

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

Efeitos do Recôzimento Térmico no Rendimento
dos Produtos Radiolíticos no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$

Sylvia Cristina L. da Costa Pereira

Orientador: Prof. Dr. Kenneth E. Collins

Tese de Mestrado

1980

Aos meus pais

ÍNDICE

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - A QUÍMICA DA RADIAÇÃO.....	1
1.2 - INTERAÇÕES DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA.....	1
1.2.1- PARTÍCULAS CARREGADAS.....	2
1.2.2- ALCANCE DAS PARTÍCULAS	7
1.2.3- ÍONS, MOLÉCULAS EXCITADAS E RADICAIS LIVRES.	9
1.3 - EFEITOS DA RADIAÇÃO NOS SÓLIDOS.....	10

CAPÍTULO II

AÇÃO DA RADIAÇÃO NOS CARBONATOS.....	14
2.1 - REVISÃO GERAL DA LITERATURA.....	14
2.2 - A RADIAÇÃO IONIZANTE NO BaCO_3	20
2.3 - O PROCESSO DE RECOZIMENTO.....	24
2.4 - EFEITOS DA RADIAÇÃO NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS CARBONATOS.....	31
OBJETIVO DO TRABALHO.....	36

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL.....	37
3.1 - REAGENTES.....	37
3.2 - ESPECIFICAÇÕES DA RESINA AG 50W-X8.....	37
a- Descrição Geral.....	37
b- Estrutura e Propriedades.....	38
c- Acondicionamento da Resina na Forma H^+ ...	40

3.3 - PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS.....	40
a- Sistema de Separação por Cromatografia Lí - quida de Alta Pressão.....	40
b- Método para Identificação de Produtos Mar - cados com Carbono -14.....	42
b.1. Método Radiométrico.....	42
b.2. Método Refratométrico.....	42
3.4 . MEDIDA DA ATIVIDADE DO C-14.....	43
a- Descrição do Método.....	43
b- A Solução de Cintilação.....	44
c- O Processo de Cintilação.....	44
d- Estágios de Conversão das Partículas β em fótons de Cintilação.....	45
e- Espectro de Energia do Carbono -14.....	46
3.5 - ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA.....	48
3.6 - O RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS	51
3.7 - DESCRIÇÃO DE UMA EXPERIÊNCIA TÍPICA.....	51
3.8 - RESULTADOS.....	55
a- Determinação do Tempo de Retenção de Alguns Produtos Orgânicos.....	55
b- Estudo dos Produtos de Radiólise no Ba ¹⁴ C ₃	58
c- Rendimento dos Produtos de Radiólise no Ba ¹⁴ C ₃ sob Recozimento Isocrônico (2 horas) e Recozimento Isotérmico (150°C e 180°C)	58
d- Cálculo do Rendimento Químico "Valor G"..	71

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO.....	75
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	82

FIGURAS

	Página
Figura 1.1	4
Figura 1.2	4
Figura 1.3	6
Figura 1.4	6
Figura 1.5	8
Figura 1.6	12
Figura 1.7	12
Figura 2.1	21
Figura 2.2	22
Figura 2.3	26
Figura 2.4	28
Figura 2.5	29
Figura 2.6	30
Figura 2.7	33
Figura 2.8	34
Figura 3.1	39
Figura 3.2	41
Figura 3.3	47
Figura 3.4	49
Figura 3.5a	50
Figura 3.5b	50
Figura 3.6	53
Figura 3.7	56
Figura 3.8	57
Figura 3.9	59

	Página
Figura 3.10	63
Figura 3.11	64
Figura 3.12	65
Figura 3.13	68
Figura 3.14	69
Figura 3.15	70

TABELAS

			Página
Tabela	1.1		7
Tabela	1.2		7
Tabela	1.3		7
Tabela	2.1		34
Tabela	2.2		35
Tabela	3.1		55
Tabela	3.2		61
Tabela	3.3		62
Tabela	3.4		66
Tabela	3.5		67

RESUMO

O carbonato de bário fortemente marcado com carbono-14 sofre auto-radiólise através de interações de partículas beta resultante do decaimento do carbono-14 com os elétrons orbitais do composto. Essas interações consistem nas ionizações e excitações das espécies na rede produzindo finalmente produtos estáveis no sólido.

Três produtos orgânicos marcados com carbono-14 utilizando espécies carregadoras foram separados e identificados (ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acético) através de um sistema de cromatografia líquida de alta pressão acoplado a um detector refratômetro diferencial.

As quantidades de carbono-14 nas frações separadas foram obtidas por espectroscopia de cintilação líquida.

Os cálculos do rendimento químico (Valor-G) para os produtos oxalato, formiato e acetato marcados com carbono-14 foram determinados de amostras de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ sem recozimento térmico.

Experiências de recozimento isocrônico e isotérmico deram informações sobre reações térmicas das espécies medidas.

Um mecanismo que explica as observações experimentais é discutido.

ABSTRACT

Barium carbonate, highly labelled with carbon-14 , undergoes "auto-radiolysis" through interactions of the beta particles that result from the beta decay of carbon-14 with orbital electrons of the compound. These interactions consist of ionization and excitation of the lattice species finally producing stable products in the solid.

Three organic products labelled with carbon-14 using carrier species were separated and identified (oxalic acid, formic acid and acetic acid) by means of a system of high pressure liquid chromatography coupled to a refractometer-differential detector.

The quantities of carbon-14 of the separated fractions were obtained by liquid scintillation spectroscopy. Calculation of the chemical yields (G-values) for the products oxalate, formate and acetate, labelled with carbon-14, were determined from non-annealed samples of $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

Isocronal and isothermal annealing experiments gave information about thermal reactions of the measured species. A mechanism to account for the experimental observations is discussed.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 A QUÍMICA DA RADIAÇÃO

A Química da Radiação envolve o estudo dos efeitos produzidos num sistema, pela absorção de radiações eletromagnéticas de alta energia (raios X e raios γ), bem como partículas carregadas (partículas alfa, beta ou elétrons , prótons), nêutrons e fragmentos de fissão.

Ao penetrar na matéria esses raios ou partículas, perdem energia através de interações com os elétrons orbitais dos átomos do meio, produzindo íons e moléculas excitadas (1). Essas espécies formadas são na maioria das vezes, quimicamente ativas e tendem a reagir entre si, ou com outras espécies do meio, transformando-se em átomos radicais e moléculas neutras.

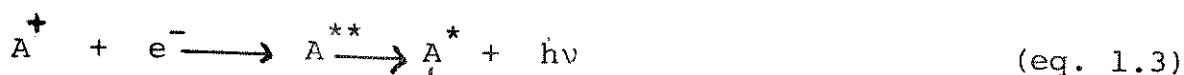
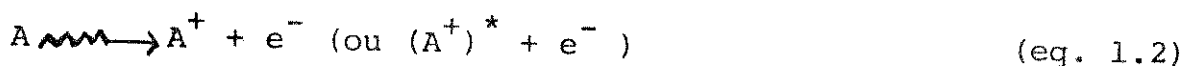
Os processos de formação dos radicais livres desempenham papel importante na produção de espécies no sólido, pois se formam das espécies primárias (excitadas e ionizadas) interagindo com outras moléculas no meio ou por quebra de ligações, dominando os mecanismos das reações induzidas pelas radiações ionizantes (2).

1.2 INTERAÇÕES DA RADIAÇÃO COM A MATÉRIA

Ao passar através da matéria as partículas de alta energia interagem com os elétrons orbitais das moléculas

existentes no seu percurso, produzindo, ou moléculas excitadas ou ionizadas. Para uma melhor avaliação do processo da interação da radiação com a matéria, far-se-á uma análise do fenômeno que ocorre desde a incidência da partícula (3).

Para uma molécula A, na qual ocorre a interação, o processo pode ser esquematizado segundo as etapas (2).



Inicialmente a radiação ionizante produz espécies excitadas (eq. 1.1). Paralelamente, também podem ser produzidos elétrons e outras espécies em estado de excitação, pela neutralização dos íons formados (eq. 1.2).

As espécies altamente excitadas (A^{**}) que se formam têm tempo de vida quase insuficiente para a colisão, sendo a desexcitação por emissão de fótons (eq. 1.3) um processo muito rápido com formação de níveis excitados mais baixos (A^*) semelhantes às espécies obtidas por ativações fotoquímicas, podendo estas (A^*) retornarem ao seu estado original (A) por emissão de luz (eq. 1.4) transferência de energia, dissociação em radicais livres ou reações com moléculas do meio.

1.2.1 PARTÍCULAS CARREGADAS

A densidade de ionização, produzida no percurso

de uma partícula alfa, será bem mais pronunciada do que aquela produzida por um elétron de mesma energia, uma vez que a partícula alfa é uma espécie duplamente carregada e move-se com uma velocidade relativamente pequena através de um meio material, perdendo a maior parte de sua energia por colisões inelásticas com elétrons; assim provoca ionizações e excitações nos átomos e moléculas, aos quais esses elétrons pertencem. (4)

Durante a colisão de uma partícula α com um meio absorvedor, ocorrem muitas ionizações, em vários pontos, num intervalo de percurso pequeno, e a energia perdida por distância percorrida pela partícula varia num sentido quase linear. (Fig. 1.1) (2). Como as partículas alfa de um elemento radioativo têm a mesma energia elas terão um mesmo alcance, o qual decresce quando a distância atravessada for igual ao alcance médio (Fig. 1.2) (2).

Os processos através dos quais ocorrem interações de elétrons com a matéria são similares aos das partículas alfa.

Porém algumas diferenças podem ser citadas, principalmente com respeito à velocidade do elétron, a qual sendo maior que a da partícula alfa de mesma energia, produzirá um menor número de ionizações por unidade de percurso, mas conseqüentemente, com maior poder de penetração. Devido à semelhança de cargas durante o choque das partículas beta com elétrons, essas podem perder quase metade de sua energia cinética com a colisão e sofrer grande deflexão, fazendo com que partículas de mesma energia venham a se localizar em diferentes pontos de um sistema (2).

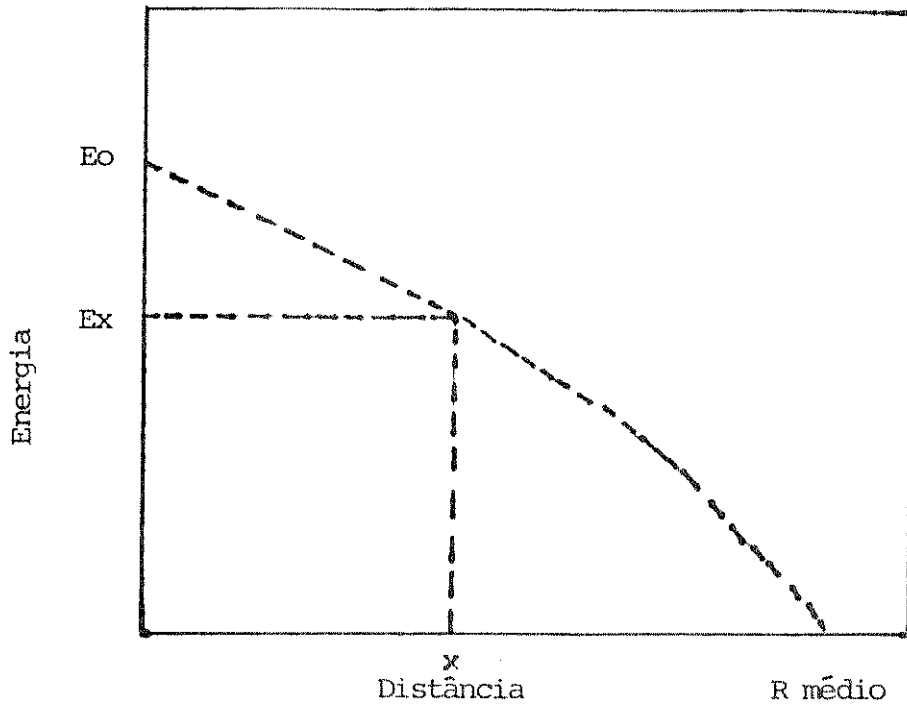


Fig. 1.1 - Curva característica da perda de energia das partículas α em função da distância percorrida em um meio material.

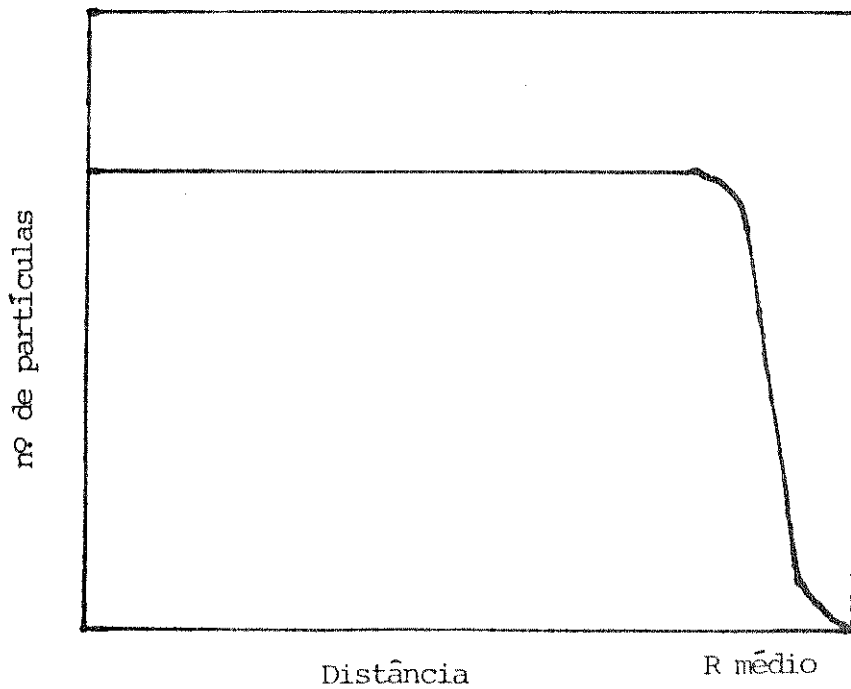


Fig. 1.2 - Variação do nº de partículas α em função de sua penetração em um meio material.

