

**DETERMINAÇÃO DE FORMAS QUÍMICAS DO ENXOFRE-35
OBTIDO PELA REAÇÃO $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$**

Sérgio Rossi Filho

**DISSERTAÇÃO E TESE - IPEN 7
IPEN - DT - 7**

MARÇO/1980

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Dr. Luiz Cintra do Prado – Presidente
Dr. Edgardo Azevedo Soares Júnior – Vice-Presidente

CONSELHEIROS

Dr. Hécio Modesto de Costa
Dr. Ivano Humbert Marchesi
Dr. Admar Cervellini
Dr. Waldyr Muniz Olive

REPRESENTANTES

Dr. Jacob Charcot Pereira Rios
Dr. Paolo Enrico Maria Zagher

SUPERINTENDENTE

Hernani Augusto Lopes de Amorim

**DETERMINAÇÃO DE FORMAS QUÍMICAS DO ENXOFRE-36
OBTIDO PELA REAÇÃO $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$**

Sérgio Rossi Filho

Disertação para obtenção do Título de "Mestre – Área de Tecnologia Nuclear" – Orientador Dra. Constância P. Gonçalves da Silva. Apresentada e defendida em 02 de abril de 1979, no Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
SÃO PAULO – BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IPEN

INIS Categories and Descriptors

SULFUR-35: Chemical State

POTASSIUM CHLORIDES: Irradiation

ELECTROPHORESIS: Sulfur-35

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
I.1 – Usos do Enxofre-35	1
I.2 – Características do Enxofre-35	2
I.3 – Produção de Enxofre-35	5
I.4 – Formas Químicas do Enxofre-35	7
I.5 – Objetivos	11
 CAPÍTULO II	
SEPARAÇÃO DE SULFATO, SULFETO E SULFITO	11
II.1 – Precipitação	11
II.2 – Troca Iônica	12
II.3 – Eletroforese em Papel	12
 CAPÍTULO III	
EXPERIMENTAL	14
III.1 – Reagentes	14
III.2 – Equipamentos	15
III.3 – Ensaio Preliminares	15
III.3.1 – Comportamento Eletroforético dos Íons Sulfato, Sulfeto e Sulfito	15
III.4 – Efeito do Tempo de Irradiação	17
III.4.1 – Cloreto de Potássio sem Tratamento Prévio	17
III.4.2 – Cloreto de Potássio Previamente Tratado	19
III.5 – Efeito da Temperatura Após a Irradiação	20
III.6 – Análise	20
 CAPÍTULO IV	
DISCUSSÃO E CONCLUSÃO	20
IV.1 – Escolha do Método de Separação	20
IV.2 – Considerações Gerais	24

	Página
IV.3 – KCl Sem Tratamento Prévio	24
IV.4 – KCl Previamente Tratado	25
IV.4.1 – Efeito do Tempo de Irradiação	25
IV.4.2 – Efeito da Temperatura Após a Irradiação	25
 SUGESTÕES	 26
 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS	 26

TERMINAÇÃO DE FORMAS QUÍMICAS DO ENXOFRE-35 OBTIDO PELA REAÇÃO $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$

Sérgio Rossi Filho

RESUMO

Determinaram-se as formas químicas do enxofre-35 obtido pela reação $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$, irradiando-se cloreto de potássio sem qualquer tratamento prévio e com prévio aquecimento sob vácuo.

Examinou-se a influência do tempo de irradiação e da temperatura após a irradiação.

Utilizou-se a técnica de eletroforese em papel para a determinação das formas químicas.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 – Usos do Enxofre-35

O enxofre-35, por causa de suas propriedades nucleares, encontra diversas aplicações, sobretudo na Química Analítica e Orgânica, Biologia, Bioquímica, Medicina, Farmacologia, Indústria, Agricultura, Metalurgia e outros.

Inúmeros estudos foram desenvolvidos nos últimos anos empregando esse radioisótopo como traçador.

O uso de traçadores na Química Analítica possibilitou a determinação de elementos em concentrações muito baixas. Moeller e colaboradores⁽⁸⁶⁾ determinaram a concentração de íons sulfato em água potável e Schweitzer e Bomar⁽⁹⁷⁾ estudaram o mecanismo de adsorção destes íons em diferentes adsorvedores, usando íons sulfato marcados com enxofre-35.

Vogt⁽¹⁰⁸⁾ desenvolveu estudos envolvendo reações de troca em compostos inorgânicos de enxofre. Outros pesquisadores⁽⁸⁸⁾ utilizaram sulfato- ^{35}S , sulfeto- ^{35}S e enxofre-35 elementar no estudo de síntese de compostos.

Fava e colaboradores⁽³⁸⁾ estudaram a cinética de troca isotópica com enxofre-35 no sistema mercaptana-dissulfeto (RHS-RSSR) e verificaram que, para n-butil-dissulfeto catalizado por hidróxido de sódio, essa troca ocorre por um mecanismo de substituição.

O uso de enxofre-35 como traçador facilitou o conhecimento da estrutura de polímeros e mecanismo de polimerização^(12,86,100,101). Smith^(100,101) investigou a polimerização por emulsão do

Aprovada para publicação em Abril/1979.

Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do Autor.

estireno, usando como catalizador persulfato de potássio marcado com enxofre-35. Mochel e Peterson⁽⁸⁵⁾ pesquisaram a incorporação de vários aditivos na polimerização de cloropreno ao neopreno tipo GN.

Proteína marcada com enxofre-35 foi utilizada no estudo da reprodução de fagos (bacteriófagos)⁽⁷²⁾. Outros estudos de genética^(48,56,72) imunologia⁽⁷⁸⁾ e com vírus bacterianos⁽⁴⁸⁾ foram realizados utilizando enxofre-35 como traçador. O metabolismo de proteínas e aminoácidos⁽¹⁰²⁾ e o metabolismo do enxofre em ossos e dentes⁽⁵⁵⁾ foram igualmente verificados usando enxofre-35.

No estudo da imunologia, proteínas marcadas biossinteticamente, usualmente anticorpos, são preparados em cobaias, usando aminoácidos ou proteínas hidrolizadas marcadas com enxofre-35.

Na terapia de tumores cartilagosos malignos^(10,73), nas determinações do volume de água extra celular^(10,11) e radioensaio hormonal⁽¹⁰⁶⁾, o enxofre-35 mostrou-se apropriado.

Na pesquisa farmacológica, estudos do metabolismo de drogas e substâncias tóxicas, sua distribuição e excreção, simplificou-se com o uso de traçadores. Duggan e Titus⁽³⁵⁾ pesquisaram a difusão de penicilina marcada com enxofre-35 em tecido de pele leprosa.

O emprego de radioenxofre na indústria, em geral, vem crescendo a cada dia. Campbell e Grunberg⁽²²⁾ estudaram reações entre metais e compostos de enxofre empregando pulsos de temperatura.

Ácido esteárico marcado com enxofre-35 foi utilizado para estudar a reatividade das superfícies de metais submetidos a tensões. A velocidade das reações de aditivos lubrificantes de engrenagens e a formação de películas antidesgaste na superfície dos dentes das engrenagens, em função da carga, da velocidade e do tempo de funcionamento, foram determinados utilizando-se enxofre-35 como traçador⁽²³⁾.

Besnard e Talbot⁽¹³⁾ realizaram estudos de penetração de enxofre em ferro e Makin⁽⁷⁷⁾ verificou a inclusão e segregação de enxofre em soldas feitas em aço inoxidável, utilizando enxofre-35.

Na indústria da borracha, o enxofre-35 é usado para medir a resistência ao desgaste de câmaras pneumáticas de veículos, no controle da homogeneidade da borracha destinada à fabricação dos pneus e para medir a espessura dos tecidos cauchutados⁽⁹⁸⁾.

A agricultura, principalmente nas áreas de fisiologia vegetal e bioquímica de plantas, foi amplamente favorecida com o emprego de enxofre-35 como traçador. Grocomo e Menard⁽⁴³⁾ estudaram a absorção de adubos pelas plantas, fornecendo às raízes e aplicando nas folhas uma solução nutritiva contendo enxofre-35. Verificaram que a absorção foliar foi muito maior que a absorção radicular.

1.2 – Características do Enxofre-35

O enxofre-35 desintegra-se por emissão de partícula β^- com energia de 0,167 MeV⁽⁶⁴⁾, de acordo com o esquema da Figura 1.1. A emissão β^- representa 100% do processo⁽¹⁰⁸⁾.

A determinação da meia-vida exata do enxofre-35 foi objeto de muitos estudos. As primeiras publicações mostraram ser da ordem de 88 dias^(67,71,113) e as determinações mais recentes acusam valores em torno de 87 dias^(37,41,69).

A Tabela I.1 mostra os isótopos de enxofre existentes.

O enxofre-35 é classificado como radioisótopo de moderada toxidez, classe III⁽⁶⁴⁾ e apresenta meia-vida efetiva de 18 dias, sendo aconselhável os seguintes limites para uma exposição de 40 horas semanais:

ENXOFRE-35

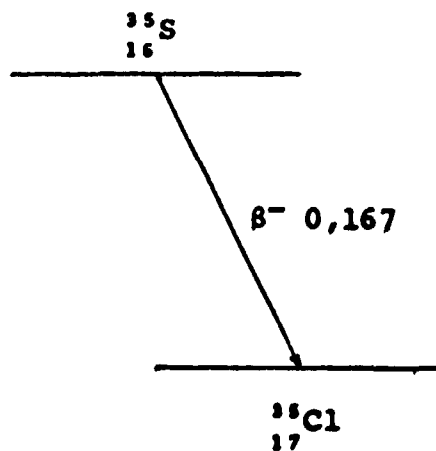
meia vida: $87,0 \pm 0,3$ diasvalores recentes: $87,9 \pm 0,3$ dias $87,39 \pm 0,1$ diastipo de decaimento e energia (MeV):emissor β puro $E_{\max}(\beta^-) = 0,1677 \pm 0,0003$ $\bar{E}(\beta^-) = 0,049$ esquema de decaimento:Figura 1.1 - Dados nucleares do Enxofre-35⁽⁶⁴⁾

Tabela 1.1
Isótopos de Enxofre

Isótopo	Abundância isotópica (%)	Tipo de decaimento	Meia-vida	Energia (MeV)	
				β^-	γ
^{29}S	—	β^+	180 m	—	—
^{30}S	—	β^+	1,4 s	—	0,68
^{31}S	—	β^+	2,6 s	—	1,27
^{32}S	95,06	estável	—	—	—
^{33}S	0,76	estável	—	—	—
^{34}S	4,22	estável	—	—	—
^{35}S	—	β^-	87,39 d	0,17	—
^{36}S	0,0136	estável	—	—	—
^{37}S	—	β^-	5,0 m	1,60	3,10
^{38}S	—	β^-	2,9 h	1,10	1,88

- concentração máxima permissível de ^{35}S em água 2.10^{-3} a $8.10^{-3} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$
- concentração máxima permissível de ^{35}S no ar $3.10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$

Para compostos de enxofre-35 solúveis, o órgão crítico é o testículo e, no caso de compostos insolúveis, os órgãos críticos são o aparelho gastro intestinal e os pulmões⁽⁵⁴⁾

O alcance máximo das partículas do enxofre-35 é $35 \text{ mg}/\text{cm}^2$ sendo, portanto, absorvidas pelo vidro e materiais de laboratório.

1.3 – Produção de Enxofre-35

Andersen⁽¹⁸⁾, em 1936, foi o primeiro a produzir enxofre-35, bombardeando tetracloreto de carbono com nêutrons de uma fonte de Ra-Be.

Na mesma época, Sagane⁽⁹⁶⁾ produziu este radioisótopo por ativação de enxofre natural com dêuterons.

A confirmação da hipótese de Andersen foi feita por Kamen⁽⁵⁷⁾ que comparou o enxofre-35 produzido por modos diferentes. Bombardeando cloreto de rubídio e sulfeto ferroso com dêuterons de 14 MeV e tetracloreto de carbono com nêutrons obteve o mesmo radioisótopo de enxofre.

Dentre os três modos alternativos de formação de enxofre-35, a reação nuclear (n,p) mostrou-se a mais eficiente.

Kamen verificou que a seção de choque da reação $^{34}\text{S}(d,p)^{35}\text{S}$ apresentava o maior valor, mas a atividade específica foi muito baixa por causa da abundância isotópica natural baixa do enxofre-34.

O enxofre-35 pode ser formado pela reação $^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$ mas seu uso é muito limitado^(49,111), isto porque a atividade específica obtida é muito baixa por causa da seção de choque da reação, 0,034 barns⁽⁶⁶⁾, além de ocorrer contaminação de ^{32}P formado pela reação $^{32}\text{S}(n,p)$.

As principais reações nucleares do enxofre são apresentadas na Tabela I.2^(33,37,65,66,87,108).

O método mais adequado para preparação do ^{35}S é pela reação de transmutação $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$. Esta reação ocorre com nêutrons rápidos e térmicos⁽⁵⁷⁾.

