



**SEPARAÇÃO DINÂMICA DOS PRODUTOS DA REAÇÃO SZILARD-CHALMERS
APLICADA AO ÍON TRIS(OXALO) CRÔMIO(III)
RETIDO EM RESINA ANIÔNICA**

Juan Bautista Sosa Silva

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach -- Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**SEPARAÇÃO DINÂMICA DOS PRODUTOS DA REAÇÃO SZILARD-CHALMERS
APLICADA AO ÍON TRIS(OXALO) CRÔMIO(III)
RETIDO EM RESINA ANIÔNICA**

Juan Bautista Sosa Silva

**Dissertação para obtenção do Título de 'Mestre - Área
Tecnologia Nuclear' - Orientador Dra. Constância
Pagano G. da Silva. Apresentada e defendida em 12
de julho de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - BRASIL**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B13

Chromium 51

Leaching

Szilard-Chalmers reaction

Note: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

	Página
CAPÍTULO I	
I.1 – Introdução	1
I.2 – Efeito Szilard-Chalmers	4
I.3 – Objetivo	7
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	7
II.1 – Ensaio Preliminares	8
II.2 – Reagentes	8
II.3 – Arranjo Experimental	8
II.3.1 – Preparação e Condicionamento da Resina Alvo e Leito	8
II.3.2 – Preparação e Condicionamento da Resina de Retenção	10
II.3.3 – Preparação do Complexo Tris(Oxalo) Crômio(III) de Potássio	10
II.3.4 – Preparação da Resina na Forma de Íon Complexo	10
II.4 – Conjunto de Irradiação	10
II.5 – Irradiação Dinâmica	10
II.5.1 – Modo de Operação	13
II.5.2 – Eluição da Coluna	13
II.5.3 – Medida do Crômio-51	17
II.5.4 – Resultados Obtidos	17
II.5.5 – Forma Química do ⁵¹ Cr	17
II.5.5.1 – Procedimento	17
II.6 – Irradiação Estática	24
II.6.1 – Irradiação do Tris(Oxalo) Crômio(III) de Potássio	24
II.6.1.1 – Medida do Crômio-51	24
II.6.1.2 – Resultados Obtidos	26
II.6.1.3 – Forma Química do Crômio-51	26
II.6.2 – Irradiação do Íon Complexo Retido na Resina	27
II.6.2.1 – Medida do Crômio-51	27
II.6.2.2 – Resultados Obtidos	27
II.6.2.3 – Forma Química do Crômio-51	27
CAPÍTULO III	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	28
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	

SEPARAÇÃO DINÂMICA DOS PRODUTOS DA REAÇÃO SZILARD-CHALMERS APLICADA AO ÍON TRIS(OXALO) CRÔMIO(III) RETIDO EM RESINA ANIÔNICA

Juan Bautista Sosa Silva

RESUMO

Este trabalho apresenta um método de eluição dinâmica do $^{51}\text{Cr}^{+3}$ recuado, formado pela reação Szilard-Chalmers durante a irradiação do íon tris(oxalo) crômio(III) retido em resina de troca aniônica.

Estuda-se a influência de algumas variáveis no rendimento de separação do crômio-51, a saber: composição e concentração do eluente, vazão do eluente, granulometria de resina e tempo de irradiação.

Comparam-se os resultados com aqueles obtidos pelo método estático, no qual o átomo recuado é separado do alvo somente após a irradiação.

Em virtude do rendimento alto de separação do crômio-51, propõe-se o método de separação dinâmica para a produção rotineira desse elemento com atividade específica elevada.

CAPÍTULO I

I.1 – Introdução

As aplicações de radioisótopos em Medicina Nuclear e Biologia são múltiplas e dividem-se em dois grupos: num deles estão as fontes de irradiação e no outro os traçadores^[51]. No primeiro caso, o material biológico recebe apenas as radiações emitidas pelo radionuclídeo e no segundo, o radioisótopo é incorporado ao meio biológico que se deseja estudar.

As utilizações iniciais dos radioisótopos restringiam-se ao primeiro tipo citado, porque no começo do século os radioisótopos disponíveis eram elementos radioativos naturais de meia-vida longa e quase todos de elevado peso atômico, não faziam parte dos sistemas biológicos e não podiam ser neles introduzidos, por libertarem quantidade grande de irradiação.

Com o aparecimento dos reatores nucleares e dos aceleradores de partículas, um número de radioisótopos artificiais foi posto à disposição dos usuários, tornando possível a seleção do mais adequado entre vários.

Os critérios de escolha de um radionuclídeo para seu emprego como traçador baseia-se na meia-vida e no tipo de emissão, acrescentando a afinidade pelo sistema a estudar.

Aprovado para publicação em Dezembro/1978.

O ^{51}Cr é um isótopo radioativo utilizado como traçador em Medicina, Química, Bioquímica e Hidrologia⁽²⁸⁾.

A demanda maior deve-se ao seu uso em diagnóstico⁽⁴¹⁾, a saber: medida de volumes sanguíneos, determinação de hemorragia gastrointestinal, localização de placenta e determinação de glóbulos vermelhos sobreviventes em caso de anemia.

Para diagnóstico, o ^{51}Cr é usado na forma de solução de cromato de potássio, com atividade específica de 15-50 mCi por mg de crômio de pH de 5,5-6,5⁽⁴⁷⁾.

A meia-vida do ^{51}Cr é de 27,8 dias. Por meio da captura pelo núcleo, de um elétron da camada K transforma-se em seu isóbaro, vanádio-51, emitindo uma radiação gama com energia de 0,325 MeV. Simultânea a essa radiação gama há emissão de raios X característicos do vanádio, produzidos ao preencher-se a lacuna do elétron anteriormente capturado pelo núcleo. O ^{51}Cr apresenta o esquema de decaimento⁽⁴⁸⁾: (Página 3).

O crômio natural é uma mistura de quatro isótopos de números de massa 50, 52, 53 e 54, cujas abundâncias isotópicas são, respectivamente: 4,31%, 83,76%, 9,55% e 2,38%.

A Tabela 1.1 apresenta os isótopos de crômio e suas características físicas^(47,48).

Tabela 1.1

Isótopos de Crômio

Isótopo	Abundância Isotópica (%)	Meia Vida	Seção de Choque em Barns	Tipo de Decaimento	Energia MeV
^{50}Cr	4,31	estável	$15,9 \pm 1,6$	—	—
^{51}Cr	—	27,8 d	—	γ	0,325
^{52}Cr	83,76	estável	$0,76 \pm 0,06$	—	—
^{53}Cr	9,55	estável	$18,2 \pm 1,5$	—	—
^{54}Cr	2,38	estável	$0,38 \pm 0,04$	—	—
^{55}Cr	—	3,62m	—	β^-	2,85

Na irradiação de crômio natural com nêutrons térmicos formam-se, por reação (n,γ) no ^{50}Cr e ^{54}Cr , dois isótopos radioativos, ^{51}Cr e ^{55}Cr , respectivamente. O ^{55}Cr por ter meia-vida curta, decai após 35 minutos aproximadamente, permanecendo após esse tempo apenas o de número de massa 51.

A atividade específica que se obtém, bombardeando crômio natural com nêutrons térmicos num reator nuclear, não é alta; isto, por causa da seção de choque e abundância isotópica do ^{50}Cr que são baixas.

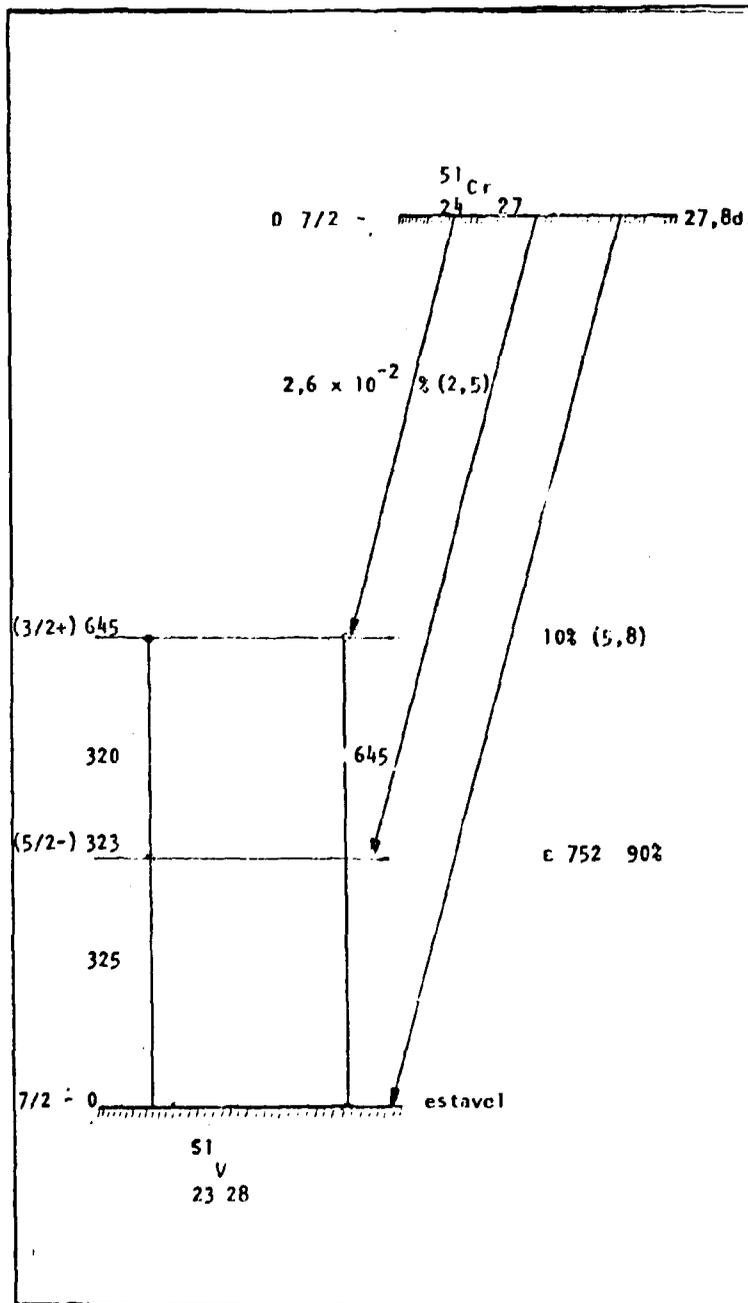


Figura 1.1 - Esquema de Decaimento do ^{51}Cr

Os métodos usados para aumentar a atividade específica são:

- a) Irradiação de alvos de cromatos secos por vácuo⁽⁵¹⁾.
- b) Irradiação de crômio enriquecido em ^{50}Cr (80 a 90 %, na forma de metal ou óxido)⁽⁹⁾.
- c) Efeito Szilard-Chalmers⁽⁵⁰⁾.

Quando se utilizam alvos de cromatos secos deve-se evitar qualquer contacto com a atmosfera, irradiar em temperaturas mais baixas que 60°C , não estocar o alvo após a irradiação mas dissolvê-lo imediatamente em água gelada, fazer todo o procedimento químico a frio (próximo de 0°C) e em ambiente de ar refrigerado e seco.

No caso de crômio enriquecido, além do material ser importado (custo elevado), necessita-se de fluxo alto de nêutrons, cerca de 10^{14} n/cm² seg, para obtenção de atividades específicas convenientes. Nesses fluxos surgem problemas técnicos⁽¹⁰⁾, a saber: escolha do material para encapsulamento da amostra e dissipação de calor. Além disso, reatores de fluxo alto não são disponíveis em todos os países produtores de radioisótopos.

O efeito Szilard-Chalmers oferece uma oportunidade para aumentar a atividade específica de radioisótopos, pois o fenômeno de recuo faz com que os átomos ativados estejam em estados de oxidação diferentes dos átomos não ativados do alvo. Por conseguinte, os átomos são facilmente separáveis, não há necessidade de fluxos altos ou alvos de crômio enriquecido, podendo-se fazer toda a separação química em temperatura ambiente.

1.2 – Efeito Szilard-Chalmers

Em 1934, Szilard e Chalmers⁽⁵⁹⁾ observaram que após irradiação do iodeto de etila com nêutrons térmicos, quantidades apreciáveis de iodo-128 na forma inorgânica podiam ser separadas da molécula alvo.

