

UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS

PROCESO PARA MEDIR LA RADIOACTIVIDAD EN EL  
RADIOCARBONO Y SU UTILIDAD EN EL FECHADO

TESIS

PREVIA OPCION AL TITULO DE

DOCTOR EN QUIMICA INDUSTRIAL

PRESENTADA POR

EVA AIDA BELLEGARRIGUE  
SAN SALVADOR JULIO DE 1970

T  
541.388  
B 439p  
1970  
F. CC. A. Q.

UES BIBLIOTECA CENTRAL



INVENTARIO: 10118056



**UNIVERSIDAD DE EL SALVADOR**

**Rector en Funciones:**

**Arq. Gonzalo Yanes Díaz**

**Secretario:**

**Dr. Ricardo Martínez**

**FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS**

**Decano:**

**Dr. Julio César Morán**

**Secretario:**

**Dr. Elías Alvarado Cornejo**

16 - XI 1970 37734

J U R A D O S:

PRIMER EXAMEN GENERAL DE DOCTORAMIENTO

Dr. MARIO SANTOS

Dr. OSCAR ORLANDO CUELLAR

Dr. RAFAEL ARAUZ RODRIGUEZ

SEGUNDO EXAMEN GENERAL DE DOCTORAMIENTO

Dr. JAIME CACERES

Ing. ENRIQUE SOL MEZA

Ing. ROBERTO ABREGO

TESIS:

Ing. ANIBAL MILAN SILVESTRI

Dr. JAIME CACERES

Dr. HECTOR P. VIGNEAU

En Memoria de mi Madre  
EVA LOVO DE BELLEGARRIGUE

**Dedicatoria:**

**A mi Padre: Manuel A. Bellegarrigue**

**Al Arquitecto: Edgar A. Rodríguez Espinal**

**A mis Hermanos: Víctor Manuel, Bernabé y Edith.**

## RECONOCIMIENTO :

Este trabajo fue realizado gracias a la generosa y valiosa orientación y asesoría del Ingeniero Aníbal Silvestri del Departamento de Física, quien está a cargo del montaje del laboratorio de fechado radiocarbónico en la Universidad de El Salvador.

También agradezco la colaboración y asesoría en la parte inicial de este trabajo a los Doctores Abelardo Tejido y Héctor P. Vigneau, del Departamento de Física.

# I N D I C E

## I INTRODUCCION

Principios Básicos

Desintegración Radioactiva y Determinación de edades

Complicaciones del Método

## II PROCESO QUIMICO DEL FECHADO RADIOCARBONICO

Las Muestras

Su Preparación y Limpieza

Obtención del  $C^{14}O_2$  de la Muestra

Purificación y Recolección de Dióxido de Carbono

Conversión del Dióxido de Carbono en Acetileno

Purificación del Acetileno

Síntesis del Benceno

## III ESTUDIO DE CATALIZADORES EMPLEADOS

## IV DESCRIPCION DEL EQUIPO DE LABORATORIO

## V ANALISIS ESPECTROMETRICO

Descripción de un Espectrómetro de Centelleo Líquido

Mejoras introducidas en los Espectrómetros

## VI ANTECEDENTES DE FECHADO EN EL SALVADOR

## VII CONCLUSIONES

## VIII BIBLIOGRAFIA

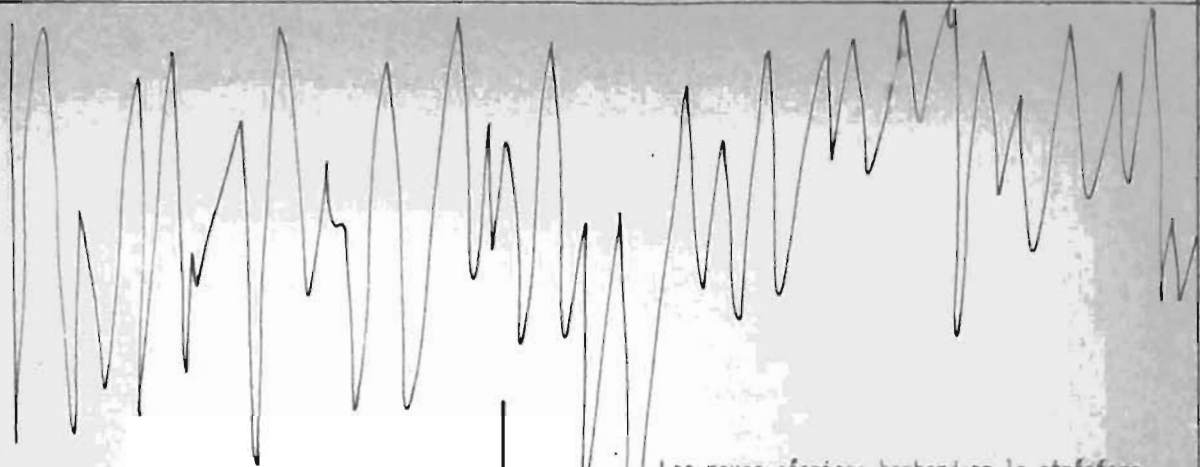


## I L U S T R A C I O N E S

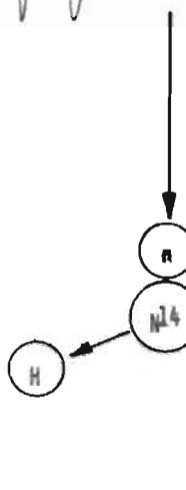
1. PRINCIPIOS BÁSICOS DE LA TÉCNICA PARA FECHAR CON RADIOCARBONO
2. TUBO DE COMBUSTION
3. TUBO DE COMBUSTION
4. VELOCIDAD DE FLUJO VRS. CATALIZADOR
5. LA MESA
6. TREN QUIMICO. SECCION INICIAL
7. TREN QUIMICO. SECCION FINAL
8. CAMARA DE REACCION PARA LA SINTESIS DEL CARBURO DE LITIO
9. APARATO PARA SEPARAR EL BENCENO DEL CATALIZADOR
10. DIAGRAMA DE UN ESPECTROMETRO DE CENTELLEO LIQUIDO

## RESUMEN

Esta tesis se basa en el estudio de trabajos realizados sobre el proceso químico y físico para determinar edades por medio de un isótopo de baja energía como es el carbono-14. En este proceso, se parte de muestras que contienen Carbono, para producir el Dióxido de Carbono, el cual es tratado para obtener acetileno y de éste, con el uso de un catalizador, se sintetiza una muestra líquida de benceno, la que finalmente es preparada para introducirla a un espectrómetro de centelleo líquido. Este aparato electrónico constituye la mejor herramienta utilizada hasta el presente para tratar el benceno líquido en el fechado radiocarbónico.

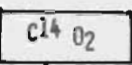


Los rayos c3smicos bombardean la atm3sfera y producen neutr3nes de alta energ3a



Estos neutr3nes reaccionan con 3tomos de nitr3geno para producir radiocarb3no(C<sup>14</sup>) e hidr3geno

El radiocarb3no es oxidado para formar el di3xido de carb3no



Las plantas utilizan di3xido de carb3no radiactivo

Los animales se alimentan de vegetaci3n que contiene radiocarb3no



Quando las plantas o animales mueren, el radiocarb3no decae paulatinamente con una vida media fija, hasta convertirse otra vez en nitr3geno.

## CAPITULO I

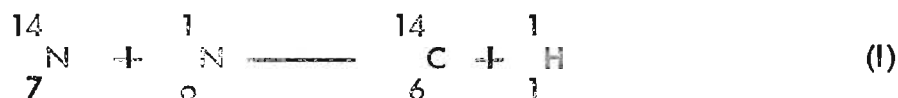
### INTRODUCCION

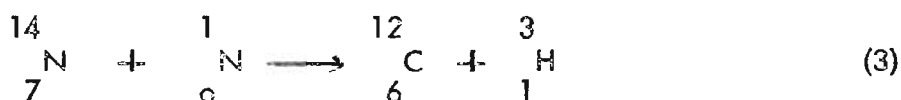
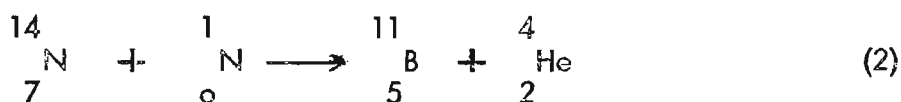
#### PRINCIPIOS BASICOS DE LA TECNICA DEL FECHADO RADIOCARBONICO.

Los rayos c3smicos entran en la atm3sfera de la tierra y producen part3culas no cargadas llamadas neutrones (Gross, 1934).

Se ha demostrado que existe una m3xima concentraci3n de neutrones en la regi3n de los 12,000 mts. de altura producidos por rayos c3smicos primarios dentro de la atm3sfera, lo cual es una evidencia de que los neutrones son part3culas secundarias; tambi3n se ha demostrado que son part3culas inestables que se descomponen en un prot3n y un electr3n y tienen una vida media de 12 minutos, por lo que los neutrones producidos en el sol no tendr3an tiempo de llegar a la tierra.

Cuando estas part3culas chocan con otros 3tomos, pueden verificar la transmutaci3n de los n3cleos de estos 3tomos en otros. Los mayores constituyentes de la atm3sfera son el ox3geno (23.140 % en peso) y el nitr3geno (75.517 % en peso), pero el primero es notablemente inerte al bombardeo con neutrones, siendo el segundo el que verifica con 3stos una reacci3n nuclear produciendo el carbono-14.





La reacción (1) por su sección eficaz ( $1.7 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$ ) da como resultado la producción de carbono-14. Esta sección de absorción de neutrones es mucho mayor que las correspondientes a (2) y (3) considerando que se trata de estas tres reacciones con neutrones de baja energía. Los neutrones provenientes de los rayos cósmicos se convierten casi totalmente en carbono-14 porque no hay probabilidad de que otro proceso absorba más de un 2% de estos neutrones. Se supone que la velocidad de producción de carbono-14 es igual a la velocidad de producción de neutrones; en términos de masa puede decirse que la producción anual de carbono-14 en la tierra es igual a 7.5 Kgr.

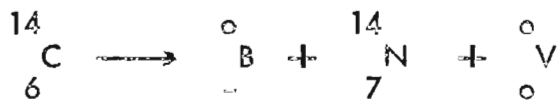
#### Distribución del Carbono-14 en la naturaleza.

Se sabe que la mayor parte de la producción de carbono-14 tiene lugar en la región superior de la tropósfera y las regiones bajas de la estratósfera. El carbono-14 es químicamente idéntico al carbono-12; excepto por los efectos del fraccionamiento isotópico, ambos se oxidan formando dióxido de carbono ( ${}^{14}\text{CO}_2$  y  ${}^{12}\text{CO}_2$ ). El carbono-14 se distribuye casi uniformemente por toda la naturaleza ya que el dióxido de carbono baja a la superficie de la tierra donde es absorbido por las plantas, y como éstas sirven de

alimento a los animales y al hombre, son las principales transmisoras del carbono-14. Por otra parte, el carbono-14 entra en los océanos y lagos por medio del dióxido de carbono de la atmósfera y éste verifica una reacción de intercambio con los iones carbonato y bicarbonato disueltos en las aguas. El carbono-14 alcanza la vida vegetal marina por medio de la fotosíntesis y luego regresa al océano por la descomposición de éstas.

### Equilibrio Radioactivo.

La cantidad de carbono-14 en el recipiente de intercambio\* no aumenta indefinidamente, sino que permanece a un nivel constante, esto es, suponiendo que la velocidad de producción es constante, ya que el carbono-14 se desintegra y se convierte nuevamente en nitrógeno-14, emitiendo al mismo tiempo partículas Beta con una energía cinética máxima de 160 Kev.



Esta desintegración es un proceso espontáneo, pero con una velocidad promedio tan baja que para un número dado de átomos de C-14 se desintegra solamente el 1% aproximadamente después de 30 años. La cantidad de carbono-14 en equilibrio sobre la tierra, se obtiene simplemente de la rela-

---

\* Todo el carbono-14 que se encuentra en equilibrio en la tierra (agua, vegetación, animales)

ción entre la velocidad de desintegración a la velocidad de producción (7.5 Kgr. por año), así:

Si  $X$  es la cantidad de Kgr. en equilibrio, entonces:

$$X \times 1/100 = 80 \times 7.5$$

$$X = 60 \text{ toneladas métricas}$$

### Radioactividad Específica del Carbono Natural.

En un gramo de carbón natural hay  $5.02 \times 10^{22}$  átomos de carbono, de los cuales  $6.3 \times 10^{10}$  son de carbono-14. Las pequeñas concentraciones de carbono-14 se detectan debido a los rayos Beta emitidos cuando los átomos de carbono se desintegran de acuerdo a la ecuación anterior, si una muestra fue parte del recipiente de intercambio y si se desintegra el 1% de los átomos de carbono en 80 años, se medirán 15 desintegraciones por minuto por gramo de carbono natural. Esta es la velocidad de emisión de las partículas Beta o sea el equivalente de 6.75 micromicrocuries, (Curie es equivalente a  $3.7 \times 10^{10}$  desintegraciones /seg.).

Este valor para la radioactividad específica del carbón natural se ha derivado de la velocidad de producción del carbono-14, del tamaño del recipiente de intercambio y de la velocidad de desintegración del carbono-14.

## DESINTEGRACION RADIOACTIVA Y DETERMINACION DE EDADES.

La velocidad de desintegración de un isótopo radioactivo es exponencial, y en términos matemáticos se representa por una ecuación diferencial.

$$\frac{dN}{dt} = -\lambda \times N \quad (1)$$

$N$  = número de átomos de carbono-14 presentes en la muestra para un tiempo  $t$ .

$\lambda$  = constante de desintegración

$t$  = tiempo.

Resolviendo la ecuación (1) por integración se tiene:

$$N = N_0 e^{-\lambda t} \quad (2)$$

$N_0$  = al número inicial de átomos de carbono-14 cuando  $t = 0$ .