A Tabela I.3 mostra as reações que ocorrem por bombardeamento de cloro com nêutrons^(37,87,111).

Por causa de sua meia-vida longa, o cloro-36 apresenta pouca atividade quando irradiado por períodos curtos. Quanto o tempo de irradiação é longo, o cloro-36 pode ser aproveitado como sub-produto^(1,94) e o cloro-38 elimina-se por decaimento durante alguns dias.

A razão de atividade entre o fósforo-32 e o enxofre-35 pode ser diminuída: aumentando o tempo de irradiação, irradiando em fluxo de nêutrons térmicos e aumentando-se o período de decaimento.

Os materiais alvos utilizados na produção de enxofre-35 por transmutação nuclear citados na literatura são: tetracloreto de carbono, hexaclorobenzeno, cloreto férrico anidro, cloreto de sódio e cloreto de potássio. O último é o mais utilizado nos principais centros produtores.

O tetracloreto de carbono^(18,57,109,111) e o hexaclorobenzeno^(60,61) são instáveis ao calor e à radiação, não se prestando à produção rotineira de enxofre-35.

Tabela 1.2

Reações Nucleares do Enxofre Natural com Nêutrons

Reação	Fração isotópica do nuclídeo alvo (%)	Secção de choque (barn)	Meia-vida
$^{32}\text{S}(n,\gamma)^{33}\text{S}$	95,0	0,53	estável
$^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$	95,0	0,065	14,3 d
$^{32}\text{S}(n,\alpha)^{29}\text{Si}$	95,0	0,004	estável
$^{33}\text{S}(n,p)^{33}\text{P}$	0,75	0,37	24,6 d
$^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$	4,2	0,034	87,39 d
$^{36}\text{S}(n,\gamma)^{37}\text{S}$	0,0136	0,15	5,04 m

Tabela 1.3

Reações Nucleares do Cloro Natural com Nêutrons

Reação	Fração isotópica do nuclídeo alvo (%)	Secção de choque (barn)	Meia-vida
$^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$	75,53	43,0	$3,06 \cdot 10^5$ a
$^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$	75,53	0,35	87,39 d
$^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{32}\text{P}$	75,53	0,08	14,3 d
$^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$	24,47	0,56	37,2 m
$^{37}\text{Cl}(n,p)^{37}\text{S}$	24,47	0,03	5,04 m
$^{37}\text{Cl}(n,\alpha)^{34}\text{P}$	24,47	0,044	12,5 s

O cloreto ferrico apresenta o inconveniente de formar ^{55}Fe ($T_{1/2} = 2,9$ anos) e ^{59}Fe ($T_{1/2} = 47$ dias).

Quando se irradia cloreto de potássio^(1,30,49,57,95,111), além dos radioisótopos mencionados na Tabela 1.3, forma-se ^{42}K .

Atualmente, o método de produção do enxofre-35 a partir de cloreto de potássio adotado pela China, Canadá, Noruega e Estados Unidos, é aquele apresentado por Overman⁽⁸⁹⁾ e desenvolvido por Rupp⁽⁹⁴⁾.

O procedimento consiste na dissolução do cloreto de potássio em água e fixação do potássio-42 em resina catiônica, preferencialmente na forma H^+1 . O efluente contém uma solução de ácido clorídrico e íons $^{36}\text{Cl}^{-1}$, $^{32}\text{PO}_4^{-3}$ e $^{35}\text{SO}_4^{-2}$, sendo o ácido clorídrico separado por destilação. O resíduo contendo enxofre-35 apresenta-se impurificado com fósforo-32.

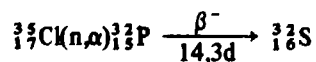
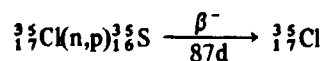
Recentemente, Veljkovic e Milenkovic^(82,107) desenvolveram um trabalho para a produção de enxofre-35 no qual o cloreto de potássio é dissolvido em água e percolado numa coluna de alumina ativada na forma ácida. O enxofre-35, o cloro-36 e o fósforo-32 formados são retidos no óxido e os íons potássio passam no efluente. Cloro-36 é removido por troca isotópica com solução de ácido clorídrico e a eluição do enxofre-35 é feita com solução de hidróxido de amônio diluída.

Para separar o enxofre-35 do fósforo-32, diversos métodos são descritos na literatura^(2,4,8,16,17,34,53,64,83,107).

No Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, o enxofre-35 vem sendo produzido rotineiramente a partir do cloreto de potássio irradiado. A adsorção do enxofre-35 e do fósforo-32 é feita em alumina. O enxofre-35 é eluído com hidróxido de amônio 0,1 N ficando o fósforo-32 retido na alumina. Para evitar a contaminação do produto final pelo fósforo-32, deixa-se o alvo resfriando durante duas semanas.

1.4 – Formas Químicas do Enxofre-35

Quando se irradiam cloretos alcalinos com nêutrons, ocorrem, entre outras, as reações seguintes:



Uma boa ilustração desses processos é dada por Taube⁽¹⁰³⁾.

Após a reação, torna-se de interesse conhecer a forma química do enxofre obtido, se sulfato, sulfeto ou sulfito; a porcentagem de cada uma destas espécies; a influência do tempo de irradiação e da temperatura após a irradiação.

As formas químicas do enxofre-35 obtido pela reação ${}^{35}\text{Cl}(n,p)$ em cloretos alcalinos foram estudadas por diversos autores^(25,26,28,29,31,42,50,51,59,68,75,84,115). No entanto, o número de efeitos observados é tão grande, que os mais recentes resultados concordam apenas qualitativamente.

Estudos^(9,67,74) mostraram que cloretos alcalinos podem apresentar substâncias gasosas estranhas, ocultas nos cristais, resultante de dois processos: a) difusão e b) incorporação durante a formação dos cristais. Tais substâncias podem promover a oxidação do enxofre.

Carlson e Koski⁽²⁴⁾ e outros^(25,26,29,68) sugeriram que a presença de água como impureza nos cristais, pode ocasionar oxidação do enxofre por reação direta dos produtos com a água, ou por reações com íons hidroxila (OH^-) normalmente presentes nos cristais devido a hidrólise da água^(5,7,93).

Assim, Baptista e Marques⁽⁷⁾ determinaram 90% do enxofre-35 na fração sulfeto (SO_3^{2-}) quando irradiaram cloreto de potássio propositalmente impurificados com íons hidroxila ($\text{KCl}(\text{OH}^-)$) enquanto que na irradiação de cristais puros o enxofre-35 foi determinado, predominantemente, nos baixos estados de oxidação ($\text{S}^0, \text{S}^{-2}$).

De acordo com Koski^(67,68) a oxidação do radioenxofre depende principalmente da presença de oxigênio nos alvos de cloreto. Entretanto, esta hipótese tem sido contestada pois, no caso de cloreto de rubídio exposto ao ar encontrou-se grande fração do enxofre-35 em baixo estado de oxidação⁽³²⁾.

O fato de que os principais responsáveis pelos altos estados de oxidação dos produtos são oxigênio e água, tem sido suportado por experimentos em que os produtos em baixos estados de oxidação foram verificados somente em cristais degaseificados ou sublimados sob vácuo^(24,28,29,47,58,68,75,76,84).

O tratamento das amostras também constitui fator determinante da forma química dos produtos^(24,31,51,59,68,75,76,84,111,112). Assim, quando cloreto de potássio irradiado sem qualquer tratamento prévio é dissolvido em solução aquosa de carregadores de sulfato, sulfeto e sulfeto, toda a atividade do enxofre-35 aparece na fração sulfato, enquanto que no caso de cloreto de potássio previamente degaseificado e selado em ampolas de quartzo sob vácuo, após a dissolução em solução aquosa de carregadores, a atividade do radioenxofre apresenta-se distribuída nas três formas químicas: sulfato, sulfeto e sulfeto, embora a fração sulfeto predomine.

Carlson⁽²⁴⁾ irradiou cloreto de potássio previamente sublimado, selado em ampolas de quartzo sob vácuo, e determinou 88% da atividade do radioenxofre na fração sulfeto. Quando as amostras foram expostas ao ar antes da dissolução, 97% da atividade apareceu na fração sulfato.

Baptista e Marques⁽⁷⁾ irradiaram um único cristal de cloreto de sódio previamente tratado e verificaram que 30% do enxofre-35 encontrava-se na fração sulfeto. Maddock⁽⁷⁵⁾ irradiou cloreto de sódio pulverizado e determinou 60% na fração sulfeto.

Quando cloretos de potássio e sódio, contendo como impurezas cátions divalentes ($\text{Ca}^{+2}, \text{Cd}^{+2}$), foram irradiados, observou-se que quanto maior o conteúdo destes, maior a atividade do enxofre-35 na fração sulfeto⁽⁷⁵⁾.

Comparando cristais puros e enriquecidos com cátions Na^{+1} , Maddock observou que 25% da atividade foi medida na fração sulfeto no caso de cristais puros, enquanto que para cristais de cloreto de sódio enriquecidos, a atividade da fração sulfeto foi de 90%, indicando que a presença destes íons estabiliza os baixos estados de oxidação.

Outra característica responsável pela diversidade dos resultados é a natureza dos alvos^(26,28,29,46,75,79,80,84). Herber⁽⁴⁶⁾ irradiou tetracloreto de carbono em ampolas de quartzo seladas sob vácuo e recuperou 90% da atividade do enxofre-35 como $^{35}\text{SO}_2$. Milham⁽⁸⁴⁾ irradiou cloreto de potássio, cloreto de rubídio, cloreto de sódio e cloreto de cério e, após a irradiação, dissolveu as amostras em solução de hidróxido de sódio 0,3 N contendo carregadores e determinou 78%, 86%, 77% e 63%, respectivamente, da atividade do enxofre-35 na fração sulfeto.

Irradiando cloreto de amônio, Cifka⁽²⁸⁾ determinou 70% da atividade na fração sulfeto. Meyer^(79,80) irradiou cloreto de lítio e determinou 64% da atividade do enxofre-35 na fração sulfato.

Geralmente, os métodos radioquímicos utilizados nesses casos, envolvem dissolução dos cristais

em solventes aquosos antes da análise. Os produtos dependerão de reações entre as espécies cristalinas e o solvente, da natureza do solvente e da presença ou não de carregadores.

Assim, alguns pesquisadores^(58,68,75,112,115) verificaram que, quando cloretos alcalinos, após a irradiação, foram dissolvidos em soluções aquosas que não continham carregadores ou quando os carregadores foram adicionados após a dissolução das amostras, a maior parte da atividade do enxofre-35 encontrou-se na fração sulfato, enquanto que na dissolução em soluções aquosas contendo carregadores de sulfato, sulfeto, e sulfito, a atividade apareceu distribuída nas três formas químicas.

A dissolução em meio ácido, em ausência de carregadores, inevitavelmente leva à completa conversão de todo o enxofre-35 a sulfato⁽⁵⁸⁾.

Yoshihara⁽¹¹⁵⁾ dissolveu cloreto de sódio irradiado em metanol livre de carregador e determinou 6% da atividade na fração sulfeto. Em metanol contendo carregador de sulfeto a fração encontrada foi de 50%.

Milham⁽⁸⁴⁾ dissolveu cloreto de potássio irradiado em solução de hidróxido de amônio 0,3 M. Em presença de carregadores a atividade do enxofre-35 apresentou-se distribuída do seguinte modo: 78% $^{35}\text{S}^{-2}$, 14% $^{35}\text{SO}_3^{-2}$ e 8% $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ e, em ausência de carregadores a distribuição foi: 38% $^{35}\text{S}^{-2}$, 26% $^{35}\text{SO}_3^{-2}$ e 36% $^{35}\text{SO}_4^{-2}$.

Chiotan^(26,27) irradiou cloreto de amônio e cloreto de potássio e fez extração com tricloroetileno antes da dissolução da amostra em solução aquosa, e separou parte da atividade do enxofre-35 na forma de enxofre elementar. Na dissolução com água, entretanto, a fração inicial de enxofre-35 elementar passa para a fração sulfeto por troca isotópica.

Kasraj⁽⁵⁸⁾ irradiou cloreto de sódio e dissolveu em solução de cianeto de potássio 4 M contendo carregadores de sulfato, sulfeto, sulfito e tiocianato, separando parte da atividade do enxofre-35 na fração CNS^{-1} .

Os carregadores não afetam a distribuição do radioenxofre, ao contrário, eles previnem os processos de oxidação que alteram a distribuição química^(51,115). Variando-se a quantidade de carregador não ocorre alteração na distribuição, o que prova que não ocorre troca entre sulfeto e sulfato ou entre sulfito e sulfato^(108,109).

