



**COMPORTAMENTO DO ^{32}P , ^{35}S , ^{36}Cl E ^{42}K EM ÓXIDO DE
MAGNÉSIO. APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO PAR $^{35}\text{S} - ^{32}\text{P}$ FORMADOS
NA IRRADIAÇÃO DO CLORETO DE POTÁSSIO**

Casué Nakanishi Trindade dos Santos

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 147
IEA - DT - 147**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

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

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

**COMPORTAMENTO DO ^{32}P , ^{35}S , ^{36}Cl E ^{42}K EM ÓXIDO DE
MAGNÉSIO. APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO PAR ^{35}S - ^{32}P FORMADOS
NA IRRADIAÇÃO DO CLORETO DE POTÁSSIO**

Casué Nakanishi Trindade dos Santos

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre - Área
Tecnologia Nuclear" - Orientador Dra. Constância Pagano
Gonçalves da Silva. Apresentada e defendida em 15 de
agosto de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

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

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B13

Sulfur 35

Phosphorus 32

Adsorption

Separation processes

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

SUMÁRIO

	Página
RESUMO	1
CAPÍTULO I	
INTRODUÇÃO	1
I.1 – Usos do Enxofre-35	1
I.2 – Características do Enxofre-35	2
I.3 – Métodos de Produção	4
I.3.1 – Métodos de Separação de ^{35}S de ^{32}P	6
a. Resina de Troca Iônica	7
b. Troca Isotópica	7
c. Coprecipitação	7
d. Cromatografia de Adsorção	7
I.4 – Objetivos	8
CAPÍTULO II	
PARTE EXPERIMENTAL	8
II.1 – Estudos Preliminares	8
II.2 – Técnica de Operação em Coluna	8
II.2.1 – Comportamento do ^{32}P	8
II.2.2 – Comportamento do ^{35}S	8
II.3 – Técnica de Operação em Copo	10
II.3.1 – Comportamento do ^{32}P	10
II.3.2 – Comportamento do ^{35}S	10
II.4 – Materiais e Reagentes	11
II.5 – Equipamentos	11
II.6 – Procedimento Usado nos Experimentos de Operação em Copo	11
II.7 – Estudo da Adsorção de ^{32}P em Óxido de Magnésio	12
II.7.1 – Influência da Massa do Óxido de Magnésio	12
II.7.2 – Influência do Tempo de Agitação	12
II.7.3 – Influência do pH	12
II.7.4 – Influência da Concentração do Cloreto de Potássio	16
II.8 – Estudo da Adsorção do ^{35}S em Óxido de Magnésio	16
II.8.1 – Influência da Massa do Óxido de Magnésio	16
II.8.2 – Influência do Tempo de Agitação	16

	Página
II.8.3 – Influência da Concentração do Cloreto de Potássio	20
II.9 – Estudo da Adsorção do ^{42}K em Óxido de Magnésio	20
II.10 – Estudo da Adsorção do ^{36}Cl em Óxido de Magnésio	20
II.11 – Estudo da Adsorção de Mistura de ^{35}S e ^{32}P no Óxido de Magnésio	23
CAPÍTULO III	
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES	24
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	28

COMPORTAMENTO DO ^{32}P , ^{35}S , ^{36}Cl E ^{42}K EM ÓXIDO DE MAGNÉSIO. APLICAÇÃO À SEPARAÇÃO DO PAR $^{35}\text{S} - ^{32}\text{P}$ FORMADOS NA IRRADIAÇÃO DO CLORETO DE POTÁSSIO

Casô Nakanishi Trindade dos Santos

RESUMO

Descreve-se, neste trabalho, um método de separação de ^{32}P de ^{35}S usando óxido de magnésio como adsorvedor do radiofósforo.

Estuda-se o comportamento de ^{32}P e ^{35}S , ambos livres de carregador, em óxido de magnésio, individualmente, em função da massa do adsorvedor, do tempo de agitação, do pH da solução carga e da concentração de cloreto de potássio. Analisa-se também a separação dos radioisótopos mencionados utilizando-se misturas deles.

Visando a uma aplicação do método à produção rotineira de ^{35}S livre de carregador a partir da irradiação de cloreto de potássio, estuda-se o comportamento de adsorção em óxido de magnésio, dos íons cloreto e potássio, utilizando-se traçadores radioativos destes elementos.

A separação do ^{35}S de ^{32}P é analisada pelo alcance máximo das partículas β^- em alumínio. As curvas de absorção são apresentadas e comparadas.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 - Usos do Enxofre - 35

Nas três últimas décadas as pesquisas bioquímicas e biológicas tiveram um grande desenvolvimento, em parte por causa do uso do ^{35}S como traçador principalmente nos estudos de metabolismo de proteínas⁽⁷¹⁾, no metabolismo do enxofre em ossos e unhas⁽³¹⁾, de genética de vírus^(25,37,46) e de imunologia⁽⁴⁸⁾.

Sulfatos- ^{35}S , sulfetos- ^{35}S inorgânicos e enxofre-35 elementar são usados como traçadores⁽⁶⁴⁾ ou para a síntese de compostos^(56,72).

Hershey e Chase⁽²⁶⁾ fizeram experimentos com vírus bacterianos ou bacteriófagos para verificar o mecanismo de sua reprodução, usando proteínas marcadas com ^{35}S .

Aprova para publicação em Fevereiro/1978.

No estudo da imunologia, as proteínas marcadas biossinteticamente, usualmente anticorpos, são preparadas com coqueias, partindo-se de amino ácidos ou proteínas hidrolisadas marcadas com ^{35}S .

Na pesquisa farmacológica⁽¹⁶⁾, o estudo do metabolismo de drogas e substâncias tóxicas, sua distribuição e excreção simplificaram-se com o uso de traçadores, como por exemplo a difusão de penicilina (marcada com ^{35}S) em tecido leproso⁽¹⁶⁾.

Por causa de suas características nucleares o ^{35}S é usado na terapia de tumor cartilaginoso maligno^(6,47) não servindo para diagnóstico de rotina médica por ser emissor de elétrons mas, há estudos de seu possível uso neste ramo da medicina⁽⁶⁾.

Nas determinações do volume de água extra-celular^(6,8,72) e radioensaio hormonal^(8,72) o enxofre-35 mostrou-se o mais apropriado entre outros radioisótopos.

O estudo da estrutura e mecanismo de polimerização foi amplamente favorecido usando ^{35}S como traçador^(7,52,69,70). Merecem atenção os trabalhos de Smith^(69,70) que investigou a polimerização por emulsão do estireno catalisada por persulfato de potássio marcado com ^{35}S , e de Mochel e Peterson⁽⁵²⁾ que pesquisaram a incorporação de vários aditivos na polimerização de cloropreno ao neopreno tipo GN.

Fava et alii⁽¹⁸⁾ estudaram a cinética de troca isotópica com ^{35}S no sistema mercaptana-dissulfeto e verificaram que para o n-butil dissulfeto usando hidróxido de sódio como catalisador essa troca ocorre por um mecanismo de substituição.

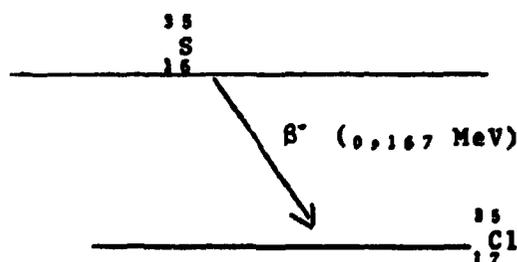
O uso de traçadores na Química Analítica possibilitou determinações de vários elementos em concentrações muito baixas. Moller et alii⁽⁵³⁾ determinaram a concentração de íon sulfato em água potável e Schweitzer et alii⁽⁶⁵⁾ estudaram pormenorizadamente o mecanismo de adsorção de íon sulfato, em concentrações traços, em diferentes adsorvedores, ambos usando ^{35}S .

Na indústria da borracha pode-se medir a resistência ao desgaste de câmaras pneumáticas, verificar a homogeneidade das borrachas destinadas à fabricação de pneus e medir a espessura⁽⁶⁸⁾ dos tecidos cauchutados usando enxofre-35 como traçador.

Na indústria automobilística o ^{35}S é utilizado no estudo da velocidade de reação dos aditivos lubrificantes para engrenagens e estudo de formação de película anti desgaste na superfície dos dentes das engrenagens⁽¹²⁾.

1.2 - Características do Enxofre-35

O ^{35}S apresenta o seguinte esquema de decaimento⁽²⁹⁾.



A desintegração por emissão de partículas β^- representa 100% do processo, sendo 0,187 MeV⁽¹⁷⁾ o valor máximo da sua energia não sendo encontrada atividade gama no decaimento do ^{35}S ⁽⁷⁵⁾.

A determinação exata da meia-vida do ^{35}S constitui objeto de estudos de muitos trabalhos científicos e as primeiras publicações dão valores da ordem de 88 dias^(24,34,45,78) sendo que a determinação mais recente é de $87,4 \pm 0,1$ dias⁽⁷⁸⁾.

A Tabela I.1 apresenta os isótopos de enxofre.

O ^{31}S é um emissor de pósitrons e possui meia-vida de 2,6 segundos⁽⁵⁹⁾, o ^{35}S , o ^{37}S e o ^{38}S decaem por emissão de elétrons com meia-vida de 87,39 dias⁽⁷⁸⁾, 5,04 minutos e 2,9 horas⁽⁵⁹⁾, respectivamente.

Tabela I.1
Isótopos de Enxofre

Isótopo	Abundância Natural (%)	Tipo de Decaimento	Meia-Vida	Energia (MeV)	
				β^-	γ
^{31}S	—	β^+	2,6 seg.	—	1,27
^{32}S	95,06	estável	—	—	—
^{33}S	0,75	estável	—	—	—
^{34}S	4,18	estável	—	—	—
^{35}S	—	β^-	87,39 dias	0,17	—
^{36}S	0,0136	estável	—	—	—
^{37}S	—	β^-	5,0 min.	1,8	3,1
^{38}S	—	β^-	2,9 horas	1,1	1,88

O ^{35}S é classificado como radioisótopo de moderada toxidez, classe III⁽³⁰⁾ e tem meia-vida efetiva de 18 dias, sendo aconselhável os seguintes limites para uma exposição de 40 horas semanais⁽²⁸⁾.

