



**ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE UM SISTEMA PARA
DATAÇÃO POR CARBONO-14**

Hiroshi Oikawa

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 095
IEA - DT - 095**

NOVEMBRO/1978

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 DAS CARACTERÍSTICAS DE UM SISTEMA PARA
DATAÇÃO POR CARBONO-14**

Hiroshi Oikawa

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre - Área
Tecnologia Nuclear" - Orientador Dr. Edmundo Garcia
Agudo. Apresentada e defendida em 29 de
Setembro de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B32

Age estimation .

Carbon 14

Benzene

Synthesis

Isotope dating

Optimization

Liquid scintillation counters

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

SUMÁRIO

Página

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO	1
1.1 – Objetivos	1
1.2 – Carbono-14: Generalidades	2
1.2.1 – Produção por Raios Cósmicos	2
1.2.2 – Meia Vida do Carbono-14	6
1.3 – Princípio de Datação por ^{14}C	6
1.3.1 – Equação da Idade	6
1.3.2 – Fontes de Erro na Datação por ^{14}C	7
a – Efeito Suess	7
b – Efeito das Explosões Termonucleares	7
c – Contaminação do Ambiente por Carbono-14 Produzido nos Reatores Nucleares ...	8
d – Outros Fatores	8
1.3.3 – Utilização de um Padrão para Obtenção de A_0	8
1.3.4 – Correção da Idade Radiocarbônica	11
1.3.5 – Datação de Amostras de Águas Subterrâneas	11
a – Modelo de Tamers	13
b – Modelo de Vogel	13
c – Modelo de Pearson	14
1.4 – Histórico das Técnicas Utilizadas para a Datação pelo Método de Carbono-14	15
1.5 – Síntese Benzênica	17

CAPÍTULO 2

SISTEMA DE SÍNTESE BENZÊNICA	18
2.1 – Descrição do Sistema Utilizado para a Síntese Benzênica	18
2.2 – Otimização do Sistema de Síntese Benzênica	22
2.2.1 – Conversão de Carbonato de Cálcio a CO_2	22
2.2.2 – Otimização da Etapa de Conversão de CO_2 a C_2H_2	22
2.2.3 – Otimização da Etapa de Conversão de C_2H_2 a C_6H_6	25
2.3 – Rendimento Total da Conversão de Carbonato a Benzeno	27
2.4 – Produtos Secundários Formados Durante a Síntese	27
2.5 – Síntese do Benzeno Padrão	28

CAPÍTULO 3

SISTEMA DE DETECÇÃO	28
3.1 – Processos mais Utilizados para Detecção de C^{14}	28
3.2 – Mecanismos do Processo de Cintilação Líquida	29
3.3 – Cintiladores Primários e Secundários	29
3.4 – Espectrômetro de Cintilação Líquida	30
3.5 – Efeito de Supressão de Fótons ou Extinção ("Quenching")	30
3.6 – Curva de Extinção ou de Padronização	32
3.7 – Otimização da Janela de Contagem para Carbono-14 no Espectrômetro de Cintilação Líquida	38
3.8 – Recipientes de Medição	38
3.9 – Determinação Experimental da Curva de Padronização Externa	38
3.10 – Eficiência do Sistema de Contagem	39

CAPÍTULO 4

DATAÇÃO DE AMOSTRAS	39
4.1 – Preparação das Amostras para Contagem	39
4.2 – Medição das Amostras	39
4.3 – Procedimento para Cálculo de Idade	40
4.4 – Cálculo do Erro Associado a Idade	43
4.5 – Datação de Amostras de Conchas	44

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	46
5.1 – Rendimento da Síntese Benzênica	46
5.2 – Exatidão e Precisão dos Resultados	47
5.3 – Limite de Detecção	48

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES	49
-------------------------	-----------

ANEXO

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE BENZÊNICA	50
a – Produção de CO_2	50
b – Transformação de CO_2 em Carbeto de Lítio	51

c – Hidrólise do Carbeto de Lítio	51
d – Secagem do Gás Acetileno	51
e – Catálise	52
f – Destilação do Benzeno	52
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	53

ÍNDICE DAS TABELAS

	Página
Tabela I – Radionuclídeos Cosmogênicos Produzidos na Atmosfera Terrestre	2
Tabela II – Distribuição do Carbono nos Vários Reservatórios Terrestres, Segundo Estimativas Feitas por Anderson e Libby e Rubey	3
Tabela III – Atividades Específicas de Amostras que contém Carbono, Recolhidas em Diferentes Latitudes Geomagnéticas do Globo Terrestre	4
Tabela IV – Erros Causados pela Adição do Carbono Moderno Inativo	8
Tabela V – Fatores de Correção de Idade Radiocarbônica, em Relação a Idade Obtida Dendo cronologicamente	12
Tabela VI – Histórico das Várias Técnicas de Datação Empregadas	16
Tabela VII – Número de Moles de CO ₂ Obtidos e Rendimentos das Reações para Diversas Quantidades de CaCO ₃	23
Tabela VIII – Rendimentos e Números de Moles de Acetileno Obtidos para Diferentes Quantidades de CO ₂ Inicial	25
Tabela IX – Quantidade de Catalisador Utilizado na Síntese Benzênica	26
Tabela X – Efeito da Umidade no Rendimento de Formação do Benzeno	27
Tabela XI – Determinação da Janela de Trabalho que dá maior Figura de Mérito	35
Tabela XII – Resultados Experimentais Obtidos na Datação de Conchas Cedidas pelo Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da USP	45
Tabela XIII – Rendimentos Obtidos por Noakes, Tsmers e IEA	47

ÍNDICE DAS FIGURAS

	Página
Figura 1 – Distribuição de ^{14}C nos Diversos Reservatórios Terrestres; Tempos de Residências .	5
Figura 2 – Concentração de ^{14}C Proveniente das Explosões Nucleares na Troposfera, para os Dois Hemisférios	9
Figura 3 – Idades Obtidas por ^{14}C em Relação às Idades Reais	10
Figura 4 – Representação Esquemática do Sintetizador de Benzeno	20
Figura 5 – Representação Esquemática do Forno e da Câmara de Lítio	21
Figura 6 – Diagrama de Blocos de um Espectrômetro de Cintilação Líquida de Três Canais, com Amplificador Logarítmico	31
Figura 7 – Deslocamento Espectral Devido ao Fenômeno de Supressão de Fótons ou Extinção.	32
Figura 8 – Deslocamento Espectral da Amostra e Padrão Externo, na Presença de Extinção. CP1 e CP2: Canal Padrão nº 1 e nº 2 Respectivamente	33
Figura 9 – Espectros de ^{14}C e da Radiação de Fundo	34
Figura 10 – Representação Esquemática dos Recipientes Utilizados para Medir Amostras	36
Figura 11 – Curva de Extinção	37

ESTUDO DAS CARACTERÍSTICAS DE UM SISTEMA PARA DATAÇÃO POR CARBONO-14

Hiroshi Oikawa

RESUMO

A instalação de um laboratório de datação pelo método do carbono-14, especialmente construído para trabalhar com amostras de carbonatos provenientes de águas subterrâneas, exigiu o estudo e otimização das condições de operação de um sistema de síntese benzênica, e do espectrometro de cintilação líquida utilizado na medição das amostras.

Obtiveram-se rendimentos médios de 70% na transformação de carbonatos em benzeno. Podem ser obtidos melhores rendimentos, observando certas condições experimentais mais rigorosas, mas para as nossas necessidades, o rendimento obtido pode ser considerado satisfatório.

Efetuu-se uma comparação entre as idades de amostras de conchas obtidas no Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da USP e em nosso laboratório. Os resultados mostraram-se concordantes, dentro dos erros experimentais associados a cada medição.

Finalmente, idades de até 43.000 anos podem ser datadas neste laboratório, desde que se utilize uma quantidade de amostra equivalente a 20 g de carbonatos, aproximadamente.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 – Objetivos

A utilização do método de ^{14}C para a datação de amostras, encontra-se amplamente difundida, sendo atualmente aplicado em diversas áreas da ciência, especialmente em arqueologia, hidrologia e geologia.

As técnicas envolvidas na preparação e medição das amostras, embora aparentemente simples, exigem uma série de cuidados e precauções para assegurar a obtenção de resultados confiáveis.

O objetivo do trabalho é o estudo e otimização de um laboratório para datação pelo método de radiocarbono.

A técnica a utilizar é a transformação do carbono das amostras em benzeno, por meio de um processo de síntese em várias etapas, e a posterior determinação da atividade específica do carbono, por meio de um espectrômetro de cintilação líquida.

Aprovada para publicação em Junho/1978

1.2 – Carbono-14: Generalidades

1.2.1 – Produção por Raios Cósmicos

A radiação cósmica é constituída por partículas nucleares de alta energia, principalmente prótons que atingem a Terra procedentes do espaço cósmico.

Essas radiações chamadas primárias, ao interagirem com os elementos atmosféricos, provocam outras radiações denominadas secundárias, produzindo com isso, além de um grande número de espécies sub-atômicas, diversos isótopos, alguns dos quais estão relacionados na Tabela I.

Tabela I

Radionuclídeos Cosmogênicos Produzidos na Atmosfera Terrestre

Nuclídeo	Processos possíveis de formação	Meia Vida	Modo de decaimento
^3H	$^{14}\text{N}(n,T)^3\text{H}$	12,26 anos	β^-
^7Be	$^{14}\text{N}(n,2\alpha)^7\text{Be}$	53,16 dias	C.E.
^{10}Be	$^{14}\text{N}(n,p\alpha)^{10}\text{Be}$; $^{14}\text{N}(n,3p2n)^{10}\text{Be}$	$2,5 \times 10^6$ anos	β^-
^{14}C	$^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$	5568 anos	β^-
^{22}Na	$^{40}\text{Ar}(p,sp)^{22}\text{Na}$	2,58 anos	β^- , C.E.
^{32}P	$^{40}\text{Ar}(p,sp)^{32}\text{P}$	14,22 dias	β^-
^{33}P	$^{40}\text{Ar}(p,sp)^{33}\text{P}$	24,4 dias	β^-
^{35}S	$^{40}\text{Ar}(p,sp)^{35}\text{S}$	87 dias	β^-
^{39}Cl	$^{40}\text{Ar}(\mu, n\nu)^{39}\text{Cl}$	55,5 meses	β^-

sp = "spallation" = fragmentação ; C.E. = captura eletrônica.

O radiocarbono é produzido pela irradiação dos nêutrons das radiações secundárias com o nitrogênio-14 do ar. Por ser o ^{14}N , o elemento com maior secção de choque (1,78 barns) e de ser também o constituinte atmosférico mais abundante, admite-se que praticamente todos os nêutrons são consumidos nessa reação⁽¹⁹⁾.

A produção de carbono-14 seria, como consequência, igual ao fluxo de nêutrons cósmicos que atingem a atmosfera terrestre; isto é, em média, cerca de 2,5 nêutrons por centímetro quadrado da superfície terrestre a cada segundo.

Existem outras reações que produzem carbono-14, mas em muito menor escala. São elas: $^{16}\text{O}(n,T)^{14}\text{C}$, $^{17}\text{O}(n,\alpha)^{14}\text{C}$, $^{13}\text{C}(n,\gamma)^{14}\text{C}$ e $^{15}\text{N}(n,\alpha)^{14}\text{C}$.

A variação da taxa de formação de carbono-14, nos últimos milhares de anos, tem sido objeto de diversos estudos, e constitui um tema ainda em debate. A determinação da idade por contagens de anéis de árvores (dendrocronologia) tem permitido a comparação de datas até 7.000 anos^(13,46).

Constatou-se nesse estudo, a existência de desvios entre as idades radiocarbônicas e as idades dendrocronológicas^(28,48).

Para idades superiores a 7.000 anos, pesquisas desse tipo não podem ser realizadas por falta de amostras de madeiras fósseis. A partir dessa idade, as comparações são feitas com amostras datadas pelo método de contagem das camadas de deposição dos sedimentos, do fundo dos lagos.

Os resultados obtidos não têm sido porém, conclusivos para determinar se houve ou não mudança sensível da intensidade da radiação cósmica ou na variação do campo magnético terrestre, parâmetros estes, capazes de alterar a taxa de formação do carbono-14 atmosférico.

De um modo geral, os pesquisadores aceitam que a taxa de formação tenha-se mantido razoavelmente constante nos últimos dez mil anos, com apenas algumas oscilações bruscas e de curta duração^(21,45).

A quantidade total de ^{14}C existente em equilíbrio na Terra, produzido por este mecanismo é estimada em 280 MCi, aproximadamente.

O carbono-14 ao ser formado na atmosfera, entra no ciclo carbônico terrestre e distribui-se entre os vários reservatórios, conforme mostra-se na Tabela II e Figura 1.

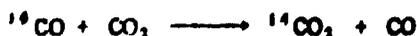
Tabela II

Distribuição do Carbono nos Vários Reservatórios Terrestres, Segundo Estimativas Feitas por Anderson e Libby, e Rubey⁽¹¹⁾

Reservatórios de Troca	Quantidade de Carbono em g/cm ² da Superfície Terrestre	
	Anderson e Libby	Rubey
Carbonatos e bicarbonatos oceânicos	7,25	6,95
Compostos orgânicos dissolvidos nos oceanos	0,59	0,78
Biosfera	0,33	
Atmosfera	0,12	0,125
Total	8,29	7,855

Para entrar no ciclo, o carbono-14 elementar deve antes converter-se numa molécula de $^{14}\text{CO}_2$. O mecanismo dessa transformação ainda não é bem conhecido. Três mecanismos foram propostos⁽¹⁹⁾:

- Reação direta do oxigênio com o ^{14}C , ou reação em duas etapas; primeiro forma-se o ^{14}CO e posteriormente, o $^{14}\text{CO}_2$ por oxidação com ozônio.
- Segundo Pandow, Mackay e Wolfgang, a conversão de ^{14}C a $^{14}\text{CO}_2$, por meio dos microorganismos *Bacillus Oligocarpophilus*, é realizada ao nível do solo.
- Dorn, Fairhell, Schell e Takashima em 1962, sugeriram a produção direta de ^{14}CO e sua posterior conversão em $^{14}\text{CO}_2$ com ajuda de luz solar, por meio da reação:



A distribuição do radiocarbono nos diversos reservatórios terrestres e seus respectivos períodos de residência têm sido intensamente estudados.

Essa distribuição, devida a sua natureza muito complexa e vasta, ainda não foi suficientemente esclarecida. Diferentes pesquisadores têm achado valores muito dispares.

No esquema mostrado na Figura 1, podem se observar os vários reservatórios terrestres e os valores médios dos tempos de residência mais aceitos atualmente⁽³³⁾.

De qualquer maneira, os tempos de residência do carbono-14 nos reservatórios são muito menores que sua meia vida. Esse fato concorre para que a atividade média por grama de carbono natural, possa ser considerada uma constante, como pode ser observada na Tabela III⁽¹¹⁾.

A atividade específica absoluta independe da latitude geomagnética a qual a amostra foi coletada.

Tabela III

Atividades Específicas de Amostras que Contém Carbono, Recolhidas em Diferentes Latitudes Geomagnéticas do Globo Terrestre⁽¹¹⁾

Fontes	Latitudes Geomagnéticas	Atividade Específica Absoluta (dpm/g)
Abeto branco, Yukon	60° N	14,84 ± 0,30
Abeto norueguês, Suécia	55° N	15,37 ± 0,54
Madeira de olmo, Chicago	53° N	14,72 ± 0,54
"Fraximus Excelsior", Suíça	49° N	15,16 ± 0,30
Folhas de madressilva, Oak Ridge	47° N	14,60 ± 0,30
Hastes e agulhas de pinheiros do monte Wheler, Novo México	44° N	15,82 ± 0,47
Sarça do norte da África	40° N	14,47 ± 0,44
Carvalho da Palestina	34° N	15,19 ± 0,40
Madeira não identificada, Irã	28° N	15,57 ± 0,34
"Fraximus Mandschurica", Japão	26° N	14,84 ± 0,30
Madeira não identificada, Panamá	20° N	15,94 ± 0,51
"Chlorophora Excelsa", Libéria	11° N	15,08 ± 0,34
"Sterculia Excelsa", Bolívia a 2700 m de altura	1° N	15,47 ± 0,50
Madeira de Majuro, Ilhas Marshall	0°	14,53 ± 0,60
Madeira não identificada, Ceilão	2° N	15,29 ± 0,67
Madeira de faia, Terra do Fogo	45° N	15,37 ± 0,49
Eucalipto, Austrália	45° N	16,31 ± 0,43
Óleo de foca, Antártida	65° N	15,69 ± 0,30
	Média	15,3 ± 0,1