Durante a irradiação há formação de átomos de cloro por efeito da radiação gama. O enxofre pode ser oxidado por formação de compostos complexos entre o cloro e o enxofre, a saber: SCl , SCl_2^- , S_2Cl_2 , SCl_4 , e outros^(5,46,47,51,58,59,68,115). Átomos de cloro são capazes de criar um ambiente fortemente oxidante no momento da dissolução^(51,68). Dissolvendo-se os cristais irradiados numa solução contendo carregadores de cloro ou Cl_2^- a oxidação será evitada.

Yoshihara⁽¹¹⁵⁾ e Maddock⁽⁵⁸⁾ verificaram que álcool etílico pode reduzir, mas não eliminar, a oxidação. Usando este solvente, mostraram que a fração S^0 desaparece. Maddock mostrou que o método cianeto é duplamente vantajoso: estabiliza a fração S^0 e age como carregador de cloro.

Rolfe⁽⁸³⁾ sugeriu que a radiação gama rompe as ligações O-H. O espectro de absorção acusou a presença de O^{-2} e OH^{-1} . Este fenômeno apresenta interesse no caso de cloretos alcalinos irradiados sem tratamento prévio pois normalmente contém pequenas quantidades de água como impureza⁽²⁴⁾. Íons hidroxila reagem com o enxofre-35 para formar espécies em altos estados de oxidação, a saber: $^{35}\text{SO}_3^{-2}$, $^{35}\text{SO}_4^{-2}$ e SO_2Cl_2 ⁽⁴⁷⁾.

O processo de oxidação do radioenxofre depende da dose de radiação absorvida⁽²⁸⁾. Alguns pesquisadores^(7,84) verificaram que, por efeito da radiação gama, há um aumento no rendimento de formação dos altos estados de oxidação (SO_3^{-2} e SO_4^{-2}) e uma diminuição no rendimento de formação de sulfeto.

A radiação gama promove a formação de defeitos de ponto (centros V.F.M e derivados) nos cristais. Centros V são fortes agentes oxidantes e estão presentes em muito maior concentração de que átomos de enxofre^(58,68,74). Vacâncias catiônicas reduzem grandemente a ação oxidante no momento da dissolução⁽¹¹⁵⁾.

Maddock^(75,76) irradiou cristais propositadamente impurificados com cátions divalentes e observou que: quanto maior a concentração de agentes impurificantes maior a formação de enxofre-35 na fração sulfeto. Verificou também que, quanto maior a dose gama, maior a fração sulfeto e quanto maior a concentração de defeitos de ponto, maior a fração sulfeto.

Diversos autores destacam a presença da radiação gama nos processos de oxidação^(68,75) e redução^(19,20,21,75,76) como sendo o efeito mais importante. A presença de defeitos e imperfeições cristalinas antes da irradiação também são considerados muito importantes^(19,75,76,84).

Baptista⁽⁷⁾ verificou que em cristais de cloreto de potássio propositadamente impurificados com íons hidroxila, o efeito dos raios gama conduz à conversão da fração S^0 em sulfato, em baixas doses. Aumentando a dose, há um aumento das frações sulfito e sulfato.

Outros aspectos importantes a serem considerados são: o tempo de irradiação e a temperatura durante a irradiação⁽²⁹⁾.

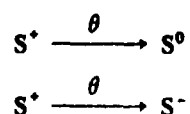
Ianovici⁽⁵¹⁾ irradiou cloreto de potássio, degaseificado e selado em ampolas de quartzo sob vácuo, e verificou que a distribuição das formas químicas é acentuadamente afetada pela variação do tempo de irradiação. Para um período de irradiação de duas horas obteve: 73% S^{-2} , 9,8% S^0 e 16,9% ($SO_3^{-2} + SO_4^{-2}$) e, para um período de 99 horas: 50% S^{-2} , 15,9% S^0 e 33,5% ($SO_3^{-2} + SO_4^{-2}$). A fração predominante, independentemente do tempo de irradiação, é sulfeto. Isto pode significar que seja o caminho natural da reação $^{35}Cl(n,p)^{35}S$ ⁽⁵¹⁾. Alternativamente, supõe-se que a formação do enxofre nesta forma reduzida toma lugar por captura de elétrons devido a descarga de centros F.

Baptista⁽⁷⁾ verificou que irradiações em baixas temperaturas conduz a uma distribuição uniforme entre os quatro estados de oxidação, no caso de amostras de cloreto de potássio impurificadas com íons hidroxila, em contraste com amostras puras onde predominam os estados S^0 e S^{-2} , embora a fração sulfeto seja maior a 195°K do que em temperatura ambiente.

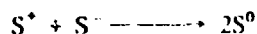
Cifka⁽²⁸⁾ observou que prolongando-se o tempo de irradiação havia uma diminuição da atividade do enxofre-35 na fração sulfeto, para alvos de cloreto de potássio, concordando com outros autores^(29,51). Isto foi confirmado por Chiotan⁽²⁶⁾.

Há, ainda, outros fatores responsáveis pela forma química final do enxofre-35; são eles: a temperatura e o tempo de aquecimento após a irradiação.

Chiotan⁽²⁶⁾ verificou a existência de dois processos distintos: um, em temperaturas menores do que 350°C, conduz a um aumento das frações em baixos estados de oxidação para um decréscimo das frações em altos estados de oxidação. Sendo as frações altamente oxidadas originadas de espécies cristalinas do tipo S^+ , os processos de redução podem ser explicados pela captura de elétrons resultantes da descarga de centros F, os quais, de acordo com Kobayashi⁽⁶³⁾, desaparecem por aquecimento a 350-450°C, podendo-se considerar as reações seguintes:



Os processos em temperaturas superiores a 350°C podem ser representados por reações de segunda ordem



conduzindo a um aumento da fração S^0 às expensas das frações S^{-2} e S_{ox} .

Estes mecanismos sugerem que as espécies S^+ , S^0 e S^- existem nos cristais^(26,51).

Ianovici⁽⁵¹⁾ estudou o efeito das altas temperaturas após a irradiação, incluindo fusão, nas formas químicas do enxofre-35. Seus resultados mostram que aquecimento a altas temperaturas pouco interfere na fração sulfeto, mas afeta consideravelmente as frações S^0 e frações altamente oxidadas. Observou também que parte do enxofre volatiliza.

A presença de oxigênio pode ter um papel determinante na oxidação do radioenxofre. No ponto de fusão há formação de óxido de potássio e, conseqüentemente, um ambiente oxidante pode ser originado.

Os estudos mais recentes^(42,50) destacam a importância do conhecimento das formas químicas do enxofre-35 por causa do uso de cloretos em alguns tipos de reator^(45,99,103,104). Como os cloretos de urânio-²³⁸U e plutônio-²³⁹Pu diluídos com cloreto de sódio são os componentes selecionados para reatores de sal fundido, interações entre UCl_3 e S pode ocorrer. Pode-se supor que o enxofre-35 leva à precipitação do urânio na forma de US. Pode ocorrer também um ataque dos materiais estruturais.

1.5 – Objetivos

O conhecimento das formas químicas do enxofre-35 obtido pela reação $^{35}Cl(n,p)^{35}S$ é importante por causa da utilização desse radioisótopo como traçador em investigações químicas e biológicas.

Este trabalho objetiva, portanto, estudar as formas químicas do enxofre-35, formado a partir do cloreto de potássio irradiado sem qualquer tratamento prévio e com prévio aquecimento sob vácuo, observando-se os efeitos do tempo de irradiação e da temperatura após a irradiação.

O método para análise dos diversos estados de oxidação do enxofre-35 é o da eletroforese em papel.

CAPÍTULO I:

SEPARAÇÃO DE SULFATO, SULFETO E SULFITO

Na literatura descrevem-se diversos processos para separar espécies iônicas, dentre os quais destacamos: Precipitação, Troca Iônica e Eletroforese.

11.1 – Precipitação

Na separação de sulfato, sulfeto e sulfito por precipitação^(31,76,84), as amostras irradiadas são dissolvidas em solução aquosa contendo carregadores e, cada espécie é precipitada na forma de sulfato de bário e depositada em discos com área constante para contagem⁽⁶⁾.

11.2 – Troca Iônica

O sal irradiado é dissolvido em solução aquosa de carregadores e a solução resultante é percolada numa coluna de resina aniônica. A eluição é feita, sequencialmente, com eluentes apropriados.

Iguchi⁽⁵²⁾ usou resina DIAION SA, 100 mesh, colunas de 0,7 x 17 cm e vazão de 0,1 ml/min.. Os íons SO_3^{2-} e S^{2-} foram eluídos com nitrato de amônio 0,1 M, nessa ordem e, o íon SO_4^{2-} foi eluído com nitrato de sódio 0,1 M.

Abdel e colaboradores⁽³⁾ usaram resina DOWEX 1 x 8, 100-200 mesh |C1|, colunas de 0,9 x 12 cm e vazão de 0,4 ml/min., e eluíram os íons S^{2-} e SO_3^{2-} com solução de cloreto de potássio 0,02 M, nessa ordem e, SO_4^{2-} com solução de cloreto de potássio 0,1 M.

Owens⁽⁹⁰⁾ fixou os íons em resina REXIN 201 |C1|, 100-200 mesh, colunas de 0,9 x 15 cm e vazão de 12 ml/min., e eluiu S^{2-} com solução de cloreto de sódio 0,04 M e NH_3 (pH 10,6), SO_3^{2-} com solução de nitrato de amônio 30% v/v de acetona e NH_3 (pH 11) e SO_4^{2-} com solução de cloreto de sódio 0,2 M.

11.3 – Eletroforese em Papel

Os fatores que governam a migração de um íon em solução, sob a ação de um campo elétrico, podem ser considerados em três classes:

- a) As características do íon, a saber: carga (sinal e valor), tamanho, forma, tendência para dissociar e caráter anfótero;
- b) As características do meio no qual o íon está inserido: concentração do eletrólito, propriedades dielétricas, propriedades químicas, pH, temperatura, viscosidade e presença de moléculas não polares as quais podem influir na viscosidade ou nas propriedades dielétricas do eletrólito;
- c) As características do campo aplicado: intensidade, pureza (presença de componentes de corrente alternada) e outros.

Para que uma molécula migre é necessário que ela possua carga, isto é, um excesso ou deficiência de elétrons. O importante é o valor líquido da carga e não os valores absolutos individuais.

Em sistemas salinos muito diluídos, a força F exercida sobre uma partícula por um campo elétrico, é igual ao produto da força do campo, X , e a carga líquida, Q :

$$F = XQ \quad (1)$$

Uma partícula que se move num campo constante (força constante), num meio viscoso, adquire velocidade constante por causa da força viscosa retardante F' , opondo-se ao movimento (caso contrário a partícula será continuamente acelerada). Esta força viscosa retardante depende da geometria da partícula e, para uma esfera, é dada pela lei de Stokes:

$$\frac{F'}{V} = 6 \cdot \pi \cdot \eta \cdot v \quad (2)$$

onde V é a velocidade eletroforética, η a viscosidade do meio e γ o raio da partícula. Assim, para uma partícula esférica isolada obedecendo a lei de Stokes, as forças elétricas e viscosas são iguais ($F = F'$) e temos, pelas equações (1) e (2):

$$u = \frac{V}{X} \quad \text{ou} \quad u = \frac{Q}{6 \cdot \pi \gamma \eta}$$

Na prática, em eletroforese em papel, não confrontamos com esta situação idealizada. Tampões ou outros sais estão presentes em concentrações apreciáveis e não se pode ignorar interações elétricas entre íons carregados, como é permitido em diluição infinita.

As forças elétricas exercidas entre íons em solução aquosa (por exemplo Na^+ e Cl^-) influenciam a distribuição de outros íons presentes. Isto resulta numa alteração da força líquida exercida pelo campo elétrico. Esta é a principal causa do decréscimo da mobilidade.

É óbvio que quanto maior a diferença das mobilidades de dois íons, A e B, mas facilmente eles serão separados: assim, se u_A e u_B são as mobilidades dos componentes A e B, os quais migram distâncias d_A e d_B , e se X representa a força de campo e t o tempo, a separação das zonas é expressa pela equação:

$$d_A - d_B = (u_A - u_B) \cdot X t$$

A eletroforese em papel^(15,36,70,81,114,115) é um método complementar da cromatografia de partição e adsorção para a separação de quantidades traços.

Enquanto a separação cromatográfica explora, primariamente, a diferença de solubilidade de várias espécies químicas num dado solvente e sua adsorção característica no papel, a eletroforese explora, primariamente, a diferença de cargas e o grau de ionização. Na cromatografia é o solvente que se move ao longo do papel carregando o soluto enquanto na eletroforese é a partícula carregada que se move; o movimento do solvente é pouco importante.

Uma diferença de potencial aplicada entre dois recipientes contendo eletrólito, unidos por uma tira de papel embebido no mesmo eletrólito, causará um fluxo de corrente. Assim, a corrente elétrica mover-se-á num único sentido mas, os íons no eletrólito mover-se-ão em ambos os sentidos. Conseqüentemente, após um determinado período de tempo, as substâncias haverão migrado com diferentes velocidades e serão separadas.

