

Redação final da tese apresentada
por Maria Guadalupe Albarrán
Sanchez no dia 13 de março de
1986 e aprovada pela Comissão
Julgadora
21 de março de 1986
Carol H. C.

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"RADIÓLISE DE $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ "

MARÍA GUADALUPE ALBARRÁN SANCHEZ

ORIENTADORA: PROFA. CAROL H. COLLINS

TESE DE DOUTORADO

1986

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

Com carinho aos meus pais
Laurito e Verulita, meus
irmãos e sobrinhos.

Com ternura a Enrique.

AGRADECIMENTOS

- A Profa. Carol H. Collins pela orientação apoio, e incentivo neste trabalho.
- Ao Prof. Kenneth E. Collins pelas discussões e sugestões realizadas nesta pesquisa.
- Ao Dr. Marcos Rosenbaum P., Diretor do Centro de Estudios Nucleares da Universidad Nacional Autónoma de México, pela oportunidade para a realização deste trabalho.
- A Dra. Isabel Cristina Jardim pela gentileza e paciência na revisão do idioma português neste trabalho.
- Ao Prof. Nelson Eduardo Durán Caballero pela colaboração especialmente para o uso do equipamento de cintilação líquida.
- Ao Prof. Walter Martins pela colaboração e amizade.
- A Pierina Sueli Bonato pela amizade e convivência familiar.
- Aos colegas do Instituto de Química, em especial a Abi, Bel I, Bell II, Bertran, Cida, Cris, Eliana, Expedito, Joãozinho, Martha, Pires, Solange e Valim pela colaboração e convivência.
- Ao CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura), Piracicaba, S.P. e a IBRAS, Campinas S.P., pela colaboração na irradiação das amostras.
- A Diretoria do Instituto de Química da UNICAMP pela oportunidade concedida.
- A UNAM, CNPq e CAPES pelo apoio financeiro.

ÍNDICE

Resumo

Abstract

CAPÍTULO 1

Pag.

Parte 1 - EFEITO DA RADIAÇÃO EM SÓLIDOS

1.1.1 - Introdução.....	1
1.1.2 - Danos por radiação em sólidos.....	1
1.1.2.1 - Buraco-elétron aprisionado.....	2
1.1.2.2 - Centros de cor.....	2
1.1.3 - Processos físicos originados pela interação da radiação com a matéria.....	4
1.1.4 - Processos químicos originados pela interação da radiação com a matéria.....	6
1.1.5 - O LET e o valor G.....	8
1.1.6 - Produtos radiolíticos primários e secundários...	8

Parte 2 - RADIOÁLISE DE CARBONATOS NO ESTADO SÓLIDO

1.2.1 - Introdução.....	12
1.2.2 - Estudos por ressonância paramagnética eletrônica.	13
1.2.3 - Estudos por espectroscopia de absorção óptica...	16
1.2.4 - Estabilidade térmica dos fragmentos produzidos em calcita.....	19
1.2.5 - Formação de produtos orgânicos a partir de car- bonatos irradiados.....	22

1.2.6 - Processos de recozimento térmico dos produtos radiolíticos nos carbonatos.....	31
1.2.7 - Decomposição térmica de carbonatos e íons similares.....	32

Parte 3 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA USANDO FASES ESTACIONÁRIAS POLIMÉRICAS

1.3.1 - Introdução.....	36
1.3.2 - Processos cromatográficos usando resinas trocadoras de íons.....	37
1.3.2.1 - Cromatografia líquida.....	37
1.3.2.2 - Materiais trocadores de íons.....	37
1.3.2.3 - Diferentes tipos de cromatografia usando resinas.....	41
1.3.2.3.1 - Cromatografia de troca iônica.....	41
1.3.2.3.2 - Cromatografia por exclusão.....	43
1.3.2.3.3 - Cromatografia em fase reversa.....	44
1.3.2.3.4 - Cromatografia em fase normal.....	45
1.3.2.3.5 - Cromatografia por troca de ligantes.....	46
1.3.2.3.6 - Cromatografia por pares iônicos.....	46
1.3.2.3.7 - Cromatografia iônica usando o efeito salino.....	47
1.3.2.3.8 - Cromatografia de partição-exclusão de íons.....	47
1.3.2.3.9 - Cromatografia de partição-exclusão de íons acoplada a cromatografia de troca iônica.....	53
1.3.3 - Separações cromatográficas de ácidos carboxílicos em colunas poliméricas.....	53

1.3.3.1 - Separações em colunas de troca catiônica....	53
1.3.3.2 - Separações em colunas de troca aniônica.....	57
1.3.3.3 - Outros compostos orgânicos separados em co- luna de troca iônica.....	59
1.3.4 - Detectores mais usados em cromatografia de par- tição-exclusão de íons.....	62
1.3.4.1 - Detectores UV-visível.....	62
1.3.4.2 - Detectores de índice de refração.....	62
1.3.4.3 - Detectores eletroquímicos.....	62
1.3.4.4 - Detectores de condutividade.....	63

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO	64
------------------------------	----

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Carbonato de cálcio.....	66
3.1.1 - Generalidades do carbonato do cálcio.....	66
3.1.2 - Propriedades físicas do carbonato de cálcio...	66
3.1.3 - Propriedades químicas do carbonato de cálcio..	67
3.2 - O carbonato de cálcio marcado com carbono-14.....	67
3.2.1 - Carbono-14.....	67
3.2.2 - Radiossíntese do carbonato de cálcio marcado com carbono-14.....	68
3.3 - Análise termogravimétrica.....	69
3.4 - Tratamentos aplicados às amostras de carbonato de cálcio marcado com carbono-14.....	71

3.4.1 - Radiólise β do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	71
3.4.2 - Irradiação γ das amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	71
3.4.3 - Tratamentos térmicos das amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$..	72
3.5 - Fases estacionárias	72
3.5.1 - Resinas usadas	72
3.5.2 - Condicionamento das resinas	72
3.6 - Fases móveis	76
3.6.1 - Fases móveis usadas nos sistemas de cromato- grafia	76
3.6.2 - Vazão das fases móveis	76
3.7 - Colunas	77
3.7.1 - Colunas para uso com o sistema 1 de cromato- grafia líquida de alta pressão	77
3.7.2 - Colunas para uso com o sistema 2 de cromato- grafia líquida de média pressão	77
3.8 - Aparelhagem usado na cromatografia de partição- exclusão de íons	78
3.8.1 - O sistema 1 de cromatografia líquida de alta pressão	78
3.8.2 - O sistema 2 de cromatografia líquida de média pressão	80
3.9 - Variáveis estudadas	80
3.9.1 - Variáveis estudadas no sistema 1	80
3.9.2 - Variáveis estudadas no sistema 2	82
3.10 - Determinação dos tempos de retenção dos compos- tos carregadores	82
3.10.1 - Quantidades dos carregadores usados no sistema 1	82
3.10.2 - Quantidades dos carregadores usados no sistema 2	83

3.11 - Dissolução das amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	83
3.12 - Procedimentos analíticos.....	85
3.12.1 - Procedimentos analíticos no sistema 1.....	85
3.12.2 - Procedimentos analíticos no sistema 2.....	85
3.13 - Análise qualitativa.....	86
3.14 - Análise quantitativa.....	87
3.14.1 - Sistema de cintilação líquida.....	87
3.14.2 - Preparação da solução de cintilação líquida..	89
3.14.3 - Contagem das amostras.....	89
3.15 - Determinação do valor G.....	90

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 - Síntese do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	93
4.2 - Análise termogravimétrica.....	93
4.3 - Desenvolvimento do método de separação dos produtos radiolíticos.....	96
4.3.1 - Separações usando o sistema 1.....	96
4.3.1.1 - Separação dos ácidos carboxílicos.....	96
4.3.1.2 - Separação dos compostos não-ionizáveis....	101
4.3.2 - Separações usando o sistema 2.....	110
4.3.2.1 - Separação dos ácidos carboxílicos.....	110
4.3.2.2 - Separação dos compostos não-ionizáveis....	112
4.3.3 - Separação dos ácidos carboxílicos e compostos não-ionizáveis.....	116
4.4 - Dissolução do carbonato de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	117
4.5 - Radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	118
4.5.1 - Radiólise β^- do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (auto-radiólise).....	121

4.5.2 - Radiólise γ de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	125
4.6 - Recozimento térmico das amostras irradiadas.....	132
4.6.1 - Efeitos do recozimento isotérmico.....	132
4.6.2 - Efeitos do recozimento isócrono.....	136
4.6.2.1 - Recozimento das amostras que sofreram ra- diólise γ	136
4.6.2.2 - Recozimento isócrono das amostras que so- freram radiólise γ	144
4.7 - Mecanismos de formação dos produtos radiolíticos..	153

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES	163
------------	-----

BIBLIOGRAFIA	165
--------------	-----

ÍNDICE DE FIGURAS.

	Pag.
Fig. 1.1 - Formação de um buraco e o correspondente elétron aprisionado.....	3
Fig. 1.2 - Vacâncias catiônica e aniônica.....	3
Fig. 1.3 - Centros de cor F e V.....	5
Fig. 1.4 - Produtos primários e secundários formados de um soluto, com doses crescentes de irradiação.....	11
Fig. 1.5 - Resina de poliestireno-divinilbenzeno, fortemente ácida (grupo sulfônico).....	39
Fig. 3.1 - Sistema usado na radiosíntese do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	70
Fig. 3.2 - Sistema 1 de cromatografia de alta pressão....	79
Fig. 3.3 - Sistema 2 de cromatografia de média pressão...	81
Fig. 3.4 - Sistema usado na dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	84
Fig. 4.1 - Análise termogravimétrica do CaCO_3	95
Fig. 4.2 - Separação cromatográfica dos ácidos oxálico, glioxílico, glicólico, fórmico e acético.....	103

Fig. 4.3 - Separação cromatográfica dos ácidos carboxílicos, do formaldeído e do etileno-glicol.....	105
Fig. 4.4 - Separação cromatográfica dos ácidos carboxílicos do formaldeído e do etileno-glicol.....	107
Fig. 4.5 - Separação cromatográfica dos ácidos carboxílicos do formaldeído e do etileno-glicol.....	107
Fig. 4.6 - Separação cromatográfica dos ácidos oxálico, glioxílico, glicólico, fórmico e acético.....	114
Fig. 4.7 - Separação cromatográfica dos compostos não-ionizáveis glioxal, formaldeído (ou formiato de metila), acetaldeído (ou etileno-glicol), metanol e etanol.....	115
Fig. 4.8 - Os valores G dos produtos radiolíticos do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ contra a dose absorvida de radiação γ , para amostras que sofreram radiólise β a 5,15 MGy, (amostras B-1 e B-3).....	130
Fig. 4.9 - O número de moléculas formadas dos produtos de radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, após o tratamento isotérmico a 548 K para amostras que sofreram radiólise β a 5,15 MGy, (amostra B-4).....	133
Fig. 4.10 - O número de moléculas formadas dos produtos de radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, após o tratamento isócrono por 1 hora (amostra A-3).....	137

- Fig. 4.11 - O número de moléculas formadas dos produtos de radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, após o tratamento isócrono por 1 hora, para amostras que sofreram radiólise a 5,15 MGy (amostra B-5)..... 141
-
- Fig. 4.12 - O número de moléculas do ácido fórmico formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 145
- Fig. 4.13 - O número de moléculas do ácido oxálico formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 146
- Fig. 4.14 - O número de moléculas do ácido glioxílico formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 147
- Fig. 4.15 - O número de moléculas do ácido acético formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 155
- Fig. 4.16 - O número de moléculas do ácido glicólico formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ 156

ÍNDICE DE TABELAS.

Pag.

Tabela 1-1-1	Principais processos primários causados pela ação da radiação com a matéria.....	7
Tabela 1-1-2	Processos químicos causados pela radiação em sólidos.....	9
Tabela 1-2-1	Fragmentos observados por EPR em carbonatos irradiados.....	17
Tabela 1-2-2	Fragmentos observados por EAO em carbonatos irradiados.....	18
Tabela 1-2-3	Porcentagem da distribuição da atividade do carbono-11.....	28
Tabela 3-1	Propriedades das resinas tipo AG 50W (Bio-Rad).....	73
Tabela 3-2	Propriedades da resina Aminex A-5 (Bio-Rad).	74
Tabela 3-3	Propriedades da resina AG 1 X8 (Bio-Rad)...	75
Tabela 4-1	Características do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	94
Tabela 4-2	Análise termogravimétrica do CaCO_3	94

Tabela 4-3	Efeito do pH da fase móvel no tempo de retenção, usando o sistema 1 e a coluna AG 50W X8 (50 cm x 0,3 cm).....	97
Tabela 4-4a	Efeito da temperatura na separação dos ácidos usando a coluna AG 50W X8. (50 cm x 0,3 cm).....	99
Tabela 4-4b	Efeito da temperatura na separação dos ácidos usando a coluna Aminex A-5. (25 cm x 0,46 cm).....	99
Tabela 4-5	Tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando água desionizada como fase móvel....	100
Tabela 4-6	Tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando as duas colunas em série.....	100
Tabela 4-7	Efeito das dimensões da coluna nos tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando a resina Aminex A-5.....	102
Tabela 4-8	Características da separação dos ácidos carboxílicos usando a coluna Aminex A-5. (25 x 0,46 cm).....	102
Tabela 4-9	Efeito do contra-íon na separação dos ácidos carboxílicos e compostos não-ionizáveis, usando duas colunas com resina Aminex A-5..	106

Tabela 4-10	Tempos de retenção obtidos para os ácidos carboxílicos e compostos não-ionizáveis com a combinação de colunas Aminex A-5 em diferentes formas (25 x 0,46 cm).....	106
Tabela 4-11	Tempos de retenção dos compostos não-ionizáveis.....	109
Tabela 4-12	Tempo de retenção dos ácidos carboxílicos usando uma coluna de resina AG 50W X8 (100 x 0,55 cm).....	111
Tabela 4-13	Tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando uma coluna de resina AG 50W X8 em série com outra coluna de AG 50W X12 (100 x 0,55 cm).....	111
Tabela 4-14	Características da separação dos 5 ácidos carboxílicos usando a resina AG 50W X12 (100 x 0,55 cm).....	113
Tabela 4-15	Características da separação dos compostos não-ionizáveis usando a resina AG 50W X12 (100 x 0,55 cm).....	113
Tabela 4-16	Dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ em solução dos ácidos carboxílicos usados como carregadores.....	119
Tabela 4-17a	Dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ em solução dos compostos não-ionizáveis usados como carregadores.	120

Tabela 4-17b	Dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ em solução dos compostos não ionizáveis usados como carregadores.	120
Tabela 4-18	Possíveis compostos resultantes da radiólise de carbonatos.....	122
Tabela 4-19	Produtos da radiólise β^- de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$	124
Tabela 4-20	Produtos da radiólise γ de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, (amostras A-2-a a A-2-d).....	126
Tabela 4-21	Produtos da radiólise γ de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, (amostras B-3-a a B-3-d).....	129
Tabela 4-22	Valor G (rendimento radioquímico) dos produtos da radiólise β^- e da radiólise γ	131
Tabela 4-23	dpm/mg dos produtos após o tratamento isotérmico a 548 K do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra B-4)...	134
Tabela 4-24	Porcentagem dos produtos após o tratamento isotérmico a 548 K do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra B-4)	134
Tabela 4-25	Número de moléculas formadas dos produtos após o tratamento isotérmico a 548 K do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostras B-4).....	135
Tabela 4-26	dpm/mg dos produtos após o tratamento isotrópico por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra A-3)...	138

Tabela 4-27	Porcentagem dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra A-3)	138
Tabela 4-28	Número de moléculas formadas após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra A-3).....	139
Tabela 4-29	dpm/mg dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra B-5)..	142
Tabela 4-30	Porcentagem dos produtos após do tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra B-5)	142
Tabela 4-31	Número de moléculas formadas dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra B-5).....	143
Tabela 4-32	dpm/mg dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ (amostra A-4-a a A-4-d).....	150
Tabela 4-33	Porcentagem dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ (amostra A-4-a a A-4-d).....	151
Tabela 4-34	Número de moléculas formadas após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ (amostra A-4-a a A-4-d)..	152

Tabela 4-35	dpm/mg dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ (amostra B-6-a a B-6-d).....	154
Tabela 4-36	Porcentagem dos produtos após do tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ (amostra B-6-a a B-6-d).....	155
Tabela 4-37	Número de moléculas formadas após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ (amostra B-6-a a B-6-d)..	156
Tabela 4-38	Tempos de meias-vidas dos principais radicais observados na radiólise de carbonatos.	157

RESUMO

"RADIÓLISE DE $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ "

María Guadalupe Albarrán Sánchez.

Orientadora: Carol Hollingworth Collins.

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Caixa Postal 6154 - 13081 Campinas - SP - Brasil.

Tese de doutorado - 1986.

A ação da radiação sobre carbonatos sólidos produz várias espécies. A dissolução do sólido resulta na formação de alguns compostos orgânicos que podem ser observados por diferentes métodos químicos. Dentro destes métodos, o da cromatografia líquida de partição/exclusão de íons tem sido utilizada para análise dos ácidos carboxílicos produzidos.

Nosso estudo consistiu em reexaminar este método de análise, estendendo-o para possíveis compostos não ionizáveis obtidos na radiólise de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, preparado com alta atividade específica.

O $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ foi irradiado, ou com partículas β^- do seu decaimento (auto-radiólise) ou com raios γ (radiólise). Posteriormente, os cristais foram dissolvidos para determinar qualitativa e quantitativamente os produtos radiolíticos. Os ácidos fórmico e oxálico foram produzidos em maior quantidade e, em menor, os ácidos glioxílico, glicólico e acético, assim como o formaldeído e o metanol. Foram feitos testes para verificar a presença de outros compostos não-ionizáveis contendo um ou dois átomos de carbono, porém estes não foram detectados.

A determinação quantitativa foi feita por cintilação líquida, calculando-se o valor G para cada um dos produtos.

Estudos de recozimento térmico foram realizados e, através deles, alguns possíveis mecanismos de formação dos produtos são propostos.

ABSTRACT

"RADIOLYSIS of $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ "

María Guadalupe Albarrán Sánchez.

Advisor: Carol Hollingworth Collins.

Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas.

Caixa Postal 6154 - 13081 Campinas - SP - Brasil.

Doctorate thesis - 1986.

The action of radiation on solid carbonates produces several species. Dissolution of the irradiated solid results in the formation of several organic products. These can be observed by chemical analytical methods. Of these methods, partition-ion exclusion chromatography has been utilized for analysis of the carboxylic acid products.

This study consisted of a re-examination of the analytical method previously used for carboxylic acids, and the extension of this method to include non-ionic compounds, obtained from radiolysis of high specific activity $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

The $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ was irradiated by β^- decay of carbon-14 or by γ rays from a cobalt-60 source. After irradiation, the crystals were dissolved for qualitative and quantitative analysis of the products. Formic and oxalic acids were produced in high yields. Glyoxylic, acetic and glycolic acids, formaldehyde and methanol were produced in low yields. Some tests were made in order to observe other possible non-ionic products compounds containing one or two carbon atoms; none were detected.

Quantitative determination (by way of the ^{14}C) was carried out by liquid scintillation spectroscopy and the chemical yields (G-values) were calculated for the products. Mechanisms of product formation are proposed, based on thermal annealing experiments.

CAPÍTULO 1

Parte 1 - EFEITOS DA RADIAÇÃO EM SÓLIDOS.

1.1.1 - Introdução.

A interação da radiação ionizante com a matéria é um fenômeno muito complexo. Em sólidos, o processo físico da transferência de energia aos átomos e moléculas da rede cristalina frequentemente é descrito com base em fenômenos estruturais e eletrônicos. As consequências químicas da interação da radiação com os sólidos não são previstas visto que o conhecimento destes processos é insuficiente para descrever o destino dos átomos ou moléculas afetadas na rede cristalina. No entanto, elas podem ser discutidas com base nas interações primárias e secundárias.

As interações primárias de excitação podem ser interpretadas pelas seguintes formas de transferência de energia: aquelas que dão origem às transições eletrônicas das moléculas, produzindo íons, espécies excitadas, radicais livres, etc., e aquelas que, em certas circunstâncias, produzem deslocamentos de átomos. As interações secundárias geralmente envolvem as reações das espécies produzidas nas interações primárias para dar, como resultado, os produtos estáveis observáveis, deixando só especulações sobre seus precursores [1]. Estas duas formas de interação não são independentes, desde que uma alteração da configuração eletrônica afeta a posição dos átomos vizinhos, originando imperfeições na rede cristalina.

1.1.2 - Danos por radiação em sólidos.

As diferenças entre sólidos e líquidos são: a) a orientação das moléculas, b) a densidade, e c) a mobilidade das molé-

culas. A primeira e a segunda diferenças afetam os eventos primários de ionização e excitação produzidos pela radiação ionizante ao interagir com os sólidos, alterando a probabilidade relativa da transferência da energia eletrônica e vibracional. A segunda e terceira diferenças afetam os eventos secundários produzidos pela radiação, já que permitem que exista uma maior recombinação dos defeitos formados [2].

1.1.2.1 - Buraco - elétron aprisionado.

A figura 1.1 evidencia a formação de um tipo de defeito produzido pela radiação. O buraco criado pela saída de um elétron de um sítio do cristal produz uma carga "mais positiva" localizada neste sítio. O elétron ejetado pode ser posteriormente aprisionado por outras espécies contidas na rede cristalina, chamadas armadilhas, conferindo uma carga "mais negativa" [3].

Como o princípio da eletroneutralidade deve ser obedecido para o cristal, a presença de impurezas de cargas diferentes requer a existência de vacâncias no retículo. Assim, uma impureza de carga elétrica positiva maior pode ser compensada por uma vacância catiônica (ausência de um cátion). Uma impureza deste tipo geralmente é um receptor de elétrons (Fig. 1.2). Similarmente estão presentes as vacâncias negativas, doadoras de elétrons [3].

1.1.2.2 - Centros de cor.

Outros defeitos são os denominados centros de cor. Eles são obtidos quando os sólidos são expostos à radiação ionizante, e manifestam-se através de uma coloração que é produzida pela formação de novas espécies, íons ou radicais relativamente estáveis.

Os centros de cor são formados pela perda de elétrons de

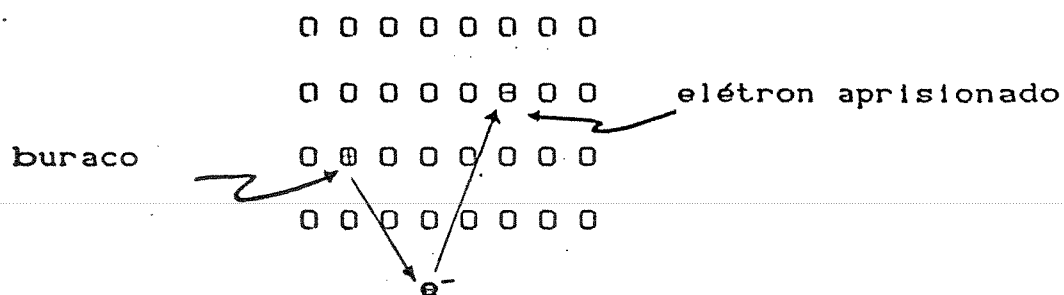


Fig. 1.1 - Formação de um buraco e o correspondente elétron aprisionado.

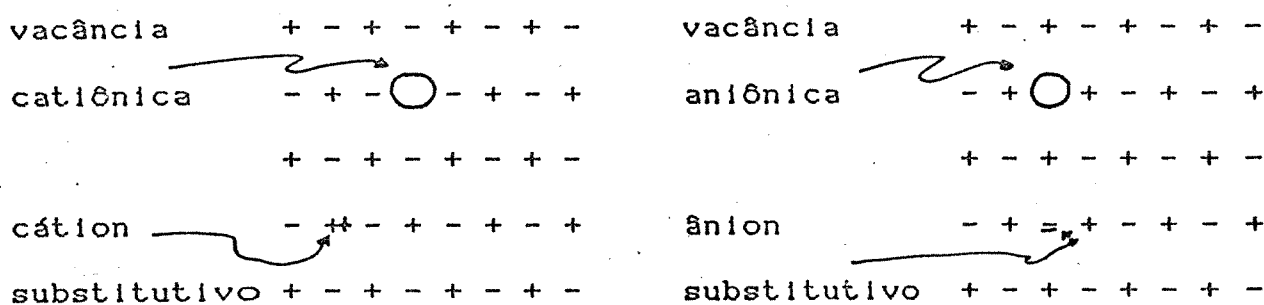


Fig. 1.2 - Vacâncias catiônicas e aniônicas.

ligação. Estes elétrons podem ser aprisionados nas vacâncias e frequentemente alteram a distribuição da carga.

Estes defeitos são frequentemente estudados em cristais iônicos por espectroscopia paramagnética do elétron [4]. Uma revisão dos centros de cor em cristais foi apresentada por Hersh [5], sendo que os centros de cor mais comuns são os centros F (um elétron aprisionado em uma vacância aniônica), e os centros V (uma carga positiva aprisionada em uma vacância catiônica) (Fig. 1.3), [5,6].

1.1.3 - Processos físicos originados pela interação da radiação com a matéria.

A energia da radiação ionizante pode ser absorvida em sólidos por a) deslocamento de elétrons, b) deslocamento de átomos, c) espécies estranhas à rede (átomos ou moléculas) e d) elétrons aprisionados. O processo de absorção da energia ocorre em quase 10^{-17} s e pode ser seguido por dissociação molecular ou luminescência, os quais ocorrem entre 10^{-13} a 10^{-9} s, e por fosforescência, processos de difusão, reações químicas, decaimento dos centros de cor, etc., até conseguir o equilíbrio do sistema, que ocorre de 10^{-8} s até vários anos [1].

Os efeitos da radiação em sólidos são, em geral, classificados como defeitos estruturais ou de natureza química. O tipo predominante dos danos depende do cristal que está sendo irradiado e da fonte de irradiação [6]. A irradiação com partículas pesadas (partículas α , nêutrons, fragmentos de fissão, prótons, etc.) podem causar deslocamentos de átomos e trocas químicas. No entanto, os fótons e elétrons alteram principalmente a configuração eletrônica dos sólidos, mostrado pela decomposição química, pelos centros de cor e os radicais livres, etc., e quase não cau-

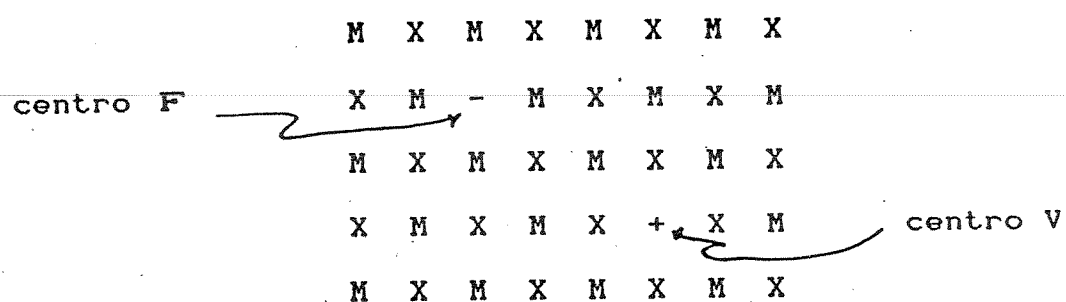


Fig. 1.3 - Centros de cor F e V.

sam deslocamento de átomos. A tabela 1-1-1 mostra os principais processos primários causados pela interação da radiação com a matéria.

Billington e Crawford [7] apresentaram a teoria da interação da radiação com os sólidos, e mostraram que a densidade de defeitos produzidos depende do tipo e da energia de radiação usada. Chadderton [8] desenvolveu a teoria sobre a perda de energia e sobre o alcance da radiação nos sólidos.

1.1.4 - Processos químicos originados pela interação da radiação com a matéria.

Os processos químicos primários [9] causados pela interação da radiação com a matéria são a ionização e a excitação dos átomos e das moléculas.

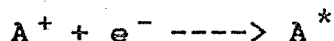
O processo de ionização (ou excitação) pode-se representar esquematicamente pela seguinte equação:



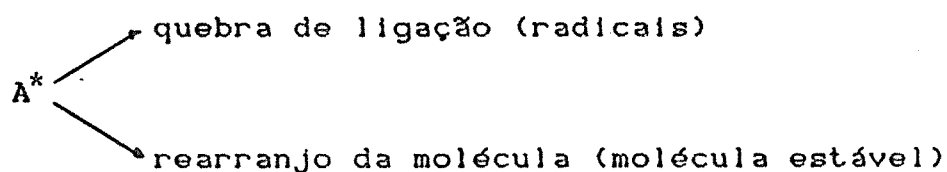
ou



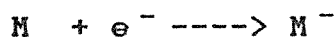
O destino do elétron dependerá da natureza do sistema, e poderá dar origem aos processos secundários tais como:



A molécula excitada pode reagir segundo as seguintes reações:



Uma outra reação do elétron pode ser:



sendo M igual ou diferente de A. O destino de M^- , depende de sua

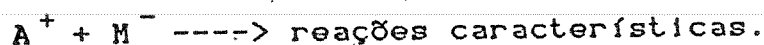
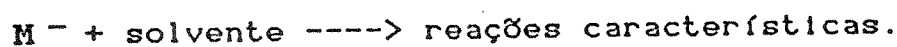
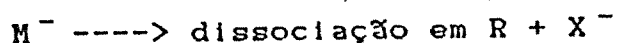
TABELA 1-1-1

Principais processos primários causados pela ação
da radiação com a matéria.

Tipos de radiação.	Tipos de absorção da energia.	Resultados.
Partículas carregadas ($\alpha, p^+, \dots$).	Colisão coulômbica, colisão inelástica.	Ionização, excitação e deslocamentos reais de átomos.
Nêutrons.	Colisão direta com os núcleos, espalhamentos elástico e inelástico. Reação nuclear.	Deslocamento de áto- mos, produzindo ioni- zação e excitação.
Elétrons	Interação com os elé- trons de ligação, colisão elástica e inelástica.	Ionização e excitação pelo efeito Bremss- trahlung, pequenos deslocamentos.
Raios γ	Interação com os elé- trons de ligação, espalhamentos elástico e inelástico.	Ionização e excitação pelos efeitos Compton, fotoelétrico e produ- ção de pares.

estabilidade e da energia potencial do sistema.

Os caminhos alternativos que M^- tem para reagir são:



Estas e outras reações constituem os eventos secundários produzidos pela radiação. Na tabela 1-1-2 são sumarizados os principais eventos secundários em sólidos.

As reações que dão origem ao equilíbrio do sistema, ou seja as reações dos radicais livres, espécies ionizadas e/ou excitadas, são amplamente discutidas por Spinks e Woods [10] e por outros autores [11,12].

1.1.5 - O LET e o valor G.

Um conceito importante na Química de Radiação é a transferência linear de energia (LET). A energia depositada por unidade de comprimento do caminho da partícula ionizante é geralmente expressa como eV/nm, e é diferente para cada tipo de radiação.

As mudanças químicas produzidas pela irradiação estão relacionadas com a absorção da energia e a sua quantidade é diretamente proporcional à dose absorvida, a qual é caracterizada pelo conceito de rendimento químico (G), expresso como o número de moléculas transformadas por cada 100 eV de energia absorvida pelo sistema [12].

$$G = \frac{\text{Nº de moléculas transformadas.}}{\text{Dose absorvida}} \times 100$$

1.1.6 - Produtos radiolíticos primários e secundários.

Os produtos finais os quais são produzidos pelas reações entre as espécies primárias (radicais livres) e o substrato pre-

TABELA 1-1-2

Processos químicos causados pela radiação em sólidos [6]

Deslocamento de átomos.	Ionização		Excitação
por Colisão Direta. por Recuo Impurezas..	e^- -Armadilhas $e^- + \square \rightarrow \boxed{e^-}$ -Íon negativo. $e^- + A \rightarrow A^-$ -Solvatação. $e^- + A_n \rightarrow e^-_{\text{solv}}$ -Neutralização $e^- + A^+ \rightarrow A + h\nu$	A^+ -Transferência de carga $A^+ + M \rightarrow M^+ + A$ -Quebra de ligação produzindo radical + íon a) $A^+ \rightarrow R + M^+$ b) Moléc. estável + íon-radical. $A^+ \rightarrow M + M^+$ c) Átomo quente + íon. $A^+ \rightarrow M + A'^+$ -Reação íon-molécula. $A^+ + A \rightarrow AH^+ + A''$ -Neutralização $A^+ + e^- \rightarrow A^*$ $A^+ + e^- \rightarrow A + kT$	-Transição a) Sem emissão de radiação $A^* \rightarrow A' + kT$ $A^* \rightarrow A + kT$ b) Radioativa $A^* \rightarrow A + kT$ $A' \rightarrow A + kT$ -Transferência de energia. a) Exciton. b) $A^* + M \rightarrow M^* + A$ -Quebra de ligação. a) Radicais. $A^* \rightarrow R' + R''$ b) Moléculas. $A^* \rightarrow M + N$ c) átomos quentes. $A^* \rightarrow M + A'$
Defeitos. Centros de cor.	Reações de radicais. $R + A \rightarrow RB + C$ $R + R \rightarrow RR$ Produtos moleculares.	Centros de cor.	

A escala de tempo, neste esquema aumenta de acima para abaixo.

sente no sistema irradiado, são denominados produtos primários. Como a irradiação não cessa, os produtos primários obtidos alcançam uma concentração máxima e, posteriormente, competem com os componentes originais pelas espécies primárias, dando origem aos produtos secundários.

Experimentalmente, os produtos primários e secundários podem ser distinguidos representando graficamente a quantidade de produtos contra a dose (Fig. 1.4). O valor G pode ser calculado pela tangente à curva.

Inicialmente o rendimento dos produtos primários é proporcional à dose de radiação, enquanto que o rendimento dos produtos secundários é proporcional ao quadrado da dose [12].

Nosso interesse neste estudo é determinar o valor G dos produtos de radiólise do carbonato de cálcio marcado com carbono-14, cujos trabalhos experimentais serão discutidos posteriormente.

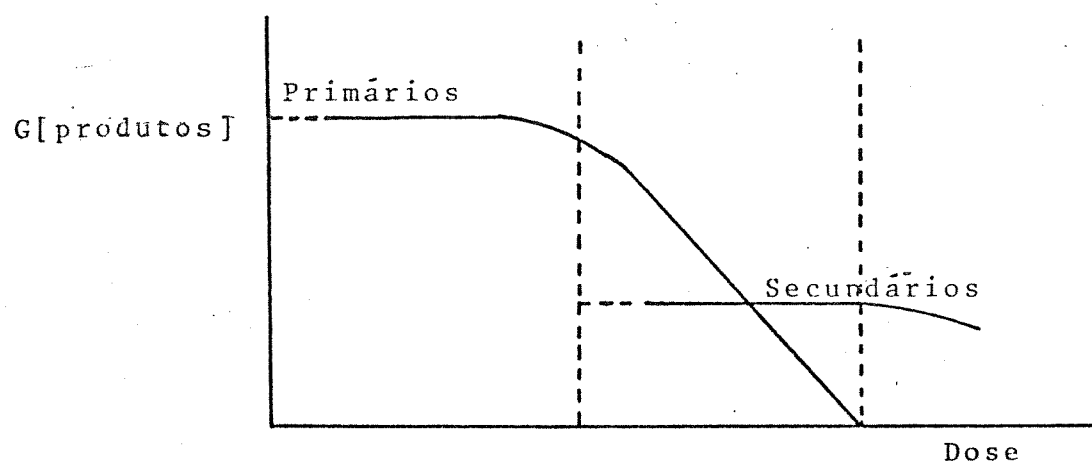
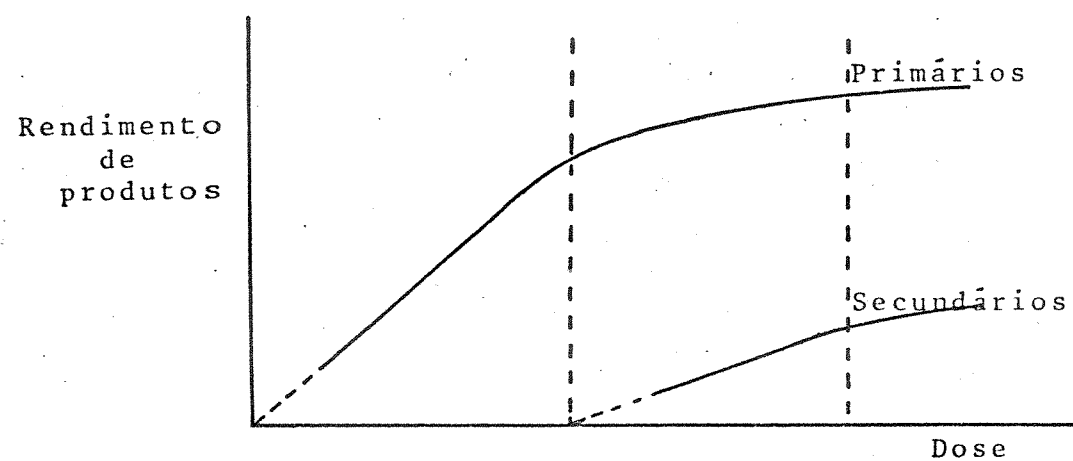


Fig. 1.4 - Produtos primários e secundários formados de um soluto, com doses crescentes de irradiação.

Parte 2 - RADIAÇÃO DE CARBONATOS NO ESTADO SÓLIDO.

1.2.1 - Introdução.

Sabe-se que a exposição de material cristalino à radiação ionizante produz fragmentos ou radicais que, em quase todos os casos, permanecem presos em sua posição original dentro da rede cristalina [13]. Este fato é extremamente importante para a estabilidade do fragmento, já que estas espécies ficam geralmente limitadas a um certo número de orientações, dependentes da geometria do cristal [14]. Uma exceção a esta regra ocorre quando radicais secundários são produzidos por uma reação dentro do cristal, depois da irradiação [13].

Estes fragmentos, radicais ou centros de defeito podem ser estudados principalmente por ressonância paramagnética eletrônica (EPR) e por espectroscopia de absorção óptica (EAO). Mediante estes tipos de análise são obtidas informações sobre a simetria do fragmento, sua polarização, a densidade do "spin" do elétron desemparelhado, a rapidez de formação ou decaimento dos centros de defeito com relação à temperatura, e a concentração das espécies [15].

No caso específico da calcita, que é formada por átomos de carbono, oxigênio e cálcio e que contém tanto ligações iônicas (entre o Ca^{2+} e o CO_3^{2-}) como covalentes (dentro do CO_3^{2-}), quando sofre danos causados pela radiação ionizante, as suas ligações podem apresentar alterações devido principalmente à perda dos elétrons mais fracamente ligados, que correspondem aos elétrons de valência do íon CO_3^{2-} . Então, os principais defeitos encontrados são do tipo íon-vacância [16], bem como alguns centros de defeito paramagnéticos [17], identificados como espécies íon-moléculas originadas pela ionização ou degradação do íon carbonato ou

de impurezas contidas no cristal.

1.2.2 - Estudos por ressonância paramagnética eletrônica.

Em uma pesquisa sistemática [18] dos centros de defeitos na calcita irradiada, foi possível observar três espécies paramagnéticas derivadas do íon-molécula CO_3^{2-} . Estas espécies são os íons-moléculas com simetria axial CO_3^- e CO_3^{3-} , e o íon-molécula ortorrômbico CO_3^- [15,19], todos formados pela espécie dominante em radiólise de sólidos, e^- (elétron seco). O elétron seco é tido como sendo mais reativo que o elétron solvatado [20].

O radical CO_3^- é um exemplo de radicais do tipo AB_3 com 23 elétrons [14]. Para este radical foi proposta uma simetria D_{3h} planar [21]. No entanto, cálculos mais recentes previram que o radical tinha uma geometria na forma Y, com uma configuração mais estável e com uma simetria C_{2v} [22]. Chantry e colab. [23] já tinham feito esta proposição, baseando-se na consideração qualitativa de que o radical CO_3^- poderia ter um desvio da simetria axial, devido a uma distorção no plano da molécula, originando assim a simetria C_{2v} . Também este radical foi analisado em bicarbonato de potássio em termos de estrutura molecular e eletrônica [24]. Para este caso, os autores atribuíram uma inequivalência dos átomos de oxigênio, provavelmente devido a forças cristalográficas. Serway e Marshall observaram que o espectro de absorção EPR do radical CO_3^- apresentou seis posições não equivalentes, devido à distorção do íon-molécula CO_3^- , originando três espectros diferentes relativos a cada um dos átomos de oxigênio. Esta distorção provavelmente foi causada por uma vacância vizinha ou alguma impureza atuando como um compensador de carga, a qual destruiu o eixo de simetria do íon carbonato ortorrômbico.

O radical CO_3^{3-} apresentava uma estrutura piramidal com

simetria C_{2v} . Este radical, com 25 elétrons, foi caracterizado por Marshall e colab. [25], mediante o espectro de absorção no EPR, como uma estrutura superfina. Eles também sugeriram a existência da forma ortorrômbica do íon-molécula CO_3^{3-} em contrapartida ao íon-molécula CO_3^- , em muito menor concentração, mas com maior estabilidade térmica. Este fato reforçou a existência do íon-molécula CO_3^{3-} na forma axial e ortorrômbica [18].

A eficiência de formação destes radicais foi determinada através do espectro de EPR da calcita irradiada a 77 K. Encontraram-se concentrações maiores que 5×10^{18} radicais por cm^3 para uma dose da ordem de Mrad, aproximadamente quatro radicais de cada espécie ($4CO_3^-$, $4CO_3^{3-}$) por cada 100 eV de energia absorvida [26]. Além disto, Serway e Marshall [15] mostraram que a produção destas espécies poderia estar em proporção direta à dose de radiação, de tal forma que os picos obtidos no espectro do EPR aumentariam ao aumentar a dose de radiação.

Outras espécies paramagnéticas poderiam ser obtidas em calcita irradiada pela decomposição do íon-molécula CO_3^{2-} [15], contendo um átomo de carbono e um ou dois átomos de oxigênio. No entanto, as espécies CO_2^- e CO^- requerem muita energia para serem formadas. O íon-molécula CO_2^- já foi observado na calcita, mas não o íon-molécula CO^- . Outros radicais formados a partir das impurezas contidas na calcita também foram identificados [17].

Kemp [26,27] apresentou o CO_2 como uma espécie linear formada pela perda de um oxigênio do íon-molécula CO_3^{2-} . A espécie CO_2 pode ficar com igual probabilidade em qualquer uma das três direções da simetria trigonal do cristal. Mais tarde foi observado por Marshall e colab. [28] que o íon-molécula CO_2^- exibia um espectro similar ao dado por Kemp. Neste espectro a espécie CO_2^- mostrou uma simetria ortorrômbica localizada na posição do íon

carbonato.

O íon-molécula CO_2^- com simetria C_{2v} é uma espécie triatômica contendo 17 elétrons de valência com estrutura angular, a qual pode ser facilmente obtida ao irradiar cristais de calcita, dando a estes uma coloração marrom-ouro, que aumenta com a dose de irradiação [27,29].