Concentração máxima permissível de ^{35}S em água:

$$0,002 \text{ e } 0,008 \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$$

Concentração máxima permissível de ^{35}S no ar:

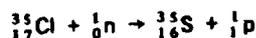
$$3 \times 10^{-7} \mu\text{Ci}/\text{cm}^3$$

Quando o composto de enxofre-35 for solúvel o órgão crítico é o testículo e se for insolúvel os órgãos críticos são o aparelho gastrointestinal e os pulmões⁽³⁰⁾.

O alcance máximo das partículas do ^{35}S é de 35 mg/cm^2 sendo portanto absorvidas pelo vidro de materiais de laboratório.

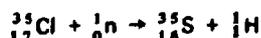
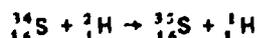
1.3 – Métodos de Produção

A primeira referência sobre produção de ^{35}S data de 1936 quando Andersen⁽⁴⁾ obteve este radioisótopo bombardeando tetracloreto de carbono com nêutrons usando uma fonte de Ra-Be. O autor supôs que este radioisótopo formou-se de acordo com a reação nuclear:



A produção de ^{35}S por ativação de enxofre natural com deuterons foi estudado na mesma época por Sagane⁽⁶³⁾.

Kamem⁽³⁴⁾ confirmou a hipótese de Andersen quando comparou o enxofre formado por diferentes métodos de produção. Bombardeando cloreto de rubídio e sulfeto ferroso com deuterons de 14 MeV e tetracloreto de carbono com nêutrons, Kamem obteve, nos três casos o mesmo radioisótopo de enxofre.



Entre os três modos alternativos de formação de ^{35}S a reação nuclear (n,p) mostrou ser o mais eficiente.

Kamem⁽³⁴⁾ verificou que a seção de choque da reação $^{34}\text{S}(\text{d,p})^{35}\text{S}$ apresentava o maior valor entre as três, mas por causa da abundância isotópica natural baixa do ^{34}S (4,2%), a atividade específica obtida foi muito baixa.

O ^{35}S pode ser formado por reação $^{34}\text{S}(\text{n},\gamma)^{35}\text{S}$ mas o seu uso é muito limitado^(26,77) porque a seção de choque do ^{34}S é de $0,034 \text{ barn}^{(39)}$ e a abundância isotópica no enxofre natural é de 4,2% resultando uma atividade específica muito baixa. Além disso ocorre contaminação de ^{32}P formado pela reação $^{32}\text{S}(\text{n,p})^{32}\text{P}$.

As principais reações que ocorrem na irradiação de enxofre natural são apresentadas na Tabela 1.2^(14,17,39,40,55,76).

O método mais adequado para a preparação de ^{35}S é pela reação $^{35}\text{Cl}(\text{n,p})^{35}\text{S}$. Esta reação ocorre com nêutrons rápidos e térmicos⁽³⁴⁾.

As reações que ocorrem no bombardeamento de cloro com nêutrons encontram-se na Tabela 1.3^(17,55,77).

Tabela 1.2
Reações Nucleares do Enxofre Natural com Nêutrons

Reações	Fração Isotópica do Nuclídeo Alvo (%)	Secção de Choque (Barn)	Meia-Vida
$^{32}\text{S}(n,\gamma)^{33}\text{S}$	95,00	0,53	estável
$^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$	95,00	0,065	14,3 dias
$^{32}\text{S}(n,\alpha)^{29}\text{Si}$	95,00	0,004	estável
$^{33}\text{S}(n,p)^{33}\text{P}$	0,75	0,37	24,6 dias
$^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$	4,2	0,034	87,39 dias
$^{36}\text{S}(n,\gamma)^{37}\text{S}$	0,0136	0,15	5,04 min.

Tabela 1.3
Reações Nucleares do Cloro Natural com Nêutrons

Reação	Fração Isotópica do Nuclídeo Alvo (%)	Secção de Choque (barns)	Meia-Vida
$^{35}\text{Cl}(n,\gamma)^{36}\text{Cl}$	75,53	43,7	$3,06 \times 10^5$ anos
$^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$	75,53	0,35	87,39 dias
$^{35}\text{Cl}(n,\alpha)^{32}\text{P}$	75,53	0,08 (mb)	14,3 dias
$^{37}\text{Cl}(n,\gamma)^{38}\text{Cl}$	24,47	0,56	37,2 min.
$^{37}\text{Cl}(n,p)^{37}\text{S}$	24,47	0,03	5,04 min.
$^{37}\text{Cl}(n,\alpha)^{34}\text{P}$	24,47	0,044	12,5 seg.

Por causa da sua meia-vida longa ($t_{1/2} = 3,06 \times 10^5$ anos) a atividade devida ao ^{36}Cl é pequena para um período de irradiação relativamente curto. Quando o tempo de irradiação é longo, o ^{36}Cl pode ser aproveitado como sub-produto^(13,49,61). O ^{38}Cl ($t_{1/2} = 37$ minutos) elimina-se por decaimento de algumas horas e a contaminação por ^{32}P é da ordem de 1% do ^{35}S total.

A razão de atividades entre ^{32}P e ^{35}S pode ser diminuída por período longo de irradiação ou por decaimento do alvo irradiado ou por irradiação em fluxos de nêutrons térmicos.

Os materiais alvos para a formação de ^{35}S pela reação $^{35}\text{Cl}(n,p)^{35}\text{S}$ citados na literatura são:

hexaclorobenzeno

tetracloroeto de carbono

cloreto férrico anidro

cloreto de sódio

cloreto de potássio, sendo este último o mais usado nos principais centros produtores de radioisótopos.

O tetracloroeto de carbono^(4,34,76,77) e o hexaclorobenzeno^(35,36) são instáveis ao calor e à radiação não sendo usados na produção rotineira de ^{35}S .

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

Em 1949 Wilk⁽⁷⁷⁾ estudou um método de preparação de ^{35}S a partir de cloreto férrico. O método consiste na dissolução do alvo em ácido clorídrico na presença de peróxido de hidrogênio. Após diluição com água a 6 N em ácido clorídrico, os íons férrico são repetidamente extraídos com éter isopropílico. O ^{35}S remanescente na fase aquosa está impurificado com o ^{32}P .

Levi⁽⁴⁵⁾ em 1940 usou cloreto de sódio na preparação de ^{35}S e separou este radioisótopo por precipitação com sulfato de bário. Wilk⁽⁷⁷⁾, anos mais tarde estudou a obtenção de ^{35}S livre de carregador usando cloreto de potássio ou cloreto de sódio como alvos de irradiação. O autor verificou que não houve diferença no rendimento de obtenção de ^{35}S nos dois procedimentos e que o armazenamento e manuseio do cloreto de sódio irradiado é mais complicado do que o cloreto de potássio por causa da emissão de raios gama do ^{24}Na formado (1,37 MeV e 2,76 MeV).

Na irradiação de cloreto de potássio além dos radioisótopos formados mencionados na Tabela I.3^(1,13,26,49,62,77), forma-se também ^{42}K .

Atualmente o método de preparação de ^{35}S , a partir de cloreto de potássio adotado na China, Canadá, Noruega e Estados Unidos⁽²⁹⁾ é aquele apresentado por Overman⁽⁵⁸⁾, desenvolvido e descrito por Rupp⁽⁶¹⁾.

O procedimento consiste na dissolução do cloreto de potássio em água, fixação do potássio na resina catiônica, preferencialmente na forma ácida. O efluente, solução de ácido clorídrico contém íons cloreto-36, fosfato-32 e sulfato-35, sendo o ácido clorídrico separado por destilação. O resíduo contendo enxofre-35 está impurificado com ^{32}P .

Em outros países a produção de ^{35}S baseia-se no trabalho desenvolvido por Veljkovic e Milenkovic^(50,73) em que o cloreto de potássio irradiado é dissolvido em água e percolado por coluna de alumina ativada na forma ácida. O ^{35}S , ^{36}Cl e ^{32}P formados, são retidos no óxido e íon potássio passa no efluente. O ^{36}Cl é removido por troca isotópica com solução de ácido clorídrico e a eluição do ^{35}S faz-se com solução de hidróxido de amônio diluída. O ^{32}P pode ser removido em hidróxido de sódio.

I.3.1 – Métodos de Separação de ^{35}S de ^{32}P

Recentemente foram desenvolvidos vários métodos para a separação de ^{35}S e ^{32}P , a saber:

- a – resina de troca iônica
- b – troca isotópica
- c – coprecipitação
- d – cromatografia de adsorção

a – Resina de Troca Iônica^(1,15,29,66)

Deshpand⁽¹⁵⁾ separou ^{32}P e ^{35}S percolando solução de cloreto de potássio 0,1M em coluna de resina IRA-400 (50-60 mesh) e nestas condições ^{32}P fixou-se fracamente na resina. Na eluição com ácido clorídrico 0,1M o ^{32}P é coletado nas primeiras frações e o ^{35}S puro, nas frações seguintes.

Abdel-Rassoul et alii^(1,2) usando resina ativada Dowex-1,8x (100-200 mesh) e solução de cloreto de potássio 0,01-0,02 M verificaram que o ^{35}S fixa-se na resina. O ^{32}P é eliminado por lavagem com solução de cloreto de potássio 0,01M. Usando ácido clorídrico 0,1 M como eluente obtém-se ^{35}S puro.

Outra alternativa de separação de ^{32}P e ^{35}S consiste no uso de resina de troca catiônica na forma ferro III⁽²⁹⁾.

b – Troca Isotópica^(5,21)

Barrachina⁽⁵⁾ em 1962, percolou uma solução ativa contendo uma mistura de íons fosfato- ^{32}P e sulfato- ^{35}S em pH = 2 em coluna de sulfato de bário. O ^{32}P não se fixou na coluna mas o ^{35}S sim. O radioenxofre é eluído com solução 0,2 mg/ml de íon sulfato em pH = 2.