No que diz respeito à energia, as partículas alfa têm um alcance bem definido (Fig. 1.2) enquanto que os elétrons distribuem-se espectralmente desde zero até um máximo característico do radionuclídeo. (Fig. 1.3).

Quando raios γ de 1 MeV interagem com uma molécula, causando ionização, parte da energia do fóton incidente é utilizada na saída de um elétron orbital da molécula com alta energia cinética (10^4 - 10^5 ev) e o restante desta continua como fóton espalhado. (Fig. 1.4)

Neste processo denominado Espalhamento Compton, os elétrons produzidos provocam ionização e excitação, similarmente às partículas beta ou feixes de elétrons, formando íons, elétrons e/ou espécies excitadas, até decaírem a níveis de energia que permitam ser totalmente absorvidos numa excitação eletrônica (3)

Pode-se observar, então, que os elétrons produzidos pelos raios gama sofrem as mesmas interações que os provenientes de partículas beta ou feixe de elétrons, diferindo no poder de penetração, uma vez que este depende da energia das partículas, da densidade eletrônica do meio com que elas interagirão bem como da carga da partícula envolvida.

Consequentemente a maioria das reações químicas até a obtenção dos produtos finais resultantes das radiações com raios gama surgem principalmente dos elétrons secundários de alta energia ejetados nas interações primárias com os elétrons orbitais do meio na colisão.

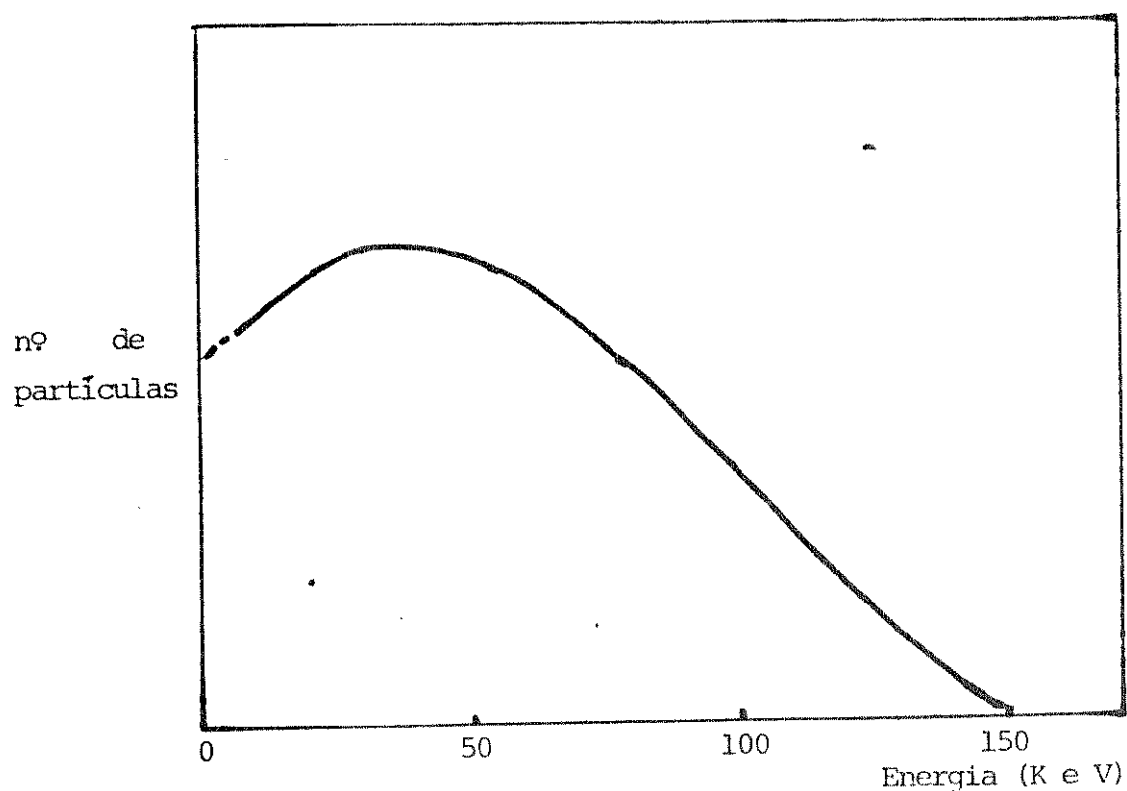


Fig. 1.3 - Espectro de energia das partículas beta, emitidas pelo carbono-14.

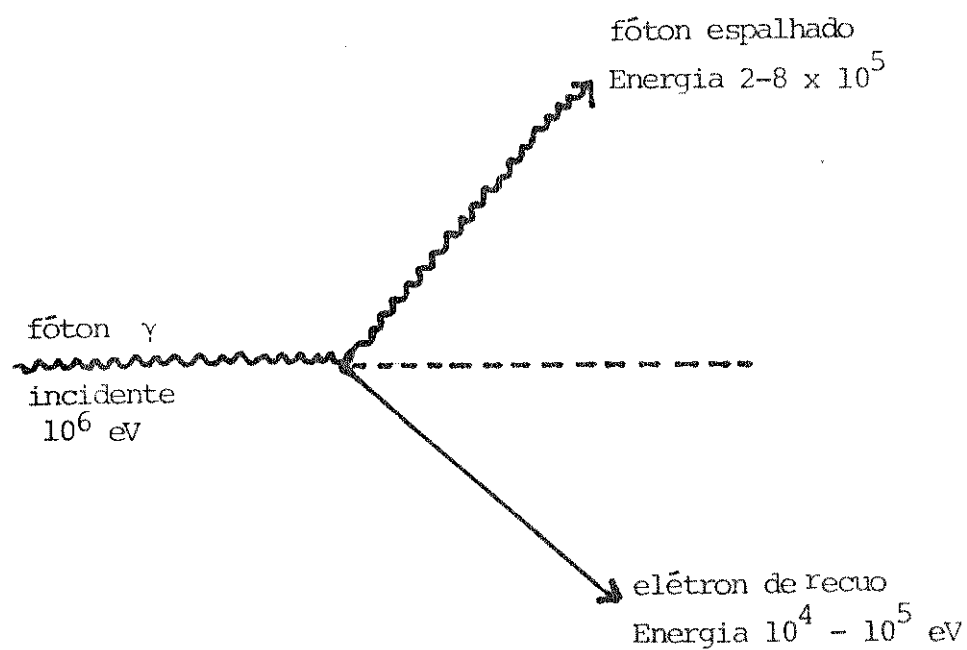


Fig. 1.4 - Diagrama esquemático do Espalhamento Compton de um fóton gama.

1.2.2 ALCANCE DAS PARTÍCULAS

Fixando um determinado valor de energia para as partículas alfa e elétrons (Tabelas 1.1 e 1.2) pode-se ter uma idéia da penetração das mesmas em alguns absorvedores (6).

Tabela 1.1 Penetração das Partículas Alfa

	Absorvedor	Alcance (cm)
Partículas α 10^6 eV	AR	$6,9 \times 10^{-1}$
	ÁGUA	1×10^{-3}
	ALUMÍNIO	$4,8 \times 10^{-4}$

Tabela 1.2 Penetração dos elétrons

	Absorvedor	Alcance (cm)
Elétrons 10^6 eV	AR	298
	ÁGUA	$3,8 \times 10^{-1}$
	ALUMÍNIO	$1,5 \times 10^{-1}$

Para raios gama de 10^6 eV de energia os valores do percurso médio (half-thickness) para o ar e a água estão na Tabela 1.3 (6)

Tabela 1.3 Penetração dos raios gama

	Absorvedor	Percurso médio (cm)
Raios γ 10^6 eV	AR	8461
	ÁGUA	10

No esquema da Fig. 1.5 (7) têm-se uma idéia do grau de decomposição na água por partículas gama, beta e alfa, respectivamente.

Pode-se concluir que as partículas beta perdem energia gradualmente e são defletidas devido ao choque com os elétrons do meio, resultando em diferentes zonas de ionização (2), ao passo que os raios gama podem perder a maior parte de sua energia numa simples colisão e as partículas alfa provocam muitas ionizações e excitações, perdendo quase que toda a sua energia nestes processos.

.....

.....

.....

Fig. 1.5 - Decomposição da água por partículas γ , β e α respectivamente.

1.2.3. ÍONS, MOLÉCULAS EXCITADAS E RADICAIS LIVRES

De acordo com o sistema em estudo, os efeitos químicos da radiação podem ser mais ou menos acentuados. Nossa finalidade é estudar os efeitos causados pelas partículas beta resultantes do decaimento do carbono-14 nos elêtrons orbitais do composto.

Tais interações resultam nas ionizações (eq. 1.5) e excitações (eq. 1.6) até que sejam formados produtos estáveis no sólido:



Inicialmente há transferência de energia das partículas beta para os elêtrons orbitais de um composto, produ^{zindo} as espécies ionizadas (eq. 1.5) e excitadas (eq. 1.6), que podem retornar ao seu estado original por luminescência (eq. 1.7), ou por homólise, produzindo radicais livres (eq. 1.8), bem como através de uma cisão heterolítica em que se forma um "íon-pair" (eq. 1.9).

Outro processo que também pode vir a ocorrer é uma eliminação molecular (eq. 1.10)



Os vários radicais livres formados podem reagir entre si, produzindo vários novos produtos, ou reformando a espécie original.

1.3 EFEITOS DA RADIAÇÃO NOS SÓLIDOS

As interações primárias entre a radiação e os sólidos, em princípio, são as mesmas que ocorrem com os fluídos, tais sejam: excitação e ionização, decomposição, etc. (8).

Porém duas diferenças bem importantes cabe salientar aqui; inicialmente a mobilidade limitada dos átomos, íons ou moléculas nos sólidos, uma vez que eles têm um empacotamento muito denso. Em segundo plano, sabe-se que cada sólido tem uma estrutura eletrônica bem determinada e os resultados das interações das radiações com estes são muito dependentes das características dos sólidos, isto é: se o sólido é um metal, semi-condutor, cristal iônico ou covalente. (9).

Nos metais, sendo estes bons condutores, os danos ocasionados por radiação por exemplo, as ionizações rapidamente desaparecem e as mudanças que se observam são principalmente, devido aos recuos de átomos que sofrem colisões e lásticas no meio.

O deslocamento de átomos no retículo cristalino aumenta o grau de desordem em semi-condutores e cristais iônicos, sendo que nos últimos, o desprendimento de elétrons por ionização, com conseqüente captura após migração para outros pontos do retículo, provoca o aparecimento de luminescência e produção de "centros de cor" (10).

Neste tópico se discutirá os diversos efeitos produzidos pela radiação e que resultam nas mudanças das propriedades estruturais do sólido.

Um dos efeitos da radiação nos sólidos (10) é o deslocamento de átomos ou íons, (algumas vezes esse efeito é negligenciável, por exemplo, nos metais) produzindo falhas na estrutura cristalina, sendo estas responsáveis pela coloração de alguns compostos e variações nas propriedades físicas, em particular na condução de corrente.

Alguns defeitos em cristais são reconhecidos como as vacâncias, os átomos intersticiais e os buracos.

Nas Figuras 1.6 e 1.7 vêem-se o diagrama esquemático que mostra alguns defeitos criados nos sólidos inorgânicos pela radiação (11).

As vacâncias (Fig. 1.6) se originam quando um átomo ou íon é deslocado de seu sítio original da rede, para ocupar uma posição intersticial entre agregados de íons do mesmo retículo.

Obviamente para cada vacância formada, simultaneamente formam-se os átomos intersticiais .

Os elétrons provenientes das ionizações podem vir a ser aprisionados em alguns pontos do cristal, denominados armadilhas (traps), formando-se um centro com carga negativa, no qual o elétron é aprisionado e um buraco com carga positiva, originado pela saída desse elétron Fig. 1.7.

A formação de vacâncias e intersticiais é um processo global que, em princípio é reversível, podendo, através de alguns tratamentos pós-irradiação, regenerar as espécies originais do retículo.

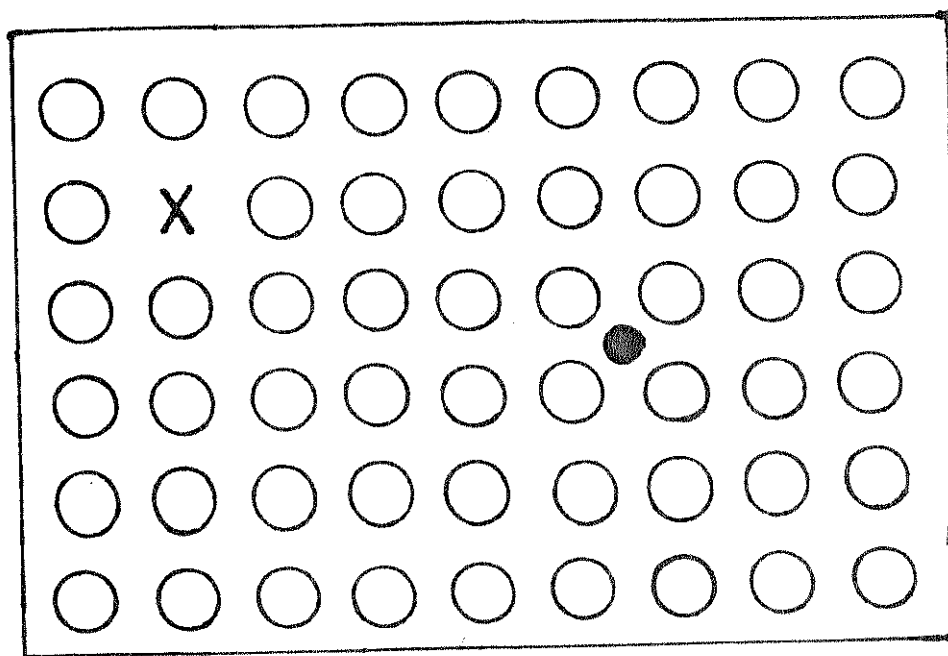


Fig. 1.6 - Esquema mostrando um par vacância, (X), átomo intersticial, (●), dentro de um sólido cristalino.

