

**WAGNER LUIZ POLITO**

**DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES DE LIGA DE  
ESTANHO-CHUMBO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO.**

**Uma Aplicação da Cromatografia de Fase Reversa.**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO  
INSTITUTO DE QUÍMICA DA  
UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO,  
COMO PARTE DOS REQUISITOS  
NECESSÁRIOS PARA OBTER O  
TÍTULO DE "MESTRE EM CIÊNCIAS".**

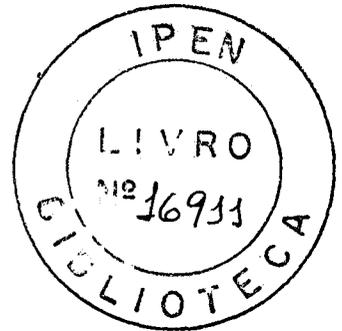
**ORIENTADOR:  
Prof. Dr. Fausto Walter de Lima**

**São Paulo, 1975**

WAGNER LUIZ POLITO

DETERMINAÇÃO DOS CONSTITUINTES DE LIGA DE  
ESTANHO-CHUMBO POR ANÁLISE POR ATIVAÇÃO.

Uma Aplicação da Cromatografia de Fase Reversa.



DISSERTAÇÃO APRESENTADA AO INSTITUTO  
DE QUÍMICA DA UNIVERSIDADE DE SÃO  
PAULO COMO PARTE DOS REQUISITOS NE  
CESSÁRIOS PARA OBTER O TÍTULO DE  
"MESTRE EM CIÊNCIAS".

ORIENTADOR :  
Prof.Dr. Fausto Walter de Lima.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
I. P. E. N.

São Paulo, 1975

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

Desejo expressar meus agradecimentos ao Prof. Dr. Fausto Walter de Lima, Coordenador Geral de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, pela orientação e pelo interesse que sempre demonstrou durante a execução da presente dissertação.

Desejo também agradecer à Dra. Laura Tognoli Atalla, pelas proveitosas sugestões e esclarecimentos, que foram muito importantes para execução do presente trabalho.

Ao Prof. Dr. Rômulo Ribeiro Pieroni, Superintendente do Instituto de Energia Atômica, desejo agradecer pela oportunidade que me foi concedida, de realizar estágio nos laboratórios da Coordenadoria de Radioquímica, e assim poder desenvolver o presente trabalho.

Agradeço também ao Prof. Dr. Douglas Wagner Franco, do Departamento de Química da Faculdade de Filosofia, Ciências e Letras de Ribeirão Preto, pelo estímulo ao ingresso na carreira científica.

Desejo agradecer ao Prof. Dr. Pius August Schubiger, perito da Agência Internacional de Energia Atômica, pelas sugestões e exemplo de dedicação e companheirismo, demonstrados quando esteve trabalhando na Coordenadoria de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica.

Desejo agradecer também aos colegas da Coordenadoria de Radioquímica, pela colaboração, especialmente à Marina Beatriz Agostini Vasconcellos, pelas palavras de estímulo, ao Sr. Luiz de Silva Rogério e ao Sr. José Roberto Tavares, pelos trabalhos em vidro.

Agradeço também a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, especialmente à minha esposa, pelo carinho e pelo estímulo, e aos meus pais, por tudo que fizeram por mim.

## R E S U M O

Estuda-se neste trabalho, a aplicação do método de análise por ativação com neutrons térmicos para a determinação dos constituintes de uma liga de estanho-chumbo. O material analisado é constituído por chumbo em maior quantidade, estanho e antimônio em proporções percentuais e traços de arsênio, cobre, cromo e prata.

Um trabalho radioanalítico com materiais que contêm estanho, requer cuidados especiais no que diz respeito a ocorrência de reações nucleares com o estanho. Essas reações são bastante numerosas, e podem resultar em radioisótopos de outros elementos, constituindo-se assim em "reações nucleares interferentes" para determinação desses outros elementos.

Dois diferentes métodos envolvem análise por ativação são apresentados: método destrutivo (com separação química) e método não destrutivo.

O método destrutivo foi aplicado para a determinação simultânea de estanho, antimônio, arsênio, cobre, cromo e prata. Essa determinação foi possível aplicando-se a técnica de cromatografia de fase reversa ou cromatografia de extração. Foi assim desenvolvido um método de retenção altamente seletivo para o antimônio, utilizando-se a tribenzilamina (TBA) como fase estacionária fixada em um suporte de sílicagel.

O método não destrutivo foi aplicado para a determinação de estanho, antimônio e prata.

Discutem-se precisão e exatidão dos resultados obtidos e sensibilidade do método.

## A B S T R A C T S

Destructive and non destructive activation analysis methods applied to the determination of the components of a tin-lead alloy have been studied. Lead is the major constituent of the alloy, tin and antimony are in the level of tenths of percent and arsenic, copper, chromium and silver are at trace level.

Activation analysis of material with tin needs special care due to various nuclear reactions with tin. These reactions are in a great number and they interfere with the determination of other elements, when the products of these reactions are radioisotopes of these elements under study.

Two different methods of activation analysis were used in this work : destructive method (with chemical separations) and non-destructive method.

The destructive method was applied to simultaneous determination of tin, antimony, arsenic, copper and silver. This determination was possible with the application of extraction chromatographic technique (reversed phase chromatography). A highly selective method of chromatographic retention for antimony using tribenzilamine (TBA) as stationary phase fixed in a silica-gel adsorber, has been developed.

The non destructive method has been applied to the determination of tin, antimony and silver.

The precision and accuracy of results and the sensitivity of the method are discussed.

I N D I C E

Página

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO .....	1
------------------	---

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

II.1 - Interferências Devidas a Reações Nucleares que Ocorrem com Amostras que Contêm Estanho.....	5
II.2 - Utilização da Tribenzilamina (TBA) em Extração de Ions Metálicos .....	9
II.3 - A Cromatografia de Fase Reversa ou de Extração.....	11

CAPÍTULO III

REAGENTES, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS GERAIS ADOTADOS NA EXECUÇÃO DO TRABALHO.

III.1 - Reagentes .....	15
III.2 - Padrões .....	16
III.3 - Aferidores de Fluxo .....	16
III.4 - Irradiação .....	17
III.5 - Equipamentos .....	18
III.6 - Cálculos .....	19
III.7 - Preparação de Traçadores Radioativos .....	19
III.8 - Rotina da Dissolução e Percolação pelas Colunas de Sílica gel-TBA das Amostras da Liga de Estanho-Chumbo para Análise .....	20
III.9 - Rotina do Preparo da Sílicagel Impregnada com Tribenzilamina.....	21

CAPÍTULO IV

ESTUDO DO MÉTODO DE RETENÇÃO DO ANTIMÔNIO COM A TRIBENZILAMINA E SUA APLICAÇÃO PARA ANÁLISE SIMULTÂNEA DE ANTIMÔNIO, ARSÊNIO, COBRE, CRÔMIO, PRATA E ESTANHO.

IV.1 - Verificação da Melhor Taxa de Escoramento nas Colunas de Sílicagel-Tribenzilamina.	22
IV.2 - Verificação da Melhor Altura das Colunas de Sílicagel-TBA.	23
IV.3 - Estudo da Separação Cromatográfica do Antimônio de Arsênio e de Cobre quando Presentes em Soluções da Liga de Estanho-Chumbo não Irrradiadas.....	23
IV.4 - Estudo da Retenção do Antimônio Presente em Amostras Irradiadas da Liga de Sn-Pb.....	24
IV.5 - Estudo da Separação Cromatográfica do Antimônio de Arsênio e Cobre Após as Modificações Introduzidas no Método.....	26

	Pág.
IV.6 - Análise Qualitativa da Liga de Sn-Pb.....	27
IV.7 - Estudo da Recuperação dos Elementos que foram Analisados na Liga de Estanho-Chumbo.....	29
IV.8 - Análise Quantitativa da Liga de Estanho-Chumbo por Método Destrutivo.....	31
<u>CAPÍTULO V</u>	
ANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DE ESTANHO, ANTIMÔNIO E PRATA NA LIGA DE ESTANHO-CHUMBO.	
V.1 - Determinação Simultânea de Estanho e Antimônio.....	32
V.2 - Determinação da Prata pela Curva de Decaimento do Isótopo $^{110}\text{Ag}$ .....	33
V.3 - Observação a Respeito da Auto Absorção de Raios Gama pelas Amostras Analisadas .....	34
<u>CAPÍTULO VI</u>	
DISCUSSÃO e CONCLUSÕES .....	35
<u>APÊNDICE I</u>	
DADOS NUCLEARES DOS ISÓTOPOS INVESTIGADOS OU CITADOS NO PRESENTE TRABALHO (20,39).....	42
<u>APÊNDICE II</u>	
DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS FORMADOS DURANTE A IRRADIAÇÃO DE ESTANHO, ANTIMÔNIO, CÁDMIO E ÍNDIO.	
Tabela I - Reações (n, $\gamma$ ) .....	43
Tabela II <sup>(24)</sup> - Reação com Limiar de Energia (com Neutrons Rápidos).....	43A
Tabela III <sup>(23-24)</sup> - Cadeias de Reações de Segunda Ordem.....	43B
<u>APÊNDICE III</u>	
TABELA DE AUTO ABSORÇÃO DE RAIOS GAMA EM CHUMBO, PARA DIVERSAS ENERGIAS E DIVERSAS ESPESSURAS DE AMOSTRAS (19-38).....	44
REFERÊNCIAS .....	45

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

Apesar da alta sensibilidade da análise por ativação e de várias outras vantagens que a técnica oferece, não tem sido frequente a aplicação da análise por ativação para determinação de elementos, ao nível de traços, em materiais que contêm estanho. No entanto, um estudo radioanalítico com semelhantes materiais é problema importante em razão da necessidade de se contornar problemas que são típicos na ativação do estanho por meio de reações nucleares com neutrons, conforme se verá em detalhes no Capítulo II. Tais problemas são constituídos por reações nucleares interferentes que ocorrem principalmente devido ao fato do estanho existir na natureza sob a forma de dez núcleos estáveis.

No presente trabalho foram feitos estudos de aplicação de métodos destrutivos e não destrutivos visando a determinação de elementos presentes num certo tipo de liga de estanho-chumbo. Na execução desse trabalho, sempre se agiu tendo em vista o problema de interferências possíveis de ocorrer ao se aplicar métodos de análise por ativação na determinação de elementos em presença de estanho.

Várias tentativas de aplicação de métodos não destrutivos foram feitas nesse trabalho. Amostras da liga de estanho-chumbo foram irradiadas por tempos diferentes, variando desde segundos até mais que 8 horas. Com as irradiações longas tentou-se especialmente verificar a possibilidade de determinar arsênio na presença de antimônio, pois são citados na literatura vários trabalhos de determinação simultânea desses elementos empregando métodos não destrutivos de análise por ativação. (2, 38, 42, 43) To

ávia, verificou-se, no caso das amostras estudadas no presente trabalho, que pela desproporção em que os elementos se apresentavam na amostra, ou seja, o antimônio como um macroconstituente e o arsênio ao nível de traços, seria impossível uma determinação simultânea desses dois elementos por método não destrutivo, mesmo usando detectores de estado sólido de Ge-Li. Por outro lado, foi possível analisar não destrutivamente o estanho e o antimônio pelos fotopicos do  $^{125}\text{Sn}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , respectivamente, por meio de irradiações de um minuto das amostras da liga em estudo. Uma outra aplicação de análise por ativação não destrutiva foi feita no caso da prata por meio do decaimento do seu rádioisótopo  $^{110}\text{Ag}$  ( $T_{1/2} = 24$  segundos). Chinaglia e colaboradores<sup>(7)</sup> apresentaram um apanhado geral sobre a utilização de isótopos de meia-vida curta em análise por ativação, sugerindo entre outros, a análise da prata pelo decaimento do  $^{110}\text{Ag}$ . Essa determinação consiste em irradiar amostras contendo prata por tempo da ordem de 10 segundos e o teor de prata é calculado considerando-se que as atividades no tempo zero, obtidas por extrapolação gráfica da curva de decaimento do isótopo  $^{110}\text{Ag}$ , são proporcionais à massa de prata irradiada.

Métodos destrutivos de análise por ativação foram aplicados, no presente trabalho, para determinar simultaneamente o estanho, antimônio, arsênio, cobre, prata e cromo. Os dois primeiros elementos são macroconstituente da liga e os demais constituem impurezas ao nível de traços. A formação do  $^{122}\text{Sb}$  por reação  $(n, \gamma)$  é bastante favorável (ver Apêndice II, Tabela I) e após a irradiação das amostras, resulta uma elevada atividade devida a esse rádioisótopo, o que impede a detecção dos outros elementos presentes ao nível de traços. Assim, somente com uma separação seletiva do antimônio, seria possível a determinação dos outros elementos da liga de estanho-chumbo.

A separação do  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{76}\text{As}$  é um importante problema na Radioquímica e na Análise por Ativação porque as energias dos principais fotopicos desses isótopos (559 keV e 564 keV, respectivamente) são bastante próximas para que seja permitida a detecção e a contagem simultânea, utilizando cintiladores de NaI(Tl). Dependendo das quantidades relativas de  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , como no caso da liga de estanho-chumbo, onde o teor de antimônio é elevado quando comparado ao teor de arsênio, mesmo com o uso de

detector de Ge-Li não é possível se obter uma resolução correspondente dos fotopicos de 559 keV para o  $^{76}\text{As}$  e 564 keV para o  $^{122}\text{Sb}$ . As atividades correspondentes aos fotopicos de menor intensidade do  $^{76}\text{As}$ , são, em geral, ineficazes para uma determinação precisa, a não ser que se utilize um tempo de contagem muito longo. Além disso, o fotopico de 657 keV do  $^{76}\text{As}$  coincide com o fotopico principal do isótopo  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  que também está presente em amostras irradiadas da liga.

Extrações com soluções orgânicas de tribenzilamina (TBA), foram aplicadas com êxito por Qreshi e colaboradores<sup>(36)</sup>, para separar antimônio de arsênio e cobre quando na determinação simultânea desses elementos em material de solda. Esses autores trabalharam com uma liga de estanho onde havia um teor de antimônio bastante inferior ao da liga investigada no presente trabalho. O procedimento de Qreshi foi aplicado por Célia Silva Requejo<sup>(37)</sup>, da Coordenação de Radioquímica do Instituto de Energia Atômica, para investigar a possibilidade de analisar a liga de estanho chumbo quando foram obtidas algumas informações úteis na execução do presente trabalho. Verificou-se que também apareciam os elementos cobre e arsênio como impurezas-traços, mas não foi possível determinar o teor de arsênio, visto que mesmo após uma série de quatro extrações consecutivas, aproximadamente 0,4% do antimônio permanecia na fase aquosa. Como a quantidade de antimônio era muito maior que a de arsênio, mesmo os 0,4% restantes eram suficientes para interferir seriamente. Apenas foi possível concluir que havia na liga um teor de arsênio inferior a 9 partes por milhões (ppm).

A cromatografia de fase reversa ou de extração é uma técnica que torna possível o uso da seletividade inerente à extração com solvente e da propriedade de multi-estágios de uma operação cromatográfica. Por essa razão foram feitos estudos para desenvolver um método cromatográfico no qual o procedimento de extração com solvente de Qreshi pudesse ser empregado num processo de separação contínua utilizando sílicagel como suporte, tribenzilamina como fase estacionária e solução clorídrica como fase móvel.

O método desenvolvido por Polito e Lima,<sup>(34)</sup> e que será descrito em detalhe no presente trabalho, permite uma separação de antimônio

de arsênio e de cobre, assim como dos outros elementos presentes na liga, em aproximadamente meia hora, combinando a seletividade da extração com solventes com a simplicidade e a vantagem da separação em multi-estágios da cromatografia.

No Capítulo II do presente trabalho, apresentam-se as consi derações teóricas sobre os métodos empregados na investigação com a liga de estanho-chumbo. Maiores detalhes do problema de interferências devido a reações com matriz que contém estanho são apresentados e também faz-se referência ao método de separação química empregado para separar o antimônio dos demais elementos analisados.

A parte experimental foi dividida em três Capítulos : no Capítulo III são apresentados os reagentes, equipamentos e técnicas gerais a dotados na execução do trabalho; no Capítulo IV apresentam-se o desenvol vivimento experimental do método de retenção do antimônio com a tribenzila mina e a sua aplicação para análise simultânea do antimônio, arsênio, cobre, prata, cromo e estanho; no Capítulo V descrevem-se as determinações feitas por método não destrutivo.

Finalmente, no Capítulo VI discutem-se os resultados obtidos pelos métodos utilizados e apresentam-se as conclusões decorrentes do presente trabalho.

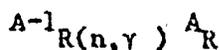
## CAPÍTULO II

### CONSIDERAÇÕES GERAIS

#### II.1 - Interferências Devidas a Reações Nucleares que Ocorrem com Amostras que Contêm Estanho.

Macnhaut, Adams e Hoste<sup>(22-25)</sup> apresentaram vários trabalhos de aplicação da análise por ativação para determinação de impurezas-traços em estanho metálico. Os autores mostraram que a ativação de estanho por meio de neutrons dá lugar à formação de muitos radioisótopos, devido a várias reações nucleares, radioisótopos esses não são de estanho, mas também de antimônio, cádmio, índio e telúrio. Nas Tabelas I, II e III do Apêndice II, apresentam-se os principais radioisótopos formados por irradiação de estanho, a saber, antimônio, cádmio e índio, além dos radioisótopos de próprio estanho formados por reações (n, gama). Pode-se observar que as reações que induzem a formação dos radioisótopos  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{115}\text{Cd}$  e  $^{114\text{m}}\text{In}$ , a partir do estanho, são interferentes na determinação desses elementos por análise por ativação. Essas interferências podem induzir a erros que devem ser corrigidos por irradiação de quantidades conhecidas de estanho para determinar qual a contribuição na formação de cada um dos radioisótopos citados, ou então por cálculos levando em conta as constantes nucleares envolvidas nas reações. Em qualquer procedimento, portanto, deve-se ter um conhecimento da natureza dessas reações interferentes que podem ocorrer com amostras que contêm estanho na matriz.

A determinação de um dado elemento, por ativação com neutrons térmicos, baseia-se na reação do tipo (n, gama) que resulta na formação de um isótopo radioativo, conforme a equação :



onde R designa um elemento químico qualquer.

