

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

*Este exemplar corresponde à redação final
da Tese defendida por Celso Aparecido Bertran
e Aprovada pela comissão julgadora.*

Campinas, 27 de Abril de 1987

TESE DE DOUTORADO

Kenneth E. Collins



Radiólise de Soluções Diluídas de CBr_4
em CCl_4 a 0°C : Comparação com a Termólise
a Várias Temperaturas.

Celso Aparecido Bertran

ORIENTADOR: Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins

1987

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Química
Biblioteca

Aos meus Pais e Irmãos, pelo apoio,
desde o meu ingresso na Universidade.

Aos meus filhos, TIAGO e DANILLO
e a minha mulher, ZEZA, pelo
AMOR, INCENTIVO e ALEGRIA,
ao longo dos anos.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Kenneth Elmer Collins, pela orientação segura e pela convivência rica em amizade e bom humor, durante o trabalho.

Ao Prof. Dr. Antonio Luiz Pires Valente, amigo com quem compartilhei muitos momentos deste trabalho, pelas sugestões, apoio e companheirismo.

Ao casal Collins, pela convivência sempre rica em amizade e bom humor.

Ao Prof. Dr. Aécio P. Chagas e a Profa. Dra. Concetta Kasheres, pelo auxílio que nos prestaram, cedendo-nos o uso de equipamentos e materiais.

Ao CENA (Centro de Energia Nuclear Aplicada a Agricultura) em especial ao Prof. Dr. Julio M. M. Walder, pela facilidade com que nos permitiu o uso da bomba de Cobalto 60.

Ao Departamento de Química da UFSCar. pelos espectros de GC-MS.

A Maria Guadalupe Albarán Sanchez e a Pierina Sueli Bonatto, pela amizade e discussões.

Ao João Batista de Souza (JZ) e a Maria Eliana Lopes Ribeiro (futura senhora) pelo auxílio nos trabalhos técnicos e de elaboração desta tese.

Aos demais integrantes do grupo de Cromatografia e Radioquímica, que durante todo o tempo, foram ótimos companheiros.

Aos diretores, professores e colegas do Instituto de Química, pelas condições de trabalho proporcionadas.

A todas as demais pessoas (e que são muitas) que, de uma forma ou de outra, contribuíram para este trabalho.

ÍNDICE

RESUMO	-----	A5
ABSTRACT	-----	A6
Capítulo 1		
Apresentação do Trabalho	-----	1
Capítulo 2		
A Química da Radiação. Uma Visão Histórica	-----	3
Capítulo 3		
A Ação da Radiação Gama Sobre a Matéria		
3.1) Aspectos microscópicos da absorção da radiação gama pela matéria	-----	7
3.2) Aspectos macroscópicos da absorção da radiação gama pela matéria	-----	13
3.3) As diferenças entre a ação da radiação gama e da luz, sobre a matéria, ou seja as diferenças entre a química da radiação e a fotoquímica	---	15

Capítulo 4

Os Objetivos e Motivações Para Este Trabalho. As Informações da Literatura.

4.1)	A Motivação -----	17
4.2)	Os Objetivos -----	18
4.3)	As Informações da Literatura -----	20
4.3.1)	Radiólise de CCl_4 -----	21
4.3.2)	Radiólise, fotólise e reações radicalares para CBr_4 -----	27

Capítulo 5

Experimental

5.1)	Purificação de CCl_4 -----	32
5.2)	Purificação de CBr_4 -----	33
5.3)	Limpeza do material de vidro -----	38
5.4)	Sistema de vácuo para a preparação das amostras -----	38
5.5)	Preparação e tipos de amostras -----	38
5.6)	Sistema para a termólise das amostras -----	43
5.7)	Radiólise das amostras -----	44
5.8)	A análise das amostras: identificação e quantificação dos produtos -----	46
5.9)	Comentários do capítulo experimental -----	48

Capítulo 6

Resultados

6.1)	Resultados Qualitativos -----	50
6.1.1)	Identificação dos produtos da termólise -----	50

6.1.2)	Identificação dos produtos da radiólise	----	60
6.1.3)	Comparação e identificação dos produtos da radiólise por GC-MS	-----	70
6.1.4)	Comentários sobre os resultados qualitativos-		78
6.2)	Resultados Quantitativos		
6.2.1.A)	Dosimetria da radiação absorvida pelas amostras	-----	81
6.2.1.B)	Partição da radiação gama absorvida pela amostra entre o CBr_4 e o CCl_4	-----	88
6.2.1.C)	Perda de massa de CBr_4 por evaporação, no método de preparação das amostras em ampolas com volume de 0,3 ml. A reprodu- tibilidade da concentração das soluções de CBr_4	-----	89
6.2.1.D)	Reprodutibilidade da concentração de CBr_4 nas amostras	-----	90
6.2.1.E)	Curvas de calibração para a determinação da concentração dos compostos: CCl_3Br , C_2Cl_4 , CCl_2Br_2 , C_2Cl_6 e C_2Br_4 formados como produtos da radiólise	-----	96
6.2.2)	Resultados da termólise	-----	100
6.2.3)	Resultados da radiólise	-----	107

Capítulo 7

Discussões e Conclusões

7.1)	Identificação dos produtos da radiólise e da termólise		
------	---	--	--

7.1.1)	Identificação dos produtos da radiólise por GC-MS -----	118
7.1.2)	Identificação dos produtos da radiólise por interpolação de RR e por "spiking" -----	119
7.1.3)	Identificação dos produtos da termólise ---	123
7.2)	Comparação dos produtos da radiólise com os produtos da termólise -----	121
7.3)	A ocorrência de radiólises secundárias e a determinação dos valores de G -----	126
7.3.1)	CCl_3Br -----	126
7.3.2)	C_2Cl_4 -----	127
7.3.3)	CCl_2Br_2 -----	128
7.3.4)	CClBr_3 -----	128
7.3.5)	Pico com RR = 0,90; composto provável $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ -----	129
7.3.6)	Picos com tempos de retenção e RR próximos do valor de t_R e RR do C_2Br_4 -----	129
7.4)	Mecanismos de formação dos produtos da radiólise -----	130
7.5)	Conclusões finais -----	138
APÊNDICES		
	Apêndice I -----	139
	Apêndice II -----	140
	Apêndice III -----	141
	Bibliografia -----	152

RESUMO

Título: Radiólise de Soluções Diluídas de CBr_4 em CCl_4 a 0°C : Comparação com a Termólise a Várias Temperaturas.

Autor: Celso Aparecido Bertran

Orientador: Prof.Dr. Kenneth Elmer Collins

Instituição: Instituto de Química - Universidade Estadual de Campinas. Cx.Postal 6154. Campinas. São Paulo. 13081.

A radiólise gama ^{60}Co com doses entre 0 e 160 kGy de soluções a 3% de CBr_4 em CCl_4 (degasificadas e preparadas sob vácuo) formou muitos produtos, entre os quais, foram identificados por CG-MS: CCl_3Br , CCl_2Br_2 , CClBr_3 e C_2Cl_6 .

Outros produtos tais como: C_2Cl_4 , C_2ClBr_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ e C_2Br_4 foram identificados por um método de interpolação de retenções relativas (RR).

Os valores $G(\text{CCl}_3\text{Br}) = 1,8 \pm 0,2$, $G(\text{CCl}_2\text{Br}_2) = 0,25 \pm 0,04$ e $G(\text{C}_2\text{Cl}_6) = 0,23 \pm 0,03$ foram determinados. A comparação destes valores com os da literatura, para os mesmos produtos obtidos na radiólise de CCl_4 com outros sequestradores, sugeriram que o CBr_4 não é um sequestrador eficiente em CCl_4 .

A termólise destas soluções à temperaturas entre 150 e 250°C mostrou a formação dos mesmos produtos da radiólise, indicando que a formação destes produtos na radiólise, tem como causa principal as reações entre radicais.

Mecanismos envolvendo os radicais CCl_3 , CBr_3 , CCl_2 e CBr_2 foram propostos e foi sugerida a formação de peralatos insaturados, como consequência de reações de decomposição nas colunas cromatográficas utilizadas.

ABSTRACT

Title: Radiolysis of Dilute Solutions of CBr_4 in CCl_4 at 0°C : Comparison with Thermolysis at Various Temperatures.

Author: Celso Aparecido Bertran

Supervisor: Prof. Kenneth Elmer Collins

Institution: Instituto de Química. Universidade Estadual de Campinas. Cx. Postal 6154. Campinas. São Paulo. 13081

Cobalt-60 gamma radiolysis, at doses between 0 and 160 kGy, of 3% solutions of CBr_4 in CCl_4 (degassed and prepared under vacuum) produced many products including CCl_3Br , CCl_2Br_2 , CClBr_3 and C_2Cl_6 , which were identified by GC-MS.

Other products such as C_2Cl_4 , C_2ClBr_3 , $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$, $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ and C_2Br_4 were identified by a method of interpolation of relative retentions.

The values $G(\text{CCl}_3\text{Br}) = 1,8 \pm 0,2$, $G(\text{CCl}_2\text{Br}_2) = 0,25 \pm 0,04$ and $G(\text{C}_2\text{Cl}_6) = 0,23 \pm 0,03$ were determined. The comparison of these values with those in the literature for the same products obtained from the radiolysis of CCl_4 with other scavengers, suggests that CBr_4 is not an efficient scavenger in CCl_4 .

The thermolysis of these solutions at temperature between 150 and 250°C gives the same products as radiolysis indicating that product formation of the latter involves radical-radical reactions.

Mechanisms involving the radicals CCl_3 , CBr_3 , CCl_2 and CBr_2 have been proposed. Formation of unsaturated perhalogen compounds is suggested to be a consequence of decomposition reactions on the chromatographic columns used.

CAPÍTULO 1

APRESENTAÇÃO DO TRABALHO.

Ao iniciarmos a redação deste trabalho, duas de nossas preocupações foram: o número reduzido de pesquisadores trabalhando com química de radiação no Brasil e a minha formação que, até o início desta tese, fora voltada para a fotoquímica com Laser.

Tendo em mente estas preocupações, resolvemos adotar algumas posições e formas de escrita, que ao nosso ver tornaram pelo nosso lado mais fácil de escrever e pelo lado do leitor mais fácil de ler e entender.

Assim, adotamos a escrita coloquial e narrativa, pois ela torna fácil expor os métodos experimentais utilizados, os resultados obtidos e as conclusões que chegamos.

Podemos desta forma dividir esta tese em dois blocos quase independentes e com finalidades distintas. O primeiro, que corresponde aos Capítulos 2 e 3, mostra um resumo da história da química da radiação desde as descobertas pioneiras de Becquerel Curie e outros mais, até se tornar uma área de pesquisa sólida e com objetivos e interesses definidos. Neste bloco resumimos também os principais fenômenos e as leis deles resultantes, que permitem entender e quantificar a absorção de radiação pela matéria e os efeitos advindos desta absorção.

O segundo bloco, que corresponde aos demais capítulos (4, 5, 6 e 7), trata do assunto específico deste trabalho, ou seja, a radiólise das soluções diluídas de CBr_4 em CCl_4 e a sua comparação com a termólise.

Para este bloco, o Capítulo 4 representa a introdução ao problema e define claramente quais os objetivos que pretendemos alcançar. Por este motivo deslocamos para ele: a motivação, escrita na primeira pessoa do singular, pois ela mostra porque eu me tornei um discípulo da química da radiação e como tal pretendo continuar. Para o Capítulo 4 também estão deslocados todos os objetivos do trabalho, com suas possibilidades e justificativas, e um resumo da bibliografia correlacionada com a radiólise que estudamos.

Os outros três capítulos, que formam este segundo bloco, são os capítulos típicos de um trabalho científico; Experimental, Resultados e Discussões e Conclusões.

Finalizando portanto esta apresentação, podemos dizer que o segundo bloco pode ser lido e entendido sem a necessidade de se ler o primeiro, porém, para o leitor que quer fazer um breve quadro da história e dos fenômenos relacionados com a absorção da radiação de energia elevada, o primeiro bloco também vale a pena.

CAPÍTULO 2

A QUÍMICA DA RADIAÇÃO. UMA VISÃO HISTÓRICA.

A química da radiação estuda o conjunto de transformações químicas causadas pela radiação eletromagnética e partículas aceleradas (elétrons, prótons, núcleos etc.) ambas com energia maior que 50 eV.

Embora a denominação de química da radiação tenha sido proposta e se tornado popular por volta de 1945, estas transformações foram relatadas desde a descoberta dos raios X por Roentgen em 1895 e da radiação dos sais de urânio por Becquerel em 1896.

Estes dois pesquisadores mostraram que os raios por eles descobertos tinham a capacidade de velar filmes fotográficos e de ionizar o ar que circundava um eletrômetro, provocando a sua descarga. Este último efeito levou o casal Curie a trabalhar com minérios de urânio, obtendo frações com a capacidade de provocar uma intensa ionização no ar, o que resultou na descoberta do rádio e do polônio em 1898.

A possibilidade de se obter rádio em maior quantidade após a descoberta dos Curie, permitiu os primeiros estudos dos efeitos químicos produzidos pela radiação alfa emitida por este elemento.

Uma das primeiras reações estudadas foi a ação da radiação sobre a água das soluções de sais de rádio. Curie e Debierne

(1901) e Giesel (1902) observaram que soluções aquosas de sais de rádio produziam gases continuamente, que Ramsay e Soddy (1903) demonstraram ser uma mistura de hidrogênio e oxigênio.

Os dados quantitativos de Soddy e Ramsay permitiram a Bragg (1910) estabelecer a primeira relação entre o número de moléculas que reagiam e o número de íons formados pela radiação. Este primeiro conceito quantitativo foi posteriormente estabelecido em bases firmes por Lind (1912), graças ao estudo da transformação do oxigênio em ozônio sob a influência da radiação gama.

Durante os anos iniciais da química da radiação a fonte de radiação mais usada foi o rádio que produzia uma radiação pouco intensa e de reduzida capacidade de penetração, o que implicava em longos períodos de irradiação para se obter modificações químicas mensuráveis nos sistemas. Isto levou Kailan, por exemplo, a irradiar amostras líquidas por três anos, para poder demonstrar que o número de íons gerados em líquidos era muito menor que o número gerado em gases para a mesma dose de radiação.

Durante os anos 20, as máquinas de raios X foram desenvolvidas para finalidades médicas e com isto elas se constituíram numa fonte de radiação intensa, penetrante e simples de utilizar.

Além de se constituírem numa fonte prática de radiação, as máquinas de raios X deram um outro impulso à química da radiação ao despertar o interesse de muitos pesquisadores pelos efeitos causados nos sistemas aquosos e nas estruturas orgânicas dos seres vivos, quando submetidos aos raios X.

Um dos primeiros pesquisadores a estudar os efeitos dos raios X sobre as soluções aquosas foi Hugo Fricke (1, 2). Seus trabalhos neste campo, além de resultarem no desenvolvimento do dosímetro de sulfato ferroso, que leva o seu nome, se constituem num verdadeiro clássico da química da radiação.

A química da radiação despertou o interesse de alguns pesquisadores até 1942 sem, contudo, ter força suficiente para se tornar uma área independente, assim, os pesquisadores interessados nos efeitos químicos causados pelas radiações, também estavam interessados nas consequências do recuo dos átomos ao emitirem radiações, na química dos radioisótopos e na separação dos radioisótopos formados no decaimento radioativo.

Porém, a partir desta data os órgãos governamentais dos Estados Unidos da América iniciaram um programa maciço de investimentos, visando tornar uma realidade prática os reatores nucleares.

O sucesso deste programa dependia, em boa parte, da resposta à questão de como os materiais usados na construção dos reatores reagiriam ao elevado nível de radiação produzido no interior destes equipamentos. No sentido de resolver este problema muitos pesquisadores foram contratados para fazer parte do projeto Manhattan.

Milton Burton, considerado hoje o pai da química da radiação, foi um dos notáveis pesquisadores contratados por este projeto e um dos problemas famosos e interessantes que ele resolveu, estava ligado aos sistemas de refrigeração dos reatores.

Nos projetos de construção destes equipamentos ficou estabelecido que uma boa forma de refrigerá-los, seria pela circulação de água por tubos de alumínio. Porém, não haviam informações sobre a resistência deste metal à corrosão da água sob o efeito da intensa radiação do núcleo do reator. Para testar este efeito, Burton percorreu todo os Estados Unidos em busca das fontes de radiação intensa disponíveis na época.

Estas estavam restritas a alguns cíclotrons e a uma das primeiras máquinas de Van der Graaf.

Felizmente, para o projeto dos reatores, se provou desta forma, que a radiação não aumentava a corrosão do alumínio pela água.

A instalação e o desenvolvimento dos reatores nucleares contribuíram fortemente para o desenvolvimento acentuado da química da radiação e para a sua disseminação pelo mundo, principalmente por dois motivos : primeiro, criou a necessidade do conhecimento de como os materiais se comportariam sob o efeito de doses elevadas de radiação e segundo, tornou disponível em grande quantidade, radioisótopos com elevada atividade específica como o ^{60}Co , permitindo a construção de fontes de radiação práticas e de fácil manuseio.

CAPÍTULO 3

A AÇÃO DA RADIAÇÃO GAMA SOBRE A MATÉRIA.

3.1) Aspectos microscópicos da absorção da radiação gama pela matéria.

Os fenômenos decorrentes da absorção das radiações ionizantes pela matéria estão extensamente discutidos na literatura. Para a radiação gama em particular esta absorção é causada por três tipos de interações: efeito fotoelétrico, efeito Compton e produção de par pósitron-elétron.

A seção de choque para cada um destes processos depende do número atômico do absorvente e da energia da radiação gama como mostram as Figuras 3.1 e 3.2 para a água e o chumbo.

Considerando que a energia da radiação gama de uma fonte de ^{60}Co é de 1.17 e 1.33 MeV (veja o apêndice I), podemos afirmar que para sistemas contendo átomos de números atômicos intermediários entre o chumbo e o oxigênio, a absorção desta radiação se dará principalmente pelo efeito Compton e pelo efeito fotoelétrico, sendo o primeiro mais importante que o segundo.

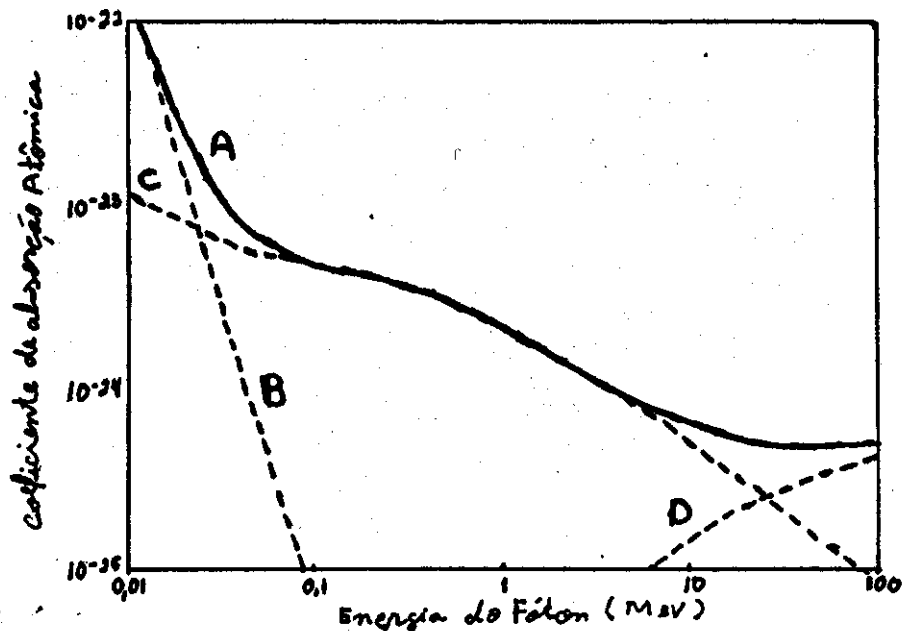


Figura 3.1 : Coeficientes de atenuação atômica para a água em função da energia do fóton.

Curva A = coeficiente total de atenuação,

Curva B = coeficiente de atenuação fotoelétrica.

Curva C = coeficiente de atenuação Compton.

Curva D = coeficiente de atenuação de produção de par.

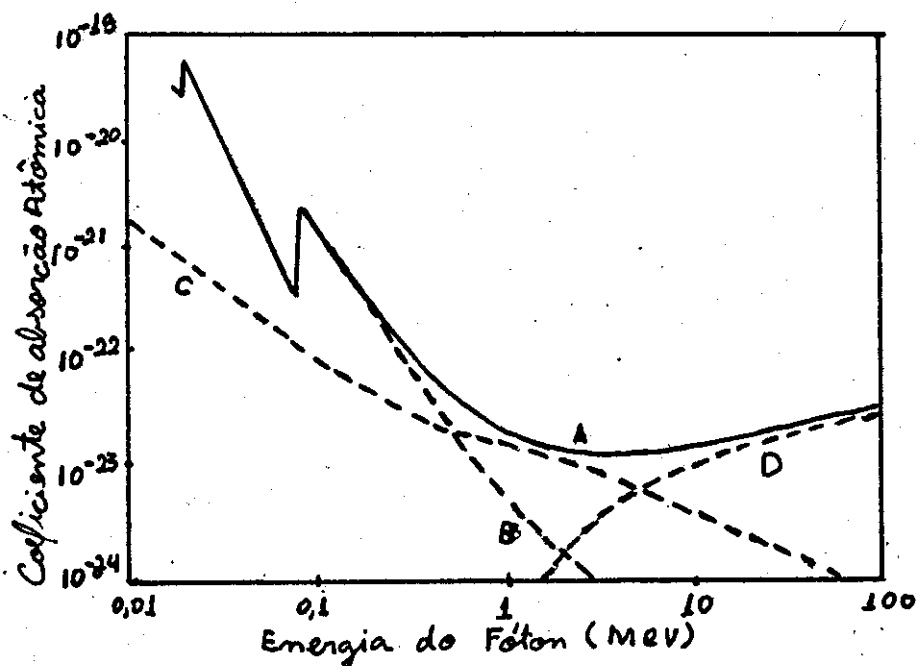


Figura 3.2 : Coeficientes de atenuação atômica para o chumbo em função da energia do fóton.

Legenda das curvas análoga à Figura 3.1

O efeito Compton foi descoberto a partir dos experimentos de espalhamento de raios X, no início do século. Nesta interação, o fóton perde parte de sua energia para ejetar um elétron atômico, sendo defletido de sua trajetória com energia diminuída. Figura 3.3.

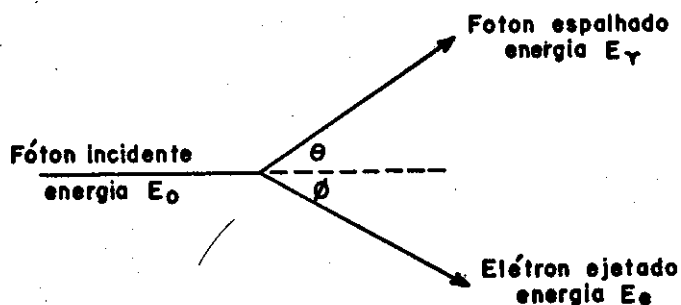


Figura 3.3 : O efeito Compton.

O fóton espalhado pode escapar, ou então, produzir novas ejeções eletrônicas. Os elétrons ejetados transferem a sua energia cinética para o meio material onde se deslocam, em interações sucessivas.

O efeito fotoelétrico foi descoberto no início do século como uma propriedade da luz. Neste processo, o fóton transfere toda a sua energia a um elétron atômico (geralmente, para um fóton gama ou X, este elétron é de uma camada interna do átomo) que é ejetado.

A perda do elétron forma uma lacuna na camada interna, a qual é preenchida por um elétron de uma camada mais externa. Este processo libera energia de duas formas: nos elementos de nú-

mero atômico elevado, como "raios X moles" e nos elementos de número atômico baixo, pela ejeção de outro elétron de outra camada do mesmo átomo, fenômeno conhecido como efeito Auger.

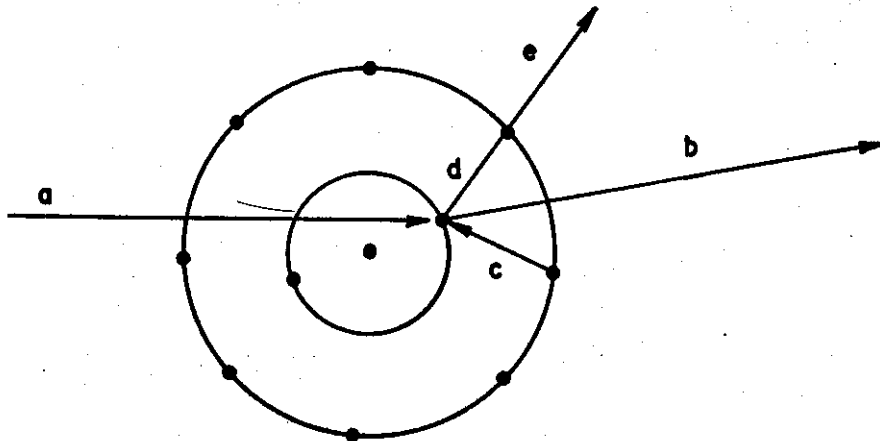


Figura 3-4 : Efeito fotoelétrico/efeito Auger.

- a) um fóton entra no átomo
- b) um elétron é ejetado de uma camada interna
- c) o "buraco" da camada interna é preenchido por um elétron de uma camada mais externa.
- d) a energia deste salto é transferida para um elétron externo
- e) o elétron é ejetado.

Os dois tipos de interações discutidos até aqui são completamente independentes do estado físico e das ligações químicas do material, e como foi mostrado, a sua primeira consequência é produzir uma quantidade elevada de elétrons com energia cinética

alta e íons atômicos. Porém, a maneira como estes elétrons velozes e íons interagem com o material, depende do estado físico e das reações subsequentes.

Os elétrons velozes, ao se deslocarem no interior do material, transferem por colisão esta energia às suas moléculas, causando ionizações, dissociações e excitações. A probabilidade desta transferência de energia é inversamente proporcional à velocidade do elétron, assim, quanto mais energético o elétron é maior o caminho que ele percorre entre interações sucessivas.

Como resultado destas interações, o elétron veloz deixa atrás de si, um rastro de regiões sucessivas, onde a concentração de espécies ionizadas, excitadas e dissociadas é muito alta.

Em sistemas líquidos, o efeito de "gaiola" das outras moléculas do meio denso mantêm estas espécies energéticas agrupadas por um tempo suficientemente longo, para que ocorram muitas reações e relaxações, permitindo finalmente que estas espécies resultantes se difundam no meio líquido e eventualmente promovam outras reações.

As regiões com elevada concentração de espécies energéticas criadas pela passagem do elétron veloz diferem entre si, na quantidade de energia absorvida pelo meio em cada interação. Dependendo desta quantidade elas são denominadas de "SPURS", "BLOBS" e RAIOS DELTA. A Figura 3-5 mostra a disposição destas regiões e a energia absorvida para a formação de cada uma delas, ao longo do caminho de um elétron veloz.

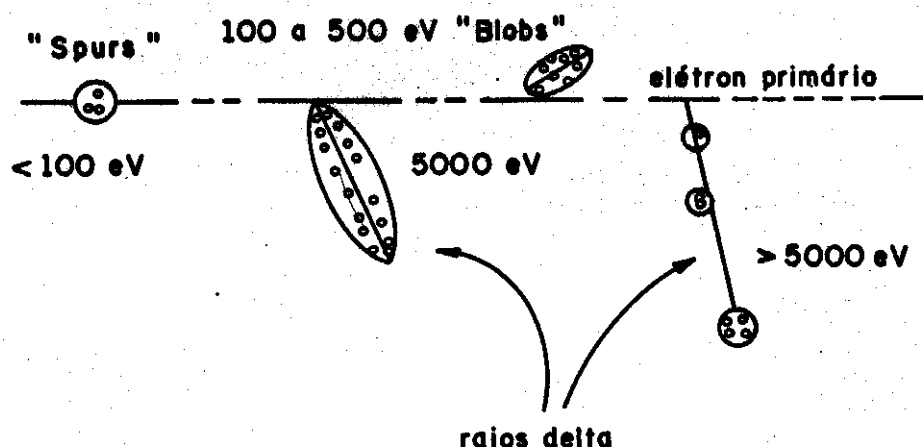


Figura 3-5 :Tipos de regiões criadas pela passagem de um elétron veloz pelo material, em função da quantidade de energia absorvida para a formação de cada uma delas.

Os eventos relatados podem ser ordenados cronologicamente, para nos dar uma visão das etapas e do tempo transcorrido entre a interação inicial do elétron e o início da difusão das espécies formadas pelo resto do material.

10 EE -15s : Absorção de energia pelo meio. Excitações eletrônicas, ionizações, excitações vibracionais e dissociações moleculares.

10 EE.-10s : Relaxações moleculares, início dos processos acompanhados de emissão de luz.

10 EE.-5s : Término da maioria das reações químicas dentro dos "spurs", "blobs" e raios delta.

1s : Dependendo da viscosidade do meio e da temperatura, estão ocorrendo a difusão e as reações dos radicais e moléculas reativas com as moléculas do meio.

3.2) Aspectos macroscópicos da absorção da radiação gama pela matéria.

A ação da radiação gama sobre a matéria foi tratada até aqui sob o ponto de vista microscópico. Porém, um parâmetro útil é a quantidade de radiação absorvida em função destes processos microscópicos, em suma a quantidade de radiação absorvida pelo material.

A absorção da radiação gama pela matéria é quantificada pela expressão (3.1), análoga à lei de Lambert-Beer para a absorção da luz.

$$dI = -I u dl \quad (3.1)$$

I = intensidade inicial da radiação

dI = variação da intensidade após atravessar um caminho de espessura dl .

u = coeficiente de atenuação linear.

O coeficiente u pode ser relacionado à densidade do material e a cada um dos processos microscópicos do fenômeno de absorção (efeito compton, efeito fotoelétrico) gerando uma família de coeficientes.

A dose absorvida é função da intensidade da radiação, da massa e do tempo de exposição do material e pode ser medida com o uso de dosímetros. A razão entre a massa de substância transformada quimicamente e a dose de radiação absorvida é quantificada pelo valor G , de maneira análoga ao rendimento quântico da fotoquímica (veja o apêndice II).

A absorção da radiação por uma mistura de compostos pode ser tratada como se cada componente da mistura absorvesse uma fração da dose total, permitindo que o valor de G , para cada componente, possa ser determinado em função desta fração e da massa que reage de cada um deles. Esta fração da dose total, que cada componente absorve, é dada pela expressão (3.2):

$$\frac{D_1}{D \text{ mist.}} = W_1 \frac{(Z/A)_1}{(Z/A) \text{ mist.}} = \mathcal{E}_1 \quad (3.2)$$

\mathcal{E}_1 = fração eletrônica do componente 1 na mistura.

A = massa atômica.

Z = número atômico.

$$(Z/A) \text{ mist.} = W_1 (Z/A)_1 + W_2 (Z/A)_2 + \dots + W_n (Z/A)_n$$

W_1 = massa do componente 1 / massa da mistura.

3.3) As diferenças entre a ação da radiação gama e a da luz, sobre a matéria, ou seja as diferenças entre a Química da Radiação e a Fotoquímica.

Apesar da radiação gama e da luz ultra violeta serem radiações eletromagnéticas, suas ações sobre os sistemas são significativamente diferentes em função de suas energias e modos de absorção. Podemos basicamente indicar três diferenças fundamentais.

Os fótons gama não são seletivos e interagem com os elétrons que estão no seu caminho, ejetando-os. Estes por sua vez colidem com muitas moléculas do meio, principalmente nos líquidos e sólidos e criam em torno da interação, uma região de ele-

vada concentração de espécies ionizadas e excitadas. Em contraste a absorção ressonante dos fótons U.V. típicos da fotoquímica, faz com que cada fóton excite uma molécula a um estado bem caracterizado. Assim, no caso da radiação gama, um grande número de espécies ricas em energia e densamente distribuídas pelo material reagem para dar uma mistura complexa de produtos, enquanto que no caso da radiação U.V., as espécies excitadas com a mesma energia e dispersas pelo material reagem para dar um número reduzido de produtos.

No caso de irradiações de soluções outra diferença importante é que geralmente na fotoquímica as moléculas excitadas são as do soluto, enquanto que na química da radiação a energia é distribuída entre solvente e soluto (nas soluções diluídas, mais para as moléculas do solvente do que para as do soluto).

Geralmente os produtos das reações fotoquímicas são transparentes ao fóton que causou a sua formação, enquanto que na química da radiação, os produtos também absorvem a radiação gama e voltam a reagir, aumentando ainda mais a complexidade da mistura final.

Assim, podemos dizer que, a fotoquímica é a química das moléculas do soluto excitadas seletivamente formando espécies reativas e dispersas no material, com pouca probabilidade de reagirem entre si e com grande probabilidade de reagirem com as moléculas não excitadas do solvente. A química da radiação, por sua vez, é a química das reações das moléculas do solvente com elevada energia, distribuídas densamente no material, com as moléculas do soluto excitadas ou não.

CAPÍTULO 4

OS OBJETIVOS E MOTIVAÇÕES PARA ESTE TRABALHO.

AS INFORMAÇÕES DA LITERATURA.

4.1) A Motivação:

Os fatos que culminaram neste trabalho e no meu intróito na química da radiação, são consequência da minha formação anterior ao doutorado, que acabou por despertar em mim um profundo interesse pela interação radiação-matéria.

Eu havia terminado o mestrado em fotoquímica com Laser, e isto despertara o meu interesse pelas reações causadas pela absorção da radiação. Durante este período, havia convivido e me acostumado a pensar nas reações dos radicais livres e das espécies excitadas, portanto desejava continuar o meu trabalho nesta direção.

Este meu desejo, levou-me a ingressar em um grupo com larga experiência em química dos átomos quentes e em química da radiação de sistemas halogenados, o que satisfez completamente o meu anseio.

A química da radiação dos sistemas halogenados, apesar de muito estudada, continua sendo uma área muito interessante, pois os mecanismos de troca de átomos de halogênios sob o efeito da radiação, ainda não são bem conhecidos, e as espécies formadas inicialmente pela absorção da radiação, só agora começam a ser

estudadas e determinadas, graças às modernas técnicas de radiólise pulsada.

Além dos aspectos acima, a radiólise de sistemas halogenados apresenta outras possibilidades interessantes, tais como: novas rotas de síntese de misturas de haletos e perhaletos orgânicos mais complexos a partir de haletos simples, a destruição destes haletos, mineralizando-os, em sistemas onde eles são indesejáveis, como nas águas potáveis (3) e a possibilidade do uso destes haletos, como iniciadores de reações de radicais livres e de íon carbônio.

A formação de radicais e íons carbônio a partir de haletos é muito conveniente e fácil de controlar, pois, a ligação C-halogênio tendo energia de ligação menor que C-H e C-C, quebra-se preferencialmente sob o efeito da radiação gama .

4.2) Os Objetivos.

Este trabalho, é uma continuação natural de uma série de projetos desenvolvidos pelo grupo de química de radiação, ao qual me integrei. Os projetos iniciais apresentaram como objetivo principal, o estabelecimento do método de análise por cromatografia gasosa, para os possíveis produtos das reações do sistema $\text{CCl}_4 / \text{CBr}_4$ (4 e 5).

Nesta etapa foram estabelecidas, como consequências deste objetivo principal, informações preliminares sobre as possíveis reações entre CCl_4 e CBr_4 , causadas pela radiação gama e pelo bombardeio com neutrons.

Assim, dando continuidade ao trabalho já desenvolvido temos como objetivos:

I) Determinar os produtos formados pela radiólise gama ^{60}Co de soluções diluídas de CBr_4 à 3% em CCl_4 , em condições de preparação e irradiação bem controladas. A determinação destes produtos será feita por várias técnicas, tais como: cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (GC-MS), métodos de interpolação de tempo de retenção (t_R) e resposta seletiva de dois detectores cromatográficos, o de fotoionização (PID) e o de ionização em chama (FID).

II) Comparar os produtos formados pela radiólise com os produtos formados pela termólise a várias temperaturas. Esta comparação permitirá uma avaliação da importância dos processos de difusão e de relaxação das espécies excitadas, formadas na interação inicial da radiação.

III) Determinar a quantidade de produtos formados (valor G), em função da dose de radiação absorvida pelas amostras.

IV) Tentar determinar, se os produtos formados são todos originados da ação da radiação gama sobre a solução de CBr_4 em CCl_4 ou se parte deles se origina a partir da radiólise dos produtos desta radiólise inicial.

V) A partir dos resultados, tentar propor mecanismos, consistentes com as informações da literatura, para sistemas similares, explicando a formação dos produtos.

VI) Tentar determinar, se há produção de perhaletos insaturados, estabelecer a variação da concentração destes perhaletos em função da dose de radiação e formular um mecanismo para a sua formação.

VII) Avaliar, se esta radiólise conduz a uma mistura de peraleto com características fumigatórias e se ela se constitui numa rota de síntese a ser desenvolvida.

Além destes objetivos principais, este trabalho poderá contribuir para aumentar as informações sobre o nível de resposta do detector de ionização em chama para peraleto, além de permitir a formulação de hipóteses sobre a formação de compostos com dois ou mais carbonos e com elevado número de ligações C-Br, em condições de reação tão enérgicas (reações de "Scrambling").

4.3) As informações da literatura.

O número de trabalhos publicados sobre radiólise de peraleto puros é muito grande, porém a maioria deles é sobre CCl_4 e C_2Cl_6 sendo os restantes distribuídos entre CBr_4 , C_2Br_6 , C_2Br_4 , C_2Cl_4 , flúor-cloro carbonos, flúor-bromo carbonos, etc.

Normalmente, estas radiólises são realizadas na presença de sequestradores de radicais, ou então em matrizes sólidas (vidros) a baixa temperatura, obtendo-se desta forma, informações sobre os radicais e demais espécies formadas pela radiação.

O número de trabalhos sobre radiólise de misturas de haleto e peraleto é muito menor que o citado acima, tornando rara a informação sobre o comportamento radiolítico destes sistemas.

Em função do exposto, é útil reunirmos aqui as conclusões básicas de algumas publicações sobre radiólise de sistemas correlatos ao nosso, tais como: CCl_4 puro, CCl_4/Br_2 , CBr_4 , radiólise pulsada destas substâncias e outras mais.

Não pretendemos, neste resumo, colocar todas as informações necessárias para a discussão de nosso trabalho. Elas serão complementadas no capítulo pertinente, mas o conjunto de informações que transcreveremos, ajudará a formar um quadro preliminar das reações e possíveis espécies, que tomarão parte na radiólise das soluções de CBr_4 em CCl_4 .

4.3.1) Radiólise de CCl_4 .

Podemos reunir os trabalhos de radiólise de CCl_4 em três grandes grupos: radiólise contínua de CCl_4 líquido em temperaturas próximas a do ambiente, radiólise contínua de CCl_4 em matrizes sólidas a baixa temperatura e radiólise pulsada de CCl_4 .

No primeiro caso as espécies formadas são detectadas com o uso de sequestradores de radicais, cujas reações originam produtos, que são posteriormente analisados. No segundo e terceiro caso muitas das espécies formadas são detectadas e analisadas por ressonância paramagnética de spin (EPR) ou por absorção de luz.

