



**ESTUDO DE UM SISTEMA PARA ANÁLISE DE TRÍTIUM EM ÁGUA
POR ENRIQUECIMENTO ELETROLÍTICO E CINTILAÇÃO LÍQUIDA**

Lilian Pane

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 151
IEA - DT - 151**

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

**ESTUDO DE UM SISTEMA PARA ANÁLISE DE TRÍTIO EM ÁGUA
POR ENRIQUECIMENTO ELETROLÍTICO E CINTILAÇÃO LÍQUIDA**

Lilian Pane

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre -
Área Tecnologia Nuclear" - Orientador Dr. Edmundo
Garcia Agudo. Apresentada e defendida em 08 de
setembro de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

INIS Categories and Descriptors

B32

B13

Tritium

Natural radioactivity

Isotope separation

Electrolysis

Scintillation counting

Low level counting

Water

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	1
1.2 – Considerações Gerais	2
1.2.1 – Propriedades Físicas do Trítio	2
1.2.2 – Fontes de Trítio	2
1.2.3 – Ciclo do Trítio	4
1.2.4 – Distribuição Mundial do Trítio em Águas Pluviais	5
1.2.5 – Concentração de Trítio em Águas Naturais	6
1.2.6 – Aplicação do Trítio como Traçador em Hidrologia	8
1.2.7 – Datação de Águas Subterrâneas	10
1.2.8 – Concentração de Trítio nas Águas de Chuva Coletadas no Brasil	11

CAPÍTULO 2

SISTEMAS DE ENRIQUECIMENTO	11
2.1 – Enriquecimento por Eletrólise	11
2.1.1 – Considerações Teóricas	11
2.1.2 – Parâmetros que Influenciam o Fator de Enriquecimento	14
2.1.3 – Tipos de Células Eletrolíticas	15
2.1.4 – Procedimentos para a Eletrólise	15
2.1.5 – Determinação do Fator de Enriquecimento	16
2.2 – Enriquecimento por Difusão Térmica	17
2.3 – Enriquecimento por Cromatografia	18
2.4 – Enriquecimento por Destilação	18
2.5 – Comparação entre os Métodos de Enriquecimento	18

CAPÍTULO 3

SISTEMAS DE DETECÇÃO	18
3.1 – Contadores Gasosos	19

	Página
3.1.1 – Preparação das Amostras	19
3.2 – Contadores de Cintilação Líquida	19
3.2.1 – Processo de Cintilação Líquida	20
3.2.2 – Eficiência de Contagem	22
3.2.3 – Preparação das Amostras para Contagem	26
3.2.4 – Recipientes de Contagem	29
3.3 – Comparação entre os Sistemas de Detecção	29
 CAPÍTULO 4	
MATERIAIS E MÉTODOS	29
4.1 – Descrição dos Sistemas de Enriquecimento e Detecção	29
4.1.1 – Sistema de Enriquecimento Eletrolítico	29
4.1.2 – Sistema de Detecção	35
4.2 – Procedimento Experimental	37
4.2.1 – Destilação Prévia	37
4.2.2 – Preparação das Amostras e Células para a Eletrólise	37
4.2.3 – Eletrólise das Amostras	37
4.2.4 – Neutralização e Destilação Final	40
4.2.5 – Preparação e Contagem das Amostras	41
4.2.6 – Cálculo da Concentração de Trítio	41
 CAPÍTULO 5	
EXPERIMENTOS E RESULTADOS	41
5.1 – Sistema de Enriquecimento	41
5.1.1 – Reprodutibilidade das Células	41
5.2 – Sistema de Contagem	42
5.2.1 – Espectro de Trítio e Janela de Trabalho	42
5.2.2 – Correção do Efeito de Supressão	46
5.2.3 – Radiação de Fundo	46
5.2.4 – Coquetéis de Cintilação	52
5.3 – Verificação Experimental do Sistema	54
 CAPÍTULO 6	
DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	59
6.1 – Desempenho do Sistema	61
6.2 – Limite de Detecção	61

6.3 – Erro na Determinação da Concentração de Trítio	Página 62
CAPÍTULO 7	
CONCLUSÕES	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65

ESTUDO DE UM SISTEMA PARA ANÁLISE DE TRÍTIUM EM ÁGUA POR ENRIQUECIMENTO ELETROLÍTICO E CINTILAÇÃO LÍQUIDA

Lilian Pane

RESUMO

Estudou-se experimentalmente um sistema para a medida de baixos níveis de concentração de trítio em amostras de água.

O enriquecimento das amostras é efetuado por eletrólise em vinte células ligadas em série e a contagem, num contador de cintilação líquida.

Analisaram-se os diversos parâmetros que poderiam afetar a precisão dos resultados e discutiu-se a otimização do sistema.

Para uma redução do volume de amostra de 1000 a 15 ml, a recuperação de trítio na eletrólise é de 63% e o fator de enriquecimento em torno de 40.

O limite inferior de detecção do sistema é de $1,0 \pm 0,5$ U.T. Sua capacidade analítica é de 30 amostras/mês.

Os resultados obtidos na determinação de concentração de trítio numa série de amostras de águas pluviais, superficiais e subterrâneas foram bastante satisfatórios.

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 – Objetivos

O trítio presente no meio ambiente tem se convertido numa ferramenta de grande auxílio para a obtenção de informações nos campos da hidrologia, meteorologia e oceanografia.

A potencialidade da aplicação do trítio nesses três campos é tão grande que a Agência Internacional de Energia Atômica (AIEA) e a Organização Mundial de Meteorologia (OMM) iniciaram em 1961 uma pesquisa mundial de coleta de águas pluviais para determinar as concentrações de trítio entre outros isótopos ambientais.

No Brasil, a utilização do trítio ambiental está limitada pela escassa disponibilidade de dados de concentração em águas de chuva e pelo pequeno número de laboratórios que podem determinar a concentração do trítio em amostras de água.

Como consequência destas observações, e considerando ainda que a tendência atual da AIEA é

não mais centralizar as coletas e análises, mas apenas processar os resultados finais, torna-se evidente a conveniência de se aumentar o número de laboratórios para análise de ^3H em águas.

Conseqüentemente, os objetivos desse trabalho, são:

- implantar um laboratório de enriquecimento e medição de trítio ambiental, escolhendo entre as várias técnicas existentes, aquelas que melhor se adaptam ao tipo de amostras que se pretende analisar;
- testar a reprodutibilidade do sistema, procurando otimizar os diversos parâmetros que podem afetar o fator de enriquecimento e a precisão dos resultados;
- analisar uma série de amostras de águas naturais (águas de chuva, superficiais e subterrâneas) para verificar as reais possibilidades de análise do laboratório.

1.2 – Considerações Gerais

1.2.1 – Propriedades Físicas do Trítio

O trítio (^3H ou T), o único isótopo radioativo do hidrogênio, é um nuclídeo emissor beta de baixa energia. A energia máxima do espectro de partículas beta é de 18,6 keV, sendo que sua energia média é de 5,7 keV.

O valor mais aceito para a meia-vida do trítio é $12,262 \pm 0,004$ anos⁽³⁸⁾. A partir da meia-vida e do peso atômico do ^3H pode-se determinar que 1 g de ^3H equivale a 9733 Ci.

1.2.2 – Fontes de Trítio

O trítio, que existe atualmente na atmosfera terrestre, provém de duas fontes diferentes, uma natural e a outra artificial.

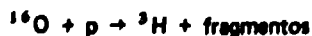
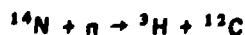
Produção Natural

Após a detecção do ^3H no hidrogênio atmosférico por Von Faltings e Hartack⁽¹⁹⁾ em 1950, iniciou-se a pesquisa do trítio em águas naturais, sendo detectado pela primeira vez em água pluvial, por Grosse, Johnston, Wolfgang e Libby⁽²⁷⁾ em 1951.

A produção natural de trítio resulta, principalmente, da interação do oxigênio e do nitrogênio atmosféricos com os diversos componentes dos raios cósmicos nas altas camadas atmosféricas.

A quantidade de trítio produzida por reações nucleares com mésons e fótons torna-se desprezível quando comparada com a resultante das interações com nêutrons e prótons⁽¹⁵⁾.

As reações nucleares mais importantes são:



A primeira reacção ocorre com nêutrons de energia superior a 4,4 keV⁽²⁰⁾ e as outras duas, com prótons altamente energéticos ($E > 100$ MeV)⁽²¹⁾.

Os valores da taxa de produção de trítio, calculados por diversos pesquisadores a partir dos dados de fluxo dos raios cósmicos e secções de choque, constam na Tabela I.

Tabela I

Taxa de Produção de Trítio Calculada por Diversos Autores

Autor	Taxa de Produção (átomos/cm ² /seg)
Fireman e Rowland, 1955 ⁽²¹⁾	0,2 – 0,3
Curie et alii, 1956 ⁽¹⁷⁾	0,14
Beinoff, 1957 ⁽⁴⁾	0,31

Outro modo de estimar a taxa de produção de trítio natural é fazer um balanço de trítio, baseado em suas concentrações nas águas naturais.

Utilizando-se desse procedimento, diversos pesquisadores chegaram aos valores relacionados na Tabela II.

Tabela II

Taxa de Produção de Trítio Estimada por Diversos Autores

Autor	Taxa de Produção (átomos/cm ² /seg)
Kaufman e Libby, 1954 ⁽³⁹⁾	0,12
Von Buttlar e Libby, 1955 ⁽⁹⁾	0,16
Begemann e Libby, 1967 ⁽³⁾	2,0
Craig, 1957 ⁽¹⁴⁾	1,2
Giletti et alii, 1958 ⁽²⁴⁾	0,75 ± 0,4
Craig e Lal, 1961 ⁽¹⁵⁾	0,5 ± 0,3

Comparando os valores da taxa de produção de trítio das Tabelas I e II, verifica-se que existe uma boa concordância entre os valores calculados a partir de dados nucleares e os deduzidos com base nas concentrações de trítio em águas naturais.

Segundo Craig⁽¹⁵⁾, a produção de trítio por processos naturais na estratosfera não é uniforme na superfície terrestre, estando distribuída em diversas faixas de latitude, segundo a Tabela III. Pode-se comprovar que, a taxa de produção em altas latitudes é bem superior à média.

Tabela III

Distribuição da Produção Natural de Trítio na Estratosfera

Intervalo de Latitude	Tempo de Residência (anos)	Fração da Produção Total (%)
0° - 20°	6,0 ± 2,0	8
20° - 30°	3,0 ± 1,0	7
30° - 45°	1,5 ± 0,5	20
> 45°	1,0 ± 0,3	65

Produção Artificial

Como consequência das explosões nucleares, grande quantidade de trítio tem sido introduzida na atmosfera, desde 1952.

As bombas de fusão são as maiores responsáveis por essa produção de trítio, mas é provável que os nêutrons liberados nas explosões das bombas atômicas tenham contribuído em pequena escala na produção desse nuclídeo⁽¹⁸⁾.

Embora a taxa de produção de trítio nas explosões termonucleares dependa de diversos fatores, como o tipo de bomba e altitude de explosão, entre outros, Erickson⁽¹⁸⁾, estimou essa taxa em aproximadamente 0,4 kg ou 3,9 MCi de trítio por cada megaton. A partir desse valor, ele determinou as quantidades de trítio liberadas na atmosfera, desde o início dos testes, de 1952 até 1962 (Tabela IV).

Considerando que a quantidade total de trítio existente na atmosfera terrestre antes das explosões nucleares era da ordem de 28 MCi, vemos que, a partir de 1954, a quantidade acumulada de origem termonuclear ultrapassa a natural, atingindo, em 1962, um valor quase 100 vezes maior.

As centrais nucleares para geração de energia elétrica por meio da fissão do ^{235}U liberam certa quantidade de trítio no meio ambiente, principalmente quando utilizam reatores moderados com água pesada.

Estima-se em 21 Ci/MW(e) ano, a taxa de trítio nas centrais nucleares⁽⁴²⁾.

1.2.3 - Ciclo do Trítio

O trítio produzido de forma natural, existe inicialmente na estratosfera e troposfera como gás, sendo oxidado e transportado gradualmente para a parte inferior da troposfera, alcançando a superfície terrestre como água tritiada (HTO) pela água de chuva, neve e umidade atmosférica, acompanhando a água em todo o ciclo hidrológico.

O trítio produzido nas explosões termonucleares é introduzido na natureza, de forma descontínua, como pulsos. Em virtude das grandes quantidades liberadas em alguns testes, esses pulsos tornaram-se verdadeiros "traçadores" para os estudos de circulação da água na natureza.

Como consequência dessa potencialidade, a Agência Internacional de Energia Atômica (IAEA) e a Organização Mundial de Meteorologia (OMM) iniciaram, em 1961, um trabalho conjunto para compilar

Tabela IV

Estimativa da Produção de ^3H por Explosões Termonucleares

Ano	Produção de Trítio		Quantidade Total Existente	
	kg	MCi	kg	MCi
1952	0,5	5	0,5	5
1953	0	0	0,4	4
1954	13	126	12,9	125
1955	3	29	15,2	148
1956	6	58	20,2	196
1957	8	78	26,9	261
1958	21	204	46,0	447
1959	0	0	43,5	422
1960	0	0	41,0	398
1961	56	544	95,0	922
1962	89	864	176,0	1.709

dados de concentração de trítio das águas pluviais, através de uma rede de mais de 200 estações de amostragem, distribuídas no mundo inteiro. A determinação do teor de trítio das amostras está sendo realizado só por alguns laboratórios. Essa parte analítica é a mais cara e demorada do projeto.

Os dados de concentração de trítio nas águas pluviais, para o período compreendido entre 1954 e 1962 são bastante escassos e a época denominada "pré-bomba", pode ser considerada praticamente sem dados representativos para um estudo satisfatório da distribuição mundial do trítio produzido por fontes naturais.

1.2.4 – Distribuição Mundial do Trítio em Águas Pluviais

Os estudos realizados por vários autores sobre a concentração de trítio em águas pluviais de diversas regiões do globo terrestre têm levado a algumas conclusões de caráter geral. Dentre essas, as mais importantes são:

- a) o trítio produzido num hemisfério, permanece praticamente confinado nela, como consequência provável dos padrões de circulação da umidade ambiente na atmosfera. Dentro de um hemisfério, a concentração de trítio na água de chuva, em geral, aumenta com a latitude.
- b) Para uma mesma latitude, a concentração de trítio na água de chuva é maior dentro dos continentes que nas localidades litorâneas, por causa de sua diluição com a umidade do mar.
- c) Existe outro efeito relacionado com a altitude. Quanto mais alta a localidade, tanto maior a concentração de trítio nas águas pluviais.

Em geral, estes efeitos nem sempre são bem claros e definidos, já que a concentração de trítio na precipitação pluvial depende não só da taxa de deposição desde a estratosfera, mas também da quantidade de água precipitável na atmosfera⁽⁴²⁾.

A distribuição do trítio na atmosfera depende dos padrões de circulação do ar na terra.

Apesar das informações sobre a movimentação do ar na atmosfera serem incompletas, especialmente para as altitudes elevadas, alguns fatos básicos são muito bem conhecidos⁽⁶⁵⁾:

- a) entre 10 e 15 km de altura existem ventos permanentes, com direção leste-oeste, e velocidades entre 100 e 300 km/h. Esses ventos percorrem o globo terrestre em uma semana, nas regiões de alta latitude, e entre um e dois meses, aproximadamente, nas regiões tropicais. Esses intervalos de tempo são pequenos quando comparados com os de movimentação na estratosfera, tanto na direção norte-sul quanto na vertical. Como consequência, alguns meses após a ocorrência de uma explosão termonuclear, pode considerar-se que o trítio estará uniformemente distribuído ao longo de um círculo de latitude;
- b) ao nível da estratosfera, tem sido comprovada a existência de uma transferência de ar do hemisfério "verão" para o hemisfério "inverno" e um movimento descendente do ar, neste último, em direção à troposfera.

Esta troca mais intensa, entre estratosfera e troposfera, no hemisfério "inverno", é a responsável pelo pico de trítio que aparece sempre nas águas de chuva, na primavera-verão.

- c) Quando o trítio entra na troposfera, ele mistura-se bastante rapidamente dentro do hemisfério de entrada, como consequência da difusão e dos movimentos de convecção, que são muito intensos.

Considerando um corte na direção de um meridiano qualquer, podem ser distinguidos dois compartimentos de mistura em cada hemisfério. Os compartimentos equatoriais estão muito bem desenvolvidos, com o ar elevando-se na região equatorial e descendo novamente entre 20° e 30° de latitude. Os dois compartimentos, a maior latitude, são bem mais fracos.

A existência dos compartimentos equatoriais explica a pouca transferência do trítio entre os dois hemisférios, porque o ar permanece praticamente confinado em cada um deles.

Os esquemas mostrando a movimentação do ar na estratosfera e troposfera podem ser observados nas Figuras 1 e 2⁽⁶⁵⁾.

1.2.5 – Concentração de Trítio em Águas Naturais

A concentração de trítio em águas naturais, quando expressa nas unidades comumente utilizadas para concentração de substâncias radioativas, é extremamente pequena.

Utiliza-se uma unidade especial para expressar a concentração de trítio em água: Unidade de Trítio (U.T.). Uma unidade de trítio corresponde a uma relação de um átomo de trítio por cada 10¹⁸ átomos de hidrogênio.

$$1 \text{ U.T.} = \frac{1 \text{ átomo } ^3\text{H}}{10^{18} \text{ átomos } ^1\text{H}}$$

As suas equivalências com as outras unidades mais usadas são:

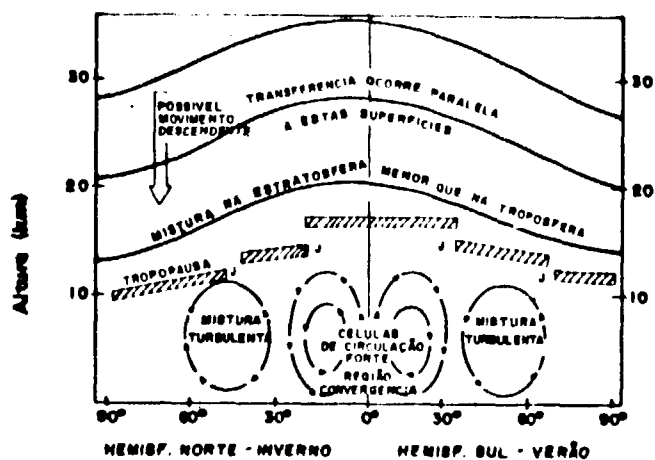


Figura 1 – Representação esquemática dos mecanismos de transporte do trítio na atmosfera

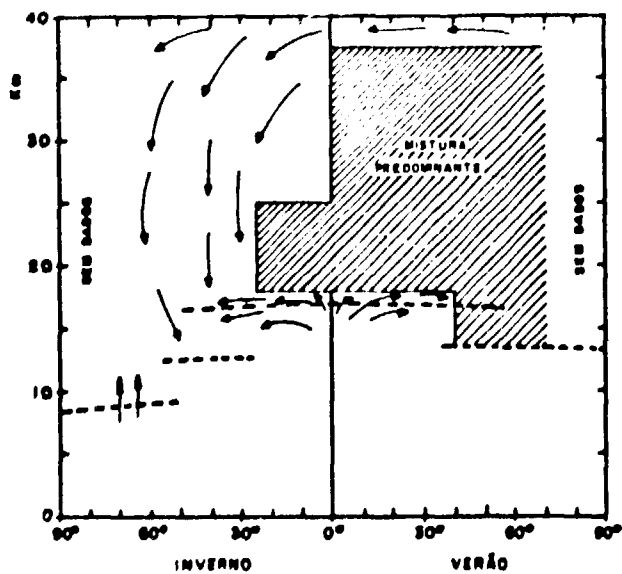


Figura 2 – Representação esquemática da circulação do trítio na estratosfera

$$1 \text{ U.T.} = 3,22 \times 10^{-9} \mu\text{Ci/ml}$$

$$1 \text{ U.T.} = 7,18 \text{ dpm/l}$$

Antes das explosões nucleares, a concentração de trítio em águas de chuva oscilava entre 6 e 24 pCi/l⁽³⁹⁾.

A partir de 1954, essa concentração começou a aumentar gradativamente, atingindo os maiores valores em 1963. Como as explosões termonucleares foram realizadas no hemisfério norte, as concentrações em água de chuva também foram maiores nesse hemisfério.

As concentrações em 1963 foram de aproximadamente 4.000 a 5.000 U.T., com um máximo de 10.000 U.T., medido em águas de chuva de Whitehorse, Canadá, em abril de 1963⁽⁶²⁾.

A partir de 1964, as concentrações de ^3H começaram a diminuir lentamente no hemisfério norte.

Na Figura 3, mostra-se a distribuição média de trítio no hemisfério norte, a partir dos dados de Moser⁽⁴⁸⁾.

Por causa dos mecanismos de circulação do ar na atmosfera, acima citados, a concentração de trítio no hemisfério sul tem-se mantido relativamente baixa.

Segundo Thatcher, Payne e Cameron⁽⁶²⁾, em 1963 a água de chuva do hemisfério sul, apresentou uma concentração média de 15 U.T.

1.2.6 – Aplicação do Trítio como Traçador em Hidrologia

O trítio, na forma química de água tritiada (HTO), constitui-se no traçador radioativo ideal em hidrologia. Ele acompanha a água em todo o ciclo hidrológico. A sua meia-vida, de 12,26 anos, é perfeitamente compatível com os tempos envolvidos na maior parte dos processos hidrológicos.

A liberação de quantidades significativas de trítio na atmosfera, na forma de pulsos, como consequência dos ensaios nucleares, tem fornecido aos pesquisadores um meio para poder estudar a movimentação de uma massa d'água, nos diversos compartimentos hidráulicos.

Desde 1963, têm sido realizados numerosos estudos e pesquisas, utilizando-se o trítio das explosões nucleares como traçador. Entre as diversas áreas de aplicação, podemos destacar as seguintes:

- interconexão entre poços profundos^(8,23,36);
- determinação de tempos de trânsito de águas subterrâneas^(8,36);
- velocidades de fluxo^(8,36);
- porosidade efetiva de aquíferos⁽³⁶⁾;
- velocidade de infiltração da água de chuva na região não saturada⁽³⁶⁾;
- mistura de águas superficiais dos oceanos dos dois hemisférios⁽⁴³⁾;
- tempo de residência do trítio na estratosfera⁽⁴³⁾.