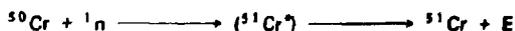
A explicação dessa separação surgiu após descoberta do fenômeno de emissão de raios gama por núcleos que capturassem nêutrons térmicos. O átomo de iodo ao capturar um nêutron, emitia também raios gama com energia suficiente, para provocar, por conservação da quantidade de movimento, um recuo do átomo de iodo, com energia superior àquela necessária para romper a ligação iodo-carbono.

Dessa época em diante, fizeram-se diversos estudos sobre esse assunto no sentido de produzir radioisótopos de atividade específica alta ou com finalidade puramente acadêmica.

Nos últimos anos, os investigadores voltaram sua atenção para compostos inorgânicos por serem mais resistentes ao calor e à radiação do que as substâncias orgânicas.

Assim, os cromatos serviram de protótipo para estudar o processo Szilard-Chalmers na fase sólida^(1-4,7,8,12,13,18-20,22,25,31,35,37,42-44,53,57,60) e, para melhor compreensão do fenômeno descreveremos um estudo feito por Ortega⁽⁴⁴⁾ sobre efeitos químicos associados às reações nucleares e sua aplicação na reação $^{50}\text{Cr}(n,\gamma)^{51}\text{Cr}$.

Um nêutron térmico incidindo sobre um núcleo de crômio-50 produz a reação exotérmica:



E_c representa a energia de união de cada núcleon que integra o núcleo. Esta reação exotérmica se produz por meio de um núcleo excitado, com uma meia-vida de 10^{-13} seg, formado ao introduzir-se o nêutron no núcleo.

A energia de excitação E_c se desprende do núcleo na forma de radiação gama e o núcleo, simultaneamente, sofre um recuo governado pela lei da conservação da quantidade de movimento cuja energia, E_r , é dada pela expressão:

$$E_r = \frac{536 E_c^2 \gamma}{M} \text{ eV}$$

onde E_r representa a energia em Mev da radiação gama emitida, e M é a massa do núcleo que recua.

Quando o núcleo não se encontra isolado, mas faz parte de uma unidade molecular ou iônica mais complexa, parte de sua energia de recuo se dissipa no recuo de todo o conjunto. Neste último caso, a energia efetiva do núcleo, E_f , será:

$$E_f = E_r \frac{M'}{M' + M} = 536 \frac{M'}{M(M' + M)} E_c^2 \gamma \text{ eV}$$

onde M' representa o resto da massa da molécula ou íon. E_f representa a energia efetiva com que recua o núcleo do ^{51}Cr . Esta energia é suficiente para romper as ligações químicas (cujas energias são da ordem de E eV do átomo de ^{51}Cr à molécula) e fazê-lo caminhar pelo cristal. Este átomo recuado termaliza-se por choques elásticos com os átomos que encontra no seu caminho, até atingir o equilíbrio térmico com o meio. Ao longo do seu caminho não se produzem perdas eletrônicas, nem por parte do ^{51}Cr recuado e nem por parte dos átomos com que se choca.

Ao longo de seu percurso, o átomo recuado aquece uma zona de algumas centenas de átomos em temperaturas superiores a de fusão do cristal, esfriando-se tão rapidamente que quase não há tempo para ocorrer reações químicas. Nesta zona desordenada que "congela" tão rapidamente, encontram-se os átomos de ^{51}Cr que aparecerão na forma trivalente ao dissolver-se o cristal em água.

Após a dissolução do cromato irradiado em água, grande parte do ^{51}Cr aparece na forma de cromato (retenção). Isto se explica considerando que o ^{51}Cr ao final do seu caminho de termalização, tem probabilidade de chocar-se com os átomos de crômio inativo, deslocando-a da sua posição na rede. Dessa maneira, o ^{51}Cr permanece com pouca energia não conseguindo abandonar a posição que ocupava o átomo de crômio que ele mesmo deslocou.

A energia que resta ao ^{51}Cr , é transferida aos átomos que o rodeiam por meio de vibrações, "aquecendo" uma pequena zona ao redor da sua nova posição.

A probabilidade de um átomo ficar retido na posição do átomo deslocado é função da barreira de potencial que deve saltar para abandonar essa posição. As alturas da barreira de potencial são maiores nos sólidos do que nos líquidos e gases, portanto é de se esperar que a retenção seja maior no estado sólido do que no estado líquido.

Os átomos de crômio não radioativos que foram deslocados das suas posições na rede por meio de choques elásticos, podem ocupar posições intersticiais e aparecer como crômio trivalente quando os cristais dos cromatos irradiados são dissolvidos em água.

Num reator nuclear, além dos nêutrons térmicos, existem nêutrons rápidos e ftons de energia alta ($R - \gamma$).

Os nêutrons rápidos e a radiação gama podem produzir, em sua interação com o cristal de cromato, átomos intersticiais de crômio não radioativo que no momento da dissolução aparecerão como crômio trivalente, o qual reduzirá a atividade específica do crômio-51. Isto se deve por um lado, aos nêutrons rápidos que perdem sua energia por choques com os núcleos, comunicando aos átomos de crômio suficiente energia para transportá-lo a uma posição intersticial; por sua vez, a radiação gama se dissipa produzindo ionizações e elétrons livres. Quando um átomo que se encontrava carregado negativamente perde elétrons e fica na forma positiva, ao estar rodeado por íons positivos, a sua posição na rede é instável e o átomo salta a uma posição intersticial muito mais estável em seu novo estado.

Assim sendo, a proporção de atividade total (quantidade de crômio-51 expressa em unidades radioativas) separável na forma de crômio trivalente, estará condicionada às características próprias do cristal, às doses de radiações ionizantes e à temperatura de irradiação⁽²²⁾.

Maddock e Sutin⁽³²⁾, Maddock e Vargas⁽³⁴⁾ e Green; Haybottle; Maddock⁽¹⁷⁾ dividem o efeito Szilard-Chalmers em quatro fases consecutivas:

- 1) Na primeira fase ocorre simplesmente uma ruptura física das ligações por causa do recuo nuclear, os rendimentos, neste caso, independem da constituição química do material alvo.
- 2) Os átomos recuados são termalizados nesta fase denominada epitermal. No caso de irradiações de substância líquida, os átomos recuados são incorporados à uma espécie química estável no final da termalização⁽³²⁾. Assim os rendimentos devem ser mais ou menos dependentes do meio químico do sistema.
- 3) Durante a irradiação, os produtos formados no processo de termalização, sofrem reações térmicas induzidas pela radiação. Os rendimentos são usualmente influenciados por vários fatores, a saber: tempo de irradiação, meio químico e dose de radiação absorvida pelo sistema⁽¹⁷⁾.
- 4) É a fase de recombinação térmica. Além disso, algumas vezes podem ocorrer processos induzidos pelo átomo recuado. Os rendimentos dependerão de alguns fatores, a saber: tempo de estocagem e temperatura⁽¹⁷⁾.

Segundo Willians⁽⁶³⁾, os nêutrons epitérmicos, rápidos e a radiação gama produzem sempre diversas espécies por meio de processos similares àqueles acima mencionados.

Essas espécies diminuem normalmente o rendimento separável por meio de um aumento das recombinações na fase 3.

O fenômeno de retenção foi estudado por diversos pesquisadores.

Em 1948, R. Willians⁽⁶³⁾ verificou que a atividade específica do antimônio e fluorantimoniato de amônio diminuía com o aumento do tempo de irradiação.

Esse efeito foi atribuído a dois fenômenos: retorno gradual à molécula alvo dos átomos de antimônio separados inicialmente durante a irradiação e à decomposição macroscópica simultânea dos compostos.

O mesmo autor observou também, que a retenção nas duas substâncias analisadas aumentava quando expostas à radiação ionizante após a irradiação com nêutrons.

Após os estudos realizados por Willians, outros autores estudaram diversas substâncias a fim de examinar o mesmo fenômeno em bromatos^(11,26,62), iodatos^(6,10), permanganatos^(5,29,45,61), dicromatos^(4,16,20), compostos complexos de crômio^(14,15,23,24,27,30,36,39) e outras substâncias^(33,50,52,58).

Os estudos demonstraram que a retenção pode ser induzida por vários fatores, a saber: tempos de irradiação e estocagem, temperatura, radiação ionizante e nêutrons rápidos.

Veljkovic e Harbottle⁽⁶²⁾ examinaram diversos compostos oxianiónicos e verificaram que a retenção pode ser minimizada se os experimentos são feitos em temperaturas baixas de bombardeamento, estocagem e dissolução.

Na irradiação estática, isto é, aquela em que o átomo recuado é separado após a irradiação, a recominação é alta e se obtém atividades específicas relativamente baixas.

1.3 – Objetivos

Utilizando o efeito Szilard-Chalmers não é possível obter pelo método de irradiação estática, rendimentos altos de separação e nem ^{51}Cr livre de carregador, apesar deste método possibilitar a obtenção deste radioisótopo com uma atividade específica maior.

Com a finalidade de aumentar o rendimento de separação do $^{51}\text{Cr}^{+3}$ estuda-se, neste trabalho, um método dinâmico de separação irradiando-se com nêutrons térmicos um íon complexo de crômio retido numa resina de troca iônica. Um eluente apropriado separa continuamente os produtos de recuo do material alvo imediatamente após a sua produção, diminuindo desta maneira o fenômeno da recominação.

O íon tris(oxalo) crômio(III) retido numa resina aniônica foi escolhido por ser um dos sistemas mais convenientes para a aplicação do método dinâmico, considerando a sua constituição química e a sua estabilidade iônica em água.

A parte experimental baseia-se no trabalho realizado por T. Matsuura, Y. Sensui e T. Sasaki⁽⁴⁰⁾ com algumas modificações.

Estuda-se o efeito da composição e concentração do eluente, efeito da vazão do eluente, granulometria da resina e tempo de irradiação, no rendimento de separação do crômio recuado.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – Ensaios Preliminares

Antes de se proceder à montagem do sistema de separação contínua na piscina do reator IEA-R, fizeram-se vários ensaios a fim de escolher o material que seria usado na confecção da coluna suporte que contém a resina com o alvo de irradiação e o tipo de conexões.

Irradiaram-se amostras de tubos de vidro, placa porosa G-2 e tubos de polietileno na posição

"4" do reator IEA-R₁ em um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{12} n/cm² seg durante 4:00, 8:00, 12:00 e 16:00 horas. Observaram-se variações nas propriedades físicas do material irradiado após qualquer um dos tempos de irradiação citados. Os tubos de vidro, a placa porosa e os tubos de polietileno não resistiram oito horas de irradiação, tornando-se quebradiços. Os tubos de polietileno adquiriram uma coloração preta intensa. Em seguida irradiaram-se tubos de quartzo durante 8:00, 16:00, 24:00, 32:00 e 40:00 horas, na mesma posição e no mesmo fluxo de nêutrons térmicos que os experimentos anteriores. Após cada período de tempo de irradiação, verificou-se que as amostras não sofreram qualquer tipo de mudança nas suas propriedades físicas conseqüentemente, o quartzo foi o material escolhido como suporte da resina.

II.2 – Reagentes

Ácido clorídrico, analítico, Carlo Erba, nacional.

Ácido nítrico, analítico, Carlo Erba, nacional.

Ácido acético, analítico, Baker, nacional.

Ácido oxálico, analítico, Reagen, nacional.

Acetato de sódio, analítico, Reagen, nacional.

Nitrato de amônio, analítico, Carlo Erba, nacional.

Etanol, analítico, Merck, nacional.

Dicromato de potássio monoidratado, analítico, Merck, procedência alemã.

Oxalato de potássio monoidratado, analítico, Baker, nacional.

Hidróxido de amônio, analítico, Carlo Erba, nacional.

Resina Dowex 1x8 na forma Cl⁻, 100-200 "mesh" e 50-100 "mesh", Sigma Chemical Company, procedência norte-americana.

Resina Dowex 50 x 8 na forma H⁺, 100-200 "mesh", Sigma Chemical Company, procedência norte-americana.