A velocidade de migração da substância é, em parte, proporcional ao seu grau de ionização. Assim, cloreto de sódio, o qual é completamente dissociado, irá migrar mais rapidamente do que um outro sal apenas 50% dissociado.

Somente a fração ionizada pode migrar, assim, o movimento do sal fraco é retardado. O grau de retardamento é proporcional ao tempo no qual estes existem no estado não ionizado.

Como consequência da passagem de corrente, durante a eletroforese, ocorre aquecimento do papel, ocasionando um aumento da condutividade visto que os íons se movem mais rapidamente em soluções mais quentes. Aumentando-se o gradiente de potencial, a taxa de migração dos íons aumenta linearmente enquanto que o aquecimento aumenta quadraticamente.

Na eletroforese em papel em altas voltagens, a produção de calor é tão grande que torna-se necessário resfriar o papel. O esfriamento pode ser feito por meio das técnicas seguintes: a) o papel é

imerso num líquido orgânico refrigerante imiscível em água; b) o papel é apoiado num suporte de vidro, plástico ou metal que é refrigerado com circulação de água ou outro meio líquido refrigerante.

Poderá ocorrer troca iônica com o papel (o qual, geralmente, apresenta certo conteúdo de grupos – COOH) com formação de complexos reversíveis. Isto poderá ocasionar um efeito retardante na velocidade de migração. Estes efeitos são mais pronunciados com papel grosso do que com papel fino.

A umidade aumenta a partir do centro do papel devido a capilaridade. Se a umidade for excessiva, haverá difusão das substâncias para o eletrólito, efeitos cromatográficos e grande aumento de amperagem. Este efeito pode ser minimizado pressionando-se o papel entre duas superfícies sólidas.

Como não há frente de solvente no papel ao final do movimento eletroforético, valores de R_f não podem ser medidos. Para medir a distância percorrida por uma substância a partir da origem, esta é comparada com a distância percorrida por uma outra substância tomada como referência.

A medida quantitativa da mobilidade iônica torna-se muito difícil por causa do grande número de variáveis existentes (temperatura, umidade do papel, concentração do eletrólito, adsorção, efeitos de troca iônica e outros). É costume mencionar-se a voltagem aplicada, a força de campo (V/cm), a densidade de corrente, o tempo, a concentração e o pH do eletrólito.

CAPÍTULO III

EXPERIMENTAL

III.1 – Reagentes

Acetato de chumbo, P.A., Merck, procedência alemã.

Acetato de sódio, 99%, Carlo Erba, procedência italiana.

Ácido clorídrico, P.A., Carlo Erba, procedência nacional.

Ácido sulfúrico, P.A., Merck, procedência alemã.

Carbonato de cádmio, 99%, Carlo Erba, procedência italiana.

Cloreto de amônio, P.A., Merck, procedência alemã.

Cloreto de bário, P.A., Merck, procedência alemã.

Cloreto de cobalto, Carlo Erba, procedência italiana.

Cloreto de potássio, P.A., Merck, procedência alemã.

Etanol, P.A., Merck, procedência alemã.

Ferrocianeto de potássio, 99%, Carlo Erba, proc. italiana.

Hidróxido de amônio, P.A., Qeel, procedência nacional.

Hidróxido de sódio, P.A., Merck, procedência alemã.

Nitrato de zinco, puro, Riedel- de Haenag, proc. alemã.

Nitroprussiato de sódio, P.A., Merck, procedência alemã.

Sulfato de sódio, P.A., Merck, procedência alemã.

Sulfeto de sódio, P.A., Merck, procedência alemã.

Sulfito de sódio, P.A., Merck, procedência alemã.

III.2 – Equipamentos

- Detector Geiger-Müller tipo janela, modelo 90NB3 de Amperex, acoplado a um escalímetro.
- Bomba de vácuo Primor, dotada de “trap” de nitrogênio líquido.
- Forno elétrico de fabricação própria, medindo 200 mm de comprimento e 30 mm de diâmetro, acoplado a um varivolt.
- Fonte de alta-tensão, modelo 45-S da ENGRO, fabricação nacional.
- Cuba de lucite para eletroforese de fabricação própria, medindo 80 cm de comprimento, 30 cm de largura e 7 cm de altura.
- Mufla FORLABO, fabricação nacional.

III.3 – Ensaios Preliminares

III.3.1 – Comportamento Eletroforético dos Íons Sulfato, Sulfeto e Sulfito

Prepararam-se soluções padrões de sulfato de sódio (Na_2SO_4 0,1 M), sulfito de sódio (Na_2SO_3 0,1 M) e sulfeto de sódio ($\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 0,1 M) para a determinação das mobilidades relativas dos íons sulfato, sulfito e sulfeto, respectivamente.

Os dois compartimentos da cuba de lucite (Figura 3.1) foram preenchidos com igual volume (700 ml) de solução eletrolítica (hidróxido de sódio 0,1 M e acetato de sódio 0,1 M; 1:1, v/v, pH 12,5).

Uma fita de papel Whatman nº1 (58 x 2 cm) embebida na mesma solução eletrolítica foi disposta sobre um suporte refrigerado de modo que suas extremidades ficassem ligeiramente mergulhadas na solução.

Os eletrodos foram ligados a uma fonte de alta tensão sendo esta fixada em 1000 V.

Esperou-se um tempo suficiente para que o sistema entrasse em equilíbrio e, uma gota de cada solução padrão foi colocada na origem do papel, próximo ao polo negativo, previamente assinalado. Variou-se o tempo de 30 até 105 minutos. A corrente não excedeu 4 mA.

Terminado o experimento, secou-se a fita de papel com o auxílio de uma lâmpada e determinou-se a localização de cada espécie iônica, no papel, por meio de reações de toque (“spot test”)⁽³⁹⁾. A presença de sulfeto foi verificada pela reação com solução de acetato de chumbo e a presença de sulfito com solução de nitroprussiato de sódio e gotas de solução de nitrato de zinco e

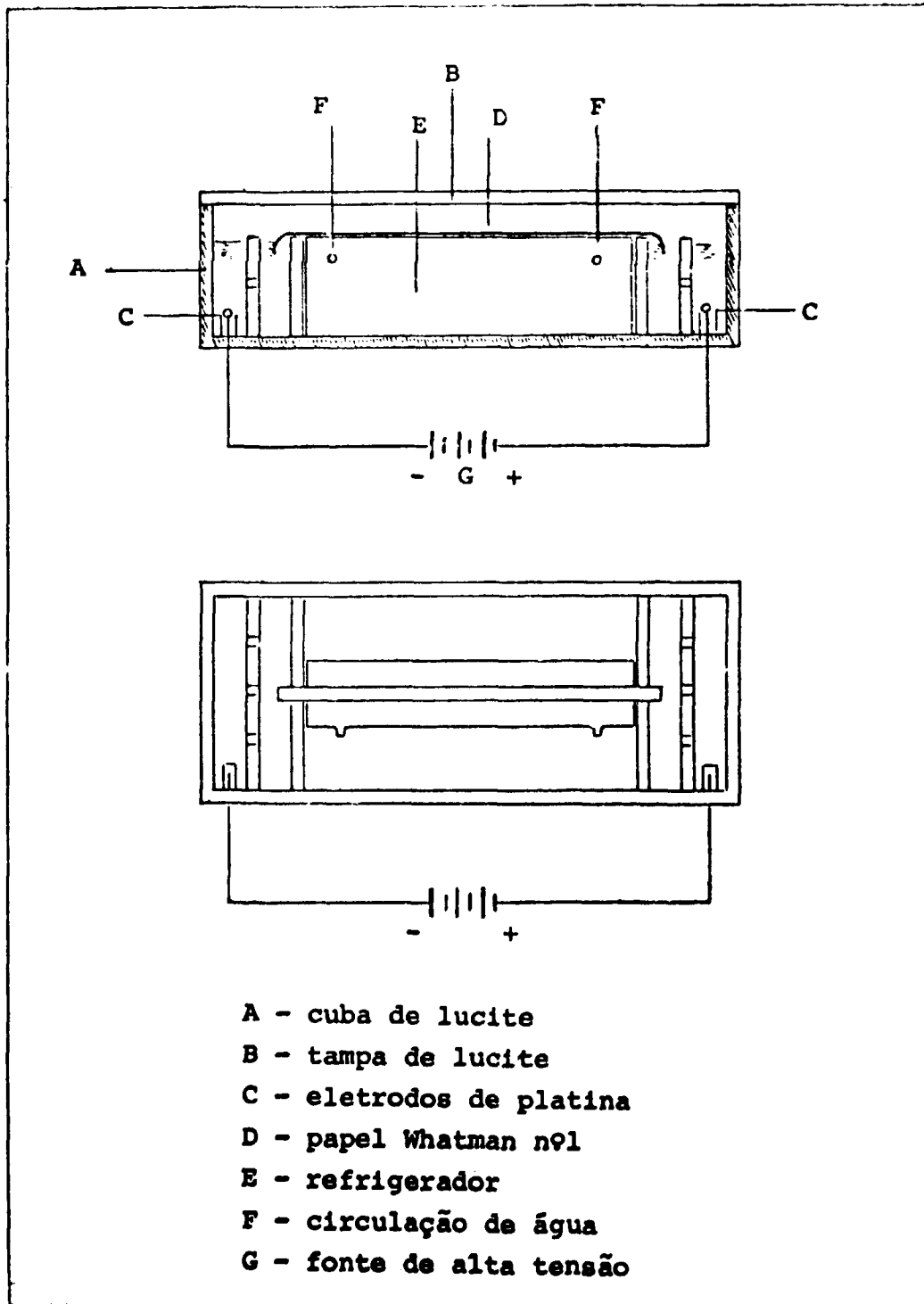


Figura 3.1 - Equipamento para eletroforese em papel

ferrocianeto de potássio. Determinou-se a localização do sulfato com o auxílio de traçador de $^{35}\text{SO}_4^{-2}$.

Os resultados obtidos são apresentados na Tabela III.1.

Tabela III.1
Deslocamento dos íons SO_4^{-2} , S^{-2} e SO_3^{-2} em Função do Tempo (Tensão = 1000 V)

Tempo (minuto)	distância da origem (cm)		
	SO_4^{-2}	S^{-2}	SO_3^{-2}
30	16	18	3
45	20	22	6
60	25	27	10
75	27	29	11
90	30	32	13
105	35	36	15

Observa-se na Tabela III.1 que os íons sulfeto e sulfato deslocam-se praticamente a mesma distância, 36 cm e 35 cm, respectivamente. Além disso, ao efetuarmos as reações de toque, notamos que os íons não se encontram localizados numa posição restrita no papel, mas, apresentaram um espalhamento (efeito de cauda). Consequentemente ocorreu uma sobreposição das manchas referentes aos íons sulfeto e sulfato, proporcionando má resolução.

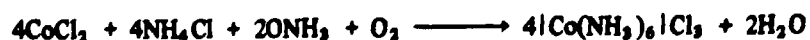
Esta situação é representada esquematicamente na Figura 3.2.a.

Para solucionar este problema, adotou-se uma técnica proposta por Yoshihara⁽¹¹⁶⁾:

Colocaram-se gotas de solução de cloreto de hexamincobalto (III) próximo da origem do papel (10 cm). Este complexo tem a propriedade de reagir com os íons sulfeto mas não com sulfato e sulfato, originando um precipitado preto de sulfeto de hexamincobalto:



Preparou-se o cloreto de hexamincobalto (III) a partir do cloreto de cobalto⁽⁴⁰⁾:



Procedeu-se à análise eletroforética de acordo com o item III.3.1 sendo a tensão de 1000 V e o tempo de 105 minutos.

Esta nova situação pode ser vista esquematicamente na Figura 3.2.b.

III.4 – Efeito do Tempo de Irradiação

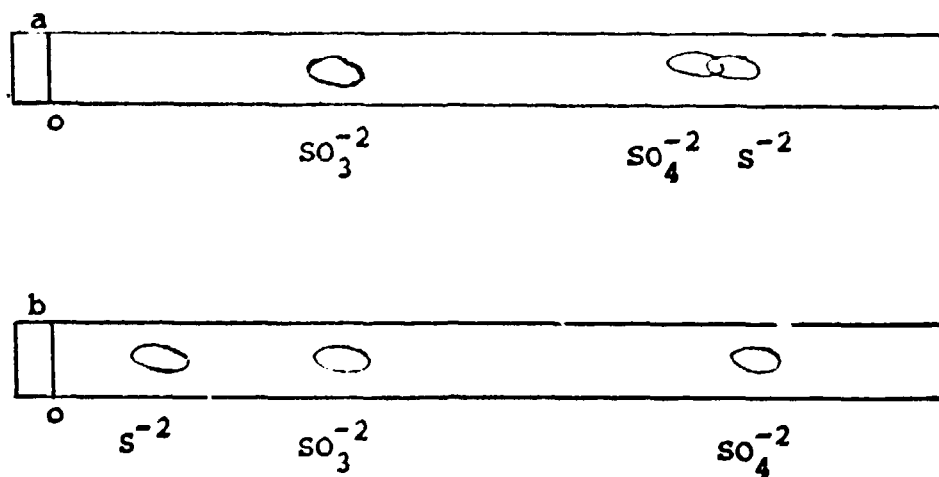
III.4.1 – Cloreto de Potássio sem Tratamento Prévio.