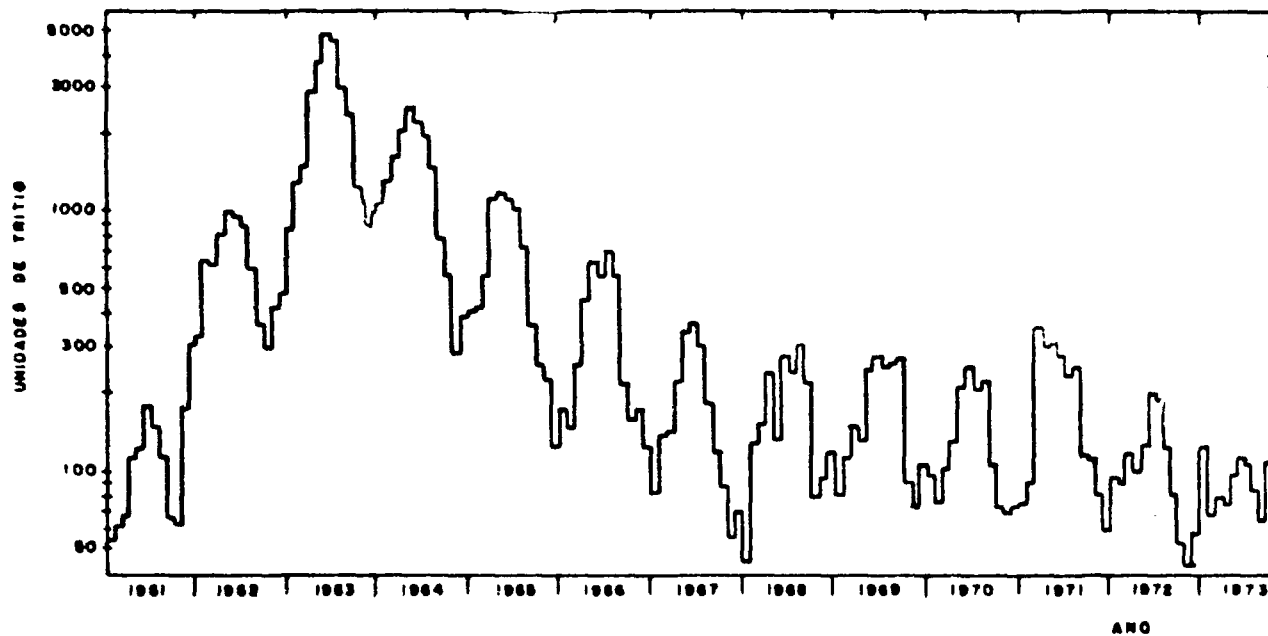


Figure 3 - Concentração média mensal de trítio em água de chuva, na Republica Federal da Alemanha

A maioria desses trabalhos foram realizados no hemisfério norte, aproveitando-se as altas concentrações de trítio em água de chuva.

1.2.7 – Datação de Águas Subterrâneas

Como "idade de água subterrânea", entende-se o intervalo de tempo transcorrido entre a sua precipitação sobre a superfície terrestre e sua chegada no local de coleta da amostra.

A água de chuva possui certa concentração de trítio, na forma de água tritiada. Quando essa água se infiltra na terra, fica isolada, e a sua concentração de trítio começa a diminuir com o tempo, segundo a equação da desintegração radioativa:

$$C_t = C_o e^{-\lambda t} \quad (1)$$

onde

C_t = concentração de trítio no instante t ;

C_o = concentração inicial de trítio;

λ = constante de desintegração do trítio.

t = "idade da água".

Conhecendo-se as concentrações C_o e C_t , pode-se calcular a "idade" dessa água subterrânea, utilizando-se a equação seguinte:

$$t = \frac{1}{\lambda} \ln \frac{C_o}{C_t} = - \frac{T_{1/2}}{\ln 2} \ln \frac{C_t}{C_o} \quad (2)$$

onde $T_{1/2}$ é a meia-vida do isótopo.

Entretanto, a determinação de C_o não é fácil. Como visto, a concentração de trítio na água da chuva, antes das explosões nucleares, era muito pequena. Por outro lado, já se transcorreram mais de duas meias-vidas desde a introdução do trítio artificial na atmosfera. Isso significa que águas subterrâneas que não tiveram contribuição de trítio das explosões termonucleares possuem hoje uma concentração de trítio praticamente desprezível. O trítio pode ser utilizado, conseqüentemente, para datar águas infiltradas depois de 1952.

Ainda assim, a datação dessas águas constitui um sério problema, uma vez que ocorreram grandes variações na concentração de ^3H em águas de chuva, tanto nos diversos locais, quanto no tempo.

É necessário conhecer com precisão a concentração inicial do trítio na água de chuva infiltrada, mas nem sempre isso é possível, pela falta de dados.

Como conseqüência, a datação de águas subterrâneas, por meio da concentração de trítio, é utilizada fundamentalmente para identificar águas "recentes" ou "antigas", sempre em relação ao trítio das bombas termonucleares. Uma concentração de trítio inferior a 1 U.T. geralmente indica a existência de água anterior a 1952.

A análise de trítio, por si só, nem sempre leva a resultados conclusivos. Em geral, utiliza-se o trítio simultaneamente com os outros traçadores naturais como o carbono-14, oxigênio-18 e deutério.

1.2.8 – Concentração de Trítio nas Águas de Chuva Coletadas no Brasil

No Brasil foram desenvolvidos alguns trabalhos de hidrologia utilizando-se os dados de trítio, especialmente no norte e nordeste do país^(2,44,58).

A grande dificuldade encontrada por todos os pesquisadores foi a falta de dados reais sobre a concentração de trítio nas águas de chuva das regiões estudadas.

Como visto anteriormente, essa concentração muda com a posição geográfica da região e também em função do tempo.

A rede de amostragem e medição de isótopos ambientais em água de chuva, da AIEA e OMM, inclui onze estações em território brasileiro, localizadas em Uaupes, Belém, Salvador, Cuiabá, Brasília, Rio de Janeiro, Porto Alegre, Natal, Fortaleza, Porto Velho e Manaus.

Embora a rede mundial de amostragem tenha começado a funcionar em 1961, só existem dados sistemáticos em território brasileiro a partir de 1965.

Portanto, para o período de máxima concentração de trítio (1963), não existem dados para o Brasil.

Utilizando-se os valores publicados pela AIEA^(32,33,34,35), calculou-se os valores médios de concentração de trítio em águas de chuva para seis localidades brasileiras, sendo quatro delas litorâneas (Belém, Natal, Rio de Janeiro e Porto Alegre) e duas continentais (Cuiabá e Brasília). Os valores obtidos constam da Tabela IV.a.

Comprova-se, com esses resultados, que a concentração de ^3H tende a aumentar com a latitude (crescente de Belém a Porto Alegre) e também que, para uma mesma latitude, a concentração aumenta, do litoral para o continente.

Os dados posteriores a 1973 ainda não foram publicados.

CAPÍTULO 2

SISTEMAS DE ENRIQUECIMENTO

Os principais métodos empregados para o enriquecimento da água em trítio são: a eletrólise, a difusão térmica, a cromatografia e a destilação.

2.1 – Enriquecimento por Eletrólise

2.1.1 – Considerações Teóricas

O método de enriquecimento em trítio por eletrólise tem sido empregado desde o primeiro trabalho de determinação de trítio natural em água, por Grosse, Johnst, Wolfgang e Libby, em 1951⁽²⁷⁾. Este método baseia-se na diferença de comportamento entre o trítio e o hidrogênio, durante a eletrólise da água.

Tabela IV.a

Concentração Média de Trítio em Água de Chuva para Diversas Cidades Brasileiras

Coordenadas	Belém		Natal		Rio de Janeiro		Porto Alegre		Cuiabá		Brasília	
Geográficas	1,43°S/48,48°W		5,80°S/35,20°W		22,90°S/43,17°W		30,08°S/51,18°W		15,60°S/56,10°W		15,85°S/47,93°W	
ANO	Nº de amos- tras	[³ H](U.T.)	Nº de amos- tras	[³ H](U.T.)	Nº de amos- tras	[³ H](U.T.)	Nº de amos- tras	[³ H](U.T.)	Nº de amos- tras	[³ H](U.T.)	Nº de amos- tras	[³ H](U.T.)
1958	—	—	—	—	—	—	6	10,8 ± 8,1	—	—	—	—
1959	—	—	—	—	—	—	4	10,1 ± 8,3	—	—	—	—
1961	—	—	1	84	1	170	—	—	—	—	—	—
1962	—	—	7	51,0 ± 15,8	1	110	—	—	—	—	—	—
1963	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1965	9	26,8 ± 6,9	11	28,6 ± 21,7	9	38,3 ± 8,5	6	62,9 ± 19,7	6	48,8 ± 10,9	7	37,4 ± 13,3
1966	10	18,1 ± 5,8	8	12,0 ± 5,8	11	27,2 ± 6,7	9	53,4 ± 16,4	8	50,8 ± 27,3	8	40,5 ± 13,3
1967	8	13,7 ± 2,5	3	7,3 ± 0,3	12	19,8 ± 3,3	10	43,3 ± 11,7	2	40,5 ± 3,8	7	30,9 ± 5,8
1968	12	14,6 ± 6,2	5	8,0 ± 3,0	12	24,3 ± 11,4	12	40,1 ± 10,2	10	45,7 ± 21,3	8	33,7 ± 13,7
1969	12	9,9 ± 1,3	12	7,9 ± 4,7	10	19,5 ± 4,9	12	32,8 ± 7,9	11	24,1 ± 7,6	8	23,9 ± 8,4
1970	12	11,4 ± 5,3	11	7,9 ± 3,0	12	24,0 ± 10,9	10	40,0 ± 13,7	9	31,2 ± 13,2	8	22,8 ± 9,2
1971	11	10,0 ± 2,2	12	7,3 ± 1,6	11	16,8 ± 4,6	12	32,9 ± 9,2	10	26,6 ± 10,8	11	20,1 ± 3,9
1972	10	8,7 ± 1,9	12	5,7 ± 2,1	10	16,4 ± 2,6	10	25,2 ± 5,5	12	18,6 ± 5,1	6	17,0 ± 4,2
1973	—	—	4	5,6 ± 1,4	3	11,6 ± 1,8	4	17,3 ± 2,7	2	20,1 ± 6,0	3	18,0 ± 4,0

As velocidades das reações químicas de evolução de hidrogênio e oxigênio que ocorrem nos eletrodos das células eletrolíticas são influenciadas pelo efeito isotópico como consequência das diferenças de massa existentes entre o prótio, o deutério e o trítio. A velocidade de evolução do H_2 , durante a eletrólise, será maior que a do HD ou D_2 , e maior ainda que a do HT ou T_2 (6). A concentração de trítio no hidrogênio formado é menor que na água da qual ele emerge e, após algum tempo de eletrólise a concentração de trítio na fase aquosa será maior que a sua concentração original.

O enriquecimento em espécies de maior peso molecular na fase líquida pode ser também explicado pela diferença de mobilidade através da camada superficial do eletrodo, para os três íons, onde a mobilidade dos íons H_3O^+ será maior que a dos H_2DO^+ , que por sua vez é maior que a dos íons H_2TO^+ (2).

Considerando-se que uma amostra de água com volume V contém n_p átomos de prótio, n_D átomos de deutério e n_T átomos de trítio, as variações dessas quantidades, durante a eletrólise, estão relacionadas pela seguinte equação:

$$\frac{dn_p}{n_p} = \alpha \frac{dn_D}{n_D} = \beta \frac{dn_T}{n_T} \quad (3)$$

onde α e β são os fatores de separação de deutério e trítio, respectivamente. Esses fatores são definidos pelas seguintes equações:

$$\alpha = \frac{(n_p/n_D)_{\text{gas}}}{(n_p/n_D)_{\text{liq.}}} \quad (4)$$

$$\beta = \frac{(n_p/n_T)_{\text{gas}}}{(n_p/n_T)_{\text{liq.}}} \quad (5)$$

onde n_p , n_D , n_T representam o número de átomos de prótio, deutério e trítio nas fases gasosa e líquida.

Kaufman e Libby, mostraram que a relação α/β mantém-se relativamente constante em $2,10 \pm 0,10$ (39).

Integrando a equação (3) entre uma condição inicial n_p^0 , n_D^0 e n_T^0 e uma condição final n_p , n_D , n_T e considerando que $n_p \gg n_D \gg n_T$, que os volumes molares de H_2O e D_2O são iguais e usando α e β como o valor médio dos fatores durante a eletrólise, chega-se à equação:

$$\frac{V}{V_0} = \left| \frac{n_D}{n_D^0} \right|^\alpha = \left| \frac{n_T}{n_T^0} \right|^\beta \quad (6)$$

Assumindo-se que não houve perda de água por evaporação ou arraste mecânico ("spray"), as concentrações inicial e final de trítio, T_0 e T respectivamente, são dadas por:

$$\frac{T}{T_0} = \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{\beta-1}{\beta}} \quad (7)$$

O parâmetro $\frac{T}{T_0}$ é chamado de fator de enriquecimento ou de concentração.

2.1.2 – Parâmetros que Influenciam o Fator de Enriquecimento

O fator de enriquecimento é afetado pelos seguintes parâmetros: natureza da superfície do eletrodo, temperatura, densidade de corrente e tipo de eletrólito^(10,57). Passaremos a considerar cada um desses parâmetros com mais detalhe:

a) Natureza dos eletrodos

A superfície do cátodo parece ter um efeito catalítico que aumenta os fatores de separação. Esse processo não é ainda claramente entendido. O efeito catalítico parece depender da capacidade da superfície catódica para manter uma camada de hidrogênio quimisorvida, desenvolvendo assim, um alto gradiente de potencial (dupla camada elétrica) próximo à superfície do metal. Dentre os metais que facilmente adsorvem hidrogênio, podemos citar: o ferro, aço doce, platina e paládio. Os metais que aparentemente não exibem altos fatores de separação são: o níquel, aço inoxidável, prata e mercúrio. Dentre os metais citados, o ferro pelo seu baixo custo, é um dos utilizados na construção dos cátodos.

Mesmo que o metal seja potencialmente bom, o fator de separação depende criticamente das condições da superfície metálica.

A superfície do cátodo pode ser tratada por vários procedimentos químicos; dentre eles, o mais usado é o método da decapagem com ácido fosfórico indicado por Zutshi e Sas-Hubicki⁽⁶⁹⁾.

Para o ânodo, os materiais mais utilizados são o níquel e o aço inoxidável.

b) Temperatura da eletrólise

A eletrólise realiza-se normalmente em baixas temperaturas, porque nestas condições os fatores de separação são mais elevados e as perdas por evaporação são reduzidas. Segundo Taylor⁽⁶¹⁾, o aumento no fator de separação é de menor importância comparado com o ganho na eficiência de enriquecimento, por causa da redução das perdas por evaporação. A 1°C, a perda por evaporação e arraste mecânico é de apenas 1% ou 2%, aproximadamente⁽³⁷⁾.

c) Densidade de corrente

Recomenda-se a utilização de uma densidade de corrente elétrica no intervalo de 20 a 500 mA/cm²⁽¹⁰⁾. Em certos casos, densidades de corrente maiores podem produzir corrosão, danificando os eletrodos.

d) Tipo de eletrólito

A eletrólise é efetuada preferencialmente em meio alcalino. As soluções de eletrólito normalmente empregadas são: NaOH, KOH e K₂CO₃. A preferida é a solução de hidróxido de sódio (NaOH), obtida pela adição de peróxido de sódio (Na₂O₂) à amostra de água. Este procedimento evita uma possível contaminação da amostra, uma vez que o hidrogênio presente nas moléculas de NaOH e KOH, pode estar contaminado por trítio.

Recomenda-se que a concentração do eletrólito, durante a eletrólise, esteja compreendida entre 1 e 20%^(7,10,53). Menores concentrações iniciais aumentam a resistência interna das células, a níveis muito elevados, exigindo o uso de maiores diferenças de potencial nas fontes de alimentação. Concentrações finais de NaOH ou KOH superiores a 20% podem, às vezes, produzir corrosão dos eletrodos no estágio final da eletrólise.

Muitos pesquisadores acham necessário neutralizar a solução de eletrólito, após o enriquecimento, quando se utilizam NaOH ou KOH na eletrólise, por causa de uma possível troca isotópica entre os átomos de trítio e os de hidrogênio na hidroxila, e também por causa da corrosão dos balões de vidro na destilação final. Essa neutralização pode ser feita pela adição de $Pb(NO_3)_2$ ou $PbCl_2$ à amostra. Estes compostos reagem com o NaOH produzindo hidróxido de chumbo ($Pb(OH)_2$), facilmente decomposto por aquecimento, em monóxido de chumbo (PbO) e água. A solução final pode também ser neutralizada com dióxido de carbono gasoso (CO_2), que reage com os hidróxidos, formando carbonatos.

2.1.3 – Tipos de Células Eletrolíticas

Os eletrodos das células eletrolíticas podem estar dispostos na forma de placas paralelas ou como cilindros concêntricos. No primeiro caso, é necessário um recipiente de vidro para conter a amostra e os eletrodos. No caso dos cilindros concêntricos, o eletrodo externo pode atuar como recipiente para a amostra.

O recipiente metálico apresenta uma maior capacidade de dissipação do calor liberado na eletrólise e maior resistência ao manuseio, que as células de vidro. Entretanto, não possibilita a visualização do nível de solução dentro da célula, exigindo um cálculo teórico do volume de água decomposta em função do número de Amperes x hora que circularam através da célula, para predizer o volume restante em cada instante.

Outro inconveniente das células metálicas é a impossibilidade de usar um banho refrigerante único para todas as células, por causa da condutividade elétrica do próprio banho. Para contornar este problema, têm-se utilizado banhos refrigerantes individuais, isolados eletricamente uns dos outros⁽³⁷⁾, ou o recobrimento do eletrodo externo com uma película grossa e compacta de epóxi⁽⁴⁹⁾. Mesmo com isolamento elétrico do eletrodo externo, há possibilidade de aparecer problemas de corrosão.

Quando o recipiente da amostra é de vidro, o nível de solução é facilmente visualizado, dispensando os cálculos teóricos. Neste caso, não há problemas de condutividade elétrica; mas, por causa da baixa condutividade térmica do vidro, a troca de calor com o banho refrigerante não será tão eficiente, quanto no caso dos recipientes metálicos. A fragilidade do recipiente de vidro exige cuidado especial no seu manuseio.

2.1.4 – Procedimentos para a Eletrólise

De acordo com a equação (7) quanto maior for a redução de volume obtida na eletrólise, tanto maior será o fator de enriquecimento. No processamento de amostras com concentrações de trítio muito baixas, é conveniente eletrolisar um volume grande de amostra. Nem sempre é possível realizar essa operação numa só etapa. Existem três procedimentos experimentais que podem ser utilizados:

a) Células de adição periódica^(29,53)

Neste procedimento, a célula é realimentada periodicamente com mais amostra, obtendo-se maiores reduções de volume. Este procedimento consiste efetivamente de uma série de baterias de enriquecimento, com concentrações de trítio sucessivamente maiores no começo de cada passo.

b) Células de alimentação contínua^(45,46,63)

A célula é conectada diretamente a um reservatório de alimentação que recarrega continuamente a célula.

c) Células simples^(1,12,28)

Neste procedimento, toda a água é eletrolisada continuamente de um volume inicial a um volume final; ou seja, a redução de volume é feita de uma só vez. O volume final que pode ser atingido está limitado pela concentração do eletrólito, que deve ficar dentro de um intervalo determinado por certos fatores tais como condutividade, solubilidade e efeito químico nos materiais do eletrodo⁽⁶¹⁾.

Em princípio, a bateria de células simples dá o mais alto enriquecimento, porque todas as moléculas estão presentes no enriquecimento durante toda a eletrólise, ao contrário do que acontece com os outros dois tipos. Os fatores de separação para uma redução de volume de 10 vezes, usando cátodos com boa eficiência de separação, são de 10% a 20% mais altos para as células simples⁽⁶¹⁾.

As células eletrolíticas são normalmente ligadas em série; entretanto, Theodorson⁽⁶³⁾ faz esta ligação em paralelo, que permite, se necessário, a remoção de uma célula, sem perturbar as demais.

O tempo envolvido numa eletrólise depende do volume inicial da amostra e da intensidade de corrente empregada. A partir do equivalente eletroquímico do hidrogênio, pode-se calcular que são necessários 2,96 Amperes – hora, para a decomposição de 1 ml de água. Para uma redução típica de 250 a 15 ml, seriam necessários 79,4 Amperes – hora. Entretanto, como há perda de amostra por evaporação ou arraste mecânico, a carga elétrica experimental, para obter uma redução de volume fixada, será menor que a calculada. O valor exato a ser utilizado deve determinar-se empiricamente, uma vez que as perdas reais por evaporação e arraste mecânico, assim como a variabilidade entre as células, dependem das características físicas do sistema e das condições de operação.

Numa eletrólise utilizam-se, normalmente, vários estágios com diferentes intensidades de corrente, que são estabelecidos de acordo com as seguintes regras gerais:

- 1) no início da eletrólise é desejável uma baixa corrente pois, a perda por arraste mecânico ("spray") é maior, por ser mais alto o nível da amostra na célula;
- 2) a corrente máxima admissível no meio da eletrólise é limitada pela capacidade de refrigeração da unidade de refrigeração;
- 3) nos últimos estágios da eletrólise é desejável uma baixa intensidade, para evitar altas densidades de corrente quando a área ativa do eletrodo é pequena.

2.1.5 – Determinação do Fator de Enriquecimento

O fator de enriquecimento é um parâmetro que varia de uma eletrólise para outra, mesmo para condições de operação padronizadas. A eficiência do cátodo para a separação trítio – hidrogênio aumenta com o uso⁽⁴⁶⁾ por causa de alterações que ocorrem na camada superficial de fosfatos. Por outro lado, as condições de operação do sistema podem ser mudadas de uma eletrólise para outra, de acordo com as necessidades de enriquecimento.