O radioisótopo  $\Lambda_R$  é usado para determinação do elemento R, comparando-se sua atividade com a atividade de um padrão de massa conhecida irradiado contemporaneamente. Sendo igual o fluxo de neutrons, tanto para amostra como para padrão, as atividades induzidas são proporcionais às massas, de acordo com a equação :

$$\frac{\Lambda_s}{\Lambda_p} = \frac{m_s}{m_p}$$

onde :  $\Lambda_s$  = atividade da amostra  
 $\Lambda_p$  = atividade do padrão  
 $m_s$  = massa da amostra  
 $m_p$  = massa do padrão

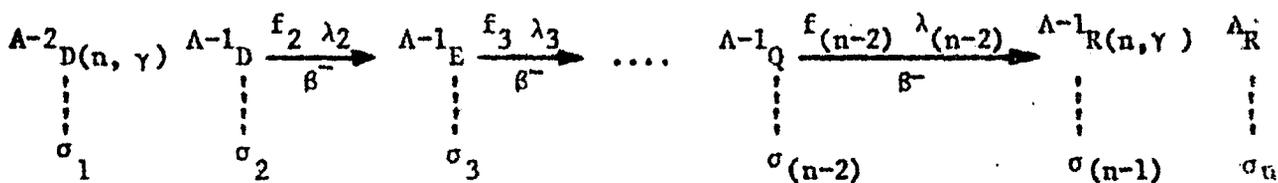
Fundamentalmente existem dois tipos de reações que podem ser interferentes por conduzirem à formação do nuclídeo  $\Lambda_R$  com átomos de outros elementos que não o sendo estudado e existentes na matriz :

a) Reações com limiar de energia - Ocorrem apenas com neutrons cuja energia está acima de um certo valor, e tem a seguinte equação geral :



onde :  $m = 0$  para reações  $(n,p)$   
 $m = 3$  para reações  $(n,\alpha)$   
 $R' \neq R$

b) Cadeia de reações de segunda ordem - cuja equação geral é a seguinte :

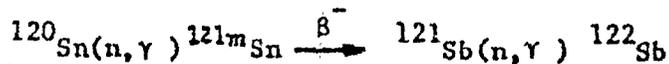
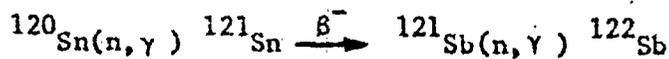


onde :

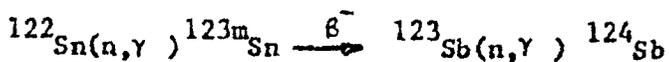
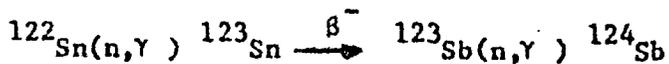
$f_i$  = fração de desintegração do nuclídeo "i"  
 $\lambda_i$  = constante de desintegração do nuclídeo "i"  
 $\sigma_i$  = secção de choque para reações  $(n, \gamma)$  do nuclídeo "i" com neutrons térmicos.

Considerando-se os tipos de reações mencionadas, que para o caso do estanho estão relacionadas nas Tabelas II e III do Apêndice II, fica evidente a importância do conhecimento das interferências e da necessidade de corrigi-las. Pela observação da Tabela I do Apêndice II, verifica-se também as dificuldades que existem ao se analisar uma matriz contendo estanho, por irradiação com neutrons térmicos, devido à formação de muitos radioisótopos, o que dificulta a análise de outros elementos. Tais correções são feitas de acordo com o exposto por Maenhaut e colaboradores. (22-25) No presente trabalho, quando foram realizadas as análises qualitativas da liga de estanho-chumbo, conforme se verá no Capítulo IV, verificou-se que os elementos cádmio e índio não foram detectados nas condições em que foram analisadas as amostras. Durante a realização das análises quantitativas da liga, excepcionalmente, uma das amostras foi irradiada por 24 horas e mesmo nessas condições não foram detectados os elementos cádmio e índio.

Assim, a ocorrência de interferência devida à reação nuclear de neutrons com o estanho das amostras ficou restrita ao caso do antimônio, uma vez que esse elemento está presente na liga de estanho chumbo, mas havendo formação de isótopo desse mesmo elemento como consequência de reações nucleares de segunda ordem. Observando-se as Tabelas II e III do Apêndice II, pode-se verificar que ocorrem duas reações de segunda ordem com o  $^{120}\text{Sn}$ , que terminam no  $^{122}\text{Sb}$ , a saber,



Também ocorrem duas reações de segunda ordem com o  $^{122}\text{Sn}$ , que resultam no  $^{124}\text{Sb}$ , isto é,



Porém, sendo o antimônio um macroconstituente da liga, nessas condições não é significativo o erro induzido por essas reações. Assim, não se tornou necessária a correção dessas interferências, conforme se verá.

Em análise por ativação, a sensibilidade para a análise de diferentes elementos, depende bastante da presença de outras impurezas. Para alguns elementos, as suas concentrações não excedem os limites de detecção para uma dada condição de trabalho, dependendo da existência de tais impurezas interferentes. Maenhaut, Adams e Hoste<sup>(24)</sup> determinaram cádmio e índio como impurezas-traços em estanho metálico, encontrando menos que 5 partes por bilhão (ppb) de cádmio e cerca de 30 ppb de índio. Os autores utilizaram os radioisótopos  $^{115}\text{Cd}$  e  $^{114\text{m}}\text{In}$  e o estanho analisado era uma matriz com elevado grau de pureza. Na liga de estanho chumbo, estudada no presente trabalho, onde o teor de estanho foi determinado como sendo da ordem de 0,12, conforme se verá nos Capítulos IV e V, mesmo que o estanho da liga tivesse cádmio e índio como impurezas em maiores concentrações que aquelas do material analisado por Maenhaut e colaboradores, seria pouco provável que elas fossem detectadas nas condições adotadas. Comprovou-se tal fato quando foram estabelecidos o "limite de detecção" e o "limite de determinação quantitativa" para o cádmio e índio, noções essas a serem conceituadas abaixo.

Os resultados numéricos dessas determinações serão apresentadas no Capítulo IV.

O critério adotado para o cálculo dos limites de sensibilidade para o cádmio e índio foi o de Currie<sup>(10)</sup> e descrito na Dissertação de Passaglia.<sup>(32)</sup> De acordo com Currie, a sensibilidade de um método analítico para um certo elemento, não é função do método em si, mas depende do tipo de amostra a que o método é aplicado. Na determinação da sensibilidade as grandezas de interesse são a massa mínima detectável (limite de detecção), e a massa mínima determinável quantitativamente (limite de determinação). Essas grandezas estão relacionadas com o sinal observado no aparelho (contagem) por meio de um fator de calibração determinado teoricamente ou praticamente, que relaciona a resposta do aparelho com a massa presente, de acordo com as equações :

$$L_D = K m_D \quad (II.1)$$

$$L_Q = K m_Q \quad (II.2)$$

onde :  $L_D$  = Limite de detecção  
 $L_Q$  = Limite de determinação  
 $m_D$  = Massa mínima detectável  
 $m_Q$  = Massa mínima determinável quantitativamente

Os valores de  $L_D$  e  $L_Q$  dependem da radiação de fundo ou branco ( $u_B$ ), e são calculados pelas relações <sup>(10)</sup> :

$$L_D = 2,71 + 4,65 \sqrt{u_B} \quad (II.3)$$

$$L_Q = 50 \left\{ 1 + \left[ 1 + u_B/12,5 \right]^{1/2} \right\} \quad (II.4)$$

## II.2 - Utilização da Tribenzilamina (TBA) em Extração de Íons Metálicos

A tribenzilamina foi empregada no presente trabalho, na extração cromatográfica do antimônio durante a análise destrutiva da liga de estanho chumbo.

De um modo geral as alquil aminas com peso molecular de 250 a 600, funcionam muito bem como agentes da extração de íons metálicos, apresentando uma enorme variedade de aplicações em Química Analítica, em Físico-Química e potencialmente em separações radioquímicas. São citados, na literatura, vários trabalhos nos quais a tribenzilamina foi empregada como agente extrator de íons metálicos. Além do trabalho de Qreshi e colaboradores, <sup>(36)</sup> já mencionado anteriormente, Elleburg e colaboradores, <sup>(12)</sup> utilizaram soluções orgânicas de TBA para extração de zinco. Moore <sup>(26)</sup> usou soluções orgânicas de TBA para extração de plutônio e polônio. Soluções orgânicas de TBA foram empregadas também por Fasolo e colaboradores <sup>(13)</sup> para extração de cromo.

Segundo Coleman e colaboradores, <sup>(8-9)</sup> as extrações com qualquer tipo de amina são semelhantes, no aspecto geral, e o mecanismo de sua ação é semelhante ao mecanismo de "sorção" por amino-grupos ou a

quil-amonco-grupos de resinas trocadoras de íons. Assim, as aminas livres extraem ácidos em solução aquosa, formando alquil-amonco-sais de acordo com a reação abaixo :



O anion da amina pode prontamente ser substituído por outro da fase aquosa, e a troca ocorre com um mecanismo semelhante ao de resinas trocadoras de íons :



Os íons metálicos podem ser extraídos da solução aquosa quando esses formam anion-complexos. Smith e Page<sup>(40)</sup> sugeriram a comparação entre a extração líquido-líquido e a extração com resinas de troca iônica. Esses autores afirmam que o comportamento dos grupos funcionais análogos dos dois sistemas são semelhantes pelo menos em linhas gerais. Tal aspecto é útil porque torna possível algumas previsões com base nos extensos dados dos estudos da "sorção" de resinas trocadoras de íons. Ao mesmo tempo em que ocorrem essas semelhanças gerais, detalhes específicos do comportamento da extração podem diferir significativamente, pelas estruturas individuais que caracterizam um tipo de extrator. Assim, a "sorção" dá uma boa sugestão sobre a natureza da extração, mas não dá idéia do quanto pode ser ampla a viabilidade dessa técnica e das vantagens que ela oferece. Uma das suas vantagens está na possibilidade do controle do grau de extração pela concentração do reagente, escolha do diluente e, principalmente, pelo ajuste da composição e pH da fase aquosa bem como pela possibilidade de ajuste do número de oxidação do metal que forma o anion complexo. Uma alta seletividade é frequentemente preferível a um alto poder de extração por aminas e uma vantagem adicional da extração com alquil-aminas é o controle da seletividade, possível de ser feita pela escolha adequada da estrutura da amina para um correspondente tipo de solução. Assim, por exemplo, em meio de ácido clorídrico pode ocorrer a extração ou não extração de íons, ajustando-se adequadamente o número de oxidação do íon metálico, controlando-se a formação de um dado complexo ou ajustando-se a concentração dos anions que competem com o anion do sal quaternário da amina. A acidez da fase aquosa parece ser a variável de maior importância, operando indiretamente, seja através do equilíbrio de hidrólise do íon metálico, da complexação ou

da competição iônica. O controle da extração confere uma grande versatilidade ao emprego de alquil aminas como agentes extratores.

Dentro de certos limites, as reações de extração e as respostas às variáveis de extração são semelhantes para qualquer tipo de amina utilizada para esse fim. Mas embora ocorram essas similaridades gerais, existem grandes diferenças no comportamento específico das extrações. Particularidades estruturais são responsáveis pela ocorrência de efeitos estéricos, efeitos eletrônicos ou ambos atuando conjuntamente, o que influi bastante na seletividade de extrações com aminas. Todavia convém ressaltar que as questões relativas a esses efeitos não estão totalmente respondidas.

No caso específico da tribenzilamina, Coleman e colaboradores,<sup>(8-9)</sup> relatam que o reagente encontra consideráveis aplicações, sendo possível prever casos especiais de extração devido aos efeitos estéricos dos grupos benzil ligados ao nitrogênio terciário da amina.<sup>(12,26,28)</sup>

### II.3 - A Cromatografia de Fase Reversa ou de Extração

A técnica de cromatografia de fase reversa, também denominada cromatografia de extração, tem recebido ultimamente uma atenção especial dos pesquisadores. O motivo fundamental do sucesso da técnica em separações químicas de interesse analítico, deve-se ao fato de tal técnica combinar a seletividade das extrações líquido-líquido com as vantagens oferecidas por uma operação cromatográfica. Seu desenvolvimento tem permitido várias separações, quer seja no caso de separação de grupos de ions metálicos, ou de um mesmo elemento em diferentes estágios de oxidação. Uma série de aplicações da cromatografia de fase reversa são descritos na literatura.<sup>(1,6,14,30,40)</sup> Um apanhado geral sobre a técnica foi publicado por Cerrai e Ghersini,<sup>(5)</sup> mostrando vários exemplos interessantes de separações químicas realizadas.

De um modo geral, a cromatografia realizada em papel ou em suporte tratados com trocadores orgânicos ou inorgânicos, é denominada "cromatografia de partição em fase reversa", "cromatografia de extração" ou "cromatografia de fase reversa". Quando se trabalha com um composto or

gânico, tal composto é fixado no suporte e constitui a "fase estacionária". A solução percolada através da coluna constitui a "fase móvel". Em trabalhos dessa natureza a fase móvel, é, na maioria das vezes, uma solução inorgânica de ácidos, sais, mistura dos dois ou hidróxidos. O conjunto suporte-fase estacionária-fase móvel constitui o sistema de extração cromatográfica. Em nosso trabalho foi utilizado o sistema "silicagel-tribenzilamina-HCL" (aq.) para separação do antimônio dos demais constituintes da liga de estanho chumbo em estudo.

Em cromatografia de fase reversa o material que constitui o leito da coluna, referido como "suporte", deve ser constituído por partículas de dimensões convenientes para fins cromatográficos e deve atender a algumas exigências especiais que são :

- a) Deve reter o agente extrator de modo que não seja liberado pelas soluções percoladas através das colunas
- b) As partículas devem ser pequenas e uniformes sendo suas dimensões fator de influência no número de pratos teóricos de uma coluna, o que, em última análise, corresponde a sua própria eficiência.
- c) Deve ser quimicamente estável e insolúvel nas duas fases : orgânica e inorgânica.
- d) Deve apresentar necessariamente uma "inércia química" em relação aos compostos percolados.

A escolha de um suporte é frequentemente subordinada à disponibilidade do produto, existindo uma série deles : terras diatomáceas, silicagel, alumina, celulose em pó, cloreto de polivinila com acetato de vinila, <sup>(33)</sup> polifluor-cloroetileno <sup>(15,16)</sup> e polifluoretileno (teflon). <sup>(29,35)</sup> A inércia que se requer de um suporte tem um aspecto ideal, uma vez que quaisquer que sejam os materiais utilizados para esse fim, eles apresentam maior ou menor grau de interação com os compostos neles percolados. Os derivados de teflon são os que realmente mais se aproximam do ideal de inertes. <sup>(4,20)</sup> Todos esses suportes mencionados se prestam a trabalhos de cromatografia de fase reversa.

A escolha da sílicagel com suporte, no presente trabalho, resultou do fato de que o material atende aos requisitos necessários, e principalmente pela disponibilidade e viabilidade econômica do material. A sílicagel silanizada é indicada quando se deseja minimizar os efeitos indesejáveis de interação com os compostos percolados, porém o uso de sílica gel impregnada com poliestireno (isopor), mostra ser um excelente substituto.<sup>(18)</sup>

A "fase estacionária" que é o agente da extração, fixado no suporte, de acordo com Cerrai e Ghersini<sup>(5)</sup> está classificada em quatro tipos fundamentais :

- a) Extratores básicos
- b) Extratores ácidos
- c) Extratores neutros (organo-fosforosos)
- d) Extratores misturas de compostos

A tribenzilamina, de acordo com essa classificação, é caracterizada como extrator básico, grupo esse representado pelas aminas (alifáticas de cadeia longa e aromáticas) primárias, secundárias e terciárias ou ainda por compostos de amonio-quaternário. As aminas são mencionadas usualmente como "trocaadores aniônicos líquidos"<sup>(31)</sup> por apresentarem comportamento semelhantes ao das resinas de troca iônica, conforme foi mencionado anteriormente.

As discussões feitas com respeito ao mecanismo da reação de extração (item II.2 Equações (II.1) e (II.2) são também válidas como modelos da reação de extração cromatográfica. Também é possível o controle da seletividade e/ou da capacidade de extração, pelas mesmas variáveis descritas no item II.1.

O uso da tribenzilamina em nosso trabalho pode ser justificada pelas características próprias do reagente, que atribuem a esse reagente amplas condições de utilização em trabalhos de extração líquido-líquido. Apresenta suficiente poder de extração, suficiente estabilidade química e suficiente resistência à decomposição por efeito de radiação ionizante. No entanto, o principal motivo que determinou a sua escolha, foi a elevada seletividade que a tribenzilamina apresenta para com o antimônio nas

condições de acidez elevada (HCl 9N). Sob essa condição de acidez, ocorre a retenção do antimônio na forma de anion-complexo  $\text{SbCl}_6^-$ , que pode ser assim separado dos demais elementos constituintes da liga de estanho chumbo. O antimônio separa-se de arsênio, na forma de  $\text{AsCl}_5^{2-}$ , e tal seletividade resulta provavelmente de efeitos estéricos ou eletrônicos. Não é possível explicar com certeza o mecanismo de ação desses efeitos, pois embora a utilização de aminas em extrações tenha sido amplamente aplicada, principalmente após o crescente interesse do urânio na indústria nuclear, observa-se que os pesquisadores se preocuparam muito mais em verificar se ocorria ou não a extração do que responder questões relativas às particularidades do fenômeno.

É importante salientar também que, no presente trabalho, não se preocupou com a eluição do antimônio, já que ele constituía interferência, e o objetivo era apenas sua eliminação. Além disso, era fácil transferir as colunas com o antimônio para dentro dos recipientes de contagem, o que foi feito para a contagem correspondente e posterior determinação quantitativa na liga. Pode ocorrer, porém, eventualmente, que, em uma outra aplicação do método, seja exigida uma eluição. Essa eluição poderia ser conseguida com gradientes de concentração do eluente ou, em última hipótese, por diluição da fase estacionária da coluna (TBA) com o solvente orgânico clorofórmio.

**PARTE EXPERIMENTAL**

## CAPÍTULO III

### REAGENTES, EQUIPAMENTOS E TÉCNICAS

#### GERAIS ADOTADOS NA EXECUÇÃO DO TRABALHO

#### III.1 - R e a g e n t e s

Todos os reagentes usados foram de grau analítico :

Ácido clorídrico

Ácido nítrico

Ácido fluorídrico

Água oxigenada 120 volumes

Cloreto de cobre II

Clorofórmio

Cobre metálico

Cloreto de mercúrio II

Índio metálico

Carbonato de cádmio

Antimônio metálico

Estanho metálico

Óxido de cobre II

Nitrato de prata

Trióxido de arsênio

Tribenzilamina

Sílicagel cromatográfica granulometria: 0,05 - 0,2 mm

Soluções : As soluções dos ácidos clorídricos e nítrico foram preparadas diluindo-se os ácidos concentrados. As soluções padrões dos elementos analisados no presente trabalho foram preparadas pela dissolução de óxidos, nitratos ou do elemento na forma metálica.

## III.2 - P a d r õ e s

As soluções padrões dos elementos analisados no presente trabalho foram preparadas conforme rotina sumariada no Quadro III.1.

Foram pipetados 10, 25 ou 50 microlitros dessas soluções, que foram colocadas em papel de filtro de aproximadamente  $1,5 \text{ cm}^2$  de área. A secagem dos padrões foi feita por meio de raios infra-vermelho e após a secagem foram colocados em envelopes de polietileno para serem irradiados. No caso do arsênio, a técnica de preparo dos padrões foi diferente. Irradiaram-se massas conhecidas de  $\text{As}_2\text{O}_3$  e após a irradiação o óxido foi dissolvido e uma alíquota da solução foi utilizada como padrão. Tal procedimento é consequência de serem voláteis os compostos de arsênio, os quais são sublimáveis com o aquecimento, resultando daí a impossibilidade de se confiar num padrão preparado por meio de pipetagem de alíquotas de soluções em papel de filtro e secagem sob luz infra-vermelho.