Um dos primeiros trabalhos sobre radiólise de CCl_4 puro e líquido, feito por Gunthen e outros (6), mostrou que um dos produtos da radiólise era o Cl_2 formado em pequena quantidade

Este resultado foi mais tarde confirmado por Chen e outros (7, 8), que determinaram o valor de G para o $\text{Cl}_2 = (0,66 \pm 0,04)$ e a sua dependência com a temperatura, mostrando também que havia formação de C_2Cl_6 e que a adição de pequenas concentrações de CHCl_3 ao CCl_4 reduzia muito o valor de $G(\text{Cl}_2)$ (para $x(\text{CHCl}_3) > 0,08$, $G(\text{Cl}_2) = 0$).

Abranson e outros (9) estudaram o efeito sequestrador de vários solutos na radiólise de CCl_4 líquido, concluindo que o radical CCl_3 era uma das espécies presentes, e que por outro lado, a ausência de produtos diferentes de CCl_3Br na radiólise de soluções de Br_2 em CCl_4 descartava a presença de radicais como CCl_2 e CCl , apesar das evidências da presença destas espécies em experimentos de descargas elétricas (10) e U.V. (11) com CCl_4 .

Apesar desta conclusão, Abranson deixou em aberto a hipótese de que na radiólise das soluções de Br_2 em CCl_4 , poderia haver a formação de C_2Cl_4 , porém a concentração deste composto estaria abaixo do limite de detecção do sistema analítico utilizado.

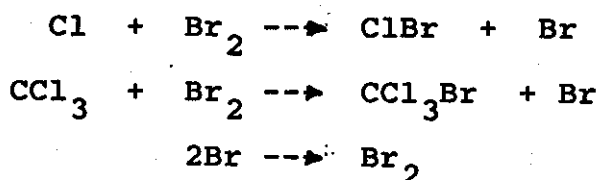
Um dos últimos trabalhos sobre radiólise de CCl_4 líquido foi feito por Bibler (12), que confirmou muito dos resultados dos outros pesquisadores e acrescentou novas e valiosas informações, as quais transcrevemos.

A radiólise de CCl_4 líquido na presença de qualquer sequestrador (HI , Br_2 , I_2 , NH_3 , C_2H_4 , etc) capaz de reagir com átomos de cloro, conduz à formação de C_2Cl_4 com $G(\text{C}_2\text{Cl}_4) = 0,07$ a $0,1$, como um dos produtos. Este fato se deve ao efeito protetor do sequestrador, que ao reagir com os átomos de cloro, impede a cloração do C_2Cl_4 . Dependendo do sequestrador utilizado são formados outros produtos.

A radiólise de CCl_4/Br_2 forma CCl_3Br ($G=7,1$), ClBr ($G=7,0$), C_2Cl_6 ($G=0,48$), CCl_2Br_2 ($G=0,12$); CCl_4/I_2 forma CCl_3I e ICl , porém, seus valores de G são dependentes da dose, com o valor de $G(\text{CCl}_3\text{I})$ tornando-se negativo em doses elevadas (para doses

maiores que 10 EE 20 eV/ml o único produto contendo iodo na solução é o ICl). Além destes produtos, é formado também C_2Cl_6 ($G=0,54$).

Na radiólise de CCl_4/ICl os únicos produtos são C_2Cl_6 com $G=0,54$ e C_2Cl_4 com $G=0,12$. Os compostos CCl_3I e I_2 não foram detectados. Estes resultados permitiram Bibler elaborar as hipóteses: $G(CCl_3Br) \approx G(ClBr) \approx -G(Br_2)$ que são consequência das reações



que são análogas para I_2 como sequestrador.

A formação de C_2Cl_6 na presença dos sequestradores sugere que ele é formado em reações nos "spurs".

A formação de CCl_2Br_2 sugere que outros radicais diferentes de CCl_3 e Cl são sequestrados, fortalecendo a hipótese da presença de CCl_2 , já sugerida na radiólise de CCl_3H (13).

Além das soluções acima, Bibler radiolizou CCl_4/HI , CCl_4/NH_3 , CCl_4/C_2H_4 , $CCl_4/CHCl_3$, CCl_4/CH_2Cl_2 , CCl_4/CH_3Cl e CCl_4/CCl_3Br , que permitiram a partir de seus resultados formular as seguintes conclusões.

A formação de C_2HCl_5 em pequena quantidade (G de $C_2HCl_5 = 0,07$) na radiólise de CCl_4/HI sugere a presença do radical C_2Cl_5 , que seria o resultado da dissociação das moléculas excitadas de C_2Cl_6 formadas pela recombinação dos radicais CCl_3 ou então da adição em pequena proporção de átomos Cl à C_2Cl_4 .

Tetracloroetileno, C_2Cl_4 , é um dos produtos em todas as radiólises, com exceção da solução de CCl_4/CCl_3Br , sugerindo que o CCl_3Br não sequestra eficientemente os átomos de Cl, o que é reforçado pelos valores de $G(C_2Cl_6)$ e de $G(Cl_2)$ que têm comportamento não linear em relação à dose, análogo ao apresentado por estas substâncias na radiólise de CCl_4 puro.

Os resultados, transcritos até aqui, representam bem o conjunto de informações sobre a radiólise de CCl_4 , no que diz respeito aos produtos formados, aos valores de G e aos radicais responsáveis por sua formação. Vamos relatar agora os resultados das radiólises pulsadas (raios X, aceleradores de partículas, etc.) à temperatura ambiente e a baixas temperaturas onde o CCl_4 é sólido. Um dos principais objetivos deste tipo de experimento é descobrir quais as espécies formadas na interação dos elétrons produzidos pela radiação de energia elevada com o CCl_4 , e como elas relaxam e reagem em seguida.

Apesar deste objetivo bem determinado, ao consultarmos a literatura sobre radiólises pulsadas de CCl_4 , descobrimos que nada de definitivo foi estabelecido em relação a estas espécies iniciadoras do processo radiolítico.

Cooper (14) registrou como resultado da radiólise pulsada de CCl_4 uma banda de absorção à 475 nm, com um decaimento de primeira ordem e tempo de meia vida igual a 15 ± 2 ns, seguida de um outro decaimento lento com duração de microsegundos. Usando vários solutos (TMPD, anilina, metanol, etanol, etc) conseguiu mostrar que a espécie, responsável por esta banda possuía carga elétrica positiva, possivelmente CCl_4^+ .

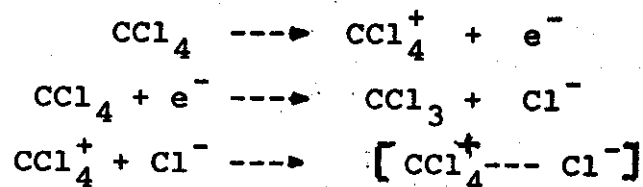
Porém, antes de Cooper, Shida e Hamill (15), haviam registrado como resultado da radiólise pulsada de CCl_4 , uma banda de absorção centrada em 330 nm, que foi posteriormente atribuída à espécie CCl_2 por Ha (16). Ele usou como argumento para esta atribuição, considerações sobre a cinética de relaxação desta banda e cálculos ab initio SCF para os níveis de energia e transições para o CCl_2 .

Porém, logo após o trabalho de Ha, Brede e colaboradores (17), publicaram resultados de radiólise pulsada que contrariavam os dois trabalhos anteriores. Para estes pesquisadores a banda de absorção centrada em 340 nm com tempo de meia vida igual a 100 ns, correspondia à espécie CCl_4^+ e a banda centrada em 470 nm com tempo de meia vida igual a 20 ns, ao complexo de transferência de carga $[\text{CCl}_4^+ \cdots \text{Cl}^-]$, considerando ainda a possibilidade da existência das espécies Cl_2 e CCl_3^+ .

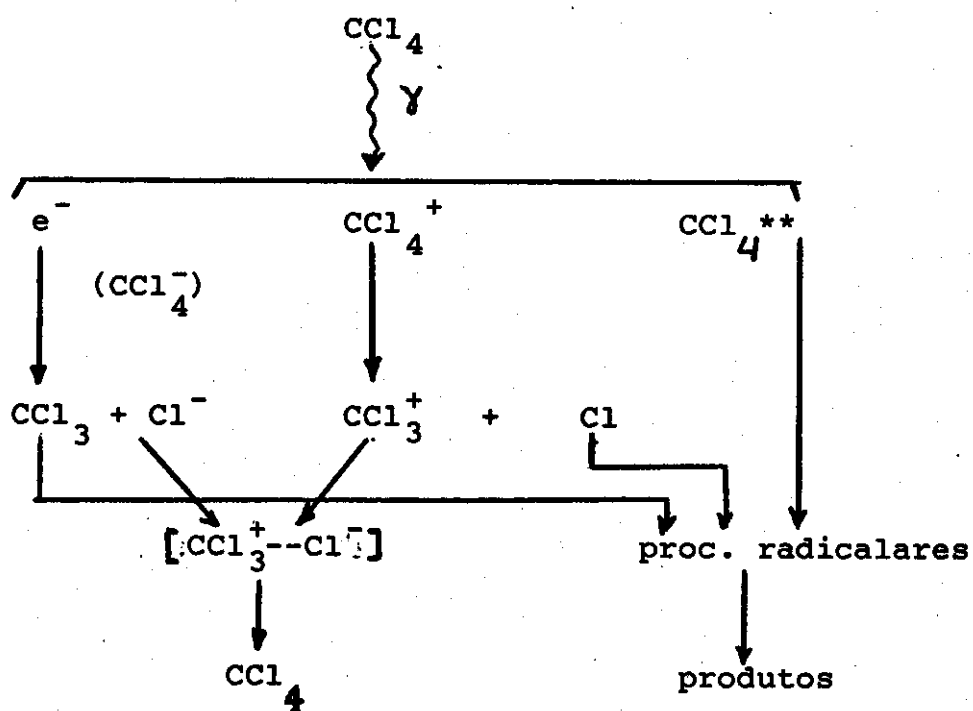
Estes resultados foram confirmados parcialmente por Takashi (18) em seu trabalho sobre radiólise de CCl_4 com pulsos de radiação com duração de picosegundo. Neste trabalho estes pesquisadores atribuíram a banda centrada em 325 nm à espécie CCl_4 , e a banda centrada em 470 nm ao complexo de transferência de carga $[\text{CCl}_4^+ \cdots \text{Cl}^-]$, observando que a banda a 325 nm crescia durante o pulso (os pulsos usados tinham uma duração de 350 ps) e decaía rapidamente, enquanto que a banda centrada em 475 nm crescia após o pulso ter cessado.

Em uma simulação considerando uma cinética de primeira ordem para o decaimento da banda a 330nm, o seu tempo de meia vida foi estimado em 6,5 ns. A partir destes resultados propuseram o

seguinte mecanismo para as reações iniciais da radiólise de CCl_4



Logo após a publicação do trabalho de Takashi, Buhler(19) que era um dos autores do trabalho de Ha (16) , publicou novos resultados contestando todas as atribuições anteriores (com exceção à de Ha). Para ele, a banda a 330nm correspondia ao CCl_2 e a banda a 475nm ao complexo $[\text{CCl}_3^+ \text{---} \text{Cl}^-]$ solvatado. Tendo por base estes resultados, Buhler propôs o seguinte mecanismo para a formação das espécies:



Buhler também calculou os valores de G para várias espécies $G_{tot}(CCl_4^+ = 4,8 \pm 0,4$ com $t_{1/2} CCl_4^+$ da ordem de 0,2ns e G_{tot} de $CCl_3^+ = 2,5 \pm 0,5$) e a partir de experimentos de radiólise pulsada, com um único pulso, sugeriu que uma das reações que poderiam formar C_2Cl_6 seria a inserção de CCl_2 em CCl_4 .



Estes experimentos permitiram medir valores de G para Cl_2 ($G = 3,6 \pm 0,2$), C_2Cl_4 ($G = 0,15 \pm 0,2$) e C_2Cl_6 ($G = 3,4 \pm 0,5$) muito diferentes dos obtidos em radiólises contínuas, como relatamos antes (12).

4.3.2) Radiólise, fotólise e reações radicalares para CBr_4

O número de publicações sobre radiólise, fotólise e reações radicalares envolvendo o CBr_4 e suas soluções é muito reduzido, em comparação com o número de publicações, nestas áreas, com outros peralatos e haletos. Tal fato nos leva a levantar hipóteses para justificá-lo.

Uma delas é que várias reações desta substância devem estar sob o sigilo do segredo industrial, haja visto o elevado número de patentes no campo da indústria fotográfica e de polímeros, relacionadas com suas propriedades. A outra, é o desencorajamento que a reatividade do CBr_4 deve produzir sobre quem trabalha com ele.

Manter CBr_4 , ou suas soluções puras é um trabalho difícil e muito cuidadoso, pois suas soluções em vários solventes se tornam vermelhas em poucos minutos, em função do ar neles dissolvido, ou/e em função da exposição à luz.

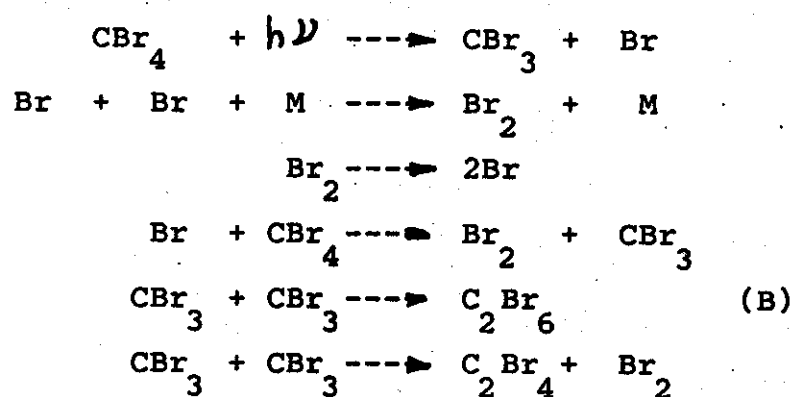
Como o número de trabalhos publicados é reduzido, resolvemos não separar nesta revisão as radiólises de CBr_4 puro e de suas soluções, como fizemos com o CCl_4 . Assim como, juntamos alguns dados de fotólises e pirólises, que acreditamos serem úteis para a melhor compreensão das reações desta substância.

Szwarc e Sehon (20) pirolisaram vários bromometanos e clorobromometanos, e destas pirólises determinaram que a energia de dissociação para a ligação C-Br no CBr_4 é $D(\text{C-Br}) = 49\text{kcal/mol}$. Além desta medida de energia de dissociação, avaliaram a variação da repulsão estérica entre os halogênios na ligação C-Cl em relação a C-Br .

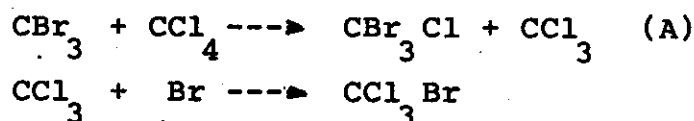
A partir de um diagrama construído com os raios de Van der Waals para carbono, cloro e bromo, chegaram à conclusão que o nível de recobrimento entre cloro e bromo na ligação C-Cl e entre dois bromos na ligação C-Br é praticamente o mesmo.

Hauteclouque e Nguyen (21), fotolisaram CBr_4 puro e soluções de CBr_4 em CCl_4 , com comprimentos de onda maiores que 280nm e à temperaturas entre 140 e 275°C.

Da fotólise de CBr_4 puro, entre 140 e 275°C, obtiveram como produtos C_2Br_6 , Br_2 e C_2Br_4 , sendo os dois últimos detectados apenas na fotólise à temperaturas maiores que 250°C. O mecanismo proposto para esta fotólise foi:



Para a fótólise do CBr_4 , em presença de CCl_4 , os produtos foram Br_2 , C_2Br_6 , CCl_2Br_2 , CBr_3Cl e CCl_3Br . Estes resultados sugeriram a adição de mais duas reações ao mecanismo proposto para a fotólise do CBr_4 :



Comparando as constantes de velocidade da reação de formação de CBr_3Cl e de C_2Br_6 , obtiveram a seguinte relação entre as energias de ativação destas duas reações para temperaturas maiores que 180°C :

$$\text{Eat}_{(\text{A})} - \frac{1}{2} \text{Eat}_{(\text{B})} = (17,4 \pm 1,1) \text{ kcal/mol} = (71,3 \pm 4,6) \text{ kJ/mol}$$

Observaram também que, para temperaturas menores que 180°C (140 e 160°C), a velocidade de formação de CBr_3Cl é maior que a de formação de C_2Br_6 .

Além dos trabalhos de fotólise que relatamos, encontramos na literatura apenas um trabalho sobre radiólise de soluções de CBr_4 em CCl_4 (22). Porém, as soluções irradiadas eram muito concentradas (1:1 relação molar CCl_4 : CBr_4) e o enfoque dos

autores foi o desenvolvimento de um método cromatográfico, para a dosagem de halogênios livres em misturas de halometanos, sem a preocupação com a determinação qualitativa e quantitativa dos produtos da radiólise destas soluções.

Apesar de omissos e confusos, o trabalho traz um cromatograma da solução de $\text{CBr}_4 / \text{CCl}_4$ radiolisada, que ao ser comparado com os tempos de retenção de alguns compostos puros, cromatografados nas mesmas condições da solução radiolisada, permitiu a identificação, porém com pouca segurança de alguns produtos, tais como: CClBr_3 , CCl_2Br_2 , CCl_3Br e $\text{C}_2\text{Cl}_4\text{Br}_2$.

Os trabalhos de radiólises, que têm como objetivo determinar as espécies formadas na interação inicial da radiação com o CBr_4 , também são raros na literatura. Mishra e Symons (23) radiolisaram CBr_4 puro a 77K e registraram em seguida o espectro de ressonância eletrônica de spin (e.s.r.). As bandas do espectro foram atribuídas ao radical íon CBr_4^- . Observaram também, que o aquecimento de 77 a 120K causava o desaparecimento destas bandas.

Bajav e Iyer (24) fotolisaram e radiolisaram CBr_4 e outros halometanos à 77K em vidro de 3 metil pentano, registrando em seguida o espectro de absorção. A fotólise a 253,7nm deu origem a duas bandas de absorção uma fraca e centrada em 335 nm e outra forte e centrada a 490nm. A banda em 490 nm também estava presente nos experimentos de radiólise e foi atribuída à formação do complexo de transferência de carga $[\text{CBr}_4^+ \text{---} \text{Br}^-]$

Com este relato, das informações da literatura, procuramos reunir, de maneira sistemática, o conjunto de informações sobre

o comportamento químico das substâncias CBr_4 e CCl_4 , quando submetidas à radiação gama. Esta ordenação será muito valiosa na discussão de nossos resultados.

CAPÍTULO 5

EXPERIMENTAL.

No capítulo anterior, comentamos que o número de publicações sobre radiólise de CBr_4 e suas soluções era reduzido, e uma das hipóteses que formulamos para justificar tal fato, foi a elevada reatividade desta substância e de suas soluções.

Este fato, direcionou todo o nosso trabalho de preparação, termólise, radiólise e análise das amostras, obrigando-nos a desenvolver métodos e equipamentos, para obtermos soluções de concentração determinada e condições de reação bem controladas em cada uma destas etapas experimentais .

5.1) Purificação de CCl_4

Apesar de utilizarmos CCl_4 Merck P.A. resolvemos, para maior uniformidade das amostras, purificá-lo a partir de um método usado por Collins e outros (25) com algumas modificações.

A 50 ml de CCl_4 adicionamos gotas de Br_2 líquido e expusemos a solução por aproximadamente uma hora à luz do sol difusa (próximo de uma janela do laboratório). Em seguida lavamos com aproximadamente 20 ml de solução de sulfito de sódio 0,1 M por duas vezes e três vezes com o mesmo volume de água destilada. Após a lavagem o CCl_4 foi seco com cloreto de cálcio e depois

com pentóxido de fósforo e destilado sobre peneira molecular 5Å, aproveitando-se cerca de 25 ml da parte central da destilação.

O CCl_4 purificado foi transferido ao reservatório protegido da luz do sistema de vácuo usado na preparação das amostras, degasificado por vários ciclos de solidificação e fusão sob vácuo, usando nitrogênio líquido como refrigerante, e usado em seguida (veja os comentários ao final do capítulo)

Os cromatogramas representados nas Figuras 5-1 e 5-2 mostram claramente a qualidade do CCl_4 obtido por este procedimento.

5.2) Purificação de CBr_4

A preocupação com a pureza de nossos reagentes foi ainda maior com relação ao CBr_4 , pois apesar de nosso reagente inicial ser CBr_4 P.A. da K & K, ele era ligeiramente marrom, indicando impurezas (provavelmente em função do longo tempo de armazenagem do produto). Para purificá-lo, resolvemos que a sublimação seria o melhor método, pois este sólido apresenta uma pressão de vapor elevada à temperatura ambiente. Utilizamos dois tipos de sublimadores, Figura 5-3, e comparamos o rendimento e a pureza do CBr_4 sublimado produzido por eles.

Nesta comparação o sublimador "B" foi o melhor, além de permitir a sublimação do CBr_4 à temperatura ambiente e, portanto em condições mais brandas que as do sublimador "A".

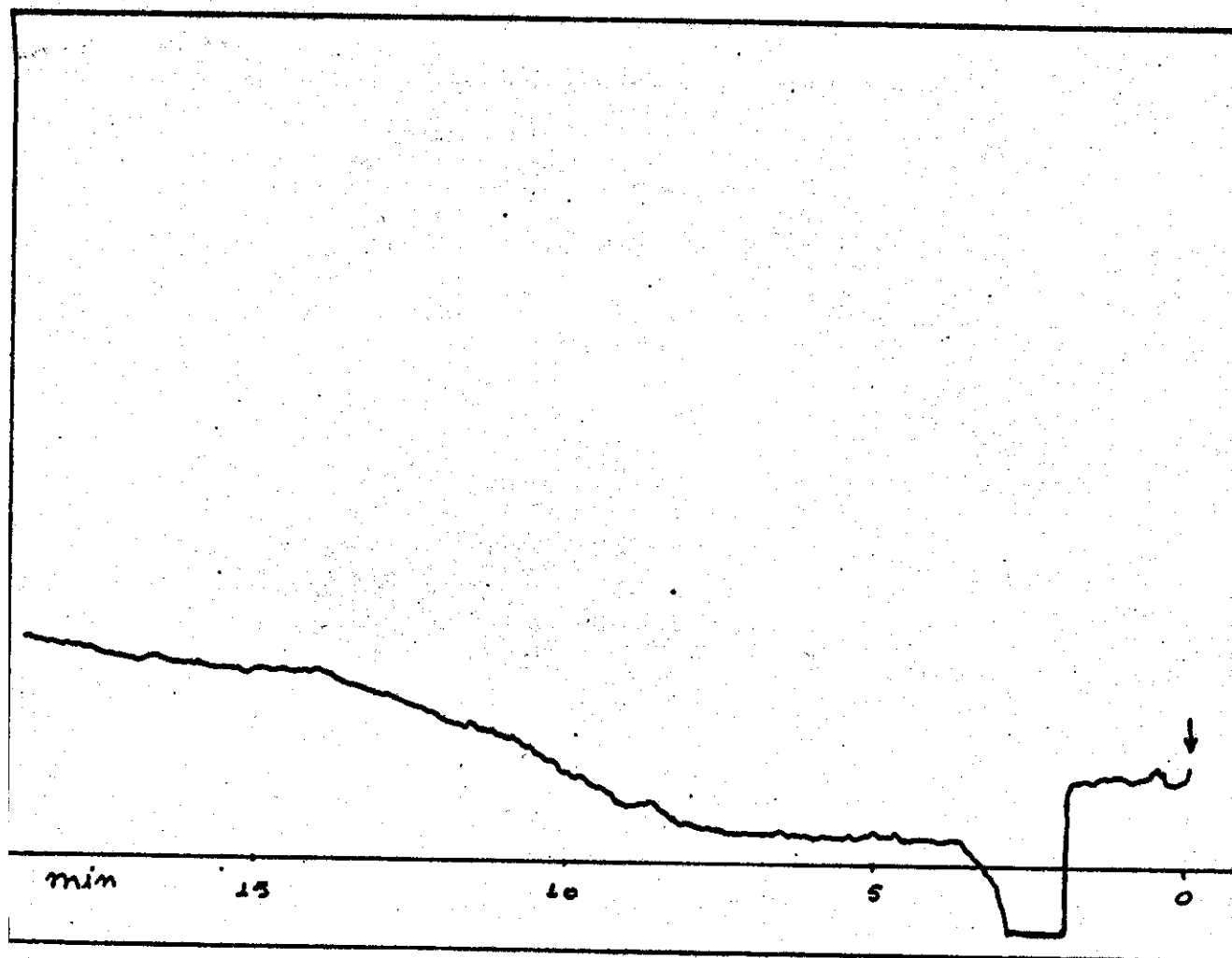


Figura 5.1: Cromatograma para 1,6ul de CCl_4 puro

Coluna de vidro de 1,8 m X 2 mm

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-120 mesh

Detector PID: 200°C

Injetor: 170°C

Atenuação: 2 X 10EE-10

Papel: 1cm/min.

N_2 : 30ml/min.

Programação: 60 a 160°C a 10°C/min.

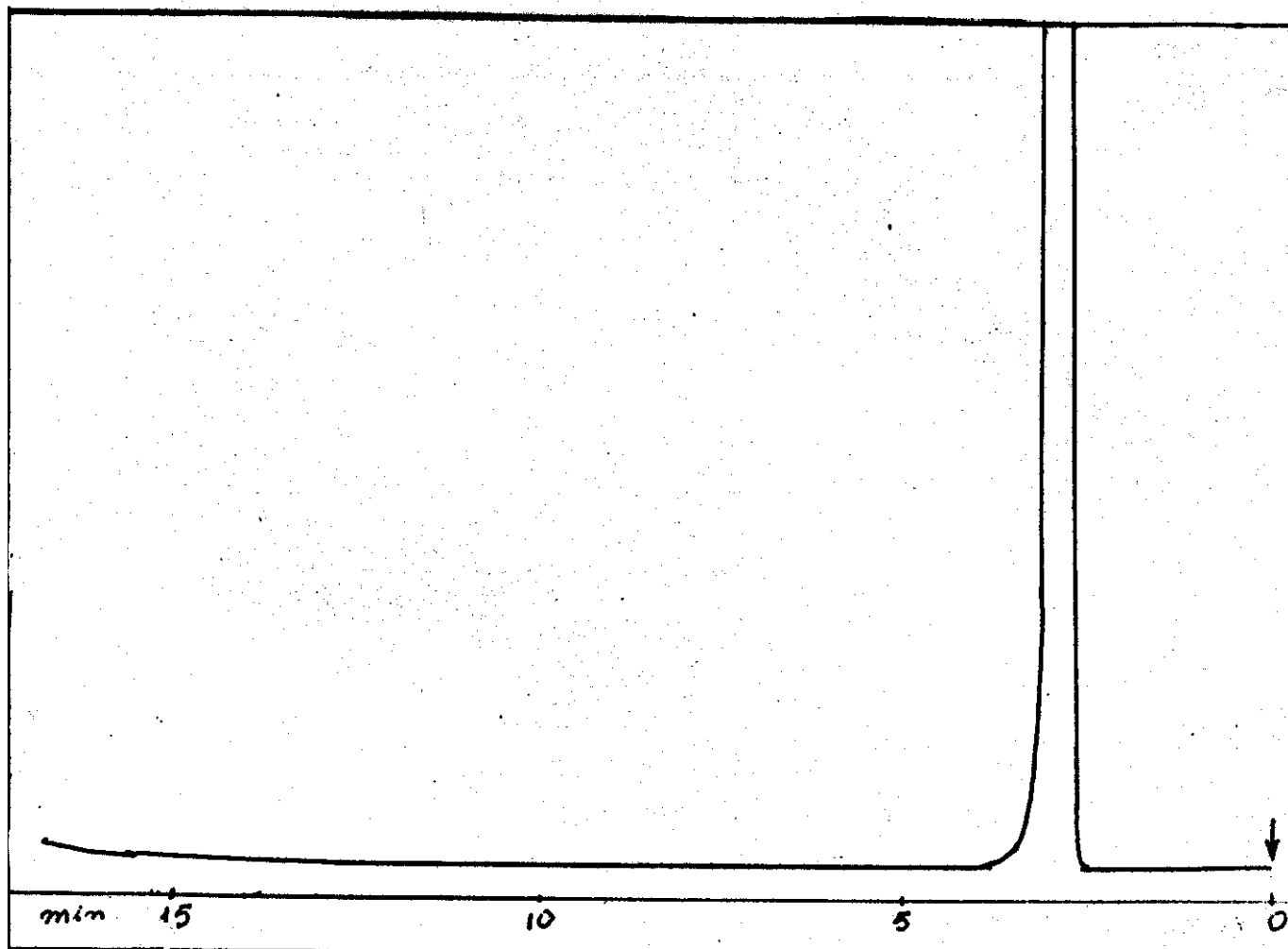


Figura 5.2: Cromatograma para 1,0ul de CCl_4 puro

Coluna de vidro 1,8m X 2mm

20% SP 2100 + 0,1% Carbowax 1500/Chromosorb WHP 100-120mesh

Detector: FID. 170°C

Injetor: 130°C

Atenuação: 32 X 10EE -11

Papel: 1 cm/min.

N_2 : H_2 / Ar :: 30: 30: 300 ml/min.

Programação: 60°C isotérmico durante 5min e depois 60 a

160°C a 10°C/min

O cromatograma da Figura 5.4 mostra a qualidade do CBr_4 puro, que obtivemos com o uso do sublimador "B" (veja comentários ao final do capítulo)

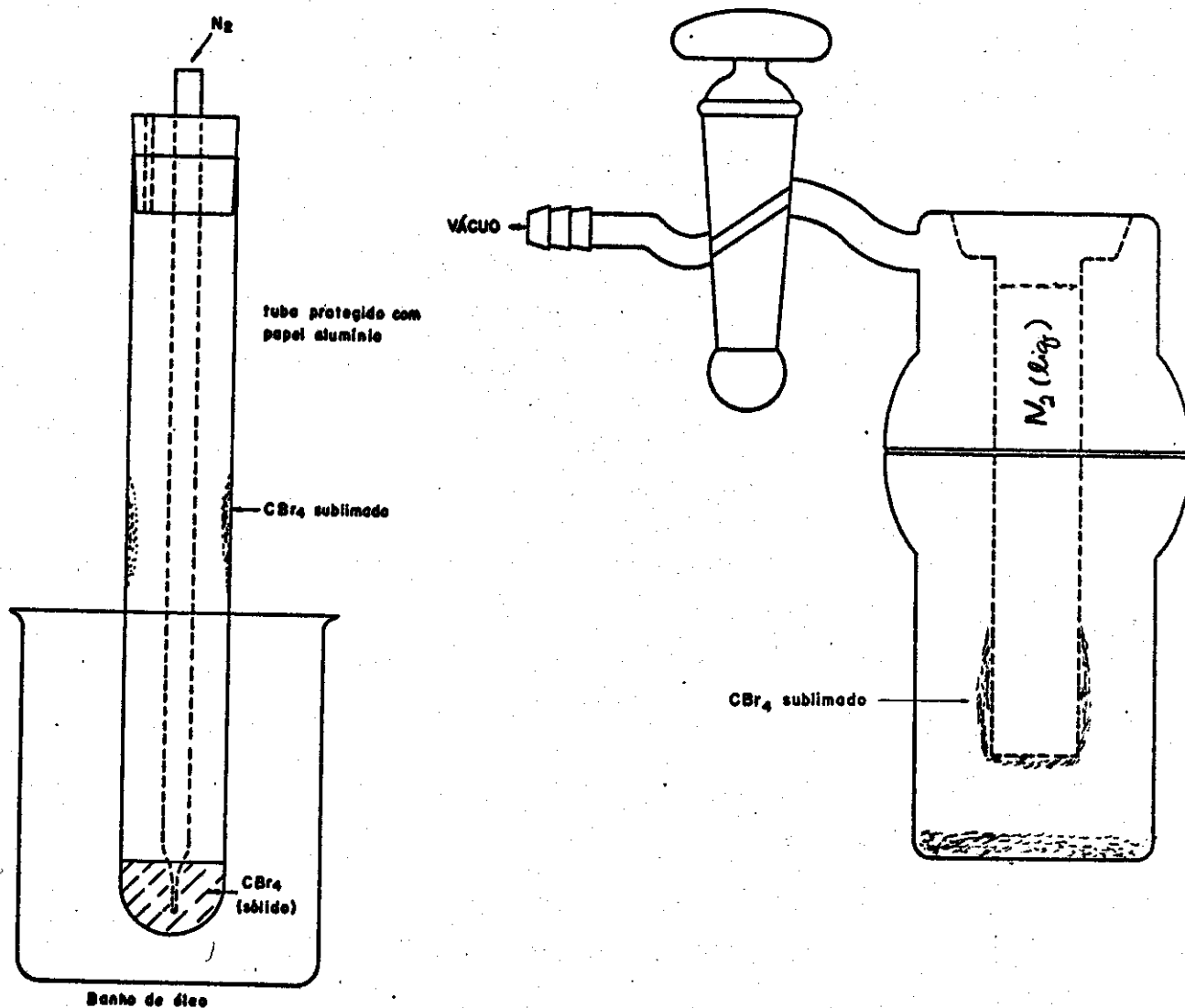


Figura 5.3: Sublimadores "A" e "B" utilizados na purificação do CBr_4 .

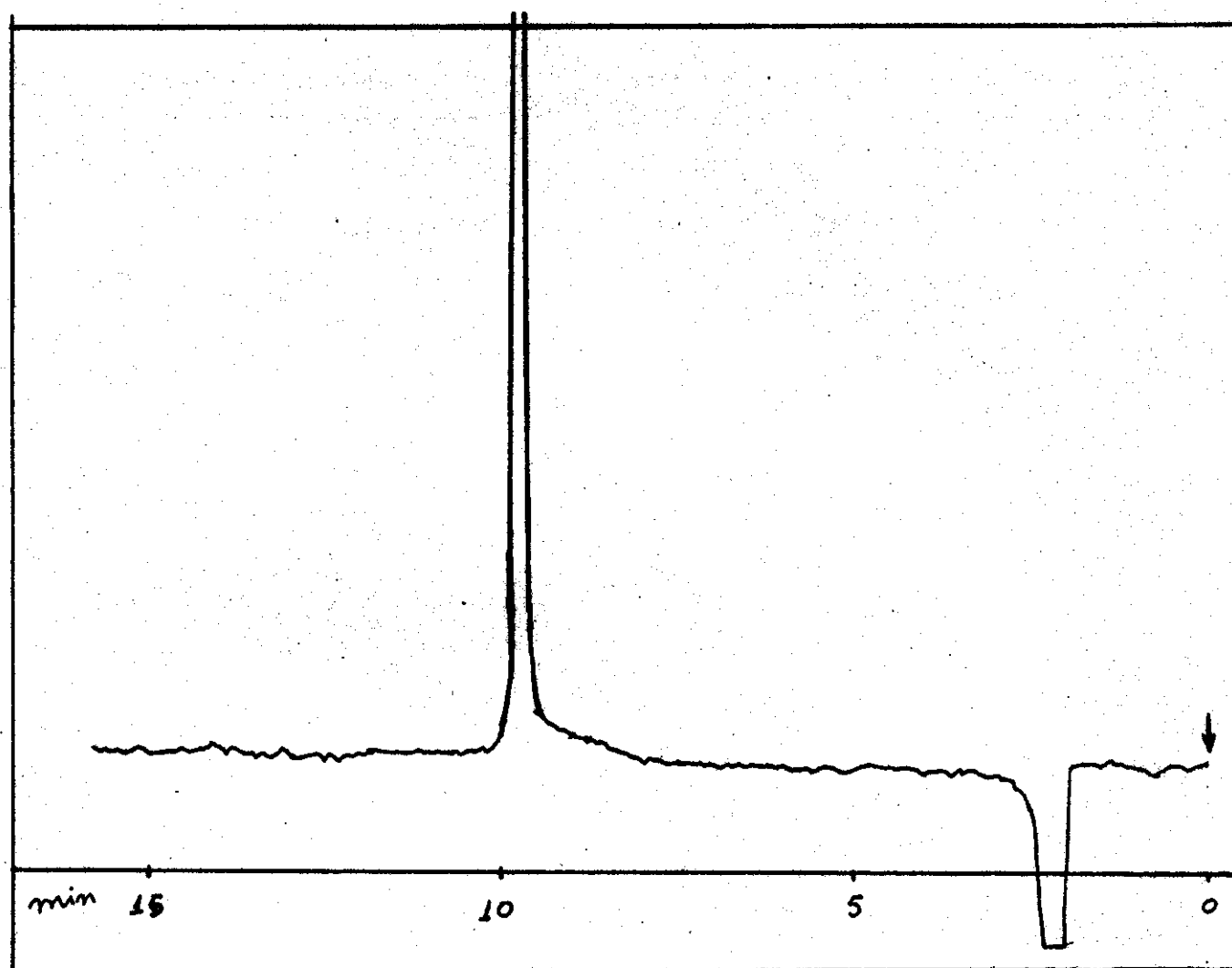


Figura 5.4: Cromatograma para 1,4 μ l de solução a 3% de CBr_4 em CCl_4 .

Coluna de vidro 1,8 m X 2 mm

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-200 mesh.

Detector PID: 200°C

Injetor: 170°C

Atenuação: 2 X 10 EE-10

Papel: 1cm/min

N_2 : 30ml/min

Programação: 60 a 160°C a 10°C/min.

5.3) Limpeza do material de vidro.

A linha de vácuo e as ampolas de preparação das amostras, construídas em vidro "Pyrex", foram limpas com solução de álcool e depois lavadas abundantemente com água, enxaguadas com água deionizada e depois secas em estufa a 120°C. Antes de sua utilização as ampolas foram passadas pelo maçarico e aquecidas até próximo do amolecimento do vidro.

5.4) Sistema de vácuo para a preparação das amostras.

As soluções de CBr_4 em CCl_4 foram preparadas sob vácuo, diretamente nas ampolas usadas para as radiólises e termólises, com o auxílio do sistema de vácuo da Figura 5.5. Este sistema estava ligado a um sistema com dois "traps" e com uma bomba mecânica acoplada a uma bomba de difusão a óleo, que permitia obter pressões residuais da ordem de 10^{-5} mmHg.

Todas as torneiras do sistema de preparação e da linha de vácuo, foram do tipo de agulha de "teflon" e corpo de vidro, não utilizando graxa para a sua vedação.

5.5) Preparação e tipos de amostras

Para a termólise das soluções de CBr_4 em CCl_4 usamos dois tipos de ampolas: uma tubular e outra com bulbo, ambas com capacidade para conter 0,3 ml de solução, Figura 5.6. Estas ampolas foram construídas com vidro de parede grossa (da ordem de 1 mm) para suportarem a pressão gerada nas termólises à temperaturas muito maiores que a temperatura de ebulição do CCl_4 .