O fator de enriquecimento para cada eletrólise, pode ser obtido pela medição por espectrometria de massa das concentrações iniciais e finais de deutério nas amostras, calculando-se o fator α por meio da equação (6) e com ele o fator β . Este fator pode também ser calculado colocando amostras padrões ("spike") em duas ou três células para cada eletrólise e medindo as concentrações de trítio no princípio e no fim da operação.

Em ambos os métodos, a precisão obtida para o fator de enriquecimento é aproximadamente a mesma, ao redor $\pm 5\%$ ⁽¹⁰⁾.

Entretanto, o segundo método é o mais usado, por ser mais simples, não requerendo a utilização de instrumentos adicionais, como espectrômetro de massa.

2.2 – Enriquecimento por Difusão Térmica

A aplicação do princípio da difusão térmica para a separação de isótopos gasosos, foi idealizada por Clusius e Dickel em 1939⁽¹³⁾. A separação dos isótopos gasosos é realizada por colunas constituídas de dois cilindros concêntricos verticais. A mistura gasosa (H_2 e HT) a ser enriquecida é colocada no espaço anelar entre os dois. O cilindro interno é aquecido, e o externo é resfriado. As moléculas leves têm maior tendência a serem transportadas para a parte superior da coluna, e as moléculas pesadas, para a base da coluna, pelos efeitos acumulados de difusão térmica e de convecção.

Como consequência do gradiente de concentração que se estabelece ao longo da coluna, tem início a re-mistura das massas gasosas, limitando o processo de separação.

Após um tempo, será atingido um equilíbrio, estabelecendo-se um gradiente de concentração ao longo da coluna. O grau de enriquecimento obtido será uma função inversa da velocidade com que a mistura de gases circula por dentro da coluna.

Dentre outros, a Universidade de Heidelberg (Alemanha)⁽²⁶⁾, emprega este método rotineiramente para o enriquecimento das amostras em trítio utilizando 15 litros de hidrogênio, preparados pela redução da amostra de água, com zinco metálico ou magnésio a quente (aproximadamente $600^\circ C$) num sistema de duas colunas de difusão do tipo cilíndrico/fio metálico. Num tempo de operação de 20 horas, o fator de recuperação de trítio obtido é de $88,0 \pm 1,5$.

Este sistema possibilita um enriquecimento de trítio em hidrogênio por um fator 10, com um rendimento de 1,4 litros de hidrogênio nas condições normais de pressão e temperatura (CNTP).

Para melhorar o rendimento de separação, diversos autores utilizam vários estágios sucessivos de colunas de separação, onde o gás que sai de cada coluna alimenta a seguinte. Podem ser obtidos, assim, fatores de enriquecimento bastante elevados. No sistema utilizado por Verhagen⁽⁶⁸⁾, em 8 horas é possível um fator de enriquecimento de 68, enquanto no procedimento utilizado por Ravoire et alii⁽⁵⁶⁾, o fator obtido é de 160, após 40 horas de operação, em dois estágios.

A teoria de difusão térmica aplicada à separação dos isótopos foi estabelecida por Jones e Furry como cita Ravoire⁽⁵⁶⁾. A equação de transporte ao longo do eixo vertical de uma coluna, se um constituinte está em excesso em relação a outro ($C \ll 1$), como no caso do trítio será:

$$r = Hc - K \frac{dc}{d\ell} \quad (8)$$

onde:

r = transporte da espécie isotópica mais pesada (H_2) ao longo do eixo vertical da coluna, em g/s.

H = coeficiente de transporte, em g/s

c = concentração do isótopo estudado

ℓ = coordenada ao longo do eixo da coluna, em cm

k = coeficiente de transporte da mistura, em g.cm/s

Quando se estabelece o equilíbrio, $\tau = 0$. Integrando a equação (1) de 0 a L, sendo L o comprimento total da coluna, obtém-se:

$$q_e = \exp(H L/K) \quad (9)$$

onde q_e é o fator de separação de equilíbrio.

2.3 – Enriquecimento por Cromatografia

O enriquecimento em trítio pela técnica de cromatografia a gás baseia-se na adsorção preferencial das moléculas gasosas de HD, D₂ e HT, em relação às moléculas de H₂, nas colunas cromatográficas sólidas.

Crespi e Perschke⁽¹⁶⁾, utilizando a cromatografia gás-sólido, obtiveram um fator de enriquecimento igual a 17, para 200 ml de hidrogênio gasoso nas CNPT, com rendimento de 100%. O hidrogênio foi obtido pela redução do vapor de água com magnésio metálico à quente.

A grande desvantagem do enriquecimento por cromatografia à gás, e por outros métodos que utilizam hidrogênio gasoso, é a dificuldade de converter grandes quantidades de água em hidrogênio, sem fracionamento. Além disso, a complexidade experimental deste método faz com que ele seja pouco empregado.

2.4 – Enriquecimento por Destilação

O enriquecimento em trítio por destilação usando colunas de fracionamento a pressão reduzida, baseia-se na diferença existente entre as pressões de vapor da água ordinária (H₂O) e da água tritiada (HTO). A pressão de vapor da água ordinária é maior do que da água tritiada.

Smith e Ranson⁽⁶⁰⁾ obtiveram um fator de enriquecimento de 6,3 extraído 97,5% do ³H existente numa amostra de 1,2 litros de água num período de 28 dias.

Por causa do alto tempo de operação deste método, do baixo fator de enriquecimento obtido e do equipamento volumoso, ele não é muito usado.

2.5 – Comparação entre os Métodos de Enriquecimento

Para concentrar uma única amostra por um fator de 10, a difusão térmica é mais rápida, e os resultados são mais precisos. Entretanto, por causa dos problemas operativos associados à utilização dessas colunas, torna-se mais simples processar simultaneamente um grande número de amostras, por enriquecimento eletrolítico, que dá uma reprodutibilidade adequada para a maioria dos casos⁽¹¹⁰⁾.

CAPÍTULO 3

SISTEMAS DE DETECÇÃO

Por causa da baixa energia das partículas β emitidas pelo trítio, seu poder de penetração é extremamente pequeno. As partículas mais energéticas têm um alcance máximo no ar de

aproximadamente 6 mm, porém seu alcance médio é de 0,5 mm⁽⁴¹⁾. O alcance das partículas beta do trítio, na água, é de apenas 6×10^{-4} cm⁽²⁵⁾.

A baixa energia das partículas β , combinada com a baixa atividade específica do trítio na água, torna muito limitada a escolha dos detectores. Os mais usados são os contadores de cintilação líquida e os contadores gasosos (operados na região Geiger e Proporcional).

3.1 – Contadores Gasosos

Os contadores gasosos consistem basicamente, em um cilindro condutor, cheio de gás ou mistura de gases a uma pressão relativamente baixa, com um fio coaxial bem isolado de suas paredes. Entre o fio coaxial e o corpo cilíndrico aplica-se uma diferença de potencial que é característica do contador empregado.

Os dois tipos de contadores gasosos utilizados para a medição de trítio (proporcional e Geiger), funcionam baseados na produção de íons no gás e na separação e coleção desses íons por meio do campo elétrico aplicado entre os eletrodos.

Num sistema clássico, para poder diminuir ao máximo a contagem causada pela radiação de fundo, o contador gasoso (contador principal) é envolvido por um conjunto de detectores Geiger operados em anticoincidência com o contador principal, formando assim um anel de guarda.

Os contadores do tipo Houtermans – Oeschger^(10,11,52), têm uma parede muito fina (geralmente de plástico aluminizado ou cobre) entre o contador principal e o de anel de guarda, reduzindo assim, as contribuições à contagem de fundo provenientes de eventuais contaminações dos materiais construtivos e dos elétrons secundários oriundos da própria parede.

Para uma redução adicional da contagem de fundo, empregam-se blindagens especiais com materiais pesados (ferro, chumbo, mercúrio, etc.). Adicionam-se também blindagens de parafina borada, para atenuar os nêutrons provenientes dos raios cósmicos.

3.1.1 – Preparação das Amostras

As amostras de água tritiada devem ser convertidas em hidrogênio ou hidrocarbonetos gasosos, para serem medidas nos detectores gasosos. Os hidrocarbonetos mais utilizados são metano, etano, propano e acetileno. Na Tabela V, constam os métodos normalmente utilizados para a preparação desses gases, a partir de água tritiada.

Em geral, os volumes da amostra nos contadores gasosos estão compreendidos entre 0,5 e 2 litros sob pressão de aproximadamente 2 atm.

A atividade mínima de trítio detectável nesses contadores, para um tempo de medição de 1000 minutos, é de 6 a 24 U.T., para amostras sem enriquecimento prévio⁽⁶⁴⁾.

3.2 – Contadores de Cintilação Líquida

A detecção da radiação de baixo poder de penetração, por cintilação líquida, apresenta elevada eficiência. Nesta técnica, a amostra radioativa é incorporada à uma solução de cintilador, que possui a propriedade de emitir fótons de luz como consequência da interação com a radiação. Esses fótons de luz são captados por válvulas fotomultiplicadoras e convertidos em pulsos elétricos. Com esta técnica, pode ser obtida uma boa geometria de detecção, praticamente 4π , eliminando-se os problemas de absorção das radiações que aparecem em outros tipos de detectores.

Tabela V

Gases Usados para Contagem de Trítio e Métodos de Preparação⁽¹⁰⁾

Gás	Método de Preparação
1 Hidrogênio	(a) $\text{HTO} + \text{Zn} (400^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{HT} + \text{ZnO}$ (b) $\text{HTO} + \text{Mg} (600^\circ\text{C}) \longrightarrow \text{HT} + \text{MgO}$ (c) $2\text{HT} + \text{U} (800^\circ\text{C}) \longrightarrow 2\text{HT} + \text{UO}_2$
2 Etano	(a) $\text{HT} + \text{C}_2\text{H}_4 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{C}_2\text{H}_5\text{T}$ (b) $2\text{HT} + \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{C}_2\text{H}_4\text{T}_2$
3 Metano	$2\text{HTO} + \text{CO}_2 + 4 \text{Zn} \xrightarrow{\text{Ru}} \text{CH}_2\text{T}_2 + 4 \text{ZnO}$
4 Propano	$2\text{HT} + \text{C}_3\text{H}_4 \xrightarrow{\text{Pd}} \text{C}_3\text{H}_6\text{T}_2$
5 Acetileno	$2\text{HTO} + \text{CaC}_2 \longrightarrow \text{C}_2\text{HT} + \text{Ca}(\text{O}_2\text{HT})$

Por essas razões, a contagem por cintilação líquida é uma técnica bastante empregada para os emissores β de baixa energia como no caso do trítio ($E_{\text{máx}} = 0,018 \text{ MeV}$).

3.2.1 – Processo da Cintilação Líquida

Em cintilação líquida, a amostra radioativa é incorporada a uma solução cintilante, basicamente composta por um solvente e diversos solutos. Os solutos podem ser designados como "primários" (cintiladores) ou "secundários" (deslocadores do comprimento de onda) de acordo com suas funções no processo de cintilação. O processo de cintilação é mostrado esquematicamente no diagrama da Figura 4. Inicialmente, a energia das partículas β emitidas pelo trítio é transferida às moléculas do solvente, provocando sua ionização, dissociação e excitação. A energia de excitação das moléculas do solvente é transferida às moléculas do soluto primário. Estas últimas, ao retornarem do estado excitado ao estado fundamental, emitem fótons de luz. Todo este processo ocorre em um intervalo de tempo de 10^{-9} segundos, aproximadamente.

O comprimento de onda da radiação fluorescente emitida pelo soluto primário, geralmente não coincide com o correspondente à melhor resposta espectral das válvulas fotomultiplicadoras normalmente utilizadas. Para evitar este problema, utiliza-se um soluto secundário que possui a propriedade de re-emitir os fótons de luz num novo comprimento de onda. Dessa forma, consegue-se melhorar a eficiência do sistema de detecção.

O mecanismo exato dessas transferências de energia não é ainda totalmente entendido mas, podem ser feitas algumas generalizações:

- das diversas etapas do processo de cintilação, a menos eficiente é a de transferência de energia da partícula β para as moléculas do solvente;
- somente uma pequena porcentagem (5% a 10%) da energia total absorvida resulta na produção de fótons, sendo a restante convertida em calor ou consumida nas trocas químicas.

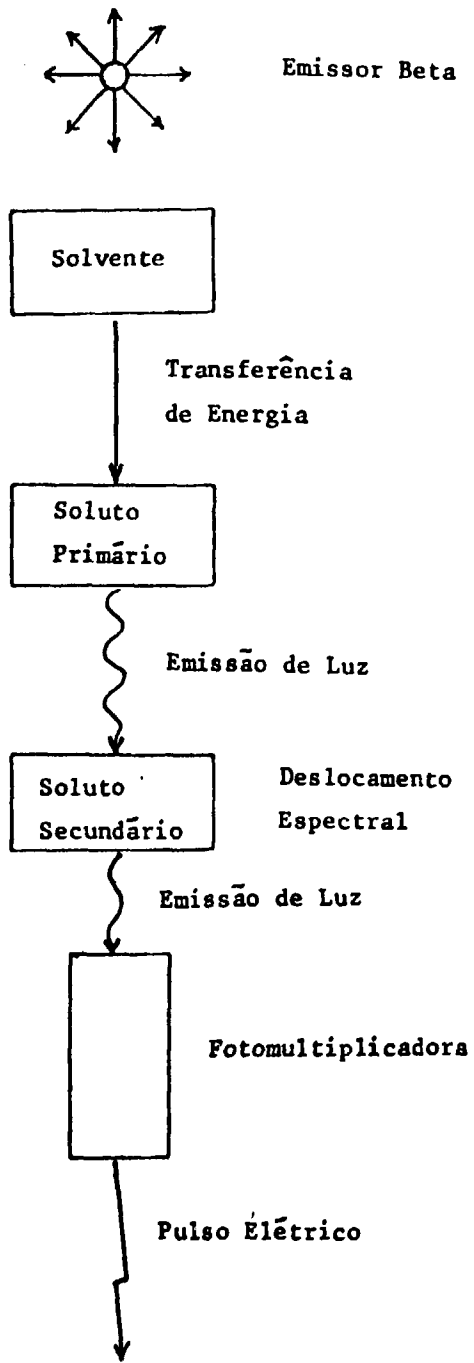


Figura 4 - Processo de cintilação líquida

Os fótons de luz, emitidos no processo de cintilação, incidem no cátodo da fotomultiplicadora, causando a emissão de fotoelétrons que sofrerão um processo de multiplicação nos vários dinodos da fotomultiplicadora. O número de elétrons dependerá do potencial elétrico aplicado e do número de dinodos do sistema. Quando os elétrons chegam ao ânodo da fotomultiplicadora, a corrente circula através de uma resistência produzindo uma queda de tensão, através de um capacitor. O pulso elétrico resultante no ânodo será analisado pelos equipamentos eletrônicos acoplados ao sistema. A amplitude do pulso de saída é proporcional à intensidade de cintilação que, por sua vez, é função da energia da partícula β que a produziu.

Portanto, um contador de cintilação é um instrumento capaz de distinguir partículas ionizantes de diferentes energias, atuando como espectrômetro.

Um diagrama esquemático de um sistema típico de contagem por cintilação líquido é mostrado na Figura 5.

A unidade de coincidência é constituída por duas fotomultiplicadoras que operam em regime de coincidência. Sua finalidade é reduzir a radiação de fundo proveniente dos elétrons termoiônicos, emitidos pelo fotocátodo da fotomultiplicadora. Os pulsos de tais elétrons serão contados se forem produzidos simultaneamente nos dois fototubos. Os pulsos não coincidentes não serão contados.

A coincidência ao acaso das contagens é, em geral, reduzida pela refrigeração das fotomultiplicadoras e também pelo uso de fotomultiplicadoras com cátodos "bi-álcali".

3.2.2 – Eficiência de Contagem

A eficiência de contagem é uma medida da fração de partículas emitidas pela amostra, que produzem um pulso mensurável no detector. É determinada pela equação:

$$E(\%) = \frac{\text{contagem observada (cpm)}}{\text{desintegração real (dpm)}} \times 100 \quad (10)$$

Nos contadores por cintilação líquida a eficiência de contagem é uma função das propriedades ópticas do sistema, resposta espectral e eficiência quântica das fotomultiplicadoras, características dos circuitos eletrônicos associados, geometria da amostra e, finalmente, da eficiência de cintilação.

Para um mesmo instrumento de contagem, todos esses parâmetros permanecem constantes, exceto a eficiência de cintilação e a geometria da amostra.

Quando as amostras são medidas em recipientes padronizados e o volume total é mantido constante, a eficiência de contagem dependerá só da eficiência de cintilação, que por sua vez é função da composição da solução (solventes, solutos, impurezas, etc.).

Como o fenômeno de cintilação baseia-se na transferência de energia das partículas ionizantes emitidas pela amostra para o solvente e o soluto (cintilador), os processos que interferem nessa transferência de energia, em qualquer de suas fases, produzirá um decréscimo na eficiência de detecção.

Este fenômeno denomina-se supressão de fótons ("quenching"), sendo o maior responsável pelas diferenças de eficiência na medição de diversas amostras.

A supressão de fótons pode manifestar-se de duas formas:

- supressão por coloração da amostra: existe a absorção de fótons de luminescência devido à presença de certos constituintes coloridos na amostra e no "coquetel" de cintilação;

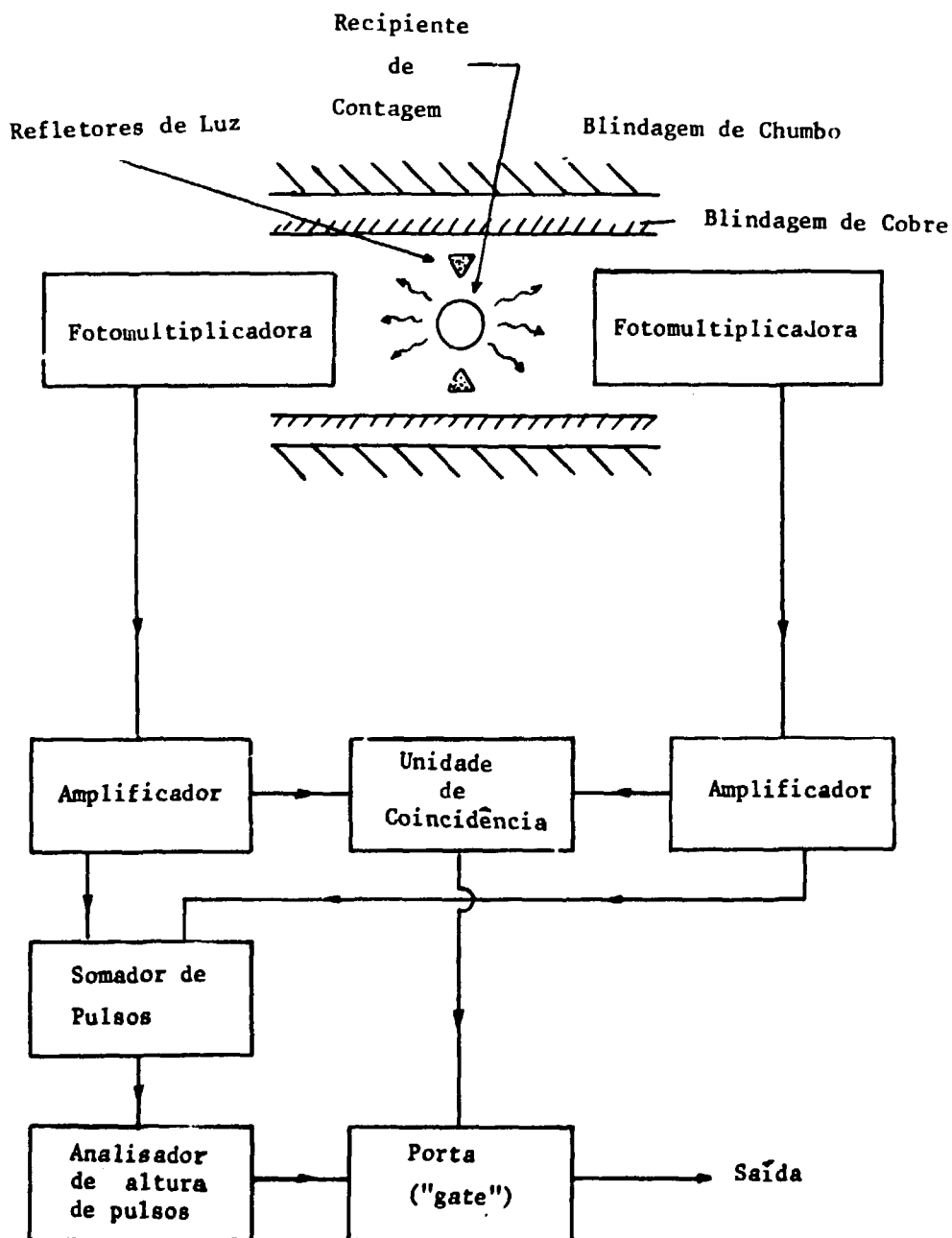


Figura 5 - Diagrama esquemático de um espectrômetro de cintilação líquida

- supressão química: algumas impurezas que podem estar presentes na amostra competem com o solvente no processo de transferência de energia, diminuindo assim, o número efetivo de fótons de luz emitidos pelo cintilador.

Este último processo de supressão é o mais comum sendo normalmente causado pela presença de álcool, bases fortes, água, tetracloreto de carbono, ou por certos solventes utilizados no coquetel, como o dioxano.

O fenômeno de supressão causa um deslocamento no espectro β do trítio, em direção à energia zero, provocando um decréscimo na eficiência de contagem. Esse princípio de deslocamento espectral é empregado para determinar a relação entre a eficiência de medição e o grau de supressão de fótons.

Para a determinação da eficiência as seguintes técnicas podem ser empregadas:

a) Padrão interno

Após a medição de uma amostra, adiciona-se ao recipiente, que a contém, uma quantidade precisamente conhecida do radioisótopo que está sendo medido. A eficiência de medição para essa amostra pode ser calculada com a seguinte expressão:

$$E = \frac{A_{a+p} \text{ (cpm)} - A_a \text{ (cpm)}}{A_p \text{ (dpm)}} \quad (11)$$

onde:

A_{a+p} = taxa de contagem após a adição do padrão;

A_a = taxa de contagem da amostra;

A_p = atividade absoluta do padrão adicionado.

b) Razão de canais

O deslocamento do espectro da amostra, que acompanha o efeito de supressão, pode ser usado para a determinação da eficiência de contagem, empregando a razão entre as taxas de contagens em dois canais, um dos quais pode ser o utilizado rotineiramente (canal 1), e o outro é escolhido de maneira a abranger uma menor porção do espectro (canal 2), como pode ser visto na Figura 6.