## III.3 - Aferidores de Fluxo de Neutrons Térmicos

Os aferidores de fluxo foram utilizados para construção da curva padrão de prata e nas irradiações curtas (15 segundos) no caso das análises não destrutivas da prata. O uso de aferidores de fluxo tem por objetivo evitar a ocorrência de erros decorrentes das flutuações de intensidade de fluxo de neutrons do reator. Para esse fim foram usados fios de liga de alumínio-ouro com 0,1% em ouro, fornecido pela firma "Reactor Experiments Inc.". Utilizaram-se também padrões constituídos por soluções de ouro, das quais volumes contendo 100 microgramas de ouro foram transferidos para papel de filtro. Os aferidores acompanhavam cada amostra ou padrão sendo irradiado e os resultados das "atividades no tempo zero", obtidas por meio da curva de decaimento do isótopo  $^{110}\text{Ag}$ , foram corrigidas pela atividade do isótopo  $^{198}\text{Au}$  do monitor de fluxo. As correções feitas foram as seguintes :

- $A_0$  = Atividade no tempo zero, do  $^{110}\text{Ag}$ , em cps
- $\alpha$  = Atividade específica do isótopo  $^{198}\text{Au}$ , em cps/mg
- $\bar{\alpha}$  = Atividade específica média do  $^{198}\text{Au}$  dos fluxômetros
- $\alpha/\bar{\alpha}$  = Fator de correção devido à flutuação de fluxo
- $A_0 \bar{\alpha}/\alpha$  = Atividade inicial da prata, corrigida

QUADRO III.1 - PREPARO DAS SOLUÇÕES PADRÕES DOS ELEMENTOS ANALISADOS

Elemento	Substância Dissolvida	Massa (mg)	Dissolvente	Diluyente	Conc. final em mg/ml	Finalidade
Estanho	Estanho metálico	600	Mistura 1:1 de H F conc. e água oxigenada 120 Vls.	Água	6	Análises não destrutivas
Antimônio	Antimônio metálico	400	Água - Régia	Solução aquosa de ácido tartárico a 5%	4	
P r a t a	Nitrato de prata	300	NH <sub>4</sub> OH sol. aquosa 10%	Água	10 <sup>-1</sup> a 10 <sup>-2</sup>	Análises com separação química
Estanho	Estanho metálico	1 600	Mistura 1:1 de H F conc. e água oxigenada 120 Vls.	Água	16	
Antimônio	Antimônio metálico	400	Água - Régia	Solução aquosa de ácido tartárico a 5%	25	Análises com separação química
C o b r e	Óxido de cobre II	130	H NO <sub>3</sub> conc.	Água	10	
Crômio	Crômio metálico	150	H Cl conc.	Água	0,1	Análises com separação química
P r a t a	Nitrato de prata	60	NH <sub>4</sub> OH solução aquosa 10%	Água	0,4	
Arsênio (*)	Trióxido de arsênio	2,5	Na OH solução aquosa 40%	H NO <sub>3</sub> conc. e água	0,2	

(\*) O elemento arsênio teve sua solução padrão preparada após a irradiação do trióxido de arsênio que acompanhou cada amostra irradiada.

Durante o trabalho, constatou-se que ao se utilizar como aferidores os fios da liga de alumínio-ouro, ocorria precisão insatisfatória em vários resultados, provavelmente devido a falta de homogeneidade do ouro no fio da liga. Daí ocorreu a preferência ao uso de padrões de ouro em solução para evitar a introdução de erros decorrentes de causas não dependentes diretamente da amostra. Tanto os fios de alumínio-ouro como os padrões de ouro utilizados como monitores de fluxo, após decorrido um tempo suficiente para o decaimento do isótopo  $^{198}\text{Au}$ , podem ser usados novamente. Isso constitui uma vantagem do uso do ouro como fluxômetro.

#### III.4 - Irradiação

Para irradiação das amostras e padrões, bem como para os aferidores de fluxo quando empregados, utilizaram-se envelopes de polietileno de aproximadamente 2,5 cm x 1 cm. Esses envelopes foram acondicionados em tubos de polietileno com cerca de 10 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro, denominados "coelhos" ("pneumatic rabbits") quando nas irradiações curtas (inferiores a 30 minutos). Os coelhos foram levados diretamente ao laboratório para o reator por meio de canalização pneumática, levando cerca de 30 segundos para ir ou para voltar do reator. Para irradiações longas (superiores a 8 horas), os envoltórios com as amostras e padrões foram acondicionados em "coelhos" de alumínio, de aproximadamente 5 cm de comprimento e 1,5 cm de diâmetro.

Nos métodos não destrutivos, os tempos de irradiação foram de 15 segundos para análise da prata, e de 60 segundos para análise simultânea de antimônio e estanho. Para as análises com separação química os tempos de irradiação foram de aproximadamente 10 horas. Todas as irradiações foram feitas sob um fluxo de neutrons de aproximadamente  $5 \times 10^{12}$  neutrons. $\text{cm}^{-2}.\text{seg}^{-1}$ .

A razão de se irradiar por tempo mais longo as amostras submetidas a análise com separação química, deve-se ao fato de que as contagens foram feitas em detector de Ge-Li de excelente resolução mas de baixa eficiência quando comparada com os cristais de cintilação de NaI(Tl) que

foram utilizadas para as contagens no caso das análises não destrutivas.

### III.5 - Equipamentos

Durante a realização do trabalho, as contagens das amostras foram feitas utilizando dois tipos de detectores: iodeto de sódio ativado com tálio, do tipo poço, marca "Marshaw", de 7,5 x 7,5 cm e detector de germânio-lítio "Ortec" de 25,6 cm<sup>3</sup>.

O detector de cintilação de NaI(Tl) foi acoplado a um espectrômetro de raios gama "Technical Measurements Corp. (TMC) de 400 canais, modelo 406-2, ou a um analisador de 4096 canais "Nuclear Chicago" operando com 512 canais. O detector de Ge-Li utilizado foi acoplado a um analisador de 4096 canais "Nuclear-Chicago".

Para análise não destrutiva da prata, utilizou-se o sistema NaI(Tl) - TMC 400 canais com o analisador operando como um multiescalímetro. O aparelho acumulava contagens totais por canal durante o tempo de um segundo e o registro da curva de decaimento do isótopo <sup>110</sup>Ag era feito por meio de um registrador automático X-Y modelo 2 "Moseley".

Nas análises destrutivas, as amostras da liga de estanho chumbo dissolvidas com ácido clorídrico foram percoladas através de colunas de sílicagel-tribenzilamina (TBA) conforme técnica descrita por Polito e Lima.<sup>(34)</sup> O leito através do qual se percolavam as soluções tinha 3 cm de altura e o material era acondicionado em colunas cromatográficas de 6 cm de altura, 0,8 cm de diâmetro interno e 1 mm de espessura de parede. Durante as provas iniciais para o desenvolvimento do método de análise, foram utilizados sistemas de uma só coluna. Nas análises da liga foram utilizados sistemas com duas colunas em série, devido a alta atividade do antimônio (isótopo <sup>122</sup>Sb) depois da irradiação. Nessas condições a altura total do leito de sílicagel-tribenzilamina foi de 6 cm de altura, distribuídas entre os dois estágios. Empregou-se um sistema de coleta dos efluentes que ficava sob as colunas, sendo que esse sistema era submetido a vácuo. A

vazão utilizada foi de 0,5 ml/min. Os recipientes ou os tubos de contagens foram colocados no próprio sistema coletor e os efluentes das colunas eram assim diretamente coletados e encaminhados para contagem. As Figuras III.1 e III.2 mostram os esquemas das colunas e do sistema coletor mencionado a cima.

### III.6 - C á l c u l o s

As atividades dos vários isótopos analisados, com exceção da prata-110 na análise destrutiva da prata, foram determinadas calculando-se a área sob o fotopico dos isótopos e subtraindo-se a área correspondente ao trapézio situado na base do fotopico, conforme indicado por Bowen e Gibbons<sup>(3)</sup> e descrito por Passaglia.<sup>(32)</sup> Essas atividades podem ser calculadas de várias maneiras, mas o método da integração da área do pico, feita pelo próprio analisador de raios gama, é geralmente o mais adotado.

Em todos os casos em que duas atividades são utilizadas como medidas, tais sejam as do padrão e as da amostra, devem ser referidas ao mesmo tempo de decaimento radioativo, isto é, deve-se fazer o que se denomina "correção ao tempo zero".

### III.7 - Preparação dos Traçadores Radioativos

Os traçadores radioativos foram empregados durante o estudo para o desenvolvimento do método de retenção cromatográfica do antimônio. Os ensaios de recuperação para determinação do rendimento do método de análise empregado, também foram feitos utilizando traçadores radioativos de cada um dos elementos analisados.

A rotina do preparo e das dissoluções dos radioisótopos utilizados como traçadores está sumariada no Quadro III.2.

Deve-se ressaltar que em todas as provas em que se utilizaram traçadores radioativos, foram adicionados cerca de 0,5 mg/ml de íons cobre não irradiado, às soluções marcadas. A cor verde característica dos íons cobre em meio de ácido clorídrico, serviu como indicador do início das cole

FIGURA III.1

SISTEMAS DE COLUNAS EM SÉRIE UTILI-  
ZADAS PARA RETENÇÃO DO ANTIMÔNIO.

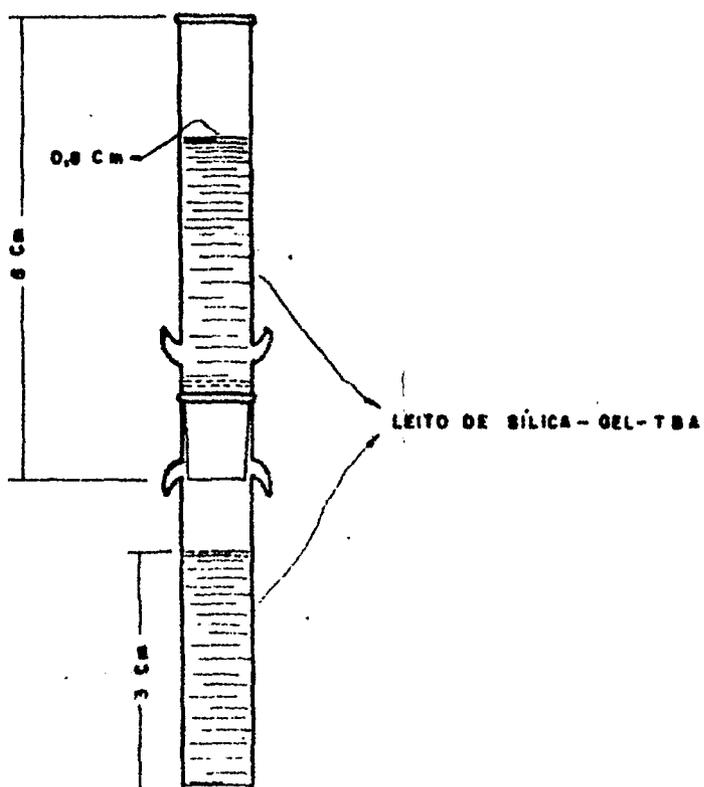
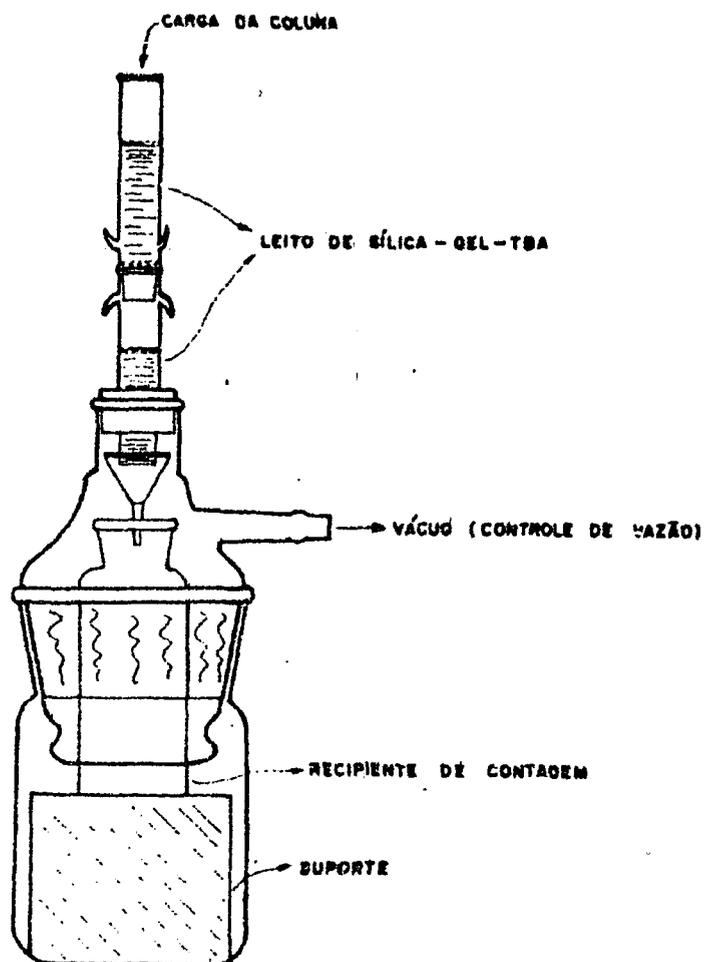


FIGURA III.2

SISTEMA DE VÁCUO CONTROLADOR DE  
VAZÃO E COLETOR DOS EFLUENTES.



(ESCALA 2:1)

Quadro III.2 - Procedimentos de análise

Radioisótopo	Substância Irradiada	Massa (mg)	Tempo de Irradiação	Tempo de Resfriam.	Dissolvente	Dilúente	Conc. final da solução	Finalidade
<sup>124</sup> Sb	Antimônio metálico	10	3 horas	40 dias	Água-régia	H Cl 9 N	0,5 mg Sb/ml	Testes para determinação da vazão e altura das colunas de sílica gel-TBA e testes de retenção de antimônio, cobre e arsênio (Itens V.1, 2 e 3)
<sup>76</sup> As	Trióxido de arsênio	20	10 minutos	1 hora	Na OH solução aquosa 40%	H NO <sub>3</sub> conc.	1,0 mg As/ml	
<sup>64</sup> Cu	Cobre metálico	15	10 minutos	1 hora	H NO <sub>3</sub> conc.	H Cl 9 N	1,0 mg Cu/ml	
<sup>122</sup> Sb	Antimônio metálico	30	30 minutos	1 hora	Água-régia	H Cl 9 N	0,5 mg Sb/ml	Testes de separação de antimônio de arsênio e cobre (Item V.4)
<sup>76</sup> As	Trióxido de arsênio	15	30 minutos	1 hora	Na OH solução aquosa 40%	H NO <sub>3</sub> conc.	0,2 mg As/ml	
<sup>64</sup> Cu	Cobre metálico	10	30 minutos	1 hora	H NO <sub>3</sub> conc.	H Cl 9 N	0,5 mg Cu/ml	
<sup>122</sup> Sb	Antimônio metálico	10	8 horas	20 horas	Água-régia	H Cl 9 N	1,0 mg Sb/ml	Ensaio de recuperação para determinação do rendimento para cada um dos elementos analisados (V.7)
<sup>76</sup> As	Trióxido de arsênio	15	8 horas	20 horas	Na OH solução aquosa 40%	H NO <sub>3</sub> conc.	1,0 mg As/ml	
<sup>64</sup> Cu	Cobre metálico	10	8 horas	20 horas	H NO <sub>3</sub> conc.	H Cl 9 N	1,0 mg Cu/ml	
<sup>110m</sup> Ag	Nitrato de prata	60	8 horas	20 horas	NH <sub>4</sub> OH solução aquosa 10%	Água	8,0 mg Ag/ml	
<sup>117m</sup> Sn	Estanho metálico	50	8 horas	20 horas	Água-régia	H Cl 9 N	9,0 mg Sn/ml	
<sup>203</sup> Hg	Cloreto de mercúrio	10	8 horas	20 horas	H Cl 9 N	H Cl 9 N	1,0 mg Hg/ml	
<sup>115</sup> Cd	Carbonato de cádmio	60	8 horas	20 horas	H Cl 9 N	H Cl 9 N	0,12 mg/ml	
<sup>114m</sup> In	Índio metálico	60	8 horas	20 horas	H Cl 9 N	H Cl 9 N	0,25 mg/ml	

tas dos efluentes quando usando as colunas.

Como traçador de crômio foi utilizada uma solução de  $^{51}\text{Cr(III)}$ , fornecida pela Coordenadoria de Processamento de Materiais Radioativos do Instituto de Energia Atômica, com aproximadamente  $10^{-2}$  mg Cr/ml.

Nos testes de separação do antimônio de arsênio e de cobre, utilizando sistemas com duas colunas de sílicagel-TBA unidas em série, as soluções descritas no Quadro III.2 referem-se às provas onde marcava-se a penas um elemento de cada vez. Nas provas onde foram utilizadas soluções marcadas com os três rádioisótopos, as concentrações são idênticas às mencionadas no Quadro III.2.

Nos ensaios de recuperação utilizando os traçadores radioativos preparados para esse fim, com as soluções de  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$  e  $^{117\text{m}}\text{Sn}$ , preparou-se uma solução mistura transferindo-se para um mesmo balão volumétrico, 2 ml de cada solução, diluindo-se com HCl 9 N até a concentração final de 90  $\mu\text{g Cu/ml}$ , 2  $\mu\text{g Cr/ml}$ , 76  $\mu\text{g Hg/ml}$ , 310  $\mu\text{g Ag/ml}$  e 360  $\mu\text{g Sn/ml}$ , respectivamente.

### III.8 - Rotina da Dissolução e Percolação pelas Colunas de Sílicagel-TBA das Amostras da Liga de Estanho-Chumbo para Análise.

As amostras da liga de estanho chumbo, irradiadas quando nas análises com separação química, ou não irradiadas quando nas provas para verificar a eficiência do método, foram dissolvidas com uma mistura 10:1 de HCl 9 N e  $\text{HNO}_3$  concentrado, com aquecimento sobre banho de areia. Para as amostras da liga, de aproximadamente 200 mg, foram usados, aproximadamente, 15 ml da mistura. Após a dissolução, o volume de cada solução foi reduzido até aproximadamente 1 ml por evaporação. A presença de  $\text{HNO}_3$  assegura que o antimônio e o arsênio da liga assumam sua valência V.

Após resfriamento, as soluções das amostras foram transferidas quantitativamente para o topo do sistema de colunas. A percolação foi feita com vazão constante de 0,5 ml/min e a coleta dos efluentes se inicia quando a cor verde do íon cobre desaparece no fundo da primeira co

luna. A lavagem das colunas fez-se com aproximadamente 3 ml de HCl 9 N e a coleta dos efluentes continuou até o desaparecimento completo da cor verde do íon cobre das colunas.

### III.9 - Rotina do Preparo da Silicagel Impregnada com Tribenzilamina

O preparo da silicagel obedeceu a seguinte rotina :

A silicagel cromatográfica (10 g) com granulometria de 0,05 a 2 mm foi lavada com ácido clorídrico 0,9 N, água destilada e seca por 2 horas a 110°C. Após resfriamento adicionou-se 3 ml de solução 10 mg/ml de poliestireno em clorofórmio, juntamente com mais 5 ml de clorofórmio. O clorofórmio, foi eliminado por evaporação a vácuo a temperatura ambiente. Adicionou-se em seguida 10 ml de uma solução 150 mg/ml de TBA em clorofórmio. Novamente o clorofórmio foi eliminado por evaporação a vácuo. A silicagel assim preparada foi transferida para os sistemas de colunas utilizadas nos testes. (\*)

---

(\*) Os primeiros experimentos foram feitos sem o isopor e concentração de 250 mg/ml de TBA em clorofórmio.

CAPÍTULO IV

ESTUDO DO MÉTODO DE RETENÇÃO DO ANTIMÔNIO COM  
A TRIBENZILAMINA E SUA APLICAÇÃO PARA ANÁLISE  
SIMULTÂNEA DE ANTIMÔNIO, ARSÊNIO, COBRE, CRÔ-  
MIO, PRATA E ESTANIO.

IV.1 - Verificação da Melhor Taxa de Escoamento nas Colunas de Sílicagel-  
-Tribenzilamina.

Após se comprovar a viabilidade da extração do antimônio por cromatografia de fase reversa utilizando colunas de sílicagel impregnadas com tribenzilamina, foram realizados uma série de testes objetivando conseguir a melhor eficiência possível na retenção. Um dos experimentos consistiu na verificação da melhor vazão a ser utilizadas nas colunas.