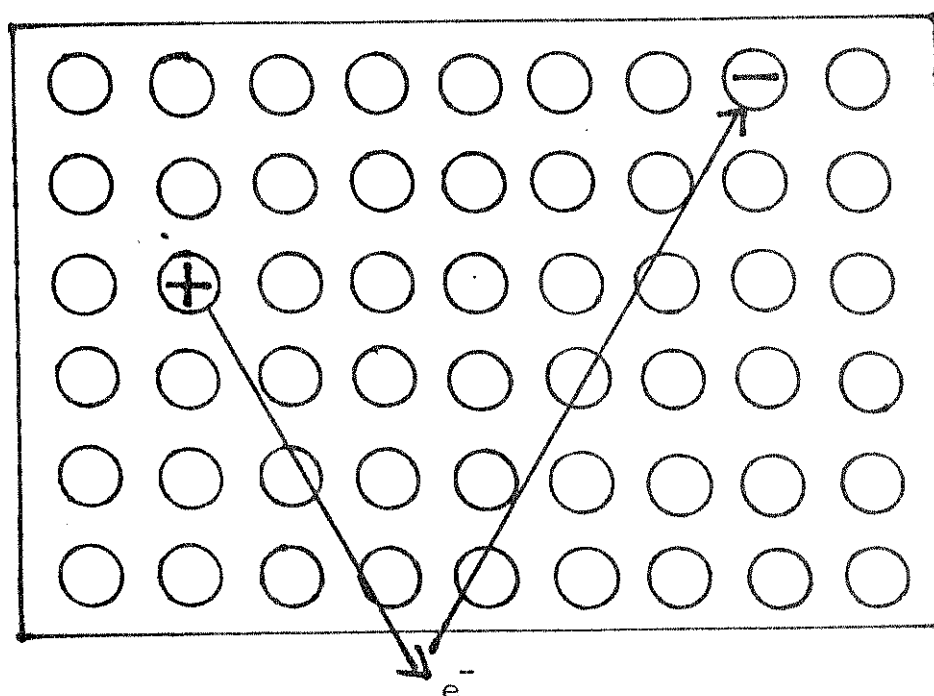


Fig. 1.7 - Esquema de uma região de um cristal, mostrando a formação de um buraco eletrônico e o aprisionamento de elétron.

Os deslocamentos causados pela radiação aumentam o grau de desordem, na medida em que maior número de átomos intersticiais e vacâncias são produzidos.

A desorganização que surge no sólido pelo deslocamento de seus átomos, produz alteração na estrutura, que refletem em aumentos da resistência elétrica, da dureza, da densidade, etc.

Essas mudanças podem vir a ser parciais ou completamente eliminadas pelo recozimento à temperaturas bem determinadas. O recozimento aumenta a mobilidade das vacâncias e átomos intersticiais e conseqüentemente favorece o processo de recombinação entre eles. (12).

Nos últimos anos a maioria das pesquisas com radiações em sólidos têm sido realizadas à baixas temperaturas. A maior vantagem desses estudos é que os intermediários produzidos pela radiação não reagem com o substrato, podendo ser examinados por técnicas especiais, como espectroscopia óptica e de emissão e Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE).

O interesse maior nessas medidas está na determinação dos produtos primários e espécies intermediárias, além dos produtos estáveis que são formados pela radiação, e que desempenham papel importante na compreensão dos mecanismos - propostos para os processos radiolíticos.

A importância dos estudos de comportamento de materiais sólidos frente à irradiação tornou-se um campo muito explorado, devido às suas importantes aplicações industriais.

Por exemplo, no tocante a reatores nucleares, os quais utilizam materiais sólidos, estes devem ser altamente resistentes às radiações, uma vez que sofrerão longos perío-dos de radiações e altas intensidades.

CAPÍTULO II

AÇÃO DA RADIAÇÃO NOS CARBONATOS

2.1. REVISÃO GERAL DA LITERATURA

Os sistemas carbonatos de metais são bastante adequados para o estudo de Química da Radiação devido às suas propriedades físicas e químicas. Na nossa pesquisa, escolheu-se para estudo o carbonato de bário marcado com carbono - 14.

Como propriedades físicas deste sólido observamos que é um sólido cristalino branco com peso molecular 197,35g/mol e densidade 4,43g/ml, existindo nas formas cristalinas alfa, beta e gama e que o ponto de fusão da forma beta deste carbonato é de 1740°C, medido sob uma pressão de 90 atmosferas de CO₂. Salientado-se que na ausência de CO₂ externo a decomposição ocorre um pouco abaixo de 1000°C.

Quanto às outras formas verificou-se ocorrer uma mudança da forma alfa para a beta a 982°C, e uma transição da forma gama para a alfa a 811°C.

Do ponto de vista da solubilidade sabe-se que as três formas são levemente solúveis em água fria e quente (13), o que não é de estranhar-se, pelo fato do baixo produto de solubilidade do BaCO₃ ou seja $8,1 \times 10^{-9}$ moles²/l² a 18°C.

O radionuclídeo carbono-14 é útil para estudos devido a inúmeras de suas propriedades como traçador, principalmente em sistemas químicos e biológicos.

Por causa de sua longa meia-vida (acima de 5000 anos), os compostos levemente marcados com carbono-14 possuem

uma resistência relativamente alta à auto-radiólise e podem ser estocados por longos períodos de tempo, desde que haja precaução no processo de estocagem, ao passo que os compostos fortemente marcados com ^{14}C podem sofrer muita decomposição pela radiólise se estocados durante períodos de tempo relativamente longos.

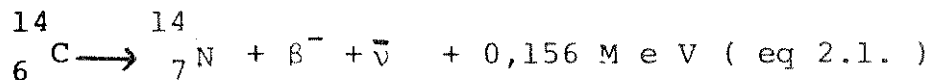
Podem-se citar algumas generalidades sobre o carbono - 14, tais como:

a) este isótopo foi produzido a primeira vez artificialmente pelo bombardeamento do carbono com dêuterons num ciclotron resultando na reação $^{13}\text{C} (\text{d}, \text{p}) ^{14}\text{C}$.

b) Com o desenvolvimento dos reatores nucleares a reação acima foi substituída pela seguinte $^{14}\text{N} (\text{n}, \text{p}) ^{14}\text{C}$ (14), que ocorre nos compostos nitrogenados com grande probabilidade pois a seção de choque do nitrogênio - 14 é relativamente alta ($1,8 \times 10^{-24} \text{ cm}^2$) (15).

O isótopo carbono-14 tem uma meia vida cujo valor médio de 5745 ± 30 anos foi determinado pelo National Bureau of Standards usando a relação $t_{1/2} = N \ln 2 \left(\frac{dN}{dt} \right)^{-1}$ com determinações do número de átomos de ^{14}C , N , e $\frac{dN}{dt}$ de uma série de amostras.

Sendo um emissor de partículas beta com alcance de 22 cm no ar, o carbono - 14 decai liberando o nitrogênio - 14 e um antineutrino (eq 2.1.) sendo a energia da partícula beta emitida à razão de 0,156 M e V.



No aspecto prático salienta-se a utilização do dióxido de carbono marcado com carbono - 14 que se desprende das reações de decomposição dos carbonatos marcados, sendo uma fonte bastante útil para a síntese de vários compostos incluindo

outros carbonatos marcados. (16)

Na Química da Radiação estudam-se os efeitos químicos causados por radiações ionizantes interagindo com elétrons orbitais de um sistema.

Existem na literatura alguns trabalhos referentes à Química da Radiação nos carbonatos, utilizando fontes de raios x, raios γ , feixes de elétrons e nêutrons.

Estudos de recuo do átomo de ^{11}C produzido pela reação nuclear $^{12}\text{C} (\gamma, n) ^{11}\text{C}$, foram realizados em sistemas com carbonatos de metais para estudar o efeito da distribuição do ^{11}C entre as espécies produzidas pelos raios γ incidentes no sólido e pelo recuo do nêutron emitido (17).

Nos estudos dos efeitos da radiação nos sólidos, em particular nos carbonatos, a maior parte dos métodos utilizados na identificação das espécies formadas são métodos físicos principalmente espectroscopia óptica e espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (R P E). Enquanto isto os métodos químicos envolvem a dissolução da amostra em um solvente adequado para posterior separação e análise das espécies produzidas (18).

Algumas espécies paramagnéticas foram detectadas em cristais de CaCO_3 irradiados com raios-x e γ , no intervalo de temperatura entre 4,2 - 77 K. (17).

Duas das espécies paramagnéticas encontradas em sistemas carbonato foram atribuídas por Serway e Marshall (17) ao $\text{CO}_3^{\cdot -}$ e CO_3^{3-} , respectivamente o buraco eletrônico e o elétron aprisionado no sistema carbonato.

Seus estudos foram feitos através de R P E e espectroscopia de absorção óptica na faixa entre 4,2 - 298 K, e os resultados comparados com outras espécies paramagnéticas similares em outros cristais (19).

Algumas medidas do espectro de absorção óptica na região do visível revelaram duas bandas de absorção, a 485 nm e a 650 nm. Para estabelecer alguma relação entre os espectros de R P E e absorção óptica foram realizadas medidas de decaimento térmico de dois espectros.

Inicialmente ambos os espectros podem ser destruídos em alguns minutos, quando a temperatura é em torno de 145 K. (17)

A banda de absorção de 650nm está relacionada com o CO_3^- e os dados obtidos de R P E e a absorção óptica a 90K para essa espécie exibiram um decaimento térmico exponencial após 10 minutos a 90 K. (17)

Quanto à banda de 485 nm nenhuma correlação pode ser feita entre os dois espectros com os dados fornecidos pelo decaimento térmico, posto que ela praticamente desaparece após o aquecimento do cristal por alguns minutos à temperatura ambiente, e que o sinal de R P E se reduz somente à metade da intensidade inicial quando fica por 10 horas à temperatura ambiente. (17)

Os autores (17) sugerem que espécies como CO_2^- e CO^- são improváveis quando a energia máxima do fóton ionizante for menor que 50 keV .

Marshall, Reinberg e outros (20), estudando cristais de calcita irradiados com nêutrons, observaram que as linhas de absorção no espectro de R P E aumentavam com a dose de irradiação e pareciam ser consistentes com a hipótese da decomposição do íon CO_3^{--} (eq. 2.2.)



Kolbe e Smakula (21) estudando a produção de cen-

tros coloridos em cristais de CaCO_3 irradiados a -190°C , observaram que duas bandas de absorção a 350 nm e 290 nm são estáveis a essa temperatura, mas decaem emitindo luz se estiverem à temperatura ambiente, apresentando então um pico a 590 nm.

Os autores (21) interpretaram o surgimento destas bandas como sendo ocasionadas pela ionização interna sofrida pelo CO_3^{--} quando do bombardeamento com elétrons. Haveria transferência dos elétrons do CO_3^{--} para o Ca^{++} resultando num buraco aprisionado, CO_3^- (eq 2.3), com a banda de absorção ocorrendo na região de 290 nm e uma espécie com elétrons armadilhados Ca^{++} (eq. 2.4) cuja absorção ocorre a 350 nm



A banda de absorção a 590 nm pode ser considerada como a recombinação do par elétron- buraco com emissão de luz à temperatura ambiente restaurando a espécie original no cristal.

Alguns centros paramagnéticos foram observados nos cristais de CaCO_3 irradiados com raios-X e γ . As análises feitas com R P E concluíram que as espécies paramagnéticas produzidas resultam da ionização de impurezas ou dos íons carbonatos presentes.

Kent e Marshall (22) constataram a presença de um centro paramagnético estável à temperatura ambiente supondo-se ser o HCO_3^{--} derivado da ionização de alguma impureza do íon bicarbonato.

Hã estudos dos efeitos químicos da reação $^{12}\text{C} - (\gamma, n) ^{11}\text{C}$ em carbonatos.

Rowland e Libby (23) estudaram a distribuição das espécies ^{11}CO e $^{11}\text{CO}_2$ em carbonatos irradiados pelo betatron na fase sólida e líquida. Cerca de 95 a 100% da atividade do ^{11}C se achava na forma de ^{11}CO para as amostras irradiadas na fase líquida, ao passo que a atividade se distribuía igualmente entre o ^{11}CO e $^{11}\text{CO}_2$ quando a irradiação foi feita na fase sólida.

Esse comportamento diferente é explicado pelo facto de que na fase líquida os átomos de ^{11}C se difundem rapidamente reagindo com todo o meio, ao passo que na fase sólida os radicais gerados pelo recuo do ^{11}C ficam muito próximos e há tempo de eles se recombinarem.

