

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

PRODUTOS DE RADIÓLISE DO $B_2O_3^{14}CO_3$

TESE DE MESTRADO

Maria Giuliana Farris *FT*

Orientador: Prof. Dr. Kenneth E. Collins *FT*

CAMPINAS

1980

**UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL**

Aos meus pais, com amor.

AGRADECIMENTOS

- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e tecnológico (CNPq) pela bolsa de estudo concedida durante a realização deste trabalho.
- À Diretoria do Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas pela oportunidade concedida.
- À Profa. Dra. Carol H. Collins pelas discussões sobre este trabalho.
- Aos colegas do Grupo de Radioquímica, especialmente a J.C. Andrade, A.L.P.Valente e O.A.E.Yoshikawa.
- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins pelos ensinamentos e dedicação com que orientou este trabalho.

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

1 - A QUÍMICA DA RADIAÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.2 - FATORES RELACIONADOS COM O DECAIMENTO BETA	
1.2.1 - Decaimento beta do carbono-14.....	2
1.2.2 - Decaimento beta em moléculas marcadas com carbono-14.....	5
1.2.3 - Interações primárias da radiação com a matéria.....	6
1.2.4 - Interações secundárias da radiação com a matéria.....	6
1.3 - DOSIMETRIA E RENDIMENTO	
1.3.1 - Dosimetria das fontes internas.....	9
1.3.2 - Rendimento Químico "valor G".....	10
1.4 - EFEITOS DA RADIAÇÃO SOBRE OS CARBONATOS (Revisão bibliográfica).....	11

2 - FATORES RELACIONADOS COM O CARBONATO DE BÁRIO

2.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO $Ba^{14}CO_3$	18
2.2 - PREPARAÇÃO DO $Ba^{14}CO_3$	
2.1.1 - Produção do ^{14}C via reação nuclear $^{14}N(n,p)^{14}C$	18
2.1.2 - Preparação do $Ba^{14}CO_3$ a partir do $^{14}CO_2$	19
2.3 - CONVERSÃO DO $Ba^{14}CO_3$ EM $^{14}CO_2$	20

3 - OBJETIVOS

3.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO	22
-----------------------------------	----

4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 - MATERIAL

- 4.1.1 - Amostras de carbonato de bário.....23
- 4.1.2 - Componentes do coquetel.....24
- 4.1.3 - Soluções dos testes de dissolução do $BaCO_3$24
- 4.1.4 - Traçadores marcados com carbono-14.....24
- 4.1.5 - Padrão radioativo de carbono-14.....25
- 4.1.6 - Carregadores inativos.....25
- 4.1.7 - Eluentes empregados nas separações cromatográficas.....25
- 4.1.8 - Especificações das resinas das colunas cromatográficas26
- 4.1.9 - Dimensões das colunas cromatográficas..27

4.2 - CONTAGEM DA ATIVIDADE DO CARBONO-14

- 4.2.1 - Descrições gerais.....28
- 4.2.2 - Preparação do coquetel C-I.....29
- 4.2.3 - Cálculo da atividade líquida do carbono-14.....30
- 4.2.4 - Calibração do analisador de cintilação líquida PW 7510/01.....31

4.3 - DISSOLUÇÃO DO CARBONATO DE BÁRIO.....33

4.4 - SELEÇÃO DO EMPACOTAMENTO CROMATOGRÁFICO

- 4.4.1 - Descrições gerais.....36
- 4.4.2 - Resinas porosas.....36
- 4.4.3 - Resinas peliculares.....39

4.5 - CROMATOGRAFIA DE TROCA ANIÔNICA

- 4.5.1 - Comportamento das resinas de troca aniônica.....40
- 4.5.2 - Aparelhagem para as análises cromatográficas de troca aniônica.....42

4.5.3 - Análises cromatográficas dos produtos de radiólise do Ba ¹⁴ CO ₃	45
4.6 - CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO/PARTIÇÃO	
4.6.1 - Comportamento sorptivo das resinas de troca iônica.....	48
4.6.2 - Aplicações analíticas das resinas de troca catiônica.....	50
4.6.3 - Análises cromatográficas dos produtos de radiólise do Ba ¹⁴ CO ₃	52
4.6.4 - Identificação dos produtos de radiólise por métodos radiométricos	
(a) Aparelhagem.....	54
(b) Análises e identificações.....	55
4.6.5 - Identificação dos produtos de radiólise por métodos refratométricos	
(a) Aparelhagem.....	58
(b) Análises e identificações	59
4.7 - RENDIMENTO QUÍMICO "VALOR G".....	64
5 - DISCUSSÃO	
5.1 - DISCUSSÃO	
(a) - Mecanismo de formação dos produtos de radiólise.....	71
(b) - Métodos de separação dos produtos de radiólise.....	74
6 - BIBLIOGRAFIA	
6.1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	77

RESUMO

Carbonatô de bário marcado com carbono-14 de alta atividade específica, sofre o efeito da radiação beta emitida pelos núcleos de carbono-14, quando armazenado por um período de tempo relativamente longo. Após a dissolução de uma amostra de $Ba^{14}CO_3$ em meio aquoso, encontramos carbono-14 distribuído na forma de ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético e ácido carbônico/bicarbonato. Medimos a distribuição da atividade do carbono-14 entre os produtos orgânicos e calculamos o rendimento radiolítico, em termos do "valor G".

Para realizarmos este trabalho, desenvolvemos várias técnicas experimentais. Uma delas foi a técnica de contagem da atividade do carbono-14, por cintilação líquida, usando coquetéis a base de produtos nacionais, uma outra foi a dissolução de amostras de $BaCO_3$ em água na presença de resina de troca catiônica na forma hidrogênio, e finalmente a separação cromatográfica dos produtos de radiólise, por cromatografia de exclusão/partição.

ABSTRACT

Barium carbonate, labelled with high specific activity carbon-14, undergoes chemical reactions due to the beta particles emitted by the carbon-14. After dissolution of samples of $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, which have been stored for a period of years, in an acid medium, we have observed carbon-14 distributed in the following products: oxalic acid, formic acid, acetic acid and carbonic/bicarbonic acid. We have measured the carbon-14 activity of the organic products and have determined the radiolytic yields in terms of their "G - values".

In the course of this work several new techniques were developed: a technique for measuring carbon-14 labelled samples, by liquid scintillation counting, using cocktails based on national products; a technique for the dissolution of BaCO_3 samples in water in the presence of cation exchange (in the hydrogen form) and a technique for separating the radiolysis products by means of exclusion/partition chromatography.

1 - A QUÍMICA DA RADIAÇÃO

1.1 - INTRODUÇÃO

As pesquisas das transformações químicas induzidas pela radiação ionizante são uma parte importante da química, chamada "Química da Radiação". Aliadas aos interesses científicos tais pesquisas têm encontrado considerável aplicação prática na indústria (1), agricultura (2), conservação de alimentos (3), medicina (4), etc.

A química da radiação abrange os efeitos químicos de todas as radiações de alta energia, incluindo fótons e partículas. Os efeitos de algumas partículas, tais como mésons, neutrinos e antineutrinos não são observados porque não apresentam efeitos químicos mensuráveis. Por outro lado, as partículas α e β , os feixes de partículas aceleradas, os raios-x e os raios- γ interagem fortemente com os elétrons orbitais das moléculas do meio material e podem induzir reações químicas (5).

Ao atravessar a matéria, todas essas radiações transferem parte de sua energia para os elétrons das moléculas que compõem o meio material, produzindo espécies eletronicamente excitadas, ou ionizadas. Os efeitos químicos de tais interações, originam-se da conversão da energia de excitação eletrônica ou energia de neutralização de um íon, em energia vibracional que seja suficiente para quebrar as ligações químicas (6).

Em química da radiação, podemos observar o curso da reação através do comportamento dos íons positivos, os quais são produzidos pela radiação ionizante como espécies individuais e através do comportamento dos radicais livres resultantes da decomposição de moléculas com alta energia de excitação ou da neutralização de íons positivos. No estado sólido, parece que as espécies iônicas e os estados excitados determinam o curso da reação, ao contrário dos estados líquido e gasoso onde os radicais livres são predominan

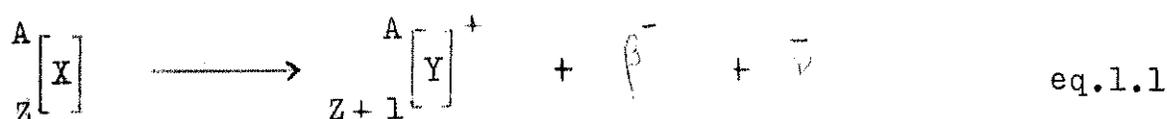
tes (7).

Neste trabalho, vamos nos restringir ao estudo das consequências químicas no carbonato de bário submetido a radiação beta. No caso específico de moléculas de carbonato de bário marcadas com carbono-14, a fonte de radiação beta é interna e assim sendo o decaimento nuclear do carbono-14 conduz a consequências químicas específicas que se devem tanto aos efeitos químicos das transformações nucleares localizadas, tais como, recuo nuclear, mudança de identidade química, excitação eletrônica, quanto aos efeitos radiolíticos internos causados pelas radiações emitidas pelas partículas beta (8).

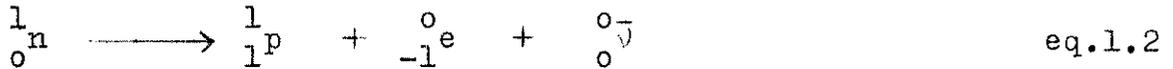
1.2 - FATORES RELACIONADOS COM O DECAIMENTO BETA

1.2.1 - Decaimento beta do carbono-14

Os núcleos que possuem um excesso de nêutrons em relação ao de prótons, tais como os átomos ^3H , ^{14}C , ^{32}P e ^{35}S , tendem a alcançar um estado mais estável ajustando sua carga nuclear pelo decaimento beta (9, 10). Eles emitem uma partícula beta, β , que possui uma carga negativa, simultaneamente com um antineutrino, $\bar{\nu}$, que é uma partícula neutra. Este decaimento, representado na equação 1.1, resulta num núcleo, Y, de número atômico imediatamente superior e de massa igual ao núcleo original, X, (8, 10).



Do ponto de vista nuclear (10, 11), o decaimento beta é a transformação de um nêutron num próton, dentro do núcleo:



Assim, o decaimento nuclear do carbono-14 produz nitrogênio-14:



A energia total liberada no decaimento beta do carbono-14 está dividida entre o átomo de nitrogênio-14, a partícula beta e o antineutrino (8).

A energia média do átomo de nitrogênio-14 (distribuída nas formas de energia de recuo e energia de excitação eletrônica) não é maior do 50 eV, enquanto que a energia média distribuída entre a partícula beta e o antineutrino é da ordem de 5×10^4 eV (8).

Talvez a característica mais importante do decaimento beta seja o fato das partículas beta serem emitidas com energias cinéticas que formam uma faixa contínua, que se estende de zero a um valor máximo característico.

O espectro beta, resultante do decaimento do carbono-14, resulta da distribuição de energia entre a partícula beta e o correspondente antineutrino. Poucas partículas emitidas pelo carbono-14 possuem energias próximas da energia máxima ($E_{\beta\text{max}}=156$ keV); as demais são emitidas com energias próximas da energia média, que é aproximadamente 1/3 da energia máxima ($\bar{E}_{\beta}=50$ keV); cada antineutrino possui uma

energia que, somada a energia da correspondente partícula beta, resulta num valor igual a $E_{\beta \max}$ (12).

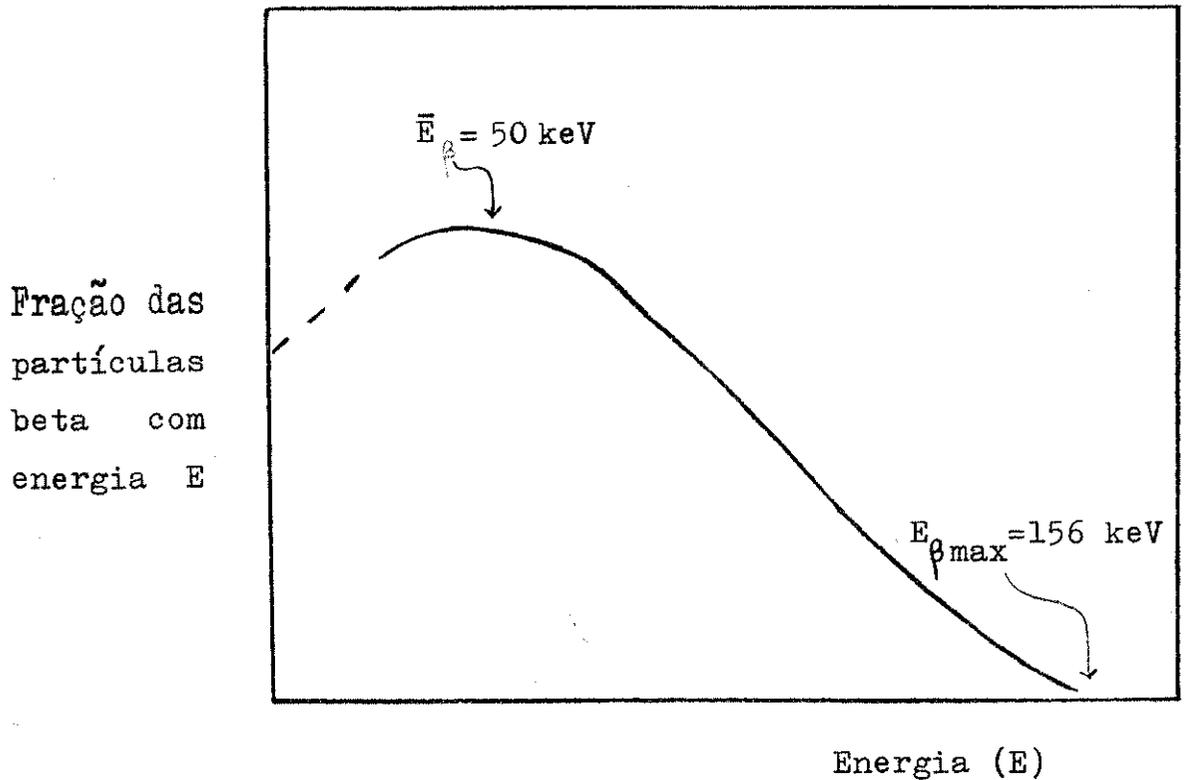


Fig.1.1 - Espectro de energia das partículas beta emitidas pelo carbono-14 (12).

Sob o aspecto físico a partícula beta é um elétron de alta energia que, ao atravessar a matéria, transfere energia para os elétrons orbitais das moléculas do meio, através de interações eletrostáticas (13).

O antineutrino não possui carga elétrica sua massa de repouso é muito pequena (provavelmente zero) e é muito difícil de ser detectado (10). Apesar de transportar uma fração substancial da energia do decaimento beta, suas interações com os elétrons são virtualmente nulas (12).

1.2.2 - Decaimento beta em moléculas marcadas com carbono-14

Em compostos marcados com carbono-14, armazenados por períodos relativamente longos, ocorrem efeitos químicos específicos, devido ao decaimento beta do carbono-14. Tais efeitos são devidos às transformações nucleares locais, bem como aos efeitos radiolíticos internos (8).

Os efeitos químicos associados às transformações nucleares são devidos ao fato que o decaimento nuclear conduz a um átomo-produto energeticamente excitado, o qual pode sofrer ou iniciar reações químicas específicas. Entretanto, em química da radiação, considera-se somente a ação radiolítica dos raios beta emitidos pelo carbono-14 e são negligenciados os efeitos associados com o átomo-produto.

Considerando-se que a energia adquirida pelo nitrogênio-14 produzido no decaimento nuclear do carbono-14 não ultrapassa de 50 eV e que a energia das partículas beta é aproximadamente 5×10^4 eV, então pode-se supor que os efeitos do decaimento beta do carbono-14 são devidos exclusivamente à radiação beta.

A maioria das partículas beta são emitidas com alta energia cinética e podem transferir elevadas quantidades de energia para os elétrons orbitais das moléculas do meio. Conseqüentemente, podem-se formar espécies altamente reativas, as quais darão origem a novos compostos químicos.

1.2.3 - Interações primárias da radiação com a matéria

O processo das interações das partículas beta com a matéria pode ser descrito como a transferência de energia para os elétrons orbitais das substâncias do meio, causando deslocamento de elétrons (ionização) e excitações eletrônicas (13),



onde uma molécula do meio material, M, interage com um elétron de alta energia, tal como uma partícula beta, e^- , produzindo um íon molecular, M^+ , ao mesmo tempo que é ejetado um elétron, e^- (equação 1.4). A outra possibilidade é a produção de um estado excitado, M^* (equação 1.5).

Portanto, os efeitos primários das interações das partículas beta produzem íons positivos, espécies em estados eletronicamente excitados e elétrons. Frequentemente só os produtos finais estáveis são realmente observados, sendo a natureza dos produtos intermediários ou das espécies primárias precursoras dos produtos finais totalmente especulativa.

1.2.4 - Interações secundárias da radiação com a matéria

Conhecendo-se o mecanismo de formação das espécies primárias, vamos examinar com mais detalhes os efeitos

que estados altamente energéticos podem ter sobre a estrutura molecular onde eles ocorrem. O estudo da radiação beta sobre os compostos moleculares resulta numa sequência complicada de eventos iniciados pela excitação eletrônica e ionização das moléculas irradiadas.

As partículas beta deslocam-se segundo uma trajetória não regular. No início de cada trajeto o número de ionizações e excitações eletrônicas é pequeno, porque as partículas beta possuem alta energia cinética e a probabilidade de interagir com um grande número de elétrons do meio material é pequena. Com a diminuição da velocidade devido aos choques sucessivos, aumenta a probabilidade de interações com o meio e conseqüentemente são formadas regiões com concentrações elevadas de espécies ionizadas e eletronicamente excitadas (5, 6).

No estado sólido, as espécies primárias, formadas nos processos de decomposição, podem ser aprisionadas no local de origem, em regiões delimitadas por espécies da vizinhança (14). A distribuição espacial e concentração das espécies primárias em regiões restritas favorece a ocorrência de reações imediatas com as espécies vizinhas mais próximas. Além disso, as próprias espécies originadas pelas decomposições, podem se recombinar (retro-reação) e produzir a espécie original, diminuindo a taxa de decomposição (15).

Os elétrons produzidos nas ionizações, podem ser aprisionados pelas espécies originais do retículo formando espécies com um "elétron aprisionado" ou, então, eles podem restabelecer a identidade das espécies originais do retículo, combinando-se com uma espécie com "buraco aprisionado" (15, 17, 18, 21).

As espécies primárias que têm possibilidade de escapar do local onde foram formadas, se difundem pelo meio material e podem reagir com as espécies existentes no sistem

ma.

A difusão de íons, no estado sólido, é muito baixa se comparada com a difusão de elétrons. Estes possuem grande mobilidade e se difundem facilmente pelo meio material, até cair em alguma armadilha física (defeito do retículo, centro de impureza, etc.) ou interagir com outros componentes do sistema (14, 15).

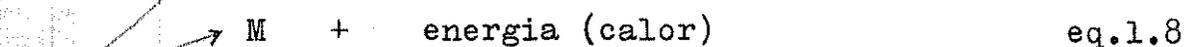
Em resumo, as distribuições das espécies excitadas e ionizadas nas vizinhanças dos percursos das partículas beta, o efeito de aprisionamento das espécies e a sua difusão são os fatores determinantes dos tipos dos produtos estáveis formados e de seus rendimentos (6).

Esquemáticamente, as reações químicas que conduzem ao produto final podem ser descritas em termos das contribuições dos radicais livres, íons moleculares, espécies eletronicamente excitadas e elétrons (16).