Para esse fim empregou-se uma solução marcada com  $^{124}\text{Sb}$ , preparada conforme descrição feita no Quadro III.2. Foram empregadas colunas cromatográficas com as dimensões descritas no Item III.5. Deve-se ressaltar que nessas provas iniciais, foram utilizadas uma só coluna de cada vez e o material utilizado como extrator foi preparado conforme rotina descrita no Item III.9, com colunas sem isopor a concentração de TBA em clorofórmio igual a 250 mg/ml.

Aliquotas de 2 ml da solução marcada com o isótopo  $^{124}\text{Sb}$  foram percoladas através de diferentes colunas utilizando-se o sistema de vácuo descrito no Item III.5 que permitia a utilização de diferentes taxas de escoamento.

O melhor resultado foi para uma vazão lenta de 0,5 ml/min. .

aproximadamente, quando se obteve em três experimentos, uma média de 96,6% de retenção do antimônio.

Os espectros de raios gama dos efluentes e das colunas foram medidos com detector de NaI(Tl) com um analisador de 400 canais. Para de terminar a eficiência da retenção foram determinadas as áreas sob os foto picos de 603 keV do  $^{124}\text{Sb}$  nos diferentes testes e essas áreas foram compa radas com as áreas dos padrões do mesmo radioisótopo.

#### IV.2 - Verificação da Melhor Altura das Colunas de Sílicagel-TBA

Para investigar a possibilidade de uma retenção maior para o antimônio, as experiências foram repetidas variando a altura do leito de sílicagel-TBA de 2 a 5 cm. Foi mantida a mesma vazão mencionada no Item IV.1.

Verificou-se que a retenção é mais eficiente quando a altura da coluna é de 3 cm de altura. Em três provas realizadas, obteve-se um va lor médio de 97,1% de retenção. Por outro lado, verificou-se que para co lunas com altura superiores a 4 cm ocorre dificuldades para manter o escoa mento da solução percolada, sendo necessário aplicar maior vácuo, o que provoca uma perda de eficiência na retenção, provavelmente devido ao fato do escoamento se dar de modo não uniforme pelas paredes das colunas e não pelo leito de sílicagel-TBA. Em algumas provas, foram utilizadas colunas de 0,4 cm de diâmetro interno e a altura do leito foi de 8 cm. Nesses ca sos ocorria o mesmo problema, não se obtendo bons rendimentos na retenção.

#### IV.3 - Estudo da Separação Cromatográfica do Antimônio de Arsênio e de Cobre Quando Presentes em Soluções da Liga de Estanho-Chumbo Não Irradiadas.

Três amostras de aproximadamente 500 mg da liga, foram dis solvidas separadamente com uma mistura 10:1 de HCl 9 N e  $\text{HNO}_3$  concentrado. Juntamente com as amostras dissolveram-se cerca de 20 mg de antimônio metá

lico e 20 mg de cobre metálico. Os volumes das soluções da liga foram levados até 25 ml por diluição com HCl 9 N.

Tomaram-se alíquotas de 2 ml das soluções dos traçadores de antimônio, arsênio e cobre, preparadas conforme descrição feita no Quadro III.2, transferindo-as para diferentes balões volumétricos de 10 ml e completando o volume até a marca pela adição da solução da liga preparada anteriormente. Essas soluções da liga marcadas com  $^{124}\text{Sb}$ ,  $^{76}\text{As}$  e  $^{64}\text{Cu}$  servirão como provas para verificação da retenção do antimônio e recuperação de arsênio e cobre nos efluentes. Deve-se observar que cada solução apresentava apenas um elemento marcado na presença de outros elementos não marcados.

Alíquotas de 1 ml de cada solução foram percoladas através de diferentes colunas de sílicagel-TBA. Quando a cor verde do íon cobre adicionado desaparecia no fundo das colunas, as mesmas foram lavadas com 2 ml de HCl 9 N. Os efluentes e as soluções de lavagem foram coletadas diretamente nos tubos de contagem.

Os espectros de raios gama do cobre e arsênio dos efluentes e do antimônio das colunas foram medidos com detector de NaI(Tl) e analisador de 400 canais. Foram determinadas as áreas sob o pico de 511 keV da radiação de aniquilação do  $^{64}\text{Cu}$  e dos fotopicos de 559 keV e 603 keV do  $^{76}\text{As}$  e  $^{124}\text{Sb}$ , respectivamente. Essas áreas foram comparadas com as dos padrões dos mesmos radioisótopos.

Nas Tabelas IV.1, IV.2 e IV.3, são apresentados os resultados das provas realizadas. A retenção do antimônio, assim como a recuperação do arsênio e cobre, mostram-se bastante reprodutíveis e bem próximas de 100%, conforme se pode verificar observando-se essas Tabelas.

#### IV.4 - Estudo da Retenção do Antimônio Presente em Amostras Irradiadas da Liga de Sn-Pb.

A fim de verificar a eficiência da extração cromatográfica do antimônio com amostras reais, foram feitos testes utilizando amostras de

TABELA IV.1

TESTE DA RETENÇÃO DE ANTIMÔNIO UTILIZANDO APENAS  
UMA COLUNA DE SÍLICAGEL IMPREGNADA COM TRIBEN-  
ZILAMINA.

Prova	Atividade do $^{124}\text{Sb}^*$ na coluna (cpm)	Retenção (%)
1	19995	97,0
2	19982	97,0
3	20428	99,1
4	20400	99,0
5	20299	98,0
6	20510	99,5
7	20140	97,7
Média		98,2 **
Desvio Padrão		1,0
* Adicionado : 20610 cpm		

\*\*

A representação dos valores experimentais (média, desvio padrão, etc.), bem como as noções de "Exatidão", "Precisão" e "Erro Médio"; segue o recomendado em "Guide for Use of Terms in Reporting Data". Anal.Chem. 46 (1974) 2258.

TABELA IV.2

TESTE DA RECUPERAÇÃO DE COBRE NOS  
EFLUENTES DAS COLUNAS DE SÍLICAGEL-TBA.

Prova (nº)	Atividade do $^{64}\text{Cu}^*$ no efluen- te (cpm)	Recuperação (%)
1	63285	98,2
2	64397	99,9
3	63163	98,0
4	63882	97,6
5	63789	99,0
6	64077	99,4
7	65108	101,0
Média		99,0
Desvio Padrão		1,1
* Adicionado : 64446 cpm		

TABELA IV.3

TESTE DA RECUPERAÇÃO DO ARSÊNIO NOS  
EFLUENTES DAS COLUNAS DE SÍLICAGEL-  
TBA.

Prova (nº)	Atividade do $^{76}\text{As}^*$ no efluente (cpm)	Recuperação (%)
1	108274	98,9
2	107158	97,9
3	109168	99,8
4	107960	98,9
5	108115	98,8
6	108111	98,8
7	108518	99,2
Média		98,9
Desvio padrão		0,6
* Adicionação :	109403 cpm	

liga irradiada por 8 horas. 500 mg de liga foram irradiadas, dissolvidas e diluídas com HCl 9 N até 10 ml. Aliquotas da solução foram percoladas através das colunas de sílicagel-TBA conforme rotina descrita no Item III.8.

Os espectros de raios gama dos efluentes e das colunas foram medidos com detector de Ge-Li. As áreas sob o fotopico de 564 keV do  $^{122}\text{Sb}$  foram determinadas e a eficiência da retenção foi calculada por comparação dessas áreas com a área do fotopico do mesmo radioisótopo em aliquotas não percoladas.

Em três provas obteve-se um valor médio de 98,0% de retenção, permanecendo cerca de 2% do  $^{122}\text{Sb}$  no efluente. Essa atividade ainda constitui interferência séria para detecção e contagem de  $^{76}\text{As}$ .

Três modificações foram então investigadas para se conseguir uma retenção mais eficiente para o antimônio :

1. Adotou-se o uso de sistemas de duas colunas unidas por meio de junta de vidro esmerilhado, conforme descrição no Item III.5.
2. A sílicagel utilizada foi tratada com esponja de poliestireno(isopor).
3. Diminuiu-se a concentração da tribenzilamina na sílicagel de 25% para 15% em peso.

Aliquotas de 1 ml da solução da amostra da liga irradiada por 8 horas foram percoladas através de diferentes sistemas de duplas colunas em série.

Os espectros de raios gama dos efluentes e das colunas foram medidos com detector de Ge-Li. Novamente as áreas sob os fotopicos de 564 keV do  $^{122}\text{Sb}$  foram determinadas e comparadas com a área do fotopico do mesmo radioisótopo obtido na contagem de aliquotas não percoladas para determinação da eficiência da retenção do antimônio.

Com essas modificações introduzidas foram obtidos valores superiores a 99,5% de retenção. Na Figura IV.1 temos parte de um espectro de raios gama de uma amostra após o decaimento de 20 horas. A linha pontilhada

5798

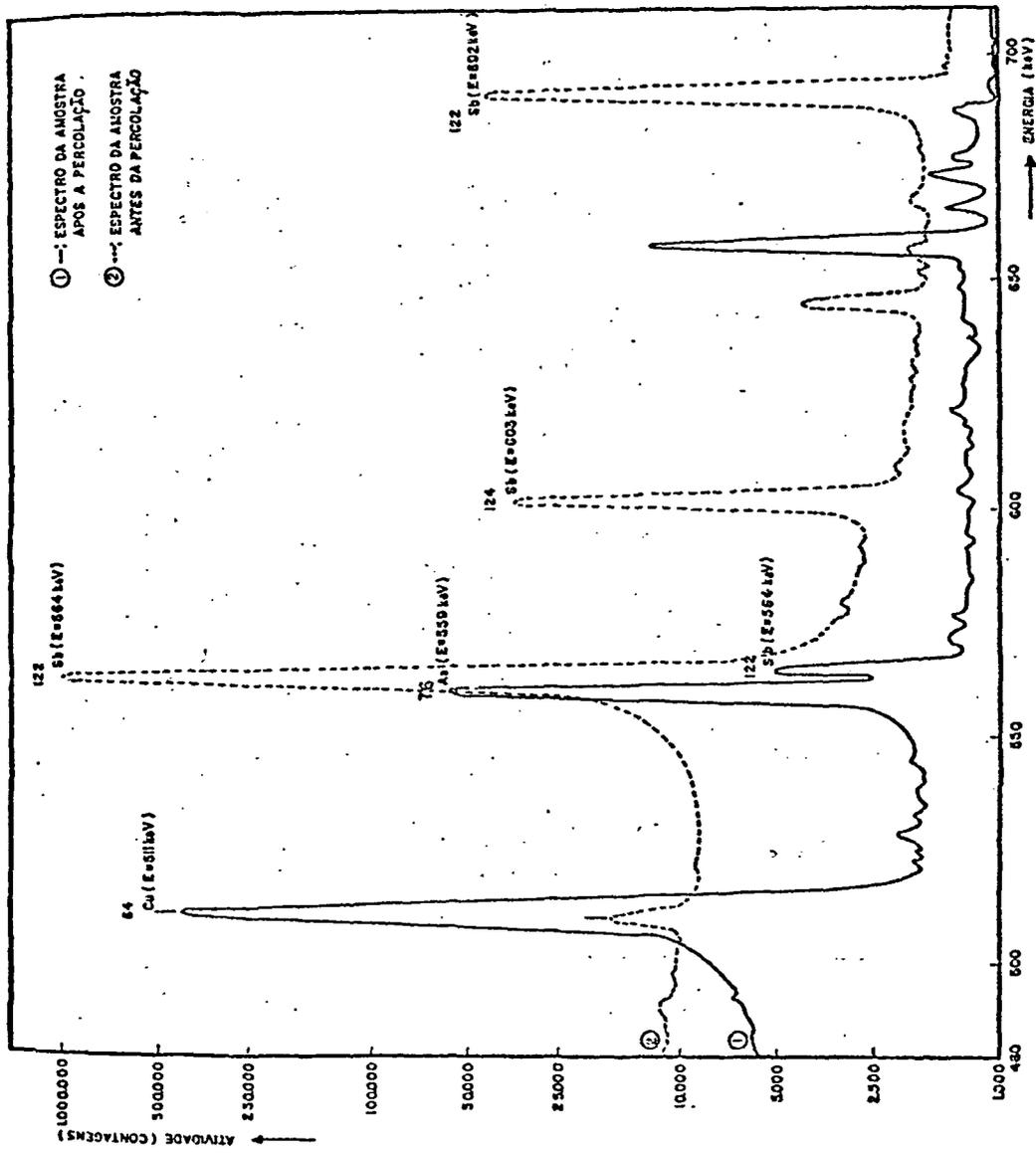


FIGURA IV.1

ESPECTRO DE RAIOS GAMA EVIDENCIANDO A SEPARAÇÃO DO ANTIMÔNIO POR CROMATOGRAFIA DE FASE REVERSA.

da representa a atividade da amostra antes de percolada e a linha cheia, depois da percolação. Note-se que levando em conta o tempo de contagem e a eficiência do contador em relação à posição em que as amostras foram contadas, existe um fator que aumentaria em 72 vezes a atividade da amostra não percolada.

#### IV.5 - Estudo da Separação Cromatográfica do Antimônio de Arsênio e Cobre e Após as Modificações Introduzidas no Método.

Em razão das modificações adotadas para melhorar o rendimento da extração cromatográfica do antimônio, foram realizados novos testes semelhantes aos mencionados no Item IV.3.

Utilizaram-se soluções marcadas preparadas conforme descrição feita no Quadro III.2 e foram utilizados sistemas de duplas colunas em série mencionadas no Item III.5. O material utilizado nas colunas foi o mesmo das provas realizadas com as amostras da liga irradiada.

Aliquotas de 1 ml de cada uma das soluções marcadas foram percoladas através de diferentes sistemas de duplas colunas em série seguindo-se a rotina descrita no Item III.8.

Novamente os espectros de raios gama dos efluentes e das colunas foram medidos com detector de NaI(Tl) acoplado a um analisador de 512 canais. As áreas sob os fotopicos de 559 keV e 564 keV do  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , respectivamente, e a área sob o pico de 511 keV da radiação de aniquilação do  $^{64}\text{Cu}$ , foram determinadas e comparadas com as áreas dos padrões dos mesmos radioisótopos para se verificar a eficiência da retenção do antimônio e a recuperação de arsênio e cobre nos efluentes.

Em sete provas realizadas o valor médio da retenção do antimônio foi igual a  $100,0\% \pm 0,3$  e as recuperações do arsênio e cobre foram de  $99,4\% \pm 0,6$  e  $99,8\% \pm 0,6$ , respectivamente.

Nas Tabelas IV.4, IV.5 e IV.6 apresentam-se os resultados das provas realizadas.

Para se estudar a separação da mistura de arsênio, cobre e antimônio, 1 ml de uma solução marcada com os três radioisótopos com ativi

T A B E L A IV.4

TESTE DA RETENÇÃO DO ANTIMÔNIO UTILIZANDO  
SISTEMAS DE DUAS COLUNAS EM SÉRIE DE SI-  
LICAGEL-POLIESTIRENO-TBA.

Prova (nº)	Atividade do $^{122}\text{Sb}^*$ nas co- lunas (cpm)	Retenção (%)
1	37536	100,0
2	37422	99,7
3	37323	99,4
4	37635	100,3
5	37637	100,3
6	37732	100,5
7	37517	99,9
Média		100,0
Desvio Padrão		0,3
* Adicionado :	37533	

TABELA IV.5

TESTE DE RECUPERAÇÃO DO  $^{64}\text{Cu}$  NOS EFLUENTES DAS  
COLUNAS DE SÍLICAGEL-POLIESTIRENO-TBA.

Prova (Nº)	Atividade do $^{64}\text{Cu}$ * nos efluen- tes (cpm)	Recuperação (%)
1	30440	98,8
2	30869	100,2
3	30642	99,4
4	30709	99,6
5	30996	100,6
6	30937	100,4
7	30763	99,4
Média		99,8
Desvio padrão		0,6
* Adicionado :	30811 cpm	

TABELA IV.6

TESTE DA RECUPERAÇÃO DE ARSÊNIO NOS EFLUENTES  
DAS COLUNAS DE SÍLICAGEL-POLIESTIRENO-TBA.

Prova (Nº)	Atividade do <sup>76</sup> As* no efluente (cpm)	Recuperação (%)
1	7031	98,7
2	7072	99,3
3	7150	100,4
4	7156	100,4
5	7099	99,7
6	7002	98,3
7	7071	99,3
Média		99,4
Desvio padrão		0,6
* Adição :	7121 cpm	

dados conhecidas na qual cada elemento se apresentava com a mesma concentração dos testes individuais, foram percoladas através de diferentes sistemas de duplas colunas de sílicagel-poliestireno-TBA, em série. A técnica de coleta dos efluentes foi a mesma das provas anteriores.

Para se verificar a pureza e a recuperação das frações, os espectros de raios gama de cada uma delas foram examinados com detector de Ge-Li.

Novamente foram determinadas as áreas sob o pico de 511 keV da radiação de aniquilação do  $^{64}\text{Cu}$  e dos fotopicos de 559 keV e 564 keV do  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , respectivamente. Essas áreas foram comparadas com as correspondentes áreas dos padrões dos mesmos radioisótopos para se verificar a eficiência da separação.

A Tabela IV.7 traz o resultado de cinco provas de separação realizadas.

#### IV.6 - Análise Qualitativa da Liga de Sn-Pb

Amostras de aproximadamente 200 mg de liga foram irradiadas por 8 horas e após cerca de 15 horas de decaimento foram dissolvidas e percoladas conforme rotina descrita no Item III.8.

A mistura de sílicagel-poliestireno-TBA foi preparada seguindo-se a mesma rotina descrita no Item III.9.

Os espectros de raios gama dos efluentes e das colunas foram medidos com detector de Ge-Li. As medidas foram feitas após diferentes tempos de resfriamento, variando desde 20 horas até uma semana. A identificação dos radioisótopos foi feita manualmente, com o auxílio de Tabelas de energia dos fotopicos e também com o auxílio de uma das versões do programa "Jane", desenvolvido por P.A.Schubiger<sup>(39)</sup> para análise de espectros de raios gama.

TABELA IV.7

RESULTADO DE 5 PROVAS DE SEPARAÇÃO DO ANTIMÔNIO DE  
ARSÊNIO E COBRE POR CROMATOGRÁFIA DE FASE REVERSA.

Prova (nº)	EFLUENTES				COLUNAS	
	$^{64}\text{Cu}^*$		$^{76}\text{As}^*$		$^{122}\text{Sb}^*$	
	cpm	%	cpm	%	cpm	%
1	23623	99,5	12139	99,1	37921	101,9
2	24194	101,9	12227	99,8	36953	99,3
3	24029	101,2	12031	98,2	38185	102,6
4	23336	98,4	12167	99,4	38256	102,9
5	23245	98,0	12169	99,4	36976	99,4
Média		99,8		99,2		101,2
Desvio padrão		0,7		0,5		0,7
* Adicionado : $^{64}\text{Cu} = 23753$ cpm $^{76}\text{As} = 12247$ cpm $^{122}\text{Sb} = 37200$ cpm						

Na Tabela IV.8 apresentam-se os resultados das análises qualitativas realizadas. Na Figura IV.2 temos um espectro completo de uma das amostras analisadas, após um decaimento de aproximadamente 20 horas. O mercúrio foi identificado pelo pico de 279 keV do  $^{203}\text{Hg}$  e deve-se observar que há pouca probabilidade de ser realmente esse isótopo, porque deveriam ter aparecido os picos de 134 keV e de 77 keV do  $^{197\text{m}}\text{Hg}$  e  $^{197}\text{Hg}$ , respectivamente de 24 e 65 horas de meia-vida. A análise feita pelo computador revelou uma probabilidade de apenas 4% de ser o  $^{203}\text{Hg}$ . Na amostra foi identificada também o  $^{24}\text{Na}$  que muito provavelmente é uma contaminação e não propriamente uma impureza da liga.