Quando se usou coluna de fosfato de bismuto e solução contendo a mistura de ^{32}P e ^{35}S em pH = 10 o enxofre-35 não se fixou enquanto que todo fósforo-32 foi retido.

Anos depois, Grebenschckikova et alii⁽²¹⁾ estudando a troca isotópica de íons sulfato em sulfato de bário verificaram que o fenômeno era o de adsorção superficial.

c – Coprecipitação^(3,38,57)

Abelan et alii⁽³⁾ separaram íons fosfato- ^{32}P e sulfato- ^{35}S por coprecipitação com cromato de bário adicionando a uma solução aquosa contendo ^{32}P e ^{35}S , cloreto de bário e solução aquosa de cromato de potássio.

Depois da dissolução do precipitado com solução aquosa de carbonato de potássio, a adição de uma mistura redutora composta de ácido fosfórico concentrado e cobre metálico pulverizado, obtém-se dióxido de enxofre- ^{35}S que é separado por araste em corrente de nitrogênio.

Koda e Ito⁽³⁸⁾ estudaram a separação de ^{32}P de uma mistura de ácido fosfórico- ^{32}P e ácido sulfúrico- ^{35}S por coprecipitação com hidróxido férrico usando bases orgânicas: piridina, α -picolina, benzilamina e etilamina como agentes precipitantes. Novikov e Skoturova⁽⁵⁷⁾, usando hidróxido de potássio ou de amônio na precipitação do hidróxido férrico, obtiveram uma coprecipitação quantitativa do radiofósforo na região de pH entre quatro e dez e do radioenxofre em pH inferior a seis.

d – Cromatografia de Adsorção^(10,11,29,49,73,74)

Veljkovic e Milenkovic⁽⁷³⁾ foram os primeiros a estudarem a adsorção de íons sulfato-³⁵S em óxido de alumínio e em seguida Milenkovic e colaboradores⁽⁴⁹⁾ separaram ³⁵S e ³²P formados na irradiação de cloreto fixando os dois radioisótopos em alumina e eluindo o radioenxofre com hidróxido de amônio 0,1 N.

Na mesma época Bresesti et alii^(9,10,11) estudaram a eluição de íons sulfato-³⁵S de uma coluna de alumina e verificaram que em pH acima de dez ocorria a remoção de 0,5 a 10% de ³²P.

Veljkovic e Milenkovic⁽⁷⁴⁾ estudando a separação de ³²P de ³⁵S no óxido de magnésio, pela técnica de operação em copo, verificaram que a adsorção de ³⁵S foi praticamente desprezível e do ³²P foi quantitativa. O óxido não mostrou afinidade apreciável pelo sulfato em quantidade gramas, mas a adsorção de ³²P contudo, foi afetada pelo sulfato em concentrações maiores do que 0,5 N.

1.4 – Objetivos

No Instituto de Energia Atômica, o ³⁵S vem sendo produzido rotineiramente a partir do cloreto de potássio irradiado e adsorção do ³⁵S e ³²P em coluna de óxido de alumina e ³⁵S é eluído com hidróxido de amônio 0,1 N ficando o ³²P retido na alumina embora apareça impurificando a solução de ³⁵S.

Para evitar contaminação maior do ³²P ($t_{1/2} = 14,7$ d) no produto final costuma-se deixar o alvo irradiado resfriando durante duas semanas aproximadamente. Dessa maneira a perda de ³⁵S é de 10%. Durante esse tempo de resfriamento, elimina-se o ⁴²K cuja meia-vida é de 12,5 horas.

Com a finalidade de evitar-se esse período de decaimento e baseado no trabalho de Veljkovic e Milenkovic⁽⁷⁴⁾ que verificaram ser o óxido de magnésio bom adsorvedor para o ³²P e não para o ³⁵S, procuramos desenvolver nossos trabalhos no sentido de estudar pormenorizadamente a separação desses dois radioisótopos. Além disso, estuda-se também a viabilidade de utilizar-se o óxido de magnésio na produção rotineira de ³⁵S a partir de cloreto de potássio. Dessa maneira analisa-se o comportamento de ³⁶Cl e ⁴²K em óxido de magnésio, pois estes radioisótopos também se formam na irradiação do cloreto de potássio com nêutrons.

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL

II.1 – Estudos Preliminares

Com a finalidade de estudar o comportamento de ³²P e ³⁵S em óxido de magnésio, fizeram-se ensaios preliminares utilizando as técnicas de operação em coluna e em copo.

II.2 – Técnica de Operação em Coluna

Utilizaram-se colunas de vidro de 1,5 cm de diâmetro e 2 cm de altura contendo óxido de magnésio para os estudos de fixação de ³²P e ³⁵S.

II.2.1 – Comportamento do ³²P

Para os experimentos utilizou-se solução de ^{32}P livre de carregador. O volume da solução carga foi de dez mililitros, as vazões de 10, 20 e 60 gotas/min. e pH 4 e 7.

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.4

Tabela II.4
Comportamento de ^{32}P em Óxido de Magnésio
Operação em Coluna

Exp. Nº	Vazão gotas/min.	pH inicial	Rendimento de fixação (%)
1	10	4	100
2	10	4	100
3	10	4	100
4	20	4	100
5	20	4	99,7
6	20	4	100
7	20	7	99,8
8	20	7	100
9	20	7	100
10	60	4	53,4

II.2.2 – Comportamento de ^{35}S

Utilizou-se solução de ^{35}S livre de carregador. O volume da solução carga foi de dez mililitros, vazão de 10 gotas/min. e pH variando de 2 a 12.

Os resultados são apresentados na Tabela II.5.

Tabela II.5
Comportamento de ^{35}S em Óxido de Magnésio
Operação em Coluna

Exp. Nº	Vazão gotas/min.	pH inicial	Rendimento de fixação (%)
1	10	2	100
2	10	6	99,9
3	10	8	100
4	10	12	100

II.3 – Técnica de Operação em Copo

Para os experimentos de fixação de ^{32}P e de ^{35}S em óxido de magnésio pela técnica de operação em copo, agitaram-se com agitador elétrico um grama do adsorvedor com as soluções dos radioisótopos mencionados. O tempo de agitação foi de um minuto, após o que filtrou-se a solução em placa porosa G-4. Lavou-se o adsorvedor com água destilada.

II.3.1 – Comportamento de ^{32}P

Usou-se dez mililitros de solução de ^{32}P livre de carregador em pH 7 e 8.

Os resultados encontram-se na Tabela II.6.

Tabela II.6
Comportamento de ^{32}P em Óxido de Magnésio
Operação em Copo

Exp. Nº	Massa de MgO (g)	Tempo de Agitação (min.)	pH inicial	Rendimento de fixação (%)
1	1	1	7	100
2	1	1	7	100
3	1	1	7	100
4	1	1	8	100
5	1	1	8	100
6	1	1	8	100

II.3.2 – Comportamento de ^{35}S

Usou-se dez mililitros de solução de ^{35}S livre de carregador em pH 7.

A Tabela II.7 apresenta os resultados obtidos.

Tabela II.7
Comportamento de ^{35}S em Óxido de Magnésio
Operação em Copo

Exp. Nº	Massa de MgO (g)	Tempo de Agitação (min.)	pH inicial	Rendimento de fixação (%)
1	1	1	7	0,0
2	1	1	7	0,0
3	1	1	7	0,4
4	1	1	7	0,0
5	1	1	7	0,0
6	1	1	7	0,0
7	1	1	7	0,0
8	1	1	7	0,0
9	1	1	7	0,0

Fizeram-se as medidas das atividades beta em detector Geiger-Müller, tipo janela, acoplado a um escalímetro, sendo que o rendimento de fixação no óxido de magnésio foi obtido por diferença de atividade na solução carga e no efluente (caso operação em coluna) ou no filtrado (caso operação em copo).

Tendo sido verificado que a melhor separação entre ^{32}P e ^{35}S se deu quando se utilizou a técnica de operação em copo, continuaram-se os experimentos nessa linha de trabalho.

II.4 – Materiais e Reagentes

Solução de ^{35}S livre de carregador na forma de sulfato de sódio, preparado no Centro de Processamento de Material Radioativo do Instituto de Energia Atômica.

Solução de ^{32}P livre de carregador na forma de monohidrogenofosfato de sódio, preparado no Centro de Processamento de Material Radioativo do Instituto de Energia Atômica.

Solução de ^{42}K obtida por ativação de carbonato de potássio no Reator IEAR-1 e dissolução em HCl N/6.

Solução de ^{36}Cl procedência New England Nuclear.

Óxido de magnésio (200 mesh) procedência E. Merck, A. G. Darmstadt.

Cloreto de potássio p.a. procedência Merck.

Carbonato de potássio p.a. procedência Merck.

Papel de filtro analítico S & S nº 589, Blue Ribbon; diâmetro de 7 cm.

Papel indicador universal, Merck pH 1-10.

Papel indicador especial pH – Box Merck pH 5,5-9 e pH 9,5-14.

Outros reagentes: ácidos e bases de grau analítico.

II.5 – Equipamentos

Detector Geiger-Müller tipo janela, modelo 90NB3 da Amperex, acoplado a um escalímetro.

Agitador magnético Termolyne.

pHmetro Metrom – Herissau modelo E-350 B.

II.6 – Procedimento Usado nos Experimentos de Operação em Copo

Utilizou-se para os experimentos o óxido de magnésio e soluções de radioisótopos, agitando-se com agitador elétrico. Separou-se o óxido de magnésio por filtração em papel de filtro, por gravidade. Lavou-se o adsorvedor com água destilada.

Para o cálculo do rendimento fizeram-se medidas radiométricas na solução carga, no filtrado, na água de lavagem e no óxido de magnésio quando necessário.

O trabalho desenvolveu-se da maneira seguinte:

Primeiramente, estudou-se a adsorção do ^{32}P e do ^{35}S , individualmente, em função do tempo de agitação, massa do adsorvedor e pH da solução carga.

Em seguida, prosseguiu-se com experimentos utilizando-se mistura de ^{32}P e ^{35}S , ambos livres de carregador.