Os parâmetros espectrais obtidos a partir do EPR foram similares àqueles obtidos em amostras de formiato de sódio irradiados com raios gama em temperatura ambiente. Neste caso o radical foi formado pela perda de um hidrogênio do íon formiato [30]. O radical $\text{COO}(\text{H})$, indicado por Chantry e colab. [23], apresentou o mesmo comportamento espectral. Neste caso a espécie foi obtida a partir de bicarbonato de potássio irradiado com raios gama. Porém este radical pode ser melhor representado na forma $\text{CO}_2^- \dots \text{H}-\text{O}$ do que como $\text{COO}-\text{H}$.

Os parâmetros espectrais de EPR para a espécie CO_2^- apresentaram dependência do cátion, em cristais de diferentes formiatos [31]. Este fato também foi observado por Atkins [32], que interpretou os resultados espectrais como provavelmente uma consequência da geometria de posição do CO_2^- preso ao invés da afinidade específica entre o cátion e o radical.

Com base em estudos de EPR da estrutura hiperfina, determinou-se que o íon-molécula CO_2^- está presente em calcita natural, provavelmente devido à radioatividade terrestre que produziria este tipo de defeito [25].

Recentemente, Marshall e colab. [17] encontraram uma espécie diferente em calcita natural, com parâmetros no EPR, do íon-molécula CO_3^{3-} . Então, o radical proposto foi HCO_3^{2-} , o qual poderia ser obtido pela perda de um elétron do íon bicarbonato contido na calcita. No entanto, Holmberg [33], em um estudo de

EPR sobre a radiólise de bicarbonato de potássio a 77 K, identificou os radicais $(\text{HCO}_3)_2^-$ e CO_3^{3-} como as principais espécies formadas e, em menor quantidade, o radical $\text{HCO}_3^\cdot$. Além disso, se o cristal fosse deixado a temperatura ambiente também observava-se o radical CO_2^- . Destas espécies identificadas em carbonato de potássio, as que mais se relacionavam com a espécie determinada por Marshall é o radical CO_3^{3-} , que coincide com a espécie proposta por Holmberg.

As linhas dos espectros do EPR em calcita são complexas para todas as espécies formadas, e é difícil atribuir linhas de ressonância específicas para cada uma das espécies paramagnéticas [34]. A tabela 1-2-1 resume os fragmentos identificados em carbonatos irradiados por diferentes autores, usando a técnica de EPR.

Analisando a tabela 1-2-1 verifica-se que nem todos os tipos de radiação (partículas α , β ou raios γ) geram tipos idênticos de defeitos [34].

1.2.3 - Estudos por espectroscopia de absorção óptica.

Na região visível - ultra-violeta da espectroscopia de absorção óptica, várias bandas de absorção foram observadas, por diferentes autores, para calcita irradiada. Estas bandas correspondiam principalmente às espécies $\text{CO}_3^\cdot$ e, CO_2^- . A tabela 1-2-2 resume o comprimento de onda máximo no qual estas bandas foram observadas, bem como alguns dados de outros compostos.

Por espectroscopia no infravermelho também foi identificado em cristais de formiato de sódio o radical CO_2^- . Este radical apresentou uma banda característica em 1665 cm^{-1} a 298 K [39] que foi deslocada para 1671 cm^{-1} , quando a detecção foi feita a 83 K [40]. Além deste fragmento também foram detectadas as espécies HCO_2^- e HCO_3^- .

TABELA 1-2-1

Fragmentos observados por EPR em carbonatos irradiados.

composto	irrad.apl.	radicais identificados				ref.
		$\text{CO}_3^{\cdot -}$	CO_3^-	CO_2^-	OUTROS	
CaCO_3	γ ou X	*	*			15
CaCO_3	γ		*			19
CaCO_3	γ	*			HCO_3^-	17
CaCO_3	γ	*		*		34
CaCO_3	n			*		26
CaCO_3	α	*		*		34
CaCO_3	X	*	*			29
CaCO_3 nat	γ	*	*	*		25
CaCO_3 nat	-	*				18
CaCO_3 nat	-			*		28
KHCO_3	γ		*		$\text{COO}(\text{H})$	23, 24
KHCO_3	γ	*		*	$(\text{HCO}_3)_2^-$	33
					$\text{HCO}_3^{\cdot}$	
NaHCO_3	γ			*		30, 32
MHCO_2	γ			*		31
$\text{M}_2\text{C}_2\text{O}_4$	γ			*		32
MC_2O_4	γ			*		32

M = (Li, Na, K, Cs, Rb, [31]), (NH_4 , Ba, Cd, Li, Mg, K, Na, Zn, [32]).

TABELA 1-2-2

Fragmentos observados por EAO em carbonatos irradiados.

composto	irrad.apli.	radicais identificados				ref.
		CO_3^-	CO_2^-	Ca^+	OUTROS	
CaCO_3	γ, X	650			485	15
CaCO_3	n				700	16
CaCO_3	X				>400	35
CaCO_3	γ	650	485			29
CaCO_3	e^-	290		350		36
CaCO_3	X	295		350		37
KHCO_3	γ	535	350			23
			280			
			245			
NaOCCOH	γ		340			32, 38
			280			
			255			

Os dados referem-se ao comprimento de onda máximo (nm).

1.2.4 - Estabilidade térmica dos fragmentos produzidos em calcita.

Todos os centros de defeitos do íon carbonato podem ser obtidos quando a calcita absorve uma dose de radiação da ordem de 5 KGy de raios gama a uma temperatura de 77 K. No entanto, estes defeitos apresentam um grau distinto de estabilidade ao aquecer o cristal irradiado. O decaimento dos defeitos ou as suas recombinações dependem principalmente do estado de valência do íon e da existência de um compensador de carga ao redor do íon [17].

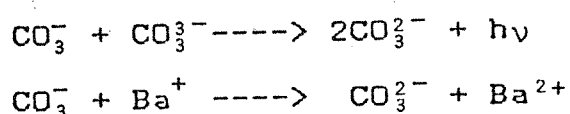
Kemp [26] observou que existem alguns centros de defeitos na calcita irradiada com nêutrons rápidos e estes defeitos (coloração) permaneciam invariáveis ao armazenar os cristais à temperatura ambiente. Além disto, observou que os espectros de EPR obtidos com estas amostras eram similares no intervalo de temperatura de 1.5 à 77 K.

Kolbe e Smakula [36] irradiaram a calcita com um feixe de elétrons de 3 MeV (1-10 KGy) a 83 K. Esta irradiação produziu centros de cor, que apresentaram picos de absorção em 350 nm e em 290 nm a 83 K, sem indicação de qualquer decaimento. Os cristais irradiados à temperatura ambiente também apresentaram os mesmos picos, porém eles possuíam menor resolução e decaimento simultâneo. Paralelamente com este decaimento apareceu um pico de termoluminescência a 590 nm. Os autores desta pesquisa atribuíram a coloração da calcita irradiada a transferência de um elétron do íon CO_3^{2-} para o íon Ca^{2+} , formando o radical CO_3^- , o qual foi considerado como um buraco aprisionado (centro V), que absorvia em 290 nm e o radical Ca^+ , como um elétron aprisionado (centro F), que absorvia a 350 nm. A banda de emissão luminiscente foi considerada como uma recombinação do elétron aprisionado com o buraco. Este decaimento consistiu de dois processos exponenciais, como

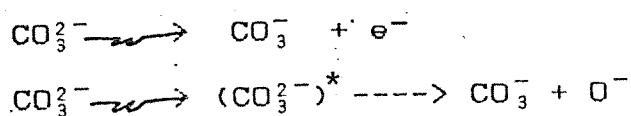
foi posteriormente indicado por Rao e Roy [41].

Cunningham [29] indicou que as linhas dos espectros de EPR apresentaram um rápido decréscimo inicial, com um tempo de meia-vida ($t_{1/2}$) de aproximadamente uma hora e, depois, decréscimo lento com $t_{1/2}$ de aproximadamente 5 horas, ambos a 77 K. Ele atribuiu o último a uma recombinação lenta do buraco-elétron mediante o fenómeno de luminiscência. A coexistência dos elétrons aprisionados e buracos eram provenientes do íon CO_3^{2-} que, ao ser irradiado (77K), produzia os defeitos $\text{CO}_3^{\cdot-}$ (excesso de elétrons) e CO_3^- (falta de elétrons).

Paun e colab. [42] também indicaram o processo de recombinação do buraco-elétron em BaCO_3 , segundo as seguintes reações:

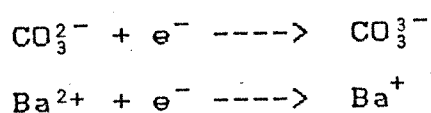


A formação destes defeitos no carbonato de bário foi descrita mediante dois processos estudados na Química de Radiação. O primeiro foi considerado da seguinte forma:



sendo o radical $\text{CO}_3^{\cdot-}$ um buraco aprisionado.

O processo secundário foi a formação de radicais com um excesso de elétrons, que pode ser considerado como um elétron aprisionado:



A espécie Ba^+ foi proposta baseada em indicações de Kolve e Smakula [36] sobre a transferência de elétrons.

Medlin [37], de forma similar ao indicado por Kolve e Smakula [36], associou as bandas de absorção aos buracos aprisionados.

nados (CO_3^-) e a quatro classes de elétrons aprisionados (Ca^+ ou diferentes tipos de impurezas). Daí ele postulou um modelo de reação do íon-buraco baseado em uma combinação bimolecular com uma distribuição de energias de ativação.

Marshall e colab. [15,18] correlacionaram seus resultados obtidos por EPR e EAO. Assim o pico de absorção em 650 nm foi relacionado com os dados obtidos para a espécie CO_3^- caracterizada por EPR, já que estes dois espectros mostraram igual velocidade de decaimento em 77 e 90 K e desapareceram a 128 K. O íon-molécula CO_3^- axial apresentou um $t_{1/2}$ de aproximadamente 5 minutos a 90K, enquanto o íon-molécula CO_3^- ortorrômbico decaiu na temperatura de 145 K com um $t_{1/2}$ de 30 minutos [18] e uma cinética de primeira ordem [19]. Neste caso os autores associaram o elétron desemparelhado do íon-molécula CO_3^- com um buraco no orbital 2p do oxigênio. No entanto, o elétron desemparelhado do íon molecular CO_3^{3-} foi descrito como uma combinação linear dos orbitais atômicos 2s e 2p [18]. Este radical CO_3^{3-} apresentou um $t_{1/2}$ de aproximadamente 10 horas em temperatura ambiente, determinado por EPR, mas o pico de absorção óptica a 485 nm desapareceu completamente na temperatura ambiente. Este fato, indicou que as duas análises não estão relacionadas com a mesma espécie.

Chantry [23] observou que o radical CO_3^- era menos estável que o radical CO_2^- . Da mesma forma, Hisatsune e colab. [39] observaram que o radical CO_2^- , apresentou um $t_{1/2}$ de mais de 17 meses na temperatura ambiente, e um $t_{1/2}$ de 15 minutos a 453 K, mostrando um decaimento de primeira ordem [40]. Também estes autores observaram que a espécie CO_2^- reage rapidamente com água, dando, como produtos as espécies HCO_2^- e HOCO_2^- [39].

Geralmente, a estabilidade dos fragmentos existentes na calcita depende fortemente da temperatura e seus decaimentos in-

dicam que quando estes fragmentos se tornam reativos (em maiores temperaturas), dão lugar à reformação do composto inicial ou, mediante diferentes reações, até alcançar o equilíbrio químico, produzem outros compostos estáveis, que podem ser identificados e quantificados.

1.2.5 - Formação de produtos orgânicos a partir de carbonatos irradiados.

A maior parte destes trabalhos foram feitos com o propósito de obter uma melhor compreensão da função desempenhada pela radiação ionizante na evolução química como na origem da vida, uma vez que os sais de carbonatos encontram-se amplamente distribuídos na crosta terrestre. Eles são considerados uma fonte de carbono para síntese orgânica, uma vez que a quantidade de carbono na forma de carbonatos na terra é de 1.8×10^{16} toneladas [43]. Desta maneira, carbonatos em solução aquosa ou dióxido de carbono em misturas com outros gases foram irradiados para determinar os produtos formados [44].

Na radiólise do gás CO_2 em misturas com outros gases, Abelson [45] demonstrou a presença de aminoácidos a partir das condições simuladas da atmosfera primitiva. Ele bombardeou, usando descargas elétricas, misturas de gases como as seguintes: $\text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$, ou $\text{CO}_2 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

Por outro lado, Garrison [46] demonstrou que a radiação de alta energia (partículas α) poderia induzir uma reação do dióxido de carbono ($^{14}\text{CO}_2$), em solução aquosa, produzindo o ácido fórmico, e se íons ferrosos estivessem presentes formaria, além do ácido fórmico, o formaldeído. O método de separação empregado foi o da destilação fracionada usando, como carregadores, ácido fórmico, formaldeído e álcool metílico. Posteriormente estes com-

postos foram precipitados respectivamente como formiato de bário, e um derivado do formaldeído, sendo ambos compostos radioativos, e como carbonato de bário preparado a partir do CO_2 formado pela oxidação da fração do álcool metílico, o qual não foi detectado como componente radioativo.

Getoff e colab. [47,48] irradiaram soluções aquosas de CO_2 com raios γ no intervalo de dose de 16 a 385 Gy. Eles encontraram formaldeído e acetaldeído, depois da formação de seus derivados com 2, 4 dinitrofenilhidrazona e quantificados por cromatografia em papel e por espectrofotometria ($\lambda=430\text{nm}$). O CO não foi detectado na maioria das experiências (pH 2 a 10.9). No entanto, ele foi detectado na presença de íons ferrosos (pH 3.75 e dose de 100 Gy, FeSO_4 10^{-3}M). Este fato sugeriu que o monóxido de carbono poderia ser um intermediário na radiólise de soluções de dióxido de carbono para produzir formaldeído.

O glicerol e os ácidos fórmico e oxálico foram analisados por espectrofotometria segundo os métodos de Hayon, Grant e Draganić e Draganić respectivamente [48].

Com a finalidade de explicar a formação destes produtos a partir da redução do CO_2 em solução aquosa irradiada, os pesquisadores propuseram vários mecanismos de reação relacionados à formação dos radicais livres da água, os quais reagem com o CO_2 para formar os produtos, tendo como precursor principal o radical CO_2 .

Torsten e Malcolm [49] irradiaram, com raios γ ou partículas β , soluções aquosas de sais de carbonato e bicarbonato, com o propósito de sintetizar ácido oxálico. Eles encontraram uma concentração maior de ácido oxálico ao irradiar soluções aquosas de $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ de 0.1 %. O método de análise usado para a determinação do ácido foi o de precipitação como oxalato de cálcio.

Paschke e colab. [50] irradiaram carbonato de amônio sólido com raios gama. Para análise a amostra foi sublimada. Através da espectrofotometria infra-vermelho, encontraram formiato de amônio como produto principal, e um pó branco consistindo de uma mistura complexa de compostos, dos quais identificaram glicina e formiato de amônio, detectados por cromatografia em papel, e outras substâncias que apresentavam uma prova positiva para o teste de ninidrina.

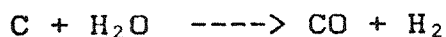
Kolomnikov e colab. [43] estudaram a formação de produtos orgânicos a partir de carbonatos metálicos em solução aquosa pela ação da radiação ionizante (raios γ e X). Entre os produtos identificados por cromatografia gasosa, está o ácido oxálico (até 1.45×10^{-2} M) como produto principal de radiólise das soluções das sais de carbonato de Mg, Ca, K, Tl, Cu e Hg. Em menor quantidade foi detectado o formaldeído (até 2.7×10^{-5} M). Os ácidos fórmico e glicólico foram encontrados em quantidades desprezíveis ou não detectáveis, dependendo do sal.

Por outro lado, a radiólise de carbonatos em estado sólido tem sido pouco estudada. Até agora o interesse principal deste tipo de pesquisa foi o de conhecer o comportamento subsequente a um evento nuclear, na área da Química das Transformações Nucleares.

Assim, Rowland e Libby [51] observaram o comportamento do carbono-12 ao sofrer a reação nuclear $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ em sistemas simples de carbono como CO_2 sólido e líquido, Na_2CO_3 em solução aquosa e NaHCO_3 sólido e em solução aquosa. A distribuição de carbono-11 entre o dióxido de carbono e o monóxido de carbono foi determinada por precipitação do CaCO_3 a partir do CO_2 , e o CO foi oxidado a CO_2 para ser precipitado posteriormente como CaCO_3 . O sólido precipitado foi medido para determinar sua radioatividade.

de.

Os resultados experimentais foram divididos em dois grupos: a) as experiências feitas em fase líquida apresentaram entre 90-100 % de atividade na forma de CO ; e b) as experiências realizadas em fase sólida mostraram que a atividade estava praticamente distribuída entre os dois óxidos de carbono. Este fato foi atribuído, na fase sólida, aos radicais livres gerados no caminho percorrido pelo carbono-11, que ficaram próximos podendo portanto combinar-se. Na fase líquida, o carbono-11 poderia difundir-se e reagir com o meio em geral, ou com outro CO_2 , ou ainda com a água, de forma similar ao grafite, segundo as seguintes equações:



Sharman e McCallum [52] estudaram o comportamento do carbono-11 em Na_2CO_3 anidro após ter sofrido os efeitos químicos da reação nuclear $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$. O sal irradiado foi dissolvido em água para a análise. A ativação γ foi realizada por um betatron operando no pico de energia de 23 MeV.

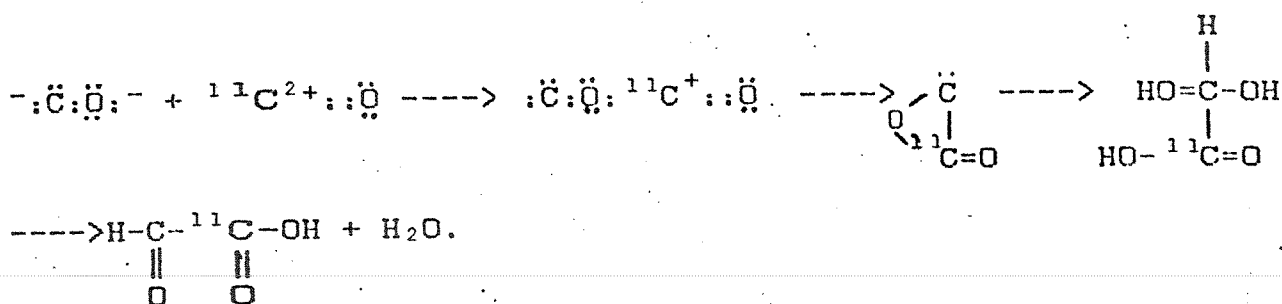
A distribuição do carbono-11 foi determinada em vários compostos, que foram identificados usando carregadores, segundo os seguintes procedimentos: O ácido fórmico foi destilado e posteriormente oxidado com cloreto de mercúrio a CO_2 , o qual foi precipitado como BaCO_3 . O ácido oxálico foi precipitado na forma de oxalato de cálcio e os ácidos glicólico e glioxílico foram precipitados como derivados da 2, 4-dinitrofenilhidrazina. A distribuição da atividade nos compostos mostrou ser independente do pH em que a amostra foi dissolvida e da dose γ recebida.

Também foram feitas experiências para identificar alguns gases, sem o uso de carregadores. O dióxido de carbono e o monóxido de carbono foram separados por precipitação do CO_2 a Na_2CO_3 ,

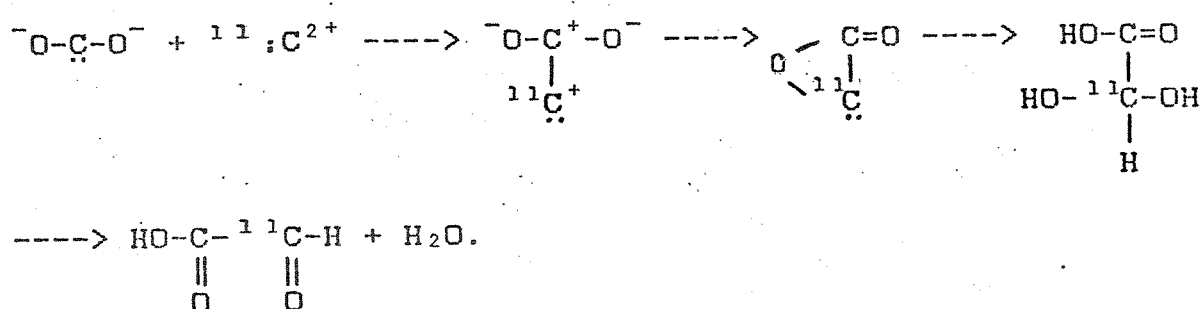
depois o CO foi oxidado a CO_2 por aquecimento a 778 K com óxido de cobre. O metano foi tratado da mesma forma que o CO, mas a 978 K, precipitando o CO_2 formado como Na_2CO_3 . Neste último caso o precipitado não apresentou atividade. O acetileno foi absorvido em uma solução alcalina de bromo, a qual estava inativa. Os compostos não gasosos, formaldeído e glioxal, foram separados por precipitação e o metanol por destilação com o uso de carregadores, porém nenhum deles apresentou atividade.

Estes pesquisadores observaram que a formação dos ácidos glicólico e glioxílico no estado sólido era muito pouco provável, uma vez que a amostra irradiada não continha água. Assim, propuseram que os compostos foram produzidos quando os fragmentos radiativos ou radicais aprisionados no sólido reagiram com água no momento da dissolução. Na tentativa de propor um mecanismo, Sharman e McCallum [52] consideraram que, ao dissolver os cristais, as moléculas ou íons da água (H_2O , H_3O^+ , OH^-) poderiam adicionar-se aos fragmentos para produzirem os compostos observados, assumindo que não existiam reações de oxidação ou redução nesta etapa. No entanto, o carbono está presente nos compostos observados no estado de oxidação de +4. Os fragmentos energéticos obtidos da reação nuclear poderiam colidir com os íons carbonato e, dependendo da energia do fragmento, este ou o carbonato poderia perder os seus átomos de oxigênio até perder toda sua energia cinética entrar em recombinações para resultar um estado de oxidação de +4.

Os compostos formados (carbonato, oxalato, glioxilato ou glicolato) dependeriam do número de átomos de oxigênio perdidos, que variavam de zero a três. Por exemplo, se o carbono-1 obtido estivesse na forma de $^{11}\text{CO}^{2+}$ e se um íon carbonato perdesse dois átomos de oxigênio, ter-se-ia a seguinte reação:



Alternativamente ter-se-ia CO^{2+} e CO_3^{2-} , que, por colisão, poderiam perder um oxigênio, resultando:



O átomo radioativo pode estar em diferentes posições dentro da mesma molécula.

Mais tarde, Edwards e McCallum [53] estudaram outros sistemas, como CaCO_3 e NaHCO_3 , usando a mesma reação nuclear e os mesmos métodos de análise aplicados anteriormente [52]. A distribuição do carbono-11 nas diferentes formas químicas foi similar àquelas anteriormente encontradas no Na_2CO_3 , como se pode observar na tabela 1-2-3.

Edwards e McCallum [53] previram que os radicais formados pelo carbono-11 nos carbonatos sólidos deviam ser independentes da natureza do cátion presente e da estrutura cristalina.

Estudos de transformações nucleares em Li_2CO_3 foram feitos por Collins e colab. [54]. A reação nuclear usada nesta pesquisa foi: ${}^6\text{Li}(n, \alpha){}^3\text{H}$. Após irradiação no reator, as amostras de Li_2CO_3 foram dissolvidas em uma solução fortemente ácida e, a seguir, os ácidos presentes foram analisados por cromatografia de troca iônica, encontrando-se as seguintes espécies contendo trítio: ácido acético- ${}^3\text{H}$, ácido fórmico- ${}^3\text{H}$, e água- ${}^3\text{H}$. Posteriormente,

TABELA 1-2-3

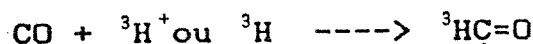
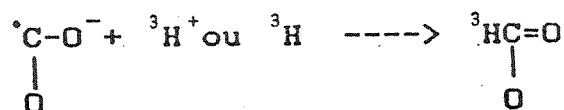
Porcentagem da distribuição da atividade do carbono-11.

Composto	Na_2CO_3 [51]	CaCO_3 [53]	NaHCO_3 [53]
Dióxido de carbono	22 ± 1	21 ± 1	22 ± 1
Monóxido de carbono	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1
Ácido fórmico	3 ± 1	2 ± 1	4 ± 1
Ácido oxálico	39 ± 1	36 ± 1	40 ± 1
Ácido glioxílico	24 ± 1	29 ± 1	24 ± 1
Ácido glicólico	10 ± 1	12 ± 1	10 ± 1

te continuou-se este trabalho usando a mesma reação nuclear, mas com dissolução da amostra em água [55]. As espécies encontradas com as suas respectivas porcentagens foram: água- ^3H (86-90%), acetato- ^3H (1-3%), formiato- ^3H (3-9%), propionato- ^3H (0.7-1%). Este último produto não foi encontrado nas amostras de Li_2CO_3 não enriquecido. O autor [55] deste trabalho fez algumas especulações sobre as formas químicas do trítio existentes no Li_2CO_3 sólido irradiado, sendo que as formas tritiladas poderiam ser: $^3\text{H}^+$, $^3\text{H}^0$, $^3\text{H}^-$, $^3\text{H}-\text{O}^-$, $^3\text{H}-\text{O}-\text{C}$, $^3\text{H}-\text{C}-$, $^3\text{H}-\text{COO}$, $^3\text{H}-\text{C}-\text{C}$ e talvez $^3\text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}$. Estas formas já tinham sido propostas por Collins e Collins [56]. Estas espécies constituem os precursores das espécies químicas observadas nas soluções. Estes precursores poderiam originar-se pelo impacto do trítio altamente energético (trítio quente) com os ânions CO_3^{2-} ou durante as reações térmicas nas zonas energéticas (regiões onde a temperatura pode alcançar até aproximadamente 1000 K ou mais num período de tempo de aproximadamente 10^{-11}s , denominada zona quente), produzidos pela dissipação do recuo do átomo quente. Posteriormente estes produtos poderiam recombinar-se principalmente no ato da dissolução do sólido, e dar origem aos produtos identificados.

Estudos complementares a este trabalho continuaram sendo feitos [57,58] usando a técnica de cromatografia de partição-exclusão de íons. Além dos compostos já mencionados, foram identificados em carbonato de lítio irradiado o formaldeído e os ácidos glicólico e glioxílico, bem como duas espécies separadas mas não identificadas.

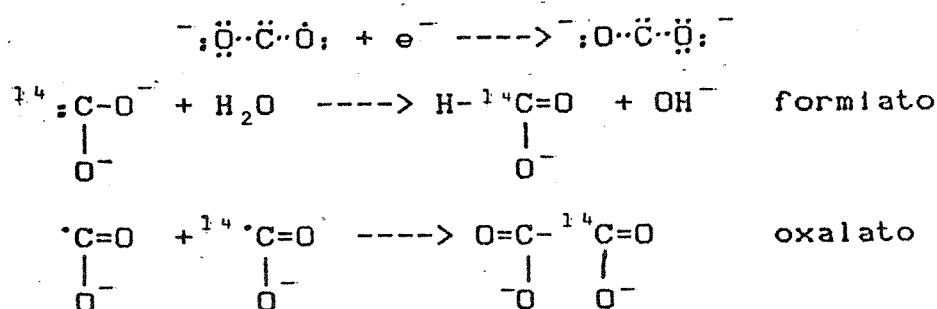
Yoshikawa [58] apresentou alguns mecanismos da formação destes compostos tritilados, partindo da combinação do trítio com os fragmentos do carbonato tais como CO_2^- e CO :



Yoshikawa também observou o comportamento radiolítico de oxalato de lítio. Sendo esta molécula mais complexa ela apresentou um espectro diferente de produtos radiolíticos. Neste caso os compostos tritiados identificados foram: água- ${}^3\text{H}$ e os ácidos fórmico, glioxílico e glicólico, sendo que não foram detectados os ácidos acético e propiônico.

A produção de compostos orgânicos a partir de carbonatos também foi estudada, analisando os produtos de auto-radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

A auto-radiólise é provocada pela absorção da energia da radiação β^- do decaimento radioativo do carbono-14 no BaCO_3 . Os fragmentos radioativos levaram à formação de compostos orgânicos. Este assunto foi estudado por Farris [59] que supôs que existam no sólido espécies tais como CO_3^- , CO_3^{2-} , CO_2^- e talvez, CO_2^{2-} , marcadas com carbono-14, ou não. Estas espécies poderiam combinar-se no interior do cristal ou poderiam reagir com o solvente no momento da dissolução da amostra. Esta segunda suposição foi apoiada pelo fato de que os produtos observados (os ácidos fórmico, acético e oxálico) contêm átomos de hidrogênio os quais poderiam ser obtidos pelos fragmentos radiolíticos em reação com a água de dissolução, a partir do seguinte mecanismo:



Essas espécies ou seus precursores no estado sólido são

aparentemente estáveis a temperatura ambiente.

1.2.6 - Processos de recozimento térmico dos produtos radiolíticos nos carbonatos.

Da Costa Pereira [60] estudou os efeitos do recozimento térmico isócrono e isotérmico na distribuição e no rendimento dos produtos radiolíticos no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ de alta atividade específica após a sua auto-radiólise. Os produtos radiolíticos apresentavam comportamentos diferentes nos recozimentos isócrono e isotérmico. Assim, o formiato apresentou um decaimento rápido, no tratamento isócrono, acima de 373 K, enquanto o acetato apresentou um decaimento linear e lento acima de 423 K, e o oxalato apresentou um decaimento rápido somente acima de 575 K.

O tratamento isotérmico [60,61] mostrou para o formiato um processo rápido até um nível constante, depois de 6 horas de aquecimento a 453 K. Esta perda de formiato corresponde a quase 80%. O oxalato permaneceu estável a 423 K e em 453 K teve uma perda de 33% depois de 6 horas de aquecimento. O acetato comportou-se de uma forma intermediária entre as outras duas espécies, com aproximadamente 40% de perda a 453 K depois de serem aquecidos durante 6 horas. Os autores concluíram que os produtos observados tinham diferentes precursores no estado sólido e que não existia uma clara interconversão entre as espécies devido o tratamento térmico.

O efeito do recozimento térmico do Li_2CO_3 na distribuição do trítio nos principais produtos identificados, depois da transformação nuclear do lítio foi estudado por Collins e Collins [56]. Eles observaram que, ao recozer o Li_2CO_3 irradiado com nêutrons a uma temperatura de 423 a 523 K por 30 minutos, obtinha-se um leve incremento na quantidade de acetato e formiato.

Porém, entre 523-623 K estas quantidades de atividade decresciam rapidamente. Concluiu-se que ambas as espécies mostravam um comportamento similar, tanto com tratamentos de recozimento isócrono como com isotérmico. A quantidade de água tritiada decaía no intervalo de 473-773 K de uma maneira similar à atividade total da amostra, produzindo compostos voláteis tais como $^3\text{H-H}$ que seriam liberados durante a dissolução.

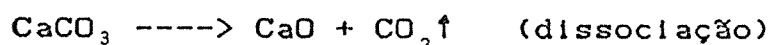
Por outro lado, em um estudo do efeito de recozimento isócrono (10 minutos) do Na_2CO_3 que sofreu uma reação do tipo $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$, todos os produtos orgânicos marcados com carbono-11 apresentaram um decréscimo de sua atividade, sendo a 413 K para o ácido glioxílico, 613 K para o ácido glicólico, e 673 K para o ácido oxálico. Em cada caso a atividade do carbono-11 correspondente a cada ácido apareceu na forma de carbonato [52].

1.2.7 - Decomposição térmica de carbonatos e íons similares.

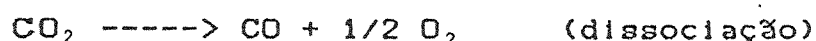
A dissociação do CaCO_3 ocorre no intervalo de temperatura entre 1073 e 1188 K sendo que esta temperatura depende da velocidade de aquecimento da amostra [62]. Esta dissociação ocorre com uma troca de entalpia e evolução de CO_2 [63]. A 673 K o estudo térmico mostrou um pequeno efeito causado pela desidratação do Ca(OH)_2 encontrado na superfície do CaCO_3 pela ação do vapor da água atmosférica [62, 63].



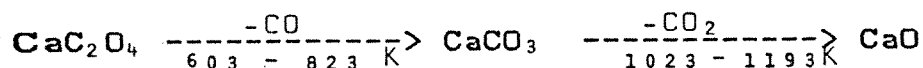
Da mesma forma que muitos outros carbonatos [64] o CaCO_3 decompõe segundo a seguinte reação:



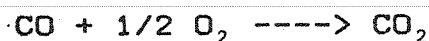
que ocorre sem a formação de produtos intermediários, embora o CO_2 obtido seja parcialmente dissociado a CO e $1/2 \text{ O}_2$ [64].



O oxalato de cálcio apresenta o seguinte processo de decomposição [65].



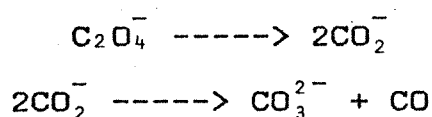
na presença de ar, o CO também reage:



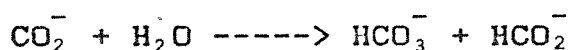
Um estudo de espectroscopia no infra-vermelho da pirólise de oxalato [65] mostrou que, além das bandas formadas pelo carbonato, eram geradas outras bandas adicionais e suas frequências concordavam com aquelas do íon bicarbonato monomérico e do íon formiato. A quantidade obtida destes produtos não dependia da concentração do oxalato mas provavelmente da quantidade de água presente na amostra. Traços de dióxido de carbono também foram obtidos pela reação de disproporcionamento do monóxido de carbono da decomposição do oxalato. Esta reação também foi observada por Head e Halley [66].



Então, um mecanismo simples foi obtido, no qual tem-se uma reação de dissociação unimolecular do íon oxalato em dois radicais aniônicos de dióxido de carbono, os quais reagem rapidamente para dar o íon carbonato e o monóxido de carbono como produtos [65,67].

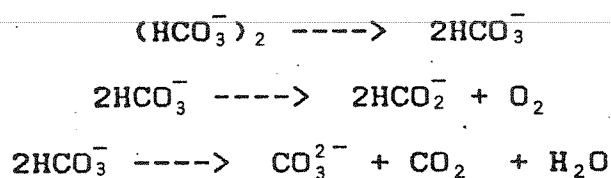


Possivelmente, o íon carbonato-carbonil seja o complexo de transição (OCOCO_2^{2-}) [65]. Também a formação do bicarbonato e formiato foi consistente com o mecanismo de radicais livres, enquanto o radical CO_2^- reage com água para dar esses produtos [68].



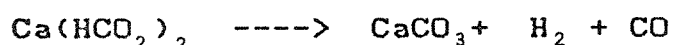
A redução térmica do bicarbonato à formiato foi estudada por Hisatsune e Harman [69]. Assim, eles observaram por espec-

troscopia no infra-vermelho os íons resultantes da decomposição térmica do bicarbonato em matrizes de KBr. Eles propuseram um mecanismo de redução envolvendo o radical aniônico CO_2^- . Posteriormente outro mecanismo foi proposto [70].



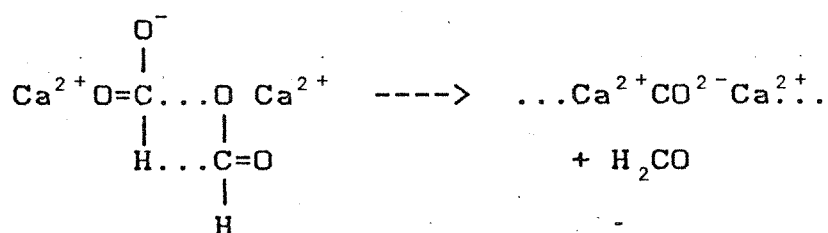
Este mecanismo está baseado em experimentos onde foi observada a formação de formiato em um teor de 85%, após aquecimento das amostras a 723 K.

Também, por efeito de aquecimento, dois íons formiato decompõe-se para formar um íon carbonato [71], segundo a reação:



Esta reação apresentou, como subproduto o CO_2 proveniente da reação de desproporcionamento do CO, já mencionada [65].

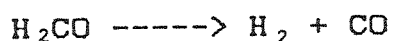
O complexo de transição proposto para a reação acima é formado por uma ligeira rotação dos íons formiato durante o aquecimento, como:



produzindo formaldeído e o íon carbonato, indicando que a reação não é apenas uma simples dissociação do íon formiato em um átomo de hidrogênio e um radical livre CO_2^- [71]. Este radical CO_2^- , não foi identificado nestas condições de aquecimento e parece não ser um intermediário significativo na reação de redução térmica. Este resultado negativo não necessariamente exclui a possibilidade de que o radical CO_2^- possa estar envolvido nesta reação, já que este radical não é estável nas temperaturas de decomposição usadas.

Além disso, o radical CO_2^- produz íons formato e bicarbonato ao reagir com água [39,68].

O formaldeído produzido na reação também decompõe-se facilmente a temperaturas acima de 423 K, dando hidrogênio molecular e monóxido de carbono [71].



Estudos dos defeitos da radiação na decomposição térmica do ZnCO_3 e MnCO_3 foram feitos por Meyer e colab. [72]. Eles encontraram, usando cromatografia gasosa, o dióxido de carbono como o único produto gasoso observado na decomposição térmica dos carbonatos, e esta evolução do CO_2 aumentou nas amostras irradiadas. Também o CaCO_3 decompõe-se 86% em CaO livre e CO_2 quando recebe uma dose alta de irradiação com um feixe de elétrons de 5 KGy/s, durante 40 minutos [73]:

A maior parte destes trabalhos sobre a radiólise, recozimento térmico e pirólise de carbonatos foi estudada por métodos físicos. Os poucos estudos sobre as formas químicas estáveis utilizaram a cromatografia como melhor opção.

Parte 3 - CROMATOGRAFIA LÍQUIDA USANDO FASES ESTACIONÁRIAS POLIMÉRICAS.

1.3.1 - Introdução.

Vários métodos para a análise de ácidos carboxílicos têm sido utilizados. Entre eles podemos citar os que envolvem extração ou concentração ou derivatização de compostos voláteis que são posteriormente analisados por cromatografia gasosa [74].

Além desses métodos, a cromatografia líquida tem sido amplamente usada para as separações de ácidos orgânicos, os quais são de nosso interesse. Alguns trabalhos têm alcançado sucesso usando sílica como material de recheio, mas esta apresenta algumas desvantagens como: a) ser instável em valores de pH acima de 7, e b) ser dissolvida ou decomposta pela água. Estes problemas e outros encontrados no uso de outras técnicas analíticas têm sido resolvidos usando a cromatografia líquida de alta eficiência com materiais poliméricos contendo grupos carregados.

As colunas empacotadas com polímeros trocadores de íons oferecem muitas vantagens: 1) os polímeros apresentam uma estabilidade química excepcional sendo que a grande maioria deles não são degradados por soluções aquosas em nenhum valor de pH; 2) em muitos casos, somente é necessário o uso de eluição isocrática com um ácido diluído para ter uma excelente separação; 3) as resinas são estáveis em diferentes solventes, e também com a variação de temperatura; e 4) frequentemente não é necessário pré-tratamento da amostra [75].

1.3.2 - Processos cromatográficos usando resinas trocadoras de íons.

1.3.2.1 - Cromatografia líquida.

Em um processo cromatográfico, pode-se reconhecer duas características essenciais: a) a migração diferencial dos vários componentes da amostra original e b) a difusão longitudinal de cada soluto da amostra a serem separadas na coluna.

A migração diferencial em cromatografia líquida refere-se à rapidez com que os diferentes compostos a serem separados se movimentam através da coluna. Isto resulta da distribuição no equilíbrio do soluto entre as partículas da fase estacionária e da fase móvel.

A difusão longitudinal é o espalhamento ao longo da coluna, o qual é causada por fatores físicos.

No caso específico de cromatografia por troca iônica, os íons são separados devido às reações de troca iônica, enquanto as substâncias moleculares são separadas por mecanismo de partição. No caso especial de substâncias para as quais existe um equilíbrio entre as formas iônicas e moleculares, o(s) mecanismo(s) de separação depende(m) tanto da partição como da troca (ou exclusão) de íons. Este mecanismo será mais amplamente discutido, posteriormente.

1.3.2.2 - Materiais trocadores de íons.

As características mais importantes para um trocador de íons ideal são [77]:

- i) estrutura hidrofílica de forma regular e reproduzível.
- ii) capacidade de troca iônica controlada e efetiva.
- iii) eficiência de troca.

- iv) estabilidade química.
- v) estabilidade física em termos de força mecânica e de resistência
- vi) estabilidade térmica.
- vii) tamanho de partícula consistente e área de superfície efetiva.

Existe uma grande variedade de materiais inorgânicos trocadores de íons. Estas substâncias incluem argilas, zeólitos (naturais e sintéticas), certos tipos de vidros, óxidos inorgânicos, sais insolúveis como os fosfatos, silícatos, etc. No entanto, por serem mais reprodutíveis as resinas orgânicas têm sido mais amplamente usadas. Estas substâncias são polímeros orgânicos com grupos funcionais ativos. Também encontram-se sílica porosa e outros suportes que são recobertos quimicamente por um material polimérico trocador de íons.

A polimerização de adição foi aplicada à síntese de resinas de troca iônica. A copolimerização de estireno e divinilbenzeno produz uma matriz hidrocarbonada e reagindo o ácido sulfúrico com os anéis benzênicos do copolímero temos uma resina de troca catiônica contendo como grupo funcional, o ácido sulfônico. A técnica utilizada permite a copolimerização em forma de pérolas (formas esféricas) e o controle do diâmetro das partículas.

As propriedades mecânicas da resina são fortemente dependentes do grau de cruzamento (relacionado com a porcentagem de divinilbenzeno presente na resina), o qual é controlado durante a síntese do copolímero. A figura 1.5 representa a síntese mencionada.

As resinas de troca aniônica são preparadas de forma similar, incorporando o íon amônio quaternário como grupo funcional.