Amostras de 100 mg de cloreto de potássio foram acondicionadas em papel aluminizado e

Tabela III.2

Efeito do Tempo de Irradiação nas Formas Químicas do Enxofre-35

Tempo de irradiação (h)	KCl sem tratamento prévio (%)	KCl degaseificado (%)			
		SO_4^{-2}	S^{-2}	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
2	100		$32,1 \pm 2,4$	$5,3 \pm 1,3$	$62,4 \pm 1,4$
8	100		$26,2 \pm 3,3$	$6,4 \pm 1,5$	$67,7 \pm 4,5$
16	100		$12,8 \pm 2,6$	$11,3 \pm 2,4$	$78,8 \pm 1,5$
24	100		$8,4 \pm 1,8$	$12,8 \pm 1,8$	$82,7 \pm 2,6$
32	100		$6,1 \pm 3,0$	$16,7 \pm 4,6$	$87,5 \pm 4,1$
40	100		$5,8 \pm 1,6$	$16,7 \pm 1,1$	$86,6 \pm 2,1$
80	100		$5,3 \pm 2,7$	$17,1 \pm 1,9$	$87,7 \pm 1,8$



a - Eletroforese sem adição de cloreto de hexamincobalto (III).

b - Eletroforese com adição de cloreto de hexamincobalto (III).

Figura 3.2 - Representação esquemática da distribuição dos íons S^{-2} , SO_3^{-2} e SO_4^{-2} no papel separados por eletroforese.
(tensão = 1000 V)
(duração = 105 minutos)

irradiadas em recipientes de alumínio com tampa rosqueada, no reator IEA-R1, posição EIFS 27, prateleira 1, fluxo de nêutrons rápidos de $5 \cdot 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, razão Cd/Au = 4,70.

Variou-se o tempo de irradiação de 2 até 80 horas em períodos descontínuos de oito horas por dia.

Após a irradiação, as amostras foram deixadas resfriar durante 10 dias, para permitir o decaimento do ^{24}Na ($T_{1/2} = 15 \text{ h}$) e ^{42}K ($T_{1/2} = 12,4 \text{ h}$). A seguir, o cloreto de potássio foi dissolvido em solução aquosa 0,1 M de carregadores de sulfato, sulfeto e sulfito e, uma gota da solução resultante foi tomada para análise.

III.4.2 – Cloreto de Potássio Previamente Tratado

Amostras de 100 mg de cloreto de potássio foram acondicionadas em ampolas de quartzo (Figura 3.3). As ampolas foram inseridas num forno elétrico e sua extremidade acoplada a uma bomba de alto-vácuo (10^{-2} mmHg). A temperatura foi fixada em 350°C durante 16 horas. A seguir foram seladas com maçarico, acondicionadas em recipiente de alumínio com tampa rosqueada e irradiadas do mesmo modo que nos experimentos anteriores (item III.4.1).

Após a irradiação, as amostras foram deixadas resfriar durante 10 dias para permitir o decaimento do ^{24}Na e ^{42}K formados por irradiação. As ampolas foram trituradas e o cloreto de potássio dissolvido em solução aquosa 0,1 M de carregadores. Esta operação foi realizada em ambiente inerte, no interior de uma célula "glove-box" saturada com nitrogênio. Uma gota desta solução foi tomada para análise.

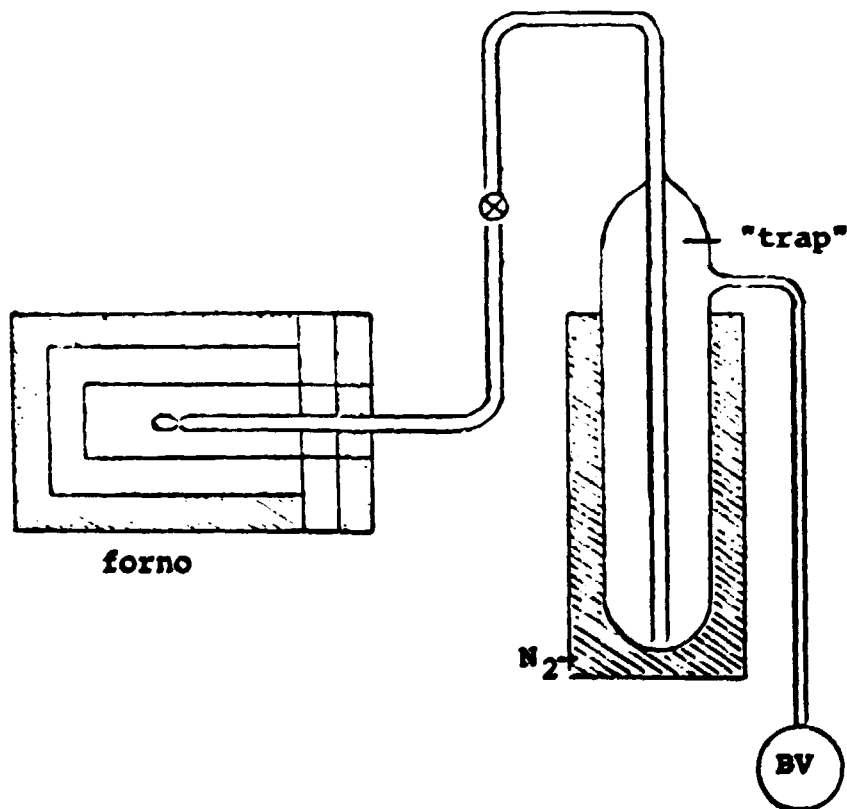


Figura 3.3 – Equipamento para degaseificação, secagem das amostras e selagem das ampolas sob vácuo.

3)

III.5 – Efeito da Temperatura Após a Irradiação

Amostras de 100 mg de cloreto de potássio foram acondicionadas em ampolas de quartzo que receberam o mesmo tratamento que nos experimentos anteriores (III.4.2).

O período de irradiação foi de 16 horas.

Após a irradiação, as amostras foram deixadas resfriar durante 10 dias e, em seguida, submetidas a tratamento térmico.

As ampolas foram colocadas numa mufla e submetidas a temperaturas que variam de 200°C até 800°C, durante duas horas. A seguir, foram resfriadas até temperatura ambiente. As ampolas foram trituradas e o cloreto de potássio dissolvido numa solução 0,1 M de carregadores, em ambiente inerte, numa célula "glove-box" saturada com nitrogénio. Uma gota desta solução foi tomada para análise.

Uma ilustração da técnica experimental pode ser vista na Figura 3.4.

III.6 – Análise

O método adotado para a separação das espécies iónicas foi a da electroforese em papel proposto por Yoshihara⁽¹¹⁵⁾

Uma gota de cada solução de cloreto de potássio foi colocada na origem de uma fita de papel Whatman nº1, o qual havia sido previamente embebido na solução eletrolítica. A 10 cm da origem foram colocadas gotas de cloreto de hexamincobalto (III) para precipitar o sulfeto, se presente. Uma alta tensão (1000 V) foi aplicada entre os electrodos durante 105 minutos. A corrente não ultrapassou 4 mA.

Após a separação, secou-se a fita de papel utilizando-se uma lâmpada e cortou-se em pedaços 1 cm.

Contou-se cada pedaço duas vezes num contador G.M., com e sem absorvedor de alumínio (34,7 mg/cm²) para discriminar a atividade do ³²P formado pela reação ³⁵Cl(n,α). Cada tira foi contada três vezes durante 1 minuto.

Uma ilustração da distribuição dos íons S⁻², SO₃⁻² e SO₄⁻² no papel é apresentada na Figura 3.5.

Os resultados obtidos encontram-se nas Tabelas III.2 e III.3 e representam a média de pelo menos dois experimentos em cada tempo.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

IV.1 – Escolha do Método de Separação

O método clássico da precipitação, ainda que muito usado, é tedioso e demorado pois requer oxidação de cada espécie a sulfato e contagens em espessuras infinitamente pequenas devido à energia baixa da radiação beta do enxofre-35.