A razão entre as taxas de contagens nos dois canais, será uma função do grau de supressão da amostra e consequentemente da eficiência, como pode ser observado na Figura 6.

Este método não dá bons resultados para amostras com baixa atividade, por causa das incertezas estatísticas associadas aos valores de contagens obtidas nos dois canais.

c) Padronização externa

Este é o método mais usado para o controle da eficiência de medição. Utiliza como fonte de excitação da solução cintiladora uma fonte gama, externa ao recipiente, de contagem. A maioria dos contadores comerciais possuem já incorporada ao sistema, uma fonte de ^{226}Ra (em equilíbrio com seus filhos) ou de ^{137}Cs , com atividade de alguns microcuries.

Nesta método, a amostra é contada com a fonte gama colocada ao seu redor. Os elétrons liberados na solução cintiladora, por efeito Compton, comportam-se de forma semelhante às partículas β

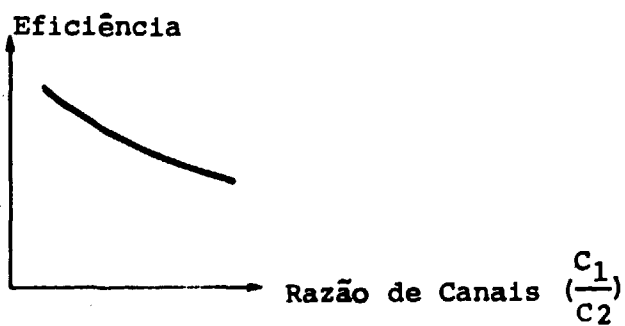
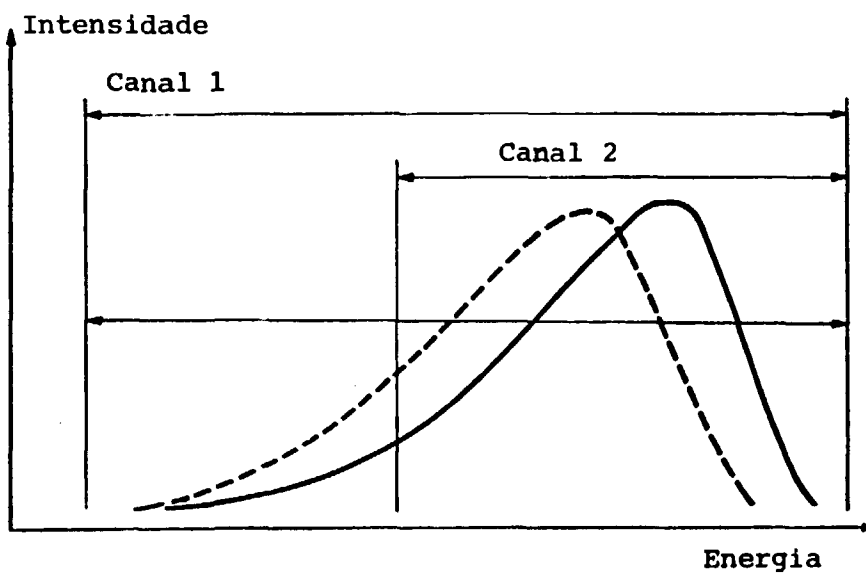


Figura 6 - Eficiência de contagem em função da razão de canais

emitidas pela amostra, só que em uma faixa de energia bem superior. Os fótons de luz produzidos por estes elétrons estão sujeitos ao efeito de supressão, praticamente da mesma maneira que a produção de fótons pelas partículas β do trítio. O espectro do padrão também sofrerá um deslocamento, proporcional ao grau de supressão da amostra. Escolhendo dois canais contíguos de medição, na região de energia onde aparece o espectro do padrão externo (Figura 7), a razão entre as suas taxas de contagem será uma medida do grau de supressão e, as variações na razão de canais podem ser relacionadas com a eficiência de medição (Figura 7).

3.2.3 – Preparação das Amostras para Contagem

O trítio, em cintilação líquida, pode ser contado na forma de água (HTO), benzeno ou de outras moléculas de hidrocarbonetos (por exemplo: n-butano, isopentano etc.).

O benzeno é sintetizado a partir do acetileno produzido na reação química entre a amostra e o carbeto de cálcio (CaC_2). O acetileno formado é trimerizado, utilizando-se um catalisador especial, a uma temperatura de 1000°C , aproximadamente.

Apesar da eficiência de medição do benzeno tritiado ser maior do que a da água, para algumas soluções cintilantes⁽⁶⁸⁾, dificuldades na síntese do benzeno e o custo dos equipamentos utilizados para sua produção, fazem com que o trítio seja comumente medido na forma química de água.

Para a medição do trítio, pode utilizar-se diversas combinações de solventes e solutos primários e secundários. Na Tabela VI encontram-se relacionados vários solutos primários e secundários.

O comprimento de onda mais eficiente para excitar as fotomultiplicadoras em uso nos equipamentos de medição modernos é de 420 nm, aproximadamente. Pode ser observado na Tabela VI que os cintiladores primários mais comuns emitem radiação fluorescente com um pico na região de 342 a 385 nm e os cintiladores secundários re-emitem essa radiação na faixa de 415 a 427 nm.

A escolha do solvente depende fundamentalmente das características químicas da amostra a ser medida. Entre os diversos compostos utilizados como solutos, os mais amplamente difundidos são o PPO (2,5-difeniloxazol), como soluto primário e o POPOP (1,4 di(2-(5-feniloxezolil)-benzeno), como soluto secundário.

Na medição de amostras de benzeno tritiado usa-se tolueno, como solvente, com uma concentração de 4 a 6 g/l de PPO e 0,3 g/l de POPOP.

Quando a amostra a medir está na forma química de água tritiada, é bastante empregada a solução de 1,4-dioxano que contém 100 g/l de naftaleno, 6 g/l de PPO e 0,3 g/l de POPOP^(10,40,68). A eficiência de medição é da ordem de 12%, correspondendo a uma sensibilidade de 230 U.T./cpm e a quantidade de água que pode ser incorporada é de 20%⁽⁶⁸⁾.

Outra alternativa para a medição de água, com maior eficiência, tem sido a preparação de emulsões, em vez de soluções, utilizando-se de agentes dispersores especiais, como o Triton X-100 (isocetilfenoxipolietoxietanol), emulsificador líquido não iônico, produzido pela firma Rohm and Haas. A solução cintilante está formada por duas partes de tolueno e uma parte de Triton X-100, contendo 5,5 g/l de PPO e 100 mg/l de POPOP^(67,68). Nesta, pode-se incorporar 24 a 30% de água, com contagem de fundo de 10,0 cpm e eficiência de medição de 15,5 a 16,8% correspondendo a 120 a 138 U.T./cpm, respectivamente^(5,68). Na preparação das amostras, com esse sistema, cuidados especiais devem ser tomados⁽⁶⁸⁾.

Nos últimos anos têm aparecido diversos coquetéis comerciais, com capacidade de incorporar grandes volumes de água, mantendo, ao mesmo tempo, eficiências de contagem relativamente elevadas.

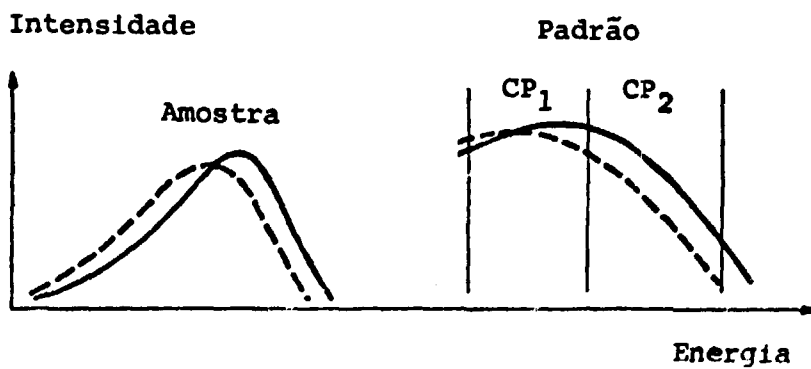
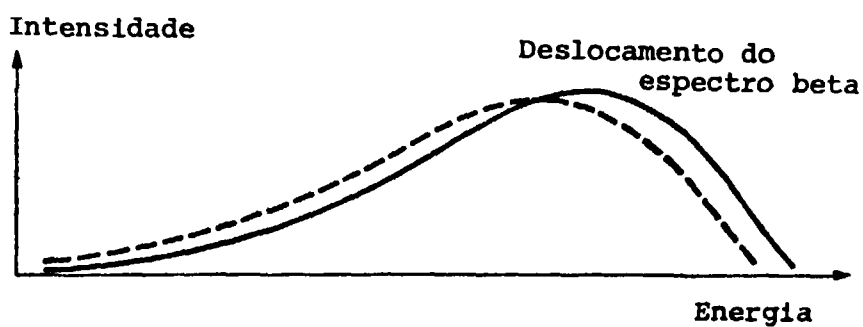
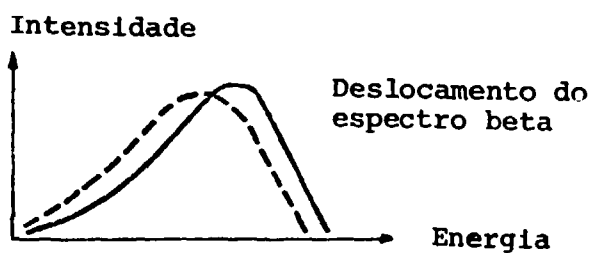


Figura 7 - Deslocamento espectral da amostra e padrão externo pelo efeito de supressão.

Tabela VI

Solutos Primários e Secundários mais Comuns

Nome comercial	Produto	Tipo de cintilador	Solubilidade em tolueno a 25°C (g/l)	Pico de fluorescência (nm)
PPO	2,5-Difeniloxazol	primário	400	375
Butil-PBD	2-(4'-t-Butilfenil)-5-(4''-difenil-1,3,4-oxadiazol)	primário	130	385
p-terfenil	p-terfenil	primário	5	342
POPOP	1,4-di [2-(5-Feniloxazolil) 1-benzeno	secundário	0,95	415
Dimetil-POPOP	1,4-di [2-(4-Metil-5-Feniloxazolil) 1-benzeno	secundário	3,1	427
bis-MSB	p-di-(0-metilestiril) benzeno	secundário	—	425

Dentre eles, podemos destacar o Insta-gel, da Packard Instrument Company Inc. (U.S.A.)⁽⁵⁴⁾ e o Aquasol-2, da New England Nuclear⁽⁵¹⁾, que permitem adicionar até 60% de água, formando um gel estável. A eficiência de medição para o trítio, nessas condições, pode ser de até 20%.

3.2.4 – Recipientes de Contagem

O requisito principal para os recipientes de contagem das amostras, em cintilação líquida, é a transparência à luz, produzida no processo de cintilação. Devem também apresentar baixa radiação de fundo e custo reduzido.

Os tipos de recipientes mais comumente usados são mostrados na Tabela V(I).

Considerando-se que os solutos cintiladores mais empregados emitem fótons de energia correspondentes a comprimento de onda entre 300 e 500 nm, o recipiente deve ser transparente nessa região. O vidro comum não apresenta alta transmissão nesse intervalo de comprimento de onda. A Figura 8 mostra a transmissão do vidro de borossilicato e do quartzo.

Pela observação dessas curvas é evidente que uma fração dos fótons liberados pelo PPO serão absorvidos pelo vidro de borossilicato, mas não pelo quartzo. O uso de um soluto secundário, como o dimetil-POPOP, aumenta o número de fótons que conseguirão atravessar o recipiente de borossilicato.

Os recipientes de plástico, isto é, polietileno, apresentam uma excelente transparência para a luz emitida no processo de cintilação, podendo ser empregado na medição das amostras, com vantagens.

3.3 – Comparação entre os Sistemas de Detecção

Entre os sistemas de detecção do trítio, os contadores gasosos apresentam uma maior sensibilidade, podendo-se efetuar medidas com alta precisão, em tempos relativamente curtos. Entretanto, o emprego de contadores de cintilação comerciais permitem também atingir limites de detecção relativamente baixos, especialmente quando se trabalha com sistema coloidal (Insta-gel), que permite altas eficiências de medição. Por outro lado, os equipamentos comerciais com um sistema trocador de amostras automático dispensam praticamente o acompanhamento das medições pelo pesquisador⁽⁴⁹⁾.

CAPÍTULO 4

MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 – Descrição dos Sistemas de Enriquecimento e Detecção

4.1.1 – Sistema de Enriquecimento Eletrolítico

O sistema de enriquecimento eletrolítico empregado consiste basicamente de:

- células eletrolíticas
- unidade de refrigeração

Tabela VII

Tipos de Recipientes para Contagem por Cintilação Líquida

Tipo	Vantagem principal	Desvantagem principal
Vidro(borosilicato ou alcalino)	Baixo custo	Alta radiação de fundo, absorção na região U.V.
Vidro com baixo teor de potássio	Redução da radiação de fundo do ^{40}K	Absorção na região U.V., caro.
Quartzo	Transmissão alta na região U.V.	Caro.
Polietileno	Baixa radiação de fundo, baixo custo, eficiência alta	Permeável a alguns solventes
Nylon	Baixa radiação de fundo	Caro e perda de solventes
Teflon	Baixa radiação de fundo	Caro.

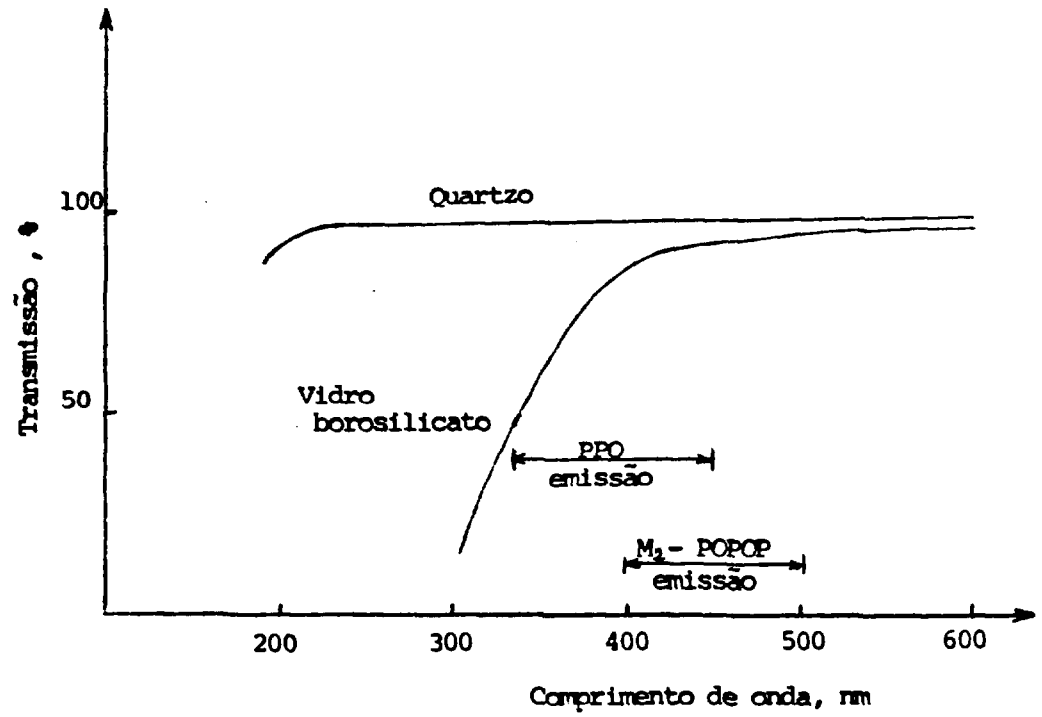


Figura 8 - Transmissão do quartzo e do vidro borosilicato em função do comprimento de onda. Para comparação são mostradas as bandas de emissão de dois cintiladores

- fonte de alimentação
- equipamentos de destilação

Células Eletrolíticas

Para o processo de enriquecimento de trítio em amostras de água utilizaram-se células eletrolíticas similares às descritas e usadas, por Brown e Grummitt⁽¹⁷⁾, entre outros. O desenho esquemático dessa célula eletrolítica, formada por eletrodos e recipiente de vidro é mostrado na Figura 9.

Os eletrodos são constituídos por três placas metálicas, planas, paralelas e justapostas, fixadas por parafusos de aço inoxidável e isoladas eletricamente com espaçadores de teflon. Suas características estão indicadas na Figura 10.

As placas externas, de aço inoxidável, atuam como ânodo, e a interna, de ferro doce, como cátodo.

Os cátodos foram submetidos a um pré-tratamento de fosfatização, segundo o procedimento indicado por Zutshi e Hubicki⁽⁶⁹⁾, que consiste basicamente no seguinte: inicialmente os cátodos são desengordurados, decapados com ácido clorídrico concentrado, lavados com água quente, e finalmente mergulhados em ácido fosfórico a 70°C por trinta minutos, aproximadamente. Após a fosfatização, os eletrodos são novamente lavados com água quente, e secados para evitar a oxidação do ferro. As duas placas externas de aço inoxidável do eletrodo protegem mecanicamente a fina camada de fosfato do cátodo.

O formato especial das células, com suas dimensões diminuindo de cima para baixo, tem por objetivo permitir a utilização de intensidades de corrente relativamente elevadas, ainda que com pequenos volumes de amostras, sem ultrapassar o limite de 0,5 A/cm² que é o recomendado para evitar corrosão dos eletrodos.

Essas células são fechadas com tampas de lucite e vedadas com um anel plano de borracha. A conexão elétrica é feita por dois fios isolados na parte superior de cada eletrodo. É conectada uma mangueira de látex no centro da tampa de cada célula, por meio da qual os gases são produzidos na eletrólise são conduzidos para um borbulhador, que contém óleo de silicone, sendo, posteriormente, eliminados para a atmosfera.

Unidade de Refrigeração

A função principal do sistema de refrigeração é reduzir a perda de amostra na forma de vapor, que seria arrastada junto com a mistura de hidrogênio e oxigênio evoluídos, e, ao mesmo tempo, prevenir um superaquecimento da célula.

A unidade de refrigeração foi construída a partir de um congelador comercial ("deep-freeze") equipado com um motor de 1,5 HP. Foi aumentado o número de serpentinas de refrigeração, e vedado o tanque de aço inoxidável, para permitir o uso de um banho de refrigeração, uma vez que o congelador foi construído para trabalhar em banho de ar. As células são colocadas no tanque desta unidade, onde ficam parcialmente submersas em uma mistura refrigerante de água deionizada com 10% de etilenoglicol. Essa mistura refrigerante permite operar a temperaturas inferiores a 0°C, sem problemas de congelamento. Uma bomba de recirculação acoplada à unidade possibilita uma completa homogeneização de mistura, assegurando a uniformidade de temperatura do banho.

A capacidade de refrigeração da unidade é limitada, permitindo que o sistema trabalhe com uma intensidade de corrente máxima de apenas 9A.