Para a determinação dos limites de sensibilidade para o cádmio e índio, amostras de 200 mg da liga de estanho-chumbo foram irradiadas juntamente com massas conhecidas desses elementos nas mesmas condições em que foram feitas irradiações para as análises da liga. Após irradiadas, as amostras foram dissolvidas e percoladas através de colunas de sílica gel-TBA, conforme rotina descrita no Item III.8. Com os dados obtidos nas contagens das amostras da liga e dos padrões de cádmio e índio, foram determinadas a massa mínima detectável e a massa mínima determinável quantitativamente, aplicando-se as equações II.1, II.2, II.3 e II.4 mencionadas no Capítulo II. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela IV.9.

Pelos resultados dos limites de sensibilidade obtidos, pode-se concluir que, se os elementos cádmio e índio estiveram presentes na liga as suas massas nas amostras não excedem os limites de detecção, sendo portanto bastante inferiores às massas mínimas determináveis quantitativamente. Observando-se a Tabela IV.9, nota-se também que os limites de detecção para o índio diminuem de modo bastante significativo quando as contagens das amostras são feitas com maior tempo de resfriamento. Tal fato ocorre em razão do fotopico de 190 keV do  $^{114\text{m}}\text{In}$ , cuja meia-vida é de 50 dias, se localizar na região do espectro da amostra, onde se verifica um elevado valor da radiação de fundo ( $u_B$ ) devida ao efeito Compton referente ao pico de 511 keV da radiação de aniquilação do  $^{64}\text{Cu}$  ( $T_{1/2} = 12,8 \text{ h}$ ). Com um tempo de decaimento da ordem de uma semana, diminui bastante essa radiação de fundo, devido ao decaimento do  $^{64}\text{Cu}$ , e, portanto, diminuem os valores dos limites de detecção e de determinação, o que significa um aumento da sensibilidade para o elemento índio. Tal fato não ocorre com o

TABELA IV.8

RESULTADO DA ANÁLISE QUALITATIVA DA  
LIGA DE Sn-Pb

Fração Analisada	Fotopicos (nº)	E n e r g i a (keV)				Isótopo Correspondente
E F L U E N T E S	1	Tab. 158,4 Det. 159,1				$^{117m}\text{Sn}$
	2	Tab. 255,1 Det. 255,5	391,7 392,0			$^{113}\text{Sn}$
	3	Tab. 279,2 Det. 279,6				$^{203}\text{Hg}$
	4	Tab. 320,1 Det. 320,7				$^{51}\text{Cr}$
	5	Tab. 511,0 Det. 511,0	1345,7 1345,2			$^{64}\text{Cu}$
	6	Tab. 559,1 Det. 559,2	657,0 657,7	1216,3 1216,7		$^{76}\text{As}$
	7	Tab. 564,0 Det. 564,2				$^{122}\text{Sb}$
	8	Tab. 657,7 Det. 657,2	884,6 884,1	937,4 936,9	1384,0 1383,4	$^{110m}\text{Ag}$
	9	Tab. 763,9 Det. 763,3	677,2 677,2			
C O L U N A S	1	Tab. 1368,5 Det. 1367,7	2754,0 2754,0			$^{24}\text{Na}$
	1	Tab. 564,0 Det. 564,0	692,8 692,8	1140,5 1140,1	1256,8 1256,4	$^{122}\text{Sb}$
		2	Tab. 602,6 Det. 602,4			

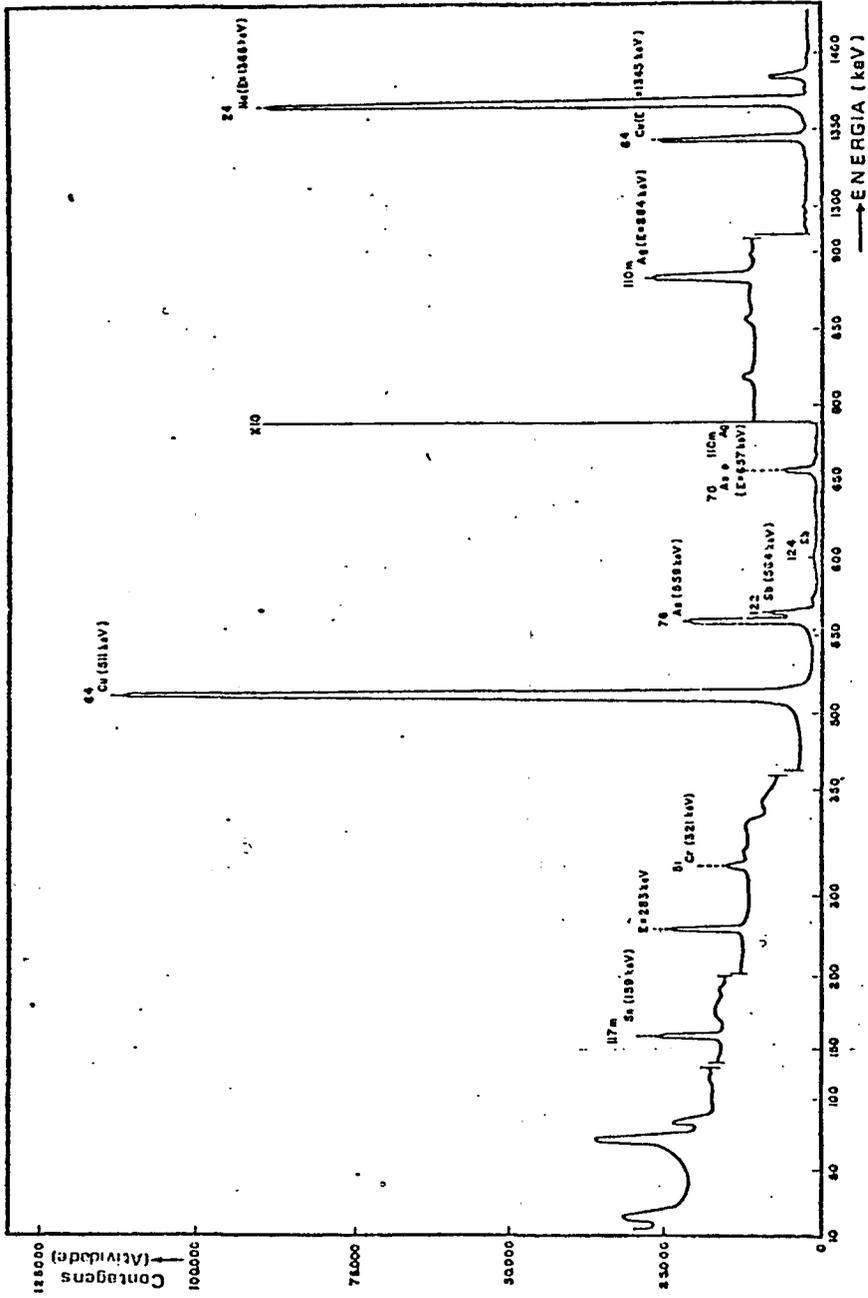


FIGURA IV.2

ESPECTRO DE RAIOS GAMA DE UMA  
DAS AMOSTRAS ANALISADAS.

TABELA IV.9 - RESULTADO DA DETERMINAÇÃO DOS LIMITES DE SENSIBILIDADE PARA O CÁDMIO E ÍNDIO.

Elemento	K cpm/ $\mu$ g	Amostra (nf)	Massa (mg)	Tempo de Resfriamento	$u_B$	$L_D$	$L_Q$	$m_D$ ( $\mu$ g)	$m_Q$ ( $\mu$ g)	Limite de Determina ção Relati vo (ppm)
Cádmio	83,59	1	220,8	20 h	221	79,3	265,8	0,95	3,18	14,4
		2	218,1	20 h	232	73,5	260,7	0,88	3,12	14,2
Índio	42,20	1	220,8	20 h	2758	244,2	784,4	5,79	18,59	84,1
		2	218,1	20 h	2147	215,0	695,9	5,10	16,49	75,6
Índio	39,74	1	220,8	3 d	435	99,7	345,2	2,51	8,68	39,3
		2	218,1	3 d	305	81,2	289,2	2,04	7,28	33,3
Índio	38,25	1	220,8	7 d	165	62,4	232,0	1,63	6,07	27,5
		2	218,1	7 d	148	59,3	221,9	1,55	5,80	26,5

cádmio porque o radioisótopo  $^{115}\text{Cd}$  tem meia vida de 53,5 horas e um tempo de resfriamento da ordem de uma semana implicaria numa diminuição do valor do fator de calibração (K), que relaciona a resposta do aparelho com a massa do padrão de cádmio irradiada, resultando, daí, um aumento dos limites de sensibilidade. Além desse fato, pode-se observar na Figura IV.2, que a radiação de fundo na região dos 527 keV é bem menor que na região dos 190 keV, o que pode justificar o fato de terem sido observados menores valores de limites de sensibilidade para o cádmio, com um tempo de resfriamento de 20 horas, que para o Índio, com um mesmo tempo de resfriamento.

A razão de terem sido calculados os limites de sensibilidade para os elementos cádmio e Índio, prende-se ao fato de que, no Capítulo II, foi mencionada o trabalho de Maenhaut e colaboradores, <sup>(24)</sup> que de terminaram tais elementos em estanho metálico. No presente trabalho houve interesse na verificação da possibilidade de detectar esses elementos, em concentrações da ordem de ppb, nas condições adotadas para a análise da liga.

#### IV.7 - Estudo da Recuperação dos Elementos que Foram Analisados na Liga de Estanho-Chumbo.

Para o estudo da recuperação utilizando as soluções marcadas preparadas conforme rotina descrita no Quadro III.2, sete amostras não irradiadas da liga de estanho-chumbo de aproximadamente 200 mg, foram dissolvidas separadamente em copos de becker de 25 ml. Antes da dissolução, adicionou-se a cada amostra, 1 ml da solução mistura, marcada com  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ ,  $^{51}\text{Cr}$  e  $^{117\text{m}}\text{Sn}$ , 50  $\mu\text{l}$  da solução marcada com  $^{76}\text{As}$  e 250  $\mu\text{l}$  da solução contendo  $^{122}\text{Sb}$ . A dissolução das amostras na presença dos traçadores foi feita conforme a rotina descrita no Item III.8.

Paralelamente preparou-se um padrão múltiplo dos elementos em estudo, transferindo-se para um recipiente de contagem 1 ml da solução mistura de traçadores e 50 microlitros da solução marcada com  $^{76}\text{As}$ . Esse padrão serviu para avaliar a recuperação dos traçadores presentes nos efluentes das colunas. Em um outro recipiente de contagem foram colocados

250 ul da solução marcada com o  $^{122}\text{Sb}$ . Esse padrão serviu para avaliar a recuperação do antimônio presente nas colunas de sílicagel- poliestireno-TBA.

Após a percolação através de sistemas de duplas colunas em série, foram medidos os espectros de raios gama dos efluentes e das colunas com detector de Ge-Li. Foram calculadas as áreas sob o pico de 511 keV da radiação de aniquilação do  $^{64}\text{Cu}$  e dos fotopicos de 159 keV, 280 keV, 321 keV, 559 keV, 564 keV e 885 keV, do  $^{117\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{203}\text{Hg}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ , respectivamente.

As mesmas provas de recuperação descritas para os elementos que foram identificados quando nas análises qualitativas da liga, foram feitas também para os elementos cádmio e índio, utilizando soluções marcadas de  $^{115}\text{Cd}$  e  $^{114\text{m}}\text{In}$  preparadas conforme descrição feita no Quadro III.2. Essas provas de recuperação foram feitas separadamente, tomando-se sete amostras não irradiadas da liga, que foram dissolvidas na presença de aliquotas das soluções marcadas com  $^{115}\text{Cd}$  e  $^{114\text{m}}\text{In}$  e percoladas através das colunas de sílicagel-TBA do mesmo modo que para os outros elementos.

Nas Tabelas IV.10, IV.11 e IV.12, apresentam-se os resultados obtidos nas provas de recuperação. Deve-se observar que apenas para o estanho e mercúrio os rendimentos não foram próximos de 100%.

Na recuperação do estanho, obteve-se um valor médio de  $78,47 \pm 3,6$ . As perdas ocorrem provavelmente devido a adsorção do elemento pelo material contido nas colunas. O rendimento observado nessas provas de recuperação, serviu de base para o cálculo de um fator de correção para as perdas de estanho, quando na realização das análises quantitativas do elemento por método destrutivo.

Quanto ao mercúrio, obteve-se um valor médio de  $87,37 \pm 4,4$  como rendimento das provas de recuperação. As perdas ocorrem provavelmente por volatilização durante a dissolução das amostras. Porém, nas análises qualitativas da liga, o mercúrio foi identificado com bastante incerteza e por essa razão e também pelo fato de ocorrer pouca reprodutibilidade nos testes de recuperação, o que revela que o método não é bastante adequado

TABELA IV.10

RESULTADO DAS PROVAS DE RECUPERAÇÃO  
DE ANTIMÔNIO, ARSÊNIO E COBRE.

Prova (nº)	Colunas		Efluentes			
	<sup>124</sup> Sb*		<sup>76</sup> As*		<sup>64</sup> Cu*	
	cpm µg	%	cpm µg	%	cpm µg	%
1	38491 222,9	100,4	2975 81,0	100,0	39250 89,6	99,6
2	38446 225,7	100,3	2977 81,0	100,1	39120 89,3	99,3
3	37343 219,4	97,5	2950 80,2	99,1	39840 90,0	101,1
4	38431 225,7	100,3	2899 78,9	97,5	39435 90,0	100,1
5	38072 223,7	99,4	2936 80,8	99,7	39318 89,8	99,8
6	38094 223,7	99,4	3077 83,8	103,4	40054 91,5	101,7
7	38518 226,1	100,5	2915 79,4	98,0	39620 90,5	100,6
Média	- 224,3	99,7	- 79,4	99,6	- 90,5	100,3
Desvio Padrão	- 2,0	0,9	- 1,5	1,8	- 0,8	0,9
* Adição nao	38313 cpm 225,0 µg		2975 cpm 81,0 µg		39381 cpm 90,0 µg	

TABELA IV.11

RESULTADO DAS PROVAS DE RECUPERAÇÃO  
DE CRÔMIO, PRATA e ESTANHO.

Prova (nº)	E f l u e n t e s					
	<sup>51</sup> Cr *		<sup>110m</sup> Ag *		<sup>117m</sup> Sn *	
	cpm µg	%	cpm µg	%	cpm µg	%
1	30151 2,0	99,2	1569 311,9	100,6	711 284,4	69,0
2	29600 1,9	99,6	1559 309,7	99,9	527 184,2	51,2
3	30438 2,0	100,1	1553 308,8	99,6	812 283,7	78,8
4	29802 1,9	98,1	1577 313,4	101,1	818 269,6	79,4
5	30125 2,0	99,1	1522 302,6	97,6	786 274,7	76,3
6	29820 1,9	98,1	1570 311,8	100,6	874 305,6	84,9
7	30335 2,0	99,8	1580 313,7	101,2	848 296,3	82,3
Média	- 1,98	98,8	- 310,3	100,1	- 282,2	78,4
Desvio Padrão	- 0,02	1,0	- 3,4	1,1	- 13,0	3,6
* Adicio nado	3395 cpm 2,0 µg		1560 cpm 310,0 µg		1030 cpm 360,0 µg	

TABELA IV.12

RESULTADO DAS PROVAS DE RECUPERAÇÃO  
DE MERCÚRIO, CÁDMIO e ÍNDIO.

Prova (nº)	Efluentes					
	203 <sup>Hg</sup> *		115 <sup>Cd</sup> *		114m <sup>In</sup> *	
	cpm µg	%	cpm µg	%	cpm µg	%
1	1409 66,1	87,0	6752 116,8	99,8	11566 244,4	97,0
2	1359 62,1	81,7	6681 115,6	98,8	11618 245,5	97,4
3	1324 62,1	81,7	6948 120,1	102,7	12222 258,0	102,4
4	1489 69,8	64,8	6623 114,5	97,9	11862 250,5	99,4
5	1382 64,8	85,3	6441 111,4	95,2	11633 245,7	97,5
6	1465 68,1	90,4	6607 118,1	100,9	11716 247,5	98,2
7	1513 70,9	93,4	6488 116,2	99,3	11898 251,2	99,7
Média	- 66,3	87,3	- 116,1	99,2	- 248,9	98,8
Desvio Padrão	- 3,3	4,4	- 2,8	2,4	- 4,7	1,9
* Adicio nado	1620 cpm 76,0 µg		6764 cpm 117,0 µg		11931 cpm 252,0 µg	

para esse elemento, o mercúrio não foi analisado quantitativamente na liga de Sn-Pb.

#### IV.8 - Análise Quantitativa da Liga de Estanho-Chumbo por Método Destru ti vo.

O método empregado foi o da retenção do antimônio em colunas de sílicagel-poliestireno-tribenzilamina, permitindo a determinação do estanho, arsênio, cobre, cromo e prata nos efluentes das colunas, livre da interferência causada pela presença de antimônio.

Os padrões foram preparados conforme descrição feita no Quadro III.1 e preparados para irradiação conforme descrição apresentada no Item III.2. Os padrões de cobre, cromo, prata e estanho foram colocados sobre um mesmo papel de filtro. Após a irradiação, o papel de filtro e uma alíquota da solução do trióxido de arsênio, irradiação contemporaneamente, foram transferidos para um recipiente de contagem, constituindo-se assim o padrão múltiplo para análise dos efluentes das colunas. O padrão de antimônio foi preparado pipetando-se uma alíquota da solução em papel de filtro separado, visto que esse elemento foi analisado separadamente dos demais.

Para análise quantitativa da liga, amostras de aproximadamente 200 mg foram irradiadas juntamente com os padrões. Após resfriamento as amostras foram dissolvidas e percoladas através de sistemas de duplas colunas em série, conforme rotina descrita no Item III.8.

Os espectros de raios gama dos efluentes e das colunas foram medidos com detector de Ge-Li. Foram determinadas as áreas sob o pico de 511 keV da radiação de aniquilação do  $^{64}\text{Cu}$  e dos fotopicos de 159 keV, 321 keV, 559 keV, 564 keV e 835 keV do  $^{117\text{m}}\text{Sn}$ ,  $^{51}\text{Cr}$ ,  $^{76}\text{As}$ ,  $^{122}\text{Sb}$  e  $^{110\text{m}}\text{Ag}$ , respectivamente. Essas áreas foram comparadas com as áreas dos fotopicos dos correspondentes radioisótopos presentes nos padrões, para avaliação dos teores de cada um dos elementos na amostra.

Na Tabela IV.13 apresentam-se os resultados obtidos na análise de 14 amostras irradiadas.

TABELA IV.13 - RESULTADO DA ANÁLISE QUANTITATIVA DA LIGA DE Sn-Pb.