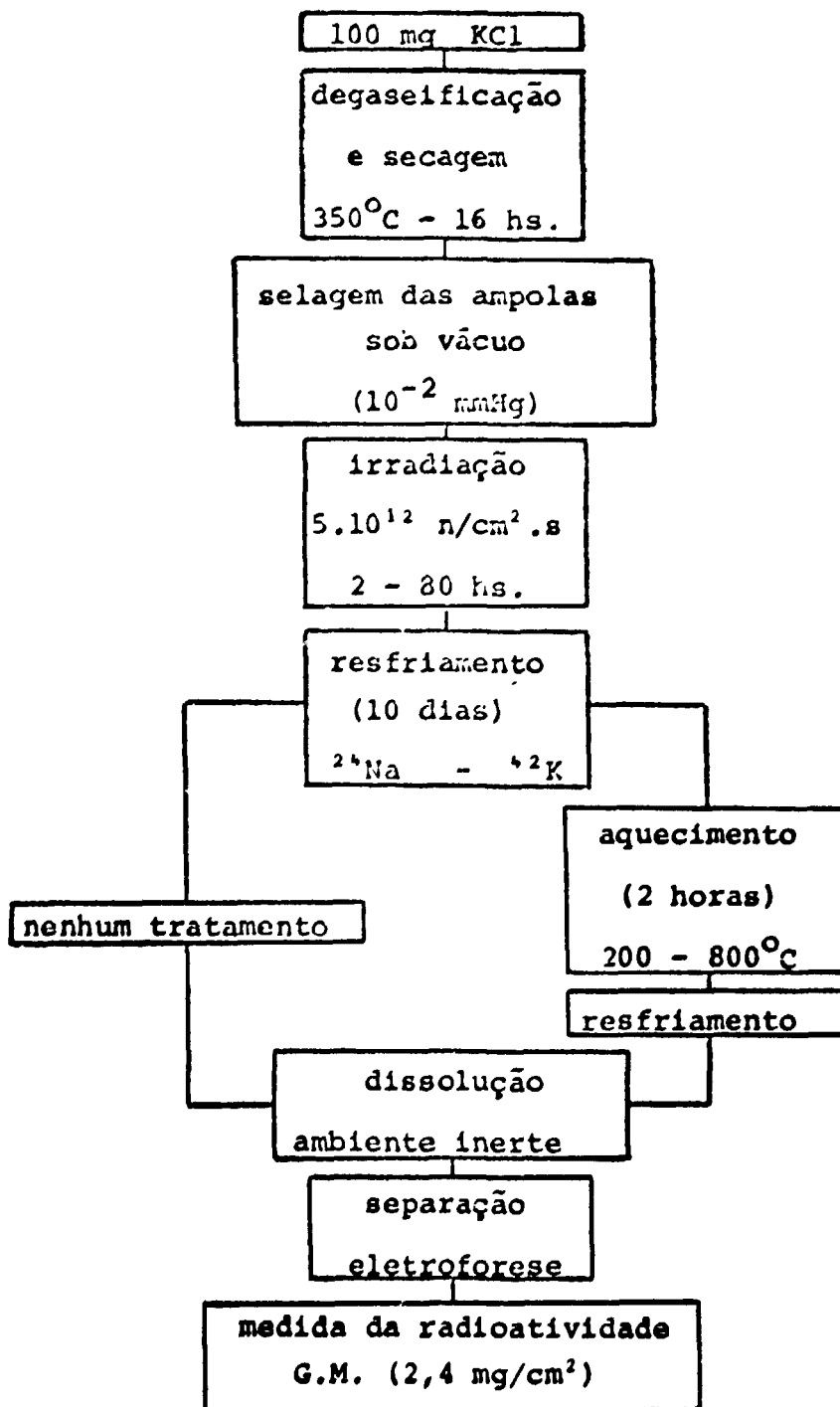


Figura 3.4 -- Fluxograma do trabalho experimental

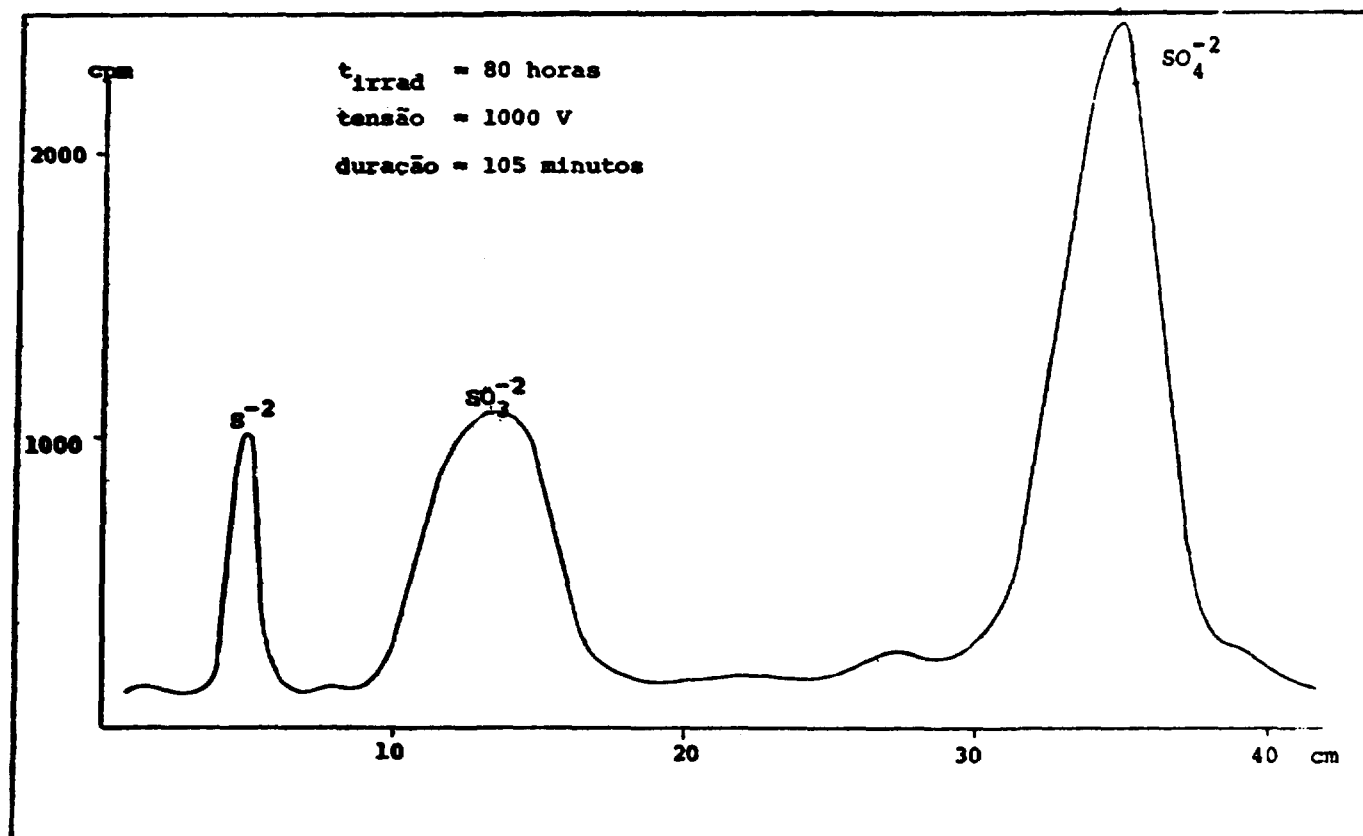


Figura 3.5 – Distribuição dos íons S^{-2} , SO_3^{-2} e SO_4^{-2} separados pela técnica da eletroforese em papel

Tabela III.2

Efeito do Tempo de Irradiação nas Formas Químicas do Enxofre-35

Tempo de irradiação (h)	KCl sem tratamento prévio (%)	KCl degaseificado (%)			
		SO_4^{-2}	S^{-2}	SO_3^{-2}	SO_4^{-2}
2	100	32,1 ± 2,4	5,3 ± 1,3	62,4 ± 1,4	
8	100	26,2 ± 3,3	6,4 ± 1,5	67,7 ± 4,5	
16	100	12,8 ± 2,6	11,3 ± 2,4	78,8 ± 1,5	
24	100	8,4 ± 1,8	12,8 ± 1,8	82,7 ± 2,6	
32	100	6,1 ± 3,0	16,7 ± 4,6	87,5 ± 4,1	
40	100	5,8 ± 1,6	16,7 ± 1,1	86,6 ± 2,1	
80	100	5,3 ± 2,7	17,1 ± 1,9	87,7 ± 1,8	

Tabela III.3

Efeito da Temperatura após a Irradiação nas Formas Químicas do Enxofre-35

 $(t_{\text{irrad}} = 16 \text{ horas})$

Temperatura (°C)	Sulfeto	Sulfito	Sulfato
	(%)	(%)	(%)
sem aquecimento	12,8 ± 2,6	11,3 ± 2,4	78,8 ± 1,5
200	3,1 ± 0,7	2,9 ± 0,4	93,9 ± 1,1
400	0,4 ± 0,1	0,5 ± 0,1	99,0 ± 0,4
600	13,0 ± 0,2	24,1 ± 0,6	62,7 ± 0,9
800	15,4 ± 0,8	24,6 ± 4,2	59,9 ± 5,0

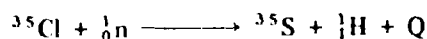
O método de troca iônica apresenta a vantagem de não exigir quantidades adicionais de carregadores, porém, é muito demorado por causa das vazões baixas de eluição requeridas.

Considerando-se manipulações com material radioativo, toda precaução deve ser tomada.

Estes fatores justificam, em parte, a adoção do método da eletroforese em papel.

IV.2 – Considerações Gerais

Quando cloreto de potássio é irradiado com nêutrons, ocorre a reação:



O Q da reação é 1,11 MeV⁽⁴⁷⁾. Por consideração da quantidade de energia e momento, pode-se estimar a energia de recuo do enxofre como sendo 31,2 KeV⁽⁴⁷⁾.

Visto que ionização é possível somente em velocidades comparáveis às do elétron livre^(14,62), os recuos de enxofre não serão submetidos a ionização apreciável por processos de ejeção de elétrons e captura. No entanto, o cloro residual irradiado é um íon no retículo do cristal e o próton residual do núcleo composto irá reduzir a carga nuclear, deixando o enxofre residual com uma dupla carga negativa^(24,68). Esta carga poderá ser alterada por despojamento de um elétron extra, por ionização devido a emissão de próton e, possivelmente, por conversão interna ou emissão de elétron Auger ou ação de agentes oxidantes⁽⁸⁴⁾.

Tais considerações levam a acreditar que a atividade do enxofre-35 pode estar presente com íons S⁻² ou, possivelmente, S⁰.

IV.3 – KCl Sem Tratamento Prévio

Pode-se verificar na Tabela III.2 a formação de uma única espécie iônica – SULFATO.

Se cloro-35 sofresse reação (n,p) sem perturbação de seus elétrons orbitais, poderia aparecer como ³⁵S⁻²⁽⁸⁴⁾. Entretanto, emissão de próton e energia de reorganização de elétrons orbitais acompanhando a transformação nuclear, podem levar à ionização. O ³⁵S⁻² pode então ser oxidado a S⁻¹, S⁰ ou estados altamente oxidados. Vários estudos^(105,110) têm mostrado que prótons e emissão alfa, geralmente, levam a tal ionização.

No entanto, os fatores mais importantes que determinam o estado de oxidação final são os ambientes nos quais os átomos de enxofre se encontram após a dissipação da energia de recuo e efeitos térmicos antes da análise⁽⁸⁴⁾.

Vários mecanismos de oxidação, além de oxidação pelo ar, são importantes, pelo menos no momento da dissolução⁽¹¹⁵⁾: No caso de cloretos alcalinos, os seguintes mecanismos de oxidação podem ser considerados:

- 1) O radioenxofre, presente no sólido em estado ativado, reage diretamente com a água, no momento da dissolução, para formar SO₄⁻²;
- 2) Combinação de enxofre e oxigênio ou cloro dá origem à formação de SO₄⁻² no momento da dissolução;

3) O radioenxofre está presente num ambiente incomum e se oxida em contacto com a água.

O mecanismo (3) parece o mais importante no momento da dissolução:

- Um íon S^{-1} que se move no cristal pode causar distúrbios eletrônicos no trajeto. Como consequência, um grupo de átomos de cloro pode ser formado. De acordo com tratamento teórico, uma energia cinética de cerca de 660 keV é necessária para um átomo neutro de enxofre liberar um elétron⁽⁴⁴⁾. Entretanto, distúrbios eletrônicos nas vizinhanças do íon são possíveis e cloro atômico pode ser formado ao redor do íon S^{-1} .
- O enxofre-35 está em estado excitado. Esta energia será perdida, provavelmente, por emissão de radiação gama ou elétron de conversão. Este será absorvido pelo cristal e formará átomos de cloro.
- Raios gama do reator promovem a formação de átomos de cloro.

Átomos de cloro nas vizinhanças dos átomos de enxofre provocam uma atmosfera fortemente oxidante no momento da dissolução⁽¹¹⁵⁾.

Os defeitos de ponto oxidantes produzidos em cloretos alcalinos comportam-se como átomos de cloro ou, talvez, Cl_2 ⁽⁹²⁾; em soluções alcalinas, estas espécies oxidam o enxofre mais lentamente do que em soluções ácidas⁽⁵⁾.

IV.4 – KCl Previamente Tratado

IV.4.1 – Efeito do Tempo de Irradiação

As diferenças na distribuição química do radioenxofre tornam-se acentuadas após 16 horas de irradiação, conforme pode-se observar na Tabela III.2. O principal efeito é a conversão de parte da fração sulfeto em fração altamente oxidada.

Isto pode ser uma consequência dos defeitos com caráter oxidante produzidos por irradiação. É possível também que a concentração de defeitos, responsáveis pela redução do enxofre, decresça com o aumento do tempo de irradiação ou sejam aniquilados quando novas armadilhas são formadas⁽⁵¹⁾. Este fenômeno pode ser também devido ao aumento da carga positiva do enxofre como resultado da interação dos recuos com átomos de cloro. O mesmo comportamento foi observado no caso de pós-irradiação gama⁽⁷⁾.

Estes resultados concordam apenas qualitativamente com os resultados apresentados por outros autores (I.4). Isto pode ser atribuído ao fato de que o equipamento utilizado para degaseificação e secagem das amostras tenha sido menos eficiente do que aqueles.

IV.4.2 – Efeito da Temperatura Após a Irradiação

Na Tabela III.3 observa-se a ocorrência de dois processos distintos: um, em temperaturas até 400°C, conduzindo a um aumento da fração sulfato e conseqüente diminuição das frações sulfeto e sulfito e, outro, em temperaturas a partir de 600°C, conduzindo a um aumento das frações sulfeto e sulfito para um decréscimo correspondente da fração sulfato.

No primeiro caso, podemos compreender o decréscimo da fração sulfeto se considerarmos que, além das entidades responsáveis pelos altos estados de oxidação, aqueles responsáveis pela formação de

sulfeto também escapam dos cristais por efeito da temperatura. Entretanto, parece mais razoável acreditar que durante o pré-tratamento das amostras não ficou assegurada a completa eliminação da água que, por radiólise, promove a formação de íons hidroxila os quais favorecem a oxidação do radioenxofre.

O segundo caso pode ser explicado pelo fato de que as entidades responsáveis pelos altos estados de oxidação do radioenxofre escapam do cristal por efeito do aquecimento em altas temperaturas.

Chiotan⁽²⁷⁾ mostrou que o radioenxofre escapa dos cristais particularmente em altas temperaturas ($T > 400^{\circ}\text{C}$). Átomos de recuo isotópicos são envolvidos em reações químicas nos cristais e retornam à posição normal no retículo, enquanto os átomos de recuo não isotópicos são mais suscetíveis de liberar⁽²⁶⁾.

No aquecimento, após a irradiação, S^0 , S^+ e/ou S_2Cl_x recebem energia cinética suficiente para migrar até a superfície dos cristais ou escapar dos cristais quando aquecidos acima do ponto de fusão⁽⁵¹⁾.

Na fusão parece haver um decréscimo significativo dos defeitos com caráter oxidante.

A formação de enxofre elementar, ocorrendo pela dissolução de cloretos em solventes que não a água, não foi estudada por não apresentar interesse, uma vez que nessa intenção está voltada à produção rotineira de enxofre-35 comercializado pelo IPEN. Entretanto, a comparação dos resultados apresentados na Tabela III.3 para KCl tratado termicamente com aqueles apresentados por outros autores, dá-nos subsídios para acreditar que o enxofre elementar seja formado em quantidades apreciáveis.

A diversidade dos resultados obtidos, comparados com os resultados apresentados por outros autores, confirmam a complexidade do comportamento do cloreto de potássio à irradiação.

SUGESTÕES

O presente trabalho poderá ser complementado estudando-se a influência da temperatura durante a irradiação; variando-se a posição de irradiação; variando-se o tempo de aquecimento após a irradiação; irradiando-se um único cristal.

Dispondo-se de um cintilador líquido, a separação das espécies iônicas torna-se mais prática pelo método de troca iônica do que pela técnica eletroforética.

ABSTRACT

The chemical states of sulphur-35 obtained from the $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ reaction by the irradiation of potassium chloride without any previous treatment and with previous heating under vacuum, were determined.

