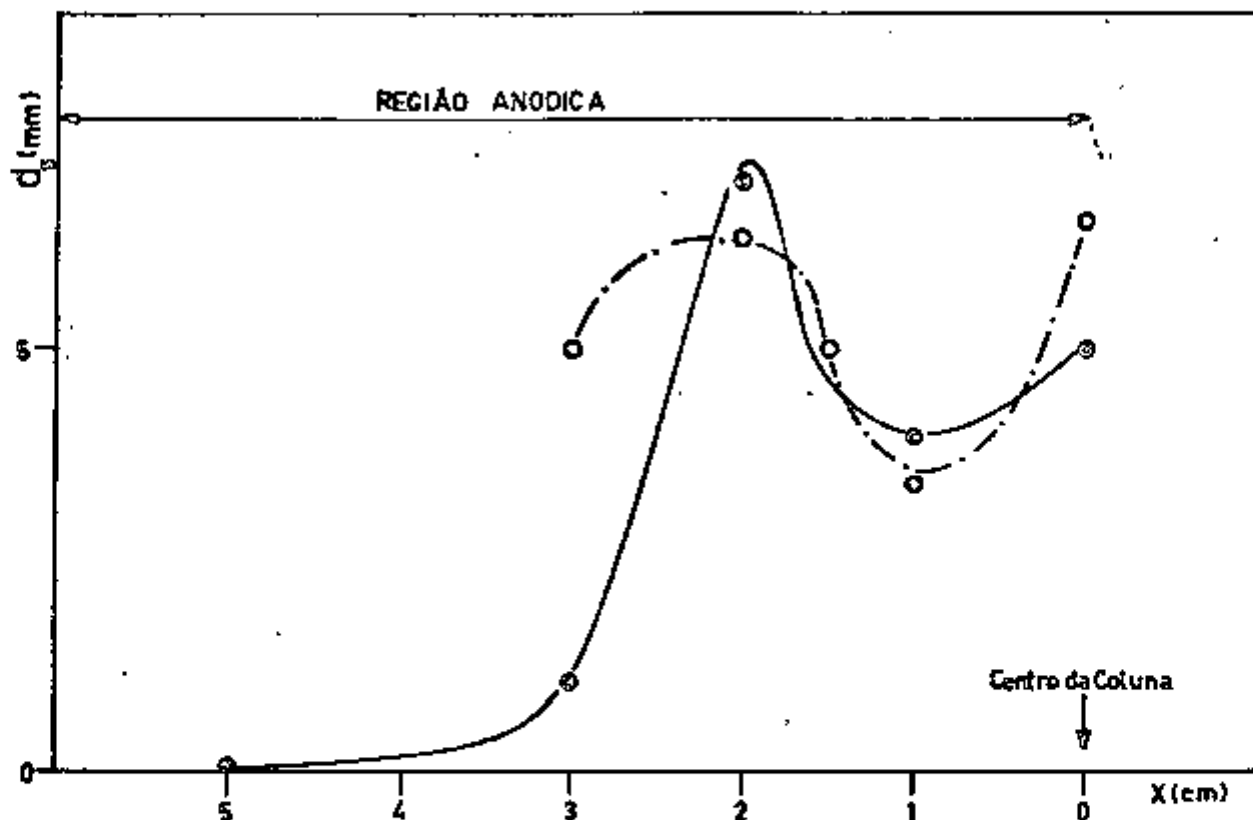


Fig IV-6 Variação da Separação Média (d_s) com a Posição de Aplicação da Amostra e com o Comprimento da Coluna Líquida

— Fita Whatman nº 3MM (20x1)cm; 700V; 10min

- · - - Fita Whatman nº 3MM (10x1)cm; 700V; 10min

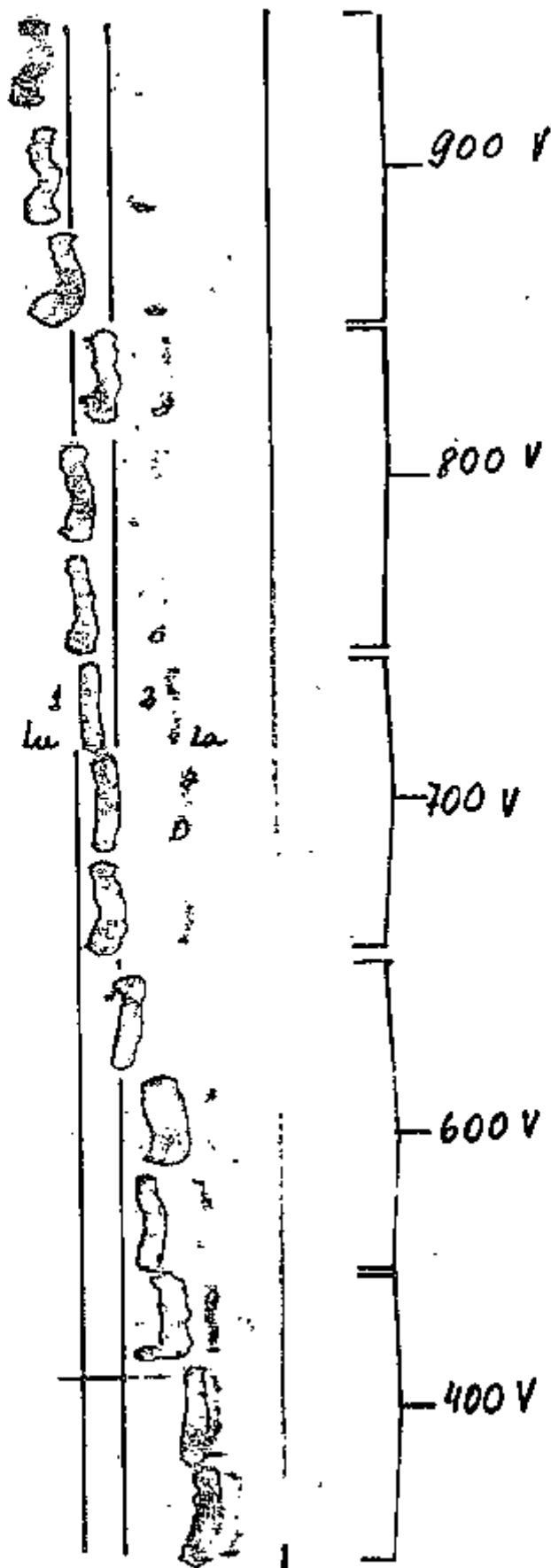


Fig IV-7 Variação da Separação Média (d_s) em Função da Voltagem (Radiografia)

Nesta fase (itens a e b) empregamos as seguintes condições experimentais, arbitrariamente escolhidas:

Elementos a serem separados:	La-Lu
Solução Catódica:	EDTA-0,46M (sal sódico) pH - 6,8 - 6,9
Solução Anódica:	HCl 0,1M
Tempo:	10 minutos
Tensão:	700 V

Nas condições determinadas experimentalmente, comparamos o ácido etilenodiaminotetraacético (EDTA) e o ácido nitrilotriacético (NTA), estudando a influência na separação devida à concentração, pH e combinação de ambos os complexantes. Os resultados podem ser comparados através da Tabela IV.1.