A atividade do ^{11}C se distribuiu entre os compostos monóxido de carbono, dióxido de carbono, ácido fórmico, ácido glicólico e ácido glioxílico, de cristais de Na_2CO_3 irradiados e dissolvidos em água. Uma vez que esse cristal foi mantido seco até 275°C , é improvável a formação de espécies com átomos hidrogênio no sólido, parecendo mais razoável que os compostos com átomos de hidrogênio sejam produzidos pelos fragmentos reativos ou radicais armadilhados que estariam nos cristais e reagiriam com a água quando da dissolução (24)

Edwards e McCallum (25) detectaram as mesmas espécies obtidas por Sharman e McCallum (24) anteriormente, mas irradiando bicarbonato de sódio e carbonato de cálcio, estando a atividade das espécies presentes na forma de ^{11}C .

O carbonato de lítio enriquecido com lítio-6, quando irradiado com nêutrons térmicos e após análise das amostras por cromatografia líquida de alta pressão, teve i-

identificadas as espécies marcadas com trítio: água, acetato, formiato, propiônico e glioxálico (26).

2.2. A RADIAÇÃO IONIZANTE NO BaCO_3

O sólido carbonato de bário foi detalhado estudado por Jipa, Paun, Contineanu (27) para determinar a cinética e os mecanismos da formação e decaimento das espécies de transição que surgem quando o sólido é irradiado.

Utilizando métodos de Radiotermoluminescência (R T L), R P E e Reflectância Difusa (R D) em amostras de BaCO_3 previamente aquecidas e posteriormente irradiadas com raios γ foi possível através da interpretação dos espectros anteriormente mencionados fazer especulações, na tentativa de se estabelecerem a natureza das espécies formadas e as reações químicas que ocorrem no sólido.

A maior parte dos trabalhos na Química da Radiação são baseados em compostos sem tratamento térmico, visto estarem as espécies metaestáveis aprisionadas em alguns pontos do retículo e serem produzidas pela radiação. Tais espécies poderiam vir a reagir durante o processo de aquecimento e serem liberadas.

Na Fig 2.1. observa-se a influência da temperatura do aquecimento (antes da irradiação) na curva de luminescência do BaCO_3 , de onde pode ser depreendido que as amostras sem aquecimento têm 2 picos, enquanto que as amostras aquecidas apresentam apenas 1 pico (27)

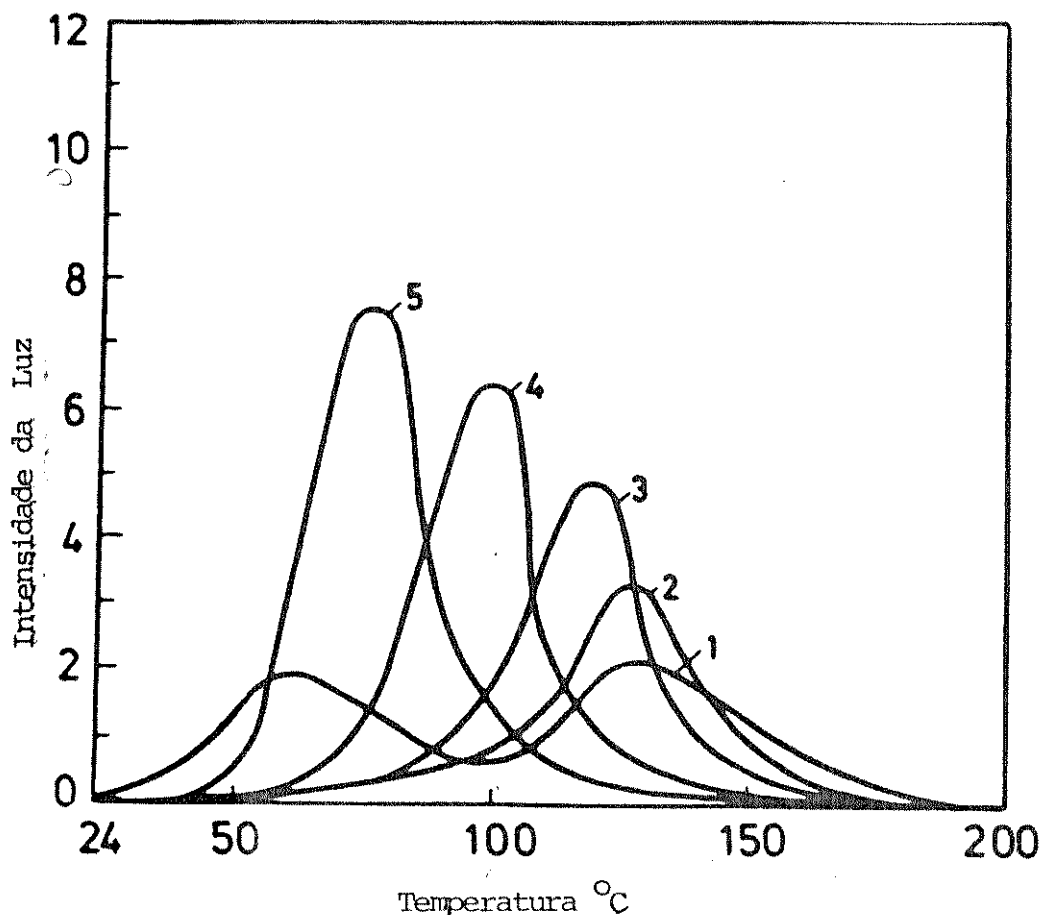


Fig.2.1. Influência da Temperatura de Sinterização na curva de Luminescência para o BaCO_3

(1) não-sinterizado; (2) 200°C ; (3) 400°C ; (4) 600°C ; (5) 800°C
(27)

O desaparecimento do primeiro pico com o aquecimento pode ser explicado pela combinação de íons intersticiais com as vacâncias correspondentes reformando as espécies normais na rede, enquanto que o deslocamento do segundo pico para menores temperaturas não é bem explicado pelos autores (27).

Ainda na Fig 2.1 pode-se observar que ao aumentarmos a temperatura de aquecimento a intensidade do pico evolui, embora haja decréscimo na largura, na opinião dos autores (27).

Na Figura 2.2 verifica-se variação na área da curva de luminescência com a temperatura (27).

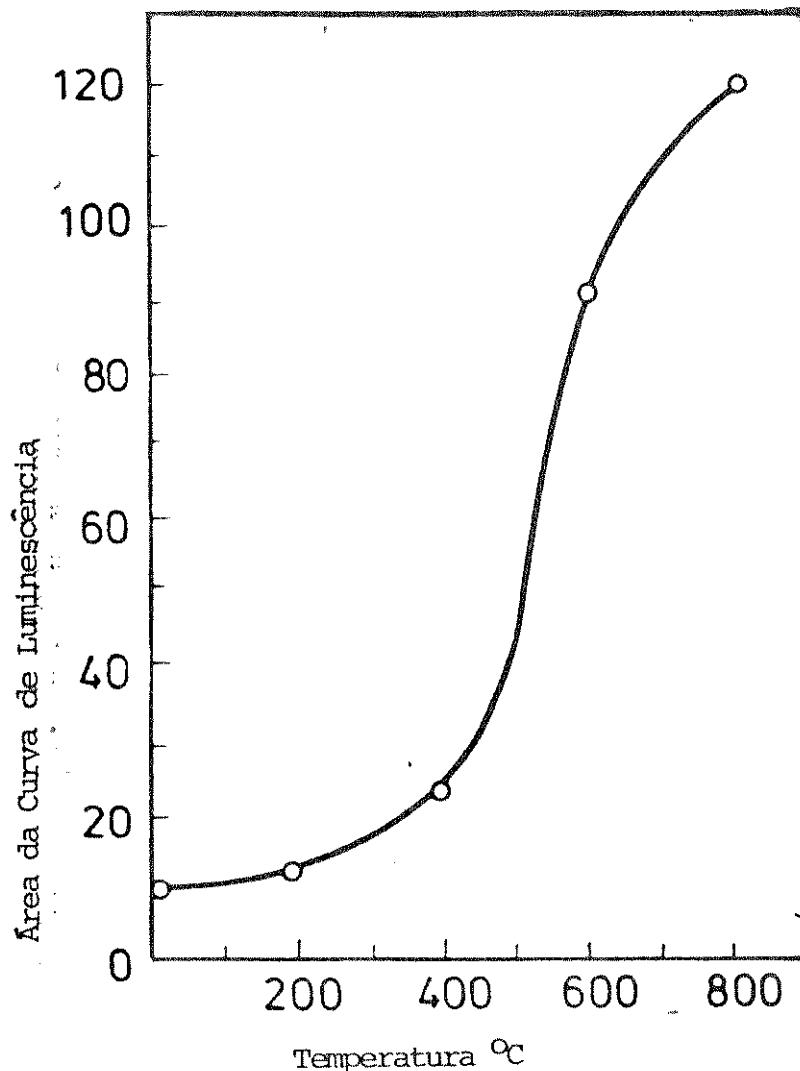


Fig. 2.2. Variação da área da curva de luminescência como função da Temperatura de sinterização (27)

Percebe-se um acréscimo muito rápido entre $T = 500^{\circ}\text{C}$ e 800°C o que pode ser explicado pela difusão dos íons Ba^{++} e CO_3^{--} deslocados de seus sítios normais na rede.

Deduz-se que o aquecimento a altas temperaturas provoca algumas mudanças na estrutura do cristal: a quebra de ligações produzindo produtos de decomposição, um reparo na rede (ou uma estrutura nova) pelas recombinações de buraco e elétrons aprisionados liberados termicamente, além de um estado de desordem pela formação de íons em posições intersticiais pela ativação térmica de tais processos.

Para caracterizar as espécies de transição responsáveis pelo aparecimento dos picos na curva de luminescência foram feitos estudos de reflectância difusa e R P E da amostra de

BaCO_3 irradiado à temperatura ambiente, surgindo uma banda na região de 610 nm (27).

Em dois trabalhos anteriores de Serway, Marshall e Cunningham (17,28) em cristais de calcita irradiado com raios γ , esta banda foi atribuída ao íon CO_3^{2-} , localizada na região de 650 nm.

Os sinais obtidos no espectro de R P E sugerem a formação de duas espécies paramagnéticas diferentes.

Com os dados obtidos experimentalmente foi proposto um mecanismo para a radiólise do BaCO_3 à temperatura ambiente (27).

Esse mecanismo viria a ocorrer em duas etapas:



Na primeira etapa do processo, a eq. 2.5. mostra a decomposição do CO_3^{2-} com formação do buraco aprisionado e é coerente com estudos em outros carbonatos.

A formação do íon CO_2^- (eq. 2.6.) foi identificada por Marshall e outros (20) em cristais de CaCO_3 irradiados.

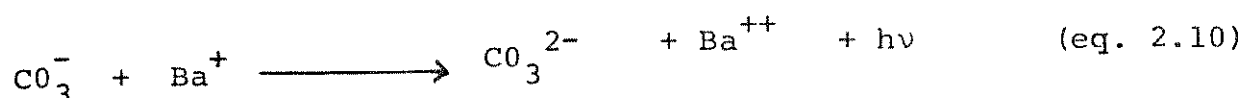
Em um processo secundário haveria formação de radicais com excesso de elétrons referentes às eqs. 2.7. e 2.8.



A formação da espécie CO_3^{3-} (eq. 2.7.) já havia si-

do sugerida por outros autores (17,22) enquanto Kolbe e Smakula (21) propuseram a formação da espécie Ba^+ (eq. 2.8.) através da transferência do elétron do CO_3^{3-} para o Ba^{++} .

Alguns desses estudos indicaram a possibilidade da re-formação das espécies originais no sólido por processo de re-combinação elétron-buraco (eq.2.9 e eq. 2.10)



Em recente trabalho realizado por Farris (16) com $BaCO_3$ fortemente marcado com carbono-14 produtos de radiólise foram obtidos, a partir da interação das partículas beta resultantes do decaimento do carbono-14 com os elétrons orbitais do composto.

Quatro compostos orgânicos marcados foram observados: ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético e ácido carbônico/ bicarbônico.

2.3. O PROCESSO DE RECOZIMENTO

A radiação ionizante produz íons, moléculas excitadas, impurezas, buracos, átomos intersticiais, vacâncias e radicais livres.

Estas espécies são na maioria das vezes de alta instabilidade térmica. (9)

Durante o processo de armazenamento dos sólidos as espécies podem reagir entre si, ou através de outros tratamentos, podendo reformar as ligações que existiam no cristal antes da irradiação.

O estudo das reações de recozimento em condições bem controladas desempenha um papel importante no campo dos danos provocados nos sólidos pela radiação, uma vez que através deles podem ser obtidas algumas informações sobre os defeitos criados e algumas possíveis reações no sólido ativadas por esse tratamento.

Apesar do grande número de trabalhos existentes, este estudo é ainda muito complexo e são sugeridas hipóteses variadas para que a interpretação dos resultados atinjam um nível satisfatório.

A primeira vez que foi observada a recombinação de espécies de fragmentação formadas por reações nucleares em sólidos com o aquecimento foi no pentafluoreto de antimônio e fluorantimonato de amônio, quando irradiados com nêutrons num reator nuclear (29).

Em seguida Green e Maddock (30) detectaram o mesmo efeito em cristais de cromato de potássio ativados com nêutrons quando submetidos à ação do calor.

O estudo do tratamento térmico de alguns compostos pós-irradiação são efetuados na tentativa de identificar o comportamento das espécies obtidas e os processos que ocorrem no sólido.

Em geral, as reações de recozimento térmico parecem envolver processos de difusão, decomposição das espécies metaestáveis existentes no retículo como defeitos pontuais, elétrons aprisionados, buracos e vacâncias que se formam durante a radiação (11).