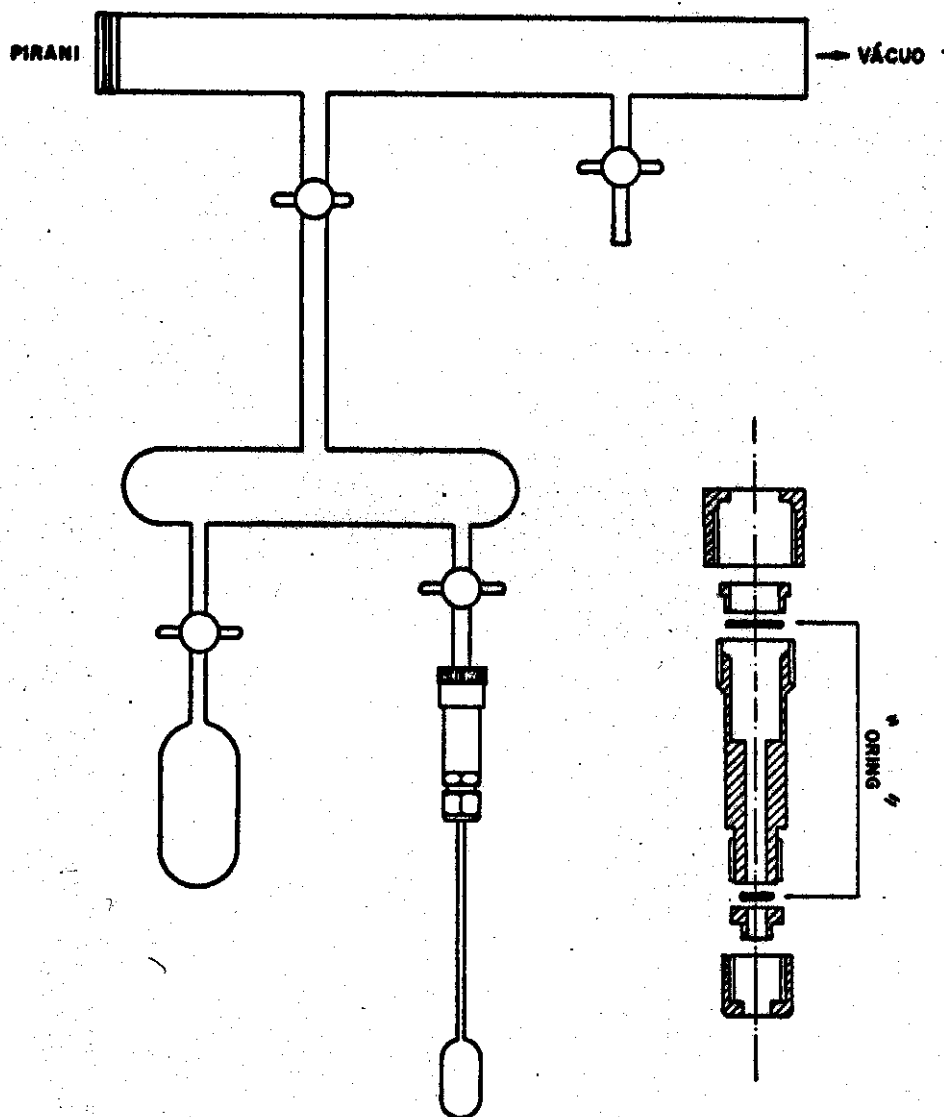
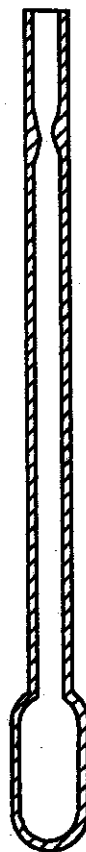


Figura 5.5: Diagrama do sistema de preparação das amostras sob vácuo. Detalhe do sistema de acoplamento das ampolas ao sistema.



Ampola Tubular



Ampola com Bulbo

Figura 5.6: Ampolas com capacidade para 0,3 ml de solução utilizadas nas termólises.

Para a radiólise, as amostras foram preparadas em ampolas com bulbos iguais às da termólise, porém com capacidade para conter 3 ml de solução e com as soluções radiólisadas não preenchendo completamente o volume do bulbo, pois a quantidade preparada foi de apenas 2 ml.

A preparação das amostras, diretamente dentro das ampolas e sob vácuo, foi feita por duas técnicas diferentes, dependendo do volume da ampola e da finalidade da amostra : termólise, radiólise , resultados qualitativos e/ou resultados quantitativos.

Para as amostras preparadas em ampolas de volume igual a 0,3 ml (tubulares ou com bulbo) as quais foram usadas para as termólises e radiólises com o objetivo principal de identificação dos produtos, a técnica denominada "perda controlada de massa de CBr_4 " consistiu no seguinte procedimento.

Em uma ampola pesamos ($0,020 \pm 0,002$)g de CBr_4 puro, conectando-a em seguida com o sistema de preparação sob vácuo. A ampola foi então evacuada por 5 minutos com o auxílio da bomba mecânica. Durante este tempo a pressão na linha de vácuo se reduziu a aproximadamente 0,005 mmHg e houve uma redução de cerca de 30% na massa do CBr_4 (os resultados da perda de massa de CBr_4 estão dados na tabela 6.XII no próximo capítulo)

Transcorrido este tempo, a ligação do sistema de preparação com a linha de vácuo foi interrompida, fechando-se a torneira que fazia esta ligação, a do reservatório contendo CCl_4 puro, degasificado e evacuado , foi aberta e com um pequeno "Dewar" contendo N_2 líquido a ampola foi resfriada gradualmente a partir de seu fundo, fazendo que o CCl_4 condensasse e solidificasse em seu interior.

Quando o nível da massa sólida no interior da ampola atingiu o traço indicador do volume de 0,3 ml a torneira do depósito de CCl_4 foi fechada e a da comunicação do sistema de preparação aberta. Mantendo o volume de CCl_4 solidificado, submerso no N_2 líquido a ampola foi selada com um maçarico de chama estreita.

A amostra preparada foi enrolada em papel de alumínio e antes que o CCl_4 sólido em seu interior fundisse, foi armazenada em N_2 líquido até o momento de irradiação, termólise ou análise.

Para as amostras preparadas em ampolas com bulbo e com capacidade para 3 ml, as quais foram usadas para as radiólises cujo objetivo principal foi a determinação quantitativa dos produtos, utilizamos uma técnica diferente da anterior. A modificação foi feita, porque os resultados de reprodutibilidade da concentração do CBr_4 não foram satisfatórios para as ampolas preparadas pelo método da "perda controlada de massa de CBr_4 ".

Neste caso a técnica consistiu em: pesarmos na ampola $(0,090 \pm 0,003)$ g de CBr_4 conectando-a em seguida ao sistema de preparação, a torneira de comunicação com a bomba mecânica foi aberta e rapidamente submergimos a ampola em N_2 líquido. Assim que a pressão se reduziu a aproximadamente 1 mmHg, passamos o bombeamento do sistema para o conjunto de bomba de difusão acoplado à bomba mecânica.

Quando a pressão residual tornou-se menor que 0,001 mmHg (isto foi indicado pelo ponteiro do medidor Pirani, acoplado à linha de vácuo, que se deslocou para o seu encosto abaixo do valor 0,001 mmHg, limite inferior da escala do medidor), a tornei-

ra que fazia a comunicação com o sistema de bombeamento foi fechada e a do reservatório de CCl_4 aberta. Em seguida de maneira análoga à da técnica anterior, foram transferidos para a ampola 2 ml de CCl_4 com o auxílio do "Dewar" com N_2 líquido, e as ampolas seladas e armazenadas em N_2 líquido.

5.6) Sistema para a termólise das amostras.

Para as termólises, a temperatura constante, utilizamos um forno com um orifício central de 5 cm de diâmetro e 40 cm de comprimento. Este forno, modelo Marshall/Varian - 1023 mantém a temperatura em seu interior com flutuações da ordem de 1°C .

Para evitarmos variações significativas na temperatura do forno, quando ele era aberto para a introdução das amostras, e para tornar mais rápido o aquecimento das amostras frias, nele introduzidas, construímos um cilindro de ferro, com furos do diâmetro das ampolas (análogo ao tambor de balas de um revolver). A Figura 5.8 torna clara a posição e colocação das amostras durante as termólises.

Depois de termolisadas as amostras foram retiradas do cilindro de ferro, deixadas a esfriar até a temperatura ambiente e guardadas em N_2 líquido até o momento de análise.

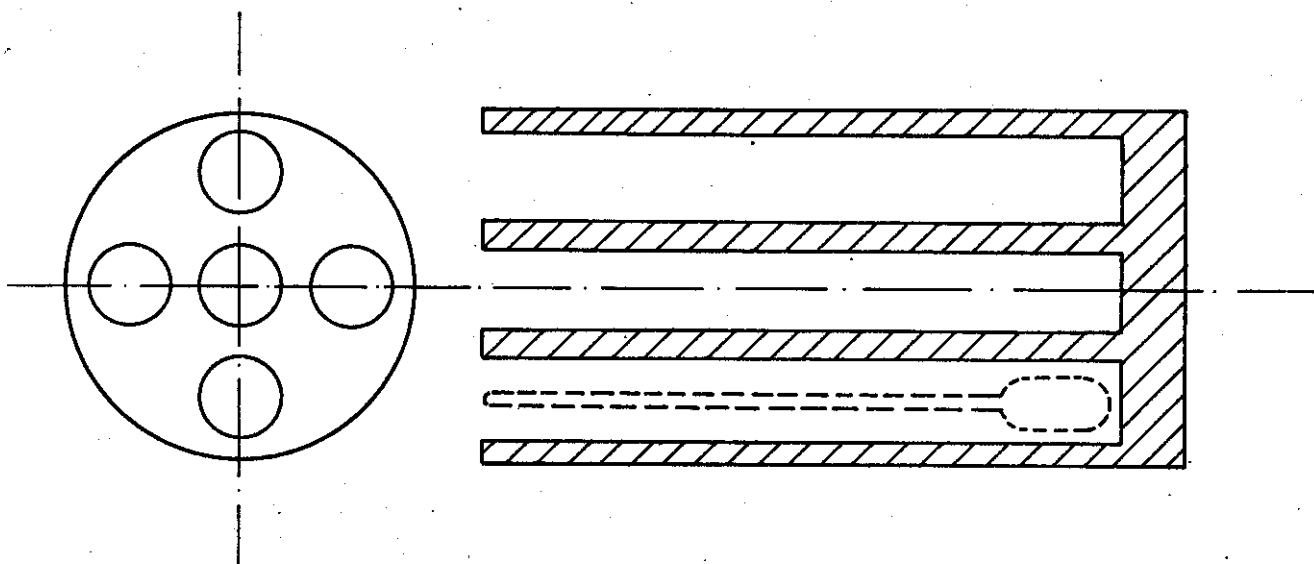


Figura 5.7 : Cilindro de ferro usado como suporte para as ampolas durante as termólises.

5.7) Radiólise das amostras.

Para as radiólises com radiação gama, usamos a fonte de ^{60}Co modelo "Gammacell 650" produzida por Atomic Energy of Canada Ltd. , instalada no Centro de Energia Nuclear Aplicada à Agricultura (CENA) em Piracicaba.

A irradiação das amostras foi feita a 0°C , montando-se as ampolas dentro de um "Dewar" de diâmetro grande (15 cm) e cheio de gelo picado. Durante a irradiação, as amostras foram mantidas em suas posições com o auxílio de um suporte feito de isopor e em forma de anel. A Figura 5.8 mostra a montagem das amostras dentro do "Dewar" e a posição das doze fontes de ^{60}Co .

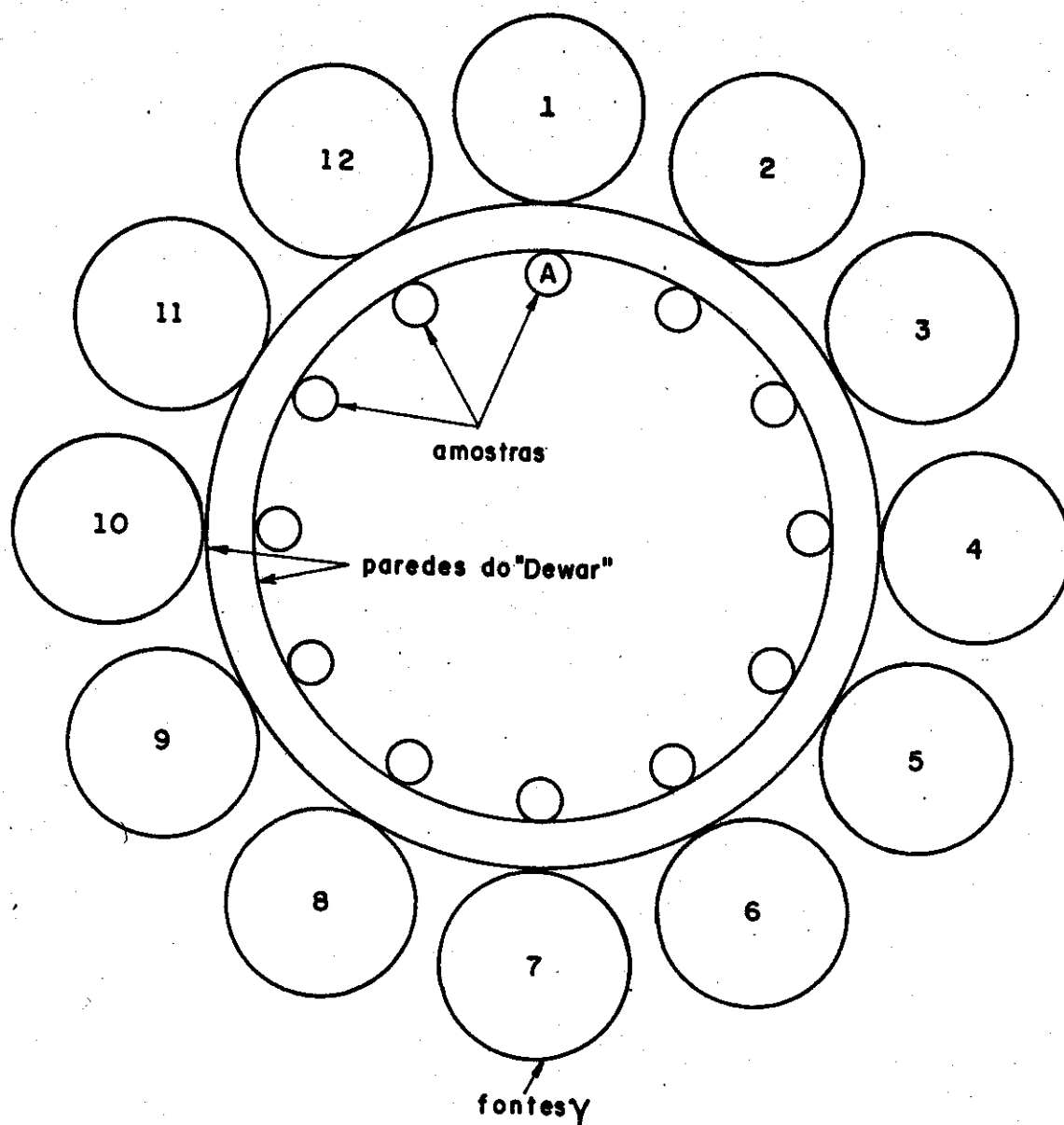


Figura 5.8 : Diagrama das posições de irradiação das amostras e das fontes de radiação gama de ^{60}Co (a amostra identificada pela letra A foi utilizada nos cálculos de correção de dose do Capítulo 6.)

A disposição radial das doze fontes de radiação gama produz uma intensidade de radiação uniforme em todo o círculo ocupado pelas amostras (uma avaliação aproximada mostrou variação máxima de 4% na intensidade da taxa de dose, entre as diversas posições ocupadas pelas amostras em relação às fontes de radiação.). Assim a dose de radiação absorvida por elas foi diretamente proporcional ao tempo de exposição.

As amostras, depois de irradiadas com a dose desejada, foram imediatamente armazenadas em N_2 líquido e ali permaneceram até a análise.

5.8) A análise das amostras: identificação e quantificação dos produtos

Para analisarmos as amostras, usamos principalmente a técnica da cromatografia gasosa com temperatura programada.

O método cromatográfico para compostos perhalogenados de cloro e bromo, que podíamos esperar como produtos mais prováveis foi bem desenvolvido por Pires Valente (5), cujo trabalho nos levou a escolher dois tipos de colunas:

a) 10% Apiezon L-2% KOH/Chromosorb WHP 100-120 mesh, 1,8 m X 2 mm, vidro.

b) 20% SP 2100 + 0,1% Carbowax 1500/ Supelcoport 100-120 mesh, 1,8 m X 2 mm, vidro.

Os equipamentos usados foram:

a) Cromatógrafo Varian, série 1400, equipado com um detector de fotoionização (PID) HNU, modelo PI 52 operando com uma lâmpada com emissão a 10,2 eV.

b) Cromatógrafo Finnigan/Varian, modelo 9503-01-200-20-1 de forno vertical equipado com um detector de ionização em chama (FID)

c) Registrador Servogor, modelo RE 541.6.34

d) Integrador- Processador eletrônico modelo CG100

Além destes equipamentos, que foram intensamente utilizados usamos um cromatógrafo acoplado a um espectrômetro de massa (GC-MS), instalado no Departamento de Química da UFSCar, para a confirmação da identidade dos produtos das reações e outros equipamentos que forneceram muitas informações complementares, tais como, RNM ^{13}C e UV/Visível.

A determinação da concentração dos produtos foi feita com a ajuda de curvas de calibração, construídas com cromatogramas de várias soluções padrões, com a área dos seus picos integradas eletronicamente.

A injeção das amostras e soluções padrões foi feita com um "plug" de CCl_4 entre o êmbolo da seringa e o volume da amostra que foi injetado, Figura 5.9.

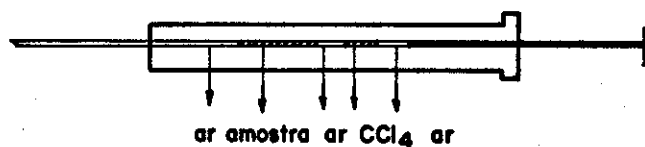


Figura 5.9 : Seringa com amostra a ser injetada

A identificação dos produtos foi feita por GC-MS e também por comparação de parâmetros de retenção como tempo de retenção t_R e retenção relativa, RR.

5.9) Comentários do capítulo experimental.

A) Na degasificação do CCl_4 purificado e contido no reservatório do sistema de preparação, usamos a seguinte técnica: retiramos o papel de alumínio que envolvia o reservatório para protegê-lo da luz e com o auxílio de um "Dewar" com N_2 líquido solidificamos lentamente o CCl_4 a partir do fundo do recipiente. Estando a solidificação quase completa, isto é, restando uma lâmina de 1 mm de CCl_4 líquido na superfície da massa sólida, a torneira do reservatório foi aberta e ele evacuado, mantendo-se a massa de CCl_4 imersa no N_2 líquido. A torneira do reservatório foi novamente fechada, o "Dewar" retirado, e a massa sólida voltou a fundir, liberando ar com efervescência. Após a completa fusão o processo de solidificação/evacuação foi repetido. Repetiu-se este processo até que a massa solidificada apresentasse aspecto cristalino, límpido e com fusão sob vácuo sem efervescência, completamente diferente do sólido formado nas solidificações iniciais.

B) Os cromatogramas, das soluções de CBr_4 puro em CCl_4 obtidos com as colunas de 10% de Apiezon L- 2% KOH e com o detector FID mostraram um pico pequeno entre os picos do CBr_4 e do solvente. O tempo de retenção deste pico estava muito próximo do tempo de retenção do CClBr_3 . Este fato nos fez suspeitar que

este pico não é uma impureza que resistiu ao processo de purificação por sublimação e sim, um produto de início de reação entre o CBr_4 e o CCl_4 , provocado pelo calor e pelo KOH do suporte da fase estacionária utilizada.

C). Ao prepararmos as amostras pelo método da "perda controlada de massa de CBr_4 ", utilizamos apenas a bomba de vácuo mecânica, porque a lavagem com os vapores de CBr_4 , deve eliminar o ar residual do sistema de preparação de amostras. Como isto não ocorre no outro tipo de preparação, utilizamos uma bomba de difusão para nos assegurarmos da não interferência do ar residual.

D) A escolha da concentração de CBr_4 igual a 3% foi feita tendo em vista dois fatos: primeiro desejávamos que a fração de radiação absorvida por esta substância fosse bem pequena, pois desta forma, os possíveis mecanismos responsáveis pela formação dos produtos da radiólise poderiam ser mais fáceis de compreender supondo que praticamente toda a radiação seria absorvida pelo solvente CCl_4 . Segundo é que este valor de concentração permitia a pesagem de uma massa de CBr_4 da ordem de 20 mg, para a preparação das amostras com volume de 0,3 ml, o que podia ser feito em balança analítica, com precisão da ordem de 1%, o que consideramos satisfatório.

CAPÍTULO 6.

RESULTADOS

Para maior facilidade de organização e uso de nossos dados experimentais, vamos apresentá-los em dois sub-grupos: resultados qualitativos e resultados quantitativos.

Nos resultados qualitativos será enfatizada a identificação dos produtos da termólise e radiólise das amostras. Utilizaremos para tal finalidade vários métodos que se complementarão, tais como: interpolação gráfica de parâmetros de retenção cromatográficos, "spiking", GC-MS, NMR ^{13}C , e UV/Visível.

Nos resultados quantitativos serão enfatizados aspectos como: a dependência da formação de espécies com a temperatura, no caso da termólise, e com a dose de radiação, no caso da radiólise, os valores de G para os diferentes produtos da radiólise, a reprodutibilidade da concentração de CBr_4 nos dois processos de preparação das amostras e a dosimetria e partição da radiação absorvida.

6.1) Resultados Qualitativos.

6.1.1) Identificação dos produtos da termólise.

Para a identificação dos compostos formados pela termólise utilizamos como método a cromatografia gasosa. As técnicas usa-

das foram a comparação direta dos t_R dos picos dos produtos com os t_R de alguns padrões, a técnica de "spiking" e a interpolação de retenção relativa (RR) em gráficos de RR de padrões em função do número de halogênios. Como sabemos, a cromatografia gasosa não é uma boa técnica analítica qualitativa, isto é, o t_R de uma substância não é um critério plenamente confiável para a sua identificação. Seria desejável neste caso, o uso de uma técnica mais poderosa, tal como, GC-MS.

Apesar das considerações que acabamos de fazer, gostaríamos de tecer alguns comentários quanto à confiabilidade da comparação dos valores de t_R , como critério de identificação, no nosso caso particular.

O sistema estudado é formado por três tipos de átomos, C, Cl e Br, e os reagentes são os mais simples, sob o ponto de vista da cadeia carbônica. Assim, achamos razoável, que os produtos da termólise também sejam, na sua maioria, substâncias de cadeia carbônica curta e simples.

O número de perhaletos com estas características não é grande e geralmente com pontos de ebulição bem distintos (Tabela 6.I) o que possibilita uma boa separação cromatográfica.

Tabela 6.I. Temperatura de ebulição a 1 atm de perhaletos usados como padrões.

Substância	Temp. Ebulição (°C)
CCl_4	76,5
CBrCl_3	104,7
C_2Cl_4	121,1
CCl_2Br_2	150,0
C_2Br_4	243,5
C_2Br_6	decomposição

O cromatograma da Figura 6.1 mostra os picos obtidos para amostras termolisadas a 250 °C por 30 min. Comparando os t_R dos picos numerados com os t_R de vários padrões eluidos nas mesmas condições cromatográficas, podemos fazer uma tentativa de identificação de alguns dos vários picos. Para auxiliar na identificação dos picos pela comparação com padrões, resolvemos usar um parâmetro de retenção que denominamos de Retenção Relativa (RR).

O parâmetro retenção relativa (RR) é de uso comum em cromatografia gasosa isotérmica, e é definido como a razão entre os t_R de dois compostos cromatografados juntos. No nosso caso, os cromatogramas foram obtidos com programação de temperatura, porém resolvemos manter a denominação, visto que utilizamos este parâmetro para corrigir pequenas flutuações na temperatura da programação e no fluxo do gás de arraste, que é a finalidade da RR na cromatografia gasosa isotérmica. As Tabelas 6.II e 6.III mostram uma tentativa de identificação dos picos numerados da Figura 6.1 pela comparação dos t_R e das RR com substâncias padrões.

Tabela 6.II. Tempo de retenção (t_R) e RR de alguns padrões, eluidos nas mesmas condições da Figura 6.1.

Substância	t_R (min)	RR ($t_R / t_{R\text{ CBr}_4}$)
CCl_4	$1,5 \pm 0,1$	0,16
CCl_3Br	$3,2 \pm 0,1$	0,33
C_2Cl_4	$4,4 \pm 0,1$	0,45
CCl_2Br_2	$5,6 \pm 0,1$	0,57
CBr_4	$9,8 \pm 0,1$	1,00
C_2Br_4	$13,3 \pm 0,1$	1,36

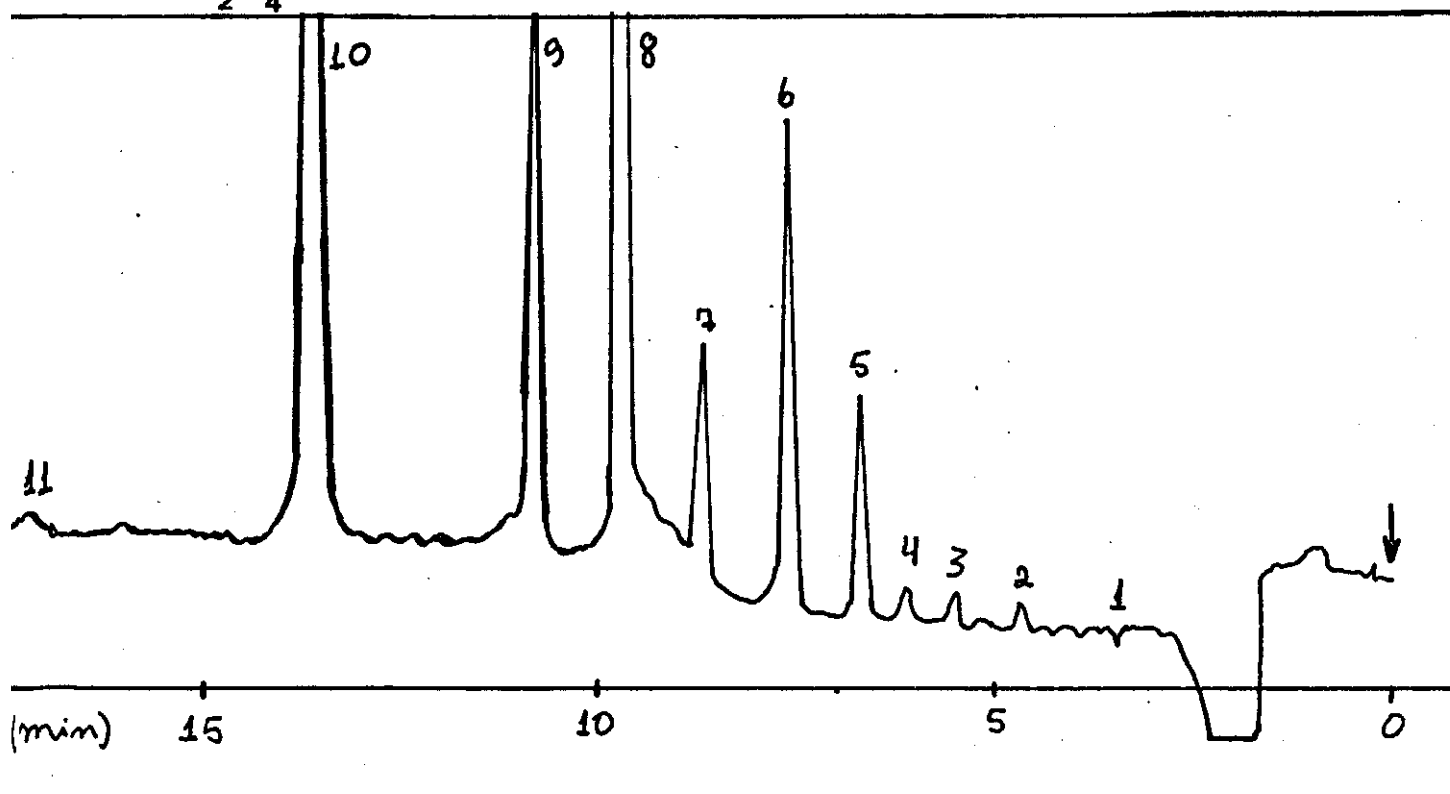


Figura 6.1. 1,6 μl de amostra termolisada a 250°C / 30 min.

Coluna de vidro: 1,8 m X 2 mm

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-200 mesh.

Detector PID: 200°C

Injetor: 170°C

Atenuação: 2×10^4 EE -10

Papel: 1 cm/min

N_2 : 30ml/min

Programação: 60 a 160°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Tabela 6.III. Identificação provável dos picos da Figura 6.1 em função dos t_R e RR.

Nº do pico	$(t_R \pm 0,1)$ (min)	RR ($\pm 0,01$)	Identificação (provável)
1	3,5	0,35	CCl_3Br
2	4,8	0,49	C_2Cl_4
3	5,6	0,56	CCl_2Br_2
4	6,2	0,63	-----
5	6,9	0,70	-----
6	7,8	0,79	-----
7	8,9	0,90	-----
8	9,9	1,00	CBr_4
9	11,1	1,12	-----
10	13,9	1,40	C_2Br_4
11	17,7	1,79	-----

Os picos da Tabela 6.III, identificados por comparação com os tempos de retenção dos padrões, foram confirmados pela técnica de "spiking" com estes padrões. As Figuras 6.2 e 6.3 mostram como foi feita esta confirmação de identificação para C_2Br_4 e CCl_2Br_2 .

Para a série dos peralatos com um carbono não dispunhamos apenas do composto $CClBr_3$, para ser usado como padrão, resolvemos, então, tentar um método usado para identificação de hidrocarbonetos.

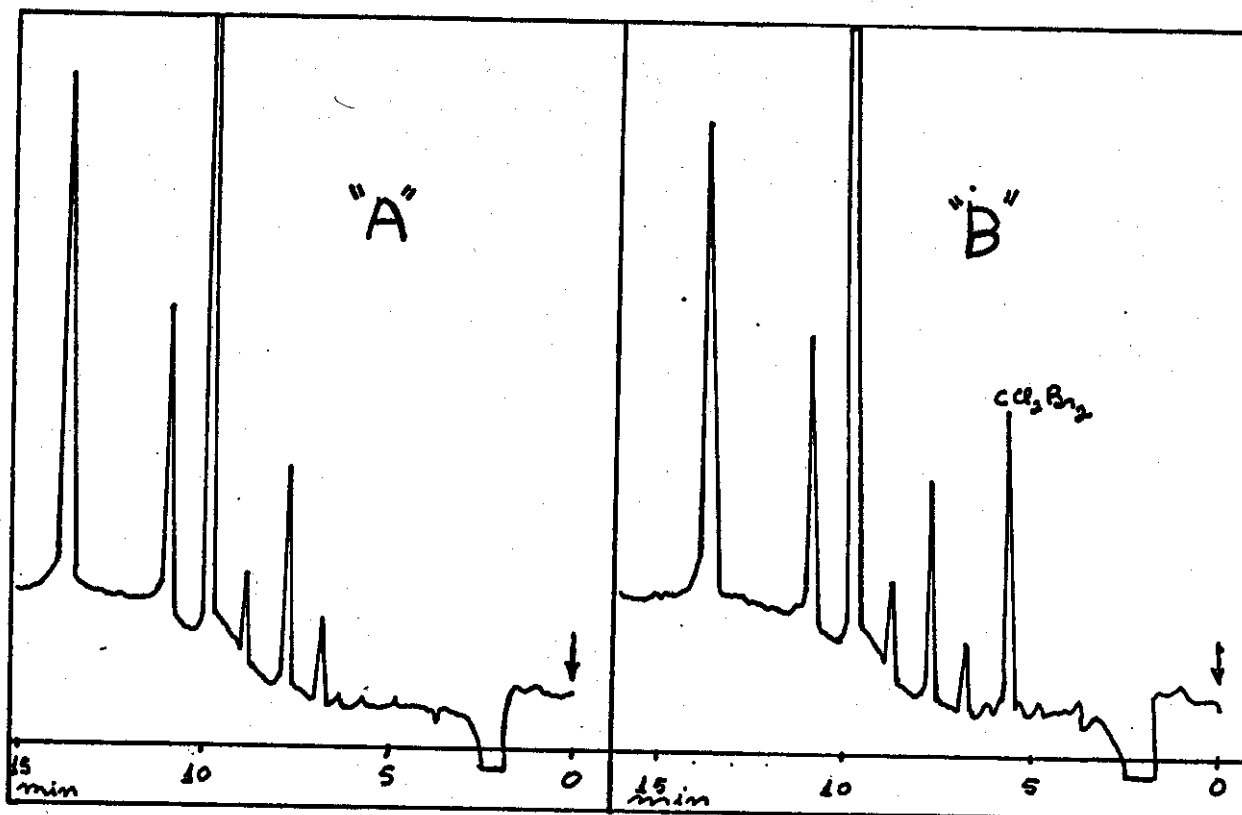


Figura 6.2. Cromatograma mostrando "spiking" para CCl_2Br_2
 "A" 1 ul da solução termolisada a $250^\circ\text{C}/30$ min.

"B" 1 ul da solução anterior + 1 ul de solução de CCl_2Br_2 .

Coluna de vidro 1,8 m X 2 mm

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-200 mesh.

Detector PID: 200°C

Injetor: 170°C

Atenuação: 2×10^4 EE -10

Papel: 1cm/min

N_2 : 30 ml/min

Programação: 60 a 160°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

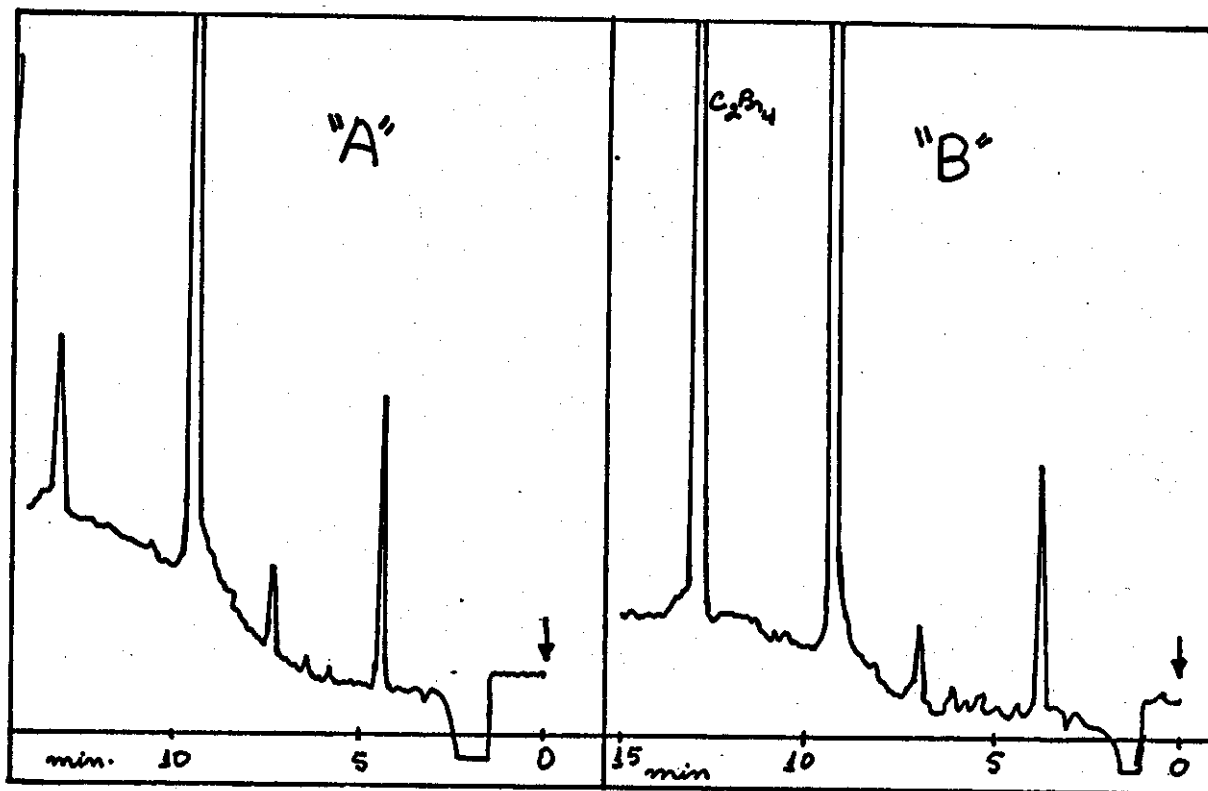


Figura 6.3. Cromatograma mostrando "spiking" para C_2Br_4 .

"A" 2,0 ul de solução termolisada a 235°C/30 min.

"B" 1,8 ul da solução anterior + 0,8 ul de solução de C_2Br_4

Coluna de vidro 1,8 m X 2 mm

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-200 mesh.

Detector: PID 200°C

Injetor: 170°C

Atenuação: 2X10 EE -10

Papel: 1cm/min

N_2 : 30ml/min

Programação: 60 a 160°C a 10°C/min.

Para estes compostos (ex. alcanos) o gráfico do t_R em função do número de carbonos, é linear, para cromatografia gasosa programada, e com velocidade de aquecimento da ordem de 10°C por minuto (27).

Considerando esta informação, resolvemos construir o gráfico da retenção relativa (RR) dos compostos padrões em função do número de átomos de bromo a partir dos dados da Tabela 6.II, Figura 6.4.