Uma reação muito importante é a captura de um elétron por um íon positivo (5),



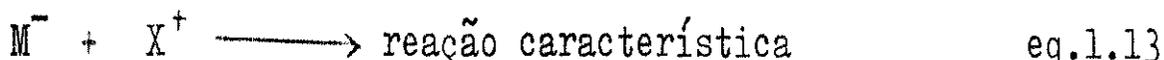
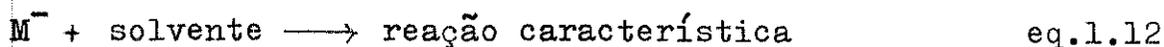
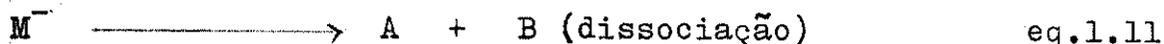
onde a espécie excitada, M^* , tende a dissipar sua energia através da emissão de fótons ou por transfêrencia de energia (calor) para o meio, ou pela clivagem de ligações químicas (16),



Outra possibilidade é a participação direta de elétrons na reação química (5),



na qual M^- pode sofrer reações subsequentes, tais como dissociação ou reações com o meio,



1.3 - DOSIMETRIA E RENDIMENTO

1.3.1 - Dosimetria das fontes internas

Para os compostos com fontes internas de radiação beta, a "dose absorvida" depende da energia absorvida (13).

Supondo-se que a energia liberada pelas partículas beta é totalmente absorvida pelas moléculas do meio absorvedor, então, a energia absorvida, E , é igual ao número de partículas emitidas durante o tempo da irradiação, $N_0 - N$, multiplicado pela sua energia média, \bar{E}_β .

$$E = \bar{E}_\beta \cdot (N_0 - N) \quad \text{eq.1.14}$$

substituindo-se o número de partículas emitidas, $N_0 - N$, na equação acima, obtemos

$$E_{\beta} \text{ (eV)} = \bar{E}_{\beta} \cdot \frac{A_0 t_{1/2}}{0,693} \left[1 - \exp \left(- \frac{0,693 t}{t_{1/2}} \right) \right] \quad \text{eq.1.15}$$

A "dose absorvida" corresponde a energia absorvida por unidade de massa; assim

$$D_{\beta} \text{ (eVg}^{-1}\text{)} = \frac{\bar{E}_{\beta}}{m} \cdot \frac{A_0 t_{1/2}}{0,693} \left[1 - \exp \left(- \frac{0,693 t}{t_{1/2}} \right) \right] \quad \text{eq.1.16}$$

Geralmente, é conveniente que o tempo de decaimento, t , e o tempo de meia-vida, $t_{1/2}$, sejam expressos em horas; a atividade, A_0 , em decaimentos por hora; a massa, m , em gramas; e a energia média das partículas beta, \bar{E}_{β} , em elétrons-volt.

Em química da radiação, é muito comum expressar a dose absorvida em unidades rad. Um rad é igual a $0,623 \times 10^{14} \text{ eVg}^{-1}$ (16),

$$D_{\beta} \text{ (rad)} = \frac{D_{\beta} \text{ (eVg}^{-1}\text{)}}{0,623 \times 10^{14}} \quad \text{eq.1.17}$$

1.3.2 - Rendimento químico "valor G"

Existe uma relação proporcional entre a dose absorvida e o rendimento dos produtos de radiólise (13).

O "valor G" (equação 1.18) expressa o número de moléculas produzidas por 100 eV de energia absorvida pela amostra,

$$G = \frac{N}{D_{\beta} \text{ (eVg}^{-1}\text{)} \cdot 10^{-2}} \quad \text{eq.1.18}$$

1.4 - EFEITOS DA RADIAÇÃO SOBRE OS CARBONATOS

(Revisão bibliográfica)

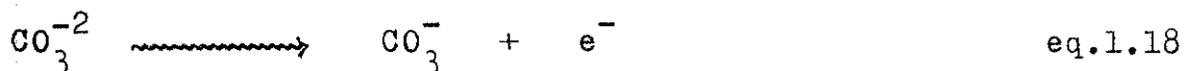
Como observamos, a química da radiação inclui os estudos dos efeitos das transformações químicas induzidas pelas interações da radiação ionizante com os elétrons orbitais. Existe um outro ramo da química da radiação onde se estudam os efeitos das transformações nucleares as quais podem produzir átomos de alta energia cinética que se deslocam em seu meio causando transformações químicas. Como estes átomos são produzidos com energias muito acima das dos átomos da vizinhança eles são chamados "quentes" e o estudo de suas reações é muitas vezes chamado de "Química dos átomos quentes" (6).

Compilamos uma revisão crítica dos trabalhos mais recentes da química da radiação e química dos átomos quentes relacionada com os carbonatos. Os trabalhos em química da radiação tratam das reações induzidas pela irradiação com feixes de elétrons, raios- γ , raios-x e nêutrons. Os trabalhos em química dos átomos quentes tratam dos efeitos das radiações capazes de ativar reações nucleares, tais como aquelas quando os carbonatos são submetidos a radiação gama de alta energia.

Os efeitos da radiação ionizante sobre os carbonatos podem ser observados através de métodos físicos, sem que haja destruição da amostra. Os métodos mais usados são a espectroscopia óptica e a espectroscopia de absorção ressonância paramagnética eletrônica (RPE).

Em cristais de carbonato de cálcio submetidos à irradiação com feixes de elétrons de 3 MeV (dose $\sim 10^6$ rad), à temperatura de 83 K, foram detectadas espécies do tipo CO_3^- e Ca^+ . Kolbe e Smakula (17) observaram que essas espécies são estáveis a 83 K e que sua formação podia ser atribuída à transferência de elétrons do íon molecular CO_3^{2-} para o Ca^{++} .

Medidas no espectro óptico mostraram bandas de absorção a 290 nm e a 350 nm. A primeira absorção foi atribuída a um "buraco aprisionado", que é um ponto do retículo onde existe uma espécie deficiente de um elétron, como o CO_3^{-2} ; a segunda absorção foi atribuída a um "elétron aprisionado", que é uma espécie que possui um elétron em excesso, como o Ca^+ .



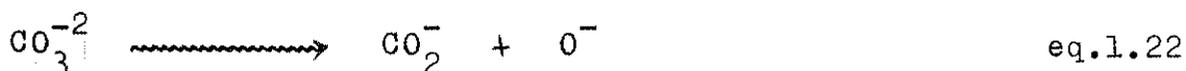
Ambas as espécies são estáveis a 80 K mas suas bandas de absorção desaparecem simultaneamente a temperatura ambiente, com forte emissão de luminescência a 590 nm. Kolbe e Smakula atribuíram tal fato a combinação do par "elétron-buraco", que restaura as espécies originais do retículo. Frequentemente, o desaparecimento das bandas de absorção que ocorre quando a temperatura da amostra é elevada, é chamada de "decaimento térmico".

Íons moleculares com características paramagnéticas podem se originar da ionização (18) ou da decomposição (19) do íon carbonato ou, em outros casos, da ionização de impurezas (20) presentes na amostra.

Serway e Marshall (18) detectaram espécies paramagnéticas, originárias da ionização do íon molecular carbonato, em cristais de carbonato de cálcio submetidos a radiação gama. As amostras foram irradiadas por fontes de ^{60}Co , (dose $\sim 5 \times 10^5$ rad), nas temperaturas de 4,2 K e 77 K. Serway e Marshall estudaram o comportamento das amostras na faixa de temperatura de 4,2 K a 298 K. Através de medidas de absorção no espectro óptico e no RPE eles observaram que as bandas de absorção exibem diversos graus de estabilidade em relação ao aquecimento. Conhecendo a meia-vida de

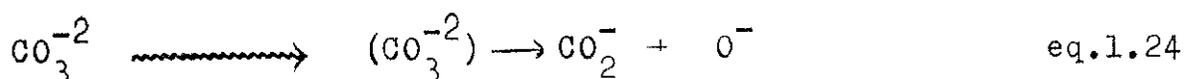
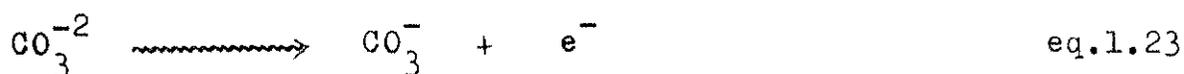
cada espécie a uma dada temperatura, eles tentaram correlacionar as absorções no RPE com as absorções no espectro óptico. As absorções no RPE, atribuídas ao íon molecular CO_3^- foram correlacionadas com as absorções a 650 nm do espectro óptico porque, em ambos os espectros, as absorções relativas a essa espécie possuem meia-vida de 10 minutos, a temperatura de 90 K. As absorções no RPE atribuídas ao íon molecular CO_3^{-3} , possuem meia-vida de 10 horas e as absorções a 485 nm do espectro óptico possuem meia-vida de alguns minutos a temperatura ambiente. Portanto, as absorções a 485 nm não estão relacionadas com as espécies CO_3^- ou CO_3^{-3} (18).

Marshall e outros (19), consideraram a possibilidade de ocorrer decomposição do íon molecular carbonato, em cristais de carbonato de cálcio submetidos a irradiação com nêutrons. Análises das bandas de absorção no RPE indicaram a presença do íon molecular CO_2^- ,



Espécies paramagnéticas originárias da ionização de impurezas presentes em cristais de carbonato de cálcio foram observadas após a irradiação com raios gama de uma fonte de ^{60}Co (20). As absorções no RPE, na faixa de temperatura de 4,2 K a 300 K, indicaram a presença de uma espécie paramagnética, estável a temperatura ambiente, e atribuídas ao íon molecular HCO_3^{-2} , que são consistentes com um elétron aprisionado. A identificação do núcleo de hidrogênio foi obtida por espectroscopia de ressonância dupla elétron-próton (ENDOR). Após uma dose de irradiação de 10^7 rad, a concentração do íon molecular HCO_3^{-2} foi estimada em 50 partes por milhão. Sua produção pode ser atribuída simplesmente à ionização do íon bicarbonato, presente como impureza. Tais impurezas são muito comuns, em vista do comportamento hidrotérmico dos cristais de calcita encontrados na natureza (20).

Amostras de cristais de carbonato de bário, irradiadas com raios gama de uma fonte de ^{137}Cs (dose $\sim 10^6$ rad), a temperatura ambiente, foram analisadas por Jipa e outros (21). Através dos dados experimentais que obtiveram, eles sugerem um possível mecanismo para a radiólise do BaCO_3 . Para o processo radiolítico primário, propõem a ionização e/ou decomposição do íon molecular carbonato,

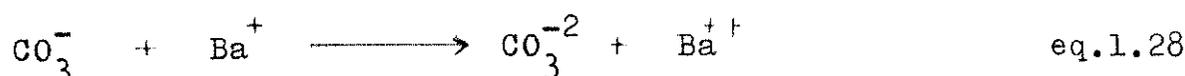
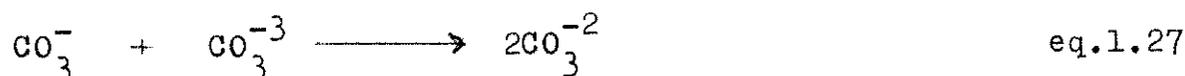


Para o processo radiolítico secundário eles propõem reações que produzem espécies com excesso de elétrons,



O aprisionamento de elétrons da reação (1.25) foi sugerido anteriormente por Serway e Marshall (18), enquanto que o da reação (1.26) foi proposto por Kolbe e Smakula (17). Jipa e outros consideram que o processo da reação que produz CO_3^{-3} seja o mais provável.

Para o processo de combinação do par elétron-buraco, com restauração das espécies originais do retículo, eles propõem duas possibilidades:



A radiação ionizante também afeta a estabilidade térmica dos carbonatos, aumentando sua velocidade de decomposição. A temperaturas suficientemente altas os carbonatos se decompõem segundo a reação:



Após receber doses de radiação gama equivalentes a 8 e 18 Mrad, foram medidas as quantidades dos produtos de decomposição dos carbonatos de manganês e de zinco, na faixa de temperatura de 453 K a 623 K, para estudar os efeitos da radiação gama sobre a decomposição desses dois carbonatos (22). Foi observado que a quantidade total de dióxido de carbono produzida na decomposição aumenta após a irradiação das amostras e que a radiação aumenta a velocidade de decomposição térmica proporcionalmente com a dose de radiação, para ambos os carbonatos.

Os efeitos da radiação ionizante sobre os carbonatos, também podem ser analisados por métodos químicos. Quando os carbonatos irradiados são dissolvidos, podem ocorrer reações dos produtos de radiólise com o solvente. Desta forma, ao se interpretar os resultados analíticos devemos considerar essas reações, tendo em vista o tipo de produtos obtidos na solução aquosa dos carbonatos.

Sharman e McCallum analisaram os efeitos da reação nuclear $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$ no carbonato de sódio anidro (23). As amostras foram expostas a radiação gama num betatron, operando a um pico de energia de 23 MeV. Esse nível de energia é suficiente para ativar a reação nuclear que produz átomos de carbono-11, com energia de recuo de aproximadamente 5000 eV. A medida que os átomos de recuo perdem energia eles podem reagir com os átomos ou moléculas da vizinhança para formar combinações instáveis as quais poderão sofrer reações posteriores para formar os produtos finais. Após a irradiação, os cristais de Na_2CO_3 foram dissolvidos em água

e observaram que a atividade de carbono-11 estava distribuída entre os produtos gasosos, dióxido de carbono e monóxido de carbono (22 e 1% de atividade de carbono-11 respectivamente) e entre os produtos encontrados em solução aquosa, ácido fórmico, oxálico, glioxílico e glicólico (3, 39, 24 e 10% de atividade de carbono-11 respectivamente). Sharman e McCallum interpretaram seus resultados em termos de diversos tipos de radicais, marcados com carbono-11, os quais possivelmente reagem com a água de dissolução, para produzir as espécies observadas.

Edwards e McCallum (24), analisaram a distribuição de atividade de carbono-11 em duas formas de carbonato de cálcio (reagente PA e cristais de calcita) e bicarbonato de sódio, após a irradiação gama num betatron. Eles observaram que a distribuição da atividade entre os produtos de radiólise de cada um desses compostos é muito semelhante aquela do carbonato de sódio analisado anteriormente (23). A partir desses resultados eles concluíram que a quantidade relativa dos radicais formados pelos átomos de recuo ^{11}C é independente da natureza e estrutura dos cristais. Os produtos encontrados após a dissolução das amostras estão relacionados na tabela 1.1.

Rowland e Libby (25), observaram que após a irradiação de bicarbonato de sódio com raios gama de alta energia, a atividade sob a forma de carbono-11 estava distribuída na forma de dióxido de carbono e monóxido de carbono. A distribuição da atividade de carbono-11, após a dissolução das amostras em meio ácido, é muito diferente daquela encontrada em outros trabalhos (23, 24). Tal diferença foi atribuída ao fato que os ácidos orgânicos se decompõem quando o bicarbonato de sódio é submetido a dissolução com ácido sulfúrico, sendo assim a atividade correspondente aparece na forma desses dois óxidos.

Tab. 1.1 - Distribuição percentual da atividade de carbono-11 sobre os produtos de radiólise de compostos expostos a radiação gama de um betatron.

Composto Produto	Na_2CO_3 (anidro)	CaCO_3 (calcita e PA)	NaHCO_3	NaHCO_3
Dióxido de carbono	22 ± 1	21 ± 1	22 ± 1	52 ± 3
Monóxido de carbono	1 ± 1	1 ± 1	1 ± 1	48 ± 3
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 ± 3	10 ± 1	
Referência	(23)	(24)	(24)	(25)

2 - FATORES RELACIONADOS COM O CARBONATO DE BÁRIO

2.1 - PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS DO BaCO₃

À temperatura ambiente o carbonato de bário é um sólido cristalino, branco, que se apresenta na forma cristalográfica ortorômbica. A estrutura ortorômbica, denominada forma (γ), sofre uma transição a 811°C para a estrutura hexagonal (β). A 982°C, a forma hexagonal passa para a forma cúbica (α). Estudos cristalográficos efetuados sob vácuo revelaram que não ocorre nenhuma outra mudança na estrutura até 1300°C (26).

O ponto de fusão, medido sob alta pressão de CO₂ (90 atm) é 1740°C (27). O ponto de ebulição não pode ser medido porque se decompõe consideravelmente abaixo do ponto de fusão, na ausência de alta pressão de CO₂ (28).

A forma α do carbonato de bário é essencialmente insolúvel em água, entretanto as formas α e β são levemente solúveis em água fria, água quente e em ácidos, mas são insolúveis em álcool (27).

2.2 - PREPARAÇÃO DO Ba¹⁴CO₃

2.2.1 - Produção de carbono-14 via reação nuclear $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$

O carbono-14 existente na natureza é produzido na atmosfera, pelo impacto de nêutrons sobre o nitrogênio, segundo a reação nuclear $^{14}\text{N} + n \longrightarrow ^{14}\text{C} + p$ (30).

Com o desenvolvimento dos reatores nucleares, é possível produzir carbono-14 em larga escala, com alta atividade específica, através do bombardeamento de substân

cias nitrogenadas. Para produzir carbono-14 no reator, pela reação $^{14}\text{N}(n,p)^{14}\text{C}$, o nitrogênio pode ser irradiado com neutrons de baixa energia (3-4 MeV) porque sua secção de choque é suficientemente alta (1,8 barns), para permitir sua produção em grandes quantidades, com rendimento da reação superior a 90% (31, 32).

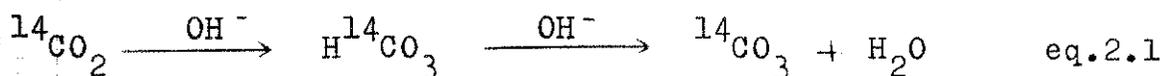
A escolha adequada dos compostos que produzem carbono-14 é determinada parcialmente por sua estabilidade em relação ao aquecimento e as condições de irradiação do reator. Eles também devem ser quimicamente puros e possuir alta porcentagem de nitrogênio (31). Dentre os compostos mais usados para produzir carbono-14 através da reação nuclear (n,p), encontramos o nitrato de berílio, nitrato de cálcio, nitrato de amônio, etc. (32). Após a irradiação os compostos são "resfriados" durante o tempo necessário para o decaimento dos traços dos radionuclídeos que se formam simultaneamente (31).

A separação e purificação do carbono-14, obtido a partir da irradiação do nitrato de berílio, por exemplo, envolve um processamento muito simples baseado na volatilidade dos componentes do sistema. O nitrato de berílio dissolvido em água é submetido a um aquecimento, havendo liberação de vapor de água e dióxido de carbono. A pressão de vapor da água é pequena em relação a do dióxido de carbono e por essa razão o fator de separação é enorme e a velocidade de separação é limitada somente pela mudança de fase. No mesmo instante em que o dióxido de carbono marcado com carbono-14 é gerado ele é absorvido numa solução básica (31).

2.2.2 - Preparação do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ a partir do $^{14}\text{CO}_2$

O dióxido de carbono marcado com carbono-14, despreendido numa reação química, pode ser absorvido numa solu-

ção básica de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, NaOH ou KOH . A reação geral pode ser descrita pela equação abaixo:



A absorção de $^{14}\text{CO}_2$ numa solução de hidróxido de bário saturada produz carbonato de bário marcado com carbono-14, diretamente. A atividade do precipitado mede quantitativamente o $^{14}\text{CO}_2$ desprendido numa reação. Entretanto, se houver variação na concentração isotópica da reação que produz o $^{14}\text{CO}_2$, algumas frações do precipitado terão atividade específica diferente, causando distribuição não uniforme da atividade. Geralmente, é muito mais prático absorver o $^{14}\text{CO}_2$ em soluções de hidróxido de sódio. Tais soluções são fáceis de preparar e absorvem o dióxido de carbono rapidamente. Para precipitar o carbonato de bário no estado puro a partir destas soluções é adicionado cloreto de amônio para diminuir a concentração de OH^- , antes da adição do cloreto de bário, para prevenir a coprecipitação do hidróxido de bário durante a precipitação do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (33).