Esta ecuación puede representarse así:

$$\begin{aligned} \log N &= \log N_0 - \lambda t \log e \quad \text{o,} \\ \log N &= \log N_0 - 0.434 \lambda t \quad (3) \end{aligned}$$

Por lo general, la velocidad de desintegración se expresa en términos de vida media,  $T$ . es decir el valor de  $t$  para el cual  $N = 1/2 N_0$  o sea que:



$$\begin{aligned}
 1/2 N_0 &= N_0 e^{-\lambda t} \\
 \lambda &= 0.693/T \quad (4) \\
 T &= 0.693/\lambda
 \end{aligned}$$

Experimentalmente se obtiene el valor de  $\lambda$ , por medidas en carbono-14 producido artificialmente y el valor de  $T$  deducido de esta manera es  $5.568 \pm 30$  años.

$$\begin{aligned}
 \text{O sea que después de } 5.570 \text{ años (T)} \quad N &= 1/2 N_0 \\
 \text{después de } 22.280 \text{ años (4T)} \quad N &= 1/16 N_0
 \end{aligned}$$

Sustituyendo la ecuación (4) en la (3) y despejando  $t$  tenemos:

$$t = 3.333 T (\log N_0 - \log N)$$

Como  $N_0$  puede encontrarse midiendo la actividad en equilibrio, o sea el número de desintegraciones por minuto por gramo de carbono-14 en una muestra viviente, o sea la actividad del carbono actual que es igual a 15/d/m/gr.

$N$  = será la medida de la actividad de la muestra que tiene un tiempo  $t$  (este valor será menor de 15 d/m/gr).

## COMPLICACIONES DEL METODO.

La idea básica del fechado radiocarbónico es bastante simple y descansa sobre tres suposiciones fundamentales:

- 1) Que la concentración de radiocarbón es la misma en todas las partes del recipiente de intercambio.
- 2) Que esta concentración no ha cambiado con el tiempo.
- 3) Que la vida media del carbono-14 es de  $5565 \pm 30$  años. Si el valor aceptado para la vida media del carbono-14 tiene cierto porcentaje de error, entonces existirá un error sistemático de igual valor para todas las edades determinadas por medio de carbono-14.

Se pueden citar algunos motivos que pueden causar variaciones en las primeras dos suposiciones mencionadas anteriormente:

- a) Variación en la velocidad de producción del C-14.
- b) Variación en las dimensiones del recipiente de intercambio.
- c) Velocidades finitas de mezclado entre las diferentes partes del recipiente (en contra de la suposición del mezclado instantáneo).
- d) Fraccionamiento isotópico, es decir absorción preferente del C-14 en relación al C-12 por algunas partes del recipiente de intercambio.

Respecto a los literales (a) y (b) es difícil obtener pruebas definidas, excepto si se trata de una muestra cuya edad es conocida por otro método. Sin embargo, existen dos efectos recientes que aumentan las posibilidades de variación para (a) y (b) y estos son: las producciones radiocarbónicas originadas por las pruebas de la bomba H y la dilución del  $C^{14}O_2$  por la quema de los combustibles fósiles que producen ciertos cambios en las concentraciones presentes de radiocarbono. Esto es llamado "Efecto Suess".

Con relación a la producción de  $C-14$  por las pruebas de la bomba H, se ha calculado que las explosiones de la bomba H, han producido aproximadamente media tonelada de  $C^{14}$  hasta Julio de 1959. Una distribución uniforme del  $C^{14}$  en el recipiente de intercambio produciría un aumento de un poco más del 1%. Sin embargo, las diferencias en la naturaleza del mezclado, producen efectos temporales mucho más grandes.

#### El Efecto Suess.

La combustión de la hulla y del petróleo libera a la atmósfera grandes cantidades de dióxido de carbono, prácticamente exento de  $C^{14}$  y esto, se debe a que tanto la hulla como el petróleo se han deparado del recipiente de intercambio hace muchos millones de años. Así ocurre que muestras de madera que han crecido en 1850 (antes de la revolución industrial) tiene mayor concentración de  $C^{14}$  que las crecidas en 1950 (antes de la bomba H).

Se ha comprobado que la radioactividad del dióxido de carbono atmosférico es menor en las grandes ciudades que en otras áreas de menor uso de estos combustibles.

### Limitaciones del Método.

El método para fechar con carbono-14 ofrece algunas limitaciones en lo que respecta a la cantidad de años que pueden determinarse; con una buena aproximación se determinan edades hasta de 35.000 años. Para muestras más viejas el método es menos exacto debido a que el número de desintegración es menor y es más difícil de medir, ya que cualquier alteración causa grandes errores, además el rango de aproximación se hace mayor.

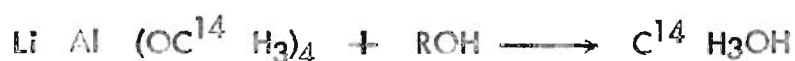
## CAPITULO II

### PROCESO QUIMICO PARA PREPARAR EL CARBONO-14 QUE SE UTILIZARA EN FECHADO.

En este proceso la muestra a la que se le va a determinar la edad debe transformarse en una sustancia orgánica líquida, debido a que en la actualidad se utilizan espectrómetros de centelleo líquido para determinar la actividad específica del carbono-14 y para utilizar estos aparatos se necesita que el carbono-14 esté contenido en una sustancia líquida.

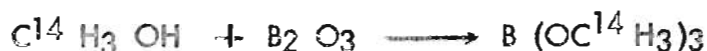
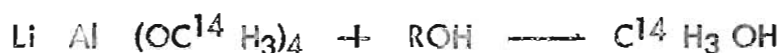
El proceso que se describirá con detalle será aquel en que se sintetiza el benceno, pero es de interés mencionar que a través de los años se han ensayado y utilizado otras síntesis con este mismo fin, entre las que pueden citarse:

a) Síntesis del Metanol



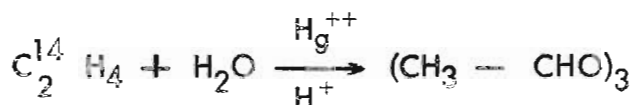
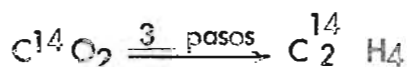
Este método ha sido usado por Funt y Pringle y por Delaney y Mc Aulay, encontrándose ciertos inconvenientes porque el alcohol así preparado contiene 37.5% de carbono proveniente de la muestra original. Además, en los contadores causa altas pulsaciones, las cuales no son aceptables.

b) Síntesis del Trimetil Borato



Esta síntesis ofrece mejores ventajas que la anterior porque incorpora más carbono-14 que el metanol y las pulsaciones altas en los contadores son menores.

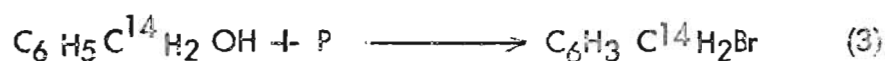
c) Síntesis del Paraldehído



Esta síntesis es ligeramente más compleja que la utilizada para obtener acetileno y el rendimiento puede ser afectado en un 30%. Todos los átomos de carbono son derivados de la muestra original, pero el compuesto contiene solamente 54% de carbono: si se obtiene un 72.3% de Paraldehído quiere decir que la muestra final tendrá 40% de carbono de la muestra inicial.

d) Tolueno





Sería ideal que se pudiera convertir una muestra arqueológica en tolueno  $\text{C}_7^{14}\text{H}_8$  donde todos los carbonos provinieran de la muestra original. Desafortunadamente es excesivamente difícil preparar tolueno, con  $\text{C}_7^{14}$ . En la síntesis indicadas por las ecuaciones (1), (2), (3), (4) se obtiene tolueno,  $-\text{C}^{14}$  pero sólo el carbono metilo proviene de la muestra original.

La síntesis del benceno:



Esta síntesis ofrece varias ventajas sobre las mencionadas anteriormente, estas son:

- a) el benceno contiene el 92% de carbono
- b) tiene excelentes propiedades de centelleo
- c) es estable y
- d) puede producirse totalmente de la muestra original.

En el proceso químico para sintetizar el benceno se realizan las siguientes operaciones:

- 1) preparación de la muestra a fechar
- 2) combustión en la muestra para obtener el  $C^{14}O_2$
- 3) purificación y recolección del  $C^{14}O_2$
- 4) conversión del  $C^{14}O_2$  en acetileno
- 5) purificación del acetileno y
- 6) síntesis del benceno

### Las Muestras

Las muestras que se utilizan en este proceso tienen que ser de origen orgánico o materiales carbonatados que forman parte del recipiente de intercambio. Estas muestras generalmente tienen valor arqueológico o geológico y pueden ser pedazos de madera, papel, hilos, huesos, carbón, conchas, etc.

### Su Preparación y Limpieza

Para comenzar este proceso, la muestra debe estar completamente limpia, para ésto se inspecciona, y se determina la clase de impurezas externas para saber el tratamiento a seguir. Unas veces las impurezas pueden ser removidas manualmente como en el caso de maderas viejas que tienen musgos jóvenes, éstos se eliminan fácilmente por medio de un lavado y un cepillado. Pero por seguridad, las muestras en todos los casos, deben lavarse con soluciones diluidas de alcali para eliminar el ácido húmico ( $C_{30}H_{30}O_{15}$ ) el cual es componente del humus formado por descomposición de materias vegetales en ausencia de aire, que es el caso general en muestras arqueológicas, o de cualquier otro tipo de impurezas ácidas, después se lava con agua destilada libre



de dióxido de carbono. Seguidamente se lava con una solución diluida de ácido para eliminar las impurezas básicas y finalmente, la muestra se lava con agua pura sin dióxido de carbono.

Los ácidos empleados para este tipo de limpieza son generalmente ácido clorhídrico al 1%, ácido fosfórico al 20% y ácido sulfúrico al 12% y como alcalis el más usado es el Na OH.

Las técnicas empleadas pueden variar con la clase de muestra y las impurezas que éstas contengan, H. Barker trata los materiales con HCl al 1% para eliminar contaminaciones de carbonatos, si la muestra es carbón lo extrae totalmente con HCl caliente al 1%, luego agrega NaOH caliente al 1%, para eliminar ácido húmico y continúa el tratamiento lavando la muestra con ácido clorhídrico con el objeto de eliminar el alcali y finalmente con agua destilada para eliminar el ácido.

Una precaución importante es evitar que la muestra se contamine con impurezas radioactivas, porque éstas son difíciles de eliminar y producen grandes errores en los resultados finales.

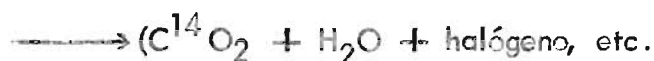
### Obtención del $C^{14}O_2$ de la muestra.

El  $CO_2$  se puede obtener por dos métodos, el húmedo o el seco. La elección del método a seguir dependerá de la clase de muestra.

En el húmedo se usa generalmente el método de Van Slyke, el cual consiste en tratar la muestra con una mezcla oxidante compuesta por ácidos: Sulfúrico fumante, Crómico, fosfórico e iódico, obteniendo como resultado la

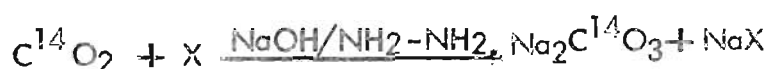
formación de dióxido de carbono, casi siempre con impurezas de halógenos.

Muestra Original (C-14, H, x etc.) + mezcla oxidante  $\longrightarrow$



x = halógenos

Los productos de esta reacción se tratan con una solución alcalina de hidracina para reducir los halógenos y los gases que no son absorbidos por la solución, son expulsados.



El carbonato formado se trata con ácido láctico liberándose el  $\text{C}^{14}\text{O}_2$  exento de impurezas, los otros componentes de la mezcla no quedan en libertad porque el ácido láctico no es lo suficientemente fuerte para actuar sobre ellos.

#### Obtención de Dióxido de Carbono a partir de Conchas con el Método Húmedo.

Si la muestra es carbonatada, en especial conchas, lo más conveniente es tratarlas con ácido para obtener el dióxido de carbono así:

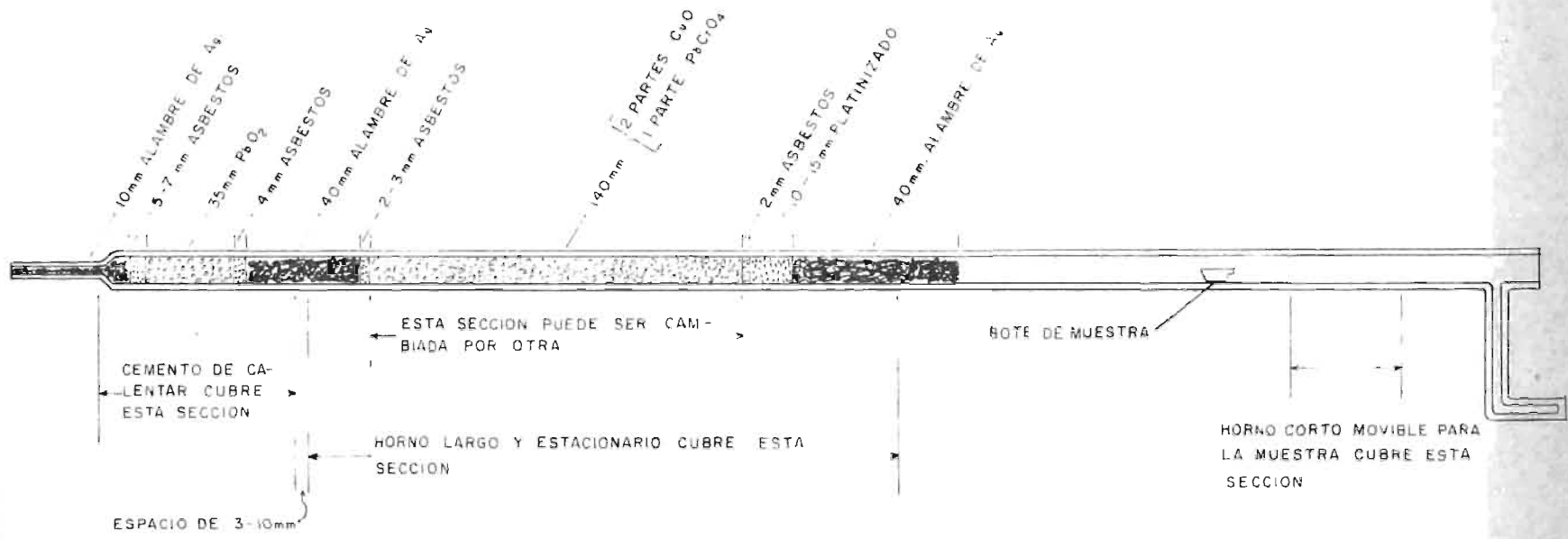


Pero debe considerarse la clase de ácido y la concentración de éste, para obtener un buen rendimiento y una velocidad de producción adecuada. Para este estudio se realizaron varios experimentos en conchas, tratadas con distintos ácidos a distintas concentraciones: ácido clorhídrico, sulfúrico, y

fosfórico y se encontró que lo más apropiado es utilizar una mezcla de volúmenes iguales, de ácido clorhídrico al 2% y ácido sulfúrico al 2% a temperatura de 30°C, también el ácido clorhídrico al 1% y al 2% da un rendimiento bueno a una velocidad aceptable.