Amostra (nº)	Massa (mg)	Colunas				E f l u e n t e s							
		Antimônio mg	Zn %	Estanho mg	Zn %	Arsênio µg	ppm	Cobre µg	ppm	Prata µg	ppm	Cromo µg	ppm
1	225,70	0,48	0,21	0,34	0,15	0,33	1,5	7,27	32,2	5,30	23,5	2,40	10,6
2	225,90	0,51	0,23	0,30	0,13	0,31	1,4	7,23	32,0	5,40	23,9	2,32	10,3
3	215,05	0,49	0,23	0,28	0,13	0,25	1,2	6,91	32,1	5,14	23,9	2,23	10,4
4	219,95	0,49	0,22	0,29	0,13	0,29	1,4	7,31	32,2	4,67	21,2	2,39	10,9
5	224,95	0,52	0,23	0,29	0,12	0,26	1,2	7,50	33,3	4,93	21,9	2,49	11,1
6	217,15	0,51	0,23	0,27	0,13	0,28	1,3	6,75	31,1	4,98	22,9	2,09	9,6
7	212,55	0,47	0,22	0,26	0,12	0,36	1,7	6,63	31,2	5,18	24,4	2,34	11,0
8	212,55	0,46	0,21	0,29	0,13	0,30	1,4	6,87	32,3	5,42	25,5	2,27	10,7
9	211,10	0,51	0,24	0,23	0,11	0,34	1,6	6,35	30,1	4,66	22,1	2,31	10,9
10	214,35	0,51	0,24	0,23	0,11	0,26	1,2	6,51	30,4	5,05	23,6	2,32	10,8
11	202,45	0,45	0,22	0,25	0,12	0,29	1,4	6,26	30,9	4,30	21,2	2,23	11,0
12	203,50	0,43	0,21	0,30	0,15	0,33	1,6	6,20	30,5	4,30	21,1	2,04	10,0
13	207,30	0,51	0,25	0,32	0,15	0,32	1,5	7,22	34,8	4,49	21,6	2,27	10,9
14	212,95	0,46	0,22	0,31	0,16	0,35	1,6	6,87	32,3	4,47	21,0	2,18	10,2
Média	-	-	0,23	-	0,13	-	1,4	-	31,9	-	22,7	-	10,6
Desvio Padrão	-	-	0,01	-	0,01	-	0,2	-	1,3	-	1,4	-	0,4

CAPÍTULO VANÁLISE NÃO DESTRUTIVA DE ESTANHO, ANTIMÔNIO E PRATA NA LIGA DE ESTANHO-CHUMBO.V.1 - Determinação Simultânea de Estanho e Antimônio.

Foi verificada que havia possibilidades de aplicação de métodos não destrutivos de análise por ativação, quando foram feitas irradiações de um minuto com as amostras da liga de estanho-chumbo. Nos espectros de raios gama das amostras, medidos com detector de NaI(Tl), mostraram-se suficientemente separados os fotopicos de 326 keV e de 564 keV, respectivamente do  $^{125}\text{Sn}$  e  $^{122}\text{Sb}$ . A Figura V.1 representa o espectro onde aparecem os dois fotopicos.

Além desses dois fotopicos foram observados mais três: um de energia muito baixa, provavelmente raios X, o segundo com energia de 60 keV e o terceiro com energia de 140 keV. Foram feitas várias contagens consecutivas para determinar a meia-vida dos radioisótopos correspondentes para poderem ser identificados. Os resultados obtidos constam da Tabela V.1.

Para determinação quantitativa do estanho e antimônio, foram irradiadas amostras de aproximadamente 50 mg da liga de estanho-chumbo durante 60 segundos. Padrões de 150 ug e 100 ug de estanho e antimônio respectivamente, foram irradiados contemporaneamente. Esses padrões foram preparados conforme descrição feita no Item III.2.

As medidas para o estanho foram feitas 8 minutos após a saída do "coelho" do reator, e, para o antimônio, após 24 horas de resfriamento. As áreas sob os fotopicos de 326 keV e de 564 keV do  $^{125}\text{Sn}$  e  $^{122}\text{Sb}$ , respec

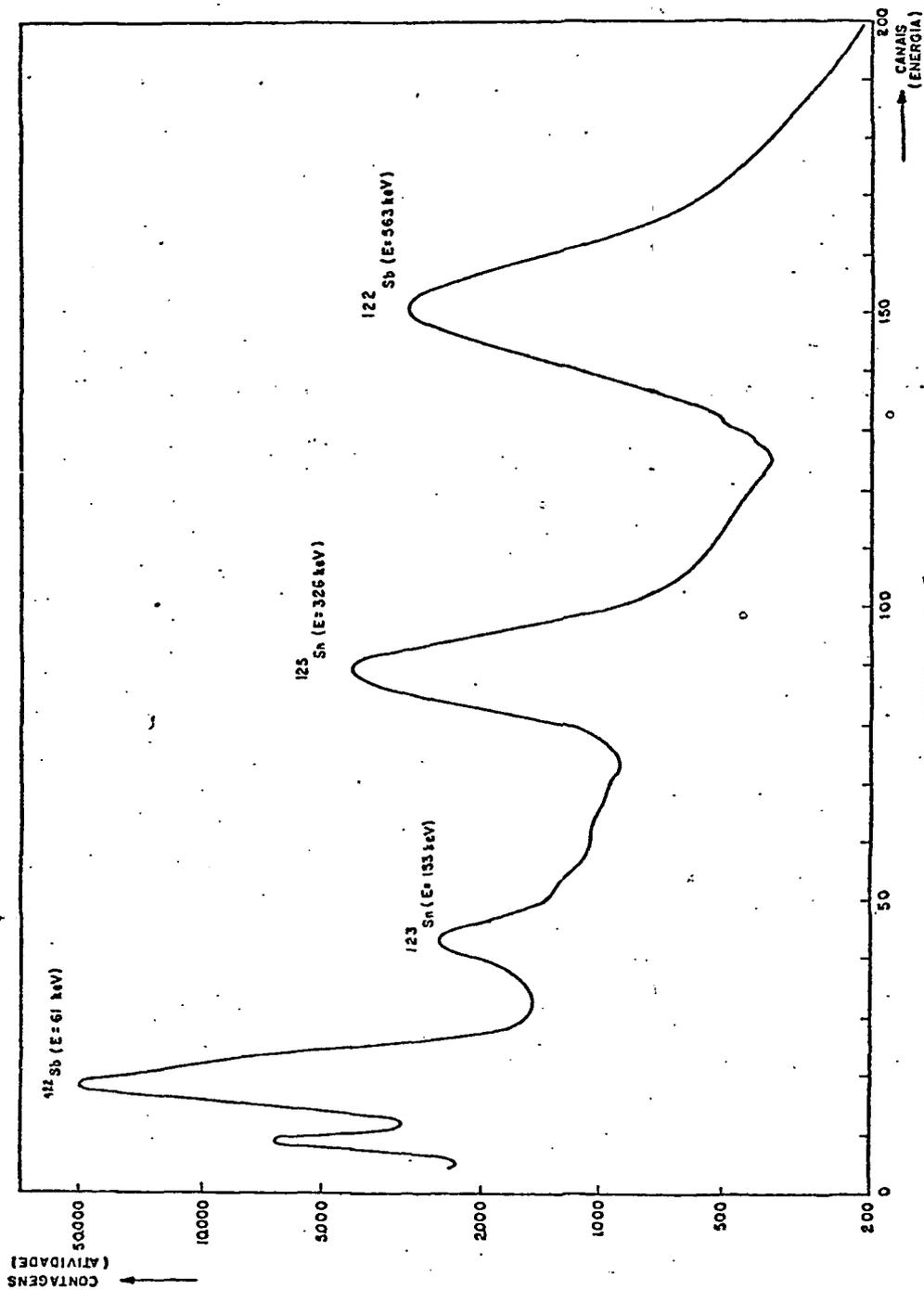


FIGURA V.1

ESPECTRO DE RAIOS GAMA DE UMA AMOSTRA DA LIGA DE ESTANHO-CHUMBO IRRADIADA POR 60 SEGUNDOS, OBTIDO COM DETECTOR DE NaI(Tl).

TABELA V.1RESULTADOS DA ANÁLISE QUALITATIVA EFETUADACOM AMOSTRAS DE 50 mg DA LIGA DE Sn-Pb.

Índice (nº)	Energia (keV)	Meia-Vida	Isótopo Cor- respondente
1	Raio-X não identificado	-	-
2	Exp. 60	Exp. 3,6 m	$^{122}\text{Sb}$
	Tab. 61	Tab. 3,5 m	
3	Exp. 140	Exp. 35,5 m	$^{123}\text{Sn}$
	Tab. 153	Tab. 40,0 m	
4	Exp. 320	Exp. 9,6 m	$^{125}\text{Sn}$
	Tab. 326	Tab. 9,5 m	
5	Exp. 560	Exp. 2,7 d	$^{122}\text{Sb}$
	Tab. 564	Tab. 2,8 d	

Exp. = Determinado experimentalmente  
Tab. = Valor Tabelado

tivamente, foram determinadas e comparadas com as áreas dos fotopicos correspondentes dos padrões. A contribuição de atividade do isótopo  $^{76}\text{As}$  no fotopico do  $^{122}\text{Sb}$  é desprezível, pois a massa de antimônio na liga é muito maior que a de arsênio, que é praticamente desprezível na liga.

Na Tabela V.2 são apresentados os resultados das análises de estanho e antimônio, realizadas com amostras da liga de estanho-chumbo.

#### V.2 - Determinação da Prata pela Curva de Decaimento do Isótopo $^{110}\text{Ag}$

Irradiando-se amostras de 50 mg da liga de estanho-chumbo por 15 segundos, utilizando-se os dispositivos de envio e retorno automático das amostras através do sistema pneumático, verificou-se, após as contagens, a presença de um radioisótopo que decaía com meia vida de 24 segundos. Tal meia vida corresponde exatamente ao isótopo  $^{110}\text{Ag}$ , evidenciando-se assim a possibilidade de análise da prata por método não destrutivo, pela curva de decaimento desse isótopo.

Para execução da análise, preparou-se uma curva padrão de prata com os dados obtidos na irradiação de quantidades conhecidas do elemento. Os padrões foram preparados conforme descrição feita no Item III.2. Os padrões foram irradiados juntamente com monitores de fluxo e foram realizadas quatro irradiações para cada massa. As contagens foram feitas aproximadamente 50 segundos após a saída do "coelho" do reator, utilizando-se detector de NaI(Tl). O analisador, funcionando como um multiescalímetro registrou contagens totais em cada canal durante o tempo de um segundo e com os dados registrados foram construídas curvas de atividade em função do tempo, das quais se obtinham as "atividades no tempo zero" para as diferentes massas irradiadas. Na Tabela V.3 estão os dados de massa irradiada (em microgramas) e atividades no tempo zero (em contagens por segundo) que foram utilizadas para o cálculo dos parâmetros da reta padrão que é representada pela Figura V.2. Nessa Tabela, "Y" significa valores de contagens, cujos valores teóricos (calculados) e valores médios (experimentais) constam também na Tabela. Os desvios foram calculados considerando-se os quatro pontos experimentais determinados para cada valor de massa de prata irradiada, em relação às médias para cada valor de massa de prata. O  $\bar{X}$  sig

T A B E L A V.2

RESULTADO DA ANÁLISE DO ESTANHO E ANTI-  
MÔNIO POR MÉTODO NÃO DESTRUTIVO.

Amostra (nº)	Massa (mg)	Massa de Es- tanho deter- minada (µg)	Teor de Es- tanho (%)	Massa de Antimônio determinada (µg)	Teor de An- timônio
1	44,80	72,8	0,16	123,3	0,27
2	57,15	80,9	0,14	132,1	0,23
3	56,60	93,1	0,17	120,5	0,21
4	59,55	95,6	0,16	129,1	0,22
5	55,70	95,3	0,17	115,6	0,21
6	56,40	93,4	0,17	116,4	0,21
7	54,06	95,1	0,18	112,3	0,21
8	58,35	90,1	0,15	124,0	0,21
9	60,65	91,6	0,15	141,4	0,23
10	55,56	88,1	0,16	111,5	0,20
11	56,75	94,6	0,17	117,1	0,21
12	55,50	88,1	0,16	121,3	0,22
Média			0,16		0,22
Desvio Padrão			0,01		0,05

## TABELA V.3

## DADOS PARA O TRAÇADO DA RETA PADRÃO DE PRATA.

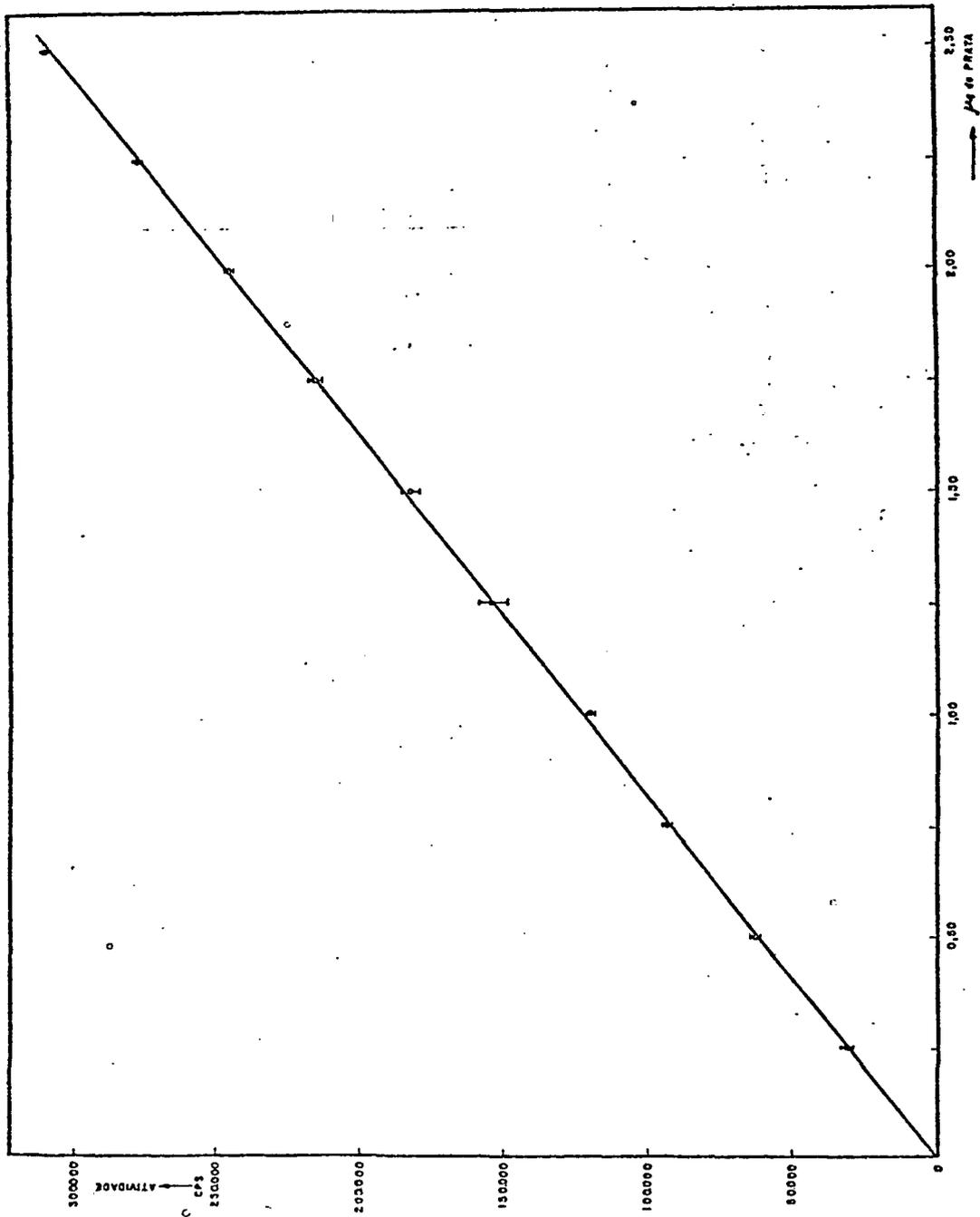
Massa de Prata (X) ( $\mu\text{g}$ )	Atividades no Tempo Zero (Y) (cps)				Y Teórico (calculado) (cps)	Y Médio (exper.) (cps)	Desvio Padrão
	19	29	39	49			
0,25	32875	30468	32227	28460	30769	31007	2800
0,50	64384	60976	61942	63812	61582	62779	1490
0,75	93586	93629	96732	94247	92395	94549	1590
1,00	118509	120081	120538	121783	123208	120228	1353
1,25	151782	161062	150009	155562	154021	154604	4888
1,50	179943	180200	183216	186494	184834	182463	3071
1,75	217262	214973	218315	213128	215666	215919	2324
2,00	245462	247015	244915	243694	246460	245272	1377
2,25	280666	276985	276080	278594	277273	278081	1746
2,50	309517	310219	309041	310529	308085	309826	688

Equação da reta :  $Y = A + B (X - \bar{X})$

Parâmetros calculados :  $A = 1,6942727 \times 10^5$

$B = 1,2325171 \times 10^5$

$\bar{X} = 1,3750000$



**FIGURA V.2**  
**RETA PADRÃO DE PRATA : ATIVIDADE NO TEMPO**  
**ZERO EM FUNÇÃO DE MASSA IRRADIADA.**

nifica a média dos valores de massa irradiada.

Para as análises realizadas, amostras de aproximadamente 50 mg da liga foram irradiadas e contadas nas mesmas condições dos padrões. Os teores de prata foram determinados por interpolação gráfica das atividades no tempo zero obtidas, na reta padrão de prata.

Na Figura V.3 temos um exemplo de curva obtida por irradiação de uma das amostras, mostrando a determinação da atividade no tempo zero e a meia vida do isótopo  $^{110}\text{Ag}$ .

Na Tabela V.4 apresentam-se os resultados das determinações realizadas.

### V.3 - Observação a Respeito da Auto Absorção de Raios Gama pelas Amostras Analisadas.

Considerando-se que as análises de estanho, antimônio e prata por métodos não destrutivos de análise por ativação, foram feitas em amostras cuja matriz é constituída por chumbo, alguns cuidados foram tomados a fim de minimizar erros decorrentes da auto absorção de raios gama pelas amostras. Assim, todas as determinações foram feitas com amostras de espessura inferior a 0,2 mm. Nessas condições pode-se considerar desprezível o efeito de auto absorção de raios gama pelas amostras analisadas. Essa conclusão baseou-se na observação dos dados de uma Tabela de auto-absorção de raios gama calculada para diversas energias com diversas espessuras de amostras de chumbo. <sup>(19,38)</sup> A Tabela mencionada está no Apêndice III do presente trabalho.

O isótopo  $^{125}\text{Sn}$  não consta da Tabela do Apêndice III, mas a percentagem de diminuição devido a auto-absorção pode ser estimada como sendo da ordem de 3%, visto que a energia do fotopico é um pouco menor que a energia do  $^{117}\text{Cd}$  e as amostras utilizadas nas análises tiveram espessuras inferiores a 0,2 mm.