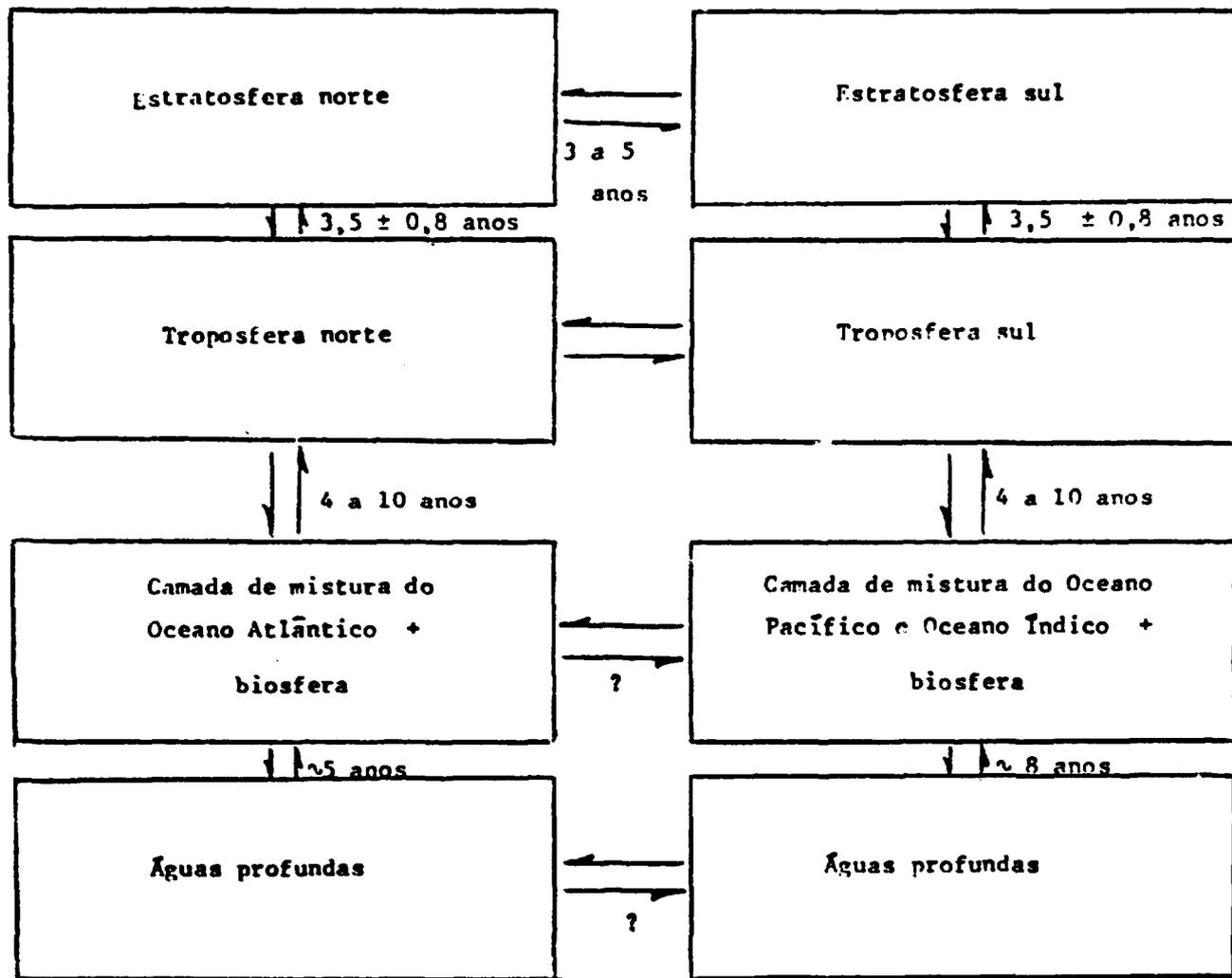


Figura 1 - Distribuição do ^{14}C nos Diversos Reservatórios Terrestres; Tempos de Residências

1.2.2 – Meia Vida do Carbono-14

Foram obtidos diversos valores experimentais para a meia vida do ^{14}C . Libby, em 1955, obteve um valor de 5580 ± 40 anos. O laboratório do "National Bureau of Standards" em Washington, obteve 5760 ± 50 anos. O Instituto de Física da Universidade de Upsala, Suécia, obteve o valor de 5568 ± 30 anos. Olsson, em 1963, determinou o valor de 5685 ± 35 anos⁽³⁴⁾.

Na 5ª Conferência sobre Datação por Radiocarbono, realizada em Cambridge, em 1962, embora fosse reconhecido como mais correto o valor de 5730 ± 40 anos para a meia vida do ^{14}C , decidiu-se continuar utilizando o valor de 5568 ± 30 anos, com o objetivo de uniformizar as idades calculadas em diversos laboratórios.^(18,25)

1.3 – Princípio da Datação por ^{14}C

Um organismo vivo, devido a contínua troca de carbono com o meio ambiente, atinge no equilíbrio, uma atividade específica de ^{14}C , igual a existente na atmosfera. Com a sua morte, essa troca de carbono cessa, e sua atividade específica decresce com a meia vida do radiocarbono.

1.3.1 – Equação da Idade

A lei do decaimento radioativo estabelece que:

$$N = N_0 \cdot e^{-\lambda t} \quad (1)$$

onde: , t = idade

λ = constante de decaimento

N = número de átomos presentes no tempo t

N_0 = número de átomos iniciais

Reagrupando a equação (1) temos:

$$\ln \frac{N}{N_0} = -\lambda t \quad (2)$$

$$e \quad t = -1/\lambda \cdot \ln N/N_0 \quad (3)$$

Para $N = N_0/2$ teremos por definição, $t = T_{1/2}$ que é a meia vida do isótopo radioativo.

Substituindo esses valores na equação (2), pode-se determinar a relação entre λ e $T_{1/2}$:

$$\ln \frac{1}{2} = -\lambda T_{1/2}$$

$$\text{ou } \lambda = \frac{0,693}{T_{1/2}}$$

Substituindo a expressão de λ na equação (3) obtemos a equação da idade:

$$t = \frac{T_{1/2}}{0,693} \ln \frac{N_0}{N} \quad (4)$$

Se desejarmos obter a idade, empregando-se os valores, das atividades específicas, teremos:

$$A = \lambda N$$

$$A_0 = \lambda N_0$$

onde:

A e A_0 = atividades específicas nos instantes t e inicial.

Substituindo essas duas relações na equação (4) obtemos:

$$t = \frac{T_{1/2}}{0,693} \ln \frac{A_0}{A} \quad (5)$$

Ao admitir-se que nos últimos 10.000 anos a taxa de formação de carbono-14 tem se mantido razoavelmente constante, pode-se aceitar que a atividade específica absoluta, também tenha se mantido constante.

Na realidade essa suposição não é totalmente correta, mas para a determinação rotineira das idades das amostras, utilizamos um único valor para A_0 .

Quando são desejadas idades mais confiáveis, realizam-se correções de acordo com procedimentos que serão posteriormente explicados.

1.3.2 – Fontes de Erro na Datação por ^{14}C

a) Efeito Suess⁽²³⁾

A partir do advento da "Revolução Industrial", vem sendo lançada na atmosfera, grande quantidade de carbono não radioativo, na forma de CO_2 , proveniente da combustão dos produtos derivados de petróleo e de carvão. Esse fato está produzindo um efeito de diluição do radiocarbono inativo, de modo que a atividade específica atual tem um valor menor que a existente antes da "Revolução Industrial". Todas as amostras modernas estão "contaminadas" e por isso, não é possível a utilização do carbono moderno para determinação de A_0 . (Tabela IV)

Estima-se que o decréscimo na atividade específica do ^{14}C devido ao efeito Suess, era de -3,2% em 1950, - 5,9% em 1960, e poderia atingir o valor de -23% no ano 2.000⁽⁶⁾.

b) Efeito das Explosões Termonucleares

Tabela IV

Erros Causados pela Adição do Carbono Moderno Inativo⁽¹⁹⁾

Idades das Amostras em Anos	Erros em Anos		
	Porcentagens das Contaminações com Carbono Inativo Moderno.		
	1 %	0,1 %	0,01 %
5.570	80	—	—
11.140	240	20	—
22.280	1.200	120	10
44.560	12.300	1.800	200

A partir de 1952, iniciou-se uma corrida armamentista, com detonação de um grande número de artefatos nucleares. Esses ensaios atmosféricos provocaram um aumento de carbono-14, de tal maneira que todas as amostras modernas tiveram suas atividades específicas aumentadas.

A variação da atividade específica do ^{14}C atmosférico a partir das primeiras explosões é mostrada na Figura 2.

A atividade específica alcançou um máximo no ano 1964 e depois, com a limitação dos ensaios nucleares atmosféricos, essa atividade específica vem declinando gradativamente com o passar dos anos.

A partir dos anos de 1968 – 1969, o nível de ^{14}C nos dois hemisférios, parece ter atingido um equilíbrio, em 60% acima do nível normal, aproximadamente. A quantidade total de ^{14}C produzido nas explosões termonucleares é de aproximadamente 6,2 MCI⁽⁵⁵⁾. Quando comparado com o valor de 280 MCI produzido pelos raios cósmicos, vemos que a quantidade é mínima. Porém, esse ^{14}C tem sido liberado na atmosfera, estando ainda em processo de troca com outros compartimentos.

c) Contaminação do Ambiente por Carbono-14 Produzido nos Reatores Nucleares

Este radionuclídeo é produzido nos reatores pela reação (n,γ) quando se utiliza o grafite como moderador. Caso aumente o número de reatores nucleares deste tipo para produção de eletricidade em todo o mundo, ocorrerá um aumento de radiocarbono lançado no meio ambiente.

d) Outros Fatores

Outros fatores naturais, como os fenômenos de vulcanismo, podem provocar aumentos locais de carbono inativo, fazendo com que amostras colhidas em suas vizinhanças, apresentem idades com desvios.

1.3.3 – Utilização de um Padrão para Obtenção de A_0

O fato de não podermos contar com amostras atuais para obter A_0 , leva-nos a buscar madeiras anteriores à época dos ensaios atômicos (1952) e se possível, anteriores também à "Revolução Industrial".

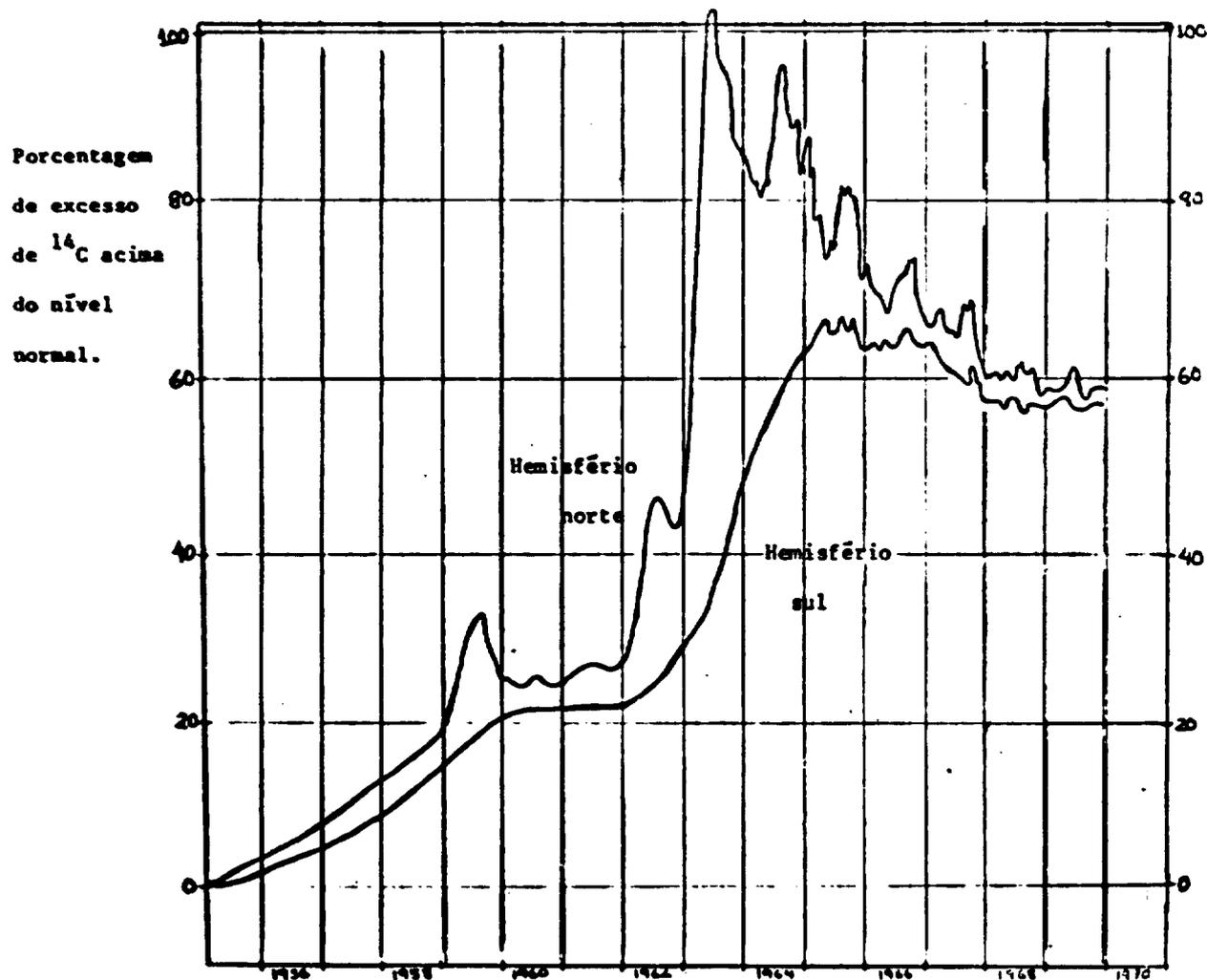


Figura 2 - Concentração de ^{14}C Proveniente de Explosões Nucleares na Troposfera, para os Dois Hemisférios⁽⁵⁵⁾

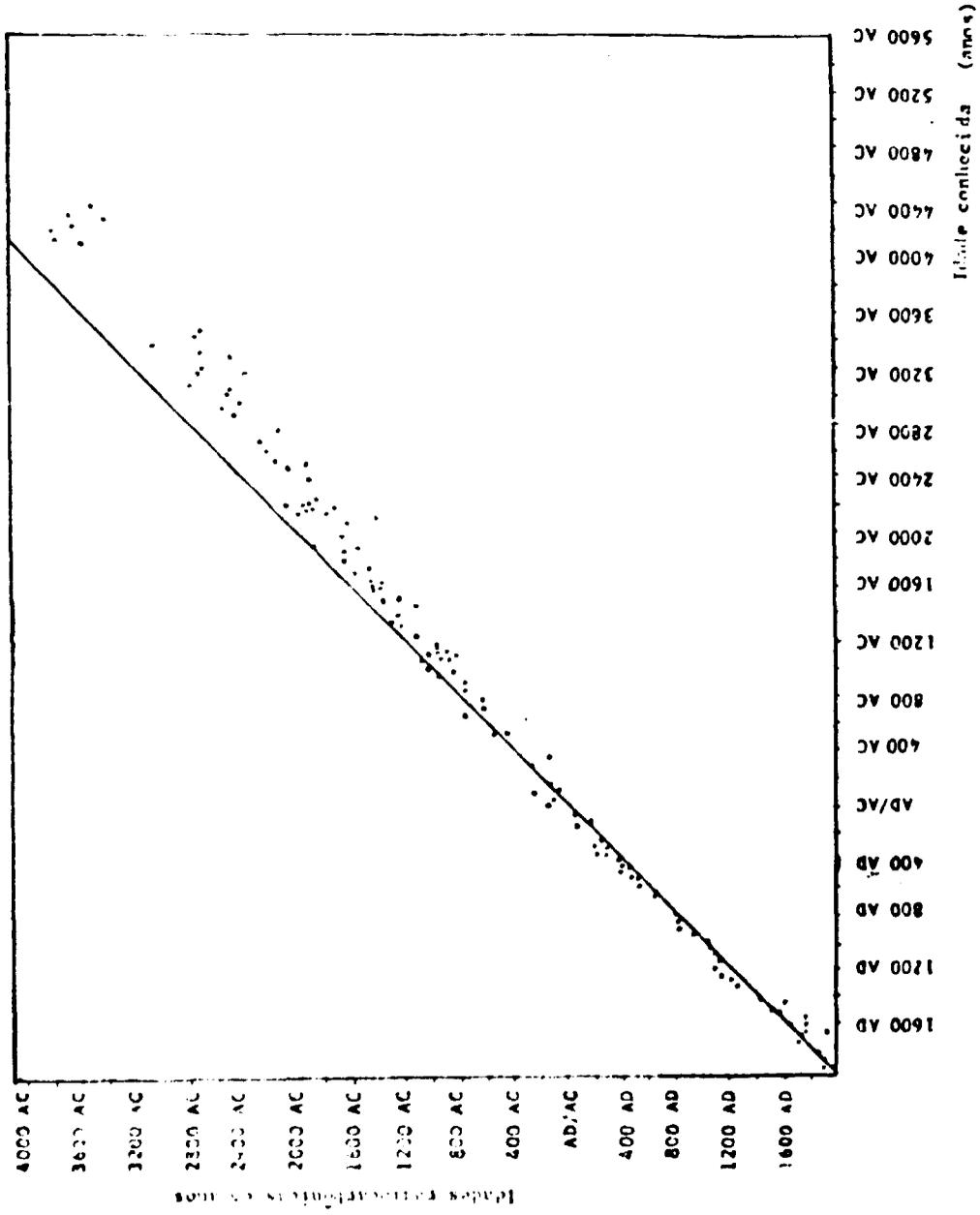


Figura 3 - Idades Obtidas por ¹⁴C em Relação às Idades Reais

Não sendo esse procedimento prático, todos os laboratórios recorrem a um padrão artificial. Esse padrão é o ácido oxálico fabricado no ano de 1950 pelo "National Bureau of Standards", em Washington, E.U.A. (24)

O valor de referência para a determinação de idades, toma-se como 0,95 vezes a atividade específica absoluta do padrão, e representa-se como 0,95 (NBS Ox. acid). Isso torna o equivalente a atividade específica de madeira de 1890, portanto anterior a "Revolução Industrial".

A atividade específica absoluta do ácido oxálico é 14,24 dpm por grama de carbono. Consequentemente a atividade de referência resulta ser 13,53 dpm/g (24).