Tais espécies poderiam vir a ser liberadas ou reagir entre si com o recozimento reformando as ligações químicas que existiam no cristal antes do mesmo sofrer os danos ocasionados pela radiação (9).

O recozimento térmico pode ser observado pelo tratamento isocrônico ou isotérmico da amostra, sendo esse tipo de estudo realizado na maioria em sólidos inorgânicos.

As curvas de recozimento térmico apresentam-se em função da percentagem da atividade dos produtos marcados resultantes da radiólise.

Sharman e McCallum (24) estudaram o efeito do aquecimento durante 10 minutos nas várias temperaturas entre 140°C e 800°C em carbonatos irradiados, mediram a distribuição da atividade total do ^{11}C entre ácido oxálico, ácido glioxálico, ácido glicólico, monóxido e dióxido de carbono, verificando que a percentagem de monóxido de carbono quase não sofria alteração.

Ao passo que para os outros compostos há nítidas variações como se pode observar na Fig. 2.3.

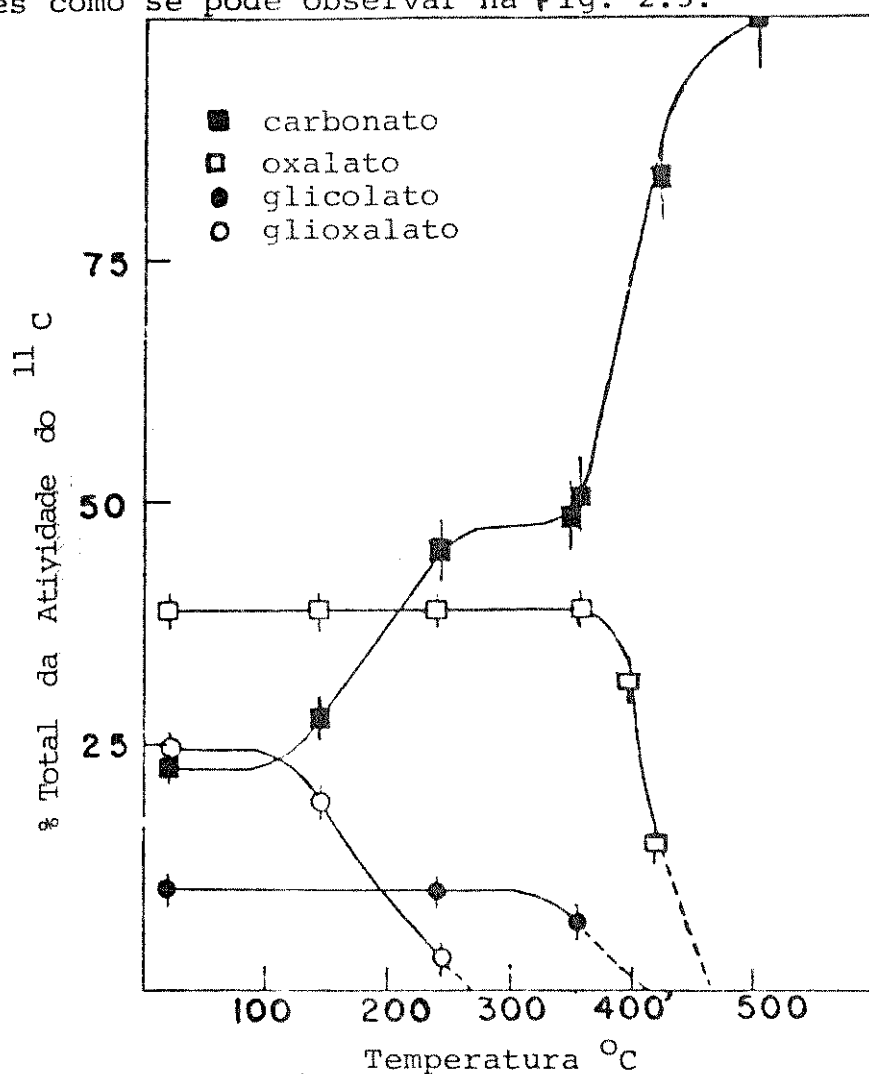


Fig. 2.3. Efeito do recozimento por 10 minutos a diferentes temperaturas na distribuição da atividade do ^{11}C . (24)

À medida que decrescem as atividades do ácido glioxílico, ácido glicólico e ácido oxálico há um correspondente acréscimo na atividade do ^{11}C da fração carbonato.

O aquecimento a temperaturas superiores a 500°C mostrou que quase toda a atividade do ^{11}C estava na forma de carbonato com uma fração de $1 \pm 1\%$ na forma de monóxido de carbono.

Pela curva de recozimento da Fig. 2.3 pode-se concluir: não são os mesmos radicais que originam os ácidos, visto que o decréscimo na percentagem da atividade total do ^{11}C varia um pouco com a temperatura para as espécies obtidas.

O mecanismo mais provável sugerido para o recozimento do Na_2CO_3 irradiado no betatron pelos autores (24) é que as espécies radioativas são oxidadas por reações provocadas por átomos ou radicais que foram produzidos pelas colisões no cristal pelo recuo do ^{11}C . Com o aquecimento os radicais se difundiriam para as espécies radioativas e provocariam oxidação nestas espécies.

Espécies marcadas com trítio, formiato e acetato, foram obtidas após dissolução em meio aquoso do carbonato de lítio sólido irradiado com nêutrons (31).

As quantidades dos produtos orgânicos tritiados são afetados pelo aumento da dose de radiação no reator (31).

A percentagem do íon formiato decresce, enquanto o íon acetato aumenta pelo mesmo fator e a percentagem de água tritiada parece ser independente da dose absorvida durante a irradiação (31).

Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que altas doses de radiação ocasionam uma redistribuição dos precursores do íon formiato e acetato por tratamentos pós-recuo que podem ser químicos ou térmicos.

Collins e Collins (32) observaram a distribuição das espécies tritiadas no Li_2CO_3 obtidas através do recozimento térmico para comparar com o comportamento dessas espécies produzidas por radiação. Nessas experiências o carbonato de lítio foi irradiado com um fluxo de nêutrons.

Após a irradiação 100 mg da amostra foram aquecidas por 30 minutos com temperatura entre 90°C e 600°C .

Depois de sofrerem tratamento químico e análise através do Analisador de Cintilação Líquida (32) obteve-se a Fig. 2.4 para as quantidades do formiato e acetato pelo recozimento isocronal.

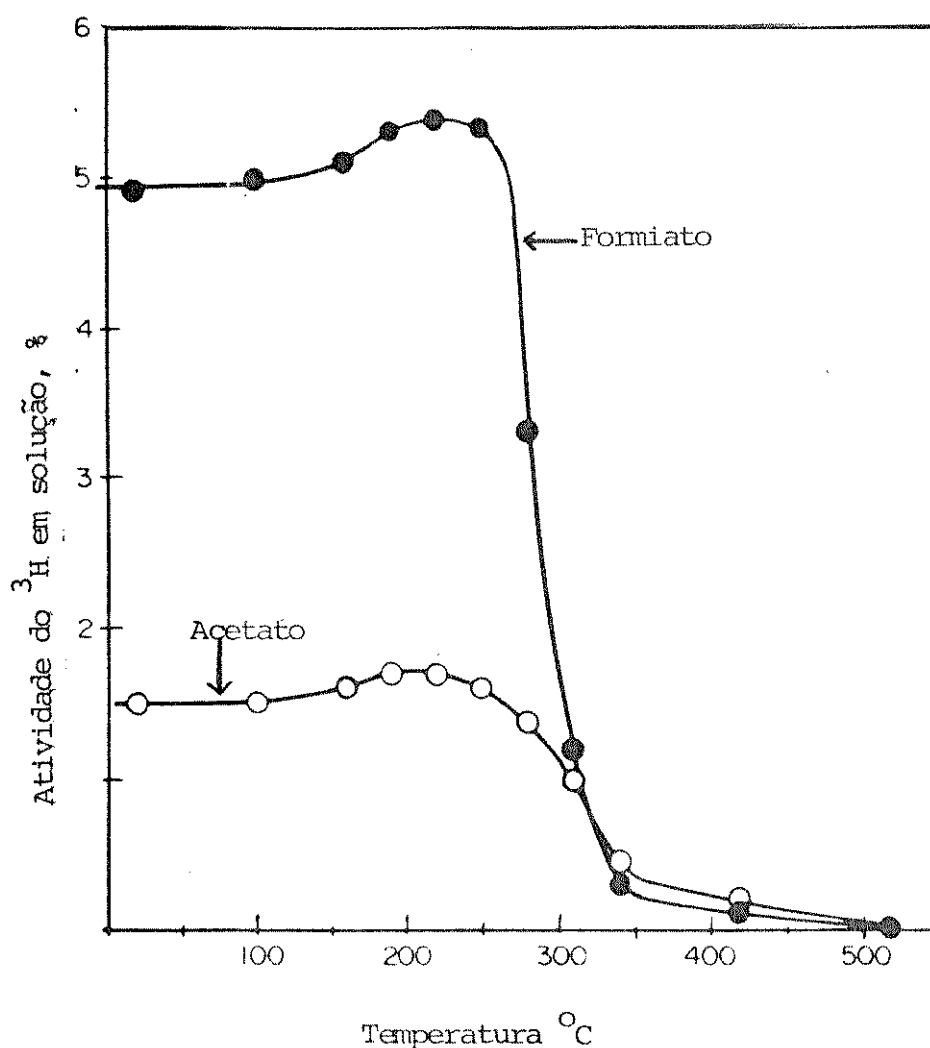


Fig. 2.4. Rendimento das espécies formiato e acetato obtidas do recozimento isocronal (30 minutos) do Li_2CO_3 irradiado (32).

O comportamento semelhante obtido para as duas espécies, quando as amostras são aquecidas entre 150°C e 350°C torna pouco provável que o recozimento por radiação, seja o causador das diferenças observadas nas percentagens de formiato e acetato, quando irradiados com diferentes doses de radiação.

Alguns cálculos foram feitos para a taxa de variação formiato/acetato em função do recozimento isocronal durante 30 minutos e o gráfico da Fig. 2.5.

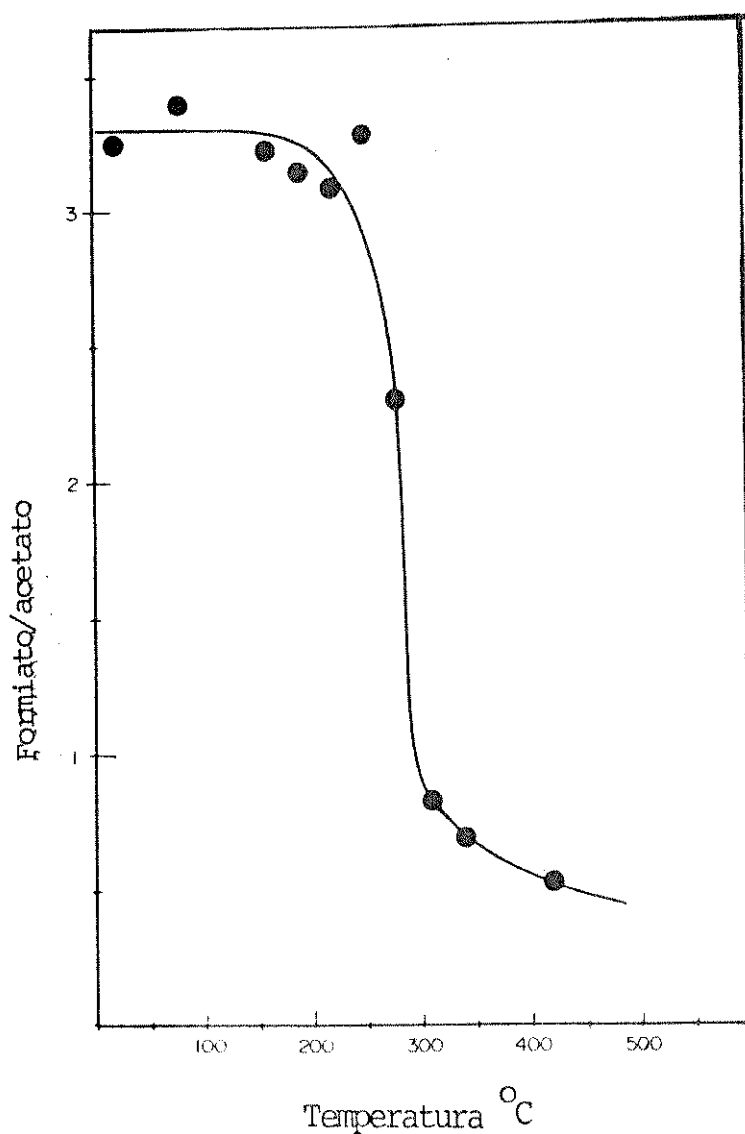


Fig. 2.5. Taxa de Variação formiato/acetato obtida do recozimento isocronal (30 minutos do Li_2Co_3 irradiado (32)).

mostrou que entre 200°C e 300°C os precursores do formiato são mais rapidamente convertidos a outros produtos que os precursores do acetato, sendo o mesmo observado para o recozimento isotermal. Logo, as espécies formiato e acetato são produzidas por diferentes precursores no sólido.