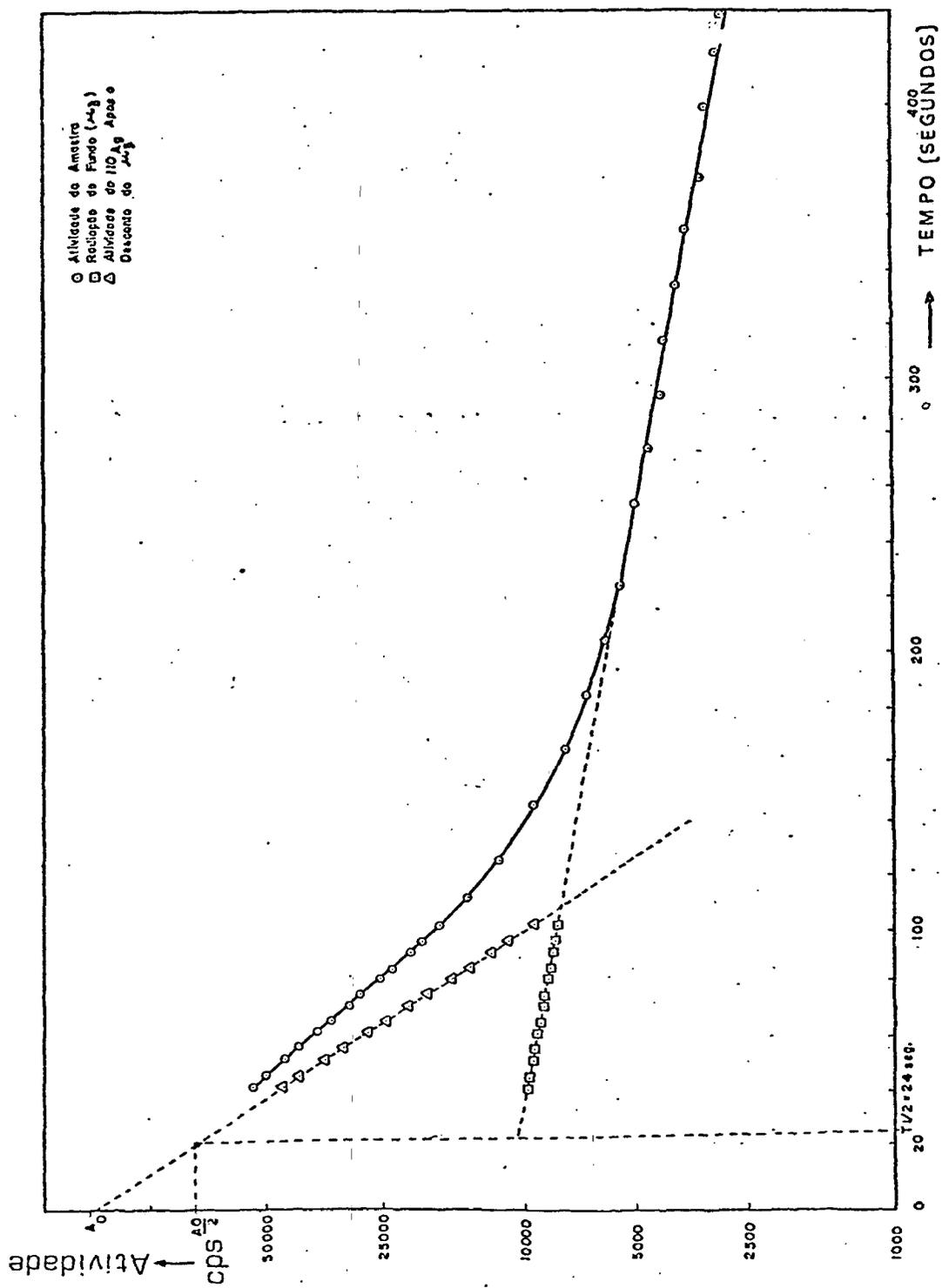


FIGURA V.3  
 EXEMPLO DE CURVA DE DECAIMENTO OBTIDA  
 APÓS IRRADIAÇÃO DE 50 mg DA LIGA.

TABELA V.4RESULTADO DA ANÁLISE DE PRATA PORMÉTODO NÃO DESTRUTIVO

Amostra (nº)	Massa (mg)	Atividade no tempo zero (cps)	Massa de prata de termina- da (µg)	Teor de prata (ppm)
1	52,45	139642	1,13	21,6
2	57,40	147816	1,20	20,9
3	55,95	148198	1,21	21,6
4	60,05	160244	1,30	21,6
5	59,05	158277	1,29	21,8
6	60,90	159121	1,29	21,2
7	56,46	146516	1,19	21,1
8	57,25	147753	1,20	21,0
9	58,35	153317	1,26	21,6
10	54,06	146223	1,22	22,6
11	49,50	137772	1,12	22,6
12	56,60	146596	1,19	21,0
Média				21,5
Desvio Padrão				0,5

## CAPÍTULO VI

### DISCUSSÃO e CONCLUSÕES

No presente Capítulo serão discutidos os resultados experimentais obtidos, que foram apresentados nos Capítulos IV e V. Comentar-se-á sobre a eficiência da separação do antimônio, obtida por meio da cromatografia de fase reversa, utilizando o sistema sílicagel-TBA-HCl (aq.) sobre a precisão, exatidão, bem como sobre o erro total das provas de recuperação e sobre as análises destrutivas e as análises não destrutivas. Comentar-se-á também sobre o estudo da sensibilidade do método aplicado para as análises destrutivas, para os elementos cádmio e índio e, finalmente, serão feitas considerações sobre a aplicabilidade do método desenvolvido para retenção do antimônio.

Quando na aplicação do método de retenção do antimônio da liga de estanho-chumbo, no presente trabalho, comprovou-se que a cromatografia de fase reversa, ou cromatografia de extração, apresenta a vantagem de efetuar uma separação eficiente, utilizando-se um volume bem menor de extrator. Tal vantagem resulta da propriedade de multi-estágios que se faz presente no processo e por essa razão o uso de duas pequenas colunas, em uma só etapa de separação, é bem mais eficiente do que quatro ou mais etapas de extração líquido-líquido.

A fase estacionária (TBA) prestou-se muito bem no trabalho, fixando-se satisfatoriamente sobre o suporte (sílicagel) e apresentando uma elevada capacidade de retenção. Foi relevante o fato observado de que com o tratamento com um material inativo, o "isopor", melhorou-se muito a fixação da amina pelo suporte, o que contribuiu para o aumento da eficiência de retenção das colunas.

Nas provas de separação e recuperação mencionadas no Capítu-

lo IV, foram estudados os seguintes elementos: antimônio, arsênio, estanho, cobre, prata, crômio, mercúrio, cádmio e índio. Desses elementos investigados, apenas fica retido nas colunas, o antimônio. Tal fato revela que, se o reagente tribenzilamina não apresenta uma singularidade para o antimônio, pelo menos apresenta uma elevada seletividade, nas condições em que se processa a percolação da fase móvel, ou seja, em meio de HCl 9 N. O fato do estanho ficar retido parcialmente nas colunas foi também observado por G.A. de Jesus.<sup>(18)</sup> Trabalhando com um suporte de  $Al_2O_3$  (alumina), de Jesus observou que o estanho ficava retido mesmo quando se removia, ásticamente, a fase estacionária triocetilamina (TOA), com o eluente álcool etílico. Pode-se inferir daí que a retenção parcial do estanho, observada no presente trabalho, dá-se por adsorção no suporte e não por fixação no agente extrator.

A utilidade da extração do antimônio, empregada no presente trabalho, fica evidente quando se observa a Tabela IV.13, verificando-se que se consegue determinar cerca de 1,5 ppm de arsênio numa liga cuja concentração do antimônio é aproximadamente 10 000 vezes maior.

Um aspecto interessante, que enfatiza a eficiência de retenção do antimônio pela tribenzilamina, e que justifica o fato de se poder analisar pequenas quantidades de arsênio na presença desse elemento, pode ser observado quando se verifica, na Figura IV.2, o grau de descontaminação do antimônio. Considerando-se os valores máximos dos picos de 564 keV do  $^{122}Sb$ , antes e depois da percolação, e levando-se em consideração o fator 72 que multiplica o valor máximo observado na figura pontilhada, que leva em conta a posição em relação ao detector (geometria de contagem), e o tempo de contagem das amostras, nota-se que o grau de descontaminação  $f$  pode ser estimado como sendo da ordem de 1400, isto é,

$$f = \frac{72 \times 10^5}{5 \times 10^3} \approx 1400$$

Quanto aos experimentos feitos durante o estudo da separação do antimônio de arsênio e de cobre, observando-se as Tabelas IV.1 à IV.7 verifica-se que o método é bastante eficiente. Conseguem-se resultados correspondentes a 100% na recuperação de arsênio e cobre nos efluentes.

bem como na recuperação do antimônio retido nas colunas de sílicagel-TBA. Nota-se também que as modificações introduzidas, quando o método foi aplicado às amostras da liga irradiada, objetivando melhorar a retenção para o antimônio, permitiram a obtenção de melhores resultados, o que pode ser observado comparando-se as Tabelas IV.1 à IV.3 com as Tabelas IV.4 à IV.6. Na Tabela IV.7 verifica-se realmente a separação do antimônio de arsênio e de cobre. Nessa Tabela apresenta-se o resultado de cinco provas de separação, onde foram utilizadas alíquotas de soluções contendo os três radioisótopos simultaneamente a saber  $^{64}\text{Cu}$ ,  $^{76}\text{As}$  e  $^{122}\text{Sb}$ .

As provas de recuperação realizadas no presente trabalho, representam as análises artificiais da liga de estanho-chumbo. Os cálculos feitos constam das Tabelas IV.10, IV.11 e IV.12. Essas provas foram feitas empregando-se traçadores radioativos, técnica bastante frequente para avaliar as perdas que eventualmente possam ocorrer durante um processamento radioquímico. De início, pensou-se em compor amostras artificiais da liga de estanho chumbo, contendo quantidades conhecidas dos elementos identificados quando nas análises qualitativas realizadas com amostras da liga. Porém, nas condições em que um dos componentes se apresenta em proporção muito elevada em relação aos demais, como o chumbo da liga em estudo, torna-se difícil avaliar a recuperação dos componentes traços adicionados às amostras artificiais, em decorrência do fato do componente base também ter suas impurezas traços. No caso da liga de estanho-chumbo, tal fato ocorreria também com o estanho e o antimônio que comporiam as amostras artificiais em menores proporções, mas também como macroconstituintes, ou seja, suas impurezas poderiam interferir nos resultados da recuperação. Por esse motivo optou-se pelo emprego dos traçadores radioativos. Radioisótopos dos elementos investigados foram adicionados e processados com as amostras não irradiadas da liga, permitindo determinar o rendimento do processamento para cada um dos elementos envolvidos.

Os desvios padrões relativos indicam a precisão da análise, ou seja, da variação entre os resultados das várias réplicas, sendo calculados como percentagem da média de uma série de experimentos. No caso das provas de recuperação utilizando traçadores radioativos e amostras não irradiadas da liga, foram feitas sete réplicas, e os resultados constam das Tabelas IV.10 à IV.12, do presente trabalho. Os valores dos desvios padrões são apresentados nas Tabelas VI.1, VI.2 e VI.3. Pode-se verificar

TABELA VI.1

RESULTADOS CORRESPONDENTES ÀS PROVAS DE RECUPERAÇÃO DOS  
ELEMENTOS ANTIMÔNIO, ARSÊNIO E COBRE, CUJOS DADOS CONS-  
TAM DA TABELA IV.10. ESTUDO DA EXATIDÃO DO MÉTODO.

Elemento	Massa Colo- cada ( $\mu\text{g}$ )	Massa en- contrada (média) ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Pa- drão ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio ( $\mu\text{g}$ )
Antimônio	225,0	224,3	2,0	- 0,7
Arsênio	81,0	80,6	1,5	- 0,4
Cobre	90,0	90,3	0,8	+ 0,3

TABELA VI.2

RESULTADOS CORRESPONDENTES ÀS PROVAS DE RECUPERAÇÃO DOS  
ELEMENTOS CRÔMIO, PRATA E ESTANHO, CUJOS DADOS CONSTAM  
DA TABELA IV.11. ESTUDO DA EXATIDÃO DO MÉTODO.

Elemento	Massa colocada ( $\mu\text{g}$ )	Massa encontrada (média) ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio ( $\mu\text{g}$ )
Crômio	2,0	1,98	0,02	- 0,02
Prata	310,0	310,3	3,4	+ 0,3
Estanho	360,0	282,2	13,0	- 77,8

TABELA VI.3

RESULTADOS CORRESPONDENTES ÀS PROVAS DE RECUPERAÇÃO DOS  
ELEMENTOS MERCÚRIO, CÁDMIO E ÍNDIO, CUJOS DADOS CONSTAM  
DA TABELA IV.11. ESTUDO DA EXATIDÃO DO MÉTODO.

Elemento	Massa colocada ( $\mu\text{g}$ )	Massa encontrada ( $\mu\text{g}$ )	Desvio Padrão ( $\mu\text{g}$ )	Erro Médio ( $\mu\text{g}$ )
Mercúrio	76,0	65,3	3,3	-9,7
Cádmio	117,0	115,1	2,8	-0,9
Índio	252,0	248,9	4,7	-3,1

que apenas para dois elementos, o estanho e mercúrio, não se obtêm uma boa reprodutibilidade nos resultados e, conseqüentemente, os desvios padrões relativos são maiores em relação aos desvios padrões dos outros elementos investigados.

A exatidão do método destrutivo de análise da liga de estanho chumbo, foi avaliada por meio dos resultados obtidos nas provas de recuperação, que no presente trabalho representem as análises artificiais. O "erro médio", isto é, a diferença entre a média de uma série de resultados e o valor verdadeiro, dá a exatidão de um método de análise. Nas Tabelas VI.1, VI.2 e VI.3 apresentam-se os resultados dos erros médios calculados com os dados das Tabelas IV.10 à IV.12. Esses valores permitem examinar a exatidão do método.

Com excessão dos elementos estanho e mercúrio, os erros médios observados foram sempre baixos. Observando-se as Tabelas IV.10 a IV.12, pode-se verificar que em algumas provas, as massas recuperadas de alguns elementos, foram superiores às massas adicionadas. Pode-se observar também, com excessão dos elementos estanho e mercúrio, que as perdas que ocorrem durante o processamento, são mínimas, pois o número de etapas do processamento é bastante reduzido, pois são feitas apenas a dissolução, transferência do volume e a percolação das soluções das amostras pelas colonas.

Segundo Mc Farren e colaboradores,<sup>(27)</sup> o erro total de um método analítico pode ser calculado pela equação:

$$\text{Erro total} = \frac{\bar{d} + 2s}{\mu} \times 100 \quad (\text{VI.1})$$

onde:  $\bar{d}$  = valor absoluto do erro médio

$s$  = desvio padrão

$\mu$  = valor real

O autor divide os métodos em três categorias, a saber:

- a. Excelentes - quando o erro total é de 25% ou menos
- b. Aceitáveis - quando o erro total é de 50% ou menos
- c. Inaceitáveis - quando o erro total é superior a 50%

Há uma objeção, feita por Eckschlager,<sup>(11)</sup> ao trabalho de Mc Farren, no sentido de que não é levado em consideração pelo autor o significado estatístico do erro médio absoluto. O autor sugere então uma equação semelhante para o cálculo do erro total :

$$\text{Erro total} = \frac{\hat{d}_A + 2s}{\mu} \times 100 \quad (\text{VI.2})$$

Nessa equação,  $\hat{d}_A$  é o valor absoluto do erro médio, que, estatisticamente, seja significativamente diferente de zero. Quando o valor absoluto do erro médio não é significativamente diferente de zero, a equação VI.2 se transforma em :

$$\text{Erro total} = \frac{2s}{\mu} \times 100 \quad (\text{VI.3})$$

A significância estatística da diferença de  $\hat{d}_A$  de zero, deve ser examinada por meio do teste  $t$  de Student para um nível de significância  $\alpha = 0,05$ , para um número de graus de liberdade  $\gamma = n-1$ , em que  $n$  é o número de experimentos realizados.

O teste  $t$  de Student, aplicado para os elementos investigados nas provas de separação, revelou que apenas para o estanho e mercúrio o erro médio pode ser considerado como significativamente diferente de zero, do ponto de vista estatístico. Portanto para o estanho e mercúrio aplicou-se a equação VI.1 e para o antimônio, arsênio, cobre, cromo, prata, cádmio e iodo, aplicou-se a equação VI.3 para determinação dos erros totais. Os resultados obtidos constam da Tabela VI.4.

Deve-se ressaltar que na elaboração de sua classificação, Mc Farren e colaboradores,<sup>(27)</sup> consideraram dados obtidos por vários laboratórios para um mesmo método analítico. Nessas condições o erro total referente a esses dados, será sempre maior do que o referente a dados colhidos por um único analista, em um só laboratório.

Com relação às análises quantitativas feitas com as amostras

TABELA VI.4

RESULTADOS DOS CÁLCULOS DOS ERROS TOTAIS PARA OS  
ELEMENTOS INVESTIGADOS NAS PROVAS DE RECUPERAÇÃO  
CUJOS RESULTADOS CONSTAM DAS TABELAS IV.10     À  
IV.12. (MÉTODO DESTRUTIVO).

Elemento	Erro Total (%)	Classificação pelo critério Mc Farren
Antimônio	1,8	Excelente
Arsênio	3,8	Excelente
Cobre	1,8	Excelente
Crômio	2,0	Excelente
Estanho	28,8	Aceitavel
Mercurio	25,1	Aceitavel
Prata	2,2	Excelente
Cádmio	4,8	Excelente
Índio	3,7	Excelente

da liga de estanho chumbo, basicamente foram empregados dois métodos de análise por ativação com neutrons térmicos: métodos destrutivos e métodos não destrutivos. Nas análises destrutivas, empregou-se o método de retenção do antimônio desenvolvido no presente trabalho, cuja exatidão foi discutida com base nas provas de recuperação dos elementos analisados. Os resultados das análises da liga de estanho chumbo por método não destrutivo foram apresentados na Tabela IV.13. Os cálculos dos desvios padrões, cujos valores constam da Tabela, demonstram que há boa reprodutibilidade nos resultados das várias réplicas, o que demonstra que o método, para os seis elementos determinados quantitativamente, apresenta uma boa precisão.

Nas provas de recuperação, foram estudados três elementos que não foram analisados quantitativamente na liga de estanho chumbo, ou seja, os elementos mercúrio, cádmio e índio. O mercúrio, quando nas análises qualitativas da liga, foi identificado pelo fotopico do isótopo  $^{203}\text{Hg}$ , mas essa identificação não foi confirmada porque não apareceram os picos de 134 keV e de 77 keV do  $^{197\text{m}}\text{Hg}$  e  $^{197}\text{Hg}$ , respectivamente, conforme se comentou no Item IV.6, do presente trabalho. Quanto aos elementos cádmio e índio, foram feitos os estudos de sensibilidade para esses elementos, verificando-se que se eles estivessem presentes na liga, estariam abaixo do limite de detecção, (que é 0,91  $\mu\text{g}$  para o cádmio e 1,54  $\mu\text{g}$  para o índio) nas condições em que as amostras da liga foram analisadas. Os resultados do estudo de sensibilidade para o cádmio e índio são apresentados na Tabela IV.8.

Os métodos de análise por ativação não destrutivos foram aplicados para determinação de antimônio, estanho e prata na liga de estanho chumbo. A análise de antimônio e estanho foi feita simultaneamente, e os resultados são apresentados na Tabela V.2. Pode-se verificar que se obtém uma boa precisão nos resultados e que também esses resultados são concordantes com os resultados obtidos por meio de método destrutivo. Na Tabela VI.5 apresenta-se uma comparação entre os resultados obtidos por método destrutivo e os resultados obtidos por método não destrutivo. A média obtida quando foi empregado método não destrutivo, é ligeiramente superior para o estanho.

Quanto à determinação da prata por método não destrutivo deve-se ressaltar que foi a única determinação que foi um pouco diferente

TABELA VI.5

ESTUDO COMPARATIVO ENTRE OS MÉTODOS DESTRUTIVOS E NÃO DESTRUTIVOS PARA ANÁLISE DO ANTIMÔNIO, ESTANHO E PRATA NA LIGA DE Sn-Pb.

Método Elemento	Teor Médio		Desvio Padrão	
	Destrutivo	Não Destrutivo	Destrutivo	Não Destrutivo
Estanho	0,13%	0,16%	0,01	0,01
Antimônio	0,23%	0,22%	0,01	0,05
Prata	22,7ppm	21,5ppm	1,4	0,5

das demais. Na análise da prata, não destrutivamente, aproveitou-se a curva de decaimento do radioisótopo  $^{110}\text{Ag}$ , com meia vida de 24 segundos, e a determinação da atividade não foi feita por integração da área de um fotopico e sim por extrapolação da curva de decaimento para o tempo zero, conforme se pode verificar pela Figura V.3. Deve-se observar que a atividade de outros isótopos de meia vida curta não atrapalham os resultados, por que a atividade no tempo zero é obtida após a subtração da radiação de fundo, conforme indicado na Figura V.3. Os resultados obtidos, que são apresentados na Tabela V.4, mostram que há também uma boa reprodutibilidade e, portanto, uma boa precisão. A comparação entre os teores médios obtidos, por método destrutivo e não destrutivos é feita na Tabela VI.5. Pode-se verificar que os resultados são bastante concordantes.