II.3 – Arranjo Experimental em Laboratório

O arranjo experimental teve, primeiramente, a forma de um "loop" de laboratório, onde a dinâmica do sistema foi investigada antes de realizar-se a montagem definitiva na piscina do reator. Utilizaram-se três colunas denominadas: alvo, leito e retenção e uma mini bomba de volume controlado.

A coluna alvo confeccionada em quartzo serve de recipiente para o íon complexo de cromo retido na resina aniônica. A coluna leito construída em vidro "pyrex" contém a resina aniônica cuja finalidade é reter os ânions que eventualmente são separados da resina alvo durante a irradiação e eluição. A coluna denominada de retenção serve de recipiente para a resina catiônica, cuja finalidade é fixar todo Cr³⁺ recuado. A Figura 2.1 mostra o esquema das três colunas.

II.3.1 – Preparação e Condicionamento da Resina Alvo e Leito

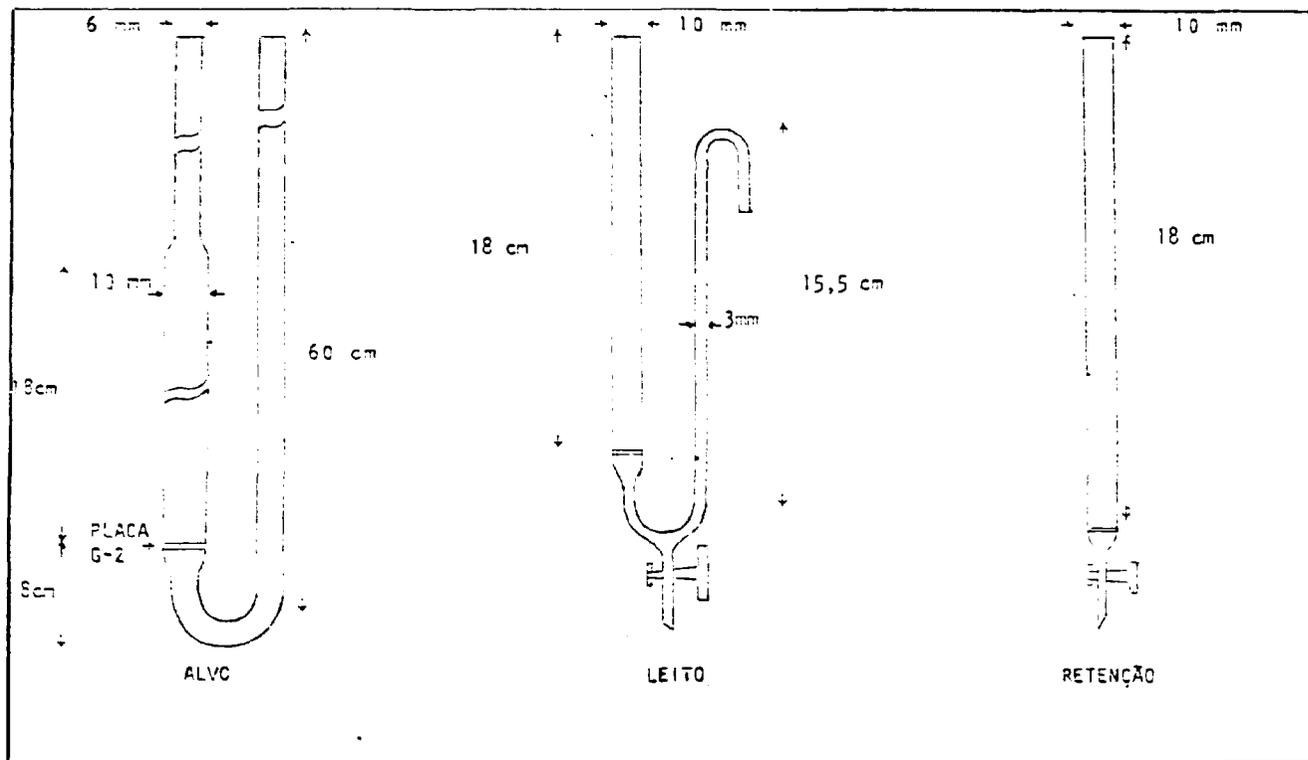


Figura 2.1 – Conjunto de Colunas Utilizadas na Eluição Dinâmica

Transferiram-se duas amostras de cinco mililitros de resina aniônica na forma Cl^- , 100-200 "mesh", para uma coluna de vidro "pyrex" com suporte de placa porosa G-2, lavou-se com água destilada e 20 ml de HCl 1N. Após a passagem do HCl continuou-se a lavagem com água destilada até o efluente dar reação negativa de cloreto com nitrato de prata. A seguir, passou-se a resina a forma acetato⁽⁴⁹⁾ por meio de uma solução de acetato de sódio 2M seguida de lavagem com água destilada.

II.3.2 – Preparação e Condicionamento da Resina Retenção

Cinco mililitros de resina catiônica, 100-200 "mesh", foram colocadas em uma coluna de vidro "pyrex" com suporte de placa porosa G-2, lavou-se com água destilada e 20 ml de HCl 1N. Após a passagem do ácido continuou-se a lavagem com água destilada até o efluente não apresentar mais íons cloreto.

II.3.3 – Preparação do Complexo Tris(Oxalo) Crômio(III) de Potássio

Preparou-se o complexo conforme o método de Palmer⁽⁴⁶⁾:

A uma solução de nove gramas de ácido oxálico diidratado em 20 mililitros de água quente adicionou-se, em porções, três gramas de dicromato de potássio. Quando a reação vigorosa terminou aqueceu-se a solução resultante à ebulição e, foram dissolvidos nessa solução 3,5 gramas de oxalato de potássio monohidratado. Resfriou-se a solução à temperatura ambiente. Três a quatro mililitros de etanol foram adicionados e deixou-se em repouso à temperatura ambiente até que cristais azul esverdeado separassem da solução quase preta. Filtrou-se os cristais que foram lavados primeiramente com uma mistura de volumes iguais de etanol e água e finalmente com etanol puro.

Rendimento: 6 gramas.

II.3.4 – Preparação da Resina na Forma de Íon Complexo

Cinco mililitros de resina na forma de acetato (II.3.1) foram transformadas na forma de íon complexo $\text{R}-[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$, pela passagem lenta através da resina de 100 mililitros de uma solução de tris(oxalo)crômio(III) de potássio 0,1 N e posterior lavagem com água destilada.

II.4 – Conjunto de Irradiação

A coluna de quartzo contendo cinco mililitros de resina na forma de íon complexo foi colocada dentro de um elemento de irradiação. Este consiste de tubulão de alumínio de 2,50 metros de comprimento unido em flange com um dispositivo formado por dois tubos de alumínio de 7,42 metros de comprimento, conforme mostra a Figura 2.2. Colocou-se o conjunto na posição "4" do carço do reator IEA-R1 cuja configuração mostra-se na Figura 2.3.

A Figura 2.4 apresenta o conjunto de irradiação colocado na posição "4".

II.5 – Irradiação Dinâmica

Instalaram-se fora da piscina do reator, em série com a coluna alvo, as duas colunas de vidro "pyrex" contendo em uma delas cinco mililitros de resina aniônica na forma de acetato e na outra cinco mililitros de resina na forma hidrogeniônica. Fez-se a conexão entre a coluna alvo e leito com tubos de polietileno. O eluente foi impulsionado por meio de uma mini bomba de volume controlado.