A equação da idade mais completa ficará:

$$t = \frac{T_{1/2}}{0,693} \ln \frac{0,95 A_p}{A} = 8035 \ln \frac{13,53}{A}$$

Onde:

A_p = Atividade específica absoluta do padrão (dpm/g).

A = Atividade específica absoluta da amostra (dpm/g).

1.3.4 – Correção de Idade Radiocarbônica

Como consequência dos desvios existentes entre as idades obtidas por ^{14}C e as idades reais das amostras, quando se deseja a máxima precisão nos resultados, deve-se corrigir os valores obtidos pelo método do radiocarbono.

Os possíveis motivos que teriam provocado as variações das idades radiocarbônicas, por ter afetado a concentração de ^{14}C atmosféricas no passado, seriam:

- Variação da intensidade dos raios cósmicos.
- Mudança da intensidade do campo magnético terrestre.
- Variação climática global (idade do gelo), que teria modificado o equilíbrio de concentração de ^{14}C entre a amostra e os oceanos gelados.

As correções de idades são feitas comparando as idades radiocarbônicas com as dendrocronológicas (46). Como exemplo temos os fatores de correção MASCA, que foram obtidos datando-se objetos históricos de idades conhecidas pela técnica de C^{14} , e árvores antigas, pelos métodos de C^{14} e dendrocronológico. (Tabela V)

1.3.5 – Datação de Amostras de Água Subterrânea

As amostras de madeiras, tecidos, conchas, talos de vegetais, carvão restante de fogueiras, etc, são datadas usando diretamente a expressão (5).

Para amostras de carbonatos e bicarbonatos obtidas das águas subterrâneas não se aplica esta equação. No subsolo sempre ocorre uma reação de troca de carbono proveniente de CO_2 biogênico, com o carbono dos carbonatos do meio, conforme a reação:

Tabela V

Fatores de Correção de Idade Radiocarbônica em Relação a
Idade Obtida Dendrocronologicamente⁽²⁸⁾

Intervalo de Idades Obtidas por ^{14}C , em anos	Desvio médio, em anos	Intervalo de Idades Correspondentes Obtidas por dendrocronologia (anos)
1525 a 2000 A.D.	+50	1500 a 1950 A.D.
975 a 1524 A.D.	0	1000 a 1499 A.D.
450 a 974 A.D.	-50	500 a 999 A.D.
1 a 449 A.D.	-50	1 a 499 A.D.
499 a 1 A.C.	+50	499 a 1 A.C.
924 a 450 A.C.	+50	999 a 500 A.C.
1324 a 925 A.C.	+100	1499 a 1000 A.C.
1699 a 1325 A.C.	+250	1999 a 1500 A.C.
2099 a 1700 A.C.	+350	2499 a 2000 A.C.
2499 a 2100 A.C.	+450	2999 a 2500 A.C.
2949 a 2500 A.C.	+550	3499 a 3000 A.C.
3999 a 2950 A.C.	+600	4395 a 3135 A.C.
4499 a 4000 A.C.	+750	5110 a 4810 A.C.

+ = a idade radiocarbônica é menor que a idade real.

- = a idade radiocarbônica é maior que a idade real.

A.C. = Antes de Cristo.

A.D. = "Anno Domini".



Os carbonatos do solo, que são muito antigos, estão praticamente isentos de ^{14}C e a reação citada produz um efeito de diluição do carbono biogênico no carbono do meio, abaixando a sua atividade específica.

Esse fato faz com que a água aparente uma idade mais antiga do que é na realidade e por isso a aplicação direta da equação (5) não é conveniente, sem uma correção.

Alguns autores empregam modelos empíricos para contornar esse fato.

Pode-se citar três modelos que permitem obter idades mais exatas, para águas subterrâneas⁽³⁸⁾.

a) Modelo de Tamers^(53,54)

O autor admite que metade dos bicarbonatos da água provém da dissolução dos carbonatos do meio. O CO_2 e mais a metade do bicarbonato dissolvido seriam de origem biogênica. As quantidades de CO_2 e bicarbonato seriam determinadas quimicamente.

A idade é calculada através da expressão:

$$t = -8035 \ln \frac{(^{14}\text{C}_a)}{(^{14}\text{C}_p)} + \frac{3}{4} 8035 \ln \frac{(C_t) - 1/2 (\text{HCO}_3^-)}{(C_t)} \pm \frac{1}{4} 8035 \ln \frac{(C_t) - 1/2 (\text{HCO}_3^-)}{(C_t)} \quad (6)$$

Onde:

$(^{14}\text{C}_a)$ = atividade específica da amostra de água.

$(^{14}\text{C}_p)$ = atividade específica do padrão moderno.

(C_t) = concentração total das espécies com carbono.

(HCO_3^-) = concentração em bicarbonato, obtida por titulação com ácido sulfúrico.

O fator 8035 equivale a relação: $\frac{T_{1/2}}{\ln 2}$

Onde $T_{1/2} = 5568$ anos.

b) Modelo de Vogel^(66,67)

A atividade específica das águas modernas é considerada como sendo de 80% \approx 90% de atividade específica do carbono moderno, desde que não esteja contaminada por ^{14}C dos testes nucleares.

Vogel encontrou experimentalmente o valor médio de $85 \pm 5\%$, através de análise de grande número de amostras de água.

A expressão que permite o cálculo de idade é dada por:

$$t = - 8035 \ln \frac{(^{14}\text{C}_{\text{amostra}})}{(0,85 \pm 0,05) (^{14}\text{C}_{\text{padrão}})} \quad (7)$$

c) Modelo de Pearson⁽³⁵⁾

Neste método, utiliza-se a relação dos isótopos estáveis $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ dos compostos de carbono, CO_2 , HCO_3^- e CO_3^{2-} da água.

Considera-se que a maior parte de CO_2 dissolvido na água, seja de origem biogênica, proveniente dos vegetais.

A expressão que dá a relação $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ do CO_2 biogênico em relação a um padrão é:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} = \frac{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{amostra}} - (^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}}{(^{13}\text{C}/^{12}\text{C})_{\text{padrão}}} \times 10^3 \quad (8)$$

Esse valor médio é dado como:

$$\delta^{13}\text{C}_{\text{solo}} = - (25 \pm 2) \text{ ‰}$$

E o desvio médio do ^{13}C dos carbonatos do meio é:

$$\delta^{13}\text{C} = 0 \text{ ‰}.$$

A atividade específica do ^{14}C nesses carbonatos é também nula.

A água ao dissolver os carbonatos do meio, diminui o valor $\delta^{13}\text{C}$ da amostra na mesma proporção em que se aumenta a concentração das espécies carbonatadas na água.

$$K = \frac{\delta^{13}\text{C}_{\text{amostra}}}{-(25 \pm 2)} = \frac{(C_{\text{inicial}})}{(C_{\text{final}})} \quad (9)$$

Onde:

(C_{inicial}) = concentração de carbono biogênico dissolvido pela água durante sua infiltração.

(C_{final}) = concentração de carbono biogênico da amostra recolhida no aquífero.

A idade é dada finalmente pela expressão:

$$t = - 8035 \ln \left(\frac{{}^{14}\text{C}_{\text{amostra}}}{K ({}^{14}\text{C}_{\text{padrão}})} \right) \quad (10)$$

Esse método dá bons resultados quando a maior parte do ${}^{14}\text{CO}_2$ dissolvido é de origem vegetal. Locais onde não há vegetação, como em zonas áridas, o método não é aplicável.

1.4 – Histórico das Técnicas Utilizadas para a Datação pelo Método de Carbono-14

A datação pelo método de carbono-14 foi um processo introduzido em 1947 por E. C. Anderson e W. F. Libby⁽²⁷⁾. Desde então a técnica tem sido empregada em diversos ramos da ciência, principalmente em arqueologia e geologia.

Nesse tempo, Libby contava as radiações beta do ${}^{14}\text{C}$, com apenas 156 keV de energia máxima, por meio de detectores Geiger-Müller, com amostras de carbono sólido e com eficiência total de apenas 5%, devido a intensa auto absorção das partículas beta de baixa energia.

Essa técnica foi utilizada até 1953 aproximadamente. A primeira alteração importante na técnica de medição, foi a conversão das amostras em compostos carbônicos gasosos, utilizados como gás de contagem dos detectores Geiger ou proporcionais.

A eficiência de medição atingiu quase 100%.

O primeiro composto gasoso usado para essa finalidade foi o dióxido de carbono. Pesquisadores como De Vries e Barendsen (1953)⁽¹²⁾, Brannon, Taggard e Williams (1953)⁽⁷⁾, Fergusson (1955)⁽¹⁴⁾ e muitos outros utilizaram essa técnica.

O metano foi utilizado por Burke e Meinshein em 1955⁽⁹⁾ e Diethorn em 1956. O acetileno foi empregado por Barker em 1953⁽⁵⁾, Crathorn em 1953⁽¹¹⁾ e Suess em 1954⁽⁴⁷⁾.

Utilizando acetileno como gás de contagem foi possível medir idades até 45.000 anos. Atingir esse limite de detecção não é fácil, por causa da baixa densidade das amostras gasosas introduzidas nas câmaras de ionização e, quando comparadas com amostras de carbono sólido, a quantidade de amostra que é medida é relativamente pequena.

Para obter resultados estatisticamente satisfatórios, devem se efetuar contagens de longa duração.

Foram feitas tentativas para medir amostras gasosas a pressões mais elevadas, mas com resultados insatisfatórios.

Em 1953, Hayes, Williams e Rogers mediram o carbono-14 por meio de espectrometria de cintilação líquida orgânica⁽²⁰⁾. As amostras nesse caso, eram convertidas em compostos químicos na forma líquida ou gasosa, dissolvidas em solventes apropriados. Por serem mais densas que a forma gasosa, contornaram o problema citado anteriormente⁽²²⁾.

Esses compostos químicos foram primeiramente o p-terfenil e o acetileno, dissolvidos em benzeno e tolueno respectivamente.

Arnold, em 1954 sugeriu a possibilidade de utilização de hidrocarbonetos alifáticos sintetizados a partir da amostra⁽²⁾.

Os álcoois metílico e etílico foram inicialmente muito empregados. Como os álcoois são capazes de produzir efeitos de extinção muito pronunciados, eles foram empregados sempre em pequenas quantidades nas medições^(2,41).

Audric e Long utilizaram acetileno dissolvido em tolueno com 2% de etano, a temperatura de -78°C ⁽³⁾.

Barendsen em 1957 utilizou-se de CO_2 dissolvido em tolueno⁽⁴⁾. O trimetil borato foi utilizado por Pringle em 1957, dissolvido numa mistura de benzeno e naftaleno. O trimetil borato é sintetizado a partir de metanol com rendimento de 70% aproximadamente⁽⁴²⁾.

Entre todos os compostos sintetizados a partir da amostra, o benzeno é o que apresenta as melhores características, por possuir 92,26% em peso de carbono, sendo um excelente solvente para cintilação líquida, e bom condutor de luz^(40,42,52).

A Tabela VI, dá uma visão histórica das várias técnicas de datação por ^{14}C .

Tabela VI

Histórico das Várias Técnicas de Datação Empregadas⁽¹⁷⁾

Detetor e Amostra	Quantidade usada para detecção	Massa de Carbono (g)	Eficiência de Medição %	Idade Máxima detectável (anos)	Referência
Geiger-Müller de janela.					
Carbono	—	8	5,4	31.600	27
Contador Proporcional.					
CO_2	0,3 l; 3atm	0,48	---	31.800	12
CO_2	0,7 l; 10atm	3,76	---	42.600	7
CO_2	5 l; 1atm	2,69	95	40.000	8
CO_2	5 l; 2atm	5,39	95	45.200	8
CO_2	8 l; 3atm	12,9	---	49.100	14
Acetileno	1 l; 1atm	1,07	---	37.800	47
Acetileno	3 l; 1atm	3,30	75	40.500	11
Metano	1,7 l; 2atm	0,85	100	34.400	9
Metano	0,45l; 2atm	0,22	100	27.000	9
Contador de Cintilação Líquida.					
P-cimeno	30 ml	22,9	62	51.600	20
Etanol	100 ml	—	25	41.100	2
CO_2	75 ml	2,35	30	28.500	4
Acetileno	80 ml	6,62	45	32.700	3
Tolueno	20 ml	0,26	48	39.300	16
Metanol	20 ml	2,18	31,6	36.100	41
Trimetil-borato	20 ml	2,53	28,8	34.700	42
Benzeno	20 ml	16	52	47.600	40,2
Etil Benzeno	40 ml	7,85	31	38.600	44

Suess, em 1954, modificou a etapa C, trocando o cloreto de bário por cloreto de estrôncio, devido a possibilidade de interferência do rádio normalmente presente ao nível de traços, no cloreto de bário comercial⁽⁴⁷⁾.

Barker em 1957, substituiu o magnésio pelo lítio, na etapa D da síntese, baseando-se no método de Arrol e Glascock para a produção de carbeto de lítio (1947)

A etapa F tem sido bastante modificada devido a utilização de catalizadores para a produção de benzeno.

Entre os diversos catalizadores testados, podemos citar:

Níquel carbonil trifenil fosfina ($C_6H_5)_3 P Ni (CO)_2$), catalizador de platina-alumina tipo 100 S, platina-alumina tipo 200 SR, cromo-alumina série A de grau 252, sílica-alumina ativado com diborano, ou crômio ou vanádio, etc^(30,31,32,36,58).

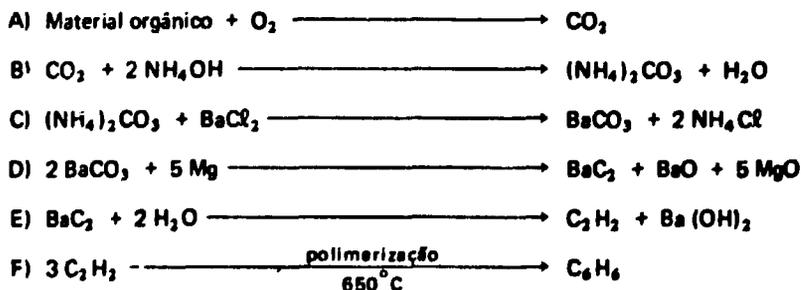
O rendimento da trimerização tem aumentado bastante com estas modificações.

1.5 - Síntese Benzênica

A conversão do carbono orgânico ou inorgânico, em benzeno, requer uma série de reações químicas intermediárias.

Têm sido descritos na bibliografia, vários procedimentos diferentes. O primeiro método de síntese benzênica publicado de maneira detalhada e completa, foi o de Tamers, em 1960^(49,51,52).

As diversas etapas envolvidas no processo podem ser representadas pelas seguintes reações químicas.



Etapa A: Combustão do material na presença de oxigênio, para produção de CO_2 .

Etapa B: O CO_2 é fixado em uma solução de NH_4OH .

Etapa C: Precipitação de $BaCO_3$, utilizando-se uma solução de $BaCl_2$.

Etapa D: Conversão de $BaCO_3$ em carbeto de bário. A reação é feita em um recipiente de aço inoxidável, sob atmosfera de hélio. Os reagentes devem estar na forma sólida e seca. O rendimento da reação é de 90%.

Etapa E: O carbeto de bário, ao reagir com a água destilada, libera acetileno, que é recolhido em recipiente resfriado a $-183^\circ C$, com nitrogênio líquido.

Etapa F: O acetileno seco é levado a um tubo de Vycor, onde o gás é aquecido a cerca de 600°C. O rendimento da polimerização é de 40%, e o acetileno que não reagiu é reciclado.

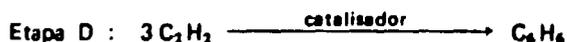
CAPÍTULO 2

SISTEMA DE SÍNTESE BENZÊNICA

2.1 – Descrição do Sistema Utilizado para a Síntese Benzênica

A síntese benzênica realizada no Instituto de Energia Atômica segue, em linhas gerais, a descrita por Tamers, salvo algumas modificações^(36,52).

As reações químicas utilizadas são as seguintes:



O catalisador empregado é denominado comercialmente como PERLKATOR D1, fabricado pela firma KALI CHEMIE AKTIENGESELLSCHAFT, da República Federal da Alemanha.

A composição do catalisador é a seguinte: (dados do próprio fabricante)

SiO₂: 90% em peso

Al₂O₃: 10% em peso

Cr₂O₃: 0,1 a 0,2% em peso

Propriedades físicas:

Aparência: esferas amarelo – esbranquiçadas

Diâmetro médio: 3,5 mm

Densidade: 0,8 g/cm³

Área: 200 m²/g

O sistema utilizado para realizar as diversas transformações químicas envolvidas na síntese benzênica, é mostrado nas Figuras 4 e 5.

Sistema de Síntese Benzênica. (Figura 4)

- A – Frasco com ácido clorídrico 1:1 ou ácido fosfórico 1:1.
- B – Balão de vidro de 2 litros de capacidade, para colocação da amostra de carbonato de cálcio ou concha moída.
- C – Agitador magnético.
- D – Condensador para recolhimento de umidade do gás CO_2 . O banho consiste numa mistura de gelo seco e álcool isopropílico. (-78°C)
- E – Condensador para recolhimento de acetileno por congelamento; o banho é de nitrogênio líquido. (-183°C)
- F – Dedo frio.
- G – Câmara de lítio ou de reação. É construída de aço inoxidável 314, com capacidade de 220 cm^3 . O forno de aquecimento da câmara pode atingir temperaturas de até 900°C . A sua resistência é feita de níquel crômio. (Figura 5)
- H – Frasco com água para realizar a reação de hidrólise, dentro da câmara de lítio.
- I – Condensador para recolhimento de umidade existente no acetileno. O banho consiste numa mistura de gelo seco e álcool isopropílico.
- J – Tubo contendo amianto soldado. Serve para reter CO_2 que não tenha reagido à uma parte da umidade.
- K, L – Condensadores para retenção do acetileno por congelamento. Os banhos são de nitrogênio líquido.
- M – Borbulhador para secagem do acetileno, contendo o H_3PO_4 anidro.
- N – Dedo frio.
- O, P – Tubos contendo catalisador. Os fornos são utilizados para a ativação do catalisador e para a destilação do benzeno.
- Q – Condensador para recolhimento de benzeno destilado. O banho é com nitrogênio líquido.
- R – Condensador para proteção da bomba de vácuo contra umidade. O banho é com gelo seco e álcool isopropílico.
- S, T, U e V – Tanques de armazenamento de gases. A capacidade nominal de cada tanque é de 5 (cinco) litros.
- 1, 2, 3, 37 – Torneiras para vácuo.