Pode-se constatar, através da Tabela IV.1 que a variação da concentração e do pH da solução catódica, quando constituída por apenas um complexante, não são decisivos, influenciando apenas ligeiramente os resultados. Embora se obtenha separações ligeiramente maiores com concentrações mais elevadas dos complexantes, quando utilizados individualmente, não se justifica o emprego dessas soluções mais concentradas. Além disso, para concentrações elevadas da NTA, observa-se, após quinze minutos, uma completa desfocalização do lantânio.

TABELA IV.1

Separação de uma mistura de lutécio e lantânio em função do tempo de separação, concentração, composição e pH da solução catódica

COMPLEXANTE	TEMPO (min)	CONCENTRAÇÃO (molaridade)	pH	d_s (mm)
EDTA	10	0,46	5,9	4-5
			6,9	5-6
			8,0	5-6
	15	0,46	5,9	6-7
			6,9	6
			8,0	5-6
	10	0,1	4,5	2-3
	15	0,1	4,5	6-5
		6,9	4-5	
NTA	10	0,1	4,7	14-15
			8,0	15
	15	0,1	4,7	21-22
			8,0	25
	20	0,1	4,7	34
			8,0	32
	10	0,3	4,7	20
			8,0	19-20
	15	0,3	4,7	20
			8,0	20
	20	0,3	4,7	35
			8,0	33-34
EDTA	10	0,1	4,5	18-19
NTA		0,1		
EDTA	15	0,1	4,5	20
NTA		0,1		
EDTA	10	0,05	4,5	15-16
NTA		0,05		
EDTA	15	0,05	4,5	10
NTA		0,05		
EDTA	10	0,1	4,5	3
NTA		0,01		
EDTA	20	0,1	4,5	20-21
NTA		0,01		
EDTA	10	0,01	4,8	17
NTA		0,1		
EDTA	20	0,01	4,8	34-35
NTA		0,1		

A combinação dos dois complexantes, como sugerida por Schumacher e Friedli⁽³⁾, que eventualmente poderia conduzir a uma separação do par lutécio-itérbio, também foi por nós estudada. Esta combinação de complexantes apresenta-se vantajosa quando comparada, em termos de d_g , com soluções catódicas contendo somente EDTA. Quando comparadas com soluções catódicas constituídas por NTA as melhorias observadas são pequenas e em alguns casos, a separação chega até a diminuir. Entretanto, não podemos desprezar estas soluções catódicas compostas, baseados somente no critério de maior ou menor separabilidade, pois no caso de soluções catódicas simples, as coordenadas do foco dependem quase que exclusivamente das constantes de estabilidade dos complexos dos elementos envolvidos, com um único complexante, enquanto que para soluções catódicas compostas por dois complexantes, estas coordenadas do foco serão funções das constantes de estabilidade com ambos os complexantes. Em outras palavras, não podemos comparar os resultados obtidos com soluções catódicas simples com os obtidos com soluções catódicas compostas, pois o mecanismo de reações envolvido é diverso num caso e noutro.

Pudemos constatar ainda que a combinação de complexantes, embora apresente possibilidades para a separação de elementos adjacentes, cria dificuldades para focalizar perfeitamente terras raras leves e pesadas.

Não tendo sido possível separar uma mistura de lutécio e itérbio nas condições descritas, foi tentada a adaptação da técnica do íon de retenção^{(17), (18)} cobre ou zinco^(*).

(*) A sugestão de uso do íon de retenção foi feita por P. Krumholz por ocasião do seminário proferido pelo autor do presente trabalho no Instituto de Química da Universidade de São Paulo.

Embora tal técnica tenha somente sido aplicada a colunas de troca iônica propriamente dito, é possível adaptá-la ao processo da "troca iônica focalizada", pois, segundo Schumacher⁽²⁾, podem ser traçadas analogias entre os dois processos.

Os trabalhos foram desenvolvidos empregando o íon cúprico como íon de retenção, pois a constante de estabilidade de seu complexo com NTA ou EDTA apresenta valores próximos às constantes de estabilidade dos respectivos complexos com lutécio e itérbio. Os trabalhos preliminares foram realizados com misturas de lantânio e lutécio procurando seguir sempre a orientação original.

Uma das maneiras de se obter condições muito semelhantes entre a técnica do íon de retenção em colunas trocadoras de íons e a "troca iônica focalizada" é através do emprego de complexos cúpricos de EDTA ou de NTA, como soluções catódicas. Uma segunda possibilidade é a adição de Cu(II) à mistura de terras raras, podendo ser utilizada eventualmente uma combinação das duas técnicas.

Em todas as fases deste trabalho de adaptação da técnica do íon de retenção, procuramos aproveitar a experiência acumulada anteriormente. Desta forma empregamos soluções catódicas já estudadas adicionando cloreto cúprico em quantidades convenientes.

As condições experimentais bem como os resultados obtidos constituem o quadro comparativo constante da Tabela IV.2.

TABELA IV.2

Separações de misturas de lutécio e lantânio empregando a técnica do íon de retenção.

Solução Catódica	EDTA 0,1M CuCl ₂ 0,1M pH 5,5	EDTA 0,05M CuCl ₂ 0,05M pH 2,5	EDTA 0,1M CuCl ₂ 0,01M pH 5,5	NTA 0,1M CuCl ₂ 0,01M pH 4,7	NTA 0,1M EDTA 0,01M CuCl ₂ 0,01M pH 4,7
Tempo (min)	15 20	15 20	10 15 20	10 15	15
d _s (mm)	0 1	1 1-2	2-3 12 15	9-10 18	25

Comparando os resultados constantes das Tabelas IV.1 e IV.2, podemos tirar algumas conclusões interessantes. Constatamos inicialmente que a concentração de cobre na solução catódica é de extrema importância. Este fato pode ser visualizado pela comparação dos resultados obtidos após quinze minutos, com soluções contendo EDTA 0,1M com e sem cobre. No primeiro caso com uma concentração 0,1M em cloreto cúprico, não há separação enquanto que no segundo observa-se uma separação de seis milímetros aproximadamente. Ao diluirmos a solução catódica em relação ao íon cúprico (0,01M) obtivemos uma separação de doze milímetros no mesmo intervalo de tempo, além de proporcionar uma excelente focalização do lutécio.

A adição de Cu(II) às soluções catódicas baseadas no NTA não nos pareceu vantajosa, porém esta adição favorece a focalização do lutécio quando são utilizadas soluções catódicas compostas de NTA e EDTA.

./.

A partir desta solução catódica composta (NTA 0,1M; EDTA 0,01M; CuCl_2 0,01M; pH 4,7) passamos a estudar o comportamento de uma mistura de lutécio e itérbio, em função da concentração de Cu(II) adicionado à mistura de terras raras, por meio de um "fator de enriquecimento" E que é uma medida do grau de separação. A noção de "fator de enriquecimento" será discutida em detalhes mais adiante, neste mesmo Capítulo. As misturas a serem separadas foram feitas a partir de volumes iguais de soluções de lutécio (0,1 mg/ml), itérbio (0,1 mg/ml) e de cobre (concentrações variando de 0-0,2 mg/ml). Os resultados serão apresentados e discutidos no Capítulo V.

Descritas as condições por nós utilizadas para a realização das separações, passaremos a descrever os métodos de localização, identificação e doseamento dos elementos separados.

Os elementos são localizados por meio de autoradiografia, obtidas por contato direto entre as fitas de papel e a película fotográfica (Kodak Blue Brand, BB-54) e exposta durante um intervalo de tempo que depende da atividade da amostra e que é determinado por meio de testes de exposição. Na maioria dos casos foram suficientes duas horas de exposição.