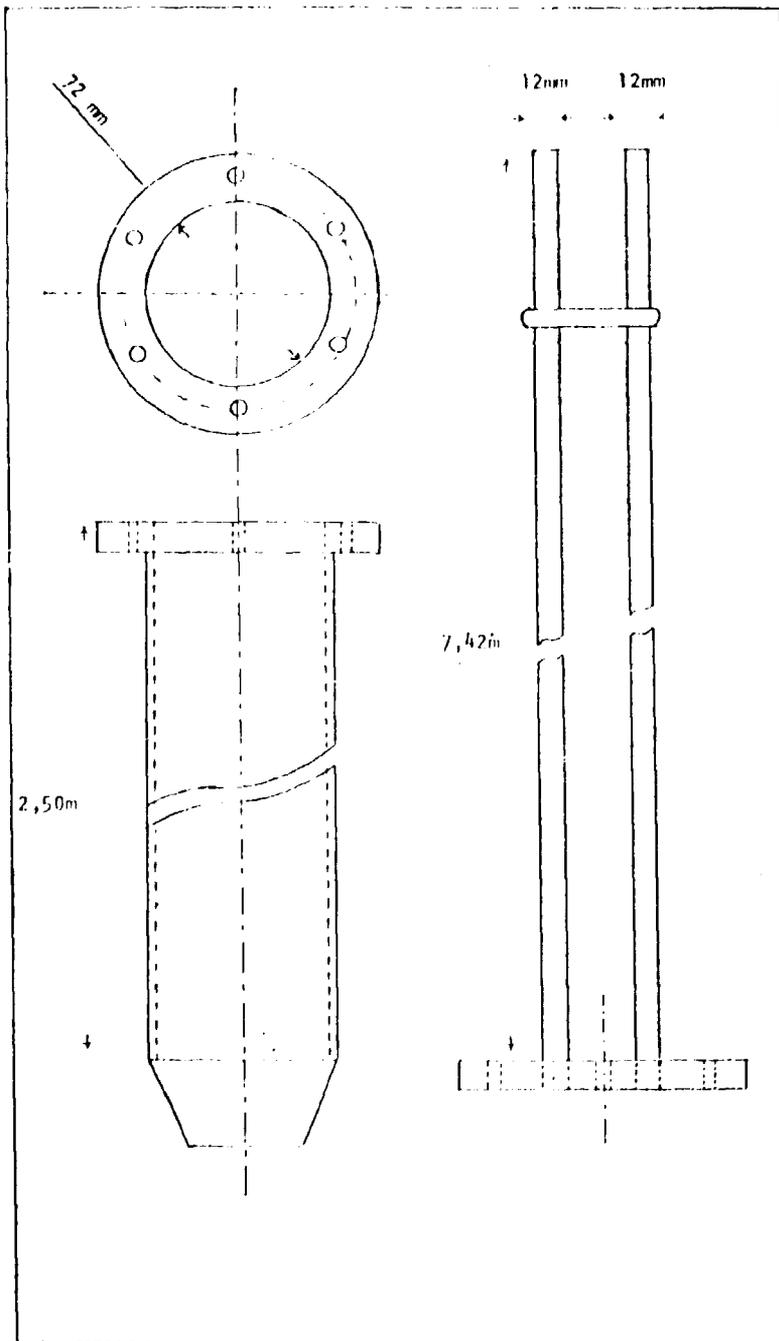


Figura 2.2 – Tubos de Irradiação

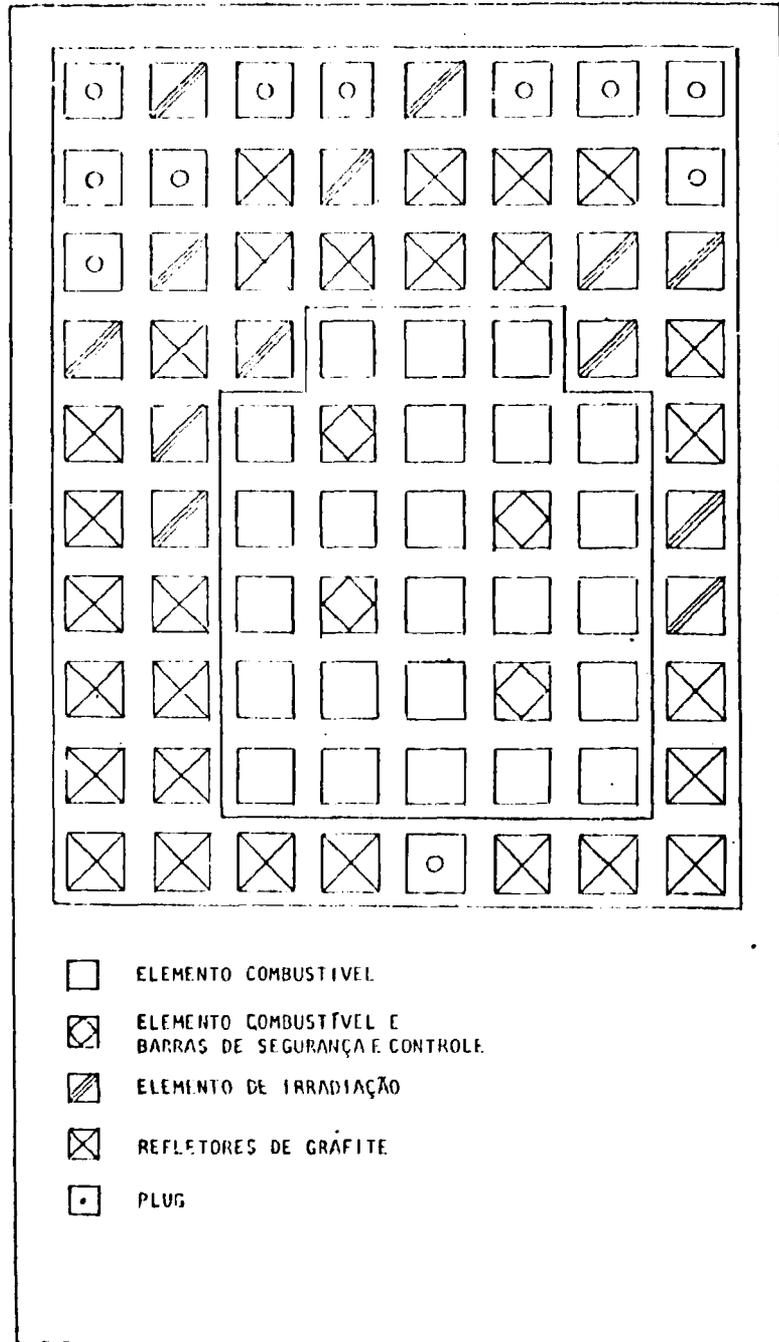


Figura 2.3 - Configuração do Carço do Reator IEA-R₁

Os eluentes usados para efetuar a separação do cromo recuado durante a irradiação foram: ácido nítrico, ácido acético e ácido oxálico nas concentrações 0,01N, 0,05N e 0,1N.

As vazões do eluente foram de 2,6 ml/min, 3,2 ml/min e 3,8 ml/min. Sendo a área da coluna de $0,80 \text{ cm}^2$, a velocidade de escoamento situou-se em: $3,25 \text{ ml cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, $4,0 \text{ ml.cm}^{-2}.\text{min}^{-1}$ e $4,75 \text{ ml.cm}^{-2} \text{ min}^{-1}$, respectivamente.

O tempo de irradiação foi de uma hora, duas horas e três horas quando se usou ácido nítrico e ácido acético. Para ácido oxálico como eluente o tempo de irradiação foi de duas horas.

A posição de irradiação foi a de N^o "4" onde o fluxo de nêutrons térmicos e rápidos eram de $1,07 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$ e $4,84 \times 10^{10} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$, respectivamente; a taxa de exposição gama era de $22 \times 10^6 \text{ rad/2 horas}$ e a temperatura de 55°C .

A granulometria da resina era de 50-100 e 100-200 "mesh".

A Figura 2.5 apresenta o sistema de irradiação e eluição contínua.

Pelo fato das colunas leito e retenção estarem fora da piscina do reator e em local de circulação de pessoal, tornou-se necessário verificar se havia necessidade ou não de blindagem de chumbo. Além disso os tubos de conexão entre a resina alvo e leito tiveram, obrigatoriamente, quer ser dispostas de maneira tal que atravessavam uma grande extensão do "hall" da piscina do reator. Por este motivo e por razões de segurança, calculou-se a atividade específica teórica obtida para uma massa de cromo igual a 0,2 gramas (equivalente ao dobro daquela usada no complexo irradiado), um tempo de irradiação de quatro horas e um fluxo de nêutrons térmicos de $10^{12} \text{ n/cm}^2 \text{ seg}$. Esta atividade teórica nos deu um valor de $20 \mu\text{Ci}$, aproximadamente.

Segundo as Normas Básicas de Proteção Radiológica ditadas pela Comissão Nacional de Energia Nuclear, o elemento cromo-51 com uma atividade de $20 \mu\text{Ci}$ não necessita de notificação e por tanto não há necessidade de blindagem. Ainda a dose encostada na fonte de ^{51}Cr é: 8 mR/hora. A Dose Máxima Permissível nas mãos considerando uma semana de trabalho igual a 40 horas é de 37,5 mR/hora.

II.5.1 – Modo de Operação

Iniciou-se a passagem do eluente, com auxílio da mini bomba, através as colunas alvo, leito e retenção, quando a potência do reator atingiu 2 Mw e continuou-se a eluição por mais uma, duas ou três horas de irradiação, conforme o caso.

Terminada a irradiação, afastou-se do caroço do reator o conjunto de irradiação contendo a resina alvo, mantendo-se a passagem do eluente durante mais cinco horas.

Coletou-se todo o efluente (cerca de 1,5 litros) em um frasco coletor colocado na saída da coluna de retenção.

A coluna contendo a resina alvo foi retirada do conjunto de irradiação no interior da piscina e montada em série (Figura 2.6) com as colunas leito e retenção para lavagem deles com água destilada.

Após a passagem de 350 mililitros de água destilada as colunas foram levadas ao laboratório para separação dos íons fixados.

II.5.2 – Eluição das Colunas

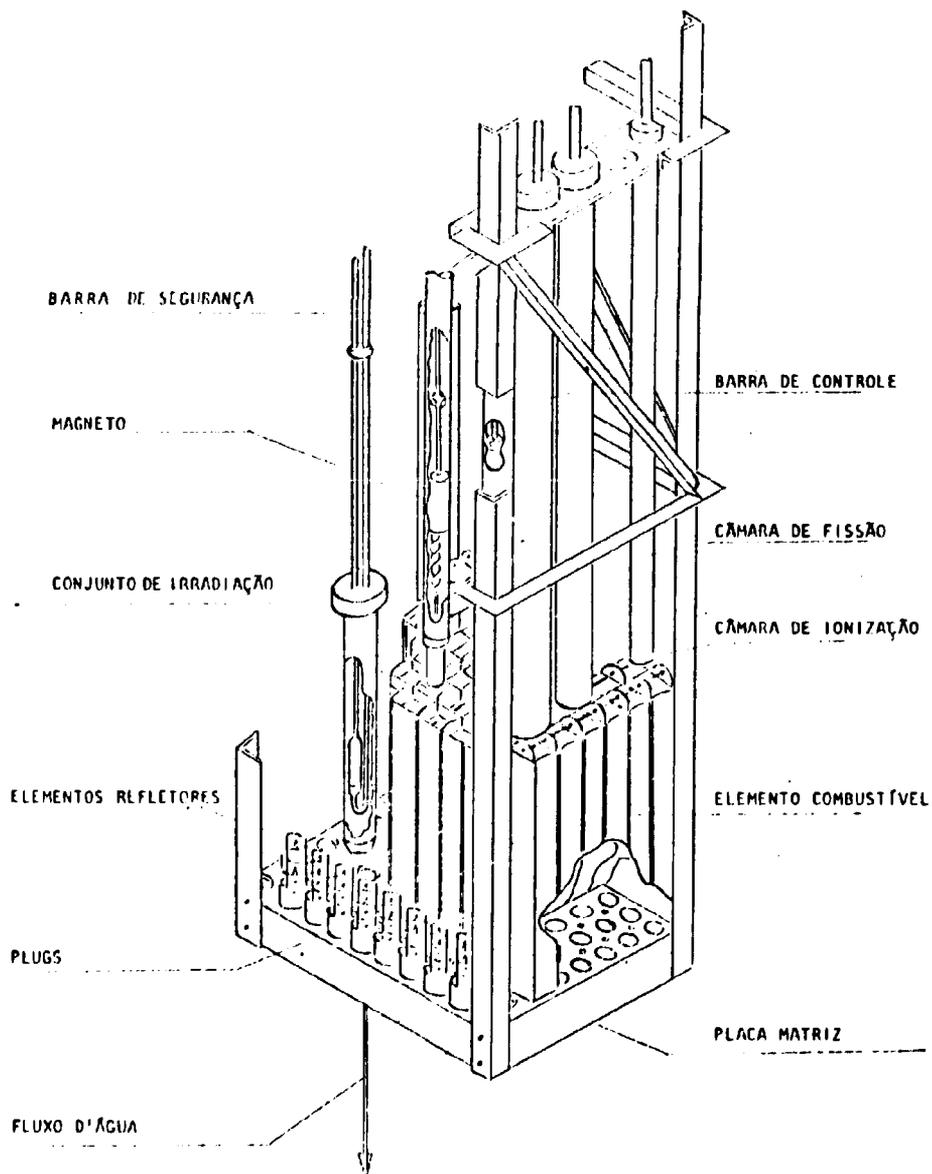


Figura 2.4 – Vista do Caroco do Reator IEA-R₁ com o Conjunto de Irradiação na Posição "4"