### Combustión Seca

- a) La combustión seca consiste en la oxidación directa de la muestra en contacto con una corriente de oxígeno. En este método se introduce la muestra (madera, papel, carbón y otros tipos) en un tubo de combustión y ésta se quema en contacto con una corriente de oxígeno. El tubo en su interior tiene secciones rellenas con distintos reactivos, algunos de ellos sirven para eliminar impurezas que acompañan al dióxido de carbono y otros para ayudar a que la combustión sea completa. Ver Figura No.2.
  
- b) En la Universidad de Texas, Austin, Texas U.S.A., utilizan un tubo de combustión construido de una manera especial para que el oxígeno esté más tiempo en contacto con la muestra lo que evita que se introduzcan reactivos que catalicen la combustión. Este tubo, el cual puede observarse en la Figura No.3 consta esencialmente de dos tubos concéntricos de vidrio, colocándose la muestra en el tubo interno. Dos corrientes de oxígeno se introducen al tubo por las secciones A y B; la corriente que entra por A pasa directamente sobre la muestra para verificar la combustión. La corriente que entra por B se reúne con los gases de combustión en el punto C, ésto es de gran



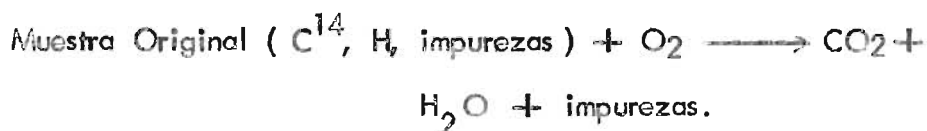
TUBO DE COMBUSTION

utilidad porque los compuestos gaseosos que no han completado su combustión, lo hacen al ponerse en contacto con esta nueva corriente de oxígeno. El calentamiento del tubo se realiza, por la parte externa con mecheros potentes.

La parte D es una trampa para gases que ayuda a disminuir la velocidad del flujo.

La purificación del dióxido de carbono se realiza fuera del tubo con soluciones colocadas en frascos lavadores.

La combustión de una muestra puede representarse por la ecuación:



### Purificación y Recolección del Dióxido de Carbono.

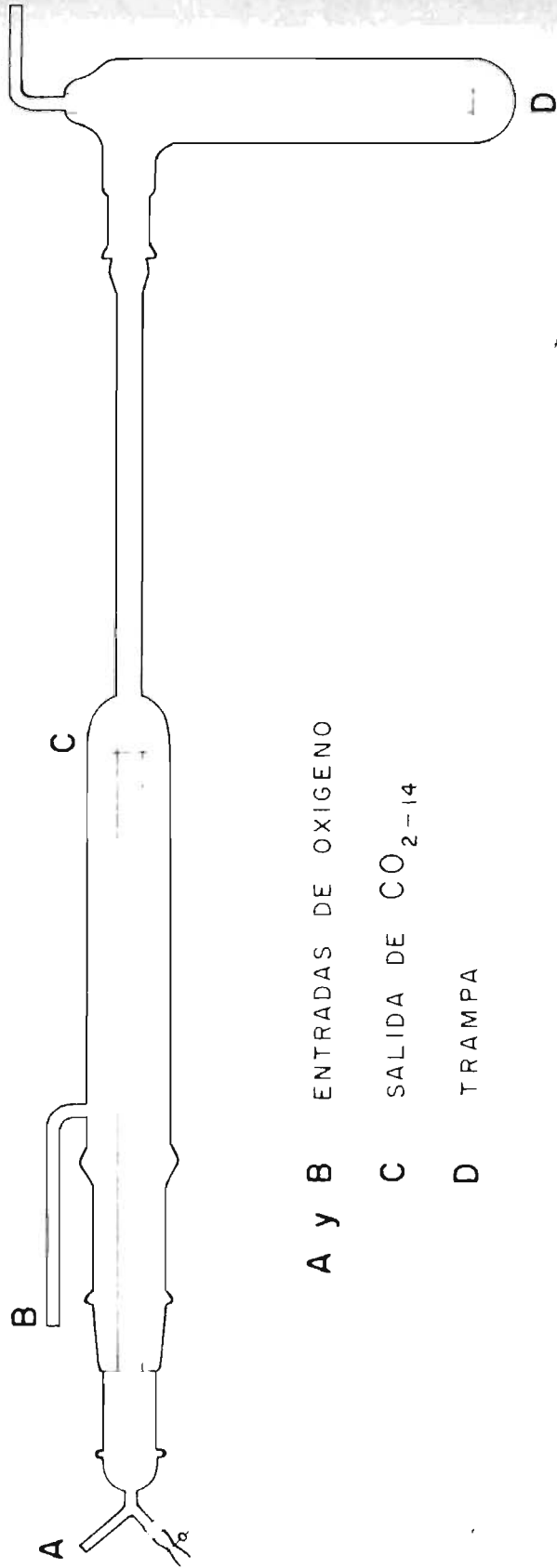
El procedimiento de purificación del dióxido de carbono varía de acuerdo a las impurezas que pueden contener las muestras, lo mismo que con el proceso empleado para obtenerlo. Así cuando se desea obtener dióxido de carbono químicamente puro, por combustión seca según el proceso A, el tubo de combustión se rellena con los siguientes compuestos, en el orden que se mencionan: alambre de plata, peróxido de plomo, plata, mezcla de dos partes de óxido de cobre para una de cromato de plomo, platino y finalmente plata. Las secciones de plata, eliminan cloro, bromo, iodo y óxido de

azufre, el relleno de peróxido de plomo reacciona y retiene los óxidos de nitrógeno. La mezcla de óxido de cobre y cromato de plomo, actúa como un agente oxidante transformando monóxido de carbono y se transforma en dióxido de carbono. El relleno de platino ayuda a la combustión de anillos condensados particularmente aquellos que contienen grupos metilos, los cuales pueden desprenderse en forma de metano y escaparse sin sufrir combustión. Entre cada relleno se coloca una sección de asbesto, el cual ofrece cierta resistencia al flujo de los gases, aunque debe tenerse en cuenta que se expande con el calor. La longitud adecuada de cada relleno puede observarse en la Figura No.2.

El agua formada en la combustión, es también una impureza del dióxido de carbono y puede ser absorbido por perclorato de magnesio anhidro o dehidrita, este se coloca en un tubo adicional, el cual se une al tubo de combustión.

Cuando el procedimiento empleado para obtener dióxido de carbono es el correspondiente al literal (b) o a métodos en los que se emplea combustión húmeda, la purificación se hace fuera del aparato en el cual se está produciendo. Los gases de combustión se hacen borbotear en 3 frascos lavadores conectados en serie que contienen: el primero una solución de nitrato de plata para eliminar halógenos, el segundo una solución de permanganato de potasio y el tercero una solución de dicromato de potasio. Estas dos últimas son oxidantes fuertes y eliminarán impurezas reductoras.

El dióxido de carbono  $C^{14}O_2$  después de este tratamiento, todavía contiene agua y para eliminarla se pasa por una trampa fría, la cual es en-



A y B ENTRADAS DE OXIGENO

C SALIDA DE  $\text{CO}_2-14$

D TRAMPA

## TUBO DE COMBUSTION

friada con alcohol isopropílico o acetona y hielo seco, el vapor de  $H_2O$  se congela y el dióxido de carbono se pasa a través de dos trampas enfriadas con nitrógeno líquido, para lograr recoger finalmente el dióxido de carbono gaseoso, seco y puro, en forma sólida. Se utilizan dos trampas para que la recogida del gas sea rápida y cuantitativa. El oxígeno utilizado se extrae del sistema por succión. Cuando todo el dióxido de carbono gaseoso ha sido recogido (o congelado), el nitrógeno líquido se remueve de las trampas y entonces el dióxido de carbono se sublima y es transferido a un cilindro de volumen conocido y cuya presión puede determinarse. Con estos datos se calcula la cantidad de dióxido de carbono obtenido. Esta información es necesaria para calcular la cantidad de litio metálico que se necesita para reducir el dióxido de carbono a carburo de litio.

#### Conversión del Dióxido de Carbono en Acetileno.

Esta parte del proceso puede ser realizada por varios procedimientos, siendo uno de ellos el practicado por Baker (1953) en el cual se utiliza el litio metálico, ya que éste no presenta peligro de explosión, y el tren químico empleado no expone la muestra a la atmósfera. La conversión se realiza en dos pasos consecutivos.

a) Se reduce el dióxido de carbono a carburo de litio:



b) Se hidroliza el carburo de litio:



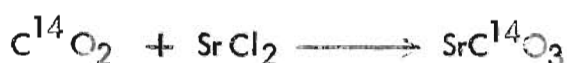


En el primer paso de la conversión, la cantidad de litio que se utiliza puede ser el 50% de exceso sobre la cantidad estequiométrica requerida, para asegurarse de un mejor rendimiento, esta cantidad equivale a 2.4 gr. de litio por cada litro de  $C^{14}O_2$ . El litio, en forma de balas, se dispersa sobre el fondo de la cámara de reacción, la cual se cierra y se le aplica vacío por unos diez minutos para asegurarse que no existen escapes, después manteniendo el vacío, se aplica calor a la cámara durante veinte minutos aproximadamente hasta que el litio se haya fundido y tome un color rojo vivo ( $600^{\circ}C$  aprox.), el cual puede observarse por medio de una ventana de vidrio que la cámara posee en su parte superior. Si sobre la masa de litio fundido se observa un color verde, casi fosforescente se debe a que el vacío no es perfecto y que ha entrado aire a la cámara. En este caso debe encontrarse y repararse el agujero, cambiar el litio y repetir el calentamiento. Cuando el litio está fundido se suspende la evacuación y el dióxido de carbono gaseoso se transfiere desde su depósito a la cámara de reacción con una velocidad controlada. La formación de carburo de litio se lleva a cabo en la cámara de reacción bajo una presión reducida (10-20 cm. de Hg.), lo cual ayuda a que el dióxido de carbono se transfiera cuantitativamente desde su depósito. Esta reacción es exotérmica y la temperatura sube hasta  $720^{\circ}C$  aproximadamente, observándose un color rojo anaranjado. Para determinar que la reacción ha sido completa debe mantenerse una presión constante (1-2 mm. de Hg.) en el depósito de dióxido de carbono. Se reanuda una evacuación activa en la cámara manteniendo la temperatura de reacción por un período de 30 minutos aproximadamente para eliminar el Radón y otros gases que pueden haberse formado en la reacción. Esta evacuación dura de 60 a 90 minutos. Luego la cámara se deja enfriar hasta temperatura ambiente.

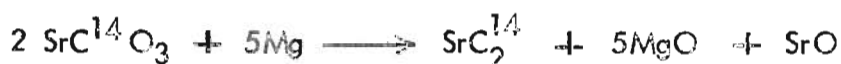
En el segundo paso de la conversión, o sea en la hidrólisis del carburo de litio, se introduce un flujo suave de agua destilada hasta el fondo de la cámara donde se encuentra el carburo de litio, formándose inmediatamente el acetileno. El gas acetileno producido sale con impurezas tales como hidrógeno y vapor de agua.

Investigadores como Crathorn y Leasmore sustituyen el litio por Bario para obtener acetileno considerando el aspecto económico.

Otro procedimiento para convertir el dióxido de carbono en acetileno, fue el utilizado por Sues (1954). Esta técnica consiste en precipitar el dióxido de carbono a carbonato de estroncio.



El carbonato de estroncio seco, se mezcla con magnesio y se calienta para obtener carburo de estroncio.



El carburo de estroncio se hidroliza para obtener el acetileno.



La inconveniencia de este método es que cuando se trabaja en gran escala, el producto final resulta con variaciones, aunque Max Dowell y colaboradores perfeccionaron este procedimiento (1964). La facilidad de este método es que se puede modificar si se utilizan carbonatos alcalinos diferentes o si se usa un metal distinto al magnesio. Para escoger la modificación

a usarse en el fechado radiocarbónico se toma en cuenta varias consideraciones, siendo una de ellas la económica. Muchas veces se usa carbonato de bario y bario metálico, en forma de limaduras, por ser este metal más barato que el magnesio.

Otra consideración, es la radioactividad natural. El bario y las preparaciones del bario tienen la desventaja de estar generalmente contaminadas de radio, en cambio otros metales y compuesto metálicos alcalinos terrosos como el estroncio y el calcio y sus preparaciones, son menos propensos a la contaminación.

Otra consideración es la forma física de los reactivos. Los carburos alcalinos y alcalinos térrosos se preparan fácilmente por reacción de los carbonatos respectivos con metales como el bario, litio o magnesio. El uso de bario se hace por medio de limaduras, las cuales se obtienen con un trabajo laborioso sobre bario comercial que generalmente se obtiene en forma de terrones o sea en fragmentos grandes. El tratamiento del litio, en la actualidad resulta fácil y económico con relación al mayor costo y esfuerzos de laboratorio necesarios para tratar con otros métodos. El magnesio, por ejemplo, es fácilmente aprovechable en todas sus formas físicas: limaduras, polvo, virutas, etc. y ésta es la razón por la cual es escogido en muchos casos para la producción de carburo

### Purificación del Acetileno

De acuerdo a la técnica aplicada por Barker (1953) para purificar el acetileno, se hace pasar éste a través de las columnas de purificación, la

primera de las cuales contine lana de vidrio impregnada con solución de hidróxido de sodio al 50%. Estas eliminan impurezas que acompañan al acetileno especialmente amoníaco.

Según el procedimiento empleado por Noakes y colaboradores, el acetileno que viene de la cámara se debe pasar a través de una trampa de alcohol esopropílico o acetona y hielo seco para eliminar el vapor de agua que lo acompaña y después se pasa el acetileno a través de dos columnas purificadoras, la primera de las cuales contine pentóxido de fósforo y la otra, ascarita. Estas columnas sirven para retener los residuos de vapor de agua y amoníaco. Una vez el acetileno está fuera de las columnas purificadoras, se recoge cuantitativamente en dos trampas refrigeradas con nitrógeno líquido, en las cuales el acetileno se solidifica. El hidrógeno que lo acompaña se extrae por succión.