Visando a uma aplicação do método à produção de ^{35}S livre de carregador a partir da irradiação do cloreto de potássio, estudou-se o comportamento dos íons cloreto e potássio em óxido de magnésio utilizando-se traçadores radioativos destes dois elementos.

Analisou-se também a influência da concentração do cloreto de potássio na adsorção do ^{32}P e ^{35}S .

II.7 – Estudo da Adsorção do ^{32}P em Óxido de Magnésio. (Técnica de operação em copo).

Para estabelecimento das condições ótimas de fixação do ^{32}P em óxido de magnésio estudaram-se os parâmetros seguintes:

- 1 – massa do adsorvedor
- 2 – tempo de agitação
- 3 – pH da solução carga
- 4 – concentração do cloreto de potássio.

II.7.1 – Influência da Massa do Óxido de Magnésio

Para o estudo da influência da massa do óxido de magnésio fixaram-se as condições seguintes:

Volume da solução de ^{32}P livre de carregador: dez mililitros

Tempo de agitação: cinco minutos

pH da solução: 7

Volume da água de lavagem: 25 ml.

Nestes experimentos mediu-se a atividade do ^{32}P na solução carga, no filtrado e por diferença, determinou-se o rendimento de fixação no óxido de magnésio.

A Tabela II.8 apresenta os resultados desses experimentos.

Tabela II.8
Rendimento de Fixação do ^{32}P em Óxido de Magnésio em
Função da Massa do Adsorvedor

Exp. Nº	Massa de MgO (mg)	pH da solução	Tempo de Agitação (min.)	Rendimento de fixação (%)
1	50	7	5	99,5
2				99,5
3				99,7
4				99,6
5	100	7	5	99,8
6				99,7
7				99,8
8				99,7
9				99,9
10				99,7
11				99,7
12	200	7	5	99,7
13				99,8
14				99,8
15				99,8

II.7.2.- Influência do Tempo de Agitação

Para os experimentos de variação do tempo de agitação estabeleceram-se as condições seguintes:

Volume da solução de ^{32}P livre de carregador: dez mililitros

Massa de óxido de magnésio: 100 mg

pH da solução: 7

Volume de água de lavagem: 25 ml.

A Tabela II.9 mostra os resultados desses experimentos.

Tabela II.9
Rendimento de Fixação do ^{32}P em Óxido de Magnésio
em Função do Tempo de Agitação

Exp. Nº	Tempo de agitação (min.)	Massa de MgO (mg)	Rendimento de fixação (%)
1	1	100	98,7
2			98,4
3			98,5
4			98,0
5	5	100	99,7
6			99,8
7			99,8
8			99,9
9			99,7
10			99,7
11	99,7		
12	10	100	99,8
13			99,8
14			99,8
15			99,8
16			99,8

II.7.3 – Influência do pH

Para o estudo da variação do pH da solução carga estabeleceram-se as condições seguintes:

Volume da solução de ^{32}P livre de carregador: dez mililitros

Massa de óxido de magnésio: 100 mg

Tempo de agitação: cinco minutos

Volume da água de lavagem: 25 ml

A Tabela II.10 apresenta os resultados obtidos.

Tabela II.10

Rendimento de Fixação do ^{32}P em Óxido de Magnésio em
Função do pH da Solução

Exp. Nº	pH da solução	Massa de MgO (mg)	Tempo de agitação (min.)	Rendimento de fixação (%)
1				92,2
2				91,4
3	5	100	5	91,9
4				91,7
5				91,5
6				99,6
7				99,6
8	6	100	5	99,6
9				99,4
10				99,6
11				99,5
12				99,7
13				99,8
14				99,8
15	7	100	5	99,9
16				99,7
17				99,7
18				99,7
19				99,8
20	8	100	5	99,8
21				99,8
22				99,7
23	10	100	5	99,7
24				99,7

II.7.4 – Influência da Concentração de Cloreto de Potássio.

Para o estudo do efeito da concentração de cloreto de potássio na adsorção do ^{32}P em óxido de magnésio fizeram-se experimentos variando-se a concentração de 0,1N a 2,0N nas condições seguintes:

Volume da solução de cloreto de potássio contendo ^{32}P livre de carregador: dez mililitros

Massa de óxido de magnésio: 100 mg

Tempo de agitação: cinco minutos

pH da solução: 7

Volume da água de lavagem: 25 ml

Os resultados são apresentados na Tabela II.11 e na Figura 2.1

II.8 – Estudo da Adsorção do ^{35}S em Óxido de Magnésio. (Técnica de operação em copo).

Para este estudo analisam-se os parâmetros seguintes:

1 – Massa do adsorvedor

2 – Tempo de agitação

3 – Concentração do cloreto de potássio.

Nestes experimentos mediu-se a atividade de ^{35}S na solução carga e no óxido de magnésio dissolvido em ácido clorídrico.

II.8.1 – Influência da Massa do Óxido de Magnésio

Para esse estudo fixaram-se as condições seguintes:

Volume da solução de ^{35}S livre de carregador: dez mililitros

Tempo de agitação: cinco minutos

pH da solução: 7

Volume da água de lavagem: 25 ml

Os resultados obtidos encontram-se na Tabela II.12.

II.8.2 – Influência do Tempo de Agitação

Estudou-se o efeito do tempo de agitação na adsorção de ^{35}S em óxido de magnésio nas condições seguintes:

Volume da solução de ^{35}S livre de carregador: dez mililitros

pH da solução: 7

Massa de óxido de magnésio: 100 mg

Volume da água de lavagem: 25 ml

Os resultados obtidos nesta série de experimentos encontram-se na Tabela II.13.

Tabela II.11

Rendimento de Fixação do ^{32}P em Óxido de Magnésio em Função
da Concentração do Cloreto de Potássio

Exp. Nº	Concentração KCl (N)	Massa de MgO (mg)	Tempo de agitação (min.)	Rendimento de fixação (%)
1				99,8
2	0,1	100	5	99,8
3				99,8
4				99,6
5				99,6
6	0,5	100	5	99,8
7				99,6
8				99,8
9				99,8
10				99,7
11	1,0	100	5	99,8
12				99,7
13				99,7
14				99,7
15	1,5	100	5	99,8
16				99,8
17				99,7
18				99,7
19	2,0	100	5	99,8
20				99,7
21				99,7

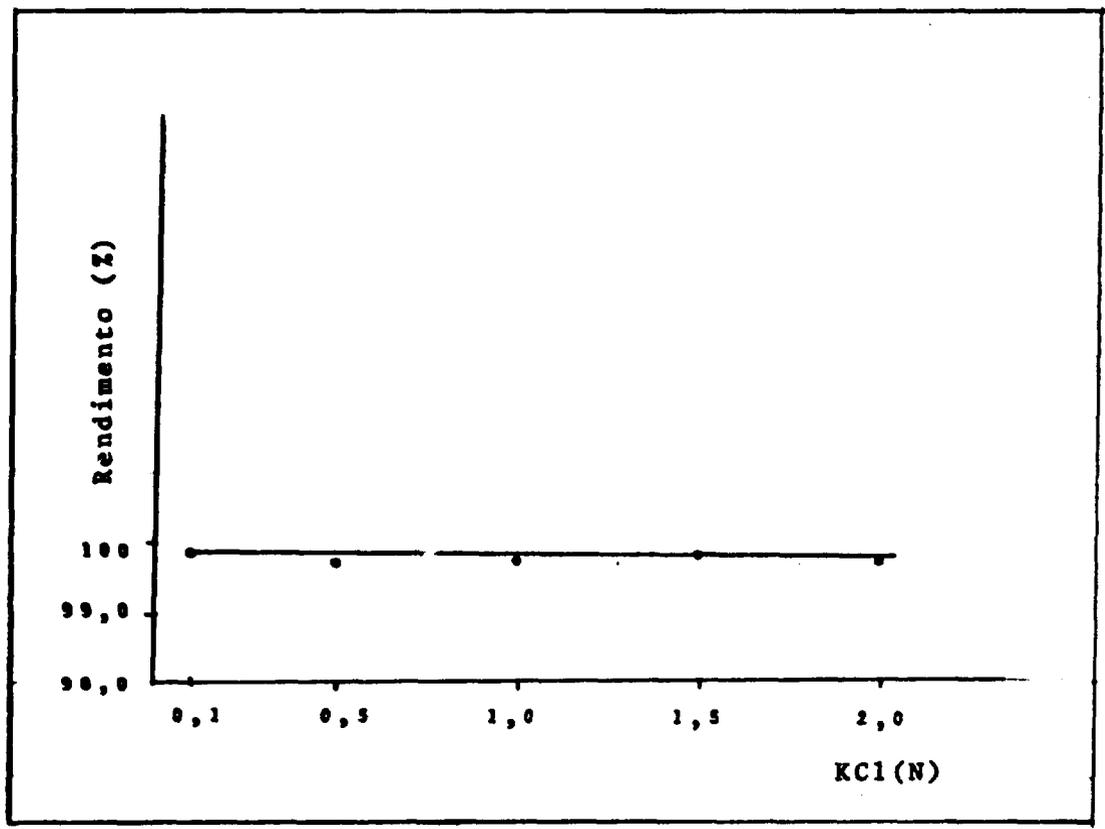


Figura 2.1 — Rendimento de fixação do ³²P em óxido de magnésio em função da concentração de cloreto de potássio.