Para concluir deve-se ressaltar a viabilidade de aplicação da técnica de cromatografia de fase reversa.

A elevada eficiência de cromatografia de fase reversa ou cromatografia de extração, é uma das importantes características da técnica. Essa eficiência é bem maior do que a eficiência de uma extração líquido-líquido, pois, na cromatografia de fase reversa, tem-se presente a situação de multi-estágios.

Outra importante característica está na seletividade. Assim como em uma extração líquido-líquido, é possível se controlar a seletividade de um agente extrator, modificando-se as características da fase móvel. A modificação da acidez da fase móvel, da concentração dos ânions que competem com os ânions do sal quaternário, da amina, o ajuste do número de oxidação do íon a ser extraído são os fatores que permitem o controle da seletividade da extração. Tal fato confere à cromatografia de fase reversa uma enorme versatilidade e, sem dúvida, a técnica pode tornar-se um válido processo de separação para trabalhos em baixas concentrações.

DADOS NUCLEARES DOS ISÓTOPOS INVESTIGADOS OU  
CITADOS NO PRESENTE TRABALHO. (20,39)

Radioisótopo	Reação de formação	$\sigma_{Th}$ (Barns)	Meia-Vida	Energia do raio $\gamma$ (keV)
$^{117m}_{50}Sn$	$^{116}_{50}Sn(n,\gamma) ^{117m}_{50}Sn$	0,006	14,0 d	158,4
$^{115}_{48}Cd$	$^{114}_{48}Cd(n,\gamma) ^{115}_{48}Cd$	0,30	53,5 h	527,8 - 336,3
$^{114m}_{51}In$	$^{113}_{51}In(n,\gamma) ^{114m}_{51}In$	7,8	50,0 d	190,0
$^{203}_{80}Hg$	$^{202}_{80}Hg(n,\gamma) ^{203}_{80}Hg$	3,0	48,0 d	279,2
$^{51}_{24}Cr$	$^{50}_{24}Cr(n,\gamma) ^{51}_{24}Cr$	16,0	27,0 d	320,1
$^{64}_{29}Cu$	$^{63}_{29}Cu(n,\gamma) ^{64}_{29}Cu$	4,4	12,8 h	511,0 - 1345,7
$^{76}_{33}As$	$^{75}_{33}As(n,\gamma) ^{76}_{33}As$	4,3	26,7 h	559,1 - 657,0
$^{122}_{51}Sb$	$^{121}_{51}Sb(n,\gamma) ^{122}_{51}Sb$	6,06	67,2 h	564,0 - 692,8
$^{124}_{51}Sb$	$^{123}_{51}Sb(n,\gamma) ^{124}_{51}Sb$	4,25	60,0 d	602,6 - 1690,9
$^{110m}_{47}Ag$	$^{109}_{47}Ag(n,\gamma) ^{110m}_{47}Ag$	2,0	270,0 d	657,7 - 884,6
$^{110}_{47}Ag$	$^{109}_{47}Ag(n,\gamma) ^{110}_{47}Ag$	82,0	24,0 s	650,0 - 720,0
$^{125}_{50}Sn$	$^{124}_{50}Sn(n,\gamma) ^{125}_{50}Sn$	0,14	9,6 m	320,0
$^{197}_{80}Hg$	$^{196}_{80}Hg(n,\gamma) ^{197}_{80}Hg$	2500	65,0 h	77,4 - 191,4
$^{197m}_{80}Hg$	$^{196}_{80}Hg(n,\gamma) ^{197m}_{80}Hg$	2500	25,0 h	133,9 - 165,0

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS FORMADOS DURANTE A IRRADIAÇÃO DE ESTANHO, ANTIMÔNIO, CÂDMIO E ÍNDIO.

Tabela I - Reações (n,γ)

Reação	$\sigma^{(*)}$ (Barns)	Meia-Vida	Energia do raio γ - (keV)	Elemento radioativo filho	Meia-Vida	Energia do raio γ (keV)
$^{114}\text{Cd}(n,\gamma)$	0,30	53,5 h	527,8	$^{115}\text{In}$	4,5 h	363,3
$^{113}\text{In}(n,\gamma)$	7,8	50,0 d	190,0	$^{114}\text{In}$	71,9 s	
$^{115}\text{In}(n,\gamma)$	65	451 m	417,0			
$^{121}\text{Sb}(n,\gamma)$	6,06	2,74 h	564,0			
$^{123}\text{Sb}(n,\gamma)$	4,25	60,2 d	1690,9			
$^{112}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,3	20 m	79,0	$^{113}\text{Sn}$	115 d	255,1
$^{113}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,8	115 d	255,1	$^{113\text{m}}\text{In}$	1,66h	391,7
$^{116}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,006	14 d	158,4			
$^{120}\text{Sn}(n,\gamma)$	≈ 0,001	~76 a	37			
$^{121}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,16	26,2 h				
$^{122}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,15	40,3 m	160,2			
$^{123}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,001	129 d	1080			
$^{124}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,14	9,6 m	332,0	$^{125}\text{Sb}$	2,73a	176,4 - 427,8
$^{125}\text{Sn}(n,\gamma)$	0,004	965 d	1066,6	$^{125}\text{Sb}$	2,73a	176,4 - 427,8

\* Seção de choque para captura de neutrons térmicos.

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS FORMADOS DURANTE A IRRADIAÇÃO DE ESTANHO, ANTIMÔNIO, CÁDMIO E ÍNDIO.

Tabela II (24) - Reação com Limiar de Energia (com Neutrons Rápidos).

Reação	Meia-Vida	Energia do raio $\gamma$ (keV)	Elemento Radioativo $T_{1/2}$	Meia-Vida	Energia do raio $\gamma$
$^{112}\text{Sn}(n,2n)$ $^{111}\text{Sn}$	35,1 m		$^{111}\text{In}$	2,82 d	171,3 - 345,4
$^{114}\text{Sn}(n,p)$ $^{114m}\text{In}$	50,0 d	190	$^{114}\text{In}$	71,9 s	
$^{115}\text{Sn}(n,\alpha)$ $^{115}\text{Cd}$	53,5 h	527,8	$^{115m}\text{In}$	4,50 h	336,6
$^{116}\text{Sn}(n,p)$ $^{116m}\text{In}$	54,1 m	417	$^{116}\text{In}$		

DADOS NUCLEARES DOS RADIOISÓTOPOS FORMADOS DURANTE A IRRADIAÇÃO DE ESTANHO, ANTIMÔNIO, CÁDMIO E ÍNDIO.

Tabela III <sup>(23-24)</sup> - Cadeias de Reações de Segunda Ordem

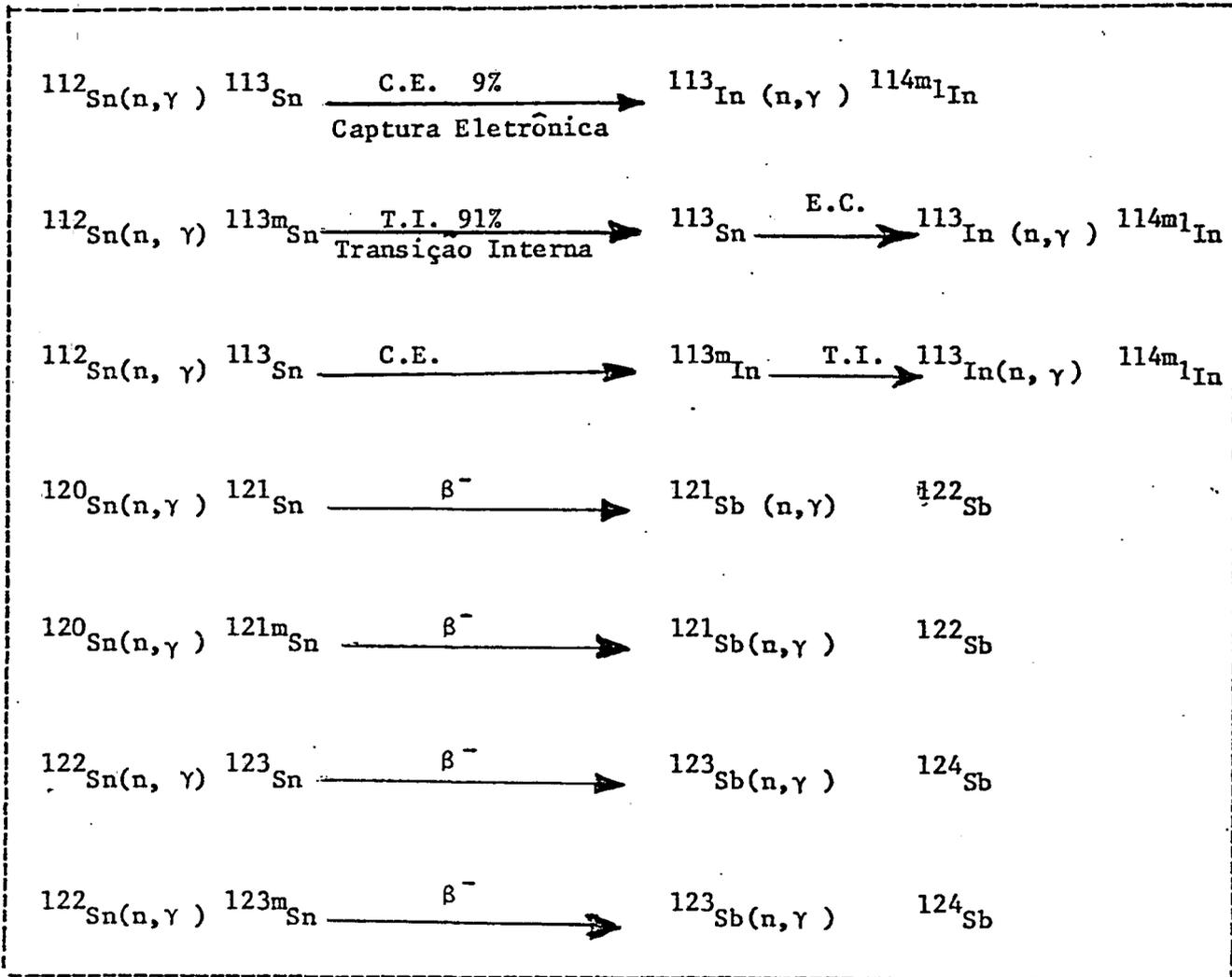


TABELA DE AUTO ABSORÇÃO DE RAIOS GAMA EM CHUMBO,  
PARA DIVERSAS ENERGIAS E DIVERSAS ESPESSURAS  
DE AMOSTRAS (19-38)

Nuclídeo	Energia (MeV)	$\mu$ para o chumbo ( $\text{cm}^{-1}$ )	Porcentagem de diminuição por auto-ab- sorção para uma espessura de					
			10 mm	5 mm	2 mm	1,5 mm	1,0 mm	0,3 mm
$^{123}\text{Sn}$	0,16	20,8	95,2	90,3	77,0	69,4	57,9	25,6
$^{117}\text{Cd}$	0,43	2,3	60,9	40,6	19,9	15,7	10,3	3,3
$^{69\text{m}}\text{Zn}$	0,44	2,3	60,9	40,6	19,9	15,7	10,3	3,3
$^{76}\text{As}$	0,55	1,4	47,5	29,2	13,3	10,3	7,0	2,2
$^{122}\text{Sb}$	0,56	1,4	47,5	29,2	13,3	10,3	7,0	2,2
$^{110}\text{Ag}$	0,66	1,2	41,8	24,8	11,1	8,5	5,8	1,8
$^{204\text{m}}\text{Pb}$	0,9	0,9	34,1	19,5	8,5	6,9	4,5	1,3
$^{64}\text{Cu}$	1,04	0,74	29,5	16,5	7,2	5,4	3,6	1,1

- (1) Abrão, A. "Cromatografia de Fase Reversa : Separação de Cádmio e Índio no Sistema  $Al_2O_3$  - Tri-n-Octilamina-HCl" - Publicação IEA nº 241 (1971).
- (2) Adams, F. and J.Hoste. "Non Destructive Activation Analysis of Arsenic and Antimony in Lead" - Talanta, 10 (1963) 1093-1102.
- (3) Bowen, H.J.M. and D.Gibbons. "Radioactivation Analysis" - Oxford University Press, London (1963).
- (4) Brinkman, U.A.; G. de Vries and E.Van Dalen. "Chromatographic Techniques Using Liquid Anion Exchangers" - J.Chrom. 25 (1966) 447.
- (5) Cerrai, E. and G.Chersini. "Reversed Phase Extraction Chromatography in Inorganic Chemistry" - Advances in Chromatography, 9 (1970) 22.
- (6) Cerrai, E. and G.Testa. "The Use of Tri-n-Octilamine-Cellulose in Chemical Separation" - J.Chrom. 6 (1961) 443.
- (7) Chinaglia, B.; L.Ciuffolotti; G.B. Fasolo and R.Malvano. "Use of Short-Lived Radionuclides in Activation Analysis". Energia Nucleare, 9 (1962) 503-512.
- (8) Coleman, C.F.; C.A.Blake Jr., and K.B.Brown. "Analytical Potential of Separations by Liquid Ion Exchange" - Talanta 9 (1962) 297-393.
- (9) Coleman, C.F.; K.B.Brown; J.G.Moore and D.J.Crouse. "Solvent Extraction with Alkil Amines" - Industrial and Engineering Chemistry 50 (1958) 1576-1762.
- (10) Currie, L.A. "Limits for Qualitative Detection and Quantitative Determination" - Anal.Chem. 40 (1968) 586.
- (11) Eckschlager, K. "Criterion for Judging Acceptability of Analytical Methods" - Anal.Chem. 44 (1972) 878.

- (12) Ellemburg, J.Y.; G.W.Leddicott and F.L.Moore. "Long-Chain Amines: Versatile Acid Extraction" - Anal.Chem. 26 (1954) 1045.
- (13) Fasolo, G.B.; R.Malvano and A.Massaglia. "Solvent Extraction of Chromium (VI) with Tribenzylamine" - Anal.Chem. Acta 29 (1963) 569.
- (14) Fritz, J.S. and C.E.Hedrick. "Separation of Iron by Reversed Phase Chromatography" - Anal.Chem. 34 (1962) 1411-1414.
- (15) Hamlin, A.G.; B.J.Roberts; J.W.O'Laughlin and S.C.Walker. "Separation of Uranium by Reversed Phase Partition Chromatography on a Kel - F Column" - Anal.Chem. 33 (1961) 1547-1552.
- (16) Hayes, T.J. and A.G.Hamlin. "Application of Reversed Phase Partition" The Analyst, 87 (1962) 770-777.
- (17) Holden, N.E. and F.W.Walker. "Chart of Nuclides", Gen. Electric Co. Schenectady, N.Y. (1968).
- (18) Jesus, G.A. "Separação, Concentração e Determinação de Metais em Urânio por Cromatografia de Extração" - Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo, (1974).
- (19) Kaindl, K. "Strahlenchemie", Hrsg, Heidelberg (1967).
- (20) Lederer, C.M. and L.Ossicini. "Chromatography on Paper Impregnated with Ions - Exchange Resins" - J.Chrom. 13 (1964) 188.
- (21) Lederer, C.M.; J.M.Hollander, and I.Perlman. "Table of Isotopes 6<sup>th</sup> Ed. John Willey, N.Y. (1967).
- (22) Maenhaut, W.; F.Adams and J.Hoste. "Determination of Trace Impurities in Tin by Neutron Activation Analysis. Determination of Arsenic, Selenium and Antimony" - J.Radioanal.Chem. 6 (1970) 83-85.
- (23) Maenhaut, W.; F.Adams and J.Hoste - "Determination of Trace Impurities in Tin by Neutrons Activation Analysis. Determination of Indium and Manganese" . J. Radioanal.Chem. 9 (1971) 27-38.

- (24) Maenhaut, W.; F.Adams and J.Hoste. "Neutron Activation Analysis of High-Purity Tin. Chemical Separation and Nuclear Interferences" - Anal.Chem. Acta, 59 (1972) 209-215.
- (25) Maenhaut; W.; F.Adams and J.Hoste. "Interferences in the Determination of Trace Elements in High - Purity Tin" . Fourth United Nation International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy, (1974)
- (26) Mahman, H.A.; G.W.Leddicotte and F.L.Moore. "Separation of Zinc and Cobalt by Liquid-Liquid Extraction" - Anal.Chem. 26 (1954) 1939.
- (27) Mc Farren, E.F.; R.J.Linska and J.H.Parker. "Criterion for Judging Acceptability of Analytical Methods" - Anal.Chem. 42 (1970) 358.
- (28) Moore, F.L. "Long Chain Amines - Versatile Acid Extraction". Anal.Chem. 26 (1954) 1045-1047.
- (29) Moskvin, L.M. "Partition Chromatography on Teflon - Separation of Europium from the others Rare Earth Elements" - Radiokhimiya, 5 (1963) 747-749.
- (30) O'Laughlin, J.W. "Separation of Various Cations by Reversed Phase Partition Chromatography Using Neutral Organophosphorous Compounds" Anal.Chem. 36 (1964) 1222-1229.
- (31) Peppard, D.F. "Liquid-Liquid Extraction of Metal Ions" - Advanced in Inorganic Chemistry and Radiochemistry, (1966) 1-80.
- (32) Passaglia, A.M. "Estudo da Determinação de Vanádio em Petróleos e Produtos Relacionados, por Análise por Ativação" - Dissertação de Mestrado, Instituto de Química, Universidade de São Paulo (1972).
- (33) Pierce, T.B. and R.S.Hobbs. "The Separation of Rare Earths by Partition Chromatography with Reversed Phase" - J.Chrom. 12 (1963) 74-80.
- (34) Polito, W.L. and F.W.Lima. "Separation of Antimony from Arsenic and Copper by Reversed Phase Chromatography". Radiochem. and Radioanal. Letters, 19 (1974) 297-302.

- (35) Preobrajenski, B.K. and G.S.Katylin. "Carring-Out Extraction Procedure by the Chromatographic Method. Chromatography of Uranium. Radiokihimia, 4 (1962) 536-540.
- (36) Qreshi, I.H.; I.F.Nagi and Cheema & Nasra. "Determination of Trace Elements by Neutron Activation Analysis". Fourth United Nation International Conference of the Peaceful Uses of Atomic Energy (1971).
- (37) Requejo, C.S. - Comunicação pessoal.
- (38) Schubiger, P.A. "Instrumentelle Activerungsanalyse von Spurenelementen in Römischen Bleigeneständen - Eidg. Institut für Reactorforschung Würenlingen, Würenlingen, Schweiz (1972).
- (39) Schubiger, P.A. "Jana Program : with Nine Versions for Several Steps of Qualitative and Quantitative Analysis of Gamma Spectra". a ser publicação.
- (40) Smith, E.S. and J.E.Page. "Acid-Binding Properties of Long-Chain Aliphatic Amines". J.Soc. Chem. Ind. 67 (1948) 48-51.
- (41) Sierkirski, S. and I.Fidelis . "Separation of Some Rare Earths by Reversed Phase Partition Chromatography Using Neutral Organic Phosphorous Compounds" - J.Chrom. 4 (1960) 60.
- (42) Tanner, J.T. and J.H.Friedman. "Arsenic and Antimony in Laundry Aids by Instrumental Neutron Activation Analysis" - Anal.Chem. Acta, 66 (1973) 456-459.
- (43) Wittenbach, A. and P.A.Schubiger. "Trace Elements Content of Roman Lead by Neutron Activation Analysis" - Archaeometry, 15 (1973) 199-200.