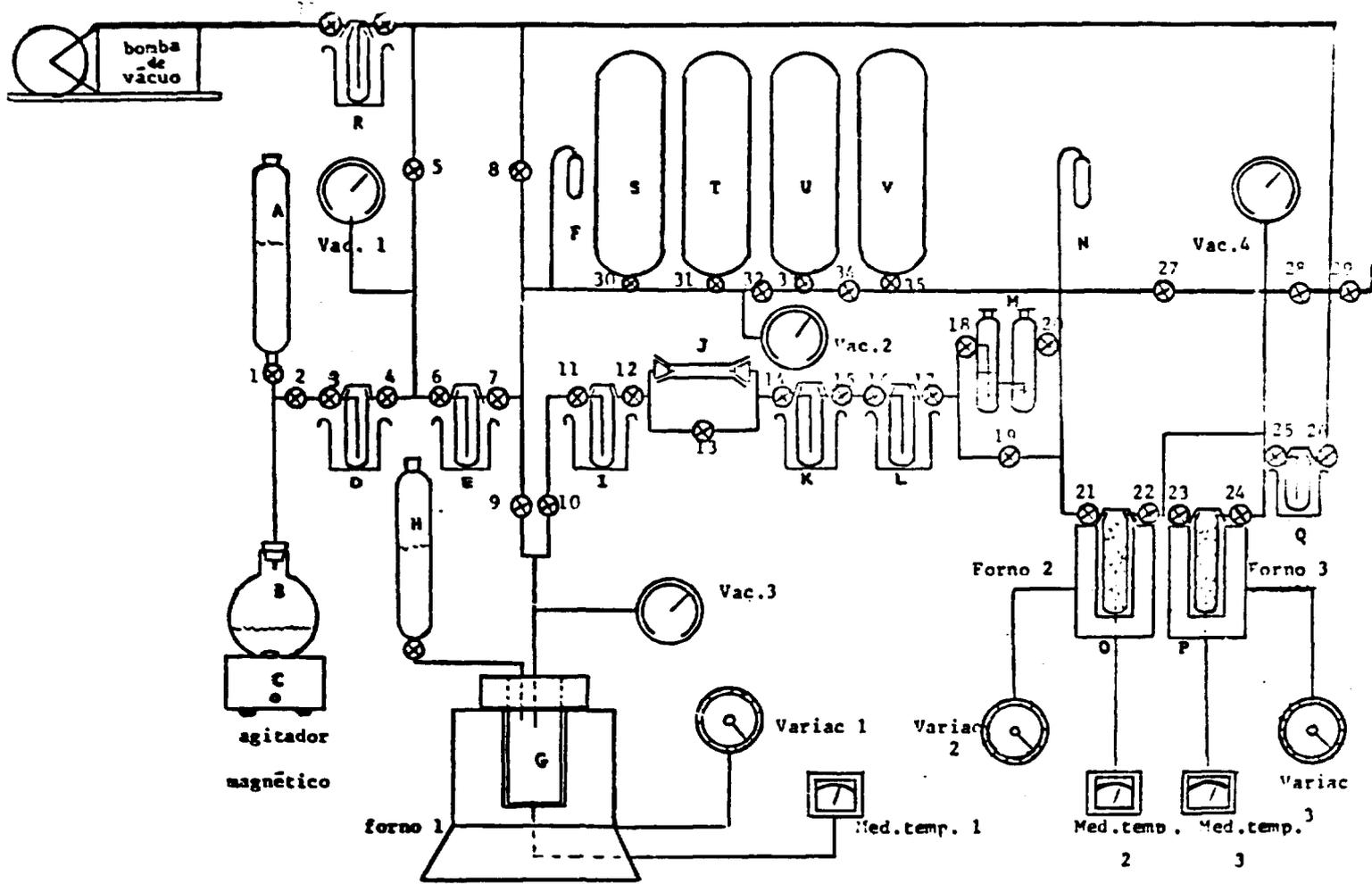


Figura 4 - Representação Esquemática do Sintetizador de Benzeno

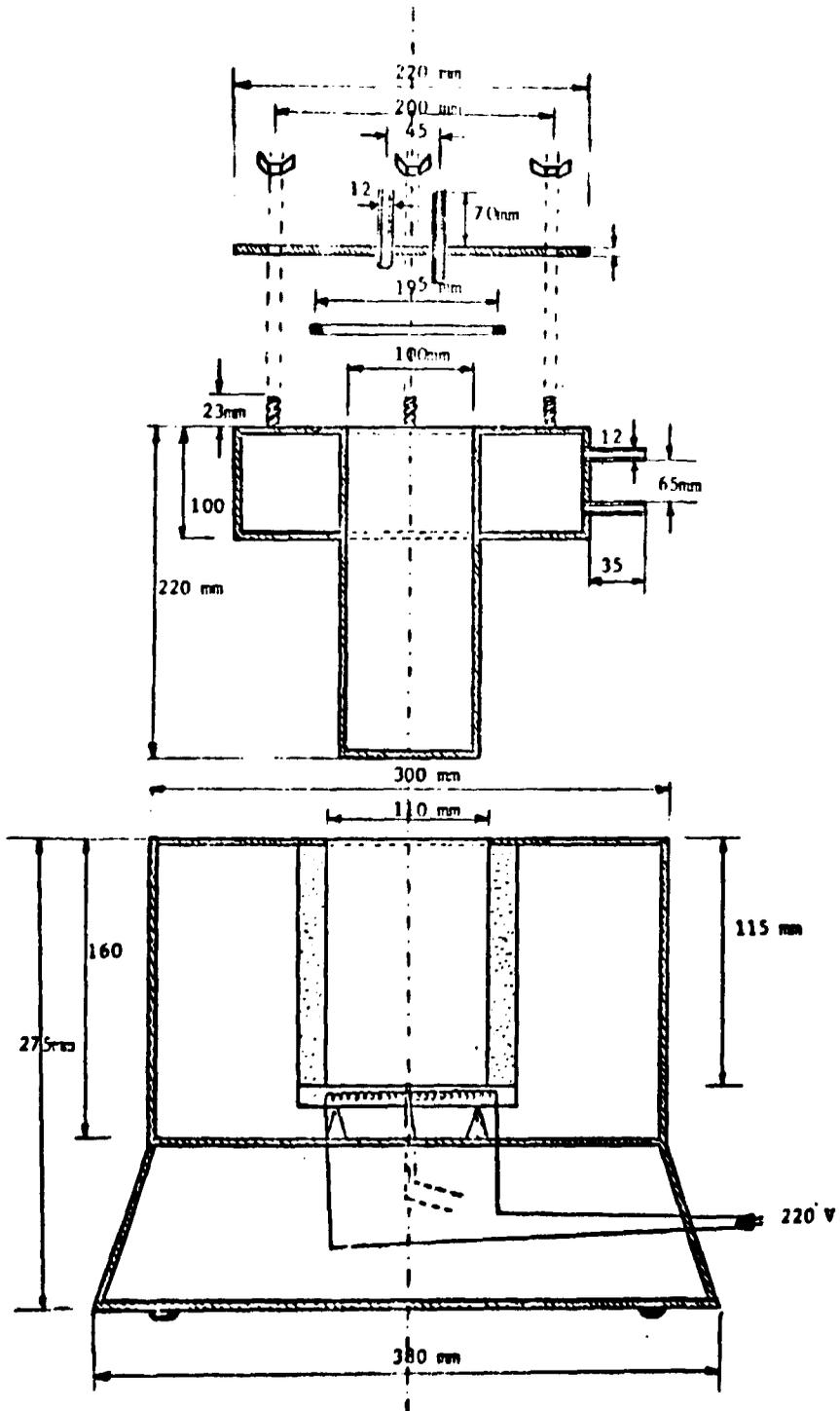


Figura 6 - Representação Esquemática do Forno e da Câmara de Lítio

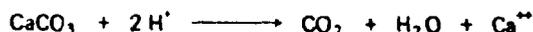
2.2 – Otimização do Sistema de Síntese Benzênica

O processamento da amostra até benzeno é realizado em três etapas:

- 1) Conversão de CaCO_3 em CO_2
- 2) Conversão de CO_2 em carbeto de lítio e posterior hidrólise em acetileno.
- 3) Trimerização do acetileno em benzeno.

2.2.1 – Conversão de Carbonato de Cálcio em CO_2

As amostras de carbonatos a serem datadas, (conchas moídas ou carbonatos provenientes de águas subterrâneas), são decompostas com ácido clorídrico ou fosfórico 50%, liberando-se o CO_2 segundo a reação:



Alguns autores preferem o uso de H_3PO_4 em lugar de HCl devido ao risco de liberar algo de HCl gasoso que acompanharia o CO_2 produzido, diminuindo a eficiência total da síntese.

Em nosso trabalho foram utilizados indistintamente os dois ácidos, e verificou-se que o tipo de ácido e velocidade de ataque da amostra não afetam o rendimento da reação.

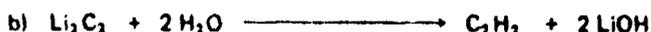
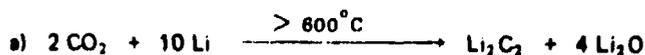
O rendimento dessa primeira transformação, calculou-se a partir do volume e pressão do CO_2 produzido, comparando-se com o número de moles teórico, que corresponde à quantidade de CaCO_3 utilizada.

Este procedimento não é muito exato, por quanto o vacuômetro utilizado na medição da pressão do CO_2 , é do tipo industrial. Por outro lado, o CO_2 não pode ser considerado um gás ideal.

Na Tabela VII estão relacionados os rendimentos obtidos em uma série de testes realizados com quantidades crescentes de CaCO_3 . A dispersão que se observa nos rendimentos obtidos, deve-se em grande parte à imprecisão no procedimento de cálculo. O rendimento médio nessa primeira etapa é de aproximadamente 97%.

2.2.2 – Otimização da Etapa de Conversão de CO_2 em Acetileno

Esta etapa é constituída de dois passos que podem ser representados pelas reações:



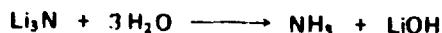
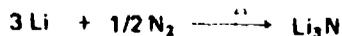
Na primeira reação, existem algumas precauções que devem ser levadas em conta para obter melhores rendimentos, por quanto, existe a possibilidade de ocorrer outras reações secundárias que consomem lítio ou não produzem carbeto.

Tabela VII

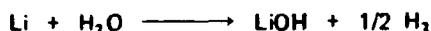
**Número de Moles de CO₂ Obtidos e Rendimentos das Reações
para Diversas Quantidades de CaCO₃**

CaCO₃ em gramas	Número de moles de CO₂ obtidos experimentalmente	Rendimento %
8	0,068	85,2
10	0,092	91,8
13	0,124	95,4
15	0,144	96,0
17	0,163	95,0
20	0,202	101,0
23	0,203	88,3
25	0,247	98,8
30	0,303	101,0
34	0,331	97,3
37	0,382	103,2
40	0,430	107,5
		Média: 96,8

Deve-se evitar a entrada de ar na câmara de reação, porque o nitrogênio atmosférico reage com o lítio a quente, produzindo nitrato de lítio. Este composto por hidrólise posterior, formará amônia que é um veneno do catalizador.



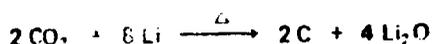
Por outro lado, o CO_2 que se introduz na câmara de reação deve estar bem seco porque a água pode consumir parte do lítio, com formação de hidrogênio, prejudicando a formação de carbeto.



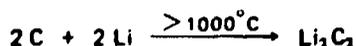
O lítio comercial não é 100% puro e além disso, a parte superficial dos grânulos de lítio sofrem uma oxidação pelo oxigênio do ar, a partir do momento em que eles são retirados da embalagem original.

Verificou-se que deve-se usar um excesso de 10% a 30% para compensar esse fato. Um excesso muito grande de lítio é também prejudicial, por provocar a formação de hidrogênio na etapa de hidrólise. No momento de sua eliminação, pode arrastar parte do acetileno, o que é um fato não desejável.

Outro problema crítico nessa etapa, é a temperatura da reação. Embora a formação de carbeto de lítio inicie-se a 600°C , pode ocorrer também outra reação paralela com formação de carvão por redução incompleta do CO_2 .



Segundo Tamers⁽⁵⁰⁾, o carvão produzido por este mecanismo, pode ser reduzido a carbeto a temperaturas superiores a 1000°C , de acordo com a reação:



O forno utilizado só pode atingir a temperatura de 900°C porque a sua resistência é construída de fios de níquel cromo.

Por esse motivo, só em condições excepcionais é que são atingidos rendimentos superiores a 90%.

A hidrólise deve ser realizada lentamente para permitir que o acetileno se congele nos "traps" resfriados com nitrogênio líquido. Uma hidrólise rápida pode provocar um aumento de pressão no sistema, devido ao hidrogênio que se forma simultaneamente por hidrólise do excesso de lítio. Este gás deve ser eliminado, abrindo a torneira que liga o sistema com o vácuo.

Caso esta operação seja realizada muito bruscamente, parte do acetileno poderá ser arrastado, juntamente com o hidrogênio, ocorrendo portanto perdas desse gás, com uma diminuição do rendimento.

Os rendimentos de acetileno a partir de diversas quantidades de CO_2 inicial estão relacionadas na Tabela VIII.

Tanto o número de moles de CO_2 como os de acetileno, foram calculados a partir das pressões em dois manômetros, estando por conseguinte, sujeitas a imprecisões.

O rendimento médio obtido nessa etapa é de aproximadamente 86%.

Table VIII

Rendimento e Número de Moles de Acetileno Obtidos para Diferentes Quantidades de CO_2 Inicial

Nº de Moles de CO_2	Número de Moles de C_2H_2 obtidos experimentalmente	Rendimento %
0,092	0,046	99,9
0,124	0,052	83,5
0,144	0,062	86,0
0,164	0,062	75,6
0,173	0,084	96,4
0,178	0,084	93,6
0,198	0,089	90,0
0,207	0,085	84,2
0,203	0,083	82,3
0,246	0,102	83,3
0,303	0,122	80,9
0,304	0,135	88,5
0,310	0,132	85,2
0,331	0,148	89,4
0,342	0,142	83,1
0,347	0,139	80,3
0,431	0,175	81,3
	Média:	86,4

2.2.3 – Otimização da Etapa de Conversão de Acetileno a Benzeno

A reação que ocorre nesta fase é:



O catalisador empregado é o Perikator D-1 cuja composição química aproximada é: 90% em peso de SiO_2 , 10% em peso de Al_2O_3 e entre 0,1 e 0,2% em peso de Cr_2O_3 .

Devido a sua elevada superfície específica, (200 m^2/g aproximadamente), as esferas de catalisador contém água absorvida. Essa água deve ser eliminada por se constituir em um veneno do catalisador, diminuindo os rendimentos da polimerização. Tem sido comprovada a presença de até 8,2% de água no catalisador comercial⁽³⁶⁾.

A ativação do catalisador é feita à vácuo por aquecimento a temperatura acima de 200°C. Os

melhores resultados tem se obtido ativando o catalisador entre 300°C a 400°C durante um tempo mínimo de 30 minutos.

A quantidade de catalisador que deve ser utilizada em cada síntese é função da massa de acetileno disponível, para a reação. A capacidade do catalisador é portanto, limitada⁽³⁶⁾.

Na Tabela IX, constam as diversas quantidades utilizadas no presente trabalho.

Tabela IX

Quantidade de Catalisador Utilizado na Síntese Benzênica

Quantidade de Catalisador em gramas	Número de Moles de Acetileno
40	até 0,055
60	até 0,080
70	até 0,125
100	até 0,225

A injeção lenta do gás favorece muito o aumento de rendimento da trimerização. O tempo ótimo de reação está compreendido entre 2 e 4 horas.

A reação, sendo fortemente exotérmica, provoca formação de carvão ao atingir cerca de 230°C⁽⁵⁰⁾, o que pode ser percebido pela mudança de cor do catalisador, que pode passar a cinza escura.

Esse fato provoca um decréscimo de rendimento e por isso a reação deve ser efetuada a temperatura controlada, mergulhando o recipiente com o catalisador em um banho de água gelada.

A destilação do benzeno sintetizado é feita a temperatura de 100°C, aproximadamente, durante um tempo mínimo de duas horas. Temperaturas acima de 150°C poderiam provocar polimerizações indesejáveis, com formação de produtos de alto peso molecular.

A presença de umidade no acetileno tem sido a maior causa de erro na síntese benzênica. Na fase inicial dos ensaios, quando a secagem do acetileno era produzida só por passagem do gás através dos condensadores com gelo seco com álcool isopropílico, e nitrogênio líquido e sua posterior passagem por H₃PO₄ anidro, os rendimentos de trimerização do acetileno foram de 54%, aproximadamente.