Tabela II.12

Rendimento de Fixação de ^{35}S em Óxido de Magnésio em
Função da Massa do Adsorvedor

Exp. N°	Massa de MgO (mg)	Tempo de agitação (min.)	pH da solução	Rendimento de fixação (%)
1	50	5	7	0,02
2				0,02
3				0,02
4				0,03
5				0,03
6	100	5	7	0,02
7				0,03
8				0,04
9				0,04
10	200	5	7	0,05
11				0,07
12				0,06

Tabela II.13

Rendimento de Fixação de ^{35}S em Óxido de Magnésio em
Função do Tempo de Agitação

Exp. N°	Massa de MgO (mg)	Tempo de agitação (min.)	pH da solução	Rendimento de fixação (%)
1	100	5	7	0,02
2				0,03
3				0,04
4				0,04
5	100	10	7	0,13
6				0,13
7				0,16
8				0,15
9				0,13
10	100	20	7	0,13
11				0,16
12				0,15
13	100	60	7	0,21
14				0,19
15				0,22

II.8.3 – Influência da Concentração do Cloreto de Potássio

Para o estudo do efeito da concentração do cloreto de potássio na fixação de ^{35}S em óxido de magnésio, fizeram-se os experimentos variando a concentração no intervalo de 0.1N a 2.0N nas seguintes condições:

Volume da solução de cloreto de potássio contendo ^{35}S livre de carregador: dez mililitros.

pH da solução: 7

Massa de óxido de magnésio: 100 mg

Tempo de agitação: cinco minutos

Volume da água de lavagem: 25 ml

Os resultados desta série de experimentos estão na Tabela II.14 e Figura 2.2.

II.9 – Estudo da Adsorção de ^{42}K no Óxido de Magnésio

Uma vez estabelecidas as condições de fixação de ^{32}P e não do ^{35}S em óxido de magnésio, estudou-se o comportamento do íon potássio ^{42}K utilizando-se a técnica de operação em copo.

A carga constituiu-se de uma solução de cloreto de potássio 1,3N contendo o traçador radioativo ^{42}K , sendo que os experimentos realizaram-se nas condições seguintes:

Volume da solução de cloreto de potássio 1,3N contendo ^{42}K : dez mililitros

Massa de óxido de magnésio: 100 mg

Tempo de agitação: cinco minutos

pH da solução: 7

Volume da água de lavagem: 25 ml

Determinou-se o rendimento percentual de adsorção do ^{42}K em óxido de magnésio por medida de atividade beta na solução carga e no óxido de magnésio dissolvido em ácido clorídrico.

Os resultados destes experimentos encontram-se na Tabela II.15.

II.10 – Estudo da Adsorção de ^{36}Cl no Óxido de Magnésio

Estudou-se o comportamento de ^{36}Cl em óxido de magnésio, uma vez que este radiolótoto se forma quando se irradia, por período longo, o cloreto de potássio.

Utilizou-se solução de cloreto de potássio 1,3N contendo o traçador radioativo ^{36}Cl e fez-se os experimentos nas seguintes condições:

Tabela II.14

Rendimento de Fixação do ^{35}S em Óxido de Magnésio em
Função da Concentração do Cloreto de Potássio

Exp. Nº	Concentração KCl (N)	Tempo de agitação (min.)	Massa de MgO (mg)	Rendimento de fixação (%)
1				0,04
2				0,04
3	0,1	5	100	0,04
4				0,03
5				0,04
6				0,05
7				0,06
8	0,5	5	100	0,07
9				0,06
10				0,06
11				0,07
12	1,0	5	100	0,06
13				0,06
14				0,07
15	1,5	5	100	0,06
16				0,07
17				0,07
18	2,0	5	100	0,09
19				0,12

Tabela II.15

Rendimento de Fixação do ^{42}K em Óxido de
Magnésio Operação em Copo

Exp. Nº	Massa de MgO (mg)	Tempo de agitação (min.)	Rendimento de fixação (%)
1			0,01
2			0,02
3	100	5	0,03
4			0,01

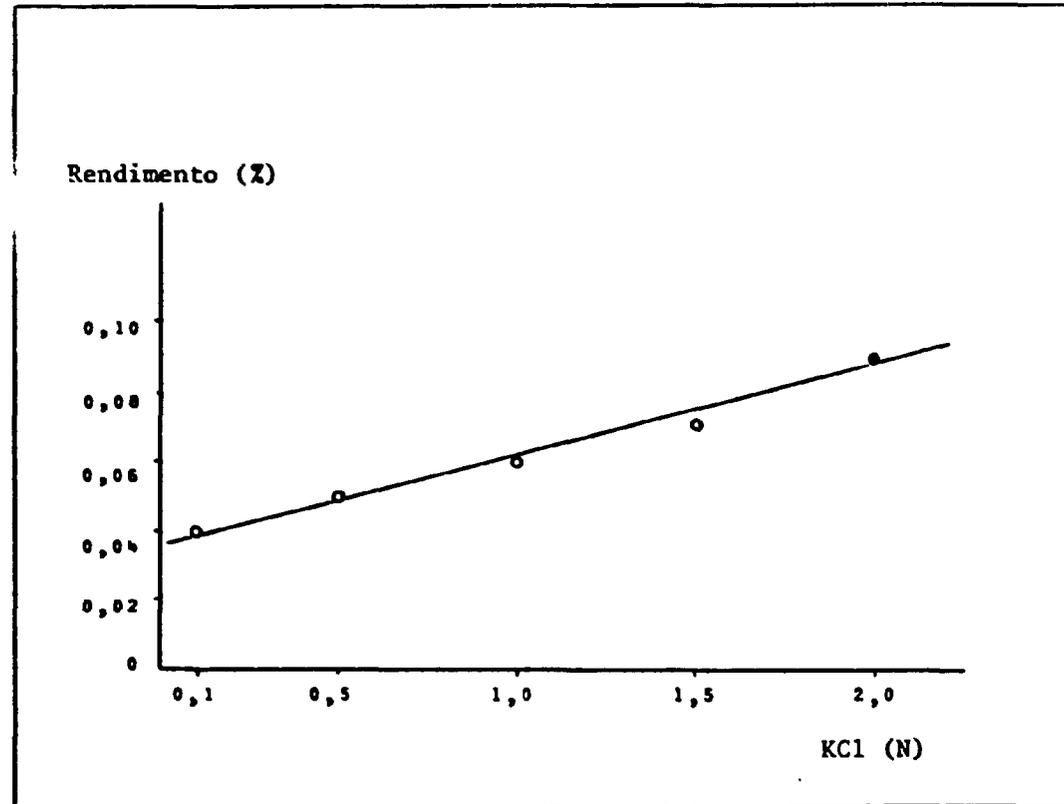


Figura 2.2 - Rendimento de fixação de ^{35}S no óxido de magnésio em função da concentração de cloreto de potássio.

Volume de cloreto de potássio 1,3 contendo ^{36}Cl : dez mililitros

pH da solução: 7

Massa de óxido de magnésio: 100 mg

Tempo de agitação: cinco minutos

Volume da água de lavagem: 25 ml

Por medidas de atividades beta na solução carga e no óxido de magnésio dissolvido em ácido clorídrico, determinou-se o rendimento percentual de fixação de ^{36}Cl .

Os resultados desta série de experimentos estão na Tabela II.16.

Tabela II.16

Rendimento de Fixação de ^{36}Cl em Óxido de Magnésio

Exp. N.º	Massa de MgO (mg)	Tempo de agitação (min.)	Rendimento de fixação (%)
1	100	5	0,0
2			0,0
3			0,0
4			0,0

II.11 – Estudo da Adsorção de Mistura de ^{35}S e ^{32}P

Estabelecidas as condições de fixação de ^{32}P e a não adsorção de ^{35}S no óxido de magnésio fizeram-se experimentos com mistura de radioenxofre e radiofósforo pela técnica de operação em copo.

Utilizou-se o ^{35}S na forma de sulfato de sódio e o ^{32}P na forma de monohidrogenofosfato de sódio e fizeram-se os experimentos nas condições seguintes:

Volume da mistura de solução de ^{35}S e ^{32}P , ambos livres de carregador: dez mililitros

pH da solução: 7

Massa do MgO: 100 mg

Tempo de agitação: 5 minutos

Volume da água de lavagem: 25 ml

Fizeram-se as medidas da atividade beta do ^{32}P na solução carga e na solução filtrada usando um absorvedor de alumínio de espessura de $34,7 \text{ mg/cm}^2$, suficiente para adsorver a radiação β de $0,167 \text{ MeV}$ do ^{35}S . Os valores obtidos com o adsorvedor de alumínio foram corrigidos pelo fator de absorção do ^{32}P em alumínio ($f: 0,81$).

Determinou-se experimentalmente esse fator, fazendo-se as medidas do ^{32}P livre de ^{35}S nas mesmas condições e geometria dos experimentos em que se usou uma mistura de solução de ^{35}S e ^{32}P . O cálculo da percentagem de ^{32}P no filtrado do óxido de magnésio foi feito por diferença das contagens sem absorvedor e com absorvedor de alumínio.

Os resultados desta série de experimentos estão na Tabela II.17 e Figura 2.3.

Tabela II.17

Rendimento de ^{32}P e ^{35}S no Filtrado do Óxido de Magnésio

Exp. Nº	Massa de MgO (mg)	Tempo de agitação (min.)	Percentagem de ^{32}P	Percentagem de ^{35}S
1				98,9
2	100	5	0,0	100,0
3				99,7

A Figura 2.3 apresenta a curva de absorção em alumínio de uma alíquota de uma solução contendo ^{32}P e ^{35}S e a curva de absorção de uma alíquota da solução filtrada pelo óxido de magnésio.

Verifica-se que após a filtração em óxido de magnésio, a curva de absorção em alumínio mostra apenas a presença de ^{35}S indicando a fixação total do ^{32}P no adsorvedor.

A figura 2.4 apresenta a curva de absorção em alumínio, de uma solução pura de ^{35}S .

CAPÍTULO III

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No capítulo I deste trabalho mostrou-se que diversos pesquisadores estudaram a separação de ^{35}S de ^{32}P , visando a uma aplicação à produção rotineira do ^{35}S livre de carregador e não impurificado com ^{32}P .

Nos experimentos preliminares, desta dissertação sobre o comportamento de ^{32}P e de ^{35}S no óxido de magnésio utilizando a técnica de operação em coluna e em copo, verificou-se que a melhor separação entre estes dois radioisótopos se deu quando foi usada a técnica de operação em copo. Encontrou-se que as fixações de ^{32}P e de ^{35}S na magnésia foram totais quando se utilizou a técnica de operação em coluna com vazão de percolação de 10 gotas por minuto e colunas de 1,5 cm de diâmetro e 2 cm de altura de óxido de magnésio. (Tabelas II.4 e II.5).