Algumas resinas contêm outros trocadores de íons, por

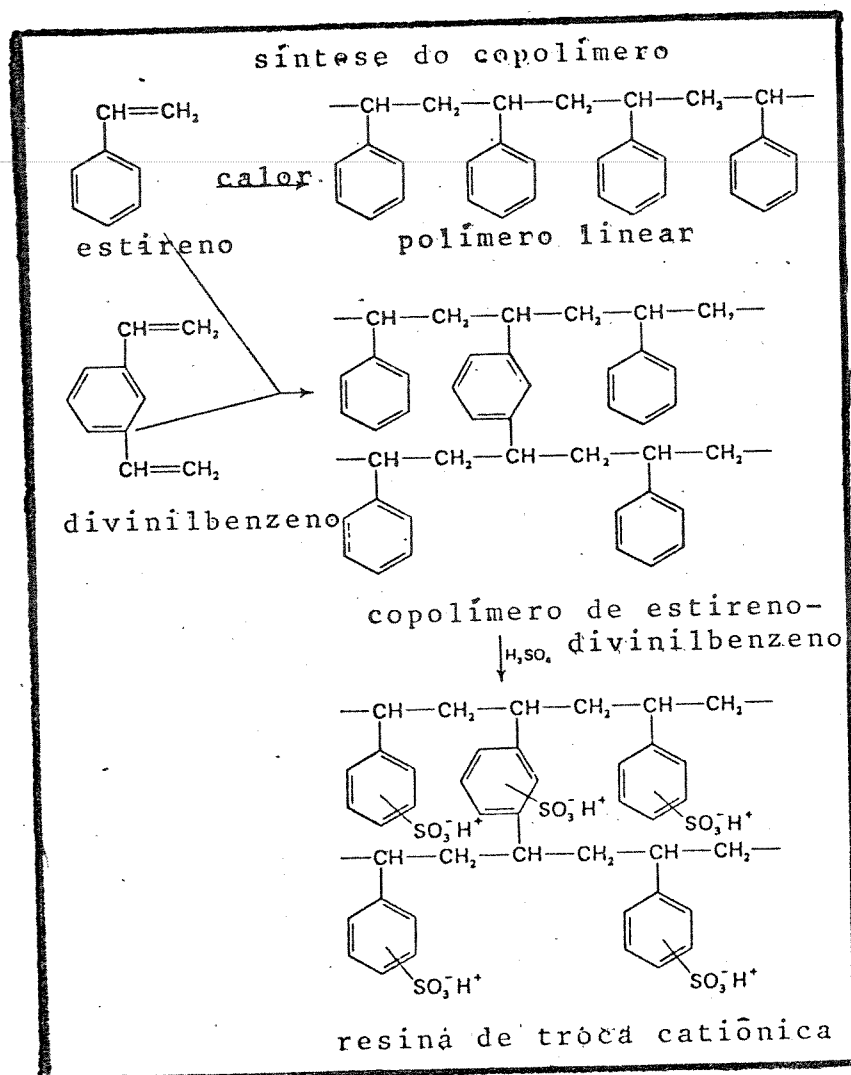


Fig. 1.5 - Resina de poliestireno-divinilbenzeno, fortemente ácida (grupo sulfônico).

exemplo, o ácido carboxílico, como sítio ativo para trocar cá-tions, ou fosfônio quaternário [77].

A tendência na preparação destas resinas foi de obter pérolas totalmente porosas e de menor diâmetro. Assim, na década de 1960 foram usadas colunas com resinas de diâmetro entre 50 e 100 μm , seguidas de colunas com resina pelicular de diâmetro variando entre 25 e 37 μm . Nos anos de 1970 foram usadas colunas com resina de diâmetro de 10 μm e atualmente usam-se resinas totalmente porosas de 5 μm de diâmetro [78].

As resinas podem ser classificadas como macroporosas e microporosas. As resinas macroporosas tem uma estrutura rígida com poros e canais, enquanto que as resinas microporosas tem uma estrutura tipo gel contendo uma considerável quantidade de água [79].

Recentemente, materiais de troca iônica têm sido desenvolvidos, os quais são obtidos de sílica porosa (usada em CLAE), recoberta por uma película polimérica. Por exemplo, uma resina catiônica pelicular típica tem uma camada de um polímero de fluor-carbono de baixo peso molecular e como grupo ativo possui o ácido sulfônico.

Outro tipo de resinas de troca iônica altamente seletivas são as resinas quelantes, que têm a capacidade de complexar com alguns íons metálicos e rejeitar outros. A cinética é favorável com uma boa escolha do grupo funcional [79].

O trabalho desenvolvido por nós utiliza resinas trocadoras catiônicas fortemente ácidas, as quais são copolímeros sulfônicos de poliestireno-divinilbenzeno. Este tipo de material pode ser considerado como um surfactante de estado sólido e apresenta como características principais as interações polares (o ácido sulfônico) e apolares (o esqueleto aromático) [78].

As interações que podem ocorrer entre o soluto e o material de empacotamento serão discutidas a seguir.

1.3.2.3 - Diferentes tipos de cromatografia usando resinas.

1.3.2.3.1 - Cromatografia por troca iônica.

Neste tipo de cromatografia separam-se substâncias por sua migração diferencial numa coluna de troca iônica. Assim, os íons (cátions ou ânions) são separados baseados nas reações de troca iônica [79].

A reação de troca iônica pode ser escrita como:



Onde os índices subscritos, m denota a fase móvel e r a fase estacionária (resina).

Pode-se aplicar esta equação química tanto à troca de cátions como de ânions e representar a distribuição dos íons A e B entre o grupo ativo da resina e o eluente [77] segundo a equação:

$$K = \frac{[A_r] [B_m]}{[A_m] [B_r]}$$

O valor de K (coeficiente de distribuição) é uma função de muitos parâmetros experimentais, tais como, pH, carga iônica, raio iônico, porosidade da resina, solvente usado, força iônica do solvente, temperatura, etc. [80]. No entanto, tem-se demonstrado que, para uma reação de troca iônica em equilíbrio, a distribuição dos íons entre as duas fases não é igual. Assim, para uma determinada classe de trocador de íons, um íon ou grupo de íons é geralmente preferido. Porém, a resina apresenta seletividade [77]. Por exemplo, para uma resina de troca catiônica com grupo

substitutivo de ácido sulfônico a seletividade apresentada é geralmente a seguinte, $\text{Ag}^+ > \text{Rb}^+ > \text{Cs}^+ > \text{K}^+ > \text{NH}_4^+ > \text{Na}^+ > \text{H}^+ > \text{Li}^+$,

As separações de cátions metálicos são baseadas na diferença de afinidade com as resinas de troca catiônica, mas atualmente têm sido mais numerosas as separações usando um eluente complexante seletivo ou uma resina com um grupo ativo quelante, como as resinas usadas por Fritz e colab. [81,82] e por Walton [83] para separar diferentes íons metálicos.

O termo cromatografia de íons ("ion chromatography") significa a determinação de íons por cromatografia líquida, e foi originalmente introduzido para descrever separações de íons numa coluna polimérica de troca iônica com subsequente detecção por condutividade. Atualmente, a cromatografia de íons refere-se à separação de íons na qual a fase móvel é uma solução tampão aquosa com baixa força iônica e não está limitada ao uso de detectores de condutividade [84].

Small, Stevens e Bauman [85] construíram um sistema, comercializado pela Dionex Corporation ("suppressed ion chromatography system"). Usando este equipamento os ânions foram separados numa coluna com resina de troca aniônica, pelicular, e com NaOH ou NaHCO_3 como eluente. A seguir uma segunda coluna contendo uma resina de troca catiônica convencional, fortemente ácida, foi utilizada para neutralizar o eluente, removendo os íons sódio com a finalidade de reduzir sua condutividade. Simultaneamente ânions com valores de pK_a menores que 7 foram convertidos em ácidos altamente ionizados. Esta reação permitiu a detecção dos ânions em um eluente de condutividade relativamente baixa [79]. Wetzal e colab. [86] determinaram alguns ânions (Cl^- , PO_4^{3-} , NO_3^- , SO_4^{2-}) em quantidades de traços (ppb) usando este método, acoplado com uma coluna de preconcentração.

Um sistema similar de supressão foi usado para a cromatografia de cátions, embora também seja possível usar só uma coluna contendo resina de troca catiônica de baixa capacidade e, como eluente, uma solução de ácido mineral ou do sal etilenodiamônio. Neste caso a condutância é suficientemente baixa, e o detector pode estar colocado imediatamente após da coluna de separação.

Recentemente, detectores de espectrofotometria UV têm sido usados nestes sistemas. Para espécies oxidáveis, detectores eletroquímicos são empregados, os quais fornecem uma sensibilidade alta. Um excelente exemplo é o trabalho realizado por Elchuk e Cassidy [87] na separação de lantanídeos. Os íons metálicos em quantidades de ultra-traços foram detectados com o uso de um espectrofotômetro UV, depois de uma reação de complexação dos lantanídeos com arsenico.

Uma ampla revisão da cromatografia de íons inorgânicos foi apresentada recentemente por Fritz e colab. [79,88].

1.3.2.3.2 - Cromatografia por exclusão.

Neste tipo de cromatografia as moléculas são separadas com base no tamanho molecular, o qual é frequentemente correlacionado ao peso molecular. Duas formas de separação empregando colunas poliméricas são usadas.

A cromatografia por exclusão que usa uma fase móvel não aquosa é também conhecida como cromatografia por permeação em gel. Neste caso moléculas muito grandes não podem penetrar nos poros do polímero macroporoso e são excluídos da fase estacionária. Pequenas moléculas podem difundir-se dentro dos poros efetivos do polímero e assim serem retidos seletivamente. O material usado para esta técnica é um polímero macroporoso com alto grau

de cruzamento que apresenta um intervalo de porosidade definido e com uma distribuição mais homogênea do tamanho dos poros que a sílica. Aplicações típicas incluem determinações da distribuição de peso molecular de polímeros, separação de óleos de baixo peso molecular, oligômeros, plastificantes, etc. [84].

Em princípio, o mecanismo de separação por cromatografia de exclusão que utiliza uma fase móvel aquosa (filtração em gel) é semelhante ao descrito acima. Neste caso as moléculas do soluto são solúveis em água e usa-se como fase móvel soluções aquosas ou tampões. Os copolímeros de poliestireno não derivados são extremamente hidrofóbicos e incompatíveis com o meio aquoso; porém têm-se empregado polímeros de acrilato que são suficientemente rígidos, para serem usados em equipamentos de cromatografia líquida moderna. Estes acrilatos contêm alguns ésteres ligados que fazem o polímero um pouco lábil, mas são úteis com eluentes quando um pH alto não é necessário, e são suficientemente hidrofílicos para serem compatíveis com uma variedade de fases móveis aquosas. No entanto, eles apresentam um caracter hidrofóbico que leva a interações mistas entre o polímero e o soluto, resultando em picos largos na base, ou picos com cauda [84]. Uma revisão deste tipo de material foi apresentada por Regnier [89,90] e por Small e Miller [91].

A separação de oligossacarídeos em uma coluna empacotada com resina de troca catiônica com 4% de divinilbenzeno é um exemplo do mecanismo de exclusão [78].

1.3.2.3.3 - Cromatografia em fase reversa.

Este tipo de cromatografia envolve a distribuição da molécula entre a fase móvel polar (frequentemente solução aquosa) e a fase estacionária não-polar ou seja o esqueleto aromático da

resina [92]. O material usado em cromatografia por permeação em gel também é aplicado em certas circunstâncias como material de recheio na cromatografia de fase reversa. Os polímeros são suficientemente rígidos e também são estáveis em valores elevados de pH ou em aplicações que produzem uma degradação rápida das colunas de sílica de fase reversa. O tamanho de partícula varia de 5 a 10 μm com uma área de superfície alta (500 m^2/g). A matriz é extremamente hidrofóbica, o que pode originar limitações na eficiência, embora, os polímeros não derivados conttenham muitos elétrons π que, com frequência, interagem com os orbitais do soluto. A escolha de um eluente forte pode resultar em separações adequadas [84].

A seletividade e a eficiência podem ser melhoradas, introduzindo grupos funcionais ligados covalentemente aos anéis aromáticos, e assim os elétrons π ficam blindados para não ocorrer interações com o soluto. Neste caso é recomendável usar uma fase móvel fraca [84].

O mecanismo de fase reversa é empregado na separação de álcoois [78], e de compostos aromáticos, obtendo-se uma melhor separação ao usar uma resina macroporosa derivada do que àquelas não derivadas, como foi mostrado por Benson e Woo [84].

1.3.2.3.4 - Cromatografia em fase normal.

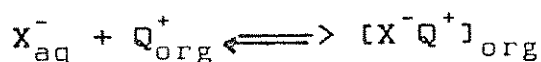
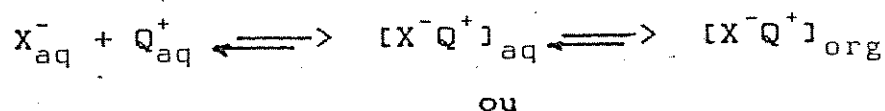
Este tipo de separação baseia-se na distribuição da amostra entre a água ligada à resina (líquido ocluído no interior da resina) e a fase móvel menos polar. Este mecanismo influencia fortemente a separação de carboidratos, que utiliza colunas com resina Aminex HPX-87, temperatura de 358 K e, como fase móvel, água [78].

1.3.2.3.5 - Cromatografia por troca de ligantes.

A cromatografia por troca de ligantes é o método usado para a separação de compostos de uma mesma série, embora com diferente poder de coordenação [93]. Assim Bedetti e colab. [94] separaram ácidos carboxílicos, aproveitando as diferenças das constantes de formação dos complexos entre os ligantes carboxílicos e um íon metálico fixo na resina (resina quelatada tratada com uma solução de $\text{Ni}(\text{NH}_3)_6^{2+}$). Esta técnica tem sido aplicada à análise de aminoácidos e outros compostos contendo principalmente átomos de nitrogênio.

1.3.2.3.6 - Cromatografia por pares iônicos.

Esta técnica foi desenvolvida originalmente para o uso com a fase normal, embora, atualmente, seja mais usada com fase reversa. Usa-se uma coluna empacotada com resina, e como eluente, uma solução contendo um modificador o qual atua como um ponto de troca iônica móvel, que pode ser sorvido pela resina ou que pode formar um par iônico com os íons da amostra [88]. Os íons da amostra, X^{n-} , e o contra-íon, Q^{n+} , combinam-se para formar um par iônico ($\text{X}^{n-}\text{Q}^{n+}$) que tem afinidade suficiente pela resina para ser retido por esta [95]. Existem algumas contróversias sobre o mecanismo [96], ou seja, se o contra íon combinam-se com os íons da amostra em solução ou se a parte lipofílica do contra-íon é absorvida pela parte ativa da resina, segundo estas equações [80]:



Rotsch e Petrzyk [97] estudaram o efeito do sal tetraalquilamônio na retenção de ácidos mono e dicarboxílicos em Amberlite XAD-2 em função do pH em misturas de água e acetonitrilo.

1.3.2.3.7 - Cromatografia iônica usando o efeito salino ("salting out").

Esta técnica é aplicada a separação de álcoois, aldeídos e cetonas, que são compostos que não se encontram ionizados em solução aquosa. Esta separação é lograda pela solvatação dos grupos iônicos da resina. Por exemplo, considerando-se uma mistura de resina-água-amostra (álcool), o grupo iônico da resina é solvatada pela água. Adicionando-se um sal como $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, o qual é insolúvel no álcool, parte da água da resina sai para solvatar os íons do sal e os grupos iônicos da resina ficam desprotegidos. Então, um grupo OH do álcool pode solvatar este grupo carregado da resina enquanto a outra parte da molécula do álcool pode penetrar na matriz da resina [98]. Este tipo de cromatografia emprega resina de troca aniônica na forma de bissulfito [99,100].

1.3.2.3.8 - Cromatografia de partição-exclusão de íons.

Esta técnica é atribuída a Wheaton e Bauman [101], que propuseram uma teoria de exclusão de íons e realizaram a separação de eletrólitos e não-eletrólitos empregando uma coluna com material polimérico sulfonado.

Considera-se que as colunas com material polimérico derivado (como poliestireno-divinilbenzeno sulfonado) consistem principalmente de três partes:

- a).- o esqueleto da resina (copolímero).
- b).- o líquido ocluído pelas partículas da resina (líquido intrasticial).
- c).- o líquido da fase móvel entre as partículas da resina (líquido intersticial).

A resina de troca catiônica atua como uma membrana semipermeável entre as duas fases aquosas (b,c). Solutos ionizados

são excluídos da água do interior das partículas da resina (b) e passam rapidamente pela coluna. O material não-ionizável não é excluído, sofrendo partição entre as duas fases aquosas b e c. Assim, eles passam mais lentamente pela coluna. Os solutos não iônicos apresentam diferente retenção devido a: 1) atrações polares diferentes entre o soluto e o grupo funcional da resina, 2) diferença nas forças de Van der Waals entre o soluto e o material polimérico (principalmente os anéis benzênicos) [79].

Em uma coluna empacotada com resina de troca catiônica os íons negativos são repelidos pela carga negativa imóvel do grupo sulfonado da resina e são excluídos desta, como resultado do equilíbrio de Donnan. Pode descrever-se este princípio da seguinte forma:

Consideremos um sistema formado por três componentes; onde o componente 1 é o solvente (geralmente água), o componente 2 é um eletrólito de alta massa molecular e o componente 3 é um eletrólito de baixa massa molecular, MX. Designemos o eletrólito de alta massa molecular como PX_z , consistindo de um macroíon P, com número de valência z^+ ligado com um número igual de íons negativos zX^- , sendo que o íon negativo do eletrólito de alta massa molecular é o mesmo que o do eletrólito de baixa massa molecular. Em uma situação específica, usando uma membrana impermeável aos macroíons, mas permeável ao solvente e também aos íons do eletrólito de baixa massa molecular, um equilíbrio é alcançado entre os íons de baixa massa molecular, os quais estão de ambos os lados da membrana, mas não em concentrações iguais devido à presença dos macroíons de um lado da membrana, embora seja necessário que ambos os lados da membrana sejam neutros. É evidente que a concentração dos íons do eletrólito de baixa massa molecular é maior do lado da membrana que não contém os macroíons. Este equilíbrio

é denominado equilíbrio de Donnan [102].

Um exemplo típico ocorre em uma resina trocadora de cátions na forma A coexistente com a solução de um eletrólito forte AB; neste caso não ocorre troca total, mas sob algumas condições o eletrólito da solução externa penetra na resina. No caso de misturas de eletrólitos e não-eletrólitos, pelo princípio de Donnan, os eletrólitos são excluídos preferencialmente e esta é a base da separação destas misturas pela técnica de exclusão de íons [77]. No entanto, os ácidos fracos, tais como os ácidos carboxílicos, existem na forma molecular e não são excluídos da resina devido à repulsão dos íons. As moléculas entram na resina onde estão sujeitas a serem separadas pelo processo de partição [79].

Wheaton e colab. [101,103] propuseram uma teoria de exclusão onde o comportamento de uma coluna de troca iônica pode ser considerada como:

V_1 = volume intersticial da coluna entre as partículas da resina.

V_2 = volume do solvente dentro das partículas da resina na coluna

C_A^0 = concentração inicial do componente iônico A.

C_B^0 = concentração inicial do componente não-iônico B.

Se uma solução de A + B passa pela coluna, o material iônico será eluído com um volume de retenção igual ao volume V_1 , enquanto que o material não-iônico somente será eluído com um volume de retenção igual a $V_1 + V_2$.

Wheaton e Bauman [101] aplicaram a teoria da membrana de Donnan aos eletrólitos. Tanaka e colab. [104] evidenciaram que a ordem de eluição dos ácidos em uma coluna de resina de troca catiônica poderia estar relacionada ao efeito de exclusão de íons entre os íons hidrogênio do soluto e os hidrogênios fixos da re-

sina. Eles também evidenciaram que o tempo de retenção dos ácidos depende de seus valores de pK_a .

O mecanismo de partição foi estudado por Reichenberg e Wall [105], como a absorção de moléculas neutras pela resina de troca iônica. Nos seus resultados encontraram que a quantidade de água e soluto (não-iônico) absorvido pela resina depende da porcentagem de cruzamento da resina. Eles descreveram este efeito como o coeficiente de partição do soluto entre a água intersticial e intrasticial da resina, e que este fato não estava confinado à superfície das partículas da resina. Esta distribuição é influenciada pela forma da resina e o grau de cruzamento, o comprimento da cadeia carbônica do soluto e de seus grupos polares, também da concentração do soluto. Além disto, mencionaram que os fatores operativos deste tipo de separação poderiam ser as interações de London e interações polares (forças de Van der Waals) entre outros fatores.

Harlow e Morman [106] afirmaram que o material não-iônico apresentava diferenças em seus tempos de retenção devido às atrações polares entre os grupos funcionais e às forças de Van der Waals entre os não-eletrólitos e a parte orgânica da resina, resultando na partição do soluto no líquido dentro e fora da resina ($K_d = C_r/C$), onde C é a concentração de soluto no interior da resina, e C_r é a concentração do soluto na solução fora da resina. A capacidade para separar os solutos depende das diferenças de K_d e este é afetado por vários fatores, tais como a natureza e concentração do soluto e as características da resina.

Harlow e Morman [106] estudaram o efeito causado por diferentes fatores para melhorar a resolução da separação de vários compostos, como, por exemplo, o comprimento e diâmetro da coluna, o diâmetro das partículas e o grau de cruzamento da resina, a va-

ção do eluente (água), a temperatura da separação e quantidade de amostra. Estes fatores também afetam o mecanismo de exclusão de íons, como demonstrou Wheaton e Bauman [101].

As resinas mais comumente usadas em cromatografia de partição-exclusão de íons são copolímeros de estireno-divinilbenzeno, "tipo gel", de alta capacidade, com vários tamanhos uniformes de partículas que atualmente chegam a ser de 5 μ m e totalmente porosas.

A porcentagem de divinilbenzeno desempenha um papel muito importante na separação de espécies orgânicas fracamente ionizadas. Geralmente em uma resina com baixo teor de cruzamento a quantidade de eletrólito no seu interior é maior, (princípio de Donnan). Este efeito foi observado por Wheaton e Bauman [101]. Mais tarde, Tanaka e colab. [104] verificaram que para ânions de ácidos inorgânicos fracos, tais com cianeto, borato e carbonato, o efeito do cruzamento não é pronunciado e observaram somente um ligeiro incremento na retenção ao diminuir o cruzamento.

Bafna e colab. [107] fizeram um estudo sobre a sorção molecular de mais de 24 ácidos carboxílicos em resina de troca catiônica. Eles determinaram as constantes de equilíbrio de sorção e seus coeficientes, usando resinas Dowex 50W com entrecruzamento de X4, X8, e X12, na forma H^+ , com fase móvel aquosa.

Turkelson e Richards [108] fizeram renascer em 1978 a cromatografia de partição-exclusão de íons, mostrando uma vantagem importante ao usar uma fase móvel ácida. Eles consideraram que além dos outros fatores que influenciam a separação dos ácidos carboxílicos, o fator principal é o pH das amostras ácidas. A adição do HCl ao eluente (água) converte os ácidos à sua forma molecular, facilitando a separação de ácidos orgânicos moderadamente fortes, os quais não poderiam ser separados usando água co-

mo a fase móvel. Richards [109] já tinha usado soluções de ácido clorídrico como eluente, mas somente fez a observação de que os tempos de retenção aumentavam ao aumentar-se a concentração ácida do eluente, o que poderia ocorrer devido ao impedimento da ionização dos ácidos.

Rajakyla [110] observou o efeito do pH de soluções aquosas de H_2SO_4 como eluente na separação de alguns ácidos formados na oxidação de glucose.

Modificadores orgânicos também podem ser adicionados à fase móvel para reduzir as interações de algumas espécies da amostra com a resina. Assim, acetonitrila acima de 40% pode ser adicionada ao eluente aquoso para separar alguns ácidos aromáticos e fenóis clorados. Etanol e 2-propanol também são usados. Porém, o metanol pode causar danos irreversíveis à resina [78].

O efeito do contra-íon da resina em cromatografia de partição-exclusão de íons foi estudado recentemente por Walton e colab. [111,112]. Os autores observaram um decréscimo na retenção de alguns compostos dependendo do contra-íon usado. A ordem encontrada foi $Li^+ > Na^+ > K^+$. Para íons duplamente carregados, a retenção é maior que a do Li^+ . Uma tentativa de explicar este fato baseou-se nas interações íon-dipolo. Uma teoria foi proposta por Dieter e Walton [112] e baseava-se na hidratação iônica do contra-íon. Uma vez que a resina é considerada como um solvente orgânico, a água modificava as propriedades da mesma. Assim, com uma maior quantidade de água dentro da resina, a absorção de alguns compostos, principalmente os aromáticos, foi menor. Além deste efeito, um efeito secundário foi causado por pontes de hidrogênio que reforçavam as atrações entre as ligações π do soluto aromático e do polímero. Elas foram afetadas pela quantidade de água livre na resina, que dependiam da água de hidratação do con-

tra-íon.

1.3.2.3.9 - Cromatografia de partição-exclusão de íons acoplada a cromatografia de troca iônica.

A Dionex Corporation desenvolveu um instrumento que permite a detecção simultânea de ácidos fracos e fortes por cromatografia de partição-exclusão de íons combinada com a cromatografia de íons. O processo da separação consiste de 4 etapas sendo elas:

- 1) a injeção dos sais de ácidos fracos e fortes.
- 2) a exclusão dos ácidos fortes e sua concentração em uma segunda coluna.
- 3) a separação e detecção dos ácidos fracos via exclusão de íons.
- 4) a separação dos ácidos fortes via cromatografia de troca iônica.

Este tipo de cromatografia tem sido usado na separação de ácidos em vinhos, bebidas carbonadas, extrato de café, etc. É de se esperar que sua aplicação será incrementada na análise de amostras complexas como fluidos biológicos ou outras misturas [79].

1.3.3 - Separações cromatográficas de ácidos carboxílicos em colunas poliméricas.

1.3.3.1 - Separações em colunas de troca catiônica.

A determinação de ácidos carboxílicos por cromatografia líquida, usando colunas poliméricas é utilizada a mais de uma década. Como seu nome indica, a cromatografia de partição-exclusão de íons separa substâncias por exclusão de íons e por partição entre o eluente dentro e fora da resina, em uma coluna empacotada

com resina de troca catiônica.

Harlow e Morman [106] estudaram o comportamento de um grande número de ácidos orgânicos e inorgânicos usando uma coluna de troca catiônica na forma H^+ (Dowex 50 X12), com o eluente água. Estes autores fizeram algumas generalidades sobre o comportamento da eluição dos ácidos:

1) membros de uma série homóloga emergem em ordem decrescente a sua força ácida e decrescente em relação a sua solubilidade em água.

2) ácidos dibásicos eluem antes que os monobásicos, contendo o mesmo número de carbonos.

3) um iso-ácido elui antes que o seu ácido normal correspondente.

4) uma ligação dupla em um ácido faz com que ele elua com um maior tempo de retenção.

5) a presença de um anel benzênico no ácido aumenta sua retenção.

6) os grupos cetônicos aceleram a eluição dos ácidos.

7) é imprevisível o efeito produzido por um grupo OH num ácido ao ser eluído.

Uma revisão detalhada das técnicas cromatográficas usando polímeros de troca iônica na determinação de ácidos orgânicos foi feita por Jandera e Churacek [113]. Esta revisão destaca o comportamento sorptivo dos ácidos em resinas de troca catiônica e aniônica e as suas aplicações às separações de ácidos em Bioquímica. Eles mencionam os resultados de vários pesquisadores, levando em consideração as seguintes observações gerais para a separação de ácidos carboxílicos usando uma coluna de troca catiônica:

1) a sorpção dos ácidos aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com a diminuição de sua constante de ionização.

2) alguns ácidos orgânicos fortes permanecem sem serem retidos.

3) um grupo carbonila, ceto, hidroxil ou uma dupla ligação reduzem o grau de sorpção.

4) a sorpção de uma cadeia ramificada é menor que a de uma normal e esta sorpção depende da posição da ramificação na cadeia.

5) ácidos aromáticos são mais retidos que os alifáticos.

6) um grupo amino tem interações fortes com o grupo sulfônico da resina, aumentando sua retenção.

7) para um determinado ácido o incremento da absorção nas diferentes formas iônicas da resina é $Li^+ < Na^+ < Cs^+$, indicando que existem interações eletrostáticas no processo da absorção.

8) a concentração de íons H^+ na resina de forma H^+ suprime a dissociação dos ácidos carboxílicos e ajuda à adsorção.

No entanto, na revisão feita por Jandera e Churacek [113] apresentam polímeros que não são apropriados para aplicações em cromatografia líquida moderna, devido ao diâmetro grande das partículas e a uma estrutura porosa não bem definida.

Outra revisão mais recente de técnicas de cromatografia líquida moderna para a separação de ácidos carboxílicos foi dada por Schawarzenbach [114]. Ele comparou os métodos de fase reversa usando sílica e materiais de recheio poliméricos e discutiu a cromatografia de partição-exclusão de íons e outros tipos de cromatografia usando sílica como fase estacionária.

Vários trabalhos têm sido descritos usando a cromatografia líquida de baixa pressão com resinas de troca catiônica. Na-

kajima e colab. [115] construíram um analisador de ácidos muito sofisticado. Lunder e Messori [116] construíram um outro equipamento mais simples, com o mesmo propósito, ou seja separar ácidos carboxílicos, detectando-os mediante uma reação pós-coluna com cloreto de ferro (III) e usando para tal um detector de índice de refração.

Rapp e Ziegler [117] separaram diferentes ácidos dicarboxílicos de vinho e de xarope de uva, usando a cromatografia líquida de alta eficiência. Para conseguirem a detecção dos ácidos foi necessário fazer uma pré-concentração, já que o refratômetro diferencial é pouco sensível. Eles estudaram a separação dos ácidos com diferentes fases móveis, como misturas de butil-acetato, butanol e água.

A separação dos ácidos carboxílicos do ciclo de Krebs não foi possível usando colunas poliméricas antigas; no entanto amostras dos ácidos α ceto-glutárico e ácido málico podem ser separados embora apresentem valores de pK_a quase idênticos [84].

Jupille e colab. [78] sugeriram que 1) a correlação entre a retenção e o pH não é o fator definitivo na separação dos ácidos, 2) os ácidos graxos com número de carbonos maior que três são retidos na coluna por mais de um volume de solvente

Molinar Pineda [118] trabalhou com um sistema semelhante ao usado por Lunder e Messori, ao estudar o comportamento cromatográfico de mais de 30 ácidos carboxílicos, variando parâmetros como o grau de cruzamento da resina, o pH e o comprimento da coluna. Este método foi também aplicado anteriormente à separação e determinação de produtos radiolíticos de carbonatos no estado sólido, usando um método refratométrico e outro radioquímico para detectar e quantificar os ácidos carboxílicos encontrados [58,60]

Uma grande contribuição à cromatografia de partição-ex-

clusão de íons em cromatografia líquida de alta eficiência usando trocadores de íons, foi dada recentemente por Woo e Benson [75,119], que usaram amostras de 10 µl para obter uma boa separação de uma mistura de 11 ácidos carboxílicos em poucos minutos, usando polímeros modernos e altamente eficientes. Esta técnica foi aplicada à separação de vários ácidos.

Uma característica dos polímeros usados no passado era a retenção de álcoois e açúcares em amostras naturais, as quais co-eluíram com os ácidos. Os novos polímeros permitem a separação de ácidos, açúcares e álcoois em uma só análise, através de redução da vazão e aumento da temperatura da coluna ou troca da forma da resina [84].

1.3.3.2 - Separações em coluna de troca aniônica.

Jandera e Churacek [113] apresentaram uma revisão da separação de ácidos carboxílicos usando resinas de troca aniônica. Eles destacaram que os ácidos são separados em uma coluna recheada com uma resina trocadora de ânions pelos processos de sorpção molecular e de troca iônica. A adsorção total dos ácidos carboxílicos mostrou ser dependente da mudança de sua concentração na fase móvel e o grau de troca aniônica da fase estacionária (a quantidade de contra-íons da resina que desprende).

Observou-se também que a sorpção molecular aumentava com o crescimento da cadeia hidrocarbonada do ácido. No entanto, a troca aniônica apresentou um decréscimo da sorpção para os ácidos fórmico, acético e propiônico, mas aumentava significativamente a partir do ácido butírico. Também esta sorpção aumentava quando se aumentava a basicidade da resina de troca aniônica. O comportamento sorptivo dos ácidos carboxílicos alterava com a modificação da estrutura da resina. A separação mostrou ser dependente do pH

da fase móvel, sendo que em soluções alcalinas a sorpção foi maior devido ao fato que os ácidos estão presentes em sua forma iônica e foi menor em soluções ácidas, pois os ácidos estão em sua forma molecular.

Davies e colab. [120] fizeram um estudo do comportamento cromatográfico de mais de 90 ácidos, usando uma resina de troca aniônica Dowex 1 X10. Eles mostraram em seus resultados que a estrutura do ácido e sua constante de ionização (pK_a) tem um papel importante na eluição dos ácidos carboxílicos. Usaram o ácido fórmico como fase móvel, mas este eluente não apresentou uma relação geral entre sua concentração e o pK_a do ácido a ser eluído. No entanto, o pK_a ajuda a predizer a ordem de eluição de uma mistura de ácidos similares.

Uma aplicação deste método foi feito por Kasai e colab. [121]. Eles fizeram uma determinação automatizada de ácidos carboxílicos em amostras de vinho branco. Eles também aplicaram o método em vários campos analíticos, bem como a fluidos biológicos, amostras clínicas, etc. Porém, os tempos de análise destes ácidos variaram de minutos até várias horas.

Existem muitas publicações na literatura de separações de ácidos carboxílicos por cromatografia de troca aniônica convencional [113]. Atualmente, este tipo de cromatografia é denominada cromatografia de íons e difere da cromatografia de troca iônica convencional no uso de colunas de baixa capacidade e eluentes de baixa concentração. O equipamento usado para a separação dos ânions de ácidos carboxílicos é similar ao já descrito, que usa uma coluna de supressão. Esta coluna neutraliza o eluente e permite que os ácidos sejam detectados com alta sensibilidade por métodos de condutometria. No entanto, têm-se feito algumas tentativas para eliminar esta segunda coluna de supressão, mediante

fibras de resina de troca catiônica com alta capacidade de troca. Um trabalho neste sentido foi apresentado por Rokushika e colab. [122]. Posteriormente realizaram um trabalho similar [123] usando microcolunas empacotadas com sílica, recoberta com um trocador de ânions, além de colunas capilares de 60 cm x 190 μ m com resina YEWAX-1 (troca aniônica). Seus resultados mostraram que os ácidos de baixa massa molecular podiam ser separados com uma solução de tetraborato e os ácidos dicarboxílicos e os ceto-ácidos com uma solução tampão de carbonatos.

Por outro lado, a cromatografia de troca iônica de alta eficiência usa colunas empacotadas com sílica recoberta com polímeros trocadores de íons de baixa capacidade, já que isto permite reduzir o tempo de retenção dos ácidos comparados com os de cromatografia convencional que eram de várias horas. Em cromatografia moderna os tempos de retenção são reduzidos até segundos, como na análise obtida por Kirkland [124] ao separar os ácidos isoméricos maleico e fumárico usando a técnica de alta eficiência empregando, como eluente, água ou soluções ácidas diluídas e, como fase estacionária, uma resina de metacrilato com grupos tetraalquilamônio. O autor observou que a retenção e a resolução são influenciados consideravelmente pelo pH e a força iônica da fase móvel.

1.3.3.3 - Outros compostos orgânicos separados em coluna de troca iônica.

Uma das maiores diferenças entre o uso de colunas empacotadas com sílica e material polimérico pode ser encontrada na aplicação e determinação de aminoácidos, já que ainda não se separou todos os aminoácidos em colunas empacotadas com sílica.

A análise de aminoácidos em colunas poliméricas permite

reprodutibilidade e uma vida prolongada, além de geralmente fornecer uma excelente separação usando soluções de tampão aquosas.

O principal mecanismo na separação de aminoácidos é o de troca iônica, embora tenha-se observado que uma mistura de outros mecanismos também ocorre. O método de detecção destas substâncias geralmente requer uma reação pós-coluna com ninidrina, formando um complexo com as amins primárias e secundárias para serem detectados fotometricamente [125], ou com o-ftalaldeído para formar compostos fluorescentes com as amins primárias [126]. Na presença de hipoclorito as amins secundárias também reagem com o-ftalaldeído permitindo que todos os aminoácidos possam ser detectados pelo método de fluorescência [127], que é quase 10 vezes mais sensível que o método fotométrico com ninidrina.

A eficiência das colunas foi aumentada controlando os poros e a estrutura microporosa da resina (partículas porosas de $6 \pm 0.5 \mu\text{m}$ que alcançam uma eficiência de até 100.000 pratos/m). A seletividade é fortemente dependente da forma da resina, o que também influencia o mecanismo de separação (exclusão de íons, exclusão por tamanho e vários modos de partição). Excelentes exemplos de separação de aminoácidos em colunas empacotadas com material polimérico são apresentadas por Benson e Woo [84], separando até 42 compostos.

Angyal [128] e Goulding [129] estudaram o princípio de separação de carboidratos em colunas de resina com contra-íon, gerando considerável interesse na determinação moderna de carboidratos.

Um exemplo é dado por Scobell e colab. [130] ao separar e quantificar vários sacarídeos em uma coluna de resina Aminex A-5 na forma de Ca^{2+} , empregando água como fase móvel. Também separaram a frutose e dextrose de di, tri e polissacarídeos; estes

últimos compostos eluíram com tempos de retenção menores à frutose e dextrose. A retenção dos açúcares parece ser devido à formação de complexos fracos entre o açúcar e o íon metálico da resina.

Os carboidratos são separados de amostras reais em colunas empacotadas com polímeros trocadores de cátions. Estes carboidratos são compostos muito abundantes na terra e se apresentam junto com as proteínas e graxas em animais e formam o amido ou celulosa em vegetais [82].

Os álcoois metanol, etanol, isopropanol, isobutanol, n-butanol, isoamílico e n-amílico são separados com sucesso em uma coluna de Aminex HPX-85 de 25 cm x 0,4 cm de d.i., usando como fase móvel uma solução aquosa de H_2SO_4 0,01 N, e um detector de índice de refração [77].

R. Pecina e colab. [131] observaram o comportamento de 63 substâncias em uma coluna Aminex HPX-87-H (30 x 0,78 cm) de resina de troca catiônica. Estas substâncias polares com diferentes propriedades químicas são ácidos carboxílicos, aldeídos, cetonas, álcoois e carboidratos. A alta eficiência da coluna na separação destes compostos permitiu concluir que os tempos de retenção aumentaram com o aumento do comprimento da cadeia dos compostos lineares. Este fato foi causado pelo efeito de fase reversa. Outro ponto determinante da ordem de eluição foi a posição dos grupos funcionais na cadeia. Pecina propôs esta técnica para ser usada na análise de produtos de degradação de biomassa, usando um detector de índice de refração.

A sensibilidade da detecção destes compostos é determinada pelo tipo de detector usado.

1.3.4 - Detectores mais usados em cromatografia de partição-exclusão de íons.

1.3.4.1 - Detectores UV-visível.

Os detectores UV-visível são provavelmente os mais usados em cromatografia líquida. Muitos eluentes comuns, como água ou soluções aquosas de ácidos inorgânicos, não absorvem na região UV e são compatíveis com este tipo de detectores. Embora os ácidos carboxílicos alifáticos, álcoois alifáticos, açúcares e outros compostos, que são separados por cromatografia de partição-exclusão de íons, absorvam fracamente a radiação apenas na região limite do comprimento de onda da luz UV, estes detectores também são empregados nestes casos.

1.3.4.2 - Detectores de índice de refração.

Estes tipos de detectores são úteis, porém sua sensibilidade não é muito alta e são muito sensíveis a mudanças na vazão e à temperatura.

1.3.4.3 - Detectores eletroquímicos.

Os detectores eletroquímicos têm sido usados em inúmeros casos. O desenvolvimento de uma cela eletroquímica com volume reduzido foi conseguido recentemente e a aplicação destes detectores aumentaram, devido a sua alta sensibilidade e baixo custo. Recentemente Jonhson e colab. [132,133] construíram um detector amperométrico de pulsos para detectar radicais e moléculas orgânicas como aldeídos, álcoois, poliálcoois e carboidratos. Takata e Muto [134] usaram um detector coulométrico de potencial constante, onde fizeram reagir os componentes separados com diferentes reativos (reação pós-coluna). Assim, por exemplo, os ácidos

carboxílicos foram detectados depois da reação com p-benzoquinona e com o uso de um eletrodo secundário. Os detectores eletroquímicos amperométricos também têm sido usados [135].

1.3.4.4 - Detectores de condutividade.

Estes detectores são frequentemente usados para detectar substâncias ionizáveis. Goodman e colab. [136] determinaram rapidamente quantidades a nível de traços de ácidos carboxílicos usando uma coluna de Amberlite CG 120 para a separação e uma cela de condutividade para sua detecção. A Dionex Corporation desenvolveu um sistema usando uma segunda coluna de troca iônica, colocada em série com a coluna de separação, para a determinação de diferentes elementos. Esta segunda coluna reduz a condutividade do eluente, o qual, na maioria das vezes, é o ácido clorídrico. Esta coluna contendo resina de troca catiônica da alta capacidade, na forma de Ag (I), remove o ácido clorídrico, que precipita como cloreto de prata. Os ácidos da amostra então não reagem com a Ag (I) e são posteriormente detectados por medida de condutividade [79].

Esta revisão permite ter uma compreensão dos mecanismos que imperam na separação dos ácidos carboxílicos e nos dá uma visão para enfrentar os problemas no laboratório ao usar cromatografia de partição-exclusão de íons.

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS DO PRESENTE ESTUDO.

Os objetivos do estudo são:

2.1 - Sintetizar de uma forma simples, rápida e eficiente o carbonato de cálcio marcado com carbono-14 com alta atividade específica.

2.2 - Re-examinar a técnica de separação por cromatografia líquida de partição-exclusão de íons, usada anteriormente, para a determinação dos produtos de radiólise de alguns carbonatos [58-60], usando:

2.2.1 - Cromatografia líquida de alta eficiência, estudando as variáveis:

- Fase estacionária (resina de troca catiônica).
- Fase móvel.
- pH da fase móvel.
- Dimensões das colunas.
- Temperatura.

2.2.2 - Cromatografia líquida com menor pressão, estudando as variáveis a seguir.

- Cruzamento da resina.
- pH da fase móvel.

2.3 - Estender a separação para os possíveis produtos não-ionizáveis (nos dois sistemas empregados), determinando:

2.3.1 - Os tempos de retenção dos ácidos carboxílicos de baixa massa molecular (fórmico, acético, glicólico, glioxílico, oxálico

e carbônico).

2.3.2 - Os tempos de retenção dos compostos não-ionizáveis de baixa massa molecular (glioxal, formaldeído, formiato de metila, acetaldeído, etileno glicol, metanol e etanol).

2.3.3 - Determinar a resolução dos compostos mencionados.

2.4 - Determinar qualitativa e quantitativamente os produtos radiolíticos obtidos após da dissolução dos cristais de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, submetidos a:

2.4.1 - Radiólise β (auto-radiólise) e/ou

2.4.2 - Radiólise γ .

2.5 - Determinar o valor G (rendimento radiolítico dos produtos de radiólise, usando:

2.5.1 - $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ com alta atividade específica (radiólise β).

2.5.2 - $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ com alta atividade específica (como traçador na radiólise γ).