### Síntesis del Benceno.

El acetileno puro puede llevarse desde la trampa purificadora o desde un recipiente de reserva a la columna que contine el catalizador. En muchos laboratorios donde se sintetiza el benceno, usando como catalizador el pentóxido de vanadio y alumina como soporte, en forma de pelotitas de 1/8" de diámetro y con un área superficial mayor de 100 m<sup>2</sup>/gr. Este catalizador debe ser activado antes de su uso inmediato y esto se logra calentándolo en una columna a 300° C durante dos horas y con un vacío de 1 mm. Hg. Cuando esto se ha hecho se transporta el acetileno a la columna\* man-

\* Un control cuidadoso de la velocidad del flujo del acetileno no es necesario porque esto no influye mucho en el rendimiento.

teniendo la temperatura a  $13^{\circ}\text{C}$ . Al ponerse en contacto el acetileno con el catalizador, se efectúa la ciclación del acetileno es decir, la transformación del acetileno en benceno. (Esta reacción es ligeramente exotérmica), y el volumen del benceno líquido será menor que el del acetileno.

La síntesis se ha completado cuando se observa una presión constante en un manómetro adaptado al depósito de almacenamiento.

Se separa el benceno del catalizador, calentándolo a una temperatura de aproximadamente  $100^{\circ}\text{C}$  durante una hora. Al evacuar la columna con un vacío de 1 mm. Hg. se recoge el benceno en una trampa fría de alcohol isopropílico y hielo seco que está unido a la columna del catalizador. Ver Figura No.9.

Con una hora de calentamiento se obtiene una extracción como de 95% del benceno removible y con otra hora adicional se obtendría el 5% restante.

El benceno sintetizado debe guardarse en condiciones de refrigeración si no es utilizado inmediatamente después de su obtención.

## CAPITULO III

### ESTUDIO DE CATALIZADORES EMPLEADOS EN LA SINTESIS DEL BENCENO A PARTIR DE ACETILENO.

La preparación de benceno por polimerización de acetileno ha sido objeto de muchos estudios y experimentos. Entre estos se puede mencionar:

1o.) La ciclación de benceno se llevó a cabo por pirólisis, pero este método se abandonó debido a que los rendimientos obtenidos eran relativamente bajos (30%) además, se necesitaba hacer una purificación y destilación del producto.

2o.) El método de Pichat y colaboradores, ellos investigaron la polimerización usando el catalizador de Reppe que está formado por trifenil dicarbonil fosfina, níquel (0),  $[Ni(C_6H_5)_3 P (CO)_2]$ , pero fue descartada debido a la dificultad de manejar acetileno bajo presión, ya que en estas condiciones tiene propiedades explosivas.

3o.) Tamers en 1952 polimerizó acetileno a  $600^{\circ}C$  y obtuvo benceno químicamente puro, pero esta prueba no se puso a funcionar por que se determinó un fraccionamiento isotópico.

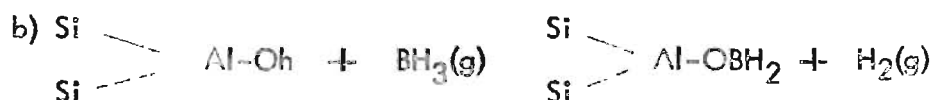
4o.) El método utilizado en algunos laboratorios como el de la Universidad de Texas y el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas, consiste en un catalizador de sílica-alúmina activado con diborano, el cual fue inventado por Weiss y Shapiro y fue adaptado al fechado radiocarbónico por

Noakes. Con este catalizador han obtenido rendimientos de 60% y han realizado un estudio de las propiedades químicas de este catalizador con el objeto de aclarar el mecanismo responsable de la reacción en la que el gas acetileno se convierte en benceno. Así, las ecuaciones siguientes presentan el tratamiento necesario para el catalizador antes de aplicarlo a la síntesis de benceno a partir de acetileno.

1o.) Deshidratación del catalizador de sílica-alúmina:



2o.) Activación con diborano  $\text{B}_2\text{H}_6$  del catalizador de sílica alúmina deshidratada.



Para encontrar la temperatura a la cual la sílica alúmina pierde las moléculas de agua que tiene asociado, se realizaron análisis térmicos diferenciales y se encontró que el  $\text{H}_2\text{O}$  asociado puede ser removido a una temperatura de  $342^\circ\text{C}$ ., pero que a temperaturas mayores, se desprende el grupo hidróxido de la molécula de sílice alúmina lo cual no es conveniente. Un secado adecuado de la sílice alúmina es de suma importancia para la activación del catalizador ya que la presencia de agua asociada al catalizador trae como resultado la formación de ácido bórico, cuando éste reacciona con el hidruro de

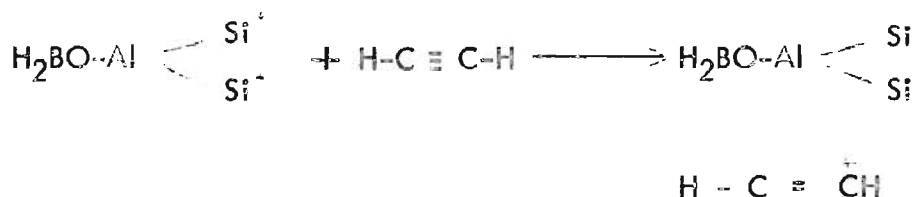
boro ( $\text{BH}_3$ ). Si después del calentamiento se han eliminado el grupo hidróxi-  
do de molécula ( $\begin{matrix} \text{Si} \\ \text{Si} \end{matrix} \text{ > AL-OH}$ ) el resultado es una activación pobre,  
debido a que el hidruro de boro tendrá poco sitios de ataque en las moléculas  
de sílica alúmina.

Los sitios reactivos del catalizador se investigaron por un examen de  
las propiedades catalíticas de la alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) y de la sílica alúmina  
( $\text{Si O}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ ) en la síntesis del benceno. Ambos catalizadores se ensa-  
yaron sin ser activados con diborano y activándolos con diborano. Los resul-  
tados obtenidos fueron: la alúmina, con activación y sin activación con di-  
borano no dió ningún rendimiento. El catalizador de sílica-alúmina sin acti-  
varlo con diborano es capaz de sintetizar una pequeña cantidad de benceno,  
y activado con diborano se obtienen de 60% aproximadamente. Debido a la  
inactividad del catalizador de alúmina con o sin activación con diborano se  
deduce que tanto el boro como el ión aluminio  $+3$  no son sitios potencia-  
les para que las moléculas de acetileno se unan. Por otra parte los altos  
rendimientos de benceno obtenidos con el catalizador de sílica-alumina indi-  
can que el ión de silicio  $+4$  es un sitio reactivo y que la adición del  
hidruro de boro al catalizador aumenta las propiedades reactivas del ión sili-  
ca. El papel que desempeña el hidruro de boro en la activación del catali-  
zador sílica-alúmina se atribuye a la afinidad del boro por los electrones aso-  
ciados al ión silicio ya que el hidruro de boro es un compuesto deficiente en  
electrones, en consecuencia el ión silicio se convierte en ácido de Lewis mu-  
cho más fuerte.

El mecanismo que se ha postulado para la catálisis del acetileno es



que las moléculas de acetileno en estado gaseoso son ricas en electrones por sus enlace pi y cuando se ponen en contacto con los iones de silicio del catalizador se unen a este polarizándose.



Un par de moléculas de acetileno puede unirse al acetileno así polarizado, verificándose la unión por una polarización inducida. Cuando tres moléculas de acetileno se unen con una rotación angular, es posible que se forme la estructura de anillo del benceno.

### Catalizadores que no son activados con Diborano.

Los estudios de los catalizadores activados con diborano sugieren que el gas diborano aumentó las propiedades ácidas de los iones de silicio, aumentando su estado de valencia haciéndolo mayor que + 4. Para verificar esta teoría se fabricaron catalizadores. Usando iones + 4 y + 6; combinaron alúmina que utilizaron como base, cobalto + 4, alúmina y molibdeno + 6. La concentración de iones metálicos de cobalto y molibdeno no exceden del 20% del peso total del catalizador. El catalizador de alúmina y cobalto dió como resultado la formación de pequeñísimas cantidades de benceno, similar al resultado de la silica alúmina no activada con diborano. El catalizador de alúmina da un rendimiento de 50% de benceno. Se emplearon otros iones metálicos con valencias de + 5 a + 7 de los grupos 5b

(V, Nb, Ta); 6b(Cr, Mo, W) y 7b(Mn, Tc, Re) de la tabla periódica usando siempre como base óxido de aluminio. Los elementos de estos grupos presentaron varios grados de habilidad para sintetizar benceno oscilando los rendimientos entre 50% a 90%. Los actínidos y los elementos de los grupos 5a, 6a y 7a todavía no han sido investigados. Los catalizadores compuestos de éstos iones metálicos en concentraciones mayores que el 20% sobre el peso total del catalizador, no presentan cualidades superiores para sintetizar benceno.

Es de gran importancia en el material de alúmina que se utiliza como base de los óxidos metálicos "el área superficial". Así, un catalizador de Vanadio hecho con un 20% de iones de metal vanadio sobre un material de alúmina con un área superficial de  $1 \text{ m}^2/\text{gr}$  presenta poca habilidad para sintetizar benceno. Cuando el material de alúmina tiene un área superficial mayor que  $200 \text{ m}^2/\text{gr}$  se emplea con el mismo contenido de ión de vanadio y se obtiene un rendimiento de 90%.

De estos estudios se concluyó que los catalizadores de alúmina y óxidos metálicos que no se activan con diborano deben contener óxidos metálicos compuestos de cationes  $+1$  a  $+5$  o más y en concentraciones de un 20% del peso total del catalizador. Estos óxidos metálicos deben combinarse con materiales que tengan un área superficial grande, la cual proporciona una máxima exposición del catión.

## Preparación del Catalizador de Vanadio.

La preparación de este catalizador consiste en incorporar óxido de vanadio sobre la superficie de alúmina activada. Esto se logra haciendo una solución acuosa de vanadato de sodio ( $\text{Na}_3\text{VO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) en una cantidad tal que el óxido de vanadio no sea mayor que el 20% del peso total del catalizador. El material de alúmina que se ha encontrado más aprovechable como base del catalizador es en forma de pelotitas de  $1/8''$  de diámetro, la cual tiene un área superficial mínima de  $200 \text{ m}^2/\text{gr}$ . La activación del catalizador se realiza antes de su uso inmediato en la síntesis del benceno por medio de un secado a  $300^\circ \text{C}$  por dos horas bajo vacío.

Se ha encontrado que la cantidad de catalizador de vanadio y alúmina que se necesitan para sintetizar 5 c.c. de benceno es de 100 gramos.

El catalizador de Vanadio además de dar un buen rendimiento tiene la ventaja de que el benceno obtenido es químicamente puro, lo cual se ha comprobado por cromatografía y por análisis espectrofotométrico de infrarrojos.

## ESTUDIO SOBRE EL RENDIMIENTO DE ALGUNOS CATALIZADORES CON RESPECTO A LA VELOCIDAD DE FLUJO DEL ACETILENO.

Se han realizado estudio de tres catalizadores para investigar si el rendimiento de benceno varía con la velocidad de flujo del acetileno. Los catalizadores ensayados son:

- a) Catalizador de Alúmina y Vanadio
- b) Catalizador de Alúmina, Cobalto y Molibdeno
- c) Catalizador de Sílica Alúmina con diborano.

Se ensayaron cinco diferentes velocidades de flujo con valores comprendidos de 6 cc/min. a 50 cc/min. Se encontró que la velocidad de flujo del acetileno daba un rendimiento de un rango de 90% para el primer catalizador. Los otros dos catalizadores tienen comportamiento semejantes, obteniéndose mayor rendimiento cuando la velocidad de flujo disminuye. Una buena comparación del comportamiento de los tres catalizadores puede hacerse por medio de la siguiente gráfica.

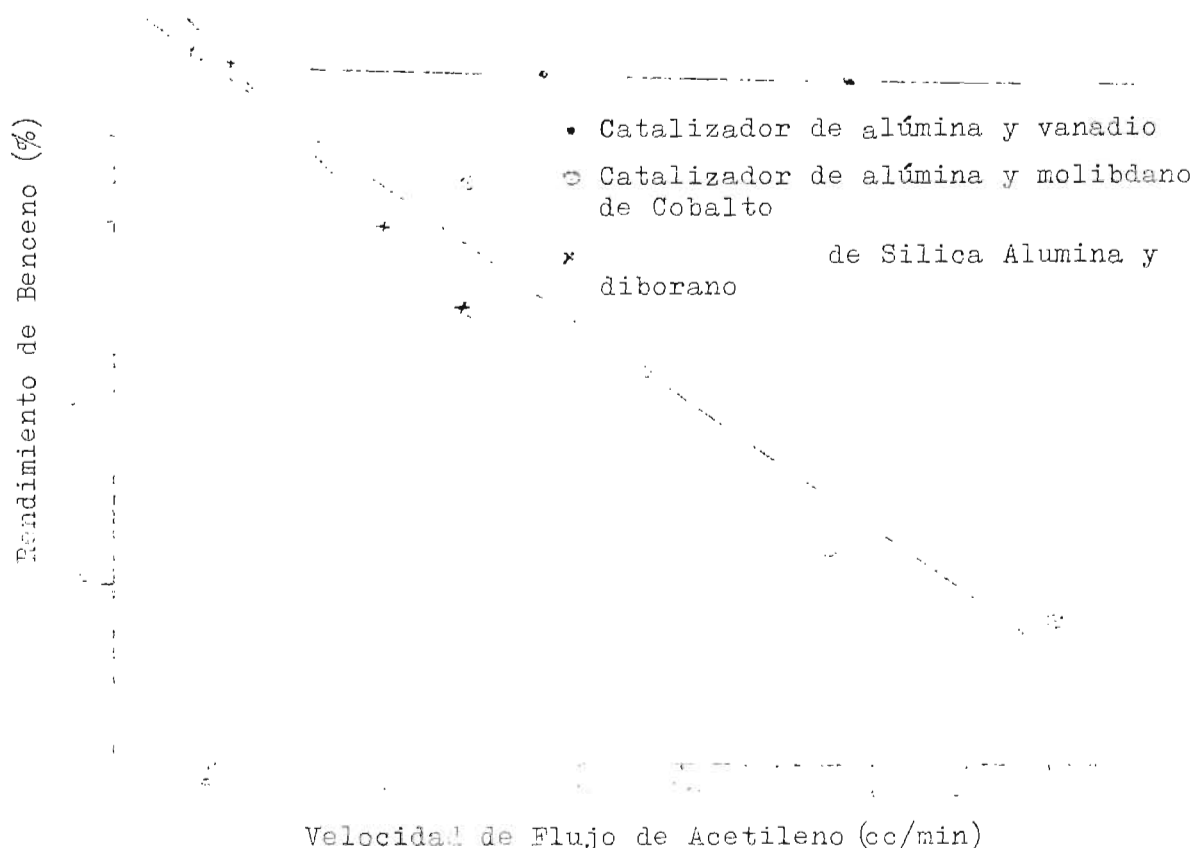


FIG. Nº 4

## CAPITULO IV

### DESCRIPCION DEL EQUIPO DE LABORATORIO.

El diagrama siguiente muestra el tren de aparatos que se utiliza para sintetizar benceno, partiendo de una muestra que posee carbono, la cual se coloca en el horno (Ia) si se va a realizar una combustión seca y en el aparato (Ib) si se va a realizar una combustión húmeda. Todos estos aparatos están unidos por tuberías de Tygón o material para vacío y están sostenidas por medio de pinzas en un enrejado de cuadrícula de hierro el cual descansa en la parte central y en la dimensión longitudinal de una mesa construida de tubos y ángulos de hierro y madera, como puede apreciarse en la Figura No. 5.