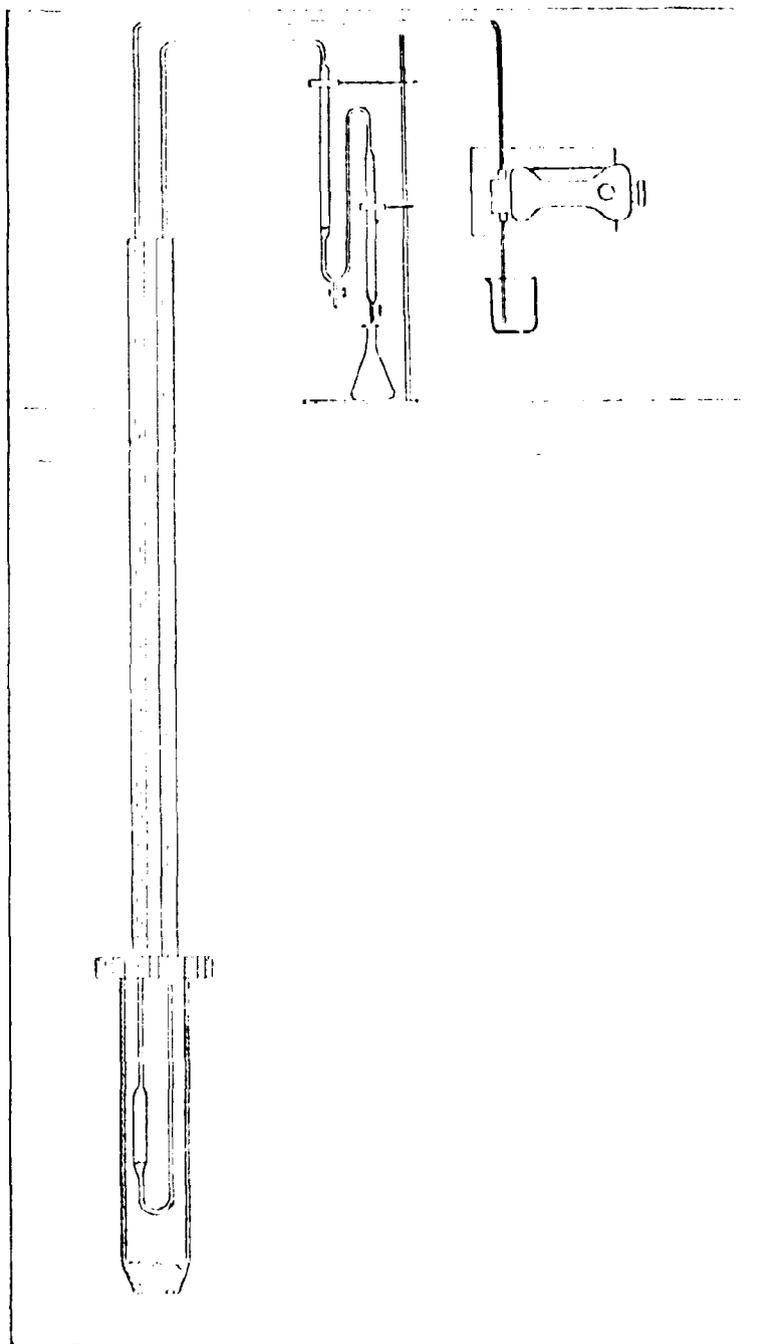


Figura 2.5 - Sistema de Irradiação e Eluição Contínua

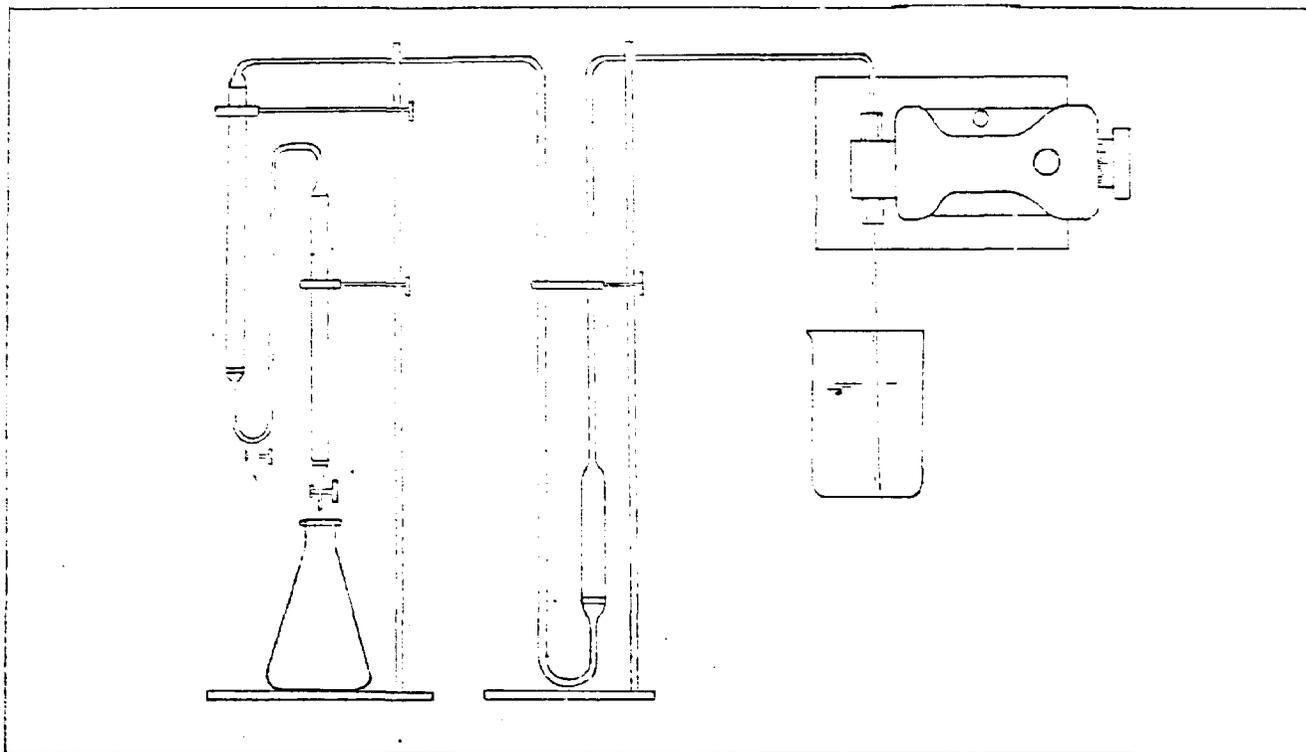


Figura 2.6 – Montagem em Série das Colunas Alvo, Leito e Retenção

Eluiu-se a fração retida na resina na forma hidrogeniônica com cerca de 15 mililitros de ácido clorídrico 6 N. Coletou-se o efluente em frações de um mililitro em tubos de contagens.

A fração retida na resina leito foi eluída com cerca de 15 mililitros de nitrato de amônio 1M. O efluente foi coletado em frações de um mililitro em tubos de contagens.

A resina alvo foi separada, em frações iguais, em tubos de contagens.

II.5.3 – Medida do Crômio-51

A radioatividade do ^{51}Cr nas alíquotas do efluente no coletor de frações, água de lavagens e aquelas provenientes das resinas foi medida por contagem integral do fotopico de 0,325 MeV do ^{51}Cr num detector Ge-Li acoplado a um analisador de 1024 canais Modelo 6240A fabricado pela Ortec.

O rendimento do ^{51}Cr nas resinas alvo, leito e retenção foi definido como sendo a razão entre a radioatividade na fração coletada em cada uma das resinas e a radioatividade total produzida.

II.5.4 – Resultados Obtidos

Apresentam-se os rendimentos obtidos em uma série de experimentos, nas Tabelas II.1, II.2 e II.3, quando ácido nítrico, ácido acético e ácido oxálico foram utilizados como eluente.

Quando se usou resina alvo de granulometria 50-100 "mesh", eluente HNO_3 0,1N, tempo de irradiação duas horas, vazão de eluente 3,2 ml/min, os rendimentos de separação na resina de retenção obtidos em dois experimentos foi de 62,45% e 60,20%.

A Figura 2.7 mostra esse rendimento de separação em função da concentração do eluente.

As Figuras 2.8 e 2.9 apresentam, respectivamente o espectro de raios gama do ^{51}Cr e a curva de eluição da coluna de retenção.

Em todos os espectros obtidos não foram observadas outras atividades gama além da correspondente ao ^{51}Cr . O desempenho da resina catiônica forte (100-200 "mesh") na forma R-H^+ para a retenção do $^{51}\text{Cr}^{3+}$ foi boa, pois no frasco coletor de frações durante a irradiação e eluição contínua e nos efluentes da lavagem não foi detectada qualquer atividade.

II.5.5 – Forma Química do Crômio-51

O conhecimento da forma química do ^{51}Cr recuado é indispensável tendo em vista a aplicação a que o radioisótopo se destina.

Na determinação da forma química de radioisótopos, a cromatografia em papel é uma técnica útil e um processo simples que tem sido usado no controle de qualidade de outros radioisótopos produzidos no Instituto de Energia Atômica. Por esse método analisou-se a forma química do ^{51}Cr fixado na resina de retenção e eluído com ácido clorídrico 6N e também daquele fixado na resina leito e eluído com nitrato de amônio 1M.

II.5.5.1 – Procedimento

Transferiu-se para uma fita de papel Whatman nº 1 de 2,0 cm por 20,0 cm, alguns microlitros

Tabela II.1

Rendimento de Crômio-51. Eluente HNO_3 . Granulometria da Resina 100--200 "MESH"

Eluente	Exp. Nº	Concentração do Eluente (N)	Tempo de Irradiação (hs)	Vazão (ml/min)	Rendimento Cromio-51 (%)		
					Alvo	Leito	Retenção
HNO_3	1	0,01	1	2,6	48,63	24,32	27,05
	2		2	3,2	47,54	23,96	28,50
	3		3	3,8	49,48	24,17	26,35
	1	0,05	2	2,6	34,82	8,78	56,40
	2		3	3,8	38,27	7,93	53,80
	3		2	3,2	37,70	8,30	54,00
	1	0,1	2	2,6	23,78	3,62	72,60
	2		2	3,2	20,53	4,23	75,24
	3		3	3,2	19,90	3,80	76,30

Tabela II.2

Rendimento de Crômio-51. Eluente Ácido Acético. Granulometria da Resina 100-200 "MESH"

Eluente	Exp. Nº	Concentração do Eluente (N)	Tempo de Irradiação (hs)	Vazão (ml/min)	Rendimento Cromio-51 (%)		
					Alvo	Leito	Retenção
CH ₃ COOH	1	0,01	1	3,8	77,90	9,80	12,30
	2		2	3,2	75,37	9,04	15,59
	3		2	3,2	77,25	8,75	14,00
	1	0,05	2	2,6	64,45	18,20	17,35
	2		2	3,2	63,13	16,85	20,02
	3		3	3,2	64,40	17,30	18,30
	1	0,1	2	2,6	52,35	18,90	28,75
	2		2	3,2	50,53	22,97	26,50
	3		2	3,2	50,95	19,85	29,20

Tabela II.3

Rendimento de Crômio-51. Eluente Ácido Oxálico. Granulometria da Resina 100-200 "MESH"

Eluente	Exp. N°	Concentração do Eluente (N)	Tempo de Irradiação (hs)	Vazão (ml/min)	Rendimento Cromio-51 (%)		
					Alvo	Leito	Retenção
C ₂ H ₂ O ₄	1	0,01	2	2,6	54,30	39,20	6,50
	2			3,2	55,46	39,34	5,20
	3			3,8	53,10	40,90	6,00
	1	0,05	2	3,2	52,60	45,25	2,15
	2			3,2	51,98	45,08	2,94
	3			3,8	51,10	45,30	3,60
	1	0,1	2	3,2	49,80	49,22	0,98
	2			3,2	49,10	50,14	0,76
	3			3,2	50,15	48,63	1,22

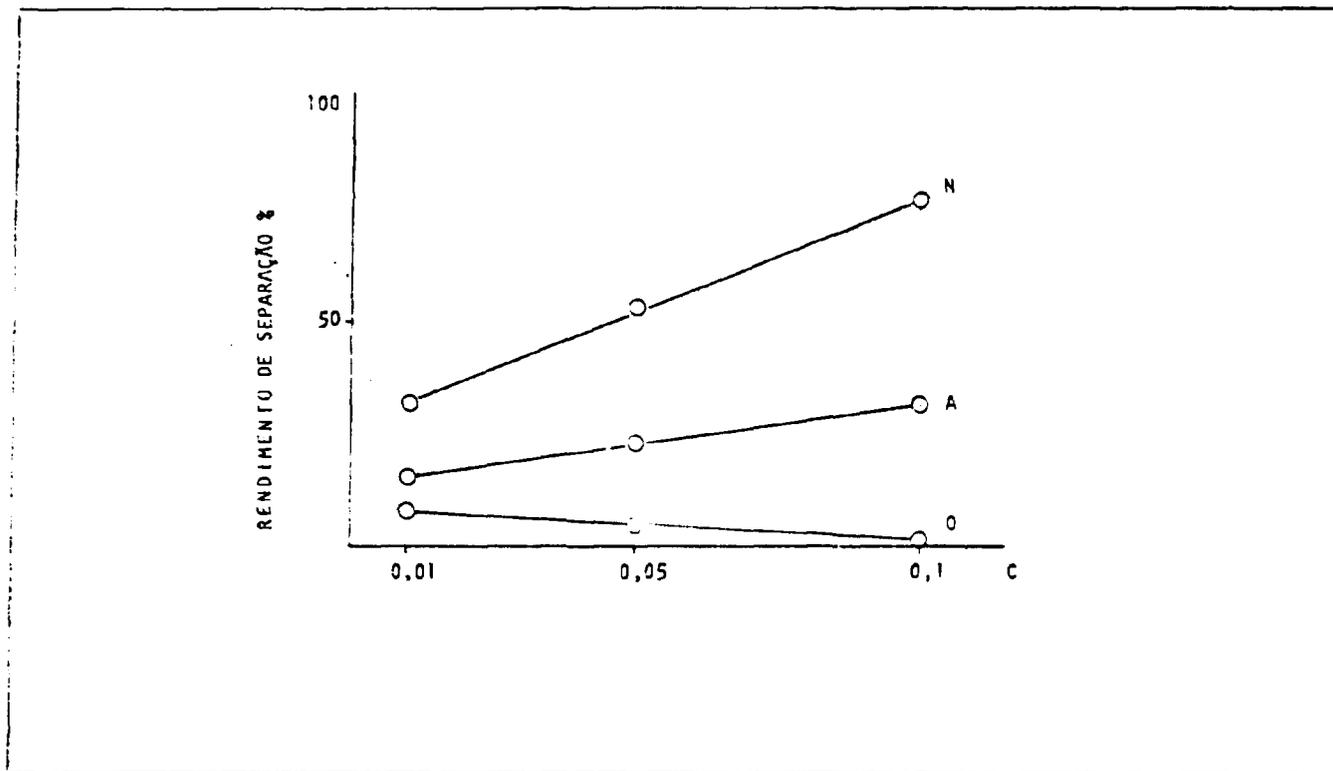


Figura 2.7 - Rendimento de Separação do ^{51}Cr da Resina de Retenção Versus Concentração do eluente. N: Ácido nítrico; A: Ácido Acético; O: Ácido Oxálico