2.6 - Determinar a relação qualitativa existente nos tratamentos térmicos (isócrono e isotérmico) na formação e decomposição dos produtos radiolíticos.

2.7 - Usar as informações obtidas para propor um mecanismo de formação dos principais produtos radiolíticos identificados.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 - Carbonato de cálcio.

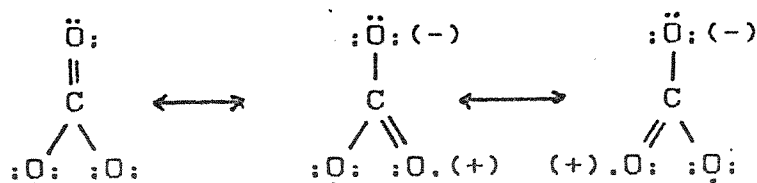
3.1.1 - Generalidades do carbonato de cálcio.

O carbonato de cálcio é um mineral que está amplamente distribuído na crosta terrestre, fazendo parte essencial das rochas sedimentares. Apresenta-se geralmente na forma de cristais ortorrômbicos de calcita. No entanto, existem três formas de cristalização na presença de impurezas, que são calcita, aragonita e vaterita [137].

3.1.2 - Propriedades físicas do carbonato de cálcio.

A calcita tem massa molecular de 100.9 g/mol, cristalizando-se na forma de cristais transparentes ortorrômbicos. A calcita é constituída de carbonato de cálcio anidro com densidade de 2,713 kg/l a 298 K e de 2,711 kg/l a 273 K. A cela elementar determinada por difração de raios-X possui os valores de $a = 0,336$ nm e $\alpha = 46,1^\circ$ [137,138].

Os átomos de oxigênio estão ligados ao carbono em uma forma simétrica num sistema planar formado por um triângulo equilátero, com ligações essencialmente covalentes. A distância C-O é de 0,130 nm, com ângulos de ligação de 120° . Este valor da calcita foi calculado com base na estrutura de ressonância proposta por Pauling [139].

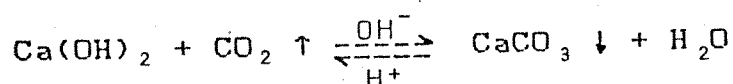


A calcita funde a 1612 K, e decompõe-se a 1171,6 K sob condições normais. Sua solubilidade é de 1,4 mg em 100 ml de água a 278 K e de 1,8 mg em 100 ml de água a 348 K. Seu produto de solubilidade é de $0,81 \times 10^{-8}$ mol/l a 288 K [137,138].

3.1.3 - Propriedades químicas do carbonato de cálcio.

O carbonato de cálcio anidro é geralmente preparado no laboratório por uma dupla decomposição entre soluções de carbonatos alcalinos e cloreto de cálcio, formando cristais amorfos que crescem progressivamente na solução. As formas de cristalização dependem da temperatura e das condições de precipitação. Também o carbonato de cálcio é formado pela reação do dióxido de carbono com o hidróxido de cálcio à temperatura ambiente. Durante a reação o pH da solução permanece constante (~12,5) mas ao final é modificado para um pH ligeiramente ácido (~6,5) [137].

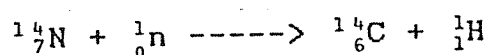
A reação seguinte representa o equilíbrio dos produtos, dependendo do pH:



3.2 - O carbonato de cálcio marcado com carbono-14.

3.2.1 - Carbono-14.

O carbono-14 é o isótopo do carbono mais amplamente usado na química orgânica de compostos marcados. Este isótopo é obtido pela reação nuclear:

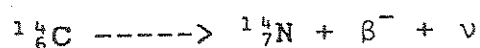


Tem-se usado esta reação para obter o carbono-14 em grande escala e com alta atividade específica a partir de compostos nitrogenados, principalmente nitratos. Posteriormente os nitratos irradiados são dissolvidos em água e aquecidos para libe-

rar o $^{14}\text{CO}_2$ formado, o qual é absorvido em uma solução básica de metais alcalinos [139,140]. Também o carbono-14 é obtido na natureza por interação dos nêutrons derivados dos raios cósmicos com o nitrogênio-14 na estratosfera. Posteriormente, ele reage com oxigênio para formar o $^{14}\text{CO}_2$ [139].

O carbono-14 decai a nitrogênio-14 com uma meia vida ($t_{1/2}$) de 5730 anos, emitindo uma partícula β^- e um neutrino. A energia máxima da radiação β^- é de 158 keV e a energia média é de 50 keV [141].

A reação nuclear de decaimento é representada:



3.2.2 - Radiossíntese do carbonato de cálcio marcado com carbono-14.

Existem na literatura várias técnicas para preparar sais de carbonatos marcados com carbono-14. A técnica básica está descrita na seção 3.1.3.

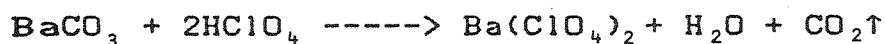
O carbonato de bário marcado com carbono-14 é o material mais empregado na síntese de compostos orgânicos marcados. Este sal ($\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$) foi preparado por Kornblatt e colab. [142] e por outros autores [143]. Nos anos 50 os carbonatos de cálcio e de bário marcados com carbono-14 foram obtidos puros, uma vez que a coprecipitação dos respectivos hidróxidos foi evitada pela adição de uma solução de cloreto de amônio [144,145].

Em nosso laboratório a preparação do carbonato de cálcio marcado com carbono-14 foi feita a partir de uma amostra de carbonato de bário marcado com carbono-14, que tinha uma atividade específica de 10,7 GBq/g (290 mCi/g).

A técnica desenvolvida para marcar o carbonato de cálcio com carbono-14 baseou-se no método descrito por Tolbert [146] e

por Pfeiffer [147] e utilizou um equipamento simples.

O carbonato de bário com uma atividade de 0,92 GBq em 86,2 mg (25 mCi) foi dissolvido em uma solução concentrada ácida em um sistema fechado, a prova de ar (Fig. 3.1) onde ocorreu a reação:

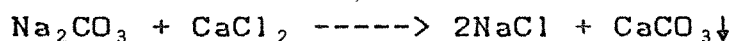


O dióxido de carbono liberado foi arrastado com nitrogênio até três tubos interconectados entre si contendo um total de 100 ml de hidróxido de sódio, 1,2 M, onde se formou o carbonato de sódio:



Em seguida adicionou-se à mesma solução, cloreto de amônio, 1,0 M, para diminuir o pH da solução e evitar a coprecipitação do $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

O carbonato de sódio reagiu com cloreto de cálcio, 0,30 M, e o volume da solução foi elevado a 150 ml, para precipitar o carbonato de cálcio:



Os cristais de carbonato de cálcio assim obtidos foram filtrados, secados a 373 K e pesados para averiguar o rendimento.

Esta técnica foi inicialmente testada com carbonato de bário não-radioativo, com a finalidade de otimizar o rendimento do carbonato de cálcio e conseguir um valor de 100% de rendimento. Em seguida foi aplicada ao carbonato de cálcio radiomarcado, obtendo-se o mesmo rendimento.

3.3 - Análise termogravimétrica.

Amostras de aproximadamente 1 mg de CaCO_3 , foram submetidas a análise termogravimétrica para determinar a água contida em seus cristais. O equipamento de termogravimetria usado foi a

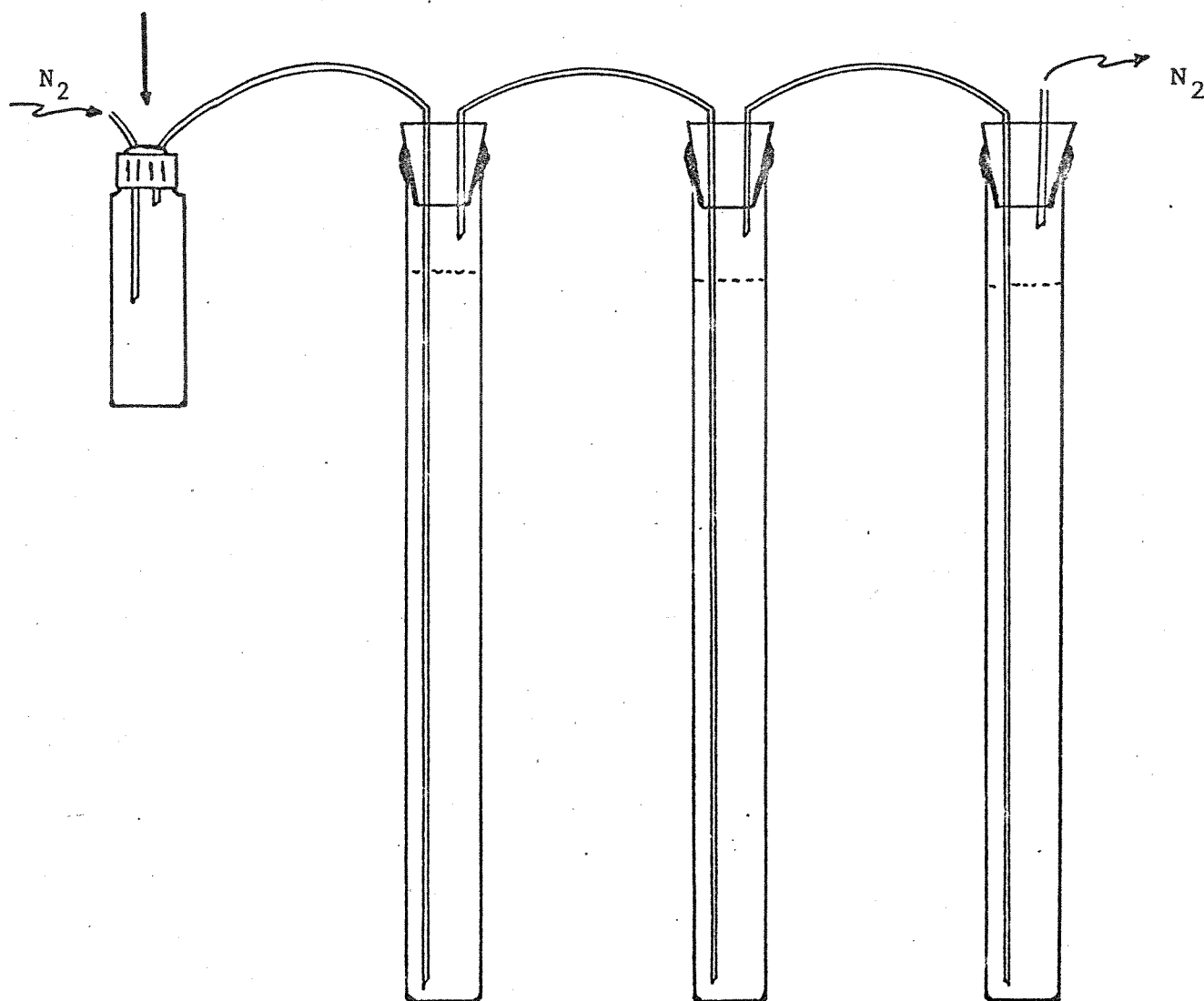


Fig. 3.1 - Sistema usado na radiosíntese do $Ca^{14}CO_3$.

Thermobalance TGS-1 da Perkin Elmer.

3.4 - Tratamentos aplicados às amostras de carbonato de cálcio marcadas com carbono-14.

3.4.1 - Radiólise β do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (auto-radiólise).

As amostras sofreram autodecomposição pela emissão da radiação β^- proveniente da desintegração radioativa do carbono-14.

Os tempos de estocagem foram de 10 dias (amostra A) e de aproximadamente um ano e meio a dois anos (amostra B). As condições de armazenagem foram a temperatura ambiente e em frascos fechados contendo ar atmosférico.

3.4.2 - Irradiação γ das amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Amostras de 1 mg de carbonato de cálcio marcado com carbono-14 foram colocadas em tubos de vidro Pyrex e fechadas nas condições ambientes para serem irradiadas na posição central dos tubos de irradiação de uma fonte de cobalto-60, tipo Gamma-Beam, modelo 650 IR-31, fabricado pela Atomic Energy of Canada, Ltd. [148], com uma atividade de aproximadamente 250 GBq. Esta fonte localiza-se no Centro de Energia Nuclear em Agricultura (CENA), Piracicaba, S.P., Brasil. Outra fonte de cobalto-60 de tipo industrial, com uma dose de aproximadamente 20 kGy por circuito, foi utilizada, localizada em IBRAS, Campinas, S.P., Brasil.

As doses de radiação recebidas pelas amostras irradiadas no CENA foram de 10, 50, 100, e 140 kGy com uma taxa de dose de 86 Gy/min, determinada mediante o dosímetro de Fricke [149]. As doses de radiação recebidas pelas amostras irradiadas na fonte Industrial foram de 20 e 173 kGy.

3.4.3 - Tratamentos térmicos das amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

As temperaturas selecionadas para os tratamentos térmicos foram baseadas nos resultados da termogravimetria dos cristais de carbonato de cálcio preparado em nosso laboratório.

Amostras de 1 mg de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, que sofreram auto-radiólise e/ou irradiação γ foram colocadas em tubos de vidro Pyrex e posteriormente aquecidas a temperaturas entre 373 e 773 K, durante diferentes períodos de tempo, em um forno, tipo Marshall (controlado a ± 2 K).

3.5 - Fases estacionárias.

3.5.1 - Resinas usadas.

As resinas usadas nesta pesquisa foram da Bio-Rad Laboratories com as especificações indicadas, sendo que a resina Aminex A-5, usada para a cromatografia líquida de alta eficiência, é constituída de esferas porosas de tamanho bem definido e suporta pressões até 34 MPa. Nas tabelas 3-1 a 3-3 estão resumidas as propriedades das resinas [150].

3.5.2 - Condicionamento das resinas.

A resina de troca catiônica AG 50W foi molhada com água desionizada e deixada em repouso durante um dia. Então foi tratada em uma coluna com uma solução de NaOH 0,2 N, a seguir com uma solução de NaOH 2 N. Foi transferida para outra coluna e posteriormente lavada com água até conseguir um pH neutro. Continuou-se o tratamento com HCl 0,1 N e, por último, passou uma solução de HCl 1,0 N. Neutralizou a resina com água desionizada até a obtenção de uma prova negativa do íon cloreto, com AgNO_3 .

A resina Aminex A-5 foi lavada e deixada em repouso por

TABELA 3-1

Propriedades das resinas tipo AG 50W (Bio-Rad).

	AG 50W X8	AG 50W X12
Tipo de resina.	Troca catiônica.	Troca catiônica.
Composição.	Copolímero de estireno-divinilbenzeno.	Copolímero de estireno-divinilbenzeno.
Cruzamento.	8% de divinilbenzeno.	12% de divinilbenzeno.
Grupo ativo.	Ácido sulfônico.	Ácido sulfônico.
Forma da resina.	H ⁺ (fortemente ácida).	H ⁺ (fortemente ácida).
Cap.de troca.	1,7 meq/ml (hidratada). 5,1 meq/g (seca).	2,3 meq/ml (hidratada) 5,0 meq/g (seca).
Diâmetro de part.	<37 µm (malha <400).	<37 µm (malha <400).
Tamanho do poro.	Médio (1-5 nm).	Pequeno.
Estabilidade:		
térmica.	Boa até 423 K.	Boa até 423 K.
solventes org.	Muito boa.	Muito boa.
solventes oxid.	Decompõe em HNO ₃ quente.	Decompõe em HNO ₃ quente
solventes red.	Muito boa.	Muito boa.

TABELA 3-2

Propriedades da resina Aminex A-5 (Bio-Rad).

AMINEX A-5

Tipo da resina.	Troca catiônica.
Composição.	Copolímero de estireno-divinilbenzeno.
Cruzamento.	8% de divinilbenzeno.
Grupo ativo.	Ácido sulfônico.
Forma da resina.	H ⁺ (fortemente ácida).
Capacidade de troca.	1,7 meq/ml de resina hidratada. 5,1 meq/g de resina seca.
Diâmetro da partícula.	13 ± 2 µm
Tamanho efetivo de poro.	Médio.
Estabilidade:	
térmica.	Boa até 423 K.
solventes orgânicos.	Muito boa
solventes oxidantes.	Decompõe em HNO ₃ quente.
solventes redutores.	Muito boa.

TABELA 3-3

Propriedades da resina AG 1 X8 (Bio-Rad).

AG 1 X8

Tipo da resina.	Troca aniônica.
Composição.	Copolímero de estireno-divinilbenzeno
Cruzamento.	8% de divinilbenzeno.
Grupo ativo.	Amônio quaternário $[-CH_2N^+(CH_3)_3]$.
Forma da resina.	OH^- (fortemente básica).
Capacidade de troca.	1,4 meq/ml de resina hidratada. 3,2 meq/g de resina seca.
Diâmetro de partícula.	$<37 \mu m$ (malha <400).
Tamanho efetivo de poro.	Médio (1-5).
Estabilidade:	
térmica.	Boa até 423 K, resina na forma Cl^- . Boa até 328 K, resina na forma OH^- .
solventes orgânicos.	Muito boa.
solventes oxidantes.	Decompõe em HNO_3 quente ou H_2O_2 conc.
solventes redutoras.	Boa, decompõe em soluções contendo enxofre.

um dia com uma solução de HClO_4 1,0 N. Posteriormente foi lavada com água até um pH neutro.

Ao preparar as outras formas, a resina foi deixada em repouso com uma solução 2,0 M de NaOH ou KOH , ou $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, e posteriormente lavada com água para obter, respectivamente, as formas Na^+ , K^+ , ou Zn^{2+} .

A resina AG 1-XB, na forma de Cl^- , foi tratada em pequenas colunas, com uma solução de NaOH 2,0 N com a finalidade de substituir o íon Cl^- por OH^- . Depois foi lavada com água desionizada para obter o pH neutro. Este tratamento foi feito antes de usar a resina.

3.6 - Fases móveis.

3.6.1 - Fases móveis usadas nos sistemas de cromatografia.

As fases móveis usadas na cromatografia líquida de alta pressão (sistema 1) foram as seguintes:

Eluente.	Concentração (moles/l).
Água desionizada.	
HClO_4	10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} e 5×10^{-2} .
H_2SO_4	5×10^{-4} , 5×10^{-3} , 5×10^{-2} .
NaOH	10^{-3} e 10^{-2} .
Na_2SO_4 0,1% + H_2SO_4	10^{-2} .
Metanol 10% + H_2SO_4	10^{-2} .

As fases móveis usadas na cromatografia líquida de média pressão (sistema 2) foram soluções de H_2SO_4 , 5×10^{-4} , 5×10^{-3} e 5×10^{-2} moles/l e água desionizada.

3.6.2 - Vazão das fases móveis.

No sistema 1 foram testadas diferentes vazões: 1,0, 0,5,

0,25 e 0,1 ml/min.

No sistema 2 foi usada uma vazão de 0,37 ml/min.

3.7 - Colunas.

3.7.1 - Colunas para uso com o sistema 1 de cromatografia líquida de alta pressão.

As colunas usadas no sistema 1 foram de aço inoxidável com diferentes diâmetros internos (0,46 cm e 0,3 cm) e diferentes comprimentos (25 cm e 50 cm). As colunas de 25 cm foram empacotadas com resina Aminex A-5, previamente condicionada segundo o método descrito na seção 3.5.2, e a coluna de 50 cm foi empacotada com a resina AG 50W XB (malha <400), também previamente tratada segundo o indicado na seção 3.5.2.

As colunas foram empacotadas usando uma bomba de empacotamento a alta pressão (HPLC packing pump, Shandon Technology, Ltd.). As condições de empacotamento [151] foram:

Pressão do gás de empacotamento (N_2), 0,83 MPa.

Pressão do solvente (metanol), 41,5 MPa.

Posteriormente as colunas foram testadas no cromatógrafo para observar que pressão suportavam, já que a requerida é entre 10 e 14 MPa. No entanto, a pressão depende de cada uma das dimensões da coluna, assim como do tamanho das partículas da resina e da vazão da fase móvel.

3.7.2 - Colunas para uso com o sistema 2 de cromatografia líquida de média pressão.

As colunas usadas para o sistema 2 foram tubos de vidro de borossilicato de precisão da Chromatronix, tipo LC, que contêm êmbolos internos e externos, e um suporte de teflon para a resi-

na, com dimensões de 100 cm de comprimento por 0,55 cm de diâmetro interno. Estas colunas foram cobertas com uma camisa de vidro que permitiu a circulação de água a temperatura controlada.

As colunas foram empacotadas passando a resina AG 50W XE ou X12 (previamente condicionada) de uma coluna empacotada manualmente para outra com uma pressão de 2,75 MPa e uma vazão de 40 ml/h. Estas colunas foram condicionadas com uma solução de ácido sulfúrico 5×10^{-4} M, durante 16 horas, usando a mesma pressão e vazão.

3.8 - Aparelhagem usado na cromatografia de partição-exclusão de íons.

As experiências foram realizadas em dois cromatógrafos líquidos com o propósito de obter uma melhor técnica de separação dos ácidos carboxílicos.

3.8.1 - O sistema 1 de cromatografia líquida de alta pressão.

O sistema 1 consiste de um reservatório de solvente, o qual está acoplado a um programador de solvente (Master, modelo 1601) que controla a vazão. O eluente é transferido por uma bomba tipo pistão (Altex, modelo 110) para a coluna. No topo da coluna está uma válvula de injeção das amostras (Rheodyne Inc., modelo 7010). No final o conteúdo do eluente é medido mediante um detector espectrofotométrico UV-visível com comprimento de onda variável (Schoeffel Spectroflow, modelo 770) [152] e os resultados são mostrados por um registrador potenciométrico (ECB, modelo RB 101). O eluente é colectado na saída do detector. Este sistema é mostrado na figura 3.2.

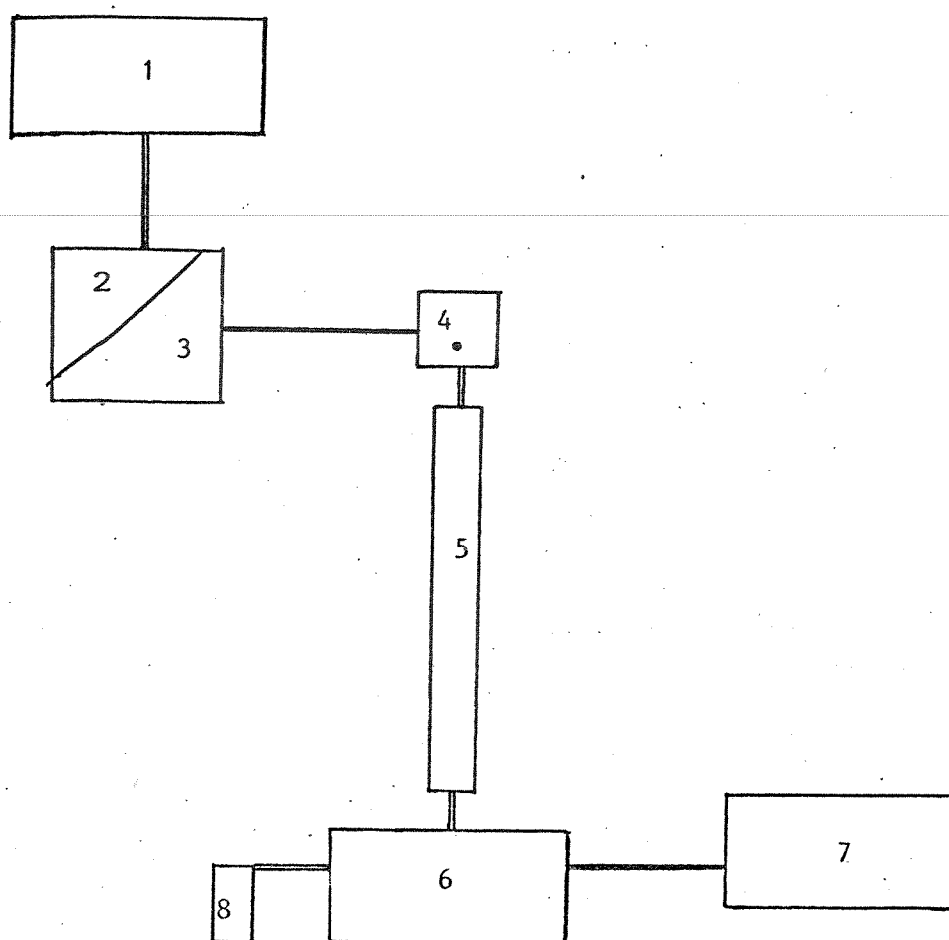


Fig. 3.2 - Sistema 1 de cromatografia de alta pressão.

- 1 - Reservatório da fase móvel.
- 2 - Bomba de pistão
- 3 - Programador de solvente e monitor de pressão.
- 4 - Válvula de injeção.
- 5 - Coluna.
- 6 - Detector de UV-visível.
- 7 - Registrador.
- 8 - Saída do eluente.

3.8.2 - O sistema 2 de cromatografia líquida de média pressão.

O sistema 2 tem um reservatório de fase móvel e uma bomba de pistão, (Milton Roy Company, modelo 396/2396), que opera com velocidades constantes do eluente (vazão constante). O eluente é transferido à pre-coluna e posteriormente passa por um monitor de pressão à coluna.

No topo da coluna está uma válvula de injeção da amostra e no final está um detector de índice de refração (Varian-Aerograph, série 512) onde o conteúdo do eluente é medido [153]. Posteriormente o eluente é coletado. A temperatura do detector é controlada por um banho termostático (Varian-Aerograph, série 4100) que também controla a temperatura da coluna. Os sinais medidos pelo detector são mostrados em um registrador (ECB, modelo RB 101). A figura 3.3, apresenta o equipamento usado.

3.9 - Variáveis estudadas.

Para melhorar o método cromatográfico de separação dos ácidos, proposto anteriormente [58,59], diferentes variáveis foram testadas, como:

3.9.1 - Variáveis estudadas no sistema 1.

Fase móvel.

Vazão da fase móvel.

pH da fase móvel.

Temperatura da coluna (278, 298, 323 K).

Forma da resina.

Tamanho da partícula.

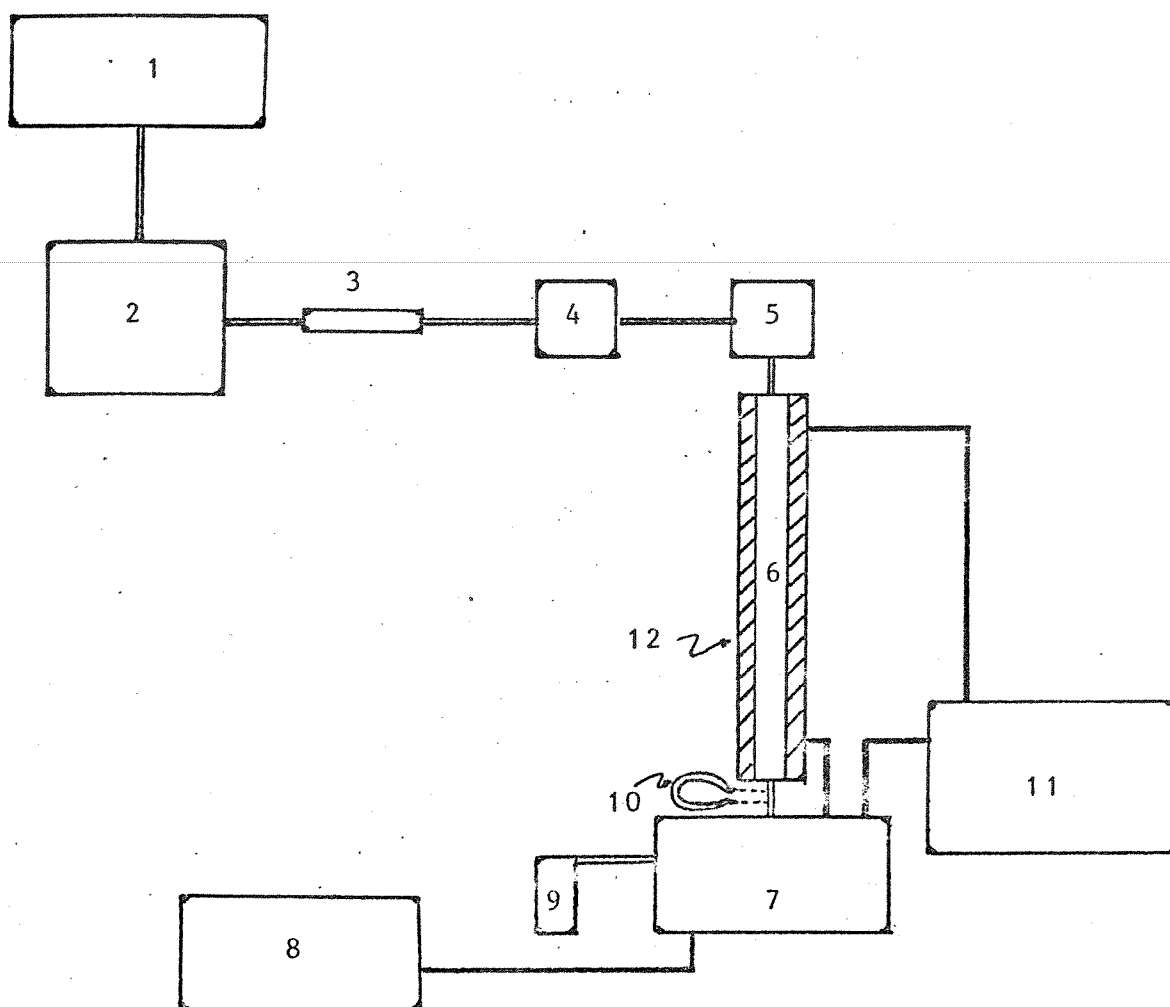


Fig. 3.3 - Sistema 2 de cromatografia de média pressão.

- 1 - Reservatório da fase móvel.
- 2 - Bomba de pistão.
- 3 - Pre-coluna (resina AG 50W X8).
- 4 - Monitor de pressão.
- 5 - Válvula de injeção.
- 6 - Coluna.
- 7 - Detector de índice de refração.
- 8 - Registrador.
- 9 - Saída do eluente.
- 10 - Coluna adicional (resina AG 1 X8).
- 11 - Banho termostático.
- 12 - Camisa da coluna.

3.9.2 - Variáveis estudadas no sistema 2.

Cruzamento.

Fase móvel.

3.10 - Determinação dos tempos de retenção dos compostos carregadores.

Os tempos de retenção (t_R) de cada um dos compostos ionizáveis e não-ionizáveis usados como carregadores foram determinados injetando na coluna concentrações conhecidas de cada um dos componentes individuais, de tal forma que esta concentração fosse mínima e sua altura do pico no registrador fosse tolerável. Com esta finalidade foram feitas várias experiências até obter a melhor concentração, a qual foi usada posteriormente como carregador.

3.10.1 - Quantidades dos carregadores usados no sistema 1.

Para o sistema 1 foi preparada uma solução de carregadores (10 ml) contendo os seguintes compostos:

Compostos ácidos		Compostos não-ionizáveis	
Oxálico	0,009 g	Glioxal	0,2 ml
Glioxílico	0,045 g	Formaldeído	1,0 ml
Glicólico	0,075 ml	Metil formiato	1,0 ml
Fórmico	0,040 ml	Etileno glicol	1,0 ml
Acético	0,060 ml	Acetaldeído	1,0 ml
Sulfúrico	0,100 ml	Metanol	3,0 ml
		Etanol	2,5 ml

3.10.2 - Quantidades dos carregadores usados no sistema 2.

Para o sistema 2, foram preparados 10 ml de uma solução de carregadores contendo:

Compostos ácidos		Compostos não-ionizáveis	
Oxálico	0,09 g	Glioxal	0,2 ml
Glioxílico	0,15 g	Formaldeído	0,3 ml
Glicólico	0,20 ml	Metil formiato	1,0 ml
Fórmico	0,10 ml	Etileno glicol	0,2 ml
Acético	0,10 ml	Acetaldeído	1,0 ml
Sulfúrico	0,10 ml	Metanol	1,0 ml
		Etanol	1,0 ml

3.11 - Dissolução das amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

As amostras de carbonato de cálcio marcadas com carbono-14, depois de sofrerem um ou mais dos tratamentos indicados na secção 3.4, foram dissolvidas usando o aparelho mostrado na figura 3.4. No frasco A foi colocada a amostra (1 mg de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$) e mais 5 mg de resina de troca catiônica, AG 50W X8, com diâmetro de partícula de $<37 \mu\text{m}$ na forma H^+ [154]. O frasco foi fechado e foi ligado a um cilindro de N_2 . Depois fez-se passar um fluxo de N_2 para eliminar o ar contido no frasco que foi então ligado ao tubo B que continha uma solução NaOH 2M. A amostra foi dissolvida injetando, no frasco A, 100 μl da solução que continha os carregadores e agitando esta durante 30 minutos. O gás N_2 arrastou o $^{14}\text{CO}_2$, o qual borbulhou no tubo B que continha a solução básica, sendo o dióxido de carbono aprisionado na forma de Na_2CO_3 , nesta solução. A amostra a ser analisada foi removida do frasco A por uma seringa, para posteriormente ser injetada no cromatógrafo líquido.

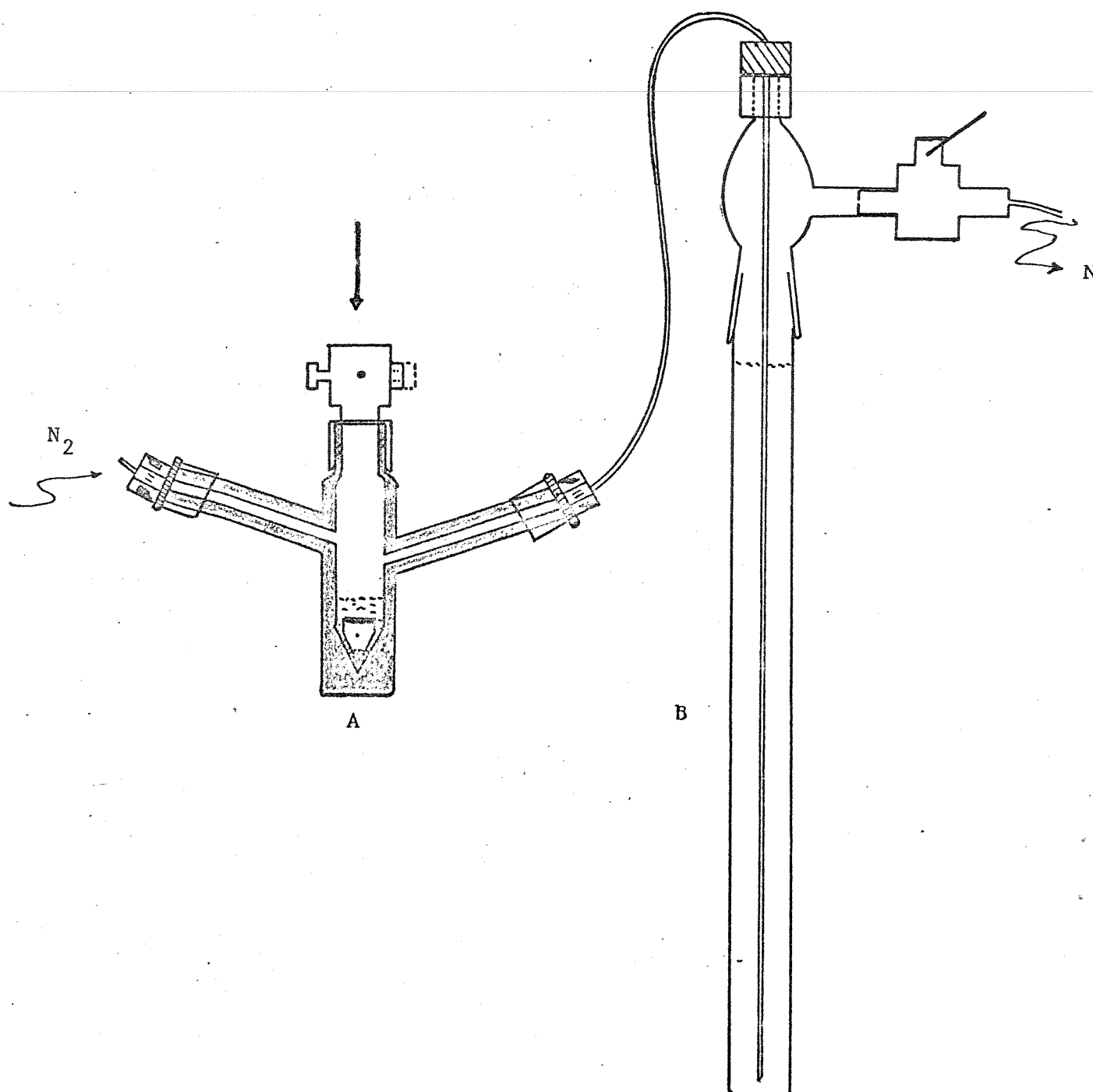


Fig. 3.4 - Sistema usado na dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

3.12 - Procedimentos analíticos.

3.12.1 - Procedimentos analíticos no sistema 1.

O sistema 1 de cromatografia líquida de alta pressão trabalhou com as seguintes condições para a separação dos ácidos carboxílicos e de dois dos compostos neutros:

Coluna	25 x 0,46 cm
Resina	Aminex A-5
Forma	H ⁺ (fortemente ácida)
Diâmetro de partícula	13 ± 2 µm
Tamanho da amostra	20 µl
Fase móvel	H ₂ SO ₄ , 5 x 10 ⁻⁴ M
Vazão	0,25 ml/min
Pressão	10 MPa
Temperatura	Ambiente
Detector	UV-visível
Coleção das frações	Tubos de cintilação líquida
Vel.do papel do regist.	15 cm/h

Para separar os ácidos carboxílicos foi usada resina Aminex A-5 na forma de H⁺ (fortemente ácida), e para os compostos não-lônizáveis usou-se a mesma resina na forma K⁺.

3.12.2 - Procedimentos analíticos no sistema 2.

Um exemplo típico de análise por cromatografia líquida de média pressão (sistema 2) foi obtido com as seguintes condições:

Coluna	100 x 0,55 cm
Resina	AG 50W X12
Forma da resina	H ⁺ (fortemente ácida)
Diâmetro da partícula	<37 µm
Tamanho efetivo de poro	Pequeno
Tamanho da amostra	30 µl
Fase móvel	H ₂ SO ₄ , 5 x 10 ⁻⁴ M
Vazão	0,36 ml/min
Pressão	0,9 MPa
Temperatura	310 K
Detector	Índice de refração
Coleção das frações	Tubos de cintilação líquida
Vel. do papel do regist.	12 cm/h

As condições usadas para a separação dos compostos não-ionizáveis foram as indicadas acima, adicionando uma coluna de tubo de teflon com resina aniônica, AG 1 X8, de 15 cm de comprimento por 2 mm de diâmetro interno, colocada ao final da coluna de separação e antes do detector do índice de refração, para deter os íons dos ácidos orgânicos e deixar passar os compostos não-ionizáveis.

3.13 - Análise qualitativa.

As amostras de 1 mg de Ca¹⁴CO₃, depois de um certo tratamento, foram dissolvidas em uma solução que continha carregadores (seção 3.10). Uma fração desta solução foi injetada no cromatógrafo líquido. Posteriormente foram coletadas as frações de acordo com o registro fornecido pelo detector de absorção no UV no sistema 1 ou pelo detector de índice de refração no sistema 2.

Foi necessário adicionar os carregadores a cada uma das

amostras analisadas, pelo fato que as quantidades esperadas dos produtos radiolíticos estavam abaixo do limite de detecção dos detectores empregados. Os carregadores proporcionaram os tempos de retenção, assim como também a largura dos picos, para serem coletadas manualmente as frações da amostra injetada. Posteriormente a radiação β emitida pelos compostos marcados com carbono-14, presente nas frações coletadas, foi medida usando o método de cintilação líquida.

3.14 - Análise quantitativa.

Usou-se para a análise quantitativa dos produtos de radiólise, o método radiométrico, que consiste na medida da radioatividade do carbono-14 em cada uma das frações coletadas depois da separação cromatográfica e da detecção dos carregadores.

3.14.1 - Sistema de cintilação líquida.

O equipamento usado foi um espectrômetro de raios de baixa energia da Beckman Instruments (LS 7000 Liquid Scintillation System). Este equipamento opera com dois canais, tem uma capacidade para 300 amostras e funciona a temperatura ambiente. O sistema tem uma memória inalterável para programar 10 diferentes formas de medir carbono-14 e hidrogênio-3.

O programa usado foi para medir a radioatividade do carbono-14 em cada amostra durante 10 minutos, apresentando os resultados como cpm [155].

O funcionamento deste espectrômetro baseia-se na detecção da luz emitida por certos tipos de substâncias químicas que apresentam esta propriedade. O processo envolve a conversão da energia cinética de uma partícula ionizante em fotons ao ser detida em um material detector. Se o material detector é um solven-

te orgânico (tolueno) contendo pequenas quantidades de um composto orgânico (soluto) este é chamado coquetel ou solução cintiladora.

A amostra radioativa pode ser dissolvida no coquetel sem ser alterado o processo de cintilação. Desta forma pode-se conseguir até 100% de eficiência da cintilação, já que os núcleos radioativos estão em contato direto com o cintilador.

A solução de cintilação consiste de três partes: o(s) solvente(s), o(s) soluto(s) e a amostra. O processo de cintilação é alterado pela natureza e pela quantidade de cada um deles. Os radionuclídeos da amostra, ao decaírem, produzem moléculas excitadas do solvente. A energia de excitação migra de molécula para molécula do solvente até ser transferida a uma molécula do soluto. O soluto é selecionado para que seu rendimento de fluorescência seja alto (>90%) e a emissão dos ftons apresente uma distribuição de comprimento de onda a qual pode ser eficientemente medida por um tubo fotomultiplicador.

O soluto primário é quase 1% do peso da solução. Em alguns casos um segundo soluto é adicionado à solução cintilante em concentrações inferiores à concentração do soluto primário. Mesmo assim, a transferência de energia do soluto primário ao secundário é quase quantitativa. Cada molécula excitada do soluto primário excita uma molécula do soluto secundário.

Os ftons são emitidos isotropicamente pela solução excitada e são detectados por um fototubo multiplicador. Um pulso de voltagem proporcional ao número de ftons é produzido. Desta forma é obtida uma resposta elétrica da desintegração radioativa [156].

3.14.2 - Preparação da solução de cintilação líquida.

O coquetel usado foi proposto por Collins e colab. [157]. É usado para determinar a radioatividade de soluções aquosas e precisa de um agente tensoativo para emulsificar a solução aquosa antes da medida. Dependendo das quantidades relativas do solvente orgânico e da água a ser solubilizada, é obtida uma solução homogênea com o detergente.

O coquetel foi obtido misturando as quantidades requeridas destes componentes:

Solução A

1 l de tolueno.

8 g de cintilador, 2,5 difeniloxazol (PPO).

0.2 g de cintilador, 1,4-di[(2-(5 feniloxazolil)] benzeno (POPOP).

Solução B

1 l de tolueno.

1 l de agente tensoativo, nonilfenol-poliglicoléter.