Localizados os elementos, efetuamos a identificação e doseamento através de um espectrômetro de raios gama multicanal (TMC-Mod. 404) equipado com cintilador de NaI(Tl) de 3"x3".

No caso em que as separações são boas, as manchas foram cortadas e contadas no referido equipamento. Desta maneira foi controlada a separação de misturas constituídas por lutécio e lantânio. Para misturas constituídas de lutécio e itérbio, cuja separação é pequena e não se percebe nas autoradiografias, determinamos sua distribuição ao longo da coluna. Para dar um aspecto mais quantitativo, determinamos a distribuição porcentual dos elementos, representadas através de curvas de distribuição porcentual (Fig. IV.8).

Para tanto, as manchas foram seccionadas em intervalos de 1 mm ou 2 mm e contadas no espectrômetro de raios gama.

Através destes dados somente, podemos calcular apenas uma distribuição aproximada, pois os espectros de raios gama de elementos componentes de uma mistura irradiada com nêutrons adicionam-se linearmente quando determinados por um analisador multicanal.

Podemos, entretanto, calcular a atividade real devida a cada elemento, pela solução de um sistema de equações lineares de ordem K, igual ao número de elementos radioativos constituintes da mistura (19) (20).

As equações para a contagem total nos fotopicos característicos de cada elemento componente de uma mistura binária são:

$$f_{11}X_1 + f_{12}X_2 = A$$

$$f_{21}X_1 + f_{22}X_2 = C$$

./.

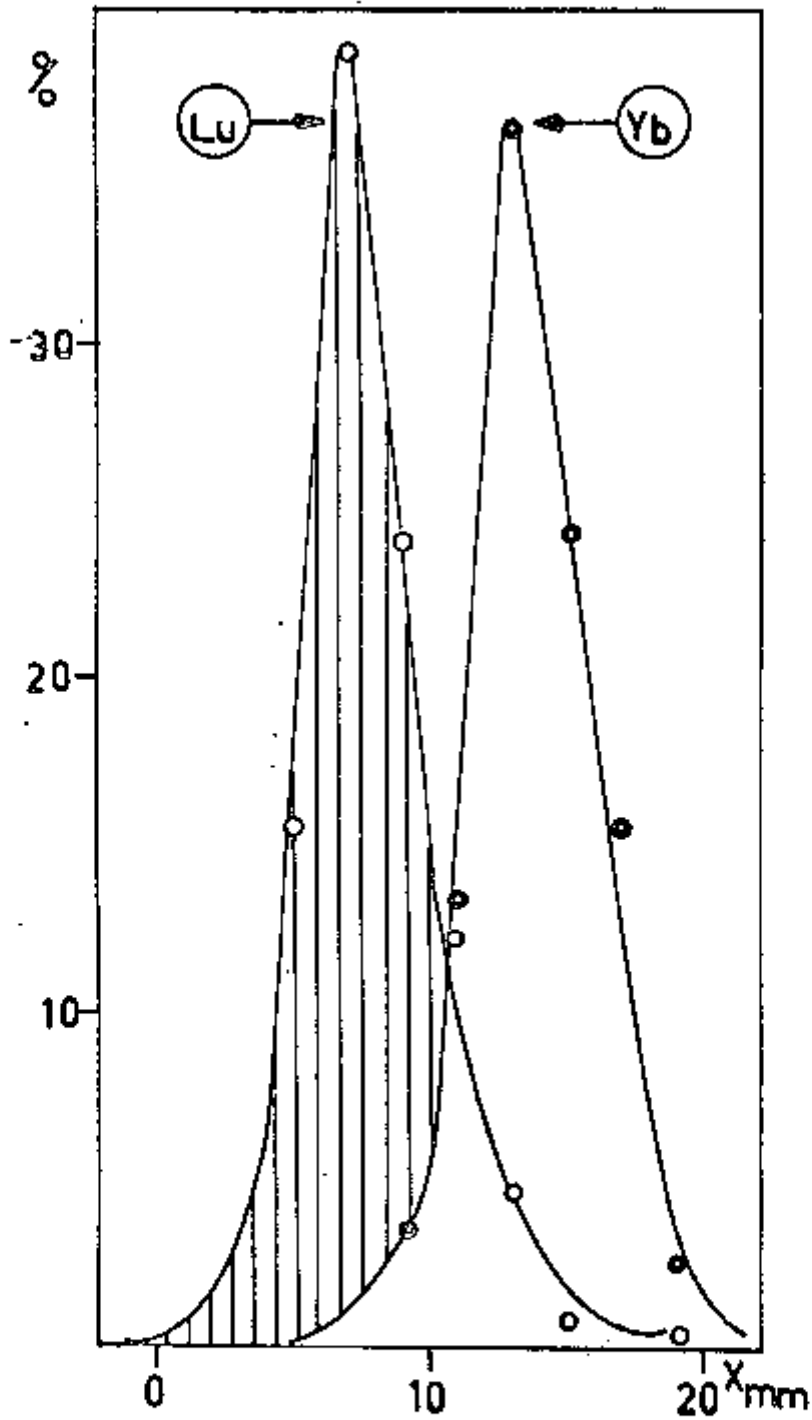


Fig IV-8 Curva de Distribuição
Porcentual de uma Mistura de Lu e Yb
após a Separação

onde A e C são as contagens num intervalo de cinco canais, englobando os fotopicos dos elementos 1 e 2.

Os coeficientes f_{ki} das variáveis X_k são as relações definidas por:

$$f_{ki} = \frac{N_{ik}}{N_{ii}}$$

onde N_{ik} é a contagem do elemento i na região correspondente ao fotopico característico do elemento k . N_{ii} é a contagem do elemento i no seu próprio fotopico.

Os valores de f_{ki} são determinados a partir dos espectros padrões dos elementos componentes da mistura.

A solução destas equações para X_1 e X_2 resulta na contagem de cada elemento no seu fotopico característico e que são devidas somente à cada elemento. Desta forma é possível separar um espectro-composto em suas partes componentes.

As energias dos fotopicos utilizadas para efeito de cálculo foram as seguintes: (Veja Apêndice A)

Lu-177 - 208 keV

Yb-275 - 396 keV

Determinados os valores de X_1 e X_2 para cada secção de fita de papel calculamos em seguida a contribuição percentual, devida à cada uma delas, na atividade total de cada elemento.

Os resultados obtidos com uma mistura de lutécio e itérbio constam da Tabela IV.3.

Podemos, neste estágio, definir um fator de enriquecimento E , como sendo a somatória das diferenças D , entre as porcentagens de cada elemento em cada secção de fita suporte. Para o cálculo de E utilizamos apenas valores positivos de D . Em outras palavras, o fator de enriquecimento E corresponde à integração da área assinalada da fig. IV.8. Os valores de D e E também constam da Tabela IV.3.

TABELA IV-3^(*)

Porcentagem total de lutécio e itérbio e fator de enriquecimento E para cada elemento nos dois focos

Secção	% Lu	% Yb	D	$\frac{E}{\%}$
1	17,2	-	17,2	76,5
2	38,9	-	38,9	
3	24,0	3,6	20,4	
4	12,5	13,5	1,0	
5	5,0	36,5	31,5	
6	1,1	27,8	26,7	
7	0,6	15,8	15,2	
8	0,6	2,8	2,2	
	99,9	100,0		76,6

(*) Os resultados constantes da Tabela IV.3, foram obtidos com uma mistura de volumes iguais de lutécio (0,1 mg/ml), itérbio (0,1 mg/ml) e cobre (0,1 mg/ml). Foi empregada a seguinte solução catódica: NTA 0,1M; EDTA 0,01M; CuCl_2 0,01M; pH 4,7; 700 V; 60 minutos.