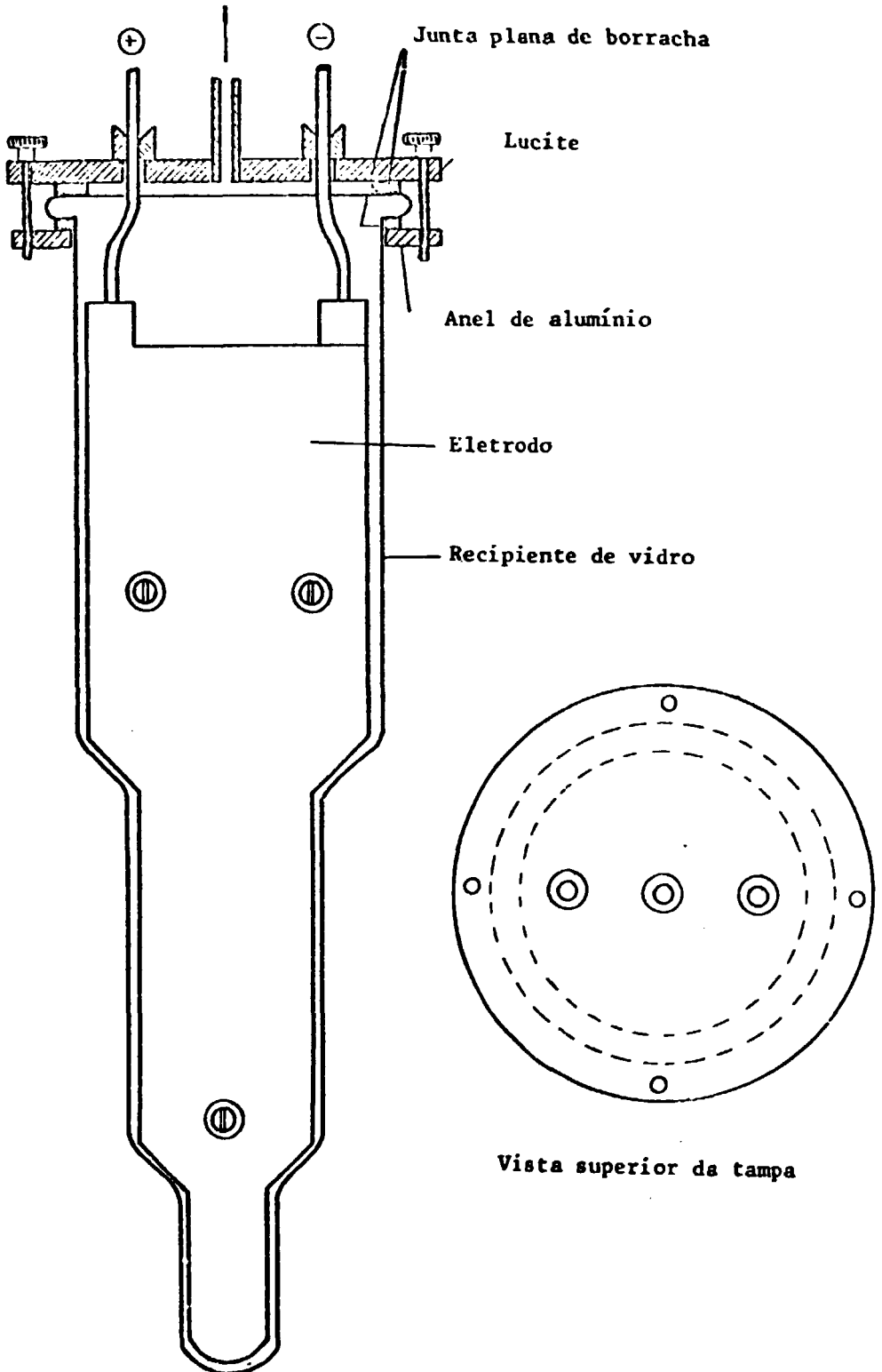


Figura 9 - Diagrama esquemático da célula eletrolítica

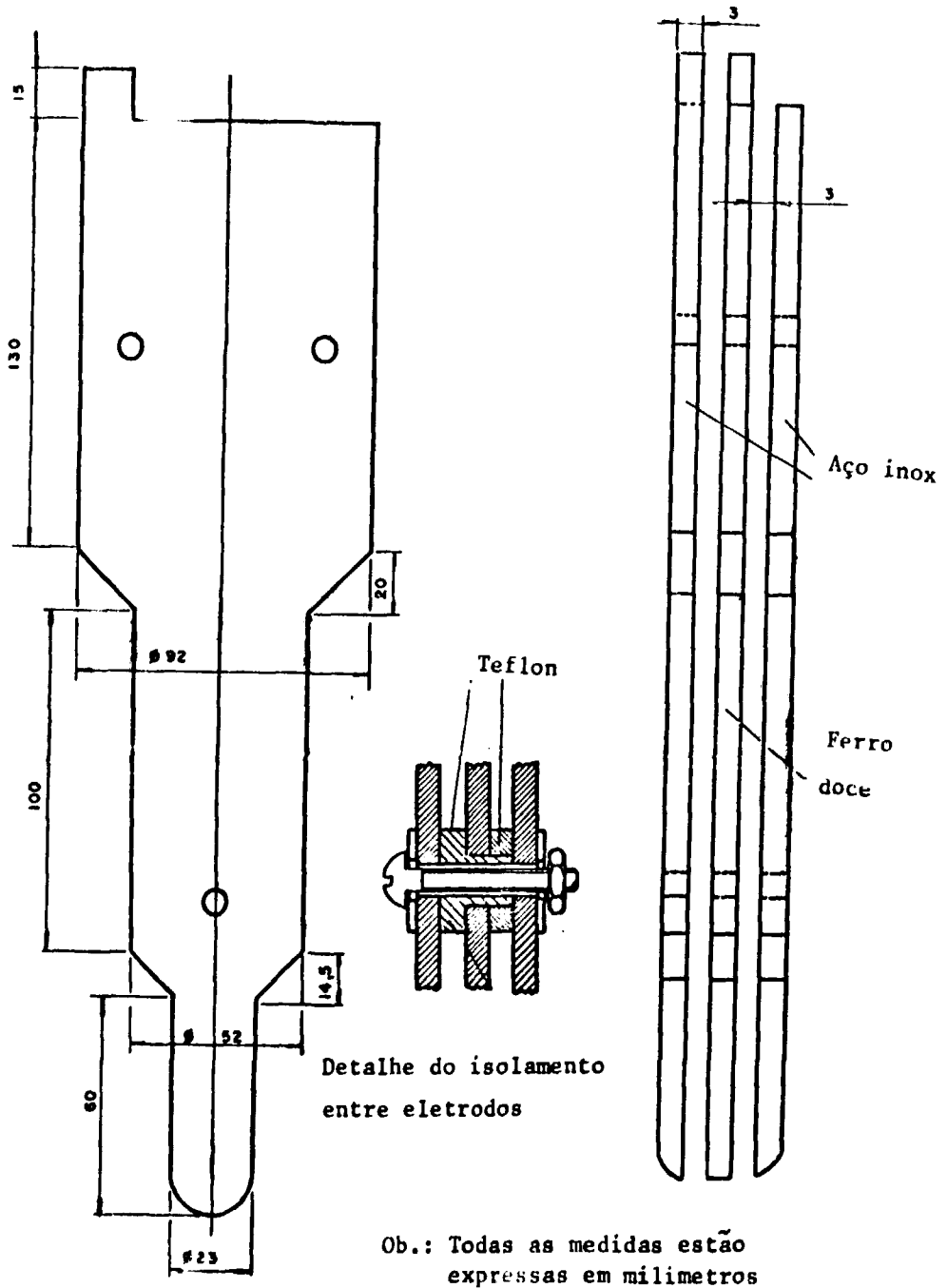


Figura 10 - Representação esquemática dos eletrodos

Fonte de Alimentação

A fonte de corrente para a alimentação de um sistema de células do tipo usado neste trabalho deve ter como principal característica a capacidade de estabilizar a corrente num valor pré-fixado. Esse requisito é necessário porque, para uma determinada diferença de potencial aplicada ao sistema, a intensidade de corrente será função da resistência das células eletrolíticas. Qualquer aumento na temperatura diminuirá a resistência das células. Se não houver um ajuste automático na diferença de potencial, a intensidade de corrente aumentará, gerando mais calor, e assim sucessivamente, perdendo-se o controle do sistema.

Neste trabalho foram utilizadas duas fontes de alimentação diferentes. Inicialmente, as eletrólises foram efetuadas utilizando uma fonte de corrente marca Hewlett Packard, modelo 6274 – B, com capacidade máxima de 12A e 60V. Posteriormente, utilizou-se uma fonte de corrente contínua estabilizada, projetada e construída no próprio Instituto de Energia Atômica, São Paulo, com capacidade máxima de 15A.

Equipamentos de Destilação

Como já foi explicado anteriormente, as amostras de água devem ser destiladas duas vezes. A primeira, antes da sua introdução nas células, e a outra, após o enriquecimento.

O equipamento utilizado na destilação inicial das amostras é um sistema de destilação convencional, formado por um balão de destilação de 2000 ml, condensador tipo Liebig de 40 cm, e um recipiente para a coleta do destilado. Estes componentes são conectados por juntas esmerilhadas 24/40. O aquecimento da amostra é realizado com uma manta aquecedora elétrica.

Na Figura 11, pode observar-se o esquema do sistema utilizado para a destilação final das amostras. O sistema consiste de um balão de destilação, parcialmente submerso num banho de óleo conectado a um bulbo Kjeldahl duplo que evita o arraste mecânico das partículas sólidas junto com o destilado; um condensador ("trap") mergulhado num banho de álcool isopropílico e dióxido de carbono sólido, onde a amostra é recolhida. Esse sistema é ligado a uma linha de vácuo, controlando-se a pressão com uma torneira de vidro e um manômetro acoplado ao sistema.

4.1.2 – Sistema de Detecção

O equipamento de contagem utilizado para a medição das amostras de água tritizada foi um espectrômetro de cintilação líquida, marca LKB Wallac, modelo 81.000.

Esse sistema possui três canais para a contagem de amostras e outros dois para padronização externa.

Cada canal de medição está dividido em 33 janelas, que abrangem o intervalo de energia de 1 a 2000 keV. Um sistema de estabilização automática de espectros opera de forma contínua sobre a alta tensão, corrigindo o ganho do sistema, a fim de estabelecer uma correspondência fixa entre o número de cada janela e o intervalo de energia correspondente.

O sistema está equipado também com um trocador automático de amostras, com capacidade para 200 recipientes de medição, e com uma unidade de refrigeração, que permite trabalhar no intervalo entre -10°C e temperatura ambiente, com estabilidade de $\pm 1^\circ\text{C}$.

A seqüência de operações envolvidas na medição das amostras, e o processamento dos dados são realizados por uma unidade de processamento, incorporada ao sistema. Esta unidade possui um programa armazenado em um R.O.M. ("Read – Only – Memory") com capacidade de 4K – 12 bit. A capacidade de registro é de 512 bits. A saída dos dados é realizada por um teletipo.

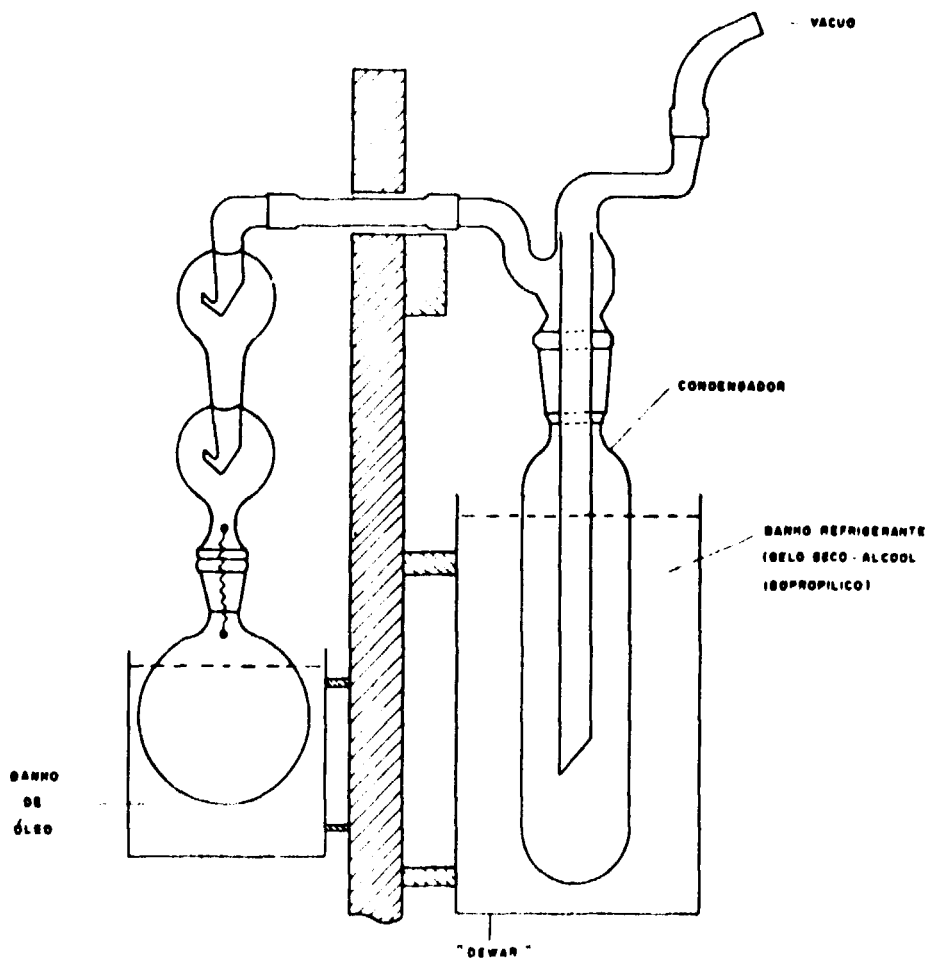


Figura 11 - Representação esquemática do sistema de destilação final

4.2 – Procedimento Experimental

4.2.1 – Destilação Prévia

As amostras de água são destiladas à pressão atmosférica, antes do enriquecimento, a fim de remover os sais dissolvidos e as impurezas nelas contidas, uniformizando assim sua condutividade elétrica, evitando também a presença de sais no eletrólito que possam corroer os eletrodos ou envenenar a camada de cátodo, reduzindo, deste modo, a eficiência da separação isotópica.

Destilam-se cerca de 1300 ml de amostra até quase a secura. Restam geralmente uns 5 ml no balão. Não é conveniente processar a destilação até a secura, devido a problemas de sobreaquecimento e quebra dos balões. O eventual efeito de fracionamento isotópico devido à destilação incompleta das amostras é insignificante⁽³⁷⁾.

4.2.2 – Preparação das Amostras e Células para a Eletrólise

A concentração inicial do eletrólito usado nas células foi de 0,5% em peso de Na_2O_2 p.a. (peróxido de sódio).

Num balão volumétrico de 1000 ml são colocados, inicialmente, 300 ml da amostra de água e o peróxido, agitando vigorosamente até sua total dissolução. Após atingir a temperatura ambiente, o volume total é completado.

Estando os eletrodos completamente secos e colocados no recipiente de vidro correspondente, a solução é transferida para dentro da célula eletrolítica pela inversão do balão dentro dela, até a solução escoar completamente.

O anel de borracha colocado entre a tampa de lucite e o recipiente de vidro é ligeiramente lubrificado com graxa de silicone, para melhorar a vedação, fechando-se as células em seguida. A ausência de vazamento é verificada pela introdução de ar nas células, utilizando uma pera de borracha e observando a estabilidade do nível de mercúrio num manômetro conectado em paralelo.

Em cada eletrólise são processados simultaneamente três padrões, com concentração de trítio precisamente conhecida ("spike"), preparados pela diluição de um padrão de água tritiada, contendo 2009 dpm/ml.

Os três padrões são processados exatamente como as amostras desconhecidas, nas etapas de eletrólise, neutralização e destilação final.

4.2.3 – Eletrólise das Amostras

Uma vez carregadas as 20 células eletrolíticas com as respectivas amostras e padrões, e verificada a ausência de vazamentos, colocam-se as células dentro do banho de refrigeração (Figura 12). Após atingir a temperatura do banho, conectam-se os tubos de látex em cada uma das tampas, efetuam-se as conexões elétricas e a eletrólise é iniciada.

A corrente utilizada no início da eletrólise é de 9A. Após certo tempo, quando o volume da amostra é de 120 ml, aproximadamente, muda-se a intensidade para 6A, mantendo-se nesse valor até um volume de 60 ml, aproximadamente. Os valores posteriores de intensidade de corrente são 3A, 1A, finalizando o enriquecimento com uma intensidade de 0,6A.

Estes decréscimos progressivos de intensidade de corrente são efetuados para evitar que a densidade de corrente não ultrapasse $0,5\text{A}/\text{cm}^2$.

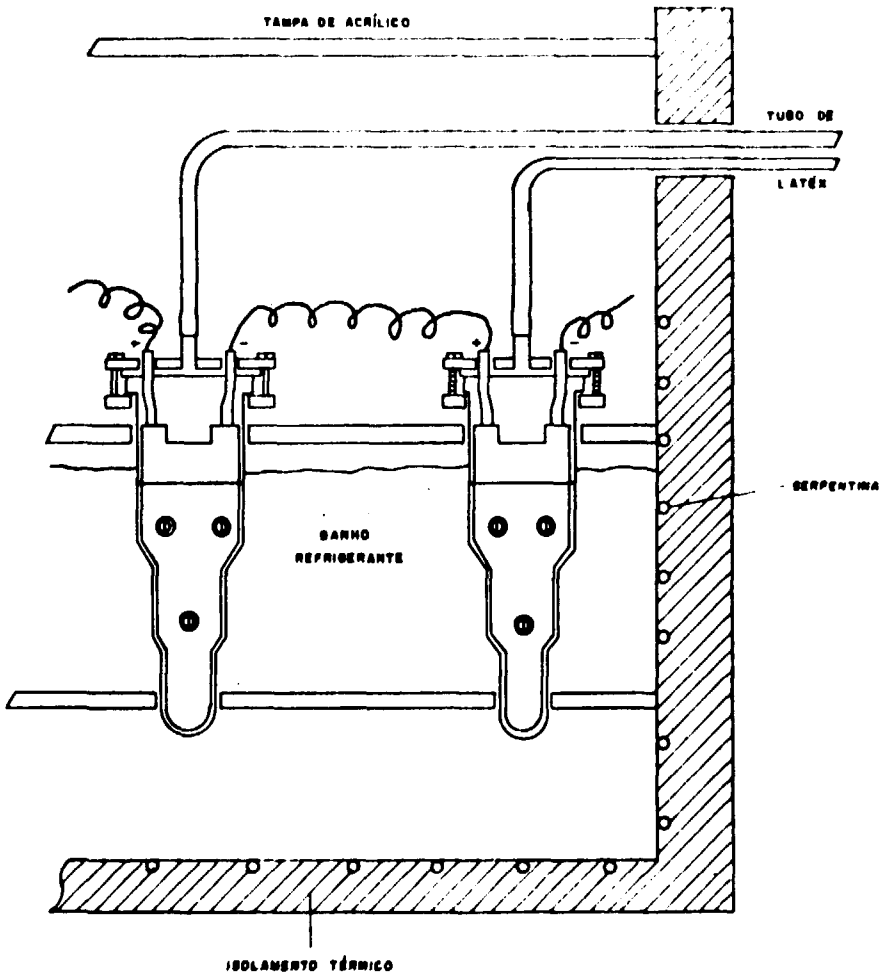


Figura 12 Disposição das células na unidade de refrigeração

Na Figura 13, mostram-se esquematicamente os níveis em que são realizadas as mudanças de intensidade de corrente.

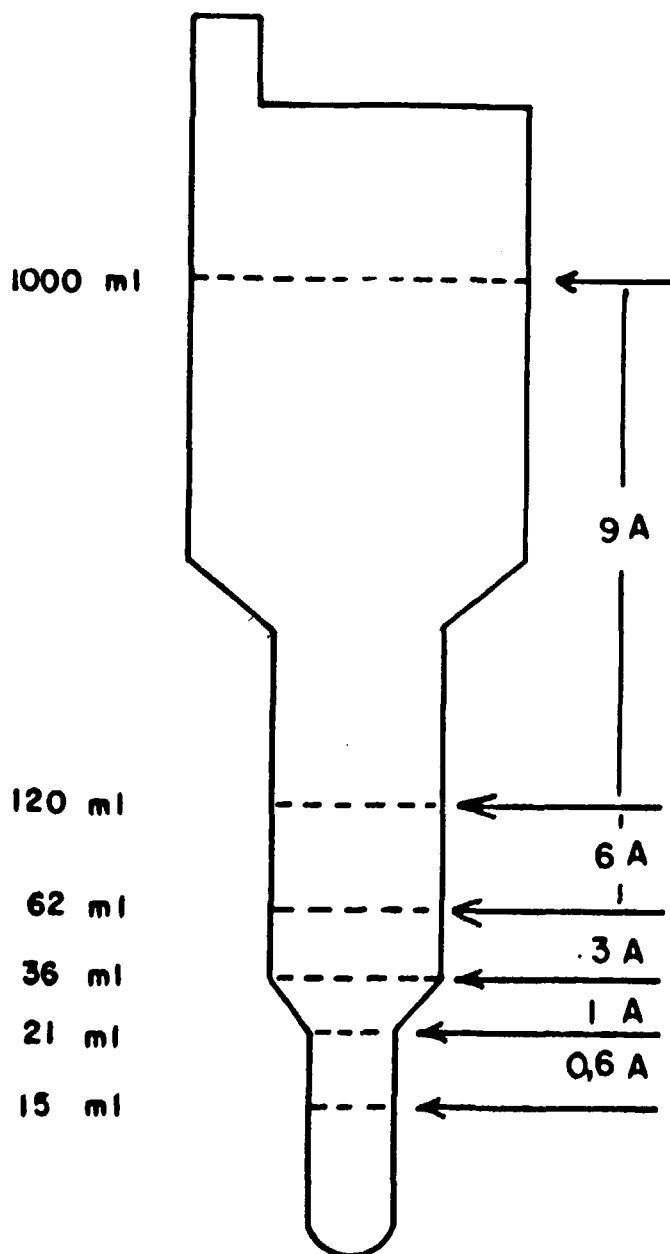


Figura 13 - Intensidade de corrente em função do volume de amostra residual

Após atingir um volume final de aproximadamente 15 ml, desliga-se a fonte de alimentação, e retiram-se as células de dentro da unidade de refrigeração.

A amostra enriquecida é retirada com pipeta graduada de 20 ml, registrando-se o volume final de amostra em cada célula, e reservando-se a amostra para destilação final.

Os recipientes de vidro e os eletrodos são lavados exaustivamente com água de torneira, água destilada, e secados com um jato de ar comprimido.

As células são imediatamente carregadas com outra série de amostras reiniciando outra eletrólise, o mais rápido possível, para evitar a corrosão dos eletrodos.

4.2.4 – Neutralização e Destilação Final

O resíduo da eletrólise é uma solução concentrada de hidróxido de sódio (NaOH). Por causa do efeito de troca isotópica, uma parte dos átomos de hidrogênio da hidroxila pode ser substituída por átomos de trítio. Para uma concentração de 34% de NaOH, a porcentagem do trítio ligado ao eletrólito é de 10,4%⁽⁶³⁾. Numa simples destilação, o resíduo de NaOH sólido vai reter uma parte do trítio da amostra, ocasionando uma perda desse elemento. É, portanto, necessário neutralizar a amostra enriquecida, antes da destilação final.

A neutralização é realizada com nitrato de chumbo anidro ($\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$), que reage com o NaOH produzindo o hidróxido de chumbo ($\text{Pb}(\text{OH})_2$), facilmente decomposto por aquecimento em monóxido de chumbo (PbO) e água.

Embora a destilação final possa ser efetuada à pressão atmosférica, o uso de pressão reduzida acelera o processo e melhora o rendimento, possibilitando uma recuperação quantitativa da amostra.

Inicialmente, o resíduo da eletrólise é colocado dentro do balão de destilação contendo 25 gramas de nitrato de chumbo anidro, quantidade essa mais que suficiente para conseguir a completa neutralização do hidróxido. O balão é agitado por aproximadamente 1 minuto e conectado ao sistema de destilação.

Os condensadores ("traps") do sistema devem estar mergulhados numa mistura de dióxido de carbono sólido e álcool isopropílico.

A destilação tem início com a redução da pressão do sistema até 200 mm Hg, aproximadamente, e seguida pela elevação da temperatura até 50°C, sendo mantida nesse valor por uns 10 minutos, após o qual é elevada a 100°C, destilando-se até à secura.

A entrada de ar do sistema é lentamente aberta para que o sistema retorne à pressão atmosférica. Em seguida, a temperatura é novamente elevada até atingir 160°C aproximadamente, e mantida nesse valor por 15 minutos. Ocorre uma mudança de cor no resíduo sólido depositado no balão, por causa da decomposição do hidróxido de chumbo (branco) em óxido de chumbo (amarelo). A seguir toda a água restante no sistema é recolhida nos condensadores, pela redução de pressão, completando assim a destilação.

O sistema retorna à pressão atmosférica, e a água contida nos condensadores é descongelada com ar quente.