En un lado del enrejado se adaptan los aparatos comprendidos del 1 al 12, Figura No.6 y el tren de aparatos continúa en el otro lado del enrejado y conectándose por 10b. Detrás de éstos aparatos están los comprendidos entre los números 13 a 23. Figura No.7.

Los aparatos o partes del tren que merecen una descripción más detallada son:

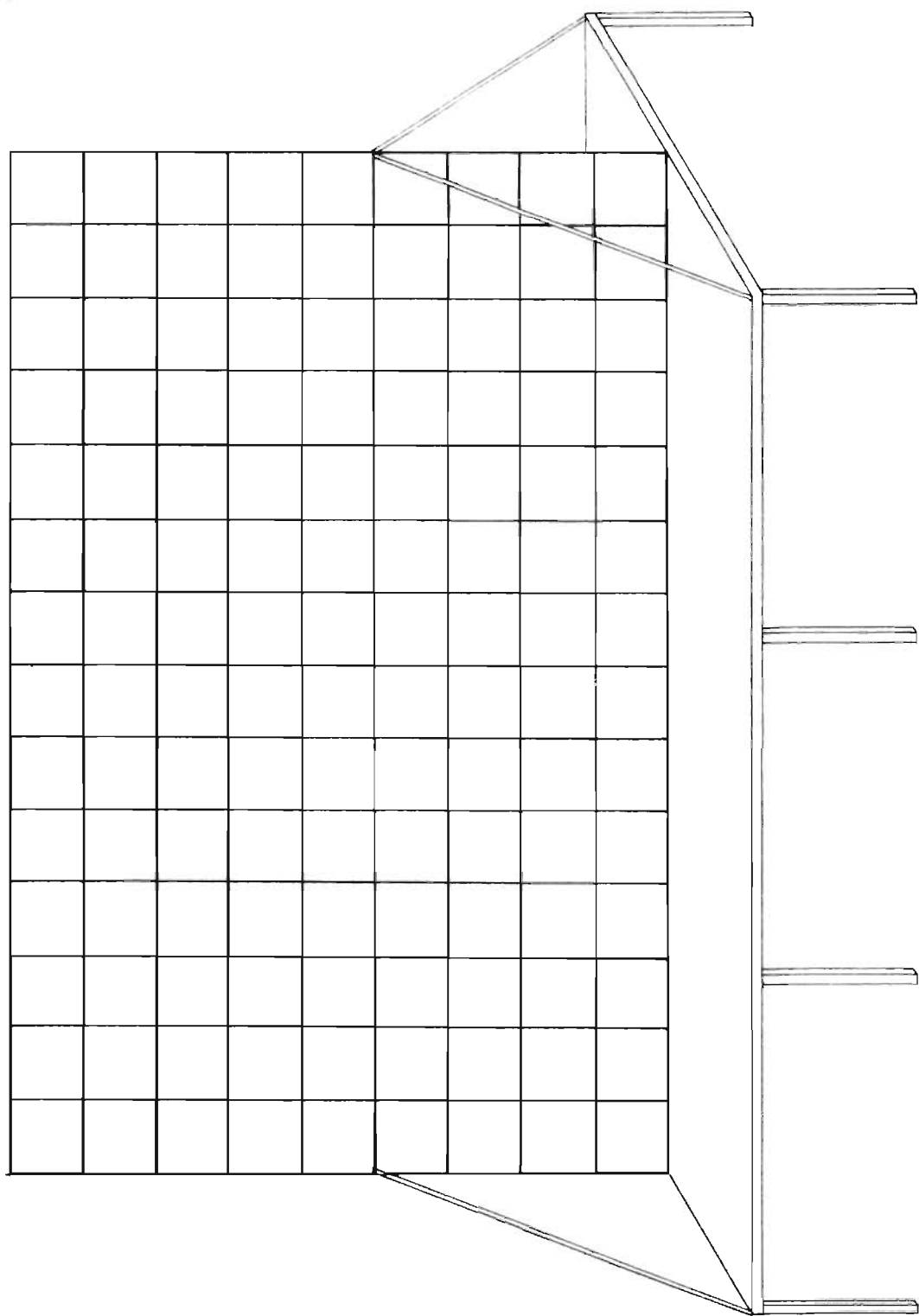
- a) Aparato para combustión húmeda
- b) Cámara de reacción para la síntesis del carburo de litio.
- c) Sistema de vacío
- d) Separación del benceno obtenido, del catalizador.

### Sistema de Aparato para Combustión Húmeda.

Este consta esencialmente de tres partes: un embudo de separación, un kitasato y un agitador magnético. Estos se adaptan como indicado en (1b) del diagrama del ítem. En el embudo se coloca el ácido o mezcla de ácidos, en el kitasato las conchas y un imán que está dentro de una cápsula de teflón. El kitasato se coloca sobre el agitador magnético consistente en una planta metálica que posee en el centro un magneto de 8 pulgadas de diámetro, el cual al ser conectado actúa sobre el imán que está dentro del recipiente haciéndolo rotar y permitiendo que el mezclado de conchas y ácido sea uniforme y la formación de  $\text{CO}_2$  más eficiente.

### Cámara de Reacción para la Síntesis de Carburo de Litio.

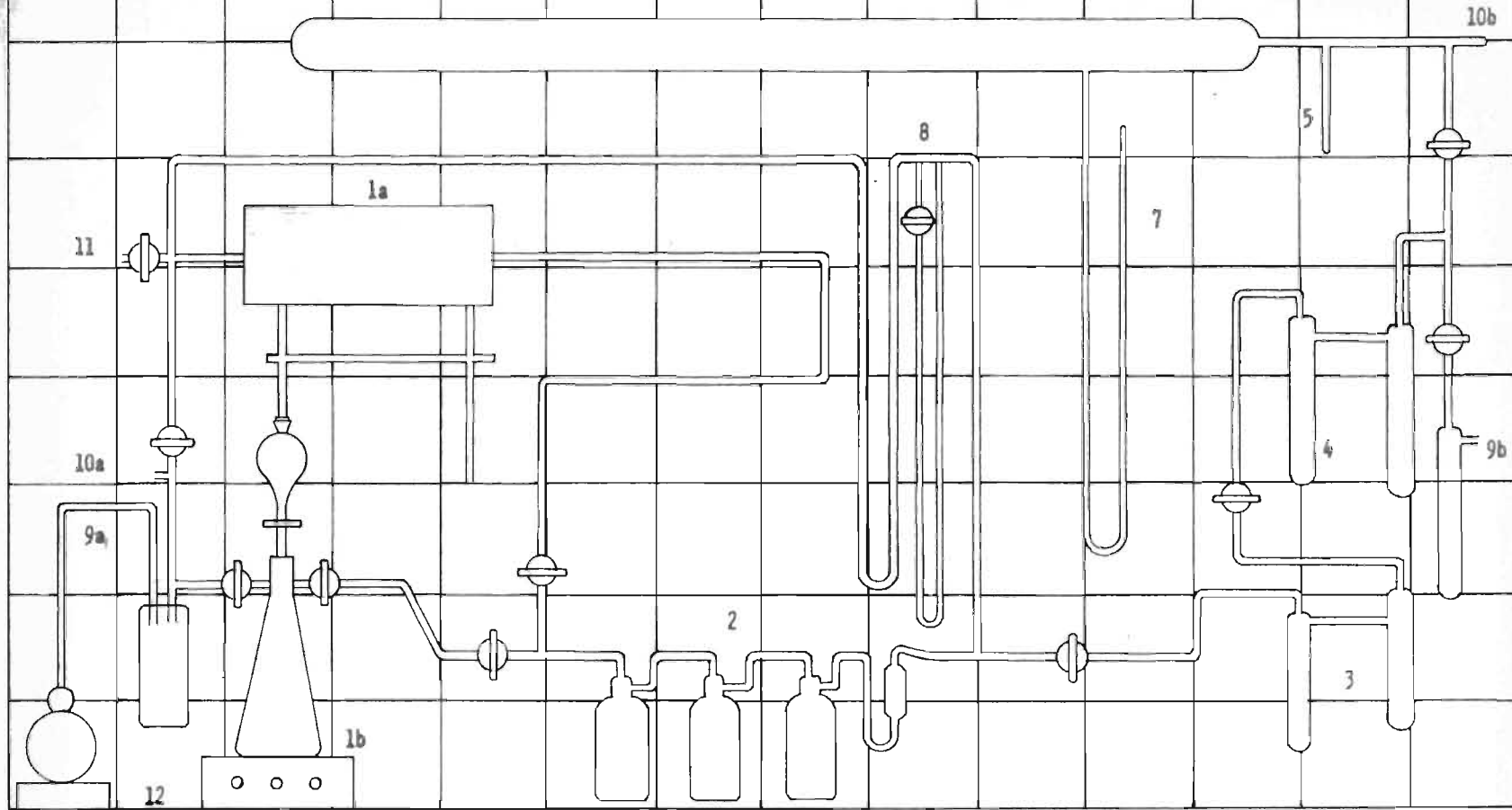
Esta cámara se construyó en la Universidad del Estado de Texas (TSU) y ha sido diseñada para producir un máximo de seis litros de acetileno, el cual es equivalente a  $1/2$  mol de carbono aproximadamente. Todo el material de construcción es de acero inoxidable, unido por una soldadura autógena inerte, a excepción de la chaqueta de enfriamiento que está en la parte exterior de la cámara y que se construyó de un tubo de cobre de  $1/2$ " en forma de serpentín, este se unió con una soldadura especial blanda. El cuerpo de la cámara consiste en un tubo sellado con una pared de  $1/2$ " de grueso y un diámetro externo de  $4\ 1/2$ ". La base es de  $3/16$ " de acero inoxidable, con un agujero de  $1/16$ " taladrado horizontalmente para actuar como pozo de termocupla. La tapadera superior tiene  $3/8$ " y es de acero inoxidable y posee una ranura para sostener un anillo de vitón en forma de "O".



...ESA Y CUADRICULA PARA EL TREN QUI...ICO

6

10b

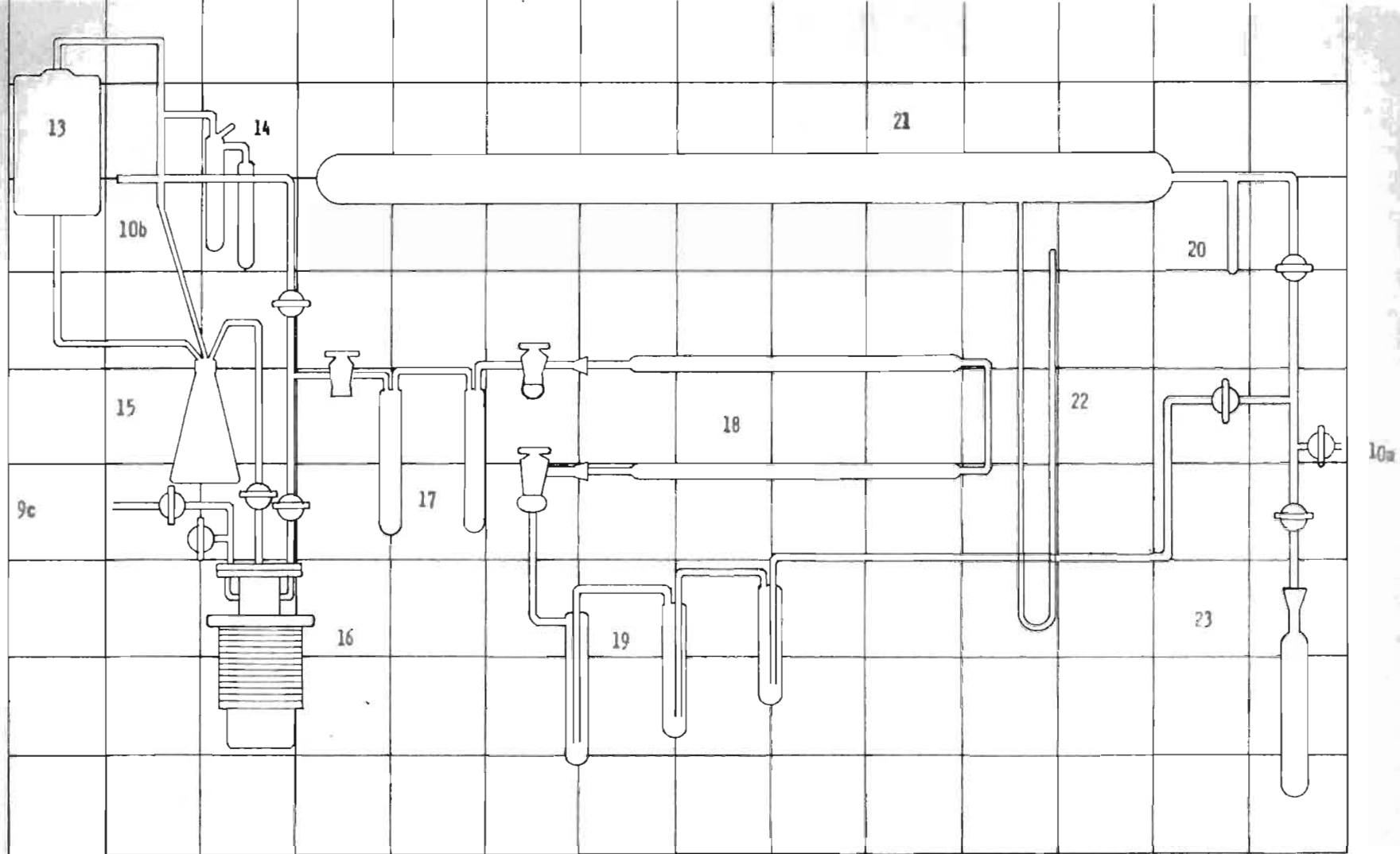


APARATO DEL PROCESO PARA FECHAR CON C 14

E 9 C. 1: 12.5

1a - horno triple (combustión y purificación); 1b- dispositivo de normalización; 2 - purificadores; 3- condensadores para vapor de H<sub>2</sub>O (hielo seco); 4 - condensadores para CO<sub>2</sub> (N líquida); 5 - dedo condensador (N líquida); 6 - depósito para CO<sub>2</sub> (g); 7 - manómetro; 8 - manómetros; 9a, 9b, y 9c - conexión bomba de vacía; 10a y 10b - conexión de la otra fase del sistema; 11 - entrada de O<sub>2</sub>; 12 - calentador y agitador magnética; 13 - depósito de H<sub>2</sub>O destilada y decarbonatada; 14 - filtro decarbonatador; 15 - medidor de agua; 16 - cámara de reacción; 17 - condensadores de agua; 18 - columnas purificadoras; 19 - condensadores-destiladores de acetileno; 20 - dedo condensador de acetileno; 21 - depósito de acetileno; 22 - manómetro; 23 - columna catalítica;