As duas soluções são misturadas para obter o coquetel, o qual é estocado no escuro.

O tolueno e o agente tensoativo + tolueno (1:1) foram purificados através de uma coluna empacotada com 200g de sílica gel (Kieselgel-60 da Merck, malha 0.2-0.5 mm) previamente ativada por aquecimento a 353 K durante 4 horas.

3.14.3 - Contagem das amostras.

As frações coletadas (1,8 ml) da separação dos produtos radiolíticos do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ obtidos das análises cromatográficas foram misturadas com 10 ml de coquetel e contadas no espectrômetro de raios β durante 10 minutos.

Para conhecer a eficiência da contagem foi usada uma

amostra padrão de tolueno marcado com carbono-14, (New England Nuclear, $4,5 \times 10^5$ dpm/ml).

3.15 - Determinação do valor G.

O valor G representa o número de moléculas formadas por cada 100 eV de energia absorvida.

Para conseguir a determinação do valor de G é necessário conhecer alguns fatores:

Dados do carbono-14.

Tempo de meia vida	$t_{1/2} = 5730$ anos ($1,81 \times 10^{11}$ s).
Energia média das part.	$\bar{E}_\beta = 4,9 \times 10^4$ eV.
Constante de decaimento.	$\lambda = 3,83 \times 10^{-12}$.

Dados da amostra.

Massa molecular do CaCO_3 .	PM = 100,9
Massa molecular do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.	PM = 102,9
Atividade da amostra.	A = 10,7 GBq/g (290,8 mCi/g)
Razão isotópica.	R = 0,47
Período de decaimento.	t = $5,96 \times 10^7$ s. de junho de 1983 a maio de 85. (amostra B-1).
No.de Avogadro.	No = $6,023 \times 10^{23}$ moléc/g.

Contagem da amostra.

cpm = contagens por minuto obtidas no sistema de detecção.

cpm(cor) = cpm (contagem corrigidas por minuto) = cpm (amostra) -

cpm (ruído do sistema de detecção).

dpm = desintegrações por minuto.

dps = desintegrações por segundo.

Quantidade da amostra 1 mg.

Diluição da amostra 100 µl.

Alíquota injetada 30 µl.

Eficiência da contagem.

$4,5 \times 10^5$ dpm = 1 ml (tolueno-[C-14]).

$1,35 \times 10^5$ dpm = 0,3 ml (alíquota).

$4,5 \times 10^5$ dpm = 100 % (da amostra calibrada).

$3,54 \times 10^5$ dpm = 82,26 % (sist. de cintilação líquida usado).

Eficiência = ϵ = 82,26 %

Fator de correção.

$$\text{Fator de correção} = F = \frac{\text{diluição}}{\text{alíquota}} \times \frac{1}{\epsilon} = 4,052$$

$$\text{dpm} = \text{cpm}(\text{cor}) \times 4,052$$

Determinação da dose de radiação.

Número de átomos de carbono-14 em 1 g de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$:

$$N_z = \frac{N_z \text{ de Avogadro} \times 1 \text{ g}}{\text{PM do } \text{Ca}^{14}\text{CO}_3} = 5,9 \times 10^{21}$$

Constante de decaimento do carbono-14.

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 2,3 \times 10^{-12} \text{ min}^{-1}$$

Lei do decaimento radioativo.

$$-dN/dt = \lambda N = 2,26 \times 10^{10}$$

Atividade da amostra com 100% de carbono-14

$$1 \text{ Ci} = 3,7 \times 10^{10} \text{ dps}$$

$$0,6116 \text{ Ci} = 2,26 \times 10^{10} \text{ dps}$$

Razão isotópica

$$611 \text{ mCi} = 100 \%$$

$$290,8 \text{ mCi} = 47,4 \%$$

A amostra de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ usada contém 47,4% de carbono-14.

$$\text{Razão isotópica} = R = 0,47$$

Dose absorvida.

$$\text{Dose (eV/g)} = \lambda N \bar{E}_\beta - t = 3,2 \times 10^{22}$$

$$\text{Dose (rad)} = \frac{\text{Dose (eV/g)}}{6,24 \times 10^{13}} = 515 \text{ Mrad}$$

$$\text{Dose (Gy)} = \frac{515 \text{ Mrad}}{100} = 5,15 \text{ MGy}$$

Determinação do valor G

$$\text{Nº de moléculas formadas} = \frac{\text{dpm}}{R\lambda} = \frac{62736}{0,47 \times 2,3 \times 10^{-10}}$$

Nº de moléculas formadas do ácido fórmico (amostra B-1).

$$G = \frac{\text{Nº de moléculas formadas}}{\text{Dose}} \times 100 = \frac{5,74 \times 10^{17}}{3,2 \times 10^{22}} \times 100$$

$$G (\text{ácido fórmico}) = 1,79 \times 10^{-3}$$

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 - Síntese do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

A tabela 4-1 apresenta as características do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ radiosintetizado.

Estes resultados indicam que: (1) não houve uma diluição da atividade do carbono-14 durante a preparação do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ devido à absorção de dióxido de carbono do ar e (2) não houve um excesso de dióxido de carbono não convertido a carbonato de cálcio que, nas experiências com radioatividade, poderia levar a uma ligeira contaminação do ambiente. O rendimento químico de ~ 100% também implica que a atividade específica do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ é diretamente relacionada àquela do material de partida.

4.2 - Análise termogravimétrica.

A tabela 4-2 apresenta a porcentagem de perda de peso dos cristais de CaCO_3 , preparados similarmente, que foram submetidos a uma análise termogravimétrica. Como indica também a figura 4.1, os cristais de CaCO_3 continham somente uma pequena quantidade de água que foi desorvida entre 373 a 423 K, e a conversão do CaCO_3 a CaO começou a partir de 900 K sendo que 100% de óxido de cálcio foi observado a 970 K, indicando um processo termoquímico não reversível.

No entanto, não foram observados efeitos em 673 K, como foi sugerido na literatura [62], onde a análise térmica indica a desidratação do Ca(OH)_2 formado na superfície da amostra.

TABELA 4-1
Características do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

	amostra A	amostra B
Rendimento químico	~ 100 %	~ 100 %
Atividade específica	535 mCi/g	290 mCi/g
Quantidade obtida	31,2 mg	86,4 mg
Atividade obtida	16,7 mCi	25,0 mCi
Pureza química	~ 100 %	~ 100 %
Pureza radioquímica	100 %	100 %

TABELA 4-2
Análise termogravimétrica do CaCO_3 .

T (K)	Perda de peso (%)
373	0,3
423	0,5
473	0,8
523	1,0
548	1,2
573	1,5
623	1,8
673	2,2
773	3,2
873	5,0
923	12,0
973	42,5

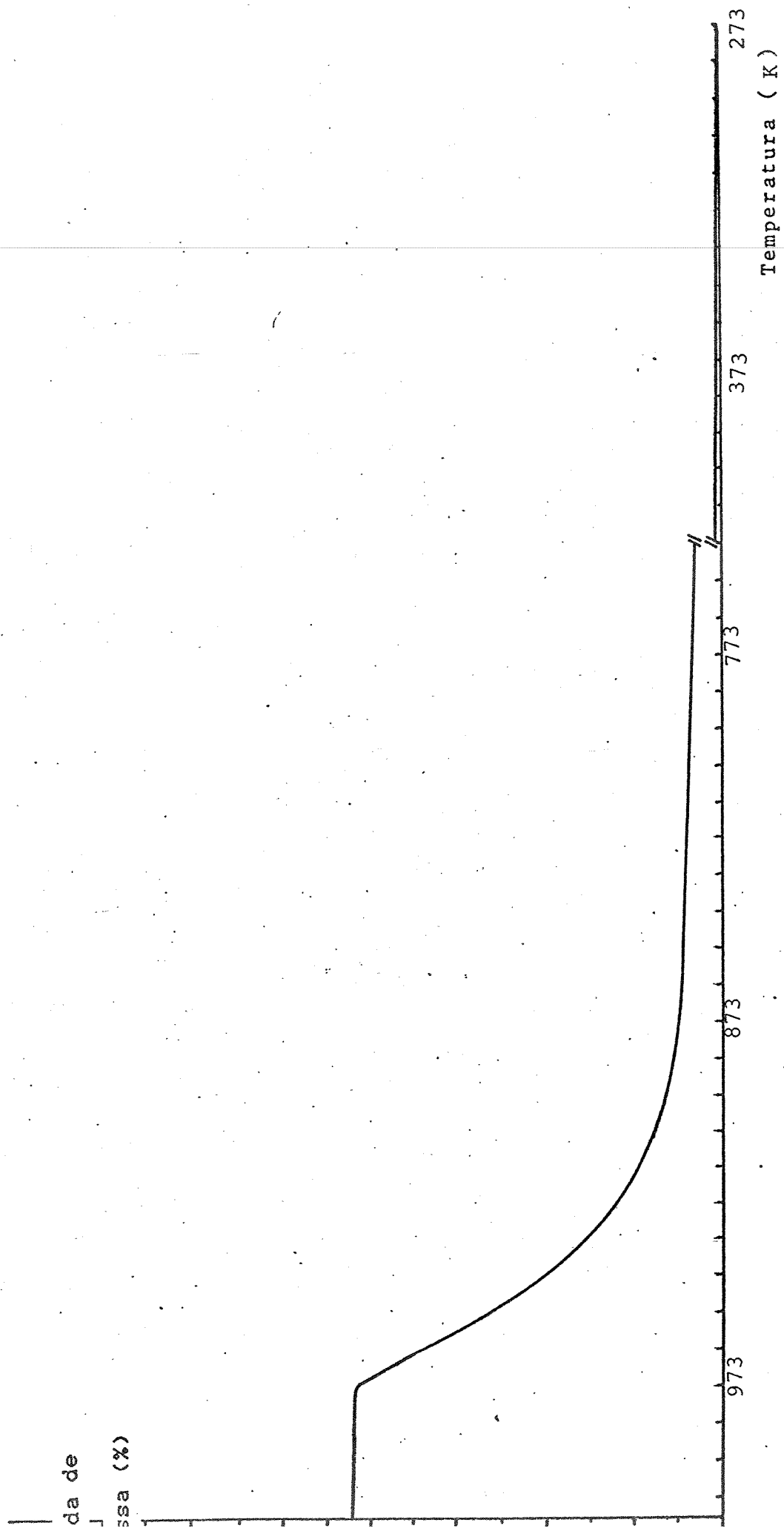


Fig. 4.1 - Análise termogravimétrica do CaCO_3 .

4.3 - Desenvolvimento do método de separação dos produtos radiolíticos.

Vários estudos preliminares sobre cromatografia de partição-exclusão de íons foram feitos, variando as condições experimentais com o objetivo de melhorar a eficiência da separação dos produtos radiolíticos do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, usado anteriormente [58-60].

4.3.1 - Separações usando o sistema 1.

4.3.1.1 - Separação dos ácidos carboxílicos.

Desde que são vários os compostos esperados na radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, começou-se o estudo com aqueles que já tinham sido determinados na radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

A primeira variável estudada foi a fase móvel, onde se usaram soluções de diferentes pH. A tabela 4-3 mostra dados típicos de uma série de experiências realizadas usando o sistema 1 com as mesmas condições cromatográficas (secção 3,6, capítulo 3): uma coluna de 50 cm x 0,3 cm d.i. e, como fase estacionária, a resina AG 50W X8. Os resultados indicam que o pH da fase móvel (solução aquosa de HClO_4) influenciou amplamente a separação dos ácidos carboxílicos estudados. Assim por exemplo, o ácido oxálico apresentou uma cauda com o aumento da concentração de HClO_4 no eluente. Além disso, os ácidos fórmico e acético não foram separados em $\text{pH} \leq 3$. Também observou-se que o tempo de retenção aumentou com o aumento da concentração do íon hidrogênio na fase móvel. No entanto, no caso em que se usou a resina Bio-Rad AG 50W X8 a melhor resolução dos ácidos oxálico, fórmico e acético foi obtida quando se usou água desionizada como fase móvel.

Neste caso, os resultados estão discordantes com os indicados na literatura [119], onde se afirma que a melhor separação

TABELA 4-3

Efeito do pH da fase móvel no tempo de retenção, usando o sistema 1 e a coluna AG 50W X8 (50 cm x 0,3 cm).

pH da fase móvel:		5,5	4,0	3,0	2,0	1,3
Ácido	Vazão ml/min	tempos de retenção (min)				
OXÁLICO	0,50	3,2	3,2	3,2	3,6	3,6
	0,25	5,6	5,6	5,6	6,0	6,0
	0,10	18,4	18,4	19,2	19,2	19,2
FÓRMICO	0,50	5,6	5,6	5,6	6,4	6,4
	0,25	10,4	12,0	12,8	12,8	12,8
	0,10	30,0	30,4	32,0	32,0	32,0
ACÉTICO	0,50	6,4	6,4	6,4	6,8	6,8
	0,25	13,2	13,2	13,6	14,0	14,0
	0,10	32,8	32,8	34,0	34,0	34,0

exceto para o pH de 5,5 (água), os valores foram controlados com HClO_4 .

é obtida em pH 2. Nos experimentos realizados verificou-se que o tempo de retenção aumentou com o aumento da concentração do íon hidrogênio e a resolução foi menor para os três ácidos estudados.

O efeito da temperatura foi verificado em dois tipos de colunas, uma contendo a resina AG 50W X8 e outra Aminex A-5. As tabelas 4-4a e 4-4b mostram os tempos de retenção para os ácidos oxálico, fórmico e acético usando temperaturas diferentes, sendo que os tempos de retenção foram mantidos constantes entre 283 e 323 K. Novamente os resultados estão em discordância com os da literatura [108-109] onde se usam resinas de troca catiônica diferentes das utilizadas neste trabalho e onde mostram uma melhora na separação de alguns ácidos carboxílicos no intervalo de temperatura de 298 a 338 K. Para continuar estas experiências, adicionaram-se outros ácidos à mistura. Os seus tempos de retenção são apresentados na tabela 4-5.

Nestas experiências observou-se que a resolução dos ácidos foi melhor usando a coluna empacotada com a resina Aminex A-5 já que o tamanho das partículas desta resina é menor que o da resina AG 50W X8. Este parâmetro influencia diretamente a eficiência da coluna. Outro parâmetro que intervém na eficiência da coluna é a vazão do eluente. Neste caso a vazão que apresentou uma melhor resolução foi de 0,25 ml/min.

Com a finalidade de incrementar o valor da resolução dos compostos foi aumentado o comprimento da coluna. Para isto, foram feitas algumas experiências colocando-se duas colunas em série. No entanto não se obteve uma melhora significativa (tabela 4-5).

Por outro lado, mudando-se a fase móvel é possível aumentar a seletividade da coluna. Este último fator é melhorado ao variar a polaridade, trocando o pH ou mudando a fase móvel. Por esta razão foram feitas outras experiências usando soluções aquo-

TABELA 4-4a

Efeito da temperatura na separação dos ácidos usando a
coluna AG 50W X8 (50 cm x 0,3 cm).

Fase móvel:	H ₂ O desioniz.		HClO ₄ , pH 4		HClO ₄ , pH 2	
Temperatura (K):	300	323	300	323	300	323
Ácido	tempos de retenção (min)					
OXÁLICO	3,2	3,2	3,2	3,2	3,6	3,6
FÓRMICO	5,6	5,6	5,6	5,6	6,4	6,4
ACÉTICO	6,4	6,4	6,4	6,4	6,8	6,8

TABELA 4-4b

Efeito da temperatura na separação dos ácidos usando a
coluna Aminex A-5 (25 cm x 0,46 cm).

Fase móvel:	H ₂ O desioniz.			HClO ₄ , pH 4		HClO ₄ , pH 2	
Temperatura (K):	278	300	323	300	323	300	323
Ácido	tempos de retenção (min)						
OXÁLICO	2,4	2,4	2,4	2,8	2,8	3,2	3,2
FÓRMICO	4,8	4,8	4,8	5,6	5,6	6,4	6,8
ACÉTICO	6,0	6,0	6,0	6,4	6,4	6,8	7,2

vazão de 0,50 ml/min.

TABELA 4-5

Tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando
água desionizada como fase móvel.

Coluna:	AG 50W X8 (50 x 0,3 cm)		Aminex A-5 (25 x 0,46 cm)	
Vazão ml/min:	0,50	0,25	0,50	0,25
Ácido	tempos de retenção (min)			
OXÁLICO	3,0	5,6	2,2	3,2
GLIOXÍLICO	4,0	7,4	3,4	4,2
GLICÓLICO	5,0	9,8	4,6	7,1
FÓRMICO	5,4	10,2	5,0	8,0
ACÉTICO	6,4	12,2	5,8	10,2

TABELA 4-6

Tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando
as duas colunas em série.

Colunas:	Aminex A5 + AG 50W X8			AG 50W X8 + Aminex A5.		
Vazão ml/min:	1,00	0,50	0,25	1,00	0,50	0,25
Ácido	tempos de retenção (min)					
OXÁLICO	2,2	4,8	10,4	2,2	4,8	10,4
GLIOXÍLICO	3,2	6,8	13,4	3,2	6,8	13,4
GLICÓLICO	4,4	9,2	18,4	4,4	9,2	18,4
FÓRMICO	5,0	10,0	20,4	5,0	10,0	20,4
ACÉTICO	5,8	12,0	24,4	5,8	12,0	24,4

as dimensões das colunas são as mesmas da tabela 4-5.

a fase móvel foi o HClO_4 de pH 4.

4 sas de H_2SO_4 em pH diferentes. Os resultados são apresentados na tabela 4-7. Aqui pode-se observar que a variação da concentração do íon H^+ deslocou o tempo de retenção dos ácidos estudados, e modificou a resolução em somente alguns casos. Por exemplo, para os ácidos oxálico e glioxílico a resolução foi maior, mas ela diminuiu para os ácidos fórmico e acético. No entanto, parece que a fase móvel de H_2SO_4 de pH 3.3 apresenta uma seletividade melhor para todos os ácidos.

Por outro lado com o propósito de diminuir o tempo de retenção testaram-se colunas de menor diâmetro interno (0,3 cm). Os resultados indicaram que este propósito foi logrado, por apresentar um tempo de retenção menor e também porque a resolução não foi modificada (tabela 4-7).

A figura 4.2 mostra uma separação típica dos 5 ácidos carboxílicos (oxálico, glioxílico, glicólico, fórmico e acético) estudados. A tabela 4-8 apresenta os tempos de retenção e suas resoluções.

Na tabela 4-8 pode-se observar que a eficiência da coluna indicada pelo número de pratos teóricos (n) ou a altura equivalente a um prato teórico (h) varia para cada um dos compostos separados. Este comportamento era de se esperar, já que as interações soluto-fase estacionária não são iguais, embora sejam separados pelo mesmo mecanismo. A resolução foi boa, permitindo a separação e quantificação de todos os ácidos estudados.

4.3.1.2 - Separação dos compostos não-ionizáveis.

Além dos ácidos carboxílicos, cuja presença já foi confirmada [58-60], existe a possibilidade de se encontrar outros produtos não-ionizáveis contendo um ou dois átomos de carbono bem como um ou vários átomos de oxigênio e hidrogênio. Iniciando com

TABELA 4-7

Efeito das dimensões da coluna nos tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando a resina Aminex A-5

Dimensões:	25 x 0,46 cm d.l.				25 x 0,30 cm d.l.		
Fase móvel:	H ₂ O	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	H ₂ SO ₄	10%MeO
pH da fase móvel:	5,5	3,3	2,3	1,3	3,3	2,3	3,3
Ácido	tempos de retenção (min)						
OXÁLICO	6,0	6,6	8,0	12,0	5,2	5,6	5,6
GLIOXÍLICO	7,6	11,2	12,4	14,0	7,2	7,6	8,0
GLICÓLICO	12,8	16,0	17,2	19,2	8,8	9,6	10,4
FÓRMICO	14,4	18,4	20,0	22,0	10,0	11,2	12,0
ACÉTICO	18,8	21,6	22,8	24,4	11,6	12,0	12,8
vazão de 0,25 ml/min.							

TABELA 4-8

Características da separação dos ácidos carboxílicos usando a coluna Aminex A-5 (25 x 0,46 cm).

Ácido	t _R (min)	n	h (µm)	R _s
OXÁLICO	3,2	5672	176	2,4
GLIOXÍLICO	5,4	7180	139	2,4
GLICÓLICO	7,8	5392	185	1,2
FÓRMICO	9,0	7180	139	1,1
ACÉTICO	10,6	3890	257	

fase móvel H₂SO₄ 5 x 10⁻⁴ M, vazão 0,25ml/min.

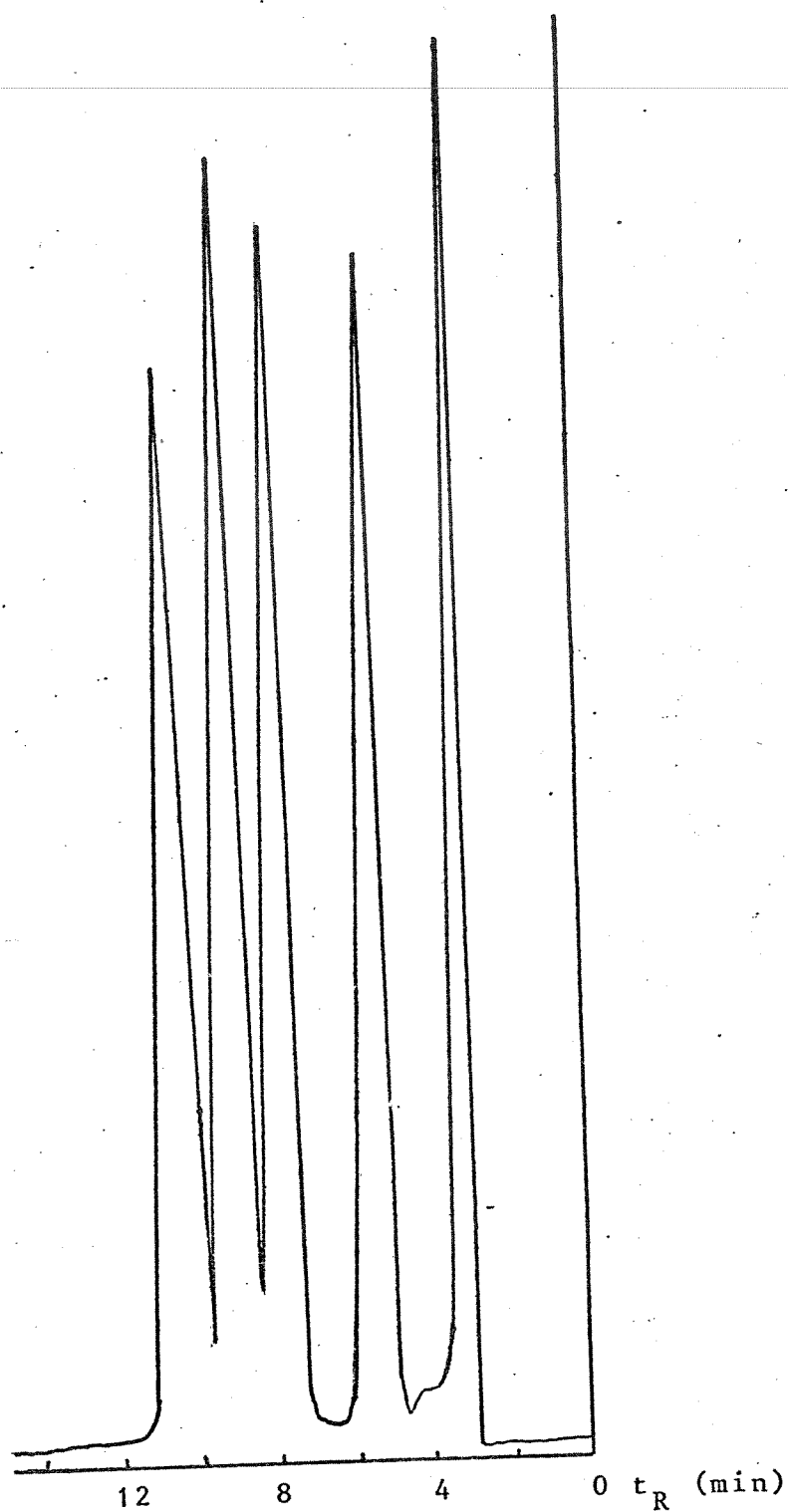


Fig. 4.2 - Separação cromatográfica dos ácidos oxálico, glicoxílico, glicólico, fórmico e acético. Coluna de resina Aminex A-5 (25 x 0,46 cm),

formaldeído e etileno glicol, compostos não-ionizáveis, encontrados em estudos com bicarbonato de amônio em altas doses de radiação [158], observou-se em nossos experimentos que estes compostos apresentavam tempos de retenção similares aos dos ácidos fórmico e acético quando se usa Aminex A-5 como fase estacionária e H_2SO_4 $5 \times 10^{-4}\text{M}$ como fase móvel, que melhoram a separação dos ácidos (Fig. 4.3). Por outro lado, a literatura indica que alguns compostos orgânicos não-iônicos podem ser separados por cromatografia líquida usando colunas de resina de troca catiônica com contra-íons metálicos [78]. Então, iniciaram-se os estudos de separação usando colunas empacotadas com resina Aminex A-5 nas formas sódio (Na^+), zinco (Zn^{2+}) e potássio (K^+). Além disso, usaram-se diferentes eluentes, como mostra a tabela 4-9.

Analisando a tabela 4-9, verificou-se que o uso da cromatografia denominada de partição moderada por íons ("ion moderated partition"), permitiu a separação entre ácidos carboxílicos dos compostos não-iônicos. Quando foram usadas soluções ácidas como fase móvel, os ácidos carboxílicos apresentaram alguma separação mas com pouca resolução (Fig. 4.4). A melhor separação obtida foi usando água desionizada como eluente com colunas na forma Na^+ , K^+ ou Zn^{2+} , as quais deram resultados similares para os compostos estudados (Fig. 4.5).

Estas observações levaram a pensar que, ao combinar uma série de duas ou três colunas contendo a resina com diferentes contra-íons (por exemplo, uma coluna na forma de H^+ e outra na forma K^+) poderíamos obter a separação dos 7 componentes da mistura. Assim foram feitas combinações das colunas de Aminex A-5 (25 x 0,46 cm) usando como eluente H_2SO_4 $5 \times 10^{-4}\text{M}$, como mostra a tabela 4-10.

Esta tentativa não teve sucesso, uma vez que o formal-

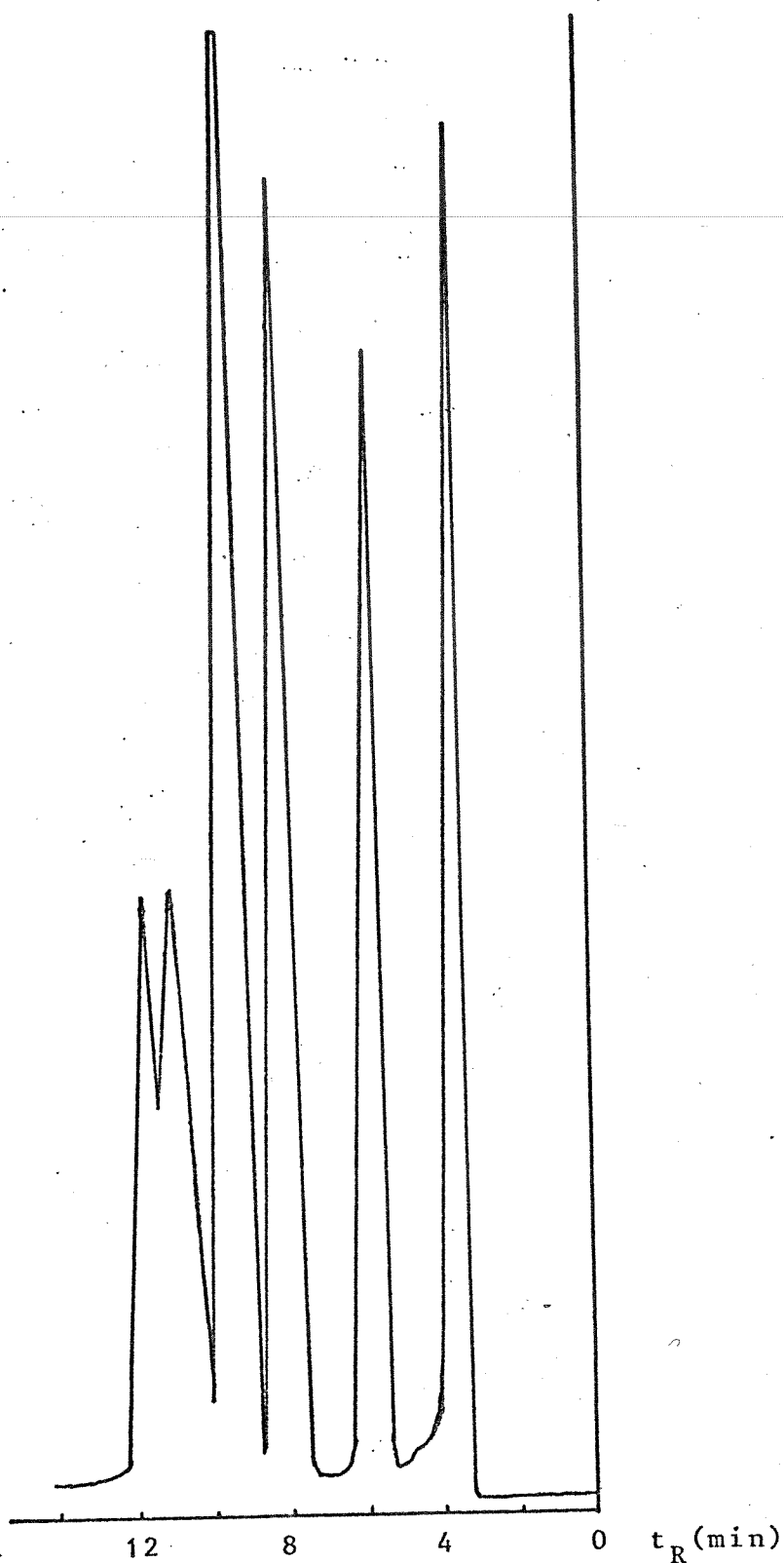


Fig. 4.3 - Separação cromatográfica dos ácidos carboxílicos, do formaldeído e do etileno-glicol. Coluna de resina Aminex A-5 (25 x 0,46 cm). fase móvel H_2SO_4 5×10^{-4} M.

TABELA 4-9

Efeito do contra-íon na separação dos ácidos carboxílicos e compostos não-ionizáveis, usando duas colunas com resina Aminex A-5.

Forma:	H^+		K^+		Na^+		
Dimensões (cm):	25x0,46		25 x 0,46		25 x 0,30		
Fase móvel:	H_2SO_4	H_2O	H_2SO_4	H_2O	NaOH	NaOH	1%Na ₂ SO ₄
pH:	3,3	5,5	3,3	5,5	11,0	12,0	2,0
Ácido	tempos de retenção (min)						
OXÁLICO	6,6	---	6,4	---	5,2	5,2	8,4
GLIOXÍLICO	11,2	---	7,6	---	5,2	5,2	9,2
GLICÓLICO	16,0	---	8,8	---	5,2	5,2	12,0
FÓRMICO	18,4	---	10,0	---	5,2	5,2	13,2
ACÉTICO	21,6	---	10,8	---	5,2	5,2	13,6
FORMALDEÍDO	18,4	11,8	10,4	11,2	11,6	11,6	12,4
ETILENO-GLICOL	22,8	12,6	11,4	12,0	12,4	12,4	13,2

vazão de 0,25 ml/min.

TABELA 4-10

Tempos de retenção obtidos para os ácidos carboxílicos e compostos não-ionizáveis com a combinações de colunas Aminex A-5 em diferentes formas (25 x 0,46 cm).

Formas:	$H^+ + K^+$	$2H^+ + K^+$	$H^+ + 2K^+$	$2H^+ + 2K^+$
Composto	tempos de retenção (min)			
FÓRMICO	20,0	23,2	20,8	30,4
ACÉTICO	22,4	27,2	24,8	34,4
FORMALDEÍDO	20,0	23,2	20,8	30,4
ETILENO-GLICOL	23,6	28,2	26,0	35,2

vazão de 0,25 ml/min.

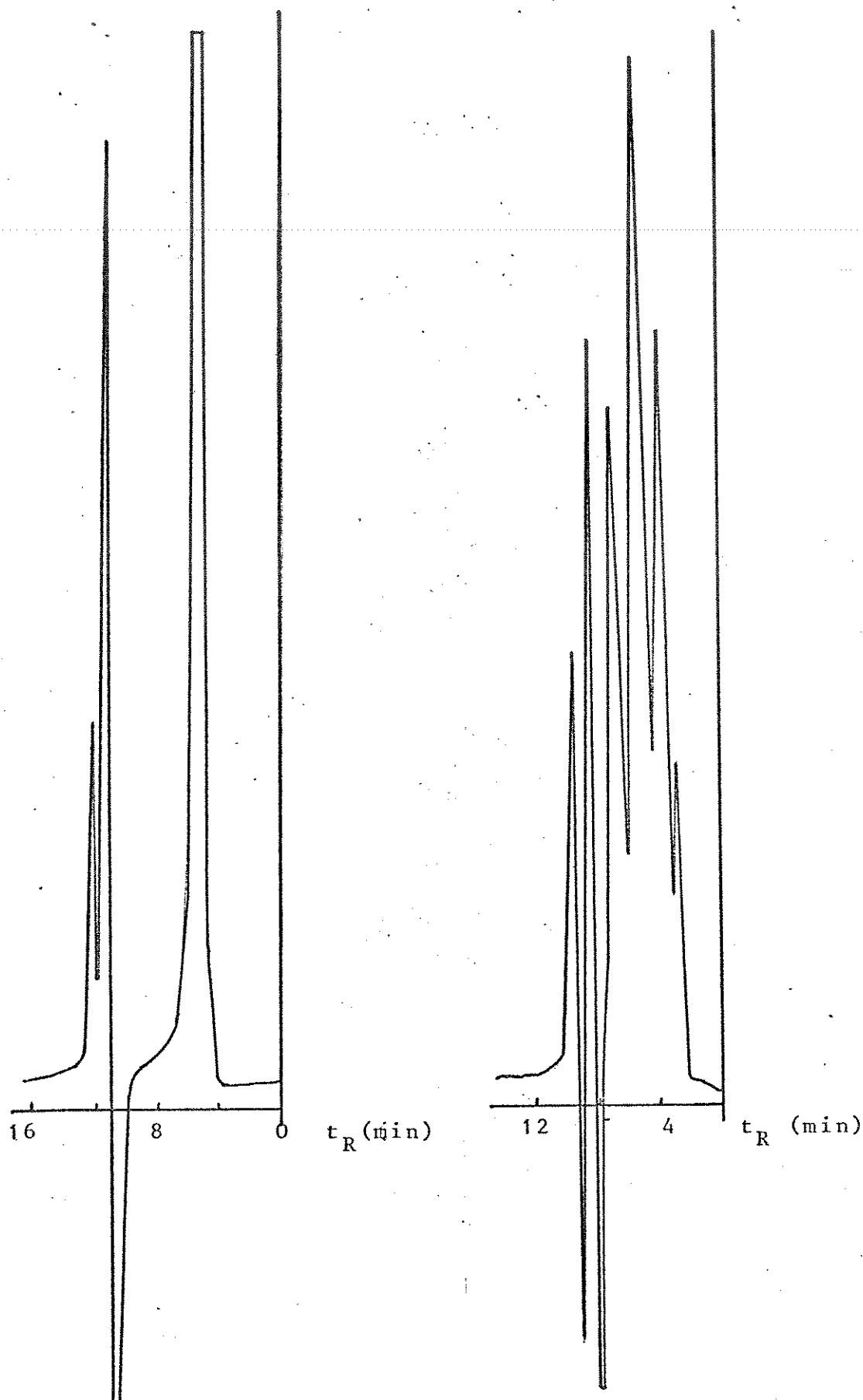


Fig. 4.4 - Separação cromatográfica dos ácidos carboxílicos do formaldeído e do etileno-glicol. Coluna de resina Aminex A-5 na forma K^+ , ($25 \times 0,46$ cm), fase móvel H_2SO_4 $5 \times 10^{-4}M$.

Fig. 4.5 - Separação cromatográfica dos ácidos carboxílicos do formaldeído e do etileno-glicol. Coluna de resina Aminex A-5 na forma K^+ , ($25 \times 0,46$ cm), fase móvel água desionizada.

deído e o ácido fórmico continuaram superpostos independentemente das combinações das colunas, enquanto que o etileno glicol e o ácido acético foram pouco resolvidos, não permitindo a sua quantificação. Diante dos resultados obtidos verificou-se que para quantificar uma experiência de radiólise é necessário fazer duas injeções, uma usando uma coluna de resina Aminex A-5 na forma H^+ com H_2SO_4 5×10^{-4} M, obtendo então a separação dos ácidos (Fig. 4.2) e uma outra injeção para quantificar o formaldeído e o etileno glicol, usando-se a coluna com resina Aminex A-5 na forma K^+ e água desionizada como eluente (Fig. 4.5).

Algumas experiências foram feitas, no sistema 1, para determinar a separação de outros compostos não ionizáveis, sendo eles o glicoxal, acetaldeído, formiato de metila, metanol e etanol. Para esta separação foram usadas as resinas Aminex A-5 e AG 50W X12, em colunas de $25 \times 0,46$ cm, e água desionizada ou H_2SO_4 5×10^{-4} M como eluentes em vazão de 0,2 ml/min. Os resultados são apresentados na tabela 4-11. Analisando os resultados pode-se observar que a melhor separação destes 7 compostos foi obtida usando uma coluna de resina Aminex A-5 com água desionizada. No entanto, a resina AG 50W X12, sob as mesmas condições, apresentou também uma boa separação dos compostos não-ionizáveis, embora as duas resinas apresentem propriedades diferentes. A Aminex A-5 tem tamanho de partícula menor ($13 \pm 2 \mu m$) com menor grau de entrecruzamento (8% de PVB) enquanto a AG 50W X12 tem maior diâmetro de partícula ($<37 \mu m$) e porosidade menor (12% de PVB). A similaridade da separação é relevante do ponto de vista econômico, já que a resina AG 50W X12 é significativamente mais barata que a resina Aminex A-5.

O efeito do contra-íon da resina modificou consideravelmente a separação, embora a resina na forma H^+ tenha apresentado

TABELA 4-11

Tempos de retenção dos compostos não-ionizáveis.

Resina:	Aminex A-5			AG 50W X12	
Formas:	K ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺	H ⁺
Eluente:	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ SO ₄	H ₂ O	H ₂ SO ₄
Composto	tempos de retenção (min)				
GLIOXAL	4,6	8,6	8,6	8,8	9,2
FORM.de .MET.	5,0	9,8	11,6	10,8	12,0
FORMALDEÍDO	11,2	11,8	11,6	12,0	12,0
ACETALDEÍDO	12,8	13,2	13,0	13,6	18,4
ETIL.GLICOL	13,8	14,2	14,8	14,4	18,4
METANOL	13,8	17,4	17,2	17,6	17,2
ETANOL	14,6	18,8	18,6	20,0	20,0

vazão de 0,20 ml/min, H₂SO₄ 5 x 10⁻⁴ M.

melhor separação.

4.3.2 - Separações usando o sistema 2.

4.3.2.1 - Separação dos ácidos carboxílicos.

Baseado em estudos anteriores sobre a análise cromatográfica de ácidos carboxílicos feitos em nosso laboratório [118], observou-se a possibilidade de separar os ácidos carboxílicos de interesse neste estudo, usando um equipamento de cromatografia líquida de menor pressão. As experiências feitas inicialmente com o sistema 2 usaram uma coluna de 100 x 0,55 cm, empacotada com resina de troca catiônica AG 50W X8, e água desionizada ou H_2SO_4 de pH 3,3 ou 1,3 como eluentes em vazão de 0,36 ml/min. A separação dos 5 ácidos foi boa como se mostra na tabela 4-12.

Quando a água foi usada como fase móvel, os ácidos oxálico e glioxílico apresentaram uma cauda e os outros ácidos estudados não mostraram resolução. Quando se utilizou a fase móvel em pH 3,3 os 5 ácidos apresentaram alguma separação, mas sua resolução foi muito pobre. Com o pH 1,3 os ácidos carboxílicos apresentaram tempos de retenção maiores, mas com superposição dos três últimos picos.

Com o objetivo de obter uma melhor separação usaram-se duas colunas de mesmo comprimento, em série, uma contendo a resina AG 50W X8 e a outra AG 50W X12. A tabela 4-13 apresenta os resultados obtidos.

Estes experimentos apresentaram uma separação muito boa, com uma ótima resolução e picos simétricos. A única desvantagem é que os tempos de retenção foram grandes. A melhor fase móvel foi de pH 3,3. Com a água, a separação foi boa mas os picos apresentaram cauda frontal.

TABELA 4-12

Tempos de retenção dos ácidos carboxílicos usando uma
coluna de resina AG 50W X8 (100 x 0,55 cm).*

Fase móvel:	H ₂ O	H ₂ SO ₄ 5x10 ⁻⁴ M	H ₂ SO ₄ 5x10 ⁻² M
Ácido	tempos de retenção (min)		
OXÁLICO	13,2	13,2	16,0
GLIOXÍLICO	18,0	18,0	23,6
GLICÓLICO	22,4	22,4	
FÓRMICO	24,8	25,2	
ACÉTICO	27,2	27,6	

* os t_R foram obtidos usando uma mistura dos 5 ácidos.

TABELA 4-13

Tempo de retenção dos ácidos carboxílicos usando
uma coluna de resina AG 50W X8

em série com outra coluna de AG 50W X12 (100 x 0,55 cm).*

Fase móvel:	H ₂ O	H ₂ SO ₄ 5x10 ⁻⁴ M
Ácido	tempos de retenção (min)	
OXÁLICO	48,0	48,0
GLIOXÍLICO	58,4	59,2
GLICÓLICO	70,4	71,2
FÓRMICO	78,4	79,2
ACÉTICO	86,4	87,2

* os t_R foram obtidos usando uma mistura dos 5 ácidos.

Estes resultados levaram-nos a experimentar com uma só coluna contendo a resina AG 50W X12, usando H_2SO_4 $5 \times 10^{-4}M$ como fase móvel. Os resultados são apresentados na tabela 4-14, que indicam que a resolução dos ácidos carboxílicos foi maior de 1,1 em todos os casos (Fig. 4:6).

4.3.2.2 - Separação dos compostos não-ionizáveis.

Similarmente aos estudos usando o sistema 1, inicialmente foram testados o formaldeído e o etileno glicol. Novamente estes compostos apresentaram tempos de retenção similares aos dos ácidos fórmico e acético, respectivamente. Então, para facilitar a separação dos ácidos carboxílicos dos compostos não-ionizáveis, possivelmente presentes na mesma mistura, acoplou-se uma coluna pequena (15 x 0,2 cm) contendo resina de troca aniônica (AG 1 X8) na saída da coluna principal. Esta coluna aniônica poderia reter os ânions dos ácidos carboxílicos e permitir a eluição e detecção somente dos compostos não-ionizáveis.