2.3 - CONVERSÃO DO $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ EM $^{14}\text{CO}_2$

O $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ pode gerar $^{14}\text{CO}_2$ por aquecimento ou por tratamento com um ácido. O aquecimento do carbonato a altas temperaturas (acima de 1100°C) provoca sua decomposição, formando óxido de bário e dióxido de carbono marcado com carbono-14 (32). Os diversos métodos para gerar $^{14}\text{CO}_2$ por acidificação do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ são equivalentes no rendimento.

O carbonato de bário marcado com carbono-14 é o principal material disponível comercialmente para a síntese de compostos marcados com carbono-14. Nos laboratórios, o $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ é convertido em $^{14}\text{CO}_2$ para sintetizar compostos orgânicos básicos (moléculas com um ou dois carbonos), os quais poderão servir em outras sínteses mais complexas como intermediários. Os compostos marcados com carbono-14 são usados como traçadores em trabalhos de pesquisa na medicina, bioquímica, etc.(34).

O $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ comercial possui, no máximo, atividade específica de 300 mCi/g , correspondente a uma abundância de ^{14}C em relação ao de ^{12}C de aproximadamente 85% (34).

3 - OBJETIVOS

3.1 - OBJETIVOS DO TRABALHO

Sabendo-se que a radiação ionizante provoca a radiólise das moléculas do meio material, nos propomos a estudar os efeitos da radiação beta em amostras de carbonato de bário marcado com carbono-14, utilizando métodos químicos de análise.

Neste trabalho tivemos como objetivos, a separação, identificação e determinação do rendimento dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

Para alcançarmos esses objetivos foi necessário desenvolver:

- (1) - Um método de separação dos produtos de radiólise por cromatografia líquida
- (2) - Técnicas de identificação por métodos radiométricos e refratométricos
- (3) - Uma nova técnica de dissolução das amostras de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ em água na presença de resina de troca catiônica na forma hidrogênio
- (4) - Coquetéis de cintilação líquida, para a medida da atividade beta do carbono-14.

4 - PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

4.1 - MATERIAL4.1.1 - Amostras de carboanto de bário

- a - Carbonato de bário inativo, May & Baker
- b - Carbonato de bário- ^{14}C , AE 25,3 $\mu\text{Ci/mg}$, DF janeiro/1975
lote 784-093
- c - Carbonato de bário- ^{14}C , AE 25,3 $\mu\text{Ci/mg}$, DF dezembro/1973
lote 628-081
- d - Carbonato de bário- ^{14}C , AE 0,18 $\mu\text{Ci/mg}$, DF 1966, lote
PK 28-47
- e - Carbonato de bário- ^{14}C , AE 0,06 $\mu\text{Ci/mg}$, DF outubro/1978
- f - Carbonato de bário- ^{14}C , AE 0,005 $\mu\text{Ci/mg}$, DF outubro/1963
lote CRN-LCN
- g - Carbonato de bário- ^{14}C , AE 0,008 $\mu\text{Ci/mg}$, DF novembro/
1950, lote RN
- h - Carbonato de bário- ^{14}C , AE 56,5 $\mu\text{Ci/mg}$, DF agosto/1956
lote ORNL

- As amostras b e c foram adquiridas da firma New England Nuclear, Boston, USA.
- As amostra d, g e h foram gentilmente cedidas pelo Prof.Dr. R.Lemmon do "Laboratory of Chemical Biodynamics" da Universidade da California, Berkeley, USA.
- A amostra e foi gentilmente cedida por S.C.L.C. Pereira do "Laboratório de Radioquímica" da Universidade Estadual de Campinas, Campinas, Brasil
- A amostra f foi gentilmente cedida pelo Prof.Dr.J. P.Adloff do "Centre de Recherches Nucléaires, Laboratoire de Chimie Nucleaire", Strasbourg, França

4.1.2 - Componentes do coquetel

- Tolueno; Merck
- 2,5 difeniloxazol (PPO); Koch Light
- p-bis 2-(5-feniloxazolil)benzeno (POPOP); Koch Light
- Etoxilato de octil fenol, marca registrada Tino vetine NR Supra; Ciba Geigy
- Isoctilfenoxipolietoxietanol, marca registrada Triton X-100; Rohm & Haas
- Coquetel Insta-Gel; Packard

4.1.3 - Soluções dos testes de dissolução do BaCO₃

- Ácido perclórico 0,1M, por diluição do HClO₄; Carlo Erba
- Etilenodiaminatetraacetato dissódico 0,05M, por dissolução do Na₂H₂(C₁₀H₁₂N₂O₈).2H₂O ; Carlo Erba (convertido em EDTA tetrasódio com NaOH 0,1M)
- Ácido acético 0,5M, por diluição do CH₃COOH ; Carlo Erba

4.1.4 - Traçadores marcados com carbono-14

- Ácido fórmico-¹⁴C, sal de sódio; RCA (Radiochemical Centre, Amersham)
- Ácido oxálico-¹⁴C; NEN (New England Nuclear)
- Acetato de sódio-1-¹⁴C; NEN
- Bicarbonato de sódio-1-¹⁴C; NEN

4.1.5 - Padrão radioativo de carbono-14

- Tolueno-¹⁴C, de atividade $4,5 \times 10^5$ dpm/ml; NEN
data de calibração: 15/02/1979

4.1.6 - Carregadores inativos

- Ácido fórmico 0,1M, por diluição do HCOOH; Carlo Erba
- Ácido propiônico 0,1M, por diluição do C₂H₅COOH; Carlo Erba
- Ácido glicólico e ácido glioxílico, sem diluição, HOCH₂COOH 78% e OHCCOOH 22%; J.T.Baker
- Ácido oxálico 0,1M, por dissolução do (COOH)₂ Eastman
- Ácido acético 0,1M, por diluição do CH₃COOH; Carlo Erba
- Bicarbonato de sódio 0,1M, por dissolução do NaHCO₃; Carlo Erba

4.1.7 - Eluentes empregados nas separações cromatográficas

- Água destilada e desionizada (água DI)
- Acetato de amônio 0,1M, 0,25M e 0,5M por dissolução do CH₃COONH₄; Carlo Erba

4.1.8 - Especificações das resinas das colunas cromatográficas

Resina de troca aniônica fortemente básica
AG 1-X8 da "Bio-Rad Laboratories" (38)

- malha < 400
- diâmetro médio dos grânulos < 0,037 mm
- forma inicial: cloreto; convertida para a forma acetato
- capacidade total: 1,4 meq/ml de resina hidratada
- capacidade total: 3,2 meq/g de resina seca
- matriz: poliestirenodivinilbenzeno
- íon permanente: amina quaternária
- tipo: porosa
- tamanho efetivo dos poros: médio (0,001 - 0,005 mm)

Resina de troca aniônica fortemente básica
Vydac da "The Separations Group" (40)

- diâmetro médio dos grânulos: 0,030 - 0,044 mm
- forma inicial: cloreto; convertida para a forma acetato
- capacidade total: 0,1 meq/g
- matriz: centro sólido de vidro, ligado quimicamente aos íons permanentes por ligações do tipo Si-C
- íon permanente: amina quaternária
- tipo: pelicular

Resina de troca catiônica fortemente ácida
AG 50W-X8 da "Bio-Rad Laboratories" (38)

- malha < 400
- diâmetro médio dos grânulos < 0,037 mm
- forma: hidrogênio; condicionada na forma hidrogênio
- capacidade total: 1,7 meq/ml de resina hidratada
- capacidade total: 5,1 meq/g de resina seca
- matriz: poliestirenodivinilbenzeno
- íon permanente: ácido sulfônico
- tipo: porosa
- tamanho efetivo dos poros: médio (0,001 - 0,005 mm)

4.1.9 - Dimensões das colunas cromatográficas

Colunas cilíndricas de vidro Pyrex, empacotadas no Laboratório de Radioquímica da Unicamp, (as dimensões são expressas em termos da altura x diâmetro interno (\emptyset)):

- uma coluna de 250 mm x 5 mm \emptyset , empacotada com resina AG 1-X8 na forma acetato
- duas colunas ligadas em série de 1050 mm x 5,5 mm \emptyset e 950 mm x 5,5 mm \emptyset , empacotadas com resina AG 50W-X8 na forma hidrogênio, (no texto essas colunas serão descritas como uma única de 2000 mm x 5,5 mm \emptyset)

Uma coluna cilíndrica de aço inox de 250 mm x 10 mm \emptyset , empacotada com resina Vydac na forma acetato; adquirida da "The Separations Group"

4.2 - CONTAGEM DA ATIVIDADE DO CARBONO-14

4.2.1 - Descrições gerais

Quando a radioatividade beta do carbono-14 é contada por cintilação líquida, é conveniente considerar a sequência de eventos que ocorrem nas soluções de cintilação e no analisador de cintilação líquida, antes de descrevermos o desenvolvimento experimental para a fabricação das soluções de cintilação, comumente denominadas de "coquetéis de cintilação líquida".

Geralmente, os componentes básicos dos coquetéis são um solvente aromático e os fluorescentes aromáticos primário e secundário. Os elétrons (partículas beta) emitidos pelo carbono-14 que iniciam o processo de cintilação, dissipam sua energia no solvente aromático e, através do fluorescente primário, uma fração da energia é convertida em fluorescência. A função do fluorescente aromático secundário é deslocar o espectro de fluorescência para comprimentos de onda maiores, na faixa de sensibilidade das fotomultiplicadoras (42).

A conversão de energia de uma partícula beta em fluorescência envolve um número de processos consecutivos, paralelos e competitivos, conhecidos coletivamente como processos de cintilação. Estes processos podem ser divididos convenientemente em dois grupos: processos de radiação física ou processos primários, onde a energia da partícula beta é convertida em energia de excitação eletrônica das espécies moleculares da solução de contagem e os processos fotofísicos, ou processos secundários, onde a energia de excitação eletrônica é convertida em fótons de fluorescência.

A cintilação dos fótons de fluorescência é detectada pelas fotomultiplicadoras do analisador de cintilação líquida. Os fótons que são absorvidos no fotocátodo da fo-

tomultiplicadora são emitidos como fotoelétrons e são coletados no sistema de dinodos da fotomultiplicadora. A multiplicação secundária dos fotoelétrons na cadeia de dinodos resulta na produção de pulsos eletrônicos de amplitude correspondente ao número de elétrons (partículas beta) emitidas pelo carbono-14. O registrador do analisador de cintilação líquida fornece a leitura dos pulsos eletrônicos em unidades de contagens por minuto(42, 43).

4.2.2 - Preparação do coquetel C-I

Inicialmente, as contagens da atividade beta do carbono-14, eram feitas com o Insta-Gel, coquetel importado e produzido pela Packard (37). Com as restrições à importação tivemos que pesquisar um coquetel à base de produtos existentes no mercado brasileiro. Em um trabalho que já publicamos (44), descrevemos as características do coquetel Triton X-100. Infelizmente, o Triton X-100 também era um produto importado e logo deixou de ser comercializado a baixo custo. Conseqüentemente tivemos que desenvolver um outro coquetel.

Matvienko e Talamoni (45, 46), prepararam um coquetel a base de produtos nacionais, para contagem de soluções aquosas de trítio. A partir de suas informações básicas pesquisamos coquetéis de cintilação líquida para contagem da atividade beta em soluções aquosas e não aquosas (47). Para prepararmos o coquetel chamado C-I, adequado para a contagem da atividade beta em solução aquosa, dissolvemos 8 g de PPO (fluorescente aromático primário) e 0,2 g de POPOP (fluorescente aromático secundário) em 1ℓ de tolueno (solvente aromático). A essa solução adicionamos 1ℓ de Tino vetine NR-Supra (agente tenso-ativo) cuja função é emulsio-

nar a solução aquosa de contagem no tolueno.

Estudamos o comportamento do coquetel C-I em relação a eficiência, luminescência, extinção e estabilidade comparativamente ao Insta-Gel. A eficiência de contagem para o coquetel C-I é 88,8% e para o Insta-Gel é 91,4% (estes valores de eficiência são válidos somente para 4 ml de coquetel e 0,33 ml de solução aquosa de contagem).

A cada fração de 0,33 ml eluída em nossos experimentos cromatográficos de exclusão/partição adicionamos 4 ml de coquetel C-I, para a contagem da atividade beta do carbono-14.

Determinamos o ruído de fundo do analisador de cintilação líquida através de soluções em "branco". Tais soluções são compostas de 4 ml de coquetel C-I e uma quantidade de água DI em igual volume ao da fração eluída na coluna cromatográfica.

4.2.3 - Cálculo da atividade líquida do carbono-14

O analisador de cintilação líquida fornece diretamente a leitura da atividade em contagens por minuto (cpm). Para cada amostra, calculamos a média aritmética entre duas contagens. Obtemos a atividade média líquida, A , subtraindo o valor médio do ruído de fundo, \overline{rf} , do valor médio da contagem da atividade de cada amostra, \overline{A} , equação 4.1.

$$A = \overline{A} - \overline{rf} \quad \text{eq.4.1}$$

4.2.4 - Calibração do analisador de cintilação líquida PW 7510/01

As partículas beta emitidas pelo carbono-14, possuem distribuição contínua de energia de zero até um valor máximo definido, $E_{\beta \text{max}} = 156 \text{ keV}$

O analisador de cintilação líquida PW 7510/01 da Philips (43), operando como um espectrômetro beta, fornece os dados necessários para construirmos os espectros beta do carbono-14. Na figura 4.1 mostramos a curva da altura dos pulsos versus frequência de contagem, nas atenuações 0, 1 e 2.

A partir desses espectros selecionamos os ajustes de atenuação e abertura de janela para fornecer a melhor sensibilidade de contagem para o carbono-14, quando o analisador está operando simplesmente como contador da atividade de beta (tabela 4.1).

Tab. 4.1 - Seleção dos controles do analisador de cintilação líquida PW 7510/01, para a contagem da atividade beta do carbono-14.

Faixa de energia das partículas beta do ^{14}C até $E_{\beta \text{max}} = 156 \text{ keV}$	
Controles do analisador	Posições dos controles
Canal	3
Atenuação	2 ²
Janela	0,40 - 9,00 (Volts)

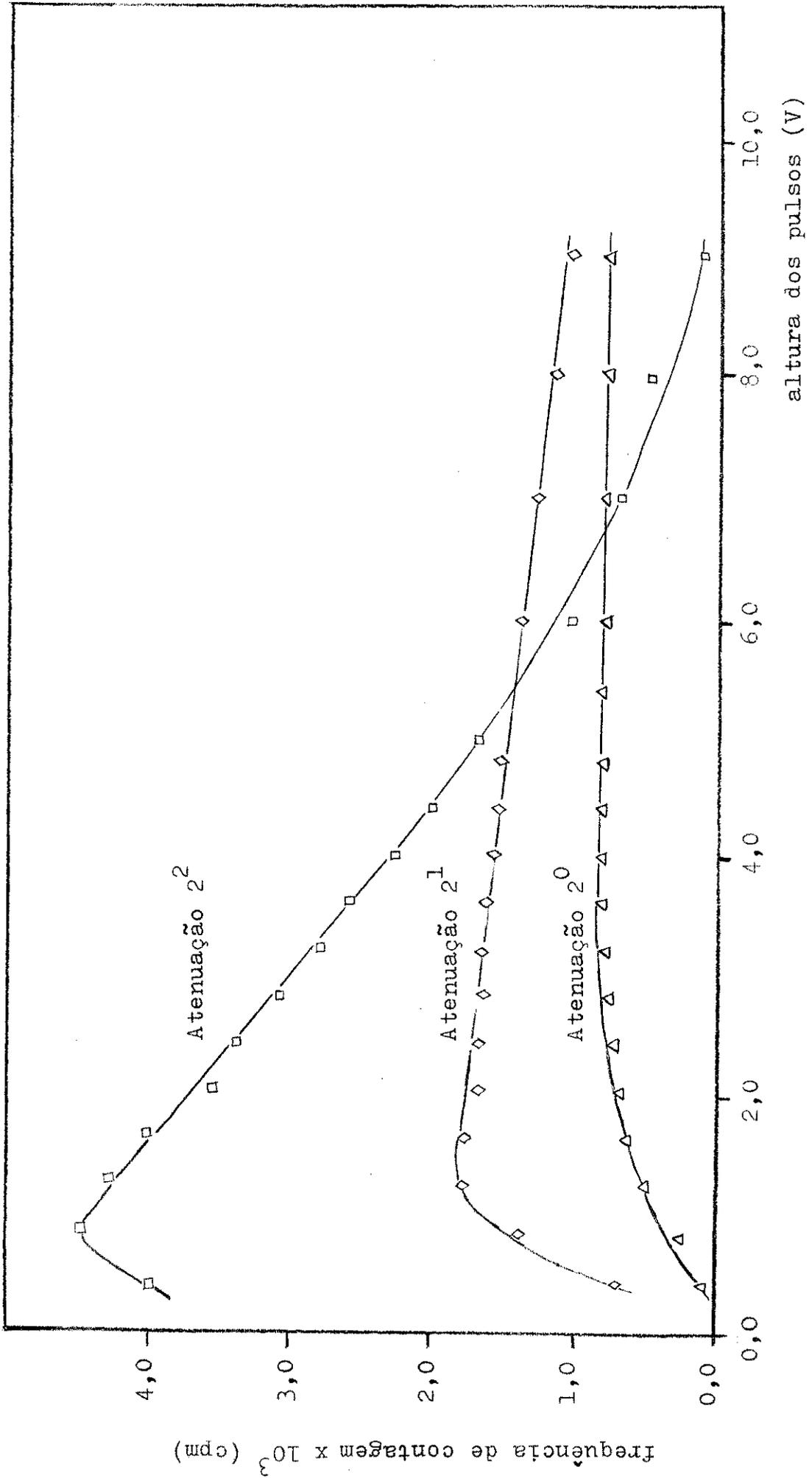


Fig. 4.1 - Espectro beta do carbono-14

4.3 - DISSOLUÇÃO DO CARBONATO DE BÁRIO

As resinas de troca catiônica na forma hidrogênio podem ser usadas para dissolver substâncias normalmente consideradas insólúveis, tais como os carbonatos (48).

Para diversas quantidades de carbonato de bário, determinamos volumes proporcionais de água e de resina catiônica AG 50W-X8, na forma hidrogênio (HR), tabela 4.2., para que ocorra a dissolução completa em períodos de tempo não maiores do que 30 minutos (48).

A técnica de dissolução consiste simplesmente em tomar uma quantidade de carbonato de bário com água e resina, num frasco aberto para permitir o escape do dióxido de carbono, e deixar sob agitação magnética constante até a dissolução completa.

Tab 4.2 - Volumes de resina e água para dissolver quantidades de carbonato de bário na faixa de 1 até 1000 mg.

carbonato de bário		resina de troca catiônica		água
massa, mg	meq. BaCO ₃	volume, ml	meq. HR	volume, ml
~1	~ 0,01	~ 0,1	~ 0,17	~0,05
10- 100	0,1- 1,0	0,1- 1,0	0,17- 1,7	0,05-0,5
100-1000	1,0-10,0	1,0-10,0	1,70-17,0	0,5 -5,0

Quando dissolvemos carbonato de bário marcado com carbono-14, evitamos que o dióxido de carbono marcado com carbono-14 se disperse no ambiente absorvendo-o numa solução de hidróxido de sódio (32, 33), (posterioremente, utilizamos essa solução para a fabricação de carbonatos marcados com carbono-14, como por exemplo $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ e $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$).

Para a dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ e absorção do $^{14}\text{CO}_2$, utilizamos uma câmara de vidro Pyrex equipada com dois frascos ligados entre si por um tubo na forma V (figura 4.2).

A técnica de dissolução consiste em tomar uma quantidade de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ mais resina e água num frasco de junta esmerilhada e acoplá-lo ao sistema que comporá a câmara. Então deixar sob agitação magnética constante. O $^{14}\text{CO}_2$ liberado na dissolução é arrastado por uma corrente de N_2 para frasco que contém NaOH 0,1M.