CAPÍTULO V

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Com o objetivo de facilitar a leitura e dar uma sequência lógica ao estabelecimento das condições experimentais, muitos resultados já foram apresentados e discutidos no Capítulo IV referente à parte experimental.

No presente Capítulo discutiremos a separação do par lutécio e itérbio em função de curvas de distribuição, fatores de enriquecimento e exame das autoradiografias.

As coordenadas dos focos X_i e X_j , dos elementos i e j , correspondem ao ponto médio de uma curva de distribuição $C(X)$ ⁽²⁾ e a distância entre eles (d_{j-i}) não deve ser confundida com a separação. e-

:/.

xistente entre duas manchas (d_g), que é sempre menor que a primeira, porém traduz melhor os resultados experimentais.

Entretanto, por motivos intrínsecos ao processo, como constantes de estabilidade muito próximas para ambos os elementos (lutécio e itérbio) tempos de separação relativamente longos e diferenças de potencial aplicado elevadas, a separação (d_g) obtida experimentalmente, nas condições descritas abaixo, é extremamente pequena. Um conjunto de tais condições é o seguinte:

Solução cat. - NTA, 0,1M; EDTA 0,01M; CuCl_2 , 0,01M; pH 4,7
Solução anódica - HCl 0,1M

Tempo - 60 minutos

Diferença de potência elétrica - 700 V

Por esse motivo, somente a autoradiografia não pode ser utilizada como um primeiro critério de separação, mas apenas como meio de localização dos elementos.

Esta situação pode ser contornada estabelecendo-se a distribuição dos elementos ao longo da coluna, por meio de curvas de distribuição de atividade ou curvas de distribuição porcentual. Nas primeiras a distribuição é dada pela atividade do elemento em função do comprimento da coluna, enquanto que nas curvas de distribuição porcentual, a distribuição é dada pela fração porcentual da atividade total de um elemento em função do comprimento da fita de papel. Os resultados fornecidos por ambas as técnicas são equivalentes e uma curva de distribui-

ção de atividade pode ser facilmente convertida numa curva de distribuição porcentual e vice-versa. Entretanto, a distribuição porcentual dá à separação um aspecto mais quantitativo, dispensando a comparação com padrões, além de evidenciar melhor a separação.

As Figs. V-1 e V-2 correspondem a uma mesma separação, realizada nas condições descritas, ilustrando o que foi descrito acima.

Schumacher e Friedli⁽³⁾ empregaram curvas de distribuição de atividade, obtidas por um método contínuo, para a localização dos elementos, bem como para determinar o poder resolutivo da troca iônica focalizada.

Como não dispuséssemos de tal equipamento, seccionamos a fita de papel em intervalos de 1 ou 2 mm, efetuando em seguida a contagem. Entretanto, este modo de cortar a fita apresenta a possibilidade inconveniente de uma faixa de 1 ou 2 mm, de um dos elementos, apresentar alguma quantidade do outro elemento que o segue ou antecede na fita.

As curvas de distribuição dos elementos lutécio e iúrbio, obtidas através deste método apresentam dois picos distintos - com ligeiro recobrimento, devido a uma contaminação involuntária ou a uma separação incompleta, propriamente dita. Obtivemos em alguns casos -

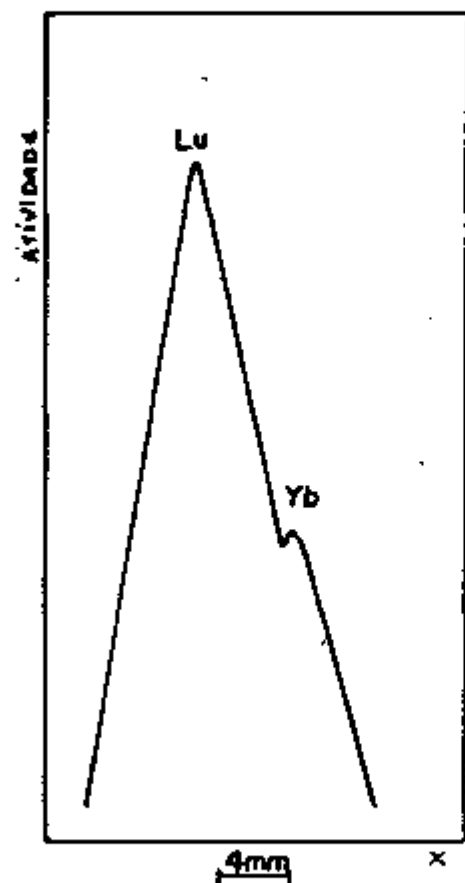


Fig. V.1 Curva de distribuição de atividade de uma mistura de Lu e Yb após a separação

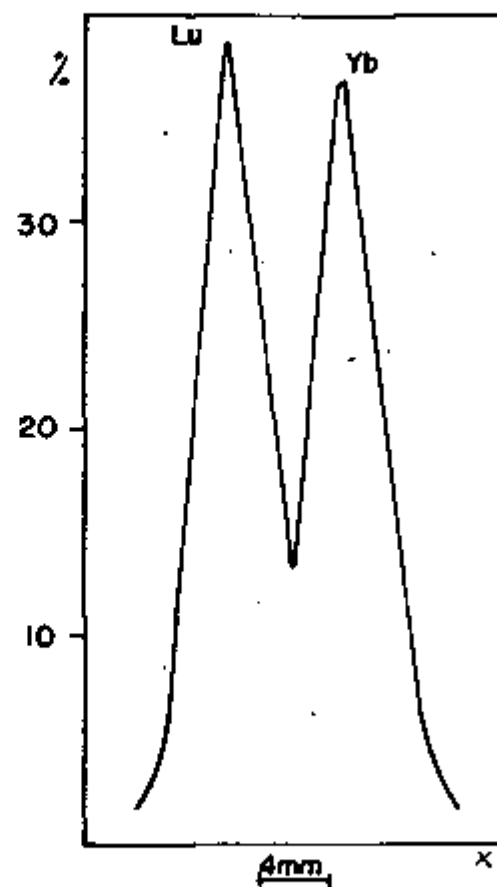


Fig. V.2 Curva de distribuição percentual de uma mistura de Lu e Yb após a separação

frações puras de ambos os elementos, comprovadas por espectrometria de raios gama e curvas de decaimento.

A posição relativa dos elementos está de acordo com o que foi postulado no Capítulo II; isto é, o lutécio que forma complexos mais estáveis que o itérbio está localizado na região anódica da mancha enquanto que o itérbio situa-se na região catódica. Esta distribuição foi observada em todas as experiências realizadas envolvendo os elementos citados.

No Capítulo IV, comparamos as diversas condições experimentais através da separação (d_g) entre as manchas de lutécio e lantânio. Para misturas de lutécio e itérbio, este critério não pode mais ser empregado.

Entretanto, podemos acompanhar convenientemente a separação destes elementos através do fator de enriquecimento E , conceituado no Capítulo anterior.