A adição desta coluna melhorou o problema de superposição dos tempos de retenção destes compostos e permitiu a extensão do estudo para outros compostos não-ionizáveis contendo carbono, oxigênio e hidrogênio. A tabela 4-15 apresenta os tempos de retenção.

Como é indicado na tabela 4-15 e mostrado na figura 4.7, o par formaldeído e formiato de metila não teve uma resolução boa. O mesmo aconteceu com o acetaldeído e o etileno glicol. Porém, os 5 compostos (ou 7, admitindo dois pares) foram separados com uma resolução maior que 1,3.

TABELA 4-14

Características da separação dos 5 ácidos carboxílicos
usando a resina AG 50W X12 (100 x 0,55 cm).

Ácido	t_R (min)	n	h (μ m)	R_s
OXÁLICO	26,1	5897	170	1,37
GLIOXÍLICO	28,9	4627	216	2,12
GLICÓLICO	34,2	3834	260	1,60
FÓRMICO	38,2	5187	193	1,12
ACÉTICO	41,8	3160	317	

TABELA 4-15

Características da separação dos compostos não-ionizáveis
usando a resina AG 50W X12 (100 x 0,55 cm).

Composto	t_R (min)	n	h (μ m)	R_s
GLIOXAL	29,1	3890	257	2,58
FORMALDEÍDO	36,5	2883	347	0,21
FORM.de MET.	37,1	2350	427	1,35
ACETALDEÍDO	41,5	2945	340	0,31
ETIL.GLICOL	42,5	3088	324	2,59
METANOL	51,7	4579	218	1,80
ETANOL	60,1	2300	435	

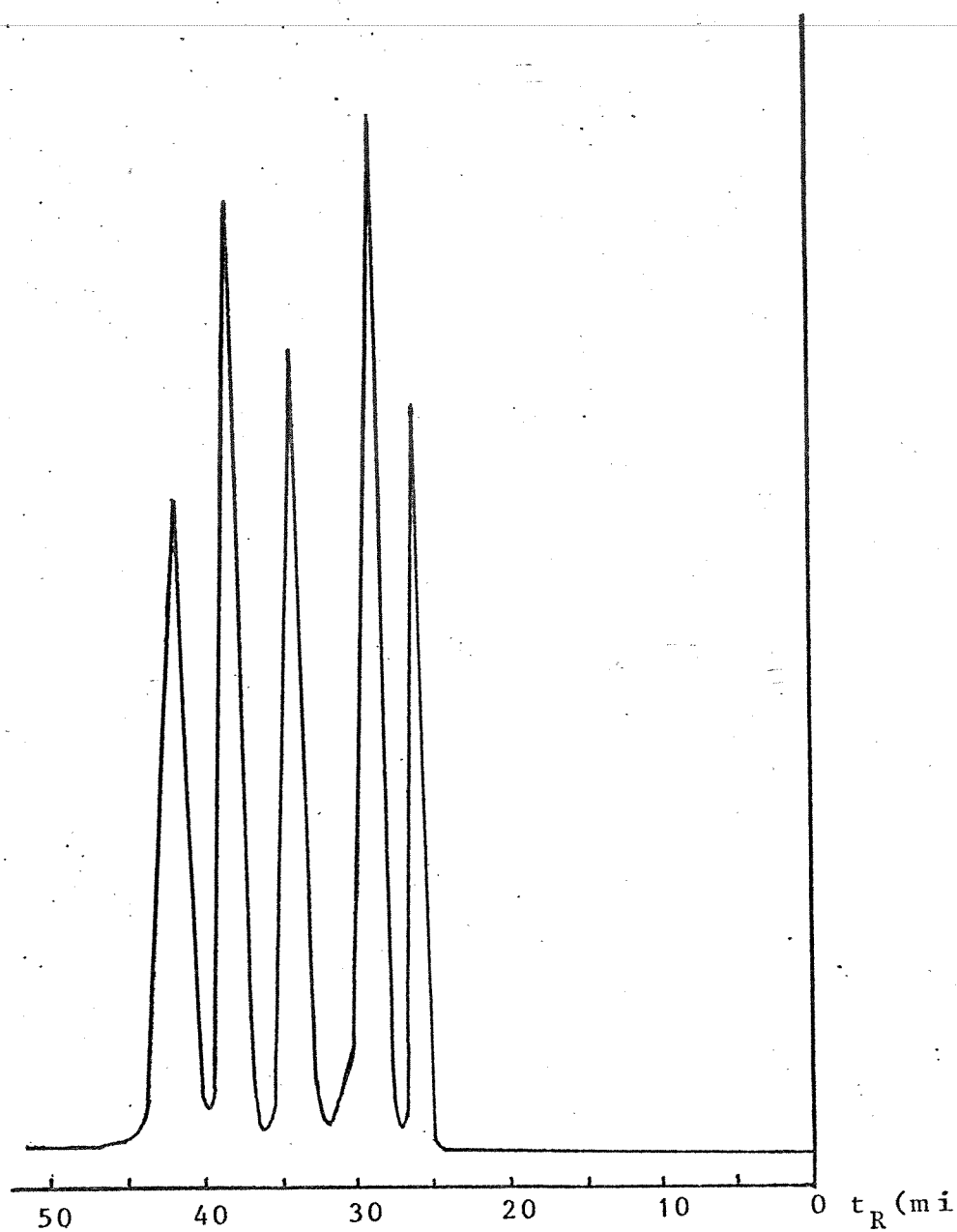


Fig. 4.6 - Separação cromatográfica dos ácidos oxálico, glioxílico, glicólico, fórmico e acético. Coluna de resina AG 50W X12 (100 x 0,55 cm), fase móvel H_2SO_4 5×10^{-4} M.

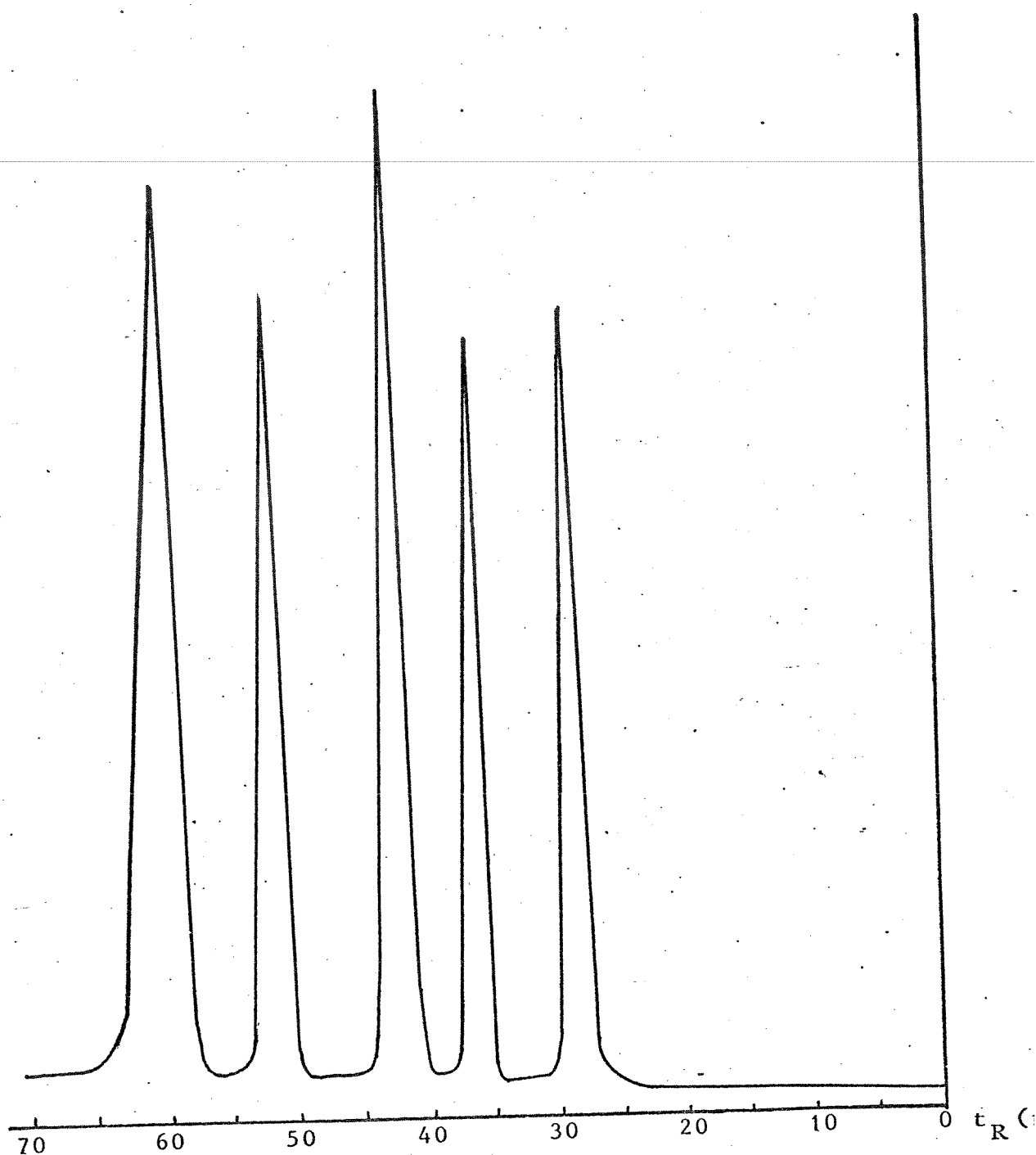


Fig. 4.7 - Separação cromatográfica dos compostos não-ionizáveis glicoxal, formaldeído (ou formiato de metila), acetaldeído (ou etileno-glicol), metanol e etanol.

Coluna de resina AG 50W X12 (100 x 0,55 cm),
fase móvel H_2SO_4 $5 \times 10^{-4}M$.

4.3.3 - Separação dos ácidos carboxílicos e compostos não-ionizáveis.

Trabalhando-se com uma amostra heterogênea, contendo ácidos carboxílicos e compostos não-ionizáveis, para conseguir quantificar todos os seus componentes, é necessário injetá-la duas vezes. Observou-se, usando ambos sistemas cromatográficos testados, que o ácido glioxílico tem tempo de retenção ligeiramente menor que o glioxal, o mesmo ocorrendo entre o formaldeído (ou formiato de metila) e o ácido fórmico e entre o acetaldeído (ou etileno glicol) e o ácido acético. Além disso, o metanol apresentou um tempo de retenção muito próximo ao do ácido carbônico contido na solução do carbonato de cálcio. Injetados em misturas, pares destes compostos apresentaram só um pico. Sendo assim, foi estabelecido o procedimento de duas injeções, uma usando H_2SO_4 $5 \times 10^{-4} \text{M}$ como eluente, que eluía os ácidos carboxílicos junto com os compostos não-ionizáveis e, depois, outra injeção, acoplando a coluna aniônica e usando-se água como fase móvel.

Em geral pode-se dizer que a coluna Aminex A-5 apresentou uma eficiência melhor. No entanto, a coluna de resina AG 50W X12 teve uma melhor resolução para a separação dos ácidos carboxílicos. Com relação às separações, o cálculo da eficiência apresentou diferentes valores, e eles foram considerados muito baixos para colunas em cromatografia líquida. Esta diferença provavelmente seja devido a problemas extra-coluna, como volume morto.

O principal mecanismo proposto para a separação dos ácidos carboxílicos usando colunas contendo resinas de troca catiônica na forma ácida é o mecanismo de exclusão de íons [101,104]. Esta teoria é suportada pela evidência de que a ordem de eluição dos ácidos está correlacionada com sua constante de dissociação e assim muitos ácidos eluem dentro do volume da coluna. O mecanismo

de exclusão de íons é baseado na repulsão pela membrana de Donnan de solutos ionizados pelos íons fixos na resina. Neste caso específico, o ácido oxálico eluiu em um volume de fase móvel equivalente à fase móvel intersticial. Este ácido foi ionizado em todos os pH testados e ficou totalmente excluído do volume interno das partículas da resina. Os outros ácidos apresentaram tempos de retenção maiores, sendo que foram só parcialmente ionizados nos pH testados. Estes ácidos, nas suas formas moleculares, penetram a membrana de Donnan e interagem com a matriz da resina. Dentro da resina as moléculas são retidas diferencialmente devido a suas interações com as cadeias aromáticas, similar ao mecanismo que leva à separação das moléculas não-ionizáveis, que é baseado no mecanismo de partição de fase reversa, envolvendo a distribuição do soluto entre a fase móvel polar (solução aquosa) e o esqueleto da resina não-polar (cadeias aromáticas).

Um outro mecanismo é incluído na separação dos compostos não-iônicos quando se usa uma coluna de resina de troca catiônica com um contra-íon diferente do hidrogênio. Este é o de troca de ligantes em que existe seletividade da amostra para um contra-íon, que modera a separação dos compostos não-ionizáveis. Porém não é óbvio como este mecanismo poderia afetar as separações estudadas.

4.4 - Dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

As amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ de 1 mg foram dissolvidas em uma solução aquosa de H_2SO_4 5×10^{-2} M usando carregadores. Vários testes foram feitos para observar se o método da dissolução, além de eliminar o CO_2 da amostra, não carregava também parte dos produtos radiolíticos.

Uma amostra, contendo os ácidos marcados com carbono-14

foi dissolvida, segundo o método indicado na parte experimental (seção 10.3), e agitada por 30, 60, e 250 minutos. Posteriormente foi injetada no cromatógrafo. Os dados apresentam-se na tabela 4-16.

Outra amostra contendo os carregadores não-ionizáveis foi dissolvida e injetada no cromatógrafo após diferentes tempos de agitação com fluxo de nitrogênio. Os dados são apresentados na tabela 4-17a.

Os resultados das tabelas 4-16 e 4-17a indicam que 30 minutos de agitação com fluxo de nitrogênio foram suficientes para se ter uma completa dissolução do sal $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$. Este resultado apresentou reprodutibilidade, pois, da quantidade total de compostos não-ionizáveis, aproximadamente 9% do formaldeído e um pouco menos do metanol, foram evaporados em cada um dos experimentos realizados. No entanto, uma outra amostra contendo os compostos radioativos revelou que tanto o formaldeído como o metanol quase não foram evaporados (tabela 4-17b).

4.5 - Radiólise de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

A literatura mostra que a interação primária da radiação ionizante com os carbonatos sólidos produz algumas espécies radiolíticas (radicais livres, espécies excitadas). Estas espécies posteriormente podem reagir entre si no estado sólido, mediante interações secundárias. Estas geralmente envolvem reações de recombinação a temperatura ambiente ou maior e resultam em espécies químicas mais estáveis. Estas formas químicas, ao dissolver o sólido, produzem alguns compostos orgânicos de baixa massa molecular contendo um ou dois átomos de carbono e um ou mais átomos de oxigênio e hidrogênio, este último adquirido por diferentes processos durante a dissolução do sólido.

TABELA 4-16.

Dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ em solução dos ácidos carboxílicos
usados como carregadores.

Tempo de agitação:	30 min sem fluxo de N_2 .	+30 min com fluxo de N_2 .	+90 min com fluxo de N_2 .
Composto	Contagem por minuto		
OXÁLICO	1987	2018	2105
GLIOXÍLICO	488	502	512
GLICÓLICO	177	181	184
FÓRMICO	13070	13021	13114
ACÉTICO	457	472	487
TOTAL	16179	16194	16402

TABELA 4-17a

Dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ em solução dos compostos não-ionizáveis usados como carregadores.

Tempo de agitação:	0,0 min	15 min	30 min	60 min
Composto	Altura dos picos carregadores (cm)			
GLIOXAL	12,7	12,9	12,8	12,7
FORMALDEÍDO	15,7	15,9	14,2	12,0
ACETALDEÍDO	15,4	15,2	15,3	15,5
METANOL	11,6	11,7	10,7	9,2
ETANOL	11,3	11,6	10,9	9,6

TABELA 4-17b

Dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ em solução dos compostos não-ionizáveis usados como carregadores

Variáveis:	cpm	fluxo de N_2	tempo de agitação
Composto			
FORMALDEÍDO	129	não	30 minutos
	136	sim	30 minutos
METANOL	119	não	30 minutos
	103	sim	30 minutos

Compostos como os da tabela 4-18 poderiam ser esperados na radiólise de carbonatos, os quais podem ser separados por meio da cromatografia líquida de partição moderada por íons (ou partição-exclusão de íons).

Existem outros 6 compostos não-ionizáveis contendo um ou dois átomos de carbono, mas estes compostos são considerados pouco possíveis como produtos de radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, sendo que a maioria deles não são estáveis nas condições de dissolução. Estes compostos são: metil hidroperóxido, acetil hidroperóxido, etil hidroperóxido, ceteno, eter metílico e glicol aldeído.

4.5.1 - Radiólise β^- do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (auto-radiólise).

No estudo realizado para observar a auto-radiólise dos cristais de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, usaram-se dois lotes de compostos marcados com carbono-14 com alta atividade específica, um lote contendo uma atividade específica de 20 MBq/mg (lote A) e outro com uma atividade específica de 10,7 MBq/mg (lote B).

O lote A sofreu a auto-radiólise (decaimento β^- do carbono-14) durante 10 dias de armazenagem (amostra A-1) recebendo uma dose de 0,13 MGy. O lote B foi armazenado durante um período de tempo relativamente longo, sendo que as amostras do lote B foram analisadas 23 e 28 meses após a síntese. A primeira (23 meses) recebeu uma dose β^- de 5,15 MGy (amostra B-1), e a segunda (28 meses) recebeu uma dose β^- de 6,38 MGy, (amostra B-2).

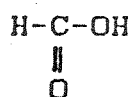
Assim, amostras de 1 mg foram dissolvidas numa solução contendo, como carregadores, os 5 ácidos carboxílicos e os 7 compostos não ionizáveis. Os produtos radiolíticos foram separados usando uma coluna de resina AG 50W X12 e as frações correspondentes aos carregadores foram coletadas para determinar a quantidade de radioatividade (carbono-14) mediante a técnica de cintilação

TABELA 4-18

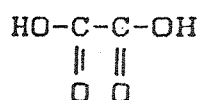
Possíveis compostos resultantes da radiólise de carbonatos

Ácidos carboxílicos.

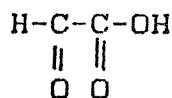
Ácido fórmico.



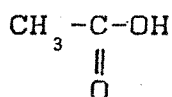
Ácido oxálico.



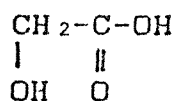
Ácido glioxílico.



Ácido acético.

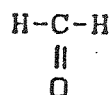


Ácido glicólico.

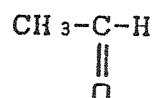


Compostos não ionizáveis.

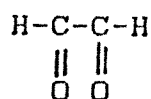
Formaldeído.



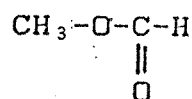
Acetaldeído.



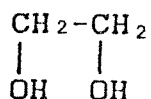
Glioxal.



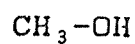
Formiato de metila.



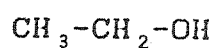
Etileno glicol.



Metanol.



Etanol.



líquida. Uma análise usou H_2SO_4 5×10^{-4} M como fase móvel e separou os ácidos carboxílicos junto com os dos compostos não-ionizáveis. A segunda análise utilizou água desionizada como eluente e foi realizada com uma coluna com resina aniônica (AG 1 X8) acoplada à coluna analítica. Desta, somente os compostos não-ionizáveis foram coletados.

A análise revelou a presença dos 5 ácidos carboxílicos com um e dois átomos de carbono, todos marcados com carbono-14. Dos compostos não-ionizáveis, só os com um átomo de carbono, foram encontrados marcados com carbono-14. Não foi detectada nenhuma radioatividade nas frações dos outros compostos não-ionizáveis. A tabela 4-19 apresenta os resultados obtidos.

Da tabela 4-19 observa-se que o principal produto orgânico foi o ácido fórmico (>80%), sendo que os ácidos oxálico e glioxílico também foram observados com baixa dose de auto-radiólise, enquanto que o ácido acético parece aumentar sua produção em doses maiores de auto-radiólise. Provavelmente este ou seu precursor seja um produto secundário da radiólise β^- , já que o tempo de estocagem (auto-radiólise) foi muito longo, permitindo a acumulação destas espécies no sólido. Também o metanol só foi observado em doses muito altas de radiação.

Possível(els) mecanismo(s) de formação de cada um destes produtos será(ão) apresentado(s) posteriormente.

Também da tabela 4-19 observa-se que o número de moléculas formadas, para todos os compostos, aumentou com o aumento da dose recebida. Os valores G permaneceram quase constantes para os ácidos nas doses mais altas de auto-radiólise. Porém os valores G, em todos os casos, foram maiores para doses menores de radiação que para doses maiores, conforme estabelecido na literatura [12].

Observando os resultados e comparando-os com os da lite-

TABELA 4-19

Produtos da radiólise β^- de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Produto	dpm/mg	%	Moléc. formadas	G
Amostra A-1			(Dose 0,13 MGy)	
OXÁLICO	1344	6,21	6,68 E 15	7,95 E-4
GLIOXÍLICO	990	4,60	4,92 E 15	5,85 E-4
GLICÓLICO	105	0,49	5,22 E 14	6,21 E-5
FÓRMICO	18856	87,69	9,37 E 16	1,11 E-2
ACÉTICO	127	0,59	6,31 E 14	7,51 E-5
FORMALDEÍDO	80	0,37	3,98 E 14	4,74 E-5
TOTAL	21499	100,00	1,07 E 17	1,27 E-2
Amostra B-1			(Dose 5,15 MGy)	
OXÁLICO	9004	11,72	8,25 E 16	2,57 E-4
GLIOXÍLICO	2233	2,91	2,05 E 16	6,37 E-5
GLICÓLICO	401	0,49	3,67 E 15	1,14 E-5
FÓRMICO	62736	81,71	5,75 E 17	1,79 E-3
ACÉTICO	1811	2,36	1,66 E 16	5,16 E-5
FORMALDEÍDO	592	0,77	5,42 E 15	1,69 E-5
TOTAL	76777	100,00	6,93 E 17	4,50 E-3
Amostra B-2			(Dose 6,36 MGy)	
OXÁLICO	12057	12,59	1,10 E 17	2,77 E-4
GLIOXÍLICO	3277	3,42	3,00 E 16	7,56 E-5
GLICÓLICO	621	0,65	5,69 E 15	1,43 E-5
FÓRMICO	76756	80,12	7,03 E 17	1,77 E-3
ACÉTICO	2111	2,20	1,93 E 16	4,86 E-5
FORMALDEÍDO	807	0,84	7,39 E 15	1,86 E-5
METANOL	173	0,18	1,58 E 15	3,98 E-6
TOTAL	95799	100,00	8,78 E 17	2,21 E-3

ratura, pode-se dizer que o ácido fórmico é um produto primário da radiólise β^- no $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$. O ácido oxálico aumentou consideravelmente de 6 a 12 % em altas doses de radiação, indicando que este produto poderia ser tanto produto primário como produto secundário, formado pela decomposição ou interação de outras espécies primárias.

Os valores G calculados neste estudo para os produtos de auto-radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ foram maiores que àqueles reportados [59] para a auto-radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ que recebeu uma dose de 12 MGy. Provavelmente esta diferença de resultados se deve ao fato de que as técnicas de separação, dissolução e contagem das amostras foram melhoradas.

4.5.2 - Radiólise γ de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Para observar os efeitos produzidos pela radiação γ sobre os carbonatos, usou-se o lote A do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$. O carbono-14 nestas experiências foi usado como um traçador radioativo para observar os produtos da radiólise γ .

Irradiaram-se com raios γ amostras recentemente preparadas do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (amostra A-2). Os raios γ foram provenientes de uma fonte de cobalto-60 tipo industrial. Posteriormente os cristais foram analisados. A tabela 4-20 apresenta os resultados deste teste, mostrando que os produtos observados foram essencialmente os mesmos encontrados na auto-radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Da tabela 4-20 observa-se que o número de moléculas formadas para cada um dos produtos encontrados aumentou proporcionalmente com a dose de radiação γ . Em geral o valor de G diminuiu para todos os compostos observados a 170 kGy significando que a 20 kGy de irradiação γ , a formação dos produtos foi ainda alta, enquanto a 173 kGy provavelmente já se tinha alcançado o limite

TABELA 4-20

Produtos da radiólise γ de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Produto	dpm/mg	%	Molec. formadas	G
Amostra A-2-a				
(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,020 MGy)				
OXÁLICO	1543	6,16	7,67 E 15	7,95 E-4
GLIOXÍLICO	1076	4,30	5,35 E 15	5,54 E-4
GLICÓLICO	127	0,50	6,31 E 14	6,54 E-5
FÓRMICO	22006	87,86	1,09 E 17	1,13 E-2
ACÉTICO	177	0,71	8,79 E 14	9,11 E-5
FORMALDEÍDO	117	0,47	5,81 E 14	6,02 E-5
TOTAL	25046	100,00	1,24 E 17	1,28 E-2

Amostra A-2-b				
(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,173 MGy)				
OXÁLICO	2736	6,48	1,36 E 16	7,08 E-4
GLIXÍLICO	1665	3,94	8,28 E 15	4,31 E-4
GLICÓLICO	173	0,41	8,60 E 14	4,48 E-5
FÓRMICO	39252	88,16	1,85 E 17	9,64 E-3
ACÉTICO	272	0,64	1,35 E 15	7,03 E-5
FORMALDEÍDO	154	0,36	7,65 E 14	3,99 E-5
TOTAL	42255	100,00	2,10 E 17	1,10 E-2

do platô do valor G, começando nesta dose a formação dos produtos secundários iniciados pela provável decomposição dos produtos radiolíticos formados com doses de radiação baixas.

Da tabela 4-20 também pode-se observar que a porcentagem dos produtos radiolíticos formados na radiólise γ do CaCO_3 foram similares nas duas doses, significando que a produção das espécies no CaCO_3 sólido, produzidas pela radiação γ tem um comportamento linear nesta faixa de dose.

Por outro lado, se compararmos os produtos radiolíticos do CaCO_3 submetidos a radiólise γ e a auto-radiólise pode-se observar que o metanol não foi obtido na dose γ . Provavelmente as doses utilizadas foram baixas para produzi-lo em quantidades mensuráveis. O formaldeído e o ácido glicólico, que foram os produtos obtidos em menores quantidades tanto na radiólise γ como na β^- , foram obtidos em porções similares. O ácido acético foi produzido em baixa porcentagem (0,6%) a doses baixas de radiação (β^- ou γ).

O ácido glioxílico aumentou sua porcentagem de formação na radiólise γ , que significa que a produção das espécies precursoras primárias deste ácido são favorecidas pela irradiação γ . O ácido fórmico aumentou sua proporção com o aumento da radiação γ enquanto o ácido oxálico diminuiu. Isto poderia ser explicado pelo fato de que os radicais produzidos pela radiação γ estão distribuídos na rede do CaCO_3 , sendo que estes fragmentos estão mais próximos na auto-radiólise, permitindo assim reações de recombinação dos radicais no estado sólido, originando o ácido oxálico.

Este comportamento dos ácidos oxálico e fórmico foi confirmado pela análise de amostras de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ que sofreram uma dose β^- de 5,15 MGy e adicionalmente uma dose γ de 10, 50, 100 e 140

kGy (amostra B-3). Os resultados são apresentados na tabela 4-21.

Comparando os dados da tabela 4-19 (amostra B-1) com os dados da tabela 4-21 verificou-se que a irradiação γ provocou um aumento do número de moléculas de ácido fórmico formadas e uma diminuição dos outros produtos, sendo maior para o ácido oxálico. Este fato pode ser devido a uma decomposição dos produtos primários formados pela alta dose de radiação β^- ou por um rearranjo do cristal iniciado pela radiação γ . Os valores de G foram semelhantes àqueles obtidos somente com a auto-radiólise. Isto significa que a dose γ recebida, nestes casos, foi quase desprezível comparada à dose β^- já recebida pelos cristais, sendo que a dose β^- foi ~ 500 vezes maior que a dose γ .

Para determinar o valor global de G de cada um dos produtos bem como o da decomposição do carbonato (atividade total das frações) foi necessário fazer um gráfico do valor G instantâneo (isto é o valor G determinado a diferentes doses de radiação). O valor G global é o da intersecção desta linha com o eixo das abcissas. A figura 4.8 representa a determinação do valor G para as amostras que sofreram auto-radiólise (5,15 MGy) e posteriormente uma irradiação γ , cujos valores estão sumarizados na tabela 4-22.

Na figura 4.8, comparando-se o valor G da auto-radiólise (dose γ de zero) e o valor G da radiólise γ , verifica-se que o valor de G foi maior para a auto-radiólise para todos os ácidos exceto o ácido fórmico. A irradiação β^- favoreceu então a formação dos ácidos com dois átomos de carbono, e a irradiação γ favoreceu os compostos com um átomo de carbono (ácido fórmico e formaldeído). As espécies, incluindo os defeitos nos cristais provocados pela irradiação γ , estão mais dispersos no sólido e não podem recombinar-se como é no caso da auto-radiólise, onde as es-

Produtos da radiólise γ de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Produto	dpm/mg	%	Molec. formadas	G
Amostra B-3-a				
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,010 MGy)				
OXALICO	5928	6,11	5,43 E 16	1,69 E-4
GLIOXÁLICO	2026	2,09	1,85 E 16	5,78 E-5
GLICÓLICO	194	0,20	1,77 E 15	5,53 E-6
FÓRMICO	85882	88,51	7,87 E 17	2,45 E-3
ACÉTICO	2026	2,09	1,85 E 16	5,78 E-5
FORMALDEÍDO	972	1,00	8,91 E 15	2,77 E-5
Amostra B-3-b				
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,050 MGy)				
OXALICO	4648	5,40	4,26 E 16	1,32 E-4
GLIOXÁLICO	1864	2,17	1,71 E 16	5,31 E-5
GLICÓLICO	263	0,31	2,41 E 15	7,50 E-6
FÓRMICO	76797	89,34	7,04 E 17	2,14 E-3
ACÉTICO	1698	1,97	1,56 E 16	4,84 E-5
FORMALDEÍDO	693	0,81	6,35 E 15	1,98 E-5
Amostra B-3-c				
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,10 MGy)				
OXALICO	4688	5,65	4,30 E 16	1,34 E-4
GLIOXÁLICO	1924	2,32	1,76 E 16	5,49 E-5
GLICÓLICO	292	0,35	2,68 E 15	8,33 E-6
FÓRMICO	73442	88,56	6,73 E 17	2,09 E-3
ACÉTICO	1686	2,03	1,55 E 16	4,81 E-5
FORMALDEÍDO	891	1,07	8,17 E 15	2,54 E-5
Amostra B-3-d				
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,14 MGy)				
OXALICO	4571	5,65	4,19 E 16	1,30 E-4
GLIOXÁLICO	1799	2,22	1,65 E 16	5,13 E-5
GLICÓLICO	142	0,18	1,30 E 15	4,05 E-6
FÓRMICO	72117	89,11	6,61 E 17	2,06 E-3
ACÉTICO	1783	2,20	1,63 E 16	5,08 E-5

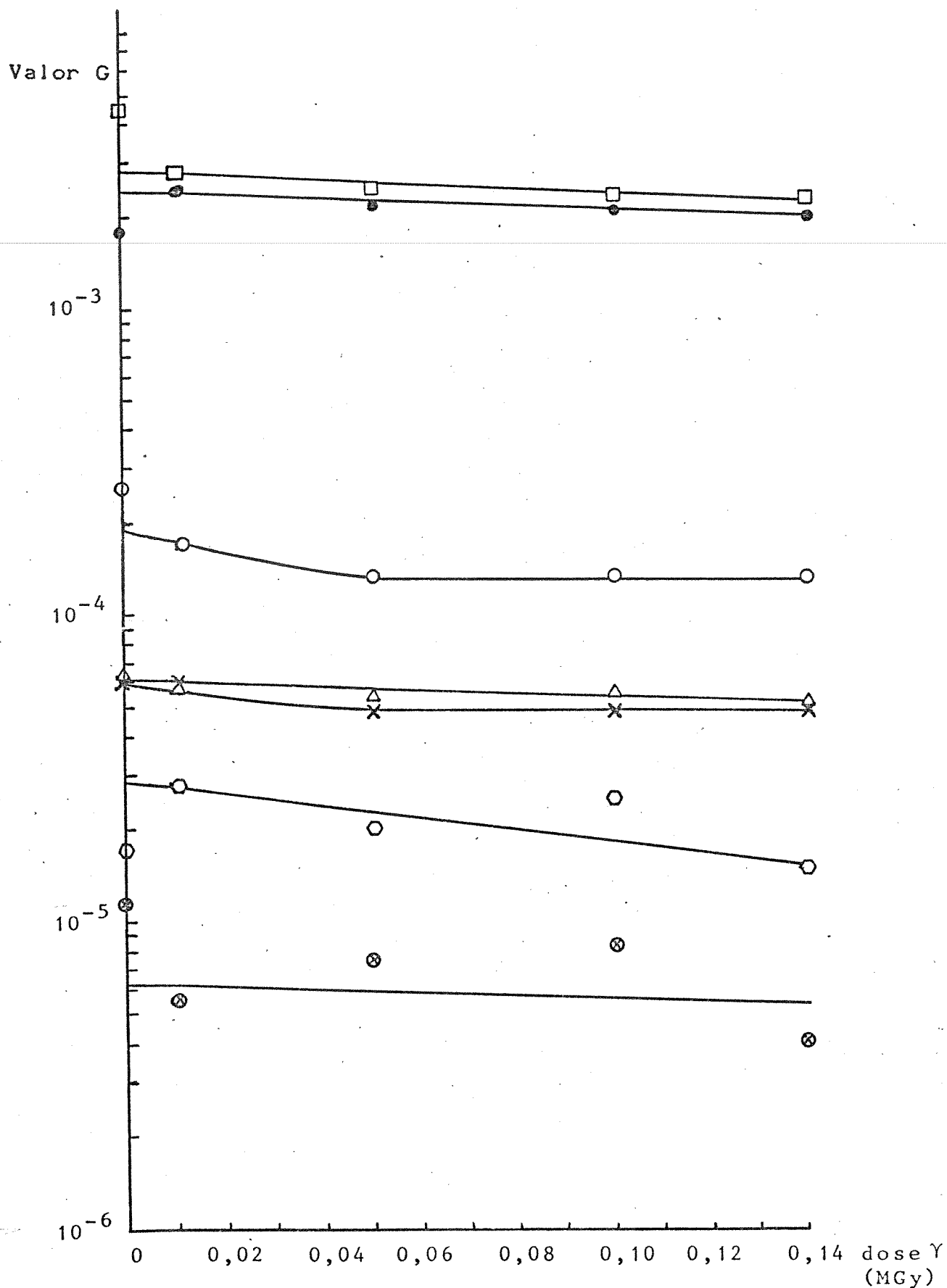


Fig. 4.8 - Os valores G dos produtos radiolíticos do $\text{Ca}^{14} \text{CO}_3$, contra a dose absorvida de radiação γ , para amostras que sofreram radiólise β^- a 5,15 MGy (amostras B-1 e B-3). $\square$ total, $\bullet$ fórmico, $\circ$ oxálico, Δ glioxílico, $\times$ acético, $\otimes$ glicólico, $\circ$ formaldeído.

TABELA 4-22

Valor G (rendimento radioquímico) dos produtos
da radiólise β^- e da radiólise γ .

Radiólise:	β^-	γ
Produto	amostra B-1	amostra B-3
GLICÓLICO	1,14 E-5	6,4 E-6
FORMALDEÍDO	1,69 E-5	2,9 E-5
ACÉTICO	5,16 E-5	5,1 E-5
GLIOXÍLICO	6,37 E-5	6,0 E-5
OXÁLICO	2,57 E-4	1,8 E-4
FÓRMICO	1,75 E-3	2,4 E-3
TOTAL	4,50 E-3	2,8 E-3

espécies estão mais agrupadas em zonas determinadas do sólido.

No entanto, estes valores de G representados na figura 4.8 foram muito baixos comparados com os obtidos para amostra A-1 que recebeu só 134,6 kGy na auto-radiólise (tabela 4-22). Isto é devido as recombinações que ocorrem quando a dose de radiação atinge um certo platô.

4.6 - Recozimento térmico das amostras irradiadas.

Estudos de recozimento térmico são feitos com amostras irradiadas para investigar a estabilidade das espécies presentes no sólido. Espécies metaestáveis e precursores dos produtos finais podem reagir ou combinar-se, dando origem a outros, além dos que resultam durante a irradiação.

4.6.1 - Efeitos do recozimento isotérmico.

Amostras de 1 mg de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ do lote B (amostras B-4) que receberam uma dose β^- de 5,15 MGy foram submetidas a um tratamento isotérmico a 548 K durante diferentes períodos de tempo. A figura 4.9 e as tabelas 4-23 a 4-25 apresentam o comportamento dos produtos radiolíticos deste tipo de tratamento.

Analisando a figura 4.9 observa-se que o número de moléculas formadas dos compostos orgânicos decresceu rapidamente com o tempo de aquecimento. No entanto, o efeito sobre o ácido acético foi menor que sobre os outros ácidos. Considerando as porcentagens relativas (tabela 4-24) os ácidos oxálico e acético parecem ter sido aumentados ou pelo menos não se decompuseram com o tempo de aquecimento. Por outro lado, os ácidos fórmico e glicoxílico ou seus precursores decompuseram-se rapidamente e o ácido glicólico permaneceu quase constante.

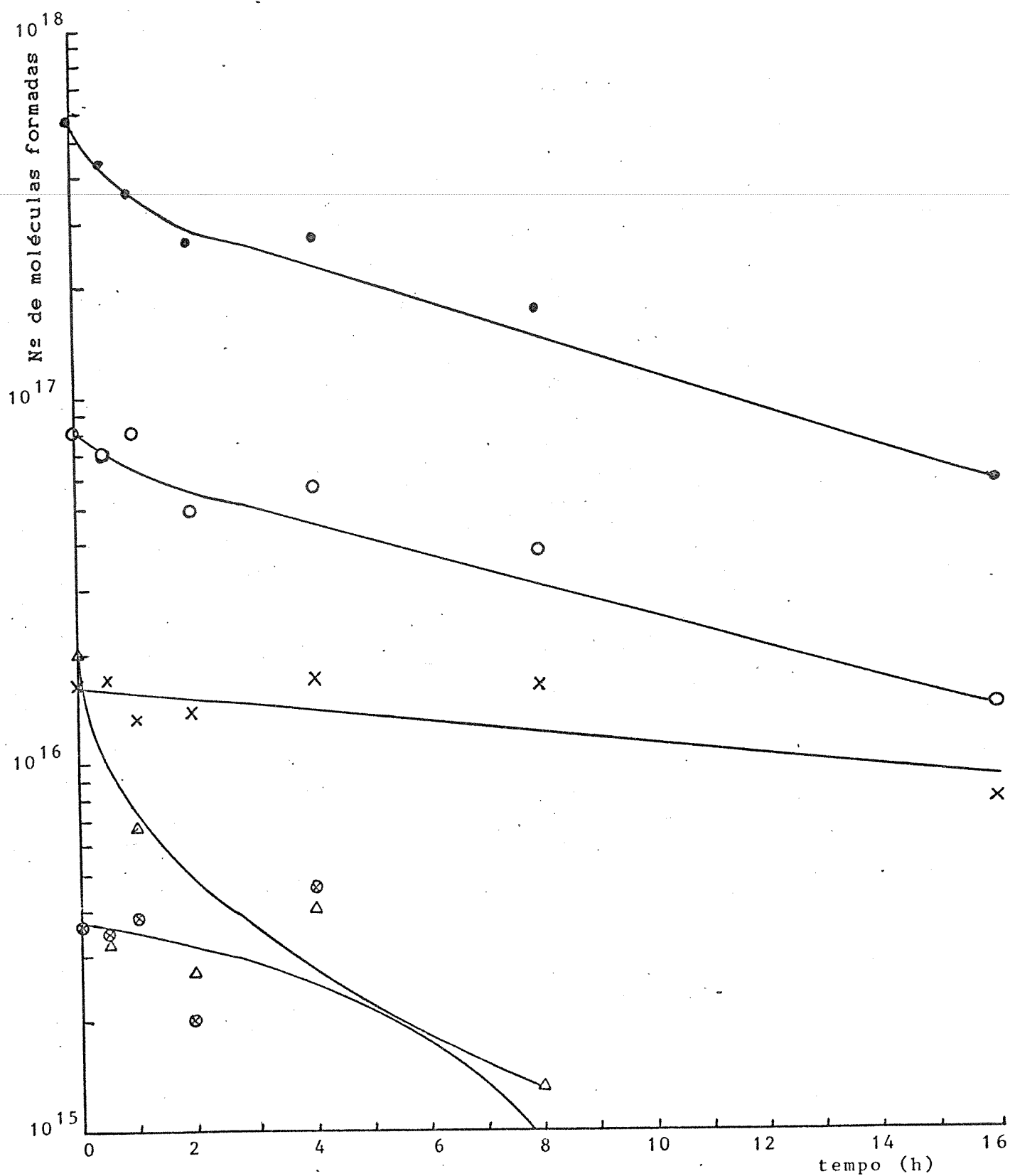


Fig. 4.9 - O número de moléculas formadas dos produtos de radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, após o tratamento isotérmico a 548 K para amostras que sofreram radiólise β^- a 5,15 MGy (amostra B-4). • fórmico, ○ oxálico, △ glioxílico, x acético, ⊗ glicólico.

TABELA 4-23

dpm/mg dos produtos após o tratamento isotérmico
a 548 K do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Tempo (h):	0,0	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0
Produto							
	Amostra B-4			(Dose β^- 5,15 MGy)			
OXALICO	9004	7859	5921	5369	5419	4179	1540
GLIOXÍLICO	2233	352	229	292	242	142	---
GLICÓLICO	401	369	218	219	270	93	---
FÓRMICO	62736	47257	36433	29127	27009	18822	6394
ACÉTICO	1811	1884	1455	1528	1488	1775	859
FORMALDEÍDO	592	---	---	---	---	---	---
TOTAL	76777	57719	44256	36535	34428	25010	8793

TABELA 4-24

Porcentagem dos produtos após o tratamento isotérmico
a 548 K do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Tempo (h):	0,0	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0
Produto							
	Amostra B-4			(Dose β^- 5,15 MGy)			
OXALICO	11,72	13,61	13,38	14,69	15,74	16,70	17,51
GLIOXÍLICO	2,91	0,61	0,52	0,80	0,70	0,57	---
GLICÓLICO	0,52	0,64	0,49	0,60	0,78	0,36	---
FÓRMICO	81,71	81,87	82,32	79,72	78,45	75,25	72,72
ACÉTICO	2,36	3,26	3,29	4,68	4,32	7,10	9,77
FORMALDEÍDO	0,77	---	---	---	---	---	---

TABELA 4-25

Número de moléculas formadas dos produtos após o tratamento

isotérmico a 548 K do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

t(h):	0,0	0,5	1,0	2,0	4,0	8,0	16,0
Prod.							
		Amostra B-4.					
		(Dose β^- 5,15 MGy)					
OXÁLICO	8,25 E16	7,20 E16	5,42 E16	4,92 E16	4,96 E16	3,83 E16	1,41 E17
GLIOXÍLICO	2,05 E16	3,22 E15	2,09 E15	2,67 E15	2,21 E15	1,30 E15	----
GLICÓLICO	3,69 E15	3,38 E15	2,00 E15	2,01 E15	2,47 E15	8,52 E14	----
FORMICO	5,64 E17	4,33 E17	3,36 E17	2,67 E17	2,47 E17	1,72 E17	5,86 E16
ACÉTICO	1,66 E16	1,72 E16	1,33 E16	1,40 E16	1,36 E16	1,62 E16	7,89 E15
FORMALDEÍDO	5,42 E15	----	----	----	----	----	----
TOTAL	6,93 E17	5,29 E17	4,07 E17	3,45 E17	3,14 E17	1,69 E17	8,10 E16

4.6.2 - Efeitos do recozimento isócrono.