É efetuado um teste de pH nas amostras destiladas. Se o pH estiver compreendido entre 5 e 7, a destilação é considerada satisfatória, caso contrário, as amostras serão redestiladas.

4.2.5 – Preparação e Contagem das Amostras

Dez mililitros da amostra enriquecida e destilada, medidos com uma pipeta volumétrica, são transferidos para o recipiente de contagem, ao qual foi adicionada a mesma quantidade do coquetel de cintilação Insta-gel da Packard.

Após agitação vigorosa das amostras, elas são deixadas no cintilador por uma noite, para refrigeração e decaimento da fosforescência e quimiluminescência, antes de serem contadas.

Em geral, cada amostra é contada durante 6000 segundos, por três vezes.

4.2.6 – Cálculo da Concentração de Trítio

A concentração de trítio nas amostras de água analisadas é determinada mediante a equação:

$$[{}^3\text{H}] \text{ (U.T.)} = \frac{A_{\text{liq}}}{V} \cdot \frac{V_f}{V_o} \cdot \frac{1}{R} \cdot \frac{1}{E} \cdot \frac{1000}{7,2} \quad (12)$$

onde:

A_{liq} = taxa de contagem líquida da amostra (cpm)

V = volume da amostra contada (ml)

V_f = volume final de amostra após o enriquecimento (ml)

V_o = volume inicial de amostra (ml)

7,2 = fator de conversão de dpm para U.T.

R = fator de recuperação de trítio

E = eficiência de medição

CAPÍTULO 5

EXPERIMENTOS E RESULTADOS

5.1 – Sistema de Enriquecimento

5.1.1 – Reprodutibilidade das Células

Para o cálculo da concentração original de trítio de uma amostra de água que foi enriquecida, é necessário conhecer o fator de redução de volume (volume inicial/volume final), e atividade específica final (em dpm/ml) e o fator de recuperação de trítio, ou seja, a fração do trítio inicialmente presente na amostra que ainda permanece no volume final. Os dois primeiros parâmetros são determinados com boa precisão para cada uma das amostras enriquecidas e, o fator de recuperação é determinado a partir dos

resultados obtidos em 3 células com solução padrão ("spike") enriquecidas junto com a amostra. Esse procedimento considera constante o fator de recuperação para todas as células, o que deverá ser comprovado, pois apesar das vinte células utilizadas no nosso sistema terem sido construídas com os mesmos materiais e procedimentos, pequenas diferenças nas suas características físicas ou elétricas podem ser responsáveis por variações significativas nos fatores de recuperação.

Portanto, para verificar se o fator de recuperação das vinte células pode realmente ser considerado constante, realizaram-se três eletrólises, com as células contendo exatamente uma mesma solução padrão.

Na primeira eletrólise, a concentração de trítio na solução padrão foi de 12,43 dpm/ml; na segunda de 5,06 dpm/ml, e de 2,42 dpm/ml na terceira eletrólise.

Nas Tabelas VIII, IX e X, encontram-se relacionados os fatores de recuperação calculados para as vinte células nas três eletrólises, juntamente com os dados de volume final, atividade específica média da amostra e os parâmetros estatísticos: \bar{X} – valor médio, S – desvio padrão e $CV\%$ – coeficiente de variação percentual: $(CV\% = \frac{S}{\bar{X}} \times 100)$. A atividade específica média de cada amostra foi calculada a partir de 3 medidas de 100 minutos cada.

O fator de recuperação médio obtido para a primeira eletrólise foi 0,62, com um coeficiente de variação percentual de 6,03%, para a segunda, de 0,64, com um coeficiente de variação percentual de 3,13%, e para a terceira, de 0,63, com um coeficiente de variação percentual de 3,25%.

Na primeira eletrólise foram medidas as diferenças de potencial entre cada uma das células, para uma intensidade de corrente de 6 A. O valor médio obtido foi de 2,62 volts, com um coeficiente de variação de 1,31%.

5.2 – Sistema de Contagem

5.2.1 – Espectro de Trítio e Janela de Trabalho

Os espectros de contagem do trítio e da radiação de fundo foram determinados pela medição de uma amostra de água tritiada padrão contendo 197277 dpm e de uma amostra de água destilada, respectivamente, ambas preparadas com o coquetel de cintilação Insta-gel.

O tempo de contagem para a amostra padrão foi de 1 minuto, e, para a radiação de fundo, de 20 minutos.

Os resultados obtidos constam na Tabela XI, e para uma melhor visualização, os espectros resultantes, na Figura 14.

O desempenho de um contador de cintilação líquida é freqüentemente expresso por um parâmetro denominado figura de mérito, que pode ser definido pela relação:

$$F = \frac{E^2}{B} \quad (13)$$

onde: F = figura de mérito

E = eficiência de medição (%)

B = contagem da radiação de fundo ou contagem de fundo (cpm)

Tabela VIII

Valores Experimentais de Volume Final, Atividade Específica Média
e do Fator de Recuperação das Amostras Processadas na
Primeira Eletrólise de Caracterização

Número da célula	Volume final (ml)	Atividade específica média (cpm/ml)	Fator de recuperação
1	38,5	32,7	0,64
2	32,5	35,0	0,58
3	35,5	35,4	0,64
4	34,0	35,8	0,62
5	47,3	30,2	0,72
6	40,0	33,4	0,68
7	46,5	27,0	0,64
8	36,8	32,6	0,60
9	29,0	41,3	0,60
10	29,3	37,9	0,56
11	36,7	33,3	0,62
12	29,4	39,8	0,60
13	17,0	68,8	0,60
14	39,2	32,4	0,64
15	19,5	58,1	0,57
16	20,5	59,7	0,62
17	31,7	38,5	0,62
18	33,3	34,2	0,58
19	26,0	48,1	0,64
20	33,5	36,2	0,61
\bar{x}	32,8	39,5	0,62
S	8,0	10,8	0,04
CV%	24,5	27,5	6,03

Tabela IX

Valores Experimentais de Volume Final, Atividade Específica Média
e do Fator de Recuperação das Amostras Processadas na
Segunda Eletrólise de Caracterização

Número da célula	Volume final (ml)	Atividade específica média (cpm/ml)	Fator de recuperação
1	17,2	28,8	0,62
2	17,0	29,4	0,62
3	15,3	34,1	0,65
4	16,5	32,4	0,66
5	17,3	30,0	0,65
6	16,3	30,5	0,62
7	18,6	27,7	0,64
8	16,0	33,2	0,66
9	17,5	28,5	0,62
10	17,0	30,1	0,64
11	15,9	32,9	0,65
12	17,0	31,3	0,66
13	16,0	32,4	0,64
14	14,0	37,7	0,66
15	16,5	31,6	0,65
16	16,0	31,7	0,63
17	17,0	31,2	0,66
18	16,4	30,3	0,62
19	17,5	29,4	0,64
20	17,1	29,2	0,62
\bar{x}	16,6	31,1	0,64
S	0,9	2,3	0,02
CV%	5,8	7,4	3,13

Tabela X

Valores Experimentais de Volume Final, Atividade Específica Média
e do Fator de Recuperação das Amostras Processadas na
Terceira Eletrólise de Caracterização

Número da célula	Volume final (ml)	Atividade específica média (cpm/ml)	Fator de recuperação
1	19,7	12,8	0,65
2	19,2	12,6	0,63
3	17,5	13,2	0,60
4	18,2	14,0	0,66
5	18,1	13,5	0,64
6	18,1	14,5	0,68
7	18,3	12,9	0,61
8	18,6	13,2	0,64
9	17,9	12,8	0,60
10	18,3	13,0	0,62
11	17,0	14,1	0,63
12	17,4	14,1	0,64
13	19,8	12,5	0,64
14	20,0	11,4	0,60
15	18,1	13,1	0,62
16	19,0	12,7	0,63
17	20,2	12,2	0,64
18	18,2	13,2	0,63
19	17,6	14,2	0,65
20	19,0	13,0	0,64
\bar{x}	18,5	13,1	0,63
S	0,9	0,8	0,02
CV%	4,9	5,8	3,25

Tabela XI
Espectro do Trítio e da Radiação de Fundo

Posição do discriminador	Intervalo de energia (keV)	Atividade da HTO padrão (cpm)	Contagem da radiação de fundo (cpm)
1	1,00 – 1,26	2464	0,82
2	1,26 – 1,58	5164	0,90
3	1,58 – 2,00	5196	0,99
4	2,00 – 2,52	4894	1,21
5	2,52 – 3,17	5888	1,22
6	3,17 – 4,00	4470	1,34
7	4,00 – 5,04	3720	1,42
8	5,04 – 6,35	1764	2,42
9	6,35 – 8,00	702	2,69
10	8,00 – 10,0	184	2,24
11	10,0 – 12,6	38	2,29
12	12,6 – 15,8	14	1,89

Quanto maior a figura de mérito, menor será o tempo de contagem necessário para obter uma precisão estatística desejável.

Com os dados de contagem do padrão e da radiação de fundo, calcularam-se as figuras de mérito para as diversas janelas de contagem (Tabela XII). O valor máximo corresponde à janela entre 1,00 e 5,04 keV (1 a 7), na qual a contagem da radiação de fundo é de 7,90 cpm e a eficiência de medição de 15,9%.

5.2.2 – Correção do Efeito de Supressão

Uma vez escolhida a janela de trabalho, há necessidade de verificar se a eficiência de contagem das amostras medidas é constante.

Utilizou-se o método da padronização externa. Par isso, preparou-se uma amostra com concentração de ^3H conhecida, medindo-se sua atividade após sucessivas adições de CCl_4 , calculando-se as respectivas eficiências de medição, e representando-as em função da razão de canais para o padrão externo (Figura 15).

Controlou-se o valor da razão de canais para o padrão externo na contagem de todas as amostras analisadas e verificou-se que esses valores estiveram no intervalo entre 0,68 e 0,72. Isso corresponde a uma variação de eficiência de apenas 0,7%, perfeitamente aceitável para a precisão global dos processos de enriquecimento e contagem do trítio.

5.2.3 – Radiação de Fundo

A fim de escolher os recipientes mais adequados para a medição de nossas amostras, efetuou-se um estudo comparativo da contagem de radiação de fundo de recipiente das seguintes procedências:

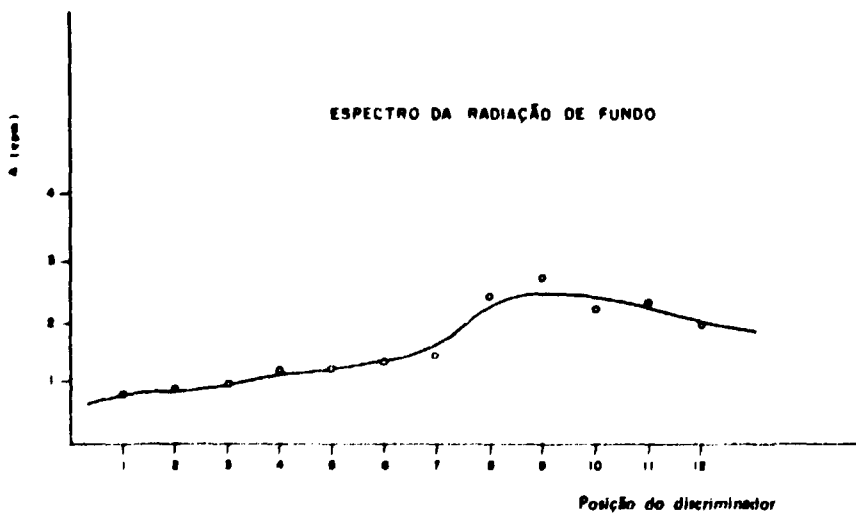
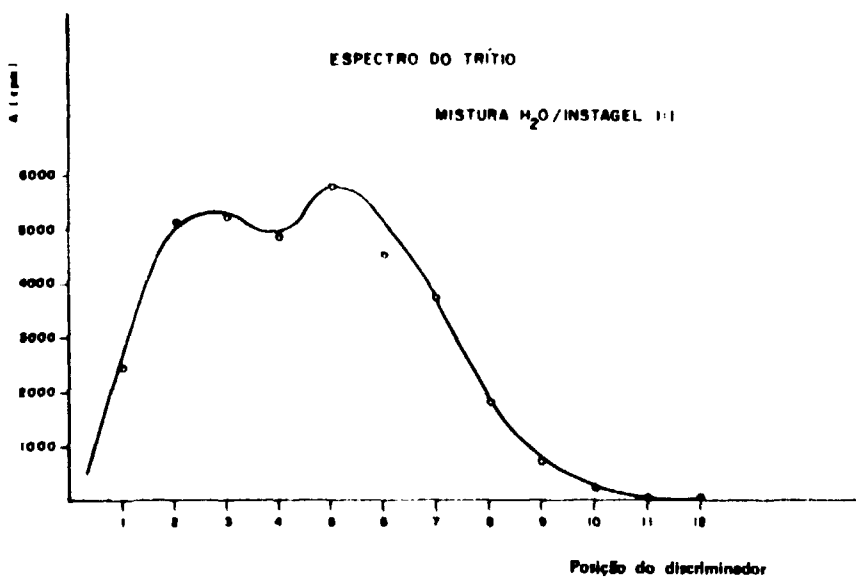


Figura 14 - Espectros do trítio e da radiação de fundo

Tabela XII

Valores da Figura de Mérito para Diversas Janelas

Posição do discriminador	Intervalo de energia (keV)	Atividade da HTO padrão (cpm)	Contagem da radiação de fundo (cpm)	Eficiência de medição (%)	Figura de mérito (F)
1 - 3	1,00 - 2,00	12824	2,71	6,41	15,2
1 - 4	1,00 - 2,52	17718	3,92	8,86	20,0
1 - 5	1,00 - 3,17	23606	5,14	11,80	27,1
1 - 6	1,00 - 4,00	28076	6,48	14,04	30,4
1 - 7	1,00 - 5,04	31796	7,90	15,90	32,0
1 - 8	1,00 - 6,35	33560	10,32	16,78	27,3
1 - 9	1,00 - 8,00	34262	13,01	17,13	22,6
1 - 10	1,00 - 10,00	34446	15,25	17,22	19,4

Recipientes de vidro

- a) LKB Produkter A.B. (Suécia)
- b) Packard Instrument Company (U.S.A.)
- c) Philips (Holanda)
- d) Vidrolex (Brasil)

Recipientes de polietileno

- a) Searle/Amersham (U.S.A.)
- b) LKB Produkter A.B. (Suécia)
- c) New England Nuclear (U.S.A.)

Os dados da contagem da radiação de fundo para os recipientes em questão, encontram-se relacionados na Tabela XIII. Deve-se registrar que esses são valores médios de cinco medições para cinco recipientes diferentes, nos quais colocaram-se 10 ml de água destilada, e 10 ml de Insta-gel.

Dentre os recipientes de vidro estudados, os de menor contagem de fundo foram os da LKB, com 7,84 cpm. Entretanto, os recipientes de polietileno, apresentaram uma contagem de fundo muito inferior, sendo de 4,25 cpm para os da LKB e de 4,85 cpm para os da New England Nuclear.

A Figura 16, mostra medidas da contagem da radiação de fundo, durante 14 semanas, usando recipientes de vidro com baixo teor de potássio de LKB. A taxa de contagem média neste período é de $7,80 \pm 0,28$ cpm.

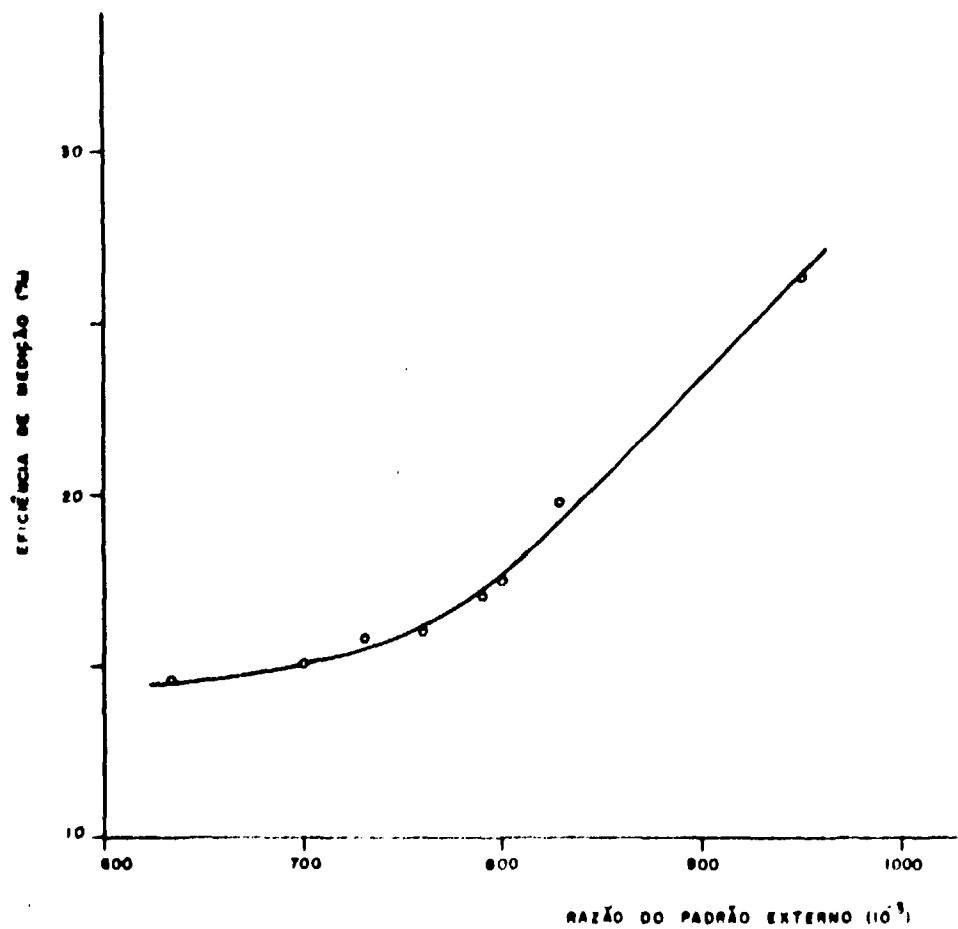


Figura 15 - Eficiência de medição em função da razão do padrão externo

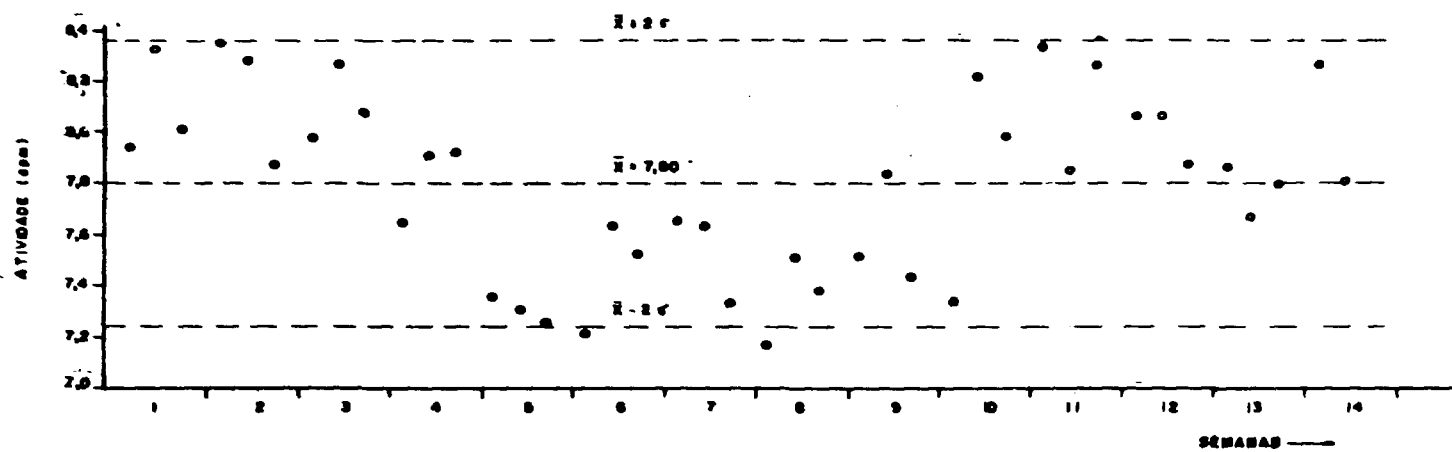


Figura 16 - Variação na contagem da radiação de fundo

Tabela XIII

Comparação da Contagem de Fundo para Diversos Recipientes

Marca	Tipo	Contagem de fundo
		cpm \pm S
LKB	Vidro com baixo teor de potássio	7,84 \pm 0,04
Vidrolex	Vidro com baixo teor de potássio	9,03 \pm 0,78
New England Nuclear	Vidro	15,59 \pm 0,12
Philips	Vidro	17,19 \pm 0,23
Peckard	Vidro	22,05 \pm 0,29
Vidrolex	Vidro	29,45 \pm 0,46
LKB	polietileno	4,25 \pm 0,13
New England Nuclear	polietileno	4,85 \pm 0,13
Searle/Amersham	polietileno	7,91 \pm 0,03

A água empregada para as diluições e preparo das amostras deve ter a menor concentração de trítio, detectável no sistema de contagem.

A água-morta, ou seja, a água subterrânea, antiga o suficiente para que o trítio tenha decaído a níveis desprezíveis, é normalmente usada para esse fim. Entretanto, nem sempre é possível dispor de água com essas características.

A fim de verificar a possibilidade de substituir a água-morta pela água de torneira, destilada, foi realizada uma série de medições de contagem de fundo com esses dois tipos de água em recipientes de polietileno da LKB. Os valores médios de 32 medições, de 100 minutos cada, são os seguintes:

água morta 4,52 \pm 0,24 cpm

água destilada..... 4,61 \pm 0,16 cpm

Para verificar se existe uma diferença significativa entre as duas médias, aplicou-se o teste "t" de "Student"⁽⁵⁰⁾.

Aplicado o critério "F", constatou-se ser significativa a diferença entre as variâncias das duas médias, num nível de confiança de 95%.