The influence of irradiation time and temperature after irradiation was examined.

Paper electrophoresis technique was employed for the determination of the chemical states.

1. ABDEL-RASSOUL, A. A. & ABDEL-AZIZ, A. — Further studies on the production of carrier-free sulphur-35 from pile irradiated potassium-chloride targets. *Z. anorg. allg. Chem.* 330:91-5, 1964.
2. ABDEL-RASSOUL, A. A.; FOUAD, H.; ABDEL-AZIZ, A.; WAHBA, S. S.; MOHAMMED, S. — Separation and purification of certain radioisotopes for medical use. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the third international conference on... held in Geneva, 31 August-9 September 1964, V.15: Special aspects of nuclear energy and isotope applications.* New York, N. Y., 1965. p.445-51.
3. ABDEL-RASSOUL, A. A.; ABDEL-AZIZ, A.; ALY, H. F. — Sequential separation of sulphur-35 species from neutron-activated potassium chloride. *J. inorg. nucl. Chem.*, 31:304²-7, 1969.
4. ABELLAN, J. O.; ORTEGA, J.; NUNES, S.; CUBERO, S. N. — Preparation de $S^{35}O_4^{2-}$ et $S^{35}O_4H_2$ sans entraineur. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 15:43-7, 1964.
5. AMBAR, M. & THOMAS, J. K. — Pulse radiolysis studies of aqueous sodium chloride solutions. *J. phys. Chem. (Washington)*, 68:3829-34, 1964.
6. AMES, D. P. & WILLARD, J. E. — The kinetics of the exchange of sulfur between thiosulfate and sulfite. *J. Am. Chem. Soc.*, 73(1):164-72, Jan. 1951.
7. BAPTISTA, J. L. & MARQUES, N. S. A. — Gamma radiation effects on the valence distribution of ^{32}P and ^{35}S in pure and OH^- deped KCl single crystals. *J. inorg. nucl. Chem.*, 36:1683-5, 1974
8. BARRACHIN^a, M. — Echange heterogene d'ions isotopiques sur colonne: applications radiochimiques. Separation du phosphore-32 et du soufre-35 sur colonne de sulfate de barium. *J. inorg. nucl. Chem.*, 24:777-89, 1962.
9. BARRER, R. M. — *Diffusion in and through solids*. sem local, Cambridge University, 1941. p.110 apud KOSKI, W. S. The state of oxidation of S^{35} formed by neutron irradiation of potassium chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 71(12):4044, Dec. 1949.
10. BEIERWALTES, W. H.; JOHNSON, P. C.; SOLARI, A. J. — *Clinical use of radioisotopes.* Philadelphia, Pa., Saunders, 1957. p.320-22.
11. BELANDER, L. F. — Autoradiographic visualization of the entry and transity of S-35 methionine and cystine in the soft hard tissues of the growing rat. *Anat. Rec.*, 124:555-80, 1956.
12. BERRY, K. L. & PETERSON, J. H. — Tracer studies of oxidation-reduction polymerization and molecular weight of "Teflon" tetrafluoroethylene resin. *J. Am. Chem. Soc.*, 73(11):5195-7, Nov. 1951.
13. BESNARD, S. & TALBOT, J. — Use of radiosotopes in studying the penetration of sulphur into iron during hydrogen cathode charging. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotopes in the physical sciences and industry: proceedings of the conference on... held in Copenhagen, 6-17 September 1960, v.1.* Vienna, 1962. p.207-16. (In French). (Proceedings series).
14. BETHE, H. A. — *Rev. Mod. Phys.*, 9:262-5, 1937 apud KOSKI, W. S. — The state of oxidation of S^{35} formed by neutron irradiation of potassium chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 71(12):4042, Dec. 1949.
15. BLOCK, R. J.; DURRUM, E. L.; ZWEIG, G. *A manual of paper chromatography and paper electrophoresis.* 2.ed. New York, N. Y., Academic, 1958.

(*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IPEN foram revistas e enquadradas na NB-66 da ABNT.

16. BRESESTI, M.; DEL TURCO, A. M.; LANZ, R.; RESELLI, G. *Extraction of carrier free S-35 from KCl irradiated in a reactor.* sem local, editor, Apr. 1961. (In Italian). (CNI-101) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 16(8):8756, Apr. 1962.
17. BRESESTI, M.; LANZ, R.; DEL TURCO, A. M. – Separazioni di P-32 da solfati irraggiati in un reattore. *Ann. Chim.*, 53:1411-20, 1963.
18. BUCH-ANDERSEN, E. – *Z. physikal. Chem.*, 32B:237, 1936 apud CROATTO, U. & MADDOCK, A. G. – Chemical identity of the sulphur formed by the slow neutron bombardment of alkali chlorides. *J. Chem. Soc.*, (Suppl. 2):351, 1949.
19. BUTTERWORTH, J. S. & CAMPBELL, I. G. – Annealing behaviour of phosphorus-32 recoils in potassium chloride crystals. *Nature (London)*. 196(4859):982-3, Dec. 1962.
20. BUTTERWORTH, J. S. & CAMPBELL, I. G. – *Nature (London)*, 196:982, 1962 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 7-11 December 1964*, v.2. Vienna, 1965. p.63 (Proceedings series).
21. CAILLAT, R. & SÛE, P. – *C. r. hebd. Séanc. Acad. Sci. (Paris)*, 230:1666, 1950 apud CIFKA, J. & BRACOKOVA, V. Chemical states of ^{32}P and ^{35}S in neutron irradiated potassium chloride. *J. inorg. nucl. Chem.*, 28:2489, 1966.
22. CAMPBELL, R. B. & GRUNBERG, L. – Study of reactions of metals with sulphur and phosphorus compounds by pulsed temperatures. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotopes in the physical sciences and industry: proceedings of the conference on... held in Copenhagen, 6-17 September 1960*, v.1. Vienna, 1962. p.235-49 (Proceedings series).
23. CAMPBELL, R. B. & GRUNBERG, L. – The use of radioactive tracers in lubrication and wear research. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotopes in the physical sciences and industry: proceedings of the conference on... held in Copenhagen, 6-17 September 1960*, v.1. Vienna, 1962. p.355-68. (Proceedings series).
24. CARLSON, T. A. & KOSKI, W. S. – Oxidation states of phosphorus-32 produced by neutron irradiation of potassium chloride. *J. Chem. Phys.*, 23(9):1596-8, Sept. 1955.
25. CHIOTAN, C.; ZAMFIR, I.; COSTEA, T. – Chemical behaviour of ^{35}S in neutron-irradiated sodium chloride. *J. inorg. nucl. Chem.*, 30:2857-9, 1968.
26. CHIOTAN, C.; SZABO, M.; ZAMFIR, I.; COSTEA, T. – Chemical state of radiosulphur in neutron-irradiated sodium chloride and potassium chloride. *J. inorg. nucl. Chem.*, 30:1377-88, 1968.
27. CHIOTAN, C.; ZAMFIR, I.; SZABO, M. Chemical state of ^{35}S formed by the $^{35}\text{Cl}(n,p)$ reaction. *J. inorg. nucl. Chem.*, 26:1132-4, 1964.
28. CIFKA, J. & BRACOKOVA, V. – Chemical states of ^{32}P and ^{35}S in neutron-irradiated potassium chloride. *J. inorg. nucl. Chem.*, 28:2483-90, 1966.
29. CIFKA, J. & KLIMENT, V. – Chemical states of ^{35}S in neutron irradiated ammonium chloride. *J. inorg. nucl. Chem.* 28:1535-41, 1966.
30. CONSTANT, R. *Préparation du soufre 35 sans porteur et du chlore 36.* sem local, editor, Jan. 1958. (In French). (BLG-15) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 12(13):8352, Jul. 1958.

31. CROATTO, U. & MADDOCK, A. G. - Chemical identity of the slow neutron bombardment of alkali chlorides. *J. Chem. Soc.*, (Suppl 2):S351-5, 1949.
32. CROATTO, U. & MADDOCK, A. G. - Preparation of radioactive hydrogen sulphide. *Nature (London)*, 164(4171):613-4, Oct. 1949.
33. DEPUYDT, H. & NEVE DE MEVERGNTES, M. - Average cross section of the $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ and $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ reactions for fission neutrons. *J. Nucl. Energy. Parts A/B: Reactor Sci. Technol.*, 16:447-53, 1962.
34. DESHPANDE, R. G. - Extraction of sulphur from pile-irradiated potassium chloride. *J. Chromat.*, 2:117-8, 1959.
35. DUGGAN, D. E. & TITUS, E. O. - The use of radioactive isotopes for pharmacological research. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy*, v.2. 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p.433-48.
36. EFRON, M. - High voltage paper electrophoresis. In: SMITH, I., ed. *Chromatographic and electrophoretic techniques*, v.2: *Zone electrophoresis*. New York, N. Y., Interscience, 1960. p.158-89.
37. ENDT, P. M. & LEUN, C. van der. - Energy levels of Z 11-21 nuclear (IV). *Nucl. Phys.*, A105:1-488, 1967.
38. FAVA, A.; ILICETO, A.; CAMERA, E. - Kinetics of the thioldisulfide exchange. *J. Am. Chem. Soc.*, 79(4):833-8, Feb. 1957.
39. FEIGL, F. - *Spot tests inorganic analysis*. 5.ed. Amsterdam, Elsevier, 1958, p.433.
40. FERNELIUS, W. C. - *Inorganic syntheses*, v.2. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1946, p.217-8.
41. FLYNN, K. F.; GLENDENIN, L. E.; STEINBERG, E. P. - Half-life determinations by direct decay. *Nucl. Sci., Engng.*, 22(4):416-9, Aug. 1965.
42. FURRER, M. - Chemical behaviour of radiosulphur obtained by $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ during in-core irradiation of alkali-chloride melts. *J. inorg. nucl. Chem.*, 39:1085-6, 1977.
43. GROCOMO, O. J. & MENARD, L. N. *Garcia de Orte*, 9:601, 1961 apud ESCOLA SUPERIOR DE AGRICULTURA LUIZ DE QUEIRÓS. *Curso latino Americano de radioisótopos na agricultura*. Piracicaba, 1963. p.11.
44. HARBOTTLE, G. & SUTIN, N. - The Szilard-Chalmers reaction in solids, part I: Chemical effects of nuclear recoil *J. Phys. Chem. (Washington)*, 62(11):1344-51, Nov. 1958.
45. HARDER, B. P.; LONG, G.; STANAWAY, W. P. *Symposium on processing of nuclear fuels 25 Aug.* Yowa. sem local, editor, 1969. p.405 apud IANOVICI, E. & TAUBE, M. Chemical behaviour of radiosulphur obtained by $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ during in-pile irradiation. *J. inorg. nucl. Chem.*, 37:2561, 1975.
46. HERBER, R. H. - High specific activity $^{35}\text{SO}_2$ from neutron irradiated CCl_4 . *J. inorg. nucl. Chem.*, 16:361-3, 1960.
47. HERBER, R. H. - Some chemical consequences of nuclear transformations producing sulphur activities. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on... held in Prague, 24-27 October 1960*, v.2. Vienna, 1961. p.201-8. (Proceedings series).

48. HERSEY, A. D. & CHASE, M. – Independent function of viral protein and nucleic acid in growth of bacteriophage. *J. gen. Physical*, 36:39, 1952 apud SCHWIEGK, H. & TURBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostic and therapy*. 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p.364.
49. HUDSWELL, F.; MILES, B. J.; PAYNE, B. R.; PAYNE, J. A.; SCARGILL, P.; TAYLOR, K. J. – *The preparation for dispersing of miscellaneous radioisotopes*. Harwell, Berks, Engl., Atomic Energy Authority Research Group. Atomic Energy Research Establishment, sem data. (AERE-1/R-1386).
50. IANOVICI, E. & TAUBE, M. – Chemical behaviour obtained by $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ during in-pile irradiation. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 37:2561-2, 1975.
51. IANOVICI, E. & TAUBE, M. – *Chemical state of sulphur obtained by the $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ reaction during in pile irradiation*. Wuerenlingen, Switzerland, Eidgenossisches Inst. fuer Reaktorforschung, Dec. 1974. (E.I.R. – Bericht.NR 267).
52. IGUCHI, A. – The separation of sulphate, sulfite, thiosulfate and sulfite ions with anion-exchange resins. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 31:600-5, 1958.
53. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotope production and quality control*. Vienna, 1971. p.479, 502. (Technical reports series, 128).
54. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Safe handling of radioisotopes*. Vienna. 1962. (Safety series ,1).
55. JOHNSTON, P. M. – Isotopes in studies on the metabolism of bones of teeth. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy*. 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p. 252-8.
56. KAMEN, M. D. – *Isotopic tracers in biology: on introduction to tracer methodology*. 3.ed. New York, N. Y., Academic, 1957. p.266, 352.
57. KAMEN, M. D. – Production and isotopic assignment of long-lived radioactive sulphur. *Phys. Rev.*, 60(8):537-41, Oct. 1941.
58. KASRAI, M. & MADDOCK, A. G. – The chemical effects of nuclear transformations in the alkali chlorides. Part II. Analytical problems with sulphur-35. *J. Chem. Soc. (A)*,: 1105-10, 1970.
59. KASRAI, M.; MADDOCK, A. G.; FREEMAN, J. H. – Chemical effects of nuclear transformations in the alkali chlorides. *Trans. Faraday Soc.*, 67:2108-16, 1971.
60. KIM, C. K. – Studies on the production of sulphur-35 TRIGA Mark II research reactor. Part. I. Radiochemical separation and discussion. *J. Nucl. Sci.*, 2:35-6, 1962. (In Korean) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 17(21):35894, Nov. 1963.
61. KIMURA, K.; SHIBATA, B.; MOCHIZUKI, T.; AMANO, H.; SHIKATA, E.; ITO, T.; MOKI, T. Production of radioisotopes by JRR-1 reactor. III. Test production of S-35. In: PROCEEDINGS Japan conference radioisotopes, 4th, 1961. sem local, editor, data. p.491-5. (In Japanese) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 17(18):29942, Sept. 1963.
62. KNIPP, J. & TELLER, R. – On the energy loss of heavy ions. *Phys. Rev.*, 59(7):659-69, Apr. 1941.
63. KOBAYASHI, K. – Annealing of irradiation effects in sodium chloride irradiated with high-energy protons. *Phys. Rev.* 102(2):348-55, Apr. 1956.