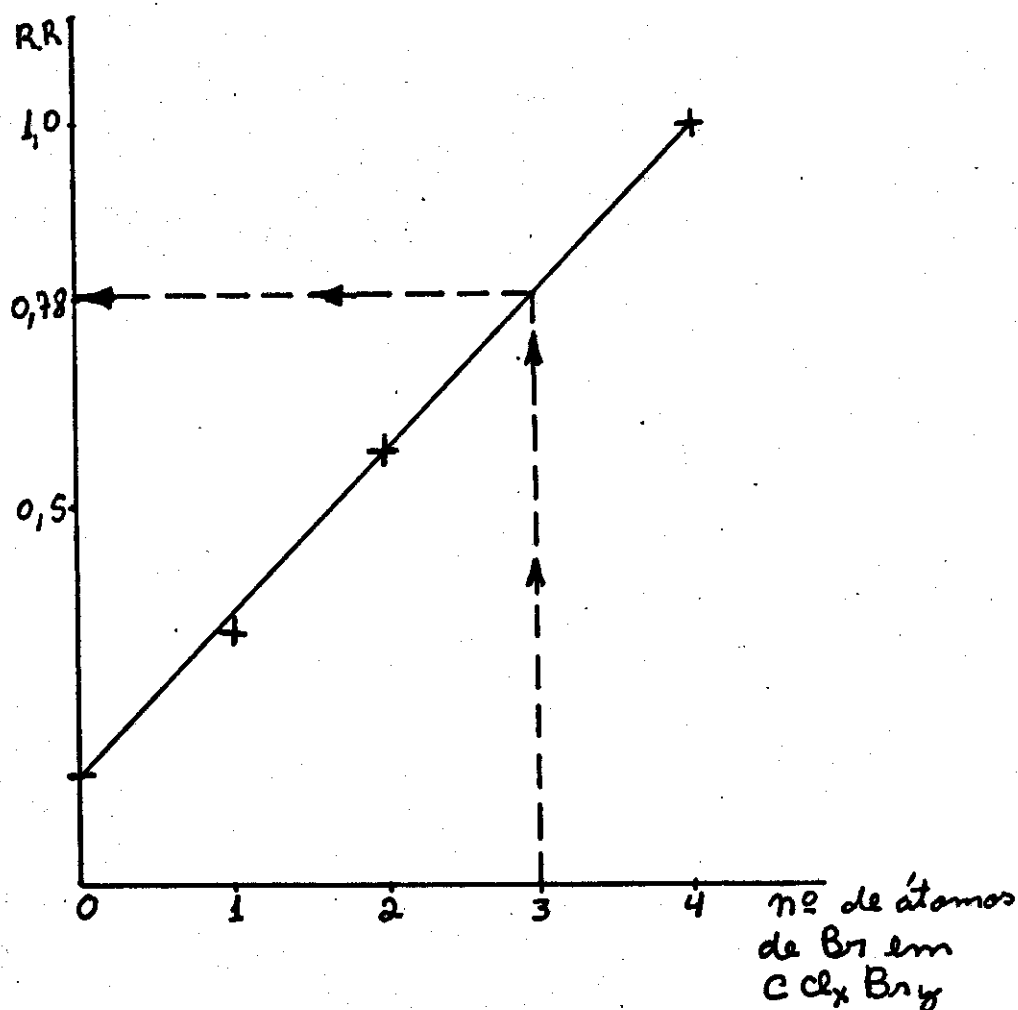


Figura 6.4. Interpolação das RR dos perhaletos de fórmula CCl_xBr_y em função do número de átomos de bromo. Ver Tabela 6.II.

Neste gráfico interpolamos a RR para o composto CClBr_3 (linha tracejada na Figura 6.4), encontrando o valor 0,78, que correspondia ao pico de número 6 da Figura 6.1.

Este resultado, obtido na interpolação da RR do CClBr_3 , nos animou, e resolvemos tentar uma previsão semelhante para os compostos com fórmula $\text{C}_2\text{Cl}_x\text{Br}_y$ ($x+y = 4$). Neste caso, dispunhamos apenas de dois padrões, C_2Cl_4 e C_2Br_4 , de forma que, os resultados da interpolação foram considerados apenas como uma possível indicação da formação dos produtos $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$, $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ e C_2ClBr_3 . As linhas tracejadas da Figura 6.5 mostram como esta interpolação foi feita.

Feitas estas considerações, reescrevemos a Tabela 6.III, construindo a Tabela 6.IV, reunindo todas as informações sobre a identificação provável dos vários produtos da termólise das soluções de CBr_4 em CCl_4 .

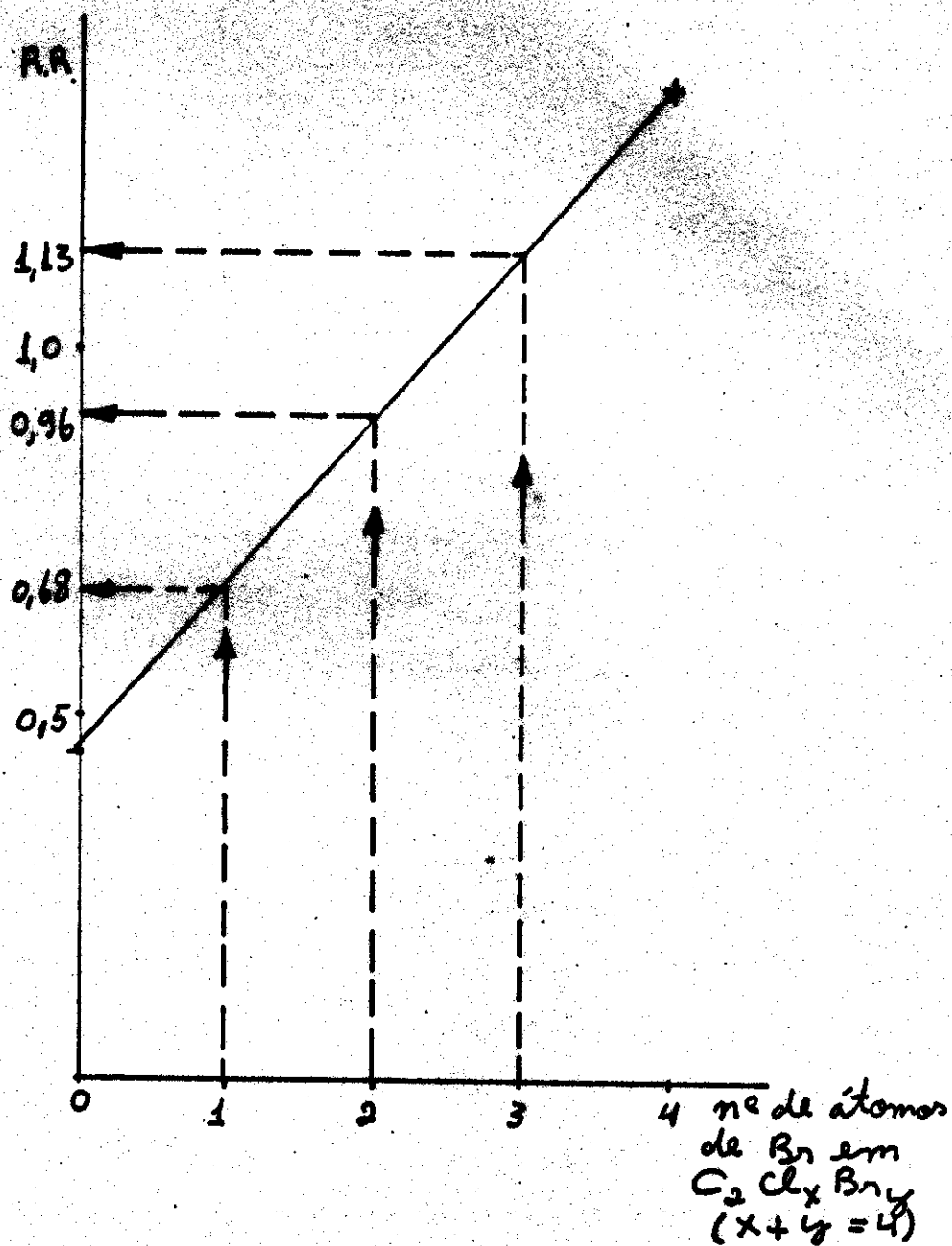


Figura 6.5. Interpolação das RR dos perhaletos de fórmula $C_2Cl_xBr_y$ ($x+y = 4$) em função do número de átomos de bromos. Ver Tabela 6.II.

Tabela 6.IV. Identificação provável dos picos da Figura 6.1 em função dos t_R e RR .

Nº do pico	$t_R \pm 0,1$ (min)	RR ($\pm 0,01$)	Identificação	Método	RR (Interp)
1	3,5	0,35	CCl_3Br	RR/Spike	----
2	4,8	0,49	C_2Cl_4	RR/Spike	----
3	5,6	0,56	CCl_2Br_2	RR/Spike	----
4	6,2	0,63	-----	-----	----
5	6,9	0,70	C_2Cl_3Br	Interp.	0,68
6	7,8	0,79	$CClBr_3$	Interp.	0,78
7	8,9	0,90	$C_2Cl_2Br_2$	Interp.	0,91
8	9,9	1,00	CBr_4	RR/Spike	----
9	11,1	1,12	C_2ClBr_3	Interp.	1,13 *
10	13,9	1,40	C_2Br_4	RR/Spike	----
11	17,7	1,79	-----	-----	----

*A identidade deste pico será discutida com mais detalhes no Capítulo 7 em função dos resultados de GC-MS obtidos para as amostras radiolisadas.

6.1.2) Identificação dos produtos da radiólise.

Para a identificação dos produtos da radiólise utilizamos as mesmas técnicas empregadas na termólise: comparação do t_R , "spiking" e interpolação de RR, além da técnica de GC-MS com coluna capilar, respostas de dois detectores diferentes e duas colunas empacotadas diferentes.

A apresentação destes dados foi feita na mesma sequência da termólise, mostrando de maneira análoga, os cromatogramas das amostras irradiadas, as tabelas de RR e os gráficos de interpolação. Após a apresentação destes dados, analisamos os resultados de GC-MS e corroboramos as identificações dos produtos da termólise e da radiólise.

A Figura 6.6 mostra o cromatograma de uma amostra radiolizada com 100 kGy e os picos nela numerados foram identificados por comparação dos valores de suas RR com os valores de RR dados na Tabela 6.IV, uma vez que as condições cromatográficas foram as mesmas. As identificações atribuídas aos picos estão na Tabela 6.V.

As amostras irradiadas, cujos cromatogramas foram detectados com o detector FID, foram analisadas em uma coluna de 10% de Apiezon L/ 2% de KOH, 1,8 m X 2 mm, vidro e com geometria em U, instalada em um cromatógrafo Varian 9000, enquanto que os cromatogramas com o detector PID foram feitos com uma coluna com as mesmas dimensões e enchimento, porém com geometria espiral e instalada em um cromatógrafo Varian 1400, modificado por nós e Pires Valente, para receber o detector PID e colunas de vidro com 2 mm de diâmetro interno.

Estas diferenças entre: geometria, empacotamento de coluna (apesar da fase estacionária igual) e de cromatógrafos, exigiu de nossa parte maior cuidado na comparação das RR obtidas em uma coluna com as RR obtidas na outra.

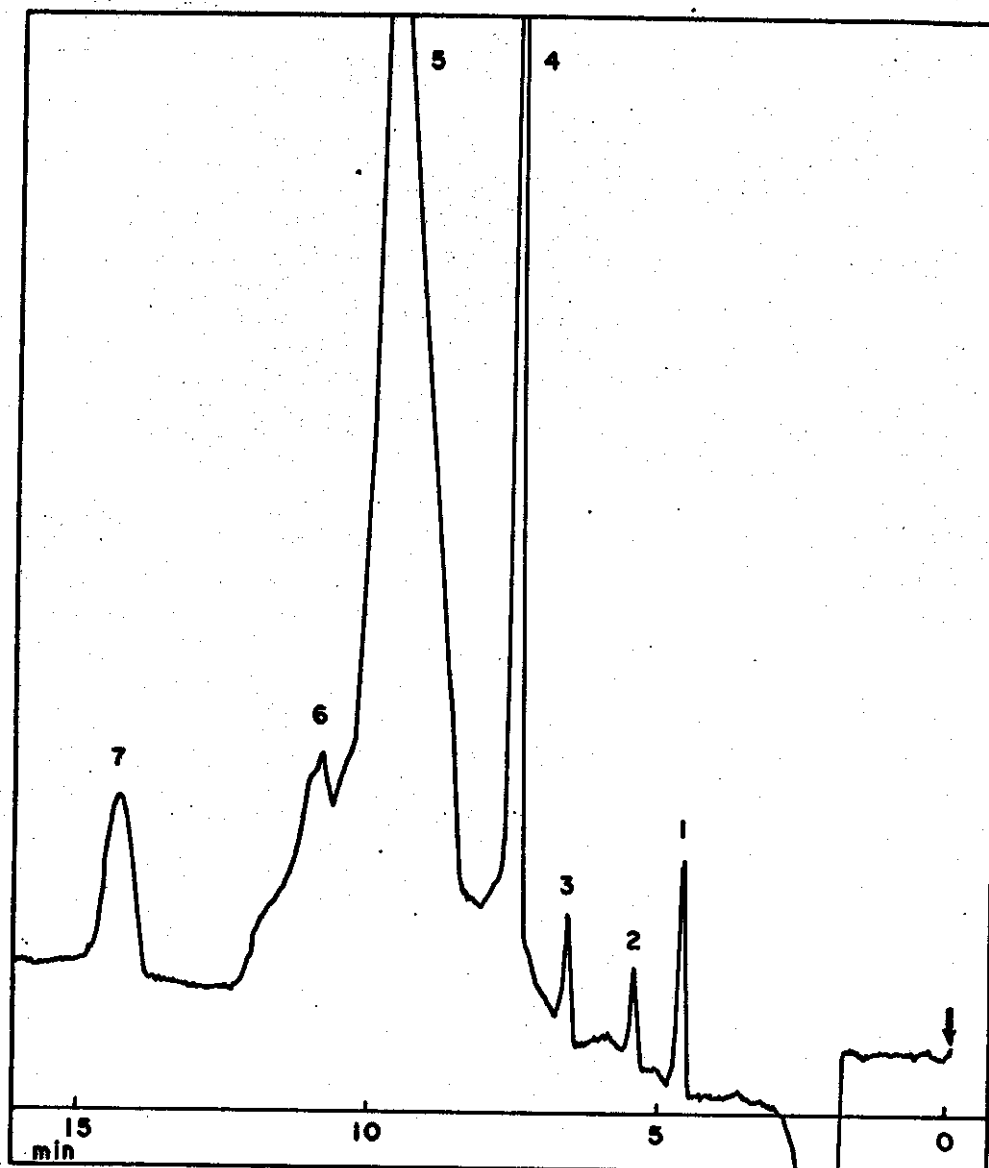


Figura 6.6. Cromatograma para 1,1 μ l de amostra irradiada com 100 kGy.

Coluna de vidro 1,8 m X 2 mm

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-200 mesh.

Detector PID: 200°C

Injetor: 150°C

Atenuação: 2X10 EE.-10

Papel: 1cm/min

N₂ : 30ml/min

Programação: 60 a 160°C a 10°C/min.

Tabela 6.V. Identificação provável dos picos da Figura 6.6 em função dos t_R e RR.

Nº do pico	$t \pm 0,1$ (min)	RR ($\pm 0,01$)	Identificação (provável)
1	4,7	0,48	C_2Cl_4
2	5,4	0,55	CCl_2Br_2
3	6,7	0,68	-----
4	7,6	0,78	$CClBr_3$
5	9,8	1,00	CBr_4
6	10,9	1,11	C_2ClBr_3
7	14,5	1,48	$C_2Br_4^*$

* A RR para este pico é significativamente diferente do valor de RR para o C_2Br_4 dado na Tabela 6.IV, porém atribuímos esta identidade ao pico, considerando-a apenas como provável.

A figura 6.7 mostra um cromatograma para a amostra irradiada com 100 kGy (trata-se da mesma amostra da Figura 6.6) detectado com o detector FID e a Tabela 6.VI traz os t_R e as RR dos picos numerados. Anexamos a esta tabela a provável identificação dos picos por comparação com as RR dadas na Tabela 6.IV. Como já frisamos ao comentar a comparação de RR obtidas com colunas diferentes (apesar da mesma fase estacionária) esta primeira atribuição de identificação, face àqueles comentários, é apenas uma identificação provável.

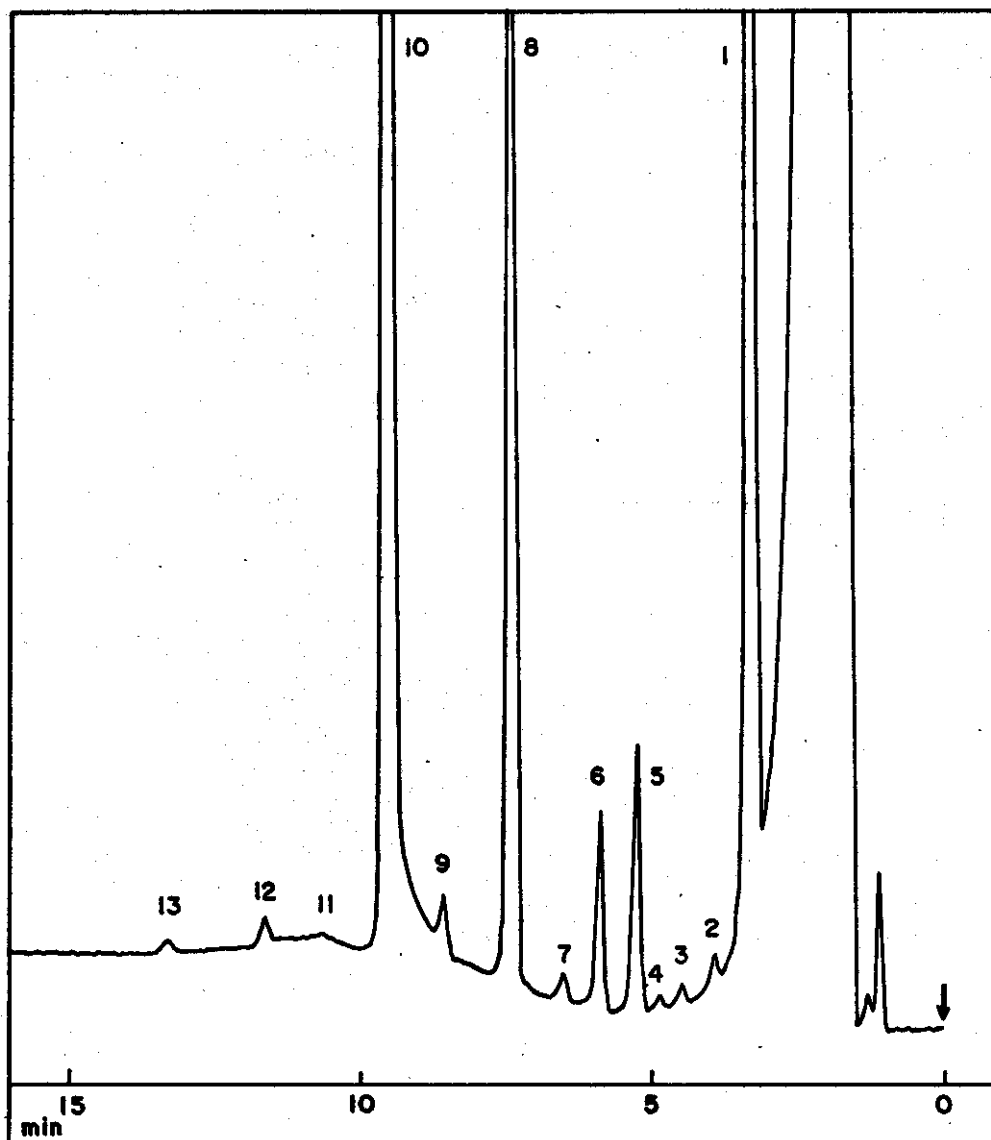


Figura 6.7. Cromatograma para 1,1 ul de amostra irradiada com 100 kGy

Coluna de vidro 1,8 m X 2 mm

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-200 mesh.

Detector FID: 200°C

Injetor: 150°C

Atenuação: 2X10 EE -10

Papel: 1cm/min

N₂: H₂: Ar :: 30 : 30 : 300 ml/min

Programação: 60 a 160°C a 10°C/min.

Tabela 6.VI. Identidade provável dos picos da Figura 6.7 em função dos t_R , RR (amostra irradiada e analisada com o detector FID).

Nº do pico	$t_R \pm 0,1$ (min)	RR ($\pm 0,01$)	Identificação (provável)
1	3,3	0,34	CCl_3Br
2	3,9	0,40	----
3	4,6	0,47	C_2Cl_4
4	4,9	0,51	----
5	5,4	0,56	CCl_2Br_2
6	5,9	0,61	----
7	6,6	0,68	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$
8	7,5	0,77	CClBr_3
9	8,8	0,91	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$
10	9,7	1,00	CBr_4
11	10,8	1,11	C_2ClBr_3
12	11,9	1,23	----
13	13,6	1,40	C_2Br_4

Com a finalidade de comprovarmos as atribuições da Tabela 6.VI, resolvemos testar a linearidade do gráfico RR em função do número de átomos de bromo para os compostos, CCl_3Br , CCl_2Br_2 , CClBr_3 e CBr_4 . A equação da reta obtida por regressão linear foi:

$$\text{RR} = 0,219 (\text{n}^\circ \text{ de Br}) + 0,12$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9998$$

Para os compostos com dois carbonos, C_2Cl_4 , C_2Cl_3Br , $C_2Cl_2Br_2$, C_2ClBr_3 e C_2Br_4 , a equação da reta obtida por regressão linear foi:

$$RR = 0,229 (n^\circ \text{ de Br}) + 0,456$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9980$$

Os dados qualitativos, analisados até aqui, foram obtidos a partir da termólise e radiólise de amostras preparadas em ampolas tubulares ou com bulbo de 0,3 ml. No tópico deste capítulo, referente ao tratamento quantitativo, veremos que os dados obtidos com as amostras preparadas com estes tipos de ampolas, não foram muito reprodutíveis no que diz respeito à concentração de CBr_4 .

Este fato, associado à suspeita de decomposição dos produtos pelo KOH do enchimento de Apiezon L, levou-nos a trocar este enchimento por 20% de SP 2100 + 0,1% de Carbowax 1500 sobre Supelcoport 100-120 mesh e a preparar ampolas com volume de 3 ml.

Embora a fase estacionária SP 2100, apresentasse praticamente a mesma polaridade da Apiezon L, as condições cromatográficas, que levaram à melhor separação entre os picos das amostras, foram diferentes. Portanto, para a identificação dos produtos separados por esta coluna de SP 2100 repetimos todo o processo desenvolvido para as colunas de Apiezon L, o que deu origem aos dados que passamos a relatar.

A Tabela 6.VII. traz os t_R e RR para os compostos usados como padrões na identificação por interpolação de RR.

Tabela 6.VII. Valores de t_R e RR para os compostos usados como padrões na identificação por interpolação de RR.

Substância	$t_R \pm 0,1$ (min)	RR $\pm 0,01$
padrão		
CCl_3Br	6,8	0,36
C_2Cl_4	9,0	0,47
CCl_2Br_2	10,9	0,57
CBr_4	19,1	1,00
C_2Cl_6	20,2	1,06
C_2Br_4	24,9	1,30

Estes valores foram obtidos nas seguintes condições cromatográficas:

Coluna de vidro de 1,8 m X 2 mm

20% de SP 2100 + 0,1% de Carbowax 1500/Supelcoport 100-120

Detector FID: 200°C

Injetor: 150°C

Atenuação: 2X10 EE -10

Papel: 1cm/min.

N_2 : H_2 : Ar :: 30 : 30 : 300 ml/min.

Programação: 40 a 180°C a 4 °C/min.

Tempo de retenção e áreas obtidos com integrador eletrônico

A Figura 6.8 mostra um cromatograma de uma amostra irradiada com o 160 kGy e preparada em ampola de 3 ml, com os picos numerados e a Tabela 6.VIII traz os t_R e as RR e as identificações prováveis dos picos. Estas identificações foram obtidas pela comparação com os valores de RR da Tabela 6.IV obtidas com Apiezon L como fase estacionária.

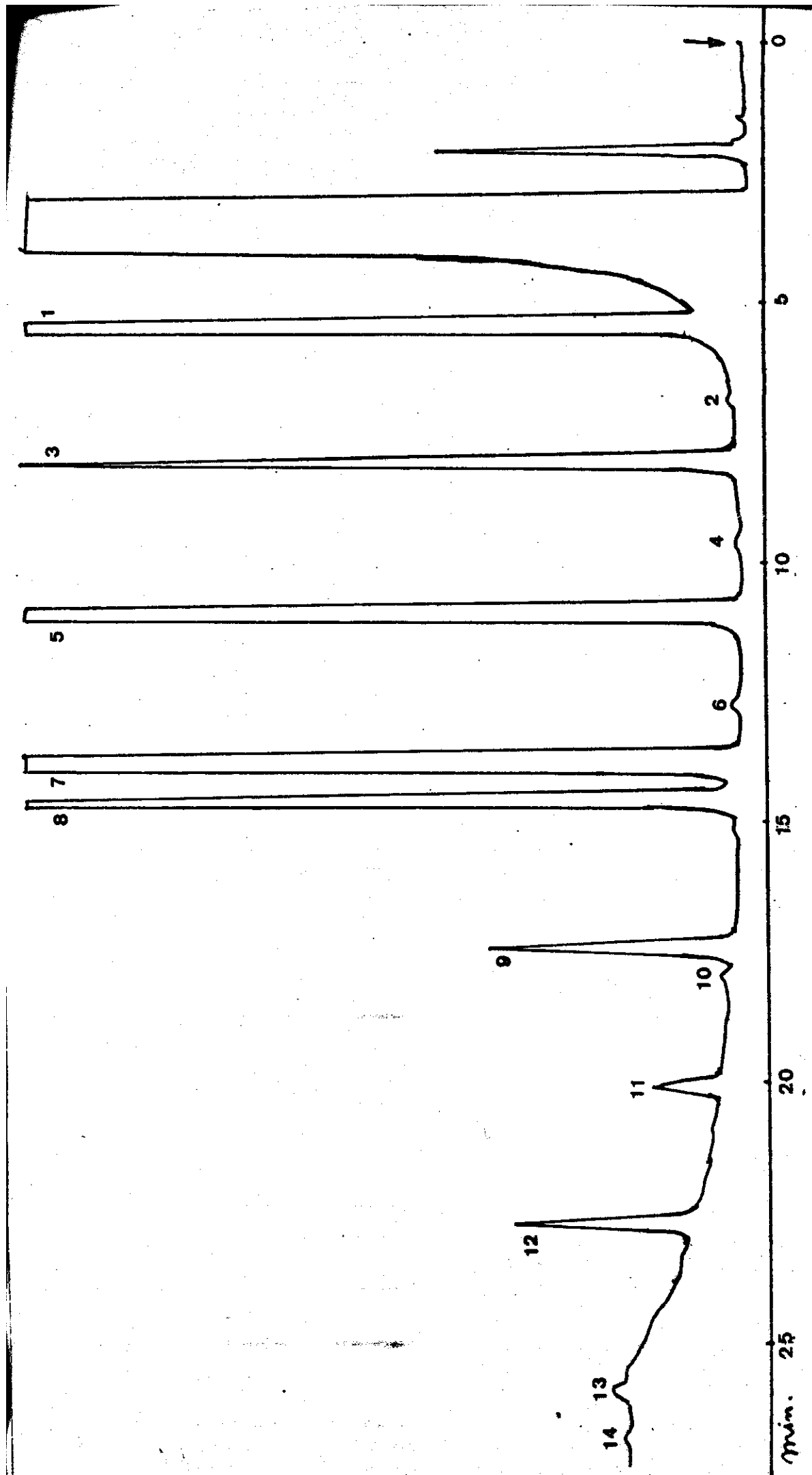


Figura 6.8. Cromatograma para 1,8 ul de amostra irradiada com 160 kGy e preparada em ampola de 3 ml.

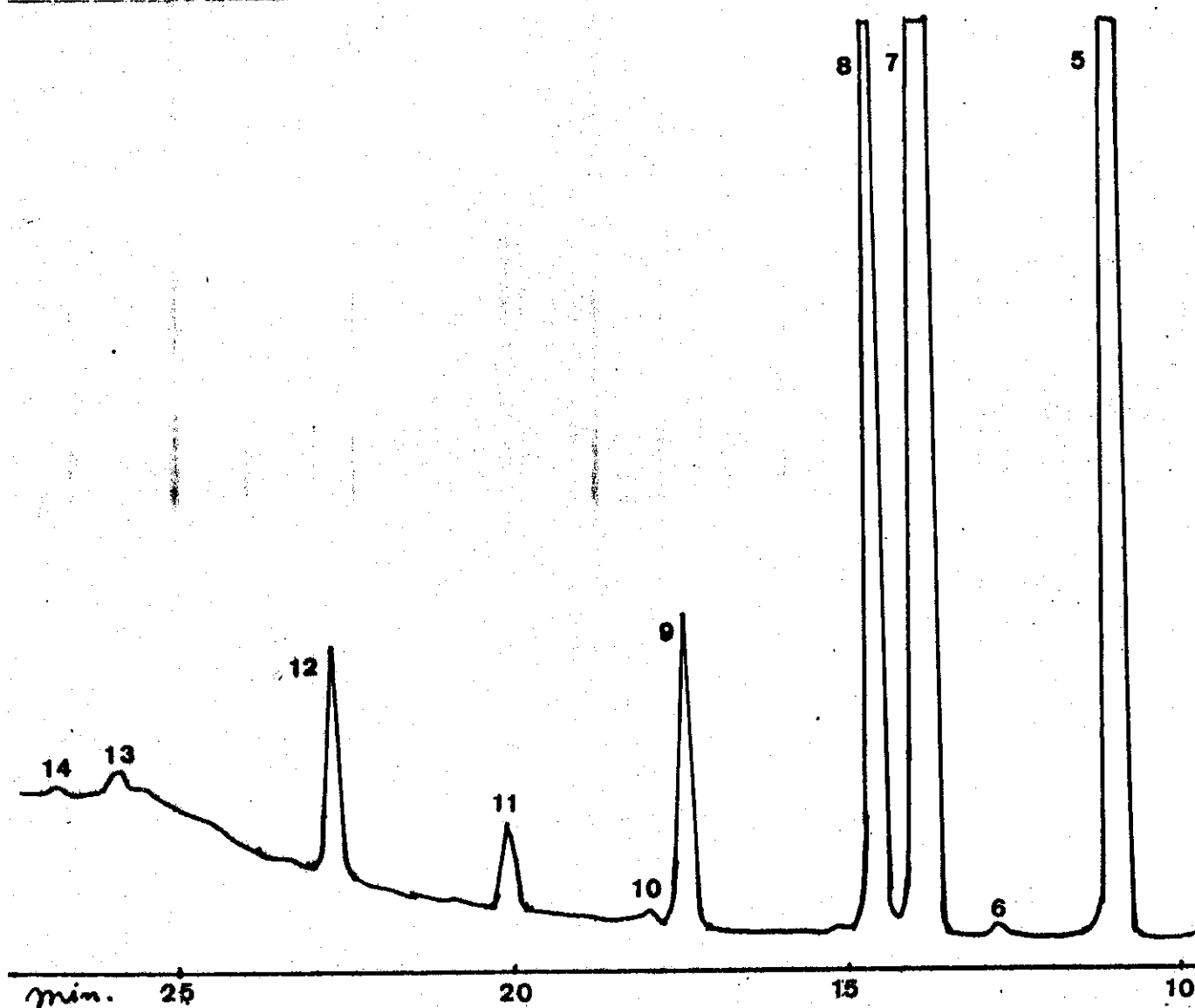


Figura 6.8. Cromatograma para 1,8 μ l de amostra irradiada com 160 kGy e preparada em ampola de 3 ml.

Coluna de vidro de 1,8 m X 2 mm

20% de SP 2100 + 0,1% de Carbowax 1500/Supelcoport 100-120

Detector FID: 200°C

Injetor: 150°C

Atenuação: 2X10 EE -10

Papel: 1cm/min.

N₂ : H₂ : Ar :: 30 : 30 : 300 ml/min.

Programação :40 a 180°C a 4 °C/min.

Tempo de retenção e áreas obtidos com integrador eletrônico

Tabela 6.VIII. Identificação provável para os picos da Figura 6.8 em função dos t_R e RR. Identificação por comparação com as RR da Tabela 6.IV e Tabela 6.VI.

Nº do pico	$t_R \pm 0,1$ (min)	RR ($\pm 0,01$)	Identificação (provável)
1	7,4	0,39	CCl_3Br
2	9,3	0,49	C_2Cl_4
3	10,9	0,58	CCl_2Br_2
4	13,0	0,69	C_2Cl_3Br
5	14,9	0,79	$CClBr_3$
6	17,3	0,92	$C_2Cl_2Br_2$
7	18,8	1,00	CBr_4
8	19,8	1,05	C_2Cl_6
9	23,7	1,26	----
10	24,4	1,30	C_2Br_4
11	27,3	1,45	----
12	30,8	1,64	----
13	35,2	1,87	----
14	36,4	1,94	----

Analisando as atribuições feitas, pela linearidade do gráfico da RR em função do número de átomos de bromo, para os compostos CCl_3Br , CCl_2Br_2 , $CClBr_3$ e CBr_4 , de maneira análoga ao feito para a outra coluna, obtivemos por regressão linear a equação:

$$RR = 0,204 (\text{nº de Br}) + 0,18$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9997$$

Para o procedimento análogo com os compostos C_2Cl_4 , C_2Cl_3Br , $C_2Cl_2Br_2$ e C_2Br_4 a equação obtida por regressão linear foi:

$$RR = 0,203 (n^\circ \text{ de Br}) + 0,494$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9993$$

Para comprovar as identificações atribuídas à cada um dos picos, pelos processos de comparação e interpolação de RR, submetemos à análise por cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa (GC-MS), várias de nossas amostras, preparadas e irradiadas em ampolas de 3 ml.

6.1.3) Comparação e identificação dos produtos da radiólise por GC-MS.

Os cromatogramas para GC-MS foram feitos com uma coluna capilar de OV - 101 de 25 m X 0,25 mm. A fase estacionária OV - 101 é um polimetil silicone de polaridade similar a do SP 2100 e do Apiezon L, portanto, podemos esperar uma eluição dos picos das amostras na mesma sequência da observada para as colunas empacotadas.

O equipamento de GC-MS utilizado para estas análises (GC-MS da HP modelo 5995) permitia, para cada injeção, a realização de três cromatogramas simultâneos: um detectado por um detector FID, um pela corrente total do detector de massa e um pela corrente correspondente a um íon de massa previamente estabelecida, além naturalmente do registro do espectro de massa de cada pico do cromatograma de corrente total. A Figura 6.9 mostra este conjunto de informações para uma solução em CCl_4 dos padrões: CCl_3Br , C_2Cl_4 , CCl_2Br_2 , CBr_4 , C_2Cl_6 e C_2Br_4 .

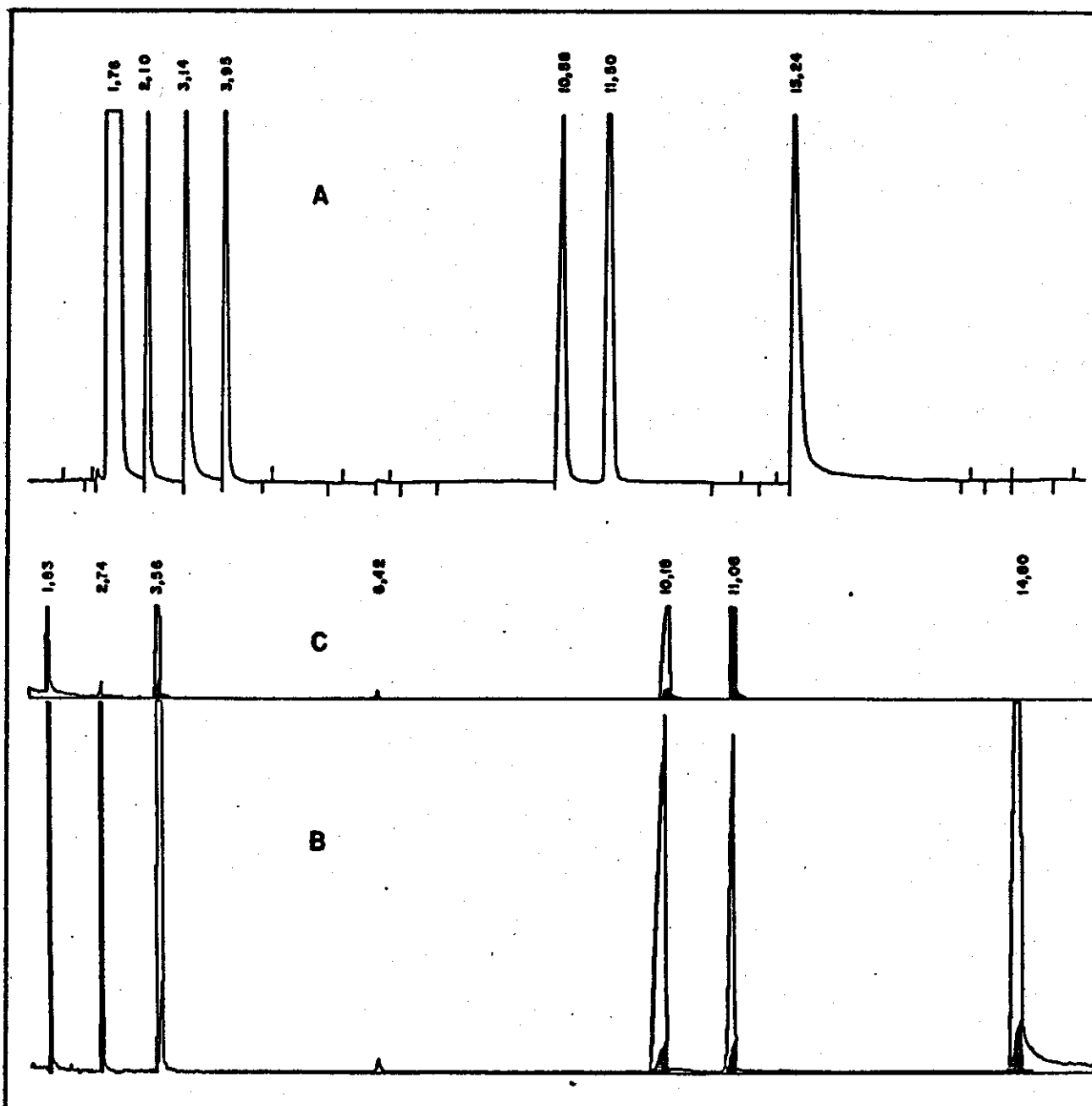


FIGURA 6.9.

Condições Cromatográficas e de espectrometria de massa

CAPILLARY CONDITIONS:

TEMP1	TIME1	RATE	TEMP2	TIME2	INJ.PORT	MAX.OVEN	SOLVENT	RUN TIME
Deg.	min.	Deg/min.	Deg.	Min.	Deg.	Deg.	min.	min.
40	5.0	6.0	166	26.0	180	300	1.8	150.0

EI AUTOTUNE FILE 3 dated 6/ 9/1986 DFTPP NORMALIZED
 OPTICS TUNED AT MASS 502
 MS PEAK DETECT THRESHOLD = 10.0 linear counts
 SAMPLES PER .1 AMU = 2 SCAN SPEED = 690 amu/sec
 ELECTRON MULTIPLIER = 1600 VOLTS
 GC PEAK DETECT THRESHOLD = 800 TRIGGERED ON TOTAL ABUNDANCE
 BETWEEN SCAN DELAY = 0.500 seconds when saving all spectra.
 ONLY STRIPPED SPECTRA RECORDED IN PEAKFINDER MODE.
 BEGIN RUN IN PEAKFINDER MODE.

Figura 6.9. GC-MS da solução de padrões.

"A" Cromatograma da solução de CCl_3Br , C_2Cl_4 , CCl_2Br_2 , CBr_4 , C_2Cl_6 e C_2Br_4 em CCl_4 para os compostos detectados pelo FID

"B" Cromatograma obtido pela corrente iônica total do espectrômetro de massa acoplado ao cromatógrafo, para a mesma solução .

"C" Cromatograma obtido pela corrente iônica devida ao íon de massa 117 (CCl_3^+) para a mesma solução.