Desta maneira estudamos a influência na separação, da adição de Cu(II) à mistura de terras raras nas condições experimentais descritas no início do presente Capítulo.

Os resultados obtidos constam da Tabela V.1.

TABELA V.1

Fator de enriquecimento E em função da adição de Cu(II) à mistura de terras raras (*)

Cu(II) (mg/ml)	0,00	0,02	0,06	0,10	0,14	0,20
E (%)	41,7	46,6	55,8	76,6	51,6	45,1

Verificamos que esta adição de Cu(II) é favorável a te certo ponto (0,10 mg/ml); para adições maiores observa-se um efeito oposto. Esta diminuição do fator de enriquecimento concorda com a suposição 4 do Capítulo (III), onde foi postulado que a concentração total de íons (C_{M_i}) a serem separados, deve ser pequena em relação à concentração do sistema tampão.

Estudamos também a variação do fator de enriquecimento E em função da diferença de potencial aplicada entre os terminais da coluna líquida. Verificamos um comportamento linear, Figura V.3, sendo do possível prever, por extrapolação, que a separação do par lutécio e itérbio deva ocorrer após 45 minutos a uma diferença de potencial superior à 2 kV. Entretanto estas condições estão além das possibilidades do

./.

(*) Lutécio (0,10 mg/ml); itérbio (0,10 mg/ml). As misturas foram feitas com volumes iguais de soluções de lutécio, itérbio e cobre.

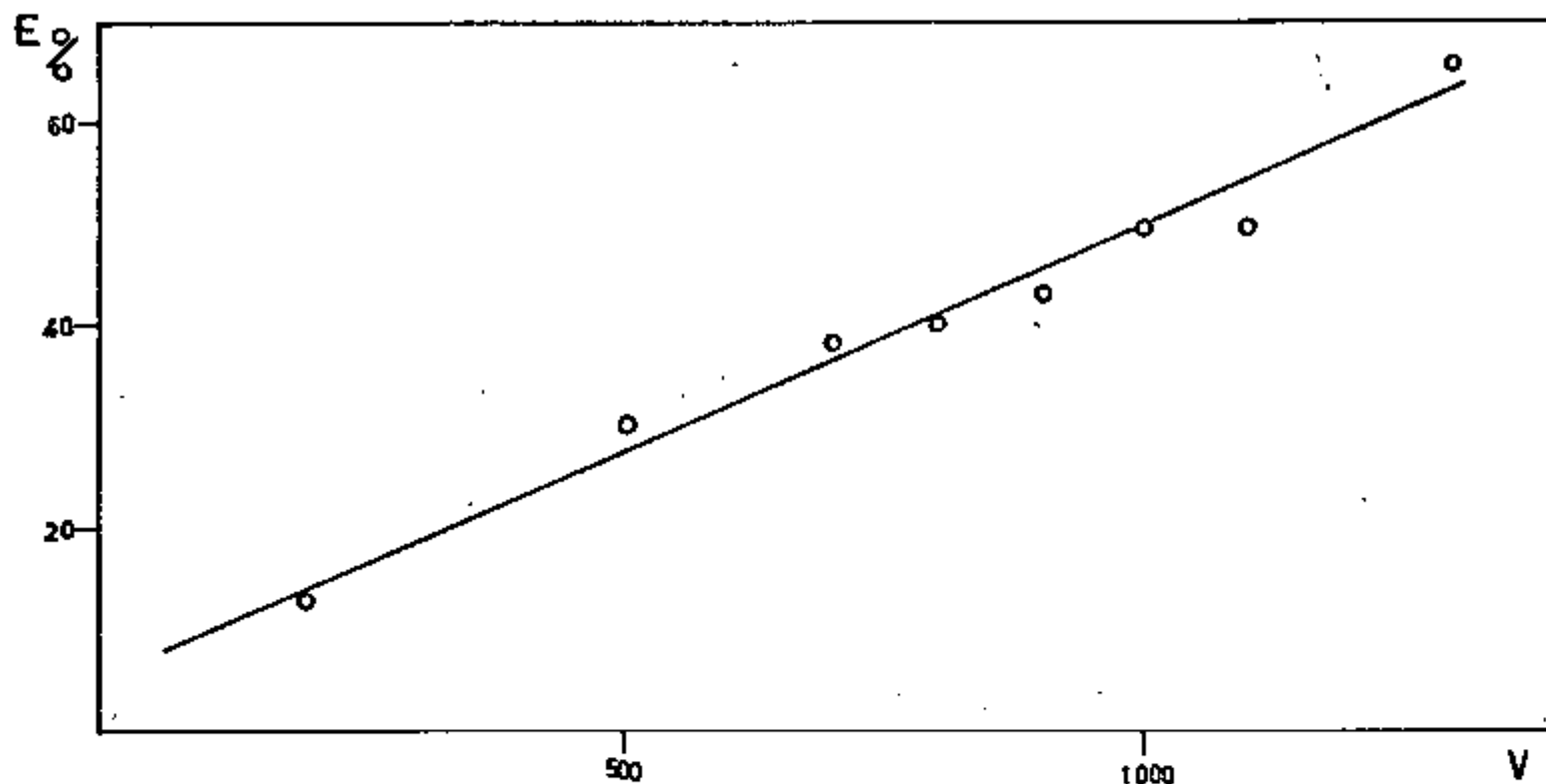


Fig V-3 Variação de E em Função de V

Sol. Catódica - NTA - 0,1M; EDTA - 0,01M; CuCl_2 - 0,01M; pH 4,7

Sol. Anódica - HCl - 0,1M

Cu(II) - 0,1mg/ml (Adicionado à mistura de Terras Raras); 45 min.

nosso equipamento que permite apenas uma diferença de potencial de 1300 V.

A discussão dos resultados, obtidos através da técnica do íon de retenção, com base na teoria descrita no Capítulo III, é extremamente difícil devido à complexidade do sistema em questão bem como devido às distribuições dos elementos ao longo da fita, determinadas pela técnica de rastreamento descontínua, descrita anteriormente no presente Capítulo.

De acordo com os aspectos teóricos discutidos anteriormente e considerando os valores das constantes de estabilidade tabeladas para os complexos envolvidos (Apêndice B), deveríamos obter a seguinte distribuição dos elementos lutécio e itérbio, do ânodo para o cátodo, para uma solução catódica constituída de EDTA e NTA:

$\underbrace{\text{Lu - Yb}}$
complexos c/EDTA

$\underbrace{\text{Lu - Yb}}$
complexos c/NTA

Entretanto, a distribuição determinada experimentalmente, apresenta apenas uma distribuição binária simples, com ligeiro recobrimento:

Lu - Yb

Talvez uma técnica contínua de rastreamento mais sensível, revelasse uma distribuição mais detalhada e coerente com a teoria de Shumacher, como esquematicamente representado pela Fig. V-4.

Estas considerações são meramente especulativas, na tentativa de explicar os resultados experimentais à luz da teoria existente.

De acordo com o critério de maior separabilidade de misturas de lutécio e lantânio, traduzido pela equação III-20, utilizado para escolha das condições experimentais, constatamos que o NTA apresentava as maiores possibilidades de separação do par lutécio e itérbio. Com soluções catódicas baseadas nestes complexantes estudamos a atuação, na separação, do íon cúprico bem como do EDTA adicionados à solução catódica. Verificamos inicialmente que a simples combinação de NTA com EDTA ou Cu(II) não altera os resultados, quando computados em termos do fator de enriquecimento E . Entretanto, soluções constituídas de NTA, EDTA e Cu(II) proporcionam uma sensível melhora, como ilustra a tabela V.2.