EJC. 1 12.5

APARATO DEL PROCESO PARA FECHAR CON C 14

1a - horno triple (combustión y purificación); 1b - dispositivo de normalización; 2 - purificadores; 3 - condensadores para vapor de H<sub>2</sub>O (hielo seco); 4 - condensadores para CO<sub>2</sub> (N líquido); 5 - dedo condensador (N líquido); 6 - depósito para CO<sub>2</sub> (g); 7 - Manómetro; 8 - manómetros; 9a, 9b, y 9c - conexión bomba de vacío; 10a y 10b - conexión de la otra fase del sistema; 11 - entrada de O<sub>2</sub>; 12 - calentador y agitador magnético; 13 - depósito de H<sub>2</sub>O destilada y descarbonatada; 14 - filtro descarbonatador; 15 - medidor de agua; 16 - cámara de reacción; 17 - condensadores de agua; 18 - columnas purificadoras; 19 - condensadores-destiladores de acetileno; 20 - dedo condensador de acetileno; 21 - depósito de acetileno; 22 -

La cubierta usada actualmente es de un metal comercial de 3" para sostener un cristal visor, al vacío, sellado a una tapadera plana de 3/8" en la cual se encuentra el anillo sellador. Dos tubos de acero están sellados a la tapadera de la cámara para la evacuación de  $\text{CO}_2$  y para la hidrólisis. La tapadera se traba en su lugar en tal forma que el sistema de tubos de intercomunicación queda sólidamente montado y no necesita tocarse más. Entonces la cámara principal puede ser removida para limpiarla, llenarla, etc. El montaje o desmontaje está afectado por cuatro tuercas y pernos que van de la tapa inferior a la tapa superior. La Figura No. 8 muestra la cámara de reacción.

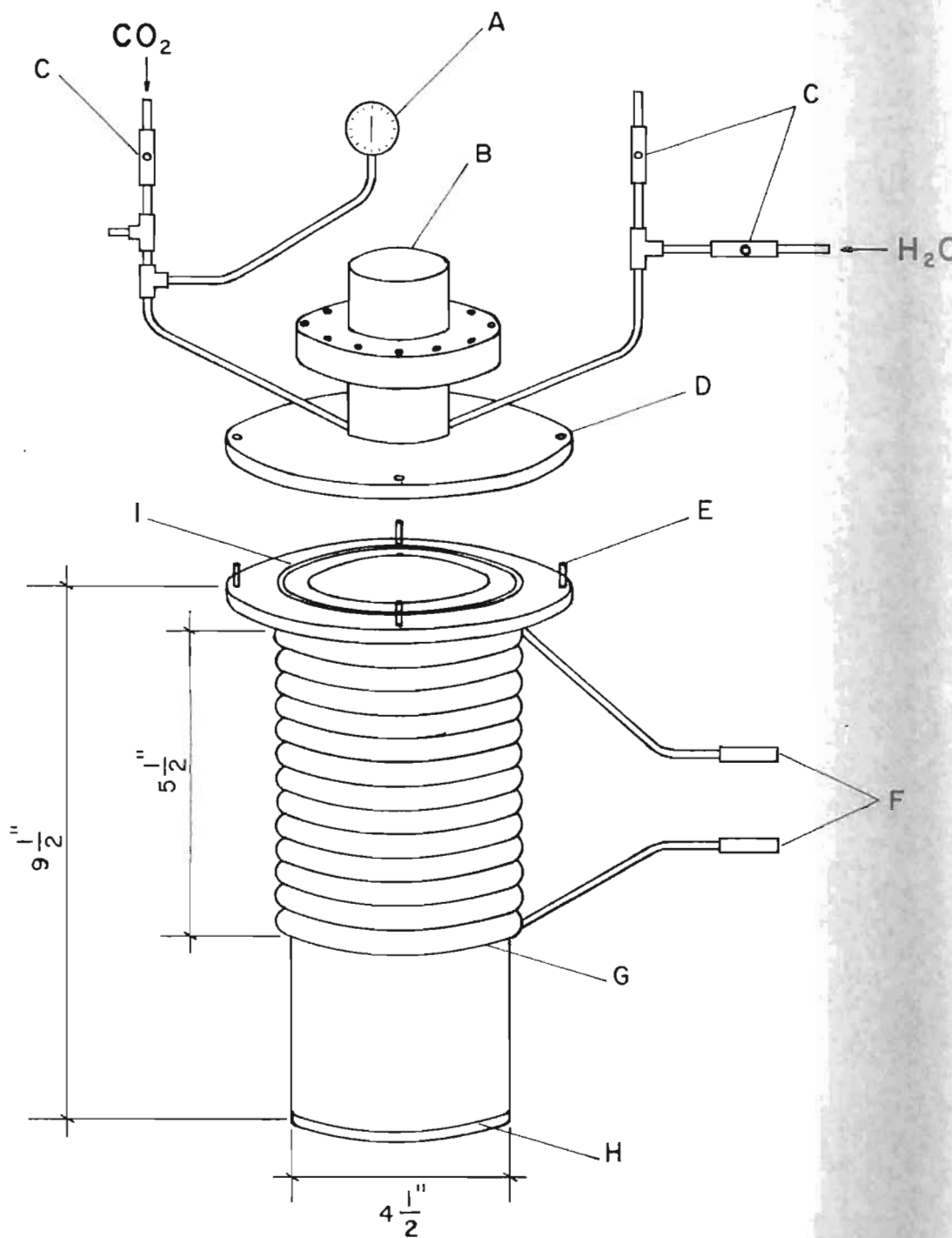
#### Sistema de Vacío.

Todo el sistema trabaja con vacío, para no exponer los gases de la síntesis en contacto con el aire, este vacío se logra por medio de una bomba rotativa de aceite, a esta se adapta un tablero con un sistema de llaves de vidrio para abrir y cerrar el sistema, existen en el tren de aparatos trampas que sirven de protección para la bomba y además podrán observar en el diagrama anterior una serie de válvulas para controlar el paso de gases de un lugar a otro del sistema o para hacer vacío en secciones del aparato.

#### Aparato para separar el Benceno del Catalizador.

Este aparato está formado por la columna del catalizador, la cual se desprende del tren químico después de haber realizado la síntesis, y una trampa de vidrio. Estas dos piezas se conectan tal como lo indica la Figura No. 9. En la trampa se hace previamente un vacío, y se enfría con hielo seco y acetona.

# CAMARA DE REACCION PARA LA SINTESIS DEL CARBURO DE LITIO



A APARATO INDICADOR

B METAL PROTECTOR DE LA VENTANILLA

C VALVULA DE ACERO INOXIDABLE

D PLANCHA SUPERIOR

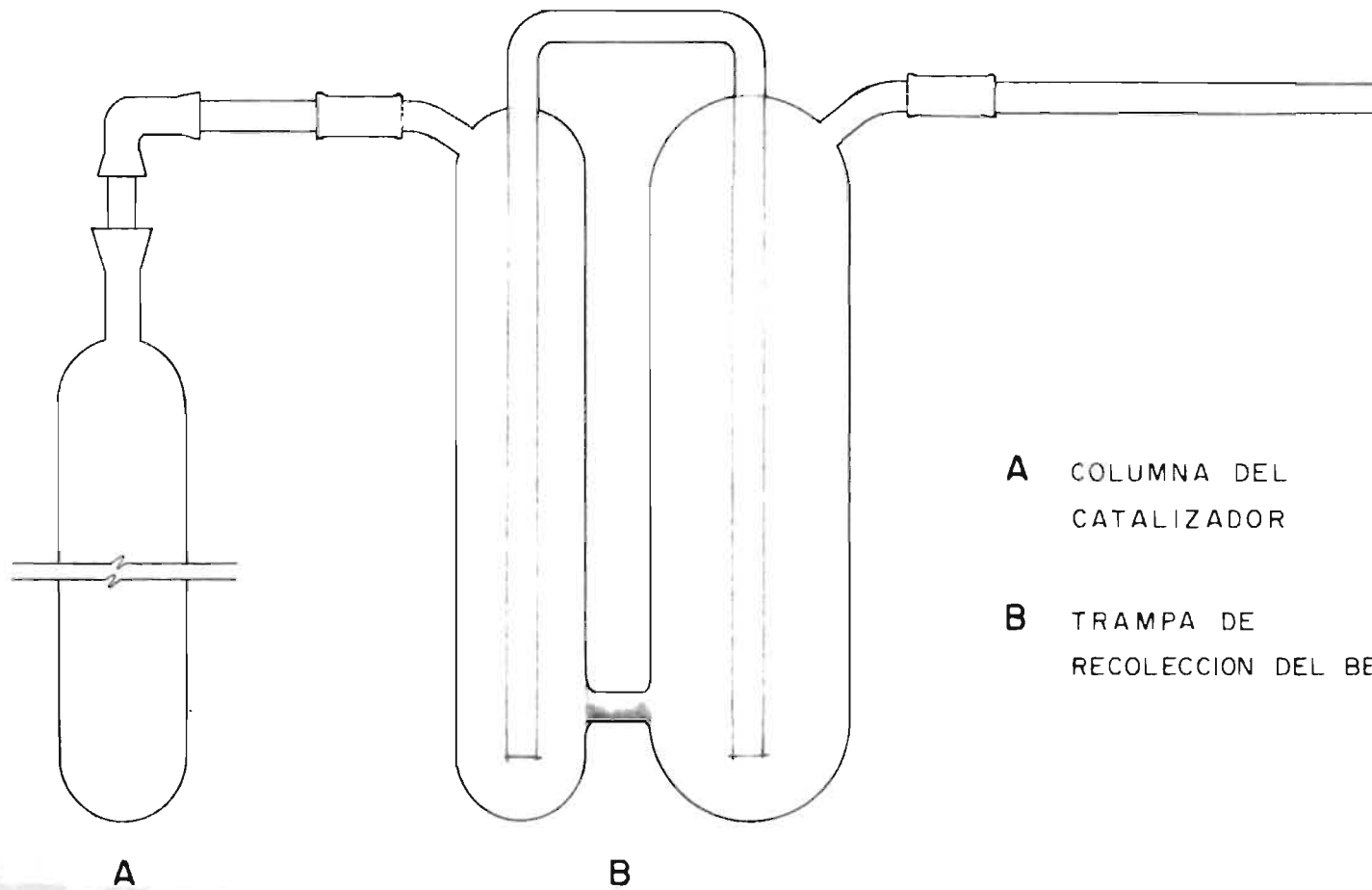
E PERNOS DE  $\frac{1}{4}$ "

F DESCONECTADOR RAPIDO

G CAMISA ENFRIADORA

H POZO TERMOCUPLE

I ANILLO ACANALADO 5" O.D.



APARATO PARA SEPARAR EL BENCENO

## CAPITULO V

### ANALISIS ESPECTROMETRICO

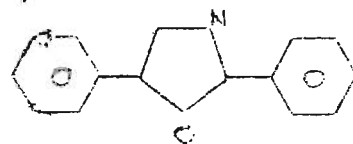
#### Principios Fundamentales.

Un contador de centelleo líquido (un centellador y un tubo fotomultiplicador) se utiliza para contar partículas beta de muy baja energía emitida por isótopos tales como carbono-14, tritio y otros. El método para contar por centelleo líquido consiste en detectar los rayos de luz emitidos como consecuencia de la reacción nuclear entre los rayos Beta provenientes de la desintegración del C-14, y el centellador, el cual está formado por sustancias luminiscentes en solución. En este proceso de excitación y ionización se crean fotones ( $\gamma$ ) los cuales se colectan en el fotocátodo de un tubo fotomultiplicador, el cual se describirá con detalle en un párrafo posterior. Es decir que puede analizarse la intensidad de la luz de un centelleo; cada centelleo se recoge como un pulso de voltaje. El pico de voltaje resultante es proporcional al pico de la intensidad de la luz emitida.

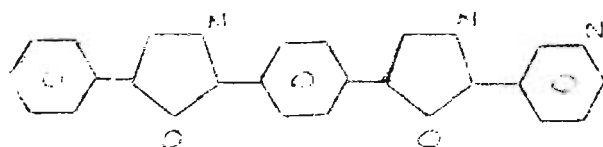
#### Centelladores Orgánicos.

Se han estudiado las propiedades centelladoras de muchos compuestos. Estas consisten en que al absorber una radiación nuclear emiten un rayo de luz de una duración muy corta y una longitud de onda que es característica para cada sustancia centelladora. Esto se debe a que los electrones del compuesto sufren una excitación pasando de un estado básico a un estado excita-

do; cuando estos electrones regresan al estado básico emiten los rayos de luz o fotones ( $E = hv$ ). Se han ensayado las propiedades centelladoras de un gran número de compuestos y se han encontrado que los centelladores orgánicos más satisfactorios son aquellos que en su estructura tienen varios aromáticos cuyos orbitales no están localizados y que están unidos de una manera tal, que permitan una conjugación continua y que posean un alto grado de simetría molecular. Entre los que más se utilizan podemos citar: el antraceno, para tert fenilo, 2,5 difenil oxazol (PPO).



y [2,2 p- fenilen bis (5 fenilen oxazol)] ó POPOP : cuya fórmula es:



A menudo se utiliza una combinación de dos, para aumentar los altos pulsos (o para que actúen como un intercambiador de longitudes de onda): los que se combinan son el PPO ó p-terfenilo (centelladores primarios) más el POPOP (centellador secundario) ó el paraterfenil más el 1,6-difenil 1,3,5 hexatrieno (DPH). Los centelladores se utilizan como solutos en solventes tales como tolueno, xileno, benceno, p-cimeno, etc. Estos compuestos se utilizan como solventes debido a que no ofrecen interferencias con la luz emitida por el centellador.