O resultado dos dados obtidos pelo tratamento isocronal para a percentagem de atividade de água tritiada e trítio em solução podem ser vistos na Fig. 2.6, onde se per-

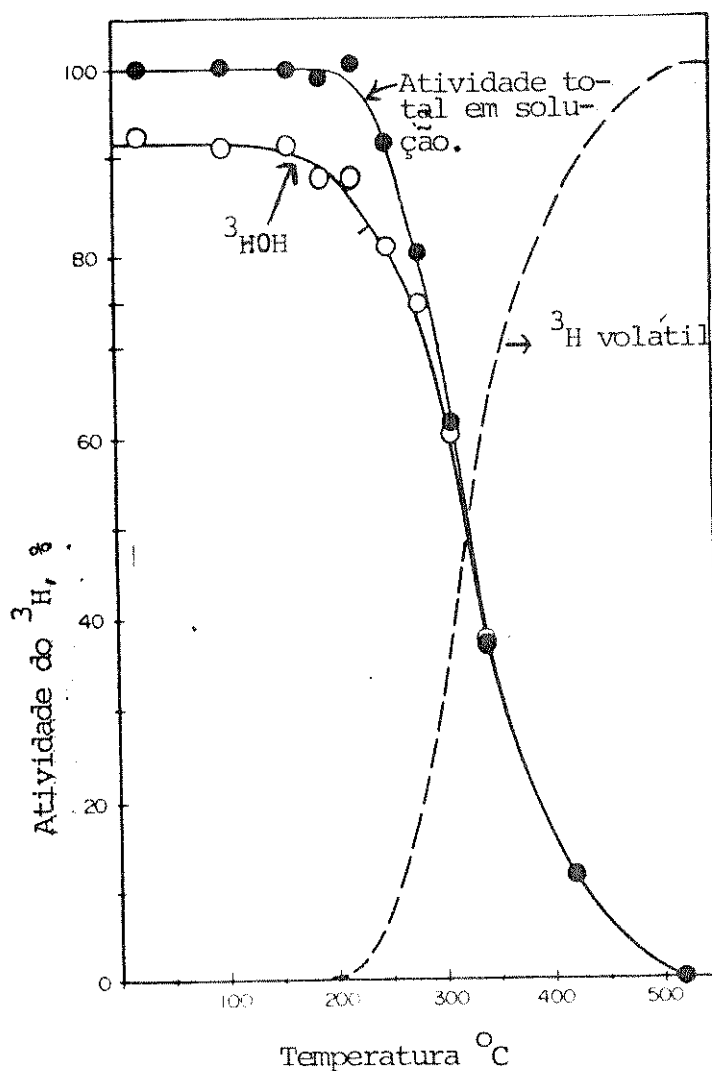


Fig. 2.6. Percentagem da atividade versus temperatura de água tritiada e trítio em solução no Li_2CO_3 irradiado

cebe que ambas têm decaimento similar entre 200°C e 250°C .

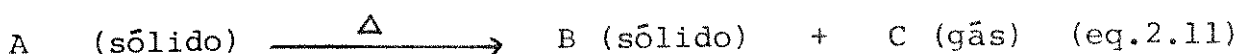
Para analisar a possibilidade da existência de espécies com átomos de hidrogênio nos produtos encontrados

(principalmente no acetato e na água tritiada) as informações são de espécies obtidas no estado sólido em cristais de outros carbonatos irradiados e estudados por métodos como R P E e espectroscopia óptica (17) os quais sugerem a formação de radicais provavelmente precursores dos produtos tritiados encontrados no carbonato de lítio e em outros carbonatos.

2.4. EFEITOS DA RADIAÇÃO NA DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA DOS CARBONATOS

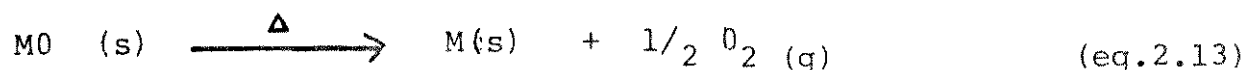
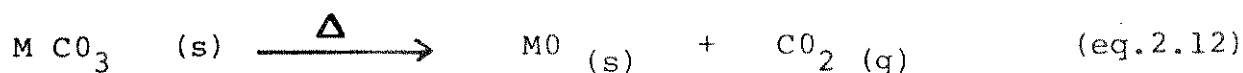
O aquecimento de alguns sólidos pode provocar reações químicas entre as unidades que constituem a rede.

O estudo cinético envolvendo tais reações (eq. 2.11) é um campo muito explorado do estado sólido (33)



Essas reações experimentalmente são simples, podendo-se medir a fração de decomposição (α) diretamente da pressão desenvolvida dos produtos gasosos ou da perda em peso dos reagentes.

Os carbonatos se decompõem com evolução de CO_2 , produzindo também um óxido ou um carbonato básico que se decompõe à medida que a temperatura aumenta, liberando mais CO_2 conforme as reações (eq. 2.12 e 2.13). (eq.



Como os carbonatos são componentes que constituem

o concreto, material que é usado na blindagem dos reatores, Meyer, La Belle e Rassoul (34) resolveram investigar os danos que poderiam vir a ser ocasionados pela evolução do CO_2 liberado da decomposição dos carbonatos.

Quando irradiações à altas temperaturas são feitas durante períodos relativamente prolongados, pode vir a ocorrer algum problema nas propriedades do concreto.

O estudo cinético da decomposição térmica dos compostos não-irradiados foram feitos utilizando análise termogravimétrica e medindo a pressão de CO_2 . Nessas experiências os autores (34) trabalharam com ZnCO_3 e MnCO_3 , reagentes puros e secos, que foram estocados em ambientes bem vedados para reduzir a decomposição à temperatura ambiente.

Estudaram, para efeito de comparação o comportamento de amostras irradiados com raios γ de ^{60}Co antes da decomposição térmica.

Amostras sem sofrer irradiação foram também submetidas ao mesmo tratamento térmico.

Em cada experimento as amostras foram aquecidas num tubo de aço, utilizando um forno com temperatura bem controlada. A quantidade de dióxido de carbono desprendida dos carbonatos circulava através de um tubo de cobre para o cromatógrafo a gás num fluxo de Hélio de 4 a 5 ml por minuto.

O carbonato de zinco foi decomposto termicamente a 189°C , enquanto o carbonato de manganês a 292°C .

Ambas as amostras foram irradiadas a essas temperaturas com 9,45 e 18,8 M rad de radiação γ para estudar o efeito da dose na decomposição térmica desses carbonatos.

Os gráficos obtidos nas Figs. 2.7 e 2.8 para amostras irradiadas ou não, foram determinados através do valor da

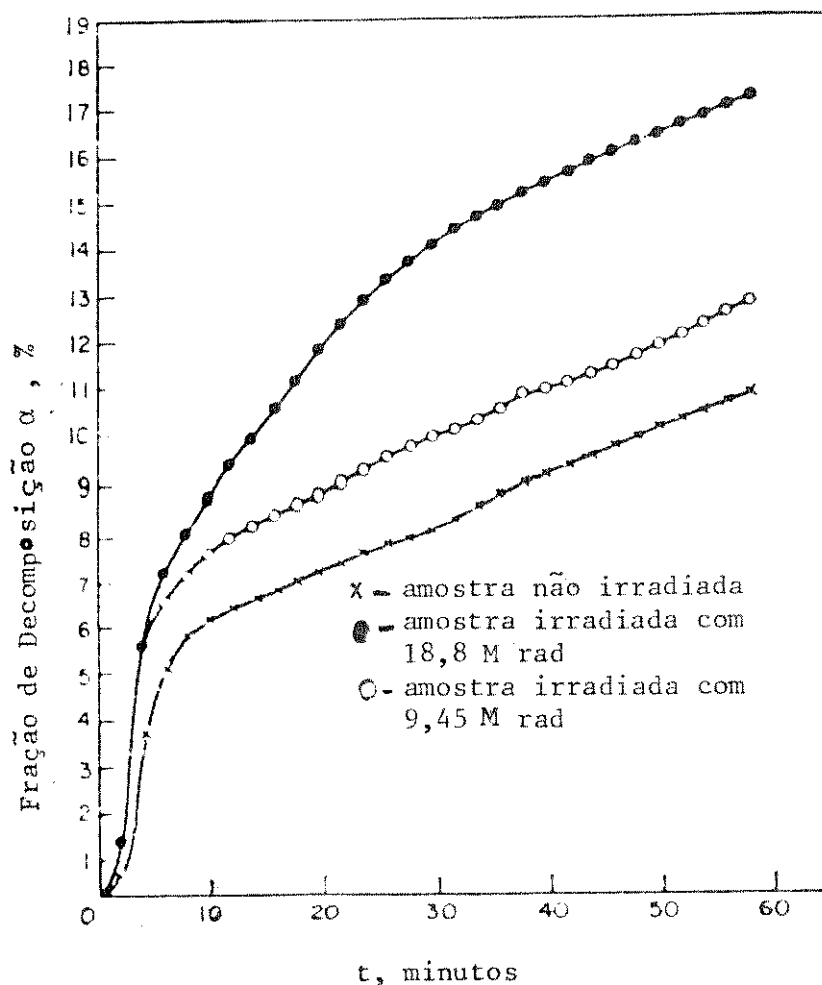


Fig. 2.7 Curva de decomposição térmica de uma amostra de ZnCO_3 irradiada e não-irradiada a 189°C

decomposição α pela relação:

$$\alpha = \frac{W_0 - W_t}{A W_0} \quad \text{eq- 2.14}$$

W_0 = peso inicial da amostra em gramas.

W_t = peso da amostra do tempo $t=2,4 \dots \dots 60$ minutos

A = fração em peso de CO_2 na amostra.

Através desses resultados observou-se que a radiação induz um aumento na decomposição dos dois carbonatos, sendo este mais sensível no ZnCO_3 que no MnCO_3 , onde através da Fig.2.8 nota-se uma diferença muito pequena entre a amostra irradiada e a não-irradiada.

Nas Tabelas 2.1 e 2.2 são dados valores para a quantida-

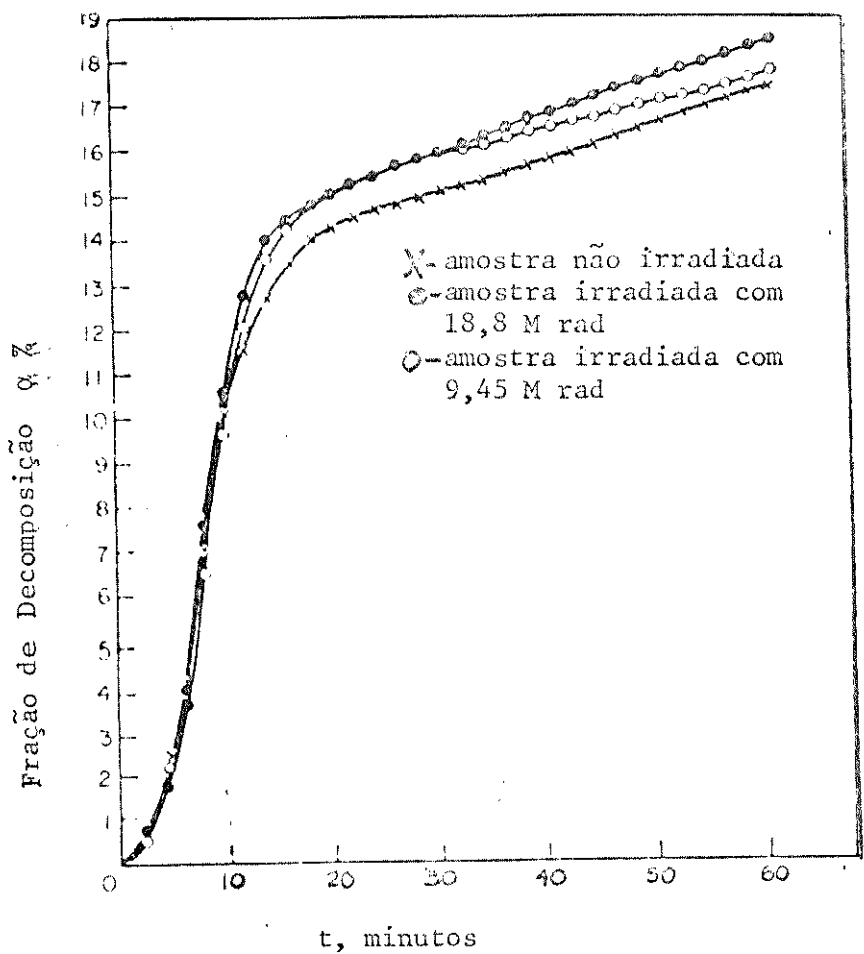


Fig. 2.8 Curva de decomposição térmica de uma amostra de MnCO_3 irradiada e não irradiada a 292°C

de CO_2 obtida pelo aquecimento das amostras submetidas ou não à radiação.

Através de tais dados só algumas diferenças muito sutis são observadas no rendimento do CO_2 pela radiação.

Tabela 2.1 Decomposição Térmica do ZnCO_3

Amostra	Temperatura de decomposição ($^\circ\text{C}$)	Quantidade Total de CO_2 em ml/g de amostra seca
não-irradiada	189	1,08
	242	27,85
Irradiada com 9,45 M rad	189	1,32
	242	27,34
Irradiada com 18,8	189	1,78

Tabela 2.2 - Decomposição Térmica do MnCO_3

Amostra	Temperatura de decomposição ($^{\circ}\text{C}$)	Quantidade Total de CO_2 em ml/g de amostra seca
não-irradiada	292	3,52
	345	32,75
Irradiada com 9,45 M rad	292	3,65
	345	34,97
Irradiada com 18,8 M rad	292	3,78

OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é obter informações sôbre a dependência dos rendimentos de produtos radiolíticos marcados com carbono-14 no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ por meio de recozimento térmico do sólido e relacionar estes resultados as possíveis reações ocorrendo no estado sólido e nos processos de dissolução.