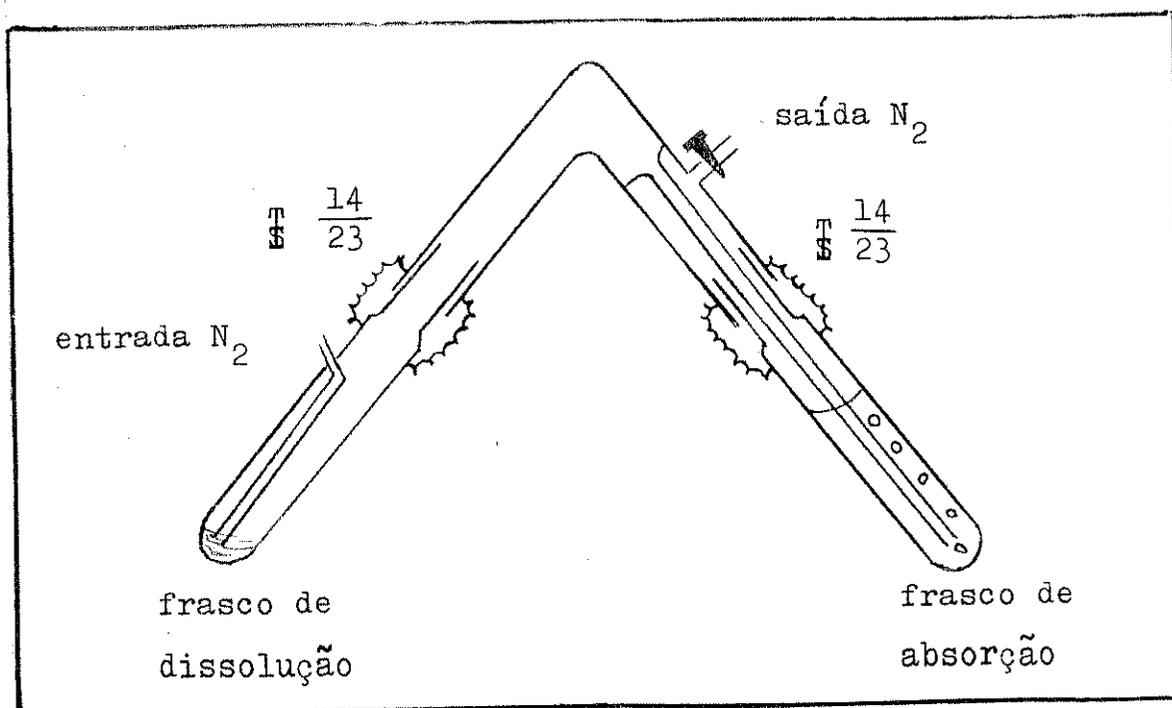
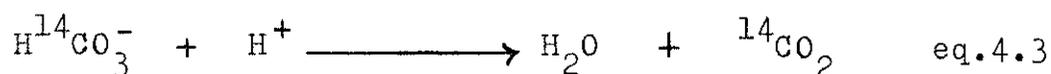
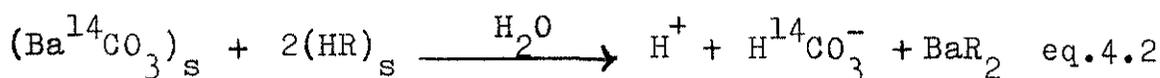
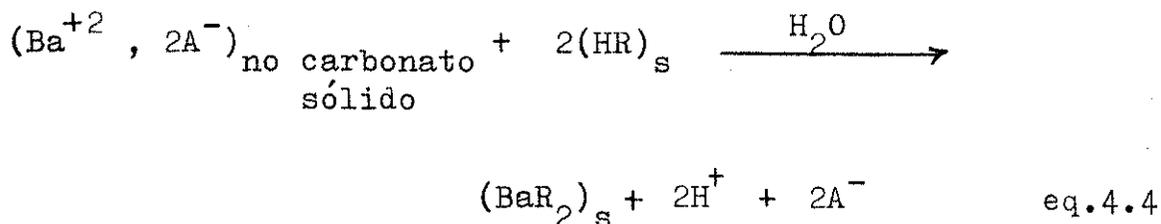


Fig. 4.2 - Câmara de dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, para absorção do $^{14}\text{CO}_2$ em meio alcalino.

Quando a resina de troca catiônica AG 50W-X8, na forma hidrogênio é usada como agente de dissolução do carbonato de bário, ela se comporta como um ácido insólúvel e paralelamente desenvolve sua função de trocador de cátions, removendo os íons bário da solução de dissolução. O ácido resultante da troca de íons de bário por íons hidrogênio é o $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-$. O processo de dissolução pode ser descrito pelas equações abaixo:



A dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ no sistema HR/água é especialmente útil quando se quer fazer análises cromatográficas na presença de traços de ácidos orgânicos (A^-) da solução de dissolução (equação 4.4)



Todos os resultados das análises cromatográficas apresentadas neste trabalho, foram obtidos a partir da dissolução das amostras de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ em resina e água. Entretanto, analisamos amostras de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ dissolvidas em EDTA- Na_4 0,05M, HClO_4 0,5M e H_3CCOOH 0,5M para nos certificar que o método de dissolução que desenvolvemos era realmente mais adequado para nossas análises.

4.4 - SELEÇÃO DO EMPACOTAMENTO CROMATOGRÁFICO

4.4.1 - Descrições gerais

Os trocadores orgânicos utilizados em cromatografia de troca iônica, compreendem uma matriz de estrutura polimérica ligada a grupos ativos ionizáveis. A parte ionizável dos grupos ativos pode ser trocada por íons da fase móvel de carga semelhante, sendo preservada a eletroneutralidade. Os trocadores orgânicos, também podem ser usados para sorver compostos neutros na matriz da resina. Ambas as propriedades correspondem a comportamentos cromatográficos específicos descritos neste trabalho.

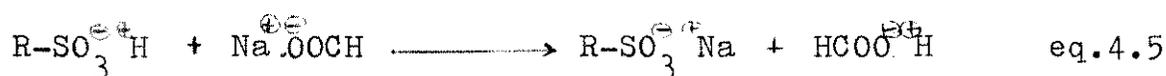
A seleção do empacotamento para cromatografia de troca iônica é determinada principalmente pela natureza das espécies do soluto. Ácidos fracos, tais como os ácidos carboxílicos, podem ser determinados em sua forma completamente ionizada usando resina de troca aniônica fortemente básica (49). Em cromatografia de troca iônica juntamente com as forças eletrostáticas que ocorrem entre o contra-íon e o grupo ativo, podem ocorrer interações sorptivas com a matriz da resina (50). Em certos casos, somente a segunda propriedade da resina é usada como mecanismo de separação. A sorpção de ácidos carboxílicos sobre resinas de troca catiônica fortemente ácida ocorre sem que haja processos de troca iônica (51).

4.4.2 - Resinas porosas

As resinas de troca iônica consistem de uma matriz sólida, porosa, preparada pela copolimerização do estireno e divinilbenzeno (DVB), ligada quimicamente a grupos

ativos (52). A matriz é insólúvel na maioria dos solventes de laboratório e é quimicamente inerte. Entretanto, o contra-íon pode efetuar troca iônica com os íons da fase móvel. O comportamento químico das resinas de troca iônica é determinado pela natureza do grupo ativo ligado a matriz polimérica. O grupo ativo que interage com os cátions da fase móvel é um trocador catiônico; e o grupo ativo que interage com os ânions da fase móvel é um trocador aniônico (53), figura 4.3. Ainda, em relação ao grupo ativo as resinas são denominadas fortes ou fracas.

As resinas de troca aniônica fortemente básicas (p.e. $-\text{CH}_2\overset{\oplus}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3\overset{\ominus}{\text{OOCCH}_3}$) interagem com espécies aniônicas fortes e fracas. Da mesma forma que as resinas de troca catiônica fortemente ácidas (p.e. $-\text{SO}_3^{\ominus}\text{H}$) interagem com espécies catiônicas fortes e fracas. Ambas as resinas têm a capacidade de desdobrar sais. A reação de desdobramento de um sal por uma resina de troca catiônica, pode ser descrita como na equação abaixo:



As resinas de troca aniônica fracamente básicas (p.e. $-\overset{\oplus}{\text{N}}\overset{\ominus}{\text{OOCCH}_3}$) não interagem com os ânions dos sais de bases fortes, bem como as resinas de troca catiônica fracamente ácidas (p.e. $-\text{COO}^{\ominus}\text{H}^{\oplus}$) não interagem com os cátions de sais de ácidos fortes. Ambas as resinas não têm a capacidade de desdobrar sais. As resinas de troca aniônica fracamente básicas interagem com os ânions de bases fortes, assim como as resinas de troca catiônica fracamente ácidas interagem com os cátions de ácidos fortes livres em solução (49).

O grau de cruzamento de uma resina porosa é dado pelo percentual de massa de DVB na composição do copolímero, o qual pode variar de 1 a 16% (simbolicamente X1 a X16), se bem que 8% seja o grau de cruzamento mais comum (50). A

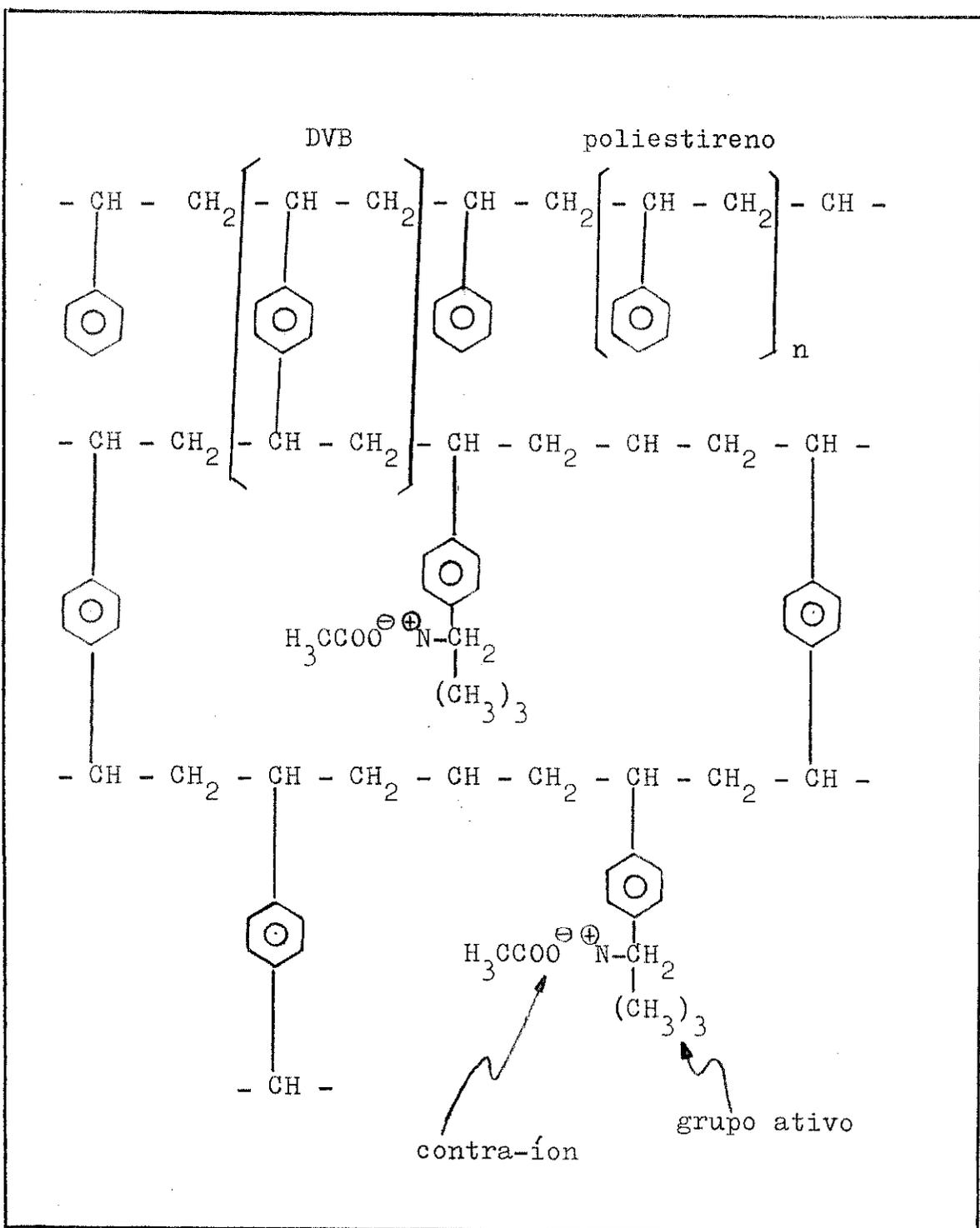


Fig. 4.3 - Resina de troca aniônica fortemente básica, com matriz de poliestirenodivinilbenzeno- amina quaternária na forma acetato. Se o grupo ativo/contra-íon for o ácido sulfônico, $-\text{SO}_3^\ominus \oplus \text{H}$, temos a estrutura de uma resina de troca catiônica fortemente ácida. (Reprodução modificada de Raitt (52)).

extensão do cruzamento do copolímero aumenta a rigidez da estrutura e torna-a mais seletiva, entretanto diminui a porosidade e a velocidade de difusão (velocidade de transferência de massa entre a fase móvel e a fase estacionária).

Geralmente, os grânulos da resina são esféricos e seu diâmetro pode variar de 1 mm até 0,040 mm (47). Os grânulos são dimensionados através das malhas de uma peneira; a malha varia inversamente proporcional ao diâmetro dos grânulos, malha 16 até 400 (39, 55). Para o empacotamento das colunas analíticas utilizam-se grânulos mais finos (53).

A capacidade de troca das resinas é determinada pelo número de grupos ativos. Ela pode ser expressa pelo número de equivalentes por massa de resina seca ou equivalentes por volume de resina hidratada (53). A capacidade das resinas porosas é da ordem de meq/g ou meq/ml (38).

As resinas porosas AG 1-X8 e AG 50W-X8 são empregadas no desenvolvimento deste trabalho para a separação de ácidos carboxílicos. Em cromatografia de troca aniônica, utilizamos a resina de troca aniônica fortemente básica, AG 1-X8; e para a separação por cromatografia de exclusão/partição, utilizamos a resina de troca catiônica fortemente ácida, AG 50W-X8.

4.4.3 - Resinas peliculares

Nas resinas peliculares a fase estacionária ativa é uma película porosa de aproximadamente 0,020 mm que envolve esferas de vidro de diâmetro entre 0,030 mm e 0,045 mm (39). Este tipo de empacotamento reduz a distância que as espécies do soluto devem viajar por difusão entre a fase estacionária e a fase móvel, produzindo cromatogramas com zonas de pico mais estreitas. Por outro lado, como a massa

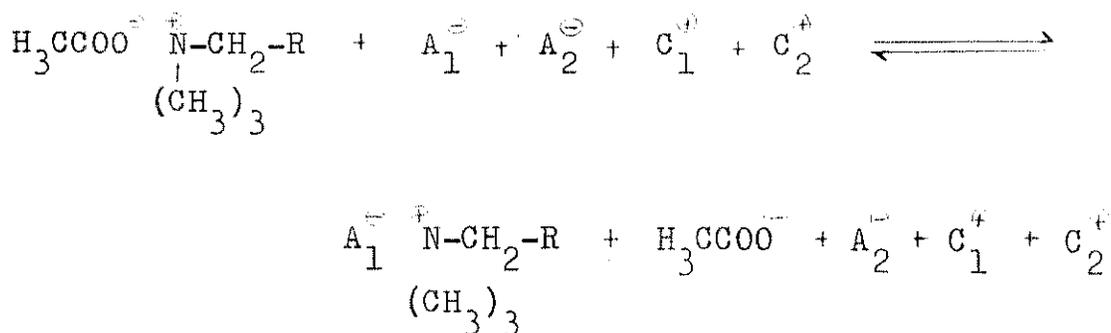
de material cromatograficamente ativa é pequena, a capacidade de dessas resinas é baixa (aprox. 0,10 meq/g) (40). Somente pequenas quantidades do soluto podem ser analisadas e são necessários eluentes fracos para evitar a sobreposição dos picos numa única região do cromatograma (39, 40). Resinas peliculares são adequadas para análises de traços (39).

Uma coluna empacotada com resina pelicular de troca aniônica fortemente básica, Vydac, foi utilizada para fazer separações cromatográficas de ácidos carboxílicos, no desenvolvimento deste trabalho.

4.5 - CROMATOGRAFIA DE TROCA ANIÔNICA

4.5.1 - Comportamento das resinas de troca aniônica

As resinas de troca aniônica fortemente básicas AG 1-X8 e Vydac, mediante a presença de íons do soluto e da fase móvel estabelecem o equilíbrio da equação abaixo:



eq.4.6

onde o grupo ativo é uma amina quaternária e o contra-íon é

o ânion acetato. A_1^- são ânions do soluto e A_2^- são ânions da fase móvel; A_1^- e A_2^- disputam competitivamente interações com o grupo ativo. Essas interações são de natureza puramente eletrostática (54). C_1^+ e C_2^+ são cations do soluto e da fase móvel respectivamente. Frequentemente, a fase móvel contém íons da mesma natureza que o contra-íon, ou seja, A_2^- é igual a ${}^-\text{OOCCH}_3$. (Aqui R representa a estrutura polimérica pela qual o grupo ativo está quimicamente ligado).

O equilíbrio estabelecido na equação 4.6, pode ser representado em termos de uma constante:

$$K = \frac{\left[\begin{array}{c} \text{H}_3\text{CCOO}^- \\ | \\ \text{N}^+-\text{CH}_2-\text{R} \\ | \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right] \left[\text{A}_1^- \right]}{\left[\text{A}_1^- \right] \left[\begin{array}{c} \text{N}^+-\text{CH}_2-\text{R} \\ | \\ (\text{CH}_3)_3 \end{array} \right] \left[\text{H}_3\text{CCOO}^- \right]} \quad \text{eq.4.7}$$

onde K é denominado de "coeficiente de seletividade" que a resina possui em preferir um íon sobre o outro. Quanto maior o valor de K, mais fortemente o soluto iônico interage com o grupo ativo da resina. Na prática é mais conveniente prever o comportamento dos íons numa coluna, para dadas condições experimentais, através do coeficiente de distribuição D, que é definido como a razão da concentração do soluto na fase da resina pela concentração na fase móvel:

$$D = \frac{\text{Concentração do soluto na fase da resina}}{\text{concentração do soluto na fase móvel}} \quad \text{eq.4.8}$$

o valor D, pode ser relacionado com o volume do eluente requerido para deslocar um soluto numa coluna cromatográfica, que por sua vez, corresponde a um tempo de retenção característico. Neste trabalho apresentamos os resultados em termos do tempo de retenção.

4.5.2 - Aparelhagem para as análises cromatográficas de troca aniônica

Iniciamos nossa pesquisa de determinação dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, dissolvido em solução aquosa, utilizando o método de separação de troca aniônica com gradiente linear de concentração de acetato de amônio/água DI.

A aplicação desse método envolve o uso da aparelhagem construída pela Instrumentation Specialities Company (ISCO), figura 4.4. Esta aparelhagem é equipada de dois reservatórios cilíndricos A e B, de mesmo raio, os quais contém água DI e acetato de amônio respectivamente. Ambos estão acoplados a um sistema de transmissão comum, que controla a velocidade de fluxo, a programação de mistura das soluções em 50 etapas e o tempo de duração do programa. Embora a variação da concentração de acetato de amônio seja aumentada em etapas discretas, sua função pode ser aproximada a uma linha reta de inclinação α , figura 4.5.