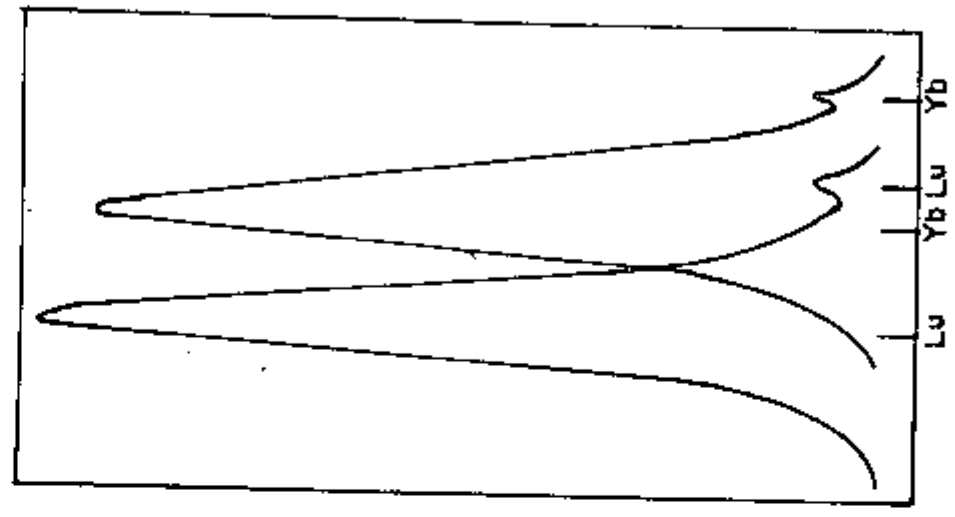


Fig V-4 (b) Distribuição teórica

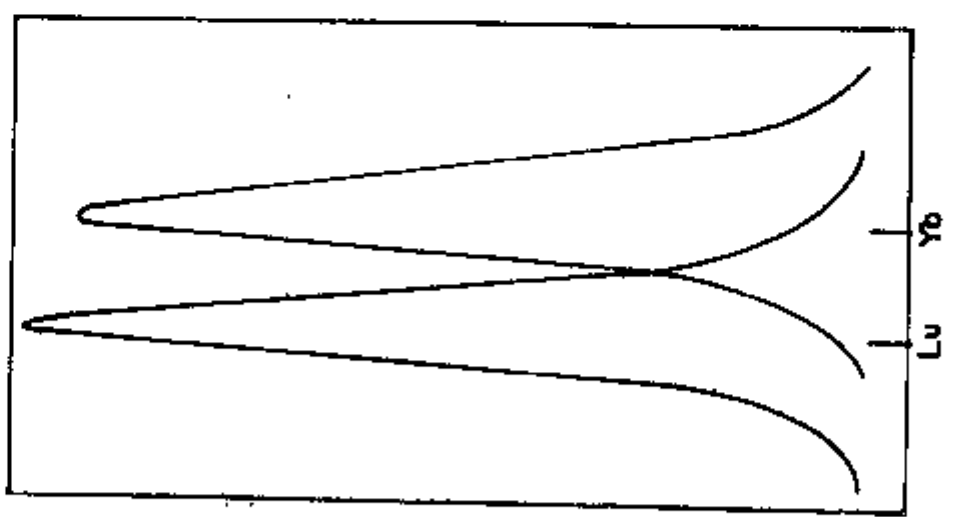


Fig V-4 (a) Distribuição observada

TABELA V.2

Fator de enriquecimento em função
da composição da solução catódica.

COMPLEXANTE	CONCENTRAÇÃO (M)	pH	TEMPO (min)	DIFERENÇA DE POTENCIAL ELÉTRICO	E (%)
NTA	0,1	4,7	60	700	24,3
NTA CuCl ₂	0,1 0,01	4,7	60	700	23,1
EDTA Cucl ₂	0,1 0,01	5,4	60	700	(*) 7,3
NTA EDTA	0,1 0,01	4,7	60	700	23,8
NTA EDTA CuCl ₂	0,1 0,01 0,01	4,7	60	700	41,7

(*) Realizada com suporte aberto, isto é, um suporte que permite o contato direto da coluna líquida com o refrigerante.

Não temos condições para discutir o mecanismo envolvido, pois como já nos referimos anteriormente, o sistema em questão é extraordinariamente complexo. Entretanto, podemos apresentar alguns resultados, obtidos a partir de uma análise das autoradiografias obtidas nas diferentes condições experimentais.

Com soluções catódicas constituídas exclusivamente por NTA (NTA 0,1M) verificamos inicialmente a formação de complexos aniônicos com NTA, do tipo $[M(NTA)_2]^{-3}$, após dez minutos aproximadamente.

Estas conclusões foram obtidas, observando-se o movimento dos íons quando submetidos ao campo elétrico. Após quinze minutos é atingida uma situação semi-estacionária.

Com a adição de EDTA (NTA, 0,1M; EDTA 0,01M) a situação observada é semelhante à anterior e o fator de enriquecimento também não é alterado.

A adição de Cu(II) (NTA, 0,1M; CuCl_2 0,01M) modifica profundamente o quadro descrito para os dois casos anteriores. Verificamos que nestas condições os elementos lutécio e itérbio caminham continuamente em direção ao cátodo, devido à não complexação. Este fato pode ser explicado em termos de constantes de estabilidade, já que os complexos das terras-raras com NTA são menos estáveis que o respectivo complexo cúprico.

Entretanto, após uma hora, obtivemos uma distribuição dos elementos, análoga à descrita no início do presente Capítulo. Esta distribuição somente pode ser explicada em termos de complexos das terras raras com o NTA.

Em outras palavras, o Cu(II), adicionado à solução cátdica, retarda o efeito da troca iônica focalizada.

A combinação das três condições descritas (NTA, 0,1M; EDTA, 0,01M; CuCl_2 0,01M) proporcionam um sensível aumento do fator de

enriquecimento E (Tabela V.2).

A análise das autorradiografias contribue muito pouco para explicar este súbito aumento de E. Comparando radiografias obtidas em soluções catódicas semelhantes, porém não contendo Cu(II), verifica-se que inicialmente há um maior afastamento dos elementos da zona de aplicação, em direção ao cátodo, isto é, a complexação é retardada e finalmente uma condição semi-estacionária é atingida num intervalo de tempo maior.

O retardamento da complexação oferece vantagens quanto à separação, como ilustra o esquema da Fig. V.5, obtido experimentalmente com misturas de lutécio e lantânio.

Parece-nos essencial que os íons a serem separados existam, durante um certo intervalo de tempo, como espécies catiônicas, pois desta forma é possível "aproveitar" melhor as diferenças entre as constantes de estabilidade.

Podemos descrever este raciocínio de uma maneira mais clara e objetiva, baseados nos princípios da "troca iônica focalizada".

Vamos admitir que tenhamos uma mistura constituída de cátions de elementos semelhantes, como lutécio e itérbio, submetida ao processo da "troca iônica focalizada". Inicialmente os cátions cami-

./.