Considerando-se a desigualdade das variâncias, empregou-se o teste "t" indicado por Nalimov⁽⁵⁰⁾, em que o número de graus de liberdade "f" é dado pela fórmula:

$$f = \frac{(n - 1) (s_D^2 + s_M^2)^2}{s_D^2 + s_M^2} \quad (14)$$

onde:

f = número de graus de liberdade

n = número de valores

s_D = variância obtida para os valores de água destilada

s_M = variância obtida para os valores de água morta

Os valores obtidos para "t" foram os seguintes:

$$t_{0,05;52} = 2,01$$

$$t_{\text{experimental}} = 1,72$$

Como t_{tabelado} é maior que $t_{\text{experimental}}$, conclui-se que as duas médias são iguais no nível considerado (95% de confiança).

5.2.4 – Coquetéis de Cintilação

a) Escolha do coquetel

Para a medição das amostras de água tritiada, compararam-se dois coquetéis de cintilação comerciais: o Aquasol-2 da New England Nuclear e o Insta-gel da Packard Instruments Company Inc.

A comparação foi feita em função das eficiências de medição obtidas com os dois coquetéis, para diferentes porcentagens de água.

Utilizaram-se duas janelas de contagem diferentes. A primeira, que vai de 1 a 13, abrange o espectro completo do trítio na ausência do efeito de supressão de fótons; a segunda janela, de 1 a 7 é normalmente utilizada para a medição das amostras de água enriquecidas.

Os resultados obtidos estão representados graficamente na Figura 17. As eficiências dos dois coquetéis de cintilação podem ser consideradas equivalentes.

b) Estabilidade da mistura de água-Insta-gel

Após o processamento de uma eletrólise, é necessário fazer a contagem das vinte amostras enriquecidas e da radiação de fundo, durante cinco horas cada. Em virtude do tempo transcorrido desde a preparação das amostras com o coquetel de cintilação até a contagem da última amostra, um dos requisitos indispensáveis ao coquetel é sua estabilidade em função do tempo.

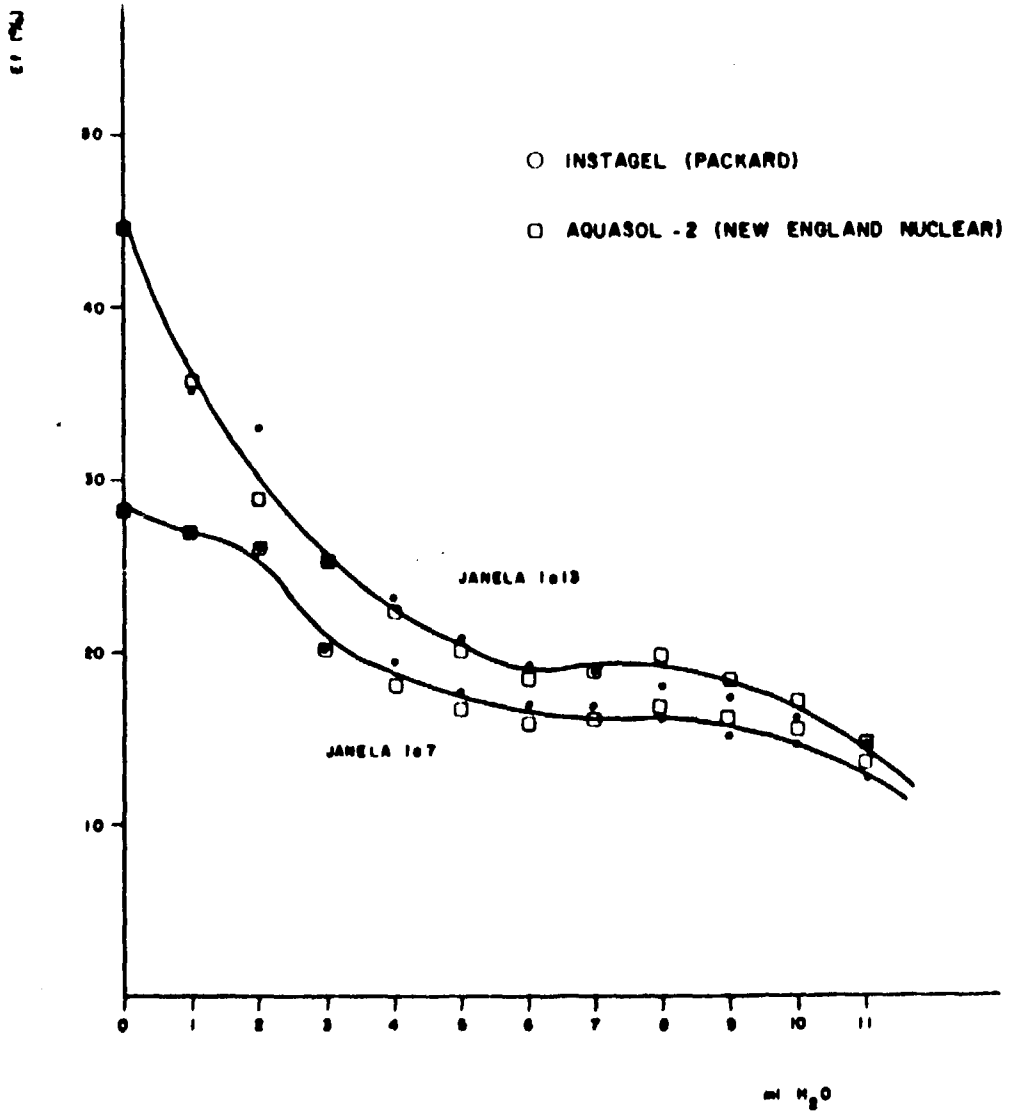


Figura 17 - Comparação das eficiências de medição de amostras de água para dois coquetéis de cintilação comerciais.

Para verificar a estabilidade do Insta-gel, preparou-se com esse coquetel uma amostra de água tritiada padrão, medindo-a durante 26 dias. Os resultados obtidos, e o desvio-padrão de cada medição, encontram-se representados graficamente na Figura 18.

Pode-se observar que, de fato, existe uma diminuição na taxa de contagem à medida que transcorre o tempo. Entretanto, o decréscimo na eficiência de contagem é muito pequeno.

Por regressão linear, calculou-se a equação da função que representa a taxa de contagem em função do tempo, e, a partir dessa expressão, verificou-se que houve uma alteração na eficiência de medição, nesses 30 dias, de 17,0% para 16,6%.

Essa diferença pode ser considerada desprezível, quando comparada com outros erros associados ao processo de enriquecimento e medição. Conclui-se, portanto, que a mistura água-Insta-gel pode ser considerada estável nos intervalos de tempo envolvidos na medição das amostras.

c) Otimização da relação água-coquetel de cintilação

Quanto maior a quantidade de amostra de água tritiada a ser contada, tanto maior a atividade de trítio nela presente. Por outro lado, sendo a água um agente supressor de fótons, ao aumentar a quantidade de água no recipiente de contagem, diminuir-se-á simultaneamente, a eficiência de cintilação. Deve-se, portanto, encontrar a melhor relação de água a Insta-gel que satisfaça essas duas tendências antagônicas.

Realizou-se uma série de medições no espectrômetro de cintilação líquida, para amostras com quantidades crescentes de água, totalizando um volume de 20 ml. Os resultados podem ser vistos na Figura 19. A melhor resposta é obtida para uma porcentagem de água entre 40% e 50%.

5.3 – Verificação Experimental do Sistema

Para que se pudessem verificar as reais possibilidades de análise do laboratório instalado, determinaram-se as concentrações de trítio em diversos tipos de águas naturais.

As primeiras amostras analisadas foram as de águas superficiais e de chuvas, por apresentarem maiores concentrações de trítio.

A escolha dos locais de coleta foi arbitrária, servindo apenas para verificação do desempenho dos equipamentos utilizados, sem se levar em consideração quaisquer características geológicas da região.

As concentrações de trítio medidas em águas superficiais do rio Pinheiros, do rio Grande e de vários locais da represa Billings, estão relacionadas na Tabela XIV. Os valores encontrados em águas pluviais estão na Tabela XV.

Numa segunda etapa, foram analisadas treze amostras de águas subterrâneas. Esse tipo de água normalmente não contém concentrações de trítio mensuráveis a menos que a amostra tenha sido coletada de um poço situado na região de recarga do aquífero.

De fato, oito das treze amostras analisadas não continham trítio em concentrações mensuráveis por meio dos sistemas de enriquecimento e medição utilizados neste trabalho. Essas amostras são procedentes do arenito da formação Beberibe, em Pernambuco.

A Tabela XVI mostra as contagens obtidas na medição das oito amostras de água subterrânea e as compara com os valores obtidos para as águas isentas de trítio (água-morta), que são usadas para contagem da radiação de fundo.

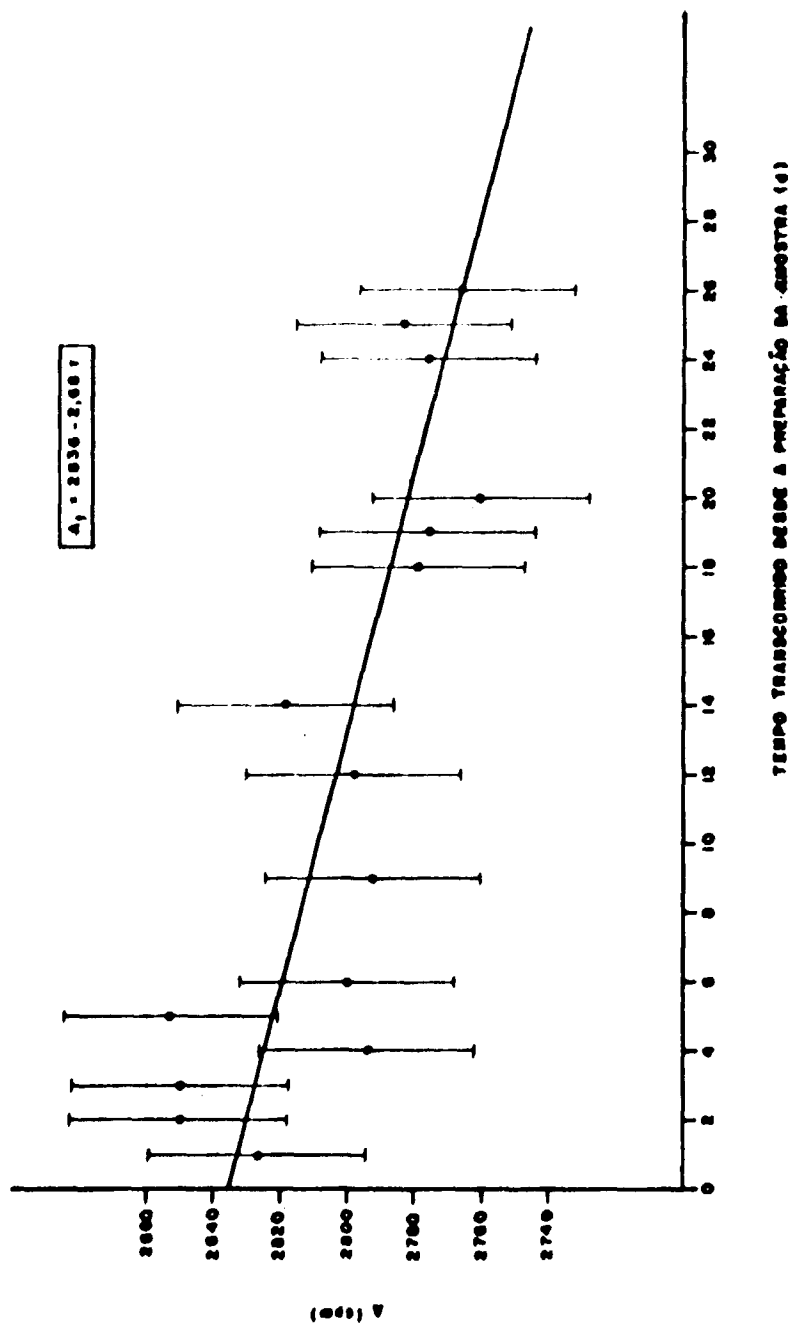


Figura 18 — Estabilidade da mistura água/instase!

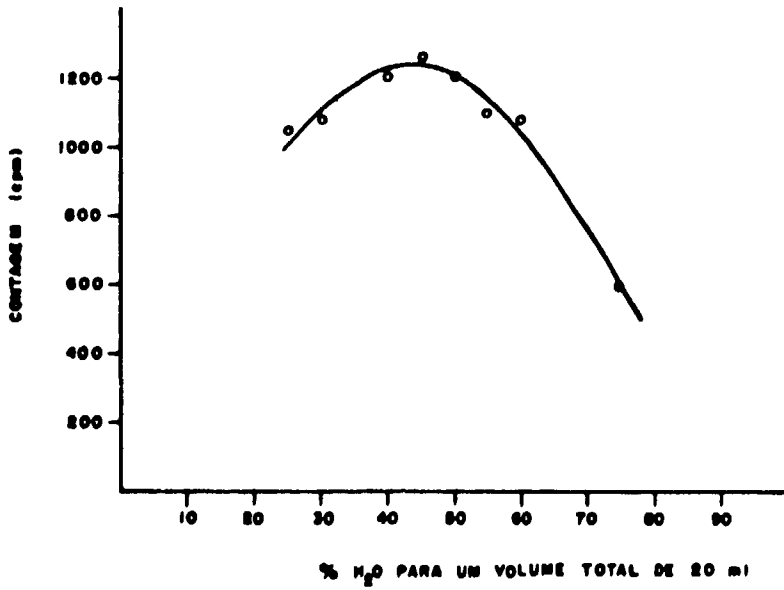


Figura 19 - Contagem em função da relação água/instagem

Tabela XIV
Concentração de Trítio em Águas Superficiais

Localidade	Data de coleta	Ponto	Concentração de trítio (U.T.)
Represa Billings	06/01/75	5	17,0
Represa Billings	06/01/75	8	20,0
Represa Billings	06/01/75	10	24,0
Represa Billings	06/01/75	14	14,9
Represa Billings	06/01/75	15	15,3
Represa Billings	06/01/75	16	25,6
Represa Billings	13/01/75	3	23,2
Represa Billings	13/01/75	5	27,6
Represa Billings	13/01/75	8	18,4
Represa Billings	13/01/75	10	22,2
Rio Pinheiros	07/02/75	—	14,9
Rio Grande	27/01/75	—	17,0
Rio Grande	22/01/75	—	17,9

Tabela XV
Concentração de Trítio em Águas Pluviais

Localidade	Data de coleta	Concentração de Trítio (U.T.)
Cidade Universitária São Paulo (SP)	02/10/74	48,0
Cidade Universitária São Paulo (SP)	02/10/74	45,1
Cidade Universitária São Paulo (SP)	02/10/74	46,3
Cidade Universitária São Paulo (SP)	23/10/74	36,5
São Carlos (SP)	abril/76	14,3

Tabela XVI

Concentração de Trítio das Amostras de Águas Subterrâneas, Procedentes do Arenito da Formação Beberibe – PE

Localidade	Procedência	Data de coleta	Contagem da radiação de fundo (cpm \pm S*)	Contagem média da amostra (cpm \pm S*)
Barra Catuana (Goiana)	Arenito Superior 160 – 180m de profundidade	15/05/75	7,56 \pm 0,23	7,60 \pm 0,41
Barra Catuana (Goiana)	Arenito Inferior 300m de profundidade	15/05/75	8,13 \pm 0,06	8,09 \pm 0,73
Vila Gambá (Goiana)	Arenito Inferior 100 – 170m de profundidade	07/08/75	7,73 \pm 0,12	7,97 \pm 0,23
Vila Gambá (Goiana)	Arenito Superior 50 – 60m de profundidade	07/08/75	7,41 \pm 0,08	7,36 \pm 0,15
Engenho Japumim (Goiana)	Arenito Superior 56 – 110m de profundidade	14/08/75	7,91 \pm 0,35	7,90 \pm 0,53
Refinaria Açúcar Estrela	–	19/08/75	7,62 \pm 0,16	7,63 \pm 0,25
Igarassú	–	20/08/75	7,96 \pm 0,32	7,70 \pm 0,33
Itamaracá	–	21/08/75	8,51 \pm 0,16	8,73 \pm 0,40

(*) Esses desvios-padrão foram obtidos a partir de três medidas independentes de cada contagem.

Dentre os recipientes de contagem, disponíveis na época dessas amostras, os de mais baixa contagem de fundo eram os de vidro com baixo teor de potássio da LKB.

Nas duas medições empregou-se o mesmo recipiente de contagem. Pode-se observar que os dois valores coincidem dentro do erro estatístico associado às medições.

As outras cinco amostras de água subterrânea são procedentes de diversos poços localizados no município de Irecê, na Bahia. Os resultados obtidos (Tabela XVII) mostram que essas águas são de origem recente, com concentrações de trítio compreendidas entre 3,9 e 5,7 U.T.

Tabela XVII
Concentração de Trítio em Águas de Poço Localizadas
no Município de Irecê (BA)

Localidade	Data de coleta	Concentração de trítio (U.T.)
Fazenda Boa Sorte	27/08/75	4,9
Canal	16/08/75	4,1
Gabriel	15/08/75	5,7
Fazenda Benjamim	16/08/75	3,9
Fazenda Lazerzinho	18/08/75	5,2

CAPÍTULO 6

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

6.1 – Desempenho do Sistema

A reprodutibilidade nos fatores de recuperação obtidos para as vinte células em cada uma das três eletrólises é bastante satisfatória. O coeficiente de variação percentual para o fator de recuperação médio na primeira eletrólise é notavelmente maior que os coeficientes de variação das outras duas. Essa diferença pode ser atribuída ao envelhecimento dos eletrodos, que torna uniforme e homogênea a superfície fosfatizada do cátodo⁽¹⁾.

A variação no fator de recuperação de uma célula para outra, na primeira e na segunda eletrólise mostra um desvio-padrão percentual de 3,13% e 3,25%, respectivamente, valores esses compatíveis com os encontrados por vários autores^(22,45,59,69). A recuperação de trítio é da ordem de 63%. Entretanto, os valores geralmente obtidos em outros laboratórios, oscilam entre 64 e 80%. Essa diferença pode ser atribuída a uma maior perda de trítio durante a eletrólise por evaporação ou arraste mecânico. De fato, no nosso sistema, nem sempre foi possível manter a temperatura do banho refrigerante nos valores recomendados, por causa da baixa potência da unidade de refrigeração utilizada. Por outro lado, pode ser considerável a perda por arraste mecânico nos primeiros estágios da eletrólise.

No nosso sistema, para uma redução de volume de aproximadamente 67 vezes, ou seja, de 1000 a 15 ml, as amostras de água podem ser enriquecidas em trítio em aproximadamente 40 vezes, enriquecimento esse bastante satisfatório para as finalidades deste trabalho.

Utilizando os procedimentos descritos no Capítulo 4, são necessários aproximadamente 16 dias para completar uma eletrólise, ou seja, para o enriquecimento de 17 amostras e 3 padrões. Por conseguinte, o sistema permite o enriquecimento de mais de 30 amostras em um mês. É possível diminuir o tempo de operação e, conseqüentemente, aumentar o número de amostras processadas por mês, utilizando-se maiores intensidades de corrente nos primeiros estágios da eletrólise. Entretanto, para isso, seria necessário aumentar a potência da fonte de alimentação e da unidade de refrigeração.

Deve-se ressaltar a necessidade de tomar todas as precauções para evitar a contaminação das amostras quando se trabalha com baixos níveis de concentração de trítio. As fontes mais comuns de contaminação são os próprios padrões utilizados para o cálculo do fator de recuperação e para a calibração do sistema de contagem.

Para a determinação do fator de recuperação, utilizaram-se concentrações de aproximadamente 280 U.T. Concentrações maiores não são convenientes, por causa de uma possível contaminação das amostras desconhecidas que estão sendo processadas simultaneamente com as 3 amostras padrões ("spike") pela inter-difusão de gases. Por outro lado, concentrações menores não permitiriam obter uma boa precisão nos fatores de recuperação. É recomendável utilizar sempre as mesmas células para o enriquecimento dessas amostras padrões, evitando assim uma contaminação residual das amostras de água, que serão posteriormente enriquecidas nessas células.

A existência de uma contaminação residual nas células foi comprovada numa série de eletrólises com água de torneira destilada, realizada após terem sido efetuadas eletrólises de caracterização do sistema, em que foram utilizadas concentrações de trítio relativamente elevadas. Somente após a terceira eletrólise de descontaminação, os níveis de trítio das amostras de água destilada atingiram valores normais.

Tendo-se em vista que, quanto maior a redução de volume numa eletrólise mais enriquecida em trítio ficará a amostra, e, considerando-se que o volume de amostra utilizado para sua medição no espectrômetro de cintilação líquida é de 10 ml, e também, que existem variações na redução de volume de uma célula para outra, o volume mínimo que poderia ser atingido com segurança é de 15 ml. A concentração de hidróxido de sódio nesse volume final atinge valores de aproximadamente 35%, valor esse bem acima dos geralmente recomendados (1 a 20%). Apesar disso, em nenhuma das eletrólises realizadas observou-se corrosão nos eletrodos.

O espectrômetro de cintilação líquida mostrou ser bastante apropriado para este tipo de trabalho, principalmente por apresentar uma radiação de fundo relativamente baixa e constante (como pode ser verificado na Figura 16) e por permitir, também, uma completa automatização na medição das amostras.

Dentre os recipientes de medição estudados, os melhores foram os de polietileno, seguidos pelos de vidro com baixo teor de potássio.

O uso de um coquetel de cintilação comercial, como o Insta-gel da Packard Instrument Company, permitiu obter-se uma eficiência de contagem relativamente alta, simplificando ao máximo as operações de preparação das amostras.

Com referência ao emprego de água-morta (água subterrânea antiga) para diluições e preparo das amostras para contagem da radiação de fundo, não se pode dizer, no nosso caso, que é melhor do que a água destilada, pois, pela análise estatística das médias de contagem de fundo obtida para esses dois tipos de água, constatou-se que, para um nível de confiança de 95%, as duas médias podem ser consideradas iguais.

Os resultados obtidos nas medições das concentrações de trítio em diversas amostras de águas naturais, relacionadas nas Tabelas XIV a XVII, mostram que os objetivos propostos foram atingidos. A disparidade observada entre os valores de concentração de ^3H em águas superficiais (Tabela XIV) não é conseqüência da falta de reprodutibilidade do sistema, mas das variações naturais na concentração de trítio nas amostras.