## Quenching. (Inhibidor)

Quenching es el fenómeno que consiste en un impedimento para que la energía cinética se transforme en luz, lo que trae como resultado una disminución en la eficiencia de detección de las radiaciones producidas en un líquido centellador. Las sustancias que afectan materialmente el rendimiento de la luz se denominan Quencher. La interferencia de la emisión de luz, puede ser producida por varias impurezas contenidas en los líquidos centelladores, o por el solvente mismo. El mecanismo del quenching se puede llevar a cabo de dos maneras:

1o.) Si la energía de las partículas beta (de la fuente radioactiva carbono-14) es absorbida por las impurezas o el solvente, entonces el proceso se llama Quenching Térmico o Químico, ya que la energía de las partículas beta es disipada como calor.

2o.) Pero si el solvente o impurezas tienden a absorber la luz emitida por el centellador, en este caso se denomina "Color-Quenching".

## Radiaciones de Fondo (Background)

Cuando se determina la actividad de una muestra en un contador aparecen fluctuaciones estáticas debidas a las radiaciones de fondo. Estas radiaciones provienen de:

- a) Del potasio-40 ( $K^{40}$ ) el cual se encuentra en el vidrio del fototubo y en el del recipiente para la muestra. Este potasio está presente en cantidades del orden de 0.2%. Cuando el

$K^{40}$  se desintegra emite cierta cantidad de partículas beta con una energía de (1.33 MEV) las cuales crean las radiaciones llamadas de Cerenkov. Las radiaciones de Cerenkov pueden observarse en los dos fotomultiplicadores simultáneamente y puede registrarse en el contador. Para eliminar estas radiaciones podría utilizarse cuarzo en los recipientes para muestras y en el tubo fotomultiplicador pero el inconveniente es que el costo del frasco de cuarzo es 50 veces mayor y el del tubo es como 10 veces más, es decir, que el costo es mucho mayor. Para trabajos de rutina, lo que se utiliza son frascos con bajo contenido de  $K^{40}$ .

b) Los rayos cósmicos y radiaciones gamma locales.

Las radiaciones producidas por los rayos cósmicos varían considerablemente con el lugar; además los pulsos debidos a las radiaciones cósmicas, son considerablemente grandes y no son registradas en la ventana normal de un contador electrónico; pero si se cuentan isótopos muy energéticos y se disminuye el amplificador, esto permite un pico en la ventana normal.

c) Radiaciones de Fondo Accidentales.

Estas son las cuentas que resultan de un "sonido térmico" coincidentes. Se denominan sonidos térmicos aquellos pulsos o cuentas producidas por un flujo de electrones que se desprenden del metal de construcción de ciertas partes del contador,



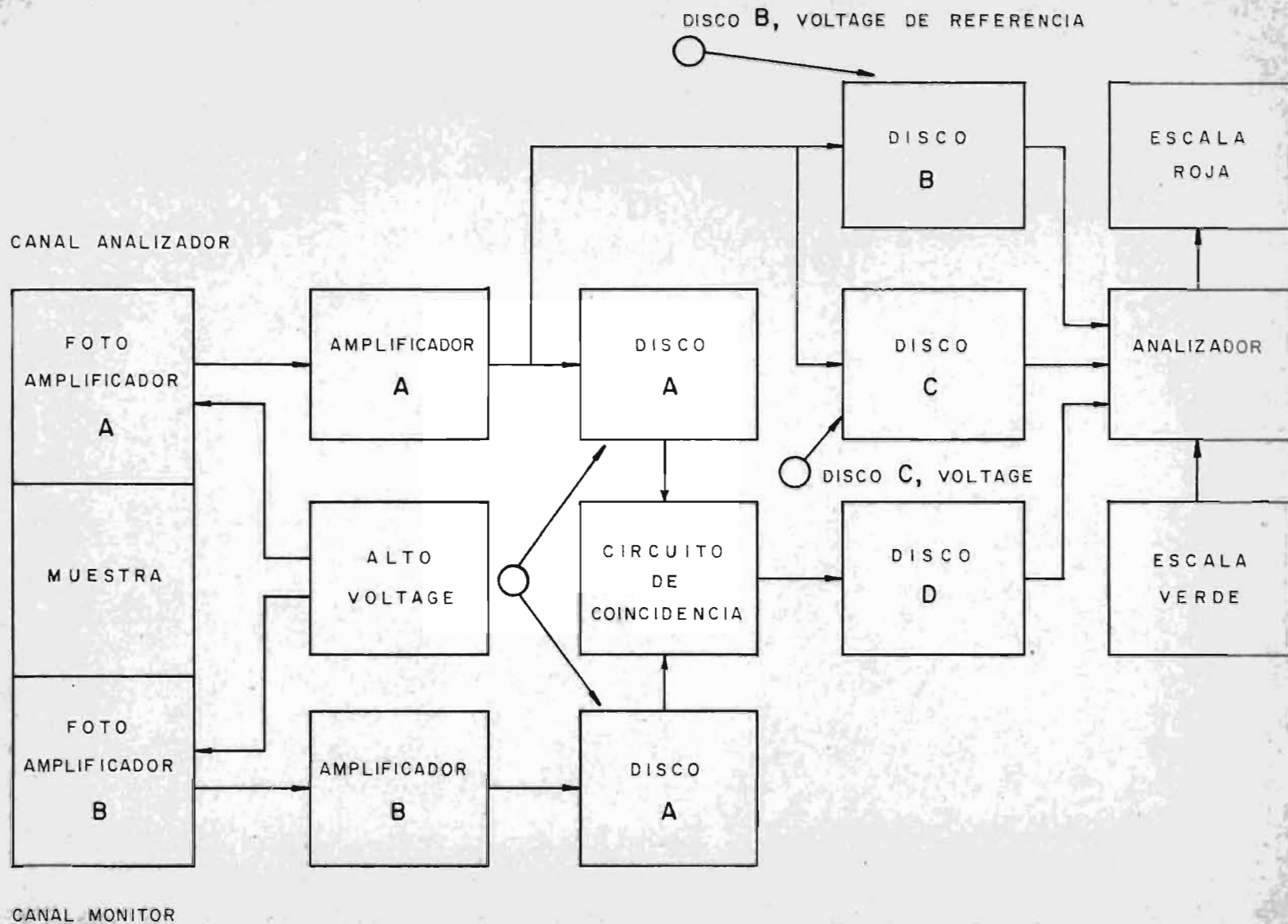


DIAGRAMA DE UN EXPECTO ETRO DE CENTELLEO LIQUIDO

cuando este metal tiene cerca una fuente de voltage o térmica.

Sin embargo, puede reducirse la contribución de éstas radiaciones de fondo si el tubo fotomultiplicador del contador se seleccionan de un metal especial y si este tubo se enfría a 20°C. En estas condiciones, el criterio aplicado es que la velocidad accidental debe ser menor de dos cuentas por minuto (cpm) en una ventana de 10-50 voltios.

Las radiaciones de fondo que son muy significativas en las cuentas de centelleo líquido, son debidas a los solventes que se aplican a la muestra, condiciones de quenching etc.

#### Descripción del Espectrómetro.

Las partes que caracterizan a un espectrómetros de centelleo líquido, pueden comprenderse objetivamente siguiendo el diagrama mostrado en la ilustración No.10. Este espectrómetro consta de dos canales, uno es el canal analizador que está constituido por el fotomultiplicador A, el amplificador A, el circuito de coincidencia, el discriminador D, el analizador y las escalas. La función de este canal es el análisis de los pulsos. El análisis de altos pulsos puede ser ajustado para pasar solamente pulsos de un pico específico del espectro, así un isótopo particular puede ser contada con alta eficiencia y bajo valor de las radiaciones de fondo. Ya que solamente los pulsos de las radiaciones de fondo que tienen la misma energía que la muestra, son contados. El otro es el canal monitor y está formado por el fotomultipli-

cador B, el amplificador B y el discriminador A . Este canal es usado solamente para producir pulsos, los cuales establecen si los pulsos en el canal analizador son el resultado directo de un evento desintegrante. Los discriminadores A, B y C operan sobre la producción total de pulsos del fotomultiplicador A. En cambio el fotomultiplicador B es seguido solamente por el discriminador A . Los discriminadores A y A por lo general tienen iguales voltajes de referencia, los cuales se varían por un simple control de referencia.

La producción total de los discriminadores A y A impulsan al circuito de coincidencia. Si estos pulsos coinciden en tiempo, ellos son contados. Los pulsos que llegan al circuito de coincidencia con una pequeña diferencia de tiempo, son rechazados, como por ejemplo, los pulsos producidos por el sonido térmico. Los discriminadores B y C ayudan al analizador en la determinación de pulsos particularmente elevados.

### Tubo Fotomultiplicador.

El tubo fotomultiplicador de electrones consta esencialmente de un fotocátodo que desprende fotoelectrones, los dínodos que sirven para producir la multiplicación de electrones y el ánodo para coleccionar los pulsos de corrientes.

Los fotones de la luz que provienen de la muestra inciden sobre el fotocátodo en el cual se desprenden cierto número de foto electrones que se denominan primarios, los cuales son atraídos hacia el primer dínodo con una energía considerable. Cada dínodo consiste de una placa de material recu-

bierta con una sustancia que tiene poca atracción sobre los electrones que se escapan. Los electrones que inciden con gran energía en el dínodo golpean la placa con energía suficiente para desprender de 2 a 5 electrones denominados secundarios, estos electrones son acelerados hacia el segundo dínodo por medio de un potencial positivo adicional y así sucesivamente el proceso se repite en los otros dínodos, existiendo una multiplicación de electrones mucho mayor en cada dínodo siguiente. El número de dínodos puede ser de 9 a 16. Esta corriente es colectada en el ánodo que recibe el nombre de electrodo colector. La salida del tubo fotomultiplicador está limitada a una corriente del ánodo de pocos miliamperios. Como consecuencia, sólo se puede medir la energía radiante de baja intensidad.

#### Amplificadores.

Como puede observarse en el diagrama anterior, el espectrómetro de centelleo líquido tiene dos amplificadores idénticos, que tienen como función alimentar las corrientes de pulsos, dándole al sistema una ganancia electrónica mayor. La ganancia de cada amplificador nominalmente es de 3000, y es lo suficiente para producir impulsos de rendimiento de voltage en los rangos de amplitud de 0 - 100 voltios.

Estos amplificadores poseen una sobrecarga característica para amplificar fielmente pulsos pequeños en presencia de pulsos grandes.

## Discriminadores.

Un discriminador para medir la altura de un pulso, funciona así: un voltaje de referencia externa es dado al discriminador y los impulsos de insumo entran en el discriminador. Si un pulso de insumo es más grande que el voltaje de referencia el discriminador produce un pulso de rendimiento de una duración y amplitud normal independiente del tamaño del pulso que ingresó. Si el pulso que ingresa es más pequeño que el voltaje de referencia el discriminador no produce un pulso de rendimiento.

Para eliminar el ruido preamplificador se utilizan los discriminadores A y A (este ruido tiene una amplitud máxima de 5 voltios). Estos amplificadores también se utilizan para darle forma a los pulsos que pueden resultar del ruido del fotomultiplicador termal o eventos desintegrantes beta. Para analizar la altura de pulsos se usan los discriminadores B y C; dejando al discriminador D, que le sigue al circuito de coincidencia para eliminar los pulsos pequeños, los cuales resultan cuando solamente un pulso entra al circuito antes mencionado.

En el espectrómetro que se ha descrito, existe una "relación de canales" los discriminadores están colocados de tal forma que constituyen dos canales, por lo menos dos son indispensables: uno para detectar desintegraciones beta correspondientes a una energía de 100 Kev y el otro canal para detectar pulsos con energía de 150 Kev.

Si la muestra no posee quencher o inhibidores la relación de canales es constante, pero basta una pequeña cantidad de quencher para que el es-

pectro se desplace en pulsaciones altas a bajas y la relación entre los canales cambiará rápidamente.

En una gráfica donde se representa la eficacia de las cuentas contra la relación de canales, los puntos que están fuera de la curva hacen posible rápidamente la corrección de cualquier efecto significativo del quenching. La relación de canales es generalmente muy sensible. Sin embargo, su desventaja en la aplicación del fechado radiocarbónico consiste en un alto grado de incertidumbre para proporciones de cuentas bajas de muestras viejas.

#### Mejoras introducidas en los Espectrómetros.

Existe un gran número de espectrómetros para determinar las cuentas producidas por las radiaciones beta. En la actualidad, se está trabajando mucho para perfeccionar estos contadores de centelleo líquido. Entre las mejoras que se han obtenido, se puede mencionar: la cuenta automática, normalización externa, computación electrónica, etc. Todas estas mejoras se están introduciendo en las técnicas empleadas por varios laboratorios de fechado radiocarbónico que utilizan el benceno.

El llamado "número de mérito" es muy útil, porque sirve en la comparación de aparatos de un tipo dado para detectar radiación de número de mérito =  $E^2 / B$

donde  $E$  = eficiencia del instrumento de conteo  
 $B$  = radiaciones de fondo

El número resultante de esta relación es una indicación del tiempo requerido para que la cuenta de la muestra alcance la precisión estática deseada. Hace pocos años, un número de mérito de 150, fue considerado muy bueno en centelleo líquido. En los últimos años, los nuevos espectrómetros de centelleo líquido tienen un número de mérito ( $E^2/B$ ) de 340 - 360 utilizando muestras de 15 c.c. de benceno. Se están empleando nuevas técnicas para reducir las radiaciones de fondo (B) y se cree que en el futuro, se fabricarán aparatos que alcancen un número de mérito mayor.

### Automatización.

En los espectrómetros modernos es común el manejo y registro automático de muestras y ésto aumenta la confianza en la cuenta de una muestra.

Como las muestras líquidas están contenidas en ampollitas individuales, en el proceso automático se puede realizar la cuenta de varias ampollitas en forma alternada, para ésto, es necesario recontar y seleccionar ampollitas de cuenta con características casi idénticas. Se escogen seis ampollitas, cuatro son para muestras de radiocarbón, una para radiaciones de fondo y otra para una referencia moderna. La secuencia en el conteo de las muestras es la siguiente: primero, las dos muestras radiocarbónicas; segundo, la de radiación de fondo; tercero, las otras dos radiocarbónicas y finalmente, la referencia moderna. El propósito de alternar las muestras, es para leer las radiaciones de fondo casi al mismo tiempo que se cuenta la muestra. La ampollita de referencia moderna sirve para controlar rápida y continuamente la eficiencia del instrumento.