Alguns laboratórios utilizam uma coluna com P₂O₅ para secar o acetileno. A eficiência do sistema é muito elevada, mas apresenta frequentes problemas de entupimento.

Para evitar esses inconvenientes, foram realizadas uma série de sínteses, secando novamente o acetileno armazenado no tanque, antes de ser introduzido no catalisador, recolhendo ele em um condensador com nitrogênio líquido e evaporando novamente, a temperatura ambiente.

No condensador sempre fica em resíduo de umidade equivalente a 0,1 ml de água aproximadamente.

Este procedimento foi repetido duas vezes.

Os rendimentos de produção de benzeno aumentaram sensivelmente, com o acetileno seco, atingindo valores de até 90%, melhorando também a reprodutibilidade dos resultados.

Na Tabela X estão relacionados os rendimentos obtidos nas duas condições, junto com os respectivos desvios padrões.

Tabela X

Efeito da Umidade no Rendimento de Formação do Benzeno

	Número de ensaios	Rendimento médio	Sigma %
Condição A (secagem normal)	11	54,7	29,2
Condição B (acetileno anidro)	12	80,1	7,8

2.3 – Rendimento Total da Conversão de Carbonato a Benzeno

O rendimento total da conversão de carbonato a benzeno é o produto dos rendimentos parciais de cada uma das etapas intermediárias.

Na fase inicial dos ensaios, devido à existência de umidade residual no acetileno utilizado na síntese, esse rendimento era de apenas 45%, em média.

Maiores cuidados na eliminação da água arrastada junto com o acetileno, permitiram aumentar o rendimento global da síntese benzênica até um valor médio de 67%.

Em alguns casos excepcionais, resultou possível obter rendimentos de até 80%.

A descrição completa e detalhada das operações envolvidas na síntese benzênica constam no Anexo.

2.4 – Produtos Secundários Formados Durante a Síntese

I. Fraser e H. A. Polach analisaram por cromatografia gasosa o benzeno produzido por diversos laboratórios de datação, identificando as seguintes impurezas ao nível de ppm: acetaldeído, acetona, butanona, etanol, etilbenzeno, hexano e tolueno⁽¹⁵⁾.

A acetona e o etanol, em maiores quantidades, seriam as únicas impurezas capazes de diminuir a eficiência de medição em cintilação líquida.

Quando a síntese de benzeno for realizada a partir de acetileno cem por cento puro, os únicos produtos que poderiam ser formados seriam o tolueno, etilbenzeno e acetaldeído.

O acetaldeído é formado na presença de umidade a qualquer temperatura, pela reação⁽⁵⁰⁾:



2.5 – Síntese de Benzeno Padrão

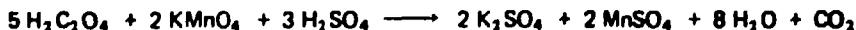
O benzeno de referência para carbono moderno, é sintetizado a partir do padrão de ácido oxálico fabricado em 1950 pelo "National Bureau of Standards", em Washington, E.U.A.

A única diferença na técnica utilizada, quando comparada com o processamento das amostras, reside na formação de CO_2 .

O procedimento para obtenção de CO_2 a partir de ácido oxálico é o seguinte:

Misturam-se 20 gramas de padrão com 200 ml de ácido sulfúrico 1,5 N, colocando-se a mistura no balão de reação.

A liberação de CO_2 é feita adicionando-se gota a gota, uma solução de KMnO_4 10%. A reação produzida é a seguinte:



O CO_2 assim formado, pode ser armazenado em tanques ou pode ser levado a reagir imediatamente com lítio fundido para preparação do carbeto de lítio. Os demais procedimentos são os mesmos da síntese benzênica normal.

CAPÍTULO 3

SISTEMA DE DETECÇÃO

3.1 – Processos Mais Utilizados Para Detecção de ^{14}C

O carbono-14 emite radiação beta de baixa energia (energia máxima de 156 keV). Essa radiação é praticamente absorvida pelas janelas dos detectores Geiger, pelas paredes dos recipientes que contém a amostra, ou no caso de amostras sólidas, pelo próprio material que forma a amostra⁽²⁷⁾.

Como consequência, para medir ^{14}C com boa eficiência, devem ser utilizadas técnicas especiais de detecção.

O processo mais utilizado para tal finalidade, tem sido o de transformar as amostras em compostos gasosos que pudessem preencher as câmaras dos detetores Geiger ou proporcionais, evitando-se o problema de janela.

Outra técnica também utilizada, tem sido a de transformar as amostras em compostos líquidos, os quais são misturados com solventes apropriados e um soluto, conhecido como cintilador.

Esta segunda técnica é a base da espectrometria de cintilação líquida. A amostra radioativa é misturada com uma solução contendo um solvente e um cintilador orgânico dissolvido. Essa mistura é conhecida como coquetel de cintilação.

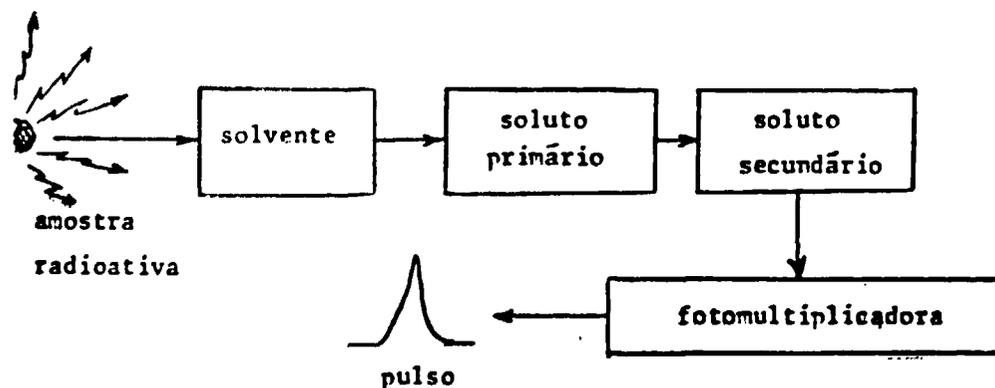
Entre as vantagens dessa técnica estão a possibilidade de detecção das radiações com geometria 4π e a não existência de janelas, resultando em altas eficiências de medição.

3.2 – Mecanismo do Processo de Cintilação Líquida

Durante o processo de decaimento radioativo, a energia cinética das partículas emitidas é transferida para o solvente. Essa transferência de energia pode causar a ionização e a excitação das moléculas do solvente.

A energia de excitação das moléculas do solvente é rapidamente transferida para as moléculas do soluto (cintilador), dentro de um intervalo de tempo de cerca de 10^{-9} segundos, provocando sua excitação. Consequentemente, as moléculas do cintilador ficam com seu estado eletrônico excitado.

O retorno das moléculas ao seu estado eletrônico fundamental, ocasiona uma emissão de energia fluorescente em forma de fótons, que são captados por válvulas fotomultiplicadoras, liberando elétrons, no fotocátodo. Esses elétrons são multiplicados nos dinodos, produzindo-se finalmente num pulso, na saída da fotomultiplicadora.



A altura do pulso é proporcional a energia transferida das partículas β para o solvente. Como consequência, uma análise da altura dos pulsos, equivale a uma determinação do espectro de energia.

3.3 – Cintiladores Primários e Secundários

O comprimento da onda de luz emitida pelos cintiladores nem sempre corresponde ao intervalo espectral para uma resposta ótima da fotomultiplicadora. Recorre-se normalmente nesses casos, aos solutos chamados secundários, que teriam a função de absorver os fótons emitidos pelos solutos primários e reemitir em um novo comprimento de onda mais apropriado à faixa espectral de resposta da válvula fotomultiplicadora.

Os cintiladores usados no laboratório de carbono-14 do IEA são o PPO ou 2,5-difeniloxazol como soluto primário e o dimetil-POPOP ou 1,4-bis-(2-(4-metil-5-feniloxazolil)) benzeno, como soluto secundário.

3.4 – Espectrômetro de Cintilação Líquida

Mostra-se na Figura 6, um diagrama de blocos representando as diversas unidades que compõem o espectrômetro de cintilação líquida utilizado no presente trabalho.

As unidades são as seguintes⁽²⁶⁾:

- 1) **Fonte de Alta Tensão**
- 2) **Válvula Fotomultiplicadora.** É constituída de um fotocátodo e de uma série de dinodos. O primeiro está coberto por uma liga tipo césio-antimônio, prata-magnésio-césio ou outras similares, que possui a propriedade de emitir fotoelétrons quando atingida por fótons. Os fotoelétrons são acelerados contra os dinodos e por impacto, produzem outros elétrons secundários. Esses elétrons vão de encontro aos outros dinodos sucessivos, multiplicando-se assim o número de elétrons. Finalmente uma avalanche de elétrons alcança o coletor, resultando num pulso elétrico na saída da fotomultiplicadora.
- 3) **Unidade de coincidência.** Este módulo permite que apenas sejam contados os pulsos que saem "simultaneamente" das duas fotomultiplicadoras, isto é, dentro de um intervalo de tempo de $3 \text{ a } 8 \times 10^{-8}$ segundos. Isso reduz muito o nível de ruído eletrônico de uma fotomultiplicadora, causado normalmente por elétrons térmicos liberados nos eletrodos.
- 4) **Somador de pulsos.** Os pulsos resultantes das duas fotomultiplicadoras são somados neste módulo. O sinal praticamente é dobrado eletronicamente, sem que resulte num aumento do nível de ruído do fundo.
- 5) **Amplificador logarítmico.** Os pulsos que saem do somador de pulsos são amplificados logaritmicamente.
- 6) **Analisador de altura de pulsos.** Esta unidade seleciona apenas os pulsos compreendidos entre duas alturas pré-fixadas (janela). Os pulsos que ficam fora do intervalo selecionado não são contados.
- 7) **Escalfmetro.** Nesta etapa, os pulsos provenientes dos módulos anteriores são contados eletromecanicamente ou eletronicamente.

3.5 – Efeito de Supressão de Fótons ou Extinção ("Quenching")

Tanto a intensidade da luz gerada pelo cintilador como o tamanho do pulso de saída da fotomultiplicadora, são proporcionais às energias das partículas β . A perda de energia pelas partículas, antes de ser absorvida pelo cintilador, ou se materiais ou compostos presentes no coquetel, reduzem a eficiência de transferência de energia entre as moléculas, ou ainda, se a luz emitida for parcialmente absorvida pelo próprio coquetel, ocorrerá um decréscimo na altura dos pulsos gerados na fotomultiplicadora.

Essa espécie de interferência é conhecida como efeito de supressão ou extinção de fótons ("quenching"), e pode estar relacionada a processos físicos, químicos ou a interferência por parte de corantes.

O fenômeno de extinção provoca um deslocamento espectral em direção às energias menores.

Esse fato provoca problema na contagem da amostra, porque o espectro de um radionuclídeo

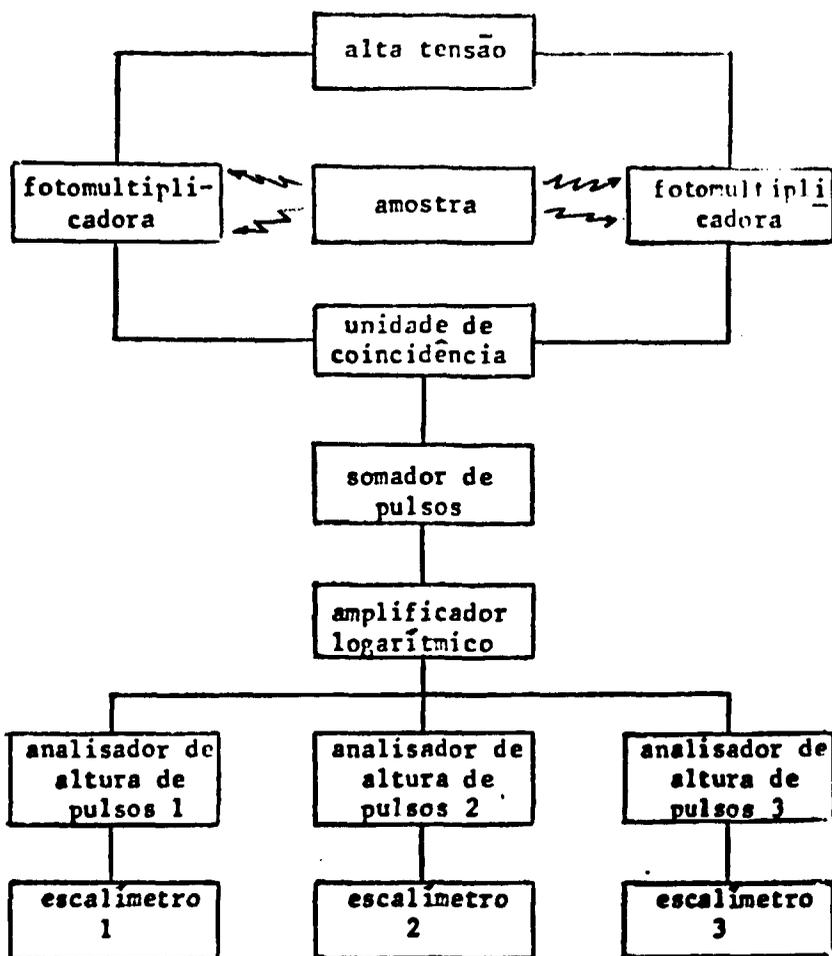


Figura 6 - Diagrama de Bloco de um Espectrômetro de Cintilação Líquida de Três Canais, com Amplificador Logarítmico. (LKB-Wallac 81000)

que inicialmente se encontrava dentro de uma janela, ao ser deslocado, parte dele sai, não sendo medido. Isso produz uma redução de eficiência da contagem. (Figura 7)

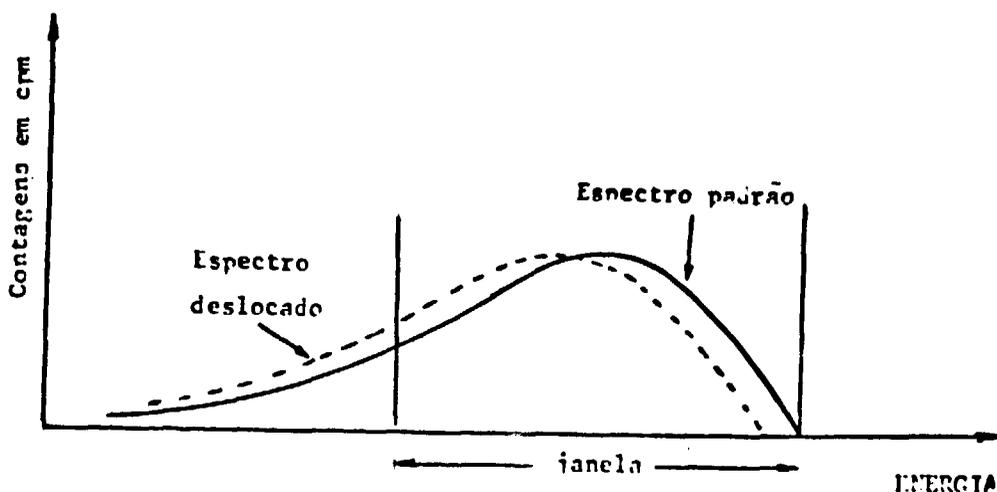


Figura 7 – Deslocamento Espectral Devido ao Fenômeno de Supressão de Fótons ou Extinção

3.6 – Curva de Extinção ou de Padronização

A correção de eficiência de contagem pode ser feita através de levantamento da curva de extinção⁽²⁶⁾.

O procedimento mais utilizado para a determinação de uma medição, em função do grau de extinção da amostra, é o de padronização externa.

Quando uma fonte radioativa emissora de radiação gama (padrão externo), é colocada junto a um recipiente de medição contendo a amostra, os fótons γ , ao interagirem com ela, liberam elétrons Compton. Esses elétrons produzem fótons de luz pelo mesmo mecanismo que a radiação beta emitida pela amostra.

Como a energia desses elétrons é bastante superior, seu espectro aparece em uma região diferente.

Os fótons de luz produzidos pela radiação do padrão externo, experimentam os mesmos efeitos de supressão que os produzidos pelas partículas β da amostra. Escolhendo-se dois canais de medição na região em que aparece o espectro do padrão (Canal Padrão 1 e Canal Padrão 2), a relação de contagens entre eles será função do grau de extinção da amostra (Figura 8).

Medindo-se a eficiência de medição em função da relação de canais do padrão externo, para diferentes graus de supressão, pode-se representar a Curva de extinção ou de Padronização.

Para determinar a eficiência de medição de uma amostra qualquer, mede-se sua relação de canais para o padrão externo, entrando com esse valor na curva de padronização e lendo-se a eficiência no eixo das abscissas.