As soluções dos reservatórios são transferidas por meio de dois pistões P_A e P_B para o misturador dinâmico. A mistura das duas soluções que constituem a fase móvel, é transferida continuamente do misturador dinâmico para a coluna. No topo da coluna está localizado um septo injetor de amostras. No terminal da coluna, uma fotocela acoplada a um monitor controla o volume de cada fração eluída. As frações são coletadas automaticamente (57).

Sempre mantivemos constante o número de etapas do programa e o percentual de mistura acetato de amônio/água DI. As demais variáveis envolvidas na programação, são especificadas no experimento em discussão.

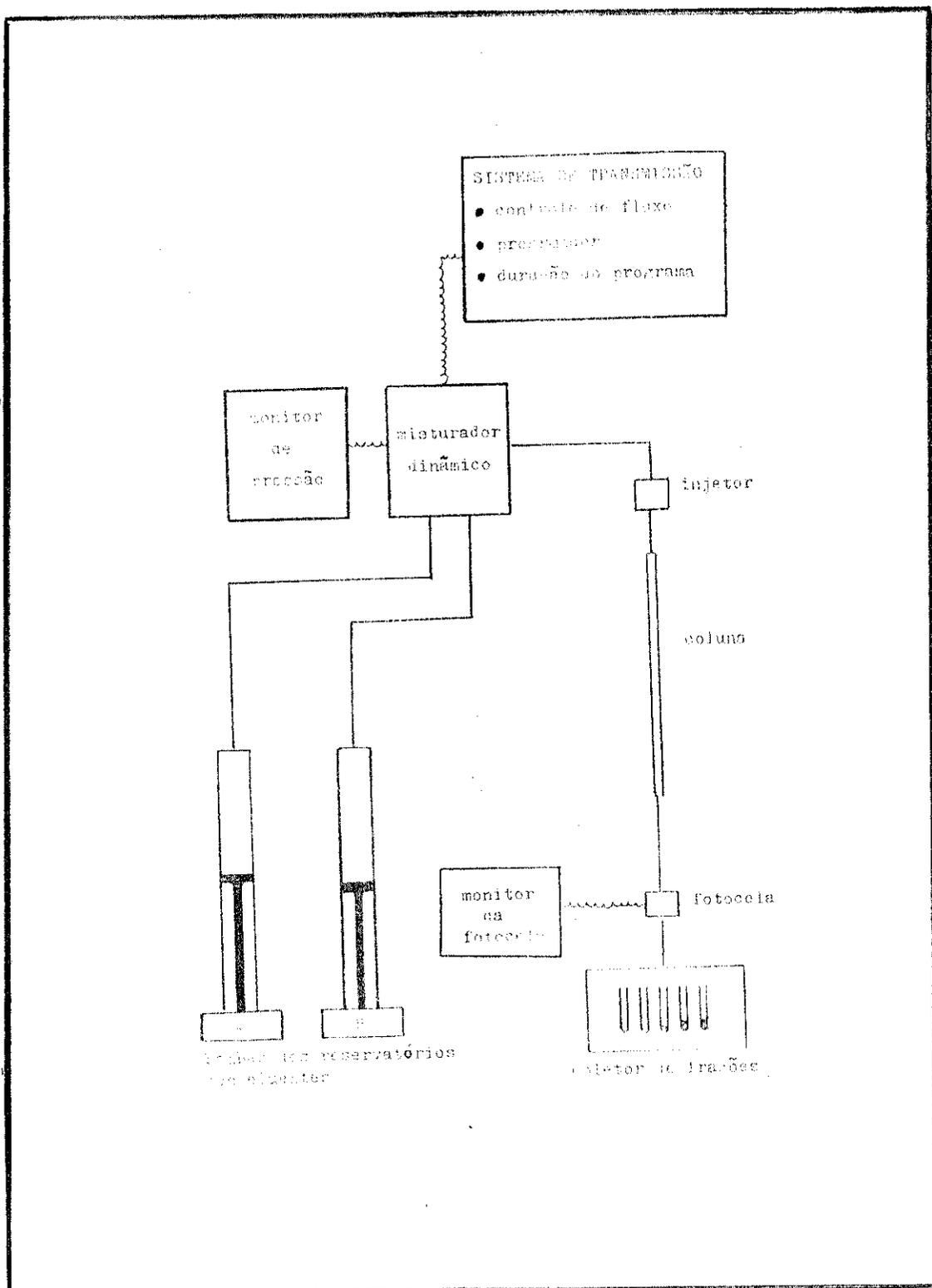


Fig. 4.4 - Aparelhagem ISCO para cromatografia de troca aniônica com gradiente linear da fase móvel.

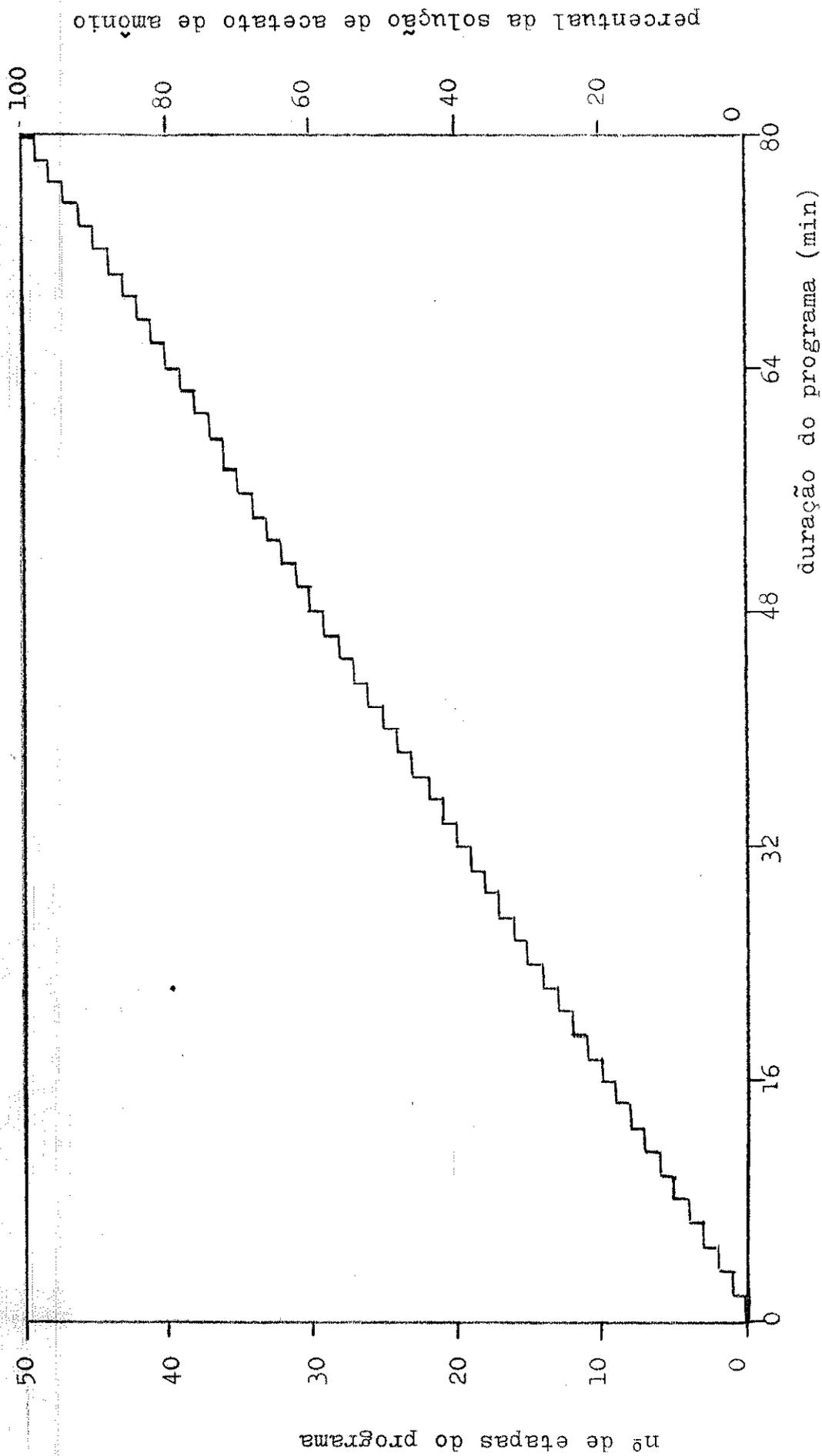


Fig. 4.5 - Diagrama do gradiente linear da fase móvel, acetato de amônio/águaDI. Duração do programa 80 minutos.

4.5.3 - Análises cromatográficas dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$

Numa coluna de 250 mm x 5,0 mm ϕ , empacotada com resina de troca aniônica AG 1-X8, injetamos 33% da solução de dissolução de 1 mg de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b).

Aplicamos um gradiente de eluição de acetato de amônio 0,5M/água DI, com duração de 4 horas. Sob fluxo de 40 ml/h, eluímos 10 frações com água DI e 120 frações durante o programa. A cada 2 minutos coletamos frações de 2,5 ml.

Para efetuarmos a contagem da atividade no analisador de cintilação líquida, adicionamos 10 ml de coquetel Triton X-100 a cada fração. A seguir locamos frequência de contagem (cpm) versus tempo de retenção e obtivemos um radiocromatograma onde observamos duas regiões com 8,8 e 91,1 de atividade percentual e tempos de retenção 70 e 98 minutos respectivamente, figura 4.6.

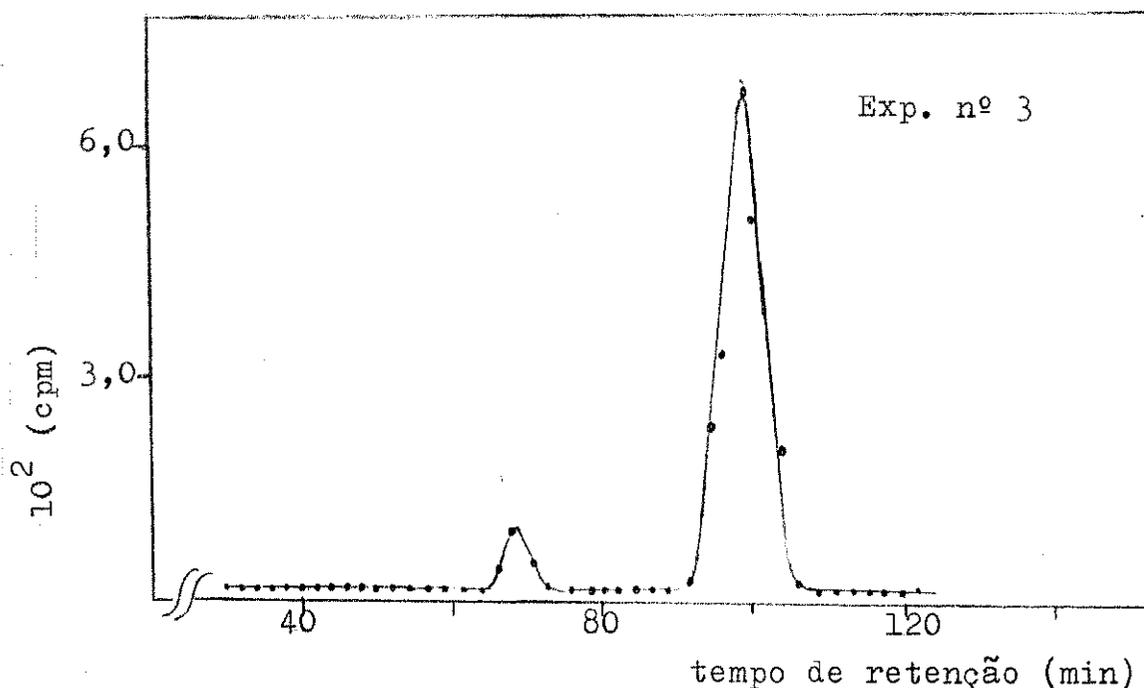


Fig.4.6 - Separação dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b) numa coluna empacotada com resina de troca aniônica, AG 1-X8, forma acetato. Dimensões da coluna: 250 mm x 5,0 mm ϕ . Gradiente: acetato de amônio 0,5M / água DI. Fluxo: 40 ml/h.

Concluimos que nessa amostra de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ há produtos de radiólise, entretanto o alto percentual de atividade concentrado numa única região do radiocromatograma nos indica claramente que devemos tentar fazer as separações em colunas cromatográficas com maior grau de seletividade.

Passamos a utilizar uma coluna empacotada com resina de troca aniônica, Vydac, na forma acetato, onde injetamos 66% da solução de dissolução de 2 mg de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b).

Aplicamos um gradiente de eluição de acetato de amônio 0,5M/água DI, durante 80 minutos. Sob fluxo de 20 ml/h, eluímos 25 frações durante o programa. A cada 3 minutos coletamos frações de 1 ml.

A cada fração adicionamos 10 ml de coquetel C-I para contagem da atividade. No radiocromatograma observamos duas regiões com atividade percentual de 3,6 e 96,3 e tempos de retenção de 22 e 44 minutos respectivamente, figura 4.7.

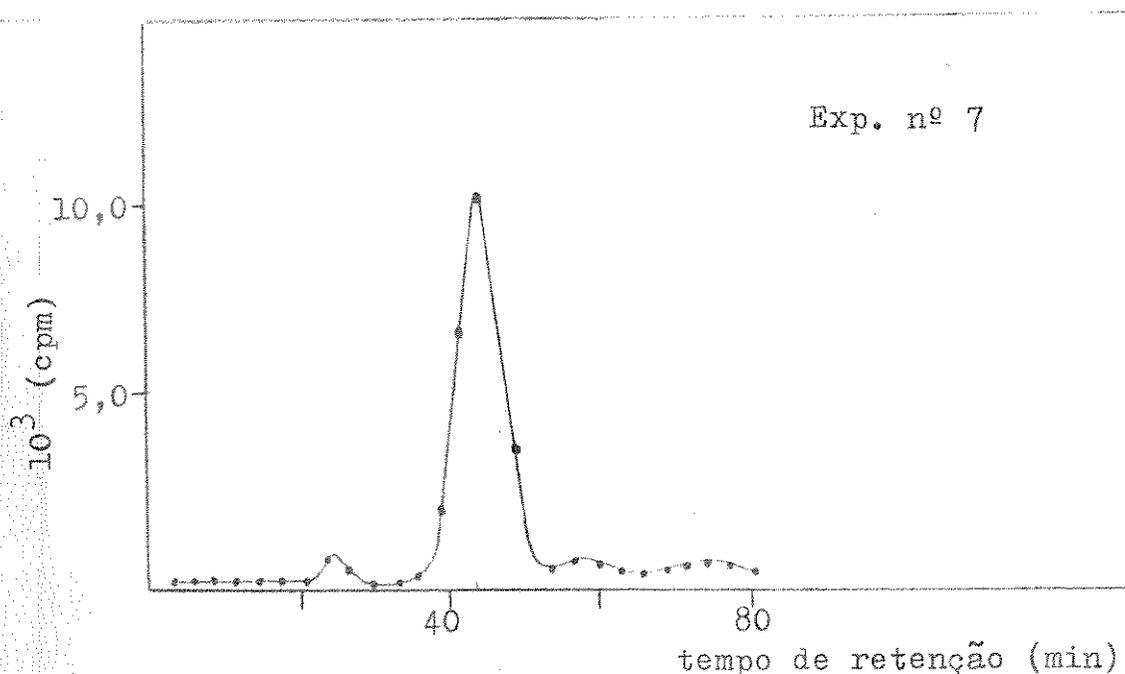


Fig. 4.7 - Separação dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b) numa coluna empacotada com resina de troca aniônica, Vydac, forma acetato. Dimensões coluna: 250 mm x 10 mm ϕ . Gradiente: acetato de amônio 0,5M/água DI. Fluxo: 20 ml/h.

Aplicamos o método radiométrico de identificação para tentarmos verificar a autenticidade das espécies que aparecem no radiocromatograma da figura 4.7.

Injetamos traçadores marcados com carbono-14 na coluna Vydac e aplicamos as mesmas condições de programação da análise da amostra de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$. Cromatografamos formiato- ^{14}C e acetato- ^{14}C em solução e em mistura (tabela 4.3). Após locarmos os radiocromatogramas observamos que o tempo de retenção desses radiotraçadores é igual. Isso nos leva a crer que também a coluna Vydac possui baixa resolução nessas condições experimentais, pois as espécies tendem a se localizar numa única região do radiocromatograma.

Posteriormente, viemos a saber que as condições ótimas de separação na coluna Vydac estão na faixa de concentração da fase móvel de 0,01 até 0,1M (40).

Tab. 4.3 - Tempo de retenção (t_r =minutos) dos radiotraçadores formiato- ^{14}C e acetato- ^{14}C em solução e mistura. Separação numa coluna empacotada com resina de troca aniônica Vydac na forma acetato.

Exp. nº	formiato- ^{14}C	acetato- ^{14}C
	t_r	t_r
16	44	-
17	-	44
18	44	44

4. 6 - CROMATOGRAFIA DE EXCLUSÃO/PARTIÇÃO

4.6.1 - Comportamento sorptivo das resinas de troca catiônica

Quando uma resina de troca iônica é colocada num beaker, em contato com uma solução aquosa que contém contra íons diferentes daqueles inicialmente ligados a resina, ocorre troca de íons até que seja alcançado o equilíbrio (53).

Se uma resina de troca iônica, está em contato com um eletrólito, que contém íons comuns aos contra-íons ela manifesta propriedades sorptivas juntamente com as de troca iônica. Supondo-se que a resina de troca iônica $R-SO_3^-H$, está em contato com uma solução de um eletrólito H^+A^- , não ocorre troca iônica e quando é alcançado o equilíbrio a concentração dos eletrólitos dentro da resina é menor do que a da solução externa. A exclusão de eletrólitos pode ser explicada pela teoria da membrana de Donnan (53).

A teoria de Donnan não se aplica aos não eletrólitos, pois estes se difundem facilmente através dos poros da resina e tendem ter a mesma concentração na fase da resina e na solução externa (53). Entretanto, há casos em que as moléculas do soluto são grandes em relação aos poros da resina e então ocorre exclusão estérica (49).

Neste texto, os termos eletrólito e não eletrólito são tomados relativamente, p.e., o ácido oxálico com K_i igual a $5,9 \times 10^{-2}$ é denominado eletrólito e o ácido acético com K_i igual a $1,75 \times 10^{-5}$ é não eletrólito.

Quando uma resina de troca iônica é colocada numa coluna, são definidas 3 partes: os grânulos porosos da resina, o volume ocluído nos grânulos da resina e o volume intersticial entre os grânulos da resina (59).

Se uma amostra que contém eletrólitos e não eletrólitos é cromatografada numa coluna de troca iônica e então os solutos são eluídos com água, aqueles compostos alta

mente ionizados são excluídos do interior da resina, desde que de acordo com o princípio de Donnan os eletrólitos fluem ao redor do grânulos da resina e passam através da coluna com o eluente frontal, emergindo quando o volume intersticial é deslocado. Os componentes fracamente ionizados tais como a maioria dos ácidos orgânicos emergem mais tarde que os eletrólitos, após o deslocamento do volume intersticial mais o volume ocluído (59).

A separação dos solutos eletrólitos daqueles não eletrólitos, numa coluna empacotada com resina de troca catiônica é chamada de exclusão de íons (58). Embora esta técnica não esteja diretamente ligada a de troca iônica, o fenômeno de exclusão de íons aumenta a utilidade das resinas de troca iônica (53, 58).

Juntamente com os efeitos da exclusão de íons existem diferenças nas tendências de vários solutos fracamente ionizados serem retidos na fase da resina. Estas diferenças são devidas as atrações polares entre os grupos funcionais e as forças de van der Waals entre o soluto não eletrólito e a matriz da resina. O resultado é a partição dos solutos entre o líquido ocluído e o líquido intersticial. A partição é descrita como o coeficiente de distribuição $K = C_r / C$, onde C_r é a concentração de um soluto na fase da resina e C é a concentração do mesmo soluto na fase móvel (59). Outros fatores, tais como a natureza e concentração dos solutos afetam as diferenças da retenção dos solutos na fase da resina (59).