Os espectros de massa correspondentes a cada um destes picos foram mostrados nas Figuras de 6.10 a 6.16 (As listagens destes espectros encontram-se no Apêndice III)

Base Peak = 117.0 Base Peak Abundance = 30993 Total Abundance = 129212

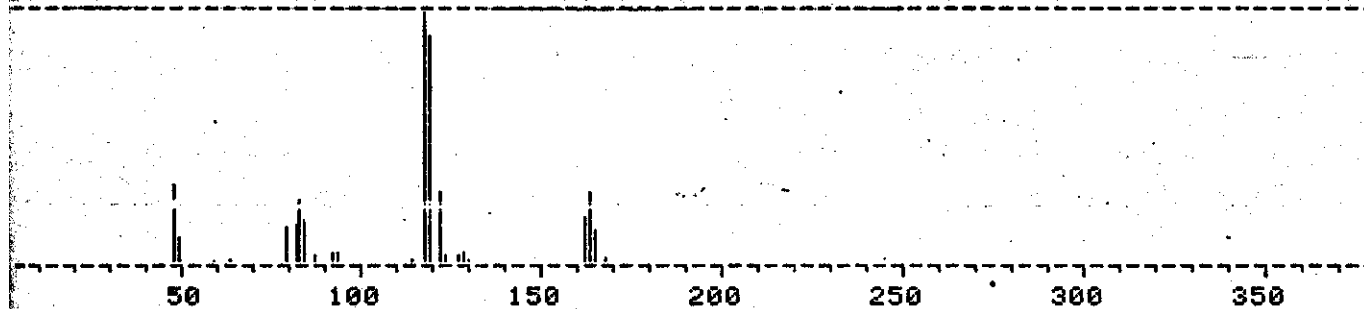


Figura 6.10. Espectro de massa do pico com $t_R = 1,83$ min correspondente ao padrão CCl_3Br .

Base Peak = 165.9 Base Peak Abundance = 3720 Total Abundance = 2397

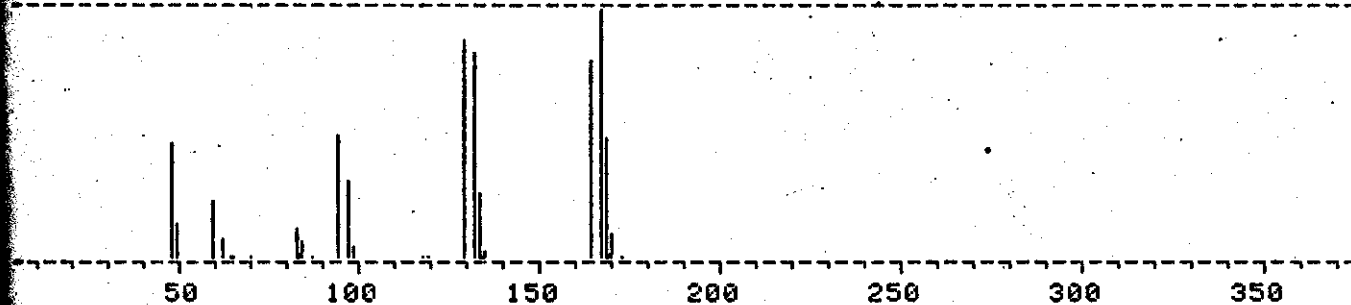


Figura 6.11. Espectro de massa do pico com $t_R = 2,74$ min correspondente ao padrão C_2Cl_4 .

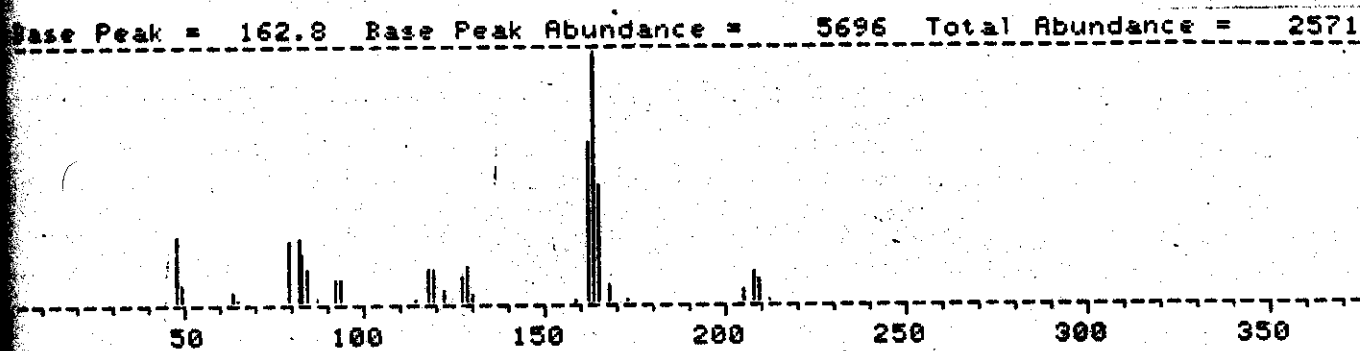


Figura 6.12. Espectro de massa do pico com $t_R = 3,56$ min correspondente ao padrão CCl_2Br_2

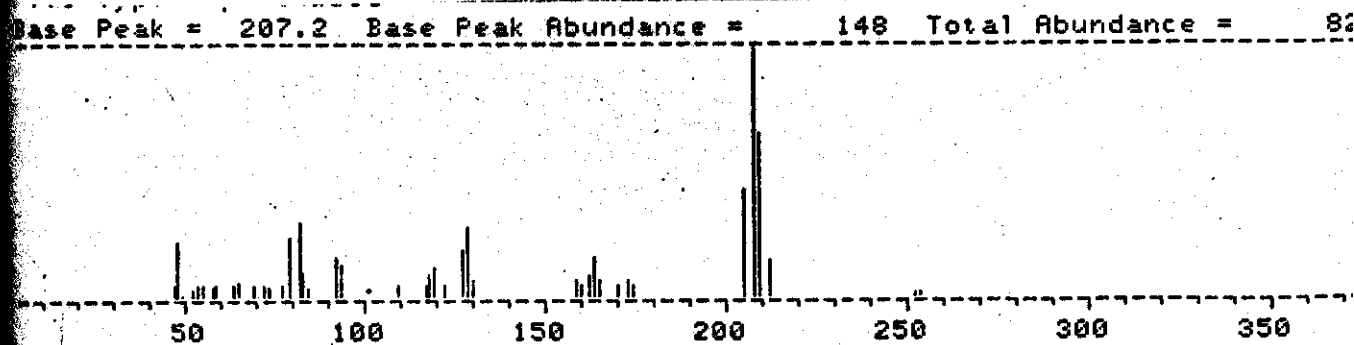


Figura 6.13. Espectro de massa do pico com $t_R = 6,42$ min correspondente à substância CClBr_3 presente como impureza em um dos padrões, ou formada pela reação do CBr_4 com o CCl_4 na coluna cromatográfica.

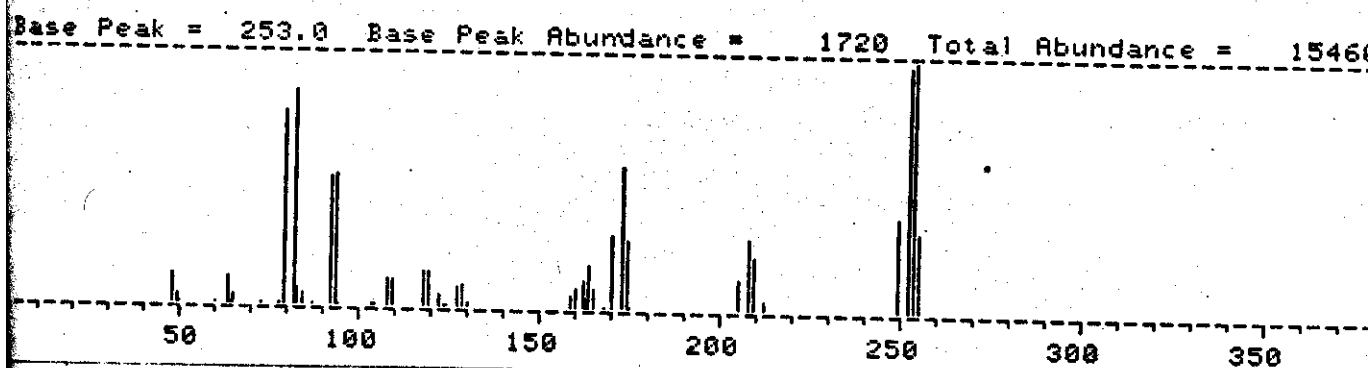


Figura 6.14. Espectro de massa do pico com $t_R = 10,18$ min correspondente ao padrão CBr_4 .

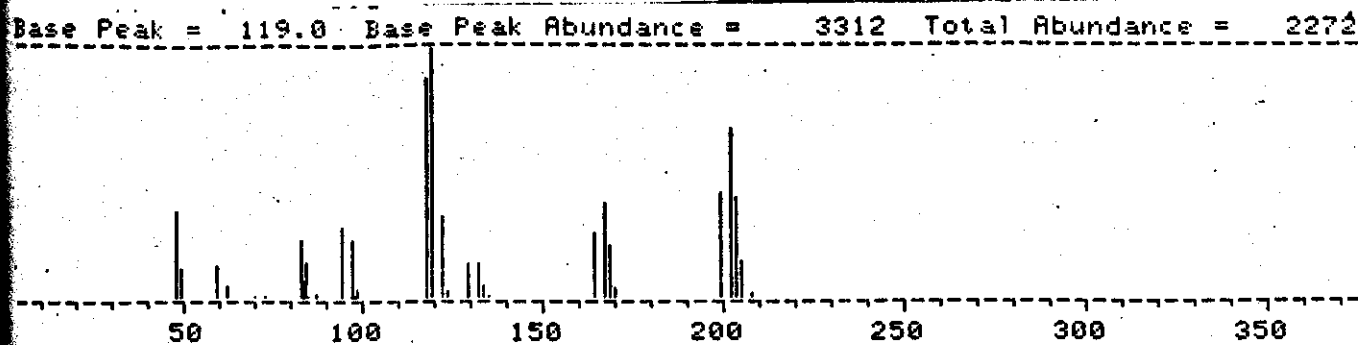


Figura 6.15. Espectro de massa do pico com $t_R = 11,08$ min correspondente ao padrão C_2Cl_6 .

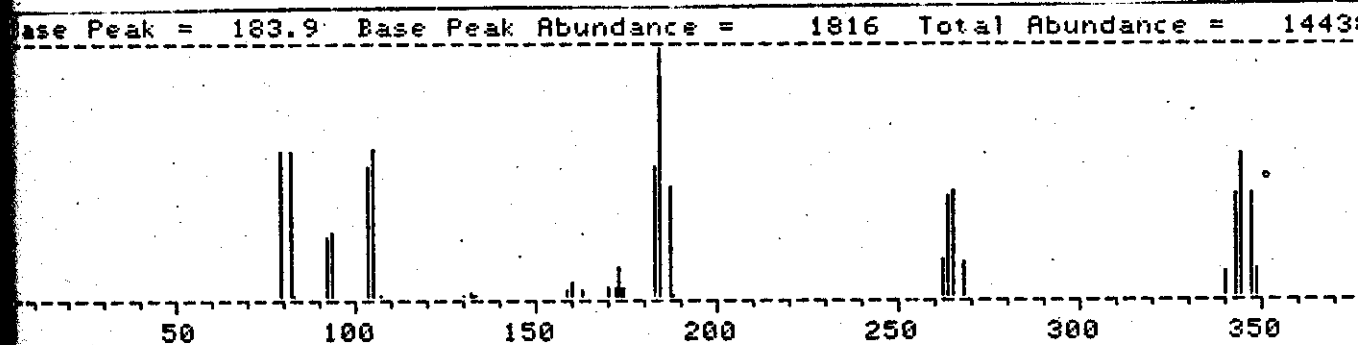


Figura 6.16 Espectro de massa do pico com $t_R = 14,80$ min correspondente ao padrão C_2Br_4 .

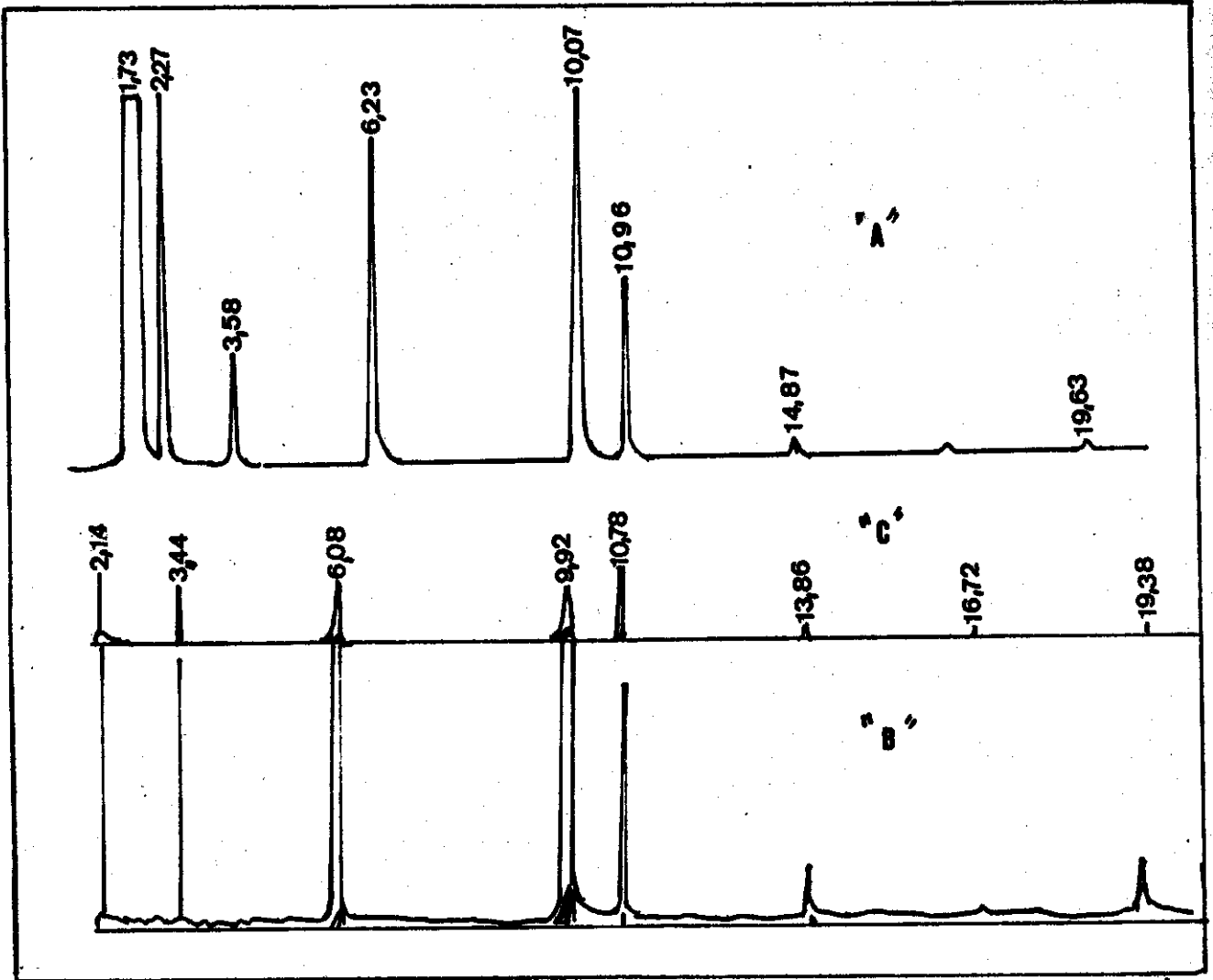


FIGURA 6.17

Para comprovarmos as identificações atribuídas aos picos das amostras irradiadas com 160 kGy, fizemos o GC-MS para esta amostra nas mesmas condições da mistura de padrões (Figura 6.9)

Os cromatogramas com detecção simultânea pelo FID, pela corrente iônica total e pela corrente correspondente ao íon de massa 117, foram representados na Figura 6.17 e os espectros de massa de cada um dos picos deste cromatograma foram representados nas Figuras de 6.18 a 6.25.

Figura 6.17. GC-MS para amostra preparada em ampolas com bulbo de 3 ml e irradiada com uma dose de 160 kGy .

"A" Cromatograma da amostra irradiada com 160 kGy de radiação gama e detectado pelo FID.

"B" Cromatograma obtido pela corrente iônica total do espectrometro de massa acoplado ao cromatógrafo para a mesma amostra.

"C" Cromatograma obtido pela corrente iônica correspondente ao pico de massa 117 (CCl_3^+) para a mesma amostra.

Condições cromatográficas e de espectrometria de massa idênticas as da Figura 6.9

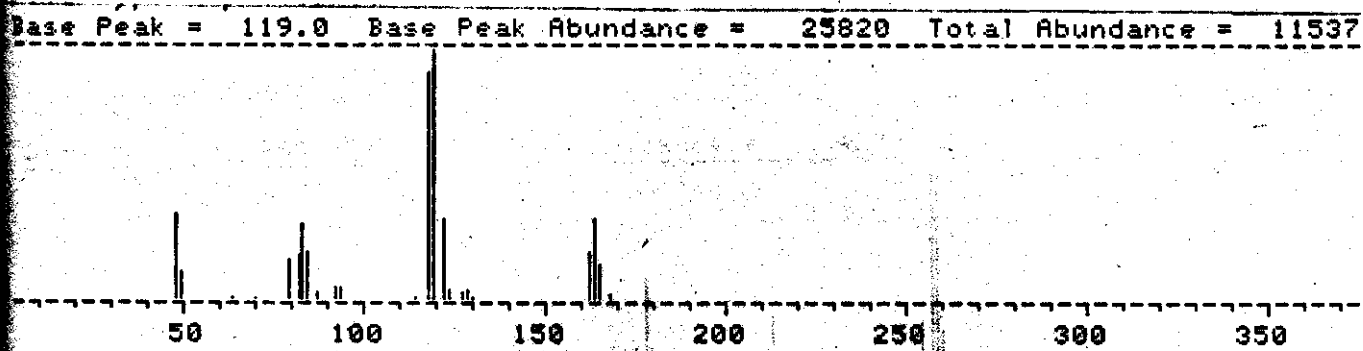


Figura 6.18. Espectro de massa do pico com $t_R = 2,14$ min correspondente à substância CCl_3Br .

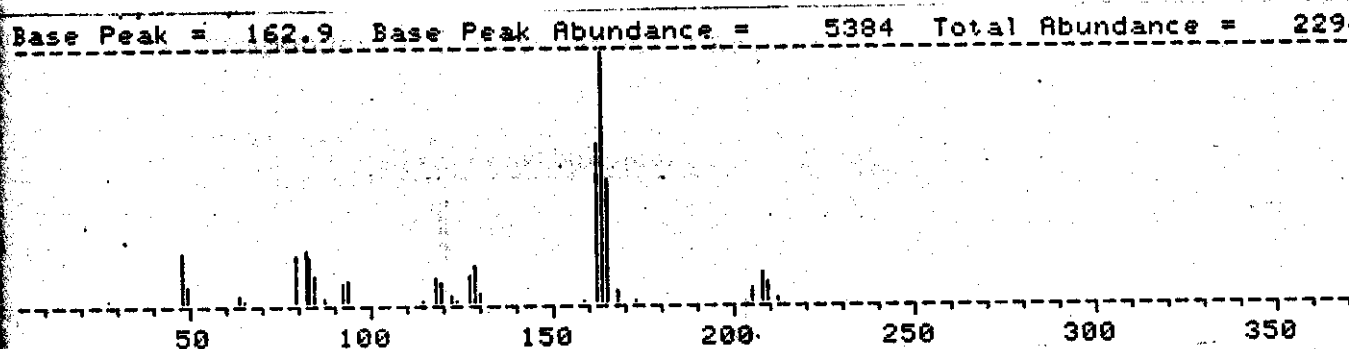


Figura 6.19. Espectro de massa do pico com $t_R = 3,44$ min correspondente à substância CCl_2Br_2 .

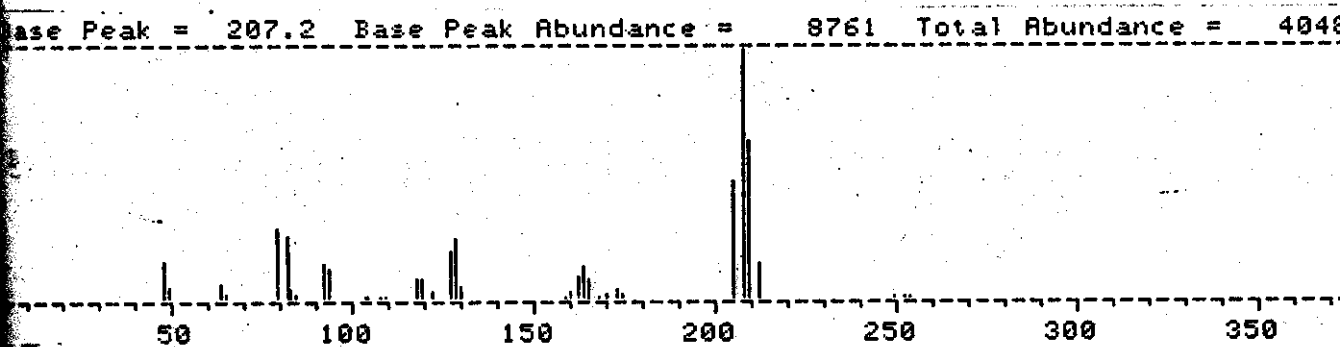


Figura 6.20. Espectro de massa do pico com $t_R = 6,08$ min correspondente à substância CClBr_3 .

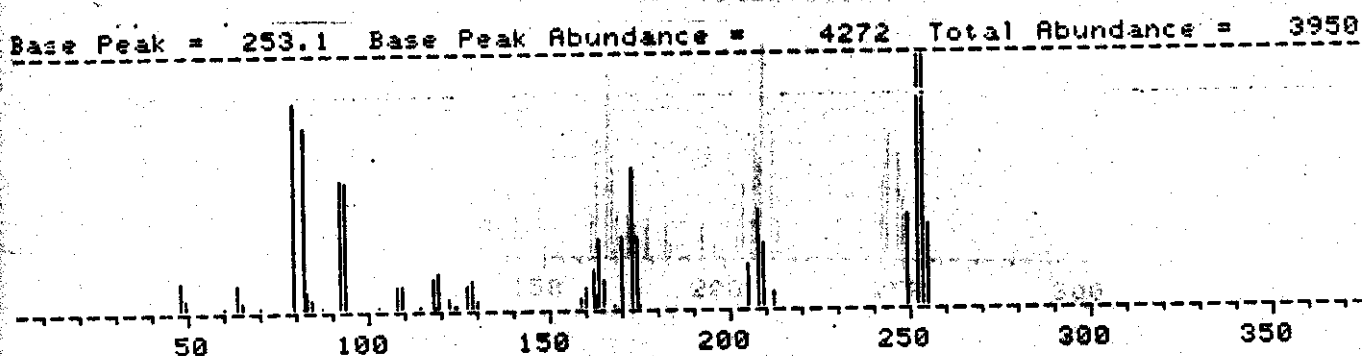


Figura 6.21. Espectro de massa do pico com $t_R = 9,92$ min correspondente à substância CBr_4 .

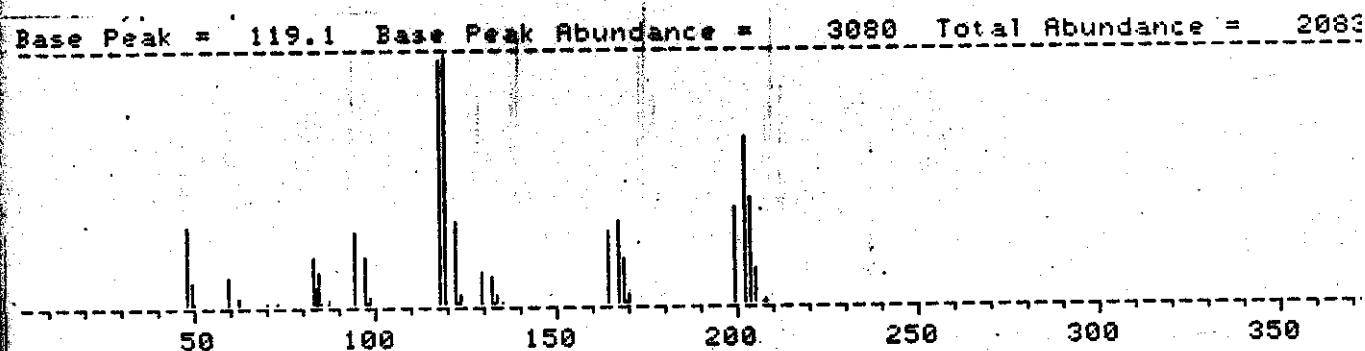


Figura 6.22. Espectro de massa do pico com $t_R = 10,78$ min correspondente à substância C_2Cl_6 .

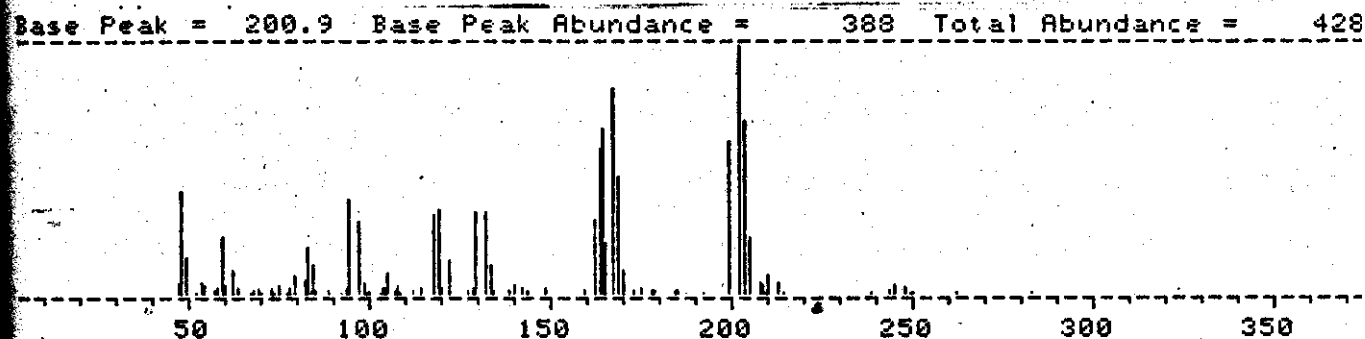


Figura 6.23. Espectro de massa do pico com $t_R = 13,86$ min.

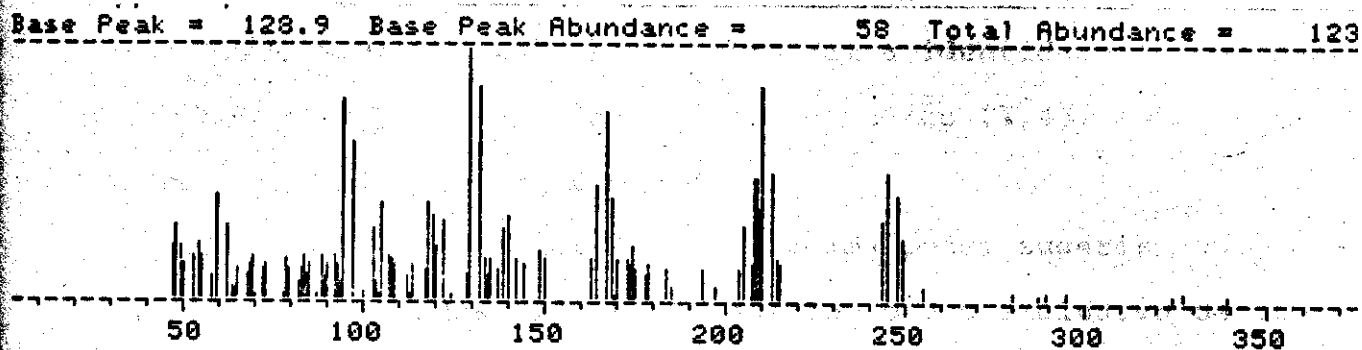


Figura 6.24. Espectro de massa do pico com $t_R = 16,72$ min.

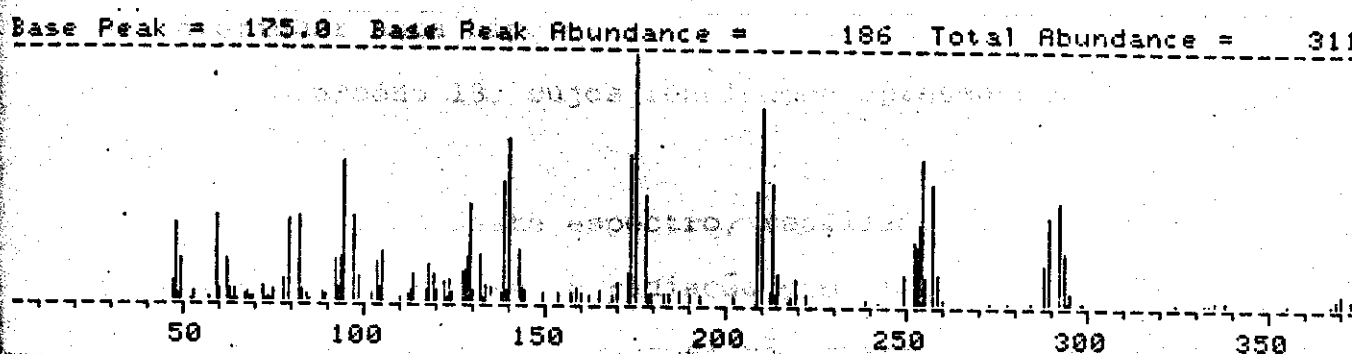


Figura 6.25. Espectro de massa do pico com $t_R = 19,38$ min.

6.1.4) Comentários sobre os resultados qualitativos.

I) O número de picos nos cromatogramas de GC-MS é menor que o número de picos nos cromatogramas detectados com o PID e com o FID . Isto é consequência do limite de detecção do sistema GC-MS utilizado. Observamos que os picos não detectados pelo GC-MS são justamente os atribuídos aos compostos insaturados.

II) O GC-MS dos últimos picos das amostras irradiadas (Figuras 6.23, 6.24 e 6.25) não confirmaram a identidade de nenhum deles como C_2Br_4 , apesar da RR para o padrão (1,45) se aproximar do pico com $t_R = 13,86$ min.

III) Os comentários I) e II) acima podem sugerir que os compostos insaturados, identificados com o uso exclusivo da cromatografia gasosa e pela técnica da interpolação das RR, resultaram da decomposição de outros compostos saturados, tais como C_2Br_6 , $CClBr_2-CClBr_2$ etc. na coluna cromatográfica. Para tentar averiguar esta hipótese, usamos como técnica alternativa a NMR de carbono 13, cujos resultados apresentamos na Figura 6.26.

Os resultados deste espectro, realizado com as amostras que absorveram a maior dose de radiação gama (esperávamos para elas a maior concentração de produtos) não mostraram a presença destes compostos e tão pouco a presença de perhaloetanos. Acreditamos que apesar de detectados somente pelo FID e pelo PID e identificados apenas pelo método de interpolação de RR, os perhaleto com dois carbonos na molécula, saturados ou não, devem estar presentes na mistura de compostos formados pela radiólise, hipótese que procuraremos justificar ao discutir os resultados, no próximo capítulo.

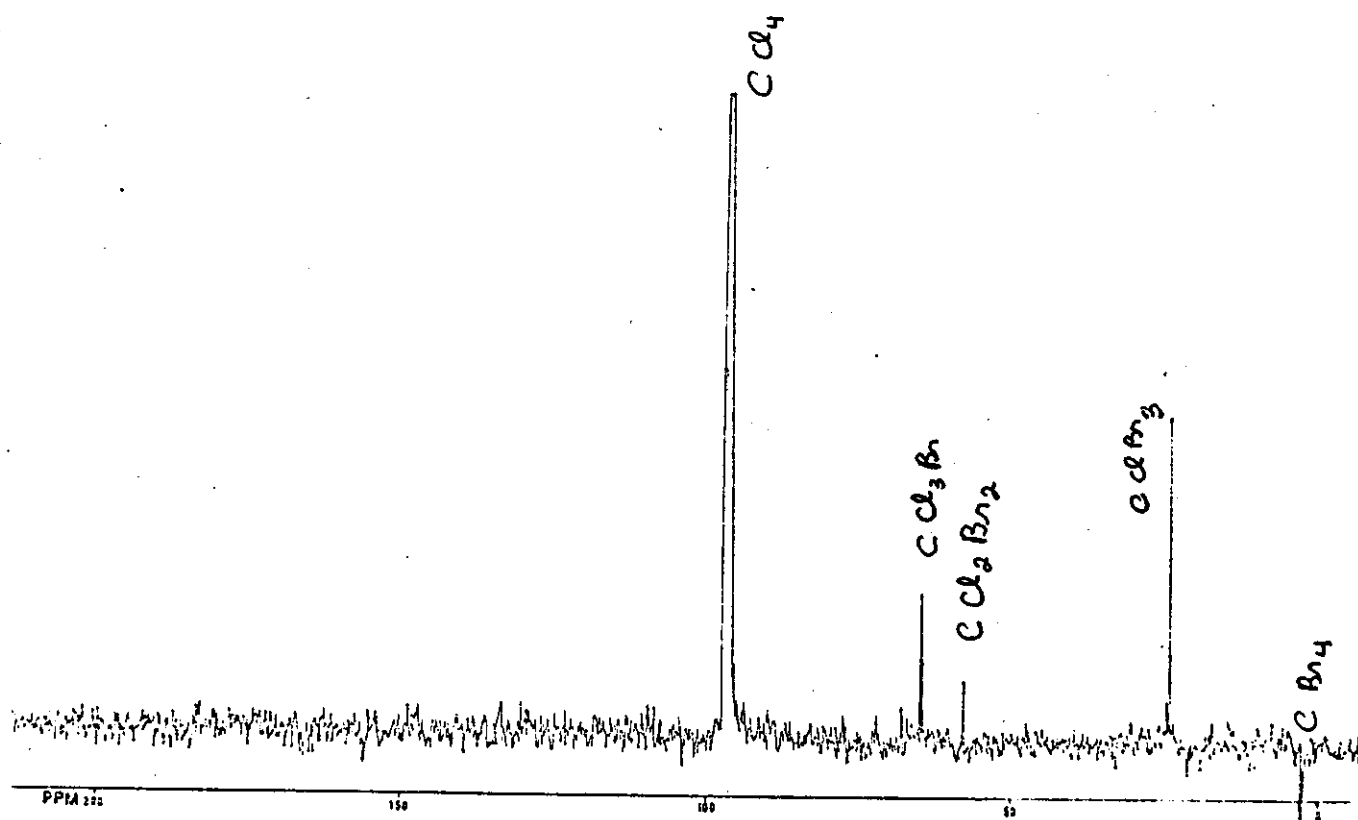


Figura 6.26. Espectro de NMR de Carbono 13 para a amostra preparada em ampola de 3 ml e irradiada com 160 kGy

6.2) Resultados Quantitativos.

Para facilitar a compreensão do leitor e tornar clara a apresentação dos dados quantitativos, vamos dividi-los em dois blocos. O primeiro, o qual denominaremos de Dados Quantitativos Auxiliares, será composto de cinco itens (de 6.2.1.A a 6.2.1.B) nos quais trataremos da dosimetria e partição da radiação gama, da reprodutibilidade da preparação das amostras e do método para a determinação da concentração dos produtos das reações.

Este bloco de dados teve por finalidade fornecer subsídios para a correta avaliação dos resultados das termólises e radiólises, os quais constituem o segundo bloco.

6.2.1.A) Dosimetria da radiação absorvida pelas amostras.

A dose de radiação absorvida pelas amostras foi calculada a partir dos valores tabelados para bomba de ^{60}Co utilizada, Tabela 6.IX. Porém, devido à disposição geométrica das amostras durante a irradiação e a sua composição não aquosa, a Tabela 6.IX não pode ser usada diretamente para o cálculo da dose absorvida em função do tempo de irradiação.

Para corrigir os valores da Tabela 6.IX, determinamos um fator que os transformaram em valores correspondentes aos das nossas condições experimentais e de amostras. Descrevemos em seguida as considerações e cálculos que resultaram neste fator.

As amostras durante a irradiação foram dispostas radialmente e concêntricas com as doze fontes de radiação gama, que compunham a bomba de ^{60}Co (Figura 5.8) e a partir desta disposição foi necessário estabelecer em primeiro lugar, qual a taxa de dose na posição ocupada pelas amostras, em função da taxa de dose no centro das doze fontes.

Dos valores da taxa de dose em Mrads/hora dados para o mês de novembro de 1985 (uma das irradiações foi feita em 5/11/85) e supondo que as doze fontes de radiação da bomba fossem iguais, construímos a Tabela 6.X, dando a dose em Mrads/hora para cada fonte em função da distância entre a fonte e a amostra colocada no centro da disposição radial.

Aplicando regressão linear para os parâmetros $\ln(\text{taxa de dose})$ em função do $\ln(\text{distância})$ obtivemos uma equação de reta

$$\ln(\text{taxa de dose}) = -1,56 \ln(\text{distância}) + 0,42 \quad (6.1)$$

$$\text{coeficiente de correlação} = -0,9994$$

Equação que pode ser rearranjada para:

$$\text{taxa de dose (Mrads/hora)} = 1,52 (\text{distância})^{EE -1,56} \quad (6.2)$$

Determinando esta equação para outros meses do ano de 1985, observamos que, o expoente da distância variava entre -1,47 e -1,56. Assumimos como valor médio -1,5 para o cálculo desta correção.

Tabela 6.X. Taxa de dose em Mrads/hora para cada uma das doze fontes de radiação gama que compõem a bomba de ^{60}Co em função da distância entre a fonte e a amostra colocada concentricamente.

distância (cm.)	Taxa de dose (Mrads/hora)	ln(distân.)	ln(Tx.dose)
6	0,0938	1,792	-2,367
7	0,0705	1,946	-2,652
8	0,0583	2,079	-2,843
9	0,0488	2,197	-3,019
10	0,0415	2,303	-3,182
11	0,0367	2,398	-3,306
12	0,0323	2,485	-3,434
13	0,0284	2,565	-3,561
14	0,0253	2,639	-3,676
15	0,0226	2,708	-3,791
16	0,0203	2,773	-3,900
17	0,0182	2,833	-4,008
18	0,0164	2,890	-4,109
19	0,0151	2,944	-4,194
20	0,0138	2,996	-4,287

Para a irradiação das amostras, a distância entre as fontes de radiação gama foi de 18 cm, conforme mostra a Figura 5.8, o que permitiu construir a Tabela 6.XI relacionando a taxa de dose devida a cada uma das doses fontes para cada amostra na posição de irradiação.