Nestas condições de trabalho, observou-se que a fixação desses radioisótopos na magnésia não depende do pH da solução carga e quando se usou a vazão de percolação de 60 gotas por minuto nos experimentos com ^{32}P , a retenção foi de 53,4%.

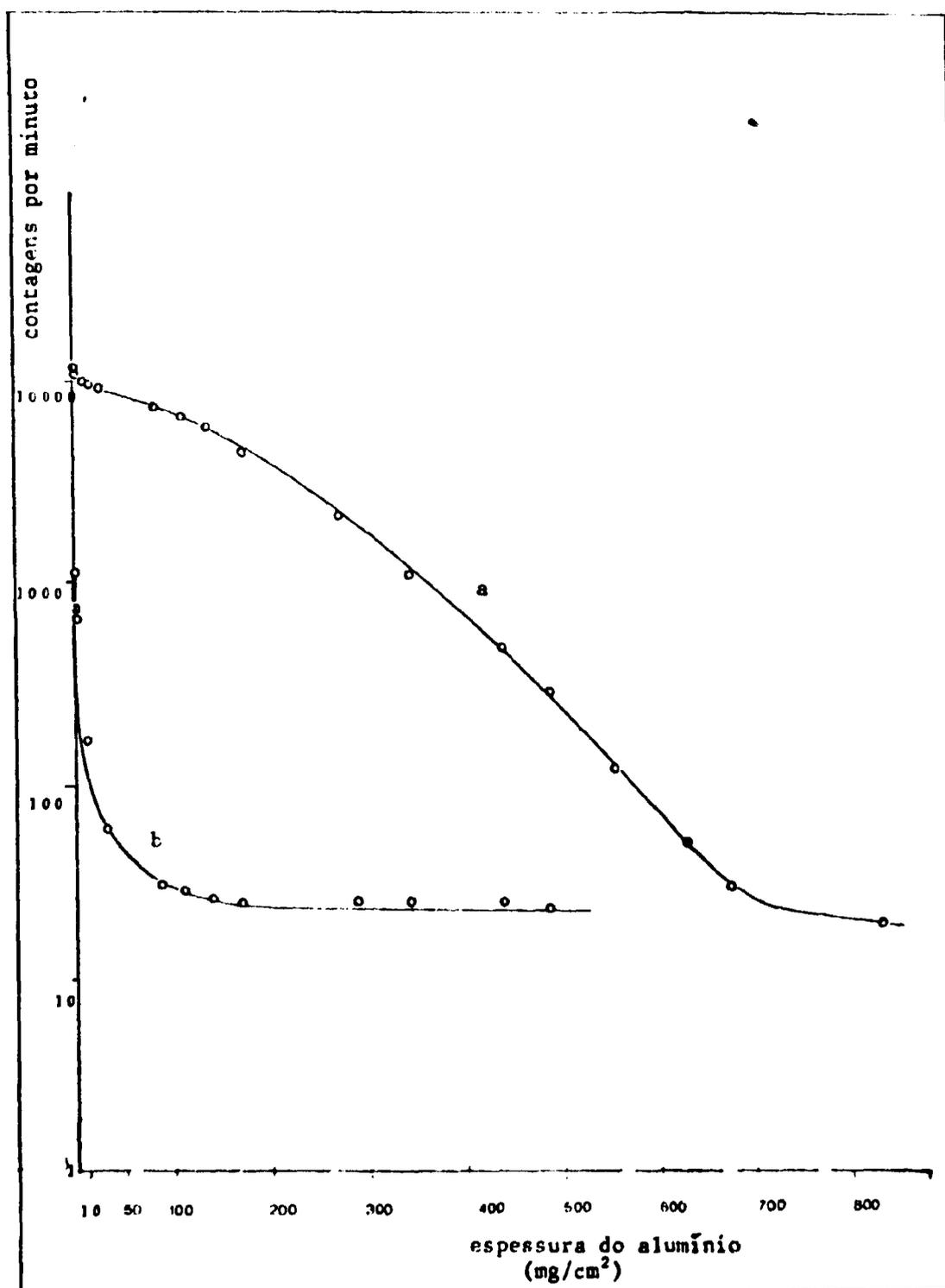


Figura 2.3 - Curvas de absorção em alumínio:
a - mistura de ^{32}P e ^{33}S
b - filtrado de óxido de magnésio (^{33}S)

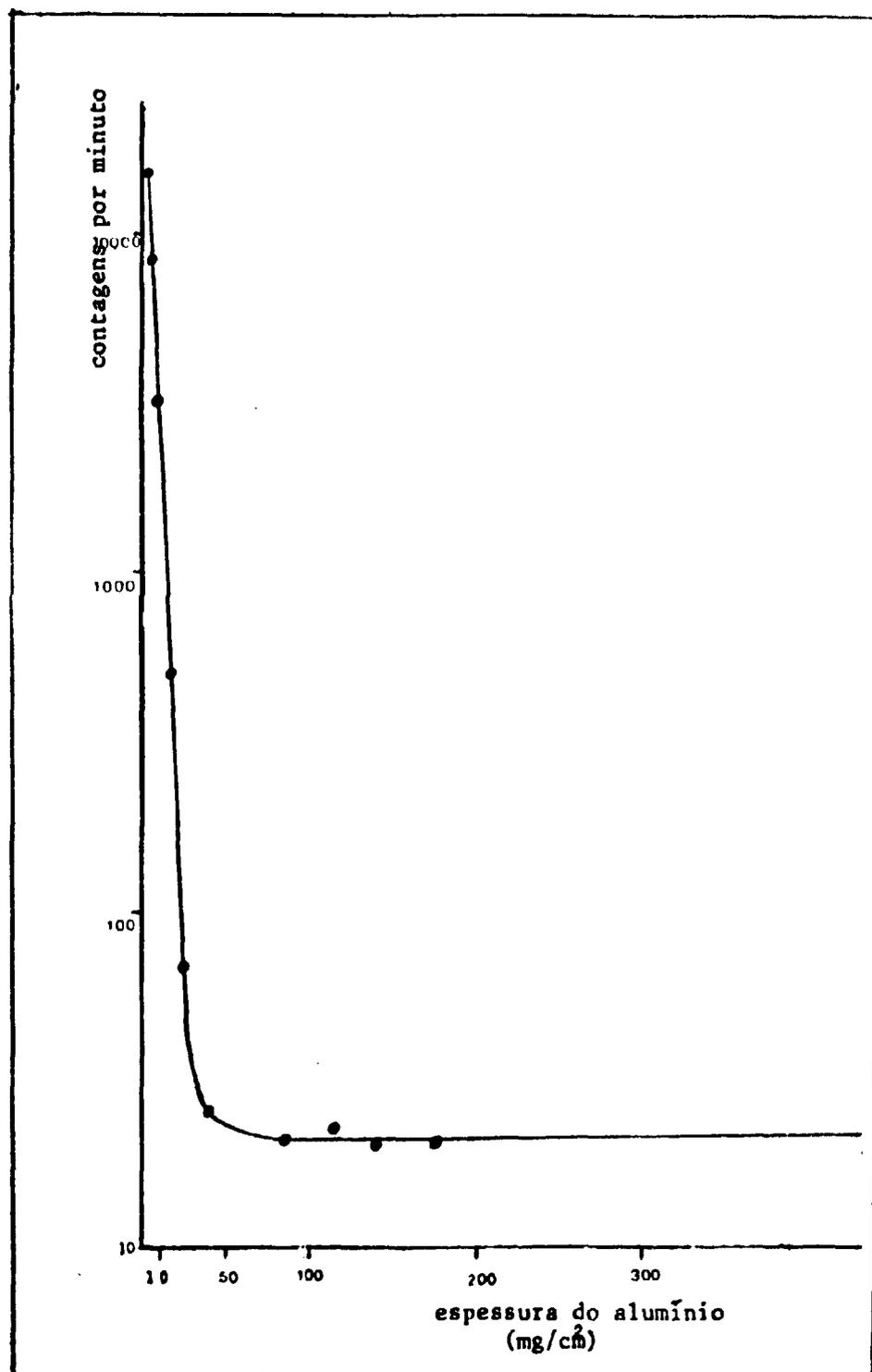


Figura 2.4 - Curva de absorção em alumínio de solução pura de ^{35}S

Não se fez estudos promenorizados de adsorção do ^{32}P e do ^{35}S em coluna de magnésia porque esta técnica não mostrou ser promissora aos objetivos desta dissertação.

A fixação do ^{32}P na magnésia foi total e a do ^{35}S foi desprezível quando se adotou nos dois casos a técnica de operação em copo. (Tabela II.6 e II.7).

Nos experimentos preliminares fez-se a separação do óxido de magnésio por filtração em placa porosa G-4, porém em virtude das dificuldades encontradas prosseguiu-se nos experimentos utilizando papel de filtro quantitativo.

Veljkovic e Milenkovic⁽⁷⁴⁾ usando a técnica de operação em copo e soluções de ^{32}P e ^{35}S , ambos livres de carregador em pH $7,5 \pm 0,5$ com dez miligramas de óxido de magnésio e tempo de agitação de 20 minutos obtiveram um rendimento de fixação de 99,8% para o radiofósforo e 0,05% para o radioenxofre.

Utilizamos em nossos experimentos 100 mg de óxido de magnésio por ser mais fácil o trabalho com essa massa do que com dez miligramas, nesse caso, observou-se que numa solução de ^{32}P livre de carregador em pH 7, tempo de agitação de cinco minutos e temperatura ambiente, a fixação deste radioisótopo na magnésia foi de 99,8% e nas mesmas condições de trabalho a fixação do ^{35}S de 0,04% foi praticamente desprezível, porém, no estudo da variação do pH da solução carga com ^{32}P obteve-se um rendimento de 91,8% para o pH foi igual a 5.

A adsorção do ^{32}P não é afetada pela variação do tempo de agitação (Tabela II.9), pela massa do óxido de magnésio (Tabela II.8) nem por cloreto de potássio em concentrações até 2,0 N. (Tabela II.11 e Figura 2.1), sendo em todos os casos de 99,8% aproximadamente.