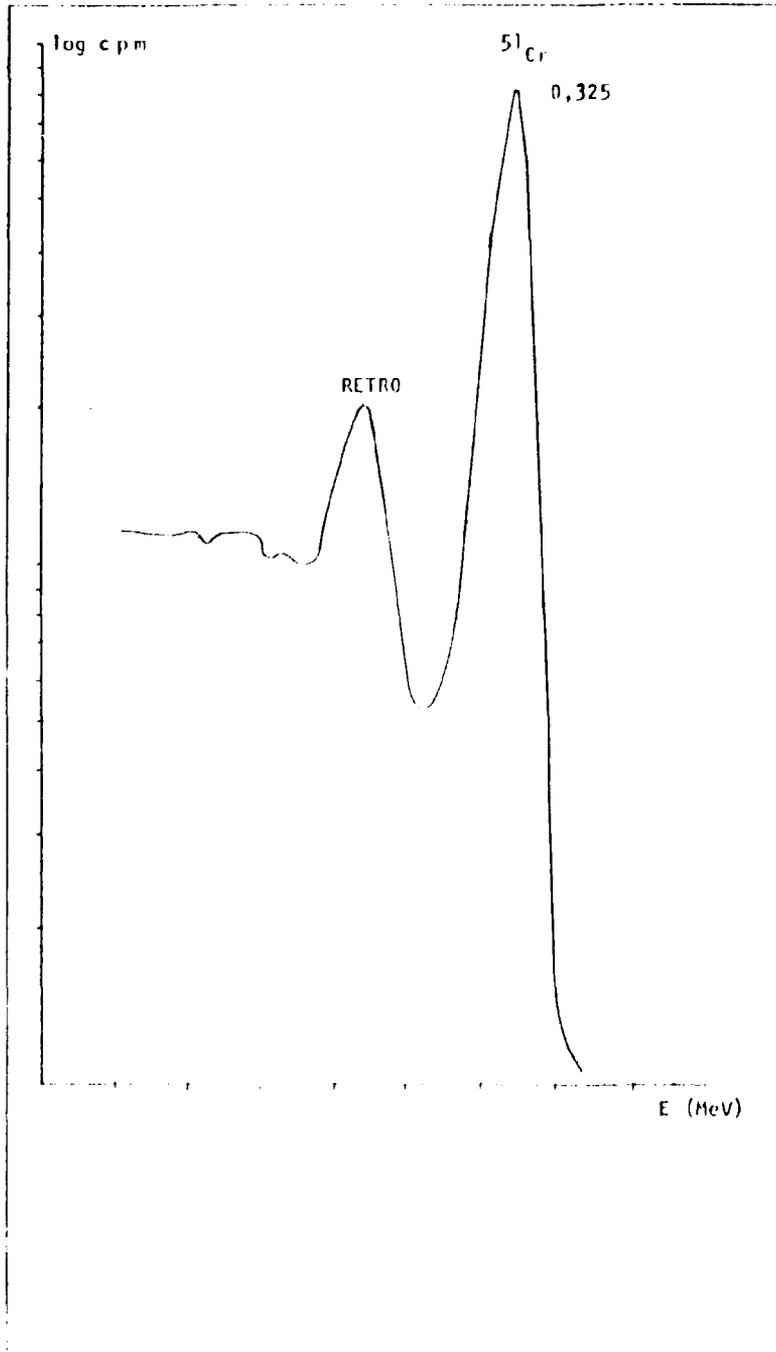


Figura 2.8 – Espectro Gama do ⁵¹Cr ($t^{1/2} = 27,8$ dias). Cristal NaI(Tl)

Analísador monocanal.

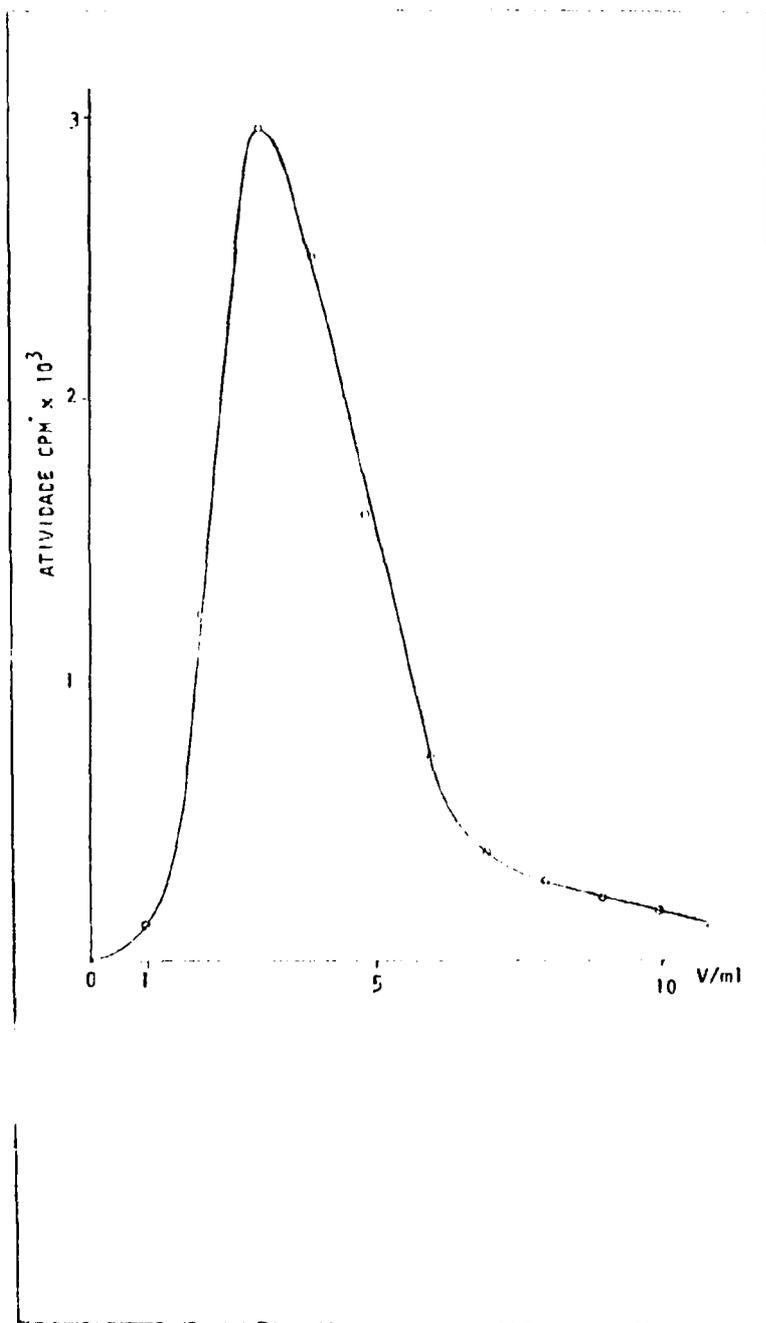


Figura 2.9 - Curva de Eluição do $^{51}\text{Cr}^{3+}$ Fixada da Resina de Retenção (R-H⁺). Eluente Ácido Clorídrico 6N

da fração eluída da resina de retenção e em outra fita a fração eluída da resina leito. Após secagem em corrente de ar, o cromatograma foi desenvolvido com mistura de amoníaco, etanol, água (12,5:25,0:62,5 ml). Concomitantemente, desenvolveu-se um cromatograma com uma solução padrão de $^{51}\text{CrCl}_3$.

Após duas horas de corrida do solvente a fita foi seca ao ar e cortada em tiras de um centímetro de largura.

Mediu-se a atividade de cada fração no detector Ge-Li acoplado a um analisador multicanal de 1024 canais modelo 6240A fabricado pela Ortec.

Na fita correspondente ao eluído da resina de retenção encontrou-se uma única faixa radioativa com $R_f = 0$ (igual àquele encontrado na fita onde se colocou o $^{51}\text{CrCl}_3$ padrão), o mesmo acontecendo com o eluído da resina leito onde o R_f foi de 0,90, aproximadamente.

Na Tabela II.4 estão relacionados os valores de R_f do crômio-51 resultantes dos fons eluídos da resina de retenção e leito.

II.6 – Irradiação Estática

Fizeram-se experimentos, separando-se o ^{51}Cr recuado após irradiação do alvo, a fim de comparar os resultados com o método dinâmico. Procedeu-se de duas maneiras:

- a) Irradiação de uma amostra do sal tris(oxalo) crômio(III) de potássio em recipiente de alumínio.
- b) Irradiação do fon tris(oxalo) crômio(III) fixado numa resina aniônica pré-tratada na forma de acetato.

II.6.1 – Irradiação do Tris(Oxalo) Crômio(III) de Potássio

Irradiaram-se 1,62 gramas de tris(oxalo) crômio(III) de potássio, colocadas num recipiente de alumínio com tampa rosqueada, na posição "4" do caroço do reator IEA-R₁ durante duas horas em um fluxo de nêutrons térmicos e rápidos de 10^{12} n/cm² seg e $4,84 \times 10^{10}$ n/cm² seg respectivamente. A taxa de exposição gama foi de 22×10^8 rad/2 horas e a temperatura de 55°C.

Após esse tempo de irradiação, deixou-se a amostra em repouso durante quatro dias a fim de que o ^{42}K ($t_{1/2} = 12,4$ horas) não interferisse na análise posterior. Dissolveu-se a amostra irradiada em 100 mililitros de água destilada num frasco volumétrico, separou-se uma alíquota de um mililitro dessa solução para o cálculo do rendimento e percolou-se através de uma resina catiônica na forma R-H⁺, 100-200 "mesh", previamente tratada com ácido clorídrico 1N.

A fração retida na resina R-H⁺ foi eluída com uma solução de ácido clorídrico 6N.

II.6.1.1 – Medida do Crômio-51

A radioatividade do ^{51}Cr nas alíquotas do eluído proveniente da resina, coletadas em frações de um mililitro em tubos de contagens, foi medida por contagem integral do fotopico 0,325 MeV do ^{51}Cr num detector Ge-Li acoplado a um analisador multicanal de 1024 canais modelo 6240A fabricado pela Ortec.

Tabela II.4

Valores do R_f para o ^{51}Cr DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM PAPEL
 WHATMAN Nº 1. Solvente: Amoníaco, Etanol, Água (12,5:25,0:62,5 ml).
 Tempo de Corrida Duas Horas

Exp. Nº	R_f do $^{51}\text{Cr}^{3+}$ (res. retenção)	R_f do ^{51}Cr Forma Complexa (res. leito)
1	0	0,90
2	0	0,85
3	0	0,90
4	0	0,88
5	0	0,90
6	0	0,90
7	0	0,85
8	0	0,88
9	0	0,88
10	0	0,90
11	0	0,90
12	0	0,90
13	0	0,90
14	0	0,88
15	0	0,90
16	0	0,90
17	0	0,88
18	0	0,85
19	0	0,88
20	0	0,90

O rendimento do ^{51}Cr foi definido como sendo a razão entre a radioatividade na fração eluída da resina e a radioatividade total da solução.

II.6.1.2 – Resultados Obtidos

A Tabela II.5 mostra os resultados obtidos no método de irradiação estática para duas horas de irradiação.

Tabela II.5

Rendimento de Separação do ^{51}Cr na Irradiação Estática de 1,62 Gramas do Sal TRIS(OXALO) Cromio (III) de Potássio

Exp. Nº	Rendimento de Separação do ^{51}Cr (%)
1	2,41
2	3,53
3	3,39

II.6.1.3 – Forma Química do Crômio-51

Para a determinação da forma química do ^{51}Cr eluído da resina de retenção e daquela na forma complexa, usou-se a técnica de cromatografia em papel. O procedimento foi o mesmo que aquele utilizado no método dinâmico (II.5.5.1.). A Tabela II.6 apresenta os resultados obtidos.

Tabela II.6

Valores de R_f para ^{51}Cr DETERMINADO POR CROMATOGRAFIA EM PAPEL WHATMAN Nº 1. Solvente: Amoníaco Etanol, Água (12,5: 25,0: 62,5 ml). Tempo de Corrida: Duas Horas

Exp. Nº	R_f do ^{51}Cr Eluído na Resina	R_f do ^{51}Cr na Forma Complexa
1	0	0,90
2	0	0,88
3	0	0,90

II.6.2 – Irradiação do Íon Tris(Oxalo) Crômio(III) Retido em Resina

O sistema de irradiação estática colocado na piscina do reator IEA-R₁ e o tratamento das resinas alvo, leito e retenção foram iguais aos do método dinâmico.