Tabela 6.XI. Taxa de dose por fonte, calculada pela Equação 6.2 com expoente igual a $-1,5$, na posição ocupada por cada amostra, de acordo com a disposição das amostras durante a irradiação (Figura 5.8)

Fonte	Distân. entre a fonte e amostra "A"	Taxa de dose (Mrads/hora)
1	3,5 cm.	0,231
2	5,0 cm	0,136
3	7,9 cm	0,069
4	10,6 cm	0,044
5	12,7 cm	0,033
6	14,0 cm	0,029
7	14,5 cm	0,027
8	14,0 cm	0,029
9	12,7 cm	0,033
10	10,6 cm	0,044
11	7,9 cm	0,069
12	5,0 cm	0,136

$$\text{Taxa de dose total} = \sum \text{taxa de dose} = 0,883$$

$$\text{Taxa de dose no centro} = 12 \cdot (\text{taxa de dose a 9 cm}) = 0,593$$

A relação entre a taxa de dose na posição das amostras e a taxa de dose no centro das doze fontes é:

$$\frac{\text{Taxa de dose na posição "A"}}{\text{Taxa de dose no centro}} = \frac{0,883}{0,593} = 1,49$$

Para um determinado tempo de irradiação, considerando as variações dos valores de expoente temos:

$$\frac{\text{Dose na posição das amostras}}{\text{Dose no centro das fontes}} = 1,50$$

Além das correções devido a geometria de irradiação, tivemos que levar em conta a composição das amostras. A Tabela 6.IX fornecida pelo CENA, traz a taxa de dose absorvida para amostras aquosas, colocadas no centro das fontes. Portanto, também foi necessário corrigir os valores da tabela, para a composição das amostras. A razão, entre a dose de radiação absorvida pelo dosímetro aquoso e pela amostra, é igual à razão entre as suas densidades eletrônicas (9).

$$\frac{\text{Dose absorvida pela amostra}}{\text{Dose absorvida pela solução aquosa}} = \mathcal{E}$$

\mathcal{E} = razão entre o nº de elétrons de volumes iguais da amostra e da solução aquosa.

Considerando que uma solução aquosa diluída (típica dos dosímetros aquosos como o de Fricke) é praticamente água e que a solução $\text{CBr}_4/\text{CCl}_4$ é praticamente CCl_4 , temos para amostras com dois ml de solução:

$$\left\{ \begin{array}{l} 2 \text{ ml de } \text{CCl}_4 = 3,1 \text{ g de } \text{CCl}_4 = 1,48 \text{ moles de elétrons.} \\ 2 \text{ ml de } \text{H}_2\text{O} = 2,0 \text{ g de } \text{H}_2\text{O} = 1,11 \text{ moles de elétrons.} \end{array} \right.$$

$$\frac{\text{Dose absorvida pela amostra}}{\text{Dose absorvida pela solução aquosa}} = \frac{1,48}{1,11} = 1,33$$

Considerando as duas correções anteriores, temos a seguinte relação entre a dose de radiação absorvida pelas amostras na posição de irradiação e a dose calculada na Tabela 6.IX:

$$\text{Dose absorvida} = 1,5 \times 1,33 \times (\text{dose Tabela 6.IX})$$

$$\text{Dose absorvida} = (2,0 \pm 0,2) \cdot (\text{dose Tabela 6.IX}) \quad (6.3)$$

Assim, as amostras foram irradiadas com doses calculadas pela tabela entre 0 e 8 Mrads, o que corresponde a doses reais entre 0 e 16 Mrads ou melhor, entre 0 e 160 kGy.

6.2.1.B) Partição da radiação gama absorvida pela amostra entre o CBr_4 e o CCl_4 .

Para avaliarmos a partição da energia da radiação gama absorvida entre os átomos constituintes da solução de CBr_4 a 3% em CCl_4 usamos a Equação 3.2 do Capítulo 3:

$$\frac{D_1}{D \text{ mist.}} = W_1 \cdot \frac{(Z/A)_1}{(Z/A)_{\text{mist.}}} = \xi_1 \quad (3.2)$$

ξ_1 = fração eletrônica do componente 1 na mistura

A = massa atômica

Z = número atômico

$(Z/A)_{\text{mist.}} = W (Z/A) + W (Z/A) + \dots + W (Z/A)$

$W_1 = (\text{massa do componente } 1) / (\text{massa da mistura})$

Para a aplicação da equação 3.2 consideramos como base de cálculo, 100 g da solução a 3 % de CBr_4 .

$$100 \text{ g de solução} = \begin{cases} 0,009 \text{ moles de } \text{CBr}_4 = 1,3 \text{ moles de elétrons} \\ 0,63 \text{ moles de } \text{CCl}_4 = 46,6 \text{ moles de elétrons} \end{cases}$$

Portanto 100 g de solução correspondem a 47,9 moles de elétrons. Aplicando a equação 3.2 temos:

$$\frac{D(\text{CBr}_4)}{D \text{ mist.}} = \frac{1,3}{47,9} = 0,027$$

Portanto 2,7 % da radiação foi absorvida pelos átomos do CBr_4 e os demais 97,3% pelos átomos do solvente.

Estes valores calculados estão em perfeito acordo com o comentário "D" do Capítulo 5, onde apresentamos os motivos da escolha da concentração de CBr_4 .

6.2.1.C) Perda de massa de CBr_4 por evaporação, no método de preparação das amostras em ampolas com volume de 0,3 ml. A reprodutibilidade da concentração das soluções de CBr_4 .

A Tabela 6.XII mostra os resultados de perda de massa de CBr_4 para ampolas tubulares e com bulbo, ambas com volume de 0,3 ml, após bombeamento de cinco minutos, conforme descrito para o método de preparação de amostras com perda controlada de massa de CBr_4 .

Tabela 6.XII. Perda de massa de CBr_4 na linha de vácuo, no método de preparação de amostras por perda controlada de massa de CBr_4 .

Massa (g) inicial	Massa após (g) 5 min vácuo	* Perda de (g) massa	% de perda de massa
0,0217	0,0148	0,0069	31,8
0,0228	0,0162	0,0066	28,9
0,0200	0,0144	0,0056	28,0
0,0231	0,0150	0,0081	35,1

Os resultados permitiram assumir para o cálculo da concentração de CBr_4 na solução, uma perda de 30 % da massa de CBr_4 colocada na ampola no início da preparação.

6.2.1.D) Reprodutibilidade da concentração de CBr_4 nas amostras .

No Capítulo 5, onde tratamos dos métodos experimentais de nosso trabalho, mostramos a utilização de três tipos de ampolas na preparação das amostras por dois métodos diferentes, recordando: ampolas tubulares e ampolas com bulbo, ambas com volume de 0,3 ml e ampolas com bulbo de 3 ml, preparação com perda controlada de massa de CBr_4 e preparação sem perda de massa de CBr_4 .

No caso da preparação com perda controlada de massa de CBr_4 (ampolas com volume de 0,3 ml) foi possível apenas, uma avaliação grosseira da reprodutibilidade da concentração de CBr_4 .

Os valores do parâmetro de comparação, altura/ul corrigido para a atenuação de 1×10^4 EXP-11 para o pico do CBr_4 , estão dados na Tabela 6.XIII, e permitiram a avaliação da flutuação da concentração das amostras em 50% (variação entre o maior e menor valor da tabela)

$$\frac{\text{altura } 1 \times 10 \text{ EXP-11}}{\text{ul}} = \frac{h(\text{cm.})}{V(\text{ul})} \times \frac{\text{At(original)}}{1 \times 10 \text{ EXP-11}}$$

$h(\text{cm})$ = altura do pico em cm no cromatograma.

$V(\text{ul})$ = volume injetado de amostra em ul.

At(original) = atenuação na qual o cromatograma foi registrado.

Tabela 6.XIII. altura/ul corrigida para a atenuação de $1 \times 10 \text{ EXP-10}$ do pico de CBr_4 para cromatogramas de várias amostras preparadas pelo método de perda controlada de massa de CBr_4 .

Amostra	Altura/ul a $1 \times 10 \text{ EXP-11}$ (cm / ul)
1	580
2	548
3	656
4	678
5	584
6	360
7	544
8	792
9	454
10	400

Para uma melhor avaliação da flutuação destes dados usamos como parâmetro estatístico o teste t de "Student"(28) determinando o intervalo onde a média deste conjunto deve estar com um grau de confiança de 99%.

A equação do teste t de "Student" é dada por

$$u = X \pm t (S / \sqrt{N}) \quad (6.4)$$

u = média com um grau de confiança de 99% no intervalo

X = média aritmética dos valores

S = estimativa do desvio padrão

N = número de medidas

t = parâmetro de "Student" (Tabela 1.2 referência (28)).

Aplicando a equação de "Student" aos dados da Tabela 6.XIII temos:

$$u = 560 \pm 3,25 (132 / \sqrt{10})$$

$$u = 560 \pm 136$$

De onde podemos concluir que o valor médio da concentração de CBr_4 flutuou em cerca de 25 % para este método de preparação das amostras. Esta falta de reprodutibilidade, pode ser justificada, em parte, por vários fatos observados durante a preparação das amostras.

No processo de transferência e solidificação do CCl_4 para a ampola, notamos a presença de vazios na massa solidificada, logo o volume transferido foi menor que 0,3 ml.

O volume das ampolas, em consequência do processo de produção, variava em cerca de 10 %.

Foi muito difícil parar a transferência de CCl_4 no instante em que a massa sólida preenchia completamente o volume da ampola.

Como foi observado, os fatos relatados até aqui foram responsáveis em parte pela falta de reprodutibilidade, logo outras contribuições também devem ser consideradas.

A altura do pico para picos estreitos, como era o nosso caso, medido manualmente e usado como parâmetro de comparação, apresenta desvios na faixa de 5 % quando comparado por exemplo com a integração eletrônica de áreas (29 e 30). O detector PID usado nos cromatogramas destas amostras, apesar da alta sensibilidade para alguns compostos (motivo de seu uso) variava esta sensibilidade durante o uso prolongado.

Apesar da falta de reprodutibilidade do método, pelos motivos expostos, não podemos negar que, o mesmo permite preparar amostras livres de contaminações como vapor d'água, ar e outros vapores residuais da linha de vácuo e que uma flutuação entre 3 e 5 % na concentração de CBr_4 não muda significativamente a partição da absorção da radiação gama entre CBr_4 e CCl_4 , a ponto de invalidar os motivos que levaram a utilização de soluções diluídas para este trabalho.

Como neste estágio do trabalho, tornou-se disponível um integrador eletrônico acoplado a um cromatógrafo com detector FID (menos sensível que o PID para alguns compostos perhalogenados insaturados, porém estável quanto a reprodutibilidade) resolvemos adotar o método de preparação sem perda de massa de CBr_4 usando ampolas de 3 ml de volume.

A escolha de um volume maior para as ampolas foi consequência dos problemas de transferência e solidificação do CCl_4 , que mencionamos, e esta escolha mostrou-se acertada pois aqueles problemas deixaram de ser significativos.

A Tabela 6.XIV traz um conjunto de medidas para o parâmetro área / ul corrigida para a atenuação de 1×10^{-11} para o pico de CBr_4 , detectado por um FID para várias amostras preparadas em ampolas de 3 ml, pelo método sem perda de massa de CBr_4 .

Tabela 6.XIV. Área/ul do pico de CBr_4 corrigida para a atenuação de 1×10^{-11} , para os cromatogramas detectados com o FID, de várias amostras preparadas em ampolas de 3 ml

Amostras	Área/ul a 1×10^{-11} (integração eletrônica)
1	314792
2	339120
3	337804
4	316086
5	316626
6	311940
7	285384
8	283548
9	318480
10	334444

O parâmetro Área/ul corrigido para a atenuação de 1X10 EXP-11 foi definido de maneira análoga a altura/ul:

$$\frac{\text{Área 1X10 EXP-11}}{\text{ul}} = \frac{\text{Contagens}}{\text{V(ul)}} \times \frac{\text{At.original}}{\text{1X10 EXP-11}}$$

V(ul) = volume injetado de amostra em ul

At.original = atenuação na qual o cromatograma foi registado

Contagens = Valor da área em contagens do integrador eletrônico.

Os valores da Tabela 6.XIV mostraram que a flutuação da concentração de CBr_4 foi da ordem de 20 % entre o maior e menor valor da faixa, muito menor que a flutuação observada na preparação das ampolas de 0,3 ml.

Aplicando o teste t de "Student", podemos de maneira análoga ao feito anteriormente, avaliar o intervalo do valor da média com confiança de 99 %.

$$u = 315822 \pm 3,25 \quad (19336 / \sqrt{10})$$

$$u = 315822 \pm 19872$$

O que corresponde a uma flutuação no valor da média das concentrações de 7 %.

Estes valores de reprodutibilidade de preparação de amostras determinaram alguns cuidados na análise dos resultados da radiólise e termólise das amostras.

Assim, ao tratarmos da determinação do valor de G e da concentração de cada produto, usamos os resultados obtidos pelo método de preparação em ampolas de 3 ml com integração eletrônica de área. Para a identificação dos produtos de reação (como foi feito no item 6.1), e para a determinação da dependência da formação de produtos com a temperatura de termólise e com a dose de radiação, usamos os resultados obtidos com o detector PID.

Feitas as observações acima, convém deixar bem claro alguns pontos envolvendo os resultados das radiólises e termólises. Os produtos formados para as amostras preparadas pelos dois métodos e detectados pelos dois detectores (respeitando a sensibilidade de cada um) foram iguais.

Apesar da maior flutuação do valor médio da concentração de CBr_4 , para o método de preparação de amostras com perda controlada de massa, isto não implica que o mesmo nível de flutuação ocorra no valor da concentração dos produtos formados, pois mesmo nos valores extremos desta faixa de flutuação a solução de CBr_4 pode ser considerada diluída.

6.2.1.E) Curvas de calibração para determinação da concentração dos compostos: CCl_3Br , C_2Cl_4 , CCl_2Br_2 , C_2Cl_6 e C_2Br_4 formados como produtos da radiólise.

Após a identificação dos vários produtos da radiólise das soluções de CBr_4 em CCl_4 , fizemos a análise cromatográfica de soluções padrões destes compostos. Aos dados obtidos aplicamos regressão linear e as equações obtidas permitiram determinar a concentração e conseqüentemente o valor de G, para cada um deles nas amostras radiolisadas.

As condições cromatográficas nas quais estes dados foram obtidos estão dadas na Tabela 6.XV e a Tabela 6.XVI traz os valores de área corrigida para 1X10 EXP-11 em função da massa injetada do composto.

Tabela 6.XV. Condições cromatográficas para as curvas de calibração.

Coluna de vidro de 1,8 m X 2 mm

20% de SP 2100 + 0,1% de Carbowax 1500/Supelcoport 100-120

Detector FID: 200°C Injetor: 150°C

N₂: H₂: Ar :: 30 : 30 : 300 ml/min.

Programação: 40 a 180°C a 4 °C/min

Tempo de retenção e áreas obtidos com integrador eletrônico

Tabela 6.XVI. Valores de área integrada eletronicamente corrigida para a atenuação de 1×10^{-11} em função da massa em ug para os padrões cromatografados com atenuações entre 8×10^{-11} e 1×10^{-11} .

CCl_3Br		C_2Cl_4		C_2Br_4	
Área	massa	Área	massa	Área	massa
129080	7,9	123488	2,6	183424	8,0
101304	6,7	96496	2,2	145752	6,8
90416	5,9	85944	2,0	129824	6,0
69592	4,7	66144	1,6	99408	4,8
60064	3,9	57364	1,3	86224	4,0
52188	3,5	50244	1,2	75884	3,6
46704	3,1	44064	1,1	66896	3,2
34980	2,4	33600	0,79	50792	2,4
21788	2,0	20532	0,66	31388	2,0
14753	0,94	14753	0,31	21811	0,95
10852	0,74	10211	0,25	15449	0,75

C_2Cl_6		CCl_2Br_2	
Área	massa	Área	massa
55620	1,9	41804	3,8
48976	1,7	37160	3,4
37272	1,2	28208	2,6
22788	1,0	17452	2,1
16943	0,49	12839	1,0
11617	0,39	8943	0,80

Aplicando regressão linear aos dados da Tabela 6.XVI obtivemos as seguintes equações para a massa dos compostos em função da área corrigida para 1×10^{-11} :

$$\text{massa}(\text{CCl}_3\text{Br}) = 6,13 \times 10^{-5} (\text{área}) + 0,28 \quad (6.5)$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9961$$

$$\text{massa}(\text{C}_2\text{Cl}_4) = 2,15 \times 10^{-5} (\text{área}) + 0,01 \quad (6.6)$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9956$$

$$\text{massa}(\text{CCl}_2\text{Br}_2) = 9,15 \times 10^{-5} (\text{área}) + 0,07 \quad (6.7)$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9721$$

$$\text{massa}(\text{C}_2\text{Cl}_6) = 3,38 \times 10^{-5} (\text{área}) + 0,024 \quad (6.8)$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9835$$

$$\text{massa}(\text{C}_2\text{Br}_4) = 4,37 \times 10^{-5} (\text{área}) + 0,26 \quad (6.9)$$

$$\text{coeficiente de correlação} = 0,9964$$

Estabelecido o conjunto de equações acima ficamos aptos para determinar a concentração destas substâncias nas amostras submetidas à radiólise e cromatografadas nas mesmas condições.

Com este conjunto de equações encerramos o bloco de dados quantitativos auxiliares ao qual nos referimos no início do tratamento dos resultados quantitativos (ítem 6.2). Apresentamos em seguida os dados referentes às termólises e radiólises das amostras.

6.2.2) Resultados da Termólise .

As termólises das soluções foram feitas à várias temperaturas entre 150 e 250 °C, por três razões. Primeiro, com ela pudemos avaliar a estabilidade térmica da mistura dos reagentes, isto é, se os reagentes se transformavam em produtos na análise cromatográfica. Segundo, em função dos resultados do item anterior pudemos estabelecer qual a temperatura máxima para a análise cromatográfica. Terceiro, como já frisamos nos objetivos do trabalho, as comparações entre os produtos da termólise e os produtos da radiólise, permitiram estabelecer conclusões importantes sobre os possíveis mecanismos para as reações.

Uma vez, justificada a termólise, passamos a apresentar os cromatogramas resultantes das soluções aquecidas, não com o intuito de determinar a quantidade de produtos, mas sim, de determinar qual a temperatura em que eles iniciam a sua formação e quais são os primeiros a se formar.

O tempo de termólise foi estabelecido arbitrariamente igual a 30 minutos para as amostras preparadas em ampolas de 0,3 ml.

As Figuras de 6.25 a 6.29 mostram os cromatogramas detectados pelo PID, das soluções termolisadas à várias temperaturas entre 150 e 250 °C. Todos os cromatogramas correspondentes a estas figuras foram feitos nas seguintes condições:

Coluna de vidro 1,8m X 2mm N₂ : 30 ml/min

10% Apiezon L, 2% KOH/Chromosorb WHP 100-200 mesh.

Detector PID: 200°C

Injetor: 170°C

Atenuação: 2X10 EXP-10

Papel: 1cm/min

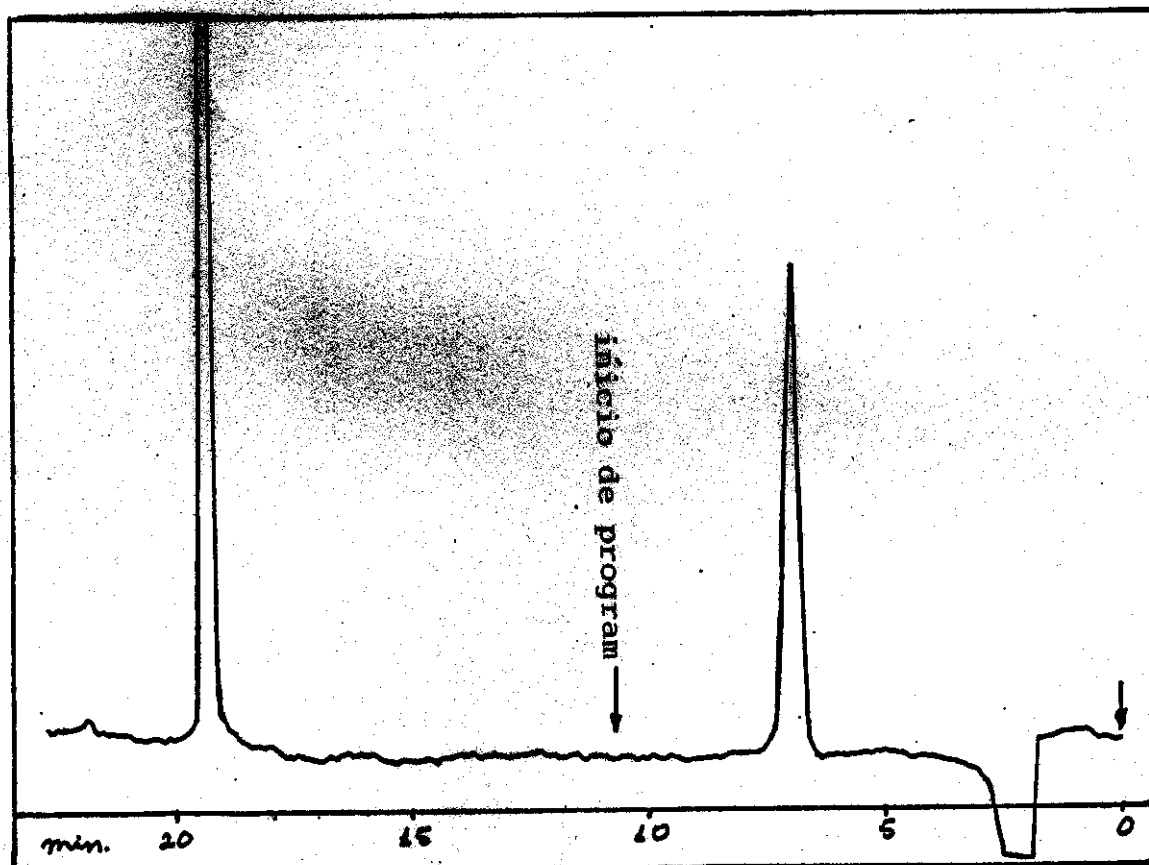


Figura 6.27. Cromatograma da amostra termolisada a 150°C /30 minutos. Início do cromatograma 60°C isotérmico, após 11 minutos, programação de 60 a 160°C a 10°C por minuto.

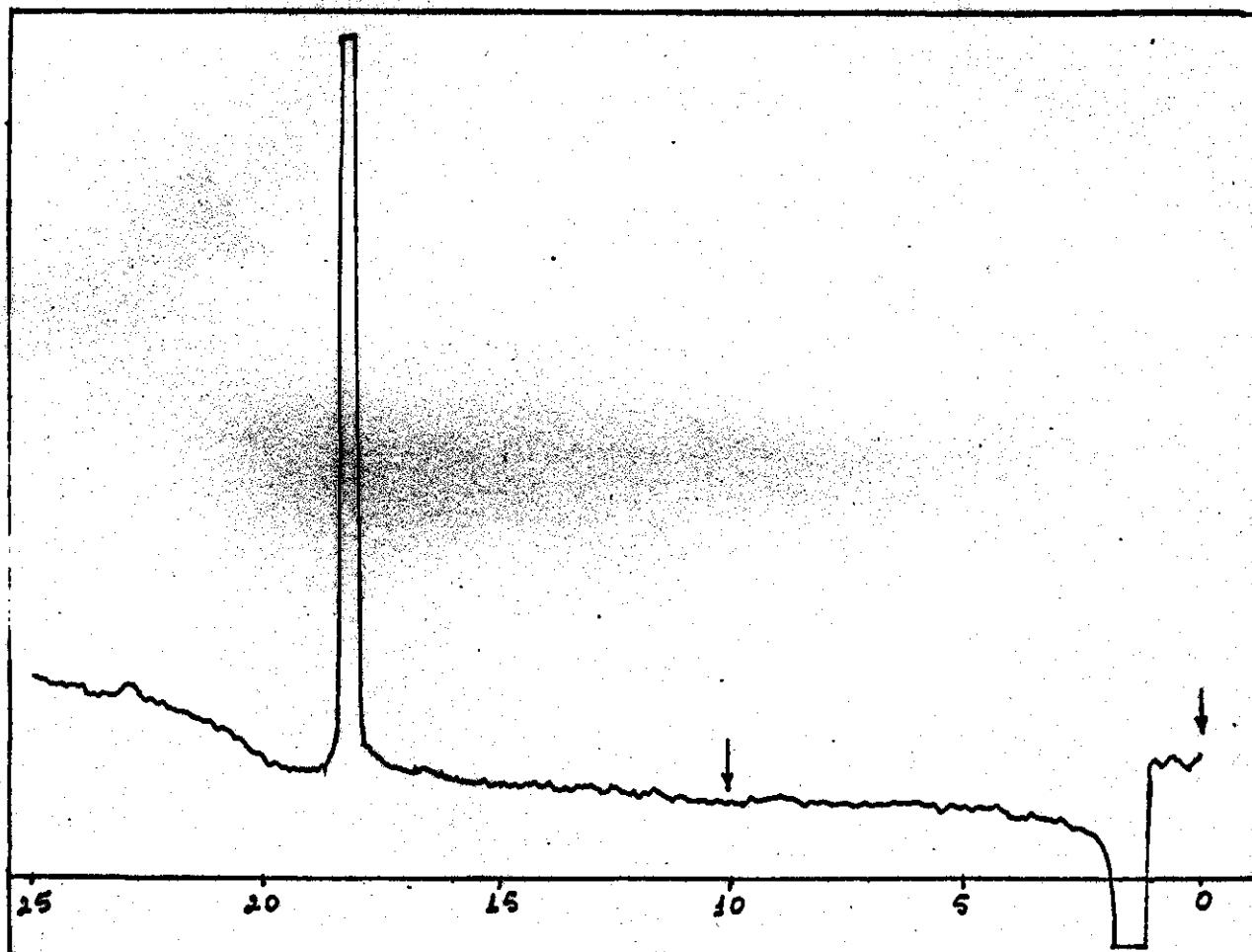


Figura 6.28. Cromatograma da amostra termolisada a $200^{\circ}\text{C}/30$ minutos. Início do cromatograma a 60°C isotérmico, após 10 minutos, programação de 60 a 160°C a 10°C por minuto.

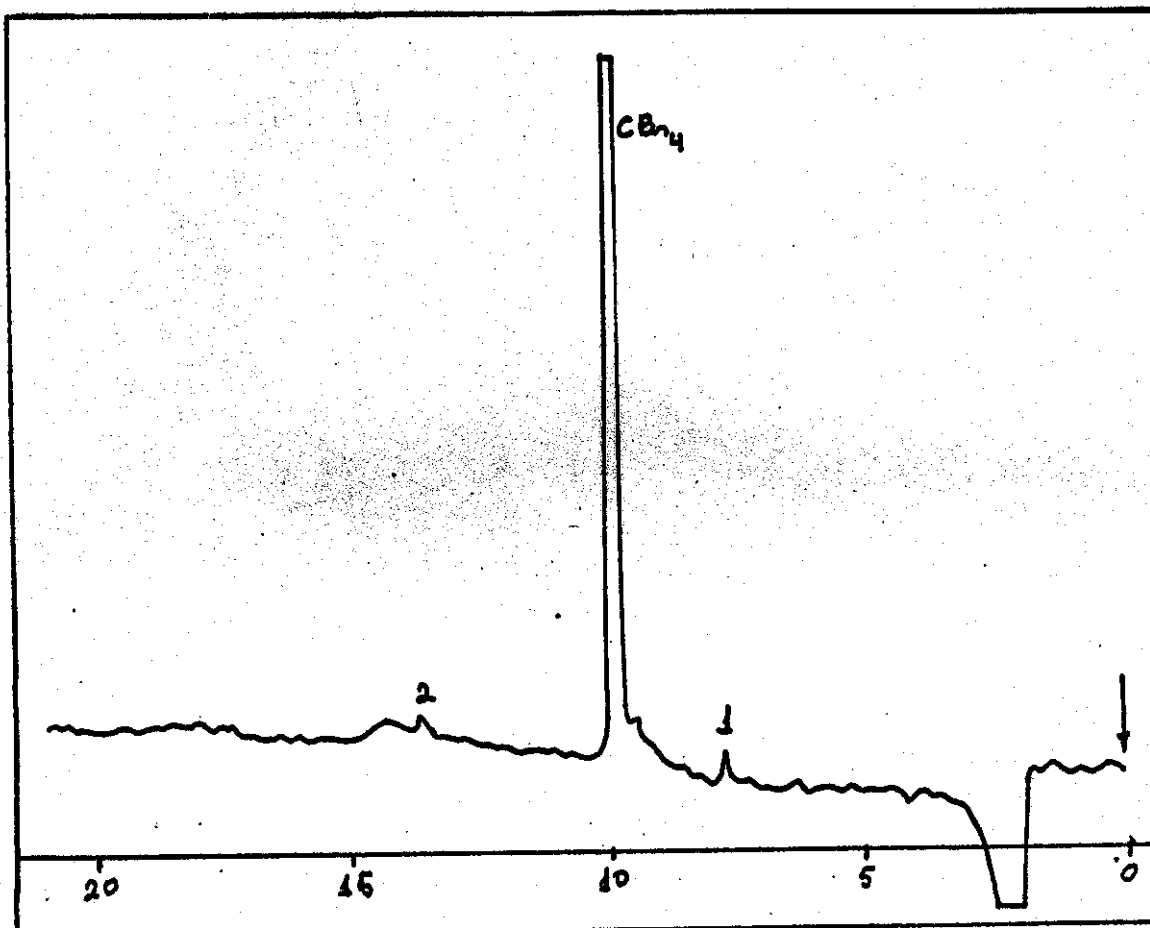


Figura 6.29. Cromatogram da amostra termolisada a 220°C/30 minutos. Programação de temperatura de 60 a 160°C a 10°C por minuto.

Pico	RR	identidade
1	0,79	CClBr ₃
2	1,34	C ₂ Br ₄

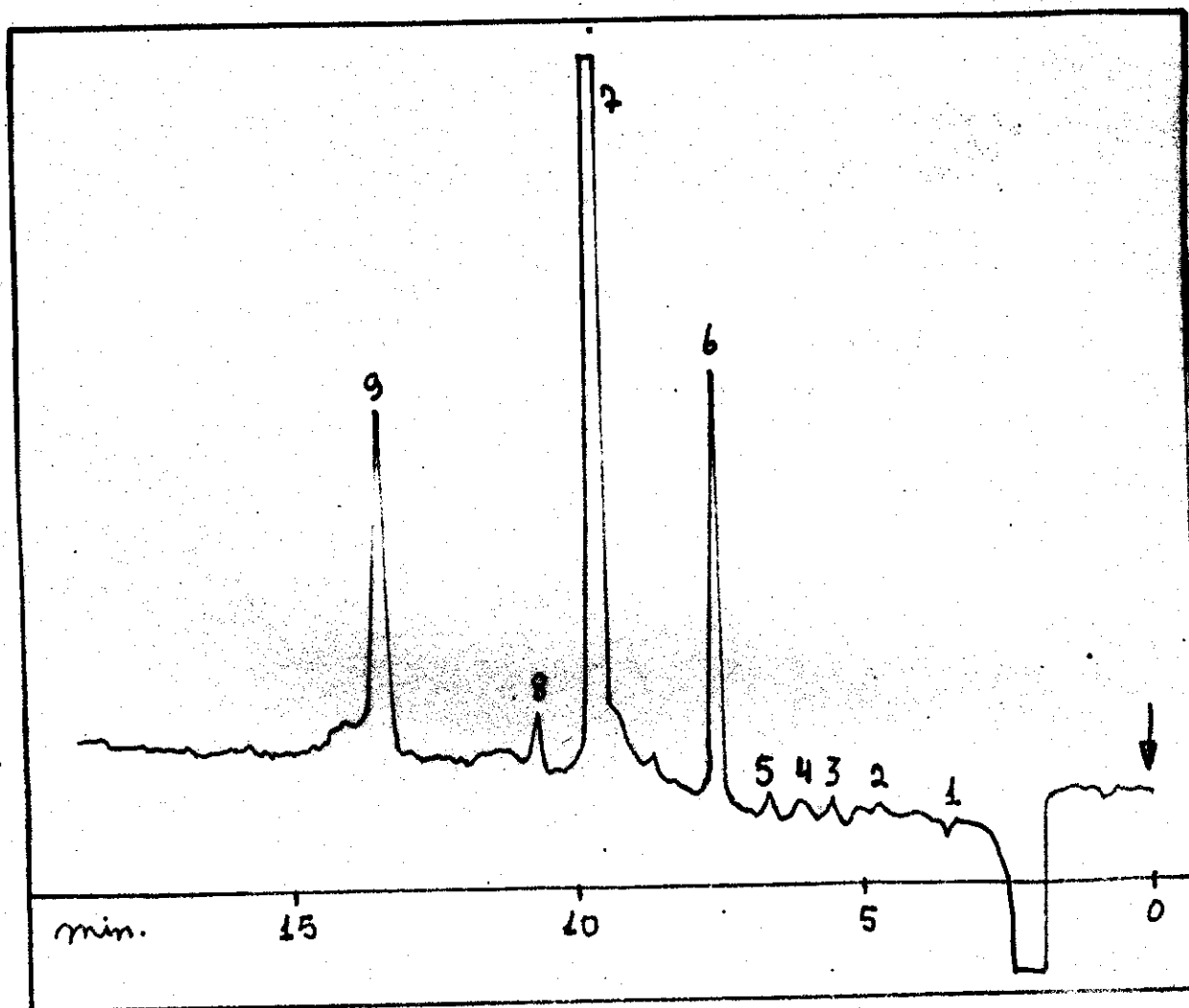


Figura 6.30. Cromatograma da amostra termolisada a 235°C/30 minutos. Programação de temperatura de 60 a 160°C a 10°C por minuto.

pico	RR	identidade	pico	RR	identidade
1	0,37	CCl_3Br	6	0,79	CClBr_3
2	0,49	C_2Cl_4	7	1,00	CBr_4
3	0,57	CCl_2Br_2	8	1,12	C_2ClBr_3
4	0,64	-----	9	1,41	C_2Br_4
5	0,69	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$			

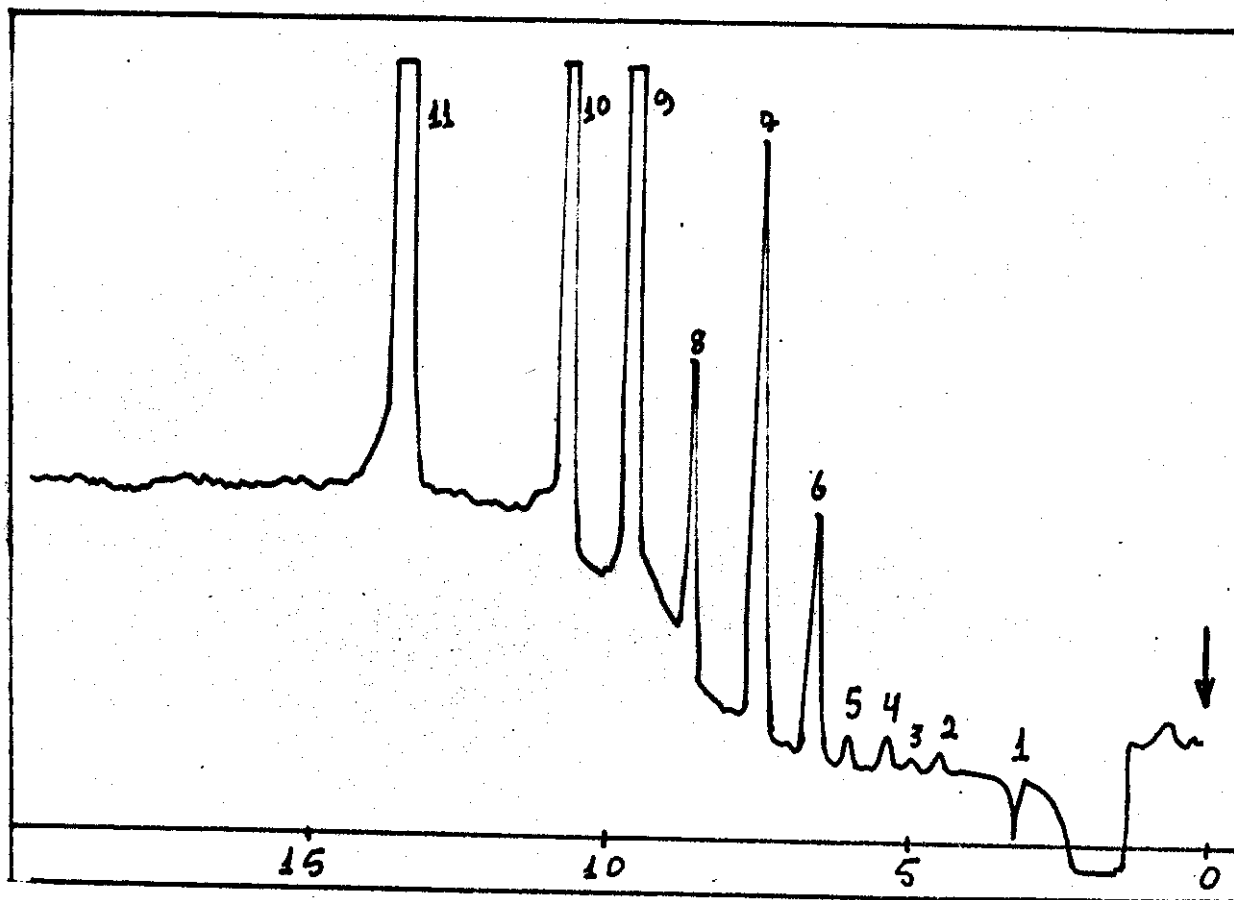


Figura 6.31. Cromatograma da amostra termolisada a 250°C/30 minutos. Programação de temperatura de 60 a 160°C a 10°C por minuto.

pico	RR	identidade	pico	RR	identidade
1	0,37	CCl_3Br	6	0,68	$\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$
2	0,46	C_2Cl_4	7	0,78	CClBr_3
3	0,51	-----	8	0,89	$\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$
4	0,55	CCl_2Br_2	9	1,00	CBr_4
5	0,62	-----	10	1,11	C_2ClBr_3
			11	1,40	C_2Br_4

Observando estes cromatogramas, notamos que a termólise ocorre a uma temperatura entre 200 e 220°C, pois a partir desta faixa de temperatura, os cromatogramas passam a mostrar indicações de picos diferentes de CCl_4 e CBr_4 .

No cromatograma da amostra aquecida a 150°C por trinta minutos notamos um pico intenso entre os picos do CCl_4 e CBr_4 , que foi identificado como C_2Cl_4 . Este pico não é produto da termólise a 150°C, esta substância foi produzida por um procedimento incorreto na selagem das primeiras ampolas.

Na selagem das primeiras ampolas, a torneira que ligava a ampola à linha de vácuo (Figura 5.5) foi mantida fechada, como consequência, vapor de CCl_4 condensava no colo da ampola, que ao ser aquecido pelo maçarico na selagem pirolizava e se transformava em C_2Cl_4 .

Uma vez detectado o problema ele foi resolvido (mantivemos a torneira aberta) como pode ser notado nos demais cromatogramas.

Após obtermos os resultados de termólise, mostrados pelos cromatogramas anteriores decidimos usar como temperatura máxima para as programações de temperaturas nos cromatogramas, valores próximos de 150°C e menores que 200°C.

Os compostos correspondentes aos picos das figuras dos cromatogramas foram identificados pela comparação das retenções relativas com os valores da Tabela 6.IV.

6.2.3) Resultados da Radiólise.

Na radiólise das amostras, nossa atenção foi voltada principalmente para a variação das concentrações dos produtos com a dose de radiação absorvida.