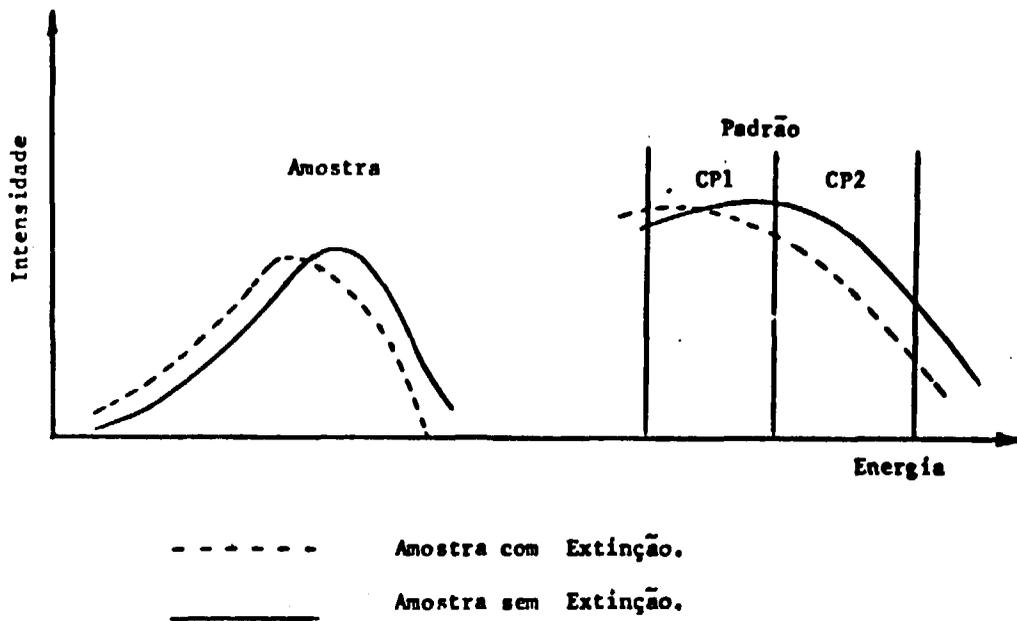


Figura 8 - Deslocamento Espectral da Amostra e Padrão Externo, na Presença de Extinção. CP1 e CP2: Canal Padrão Nº 1 e Nº 2, Respectivamente

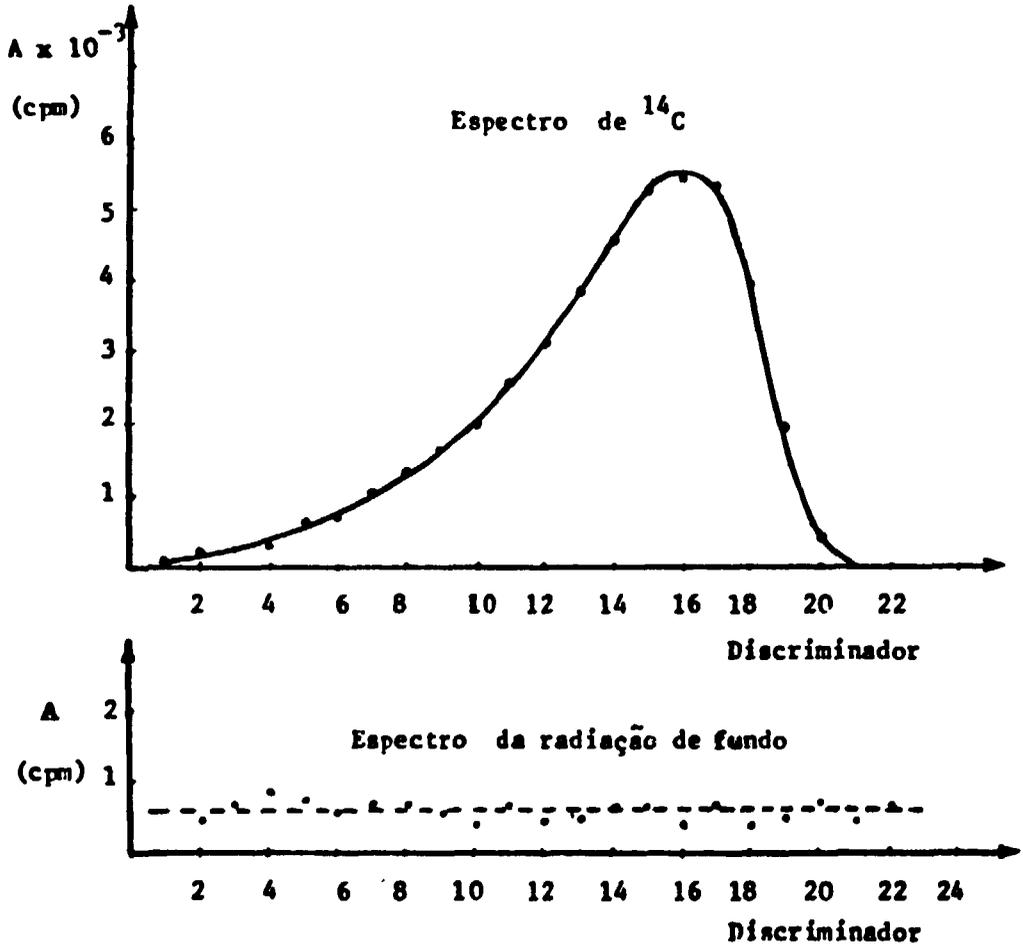


Figura 9 - Espectros do ^{14}C e da Radiação de Fundo

Tabela XI

Determinação da Janela de Trabalho que dá Maior Figura de Mérito.

Atividade do Padrão de ^{14}C : 50.400 dpm

Janela	B.G.	A	Ef.	$F = \frac{(Ef.)^2}{BG}$
	cpm	cpm	%	
8 - 20	9,5	41795	82,9	724
9 - 20	8,8	40429	80,2	731
10 - 20	8,1	38796	77,0	732
11 - 20	7,3	36761	72,9	729
12 - 20	6,6	34162	67,8	696
8 - 19	8,8	41326	82,0	764
9 - 19	8,1	39960	79,3	776
*10 - 19	7,3	38327	76,0	* 792
11 - 19	6,6	36292	72,0	786
12 - 19	5,9	33693	66,9	758
8 - 18	8,1	39367	78,1	753
9 - 18	7,3	38001	75,4	779
10 - 18	6,6	36368	72,2	789
11 - 18	5,9	34333	68,1	786
12 - 18	5,1	31734	63,0	777
8 - 17	7,3	35372	70,2	675
9 - 17	6,6	34006	67,5	689
10 - 17	5,9	32373	64,2	699
11 - 17	5,1	30338	60,2	711
12 - 17	4,4	27739	55,0	688

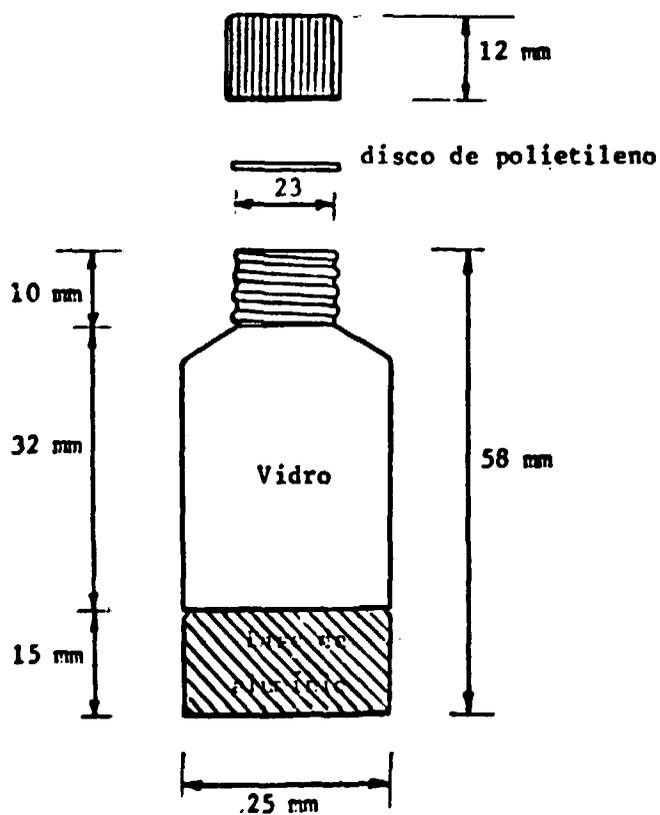


Figura 10 - Representação Esquemática dos Recipientes Utilizados para Medir as Amostras

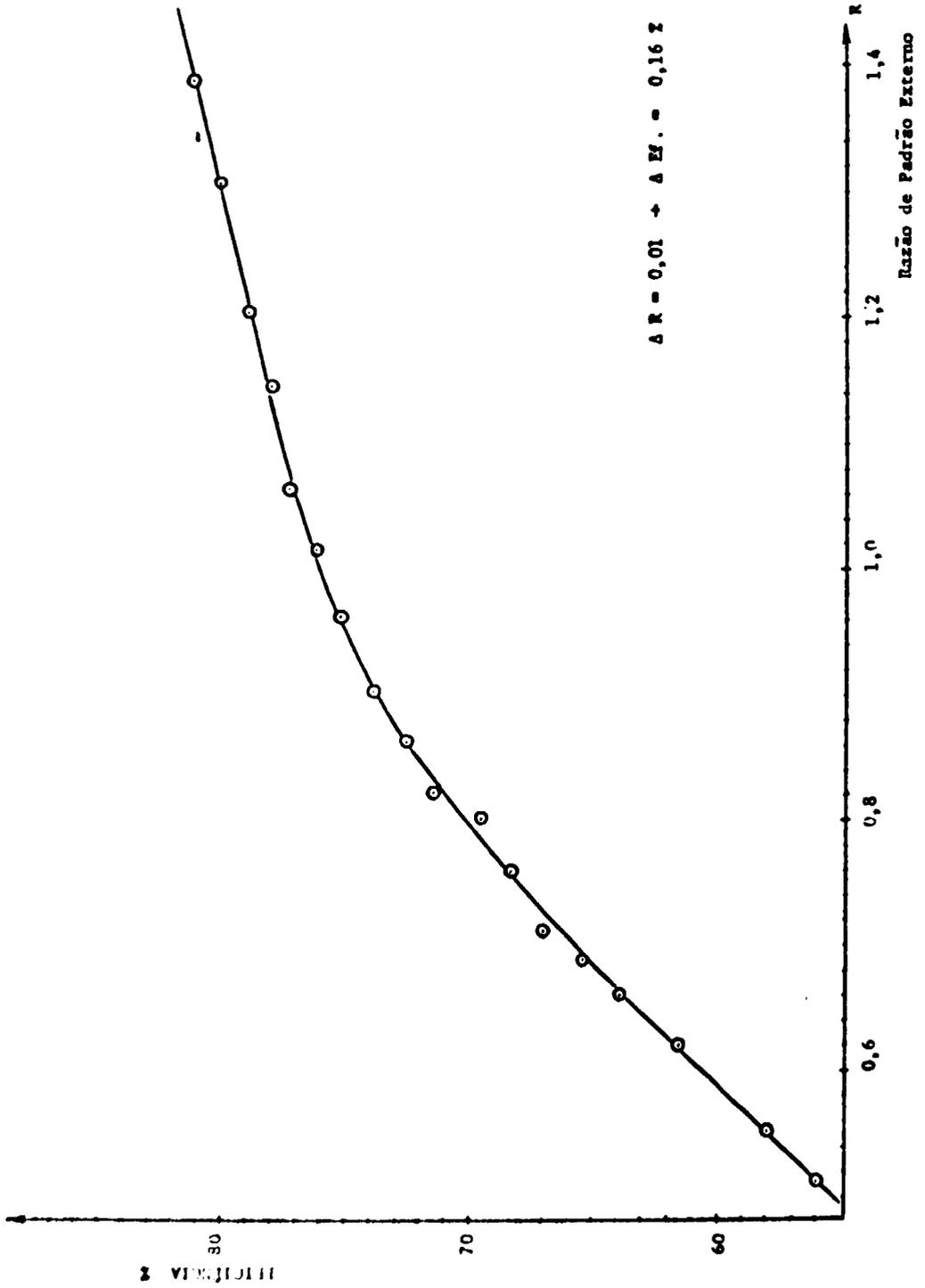


Figura 11 - Curva de Extinção

3.7 – Otimização da Janela de Contagem para Carbono-14 no Espectrômetro de Cintilação Líquida

Quanto mais larga for a janela de medição de um espectrômetro, maior será a eficiência de medição de uma amostra. Ao mesmo tempo, aumenta também a contagem devida à radiação de fundo, o que não é desejável.

É necessário que a janela nos indique a melhor eficiência, e ao mesmo tempo que a contagem de fundo seja a menor possível.

Deve-se estabelecer, portanto, um compromisso satisfatório entre as duas condições.

A melhor condição de medição é dada pela janela que apresentar maior Figura de Mérito⁽³⁹⁾.

Define-se como Figura de Mérito (F) de um contador, a relação entre o quadrado da eficiência de medição e a contagem de fundo:

$$\text{Figura de Mérito} = F = \frac{(\text{Eficiência de contagem})^2}{(\text{Contagem de fundo})}$$

Na Figura 9 são mostrados os espectros de ¹⁴C e da radiação de fundo, medidos no espectrômetro de cintilação líquida, LKB-Wallac 81000.

Com esses valores de contagem para o padrão e para a radiação de fundo, calcularam-se as figuras de mérito para diferentes janelas. Os valores obtidos constam na Tabela XI. A janela selecionada para a medição de ¹⁴C é a que vai da posição 10 à 19 do seletor de energia e que corresponde a uma faixa de energia entre 10,0 keV e 80,0 keV².

3.8 – Recipientes de Medição

Os recipientes utilizados na medição das amostras são de vidro, com baixo teor de potássio, por apresentarem uma radiação de fundo menor que os de vidro comum.

O volume de benzeno sintetizado, por ser relativamente pequeno (normalmente menos que 4 ml), não necessita de recipiente grande, e por isso os recipientes comerciais originais foram modificados segundo o modelo sugerido por Calf⁽¹⁰⁾. As amostras durante as medições ficam localizadas no centro da câmara de detecção, obtendo-se a maior eficiência.

O recipiente utilizado é representado esquematicamente na Figura 10.

3.9 – Determinação Experimental da Curva de Padronização Externa

Determinou-se a relação entre a eficiência de medição, e o grau de extinção, utilizando-se a técnica descrita por Reunanen e Soini⁽⁴³⁾.

Como agente de supressão de fótons, utilizou-se o tetracloreto de carbono.

Os resultados obtidos foram representados graficamente na Figura 11.

Por ser a curva de extinção, função da geometria de medição, as detecções foram realizadas utilizando-se recipientes iguais aos usados para medição das amostras, isso é, com 4 ml de benzeno contendo um padrão de ¹⁴C e os cintiladores.

3.10 – Eficiência do Sistema de Contagem

A eficiência do sistema de detecção é obtida utilizando-se o padrão de ácido oxálico, fabricado pelo "National Bureau of Standards" (24,39).

A síntese desse padrão até benzeno é descrita em 2.5 e a preparação do coquetel para medição é dada em 4.1.

A expressão que permite o cálculo da eficiência E é a seguinte:

$$E = \frac{\text{Atividade medida no espectrômetro}}{\text{Atividade do Padrão NBS}}$$

$$\text{ou: } E = \frac{A \text{ (cpm/g)}}{14,24 \pm 0,07 \text{ (dpm/g)}}$$

O nosso sistema apresentou:

$$A = 11,92 \pm 0,10 \text{ dpm/g de carbono.}$$

$$\text{Portanto: } E = \frac{11,92 \pm 0,10}{14,24 \pm 0,07}$$

$$E = 0,837 \pm 0,008$$

CAPÍTULO 4

DATAÇÃO DE AMOSTRAS

4.1 – Preparação das Amostras para Contagem

Pesam-se no próprio recipiente de medição, 30,6 mg de PPO e 3,1 mg de dimetil-POPOP aproximadamente. Adiciona-se o benzeno sintetizado, registrando-se seu peso com precisão de miligrama, e completa-se com benzeno isento de ^{14}C . O benzeno utilizado para completar o volume é benzeno para espectroscopia; devido a sua pureza, e sendo fabricado a partir de petróleo ou carvão mineral, não deve conter carbono radioativo. (O petróleo e o carvão mineral são de origem bastante antiga).

Esse mesmo benzeno é utilizado para preparar a amostra destinada à radiação de fundo.

4.2 – Medição das Amostras

As amostras a serem medidas, são colocadas em espectrômetros de cintilação líquida, onde permanecem por várias horas até atingir a temperatura da câmara. Nesse tempo ocorrerá também o desaparecimento da possível excitação do solvente e cintilador, produzido pela sua exposição à luz direta.

Junto com as amostras, é medido um recipiente com benzeno espectroscópico para determinar a taxa de contagem da radiação de fundo, e outro contendo padrão (benzeno sintetizado a partir do ácido oxálico do "National Bureau of Standards"), para poder determinar a eficiência do equipamento de medição.

Devido as baixas atividades das amostras, são necessárias medições de 15 horas cada uma, para se obter resultados com a precisão desejada.

4.3 – Procedimento para Cálculo de Idade

a) Da Amostra

A amostra de benzeno sintetizada é colocada num recipiente de medição, contendo os cintiladores PPO e dimetil-POPOP, previamente tratados, e pesa-se novamente com precisão de até décimo de miligrama.

Adiciona-se benzeno espectroscópico até completar 5 g de benzeno conforme descrito em 4.1. Teremos então:

Massa de benzeno sintetizado = m_o gramas.

Massa de benzeno inerte acrescida = m gramas.

Massa de benzeno total = $M = (m_o + m)$ gramas.

Fração de benzeno sintetizado na massa total = $f = \frac{m_o}{(m_o + m)}$.

O frasco contendo esse coquetel é pesado antes e depois de cada contagem no espectrômetro de cintilação líquida, para determinar o peso de benzeno evaporado durante a medição.

A correção dessa perda é feita do seguinte modo:

Massa do recipiente antes da contagem = R_o gramas.

Massa do recipiente depois da contagem = R gramas.

Massa de benzeno evaporada = $\Delta R = (R_o - R)$ gramas.

Massa de benzeno sintetizado perdida nessa evaporação = $\mu = f \times \Delta R = \frac{m_o}{(m_o + m)} \times (R_o - R)$ gramas.