Quanto ao ^{35}S , verificou-se que praticamente não ocorreu adsorção em óxido de magnésio, na técnica de operação em copo, quando se usou 50, 100 e 200 mg do adsorvedor.

O tempo de agitação parece influir no comportamento do enxofre-35 no óxido de magnésio, pois verificou-se que acima de dez minutos de agitação existe uma tendência do ^{35}S se fixar na magnésia. (Tabela II.13).

Os experimentos mostraram uma ligeira tendência do óxido de magnésio adsorver ^{35}S quando a concentração do cloreto de potássio aumenta de 0,1 até 2,0 N, embora nesta última a adsorção seja apenas 0,09% aproximadamente.

Obteve-se uma separação quantitativa de ^{32}P de ^{35}S na técnica de operação em copo, usando 100 mg de óxido de magnésio com agitação de cinco minutos de uma solução de mistura destes radioisótopos em pH 7. A presença de ^{35}S não afetou a adsorção de ^{32}P . (Figura 2.3).

Em nosso trabalho estudou-se o comportamento de ^{32}P e ^{35}S no óxido de magnésio tendo em vista a viabilidade de utilizar-se este método na produção rotineira de ^{35}S isento de ^{32}P a partir de cloreto de potássio irradiado. Por isso, analisou-se o comportamento de ^{36}Cl e ^{42}K (radioisótopos formados na irradiação de cloreto de potássio) em óxido de magnésio e verificou-se que estes dois radioisótopos não se fixaram no adsorvedor.

Entretanto, a fim de que o método seja definitivamente aplicado à produção rotineira, dever-se-á continuar os experimentos irradiando o cloreto de potássio, porque verificou-se que os íons cloreto e potássio têm o mesmo comportamento que o ^{35}S , isto é, não são adsorvidos em óxido de magnésio e portanto deve-se proceder à separação deles.

Para isso utilizar-se-á uma coluna de alumina previamente tratada com ácido clorídrico que fixa o ^{35}S . O ^{42}K passa no efluente e o ^{36}Cl é removido por troca isotópica. Em seguida remove-se o ^{35}S de alumina com hidróxido de amônia diluída.

ABSTRACT

A separation method of ^{32}P from ^{35}S using magnesium oxide as adsorbent of radiophosphorus is described.

The behaviour of ^{32}P and ^{35}S , both carrier-free, on magnesium oxide, individually, in dependence of the amount of the adsorbent, of mixing time, of the pH of the loading solution and of potassium chloride concentration, is studied. The separation of the mentioned radioisotopes, using a mixture of them, is also analysed.

In order to apply this method to the routine production of carrier-free ^{35}S by potassium chloride irradiation, the adsorption behaviour of the chloride and potassium on magnesium oxide using radioactive tracers of these elements, is studied.

The separation of ^{35}S from ^{32}P is analyzed by the maximum range of β^- particles in aluminum. The absorption curves are presented and compared.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS *

1. ABDEL-RASSOUL, A. A. & ABDEL-AZIZ, A. Further studies on the production of carrier free sulphur-35 from pile irradiated potassium chloride targets. *Z. anorg. allg. Chem.*, 330:91-5, 1964.
2. ABDEL-RASSOUL, A. A.; FOUAD, H.; ABDEL-AZIZ, A.; WAHBA, S. S.; MOHAMMED, S. Separation and purification of certain radioisotopes for medical use. In: UNITED NATIONS, New York. *Proceedings of the third international conference on the peaceful uses of atomic energy, held in Geneva, 31 August - 9 September, 1964, v.15: Special aspects of nuclear energy and isotope applications.* New York, N. Y., 1965. p.445-51.
3. ABELLÁN, J. O; ORTEGA, J.; NUNES, S.; CUBERO, S. N. Preparation of $\text{S}^{35}\text{O}_3^2-$ et $\text{S}^{35}\text{O}_4\text{H}_2$ sans entraîneur. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 15(1):43-7, 1964.
4. ANDERSEN, E. B. *Z. physik Chem.*, 832:237, 1936 apud VOGEL, H. H. Exchange reactions with radiosulfur. *J. Am. chem. Soc.*, 61(5):1032, May 1939.
5. BARRACHINA, M. Exchange heterogene d'ions isotopiques sur colonne: applications radiochimiques: separation du phosphore-32 et du soufre-35 sur colonne de sulfate de barium. *J. inorg. nucl. Chem.*, 24:777-89, 1962.
6. BEIERWALTES, W. H.; JOHNSON, P. C.; SOLARI, A. J. *Clinical use of radioisotopes.* Philadelphia, Pa., Saunders, 1957. p.320-2.
7. BERRY, K. L. & PETERSON, J. H. Tracer studies of oxidation-reduction polymerization and molecular weight of "Teflon" tetrafluoroethylene resin. *J. Am. chem. Soc.*, 73(11):5195-7, Nov. 1951.
8. BLAHD, W. H. *Nuclear medicina.* 2.ed. New York, N. Y., McGraw-Hill, 1971. p.580, 625.
9. BRESESTI, M.; DEL TURCO, A. M.; LANZ, R.; RESTELLI, G. *Extraction of carrier-free S-35 from KCl irradiated in a reactor.* *L.L. (L.ed.)* Apr. 1961. (In Italian). (CNI-101) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 16(8):8756, Apr. 1962.

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

10. BRESESTI, M.; LANZ, R.; DEL TURCO, A. M. Separazione mediante adsorbimento su allumina di P-32 senza portatore da zolfo irraggiato in un reattore. *Ann. Chim.*, 51:351-60, 1961.
11. BRESESTI, M.; LANZ, R.; DEL TURCO, A. M. Separazione di P-32 da solfati irraggiati in un reattore. *Ann. Chim.*, 53:1411-20, 1963.
12. CAMPBELL, R. B.; GRUNBERG, L.; MILNE, A. A.; WRIGHT, K. H. R. The use of radioactive tracers in lubrication and wear research. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY. *Radioisotopes in the physical sciences and industry: proceedings of the conference on... held in Copenhagen, 6-17 September 1960, v.1.* Vienna, 1962. p.356. (Proceedings series).
13. CONSTANT, R. *Preparation du soufre 35 sans porteur et du chlore 36.* [s.l.], [s.ed.], Jan. 1958. (In French). (BLG-15) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 12(13):8352, Jul. 1958.
14. DEPUYDT, H. & NEVE de MEVERGNIES, M. Average cross section of the $^{32}\text{S}(n,p)^{32}\text{P}$ and $^{27}\text{Al}(n,\alpha)^{24}\text{Na}$ reactions for fission neutrons. *J. nucl. Energy. Parts A/B: Reactor Sci. Technol.*, 16:447-53, 1962.
15. DESHPANDE, R. G. Extraction of ^{35}S Sulphur from pile-irradiated potassium chloride. *J. Chromat.*, 2:117-8, 1959.
16. DUGGAN, D. E. & TITUS, E. O. The use of radioactive isotopes for pharmacological research. In: SCHWIEGK, H. & TRUBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy*, v.2. 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p.433-48.
17. ENDT, P. M. & LEUN, C van der. Energy levels of Z = 11-21 nuclear (IV). *Nucl. Phys.*, A105:1-488, 1967.
18. FAVA, A.; ILICETO, A.; CAMERA, E. Kinetics of the thiol-disulfide exchange. *J. Am. chem. Soc.*, 79(4):833-8, Feb. 1957.
19. FLYNN, K. F.; GLENDENIN, L. E.; STEINBERG, E. P. Half-life determinations by direct decay. *Nucl. Sci. Energy* 22(4):416-9, Aug. 1965.
20. GARRISSON, W. M. & HAMILTON, J. G. Production and isolation of carrier-free radioisotopes. *Chem. Rev.*, 49:237, 1951.
21. GREBENSHCHIKOVA, V. I.; PERSCHIN, A. S.; CHALIYAN, K. N. Adsorption of SO_4^{2-} ion on barium sulfate. *Sov. Radiochemistry*, 16(3):262-4, Mar./Apr. 1974.
22. GROCOMO, O. J. & MENARD, L. N. *Garcia de Orto*, 9:601, 1961. Apud MALAVOLTA, E. Radioisótopos em fisiologia vegetal e bioquímica de plantas. In: CURSO latino americano de radioisótopos na agricultura. Piracicaba, ESALQ, 1963. p.11.
23. HANUS, J.; BENES, J.; KOZEL, J. Synthesis of D, L-lanthionine- ^{35}S and D, L-lanthionine selenide- ^{75}Se . *Radiochem. radioanal. Letters*, 23(1):33-5, 1975.
24. HENDRICKS, R. H.; BRYNER, L. C.; THOMAS, M. D.; IVIE, J. O. Measurements of the activity of radiosulfur in barium sulfate. *J. Phys. Chem.*, 47(7):469-73, Oct. 1943.
25. HARSEY, A. D. & CHASE, M. Independent functions of viral protein and nucleic acid in growth of bacteriophage. *J. gen. Physical.*, 36:39, 1952. apud SCHWIEGK, H. & TURBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostic and therapy*. 2. ed. Berlin, Springer, 1961. p.384.