Para as substâncias, identificadas pela comparação dos valores de suas RR com os valores da tabela 6.VI, e para os quais havíamos estabelecido equações de calibração (CCl_3Br , CCl_2Br_2 , C_2Cl_4 , C_2Cl_6 e C_2Br_4) traçamos as curvas de molaridade em função da dose, respeitando as faixas de concentração abrangidas por estas equações.

A Tabela 6.XVII traz os valores de Área/ul corrigida para 1×10^4 EXP-11 para CCl_3Br em função da dose de radiação e os valores correspondentes de massa/ul e molaridade, na faixa de valores de Área/ul compreendida pela Equação de Calibração 6.5. e a Figura 6.32, o gráfico correspondente.

Tabela XVII. Área/ul, massa/ul e molaridade para CCl_3Br em função da dose de radiação

Dose (kGy)	Área/ul ($\times 10^4 \text{ EE}^{-11}$)	massa/ul ($\mu\text{g}/\text{ul}$)	molaridade ($\times 10^3 \text{ EE}^{-3}$)
0,2	230 ± 60	-----	-----
0,4	370 ± 140	-----	-----
1,0	700 ± 88	-----	-----
2,0	1920 ± 240	-----	-----
5,0	4500 ± 550	-----	-----
10,0	8600 ± 800	-----	-----
20,0	15570 ± 1400	$1,2 \pm 0,1$	$6,0 \pm 0,5$
50,0	44280 ± 1500	$3,0 \pm 0,1$	$15,1 \pm 0,5$
100,0	88000 ± 2000	$5,7 \pm 0,1$	$28,7 \pm 0,5$
160,0	125250 ± 2800	$8,0 \pm 0,2$	$40,0 \pm 1$

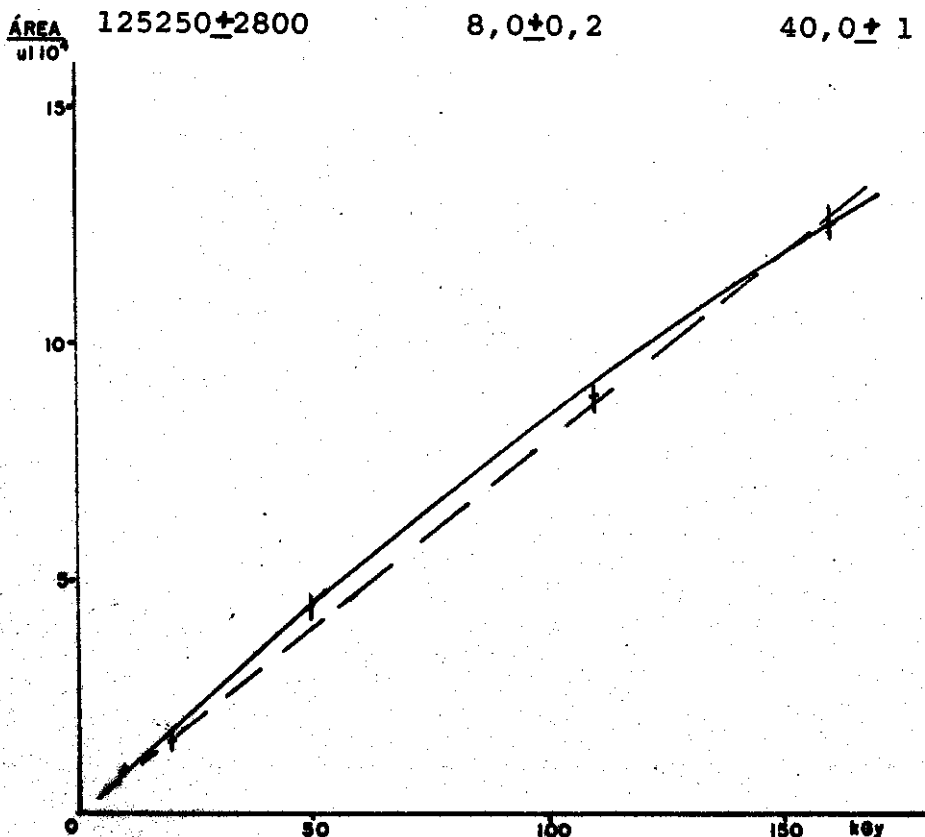


Figura 6.32. Área/ul em função da dose para CCl_3Br .

As Tabelas 6.XVIII e 6.XIX e as Figuras 6.33 e 6.34 trazem dados análogos aos da Tabela 6.XVII e Figura 6.32 para os compostos CCl_2Br_2 e C_2Cl_6 respectivamente.

Tabela 6.XVIII. Área/ul, massa/ul e molaridade para CCl_2Br_2 em função da dose de radiação.

Dose (kGy)	Área/ul ($1 \times 10^3 \text{ EE}^{-11}$)	massa/ul (ug/ul)	Molaridade ($\times 10^3 \text{ EE}^{-3}$)
0,1 a 2,0	-----	-----	-----
5,0	160 ± 40	-----	-----
10,0	350 ± 70	-----	-----
20,0	840 ± 120	-----	-----
50,0	3920 ± 600	$0,43 \pm 0,07$	$1,8 \pm 0,3$
100,0	11160 ± 900	$1,1 \pm 0,1$	$4,5 \pm 0,4$
160,0	19750 ± 1500	$1,9 \pm 0,2$	$7,8 \pm 0,8$

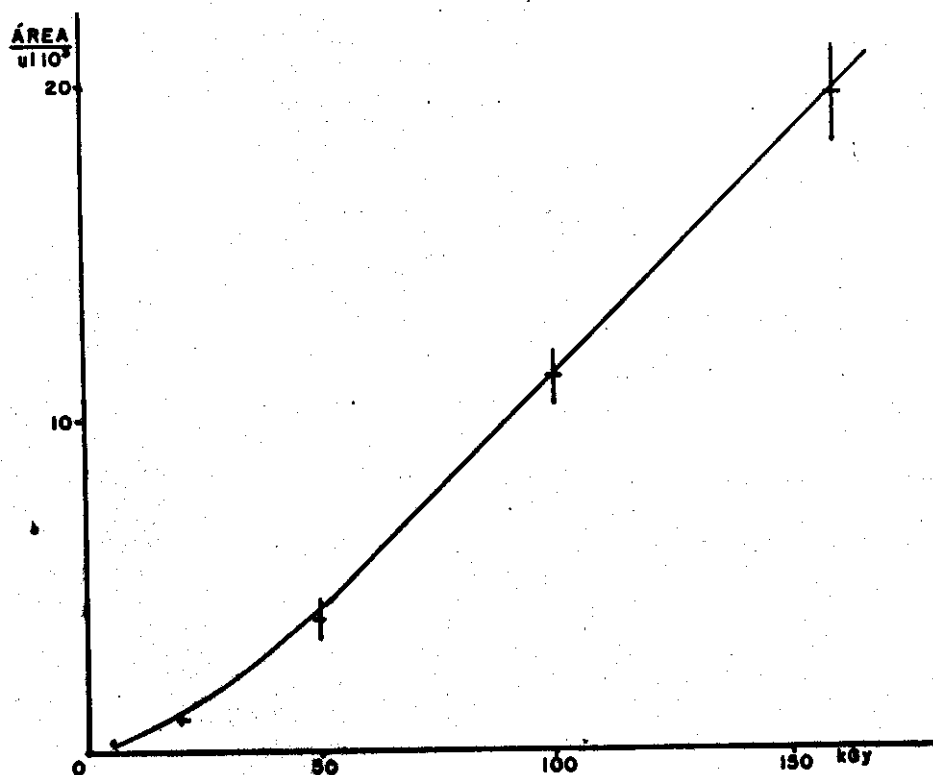


Figura 6.33. Área/ul para CCl_2Br_2 em função da dose.

Tabela 6.XIX. Área/ul, massa/ul e molaridade para C_2Cl_6 em função da dose de radiação.

Dose (kGy)	Área/ul (1×10^{-11})	massa/ul (ug/ul)	Molaridade (1×10^{-3})
0,1-0,4	-----	-----	-----
1,0	760 \pm 50	-----	-----
5,0	1650 \pm 100	-----	-----
10,0	2700 \pm 400	-----	-----
20,0	4400 \pm 400	0,17 \pm 0,02	0,72 \pm 0,07
50,0	13700 \pm 1150	0,49 \pm 0,04	2,1 \pm 0,2
100,0	25900 \pm 1300	0,90 \pm 0,04	3,8 \pm 0,2
160,0	41600 \pm 3000	1,4 \pm 0,1	5,9 \pm 0,4

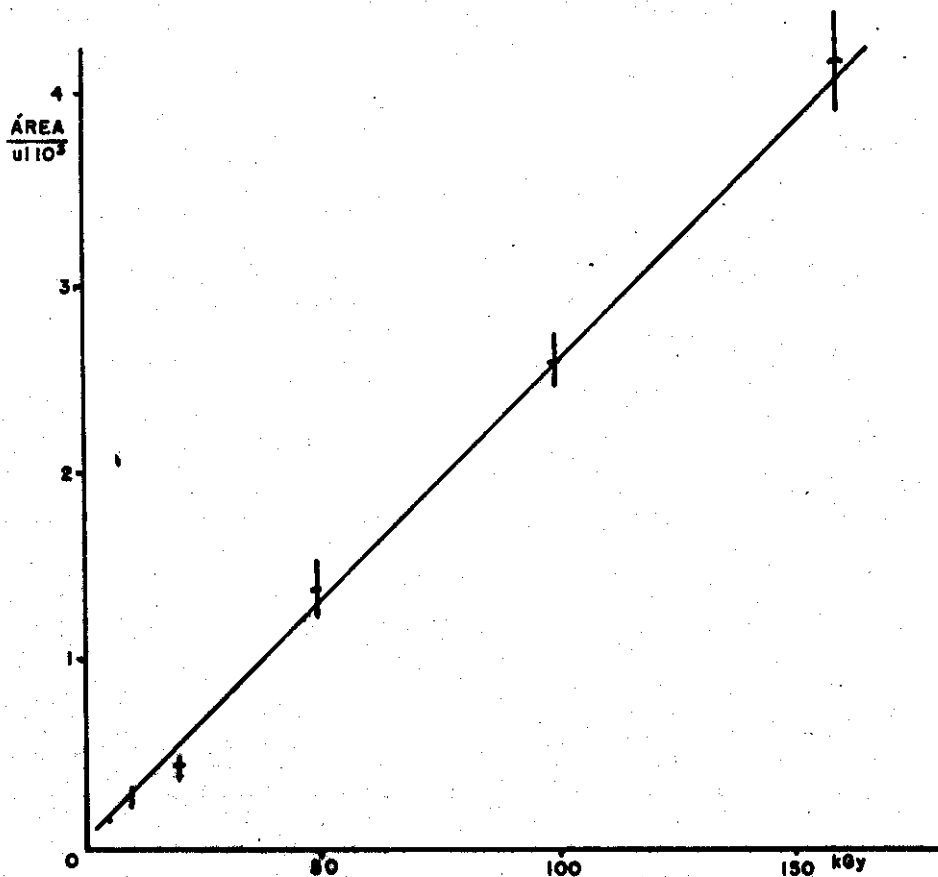


Figura 6.34. Área/ul para C_2Cl_6 em função da dose.

Para os compostos CClBr_3 e $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$, identificados pelo método de interpolação de RR e para os quais não dispunhamos de curvas de calibração, analisamos o comportamento da variação da Área/ul corrigida para 1×10^{-11} em função da dose de radiação, conforme mostram as Tabelas 6.XX e 6.XXI e a Figura 6.35.

Tabela 6.XX. Área/ul para CClBr_3 em função da dose.

Dose (kGy)	Área/ul (1×10^{-11})
0,1	5000 \pm 500
0,2	4500 \pm 200
0,4	6000 \pm 500
1,0	5800 \pm 250
2,0	7000 \pm 500
5,0	9400 \pm 650
10,0	11150 \pm 650
20,0	17200 \pm 900
50,0	45500 \pm 2500
100,0	85000 \pm 3000
160,0	101500 \pm 5400

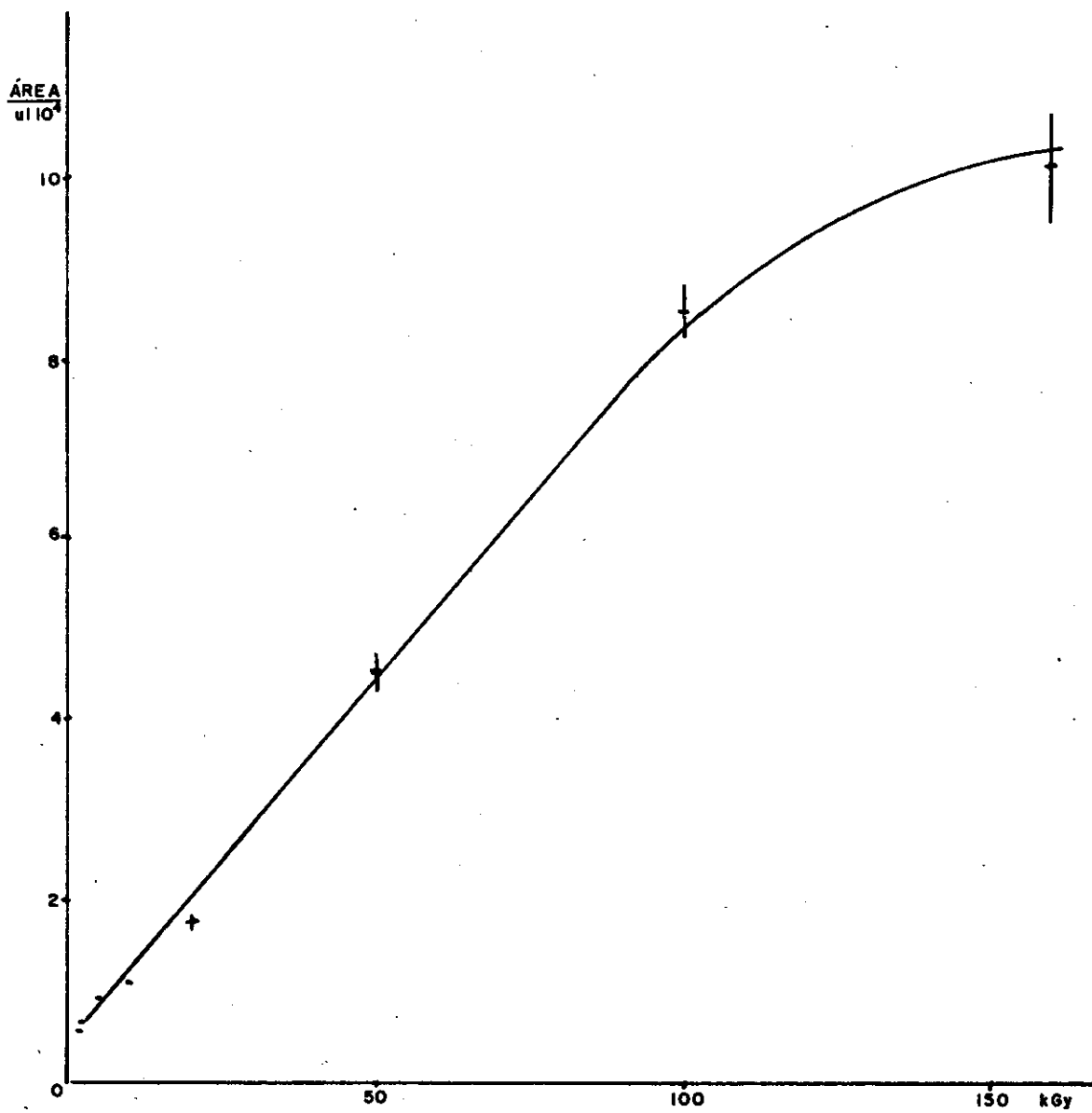


Figura 6.35. Área/ul para CClBr_3 em função da dose.

Tabela 6.XXI. Área/ul corrigida para 1×10^{-11} para $C_2Cl_2Br_2$ (RR = 0,90) em função da dose.

Dose (kGy)	Área/ul (1×10^{-11})
0,1	860 \pm 80 ^f
0,2	950 \pm 140
0,4	880 \pm 140
1,0	670 \pm 140
2,0	750 \pm 100
5,0	700 \pm 150
10,0	700 \pm 200
20,0	750 \pm 150
50,0	700 \pm 100
100,0	900 \pm 200
160,0	900 \pm 140

Apesar da confirmação da formação de C_2Cl_4 , como produto da radiólise, e de termos construído para ele uma curva de calibração, não pudemos quantificá-lo devido a sua concentração baixa e da pouca sensibilidade do FID para ele.

No caso do C_2Br_4 , não pudemos quantificá-lo, porque a identificação através de GC-MS para este composto, nas amostras radiolisadas, não foi positiva. Como os cromatogramas para estas amostras mostravam uma série de picos com RR próximas de 1,30, valor estimado para o C_2Br_4 , apresentamos na Tabela 6.XXII. os valores de Área/ul para os picos com RR iguais a 1,26, 1,44 e

1,63, os quais estavam presentes, repetida e significativamente nos cromatogramas.

Tabela 6.XXII. Área/ul corrigida para 1×10^4 EXP-11 para os picos com RR iguais a 1,26, 1,44 e 1,63 em função da dose.

Dose (kGy)	RR (1,26)	RR (1,44)	RR (1,63)
(0,1 a 2,0)	-----	-----	-----
5,0	-----	-----	500±100
10,0	500±100	-----	1300±250
20,0	930±100	130±30	1700±300
50,0	3600±500	700±160	3800±700
100,0	6000±500	1350±250	4800±1200
160,0	8600±900	2600±300	8500±2000

6.2.4) Os valores de G para CCl_3Br , CCl_2Br_2 , e C_2Cl_6 .

O valor de G é dado pelo número de moléculas transformadas por 100 eV de radiação absorvida pela amostra (veja Apêndice II) Utilizando os valores das molaridades das soluções CCl_3Br , CCl_2Br_2 e C_2Cl_6 produzidas pela radiólise em função da dose de radiação, a densidade do CCl_4 e a dose de radiação em eV/g, determinamos os valores de G para estes compostos, (Tabela 6.XXIII)

Tabela 6.XXIII. Valores de G para CCl_3Br , CCl_2Br_2 e C_2Cl_6 .

Dose (kGy)	G(CCl_3Br) *****	G(CCl_2Br_2) *****	G(C_2Cl_6) *****
20,0	1,8 ± 0,2	-----	0,22±0,02
50,0	1,8 ± 0,1	0,22±0,04	0,25±0,03
100;0	1,74±0,03	0,27±0,03	0,23±0,02
160,0	1,51±0,03	0,29±0,03	0,22±0,03

Para o composto CClBr_3 não pudemos determinar o valor de G, porque não construímos as curvas de calibração por não dispormos da substância pura. Porém pudemos para ele, fazer um estudo comparativo do comportamento de G em função da dose de radiação. Como o valor de G pode ser calculado pela equação:

$$G = (M \cdot 9,6453 \times 10^6) / (\text{Dose} \cdot (\text{massa de 1L de solução}))$$

M = molaridade.

Dose = Dose de radiação em kGy.

Transformamos esta equação para uma análoga, substituindo a molaridade por Área/(ul . Mol) :

$$G'' = ((\text{Área}/(\text{ul} \cdot \text{Mol})) \cdot 9.6453 \times 10^6) / (\text{Dose} \cdot (\text{massa de 1L}))$$

O número G'' por ser proporcional ao valor de G mostrou qual seria o comportamento esperado de G(CClBr_3)

Calculando o valor G'' para os picos do composto $CClBr_3$ obtivemos os valores da Tabela 6.XXIV.

Tabela 6.XXIV. Valores de G'' para $CClBr_3$ em função da dose.

Dose (kGy)	($G''/10$ EXP4) *****
20,0	1,8
50,0	1,9
100,0	1,8
160,0	1,3

A determinação de G e de G'' foi feita apenas para as amostras irradiadas com doses maiores que 20 kGy, pelos motivos que esclarecemos a seguir.

As curvas de calibração utilizadas nas determinações das molaridades, e conseqüentemente nas determinação de G , foram construídas a partir de um conjunto de cinco soluções padrões, obtidas por diluições sucessivas, de forma que, os menores valores de área destas curvas de calibração correspondiam às injeções da solução mais diluída.

Não aumentamos a diluição e diminuimos a atenuação do cromatógrafo para a escala de 10 EXP-12, porque a resposta do FID para compostos perhalogenados em concentrações muito baixa não é linear, como foi demonstrado por Pires Valente (5), além do que o aumento do ruído do eletrômetro do cromatógrafo para esta escala tornava pouco preciso o processo de integração eletrônica.

Em função do exposto nos limitamos ao cálculo do valor de G e de G'' , para soluções onde havia maior certeza da molaridade dos compostos.

CAPÍTULO 7

DISCUSSÕES E CONCLUSÕES

Para ordenar as discussões envolvendo os resultados obtidos e as conclusões que estas discussões permitiram, nos servimos dos objetivos propostos no Capítulo 4. Com este procedimento, pudemos sintetizar algumas das discussões, feitas no transcorrer dos capítulos anteriores, retomar outras e acrescentar novos pontos de vista, que foram consequência do conjunto total dos dados.

Isto posto, iniciamos com as identificações atribuídas aos produtos da radiólise e termólise.

7.1) Identificação dos produtos da radiólise e da termólise.

7.1.1) Identificação dos produtos da radiólise por GC-MS.

Os produtos da radiólise, CCl_3Br , CCl_2Br_2 e C_2Cl_6 foram identificados conclusivamente, como pode ser comprovado pela

comparação dos GC-MS padrões, Figuras 6.10, 6.12 e 6.15, com os CG-MS das amostras irradiadas, Figuras 6.18, 6.19 e 6.22.

A identificação do CClBr_3 obtida inicialmente por interpolação de RR, foi confirmada pelos dados de GC-MS. Observando a fragmentação do pico com $t_R = 6,08$ na Figura 6.20, notamos um "cluster" de picos de massa entre 205 e 209 u.m.a. correspondente ao íon CClBr_2^+ , com abundâncias relativas iguais às previstas para íons com o grupo de átomos ClBr_2 (31)

7.1.2) Identificação dos produtos da radiólise por interpolação de RR e por "spiking"

A identificação dos compostos $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ e $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ pode ser feita exclusivamente pelo método de interpolação de RR. Todas as tentativas de identificação destes compostos por outras técnicas não deram resultados positivos. Não observamos nos GC-MS os picos, nem as fragmentações correspondentes a eles, assim como falhou a tentativa de detecção da insaturação $\text{C}=\text{C}$ por NMR de carbono 13. Se estes compostos estão presentes nas amostras irradiadas, o fracasso destas tentativas, foi causado pelo fato das concentrações destes produtos, estarem abaixo do limite de detecção destas técnicas.

A presença destes compostos nas amostras irradiadas é uma questão, para a qual não temos uma resposta definitiva, e esta falta de resposta é causada pelos dados originados na tentativa da identificação do C_2Br_4 por GC-MS.

Comparando os cromatogramas da amostra irradiada com 160 kGy, Figuras 6.6 e 6.7, notamos que os últimos picos são largos e arredondados, sugerindo decomposição na coluna do cromatógrafo. Como já havíamos comentado no Capítulo 5 (Experimental), acreditamos que uma das causas desta possível decomposição, foi o KOH sobre o suporte da fase estacionária, usado como redutor de cauda.

A troca da fase estacionária de Apiezon L, 2% KOH por SP 2100 + 0,1% de Carbowax 1500, solucionou este problema, como pode ser constatado pela Figura 6.8, apesar de persistir uma pronunciada subida de linha de base, atribuída ao sangramento da coluna.

Os picos largos e arredondados só estavam presentes nos cromatogramas das amostras irradiadas, não estando presentes nos cromatogramas das misturas padrões, usadas para a determinação de t_R , RR e curvas de calibração, para estas substâncias, apesar de uma delas ter sido o C_2Br_4 .

O cromatograma feito com a coluna capilar de OV-101 no equipamento de GC-MS (Figura 6.17 A) não indicou sinais de decomposição para os últimos picos, porém os espectros de massa destes picos, não identificaram nenhum deles como C_2Br_4 (Figuras 6.23 a 6.25)

Analisando os espectros de massa destes picos, notamos que: O espectro de massa da Figura 6.23 com $t_R = 13,86$ min., apresentou muitos fragmentos com massa e "clusters" semelhantes ao C_2Cl_6 e fragmentos de outras substâncias. A comparação entre si, destes últimos picos também mostrou esta semelhança e mistura de fragmentos.

Para este fato temos duas causas prováveis: ou a coluna de OV-101 não separava bem as substâncias correspondentes aos últimos picos, ou então estas substâncias estavam sofrendo decomposição na coluna.

Nos parece provável que as duas coisas ocorreram simultaneamente. Crença reforçada pelas seguintes observações: o espectro de massa do pico com $t_R = 19,38$ min. (Figura 6.25) apresentou fragmentos com massa e "clusters" típicos de CBr_3^+ (pico base com massa de 235 u.m.a.), o que poderia indicar a presença de C_2Br_6 , um composto provável como produto da radiólise. Nos cromatogramas, com colunas empacotadas, não detectamos o pico de C_2Br_6 , e injeções de soluções desta substância resultaram em um único pico largo com t_R e RR correspondente ao C_2Br_4 , indicando a sua decomposição.

A partir destas informações nos parece provável que, sendo o t_R dos compostos na coluna capilar, menor do que na coluna empacotada, o nível de decomposição do C_2Br_6 formado na radiólise seja menor, permitindo a sua detecção.

Esta suposição é reforçada pela observação de que o espectro de massa do pico com $t_R = 19,38$ min. também mostra a presença de fragmentos típicos do C_2Br_4 (comparar com o espectro de massa do C_2Br_4 na Figura 6.16).

O relato que fizemos, permite que consideremos como resposta provável para a questão da presença dos compostos insaturados nas amostras radiolisadas, que eles nas verdade sejam no todo ou em parte, formados pela decomposição dos perhaletos saturados com dois carbonos, na coluna do cromatógrafo

Resta agora responder, porque não detectamos estes compostos saturados, com exceção do C_2Cl_6 . A resposta é a mesma que foi dada para os compostos insaturados, concentração abaixo do limite de detecção. A tentativa de detecção feita com o NMR de carbono 13 também não mostrou a presença destes compostos, pois o limite de detecção desta técnica é tão alto que, não indicou o pico característico do C_2Cl_6 a 104,9 ppm (32), (Figura 6.26), presente em concentração suficientemente alta para ser detectado sem dificuldade pelo GC-MS.

Queremos analisar neste ponto das discussões, a identificação do C_2Cl_4 como produto da radiólise. Apesar de não detectado pelo GC-MS das amostras irradiadas, ele foi detectado por "spiking" com a substância pura e pela RR em todos os cromatogramas, das amostras irradiadas com doses maiores que 20 kGy, detectados com o PID.

Achamos a identificação por "spiking" com o PID confiável, porque a elevada resposta deste detector para compostos insaturados, fazia com que o pico desta substância se destacasse e tornasse o "spiking" muito claro em relação aos picos dos demais compostos. Este tipo de resposta muito seletiva não ocorria nos cromatogramas detectados com o FID.

7.1.3) Identificação dos produtos da termólise.

A identificação dos produtos da termólise foi feita pela comparação das RR obtidas com os padrões que dispunhamos e por interpolação das RR. Estas identificações foram depois confirmadas pelo GC-MS das amostras radiolisadas.

Queremos retomar neste ponto a discussão do método de identificação de compostos por comparação e interpolação de RR. Acreditamos que este seja um método que dê resultados confiáveis em sistemas constituídos de: moléculas simples, com um pequeno número de átomos e com a interpolação feita a partir de um número de padrões bem maior que o número de interpolações pretendidas. Esta crença é decorrente dos nossos resultados e de dados observados para outros sistemas, com comportamento similar, relatados na literatura (27 e 33).

Estas condições foram satisfeitas na identificação do CClBr_3 uma molécula simples (um átomo de carbono), com RR interpolada a partir das RR de todas as outras moléculas da série (CCl_4 , CCl_3Br , CCl_2Br_2 e CBr_4) e produto de um sistema constituído de um número reduzido de átomos.

Para os compostos com $\text{C}=\text{C}$ as interpolações feitas devem ser encaradas com maiores reservas pois: as moléculas já não eram tão simples e as interpolações foram feitas, todas a partir dos dois padrões finais da série (C_2Cl_4 e C_2Br_4). Como consequência destas condições de identificação, as identidades dos produtos atribuídas como $\text{C}_2\text{Cl}_3\text{Br}$ e $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$ devem ser consideradas apenas como prováveis e não definitivas.

Uma destas identificações prováveis, a do C_2ClBr_3 como produto da termólise, deve ser considerada com todos estes cuidados. O pico ao qual atribuímos esta identificação apresentou RR igual a 1,12, porém, ao analisarmos os produtos da radiólise por GC-MS foi demonstrado que o pico com RR igual a 1,05 correspondia ao C_2Cl_6 .

Levando em conta as condições pouco seguras das interpolações para os compostos com $C=C$, o primeiro impulso foi considerar, que de fato o composto C_2ClBr_3 não era um dos produtos da radiólise e termólise, e o pico correspondia ao C_2Cl_6 . Porém, alguns fatos não corroboraram completamente esta hipótese. Um deles foi que o composto C_2Cl_6 , de maneira análoga ao CCl_4 e CCl_3Br produzia no detector PID um "pico negativo". Observando a Figura 6.1, 6.2 e 6.6 notamos que isto não ocorreu.

Por outro lado se considerarmos que a sensibilidade do PID para picos negativos é muito baixa, em contraste com a sensibilidade muito alta para compostos insaturados, e que o GC-MS realizado com a coluna de OV-101 (fase estacionária muito semelhante ao Apiezon L e ao SP 2100) não separava muito bem os compostos menos voláteis de nossas misturas (considerando que eles podiam ser ou não produtos de decomposição na coluna) e que o detector FID deveria apresentar sensibilidade semelhante e elevada para os compostos C_2Cl_6 e C_2ClBr_3 (ambos possuem dois carbonos, fator determinante para a resposta de um FID) podemos chegar às conclusões que expomos a seguir.

Provavelmente temos a formação dos dois compostos na radiólise e na termólise, porém a concentração do C_2Cl_6 é bem maior

que a do C_2ClBr_3 . O que ocorre na detecção com o detector FID é que ele responde mais intensamente ao C_2Cl_6 pois ele está presente em concentração mais elevada, já na detecção com o PID ele responde muito pouco ao "pico negativo" do C_2Cl_6 e sobrepõe a esta resposta fraca, a resposta intensa do pico positivo do composto insaturado. Como consequência destes fatos, o cromatograma com o FID registra o pico intenso do C_2Cl_6 enquanto que o Cromatograma com o PID registra o pico intenso do C_2ClBr_3 , ambos compostos com RR muito próximas (1,12 para o insaturado e 1,05 para o saturado).

7.2) Comparação dos produtos da radiólise com os produtos da termólise.

Comparando os cromatogramas das amostras termolisadas com os cromatogramas das amostras radiolisadas, observamos que os compostos cujas identidades conseguimos estabelecer com segurança ou como prováveis, estão presentes nas amostras termolisadas a 250°C/30 min. e nas amostras radiolisadas com a dose máxima de radiação (160 kGy).

Se esta comparação é estendida para as termólises à temperaturas menores e as radiólises com doses menores, podemos observar que: uma vez iniciado o processo de termólise (temperatura entre 200 e 235°C) todos os compostos identificados estão presentes. Para as radiólises notamos um aumento sucessivo do número de picos com o aumento da dose, com os cromatogramas adquirindo o aspecto da Figura 6.7, porém com picos menos intensos a partir de doses de 20 kGy.

A comparação das Tabelas 6.IV, 6.VI e 6.XXII representando os picos mais significativos das amostras termolisadas e radiolisadas mostra, que é difícil identificar com segurança os picos com RR próximas de 1,40 e que o pico sem identificação com RR próxima de 0,60 é comum para a radiólise e a termólise.

A partir destes resultados, podemos concluir que os produtos finais da termólise e da radiólise, que são detectados como picos significativos e repetitivos nos cromatogramas das amostras destes dois processos, são os mesmos.

7.3) A ocorrência de radiólises secundárias e a determinação dos valores de G .

A Tabela 6.XXIII, traz os valores de G para os compostos CCl_3Br , CCl_2Br_2 e C_2Cl_6 , para doses de radiação acima de 20 kGy. Não foi possível neste trabalho, como já frisamos no capítulo anterior, obter os valores de G para doses menores, devido às dificuldades em construir curvas de calibração, que permitissem a avaliação de concentrações muito reduzidas destes compostos.

Apesar desta limitação, a análise dos valores de G e dos gráficos de Área/ul em função da dose de radiação, permitiu uma boa compreensão do comportamento radiolítico apresentado por eles. Faremos em seguida, uma análise deste comportamento para cada um dos compostos identificados como produto da radiólise.

7.3.1) CCl_3Br

O comportamento do valor de G para CCl_3Br admite duas hipóteses, a partir dos resultados da Tabela 6.XXIII e da curva de Área/ul em função da dose (Figura 6.32).

A primeira é que o valor de G para CCl_3Br é praticamente constante e igual a 1,8 até doses próximas de 100 kGy e diminui para doses maiores. Este comportamento de G é reforçado pela forma da curva Área/ul traçada com linha cheia na figura 6.32 (o valor de G é proporcional ao valor da inclinação da curva).

Esta curva mostra que o valor da Área/ul cresce linearmente com a dose até valores próximos de 100kGy e depois sofre uma ligeira deflexão, portanto o valor de G é praticamente constante até esta dose e depois diminui.

A segunda hipótese, representada pela linha tracejada da Figura 6.32, é que o valor de G é constante até doses da ordem de 160 kGy.

A sugestão da primeira hipótese é resultado do valor da concentração de CCl_3Br em doses maiores que 100 kGy (da ordem de 0,03 a 0,04 M) suficientemente alto para que ele também sofra radiólise, o que diminuiria o seu G.

A resolução desta questão passaria em princípio por uma radiólise das amostras com doses maiores que 160 kGy. Porém, a irradiação com doses significativamente maiores com a bomba de ^{60}Co disponível, exigiria tempos de irradiação muito longos, o que não pode ser feito (para a dose de 160 kGy foram necessários dois dias de irradiação).

7.3.2) C_2Cl_6 .

Para o produto C_2Cl_6 a análise dos valores de G e da curva de Área/ul em função da dose, Tabela 6.XXII e Figura 6.34, mostram que, o valor de G é praticamente constante e igual a 0,22 em toda a faixa de dose estudada.

Este comportamento para o C_2Cl_6 é bem razoável, se considerarmos que a sua concentração está na faixa de 0,004 a 0,006 M para as doses mais elevadas e, portanto, diluído o suficiente para não sofrer radiólise.

7.3.3) CCl_2Br_2 .

Para o CCl_2Br_2 o valor de G é igual a 0,26 para doses elevadas e o comportamento apresentado pela curva de Área/ul em função da dose, Figura 6.33, é linear para doses elevadas, o que é razoável em função do valor reduzido de sua concentração, o que evita a sua radiólise.

7.3.4) $CClBr_3$.

Para o $CClBr_3$ não determinamos o valor de G, mas sim o valor de um parâmetro com comportamento análogo, o G". Analisando os valores de G" e da curva Área/ul para este composto, notamos que os valores de G" são constantes até doses da ordem de 100 kGy. Para doses maiores a curva deixa de ser linear e o valor de G" diminui.

O comportamento apresentado por G" e pela curva da Área/ul indica que este composto deve estar presente em concentrações relativamente elevadas nas soluções irradiadas com doses elevadas de radiação, e como consequência também sofre radiólise.

A radiólise do $CClBr_3$ pode ser esperada também porque, sendo ele um composto rico em ligações C-Br, é muito suscetível ao

ataque de radicais como CCl_3 e Cl , que estão presentes na solução durante a radiólise.

Outro fato considerado, é que apesar de não termos podido quantificá-lo, podemos supor que a sua resposta para o FID, deve ser próxima da resposta para os demais peraletos com um carbono.

Isto nos leva a concluir que, sendo os valores de Área/ul para este composto, próximos dos valores de Área/ul para o CCl_3Br , eles estão presentes em concentrações próximas, constituindo-se nos dois produtos de maior rendimento da radiólise.

7.3.5) Pico com $\text{RR} = 0,90$; composto provável $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$.

O pico com $\text{RR} = 0,90$ esteve sempre presente nos cromatogramas das amostras irradiadas, mesmo a partir de doses muito pequenas (Tabela 6.XXI). Identificado exclusivamente pelo método de interpolação de RR , atribuímos este pico ao produto provável $\text{C}_2\text{Cl}_2\text{Br}_2$.

Analisando os valores dados na Tabela 6.XXI, notamos que o valor da Área/ul é praticamente constante para toda a faixa de dose utilizada.

7.3.6) Picos com tempos de retenção e RR próximos do valor de t_R e RR do C_2Br_4 .

Na Tabela 6.XXII estão dados os valores de Área/ul para os picos com RR iguais a 1,26, 1,44 e 1,63 dos quais acreditamos inicialmente que um deles fosse o C_2Br_4 .

Analisando os valores dados na tabela, observamos que para todos eles, há um significativo aumento do valor de Área/ul em função da dose. Isto indicaria, se considerarmos que estes picos provavelmente, representem os compostos com dois carbonos presentes nas amostras radiolisadas, que há um crescimento da concentração destes compostos com a dose de radiação.

7.4) Mecanismos de formação dos produtos da radiólise.

Os mecanismos propostos, a partir dos produtos de uma reação, se constituem num modelo que tenta justificar, a formação e as quantidades relativas destes produtos, a partir de espécies como, moléculas excitadas, íons e radicais, que provavelmente existam durante a reação.

Um mecanismo é tanto mais consistente quanto mais se conhece a respeito da existência das espécies que dele tomam parte. Nesta direção, as técnicas de detecção de espécies de vida curta (espectroscopia resolvida no tempo, medidas espectroscópicas em matrizes sólidas a baixa temperatura, etc.) muito contribuem para aumentar esta consistência.

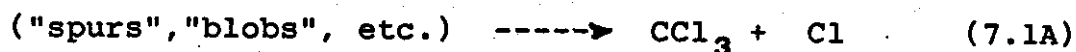
Estas observações de caráter genérico e que acabamos de considerar, nortearam toda a proposição de mecanismos para as nossas reações, onde, dentro deste contexto, procuramos empregar as espécies que a literatura, comprovou estarem presentes nas radiólises de CCl_4 , CBr_4 e perhaletos correlacionados (veja Capítulo 4).

Uma vez, feitos estes comentários preliminares, vamos à proposição dos prováveis mecanismos para as reações de radiólise da solução diluída de CBr_4 em CCl_4 .

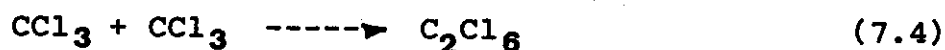
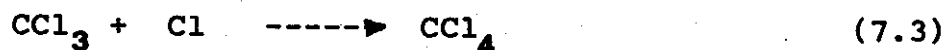
A primeira consideração que devemos fazer, foi originada da igualdade observada entre os produtos da radiólise e da termólise. Este fato sugere que na radiólise as espécies com elevada energia, formadas na interação inicial da radiação gama nos "spurs", "blobs" e raios delta, reagem entre si, perdem energia na forma de luz e calor, e se transformam em espécies mais estáveis, como radicais, antes de iniciarem o processo de difusão para o resto da solução.