A massa média \bar{m}_o de benzeno sintetizado, presente no recipiente, na medição, é:

$$\bar{m}_o = m_o - \frac{\mu}{2} = m_o - \frac{m_o (R_o - R)}{2(m_o + m)}$$

$$\bar{m}_o = \frac{1}{2} \left(\frac{m_u}{(m_o + m)} \right) [2(m_o + m) - (R_o - R)]$$

$$\text{ou: } \bar{m}_o = \frac{1}{2} f(2M - \Delta R)$$

A massa m_C de carbono presente em \bar{m}_o gramas de benzeno, será:

$$m_C = \nu \bar{m}_o$$

onde:

ν = Fração em peso de carbono na molécula de benzeno.

Substituindo \bar{m}_o por sua expressão obtemos:

$$m_C = \frac{\nu}{2} f(2M - \Delta R)$$

$$\text{ou: } m_C = 0,462 f(2M - \Delta R)$$

onde: m_C = Massa do carbono do benzeno sintetizado.

f = Fração em peso de benzeno sintetizado no benzeno total.

M = Massa total de benzeno colocada inicialmente no recipiente de medição.

ΔR = Variação da massa do recipiente durante o tempo de contagem.

A amostra deve ser contada durante um tempo T_S , suficiente para acumular uma contagem S , dentro da precisão estatística desejada.

Para cada medição da amostra, deve também ser calculada a razão de canais do padrão externo, para corrigir uma eventual diferença de eficiência de medição entre a amostra e o padrão, por causa dos diferentes efeitos de extinção de fótons.

b) Do Fundo

A amostra para medir a taxa de contagem da radiação de fundo, deve ser preparada conforme descrito em 4.1. O tempo de contagem T_B , escolhe-se de maneira a acumular uma contagem B dentro do erro estatístico desejado.

c) Taxa de Contagem Líquida e Contagem por Grama de Carbono

A taxa de contagem líquida C é dada pela expressão:

$$C = S - B \text{ (cpm)}$$

onde:

C = Taxa de contagem líquida da amostra, (cpm)

S = Taxa de contagem bruta da amostra, (cpm)

B = Taxa de contagem devido a radiação de fundo (cpm).

A taxa de contagem por grama de carbono é dada como:

$$C_g = \frac{C}{m_C} = \frac{S - B}{m_C} \text{ (cpm/g)}$$

onde:

m_C = Massa de carbono do benzeno sintetizado em gramás, no momento de medição.

d) Cálculo da Atividade Específica da Amostra

A atividade específica do carbono da amostra é dada pela expressão:

$$A = \frac{C_g}{E} = \frac{S - B}{m_C \times E} \text{ (dpm/g)}$$

onde:

E = Eficiência do sistema de detecção. (Vide 3.9.)

e) Cálculo de Idade

A idade é obtida pela expressão:

$$t = 8035 \ln \frac{0,95 A_p \text{ (NBS)}}{(S - B)/m_C E} \text{ (anos)}$$

$$\text{ou: } t = 8035 \ln \frac{13,53}{A} \text{ (anos)}$$

onde:

$(S - B)$ = Taxa de contagem líquida da amostra, (cpm)

m_C = Massa de carbono do benzeno sintetizado, (g)

E = Eficiência do detector.

A_p (NBS) = Atividade específica real do padrão de ácido oxálico NBS. (dpm/g)

4.4 – Cálculo do Erro Associado à Idade

O desvio padrão σ , associado a taxa de contagem bruta da amostra S , medida durante um tempo T_S é:

$$\sigma_S = \sqrt{\frac{S}{T_S}}$$

onde:

S = Taxa de contagem bruta da amostra, (cpm)

T_S = Tempo de contagem da amostra, (minutos)

Semelhantemente, o desvio padrão da taxa de contagem do fundo é dada como:

$$\sigma_B = \sqrt{\frac{B}{T_B}}$$

onde:

B = Taxa de contagem do fundo, (cpm)

T_B = Tempo de contagem do fundo, (minutos)

O desvio padrão da taxa de contagem líquida C é dado como:

$$\sigma_C = \sqrt{\frac{S}{T_S} + \frac{B}{T_B}}$$

O desvio padrão da taxa de contagem líquida por grama de carbono será:

$$\sigma(C_g) = \frac{1}{m_C} \sqrt{\frac{S}{T_S} + \frac{B}{T_B}}$$

ou:
$$\sigma(C/m_C) = \frac{\sigma_C}{m_C}$$

O erro associado a determinação de m_C pode ser considerado desprezível, devido a elevada precisão da pesagem das amostras.

O desvio padrão da atividade absoluta será:

$$a_A = A \sqrt{\left(\frac{\sigma(C_0)}{C_0}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_E}{E}\right)^2}$$

O valor da atividade que corresponde ao padrão de carbono moderno é $13,53 \pm 0,07$ dpm/g de Carbono⁽²⁴⁾. Consequentemente, a idade máxima da amostra será dada pela expressão:

$$t_{máx} = 8035 \ln \frac{13,53 + 0,07}{A - a_A} = t_{máx} \text{ (anos)}$$

e a idade mínima:

$$t_{mín} = 8035 \ln \frac{13,53 - 0,07}{A + a_A} = t_{mín} \text{ (anos)}$$

A idade e seu respectivo erro, finalmente serão:

$$t = \left(\frac{t_{máx} + t_{mín}}{2}\right) \pm \left(\frac{t_{máx} - t_{mín}}{2}\right) \text{ (anos)}$$

4.5 – Datação de Amostras de Conchas

Para poder testar o processo de datação utilizado no laboratório de radiocarbono do Instituto de Energia Atômica, realizaram-se uma série de datações de diversas amostras de conchas, cedidas para esse fim pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo.

Essas mesmas amostras foram previamente datadas no Laboratório de Geocronologia do referido Instituto.

Os resultados obtidos encontram-se relacionados na Tabela XII, junto com os valores de idades determinados pelo Instituto de Geociências.

Para o cálculo do erro associado, foi escolhido o critério 2σ (95% de nível de confiança), para poder se confrontar os resultados obtidos nos dois laboratórios.

O valor de meia vida utilizada para os cálculos, em ambos os laboratórios, foi de 5568 anos.

A amostra número 1009-14 foi dividida em três frações, que foram processadas em forma independente, a fim de verificar o grau de reprodutibilidade das idades determinadas em nosso laboratório.

Tabela XII

Resultados Experimentais Obtidos na Datação de Conchas Cedidas pelo Laboratório de Geocronologia do Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo

Amostra	Tempo de medição (s)	Atividade líquida (cpm)	Massa de Carbono (g)	Atividade Específica (dpm/g)	Idade (anos)	
					IEA	I. Geociências
JU III	80.000	13,60 ± 0,18	1,576	8,63 ± 0,11	2185 ± 174	2378 ± 128
1699-14	54.000	10,00 ± 0,19	1,479	9,08 ± 0,17	4142 ± 210	3886 ± 121
1699-14	56.184	11,10 ± 0,19	1,625	8,16 ± 0,16	4063 ± 200	
1699-14	54.000	10,21 ± 0,22	1,521	8,02 ± 0,18	4202 ± 222	
1699-13	54.000	18,90 ± 0,24	3,440	6,56 ± 0,30	5817 ± 165	5034 ± 94
RA III	54.000	21,09 ± 0,24	2,660	9,47 ± 0,14	2867 ± 161	2336 ± 119

CAPÍTULO 5

DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

5.1 – Rendimento da Síntese Benzênica

O sistema de síntese benzênica tem dado resultados satisfatórios. Os rendimentos globais da síntese ainda são baixos quando comparados com os obtidos por outros autores, especialmente nas etapas de conversão de CO_2 a C_2H_2 e sua posterior polimerização a benzeno.

A eficiência global do sistema de síntese benzênica depende das eficiências parciais das etapas intermediárias, isso é:

$$E_g = E_a \times E_b \times E_c$$

onde:

E_g = Eficiência global da síntese benzênica.

E_a = Eficiência da etapa de conversão de CaCO_3 a CO_2 .

E_b = Eficiência da etapa de conversão de CO_2 a C_2H_2 .

E_c = Eficiência da etapa de catálise de C_2H_2 a C_6H_6 .

Os rendimentos das três etapas têm sido as seguintes:

- Etapa de conversão de CaCO_3 a CO_2 : os rendimentos têm variado de 90 a 100%, com uma média de 97%.
- Etapa de conversão de CO_2 a acetileno: os rendimentos têm estado entre 80 e 90%, com um valor médio experimental de 87%.
- Etapa de conversão de acetileno a benzeno: os rendimentos têm oscilado entre 60 e 91%, com uma média de 70%, aproximadamente, quando considerados todos os ensaios. Nas últimas sínteses realizadas, após melhor acertar as condições de operação, a média dos rendimentos obtidos nesta última etapa, foram da ordem de 90%.

O rendimento menor obtido na segunda etapa da síntese no presente trabalho, parece ser consequência do tipo de forno utilizado no aquecimento da câmara de reação. Seria desejável atingir temperaturas superiores a 1000°C para poder assegurar a redução total do carbono à acetileno, mas as temperaturas mais elevadas atingidas, foram de cerca de 800 a 900°C , e ainda como consequência da liberação do calor da própria reação química.

Ficou demonstrado que a presença de umidade no acetileno é a responsável pela diminuição do rendimento de trimerização. Eliminando-se ao máximo, a umidade contida no gás, os rendimentos da polimerização têm atingidos índices superiores a 90%. Seria portanto, conveniente efetuar modificações do sistema, incorporando meios bem mais eficientes para secagem do gás.

De qualquer maneira, com as modificações efetuadas no sistema e nos procedimentos operativos, resultou possível aumentar os rendimentos globais da síntese, de 50% para 80%, aproximadamente.

A Tabela XIII mostra os rendimentos obtidos por Noakes⁽³⁰⁾, Tamers⁽⁶⁰⁾ e IEA.

Tabela XIII

Rendimentos Percentuais Obtidos por Noakes, Tamers e IEA

Etapes	Noakes	Tamers (média)	IEA
$\text{Carbonato} + \text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2$	98 a 100	95	90 a 100
$2 \text{CO}_2 + 10 \text{Li} \rightarrow \text{Li}_2\text{C}_2 + 4 \text{Li}_2\text{O}$	95 a 98	99	80 a 95
$\text{Li}_2\text{C}_2 + 2 \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + 2 \text{LiOH}$			
$3 \text{C}_2\text{H}_2 \xrightarrow{\text{catalisador}} \text{C}_6\text{H}_6$	80 a 98	95	60 a 91
Global	75 a 96	91	55 a 80

A quantidade mínima de amostra que deve ser utilizada para a síntese benzênica, é a equivalente a 15 g de CaCO_3 , para produzir 0,14 moles de CO_2 aproximadamente.

Podem ser empregadas quantidades maiores, mas com maiores riscos de perdas e com eficiência menor para as reações intermediárias. Isso ocorre porque o sistema de síntese foi projetado para trabalhar com quantidade de amostra inicial razoavelmente grande. Por outro lado, é sempre desejável sintetizar benzeno a partir de máxima quantidade disponível de amostra, dentro da capacidade do sistema.

A máxima quantidade de amostra que pode ser processada devido a capacidade de armazenamento dos três tanques (15 litros), é a equivalente a 87 g de CaCO_3 , aproximadamente.

Considerando-se que o rendimento global tem sido de aproximadamente 80%, serão obtidos 7 g de benzeno a partir dessa massa de carbonatos, o que é uma quantidade mais que suficiente para ser utilizada nas medições.

5.2 – Existência e Precisão dos Resultados

Os resultados obtidos na datação das amostras de conchas fósseis cedidas pelo Instituto de Geociências da Universidade de São Paulo, mostraram uma boa concordância com os valores fornecidos pelo laboratório de Geocronologia do referido Instituto.

A amostra número 1999-14 foi dividida em três porções, as quais foram sintetizadas a benzeno, medidas e datadas independentemente, para poder se testar a reprodutibilidade dos sistemas.

Os valores obtidos, relacionados na Tabela XII, mostram uma excelente concordância, dentro do erro estatístico associado às determinações.

5.3 – Limite de Detecção

Na determinação da atividade de uma amostra, mede-se sua taxa de contagem no detector S, e subtrai-se desse valor, a taxa de contagem da radiação de fundo B.

A atividade absoluta da amostra será.

$$A = \frac{S - B}{E}$$

onde:

S = taxa de contagem bruta

B = taxa de contagem do fundo

E = eficiência do detector.

O erro estatístico associado a contagem líquida é:

$$\sigma_{(S-B)} = \sqrt{\sigma_S^2 + \sigma_B^2} = \sqrt{\frac{S}{t_S} + \frac{B}{t_B}}$$

onde:

t_S = tempo de contagem da taxa de contagem bruta.

t_B = tempo de contagem da taxa de contagem do fundo.

A melhor condição para a precisão dos resultados é obtida quando a atividade líquida é muito maior que o erro associado a medição, ou seja:

$$\frac{S - B}{\sqrt{\frac{S}{t_S} + \frac{B}{t_B}}} \gg 1$$

Para otimizar essa relação é necessário diminuir B e aumentar t tanto quanto possível.

Quando a diferença entre as duas taxas de contagem é da ordem de grandeza do erro estatístico, estabelece-se um limite máximo para a contagem real que possa ter a amostra.

Normalmente considera-se esse limite de detecção, como sendo $2 \sigma_{(S - B)}$.

O limite de detecção, quando $t_S \approx t_B$, é dado pela relação:

$$A < \frac{1}{E} \cdot 2 \sqrt{2 \frac{B}{t}}$$

A contagem de fundo, nas condições de medição utilizadas, é de 7,6 cpm. O intervalo de tempo durante o qual as amostras e o BG são medidos, é de 900 minutos, e a eficiência de medição, de 84%, aproximadamente.

Substituindo esses valores na relação acima, a atividade mínima que pode ser detectada, dentro do nível de confiança 95%, é de 0,31 dpm.

Como as amostras medidas contém 6 ml de C_6H_6 , a máxima sensibilidade será obtida quando todo esse volume for de benzeno sintetizado a partir da amostra.

Seis mililitros de benzeno contém 4,87 g de carbono.

A atividade específica mínima detectável será de $6,4 \times 10^{-2}$ dpm/g de carbono.

Utilizando o valor de 13,53 dpm/g de carbono, para a atividade específica do carbono moderno (0,95.Padrão NBS), e substituindo esses valores na equação da idade, obtemos:

$$t_{\text{máx.}} = 8035 \ln \frac{13,53}{6,4 \times 10^{-2}}$$

$$t_{\text{máx.}} = 43.000 \text{ anos.}$$

A atividade mínima detectável para um nível de confiança de 99% será igual a $3\sigma_{(S - B)}$, ou seja, 0,47 cpm. Repetindo-se os cálculos com esse valor, pode-se determinar que o limite de idade, que pode ser datada para esse nível de confiança, é de 39.700 anos.

Embora esses limites de detecção possam ser melhorados aumentando o tempo de medição, na prática, quando se trabalha com atividades tão reduzidas, os riscos de contaminação das amostras aumentam, especialmente por CO_2 atmosférico, e os resultados obtidos podem ser questionados.

CAPÍTULO 6

CONCLUSÕES

O sistema de datação de amostra pelo método de ^{14}C , instalado no Instituto de Energia Atômica, tem se mostrado altamente satisfatório, tanto na parte de síntese benzênica, como na medição das amostras.

O rendimento global que pode ser obtido na preparação do benzeno, é superior a 70%.

Embora esse valor possa ser melhorado, responde perfeitamente às necessidades do laboratório.

O limite de detecção que pode ser alcançado nas condições atuais de operação do sistema é de 43.000 anos para um limite de confiança de 95% (2σ), e de 39.000 anos para limite de confiança de 99% (3σ). Esses valores são comparáveis aos que podem ser atingidos em outros laboratórios, inclusive com equipamentos mais complexos (Tabela VI).

ANEXO

PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL PARA SÍNTESE BENZÊNICA

a) Produção de CO₂

A amostra, seja ela concha moída ou carbonato de cálcio precipitado de água subterrânea, é colocada no balão B do esquema da Figura 4.

Evacua-se o recipiente, abrindo-se as torneiras 2, 3, 4, 5 e 6. O recipiente A deve conter uma solução de ácido fosfórico 50% (ou HCl 50%).

Os condensadores D e E devem estar em banhos de gelo seco e álcool isopropílico e nitrogênio líquido, respectivamente.

Com as torneiras 5 e 7 fechadas, introduz-se lentamente o ácido contido em A, no recipiente B. Sob agitação, o CO₂ é gradativamente liberado e recolhido por congelamento em E.

A pressão que o gás exerce é acompanhada no vacuômetro 1. O condensador D deve reter parte da umidade do CO₂.

Quando cessar a efervescência da solução em B, ao-se introduzir nova porção de ácido na mesma, fecha-se a torneira 6. Evacuam-se os tanques de armazenamento S e T, abrindo-se as torneiras 8, 30 e 31. A leitura do vácuo é realizada no vacuômetro 2.

Completada esta operação, fecham-se as torneiras 8 e 31 e abre-se a 7.

Retira-se o banho refrigerante do condensador E, deixando-se sublimar espontaneamente o dióxido de carbono. O gás irá preencher o tanque S, com aumento de pressão, o qual é acompanhado no vacuômetro 2.

Caso a pressão nesse tanque atinja a atmosférica, fecha-se a torneira 30 e abre-se a 31, colocando-se o CO₂ restante no tanque T. Toda esta operação, as torneiras 9 e 32 devem permanecer fechadas.

O número de moles aproximado do CO₂ pode ser calculado através da equação dos gases perfeitos, isto é, pela expressão:

$$n = \frac{PV}{RT}$$

onde:

P = Pressão exercida pelo gás (mm de Hg)

V = Volume do tanque (l).