Este tipo de tratamento térmico frequentemente fornece maiores informações do comportamento dos produtos radiolíticos em sólidos. Por isso este tipo de recozimento foi estudado com maior detalhes.

4.6.2.1 - Recozimento das amostras que sofreram radiólise γ .

Amostras recentemente preparadas de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (lote A) foram recozidas isocronicamente durante uma hora em diferentes temperaturas (amostras A-3). A figura 4.10 e as tabelas 4-26 a 4-28 apresentam os dados obtidos.

Na figura 4.10 pode-se observar o comportamento dos produtos radiolíticos com a temperatura. Assim os ácidos fórmico e oxálico tiveram um comportamento muito similar, já que a 375 K permaneceram quase constantes, incrementando suas quantidades com a elevação da temperatura, e alcançando seu máximo a 573 K. Este fato é indicativo que o radical CO_2^- permanece no cristal a temperaturas maiores que 453 K, como já foi indicado na literatura [23]. Sendo assim, o radical é mais reativo em altas temperaturas. Em 673 K os dois ácidos apresentaram uma queda, indicando que o radical CO_2^- já começa a decompor. No entanto, este radical também pode ser produzido mediante uma reação de desproporcionamento do CO em altas temperaturas, produzindo CO_2 e C. Por outro lado, a porcentagem relativa do ácido oxálico aumentou de 6% (a temperatura ambiente) a 9% (a 573 K). A temperaturas maiores ela decresceu, indicando que até 573 K o ácido oxálico ou seus precursores não se decomuseram. O ácido fórmico decompõe a partir de 573 K, como é indicado na literatura [68].

O ácido glioxílico (vide tabela 4-28) apresentou uma diminuição no número de moléculas formadas até 473 K, mas aumentou

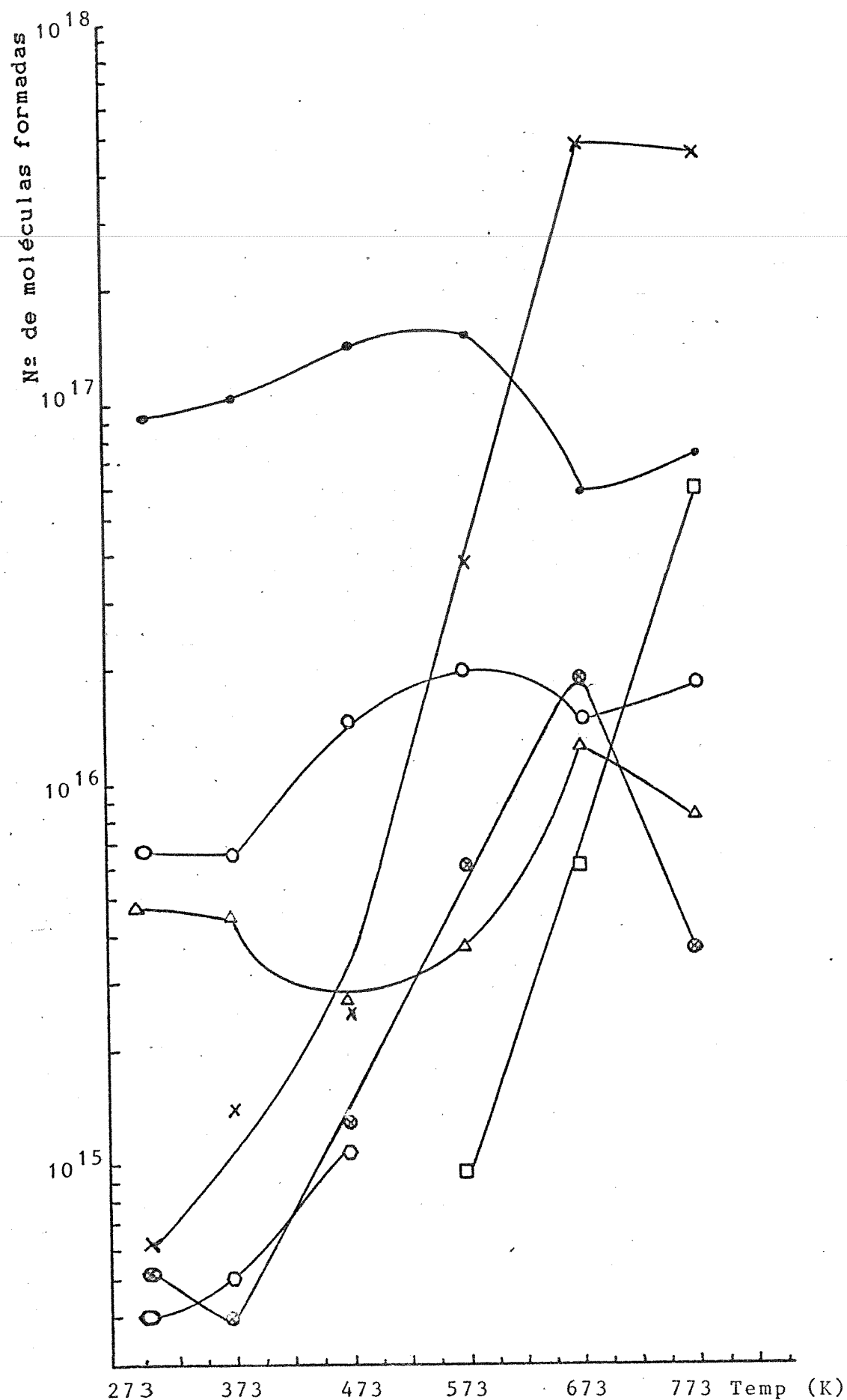


Fig. 4.10 - O número de moléculas formadas dos produtos de radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, após o tratamento isócrono por 1 hora (amostra A-3). • fórmico, ○ oxálico, Δ glioxílico, x acético, ⊗ glicólico, ○ formaldeído, □ metanol.

TABELA 4-26

dpm/mg dos produtos após o tratamento isócrono
por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Temperatura (K):	300	373	473	573	673	737
Produto	Amostra A-3		(Dose β^- 0,13 MGy)			
OXÁLICO	1344	1324	2975	4085	3071	3836
GLIOXÍLICO	990	917	556	752	2626	1682
GLICÓLICO	105	78	261	1235	3839	750
FÓRMICO	18853	21293	29168	31246	11699	15205
ACÉTICO	127	288	506	7486	97589	92926
FORMALDEÍDO	80	102	223	---	---	---
METANOL	---	---	---	192	1259	12062
TOTAL	21499	24002	33723	44996	121082	126624

TABELA 4-27

Porcentagem dos produtos após o tratamento isócrono
por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Temperatura (K):	300	373	473	573	673	737
Produto	Amostra A-3		(Dose β^- 0,13 MGy)			
OXÁLICO	6,25	5,51	8,32	9,08	2,53	3,07
GLIOXÍLICO	4,60	3,81	1,65	1,67	2,17	1,33
GLICÓLICO	0,49	0,32	0,77	2,74	3,17	0,59
FÓRMICO	87,69	88,71	86,49	69,44	9,66	12,01
ACÉTICO	0,59	1,20	1,50	16,63	80,59	73,39
FORMALDEÍDO	0,37	0,42	0,66	---	---	---
METANOL	---	---	---	0,42	1,04	9,53

TABELA 4-28

Número de moléculas formadas após o tratamento isócrono
por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

Temperatura (K):	300	373	473	573	673	773
Produto						
	Amostra A-3		(Dose β^- 0,13 MGy)			
OXÁLICO	6,68 E15	6,58 E15	1,48 E16	2,03 E16	1,53 E16	1,91 E16
GLIOXÍLICO	4,92 E15	4,56 E15	2,76 E15	3,74 E15	1,30 E16	8,36 E15
GLICÓLICO	5,22 E14	3,87 E14	1,30 E15	6,14 E15	1,91 E16	3,73 E15
FÓRMICO	9,37 E16	1,06 E17	1,45 E17	1,55 E17	5,82 E16	7,56 E16
ACÉTICO	6,31 E14	1,43 E15	2,52 E15	3,72 E16	4,85 E17	4,62 E17
FORMALDEÍDO	3,98 E14	5,07 E14	1,11 E15	---	---	---
METANOL	---	---	---	9,54 E14	6,25 E15	6,00 E16
TOTAL	1,07 E17	1,19 E17	1,68 E17	2,35 E17	6,02 E17	6,30 E17

a 573 K, indicando que as espécies precursoras deste composto são diferentes de quaisquer outros produtos radiolíticos. No entanto, seu comportamento a altas temperaturas (573-773 K) foi similar a do ácido glicólico, já que os dois compostos apresentam um máximo em 673 K.

O ácido acético teve um incremento brusco no número de moléculas formadas a partir de 373 K e alcançou seu limite a 673 K, sendo que este comportamento não é fácil de explicar. Poder-se-ia considerar sua produção a partir de uma série de reações que envolvem o radical CO_2^- e as reações térmicas do CO_3^{2-} . Esta série de reações também poderia explicar a produção do metanol, já que a formação do radical CH_3 provavelmente requer muita energia. Conhecendo que os cristais não contêm átomos de hidrogênio, isto implica que estes átomos são adquiridos no momento da dissolução do sal por alguma espécie precursora do radical CH_3 . O número de moléculas de formaldeído aumentou ligeiramente com o aumento da temperatura; entretanto ele não foi observado acima de 423 K, uma vez que ele decompõe a 423 K.

Um tratamento isócrono foi também aplicado a amostras do lote B após terem sofrido auto-radiólise a uma dose β^- de 5,15 MGy (amostra B-5). Os dados destas amostras estão na figura 4.11 e nas tabelas 4-29 a 4-31. Sendo que se dispunha de maior quantidade do sal do lote B, este tratamento foi feito a intervalos de temperatura menores, embora na mesma faixa. Os resultados mostraram algumas diferenças com as do lote A (tabelas 4-26 a 4-28), pois o número de defeitos contidos na amostras do lote A foi consideravelmente menor que o número de defeitos contidos nas amostras do lote B, uma vez que os lotes receberam doses bem diferentes. Contudo, o comportamento frente ao tratamento térmico isócrono foi similar.

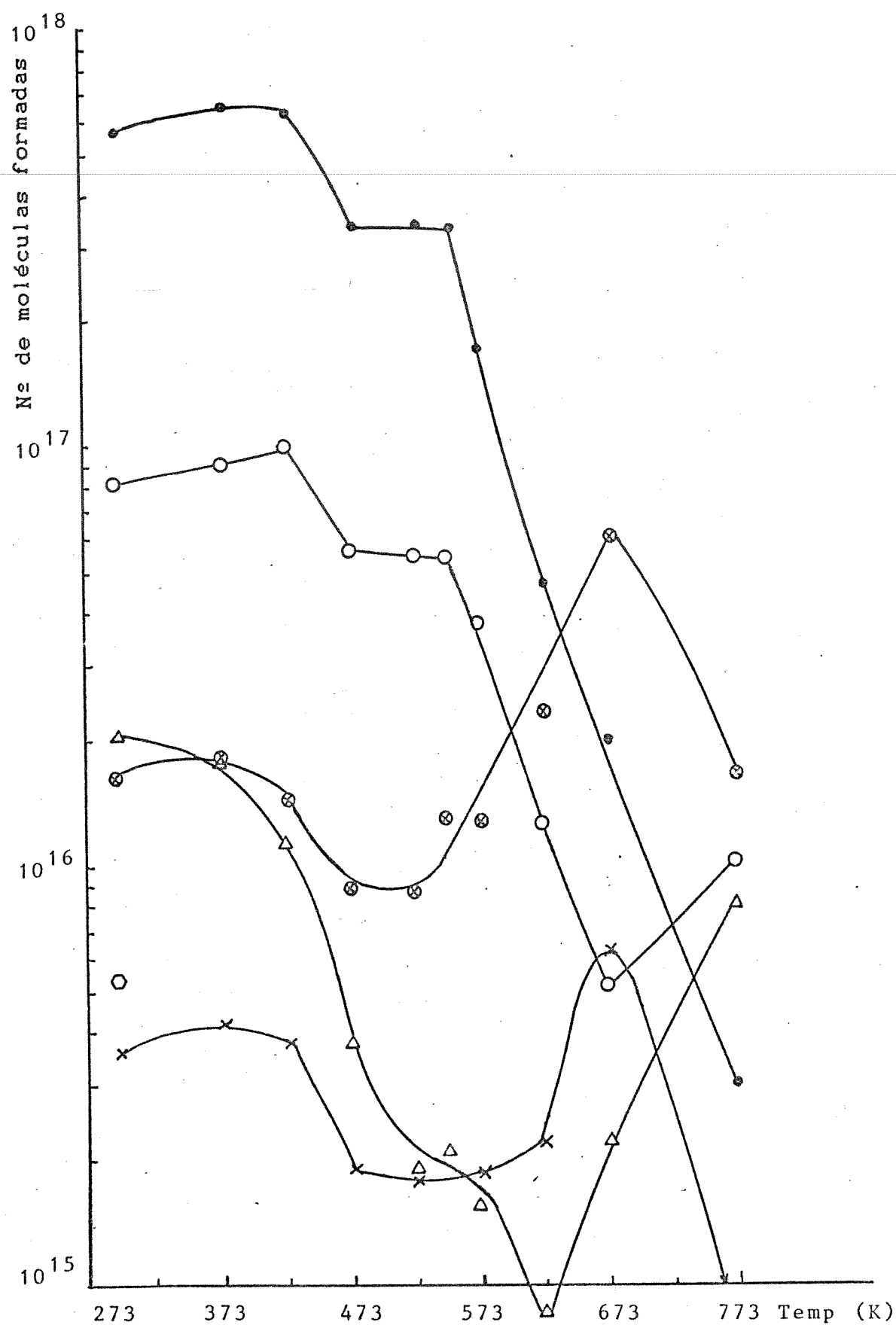


Fig. 4.11 - O número de moléculas formadas dos produtos de radiólise do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$, após o tratamento isócrono por 1 hora, para amostras que sofreram radiólise β a 5,15 MGy (amostra B-5). $\bullet$ fórmico, $\circ$ oxálico, Δ glioxílico, $\times$ acético, $\otimes$ glicólico, $\circ$ formaldeído.

TABELA 4-29

dpm/mg dos produtos após o tratamento isócrono
por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$

T(K): 300 373 423 473 573 548 573 623 673 773

Prod.

Amostra B-5					(Dose β^- 5,15 MGy)					
OX	9004	9875	11031	6094	5981	5921	4121	1301	571	1159
GX	2233	1937	1256	409	211	229	170	89	239	956
GC	401	462	417	210	198	217	201	243	693	73
Fó	62736	67161	67453	39093	37049	36433	18470	5142	2212	332
AC	1811	1957	1580	972	956	1455	1394	2569	6852	1856
TL	76777	81392	81736	46778	44395	44255	24256	9344	10567	4376

O formaldeído não foi testado após deste tratamento térmico.

TABELA 4-30

Porcentagem dos produtos após do tratamento isócrono
por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

T(K): 300 373 423 473 573 548 573 623 673 773

Prod.

Amostra B-5.					(Dose β^- 5,15 MGy)					
OX	11,72	12,20	13,49	13,92	13,47	13,38	16,92	13,92	5,40	26,48
GX	2,91	2,39	1,54	0,93	0,47	0,52	0,70	0,95	2,26	21,85
GC	0,52	0,57	0,51	0,48	0,45	0,49	0,86	2,60	6,58	1,67
Fó	81,71	82,99	82,52	82,44	83,45	82,32	75,83	55,03	20,93	7,58
AC	2,36	2,42	1,93	2,22	2,15	3,29	5,72	27,49	64,83	42,41

O formaldeído não foi testado após deste tratamento térmico.

TABELA 4-31

Número de moléculas formadas dos produtos após o tratamento
isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.

(K): 300	373	423	473	523	548	573	623	673	773	
rod.	(Dose β^- 5,15 MCy)									
	Amostra B-5									
X	8,25 E16	9,05 E16	1,01 E17	5,58 E16	5,48 E16	5,42 E16	3,78 E16	1,27 E16	5,23 E15	1,06 E16
X	2,05 E16	1,17 E16	1,15 E16	3,75 E15	1,93 E15	2,09 E15	1,56 E15	8,16 E14	2,19 E15	8,76 E15
C	3,67 E15	4,23 E15	3,82 E15	1,92 E15	1,81 E15	2,00 E15	1,84 E15	2,23 E15	6,35 E15	6,69 E14
6	5,64 E17	6,55 E17	6,18 E17	3,31 E17	3,39 E17	3,36 E17	1,69 E17	4,71 E16	2,03 E16	3,04 E15
AC	1,66 E16	1,79 E16	1,45 E16	8,91 E15	8,76 E15	1,33 E16	1,28 E16	2,35 E16	1,28 E16	1,17 E16
TL	6,93 E17	7,85 E17	7,49 E17	4,01 E17	4,06 E17	4,07 E17	2,22 E17	8,60 E16	9,70 E16	4,00 E16

O formaldeído não foi testado após deste tratamento térmico.

Assim, o número de moléculas dos ácidos carboxílicos produzidos aumentou com a elevação da temperatura, exceto para o ácido glicólico, da mesma forma que para as amostras do lote A. O máximo de produção dos ácidos ocorreu a 423 K. Um semi-platô apareceu entre 473 e 573. A temperaturas maiores pode-se considerar que existem algumas reações de oxidação-redução no tratamento, embora este seja mais pronunciado no caso das amostras que sofreram a maior dose β^- , indicando que os compostos mais oxidados (ácidos oxálico e glioxílico) apresentam um ligeiro aumento do número de moléculas formadas a 773 K e o ácido mais reduzido (fórmico) decresce mais rapidamente.

4.6.2.2 - Recozimento Isócrono das amostras que sofreram radiólise γ .

Para observar o efeito do recozimento isócrono em amostras irradiadas com raios γ , foram usadas amostras do lote A (amostras A-4) que tinham uma dose β^- de 134,7 kGy. Estas amostras foram irradiadas com raios γ às doses de 20, e 173 kGy. O tratamento das amostras A-4 irradiadas com raios γ a 173 kGy está representado nas figuras 4.12 a 4.16 (tabelas 4-32 a 4-34). Comparando estes dados com os das tabelas 4-26 a 4-28 (também representados nas figuras 4.12 a 4.16) observou-se que a irradiação γ produziu um aumento do número de moléculas quando a dose γ aumentou. Este efeito foi observado até uma temperatura de 473 K. Acima desta temperatura, parece que a irradiação γ não afeta a distribuição dos produtos, exceto para os ácidos mais oxidados, indicando que existem alguns defeitos provocados pela irradiação γ que ajudam à reação de oxidação. É interessante notar que o metanol não foi observado nas temperaturas mais baixas, mas apareceu após tratamentos térmicos a temperaturas acima de 473 K. A pre-

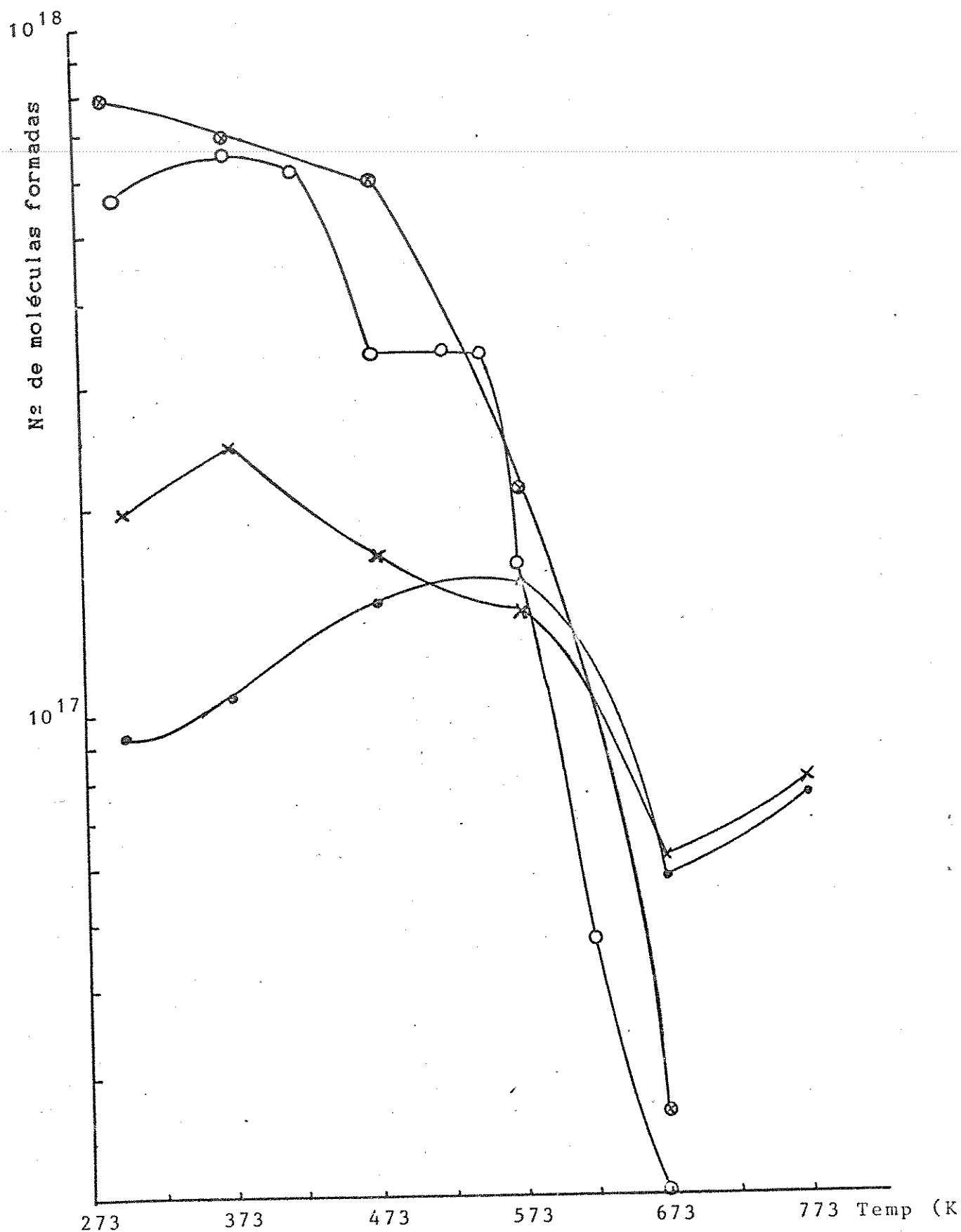


Fig. 4.12 - O número de moléculas do ácido fórmico formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.
 • dose β 0,13 MGy (amostra A-3), O dose β 5,15 MGy (amostra B-5), X dose β 0,13 MGy e dose γ 0,17 MGy (amostra A-4-b), ⊗ dose β 5,15 MGy e dose γ 0,01 MGy (amostra B-6-a).

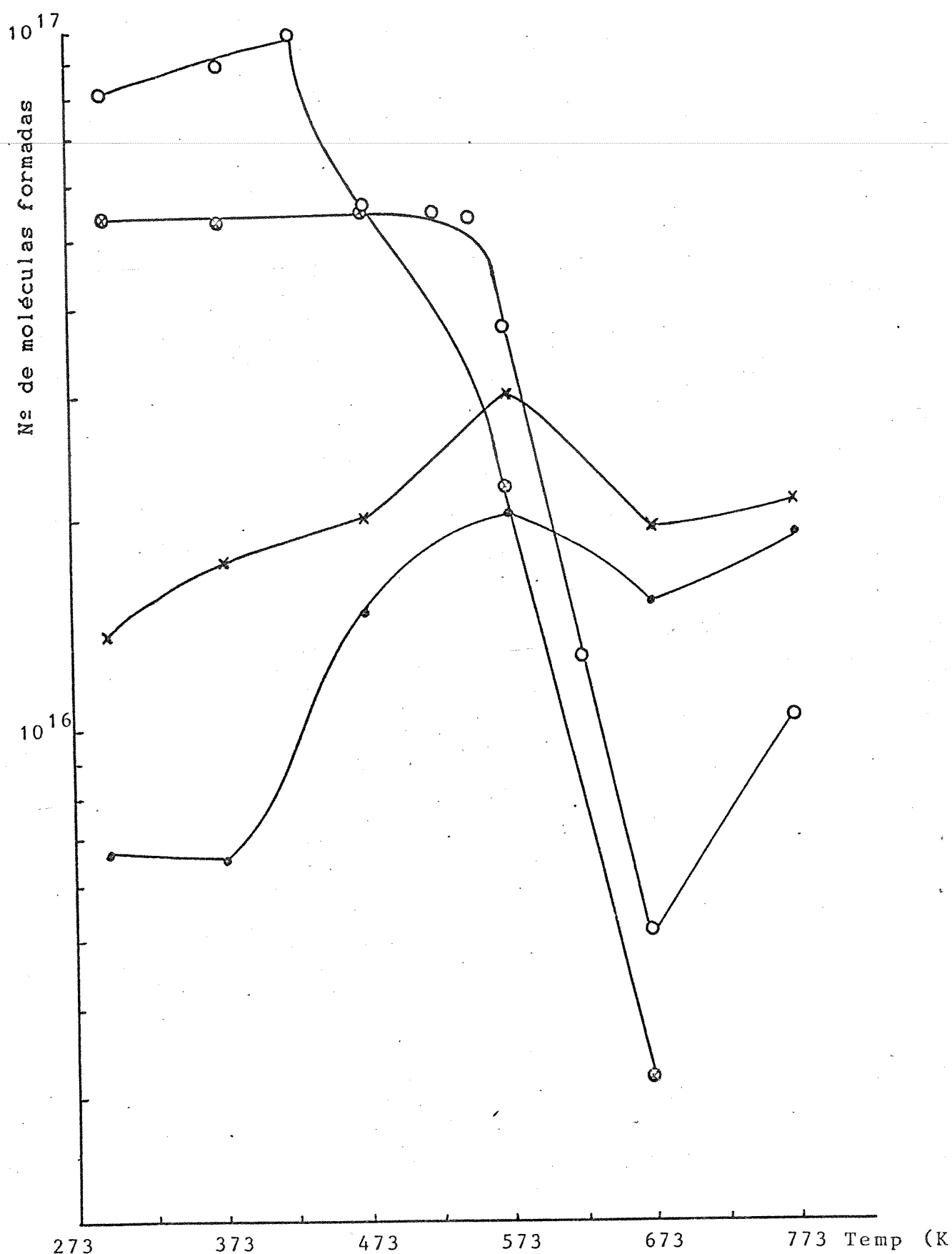


Fig. 4.13 - O número de moléculas do ácido oxálico formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.
 ● dose β 0,13 MGy (amostra A-3), ○ dose β 5,15 MGy (amostra B-5), x dose β 0,13 MGy e dose γ 0,17 MGy (amostra A-4-b), ⊗ dose β 5,15 MGy e

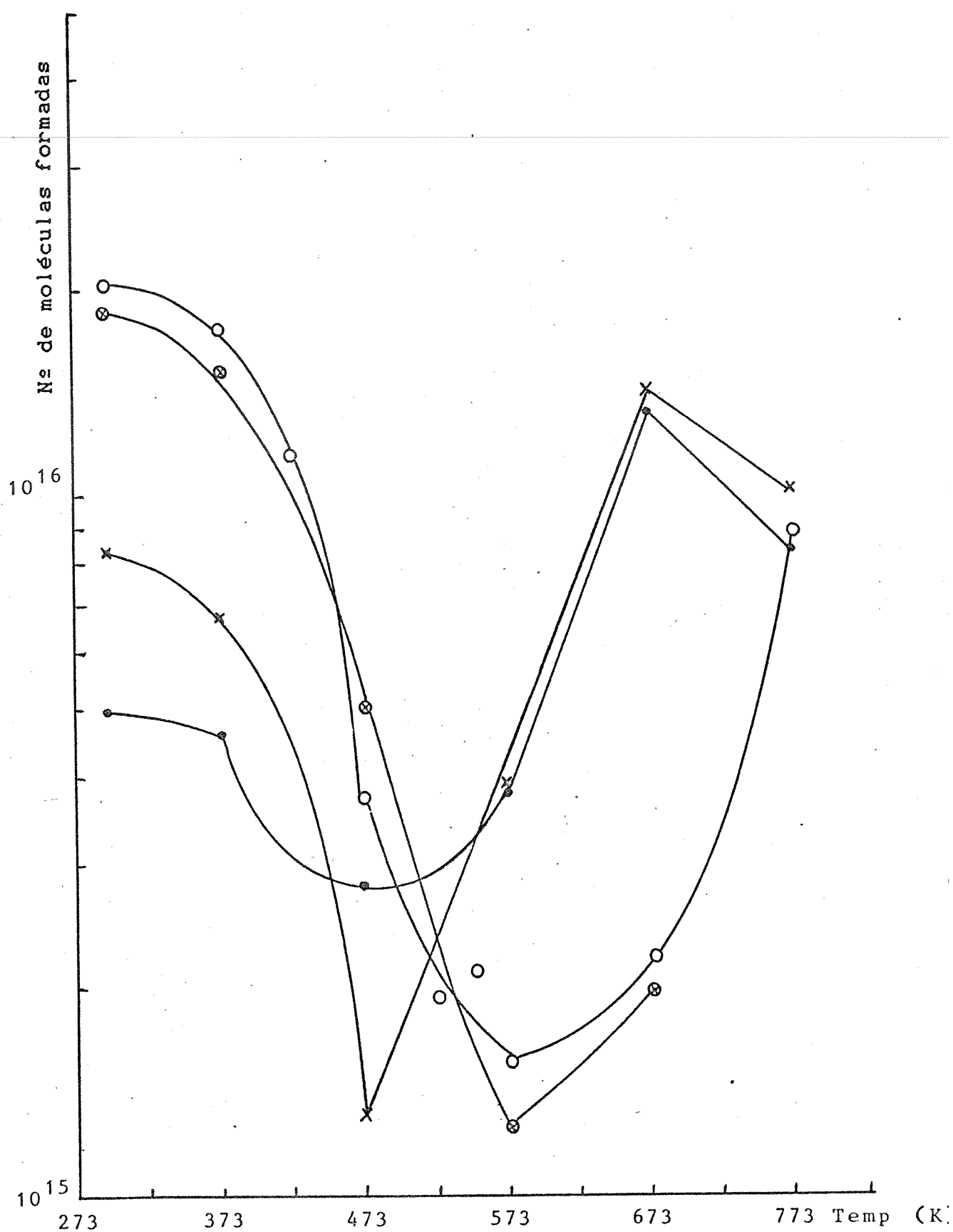


Fig. 4.14 - O número de moléculas do ácido glioxílico formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$. $\circ$ dose β 0,13 MGy (amostra A-3), $\bullet$ dose β 5,15 MGy (amostra B-5), $\times$ dose β 0,13 MGy e dose γ 0,17 MGy (amostra A-4-b), $\otimes$ dose β 5,15

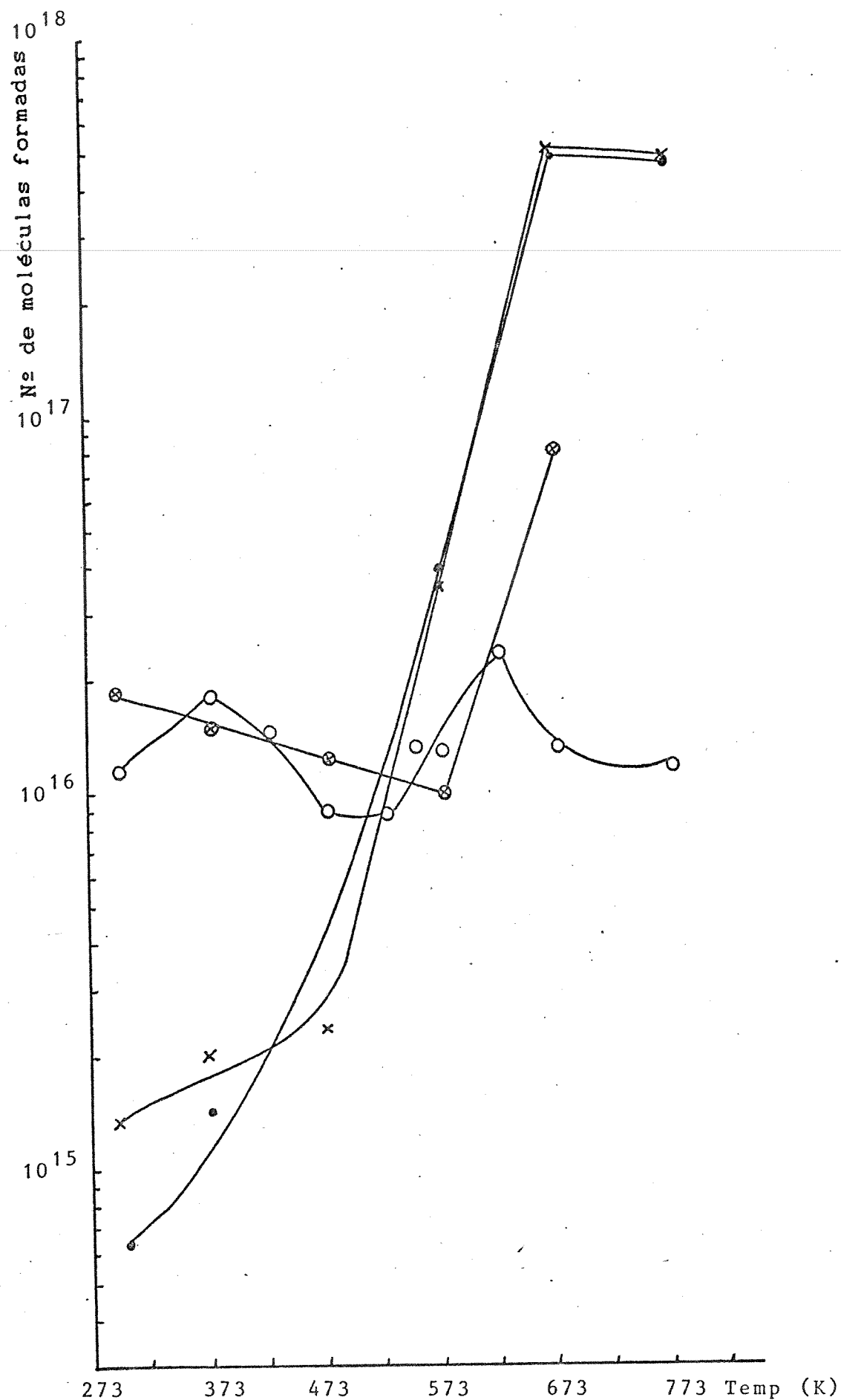


Fig. 4.15 - O número de moléculas do ácido acético formadas, após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.
 ● dose β 0,13 MGy (amostra A-3), ○ dose β 5,15 MGy (amostra B-5), x dose β 0,13 MGy e dose γ 0,17 MGy (amostra A-4-b), ⊗ dose β 5,15 MGy e dose γ 0,17 MGy (amostra A-4-b).

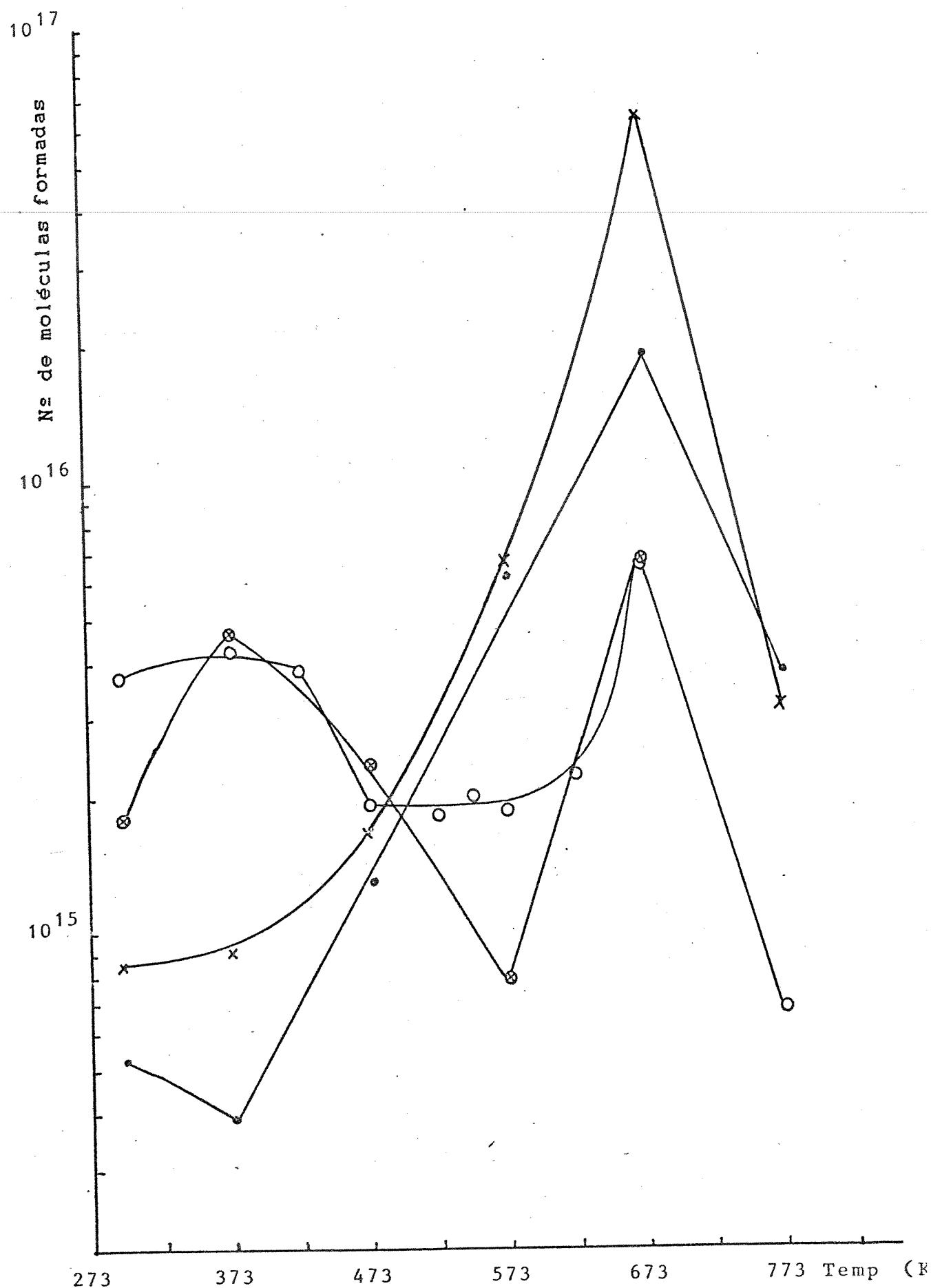


Fig. 4.16 - O número de moléculas do ácido glicólico formadas após o tratamento isócrono por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$.
 • dose β 0,13 MGy (amostra A-3), O dose β 5,15 MGy (amostra B-5), x dose β 0,13 MGy e dose γ 0,17 MGy (amostra A-4-b). ⊗ dose β 5,15 MGy e

TABELA 4-32

dpm/mg dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora
do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ .

Temperatura (K): 300 373 473 573 673 773

Produto

Amostra A-4-a

(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,02 MGy)

OXÁLICO	1543	1415	3347	4658	3948	3538
GLIOXÍLICO	1076	749	490	692	2385	1311
GLICÓLICO	127	188	284	1341	6207	509
FÓRMICO	22006	28750	28721	32774	11523	15362
ACÉTICO	177	242	341	7781	98796	92977
FORMALDEÍDO	117	106	145	---	---	---
METANOL	---	---	---	173	1800	12253
TOTAL	25046	31450	33332	47419	123659	126650

Amostra A-4-b

(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,17 MGy)

OXÁLICO	2739	3496	3980	6114	3892	4338
GLIOXÍLICO	1665	1337	259	779	2833	2035
GLICÓLICO	173	180	334	1337	12729	667
FÓRMICO	39252	44840	35236	28218	12391	16436
ACÉTICO	272	403	472	7106	102144	97222
FORMALDEÍDO	154	173	116	---	---	---
METANOL	---	---	---	213	2586	14681
TOTAL	42255	50429	40697	43768	136575	135379

TABELA 4-33

Porcentagem dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora
do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ .

Temperatura (K):	300	373	473	573	673	773
Produto						
Amostra A-4-a						
(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,02 MGy)						
OXÁLICO	6,16	4,50	10,04	9,82	3,19	2,79
GLIOXÍLICO	4,30	2,38	1,47	1,46	1,93	1,03
GLICÓLICO	0,50	0,59	0,85	2,83	5,02	0,40
FÓRMICO	87,86	91,41	86,16	69,11	9,32	12,13
ACÉTICO	0,71	0,77	1,30	16,41	79,89	73,41
FORMALDEÍDO	0,43	0,34	0,43	---	---	---
METANOL	---	---	---	0,36	0,65	10,23
Amostra A-4-b						
(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,17 MGy)						
OXÁLICO	6,48	6,93	9,78	13,97	2,85	3,20
GLIOXÍLICO	3,94	2,65	3,83	1,78	2,07	1,50
GLICÓLICO	0,41	0,35	0,82	3,05	9,32	0,49
FÓRMICO	88,16	88,92	86,58	64,47	9,07	12,14
ACÉTICO	0,64	0,80	1,16	16,24	74,79	71,81
FORMALDEÍDO	0,36	0,34	0,28	---	---	---
METANOL	---	---	---	0,49	1,89	10,84

TABELA 4-34

Número de moléculas formadas após o tratamento isócrono por 1 hora
do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ .

Temperatura (K): 300 373 473 573 673 773

Produto

Amostra A-4-a

(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,02 MGy)

OXALICO	7,69 E15	7,03 E15	1,66 E16	2,32 E16	1,96 E16	1,76 E16
GLIOXÍLICO	5,35 E15	3,72 E15	2,44 E15	3,44 E15	1,19 E16	6,52 E15
GLICÓLICO	6,31 E14	9,34 E14	1,41 E15	6,67 E15	3,09 E16	2,53 E15
FÓRMICO	1,09 E17	1,44 E17	1,43 E17	1,63 E17	5,73 E16	7,64 E16
ACÉTICO	8,79 E14	1,20 E15	1,70 E15	3,87 E16	4,91 E17	4,62 E17
FORMALDEÍDO	5,81 E14	5,27 E14	7,21 E14	---	---	---
METANOL	---	---	---	8,60 E14	8,95 E15	6,44 E16
TOTAL	1,24 E17	1,58 E17	1,66 E17	2,36 E17	6,15 E17	6,30 E17

Amostra A-4-b

(Dose β^- 0,13 MGy e Dose γ 0,17 MGy)

OXALICO	1,36 E16	1,74 E16	1,98 E16	3,04 E16	1,94 E16	2,16 E16
GLIOXÍLICO	8,28 E15	6,65 E15	1,29 E15	3,87 E15	1,41 E16	1,01 E16
GLICÓLICO	8,60 E14	8,95 E14	1,66 E15	6,65 E15	6,33 E16	3,32 E15
FÓRMICO	1,95 E17	2,23 E17	1,75 E17	1,40 E17	6,16 E16	8,17 E16
ACÉTICO	1,35 E15	2,00 E15	2,35 E15	3,53 E16	5,08 E17	4,83 E17
FORMALDEÍDO	7,65 E14	8,60 E14	5,77 E14	---	---	---
METANOL	---	---	---	1,06 E15	1,29 E16	7,30 E16
TOTAL	2,10 E17	2,52 E17	2,02 E17	2,18 E17	6,79 E17	6,73 E17

sença do metanol foi acompanhada pelo desaparecimento do formaldeído, implicando uma reação de redução dos precursores de ambos produtos com um só átomo de carbono.

Também foi feito o recozimento isócrono (durante 1 hora) de algumas amostras do lote B (amostras B-6) que sofreram autoradiólise até 5,15 MGy. Estas amostras foram irradiadas com raios γ às doses de 10, 50, 100 e 140 kGy. Os dados são apresentados nas tabelas 4-35 a 4-37 (as figuras 4.12 a 4.16 representam os comportamentos das amostras B-6-a irradiadas a 10 kGy).

Os dados das tabelas 4-35 a 4-37 não apresentam muita diferença entre os comportamentos dos ácidos e do formaldeído, o que poderia estar relacionado ao aumento da dose γ , comparada com aquelas amostras que não sofrem a irradiação γ . O fato marcante destes dados é que o ácido oxálico diminuiu em quase 5%, e a sua radioatividade apareceu na forma de ácido fórmico. Este fato foi indicado anteriormente para as amostras B-3.

4.7.- Mecanismos de formação dos produtos radiolíticos.

O efeito primário da radiação ionizante nos carbonatos é a produção de radicais livres. Segundo a literatura, têm-se observado alguns radicais usando métodos físicos como a ressonância paramagnética eletrônica e espectroscopia ótica. Os principais radicais observados são: CO_2^- , CO_3^{3-} , CO_3^- , os quais apresentam diferentes tempos de meias-vidas, como é indicado na tabela 4-38. No entanto, podem existir outros radicais que ainda não foram observados por métodos físicos, especialmente os que não apresentam um elétron impar. Estes radicais seriam formados pela perda de zero, um, dois ou três átomos de oxigênio do íon CO_3^{2-} . Assim poderia considerar as espécies iônicas e os radicais livres, no estado fundamental ou excitado, após a irradiação do carbonato co-

TABELA 4-35

dpm/mg dos produtos após o tratamento isócrono por 1 hora
do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ .

Temperatura (K): 300 373 473 573 673

Produto

Amostra B-6-a

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,01 MGy)

OXÁLICO	5928	5940	6179	2439	348
GLIOXÍLICO	2026	1665	559	138	215
GLICÓLICO	194	506	255	85	725
FÓRMICO	85882	76080	66055	22923	2889
ACÉTICO	2026	1614	1369	1066	8716
FORMALDEÍDO	972	1353	---	---	---
TOTAL	97028	87157	74417	26651	12893

Amostra B-6-b

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,05 MGy)

OXÁLICO	4648	6163	5969	2334	275
GLIOXÍLICO	1864	1633	405	174	275
GLICÓLICO	263	263	207	81	559
FÓRMICO	76797	76031	65110	22048	2512
ACÉTICO	1698	1572	1203	1151	8388
FORMALDEÍDO	693	486	---	---	---
TOTAL	85863	86148	72894	25788	12009

Amostra B-6-c

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,10 MGy)

OXÁLICO	4688	5742	5393	2160	340
GLIOXÍLICO	1924	1515	454	231	223
GLICÓLICO	292	259	186	85	600
FÓRMICO	73442	77000	57679	20164	2622
ACÉTICO	1686	1386	956	871	8566
FORMALDEÍDO	891	689	---	---	---
TOTAL	82923	86591	64660	23511	12351

Amostra B-6-d

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,14 MGy)

OXÁLICO	4571	6070	5280	2419	304
GLIOXÍLICO	1799	1264	397	142	308
GLICÓLICO	142	190	275	126	701
FÓRMICO	72117	75423	54538	21797	2873
ACÉTICO	1783	1503	1139	1110	9470
FORMALDEÍDO	515	194	---	---	---
TOTAL	80927	84644	61629	25594	13656

TABELA 4-36

Porcentagem dos produtos após do tratamento isócrono
por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ .

Temperatura (K): 300 373 473 573 673
Produto

Amostra B-6-a

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,01 MGy)

OXÁLICO	6,11	6,81	8,30	9,15	2,70
GLIOXÍLICO	2,09	1,19	0,75	0,52	1,66
GLICÓLICO	0,20	0,58	0,34	0,32	5,62
FÓRMICO	88,51	87,28	88,76	86,01	22,41
ACÉTICO	2,09	1,85	1,84	4,00	67,60
FORMALDEÍDO	1,00	1,55	---	---	---

Amostra B-6-b

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,05 MGy)

OXÁLICO	5,40	7,15	8,19	9,04	2,29
GLIOXÍLICO	2,17	1,89	0,55	0,68	2,29
GLICÓLICO	0,31	0,30	0,28	0,31	4,65
FÓRMICO	89,34	88,25	89,31	85,47	20,92
ACÉTICO	1,97	1,82	1,65	4,46	69,84
FORMALDEÍDO	0,81	0,56	---	---	---

Amostra B-6-c

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,10 MGy)

OXÁLICO	5,65	6,63	8,34	9,18	2,75
GLIOXÍLICO	2,32	1,75	0,70	0,98	1,80
GLICÓLICO	0,35	0,30	0,29	0,36	4,35
FÓRMICO	88,56	88,92	89,19	85,75	21,22
ACÉTICO	2,03	1,60	1,48	3,70	69,36
FORMALDEÍDO	1,07	0,79	---	---	---

Amostra B-6-d

(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,14 MGy)

OXÁLICO	5,65	7,17	8,59	9,45	2,22
GLIOXÍLICO	2,22	1,49	0,64	0,55	2,25
GLICÓLICO	0,18	0,22	0,45	0,49	5,13
FÓRMICO	89,11	89,11	88,49	85,16	21,03
ACÉTICO	2,20	1,77	1,85	4,34	69,33
FORMALDEÍDO	0,63	0,23	---	---	---

TABELA 4-37

Número de moléculas formadas após o tratamento isócrono
por 1 hora do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ irradiado com raios γ .

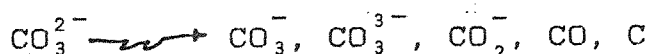
Temperatura (K):	300	373	473	573	673
Produto					
Amostra B-6-a					
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,01 MGy)					
OXALICO	5,43 E16	5,44 E16	5,66 E16	2,23 E16	3,19 E15
GLIOXÍLICO	1,85 E16	1,53 E16	5,12 E15	1,26 E15	1,97 E15
GLICÓLICO	1,77 E15	4,63 E15	2,34 E15	7,79 E14	6,64 E15
FÓRMICO	7,87 E17	6,97 E17	6,05 E17	2,10 E17	2,65 E16
ACÉTICO	1,85 E16	1,48 E16	1,25 E16	9,77 E15	7,99 E16
FORMALDEÍDO	8,91 E15	1,20 E16	---	---	---
TOTAL	8,89 E17	7,94 E17	6,82 E17	2,44 E17	1,18 E17
Amostra B-6-b					
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,05 MGy)					
OXALICO	4,26 E16	5,65 E16	5,47 E16	2,14 E16	2,52 E15
GLIOXÍLICO	1,71 E16	1,59 E16	3,71 E15	1,59 E15	2,52 E15
GLICÓLICO	2,41 E15	2,41 E15	1,90 E15	7,42 E14	5,12 E15
FÓRMICO	7,04 E17	6,97 E17	5,97 E17	2,02 E17	2,30 E16
ACÉTICO	1,56 E16	1,44 E16	1,10 E16	1,05 E16	7,69 E16
FORMALDEÍDO	6,35 E15	4,45 E15	---	---	---
TOTAL	7,88 E17	7,91 E17	6,68 E17	2,36 E17	1,10 E17
Amostra B-6-c					
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,10 MGy)					
OXALICO	4,30 E16	5,26 E16	4,90 E16	1,98 E16	3,11 E15
GLIOXÍLICO	1,76 E16	1,39 E16	4,16 E15	2,12 E15	2,04 E15
GLICÓLICO	2,68 E15	2,39 E15	1,70 E15	7,79 E14	5,50 E15
FÓRMICO	6,73 E17	7,06 E17	5,29 E17	1,84 E17	2,40 E16
ACÉTICO	1,55 E16	1,27 E16	8,76 E15	7,98 E15	7,85 E16
FORMALDEÍDO	8,17 E15	6,31 E15	---	---	---
TOTAL	7,60 E17	7,94 E17	5,93 E17	2,15 E17	1,13 E17
Amostra B-6-d					
(Dose β^- 5,15 MGy e Dose γ 0,14 MGy)					
OXALICO	4,19 E16	5,56 E16	4,84 E16	2,22 E16	2,79 E15
GLIOXÍLICO	1,65 E16	1,16 E16	3,64 E15	1,30 E15	2,82 E15
GLICÓLICO	1,30 E15	1,74 E15	2,52 E15	1,15 E15	6,42 E15
FÓRMICO	6,61 E17	6,91 E17	5,00 E17	2,00 E17	2,63 E16
ACÉTICO	1,63 E16	1,38 E16	1,04 E16	1,02 E16	8,68 E16
FORMALDEÍDO	4,72 E15	1,78 E15	---	---	---
TOTAL	7,42 E17	7,76 E17	5,65 E17	2,35 E17	1,25 E17

TABELA 4-38

Tempos de meias vidas dos principais radicais
observados na radiólise de carbonatos.

	$\text{CO}_3^{\cdot-}$ [15,18]	CO_3^- [15,18] axial ortorrômbico.		CO_2^- [23]	
Temp. (K):	ambiente	90 K	155 K	ambiente	453 K
Tempo de meia-vida:	10 horas	5 min	30 min	17 meses	15 min

mo:



Estas espécies poderiam reagir no sólido com os carbonatos como uma consequência das interações secundárias da radiação, até alcançarem uma forma química estável.

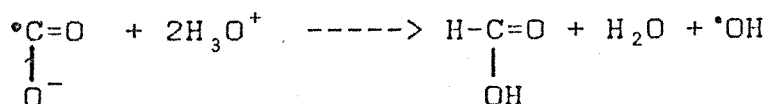
Estas formas químicas estáveis podem ser analisadas por métodos químicos, os quais requerem solubilização da amostra. Esta solubilização geralmente é realizada em água ou em outro meio aquoso, no qual se pode considerar que existem espécies como H_2O , H_3O^+ , OH^- . Considerando as espécies radiolíticas primárias do CO_3^{2-} e as espécies hidrolíticas da água podemos propor alguns mecanismos de formação dos produtos radiolíticos obtidos na separação cromatográfica.

O radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$ contém 17 elétrons, sendo que o elétron desemparelhado tem um caráter 2s e 2p e está situado no átomo de carbono, e apresenta uma alta estabilidade a temperatura ambiente. Devido a esta estabilidade, este radical é o principal precursor dos ácidos carboxílicos observados.

Sendo assim, pode-se propor que o precursor do ácido fórmico no sólido é:



Este radical na dissolução produz o produto:



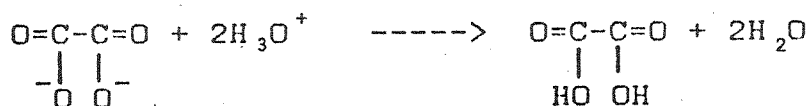
O valor de G do ácido fórmico ($1,11 \times 10^{-2}$) foi o maior entre todos os produtos radiolíticos, conforme seria de se esperar se ele fosse formado pelo radical $\text{CO}_2^{\cdot-}$, espécie que é produzida na radiólise de carbonatos em quantidades consideráveis.

O ácido oxálico foi o produto obtido em maior quantidade

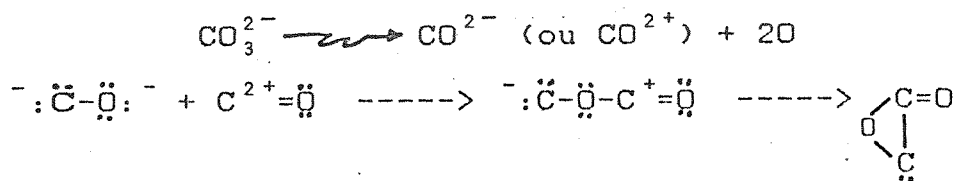
depois do ácido fórmico (G de $7,75 \times 10^{-4}$). Sabendo-se que o radical CO_2^- dimeriza facilmente, o mecanismo de formação deste ácido poderia envolver a dimerização, no sólido, dos radicais:



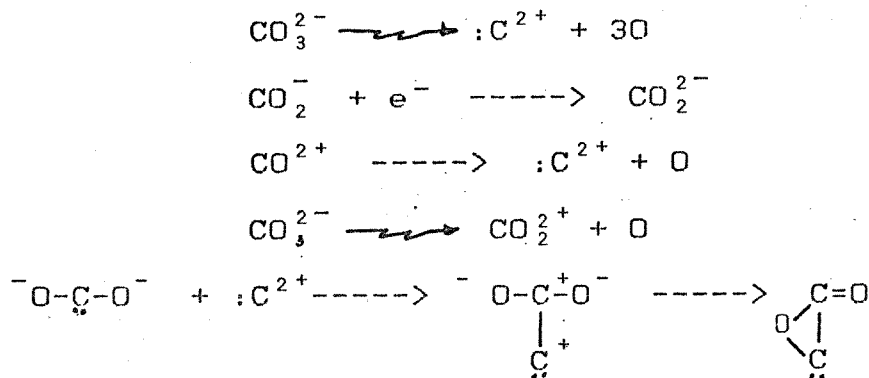
Na dissolução, os ânions são neutralizados pelo próton:



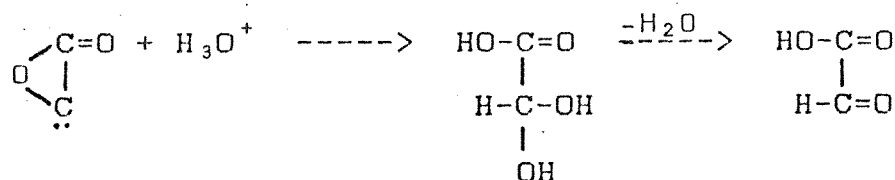
Um mecanismo para a formação do ácido glioxílico (G de $5,85 \times 10^{-4}$) encontrado na literatura [52] indica, no sólido, as reações:



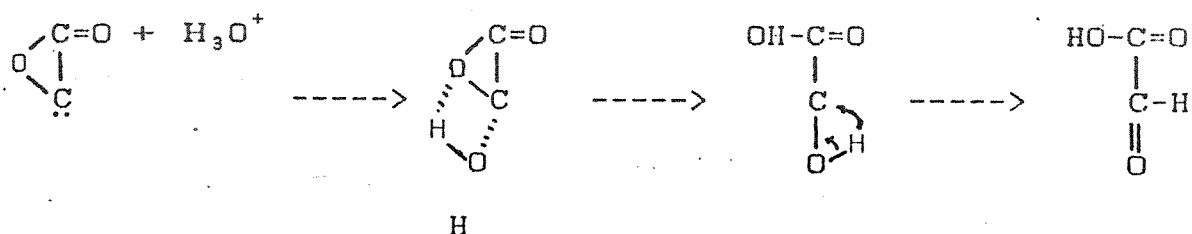
ou



No ato da dissolução, esta espécie reage para produzir o ácido:



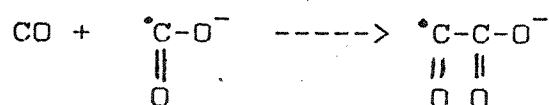
Se se pode acreditar neste intermediário, propõe-se então o seguinte mecanismo para a hidrólise:



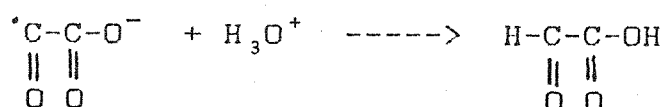
Outra possibilidade para obter o ácido glioxílico, poderia ser proposta. A irradiação poderia produzir:



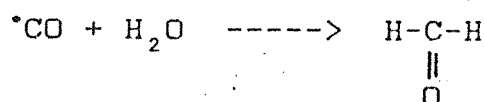
que, no sólido, poderia combinar-se com o radical CO_2^- :



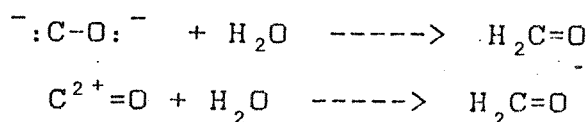
Este intermediário, na dissolução, gera o ácido glioxílico.



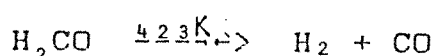
Se CO é produzido no sólido pela radiação, poderia também ser o precursor do formaldeído ($G = 4,74 \times 10^{-5}$), pela reação simples na dissolução.



Alternativas para o precursor do formaldeído são as espécies já propostas na formação do ácido glioxílico:

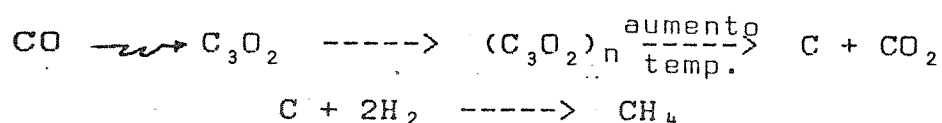


O formaldeído não é encontrado nas amostras que sofreram recozimento térmico. Isto deve estar relacionado com a sua decomposição térmica [70]:

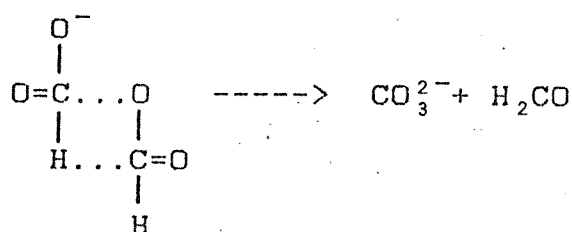


Tanto o ácido acético como o metanol apresentam o grupo CH_3 , isto é, um carbono ligado a 3 átomos de hidrogênio. Uma vez que o CaCO_3 não contém quantidades significativas de hidrogênio,

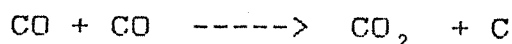
Isto implica que o ácido acético e o metanol devem ter origem no ato da dissolução. Por outro lado, ambos produtos são encontrados em maiores quantidades acima de 573 K. Kudo e colab. [159] também observaram a produção do CH_3T e CO acima de 573 K nos sistemas Li_2O e Li_2CO_3 irradiados com nêutrons (estes sistemas não contêm átomos de hidrogênio). Dyer e Moores [160] propuseram a seguinte sequência de reações para a produção do metano em sistemas gasosos radiolizados, que continham como principal constituinte o dióxido de carbono.



Em nosso sistema poderia considerar-se que a espécie CO foi formada diretamente pela radiólise do sólido ou durante os tratamentos térmicos. Além disto nas temperaturas mais elevadas o CO poderia ter origem no precursor do ácido fórmico, sendo que é conhecida a reação [70]



com posterior decomposição do formaldeído a CO [70]. Posteriormente duas espécies CO podem reagir em uma reação de desproporcionamento [65-66].



Durante a dissolução o C adquire os hidrogênios, formando o radical metila. Este, por sua vez, poderia reagir com água produzindo o metanol ($G = 2,62 \times 10^{-5}$) ou combinar com o radical CO_2^- para formar o ácido acético ($G = 7,51 \times 10^{-5}$).

O valor G do ácido glicólico ($G = 6,21 \times 10^{-5}$) foi muito baixo, indicando que seu mecanismo de formação é complexo.

Provavelmente um radical CH_2 , menos estável que CH_3 , mas produzido da mesma maneira, reage com o radical CO_2^- na dissolução, produzindo o ácido glicólico.

O efeito do recozimento térmico sob os mecanismos de formação dos produtos da radiólise de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ é de acelerar a produção destes compostos, como foi observado pelo aumento do número de moléculas formadas. No entanto, ele também acelera a decomposição destes acima de 423 K, dando origem a reações complexas de óxido-redução e produzindo o radical C o qual dá origem, durante a dissolução, a uma nova produção de compostos que contêm os grupos CH_3 , CH_2 e CO.

CAPÍTULO 5

Conclusões.

O carbonato de cálcio marcado com carbono-14 com alta atividade específica foi radiosintetizado de uma forma simples, rápida e altamente eficiente.

Os ácidos carboxílicos esperados como produtos de radiólise de $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ foram separados pelo mecanismo de exclusão de íons, apresentando uma boa correlação entre o pK_a e seus tempos de retenção. Em geral, os ácidos apresentaram resoluções maiores que 1,0 no método analítico adotado.

Os compostos não-ionizáveis, também esperados como produtos, foram separados fundamentalmente por processos de adsorção em fase reversa, devido a efeitos oriundos do esqueleto da resina usada.

Os compostos não-ionizáveis nas amostras radiolizadas foram separados dos ácidos por meio de uma pequena coluna contendo resina de troca aniônica, em uma segunda injeção.

Ambos os sistemas cromatográficos podem ser usados para a separação com boa resolução. O de maior pressão efetuou a separação em menor tempo. Porém, a maior parte das análises foram realizadas no sistema de menor pressão, devido a sua maior disponibilidade no decorrer deste trabalho.

A dissolução do $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ no equipamento desenhado permitiu a recuperação do carbono-14, na forma de $^{14}\text{CO}_2$, com retenção no frasco de 100% dos ácidos carboxílicos e mais de 90% dos compostos não-ionizáveis.

O método da determinação quantitativa dos produtos radiolíticos por cintilação líquida foi reproduzível, conseguindo-

se 82% da eficiência de contagem do carbono-14.

As moléculas produzidas pela auto-radiólise (decaimento β^- do carbono-14) foram similares às da radiólise γ . Os valores G (rendimento radioquímico) dos produtos foram os seguintes:

Produto	Radiólise β^-	Radiólise γ .
	134 kGy.	20 kGy.
ACIDO FÓRMICO	$1,11 \times 10^{-2}$	$1,13 \times 10^{-2}$
ACIDO OXALICO	$7,95 \times 10^{-4}$	$7,95 \times 10^{-4}$
ACIDO GLIOXÍLICO	$5,85 \times 10^{-4}$	$5,54 \times 10^{-4}$
ACIDO ACÉTICO	$7,51 \times 10^{-4}$	$9,11 \times 10^{-5}$
ACIDO GLICÓLICO	$6,21 \times 10^{-5}$	$6,54 \times 10^{-5}$
FORMALDEÍDO	$4,74 \times 10^{-5}$	$6,02 \times 10^{-5}$
METANOL	$2,62 \times 10^{-5}$	----

O íon CO_2^- foi o principal radical responsável pela produção destes compostos. Os átomos de hidrogênio presentes em alguns produtos foram provavelmente adquiridos no ato da dissolução.

O comportamento dos compostos radiolíticos perante o tratamento térmico foi complexo. Portanto, pode-se dizer em geral que o número de moléculas formadas aumenta ligeiramente até 423 K (exceto para o ácido glicólico). A temperaturas maiores, provavelmente existem algumas reações de óxido-redução, aumentando o número de moléculas que contêm os grupos CH_3 , CH_2 e CO , e diminuindo a quantidade das moléculas que contêm só o grupo CO_2^- .

BIBLIOGRAFIA

1. E.R. Johnson, "The Radiation-Induced Decomposition of Inorganic Molecular Ions", Gordon and Breach Science Publishers, New York, 1970.
2. J.E. Willard, Ann. Rev. Phys. Chem., 6 (1955) 141-170.
3. C.H. Collins, F.M. Lanças, J.C. de Andrade, K.E. Collins Química Nova, 2 (1979) 148-166.
4. J.R. Morton, "Effects of High Energy Radiation of Inorganic Substances", ASTM Special Technical Publication № 40, Philadelphia, 1966.
5. H.N. Hersh, Phys. Rev., 148 (1966) 928-932.
6. E.J. Henley, E.R. Johnson, "The Chemistry and Physics of High Energy Reactions", University Press, Washington D.C., 1969.
7. D.S. Billington, J.H. Crawford, "Radiation Damage in Solids", Princeton University Press, London, 1961.
8. L.T. Chadderton, "Radiation Damage in Crystals", Methuen & Co.Ltd, London, 1965.
9. M. Burton, Ann. Rev. Phys. Chem., 1 (1950) 113-132.
10. J.W.T. Spinks, R.J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry", 2nd. Ed., Wiley Interscience, New York, 1976.
11. A.R. Denaro, G.G. Jayson, "Fundamentals of Radiation Chemistry", Ann Arbor Science Publishers Inc., Ann Arbor, 1972.
12. J.H. O'Donnell, D.F. Sangster, "Principles of Radiation Chemistry", Edward Arnold Publishers, Ltd., London, 1970.
13. R.E. Bellis, S. Clough, Mol. Phys., 10 (1965) 33-39.

14. J.R. Morton, Chem. Rev., 64 (1964) 453-470.
15. R.A. Serway, S.A. Marshall, J. Chem. Phys., 46 (1967) 1949-1952.
16. C.F. Wong, Phys. Lett., 50A (1974) 346.
17. J. Cass, R.S. Kent, S.A. Marshall, S.A. Zager, J. Magn. Reson., 14 (1974) 170-181.
18. S.A. Marshall, J.A. McMillan, R.A. Serway, J. Chem. Phys., 48 (1968) 5131-5137.
19. R.A. Serwall, S.A. Marshall, J. Chem. Phys., 47 (1967) 868-869.
20. M.C.R. Symons, D.N. Zimmerman, Radiat. Phys. Chem., 8 (1976) 595-601.
21. A.D. Walsh, J. Chem. Soc., (1953) 2301-2306.
22. J.F. Olsen, L. Burnelle, J. Am. Chem. Soc., 92 (1970) 3659-3664.
23. G.W. Chantry, A. Horsfield, J.R. Morton, D.H. Whiffen, Mol. Phys., 5 (1962) 589-599.
24. Z.H. Top, S. Raziell, Z. Luz, B.L. Silver, J. Magn. Reson., 12 (1973) 102-108.
25. S.A. Marshall, J.A. McMillan, S.V. Nistor, J. Magn. Reson., 14 (1974) 20-30.
26. J.C. Kemp, J. Chem. Phys., 33 (1960) 1269-1270.
27. J.C. Kemp, J. Chem. Phys., 35 (1961) 377-378.
28. S.A. Marshall, A.R. Reinberg, R.A. Serway, J.A. Hodges, Mol. Phys., 8 (1964) 225-231.
29. J. Cunningham, J. Phys. Chem., 71 (1967) 1967-1970.
30. D.W. Ovenall, D.H. Whiffen, Mol. Phys., 4 (1961) 135-144.
31. J.H. Sharp, M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., (1970) 3075-3080.

32. P.W. Atkins, N. Keen, M.C.R. Symons, J. Chem. Soc., (1962) 2873-2880.
33. R.W. Holmberg, J. Chem. Phys., 55 (1971) 1730-1735.
34. P. de Canniere, R. Debuyst, F. Dejehet, D. Apers, Radiochem. Radioanal. Lett., 50 (1982) 345-353.
35. K.V. Rao, J. Phys. Chem. Solids., 20 (1961) 193-196.
36. W.F. Kolbe, A. Smakula, Phys. Rev., 124 (1961) 1754-1757.
37. W.L. Medlin, Phys. Rev., 135 (1964) A1770-1779.
38. G.W. Chantry, D.H. Whiffen, Mol. Phys., 4 (1961) 189-194.
39. I.C. Hisatsune, T. Adl, E.C. Beahm, R.J. Kempf, J. Phys. Chem., 74 (1970) 3225-3231.
40. K.O. Hartman, I.C. Hisatsune, J. Chem. Phys., 44 (1966) 1913-1918.
41. K.V. Rao, S. Roy, Solid State Commun., 20 (1976) 941-942.
42. J. Paun, M. Contineanu, A. Cemuse, S. Jipa, Radiochem. Radioanal. Lett., 28 (1977) 423-434.
43. I.S. Kolomnikov, T.V. Lysyak, E.A. Konash, E.P. Kolyazin, A.V. Rudnev, Yu.Ya. Kharitonov, Dokl. Phys. Chem., 25 (1982) 596-597.
44. A. Negrón-Mendoza, Ciencia y Desarrollo, 48 (1982) 44-47.
45. P.H. Abelson, Science, 124 (1956) 935.
46. W.M. Garrison, D.C. Morris, J.G. Hamilton, A.A. Benson, M. Calvin, Science, 114 (1951) 416-418.
47. N. Getoff, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 13 (1962) 205-213.

48. N. Getoff, G. Scholes, J. Weiss, *Tetrahedron Lett.*, 18 (1960) 17-23.
49. H. Torsten, C.H. Malcolm, *Science*, 123 (1956) 1038-1039.
50. R. Paschke, R.W.H. Chang, D. Young, *Science*, 125 (1957) 881.
51. F.S. Rowland, W.F. Libby, *J. Chem. Phys.*, 21 (1953) 1493-1494.
52. L.J. Sharman, K.J. McCallum, *J. Am. Chem. Soc.*, 77 (1955) 2989-2992.
53. W.J. Edwards, K.J. McCallum, *Can. J. Chem.*, 34 (1956) 189-192.
54. C.H. Collins, K.E. Collins, R.E. Ackerhalt, M. Blau, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 26 (1975) 571-572.
55. P.E.N. Cruz, "Análise de espécies tritiadas obtidas de Li_2CO_3 irradiado", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1979.
56. K.E. Collins, C.H. Collins, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39 (1977) 745-748.
57. C.H. Collins, O.A.E. Yoshikawa, K.E. Collins, 11th International Hot Atom Chemistry Symposium, Davis, CA USA, June, 1982.
58. O.A.E. Yoshikawa, "Espécies Tritiadas Obtidas por Irradiação de Compostos de Lítio", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1981.
59. M.G. Farris, "Produtos de Radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1980.

60. S.C.L. da Costa Pereira, "Efeitos do Recozimento Térmico no Rendimento dos Produtos Radiolíticos no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1980.
-
61. K.E. Collins, M.G. Farris, S.C.L. da Costa Pereira, C.H. Collins, "Memorias del IV Simposio sobre Química Nuclear Radioquímica y Química de Radiaciones", México D.F., Septiembre, 1982 pag. 57.
62. K. Habersberger, V. Balek, *Thermochim. Acta*, 4 (1972) 457-460.
63. K. Habersberger, V. Balek, J. Sránek, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 28 (1977) 301-308.
64. K.H. Stern, E.L. Weise, "High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts", Part 2. Carbonates. NSRDS-NBS30, 1969.
65. K.O. Hartman, I.C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.* 71 (1967) 392-396.
66. E.L. Head, C.E. Holley, Jr., *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 26 (1964) 525-530.
67. E.F. Freeberg, K.O. Hartman, I.C. Hisatsune, J.M. Schempff, *J. Phys. Chem.*, 71 (1967) 397-401.
68. K.O. Hartman, I.C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.*, 70 (1966) 1281-1287.
69. I.C. Hisatsune, K.O. Hartman, *Science*, 145 (1964) 1455-1456.
70. I.C. Hisatsune, T. Adl, *J. Chem. Phys.*, 74 (1970) 2875-2877.
71. K.O. Hartman, I.C. Hisatsune, *J. Phys. Chem.*, 69 (1965) 583-589.
72. W. Meyer, D.W. La-Belle, S.A. Rassoul, *Int. J. Appl.*

- Radiat. Isot., 24 (1973) 315-318.
73. "Giprotsement" State Design and Planning Institute for Cement Industry Enterprises, Japan, Kokai 76 71,899, 1976. [Chem. Abstract: 86 (1977) 19103h].
-
74. T. Hanai, ed., "CRC Handbook of Chromatography", Vol I., CRC Press, Boca Raton, 1982.
75. D.J. Woo, J.R. Benson, "Separation of Organic Acids by Liquid Chromatography", Buletin da Interaction Chemicals Inc. Mountain View, CA, Nov. 1982.
76. L.R. Snyder, J.J. Kirkland, "Introduction to Modern Liquid Chromatography", 2nd. Ed., John Wiley & Sons, New York, 1979.
77. R.W. Grinshaw, E.C. Harland, "Ion-exchange: Introduction to Theory and Practice", The Chemical Society Monographs for Teachers, № 29, Bartholomew Press, London, 1975.
78. T. Jupille, M. Gray, B. Black, M. Gould, Am. Lab., 13 (1981) 80-86.
79. J.S. Fritz, D.T. Gjerde, C. Pohlandt, "Ion Chromatography", Dr. Alfred Huthing Verlag GmbH, Heidelberg, 1982.
80. E.L. Johnson, R. Stevenson, "Basic Liquid Chromatography", Varian Associates, Inc., Palo Alto, 1978.
81. E.M. Moyers, J.S. Fritz, Anal. Chem., 48 (1976) 1117-1120.
82. R.J. Phillips., J.S. Fritz, Anal. Chim. Acta, 21 (1980) 225-232.
83. H.F. Walton, Anal. Chem., 52 (1980) 15R-27R.
84. J.R. Benson, D.J. Woo, J. Chromatogr. Sci., 22 (1984) 386-399.

85. H. Small, T.S. Stevens, W.C. Bauman, *Anal. Chem.*, 47 (1975) 1801-1809.
86. R.A. Welzel, C.L. Anderson, H. Schleicher, G.D. Crook, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1532-1535.

87. S. Elchuk, R.M. Cassidy, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1434-1438.
88. J.S. Fritz, LC, *Liq. Chromatogr. HPLC Mag.*, 2 (1984) 446-452.
89. F.E. Regnier, *Science*, 222 (1983) 245-252.
90. F.E. Regnier, *Anal. Chem.*, 55 (1983) 1298A-1299A, 1301A-1302A, 1305A-1306A.
91. H. Small, T.E. Miller, Jr., *Anal. Chem.*, 54 (1982) 462-469.
92. D.N. Armentrout, J.D. McLean, M.W. Long, *Anal. Chem.*, 51 (1979) 1039-1045.
93. F. Helfferich, *Nature (London)*, 189 (1961) 1001-1002.
94. R. Bedetti, V. Carunchio, A. Marino, *J. Chromatogr.*, 95 (1974) 127-129.
95. K.G. Wahlund, *J. Chromatogr.*, 115 (1975) 411-422.
96. P.T. Klissinger, *Anal. Chem.*, 49 (1977) 833.
97. T.D. Rotsch, D.J. Pietrzyk, *J. Chromatogr. Sci.*, 19 (1981) 88-95.
98. R. Sargent, W. Rieman III, *J. Phys. Chem.*, 61 (1957) 354-358.
99. W. Rieman III, *J. Chem. Educ.*, 38 (1961) 338-343.
100. G. Gabrielson, O. Samuelson, *Acta Chem. Scand.*, 6 (1952) 738-743.
101. R.M. Wheaton, W.C. Bauman, *Ind. Eng. Chem.*, 45 (1953) 228-233.

102. P.C. Helmenz, "Principles of Colloid and Surface Chemistry", Marcel Dekker, Inc., New York, 1977.
103. D.W. Simpson, R.M. Wheaton, Chem. Eng. Progr., 50 (1954) 45-49.

104. K.T. Tanaka, T. Ishizuka, H. Sunahara, J. Chromatogr., 174 (1979) 153-157.
105. D. Reichenberg, W.F. Wall, J. Chem. Soc., (1956) 3364-3373.
106. G.A. Harlow, D.H. Morman, Anal. Chem., 36 (1964) 2438-2442.
107. S.L. Bafna, M.B. Patel, M.C. Doshi, S.S. Kozl, J. Chromatogr., 201 (1980) 131-143.
108. V.T. Turkelson, M. Richards, Anal. Chem., 50 (1978) 1420-1423.
109. M. Richards, J. Chromatogr., 115 (1975) 259-261.
110. E. Rajakyla, J. Chromatogr., 218 (1981) 695-701.
111. H.F. Walton, G.A. Eiceman, J.L. Otto, J. Chromatogr., 180 (1979) 145-156.
112. D.S. Dieter, H.F. Walton, Anal. Chem., 55 (1983) 2109-2112.
113. P. Jandera, J. Churáček, J. Chromatogr., 86 (1973) 351-421.
114. R. Schwarzenback, J. Chromatogr., 251 (1982) 339-358.
115. M. Nakajima, Y. Ozawa, T. Tanimura, Z. Tamura, J. Chromatogr., 123 (1976) 129-138.
116. T.L. Lunder, F. Missori, Chromatographia, 12 (1979) 716-719.
117. A. Rapp, A. Ziegler, Chromatographia, 9 (1976) 148-150.

118. G. Molinar P., "Análise Cromatográfica de Ácidos Carbo-
xílicos", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de
Campinas, Brasil, 1984.
119. D.J. Woo, J.R. Benson, LC, Liq. Chromatogr. HPLC Mag.,
1 (1983) 238-241.
120. C. Davies, R.D. Harlley, G.J. Lawson, J. Chromatogr.,
18 (1965) 47-52.
121. Y. Kasai, T. Tanimura, Z. Tamura, Y. Ozawa, Anal.
Chem., 49 (1977) 655-658.
122. S. Rokushika, Z. Lian Sun, H. Hatano, J. Chromatogr.,
253 (1982) 87-94.
123. S. Rokushika, Z. Yun Qui, H. Hatano, J. Chromatogr.,
260 (1983) 81-87.
124. J.J. Kirklan, J. Chromatogr. Sci., 7 (1969) 361-365.
125. T.H. Maugh II, Science, 225 (1984) 43.
126. M. Roth, A. Hampal, J. Chromatogr., 83 (1973) 353-356.
127. M.W. Dong, J.L. DiCesare, LC, Liq. Chromatogr. HPLC
Mag., 1 (1983) 222-228.
128. S.J. Angyal, Tetrahedron, 30 (1974) 1695-1702.
129. R.W. Gouldin, J. Chromatogr., 103 (1975) 229-239.
130. H.D. Scobell, .M. Brobst, E.M. Steele, Cereal Chem., 54
(1977) 905-917.
131. R. Pecina, G. Born, E. Burtscher, O. Bobleter, J.Chro-
matogr., 287 (1984) 245-258.
132. S. Hughes, P.L. Meschi, D.C. Johnson, Anal. Chim. Acta,
132 (1981) 1-10.
133. S. Hughes, D.C. Johnson, Anal. Chim. Acta, 13 (1981)
11-22.
134. Y.Takata, G. Muto, Anal. Chem., 45 (1973) 1864-1868.

135. W.J. Mayer, M.S. Greenberg, J. Chromatogr. Sci., 17 (1979) 612-614.
136. G.W. Goodman, B.C. Lewis, A.F. Taylor, Talanta, 16 (1969) 807-812.
137. P. Pascal, "Nouveau Traité de Chimie Minérale", Tomo IV, Masson et Cie., Paris, 1958.
138. R.C. Weast, ed., "Handbook of Chemistry and Physics", 58th Ed. CRC Press, Boca Raton, 1977-1978.
139. A.K. Holliday, G. Hughes, S.M. Walker, M.L.H. Greens, P. Powell, "The Chemistry of Carbon: Organometallic Chemistry", Pergamon Press, New York, 1973.
140. M. Calvin, C. Heildelberg, J.C. Reid, B.M. Tolbert, P.E. Yankwick, "Isotopic Carbon", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1949.
141. C.M. Lederer, J.M. Hollander, I. Perlman, "Table of Isotopes", 6th Ed., John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
142. J.A. Kornblatt, P. Bernath, J. Katz, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 15 (1964) 191-194.
143. V.F. Raen, G.A. Rapp, H.P. Rasen, "Carbon-14", McGraw-Hill Book Co., New York, 1968.
144. J.D. Roberts, W. Bennett, E.W. Holroyd, C.H. Fugett, Anal. Chem., 20 (1948) 905-906.
145. W.H. Beamer, G.J. Alchison, Anal. Chem., 22 (1950) 303-306.
146. B.M. Tolbert, W.E. Sirl, "Physical Methods of Organic Chemistry", part 4, Arnold Weissberg, ed., Interscience Publishers, Inc., New York, 1960.
147. K. Pfeiffer, D. Rank, M. Tschurlovits, Int. J. Appl. Radiat. Isot., 32 (1981) 665-667.

148. Instruction Catalog, Gamma Beam 650, Cobalt-60 Irradiator, Type IR 31, Atomic Energy of Canada Limited, 1970.
149. "Dosimetry in Agriculture, Industry, Biology and Medicine", STS/PUB/311, OIEA, Viena, 1973.
150. Catalog J, Bio-Rad Chemical Division, 1984.
151. Instruction Catalog, HPLC Packing Pump, Shandon Instruments Division, 1974.
152. Instruction Catalog, Schoeffel Model SF 770 Spectroflow Monitor, Schoeffel Instruments, 1974.
153. Instruction Catalog, Refractive Index Detector, Varian Instrument Division, 1974.
154. M.G. Farris, P.E.N. Cruz, K.E. Collins, Química Nova, 2 (1979) 129.
155. Instruction Catalog LS 7000 Liquid Scintillation System, Beckman Instruments, Inc., 1978.
156. D.L. Horrocks, "Applications of Liquid Scintillation Counting", Academic Press, New York, 1974.
157. K.E. Collins, M.G. Farris, O.A.E. Yoshikawa, P.E.N. Cruz, C.H. Collins, Ciênc. Cult., 32 (1980) 1242-1245.
158. Z.D. Draganic, I.G. Draganic, A. Negron-Mendoza, K. Schested, R. Navarro-González. M.G. Albarrán-Sánchez, Por publicar em Radiation Research.
159. H. Kudo, K. Tanaka, H. Amano, J. Inorg. Nucl. Chem., 40 (1978) 363-367.
160. A. Dyer, G.E. Moores, Radiat. Phys. Chem., 20 (1982) 315-321.