### Corrección Moderna.

La cuenta con un standard moderno es necesario para tener un control continuo normativo. En 1964, Pearson introdujo la técnica de usar un factor de corrección derivado de un control diario y directa de la eficiencia del contador.

Esta técnica, además de controlar, hace posible la corrección fácil de variaciones ligeras que pueden ocurrir en la eficiencia del contador.

Este factor de corrección es igual a la relación directa de la velocidad de cuenta del ácido oxálico normalizado NBSC<sup>14</sup>, dividido por las cuentas por minuto detectados en el mismo tiempo en una ampollita de referencia:

$$\frac{\text{actividad NBS} \times 0.950}{\text{actividad de referencia}} = \text{factor de corrección}$$

### Normalización Externa.

Como se mencionó anteriormente esta es otra de la cualidades de los espectrómetros modernos. Esta corrección consiste en que después de cada intervalo de cuenta de la muestra, se mueve automáticamente, por un minuto, una fuente gamma de una posición bien protegida a un punto fijo abajo de la muestra. Se sustrae electrónicamente la cuenta debida a la muestra y se registra la cuenta neta debida a la muestra normalizada moderna causada por el cómputo de electrones resultantes de las interacciones gamma con el líquido del sistema. Una mínima cantidad de inhibidor (quencher) presente en la muestra produce un corrimiento considerable en el espectro y un correspondiente decrecimiento en la eficiencia de cuenta. Sin embargo, la



normalización externa es bastante sensible al volumen: dado que la proporción de cuentas debida a las interacciones gamma dependen de la masa de la muestra. Por lo tanto, cada solución de muestra que se prepara para su cuenta deberá ser pesada cuidadosamente después que se ha pipeteado para asegurarse que no exista error.

### Ampolla para la Muestra.

Otra mejora que persigue disminuir las radiaciones de fondo y en general aumentar la eficiencia es referente a la ampollita utilizada para colocar la muestra. McDowell en 1963; Pearson en 1964 y Noakes han trabajado en la fabricación de ampollitas pequeñas, porque anteriormente se utilizaban ampollitas grandes para muestras de 5 c.c. de benceno. Con esta modificación se han reducido las radiaciones de fondo en un rango de 2-3 CPM. En el Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas y en el Laboratorio de la Universidad de Texas, utilizan una botella especial, la cual es plana, con una ventana en el fondo y es simétrica con respecto a un eje vertical, esto es necesario porque la botellas se colocará en un área mecánica para contar. La botella se arregla con una celda de metal y vidrio especial de la siguiente manera:

- 1) En la parte superior, una tapadera a manera de tornillo de plástico.
- 2) Una laminita de aluminio
- 3) Vasija de vidrio exento de  $K^{40}$
- 4) Adhesivo RTV - 102
- 5) Un taco de aluminio

### Preparación de la Muestra para la Cuenta.

El benceno sintetizado se transfiere de la trampa a una ampollita del contador de "centelleo líquido", la cual ha sido pesada previamente para después pesarla con benceno y así determinar la cantidad de benceno en la ampollita y con este dato se calcula la cantidad de carbono-14 en la muestra.

La cantidad de benceno sintetizado se lleva hasta un volumen constante generalmente 5 c.c. con benceno de grado espectrométrico que no contiene carbono-14. Dos centelladores, un primario y un secundario el primario es el PPO (difenil oxazol) y el secundario es POPOP (2,2 - P - fenileno-bis ( 5 fenil oxazol ).

Estos se disuelven en la muestra de benceno en concentraciones de 0.5% y 0.02% respectivamente por peso de benceno. La ampolla se cierra y se coloca en el contador de centelleo, el cual se conecta 30 minutos antes de comenzar la cuenta.

### Blindaje.

Todo detector que se emplee para medir radiaciones beta, se colocan generalmente en una caja preparada especialmente con un blindaje, que puede variar en tipo y espesor de materiales, para ayudar a disminuir las radiaciones de fondo provenientes de las radiaciones cósmicas.

Entre los materiales que más se utilizan para el blindaje, se puede mencionar los siguientes: hierro, plomo, mercurio, parafina con ácido bórico, acero y bismuto utilizado en menor grado. El bismuto y la parafina son uti-

lizados porque tiene una sección muy alta para atrapar neutrones, sin embargo, el uso del bismuto es poco, porque su costo es alto. El mercurio tiene la ventaja de no tener isótopos radioactivos y además se purifica fácilmente por destilación. El plomo presenta la desventaja de ser un producto de desintegración y puede contener residuos radioactivos. Por esta razón, se recomienda el uso de plomo antiguo.

El hierro se usa en casi todos los blindajes. Los investigadores utilizan todos estos materiales en diversas combinaciones y variando las especificaciones de espesor.

Por ejemplo, McDowell en 1963 reportó experimentos en los que utilizó una capa de mercurio de 2" de espesor para recubrir todo el contador, con este recubrimiento logró bajar las radiaciones de fondo en una muestra de 20 cc. de benceno de 16 CPM a 8 CPM.

## Proceso y Cálculos para determinar la edad de una Muestra.

Uno de los procedimientos utilizados en la práctica por algunos laboratorios de fechado radiocarbónico, en particular en el de la Universidad de Texas, es el siguiente:

Primero se determina el Background utilizando 3 ml. de benceno inerte (exento de C-14) y un ml. de centellador: luego se introducen en el espectrómetro 3 muestras (preparadas como se indicó anteriormente), y finalmente se determina otra vez el Background.

El valor del Background como el de cada muestra, se obtiene de un promedio de catorce lecturas realizadas cada cien minutos.

Los datos para una muestra dada son:

<u>Actividad en cuentas/minuto</u>			<u>Carbono en la muestra en grs.</u>
Background	7.34	± 0.07	igual a 2.223
Muestra	8.50	± 0.06	
Background	7.32	± 0.07	
Corrección Moderna	8.77	± 0.04	

Con estos datos se puede calcular el valor de

$$\begin{aligned} \text{La actividad moderna} &= N_0 \pm \Delta N_0 \\ \text{la actividad de la muestra} &= N \pm \Delta N \end{aligned}$$

Aplicando la siguiente ecuación puede determinarse la edad de la muestra:

$$\text{Edad} = 3.333 T (\log N_0 - \log N) \pm \frac{T}{0.693} \left[ \left( \frac{AN_0}{N_0} \right)^2 + \left( \frac{AN}{N} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

donde T = vida media = 5.570 años.

### Cálculo de N

1o.) Se determina la media aritmética de los valores del Background.

$$\begin{array}{r} 7.34 \pm 0.07 \quad + \\ 7.32 \pm 0.07 \\ \hline \frac{14.66}{2} \pm \sqrt{(0.07)^2 + (0.07)^2} \\ \hline = 7.33 \pm 0.05 \end{array}$$

2o.) Se resta este valor a la actividad de la muestra y se obtiene la actividad neta de todo el carbono contenido en la muestra:

$$\begin{array}{r} 8.50 \pm 0.06 \\ 7.33 \pm 0.05 \\ \hline 1.17 \pm \sqrt{(0.06)^2 + (0.05)^2} \\ \hline 1.17 \pm 0.08 = \text{actividad neta de la muestra} \end{array}$$

3o.) Se calcula la actividad por gramo de carbono

$$\frac{1.17 \pm 0.08}{2.223} = 0.53 \pm 0.04$$

Aplicando la ecuación:

$$\text{Edad} = 3.333 \times 5.570 (\log 8.77 - \log 0.53) \dots\dots$$

$$8037 \left[ \frac{(0.04)^2}{8.77} + \frac{(0.04)^2}{0.53} \right]^{\frac{1}{2}}$$

Resolviendo:

$$\text{Edad} = 22,602 \quad 603$$

La edad de esta muestra oscila entre los valores de 21,999 y 23,205 años.

## CAPÍTULO VI

### ANTECEDENTES SOBRE EL FECHADO EN EL SALVADOR.

En 1962 se empezaron estudios geológicos y arqueológicos en El Salvador usando como elemento base el carbono-14. Los investigadores de materiales o muestras salvadoreñas recurrieron a laboratorios fuera del país donde ya se habían desarrollado los métodos para fechar la Libby, Proporcional y el de centelleo líquido.

Se enviaron muestras a los laboratorios de Hannover (Alemania) y estos datos se encuentran en dos categorías: la de Ilobasco y la del Boquerón del Volcán de San Salvador. De la primera se conocen los resultados de tres muestras entregadas por Karl Rode del Instituto Geológico de Haachen, Escuela de Tecnología.

Primera Muestra, Hannover 265. Tomada de una veta en Ilobasco, con una profundidad de 4-5m. consiste en capas de lignito cubierta por cenizas y sobre arcilla (latitud Norte  $13^{\circ} 51' 22''$  y longitud oeste  $88^{\circ} 51' 50''$ ) obteniéndose una edad mayor de 43000 años.

Segunda Muestra, Hannover 266. Tomada de una veta en Ilobasco, de 4 a 5 m. de profundidad con las mismas características que la anterior y presenta una edad mayor de 32000 años.

Tercera Muestra, también tomado en Ilobasco, siendo ésta de lignito bituminoso y en las mismas condiciones que las anteriores excepto por una

diferencia de profundidad de 2 m. Se obtuvo una edad mayor de 43000 años.

De la segunda serie o sea del boquerón, se tienen las muestras siguientes:

Primera Muestra, Hannover 264. Los Chorros, con una profundidad de 1-3 m. Muestra de carbón dentro de piedra poma de un barranco reciente (latitud norte  $13^{\circ} 41' 36''$ ; longitud oeste  $89^{\circ} 19' 16''$ ). Se obtuvo una edad de 1690 ... 3 años o sea 270 años después de Cristo.

Segunda Muestra, Hannover 330 años. Colonia Escalón, veta a 5 m. de profundidad. Muestra de carbón dentro de ceniza de pomas (latitud norte  $13^{\circ} 41' 25''$ , longitud oeste  $89^{\circ} 14' 55''$ ) resultando una edad mayor de 30,200 años.

Tercera Muestra, Hannover 330 años. Colonia Escalón, veta con una profundidad de 5 m. y resultó con una edad de 33,300 ... 1,200 años o sea 31,270 años antes de Cristo.

Como se puede notar en estos trabajos de fechado, los resultados son de uso específico y limitado. La necesidad de montar un laboratorio para ampliar los alcances del fechado es importante y se cuenta actualmente con todos los medios para que este proyecto tenga validez y éxito.



## C O N C L U S I O N E S

Es interesante la cantidad de esfuerzo que se ha dedicado a la investigación del fechado radiocarbónico en el trabajo intenso desarrollado, tanto en el aspecto químico como en el aspecto físico.

Entre los logros dentro del proceso químico se pueden mencionar los siguientes:

- 1) Se han encontrado ácidos y mezclas que dan una mayor eficiencia en la producción del  $\text{CO}_2$ , que es un paso intermedio en la síntesis.
- 2) Se ha eliminado una posible contaminación del acetileno usando un tren químico cerrado.
- 3) Fabricación de buenos catalizadores para la síntesis del benceno, aunque se prosigue la investigación, ya que existen algunos elementos que no se han ensayado.
- 4) Eliminación del gas diborano para activar el catalizador, siendo este gas muy difícil de manejar.
- 5) Disminución del tiempo para obtener benceno.
- 6) Obtención de un rendimiento mayor del 75% en la síntesis del benceno.

En el proceso físico se ha conseguido mejorar los contadores de centelleo líquido en la forma siguiente:

- 1) Aumento de la eficiencia de cuentas en un 80% aproximadamente.
- 2) Reducción de las radiaciones de fondo en una cantidad de 2 - 3 CPM.
- 3) Fácil control del quenching y su completo manejo

Trabajos actuales en la Universidad de El Salvador. Tanto El Salvador como toda la región centroamericana poseen grandes riquezas arqueológicas inexploradas, como las ruinas de Quelpa, Tazumal, Güija, Tikal, Copán, etc., y de las cuales se podrían obtener datos más precisos si se utilizara el fechado radiocarbónico. En Centro América no existe ningún laboratorio para tal fin (en Sur América existen dos) y en la Universidad de El Salvador se ha empezado a montar un laboratorio, pero necesita de mayor apoyo económico y administrativo para mejorar el nivel de investigación, ya que este laboratorio sería un elemento valioso para superar las deficiencias de información en el campo histórico y se tendrá la mayor seguridad y confianza de nuestra relación con el pasado.



- FERRARA, G., REINHARTZ M. Carbon-14 Dating in Piza. American Journal  
and TONGIORI E., Science, Radiocarbon Supplement 1, 103 (1959).
- GIBBS, JAMES A., Liquid Scintillation Counting of Natural Radio-  
carbon, Technical Bulletin No.8, June (1962).
- KOWALSKI, SANDRA J. Radiocarbon Dates I. American Journal  
PACK and INSTRUMENT Science, Radiocarbon Supplement 7, 200  
COMPANY. (1965).
- MC DOWELL L. L. and Sedimentation Laboratory Radiocarbon Dates I.  
RYAN M. E. USDA. American Journal Science, Radiocarbon Supple-  
ment 7, 174 (1965).
- NOAKES, JOHN, KIM Recent Advances in Benzene Liquid Scintil-  
STEPHEN M., and AKERS L.K., lation Radiocarbon Dating.
- OLSSON INGRIN, UPPSALA Radiocarbon Measurements I. American  
Journal Science, Radiocarbon Supplement 1,  
87 (1959).
- LIBBY, W. F. Radiocarbon Dating 2nd Ed. University of  
Chicago Press, Chicago 1955.

- RAFTER T. A. Carbon-14 variations in nature and the effect on Radiocarbon Dating, *New Zealand Journal Science Technol* 37B, 20 (1955) *Chemical Abstract* 5057 i (1956).
- STEYERMARK AL. *Quantitative Organic Microanalysis*, Academic Press, 2nd Edition, Pag. 221-254 (1961).
- SILVESTRI, ANIBAL M. *Liquid Scintillation Techniques in the analysis of Low Energy Beta emitting Isotopes. Tesis, Master, May 1969.*
- TAMERS M.A. *Routine Carbon-14 Dating using Liquid Scintillation, Techniques.*
- WILLARD, HONARTH. *Instrumental Methods of Analysis*, D. Van Nostrand Company LTD. Fourth Edition, Pag. 208-229, 249-251 (1965).
- MERRITT J. R, DEAN JOHN.
- WILLIS, E. H. Tauber H., and Munich K. O. variations in the Atmospheric Radiocarbon Concentrations over the Past 1300 years, *American Journal, Science Radiocarbon Supplement* 2, 1 (1960).