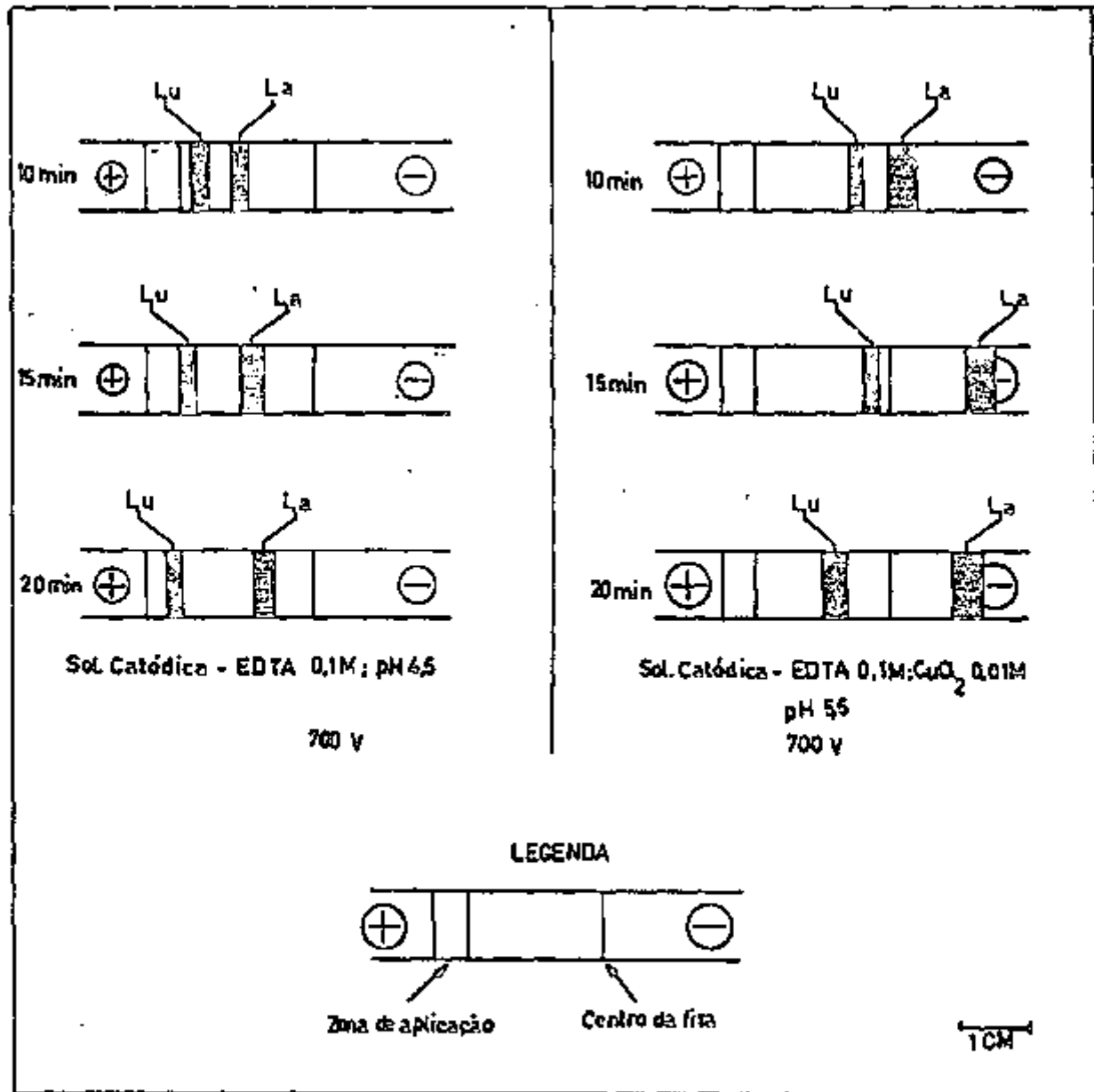


Fig V-5 Esquema Radiográfico - Influencia do Cu(II) na Separação de uma Mistura de Lutécio e Lantânio

nham juntamente em direção ao cátodo, pois suas mobilidades iônicas são semelhantes, à medida que entram em contato com o complexante ocorre inicialmente a complexação do íon que apresenta a maior constante de estabilidade, com conseqüente mudança de carga e iniciando seu percurso em direção ao ânodo, enquanto que o outro elemento ainda na forma catiônica, caminha em sentido oposto, separando-se do primeiro. Posteriormente ocorre também a complexação deste segundo elemento com mudança da carga eletrônica e de sentido de locomoção. Devido às pequenas diferenças entre os íons, estas reações ocorrem quase que simultaneamente e a melhoria esperada, obviamente, não pode ser muito grande.

Devido ao retardamento da complexação proporcionado pelo íon Cu(II), experimentalmente observamos um aumento do fator de enriquecimento E , de 24% para 42%, que realmente é uma melhora considerável, mas muito distante ainda de uma separação completa.

Se, por outro lado, os íons estiverem na forma de espécies catiônicas por um tempo relativamente curto ou excessivamente longo, o efeito descrito é desprezível e o fator de enriquecimento não é superior a 24%.

Estas considerações à primeira vista parecem incoerentes com os aspectos teóricos discutidos no Capítulo III, onde foi demonstrado que as coordenadas dos focos são funções quase que exclusivas das constantes de estabilidade e não dependem do tempo em que os elementos permanecem na forma de cátions no início do processo.

-/-

Parece razoável admitir entretanto, que a condição de estacionaridade não seja alcançada nos intervalos de tempo utilizados experimentalmente. Possivelmente tenhamos um decréscimo do fator de enriquecimento para tempos excessivamente longos, pois ambos os elementos tendem a atingir os focos estacionários, que no caso são muito próximos quase coincidentes, devido às pequenas diferenças entre as constantes de estabilidade dos complexos em questão.

É evidente, entretanto, que somente estas explicações não são suficientes para explicar os resultados experimentais, pois também, devem ser responsáveis os processos competitivos que têm lugar entre as diversas espécies químicas participantes.

Baseados no ponto de vista de Spedding e colaboradores⁽¹⁷⁾, de que uma separação de uma mistura de lutécio e itérbio constitui sempre um severo teste para qualquer método analítico não baseado em diferentes estados de oxidação, podemos considerar satisfatórios os resultados obtidos mesmo sem termos alcançado uma separação completa.

Schumacher⁽¹⁾ conclue seu trabalho teórico, prevenindo a possibilidade de, num caso extremo, alterar misturas isotópicas, desde que exista um efeito isotópico na complexação empregada. Para tanto é necessário o emprego de gradientes suaves de complexante e colunas longas.

Podemos concluir então que devem existir condições experimentais em que se dê a separação completa de uma mistura de lutécio e íterbio e o presente trabalho constitui um primeiro passo no estabelecimento destas condições.

APÊNDICE ADADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS DOS ELEMENTOS
DAS TERRAS-RARAS, OBTIDOS POR REAÇÃO (n, X)

Nuclídeo	Meia Vida	Isótopo Alvo %	(*) (barns)	Decaimento	Energia dos Fotons (MeV)					
57La140	40,22 h	99,991	9,55	β^-	1,60	0,490	0,815	0,328	0,438	OUTROS
70Yb169	31,8 d	0,135	5500	C.E. (**)	0,063	0,110	0,198	0,308	0,177	OUTROS
70Yb175	4,2 d	31,84	55	β^-	0,396	0,283	0,114	0,145	0,251	0,138
71Lu177	6,75 d	2,59	4000	β^-	0,208	0,113	0,321	0,250	0,072	

(*) Secção de choque do isótopo alvo;

(**) C.E. - Captura de Elétron.