Pretendemos com os resultados obtidos tentar propor um mecanismo razoável para a formação de alguma das espécies encontradas em solução e que resultam da auto-radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

3.1 REAGENTES

- 1- Carbonato de Bário inativo, May & Baker
- 2- Carbonato de Bário- ^{14}C , com atividade específica 268,8 $\mu\text{Ci/mg}$ lote 1012-101 (NEN)
- 3- Tolueno; Carlo Erba, RPE
- 4- 2,5 difeniloxazol (PPO), Koch Light
- 5- p-bis 2-(5-feniloxazolil) benzeno (POPOP) Koch Light
- 6- Etoxilato de octilfenol, marca registrada Tinetine NR Supra; Ciba Geigy
- 7- Ácido Fórmico; Carlo Erba, RPE
- 8- Ácido Acético; Carlo Erba, RPE
- 9- Ácido Propiônico; Carlo Erba; RPE
- 10- Ácido Oxálico; Eastman, RPE

3.2 ESPECIFICAÇÕES DA RESINA AG 50W-X8

a. Descrição Geral

As resinas trocadoras de íons, fornecidas pela Bio-Rad Laboratories, são preparadas em graus específicos, sendo que a denominação AG significa "Analytical Grade", ou seja, estas resinas fornecem alta resolução e boa reprodutibilidade nas separações cromatográficas (35).

AG 50W-X8 é uma resina trocadora de cátions fortemente ácida, insolúvel em água, composta de uma matriz polimérica sólida de estireno e divinilbenzeno ligada a um grupo sulfônico (OSO_3H), que é o grupo ativo responsável pela troca de íons com a fase móvel. O grau de ligações cruzadas é especificado pela percentagem de divinilbenzeno, que varia conforme a resina, situando-se na faixa 1-16%.

No caso da resina AG 50W-X8, X8 indica que 8% do divinilbenzeno foi usado na sua fabricação (36).

A resina AG 50W-X8 tem uma malha <400 e, sua capacidade total é 10,2meq/ml de resina hidratada ou 5,1meq/g de resina seca (35).

O tamanho dos poros das partículas da resina varia de 0,001 a 0,005mm (35).

b. Estrutura e Propriedades

As propriedades das resinas variam conforme a natureza do grupo ionizável (grupo funcional ligado à matriz polimérica), a matriz da resina, o tamanho das partículas e o número de ligações cruzadas.

A Figura 3.1 mostra a estrutura de uma resina catiônica típica.

As resinas são preparadas por copolimerização de estireno e divinilbenzeno, sendo o divinilbenzeno responsável pelo número de ligações cruzadas e portanto pela maior ou menor rigidez da resina (36).

A capacidade de troca de uma resina é definida como o número de grupos funcionais ativos que podem ser trocados, sendo expressa em miliequivalentes por grama de resina seca

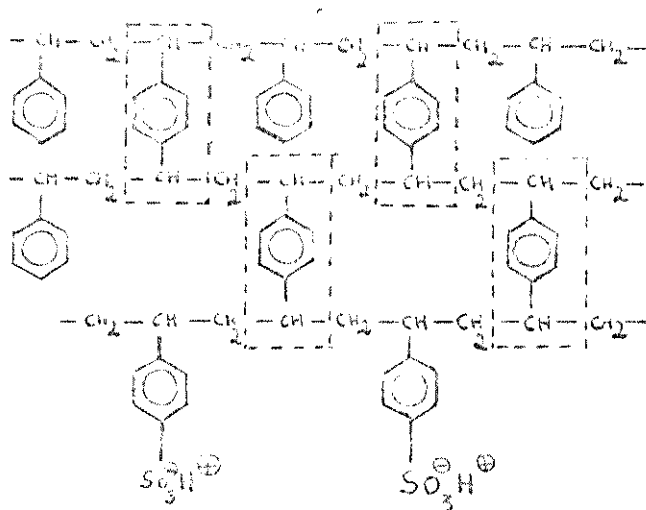


Fig. 3.1 - Resina Catiônica típica com matriz de poliestireno divinilbenzeno. As áreas cercadas por linhas pontilhadas mostram a união das cadeias de divinilbenzeno e poliestireno (36).

ou miliequivalente por mililitros de resina hidratada (35).

É importante observar o efeito do tamanho da partícula que compõe a resina, pois o decréscimo deste reduz o tempo para alcançar o equilíbrio entre a fase móvel e a fase estacionária, reduzindo a taxa de fluxo nas separações cromatográficas, e geralmente aumentando a eficiência na resolução.

As resinas com malha entre 200 400 são as que apresentam as melhores condições de separação. (36).

Quando uma resina de troca iônica é colocada em contacto com uma solução contendo íons e/ou moléculas neutras, alguns destes processos podem ocorrer: troca iônica, absorção (ou desorção) de solventes e moléculas neutras pela resina ou penetração do eletrólito na resina (37).

c. Acondicionamento da Resina na Forma H^+

Aproximadamente 200g de resina seca AG 50W-X8, na forma H^+ é colocada em solução de NaOH 1N, onde ocorre a troca total de íons H^+ por Na^+ .

Lava-se com água até pH neutro, e em seguida com HCl 1N, fazendo-se testes até que não haja mais Na^+ . Finalmente lava-se a resina com água até pH neutro. Com este tratamento a resina está bem acondicionada para ser utilizada.

3.3 PROCEDIMENTOS ANALÍTICOS

a. Sistema de Separação por Cromatografia Líquida de Alta Pressão

A aparelhagem para cromatografia líquida de alta pressão utilizada neste trabalho foi o modelo 384 fabricado pela Instrumentation Specialties Company (ISCO) (38) cujos componentes e condições de operação são apresentados no esquema da Fig. 3.2.

A bomba de reservatório onde é colocado manualmente o eluente tem capacidade de 375 ml. O aparelho opera com fluxo de eluente previamente estabelecido pelo operador, podendo variar de 0,5 até 160ml/hora. O eluente usado para separação das espécies é a água desionizada. As duas colunas são ligadas em série, e têm comprimentos e diâmetros interno respectivamente 1050mm por 5,5mm e 950mm por 5,5mm. Ambas são empacotadas com resina AG 50W-X8 na forma H^+ .

O monitor de pressão tem limite superior de 2×10^2 kg/cm² e quando este valor é atingido a bomba para automaticamente. As frações eluídas podem ser coletadas em número de gotas, volume ou tempo em um coletor, que trabalha manual ou automaticamente, com capacidade máxima de 133 frações.

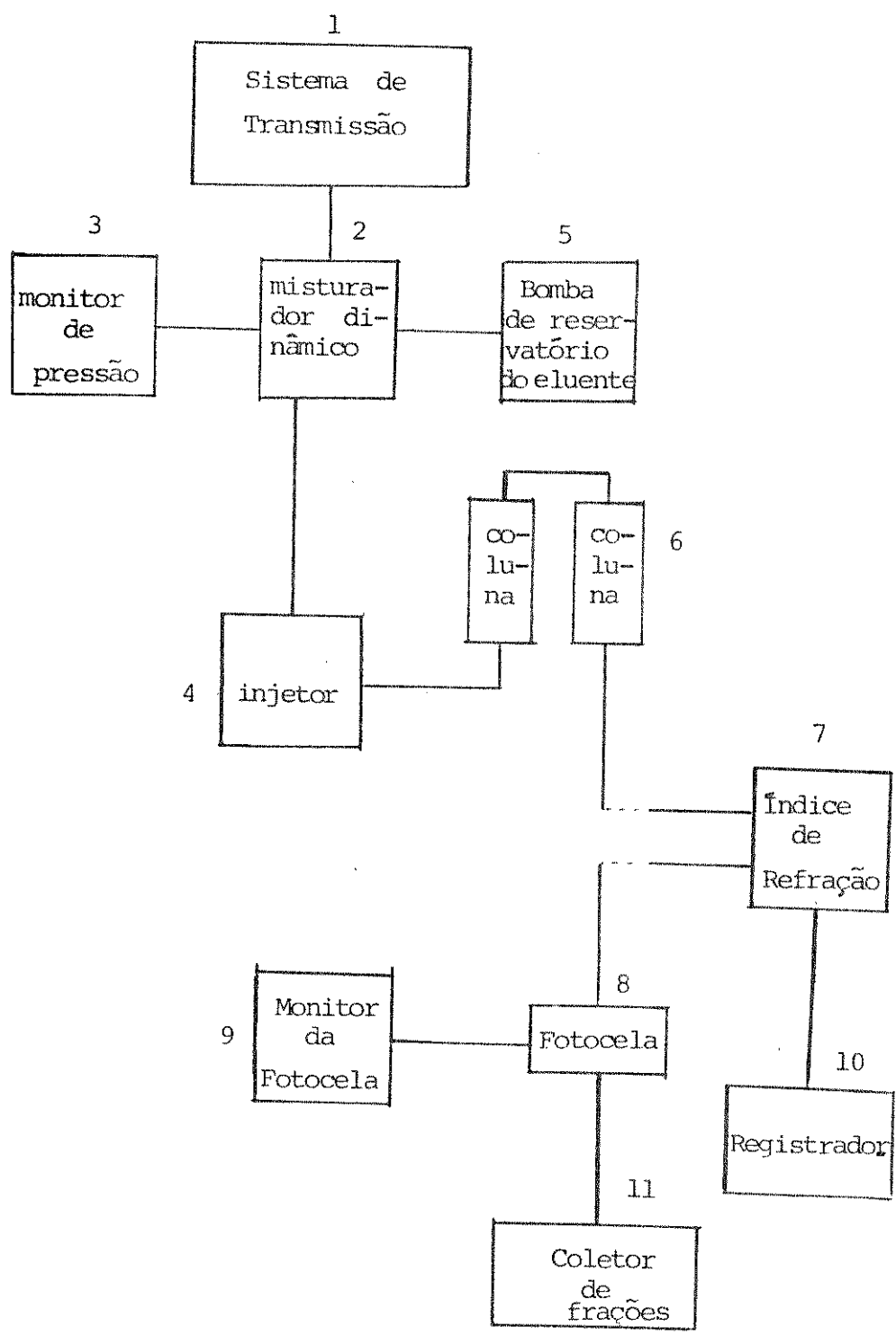


Fig. 3.2 - Sistema Cromatográfico para Separação e Identificação das Espécies.

b. Método para Identificação de Produtos Marcados com Carbo -
no - 14

b.1. Método Radiométrico.

As identificações dos quatro produtos de radiólise do BaCO_3 marcado com carbono -14 (16) encontrados após dissolução em meio aquoso foram realizadas por método radiométrico que utiliza o sistema cromatográfico de exclusão/partição, água desionizada como eluente e fluxo e volume de coleção das frações bem determinados.

Basicamente este método consiste na comparação do tempo de retenção dos compostos marcados com carbono- 14 obtidos após dissolução da amostra e analisados no radiocromatograma com o tempo de retenção de radiotraçadores, os quais se supõem serem as espécies encontradas em solução aquosa após radiólise do composto.

Se o tempo de retenção dos radiotraçadores coincidir com o das espécies marcadas, existentes na solução aquosa eluída da coluna é possível a identificação.

b.2. Método Refratométrico.

Para identificação das espécies marcadas com carbono-14, usando métodos refratométricos foi acoplado ao sistema cromatográfico um refratômetro diferencial que registra contínua e quantitativamente a diferença entre o índice de refração do líquido na cela de referência e o do líquido na cela de amostra.

Antes que a fração seja coletada o efluente da coluna segue para a cela do refratômetro diferencial(39)

Em nossas análises a cela de referência contém água desionizada e a cela de amostra a solução a ser analisada.

A diferença entre os índices de refração dos dois líquidos é registrada em um papel, com velocidade de 120mm/hora.

Na maioria das experiências feitas para identificação das espécies por refratometria diferencial procurou-se injetar quantidades padrões de soluções na coluna, uma vez que neste método de separação observou-se mudanças no tempo de retenção de alguns compostos quando ocorriam variações na quantidade da solução injetada.

O que em parte é vantagem, pois nesse método, onde o limite de detecção é de ppm, as identificações das espécies marcadas em solução, que são da ordem de ppb, não são detectadas, sendo necessária a adição de carregadores não radioativos à solução onde foi dissolvida a amostra (no caso o BaCO_3 marcado com carbono-14).

Essas substâncias adicionadas à solução que contém a amostra dissolvida provocam uma variação na concentração da amostra a ser inserida na coluna, modificando o tempo de retenção das espécies, mas paralelamente a espécie marcada em solução também sofre deslocamento, sendo assim possível ter-se maior certeza na sua identificação.

3.4. MEDIDA DA ATIVIDADE DO C-14

a. Descrição do Método

Os contadores de cintilação líquida podem ser usados para detectar e medir as partículas energéticas carregadas, por meio da luz que é emitida por estas, com contagens altas.

Estes contadores baseiam-se na emissão de luz, quando a radiação ionizante é absorvida por uma solução cintilante. (40)

O método de análise por cintilação líquida provou ser muito útil e conveniente para a medida da atividade de partículas beta provenientes do trítio ou carbono-14.

As contagens, no espectrômetro de cintilação líquida, necessitam do uso de uma solução cintilante da amostra (coquetel) na qual, através de uma série de processos consecutivos e paralelos, denominados processos de cintilação, a energia da partícula é convertida em fluorescência, sendo deslocada para comprimentos de onda maiores, capazes de sensibilizar a fotomultiplicadora. (41)

b. A Solução de Cintilação

As soluções de cintilação líquida são denominadas "coquetéis de cintilação líquida".