Alguns dos fatores envolvidos nos processos de partição de solutos não eletrólitos foram estudados por Reichenberg e Wall (60), quando desenvolveram um trabalho sobre a partição de ácidos fracos, tais como ácido acético, ácido propiônico e ácido butirico em resinas de troca iônica de poliestireno-divilbenzeno-ácido sulfônico. Eles observaram que a partição é influenciada pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e dos grupos polares do soluto, e que

os fatores que influenciam essa partição são: (a) a solvatação dos grupos polares da resina, estimulando a partição pela diferença de polaridade dos solutos, (b) as interações de London entre a parte hidrocarbonada do soluto e os núcleos benzênicos da matriz da resina e (c) as atrações polares entre os grupos funcionais dos solutos (as interações (b) e (c) são comumente conhecidas como forças de van der Waals (61, 62)).

Os grupos polares (na discussão de Reichenberg e Wall, os grupos $-SO_3^{\ominus}H^{\oplus}$ são chamados de grupos polares) da resina são hidratados as custas de 4 moléculas de água (60), conseqüentemente a resina diminui sua polaridade e assim os solutos se difundem mais facilmente no interior da resina. Neste caso a partição se dá pelo processo de fase reversa , onde a resina é não polar e os solutos são polares. Quanto menos polar é o soluto mais ele é retido na fase da resina, dessa forma o coeficiente de partição aumenta na seguinte ordem: ácido acético < ácido propiônico < ácido butírico.

4.6.2 - Aplicações analíticas das resinas de troca catiônica (Revisão bibliográfica)

Os processos de exclusão de íons bem como a partição de solutos não iônicos em resinas de troca iônica são descritos principalmente como unidade de operação nas separações cromatográficas. Assim podemos encontrar diversos trabalhos sobre sua aplicação analítica.

Harlow e Morman (63), apresentam dados relativos ao tempo de retenção de uma série de ácidos de diferentes forças ácidas, os quais podem ser separados por cromatografia de exclusão de íons/partição. Eles desenvolveram um mé-

todo para a separação e titulação automática de ácidos usando uma coluna de 500 mm x 8 mm ϕ , empacotada com Dowex 50W X-12, malha 200-300, sob fluxo de água destilada de 12 ml/h. O ácido eluído é titulado automaticamente e o volume de titulante é registrado em função do tempo. Harlow e Morman não fizeram correlações definidas entre o tempo de retenção dos ácidos de diferentes estruturas e grupos funcionais e qualquer propriedade. Entretanto, fizeram algumas generalizações para classes individuais de ácidos. Membros de séries homólogas de ácidos alifáticos monocarboxílicos, tais como o ácido fórmico, acético, propiônico, n-butírico e valérico são eluídos em ordem crescente de seu peso molecular e em ordem decrescente de sua força ácida. Ácidos dicarboxílicos eluem mais rapidamente que os ácidos monocarboxílicos de mesmo número de átomos de carbono, p.e., o ácido oxálico elue antes do ácido acético, o ácido malônico antes do ácido propiônico e o ácido succínico antes do ácido butírico. Um grupo α -ceto acelera o tempo de retenção de um ácido em relação ao monocarboxílico de mesmo número de átomos de carbono, p.e., o ácido pirúvico elue antes do ácido propiônico, o ácido α -ceto butírico antes do ácido butírico. Um grupo hidroxila parece ter um efeito imprevisível, desde que o ácido glicólico elue antes do ácido acético, o ácido lactíco antes do ácido propiônico mas o ácido α -hidroxibutírico elue depois do ácido butírico. Harlow e Morman catalogaram o tempo de retenção de aproximadamente 50 ácidos, tomando como referência o ácido acético. Eles sugerem que a técnica empregada seja aplicada para misturas de ácidos que não podem ser analisadas diretamente por titulação não aquosa (63).

Metha e outros (64) separaram misturas de ácidos carboxílicos, quando eluídas com água destilada, numa coluna cromatográfica empacotada com resina de troca catiônica Amberlite IRC 50, na forma hidrogênio. Eles observaram que

um segundo grupo carboxílico, um grupo α -ceto ou uma hidroxila numa molécula de um ácido carboxílico pode reduzir a extensão da partição em relação ao ácido monocarboxílico correspondente. Por exemplo, os α -ceto ácidos de misturas binárias tais como ácido pirúvico/ácido propiônico e ácido α -cetoglutárico/ácido glutárico são eluídos antes.

Traços de compostos orgânicos foram determinados quantitativamente por cromatografia de exclusão de íons, quando Goodman e outros utilizaram uma microcela condutométrica para monitorar os ácidos eluídos numa coluna cromatográfica de 500 mm x 10 mm ϕ , empacotada com resina troca catiônica na forma hidrogênio, Amberlite CG 120, sob fluxo de 30 ml/h. Eles observaram que a primeira região do cromatograma corresponde ao volume de retenção do complexo proteína/carbohidrato e que as demais regiões correspondem aos ácidos carboxílicos presentes na amostra, os quais foram identificados pelo volume de retenção característico. Dessa forma a sequência de eluição dos ácidos foi a seguinte: láctico, fórmico, acético, propiônico, butírico e valérico (65).

4.6.3 - Análises cromatográficas dos produtos de radiólise do $Ba^{14}CO_3$

O método de separação que utilizamos, consiste no emprego de uma coluna de 2000 mm x 5,5 mm ϕ , empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio, onde usamos somente água DI para a fazermos as eluições. Utilizamos este método para a separação de traços de ácidos orgânicos presentes em amostras de $Ba^{14}CO_3$.

As características e quantidades de $Ba^{14}CO_3$ de cada uma das 8 amostras que analisamos estão descritas na tabela 4.4.

Tab. 4.4 - Variáveis envolvidas nas análises das amostras de Ba¹⁴CO₃.

Identidade da amostra	A.E. (μ Ci/mg)	tempo de estocagem	Ba ¹⁴ CO ₃ (mg)	HR (ml)	água (ml)	Exp. nº	tempo de dissolução (min)	volume injetado (ml)	atividade no radiocromatograma (cpm)
b	25,3	5 anos	5,0	0,1	0,05	40	60	0,025	5000
c	25,3	4 anos	5,0	0,1	0,05	25	30	0,025	7000
						30	60	0,025	5000
d	0,18	22 anos	70,0	1,0	0,5	42	60	0,100	13000
e	0,06	2 meses	40,0	0,2	0,10	50	15	0,010	2200
						47	45	0,010	-
f	0,005	15 anos	100,0	1,0	0,5	51	15	0,250	-
g	0,008	28 anos	100,0	1,0	0,5	52	15	0,250	-
h	56,5	23 anos	1,0	0,1	0,05	65	60	0,025	3500

4.6.4 - Identificação dos produtos de radiólise por métodos radiométricos

(a) Aparelhagem

Para fazermos as identificações por métodos radiométricos nas análises por cromatografia de exclusão/partição somente alguns componentes da aparelhagem ISCO são mantidos operando (figura 4.8.a). O eluente entra na coluna analítica impulsionado pela bomba A, sob fluxo de 20 ml/h, injetamos a amostra na coluna através do septo localizado no topo da coluna e calibramos o monitor da fotocela para coletar frações de 0,33 ml por minuto.

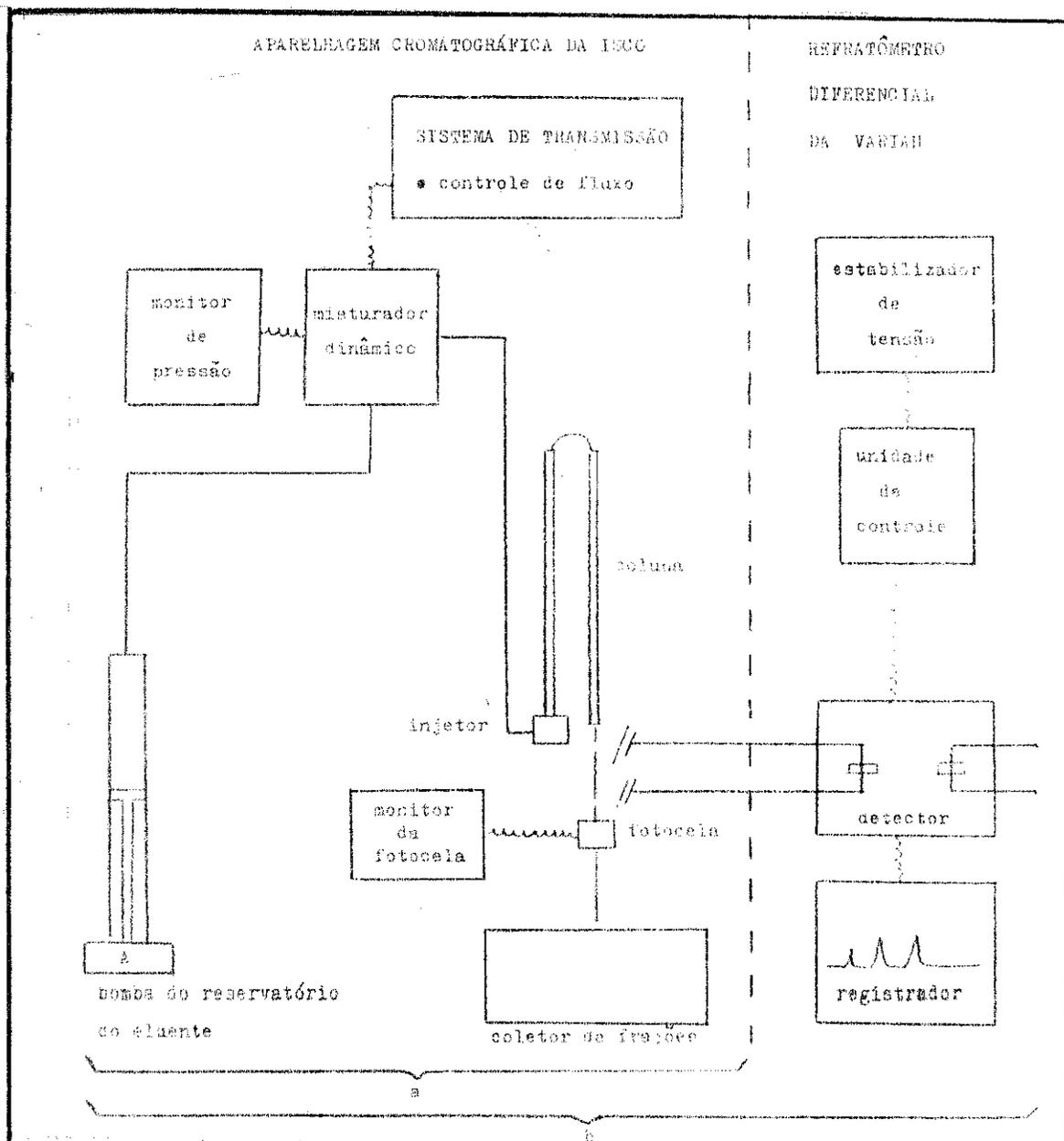


Fig. 4.8 - Aparelhagem para cromatografia de exclusão/partição: 4.8.a - para identificações radiométricas e 4.8.b - para identificações refratométricas.

(b) - Análises e identificações

A identificação dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ por métodos radiométricos, consiste em comparar o tempo de retenção das espécies determinadas no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ com o dos radiotraçadores marcados com carbono-14.

Inicialmente, analisamos a solução de dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b, tabela 4.4) e detectamos pelo menos 3 espécies estáveis em solução aquosa. O radiocromatograma da análise dessa amostra está representado na figura 4.9.

Fizemos a identificação dos produtos de radiólise estáveis em solução aquosa, por comparação do tempo de retenção dos radiotraçadores marcados com carbono-14, em solução e numa mistura composta de ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acético. Através dos resultados das tabelas 4.5 e 4.6, observamos que há coincidência na sequência e tempo de retenção dos produtos de radiólise e dos radiotraçadores que efluem da coluna analítica. Assim é muito provável que a identidade dos produtos seja a mesma que a dos radiotraçadores de tempo de retenção correspondente.

Eventualmente observamos a presença de uma 4a. espécie (tabela 4.5), trata-se possivelmente do $^{14}\text{CO}_3^{-2}$ que em solução aquosa está sob a forma de $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-/\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$. Chegamos a essa conclusão, baseados no tempo em que a amostra permanece na câmara de dissolução. Observamos que o nível de atividade dessa espécie é proporcional ao tempo em que a amostra permanece na câmara de dissolução e para intervalos de tempo superiores a 30 minutos não é detectada.

Posteriormente, cromatografamos o radiotraçador $\text{NaH}^{14}\text{CO}_3$ e observamos que este possui o mesmo tempo de retenção que a espécie $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-/\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$.

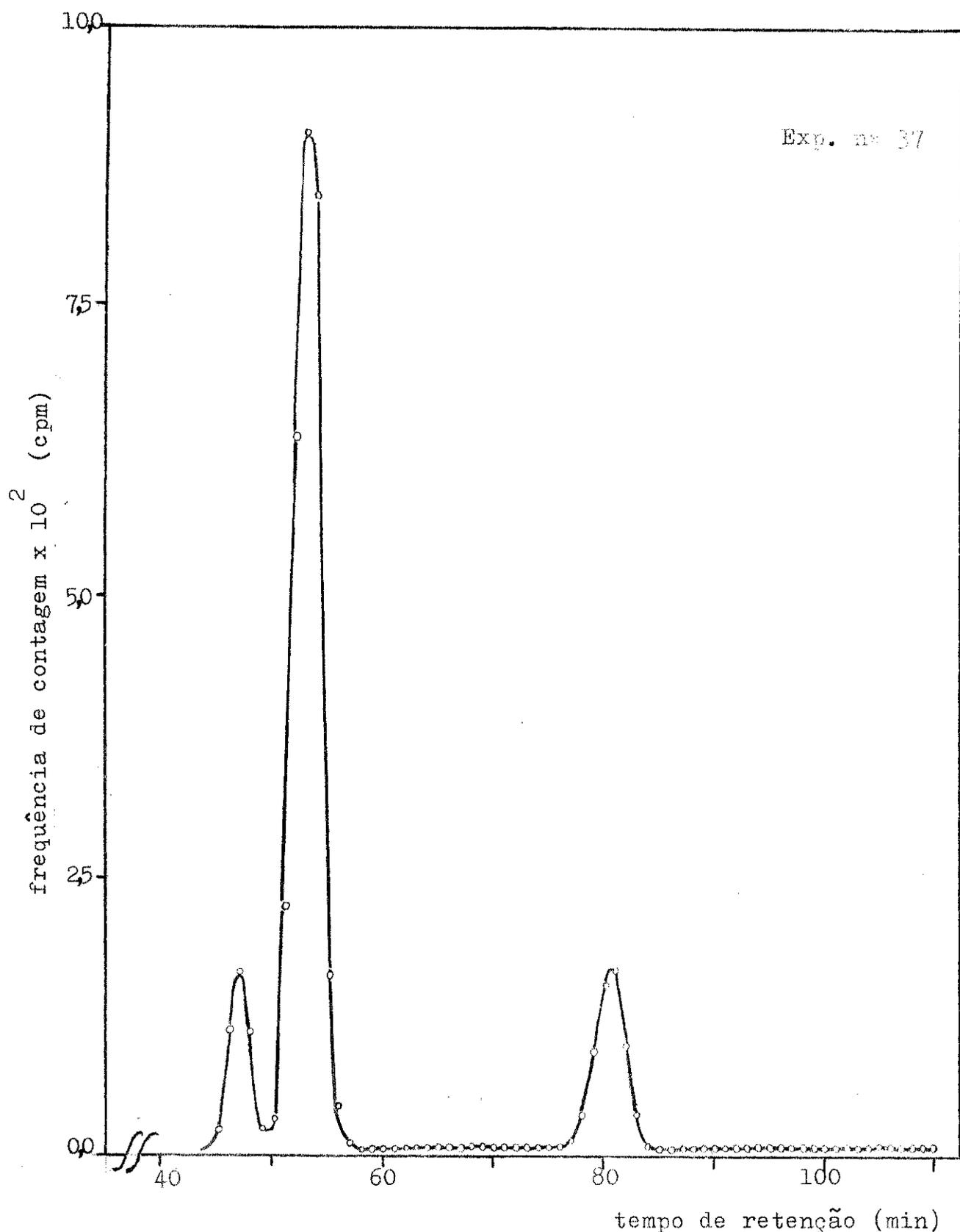


Fig. 4.9 - Separação dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b), numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio. Dimensões da coluna: 2000 mm x 5,5 mm \varnothing . Eluente: água DI. Fluxo 20 ml/h.

Tab. 4.5 - Tempo de retenção (t_r =minutos) e atividade percentual (A%) dos produtos de radiólise encontrados no $Ba^{14}CO_3$ (amostra b). Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio.

Exp. nº	1a. espécie		2a. espécie		3a. espécie		4a. espécie	
	t_r	A%	t_r	A%	t_r	A%	t_r	-
25	47	114	54	688	76	138	114	-
37	47	105	54	692	81	151	-	-

Tab. 4.6 - Tempo de retenção (t_r =minutos) dos radiotraçadores marcados com carbono-14, em solução e em mistura. Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio.

Identidade do radio-traçador	ácido oxálico- ^{14}C	ácido fórmico- ^{14}C	ácido acético- ^{14}C	bicarbonato- ^{14}C
Exp. nº	t_r	t_r	t_r	t_r
29	46	-	-	-
26	-	50	-	-
27	-	-	75	-
28	-	-	-	114
30	46	52	78	117

4.6.5 - Identificação dos produtos de radiólise por métodos refratométricos

(a) - Aparelhagem

Para fazermos as identificações por métodos refratométricos nas análises por cromatografia de exclusão/partição, acoplamos o refratômetro diferencial "Aerograph" da Varian à aparelhagem da ISCO utilizada nas análises radio-métricas (figura 4.8.b, pag. 54).

Neste caso, o líquido efluente da coluna é monitorado diretamente para a microcela do refratômetro diferencial, antes de coletarmos as frações. O detector do refratômetro diferencial mede quantitativamente e continuamente a diferença do índice de refração entre o líquido da cela de referência e o da cela da amostra. Sempre enchemos a cela de referência com o eluente puro e na cela da amostra passa o eluído, que eflue continuamente da coluna. A diferença do índice de refração entre o eluente puro e o eluído é impressa num registrador de fita de papel, sob velocidade de 12 cm/h. Calibramos a unidade de controle do refratômetro diferencial, para que a deflexão causada pelos solutos que efluem da coluna estivessem dentro dos limites da fita do registrador (20 cm).

Antes de fazermos as análises das amostras, a aparelhagem foi testada para verificar a reprodutibilidade dos resultados em relação a concentração de cada um solutos. Usamos soluções orgânicas em várias concentrações para verificar a altura de pico e o desvio do tempo de retenção tolerável, até obtermos os melhores refratogramas. Como o detector do refratometro diferencial é sensível na faixa de concentração de ppm, temos que adicionar solutos nessa faixa de concentração à solução de dissolução do $Ba^{14}CO_3$, antes de fazermos as análises cromatográficas (a concentração dos produtos de radiólise é da ordem de ppb).

(b) - Análises e identificações

O princípio de identificação dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ por refratometria, baseia-se no fato que o aumento de concentração na solução injetada na coluna cromatográfica, causa deslocamento do tempo de retenção de um determinado soluto, devido ao aumento na taxa de interações que a resina deve sofrer com o mesmo soluto. Entretanto, se se trata de solutos altamente ionizados, tal como o ácido oxálico, a resina AG 50W-X8 do empacotamento da coluna analítica é pouco sensível ao aumento de concentração. Este fato pode ser observado através dos resultados apresentados nas tabelas 4.7 e 4.8.