BIBLIOGRAFIA

1) - Crouthamel C.E. (Editor)

Applied Gamma Ray Spectrometry

Pergamon Press (1960).

2) - Seelmann-Eggebert W., Pfennig G.; Münzel H.,

Nuklidkarte (3. Auflage 1968)

Herausgeber: Der Bundesminister Für Wissenschaftliche Forschung, Bonn.

APÊNDICE B

CONSTANTES DE EQUILÍBRIO

(Método de Determinação: eletrodo de vidro)

$C_{10}H_{16}O_8N_2$ - Ácido Etilenodiamino-NNN'N'-Tetraacético - H_4L

Metal	Temp. °C	Meio (*)	Constante de Equilíbrio Log K
Cu^{+2}	20	0,1 (KCl)	18,79
La^{+3}	20	0,1 (KCl)	15,40
Lu^{+3}	20	0,1 (KCl)	19,06
Yb^{+3}	20	0,1 (KCl)	18,70 18,68

$C_6H_9O_6N$ - Ácido Nitriлотriacético - H_3L

Metal	Temp. °C	Meio (*)	Constante de Equilíbrio (**)	
			Log K_1	Log K_2
Cu^{+2}	20	0,10 (KNO ₃)	13,16	
La^{+3}	20	0,10 (KNO ₃)	10,37	7,25
Lu^{+3}	20	0,10 (KNO ₃)	12,47	9,44
Yb^{+3}	20	0,10 (KNO ₃)	12,37	9,33

(*) Força iônica mantida constante no valor indicado (mol litro⁻¹) pela adição do sal inerte (colocado entre parêntesis);

(**) K_1 - complexo (1:1) - K_2 - complexos (1:2) ./.

Bibliografia Referente ao Apêndice B

Stability Constants of Metal-Ion Complexes - Section II: Organic Ligands
Compiled by Arthur E. Martell - Special Publication nº 17
London: The Chemical Society, Burlington House, W.I. - 1964.

BIBLIOGRAFIA

- (1) - Schumacher, E. - "Über fokussierenden Ionenaustausch IV. - Zur Theorie des Fokussierungseffektes" - Helv. Chim. Acta, 40, 2322 (1957).
- (2) - Schumacher, E. - "Über fokussierenden Ionenaustausch I.- Prinzip und einfache Theorie" - Helv. Chim. Acta, 40, 221 (1957).
- (3) - Schumacher, E., W. Friedli - "Über elektrophoretische Ionenfokussierung X. Die Analyse von Seltenen Erdgemischen" - Helv. Chim. Acta, 44, 1829 - (1961).
- (4) - Schumacher, E., H.J.Streiff - "Über fokussierenden Ionenaustausch III. - Schnelltrennung von radioaktiven Indikatoren" - Helv.Chim Acta, 40, 234 (1957).
- (5) - Schumacher, E., H.J.Streiff - "Über fokussierenden Ionenaustausch II. - Qualitative Schnellanalyse von Kationen" - Helv.Chim.Acta, 40, 228 (1957).
- (6) - Schumacher, E., H.J.Streiff - "Über fokussierenden Ionenaustausch VII - Quantitative Mikroanalyse von Schwermetallen und Seltenen Erden" - Helv.Chim.Acta, 41, 1771 (1958).

- (7) - Schumacher, E., R.Flühler - "Über fokussierenden Ionenaustrasch VI - Apparatur zur präparativen Trennung von Metallionen (und anderen Elektrolyten)" - Helv.Chim.Acta, 41, 1572 (1958).
- (8) - Günther, E.W., K.Starke - "Trennung radioaktiver Seltener Erden durch elektrophoretische Ionenfokussierung" - Radiochimica Acta, 11, 131 (1969).
- (9) - Pauwels, M., R.Gijbels, J.Hoste - "The Separation of Fission Products by Electrophoretic Focussing of Ions" - Anal.Chim.Acta, 36, 210 (1966)
- (10) - Pauwels, M., R.Gijbels, J.Hoste - "The Separation of Fission Products by Electrophoretic Focussing of Ions. Part II" - Anal.Chim.Acta, 42, 213 (1968).
- (11) - Maydan, D., I.Toicher, Z.Zeidenber - Focusing Electrophoresis - Israel At. Energy Comission IA-619, July 1961.
- (12) - Ohyoshi, E., A.Ohyoshi, M.Shinagawa - "Radiochemical Determination of Several Nuclides for ^{235}U Fission" - Radiochem.Radioanal.Letters, 3, (1), 1 (1970).
- (13) - Ohyoshi, E., A.Ohyoshi, M.Shinagawa - "Determination of Isotopic Ratio of Uranium by Neutron Irradiation" - Radiochem.Radioanal.Letters, 3, (1), 7 (1970).
- (14) - Günther, E.W., K.Starke - "Einige kurzlebige Spaltprodukte im Bereich der Seltenen Erden" - Radiochimica Acta, 11, 134 (1969).
- (15) - Gee, H.Y., A.H.Heimbuch, M.W.Nathans - "Separation of Americium and Curium from Rare Earth Carriers by Ion Focusing Electrophoresis" - Anal.Chem., 39, 98 (1967).

- (16) - Püschel, C.R., F.W.Lima - "Application of the Retaining Ion Technique to Separation of Ions by Electrophoretic Focussing Ions" - Radiochem.Radioanal.Letters, 6, (3), 145 (1971).
- (17) - Spedding, F.H., J.E.Powell, E.J.Wheelwright - "The Use of Copper as the Retaining Ion in the Elution of Rare Earths with Ammonium Ethylenediamine Tetraacetate Solutions" - J.Am.Chem.Soc. 76, 2557, (1954).
- (18) - Krumholz, P., K.Brill, S.Brill, J.Behmoiras, F.Gottdenker, F.W.Lima - "Brazilian Practice in the Separation of Rare Earths" - Second United Nations International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy - Geneva, 28, 184 (1958).
- (19) - Watson, B.T. - "Computers in Activation Analysis" - J.Nucl.Medicine, 4, 306 (1963).
- (20) - Hoffmann, A.M. - "Uso de Computadores para Análise por Ativação- Instrumental" - Comunicação pessoal (Trabalho para Dissertação de Mestrado).

ERRATA

PAG. PARAGR.	LINHA	ONDE SE LÊ	LEIA-SE	
15	1º	8º	... em K_A, K_B e K_C ... são as constantes...	... em que K_A, K_B e K_C são as constantes...
21	1º	4º	Os íons são focaliza- dos nêsse foco de am- bos os lados, ...	Os íons vindos de am- bos os lados são foc- lizados nêsse foco,
22	1º	4º	$d \ln C_B/dX$	$d \ln C_B/dX = a$
25	4º	3º	Entretanto êste méto- do é mais laborioso que o proposto no Ca- pítulo II pois ...	Entretanto êste méto- do é mais laborioso que o proposto por nós no Capítulo III (pag. 23), pois ...
27-B			(Esc 1:1)	(Esc 1:1,5)
29		2º	... no Capítulo I. pa- ra a realização	... no Capítulo I. Pa- ra a realização
38	4º	2º	... espectrômetro	... espectrômetro
52		2º	... são semelhantes, à medida que são semelhantes. À medida que ...
59	ref. 11		Z. Zeidenber	Z. Zeidenberg