Estes radicais foram provavelmente, os mesmos que são responsáveis pela decomposição térmica e fotoquímica do CCl_4 e do CBr_4 , daí a igualdade dos produtos. Apesar desta igualdade, convém lembrar que, na radiólise podemos ter regiões com elevada concentração destas espécies, permitindo recombinações pouco prováveis de ocorrerem na termólise e na fotólise.

Os processos iniciais da radiólise das soluções diluídas de CBr_4 em CCl_4 são consequência da partição da energia da radiação absorvida pelas soluções. No capítulo anterior mostramos que o CCl_4 é responsável por 97,3% desta absorção, portanto a reação mais provável de ocorrer extensamente, é a radiólise do CCl_4 .

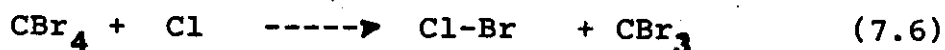
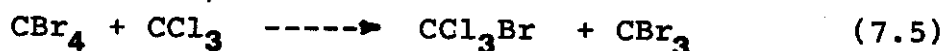


Que sofre uma forte competição dos processos de recombinação:

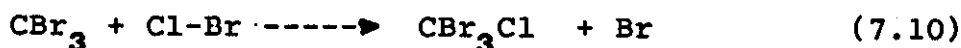
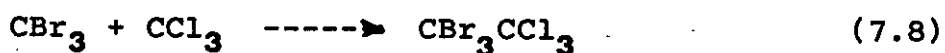
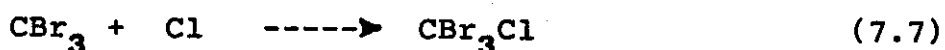


Os processos de recombinação representados pelas equações 7.2 a 7.4 devem ocorrer principalmente, antes que estas espécies se afastem por difusão das regiões onde são formadas. Esta hipótese já foi considerada por Bibler(12) para a reação 7.4.

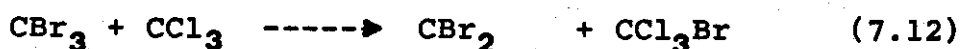
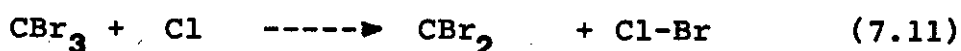
Os radicais CCl_3 e Cl que escapam das reações de recombinação se difundem na solução e reagem com as moléculas de CBr_4 .



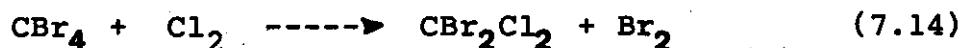
As reações 7.5 e 7.6 provavelmente produzem na solução durante a irradiação, uma concentração de CBr_3 que permite que ocorram de maneira significativa as reações:



Como processos alternativos para as reações 7.7 e 7.8 podemos sugerir:



O CBr_2Cl_2 foi formado provavelmente pelas reações:



A reação 7.14 não é provavelmente uma reação elementar. Ela foi proposta, em função de dois fatos experimentais que passamos a relatar, para justificar a inclusão desta reação como parte da sugestão de mecanismo.

Por não dispormos de CClBr_3 , tentamos prepará-lo pela substituição de um bromo do CBr_4 por cloro. Para tal, dissolvemos CBr_4 em CCl_4 saturado de cloro gasoso, expondo a solução à luz. Após lavagem para eliminar o excesso de cloro e o bromo formado, injetamos a mistura no cromatógrafo. Observamos com surpresa que o produto formado em maior quantidade foi o CCl_2Br_2 acompanhado da formação de pequenas quantidades dos outros peraléticos.

O outro fato que nos levou à proposição da reação 7.14 (como frisamos ela provavelmente deve ocorrer segundo um mecanismo próprio, e não como etapa única como sugerido) foi a tentativa de dosagem de halogênios livres na solução, via iodometria. Os resultados quantitativos, obtidos desta tentativa não foram satisfatórios, por isto não os relatamos, porém eles deixaram patente pela quantidade de iodo formado, que havia uma elevada concentração de halogênio livre na solução radiolisada, provavelmente cloro e bromo (as ampolas radiolisadas apresentavam a cor característica das soluções de bromo em CCl_4 .)

Consideramos até aqui, as reações produzidas pelas espécies originadas da radiólise inicial do CCl_4 sobre as moléculas do soluto. A adição das espécies formadas pela reduzida radiólise

do CBr_4 (2,7% da radiação absorvida) não altera a reações propostas pois são formadas a partir dela as espécies já consideradas nas reações anteriores.



O conjunto de reações que propusemos, constituem ao nosso ver, um mecanismo razoável para parte das reações que ocorrem nas radiólises das soluções diluídas de CBr_4 em CCl_4 , porque ao propô-las tivemos o cuidado de considerar apenas as espécies, cujas presenças estão bem estabelecidas nas radiólises destes compostos puros ou com vários sequestradores.

Consideramos também que as reações propostas são termodinamicamente razoáveis, pois na sua maioria, foram reações de deslocamento do Br por radicais Cl e CCl_3 ou então reações de recombinações radicalares.

As reações que propusemos até aqui como responsáveis pela formação de alguns dos produtos da radiólise, concordam em muitos pontos com os resultados obtidos.

Assim, a reação 7.5 tem uma elevada probabilidade de ocorrer, o que justifica o fato de CCl_3Br ser um dos produtos de maior rendimento, da mesma forma que as reações 7.7 e 7.10, se considerarmos a concentração de CBr_3 significativa durante a radiólise, justifica o rendimento elevado de CClBr_3 .

O rendimento elevado de CCl_3Br , também é justificado pelo fato desta substância não reagir apreciavelmente com Cl, regenerando CCl_4 , conforme Bibler (12).

Outros pontos que consideramos foram a formação dos compostos C_2Cl_4 e C_2Cl_6 , e os valores de G obtidos. Considerando que, a concentração de C_2Cl_4 presente nas soluções radiolisadas é muito pequena e independente da dose, concluímos que o CBr_4 não é um sequestrador eficiente para as espécies Cl e Cl_2 .

Esta afirmação está de acordo com Bibler(12), que propôs que, a presença de sequestradores eficientes para estas espécies, é a condição necessária para se obter o C_2Cl_4 como produto nas radiólises de soluções tendo CCl_4 como solvente, pois estes sequestradores protegem o C_2Cl_4 da reação com Cl e Cl_2 , evitando que ele se transforme em C_2Cl_6 .

Temos portanto dois processos que podem ser responsáveis pela formação do C_2Cl_6 : a recombinação dos radicais CCl_3 nos "spurs" (reação 7.4) e a reação de C_2Cl_4 com as espécies Cl e Cl_2 .

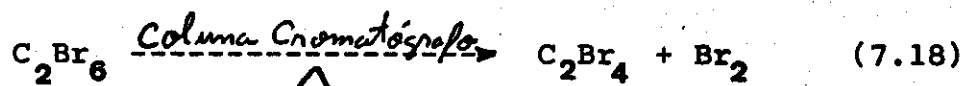
Os valores de G obtidos para alguns dos produtos das radiólises, são muito menores do que os valores de G para os mesmos produtos em radiólises de CCl_4 com outros sequestradores o que reforça a hipótese de que CBr_4 não é um sequestrador eficiente para as espécies originadas da radiólise do CCl_4 .

As considerações que fizemos até aqui, envolvem os produtos da radiólise sobre os quais não temos dúvidas a respeito de sua formação. Discutiremos em seguida a provável formação dos compostos cuja identificação e presença não foi conclusiva, entre os quais, os perhaletos insaturados.

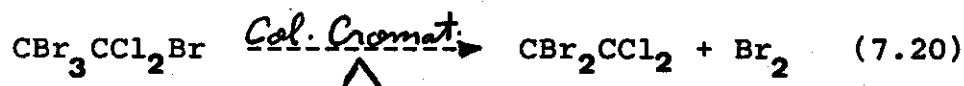
Uma das primeiras hipóteses que consideramos foi que estes compostos não estariam presentes na mistura radiolisada, mas se-

riam formados pela decomposição na coluna cromatográfica, dos perhaletos saturados correspondentes.

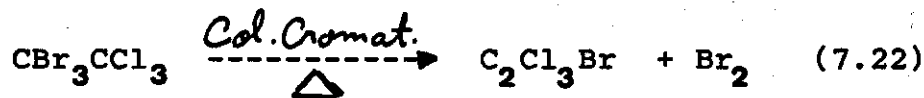
Desta forma tentamos explicar a provável formação do C_2Br_4 , a partir de C_2Br_6 . Assim:



Podemos nesta direção, considerar também a presença dos radicais CCl_2 e CBr_2 e as suas reações de inserção, cuja participação, em radiólises de perhaletos foi proposta por vários autores (veja Capítulo 4).

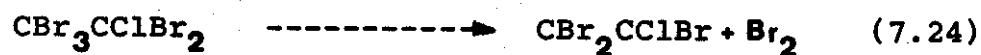


ou ainda:

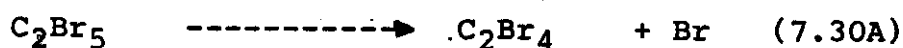
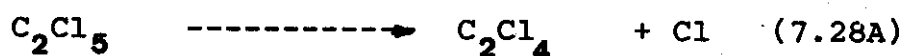
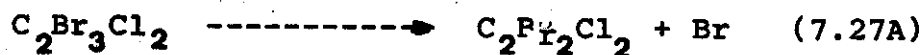


As reações 7.11 e 7.12 consideradas como processos alternativos para a reação entre o radical CBr_3 e as espécies Cl e CCl_3 pode se constituir numa fonte significativa de CBr_2 .

A partir desta hipótese podemos escrever:



A hipótese de uma concentração significativa de CCl_2 e CBr_2 pode sugerir a formação destes compostos insaturados, também na solução radiolisada:



Finalizando esta proposta de mecanismo, podemos a partir deste conjunto de reações prováveis, ter uma idéia de parte das reações da radiólise das soluções diluídas de CBr_4 em CCl_4 . Neste conjunto, as reações de 7.1 a 7.16 são mais prováveis que as demais e explicam no nosso sistema a formação dos compostos caracterizados com uma boa dose de segurança.

7.5) Conclusões finais.

No final deste capítulo e final da apresentação deste trabalho (mas não o final do estudo da radiólise das soluções de CBr_4 em CCl_4) queremos retomar os objetivos propostos no Capítulo 4 e que nortearam as discussões.

Podemos dizer que a maioria destes objetivos foi alcançada de modo satisfatório e tendo em vista os resultados obtidos fazer uma avaliação das reações de "SCRAMBLING" como possível rota de síntese.

Estas reações, ao nosso ver, podem se tornar reações de interesse para a síntese de alguns compostos, desde que o conhecimento dos mecanismos, pelos quais as reações se processam em condições tão energéticas, seja aumentado.

APÊNDICE I

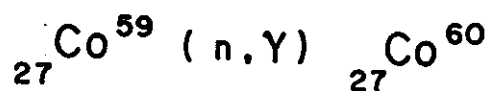


Figura A.1. Formação de ${}^{60}\text{Co}$ a partir de ${}^{59}\text{Co}$.

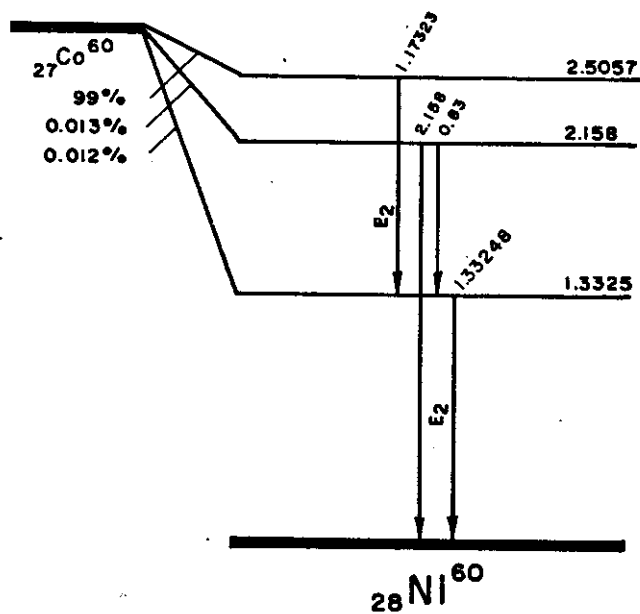


Figura A.2. Transições nucleares para o ${}^{60}\text{Co}$ responsáveis pela emissão da radiação gama característica para este radioisótopo.

APÊNDICE II

II.1) Definição de G:

$G(i)$ = número de moléculas da substância i , transformadas quimicamente (isto é, formadas se produtos, consumidas se reagentes) pela absorção de uma dose de radiação igual a 100 eV.

II.2) Relações de equivalência entre as unidades de dose de radiação.

$$1 \text{ rad} = 6,2414 \times 10^{13} \text{ eV/g} = 0,01 \text{ J/kg}$$

$$1 \text{ Gy} = 100 \text{ rads} = 1 \text{ J/kg}$$

APÊNDICE III

Tabelas das abundâncias relativas dos GC-MS das Figuras:
6.10 a 6.16 e de 6.18 a 6.25.

Tabela A.1. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da
solução padrão, com $t_R = 1,83$ min. (Figura 6.10)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	30.8	79.1	13.9	121.0	27.9
49.1	9.7	81.0	15.0	122.0	0.4
58.6	0.3	82.1	24.6	123.0	3.2
59.6	0.3	84.1	17.1	125.9	3.1
60.5	0.1	86.0	3.0	127.9	3.7
63.2	0.8	91.0	4.0	129.9	1.0
64.0	0.1	93.1	3.6	160.9	17.9
65.0	0.3	114.0	0.9	162.9	28.5
70.1	0.4	117.0	100.0	164.9	12.5
72.0	0.4	119.0	89.9	166.9	1.7

Tabela A.2. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da
solução padrão, com $t_R = 2,74$ min. (Figura 6.11)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	45.9	74.0	0.1	128.9	86.7
49.1	14.2	82.0	12.2	131.0	81.7
50.2	0.3	83.1	2.1	132.9	26.5
53.6	0.2	84.1	6.7	133.9	0.7
54.1	0.2	85.1	0.4	134.9	2.7
56.0	0.2	86.1	1.0	156.7	0.2
59.1	23.1	90.9	0.1	162.1	0.3
61.1	8.1	94.1	48.8	163.9	78.9
62.1	0.2	96.0	31.3	165.9	100.0
64.5	0.5	98.0	4.9	167.9	48.2
65.5	0.7	115.4	0.2	168.9	1.6
66.5	0.2	117.0	1.0	169.9	10.2
67.2	0.2	118.9	0.8	171.0	0.4
70.0	0.6	121.0	0.5	171.8	0.8
72.0	0.4				

Tabela A.3. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da solução padrão, com $t_R = 3,56$ min. (Figura 6.12)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	25.5	84.0	13.0	123.0	0.4
49.2	7.5	86.1	2.4	125.9	9.8
50.1	0.2	88.8	0.1	127.9	13.9
52.1	0.1	91.1	9.1	128.8	0.4
55.1	0.2	93.1	9.1	129.9	3.4
58.7	0.2	97.9	0.2	131.7	0.1
59.9	0.2	99.8	0.1	157.9	0.8
63.1	4.2	102.4	0.1	160.9	62.6
64.1	0.2	103.4	0.4	162.8	100.0
65.1	1.4	104.4	0.4	164.9	45.9
67.0	0.1	105.4	0.1	166.9	7.1
68.4	0.1	107.0	0.2	167.8	0.1
70.0	0.4	109.0	0.2	169.9	0.4
72.0	0.3	112.6	0.2	171.8	0.6
74.1	0.1	114.0	0.6	173.8	0.3
76.8	0.1	117.0	13.3	204.8	5.3
79.0	24.2	119.0	13.0	207.2	12.4
81.0	25.4	121.0	4.7	209.1	8.9
82.1	19.0	122.1	0.1	211.2	1.5

Tabela A.4. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da solução padrão, com $t_R = 6,42$ min. (Figura 6.13)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
46.0	5.4	79.1	23.6	157.9	6.8
47.1	21.6	81.1	30.4	160.1	5.4
49.1	0.7	82.1	10.1	160.8	9.5
51.6	3.4	84.0	4.1	162.9	15.5
53.5	4.7	91.1	15.5	164.9	7.4
55.3	4.7	93.0	12.8	169.7	5.4
57.7	4.1	109.0	5.4	171.8	6.8
58.4	4.7	116.0	4.7	173.8	5.4
63.1	4.7	117.0	10.1	204.8	42.6
65.0	6.1	119.0	12.2	207.2	100.0
69.2	4.7	120.9	4.7	209.2	64.9
71.0	5.4	125.9	18.9	211.2	14.9
73.6	4.1	127.9	28.4	250.9	2.0
75.8	4.7	130.0	6.8	253.0	2.0

Tabela A.5. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da solução padrão, com $t_R = 10,18$ min. (Figura 6.14)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	11.9	86.0	1.2	162.9	17.1
49.1	3.8	87.0	0.5	164.8	8.0
50.2	0.5	88.1	0.4	166.0	0.4
51.2	0.4	91.0	51.0	166.9	1.3
53.5	0.4	93.1	51.7	167.7	0.4
55.3	0.2	94.0	0.8	169.9	29.1
56.2	0.3	98.3	0.5	171.9	56.0
57.6	0.5	98.7	0.3	173.9	26.9
58.6	0.3	103.3	0.7	175.0	0.6
60.1	0.6	104.5	0.5	204.8	12.4
61.2	0.4	107.0	10.6	207.2	27.5
63.1	11.3	109.0	11.2	209.2	21.2
64.2	0.8	113.9	0.3	211.2	4.1
65.1	3.7	117.0	14.4	233.3	0.2
69.2	0.5	119.0	14.3	235.2	0.2
70.1	0.3	121.0	5.4	247.3	0.1
71.3	0.3	123.0	0.7	249.0	36.6
72.0	0.5	124.5	1.2	251.0	97.2
73.1	0.3	125.9	8.0	253.0	100.0
76.0	0.5	127.9	9.4	255.1	30.7
77.2	0.6	129.9	2.4	256.0	0.2
79.1	77.4	157.8	4.8	314.1	0.1
81.0	84.9	159.8	8.4	330.0	0.2
82.1	7.3	160.9	11.2	331.9	0.4
84.1	4.8	161.8	3.9	333.9	0.2
85.2	0.4				

Tabela A.6. Abundâncias relativas para o pico do CG-MS da solução padrão, com $t_R = 11,08$ min. (Figura 6.15)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	34.9	83.1	7.0	130.9	13.9
49.1	11.6	84.0	14.2	132.9	5.0
50.3	0.2	85.0	1.1	135.0	0.7
53.2	0.2	86.1	1.9	163.9	25.7
54.5	0.2	94.1	28.0	165.9	37.6
56.1	0.2	95.9	23.2	167.9	20.6
59.1	13.3	97.0	0.6	169.9	4.2
61.1	4.9	98.0	3.9	170.9	0.2
63.5	0.2	99.1	0.3	171.9	0.3
64.6	0.3	100.4	0.3	196.8	0.2
65.3	0.2	101.4	0.2	198.8	41.8
65.8	0.3	106.3	0.2	200.8	66.7
67.9	0.2	117.1	87.4	202.9	40.5
70.0	1.1	119.0	100.0	204.8	14.6
72.1	0.9	121.0	33.3	205.9	0.4
74.1	0.2	123.0	3.4	207.2	2.2
78.6	0.2	127.5	0.2	209.2	0.2
80.0	0.2	128.9	13.9	270.2	0.1
82.0	23.0				

Tabela A.7. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da solução padrão, com $t_R = 14,80$ min. (Figura 6.16)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
49.1	0.3	113.4	0.3	186.0	43.6
52.2	0.4	117.1	0.4	186.8	1.2
53.4	0.4	130.3	0.7	235.2	0.2
55.2	0.1	131.4	1.5	251.3	0.1
62.0	0.4	132.4	1.2	261.1	14.9
64.0	0.3	133.5	0.6	263.0	40.4
76.0	0.2	157.8	3.4	265.1	42.1
79.1	57.7	159.8	5.6	267.1	14.0
81.0	57.9	161.8	3.4	268.0	0.3
82.0	1.4	169.9	3.7	314.1	0.1
91.1	24.0	170.9	4.1	340.0	10.3
93.1	25.7	171.9	12.2	341.9	40.6
94.1	0.3	172.9	4.0	343.9	57.5
95.1	0.4	173.9	3.6	345.9	40.5
103.0	51.8	181.9	52.1	347.9	10.7
105.0	58.8	183.9	100.0	348.9	0.2
106.0	1.4				

Tabela A.8. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 2,14$ min. (Figura 6.18)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	34.1	79.0	16.2	121.0	32.5
49.1	11.4	81.0	17.5	123.0	3.6
58.6	0.4	82.1	29.8	125.9	3.3
59.6	0.3	84.0	18.8	127.9	3.6
60.6	0.1	86.1	3.0	129.9	1.0
63.1	1.0	91.0	4.7	160.9	19.5
64.1	0.1	93.1	4.6	162.9	31.5
65.1	0.3	114.0	0.8	164.9	14.5
70.0	0.6	117.0	90.1	166.9	2.0
72.0	0.4	119.0	100.0		

Tabela A.9. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 3,44$ min. (Figura 6.19)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	20.4	95.0	0.1	138.7	0.1
49.1	7.1	95.4	0.3	140.2	0.2
50.1	0.2	97.0	0.1	140.8	0.2
51.0	0.2	99.7	0.1	141.7	0.2
51.6	0.2	100.9	0.2	143.6	0.2
53.5	0.4	102.3	0.3	144.6	0.1
55.1	0.2	103.5	0.4	149.5	0.1
58.7	0.2	104.4	0.3	152.4	0.1
59.9	0.1	106.9	0.1	154.6	0.2
63.1	2.7	107.7	0.1	155.6	0.1
64.9	1.0	109.7	0.2	157.9	0.9
66.9	0.1	111.6	0.2	160.9	62.9
70.0	0.2	112.2	0.2	162.9	100.0
71.1	0.2	113.9	0.5	164.8	48.9
76.2	0.2	117.0	9.6	166.9	5.3
77.0	0.1	119.0	8.1	168.1	0.1
79.1	18.6	121.0	2.8	169.7	0.3
81.0	21.0	121.9	0.2	171.8	0.7
82.0	17.7	123.0	0.5	173.9	0.4
84.1	11.1	124.2	0.2	204.8	6.1
85.1	0.3	125.9	10.8	207.2	12.3
86.0	2.0	127.9	14.6	209.2	8.5
87.6	0.1	129.8	3.6	210.1	0.2
89.0	0.2	132.6	0.1	211.2	1.7
89.6	0.2	133.6	0.2	216.3	0.1
91.0	8.2	134.9	0.2	217.2	0.1
93.0	8.8	138.2	0.1	221.9	0.1

Tabela A.10. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 6,08$ min. Figura (6.20)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.2	15.1	100.8	0.1	142.7	0.2
49.1	5.4	102.5	0.5	157.8	1.2
52.1	0.2	103.5	1.3	159.9	2.6
53.8	0.1	104.5	0.8	160.9	9.3
56.6	0.1	105.5	0.2	162.9	13.3
57.8	0.2	107.0	0.7	164.8	7.5
60.1	0.2	107.9	0.1	166.8	1.1
63.1	5.6	108.9	1.2	169.9	2.3
65.0	1.5	114.0	0.4	171.9	4.5
73.8	0.1	117.0	8.0	173.9	1.9
76.1	0.3	119.0	7.8	185.1	0.1
79.0	27.6	119.9	0.1	201.9	0.1
81.0	25.4	121.0	2.5	202.8	0.2
82.0	4.4	122.0	0.2	204.8	46.8
84.1	2.3	123.1	0.5	207.2	100.0
86.0	0.5	125.9	18.5	209.2	62.8
87.3	0.1	127.9	24.1	211.2	13.6
91.1	13.8	129.9	5.3	212.2	0.2
93.1	12.4	131.4	0.1	249.0	0.5
94.0	0.2	132.5	0.1	251.1	1.4
96.0	0.1	134.2	0.1	253.1	1.3
99.0	0.1	135.1	0.1	255.0	0.4
100.0	0.1	138.1	0.2		

Tabela A.11. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 9,92$ min. (Figura 6.21)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.2	11.2	99.8	0.2	160.9	15.2
49.1	4.4	102.3	0.6	161.9	4.9
50.6	0.3	103.4	0.4	162.9	26.8
53.1	0.1	104.6	0.3	164.8	11.1
54.7	0.3	107.0	9.2	166.9	1.5
56.6	0.3	108.9	8.8	168.0	0.5
58.1	0.1	109.9	0.2	169.9	27.5
58.7	0.3	112.4	0.2	171.9	54.8
60.1	0.5	114.0	0.8	173.9	28.5
63.1	9.6	117.0	12.3	174.9	0.6
64.0	0.5	118.0	0.7	181.0	0.2
65.0	3.1	119.0	14.2	183.7	0.2
66.1	0.2	121.0	4.4	184.3	0.1
66.9	0.3	122.0	0.4	189.0	0.1
70.0	0.6	123.1	0.8	196.6	0.1
72.0	0.2	124.4	1.2	198.2	0.1
73.9	0.2	125.9	9.4	201.9	0.2
76.0	0.4	127.9	11.3	204.8	17.0
79.0	82.4	129.9	2.6	207.2	37.7
81.0	72.5	130.9	0.2	209.2	24.7
82.1	7.4	133.7	0.2	211.2	5.5
84.1	4.3	134.9	0.2	212.2	0.2
85.2	0.4	135.6	0.1	219.4	0.2
86.1	1.0	137.2	0.2	246.4	0.1
87.1	0.4	138.5	0.3	249.1	36.0
89.1	0.3	139.1	0.2	251.1	99.6
91.1	51.2	144.3	0.2	253.1	100.0
93.1	50.0	145.2	0.2	255.0	32.3
94.2	0.5	146.5	0.2	256.1	0.3
95.1	0.2	148.6	0.3	330.0	0.3
96.1	0.2	157.9	4.0	332.0	0.3
97.1	0.2	159.9	8.4	334.0	0.2
98.0	0.5				

Tabela A.12. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 10,78$ min. (Figura 6.22)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
47.1	31.0	97.1	0.6	149.3	0.2
49.1	9.1	98.0	3.3	150.8	0.3
50.2	0.6	99.1	0.2	151.3	0.3
51.2	0.1	100.4	0.3	157.7	0.3
52.6	0.4	101.7	0.4	161.6	0.4
54.5	0.2	102.4	0.3	163.9	29.2
55.9	0.3	103.3	0.2	165.9	33.2
56.4	0.3	104.0	0.4	167.9	17.5
59.2	10.8	105.2	0.3	169.0	0.5
61.1	3.1	106.0	0.3	169.9	4.0
64.2	0.3	113.1	0.2	172.0	0.3
66.5	0.3	114.9	0.5	174.9	0.2
68.5	0.3	117.0	97.2	177.9	0.3
70.1	1.1	119.1	100.0	182.6	0.3
72.0	0.6	121.0	33.4	189.4	0.2
73.0	0.2	122.0	0.8	194.6	0.2
74.2	0.4	123.0	4.3	198.9	38.2
75.1	0.3	126.4	0.4	200.9	66.2
78.0	0.3	128.9	12.8	202.9	42.1
79.9	0.1	131.0	11.1	204.9	14.1
82.0	19.0	131.7	0.7	206.2	0.6
83.1	7.4	132.9	4.3	207.3	1.7
84.1	12.6	134.0	0.5	208.3	0.3
85.2	1.1	134.9	0.7	212.7	0.2
86.1	1.7	137.1	0.3	213.3	0.2
87.4	0.5	142.3	0.3	215.0	0.2
89.3	0.2	143.1	0.3	217.1	0.1
94.1	28.6	143.5	0.3	233.0	0.1
96.0	18.9	148.0	0.3		

Tabela A.13. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 13,86$ min. (Figura 6.23)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
46.2	4.6	94.1	38.4	167.9	47.4
47.1	41.0	96.0	28.9	169.8	9.5
49.1	14.7	98.0	4.9	172.2	2.1
50.1	0.3	99.2	1.3	172.7	2.1
51.2	0.8	100.2	2.1	174.9	3.1
52.9	4.6	102.2	0.5	177.0	2.3
53.5	2.8	102.8	2.8	178.4	2.3
54.2	4.4	104.1	2.8	183.8	2.1
56.3	2.3	105.0	8.8	185.3	1.8
57.2	1.8	106.1	2.3	191.1	1.3
57.7	2.8	107.0	3.6	198.8	61.1
59.1	22.9	108.5	1.3	200.9	100.0
60.1	4.1	111.6	2.1	202.9	68.8
61.1	10.1	114.0	3.1	204.8	22.9
63.3	2.8	117.0	32.2	207.3	4.6
65.8	1.0	119.0	33.8	208.2	4.4
67.2	2.3	120.2	2.8	209.2	0.8
68.7	2.6	121.0	13.7	210.2	7.7
69.5	2.3	125.9	1.8	212.2	4.6
70.2	1.0	127.9	3.4	214.2	1.3
71.7	2.8	129.0	32.7	238.2	1.0
72.1	1.3	130.9	33.0	243.2	1.8
72.9	1.0	132.9	12.1	245.1	3.9
74.7	3.6	134.1	2.3	247.2	2.6
75.8	0.8	137.8	2.3	249.1	0.5
76.9	3.4	139.8	4.4	249.8	0.5
79.1	8.0	141.7	2.8	251.1	0.3
81.1	5.7	143.4	2.1	260.9	0.5
82.0	18.8	148.5	3.1	280.0	0.3
83.2	1.8	158.8	2.1	282.1	0.5
84.0	12.1	160.9	29.9	298.0	0.3
84.9	1.5	162.9	57.7	314.2	0.3
88.4	1.5	163.9	65.7	346.8	0.3
91.1	1.3	164.8	21.4	370.1	0.3
93.1	3.4	165.9	82.5		

Tabela A.14. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 16,72$ min. (Figura 6.24)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
45.9	20.7	94.1	79.3	167.9	39.7
47.3	29.3	96.0	62.1	168.7	1.7
49.5	20.7	100.5	3.4	169.8	15.5
49.9	13.8	102.2	27.6	172.6	15.5
52.0	12.1	103.1	6.9	173.0	13.8
52.6	17.2	104.0	1.7	173.9	20.7
54.3	22.4	104.9	37.9	175.0	12.1
55.4	17.2	106.2	17.2	176.9	10.3
57.1	8.6	107.0	15.5	178.6	13.8
59.2	41.4	108.4	13.8	182.9	12.1
61.1	29.3	111.1	8.6	185.1	5.2
63.2	5.2	112.1	1.7	193.1	12.1
64.2	5.2	112.9	13.8	196.4	5.2
65.0	12.1	116.2	12.1	202.9	12.1
67.4	10.3	117.1	37.9	204.8	29.3
68.4	13.8	119.1	32.8	206.1	13.8
69.0	5.2	119.9	20.7	207.2	48.3
69.4	17.2	121.1	31.0	208.3	48.3
70.1	1.7	124.2	1.7	209.2	36.2
71.0	12.1	127.7	10.3	210.3	84.5
72.4	13.8	128.9	100.0	212.2	50.0
77.0	1.7	131.0	84.5	214.2	15.5
78.1	15.5	133.0	15.5	215.7	13.8
79.0	12.1	134.1	10.3	243.2	31.0
81.2	6.9	134.9	15.5	245.2	50.0
82.0	12.1	135.9	12.1	247.2	41.4
82.8	17.2	137.9	27.6	249.1	24.1
84.0	10.3	139.9	32.8	255.0	5.2
85.0	13.8	140.8	15.5	279.7	3.4
86.6	1.7	144.1	13.8	286.0	1.7
88.6	17.2	147.9	19.0	289.0	3.4
89.7	8.6	150.5	15.5	295.6	3.4
90.3	13.8	162.0	15.5	323.9	1.7
91.3	17.2	163.9	44.8	326.0	3.4
92.1	13.8	165.9	74.1	339.4	1.7
93.1	6.9				

Tabela A.15. Abundâncias relativas para o pico do GC-MS da amostra irradiada, com $t_R = 19,38$ min. (Figura 6.25)

MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE (%)	MASS	ABUNDANCE
45.8	8.1	113.7	10.8	200.7	3.2
47.2	30.6	116.1	4.8	208.2	44.6
48.3	2.7	116.9	15.1	210.3	78.0
49.0	16.7	119.0	11.3	211.1	4.8
51.0	1.1	120.1	4.8	212.3	48.4
51.9	1.6	121.0	8.1	213.4	4.3
52.7	4.3	122.2	2.2	214.2	12.4
56.2	2.2	123.1	8.6	216.1	0.5
59.2	33.9	124.4	3.8	217.4	2.7
60.1	5.4	126.0	13.4	219.1	9.7
61.1	16.7	126.9	12.9	221.2	4.3
62.0	4.8	128.0	17.7	238.3	1.6
62.9	1.1	128.9	38.7	240.8	1.1
63.8	0.5	129.8	5.4	249.1	12.4
64.4	5.4	131.0	18.8	251.1	25.3
65.0	1.1	132.1	1.6	252.1	22.6
66.0	3.2	132.9	7.0	253.1	32.3
66.9	2.2	133.5	5.4	254.1	57.5
67.3	3.8	134.9	6.5	255.3	11.3
68.4	2.2	136.9	3.8	256.1	48.4
69.5	2.2	138.0	48.4	258.1	12.4
71.1	6.5	138.8	4.8	260.3	1.6
72.5	0.5	140.0	64.5	272.1	1.1
73.1	2.2	141.9	21.0	277.4	0.5
74.0	0.5	143.3	5.9	284.2	0.5
75.4	5.4	144.2	4.8	287.0	16.1
77.3	8.6	149.2	3.8	289.1	35.5
79.1	32.8	152.9	3.8	291.0	41.4
81.1	33.9	153.5	4.3	293.0	21.0
81.9	5.4	156.1	3.8	294.2	0.5
84.0	3.2	157.8	5.9	295.1	5.4
85.2	1.1	159.8	3.8	297.0	0.5
88.3	4.3	160.8	3.2	298.0	0.5
89.3	3.2	165.5	5.4	324.2	0.5
91.1	16.7	168.2	3.2	331.1	0.5
92.1	5.9	169.9	7.5	333.0	1.1
93.0	18.3	171.9	12.4	335.0	1.6
94.1	56.5	173.0	58.6	337.0	1.6
96.0	33.9	175.0	100.0	355.5	0.5
98.0	10.2	176.9	43.0	365.9	0.5
101.4	4.8	177.8	2.7	367.9	2.7
103.1	16.1	179.0	4.3	369.9	5.4
104.1	5.9	182.1	3.8	371.8	3.2
105.0	20.4	183.9	3.8	372.8	0.5
110.3	2.2	186.7	4.8	373.9	1.6
111.1	3.2	189.0	4.3	387.8	0.5
112.1	4.8	191.9	3.2		

BIBLIOGRAFIA:

- (1) FRICKE, H. & MORSE, S. Am. J. Roentgenol. Radium Therapy, 18, 430 (1927). Phil. Mag. 7, 129 (1930)
- (2) FRICKE, H./ et al/ J. Chem Phys. 6, 229, (1928)
- (3) GEHRINGER, P. / et al/ Int. J. Radiat. Isot. 36, 313, (1985)
- (4) MURTA, A.L.M. Análises cromatográficas de misturas de compostos $C_xCl_yBr_z$ (x= 1 e 2) ativos ou sem atividade. Campinas, Unicamp/Instituto de Química, 1982.
Tese (Doutorado)
- (5) PIRES VALENTE, A.L. Desenvolvimento e avaliação de métodos cromatográficos para compostos do tipo $C_xCl_yBr_zH_n$ Campinas, Unicamp/Instituto de Química, 1984.
Tese (Doutorado)
- (6) PAUL GUNTHER, H.D./et al/ Z. Elektrochem 34, 616 (1928)
- (7) CHEN, T.H./et al/ J. Phys. Chem. 64, 1023 (1961)
- (8) JOHNSTON, F.J./et al/ J. Phys. Chem. 65, 728 (1961)
- (9) ABRANSON, F.D./et al/ J. Am. Chem. Soc. 84, 2285 (1962)
- (10) VENKATESWARLU, P. Phys. Rev. 77, 79 (1950)
- (11) KHALFAWI, T.E. & GILLES, J.A. Compt. rend. 242, 1716 (1956)
- (12) BIBLER, N.E. J. Phys. Chem. 75, 24 (1971)
- (13) WERNER, H.R. & FIRESTONE, R.F. J. Phys. Chem. 69, 840 (1965)

- (14) COOPER, R. & THOMAS, J.K. Nanosecond Pulse Radiolysis of Carbon Tetrachloride. Radiation Chemistry III. Advances in Chemistry Series. 82 (1968)
- (15) SHIDA, T. & HAMILL W.H. J. Chem. Phys. 44, 2369 (1966)
- (16) HA, T.K./et al/ Chem. Phys. Lett. 65, 16 (1979)
- (17) BREDE, O./et al/ Ber. Bunsenger. Phys. Chem. 84, 63 (1980)
- (18) TAKASHI, S./et al/ Bull. Chem. Soc. Jpn. 55, 2341 (1982)
- (19) BUHLER, R.E. Radiat. Phys. Chem. 21, 139 (1983)
- (20) SZWARC, M. & SEHON, A.H. J. Chem. Phys. 19, 656 (1951)
- (21) HAUTECLOQUE, S. & NGUYEN, T.M.N. C. R. Acad. Sc. Paris Serie C 273, 569 (1971)
- (22) SISTEK, I./et al/ Ceskoslovenska Akademiil Ved, U.J.V. 2552 Ch. and U.J.V. 2562 Ch.
- (23) MISHRA, S.P. & SYMONS, M.C.R. Int. J. Radiat. Phys. Chem. 7, 617 (1975)
- (24) BAJAV, P.N. & IYER, R.M. Radiat. Phys. Chem. 16, 21 (1980)
- (25) COLLINS, K.E./et al/ J. Phys. Chem. 76, 3331 (1972)
- (26) SPINKS, J.W.T. & WOODS, R.J. An Introduction to Radiation Chemistry. Second Edition. John Wiley & Sons.
- (27) CIOLA, R. Introdução à Cromatografiaem fase gasosa. Primeira edição. Edgard Blucher Ltda. (1973)
- (28) BACCAN, N./et al/ Química Analítica Quantitativa Elemental. Edgard Blucher Ltda. (1973)
- (29) BALL, D.L./et al/ Anal. Chem. 40, 129 (1968)

- (30) McNAIR, H.M. & BONELLI, E.J. Basic gas chromatography.
5 ed. Berkley. Varian. (1969)
- (31) PRETSCH C.S.S. Tables of Spectral Data for Structure
Determination of Organic Compounds. Springer Verlag
(1983)
- (32) BREITMAIER, H.V. Atlas of Carbon- 13, NMR Data.
- (33) VAN DEN DOOL, H. & KRATZ P.D. J. Chromatog. II, 463
(1963)