A coluna contendo cinco mililitros de resina aniônica, 100-200 "mesh", na forma de íon complexo foi colocada no tubulão de alumínio na posição "4" do caroço do reator. O tempo de irradiação foi de duas horas em um fluxo de nêutrons térmicos e rápidos de $1,07 \times 10^{12}$ n/cm² seg e $4,84 \times 10^{10}$ n/cm² seg, respectivamente. A taxa de exposição gama foi de 22×10^8 rad/2 horas e a temperatura de 55°C.

Após as duas horas de irradiação desmontou-se o sistema e, a coluna contendo a resina alvo foi montada em série com as colunas leito (resina na forma de acetato) e retenção (resina na forma R-H⁺). Percolou-se através as resinas cerca de 400 mililitros de uma solução de HNO³ 0,1N seguida de lavagem com 300 mililitros de água destilada. As colunas foram transportadas até o laboratório onde se fez as separações dos íons fixados nas resinas, conforme o procedimento usado na eluição contínua (II.5.2).

II.6.2.1 – Medida do Crômio-51

O procedimento foi igual ao do método dinâmico (II.5.3.).

II.6.2.2 – Resultados Obtidos

Os rendimentos de separação obtidos numa série de três experimentos são apresentados na Tabela II.7.

Tabela II.7

Rendimentos de Separação do ⁵¹Cr na Irradiação
Estática do Íon TRIS(OXALO) Cromio (III)
Retido Numa Resina Aniônica

Exp. Nº	Rendimento de Separação do ⁵¹ Cr (%)
1	5,04
2	5,86
3	6,08

II.6.2.3 – Forma Química do Crômio-51

Para a determinação da forma química do ⁵¹Cr utilizou-se a técnica de cromatografia em papel.

O procedimento foi o mesmo que aquele usado no método dinâmico (II.5.5.1). Os resultados são apresentados na Tabela II.8.

Tabela II.8

Valores de R_f para o ^{51}Cr DETERMINADOS POR CROMATOGRAFIA EM PAPEL WHATMAN Nº 1. Solvente: Amoníaco, Etanol, Água (12,5: 25,0: 62,5 ml). Tempo de Corrida: Duas Horas

Exp. Nº	R_f do ^{51}Cr (Res. Retenção)	R_f do ^{51}Cr na Forma Complexa (Res. Leito)
1	0	0,90
2	0	0,90
3	0	0,88

CAPÍTULO III

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No Capítulo I deste trabalho mostrou-se que diversos pesquisadores estudaram as causas que podem provocar o aumento da recombinação do átomo recuado, no processo Szilard-Chalmers, quando se irradiam pelo método estático diversos compostos de crômio. Os autores concordam em afirmar que a recombinação pode ser induzida por vários fatores, a saber: tempo de irradiação e de estocagem do alvo após irradiação, temperatura, radiação ionizante e nêutrons rápidos.

Veljkovic e Harbottle⁽⁶²⁾ procuraram minimizar o fenômeno por meio de experimentos em temperaturas baixas de: irradiação, estocagem e dissolução obtendo, em geral, rendimentos de separação do átomo recuado da ordem de 50%.

O rendimento mais alto de separação, cerca de 85 %, conseguido por esse autor, foi quando irradiou durante três minutos cromato de amônio em temperatura de irradiação e estocagem de -78°C e temperatura de dissolução -55°C .

Veljkovic em seus experimentos utilizou o método de irradiação estática, isto é, os átomos recuados foram separados após o término da irradiação.

Em nosso trabalho, utilizou-se o método dinâmico onde o átomo recuado é separado à medida que se forma durante a irradiação. A temperatura durante a irradiação foi de 55°C medida na posição de irradiação, item II.4, Figura 2.4. Fez-se todo o procedimento de separação em temperatura ambiente.

Dos três eluentes usados (ácido nítrico, ácido acético e ácido oxálico) para a separação do crômio recuado formado na irradiação do ion tris(oxalo) crômio(III) retido em resina aniônica, verificou-se que com ácido nítrico 0,1N o rendimento de separação foi de 76% aproximadamente (Tabela II.1).

Verificou-se também que o rendimento aumenta com a concentração do eluente quando se usa ácido nítrico ou ácido acético (Tabelas II.1 e II.2.).

Quando se usou o ácido oxálico, não somente o rendimento separável foi consideravelmente mais baixo mas esses rendimentos diminuíam com o aumento da concentração ou seja cerca de 1,0% para ácido oxálico 0,1N e 6,0%, aproximadamente, para 0,01N (Tabela II.3).

Esse fato pode ser explicado por uma recombinação dos átomos recuados com o íon oxalato do eluente formando um complexo, provavelmente o íon $[\text{Cr}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{-3}$. Conforme os resultados da Tabela II.3, verifica-se maior porcentagem de atividade de ^{51}Cr na resina leito quando se usou eluente ácido oxálico 0,1N.

A variação de vazão do eluente de 2,6 ml/min, 3,2 ml/min e 3,8 ml/min e a variação do tempo de irradiação de uma hora, duas horas e três horas, não influíram no rendimento de separação, como pode ser observado nas Tabelas II.2, II.3 e II.4. Por esse motivo a maior parte dos experimentos foram feitos fixando a vazão do eluente e tempo de irradiação em 3,2 ml/min e duas horas, respectivamente.

Observou-se que o rendimento de separação diminui com o aumento da granulometria da resina; quando se usou resina de 50-100 "mesh" e eluente ácido nítrico 0,1N, o rendimento de separação dos átomos recuados foi de cerca de 61,0% enquanto que, para resina de 100-200 "mesh" nas mesmas condições experimentais o rendimento foi de 76,00%, aproximadamente.

Isto se deve ao fato de que a troca iônica é um fenômeno de difusão e quanto maior o diâmetro do grão da resina a recombinação da espécie separada ocorrerá numa escala de tempo comparável a sua difusão no grão da resina.

O desempenho da resina catiônica forte, 100-200 "mesh", na forma R-H⁺ usada para a retenção do $^{51}\text{Cr}^{+3}$ foi boa, pois no frasco coletor de frações durante a irradiação e eluição contínua e nos efluentes da lavagem não se detectou qualquer atividade em todos os experimentos feitos.

A validade do método é confirmada, ao fazer-se a determinação da forma química do ^{51}Cr pelo método cromatográfico do íon fixado na resina de retenção e eluído com ácido clorídrico 6N. Em todos os casos encontrou-se uma única faixa radioativa com $R_f = 0$ correspondente ao íon de cromo trivalente.

Algumas dificuldades foram encontradas na realização deste trabalho. A falta de espaço útil perto do caroço do reator no "hall" da piscina para a montagem das colunas contendo as resinas coletoras das frações separadas da resina alvo, nos levou a situar as colunas a uma distância de 12 metros aproximadamente em linha reta até o terminal do conjunto de irradiação. Considerando que este conjunto tem uma altura de 10 metros aproximadamente, tivemos que utilizar 46 metros de tubos de conexão, dos quais, 23 metros unindo a mini bomba à entrada da coluna alvo e, da saída desta outros 23 metros até a coluna leito. Conseqüentemente, o tempo para completar um experimento após a irradiação foi muito longo, cerca de cinco horas.

Apesar disso, o método apresenta-se simples e eficiente quando se usa ácido nítrico 0,1N para a separação do $^{51}\text{Cr}^{+3}$ recuado. O rendimento de separação é de 76,0% sem haver necessidade de temperatura baixa durante a irradiação ou durante a eluição o que exigiria montagem mais sofisticada.

Obtivemos nestes experimentos, rendimentos mais altos do que aqueles conseguidos por Matsuura e Matsuura⁽³⁸⁾. Estes autores usaram também o método dinâmico eluindo com acetilacetona o $^{51}\text{Cr}^{+3}$ formado na irradiação de íons cromatos obtendo rendimento de 20,8%. Na irradiação de íons dicromatos, o autor utilizou eluentes ácido nítrico 0,1N e obteve rendimento de 6,5%.

Os trabalhos de Matsuura, Sensui e Sasaki⁽⁴⁰⁾, nos quais estão baseados os experimentos desta dissertação, utilizaram por eluente ácido nítrico 10^{-2}N , 10^{-3}N e 10^{-4}N obtendo rendimentos de $^{51}\text{Cr}^{+3}$ de 20,0%, 34,0% e 12,0%, respectivamente. Nesse caso o fluxo de nêutrons térmicos foi de 3×10^{10} n/cm² seg, o de nêutrons rápidos 1×10^8 n/cm² seg e tempo de irradiação de duas horas.

Utilizou-se, neste trabalho, somente uma posição de irradiação porque as restantes estavam todas ocupadas por outros elementos de irradiação, não sendo portanto possível fazer-se experimentos de variação de fluxo.

A produção rotineira de ^{51}Cr vem sendo feita, no Instituto de Energia Atômica, a partir de cromato de potássio. Irradiam-se pelo método estático, 30 gramas de cromato de potássio durante oito horas por dia, cinco dias por semana num total de quatro semanas, em um fluxo de nêutrons térmicos de 10^{13} n/cm² seg, obtendo-se um rendimento de separação de $^{51}\text{Cr}^{3+}$ de 8-10%, aproximadamente. A atividade específica é de 20-25 mCi/mg de crômio. Faz-se a determinação de crômio total por análise espectrofotométrica utilizando como complexante a difenilcarbazida. Sensibilidade 0,008 ppm.

Nos experimentos desta dissertação, é provável que todo o crômio retido na resina de retenção seja livre de carregador em virtude do método adotado, de separação dinâmica.

O método apresentado nesta dissertação mostra-se promissor para uma produção rotineira de ^{51}Cr de atividade específica alta. Para isso, entretanto, dever-se-á prosseguir nos experimentos no que se refere a maiores tempos de irradiação, fluxo de nêutrons térmicos mais elevados e fazer algumas modificações no sistema utilizado.

Essas modificações implicam em montar as colunas coletoras das frações separadas da coluna alvo em local mais próximo ao carco do reator para eliminar longa extensão dos tubos de conexão, diminuindo assim o tempo de eluição. Uma outra solução seria fazer a montagem do conjunto numa zona de irradiação seca a fim de eliminar os tubulões de alumínio que foram necessários para realizar este trabalho.

ABSTRACT

This paper presents a method of dynamic elution of recoiled $^{51}\text{Cr}^{3+}$, formed by the Szilard-Chalmers reaction during the irradiation of trioxalatochromium ion adsorbed on anionic exchange resin.

The influence of some factors on the separation yield of chromium-51, such as: composition, concentration and flow rate of eluent, mesh size of the resin and irradiation time are studied.

The results are compared with those obtained by the static method, in which the recoiled atom is separated from the target after irradiation.

Because of the high separation yield of chromium-51, the method of dynamic separation is proposed for routine production of this element, with high specific activities.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ACKERHALT, R. & HARBOTTLE, G. Isotopic and recoil-energy effects in several chromates and thallos salts (I). *Radiochim. Acta*, 17(3):126-31, Oct. 1972.
2. ACKERHALT, R. E.; COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E. Annealing reactions in potassium chromate: part I -- process involving recoil $^{51}\text{Cr}(\text{III})$ species. *Trans. Faraday Soc.*, 65:1927-35, 1969.
3. ANDERSEN, T. & OLESEN, K. Chemical effects following thermal neutron capture in potassium chromate. *Trans. Faraday Soc.*, 61:781, 1965.