64. KODA, Y. & ITO, M. – Separation of ^{32}P from a $^{32}\text{P} - ^{35}\text{S}$ mixture using several organic bases as precipitants. *Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hokoku*, 15(3):96-102, 1966. (In Japanese) apud *Nucl. Sci. Abstr.* 20(22):41049, Nov. 1966.
65. KÖHLER, W. & KNOF, K. – Der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion $\text{S}^{33}(\text{n,p})\text{P}^{33}$. *Nukleonik*, 8(1):59-60, Jan. 1966.
66. KÖHLER, W. & KNOF, K. – Gemittelter Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{34}\text{S}(\text{n},\gamma)^{35}\text{S}$ für thermische Neutronen. *Nukleonik*, 10(5):278, Nov. 1967.
67. KOSKI, W. S. *J. Chem Phys.*, 17:582, 1949 apud YOSHIHARA, K.; HUANG, T. C.; EBIHARA, H.; SHIBATA, N. Chemical effects of the $^{35}\text{Cl}(\text{n,p})^{35}\text{S}$ reaction. I. Protection effects against sulfur oxidation. *Radiochim. Acta*, 3(4):186, 1964.
68. KOSKI, W. S. – The state of oxidation of S^{35} formed by neutron irradiation of potassium chloride. *J. Am. Chem. Soc.*, 71(12):4042-5, Dec. 1949.
69. LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M.; PERIMAN, I. – *Table of isotopes* 6.ed. New York, N. Y., Wiley, 1967.
70. LEDERER, M. – *An introduction to paper electrophoresis and related methods*. Amsterdam, Elsevier, 1955.
71. LEVI, H. – *Nature (London)*, 145:588, 1940 apud CROATTO, U. & MADDOCK, A. G. – Chemical identity of the sulphur formed by the slow neutron bombardment of alkali chlorides. *J. Chem. Soc. (Suppl. 2)*:S351, 1949.
72. LEVINE, R. P. – *Genética*. São Paulo, Pioneira, 1973, p.9-17 (Biblioteca Pioneira de biologia moderna).
73. LOBBE, J. – ^{35}S theory of chondrosarcoma. *Radiobiol. Radiother.*, 16(2):207-13, 1975.
74. MADDOCK, A. G. Discussion G6. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on... held in Prague, 24-27 October 1960, v.2*. Vienna, 1961. p.214. (Proceedings series).
75. MADDOCK, A. G. & MIRSKY, R. M. – The chemical effects of nuclear transformations in the alkali chlorides. Part I. Factors determining the behaviour of the S^{35} . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 7-11 December 1964, v.2*. Vienna, 1965. p.41-64. (Proceedings series).
76. MADDOCK, A. G. & PEARSON, R. M. – The influence of pre-irradiation treatment on the chemical effects of the $^{35}\text{Cl}(\text{n,p})^{35}\text{S}$ reaction in alkali chloride crystals. *Proc. Chem. Soc.*, :275-6, Aug. 1962.
77. MAKIN, S. M. – Study of inclusions and segregation in metals by autoradiography. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotopes in the physical sciences and industry: proceedings of the conference on... held in Copenhagen, 6-17 September 1960, v.1*. Vienna, 1962, p.217-23. (Proceedings series).
78. MAURER, P. H. – Radioactive isotopes in immunology. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F., editor. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy, v.2*. 2.ed. Berlin Springer, 1961. p.393-418.

79. MEYER, J. P. & ADLOFF, J. P. – État chimique du soufre-37 résultant de la réaction $^{37}\text{Cl}(n,p)$ sur le chlorure de lithium à l'état solide. *Radiochim. Acta*, 6(4):217, 1966.
80. MEYER, J. P. & ADLOFF, J. P. – Formes chimiques du soufre-37 produit par la réaction $^{37}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ dans des solutions aqueuses de chlorure de lithium, chlorate et perchlorate de sodium. *Radiochim. Acta*, 7(1):15-9, 1967.
81. MICHL, H. – Techniques of electrophoresis. In: HEFTMANN, E. – Chromatography. 2.ed. New York, N. Y., Reinhold, 1967 p.252-86.
82. MILENKOVIC, S.; DIZDAR, Z.; SERVIAN, J. L. – A new procedure for the production of carrier free S^{35} . *Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich"*. 12:89-95, Oct. 1961 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 16(12A):14823, Jun. 1962.
83. MILENKOVIC, S.; TEOFILOVSKI, C.; DIZDAR, Z.; BIRCANIN, L. Separation of S^{35} , P^{32} and Cl^{36} on alumina. *Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich"*. 12:81-8, Oct. 1961 apud *Nucl. Sci. Abstr.* 16(12A):14822, Jun. 1962.
84. MILHAM, R. C.; ADAMS, A.; WILLARD, J. E. – Evidence of production of neutral S^{35} atoms by the $\text{Cl}^{35}(n,p)\text{S}^{35}$ process in alkali metal chlorides. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on ... held in Vienna, 7-11 December 1964*. Vienna, 1965. p.31-40. (Proceedings series).
85. MOCHEL, W. E. & PETERSON, J. H. – The structure of neoprene II. Determination of end-groups by means of radiosulfur. *J. Am. Chem. Soc.*, 71(4):1426-32, Apr. 1949.
86. MOELLER, D. W.; TERRIL JR.; J. G.; SEAL, M. S. – Radiometric methods for drinking water analysis. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on ... held in Geneva, 8 August – 20 August 1955*. v.15: *applications of radioactive isotopes and fission products in research and industry*. New York, N. Y., 1956. p.49-53.
87. MUGHBGHAB, S. F. & GARBER, D. I. – *Neutron cross sections, v.1: Resonance Parameters*. Upton, N. Y., Brookhaven National Laboratory, 1973. (BNL-325).
88. MURRAY, A. & WILLIAMS, D. L. – *Organic syntheses with isotopes. Part. II. Organic compounds labeled with isotopes of the halogens, hydrogen, nitrogen, oxygen, phosphorus, and sulfur*. New York, N. Y., Interscience, 1958.
89. OVERMAN, R. T. *Radioactive produced in neutron irradiation of chlorine*. sem local, editor, data. (MDDC-857).
90. OWENS, C. W. – A rapid ion-exchange separation of radioactive sulfur anions. *Radiochem. radionalyt. Lett.*, 13(5-6). 325-7, 1973.
91. PANNETIER, R. – *Contrôle des rayonnements ionisants et mise en oeuvre des techniques de protection. Vade-mecum du technicien, v.2: table des isotopes*. Moulin-les-Metz, Maisonneuve, 1965.
92. RABE, J. G.; RABE, B.; ALLEN, A. D. Radiolysis and energy transfer in the adsorbed state. *J. Phys. Chem. (Washington)*, 7(4):1098-107, Apr. 1966.
93. ROLFE, J. – Hydroxide absorption band in alkali halide crystals. *Phys. Rev. Lett.*, 1(2):56-8, Jul. 1958.

94. RUPP, A. F. – Large scale production of radioisotopes. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of international conference on . . . held in Geneva, 8 August 20-August 1955, v.14: General aspects of the use of radioactive isotopes: dosimetry.* New York, N. Y., 1956, p.68-84.
95. RUPP, A. F. & BINFORD, F. T. – Production of radioisotopes. *J. appl. Phys.* 24(9):1069-81, Sep. 1953.
96. SAGANE, R. – Radioactivity induced in sulphur. *Phys. Rev.*, 50(12):1141-5, Dec. 1936.
97. SCHWEITZER, G. K. & BOMAR, M. R. – Studies in low concentration chemistry. XI. The adsorption of sulfate and scandium ions. *J. Am. Chem. Soc.*, 77(17):4528-31, Sept. 1955.
98. SHIMORDA, I.; MOZHISHEX, M.; KLIMANEX, L.; STAROBA, I. Some possible uses of radioisotopes in the rubber industry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radioisotopes in the physical sciences and industry: proceedings of the conference on . . . held in Copenhagen, 6-17, September 1960, v.2* Vienna, 1962. p.147-55. (In Russian). (Proceedings series).
99. SMITH, S. & SIMMONS, W. E. – Private communication apud IANOVICI, E. & TAUBE, M. – Chemical behaviour of radiosulphur obtained by $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ during in-pile irradiation. *J. inorg. nucl. Chem.*, 37:2561, 1975.
100. SMITH, W. V. – Chain initiation in styrene emulsion polymerization. *J. Am. Chem. Soc.*, 71(12):4077-82, Dec. 1949.
101. SMITH, W. V. & CAMPBELL, H. N. – The detection of radioactive persulfate fragments in emulsion polymerizes styrene. *J. Chem. Phys.*, 15(5):338, May 1947.
102. TARVER, H. & ROTHSTEIN, M. – Metabolism of amino acids and protein. A. Metabolism of amino acids. B. Metabolism of protein. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F. -- *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy, v.1.* 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p.828-919.
103. TAUBE, M. Steady state burning of fission products in a fast thermal molten salt breeding power reactors. *Ann. Nucl. Sci. Engng.*, 1:283-91, 1974.
104. TAUBE, M. & LIGOU, J. – Molten plutonium chlorides fast breeder reactor cooled by molten uranium chloride. *Ann. Nucl. Sci. Engng.*, 1:277-81, 1974.
105. THOMPSON, J. L. & MILLER, W. W. – Atomic and ionic recoil from the (n,γ) reaction. *J. Chem. Phys.*, 38(10):2477-9, May 1963.
106. TUBIS, M. & WOLF, W. – *Radiopharmacy.* New York, N. Y., Wiley, 1975.
107. VELJKOVIC, S. R. & MILENKOVIC, S. M. – Concentration of carrier-free radioisotopes by adsorption on alumina. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second international conference on . . . held in Geneva, 1 September -- 13 September 1958, v.20: Isotopes in research.* Geneva, 1958. p.45-9.
108. VOGEL, H. H. – Exchange reactions with radiosulphur. *J. Am. Chem. Soc.*, 61(5):1032-5, May 1939.
109. VOGEL, H. H. & LIBBY, W. F. – Exchange reactions with radiosulphur. *J. Am. Chem. Soc.*, 59(11):2474, Nov. 1937.

110. WEXLER, S. - Charge states of molecular fragments from CCl_2Br following nuclear decay of $\text{Br}^{80\text{m}}$ and Br^{82} . *J. Chem. Phys.*, 36(8):1992-8, Apr. 1962.
111. WILK, M. B. - Preparation and extraction of S-35. *Can. J. Res. B. Chemical Sciences*, 27:475-88, 1949.
112. WILLARD, J. E. - Chemical effects of nuclear transformations. *A. Rev. Nucl. Sci.*, 3:212, 1953.
113. WOODHOUSE, E. J. & NORRIS, T. H. - Half-life of sulphur-35. *J. inorg. nucl. Chem.*, 30:1373-6, 1968.
114. WUNDERLY, CH. - Paper electrophoresis. In: BIER, M., editor. *Electrophoresis: theory, methods, and applications, v. 1*. New York, N. Y., Academic, 1959. p.179-223.
115. YOSHIHARA, K.; HUANG, TING-CHIA; EBHARA, H.; SHIBATA N. - Chemical effects of the $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ reaction. I. Protection effects against sulfur oxidation. *Radiochim. Acta*, 3(4):185-91, 1964.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Caixa Postal, 11 049 -- Pinheiros
CEP 05508
01000 -- São Paulo -- SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico -- IPENUCLEAR
Telex -- (011) 23592 - IPEN - BR