R = Constante universal dos gases perfeitos = 62,398 l mmHg/mol °K.

T = Temperatura do gás (°K).

b) Transformação de CO₂ em Carbeto de Lítio

A câmara de lítio G, deve conter uma quantidade de lítio, com excesso de 10 a 30% em relação à quantidade calculada estequiometricamente.

Esse lítio deve ser aquecido na câmara, a cerca de 500°C, sempre ligada à linha de vácuo.

O CO₂ seco é injetado lentamente na câmara de lítio nessa temperatura e, observa-se através do vacuômetro 2, o abaixamento de pressão do gás que é consumido, por causa da reação de transformação de CO₂ em carbeto de lítio. (As torneiras 9 e 30 devem estar abertas e as demais, fechadas).

Quando o vacuômetro 2 indicar, que todo o CO₂ já reagiu, resfria-se então a câmara de reação, retirando-a do poço do forno.

c) Hidrólise do Carbeto de Lítio

Antes de começar a hidrólise do carbeto de lítio, evacua-se o sistema, abrindo-se as torneiras 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 20, 27, 28 e 35. Devem ser mantidas fechadas as torneiras 13, 19, 21, 22, 23, 24 e 25.

Quando o sistema estiver totalmente evacuado, fecham-se as torneiras 35, 17, 18 e 20, abrindo-se a 19.

Coloca-se no recipiente IH, 500 ml de água destilada.

Os condensadores J, K e L devem ser refrigerados, o primeiro numa mistura de gelo seco e álcool isopropílico, e os outros dois em banho de nitrogênio líquido.

Quando a câmara de lítio G esfriar a temperatura ambiente, deve-se abrir a torneira 10 e se adicionar muito lentamente a água de H.

Pela hidrólise do carbeto, forma-se acetileno que fica retido nos condensadores K e L. A maior parte da umidade arrastada, é retida no condensador I. O excesso de lítio sem reagir, hidrolisa-se também, liberando hidrogênio. Este permanece gasoso a temperatura do nitrogênio líquido, produzindo um aumento de pressão no sistema, que pode ser acompanhado pelo vacuômetro 3.

O hidrogênio é eliminado abrindo-se ocasional e cuidadosamente a torneira 17. Uma eliminação rápida desse gás pode causar arraste de acetileno, e por outro lado, uma eliminação excessivamente lenta, pode provocar um aumento de pressão no sistema, além dos níveis de segurança.

O fim da reação de hidrólise é observado quando a indicação do vacuômetro permanecer constante, mesmo com introdução de mais água na câmara de lítio.

Fecham-se finalmente, as torneiras 14 e 17 dos condensadores K e L.

d) Secagem do Gás Acetileno

Retira-se o banho de nitrogênio do condensador L e deixa-se o acetileno sublimar. Este irá normalmente congelar-se no condensador K. Seca-se e evacua-se novamente o condensador L e coloca-se um novo banho de nitrogênio líquido.

A operação agora é inversa, isto é, retirando-se o banho refrigerante do condensador K, permite-se que o acetileno se sublime, indo congelar-se no condensador L, seco. Repetindo-se o processo várias vezes, a secagem torna-se mais perfeita.

Completada a operação de secagem, fecha-se a torneira 28 e abrem-se as torneiras 15, 16, 17, 18, 20 e 35, fechando-se a 19, e retirando-se os banhos de nitrogênio líquido.

O acetileno sublima e borbulha através de uma solução de ácido ortofosfórico anidro, nos frascos M. O gás é recolhido no tanque V.

O número de moles de acetileno obtido pode ser calculado conforme já explicado para a produção de CO_2 .

e) Catálise

O catalisador é ativado dentro do frasco O (ou P) por meio do forno 2 (ou 3) a uma temperatura de 300 a 400°C durante pelo menos uma hora, deixando-o sempre ligado a linha de vácuo. (As torneiras 22, 23, 24 e 25 deverão estar abertas).

Esfria-se o tubo que contém o catalisador até a temperatura ambiente, e mergulha-se num banho de água fria.

Fecha-se a torneira 28. (Mantém-se fechadas as 19, 20 e 25).

O gás é introduzido no catalisador em forma lenta, abrindo-se aos poucos a torneira 35.

O vacuômetro 4 permite acompanhar o andamento da reação.

Quando todo o acetileno reagir, inicia-se a fase de destilação do benzeno.

f) Destilação do Benzeno

Com as torneiras 21, 22, 23, 24, 25, 27 e 28 fechadas, abre-se a 26, para evacuar o recipiente Q. Completada a operação, fecha-se a torneira 28 e coloca-se um banho de nitrogênio líquido em Q.

Abrem-se as torneiras 22, 23 e 25. Aquece-se o recipiente com catalisador a 150°C aproximadamente, utilizando-se do forno que corresponda.

O benzeno é destilado, sendo recolhido no recipiente Q. Esta operação é completada em aproximadamente uma hora.

Completada a destilação, fecha-se a torneira 25 e retira-se o banho de nitrogênio líquido do recipiente Q.

O benzeno sintetizado sempre contém algo de umidade. Uma vez retirado o recipiente com o benzeno, adicionem-se alguns grãos de CaCl_2 anidro, para absorver a água, pipetando-se o benzeno para o recipiente de medição.

ABSTRACT

The developing of a radiocarbon dating laboratory, specially built to deal with carbonate samples from underground water, at the Instituto de Energia Atômica, required the optimization of a benzene synthesizer, and also of the operative conditions of the liquid scintillation counter used in sample measurements.

An average yield of about 70% was obtained in our benzenic synthesis. If more refined conditions were used, better results could have been obtained, but the reported yield is good enough for our necessities.

A comparison of the ages of several shell samples was done between the Geochronology Laboratory, belonging to the Instituto de Geociências at São Paulo University and our dating laboratory. The agreement between the results was fairly good, according to the precision required.

Dating up to 43.000 years may be done at this laboratory provided the sample is equivalent to 70 g carbonates.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ANDERSON, E. C. & LIBBY, W. F. World-wide distribution of natural radiocarbon. *Phys. Rev.*, 81(1):64-9, Jan. 1951.
2. ARNOLD, J. R. Scintillation counting of natural radiocarbon. I. The counting method. *Science (New York)*, 119:155-7, 1954
3. AUDRIC, B. N. & LUNG, J. V. P. Use of dissolved acetylene in liquid scintillation counter for the measurement of C^{14} of low specific activity. *Nature (London)*, 173:992-3, 1954.
4. BARENSEN, G. W. Radiocarbon dating with liquid CO_2 as diluent in a scintillation solution. *Rev. scient. Instrum.*, 28(6):430-2, Jun. 1957.
5. BARKER, H. Radiocarbon dating: large-scale preparation of acetylene from organic material. *Nature (London)*, 172:631-2, 1953.
6. BAXTER, S. & WALTON, A. A theoretical approach to the Suess effect. *Proc. R. Soc. London*, A 318(1533):213-30, Aug. 1970.
7. BRANNON, H. R.; TAGGART JR., M. S.; WILLIAMS, M. Proportional counting of carbon dioxide for radiocarbon dating. *Rev. scient. Instrum.*, 26(3):269-73, Mar. 1955.
8. BROECKER, W. S.; TUCEK, C. S.; OLSON, E. A. Radio-carbon analysis of oceanic CO_2 . *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 7(1):1-18, 1959.
9. BURKE JR., W. H. & MEINSCHIN, W. G. C^{14} dating with a methane proportional counter. *Rev. scient. Instrum.*, 26(12):1137-40, Dec. 1955.
10. CALF, G. E. & POLACH, H. A. Teflon vials for liquid scintillation counting of carbon-14 samples. In: STANLEY, P. E. & SCOGGINS, B. A., eds. *Liquid scintillation counting, recent developments: proceedings of the international symposium on... held in Sydney, Australia, 20-22 August, 1973*. New York, N. Y., Academic, 1974. p.223-34.
11. CRATHORN, A. R. Radiocarbon dating: large-scale preparation of acetylene from organic material. *Nature, (London)*, 172:631-3, 1953.
12. DE VRIES, H. L. & BARENSEN, G. W. Radio-carbon dating by a proportional counter filled with carbon dioxide. *Physica (Amsterdam)*, 19:987-1003, 1953.

13. FERGUSON, C. W. Bristlecone pine resins and esters, *Science (New York)*, 159(3617) **839-46**, Feb. 1968.
14. FERGUSSON, G. J. Radiocarbon dating system. *Nuclonics*, 13(1):18-23, Jan. 1955.
15. FRASER, I., POLACH, H. A.; TEMPLE, H. B.; GILLESPIE, R. Purity of benzene synthesised for liquid scintillation C-14 dating. In: STANLEY, P. E. & SCOGGINS, B. A., eds. *Liquid scintillation counting, recent developments: proceedings of the international symposium on... held in Sydney, Australia, 20-22 August, 1973*. New York, N. Y., Academic; 1974. p.173-82.
16. FUNT, B. L.; SOBERING, S.; PRINGLE, R. W.; FURCHNETZ, W. Scintillation techniques for the detection of natural radiocarbon. *Nature (London)*, 175:1042-3, 1955.
17. GIBBS, J. A. Liquid scintillation counting of natural radiocarbon. *Packard Technical Bulletin*, (8), Jun. 1962.
18. GODWIN, H. Half-life of radiocarbon. *Nature (London)*, 195(8) 984, Sep. 1962.
19. HAMILTON, E. I. Carbon-14 method. In: HAMILTON, E. I., *Applied geochronology*. London, Academic, 1965. p.32-46.
20. HAYES, F. N.; WILLIAMS, D. L.; ROGERS, B. Liquid scintillation counting of natural C¹⁴. *Phys. Rev.*, 92(2) 512-3, Oct. 1953.
21. HEYDMAN, D. & SCHAEFFER, O. A. Constancy of cosmic rays in time. *Physica (Amsterdam)*, 28:1318-23, 1962.
22. HORROCS, D. L. Direct measurement of ¹⁴CO₂ in a liquid scintillation counter. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 19(12) 859-64, 1968.
23. HOUTERMANS, J. & SUESS, H. E. Effect of industrial fuel combustion on the carbon-14 level of atmospheric CO₂. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium of... held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.57-68, (Proceedings series).
24. INTERNATIONAL COMMISSION ON RADIATION UNITS AND MEASUREMENTS, Washington. *Measurement of low-level radioactivity*, Washington, D. C., Jun. 1972. p.47. (ICRU Report, 22).
25. JOHNSON, F. Half-life of radiocarbon. *Science (New York)*, 149(3690):1326, Sep. 1965.
26. KOBAYASHI, Y. & MAUDSLEY, D. V. *Biological applications of liquid scintillation counting*. New York, N. Y., Academic, 1974.
27. LIBBY, W. F. History of radiocarbon dating. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium of... held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.3-25. (Proceedings series).
28. MICHAEL, H. N. & RALPH, E. K. Correction factors applied to Egyptian radiocarbon dates from the Era Before Christ. In: OLSSON, I. U., ed. *Radiocarbon variations and absolute chronology: proceedings of the twelfth Nobel Symposium held at the Institute of Physics at Uppsala University. Uppsala, 11-15 August 1969*. New York, N. Y., Wiley, 1970. p.109-20.
29. NOAKES, J. E.; ISBELL, A. F.; STIPP, J. J.; HOOD, D. W. Benzene synthesis by low temperature catalysis for radiocarbon dating. *Geochim. cosmochim. Acta*, 27:797-804, 1963.

30. NOAKES, J. E.; KIM, S. M.; AKERS, L. Recent improvements in benzene chemistry for radiocarbon dating. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 31:1094-6, 1967.
31. NOAKES, J. E.; KIM, S. M.; STIPP, J. J. Chemical and counting advances in liquid scintillation age dating. In: PROCEEDINGS of 6th International carbon-14 and H-3 dating conference, Pullman, Washington, 7-11 June 1965, [s.n.t.] p.68-71.
32. NOAKES, J. E.; KIM, S. M.; THOMAS, G. A.; AKERS, L. K. *A chemical study of an ambient temperature catalytic benzene synthesis used in radiocarbon dating*. Oak Ridge, Tenn., United States Atomic Energy Commission Division of Technical Information, Feb. 1965. (ORINS-46).
33. NYDAL, R. On the transfer of radiocarbon in nature. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radiocarbon dating and methods of low-level counting: a proceedings of a symposium of . . . held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967, p.119-28. (Proceedings series).
34. OLSSON, I. U. & KARLÉN, I. The half-life of C¹⁴ and the problems which are encountered in absolute measurements on β -decaying gas. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating: Proceedings of a symposium of . . . held in Athens, 19-23 November 1962*. Vienna, 1963. p.3-11. (Proceedings series).
35. PEARSON JR., F. J. & HANSHAW, B. B. Sources of dissolved carbonate species in groundwater and their effects on carbon-14 dating. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotopes in hydrology: proceedings of a symposium of . . . held in Vienna, 9-13 March 1970*. p.271-86. (Proceedings series).
36. PIETIG, F. & SCHARPENSEEL, H. W. Determination of age by liquid scintillation spectrometry. A new catalyst for the synthesis of benzene. *Atompraxis*, 12(2) 95-7, Feb. 1966. (In German).
37. PLATA, B. A. *Equipo para la datacion de Carbono-14*. (Impresso não publicado).
38. PLATA, B. A. *Isotopos en hidrologia*. Madrid, Alhambra, 1972. (ZAIROS, 8 – Sección II, Control y aprovechamiento de las aguas, 4).
39. POLACH, H. A. Application of liquid scintillation spectrometers to radiocarbon dating. In: STANLEY, P. E. & SCOGGINS, B. A., eds. *Liquid scintillations counting, recent developments: proceedings of the international symposium on . . . held in Sydney, Australia, 20-22 August, 1973*. New York, N. Y., Academic, 1974. p.153-71.
40. POLACH, H. A. & STIPP, J. J. Improved synthesis techniques for methane and benzene radiocarbon dating. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 18(6) 359-64, 1967.
41. PRINGLE, R. W.; TURCHINETZ, W.; FUNT, B. L. Liquid scintillation techniques for radiocarbon dating. *Rev. scient. Instrum.*, 26(9) 859-65, Sep. 1955.
42. PRINGLE, R. W.; TURCHINETZ, W.; FUNT, B. L. DANYLUK, S. S. Radiocarbon age estimates obtained by an improved liquid scintillation technique. *Science, (New York)*, 125(3237) 89-70, Jan. 1957).
43. REUNANEM, M. A. & SOINI, E. J. New method for obtaining the quench correction curve in liquid scintillation counting. In: LIQUID scintillation counting, V. 3. London, Heyden & Son, 1974. p.86-93.
44. STARIK, I. E.; RUDENKO, S. I.; ARTEMEV, V. V.; BUTOMO, S. V.; DROZHZHIN, V. M.; ROMANOVA, E. N. Liquid scintillators for radiocarbon dating in archaeology. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 9:13-4, 1960.

45. STUIVER, M. Origin and extent of atmospheric ^{14}C variations during the past 10,000 years. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium of . . . held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.27-40 (Proceedings series).
46. STUIVER, M. & SUESS, H. E. On the relationship between radiocarbon dates and true sample ages. *Radiocarbon*, 8:534-40, 1966.
47. SUESS, H. E. Bristlecone pine calibration of the radiocarbon time scale from 4100 B. C. to 1500 B. C. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioactive dating and methods of low-level counting: proceedings of a symposium of . . . held in Monaco, 2-10 March 1967*. Vienna, 1967. p.143-51. (Proceedings series).
48. SUESS, H. E. Natural radiocarbon measurements by acetylene counting. *Science, (New York)*, 120:5-7, 1954.
49. TAMERS, M. A. Carbon-14 dating with the liquid scintillation counter: total synthesis of the benzene solvent. *Science, (New York)*, 132(3423):668-9, Sep. 1960.
50. TAMERS, M. A. Chemical yield optimization of the benzene synthesis for radiocarbon dating. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 26(11):676-82, 1975.
51. TAMERS, M. A. Routine carbon-14 dating using liquid scintillation techniques. *Acta cient. venez.*, 16:156-62, 1965.
52. TAMERS, M. A. Surface-water infiltration and groundwater movement in arid zones of Venezuela. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotopes in hydrology: proceedings of a symposium of . . . held in Vienna, 14-18 November 1966*. Vienna, 1967. p.339-53.
53. TAMERS, M. A. & SHARPENSEEL, H. W. Sequential sampling of radiocarbon in Groundwater. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotopes in hydrology: proceedings of a symposium of . . . held in Vienna, 9-13 March 1970*. Vienna, 1970. p.241-57. (Proceedings series).
54. TAMERS, M. A.; STIPP, J. J.; COLLIER, J. High sensitivity detection of naturally occurring radiocarbon. I. Chemistry of the counting sample. *Geochim. cosmochim. Acta*, 24:266-76, 1961.
55. UNITED NATIONS. *Ionizing radiations: levels and effects, v.1*. New York, N. Y., 1972. p.42.
56. VOGEL, J. C. Carbon-14 dating of Groundwater. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotopes in hydrology: proceedings of a symposium of . . . held in Vienna, 9-13 March 1970*. Vienna, 1970. p.225-57. (Proceedings series).
57. VOGEL, J. C. Investigation of Groundwater flow with radiocarbon. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Isotopes in hydrology: proceedings of a symposium of . . . held in Vienna, 14-18 November 1966*. Vienna, 1967. p.355-69. (Proceedings series).
58. WEISS, H. G. & SHAPIRO, I. Increased activity of silica-alumina catalysts. *J. Am. chem. Soc.*, 80(13):3195-8, Jul. 1958.

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