Para verificarmos a autenticidade dos produtos de radiólise, através deste método, adicionamos soluções não radioativas, chamadas carregadores, à solução de dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b) antes de fazermos as análises cromatográficas por exclusão/partição.

Através do metanol carregador, observamos a ausência de metanol- ^{14}C . O formaldeído carregador também não desloca nenhuma espécie radioativa. Da mesma forma que os ácidos glicólico, glioxílico e propiônico não deslocam nenhuma espécie. Outros teste mostram que a atividade do carbono-14, segue os carregadores ácido oxálico, ácido fórmico ácido acético e bicarbonato (tabela 4.8).

O deslocamento das espécies radioativas pela adição de carregadores também pode ser observado através das figuras 4.9 e 4.10. Na figura 4.10 ocorre alargamento das regiões de pico das espécies que são separadas pelo mecanismo de partição (ácido fórmico e ácido acético), a região de pico onde o mecanismo de exclusão de íons é predominante sofre menor alargamento (ácido oxálico).

Tab- 4.7 - Tempo de retenção (t_r =minutos) dos carregadores em solução e em mistura. Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio.

	identidade dos carregadores	ácido oxálico	ácido fórmico	ácido acético	bicarbonato
Exp. nº	concentração dos carregadores	tempo de retenção			
31	0,010 ml - 1M	47	-	-	-
32	0,015 ml - 1M	-	92	-	-
33	0,010 ml - 1M	-	-	102	-
34	0,025 ml - 1M	-	-	-	123
35	em mistura	48	93	105	125

Tab. 4.8 - Tempo de retenção (t_r =minutos) dos produtos de radiólise do $Ba^{14}CO_3$ (amostra b) com adição de carregadores. Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio.

	identidade dos carregadores	ácido oxálico	ácido fórmico	ácido acético	bicarbonato
Exp. nº	natureza da amostra	tempo de retenção			
64	sol. de dissol. carregadores	49	86	105	-

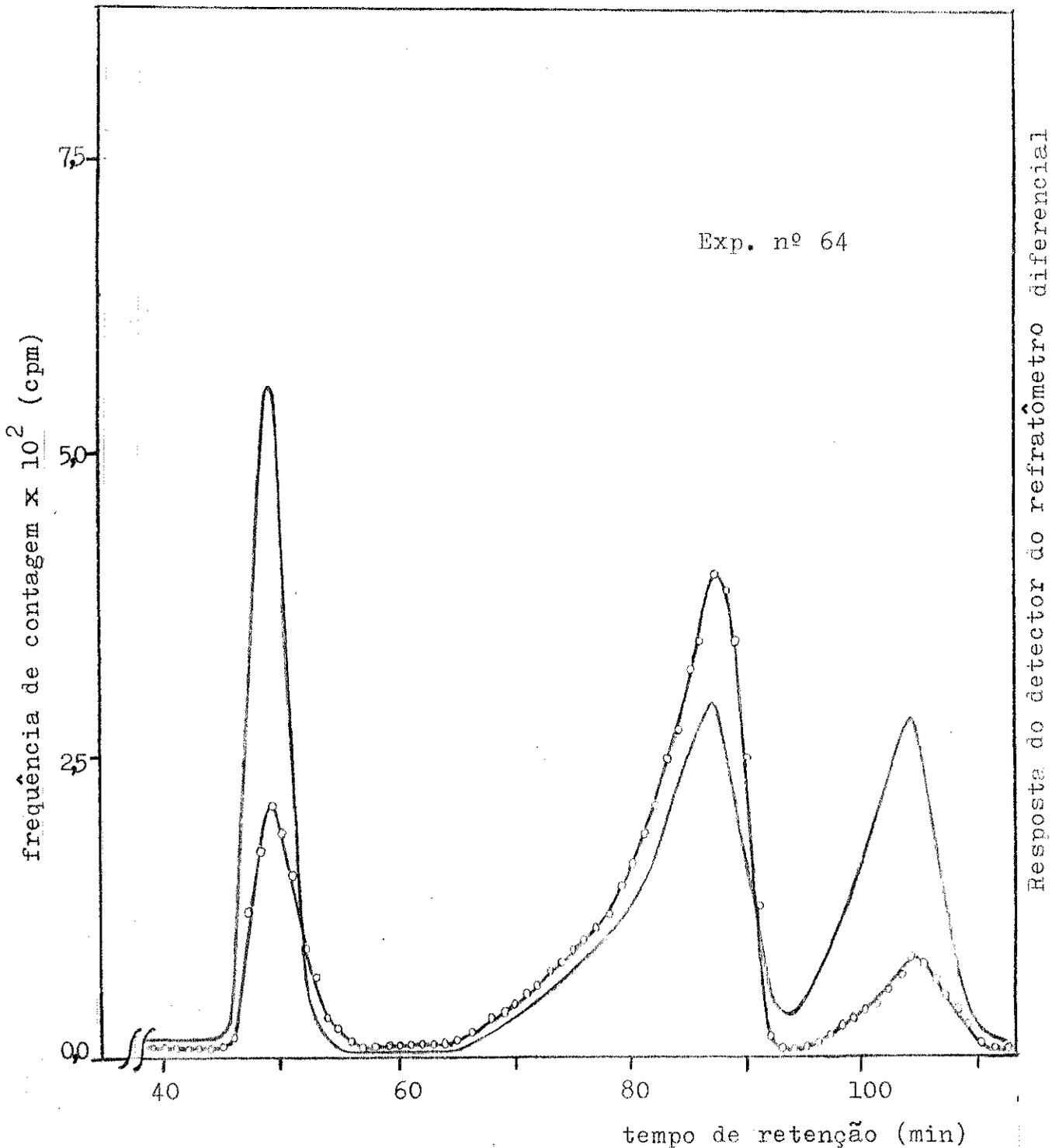


Fig.4.10 - Deslocamento do tempo de retenção dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b) pela adição de 0,010 ml de ácido oxálico 1M, 0,015 ml de ácido fórmico 1M e 0,010 ml de ácido acético 1M. Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio. Dimensões da coluna: 2000 mm x 5,5 mm \varnothing . Eluente: água DI. Fluxo: 20 ml/h. (—○—) radiocromatograma, (—) refratograma.

Assim que padronizamos o método de determinação e identificação dos produtos de radiólise, passamos a analisar as outras amostras de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

O $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra c) tal como o $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra b) é procedente da NEN e possui atividade específica de 25,3 $\mu\text{Ci}/\text{mg}$. Entretanto, a amostra c, permaneceu armazenada um ano mais que a amostra b.

Parece que a variação do tempo de estocagem pode induzir mudanças na distribuição da atividade de carbono-14. Tudo indica que ocorreram reações que favoreceram a formação da espécie acetato- ^{14}C . Podemos verificar essas observações através dos resultados das tabelas 4.5 e 4.9.

Tab. 4.9 - Tempo de retenção (t_r =minutos) e atividade percentual (A%) dos produtos de radiólise encontrados no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra c). Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio.

	1a. espécie		2a. espécie		3a. espécie	
identidade do produto	ácido oxálico		ácido fórmico		ácido acético	
Exp. nº	t_r	A%	t_r	A%	t_r	A%
40	46	13,5	55	66,6	83	19,8

O $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra d) permaneceu armazenada por período superior a 20 anos.

Supomos que durante este período ocorreram reações entre os radicais existentes no carbonato sólido, que favoreceram a formação da espécie acetato- ^{14}C (tabela 4.9).

Tab. 4.9 - Tempo de retenção (t_r =minutos) e atividade percentual (A%) dos produtos de radiólise encontrados no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra d). Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio.

	1a. espécie		2a. espécie		3a. espécie	
identidade do produto	ácido oxálico		ácido fórmico		ácido acético	
Exp. nº	t_r	A%	t_r	A%	t_r	A%
42	44	1,6	59	2,6	90	95,5

O $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra e), foi irradiada a 0°C , durante 8 horas pela fonte de ^{60}Co do irradiador "Gamma-beam 650" (67).

Através das análises cromatográficas de exclusão partição, detectamos somente uma espécie com tempo de retenção igual a 118 minutos. Por comparação do tempo de retenção observamos que pode se tratar da espécie $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-/\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$. Posteriormente analisamos a solução de dissolução juntamente com uma mistura de carregadores, composta de ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético e bicarbonato. A espécie marcada foi deslocada pelo carregador bicarbonato, para um

tempo de retenção igual a 136 minutos. Só observamos essa espécie quando o $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ permanece na câmara de dissolução por intervalos de tempo inferiores a 15 minutos (exp. nº50 tabela 4.4, pag.53).

Possivelmente há formação de produtos de radiólise devido a ação da radiação gama. Entretanto, nós não detectamos nenhum desses produtos porque a solução de dissolução a ser analisada possui nível de atividade muito baixo e nosso método de análise cromatográfica não possui sensibilidade para a detecção de espécies em concentrações abaixo de ppb (exp. 47, tabela 4.4, pag.53).

Verificamos fatos semelhantes com o $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ das amostras f e g. A solução de dissolução de ambas as amostras possui nível de atividade muito baixo, de modo que não detectamos nenhum produto de radiólise. (tabela 4.4, pag.53).

4.7 - RENDIMENTO QUÍMICO "VALOR G"

Analisamos o $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra h) e identificamos seus produtos de radiólise, pelo método refratométrico de identificação. Observamos que os carregadores ácido oxálico ácido fórmico e ácido acético deslocaram atividade do carbono-14 (figura 4.11).

Conhecendo-se a razão isotópica ($^{14}\text{C}/^{14}\text{C} + ^{12}\text{C}$) e a data exata de fabricação dessa amostra nos foi possível calcular o rendimento químico em termos do "valor G" de cada um desses produtos.

Os procedimentos experimentais aplicados para se obter dados que possibilitam calcular o valor G, são muito

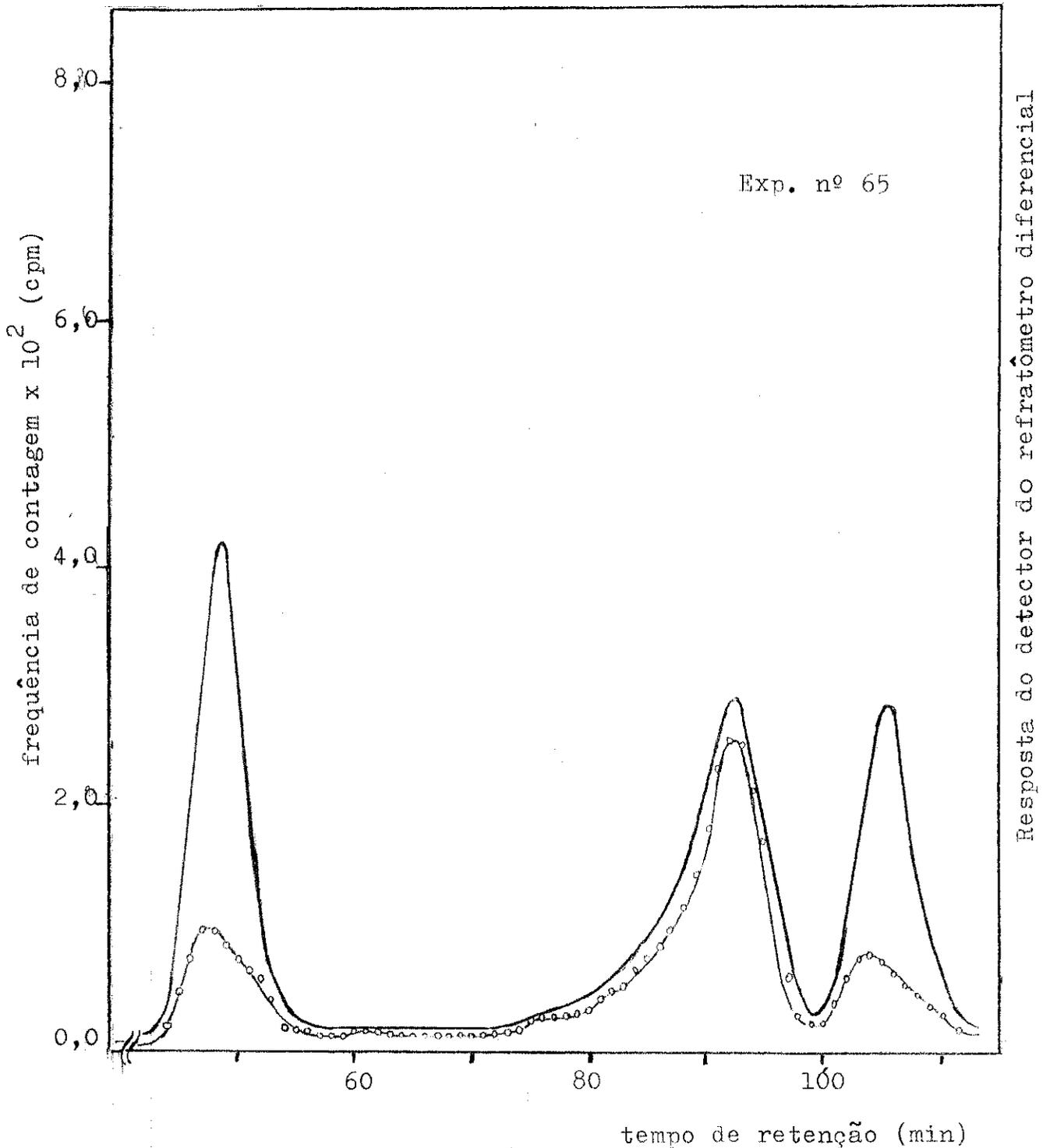


Fig. 4.11 - Deslocamento do tempo de retenção dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra h) pela adição de 0,010ml de ácido oxálico LM, 0,015 ml de ácido fórmico LM e 0,010 ml de ácido acético LM. Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio. Dimensões da coluna 2000 mm x 5,5 mm ϕ . Eluente: água DI. Fluxo: 20 ml/h. (—○—○—) radiocromatograma (—) refratograma.

muito simples. Os produtos de radiólise: ácido oxálico- ^{14}C , ácido fórmico- ^{14}C e ácido acético- ^{14}C e uma mistura de carregadores de mesma identidade são analisados por cromatografia de exclusão/partição numa coluna de 2000 mm x 5,5 mm ϕ , empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio.

Pelo registrador do refratômetro diferencial, conhecemos o volume total eluído correspondente a cada produto (figura 4.12). A seguir preparamos as amostras para a contagem da atividade, adicionando coquetel C-I em igual proporção ao volume de eluído. Após a contagem obtemos dados para calcular a atividade líquida. Pela adição de um volume conhecido do padrão radioativo tolueno- ^{14}C , calculamos a eficiência de contagem para cada um dos produtos de radiólise.

Como já descrevemos, a transferência de energia para a matéria produz fragmentos reativos, os quais podem reagir com o solvente para eventualmente resultar produtos estáveis. Para determinadas condições de irradiação o rendimento desses produtos depende da quantidade de energia absorvida por unidade de massa da amostra.

Em princípio a quantidade de energia absorvida pode ser calculada diretamente. Se a absorção de 100 eV de energia resulta na formação de ν moléculas do produto $\text{P}_1\text{-}^{14}\text{C}$, obtemos os resultados expressos em termos do valor G, como $G(\text{P}_1\text{-}^{14}\text{C}) = \nu$.

Para expressarmos os resultados em termos do valor G, supomos que a energia liberada no decaimento do carbono-14, é totalmente absorvida pelo carbonato de bário.

Resposta do detector do refratômetro diferencial

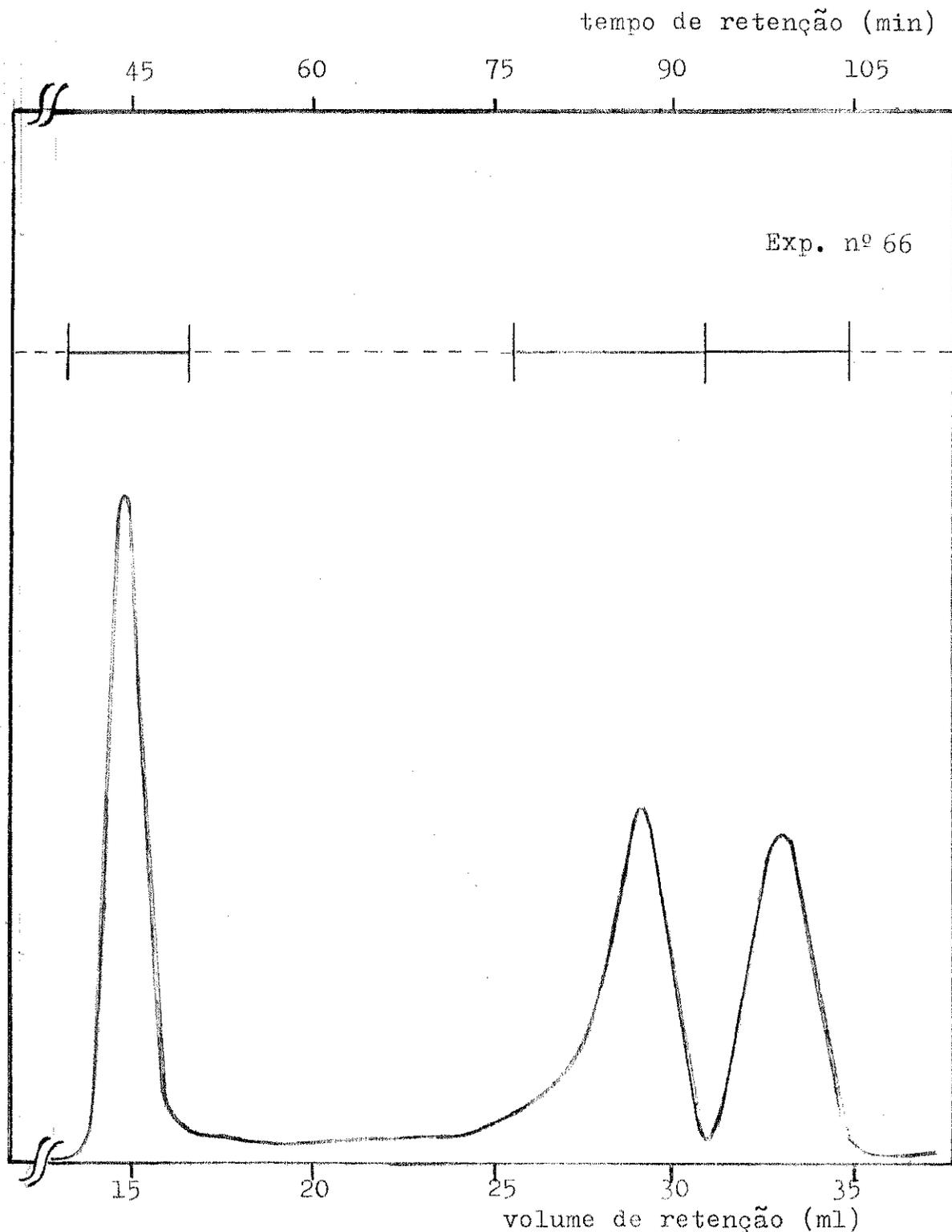


Fig 4.12 - Separação de 0,010 ml de ácido oxálico 1M, 0,015 ml de ácido fórmico 1M, 0,010 ml de ácido acético 1M, e 0,025 ml da solução de dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$. (amostra h) Separação numa coluna empacotada com resina de troca catiônica AG 50W-X8 na forma hidrogênio. Dimensões da coluna : 2000 mm x 5,5 mm ϕ . Eluente: água DI. Fluxo: 20 ml/h.