26. HUDSWELL, F.; MILES, B. J.; PAYNE, B. R.; PAYNE, J. A.; SCARGILL, P.; TAYLOR, K. J. *The preparation for dispensing of miscellaneous radioisotopes*. Harwell, Berks, Engl., Atomic Energy Authority Research Group. Atomic Energy Research Establishment, [s.d.]. (AERE-I/R-1386).
27. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *A basic toxicity classification of radionuclides*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 15).
28. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production*. Vienna, 1966. p.379-89. (Technical reports series, 63).
29. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotope production and quality control*. Vienna, 1971. p.479-89, 491-3, 501, 503. (Technical reports series 128).
30. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Safe handling of radioisotopes*. Vienna, 1962. (Safety series, 1).
31. JOHNSTON, P. M. Isotopes in studies on the metabolism of bones of teeth. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy*. 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p.252-8.
32. JOVANOVIĆ-KOVACEVIĆ, O. Z. & JANICIJEVIĆ, P. M. Some new developments in the production of carrier-free ^{32}P . *Atompraxis*, 10(6):265-7, 1964.
33. KAMEN, M. D. *Isotopic tracers in biology: an introduction to tracer methodology*. 3.ed. New York, N. Y., Academic, 1957. p.266,352.
34. KAMEN, M. D. Production and isotopic assignment of long-lived radioactive sulfur. *Phys. Rev.*, 60(8):537-41, Oct. 1941.
35. KIM, C. K. Studies on the production of sulfur-35 TRIGA Mark II research reactor. Part I. Radiochemical separation and discussion, *J. Nucl. Sci.*, 2:35-6, 1962. (In Korean) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 17(21):35894, Nov. 1963.
36. KIMURA, K.; SHIBATA, B.; MOCHIZUKI, T.; AMANO, H.; SHIKATA, E.; ITO, T.; MOKI, T. Production of radioisotopes by JRR-1 reactor. III. Test production of S-35. In: PROCEEDINGS Japan Conference Radioisotopes, 4th., 1961. [s.n.t.]. p.491-5 (In Japanese) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 17(18):29942, Sep. 1963.
37. KOCH, G. Isotope studies on viruses and bacteriophages. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy*. Berlin, Springer, 1961. p.349-66.
38. KODA, Y. & ITO, M. Separation of ^{32}P from a ^{32}P - ^{35}S mixture using several organic bases as precipitants. *Nagoya Kogyo Gijutsu Shikensho Hakoku*, 15(3):96-102, 1966. (In Japanese) apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 20(22):41049, Nov. 1966.
39. KÖHLER, W. & KNOPF, K. Gemittelter Wirkungsquerschnitt der Reaktion $^{34}\text{S}(n,\gamma)^{35}\text{S}$ für thermische Neutronen. *Nukleonik*, 10(5):278, Nov. 1967.
40. KÖHLER, W. & KNOPF, K. Der Wirkungsquerschnitt für die Reaktion $\text{S}^{33}(n,p)\text{P}^{33}$. *Nukleonik*, 8(1):59-60, Jan. 1966.
41. KOSKI, W. S. Diffusion of oxygen in potassium chloride. *J. chem. Phys.*, 17(6):582, Jun. 1949.
42. KOSKI, W. S. The state of oxidation of S^{33} formed by neutron irradiation of potassium chloride. *J. Am. chem. Soc.*, 71(12):4042-5, Dec. 1949.

43. LEDDICOTTE, G. W. *The radiochemistry of sulfur* Oak Ridge, Tenn., U.S. Atomic Energy Commission, Feb. 1962. (NAS-NRC. Nuclear science series – 3054).
44. LEDERER, C. M.; HOLLANDER, J. M.; PERLMAN, I. *Table of isotopes*. 6.ed. New York, N. Y., Wiley, 1967.
45. LEVI, H. Radiosulfur. *Nature (London)*, 145:588, 1940.
46. LEVINE, R. P. *Genética*. São Paulo, Pioneira, 1973. p.14-7.
47. LOBBE, J. ^{35}S therapy of chondrosarcoma. *Radiobiology Radiother.*, 16(2):207-13, 1975.
48. MAURER, P. H. Radioactive isotopes in immunology. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F., ed. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy*, v.2. 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p.393-418.
49. MILENKOVIC, S.; DIZDAR, Z.; SERVIAN, J. L. Separation of S^{35} , P^{32} , and Cl^{36} on alumina. *Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich"*, 12:81-8, Oct. 1961. apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 16(12A):14822, Jun. 1962.
50. MILENKOVIC, S.; TEOFILOVSKI, C.; DIZDAR, Z.; BIRCANIN, L. A new procedure for the production of carrier free S^{35} . *Bull. Inst. Nuclear Sci. "Boris Kidrich"*, 12:89-95, Oct. 1961 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 16(12A):14823, Jun. 1962.
51. MILHAM, R. C.; ADAMS, A.; WILLAND, J. E. Evidence of production of neutral S^{35} atoms by the $\text{Cl}^{35}(\text{n,p})\text{S}^{35}$ process in alkali metal chlorides. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY, *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 7-11 December 1964*, v.2. Vienna, 1965. p.31-40. (Proceedings series).
52. MOCHEL, W. E. & PETERSON, J. H. The structure of neoprene. II. Determination of end-groups by means of radiosulfur. *J. Am. chem. Soc.*, 71(4):1426-32, Apr. 1949.
53. MOELLER, D. W.; TERRIL, JR., J. G.; SEAL, M. S. Radiometric methods for drinking water analysis. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Geneva, 8 August – 20 August, 1955*, v.15: *Applications of radioactive isotopes and fission products in research and industry*. New York, N. Y., 1956. p.49-53.
54. MOLNAR, F. The production of carrier-free radioisotopes. IV. Model experiments for producing carrier-free S^{35} . *Magyar Tudományos Akad. Kozponti Fiz. Kutató Intézetének Közleményei*, 7:29-36, 1959 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 16(18A):24082, Sep. 1962.
55. MUGHABGHAB, S. F. & GARBER, D. I. *Neutron cross sections, v.1: Resonance parameters*. Upton, N. Y., Brookhaven National Laboratory, 1973. (BNL-325).
56. MURRAY, A. & WILLIAMS, D. L. *Organic syntheses with isotopes, part II: Organic compounds labelled with isotopes of the halogens, hydrogen, nitrogen, oxygen, phosphorus, and sulfur*. New York, N. Y., Interscience, 1958.
57. NOVIKOV, A. I. & SCEKOTUROVA, E. K. Separation du soufre et du phosphore par la précipitation des ions phosphate ave l'hydroxyde de fer. *Radiochimie*, 10:393-7, 1968.
58. OVERMAN, R. T. *Radioactivities produced in neutron irradiation of chlorine*. [s.n.t.]. (MDDC-857).

59. PANNETIER, R. *Controle des rayonnements ionisants et mise en oeuvre des techniques de protection. Vade-mecum du technicien: table des isotopes.* Moulin-les-Metz, Maisonneuve, 1965.
60. REYNOLDS, S. A. & LEDDICOTTE, G. W. Radioactive tracers in analytical chemistry. *Nucleonics*, 21(8):128-42, Aug. 1963.
61. RUPP, A. F. Large-scale production of radioisotopes. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Geneva, 8 August – 20 August 1955*, v.14: *General aspects, of the use of radioactive isotopes: dosimetry.* New York, N. Y., 1956. p.68-84.
62. RUPP, A. F. & BINFORD, F. T. Production of radioisotopes. *J. appl. Phys.*, 24(9):1069-81, Sep. 1953.
63. SAGANE, R. Radioactivity induced in sulphur. *Phys. Rev.*, 50(12):1141-5 Dec. 1936.
64. SAUNDERS, JR., W. H. Some applications of isotopic sulphur. In: KHARASCH, N., ed. *Organic sulfur compounds.* Oxford, Pergamon, 1961. p.41-6.
65. SCHWEITZER, G. K. & BOMAR, M. R. Studies in low concentration chemistry. XI. The adsorption of sulfate and scandium ions. *J. Am. chem. Soc.*, 77(17):4528-31, Sep. 1955.
66. SHIKATA, E. Production of ^{35}S by the neutron irradiation on potassium chloride. Separation of ^{35}S by the combined method of precipitation and anion exchange. *Nippon Genshiryoku Gakkaishi*, 5:644-51, Aug. 1963 apud *Nucl. Sci. Abstr.*, 17(24):40884, Dec. 1963.
67. SHIKATA, E. *Production of sulfur-35 and preparation of its inorganic labelled compounds: a review of methods.* Tokai-mura, Japan Atomic Research Institute, 1967. (JAERI-4041).
68. SHIMORDA, I.; MOZHISHEK, M.; KLIMANEK, L.; STAROBA, I. Some possible uses of radioisotopes in the rubber industry. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotopes in the physical sciences and industry: proceedings of the conference on... held in Copenhagen, 6-17 September 1960*, v.2. Vienna, 1962. p.147-55. (In Russian). (Proceedings series).
69. SMITH, W. V. Chain initiation in styrene emulsion polymerization. *J. Am. chem. Soc.*, 71(12):4077-82, Dec. 1949.
70. SMITH, W. V. & CAMPBELL, H. N. The determination of radioactive persulfate fragments in emulsion polymerized styrene. *J. Chem. Phys.*, 15(5):338, May 1947.
71. TARVER, H. & ROTHSTEIN, M. Metabolism of amino acids and protein. A. Metabolism of amino acids. B. Metabolism of protein. In: SCHWIEGK, H. & TURBA, F. *Radioactive isotopes in physiology diagnostics and therapy*, v.1. 2.ed. Berlin, Springer, 1961. p.828-919.
72. TUBIS, M. & WOLF, W. *Radiopharmacy.* New York, N. Y., Wiley, 1975. p.12, 345-6, 625.
73. VELJKOVIC, S. R. & MILENKOVIC, S. M. Concentration of carrier-free radioisotopes by adsorption on alumina. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second international conference on... held in Geneva, 1 September – 13 September 1958*. v.20: *Isotopes in research.* Geneva, 1958. p.45-9.
74. VELJKOVIC, S. R. & MILENKOVIC, S. M. Separation of P-32, S-35 and from some other unions on MgO. *Bull. Inst. Nucl. Sci. "Boris Kidrich"*, 10(206):71, Mar. 1960.

75. VOGEL, H. H. Exchange reactions with radiosulfur. *J. Am. chem. Soc.*, 61(5):1032-5, May 1939.
76. VOGEL, H. H. & LIBBY, W. F. Exchange reactions with radiosulfur. *J. Am. chem. Soc.*, 59(11):2474, Nov. 1937.
77. WILK, M. B. Preparation and extraction of S^{35} . *Can. J. Res.*, 27B(6):475-88, Jun. 1949.
78. WOODHOUSE, E. J. & NORRIS, T. H. Half-life of sulfur-35. *J. inorg. nucl. Chem.*, 30:1373-8, 1968.



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

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