Constata-se a boa reprodutibilidade do sistema pelas análises de águas pluviais (Tabela XV), onde três frações de uma mesma amostra de água foram analisadas separadamente, obtendo-se resultados praticamente iguais, dentro do erro estatístico associado. Os três valores de concentração de trítio apresentam uma variação, em relação ao valor médio, de apenas 3,1%. Uma alíquota da amostra de água de chuva de São Carlos, correspondente ao mês de abril de 1970, foi analisada independentemente, na Universidade Federal de São Carlos, por Mozeto⁽⁴⁹⁾, que obteve o valor de 14,6 U.T. muito próximo do valor de 14,3 U.T., obtido neste trabalho.

Nas medições de água subterrânea, onde o trítio foi detectado (Tabela XVII), o resultado médio das concentrações de trítio para cinco poços desse aquífero, é de $4,8 \pm 0,7$ U.T. Esses valores encontram-se em boa concordância com o valor de $4,0 \pm 0,8$, obtido em uma análise realizada anteriormente na mesma região⁽⁵⁸⁾.

Ainda para níveis de trítio tão baixos quanto esses medidos, o sistema foi reprodutível. Nas águas subterrâneas, procedentes da formação Beberiba (Pe), o trítio não foi detectado. Conseqüentemente, é bem provável que a concentração desse isótopo seja inferior a 1 U.T.

6.2 – Limite de Detecção

Ao medir-se a taxa de contagem de uma amostra radioativa (S), o resultado é a soma das contribuições das radiações de fundo (B) e da amostra (A). Portanto, a taxa de contagem líquida da amostra é dada por:

$$A = S - B$$

O erro estatístico, em termos de desvio-padrão, associado à taxa de contagem líquida será:

$$\sigma_A = \sqrt{\sigma_S^2 + \sigma_B^2} = \sqrt{\frac{S}{t_S} + \frac{B}{t_B}} \quad (15)$$

sendo:

σ_S = desvio-padrão da taxa de contagem total

σ_B = desvio-padrão da taxa de contagem da radiação de fundo

t_S = tempo de contagem da amostra

t_B = tempo de contagem da radiação de fundo

Quando a taxa de contagem líquida da amostra é da mesma ordem de grandeza que a taxa de contagem da radiação de fundo, e os seus respectivos tempos de medição forem iguais, o erro associado ao cálculo de A será dado por:

$$\sigma_A = \sqrt{2 \frac{B}{t}} = \sqrt{2} \sigma_B \quad (16)$$

A atividade mínima detectável é freqüentemente expressa como um múltiplo do desvio-padrão da contagem de fundo. Como sugerido por Moghissi et alii⁽⁴⁷⁾, o limite mínimo de detecção a ser usado é:

$$A_{\min} = 2 \sigma_A = 2 \sqrt{2} \sigma_B \quad (17)$$

A taxa de contagem da radiação de fundo do nosso sistema de contagem é de 7,8 cpm, usando recipientes de contagem de vidro com baixo teor de potássio, e de 4,3 cpm para os de polietileno ambos da LKB para um tempo de contagem de 300 minutos, as atividades mínimas detectáveis para os dois recipientes são de 0,46 cpm para os de vidro, e de 0,34 cpm para os de polietileno.

Considerando a eficiência do sistema de contagem de 15%, a concentração de trítio mínima, que pode ser medida em 10 ml de água sem enriquecimento, é de 43 U.T., com os recipientes de vidro, e de 32 U.T., com os de polietileno.

O sistema de enriquecimento eletrolítico utilizado permite obter, rotineiramente, fatores de enriquecimento de aproximadamente 40%. Conseqüentemente, o limite de detecção do sistema total (enriquecimento e contagem) com recipientes de vidro é de 1,1 U.T., e de 0,8 U.T., com os de polietileno.

6.3 – Erro na Determinação da Concentração de Trítio

De acordo com Hartley⁽²⁸⁾, na determinação da concentração de trítio numa amostra o erro total é dado pela raiz quadrada da soma dos quadrados dos erros na contagem e no processamento, sendo o desvio-padrão porcentual da contagem dado por:

$$\frac{100}{A} (\sigma_S^2 + \sigma_B^2 + \sigma_{BF}^2)^{1/2} \quad (18)$$

onde:

A = taxa de contagem líquida da amostra

$$\sigma_S = \text{desvio-padrão da taxa de contagem total, causado pela estatística de contagem} \\ = \left[\frac{(B + A)}{t_S} \right]^{1/2}$$

$$\sigma_B = \text{desvio-padrão da taxa de contagem da radiação de fundo, causado pela estatística de} \\ \text{contagem} = \left(\frac{B}{t_B} \right)^{1/2}$$

σ_{BF} = desvio-padrão na taxa de contagem da radiação de fundo causado por flutuações

B = taxa de contagem da radiação de fundo

t_S = tempo de contagem da amostra

t_B = tempo de contagem da radiação de fundo

O desvio-padrão percentual total é dado por:

$$\sigma_T = \left[\frac{10^4}{A^2} \left(\frac{B+A}{t_S} + \frac{B}{t_B} + \sigma_{BF}^2 \right) + \sigma_p^2 \right]^{1/2} \quad (19)$$

onde, σ_p = desvio-padrão percentual do processamento.

O erro mais significante no processamento da amostra ocorre na determinação do fator de recuperação de trítio na eletrólise, sendo os outros erros (de pesagem, pipetagem, etc.) considerados desprezíveis⁽⁴⁶⁾.

No nosso caso, σ_{BF} foi considerado desprezível e $t_S = t_B$. Portanto, a equação (18) ficará reduzida a:

$$\sigma_T = \left[\frac{10^4}{A^2} \left(\frac{A+2B}{t_B} \right) + \sigma_p^2 \right]^{1/2} \quad (20)$$

Com base nessa equação, calculou-se o desvio-padrão total para diversos níveis de concentração de trítio (Tabela XVIII).

Tabela XVIII

Desvio-Padrão da Medida para Várias Concentrações de Trítio

Concentração de trítio na amostra (U.T.)	Atividade da amostra (cpm)	Desvio-padrão total (%)
1	0,46	50,4
2	0,92	25,8
5	2,30	11,2
10	4,60	6,6
50	23,00	3,8

Para esse cálculo, foram feitas as seguintes considerações:

- eficiência do sistema de contagem = 15%;
- taxa de contagem da radiação de fundo = 7,8 cpm;
- erro porcentual na determinação do fator de recuperação = 3,5%.

CAPÍTULO 7

CONCLUSÕES

As características principais do sistema de medição de trítio em água, apresentada neste trabalho são as seguintes:

- fator de redução de volume na eletrólise = 67;
- recuperação do trítio na eletrólise = 63%;
- fator de enriquecimento em trítio = 40
- eficiência de medição = 15,9%
- contagem da radiação de fundo = 7,8 cpm com recipientes de vidro e 4,3 cpm com os de polietileno;
- sensibilidade do sistema de contagem = 92,6 U.T./cpm para amostras sem enriquecimento e 2,3 U.T./cpm para amostras enriquecidas;
- limite de detecção (300 minutos de contagem) \cong 1 U.T.;
- capacidade analítica do sistema = 30 amostras/mês.

A estimativa do desvio-padrão porcentual associado à determinação da concentração de trítio de uma amostra no limite de detecção, ou seja, com 1 U.T., é de 50%; 6,6% para 10 U.T. e 3,8% para 50 U.T., valores compatíveis com os apresentados por outros laboratórios.

Na determinação do fator de recuperação da eletrólise, o coeficiente de variação porcentual obtido para as vinte células foi da ordem de 3,5%, mostrando que o desempenho do sistema de enriquecimento é bastante satisfatório.

De acordo com os resultados obtidos, conclui-se que o sistema de enriquecimento por eletrólise e a contagem por cintilação líquida apresentado permitem a determinação de baixos níveis de concentração de trítio em águas naturais (pluviais, superficiais e subterrâneas), satisfazendo plenamente os objetivos deste trabalho.

ABSTRACT

A system for the measurement of the low-level tritium concentrations in water samples has been experimentally studied.

The enrichment of the samples is performed through electrolysis in twenty cells connected in series, and the counting is made in a liquid scintillation counter.

Several parameters that could affect the accuracy of the results are analysed and the optimization of the system is discussed.

For a sample volume reduction from 1000 to 15 ml, the recovery of tritium, during electrolysis is of 63% and the enrichment factor is about 40.

The lowest detection limit of the system is 1.0 ± 0.5 U.T. Its analytical capacity is of 30 samples a month.

The results obtained in the determination of ^3H concentration in a series of samples from rain, surface and underground waters can be considered satisfactory.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. ALLEN, R. A.; SMITH, D. B.; OTLET, R. L.; RAWSON, D. S. Low-level tritium measurements in water. *Nucl. Instrum. Meth.*, 45:61-7, 1966.
2. BEDMAR, A. P. *Isotopos en hidrologia*. Madrid, Alhambra, 1972. p.22, 54-9.
3. BEGEMANN, F. & LIBBY, W. F. Continental water balance, ground water inventory and storage times, surface ocean mixing rates and worldwide water circulation patterns from cosmic ray and bomb tritium. *Geochim. cosmochim. Acta*, 12 277-96, 1957.
4. BEINOFF, P. A. In: PROCEEDINGS of conference on recent research in climatology. sem local, Univ. Calif., 1957. p.74.
5. BESON, R. H. Limitations of tritium measurements by liquid scintillation counting of emulsions. *Analyt. Chem.*, 38(10):1353-6, Sep. 1966.
6. BOCKRIS, J. O' M. & REDDY, A. K. N. *Modern electrochemistry*, v.2. New York, N. Y., Plenum, 1973. p.1105-7, 1248-9.
7. BROWN, R. M. & GRUMMITT, P. The determination of tritium in natural waters. *Can. J. Chem.*, 34:220-6, 1956.
8. BURDON, D. J.; ERICKSSON, E.; PAYNE, B. R.; PAPADIMITROPOULOS, T.; PAKIS, N. The use of tritium in tracing karst ground-water in Greece. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotopes in hydrology: proceedings of the symposium on ... held in Tokyo, 5-9 March 1963*. Vienna, 1963. p.309-320. (Proceedings series; STI/PUB/71).
9. BUTTLAR, H. von & LIBBY, W. F. The natural distribution of cosmic ray tritium, II. *J. inorg. nucl. Chem.*, 1:75, 1955.
10. CAMERON, J. F. Survey of systems for concentration and low background counting of tritium in water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium ... held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.543-73. (Proceedings series: STI/PUB/152).
11. CAMERON, J. F. & PAYNE, B. R. Apparatus for concentration and measurement of low tritium activities. In: CHATTERS, R. M. & OLSON, E. A. compilador. *Proceedings of the sixth international conference on radiocarbon and tritium dating held at Washington State University, Pullman, Washington, June 7-11, 1965*. Oak Ridge, Tenn., USAEC Division of Technical Information, sem data. p.454-70. (CONF. 650652 chemistry (TID-4500)).

(* As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas no NB-66 da ABNT.

12. CAMPOS, M. M. & CHAUSSON, Y. *Noção sobre os laboratórios de trítio e carbono-14 do Instituto de Pesquisas Radioativas*. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas – CBTN, 1973. (Nota interna).
13. CLUSIUS, K. & DICKEL, G., *Z. phys. Chem.*, B44:397, 451, 1939 apud VERHAGEN, B. Th. Rapid isotope enrichment of gases by thermal diffusion for nuclear dating. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium... held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.670. (Proceedings series; STI/PUB/152).
14. CRAIG, H. Distribution, production rate, and possible solar origin of natural tritium. *Phys. Rev.*, 105(3):1125-7, Feb. 1957.
15. CRAIG, H. & LAL, D. The production rate of natural tritium. *Tellus*, 13:85-105, 1961.
16. CRESPI, M. B. A. & PERSCHKE, H. Application of solid-gas chromatography to the enrichment of low-level tritium samples. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 15(10):569-78, 1964.
17. CURRIE, L. A.; LIBBY, W. F.; WOLFANG, R. L. Tritium production by high energy protons. *Phys. Rev.*, 101(5):1557-63, Mar. 1956.
18. ERIKSSON, E. An account of the major pulses of tritium and their effects in the atmosphere. *Tellus*, 17:118-30, 1965.
19. FALTINGS, V. von & HARTECK, P. Der Tritiumgehalt der Atmosphäre. *Z. Naturf.*, 5a:438-9, 1950.
20. FIREMAN, E. L. Measurement of the $(n, {}^3\text{H})$ cross section in nitrogen and its relationship to the tritium production in the atmosphere. *Phys. Rev.*, 91(4):922-6, Aug. 1953.
21. FIREMAN, E. L. & ROWLAND, F. S. Tritium and neutron production by 2,2 BeV protons on nitrogen and oxygen. *Phys. Rev.*, 97(3):780-2, Feb. 1955.
22. FLORKOWSKI, T.; PAYNE, B. R.; SAUZAY, G. Interlaboratory comparison of analysis of tritium in natural waters. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 21(8):453-8, 1970.
23. FONTES, J. C. & FRITZ, P. Isotope hydrology 1974: a review of the IAEA symposium on isotope techniques in ground-water hydrology. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 26(1):1-8, 1975.
24. GILETTI, B. J.; BAZAN, F.; KULP, J. L. The geochemistry of tritium. *Trans. Am. Geophys. Un.*, 39(5):807-18, Oct. 1958.
25. GLENDENIN, L. E. Determination of the energy of beta particle and photons by absorption. *Nuclearics*, 2(1):12-32, Jan. 1948.
26. GONSIOR, B. Eine Thermodiffusionsanlage für Tritium zur Verarbeitung geringer Tritium Konzentration. *Z. angew. Phys.*, 13:545, 1961.
27. GROSSE, A. V.; JOHNSTON, W. H.; WOLFANG, R. L. Tritium in nature. *Science (New York)*, 113:1-2, 1951.
28. HARTLEY, P. E. Design and performance of tritium measurement systems using electrolytic enrichment. *Nucl. Instrum. Meth.*, 100:229-35, 1972.

29. HAYES, D. W. An improved electrolysis procedure for analyzing tritium in environmental water samples. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 25(11/12):573-5, 1974.
30. HAZZAA, I. B.; GIRGIS, R. K.; SAAD, K. F.; SWAILEN, F. M.; BAKR, A. A. Investigation of ground-water radial flow using radioactive tracers. *Int. Ass. Sci. Hydrol. Bull.*, 12:55-9, Sep. 1967.
31. HORROCKS, D. L. *Applications of liquid scintillation counting*. New York, N. Y., Academic, 1974.
32. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Environmental isotope data n° 1: world survey of isotope concentration in precipitation (1953-1963)*. Vienna, 1969. (Technical reports series, 96; STI/DOC/10/96).
33. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Environmental isotope data n° 2: world survey of isotope concentration in precipitation (1964-1965)*. Vienna, 1970. (Technical reports series, 117; STI/DOC/10/117).
34. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Environmental isotope data n° 3: world survey of isotope concentration in precipitation (1966-1967)*. Vienna, 1971. (Technical reports series, 129; STI/DOC/10/129).
35. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Environmental isotope data n° 4: world survey of isotope concentration in precipitation (1968-1969)*. Vienna, 1973. (Technical reports series, 147; STI/DOC/10/147).
36. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotope techniques for hydrology: report of the panel on use of . . . held in Vienna, 17-21 December 1962*. Vienna, 1964. (Technical reports series, 23; STI/DOC/10/23).
37. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Procedure and Technique critique for tritium enrichment by electrolysis at the IAEA Laboratory*. Vienna, Nov. 1976. (Technical procedure note, 19).
38. JONES, W. M. Half-life of tritium. *Phys. Rev.* 100(1):124-5, Oct. 1955.
39. KAUFMAN, S. & LIBBY, W. F. The natural distribution of tritium. *Phys. Rev.*, 93(6):1337-44, Mar. 1954.
40. KAUFMAN, W. J.; NIR, A.; PARKS, G.; HOURS, R. M. Recent advances in low-level scintillation counting of tritium. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Tritium in the physical and biological sciences: proceedings of the symposium on . . . held in Vienna, 3-10 May 1961. v.1*. Vienna, 1962. p.249-61. (Proceedings series; STI/PUB/39).
41. LIBBY, W. F. Measurement of radioactive tracers: particularly ^{14}C , ^{35}S , T, and other longer-lived low-energy activities. *Analyt. Chem.*, 19(1):2-6, Jan. 1947.
42. LIBBY, W. F. Moratorium tritium geophysics. *J. geophys. Res.*, 68:4485-99, 1963.
43. LIBBY, W. F. Tritium geophysics: recent data and results. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Tritium in the physical and biological sciences: proceedings of the symposium on . . . held in Vienna, 3-10 May 1961, v.1*. Vienna, 1962. p.5-32. (Proceedings series; STI/PUB/39).
44. MERCADO, A. *Utilização conjunta de dados hidrológicos, hidroquímicos e isotópicos para avaliação do balanço de águas subterrâneas da bacia Potiguar no nordeste brasileiro*. Belo Horizonte, Instituto de Pesquisas Radioativas, mai. 1974. (Nota interna).

45. METSON, P. The determination of low level tritium. In: SYMPOSIUM on determination of radionuclides in environmental and biological materials, London, 2-3 Apr. 1973. sem local, editor, data.
46. METSON, P. A routine method for the determination of tritium by electrolytic concentration before liquid scintillation counting. *Analyst (London)*, 94(1125):1122-9, Dec. 1969.
47. MOGHISSI, A. A.; KELLEY, H. L.; REGNIER, J. E.; CARTER, M. W. Low-level counting by liquid scintillation. I. Tritium measurements in homogenous systems. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 20(3):145-56, 1969.
48. MOSER, H. Nuclear techniques in hidrology by means of artificial tracers and environmental isotopes. In: COMMISSION NACIONAL PARA LA CONFERENCIA DE LAS NACIONES UNIDAS SOBRE EL AGUA. *Reuniones tecnicas y cientfficas, Mar del Plata, 4-25 Mar 1977.* (a ser publicado).
49. MOZETO, A. A. *Levantamento e estudo das caracterfsticas de um sistema para análise de trftio (³H) em águas naturais.* São Carlos, 1977. (Dissertação de mestrado).
50. NALIMOV, V. V. *The application of mathematical statistics to chemical analysis.* Oxford, Pergamon, 1963. p.100-2. (ADIWES international series in chemistry).
51. NEW ENGLAND NUCLEAR. *Catalog 76.* Boston, Mass., 1976. p.107.
52. OESCHER, H. Low-level counting methods. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating: proceedings of the symposium on . . . in Athens, 19-23 November 1962.* Vienna, 1963. p.13-34. (Proceedings series; STI/PUB/68).
53. OESTLUND, H. G. & WERNER, E. The electrolytic enrichment of tritium and deuterium for natural tritium measurements. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Tritium in the physical and biological sciences: proceedings of the symposium on . . . held in Vienna, 3-10 May 1961, v.1.* Vienna, 1962. p.95-104. (Proceedings series; STI/PUB/39).
54. PACKARD INSTRUMENTS COMPANY, INC. *Insta-gel.* Downers Grove, Ill., 1974. (Boletim técnico).
55. PLATA, A.; SANCHEZ, W.; SZULAK, C. *Estudo dos aquíferos das bacias dos rios Gurquêia e Fidalgo, estado do Piauí, utilizando isótopos ambientais.* São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1973. (IEA-Pub-315).
56. RAVOIRE, J.; FREJAVILLE, G.; MONTEL, J.; ROTH, E. Nouvelle technique d'enrichissement du tritium par diffusion thermique. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium . . . held in Monaco, 2-10 March 1967.* Vienna, 1967. p.639-56. (Proceedings series; STI/PUB/152).
57. ROY L. P. Influence of temperature on the electrolytic separation fator of hydrogen isotopes. *Can. J. Chem.*, 40:1452-60, 1962.
58. SALATI, E.; LEAL, J. M.; CAMPOS, M. M. Environmental isotopes used in a hydrogeological study of Northeastern Brazil. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotope techniques in groundwater hydrology: proceedings of a symposium . . . held in Vienna, 11-15 March 1974, v.1.* Vienna, 1974. p.259-83. (Proceedings series; STI/PUB/373).
59. SAUZAY, G. & SCHELL, W. R. Analysis of low level tritium concentration by electrolytic enrichment and liquid scintillation counting. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 23(1):25-33, 1972.

60. SMITH, D. B. & RAWSON, D. S. The reconcentration of tritium by distillation. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Tritium in the physical and biological sciences: proceedings of the symposium on... held in Vienna, 3-10 May 1961, v.1*. Vienna, 1962. p.105-20. (Proceedings series; STI/PUB/39).
61. TAYLOR, C. B. *Tritium enrichment of environmental waters by electrolysis: development of cathodes exhibiting high isotopic separation and precise measurement of tritium enrichment factors*. (a ser publicado pela IAEA).
62. THATCHER, L. L.; PAYNE, R. B.; CAMERON, J. F. Trends in the global distribution of tritium since 1961. In: KLEMENT JR., A. W. editor. *Radioactive fallout from nuclear weapons tests: proceedings of the second conference Germantown, Maryland, November 3-9, 1964*. Oak Ridge, Tenn., USAEC Division of Technical Information, Nov. 1965. p.646-74. (CONF-765; AEC Symposium series, 5).
63. THEODÓRSSON, P. Improved tritium counting through high electrolytic enrichment. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 25(3):97-104, 1974.
64. TRITIUM measurement techniques: recommendations of the National Council on Radiation Protection and Measurements. Washington, D. C., National Council on Radiation Protection and Measurements, May 1976. p.39. (NCRP report, 47).
65. UNITED NATIONS. *Ionizing radiation: levels and effects, v.1: levels*. New York, N. Y., 1972. p.39-41.
66. VERHAGEN, B. Th. Rapid isotope enrichment of gases by thermal diffusion for nuclear dating. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium... held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.657-72. (Proceedings series; STI/PUB/152).
67. WILLIAMS, P. H. Liquid scintillation counting of tritium in water with triton emulsion systems. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 19(4):377-83, 1968.
68. WILLIAMS, P. H. & FLORKOWSKI, T. Comparison of triton-X emulsion systems with dioxane solutions in liquid scintillation counting of low-level tritium in water. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium... held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.703-9. (Proceedings series; STI/PUB/152).
69. ZUTSHI, P. K. & SAS-HUBICKI, J. A new cathode treatment for the reproducible electrolytic enrichment of tritium. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 17(11/12):870-1, 1966.



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