V(ácido oxálico ^{12}C ^{14}C) = 3,3 ml

V(ácido fórmico ^{12}C ^{14}C) = 5,0 ml

V(ácido acético ^{12}C ^{14}C) = 4,3 ml

Calculamos a energia absorvida pelo carbonato de bário marcado com carbono-14, conhecendo-se os parâmetros:

razão isotópica = 18,1%

$m = 0,001 \text{ g de Ba}^{14}\text{CO}_3$

A.E. = $56,5 \mu\text{Ci/mg}$

Data de fabricação = 4 de agosto de 1956

Data da análise = 12 de novembro de 1979

$\bar{E}_\beta = 5,0 \times 10^4 \text{ eV}$

$1 \mu\text{Ci} = 1,33 \times 10^8 \text{ dph}$

$t_{1/2} = 5730 \text{ anos}$

expressando as variáveis que envolvem tempo em horas, temos:

$A_0 = 7,0 \times 10^9 \text{ dph}$

$t = 2,0 \times 10^5 \text{ horas}$

$t_{1/2} = 5,0 \times 10^7 \text{ horas}$

Substituindo-se as variáveis acima na equação 1.16 (pag. 10) obtemos o valor da dose absorvida em eVg^{-1} ,

$D_\beta = 7,5 \times 10^{22} \text{ eVg}^{-1}$

ou então, através da equação 1.17 (pag 10) obtemos a dose absorvida em termos de rad,

$D_\beta = 1200 \text{ Mrad}$

A partir dos dados obtidos experimentalmente, calculamos o valor G dos produtos de radiólise. Por exemplo, vamos desenvolver o cálculo de G(ácido oxálico) a partir de sua atividade líquida e sua eficiência de contagem:

$A_1 = 1800 \text{ cpm}$

$\epsilon = 75\%$

substituindo esses dados na equação da eficiência de contagem (equação 4.9)

$$\epsilon = \frac{A_1 \text{ (cpm)}}{A_0 \text{ (cpm)}} \quad \text{eq.4.9}$$

obtemos a velocidade de decaimento para o ácido oxálico- ^{14}C

$$A_0 = 2400 \text{ dpm}$$

Conhecendo a constante de decaimento, λ , e a velocidade de decaimento, A_0 ,

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} = 2,3 \times 10^{23}$$

$$A_0 = 2400 \text{ dpm}$$

e, substituindo esses valores na equação da velocidade de decaimento (equação 4.10)

$$A_0 = \lambda N \quad \text{eq.4.10}$$

obtemos o número de moléculas de ácido oxálico- ^{14}C produzidas:

$$N = 1,04 \times 10^{16} \text{ moléculas de ácido oxálico/grama de Ba}^{14}\text{CO}_3$$

Substituindo o valor de D e de N na equação 1.17 (pag. 10), obtemos o valor G para o ácido oxálico- ^{14}C :

$$G(\text{ácido oxálico-}^{14}\text{C}) = 0,000014$$

Seguindo a mesma sequência de cálculos, obtemos o valor G para o ácido fórmico- ^{14}C e para o ácido acético- ^{14}C . Na tabela 4. 10 mostramos todas as variáveis necessárias para efetuar esses cálculos.

Tab. 4.10 - Valor G dos produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (amostra h).

	ácido oxálico	ácido fórmico	ácido acético
A_1 (cpm)	4280	5668	4242
ϵ (%)	0,75	0,79	0,80
A_o (cpm)	2400	5300	1500
N	$1,04 \times 10^{16}$	$2,30 \times 10^{16}$	$0,67 \times 10^{16}$
G	0,000014	0,000030	0,000009

5 - DISCUSSÃO

5.1 - DISCUSSÃO

(a)- Mecanismo de formação dos produtos de radiólise

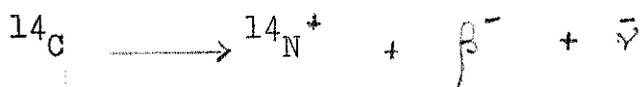
Na literatura encontramos algumas informações a respeito dos efeitos da radiação sobre o CaCO_3 , quando submetido a radiação com elétrons, raios- γ ou nêutrons (17, 18, 19, 20). Encontramos também algumas informações sobre o carbonato de bário irradiado com feixes de raios- γ (21) e outros sobre a termólise dos carbonatos de manganês ou zinco após serem submetidos a irradiação gama (22). Nesses trabalhos as amostras foram analisadas por métodos físicos, as sim os efeitos da radiação puderam ser observados diretamente sem a dissolução da amostra. Geralmente, os resultados obtidos no espectro RPE indicaram a presença de íons moleculares, tais como CO_3^- , CO_3^{-3} , CO_2^- , HCO_3^{-2} e outros não identificados.

Alguns trabalhos sobre a química dos átomos quentes em carbonatos de sódio ou cálcio (23, 24) e bicarbonato de sódio (24) mostraram que átomos de carbono-11 de alta energia cinética, produzidos na reação nuclear $^{12}\text{C}(\gamma, n)^{11}\text{C}$, produzem espécies orgânicas marcadas com carbono-11. Após a dissolução das amostras em meio aquoso, a atividade do carbono-11 estava distribuída entre as seguintes espécies estáveis em solução aquosa: ácido fórmico, ácido oxálico, ácido glioxílico e ácido glicólico (23, 24).

Assim como, produtos orgânicos podem ser produzidos nos carbonatos a partir dos átomos de alta energia cinética, nós desenvolvemos este trabalho para explorar a possibilidade de serem produzidos espécies similares, através dos processos associados com a absorção da energia da radiação beta, em amostras de carbonato de bário marcado com carbono-14, de atividade específica de alguns Ci/mg, quando armazenadas por períodos de tempo relativamente longos.

Com tempo de meia-vida de 5730 anos, a velocida

de de decaimento do carbono-14 é praticamente constante. No decaimento do carbono-14 (equação 1.3, pag.3)



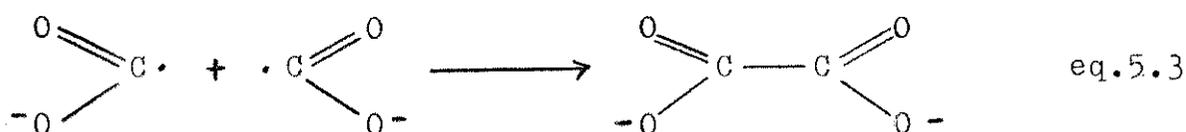
a quantidade de nitrogênio-14 produzida é muito baixa e os efeitos químicos devido ao seu recuo, não apresentam efeitos químicos mensuráveis. As interações do antineutrino com os elétrons do meio são muito fracas e não afetam significativamente o rendimento dos produtos de radiólise. As partículas beta emitidas pelo carbono-14 possuem energia média de 50 keV e transferem grande parte de sua energia para o carbonato de bário, dessa forma os efeitos radiolíticos são devidos principalmente as radiações das partículas beta.

As partículas beta interagem com os elétrons das moléculas do meio, produzindo espécies em estados eletronicamente excitados ou mesmo espécies ionizadas. Baseados em estudos de outros carbonatos submetidos a radiação ionizante (17, 18, 19, 20, 21), podemos supor que no carbonato de bário marcado com carbono-14, existem espécies tais como CO_3^- , CO_3^{-3} , CO_2^- e talvez CO_2^{-2} , marcadas com carbono-14 ou não. Algumas dessas espécies podem se combinar no interior do carbonato ou podem reagir com o solvente quando as amostras são dissolvidas em solução aquosa. Dentre os produtos que detectamos, identificamos o ácido oxálico- ^{14}C , ácido fórmico- ^{14}C e ácido acético- ^{14}C .

Baseados nos resultados experimentais em solução aquosa, podemos fazer algumas suposições sobre as reações que ocorrem entre as espécies existentes no sólido e o solvente. A maioria dos compostos detectados contém hidrogênio, portanto, parece impossível que estes compostos estejam nesta forma no carbonato de bário. A probabilidade que um número suficiente de moléculas de água, presentes como umidade, forneçam o número de hidrogênios, requeridos por esses com-

A formação de íons formiato a partir do CO_2^{-2} , contradiz a proposição de Hartman e Hisatsune (68). Através de seus resultados experimentais eles supõem que o íon formiato deva se formar a partir do CO_2^- , porém não propõem nenhum mecanismo para indicar a formação de tal produto.

A ligação de dois radicais tais como $^{14}\text{CO}_2^-$ e CO_2^- no carbonato de bário sólido, originaria íons oxalato (eq. 5.3) Esta suposição é concordante com os resultados de Hartman e Hisatsune (68), visto que eles observaram íons oxalato estabilizados em sólidos submetidos a radiação ionizante. Para este caso, propomos que o mecanismo de formação do íon oxalato seja o seguinte:



Podemos propor mecanismos semelhantes para a formação do íon acetato, mas a validade dos detalhes envolvidos são muito duvidosos, devido a ausência de evidências de radicais com ligação C-C.

(b) - Métodos de separação dos produtos de radiólise

Desenvolvemos um método de separação e determinação de ácidos carboxílicos, baseado na cromatografia de exclusão/partição, seguido pela detecção automática num refratômetro diferencial.

O procedimento é extremamente simples, desde que consiste em eluir as amostras numa coluna de resina de

troca catiônica poliestireno-ácido sulfônico, usando somente água como eluente. Não é necessário nenhum tratamento prévio da coluna, visto que já se encontra na forma ácida. Como há alta concentração de íons hidrogênio na resina, quando fazemos a eluição de ácidos carboxílicos os processos de dissociação são desestimulados e os processos de sorção são sustentados.

A resolução de amostras que contém os produtos de radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ por cromatografia de exclusão/partição é muito superior daquela obtida por cromatografia de troca aniônica.

Em relação a aplicação dos métodos de identificação dos produtos de radiólise, a cromatografia de exclusão/partição é bastante versátil. As identificações tanto podem ser feitas por comparação dos tempos de retenção dos produtos de radiólise com a dos radiotraçadores de identidade conhecida como também pela adição de carregadores, onde ocorre deslocamento dos tempos de retenção dos produtos de radiólise de mesma identidade que o carregador. Por outro lado, em cromatografia de troca aniônica, a identificação dos produtos, pode ser feita somente pela comparação dos tempos de retenção.

A identificação por comparação dos tempos de retenção é desvantajosa para os dois métodos cromatográficos, além de requerer uma grande variedade de radiotraçadores, seu estoque necessita ser atualizado constantemente porque para longos períodos de armazenamento se formam produtos de radiólise característicos do radiotraçador.

A baixa resolução obtida em cromatografia de troca aniônica e a técnica de identificação pouco conveniente nos levou a analisar nossas amostras por cromatografia de exclusão/partição.

Usando a separação cromatográfica por exclusão/

partição, observamos que nossos resultados são concordantes com aqueles obtidos por Harlow e Morman (59). O tempo de retenção dos ácidos monocarboxílicos, cuja constante de dissociação é da ordem de 10^{-5} , apresentam a seguinte ordem: ácido fórmico < ácido acético < ácido propiônico. Entretanto, um segundo grupo carboxílico, acelera o tempo de retenção de um ácido em relação ao monocarboxílico de mesmo número de átomos de carbono, por exemplo, o ácido oxálico possui tempo de retenção menor que o ácido acético.

6 - BIBLIOGRAFIA

6.1 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - D.E.Harmer e J.S.Beale, Nucleonics, 21, 76 (1963).
- 2 - "Isotope Studies on Wheat Fertilization", Technical Reports Series, nº 157, IAEA, Vienna, 1974.
- 3 - "Food Preservation by Irradiation" (Proceedings of a Symposium Wageningen, 1977), organizado pelo IAEA, FAO-WHO, Vienna, 1978.
- 4 - H.Glubrecht, IAEA Bulletin, 19, 39 (1977).
- 5 - M.Burton em "Annual Review of Physical Chemistry" vol. 1 pag. 113, ed. G.K.Rollefson, Annual Reviews, Inc., Stanford, 1950.
- 6 - J.E.Willard em "Annual Review of Physical Chemistry" , vol.6, pag. 141, ed. G.K.Rollefson, Annual Reviews, Inc. Stanford, 1955.
- 7 - W.F.Libby em "Annual Review of Physical Chemistry", vol. 15, pag. 1, ed. H.Eyring, Annual Reviews, Inc., Stanford, 1964.
- 8 - A. Halpern e G.Stöcklin, Rad. and Environm. Biophys.,14 167, 1977.
- 9 - G.Stöcklin em "Chimie des Atomes Chauds", Masson et Cie Éditeurs, Paris, 1972..
- 10 - H.A.C.McKay em "Principles of Radiochemistry", The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1971..
- 11 - J.B.Dance em "Radioisotope Experiments in Physics, Chemistry and Biology", Hutchinson Educational Ltd., 2º ed. Londres, 1973.
- 12 - C.H.Wang, D.L.Willis e W.D.Loveland em "Radiotracer Me-

- thodology in the Biological, Environmental, and Physical Sciences", Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.Jersey, 1975.
- 13 - A.R.Denaro e G.G.Jayson em "Fundamentals of Radiation Chemistry", Butterworths & Co, Ltd., Londres, 1972,
 - 14 - J.H.O'Donnel e D.F.Sangster em "Principles of Radiation Chemistry", Edward Arnold Publishers, Ltd., Londres , 1970.
 - 15 - E.R.Johnson em "The Radiation Induced Decomposition of Inorganic Ions", Gordon & Breach, N.York, 1970.
 - 16 - H.L.Andrews em "Radiation Biophysics", Prentice - Hall, Inc., Englewood Cliffs, N. Jersey, 1974,
 - 17 - W.F.Kolbe e A.Smakula, Phys. Rev., 124, 1754 (1961).
 - 18 - R.A.Serway e S.A.Marshall, J.Chem.Phys., 46, 1949 (1967).
 - 19 - S.A.Marshall, A.R.Reinberg, R.A.Serway e J.A.Hodges, Mol. Phys., 8, 225 (1964).
 - 20 - J.Cass, R.S.Kent, S.A.Marshall e S.A.Zager, J.Magn. Resonance, 14, 170 (1974).
 - 21 - J.Paun, M.Contineanu, A.Cenuse e S.Jipa, Radiochem. Radioanal. Letters, 28, 423 (1977).
 - 22 - W.Meyer, D.W.La-Belle e S.A.Rassoul, Int.J.Appl. Radiat. Isotopes, 24, 315 (1973).
 - 23 - L.J.Sharman e H.J.McCallum, J.Am.Chem.Soc., 77, 2989 (1955).
 - 24 - W.J.Edwards e K.J.McCallum, Can.J.Chem., 34, 189 (1956).
 - 25 - F.S.Rowland e W.F.Libby, J.Chem Phys., 21, 1493 (1953).
 - 26 - J.J.Lander, J.Chem.Phys., 17, 892 (1949).
 - 27 - "Lange's Handbook of Chemistry", 10^{ed.}, McGraw Hill Book Company, N.York, 1967.

- 28 - K.H.Stern e E.L.Weise em "High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts, Part 2, Carbonates" NSRDS - NBS 30, 1969.
- 29 - J.C.Bailar, H.J.Emeleus, R.Nyholm e A.F.Trotman-Dickenson, "Comprehensive Inorganic Chemistry", Pergamon Press, N.York, 1973.
- 30 - S.Aronoff em "Techniques of Radiochemistry", The Iowa State College Press, Iowa, 1956.
- 31 - F.N.Case em "ORNL Radioisotope Procedures Manual" U.S.Atomic Energy Commission, Washington, 1964.
- 32 - M.Calvin, C.Heidelberg, J.C.Reid, B.M.Tolbert e P.E.Yankwich em "Isotopic Carbon", John Wiley & Sons, Inc., N.York, 1949.
- 33 - B.M.Tolbert e W.E.Siri em "Physical Methods of Organic Chemistry", 4a. parte, ed. Arnold Weissberger, Interscience Publishers, Inc., N.York, 1960.
- 34 - J.Falecki, Nukleonika, 22, 777 (1977).
- 35 - "Labeled Compounds, Radionuclides, LSC Fluors & Chemicals" catálogo da NEN, Massachussets, 1980.
- 36 - "Tinovetine", boletim informativo da firma Ciba Geigy, Brasil.
- 37 - "Nuclear Chemicals and Supplies Catalog and Technical Data", catálogo da firma Packard, USA, 1972.
- 38 - "Chromatography, Electrophoresis and Membrane Filtration", catálogo da firma Bio-Rad Laboratories, USA, 1976.
- 39 - P.A.Bristow em "Liquid Chromatography in Practice" H. Oldfield & Sons, Ltd., Macclesfield, UK, 1976.
- 40 - "Vydac Ion Exchangers", boletim informativo 301/401 da firma The Separations Group, USA.

- 41 - "Column Packing Materials", boletim informativo 235/70 da firma The Separations Group, USA.
- 42 - J.B.Birks em "The Current Status of Liquid Scintillation Counting", ed. E.D.Bransome, pag. 3, Grune e Stratton, Inc., N.York, 1970.
- 43 - "PW 7510/01 Automatic Liquid Scintillation Analyser" manual de operação editado pela Philips, Holanda.
- 44 - K.E.Collins, M.G.Farris, O.A.S.Estrázulas e C.H.Collins Inter.J.Appl.Radiat.Isotopes, 28, 733 (1977).
- 45 - B.Matvienko e J.Talamoni, Cien. Cult., 28 (supl. 7), 84 (1976).
- 46 - B.Matvienko e J.Talamoni, trabalho não publicado, (1976).
- 47 - K.E.Collins, M.G.Farris, O.A.E.Yoshikawa, P.E.N.Cruz e C.H.Collins, Cien. Cult., em publicação.
- 48 - M.G.Farris, P.E.N.Cruz e C.H.Collins, Quim. Nova, 2, 129 (1979).
- 49 - N.Hadden, F.Baumann, F.MacDonald, M.Munk, R.Stevenson, D.Gere, F.Zamaroni e R.Majors em "Basic Liquid Chromatography", Varian Aerograph, USA, 1971.
- 50 - H.G.Cassidy em "Adsorption and Chromatography", ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, Inc., N. York, 1951.
- 51 - P.Jandera e J.Churacek, J.Chromatogr., 86, 351 (1973).
- 52 - J.G.Raitt em "Chemistry Ion-Exchange a Special Study", Penguin Books, Ltd., Harmondworth, Middlessex, 1970.
- 53 - J.X.Khym em "Analytical Ion Exchange Procedures in Chemistry and Biology", Prentice Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.Jersey, 1974.

- 54 - H.G.Cassidy em "Fundamentals of Chromatography", ed. A. Weissberger, Interscience Publishers, Inc., N.York, 195L.
- 55 - D.M.Ottenstein, J.Gas Chromatogr., 1, 15 (1963).
- 56 - C.Liteanu e S.Gocan em "Gradient Liquid Chromatography", ed. P.A.Chalmers, John Wiley & Sons, Inc., N.York, 1974.
- 57 - "Instrumentation Specialities Co", manual de operação da ISCO, Lincoln, USA, 1978.
- 58 - O.Samuelson em "Ion Exchange Separations in Analytical Chemistry", John Wiley & Sons, N.York, 1963.
- 59 - G.A.Harlow e D.H.Morman, Anal. Chem., 36, 2438 (1964).
- 60 - D.Reichenberg e W.F.Wall, J.Chem.Soc., 3364 (1956).
- 61 - J.W.Miller em " Separation Methods in Chemical Analysis" John Wiley & Sons, N.York, 1975.
- 62 - W.J.Moore em "Físico Química", vol.2 , Edgard Blucher , USP, São Paulo, 1976.
- 63 - G.A.Harlow e D.H.Morman, Anal.Chem., 36, 2438 (1964).
- 64 - M.J.Metha, R.A.Bhatt, R.S.Hedge, D.J.Patel e S.L.Bafna, J.Indian Chem. Soc., 46, 130 (1969).
- 65 - G.W.Goodman, B.C.Lewis e A.F.Taylor, Talanta, 16, 807 (1969).
- 66 - "Aerograph Refractive Index Detector" manual de operação editado pela Varian, California, 1975.
- 67 - J.F.Escobedo em "Dosimetria do Irradiador de ⁶⁰Co-Gam-mabeam 650" Tese de mestrado, Centro de Energia Nuclear na agricultura (CENA), 1978.
- 68 - K.O.Hartman e I.C.Hisatsune, J.Chem.Phys., 44, 1913 (1966).