4. APERS, D. J., COLLINS, K. E., COLLINS, C. H., GHOOS, Y. F. Transfer annealing in chromic-doped potassium chromate. *Radiochim. Acta*, 3:18-20, 1964.
5. ATEN JR., A. H. W. & BERKUM, J. B. M. van. A thermal reaction in neutron-irradiated permanganates. *J. Am. Chem. Soc.*, 72(5):3273, May 1950.
6. ATEN JR., A. H. W.; KOCH, G. K.; WESSELINK, G. A.; de ROSE, A. M. Chemical state of radio-iodine in neutron irradiated iodate after thermal treatment. *J. Am. Chem. Soc.*, 79(1):63-6, Jan. 1957.
7. BARRACHINA GOMES, M. & VILLAR CASTEJÓN, M. A. *Preparation of high specific activity of Cr-51 by the Szilard-Chalmers effect on potassium chromate*. Madrid, Junta de Energia Nuclear, 1965. (J.E.N. - 144 - DQ/145).
8. BOYD, G. E.; COBBLE, J.; WEXLER, S. J. Recoil reactions with high intensity slow neutron sources. I. The Szilard-Chalmers enrichment of ^{35}S . *J. Amer. Chem. Soc.*, 74(1):237-40, Jan. 1952.
9. CHROMIUM-51: nuclear data. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radioisotope production and quality control*. Vienna, 1971. p.124 (Technical reports series, 128).
10. CLEARY, R. E.; HAMILI, W. H.; WILLIAMS, R. R. The Szilard-Chalmers reaction with inorganic compounds of iodine. *J. Am. Chem. Soc.*, 74(18):4675-9, Sep. 1952.
11. COBBLE, J. W. & BOYD, G. E. Recoil reactions with high intensity slow neutron sources. II. The retention of radiobromine by crystalline KBrO_3 . *J. Am. Chem. Soc.*, 74(4):1283-6, Feb. 1952.
12. COLLINS, C. H.; COLLINS, K. E.; GHOOS, Y. F.; APERS, D. J. Thermal annealing in potassium chromate: a comparison of chromium-51 annealing Kinetics in $^{51}\text{Cr(III)}$ -doped potassium chromate. *Radiochim. Acta*, 4(4):211-6, Dec. 1965.
13. FISHMAN, I. M. & HARBOTTLE, G. The Szilard-Chalmers reaction in aqueous solutions of tri- and hexavalent chromium. *J. Chem. Phys.*, 22(6):1088-93, Jun. 1954.
14. GAINAR, I. Transfer annealing in chromium(III) acetylacetonate. *Revue Rom. Phys.*, 11(6):539-41, 1966.
15. GAINAR, I. & PONTA, A. The thermal annealing behaviour of ^{51}Cr -recoils in solid chromium(III) tris-acetylacetonate. *Revue Rom. Phys.*, 13(7):647-71, 1968.
16. GREEN, J. H. & MADDOCK, A. G. (n,γ) Recoil effects in potassium chromate and dichromate. *Nature (London)*, 164(4175):188-9, Nov. 1949.
17. GREEN, J. H.; HARBOTTLE, G.; MADDOCK, A. G. The chemical effects of radioactive thermal neutron capture. *Trans. Faraday Soc.*, 49:1413, 1953.
18. GUTLICH, P. & HARBOTTLE, G. Hot atom reaction products in crystals of hexa- and trivalent chromium compounds (I). *Radiochim. Acta*, 5(2):70-9, May 1966.
19. GUTLICH, P. & HARBOTTLE, G. A study of ^{51}Cr retention and annealing in single crystals of K_2CrO_4 irradiated at low neutron doses. *Radiochim. Acta*, 8(1):30-3, Sep. 1967.
20. HARBOTTLE, G. Szilard-Chalmers reaction in crystalline compounds. I. Chromium. *J. Chem. Phys.*, 22(6):1083-8, Jun. 1954.

21. HARBOTTLE, G. & HILLMAN, M. Szilard-Chalmers processes for isotope production. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radioisotope production and quality control*. Vienna, 1971. p.617-32. (Technical reports series, 128).
22. HARBOTTLE, G. & MADDOCK, A. G. The preparations of Cr-51 of high specific activity. *J. Chem. Phys.*, 21:1686, 1953.
23. IKEDA, N.; YOSHIHARA, K.; HEBIHARA, H.; SUSUKI, K. Hot-atom chemistry of hexamine-chromium(III) nitrate in the solid state. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 34:1705-10, 1961.
24. IKEDA, N.; SAITO, K.; TSUJI, K. Recoil chemistry of ^{51}Cr in the hexamminecobalt(III) complex and chromate system. *Radiochim. Acta*, 13(2):90-4, Mar. 1970.
25. IQBAL, M. & EJAZ, M. Production of high specific activity chromium-51 for medical uses. *Radiochim. Acta*, 22(1-2):49-50, 1975.
26. JACH, J. & HARBOTTLE, G. Reaction of recoil bromine atoms in alkali bromates. *Trans. Faraday Soc.*, 54:520, 1958.
27. KISHORE, K. & VENKATESWARLU, K. S. Thermal annealing and solid state isotope exchange of ^{51}Cr in potassium trisoxalato chromate(III) trihydrate. *Radiochem. Radioanal. Letters*, 7(5-6):263-8, 1971.
28. KNUTSSON, G.; LJUNGGREN, K.; FORSBERG, H. G. Field and laboratory tests of chromium-51-EDTA and tritium water as a double tracer for groundwater flow. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Radioisotopes in hydrology: proceedings of the symposium on the application of... held in Tokyo, 5-9 March 1963*. Vienna, 1963. p.347-63. (Proceedings series).
29. McCALLUM, K. J. & MADDOCK, A. G. The chemical effects of radiative thermal neutron capture in permanganates. *Trans. Faraday Soc.*, 49:1150, 1953.
30. MACHADO, J. C.; MACHADO, R. M.; VARGAS, J. I. The thermal and radiation annealing reactions of recoil damage in solid cobalt(III) and chromium(III) tris-acetylacetonates. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, Vienna. *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 7-11 December 1964*. Vienna, 1965. v.2, p.195-234. (Proceedings series).
31. MADDOCK, A. G. & MAINE, M. M. Recombination of recoil fragments in neutron irradiated potassium chromate. *Can. J. Chem.*, 34:275, 1956.
32. MADDOCK, A. G. & SUTIN, N. *Advances in inorganic chemistry and radiochemistry*. New York, N. Y., Academic Press, 1959 v.1, p.268-314.
33. MADDOCK, A. G. & SUTIN, N. The chemical effects of thermal neutron capture. Triphenylarsine and triphenylstibine. *Trans. Faraday Soc.*, 51:184, 1955.
34. MADDOCK, A. G. & VARGAS, J. I. Chemical effects of radioactive thermal neutron capture. Retention in solid solutions of chromates. *Trans. Faraday Soc.*, 57:992, 1961.
35. MARQUES, R. O. & WOLSCHIJN, R. A. Step-annealing study of neutron irradiated chromates. *Radiochim. Acta*, 12(3):169-71, Oct. 1969.
36. MATSUURA, N.; KURIMURA, Y.; TSUNUDA, Y. Analysis of complex species produced by the Szilard-Chalmers process from hexaquo-chromium chloride and tetraquo-chromium chloride. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 35:1697, 1962.

37. MATSUURA, T. Theoretical analysis of retention and specific activity in Szilard-Chalmers reaction: proposal of the second order rate law for recombination of the recoil products. *J. inorg. nucl. Chem.*, 28:2093-109, 1966.
38. MATSUURA, T. & MATSUURA, M. Separation of recoiling species from neutron-irradiated chromate ion-exchanger by the dynamic irradiation-elution method. *Radiochim. Acta*, 10(1/2):33-7, Nov. 1968.
39. MATSUURA, T. & SASAKI, T. Separation of recoiling chromium (II) species from neutron-irradiated hexaquo chromium (III). Ion adsorbed on ion-exchanger. *Radiochim. Acta*, 8(1):33-7, Sep. 1967.
40. MATSUURA, T. & SENSUI, Y.; SASAKI, T. Szilard-Chalmers reaction of the trioxalatochromium ion adsorbed on an anion-exchange resin under continuous elution conditions. *Radiochim. Acta*, 4(2):85-8, Jun. 1965.
41. MAYNARD, C. D. *Clinical nuclear medicine*. Philadelphia, Lea & Febiger, 1969.
42. MILENKOVIC, S. M. & VELJKOVIC, S. R. Recoil processes of chromium-51 in K_2CrO_4 mixed with alkali halides. *Radiochim. Acta*, 8(3):146-8, Dec. 1967.
43. MILENKOVIC, S. M. & KIDRICH, B. The chemical effects of radiative thermal neutron capture: part XV, the effect of anion vacancies. *Radiochim. Acta*, 8(4):222-3, Dec. 1967.
44. ORTEGA ABELLAN, J. Efectos químicos asociados a las reacciones nucleares: aplicación del efecto Szilard-Chalmers a la preparación de cromo-51 de alta actividad específica. *Energia Nucl., (Madrid)*, 39:41-7, 1966.
45. OWENS, C. W. & LECINGTON, W. C. Low temperature thermal annealing in fast neutron-irradiated potassium permanganate. *Radiochim. Acta*, 22(1/2):81-2, 1975.
46. PALMER, W. G. *Experimental inorganic chemistry*. Cambridge, University Press, 1954. p.386.
47. PANNETIER, F. *Controle des rayonnements ionisants et mise en aluvre des techniques de protection. Vade-mecum du technicien*. Moulin-les-Metz, Maisonneuve, 1966. 3v.
48. PIJCK, J. Radiochemistry of chromium. Oak Ridge, Tenn., USAEC, Dec. 1964. (Nuclear science series, 3007).
49. RADIN, N. *Radioisotope experiments for the chemistry curriculum*. Chicago, Ill., Nuclear Chicago Corp., Aug. 1960. (TID-6374).
50. RAUSCHER, H. & HARBOTTLE, G. The Szilard-Chalmers reaction in potassium cobaltcyanide. *J. inorg. nucl. Chem.*, 4(3-4):155-70, 1957.
51. ROCHA, A. F. G. & GVION, R. Traçadores radiativos. In: *Medicina Nuclear*. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan. 1976. p.111-33.
52. SHARMAN, L. J. & McCALLUM, K. J. Chemical effects of the $C^{12}(\gamma,n)C^{11}$ reaction in anhydrous sodium carbonate. *J. Am. Chem. Soc.*, 77(11):2889-92, Jun. 1955.
53. SHERIF, M. K.; ISSA, I. M.; DIEFALLAH, E. M.; MOUSA, M. A. Chemical effects of Cr-51 neutron capture recoil in K_2CrO_4 mixed crystals. *Indian J. Chem.*, 12:712-3, Jul. 1974.
54. SHIBATA, N. & YOSHIIHARA, K. Preparation of Cr-51 of a high specific activity by the Szilard-Chalmers process. *Bull. Chem. Soc. Japan*, 32:422, 1959.

55. STAMOULI, M. I. Radiation effects on $^{51}\text{Cr(III)}$ -doped chromates and other oxy-salts. *Radiochim. Acta*, 23(1):6-8, 1976.
56. STAMOULI, M. I. Radiative neutron capture in sodium chromates. *Radiochim. Acta*, 21(1-2):90-5, 1974.
57. STAMOULI, M. I. Thermal and radiation annealing of chromium-51 in ammonium chromates. *Radiochim. Acta*, 22(1-2):83-7, 1975.
58. SUTIN, N. & DODSON, R. W. The Szilard-Chalmers reaction in ferrocene. *J. inorg. nucl. Chem.*, 6(2):91-8, 1958.
59. SZILARD, L. & CHALMERS, T. A. Chemical separation of the radioactive elements from its bombarded isotope in the Fermi-effect. *Nature*, 134:462-94, 1934.
60. VARGAS, J. I. *Contribuição ao estudo das conseqüências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons térmicos nos sólidos*. Belo Horizonte, 1964. (Tese de concurso para provimento da cadeira de Físico-Químico e Química Superior da Faculdade de Filosofia da Univ. de Minas Gerais).
61. VELJKOVIC, S. R. & HARBOTTLE, G. Low-temperature investigation of the Szilard-Chalmers reaction in potassium permanganate. *J. inorg. nucl. Chem.*, 23:159-60, 1961.
62. VELJKOVIC, S. R. & HARBOTTLE, G. Low-temperature studies of recoil reactions. *J. inorg. nucl. Chem.*, 24:1517-26, 1962.
63. WILLIAMS, R. R. The Szilard-Chalmers reaction in the chain-reacting pile. *J. Phys. Colloid Chem.*, 52(3):603-11, Mar. 1948.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 - Pinheiros
CEP 05508
01000 - São Paulo - SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico - IEATOMICA
Telex - 011-23592 IENA BR