Basicamente o coquetel é composto de um solvente aromático, o tolueno, um agente emulsionante (Tinovetine N R Supra), um soluto primário aromático fluorescente (2,5- difenil-oxazol) (PP0) e um soluto aromático secundário p-bis-2-(5-feniloxazolil) benzeno (POP0P).

c. O Processo de Cintilação

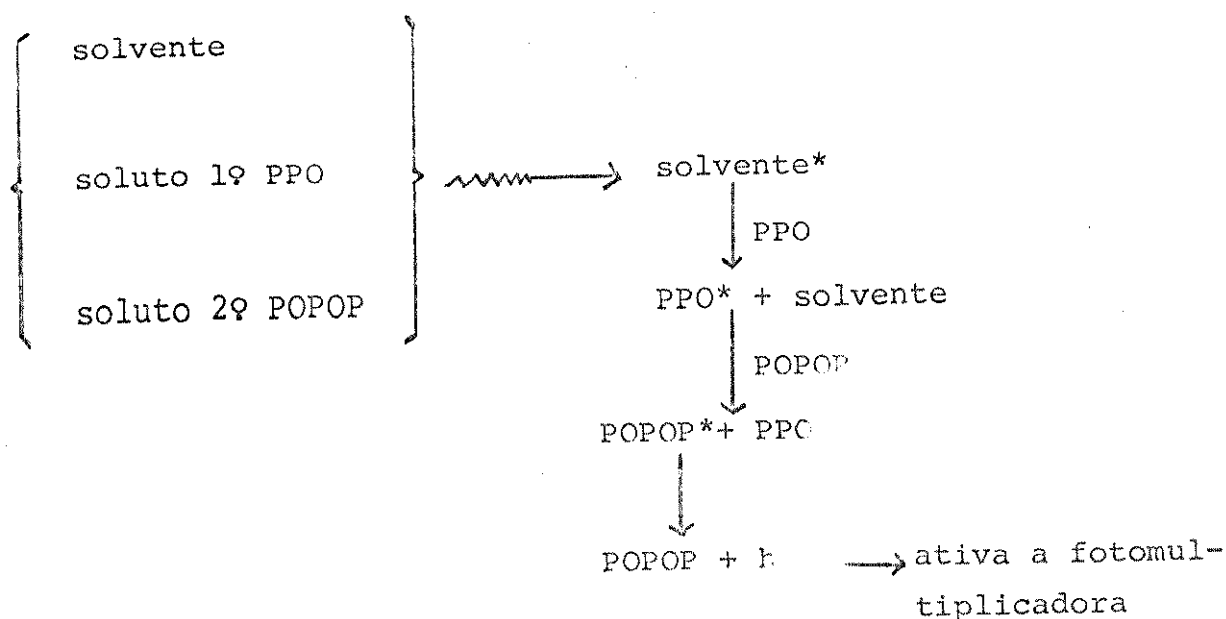
A amostra contendo carbono-14 (ou trítio) é adicionada ao coquetel e quando ocorre a desintegração destas por emissão de partículas as moléculas do solvente primário são excitadas, através da transferência de energia.

O processo tem continuidade pela conversão de uma fração da energia do solvente aromático, excitado por fluorescência, através do fluorescente aromático primário (PP0).

O soluto aromático secundário fluorescente, que está em concentração menor que o soluto primário, desloca o es-

pectro de fluorescência para comprimentos de ondas maiores, na faixa de sensibilidade das fotomultiplicadoras.

Coquetel



d. Estágios de Conversão das Partículas β em Fótons de Cintilação

O funcionamento do analisador de cintilação líquida pode ser dividido em etapas (42)

1. Absorção da energia da partícula pela solução cintilante (coquetel).
2. Processo de cintilação onde a energia que é dissipada pelo cintilador é convertida em fótons de luminescência, os quais são emitidos.
3. Fótons emitidos que passam para o cátodo da fotomultiplicadora.
4. Absorção dos fótons no cátodo, com posterior e-

missão de fotoelétrons, que são coletados no primeiro dínodo da fotomultiplicadora.

5. Processo de multiplicação de elétrons pelos vários dínodos da fotomultiplicadora, resultando na saída de pulsos eletrônicos, cuja intensidade é proporcional ao número de partículas beta emitidas. Um registrador acoplado ao aparelho dá a leitura dos pulsos eletrônicos em contagens por minuto (38).

As contagens registradas pelo contador são provenientes de duas fontes: o átomo radioativo (no nosso caso o carbono-14) e o ruído de fundo (background), que provém dos raios cósmicos, do material do laboratório, dos frascos de amostras, etc.

Para obter-se a atividade líquida do carbono-14, X , fez-se, para cada amostra, duas leituras no analisador de cintilação líquida e calculou-se então a média aritmética para as duas contagens, obtendo-se a atividade média líquida, $\bar{X}$, de onde subtraindo-se o valor médio do ruído do fundo, $\bar{bg}$, obtém-se a contagem real de cada amostra,

$$X = \bar{X} - \bar{bg}$$

Na Fig. 3.3 é apresentado o diagrama do contador de cintilação líquida (43)

e. Espectro de Energia do Carbono-14

O carbono-14 é um emissor beta puro, cujas partículas têm energia que vão desde o valor zero até o limite máximo 0,156 Mev.

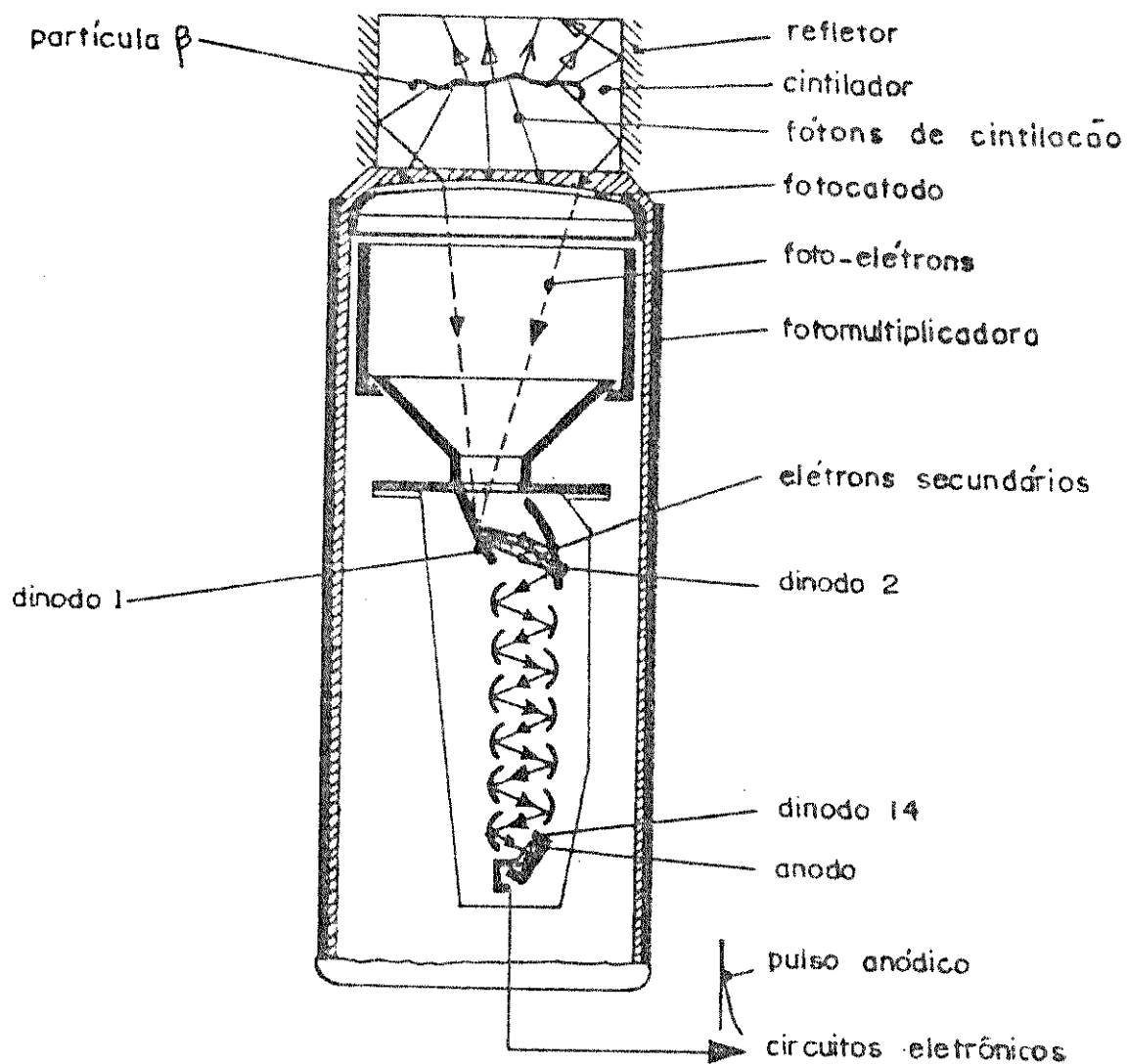


Fig. 3.3 - Diagrama esquemático do "Analisador de Cintilação Líquida" mostrando os estágios de conversão da partícula β em fótons de cintilação, foto-elétrons, elétrons secundários e pulso anódico (43).

Foram obtidos espectros do carbono-14 no analisador de cintilação líquida nas diversas atenuações (2^0 , 2^1 , 2^2) para através destes selecionar os valores de atenuação e janela que proporcionariam as melhores condições de leitura. Escolheu-se com base nesses resultados, (Fig. 3.4) o canal 3, com atenuação 2^2 e a abertura da janela 0,40 - 9,0 (volts) como as condições mais adequadas para as contagens de atividade do carbono-14.

3.5 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA

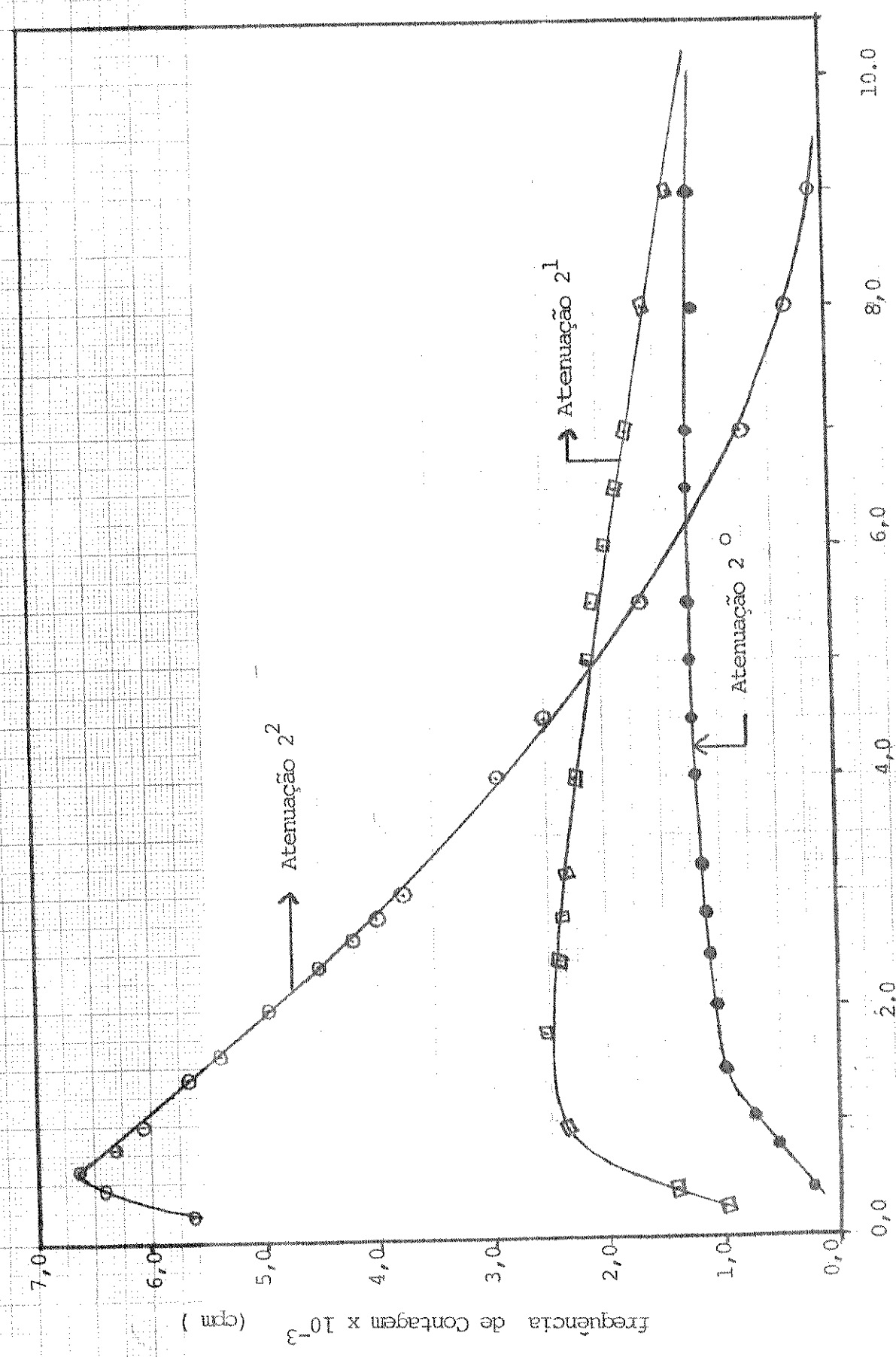
Antes de iniciarmos o estudo do recozimento das amostras, com o intuito de obter informações sobre a estabilidade térmica do BaCO_3 inativo e do mesmo composto marcado com carbono-14 que sofreu auto-radiólise durante a estocagem, foram feitas algumas análises termogravimétricas.

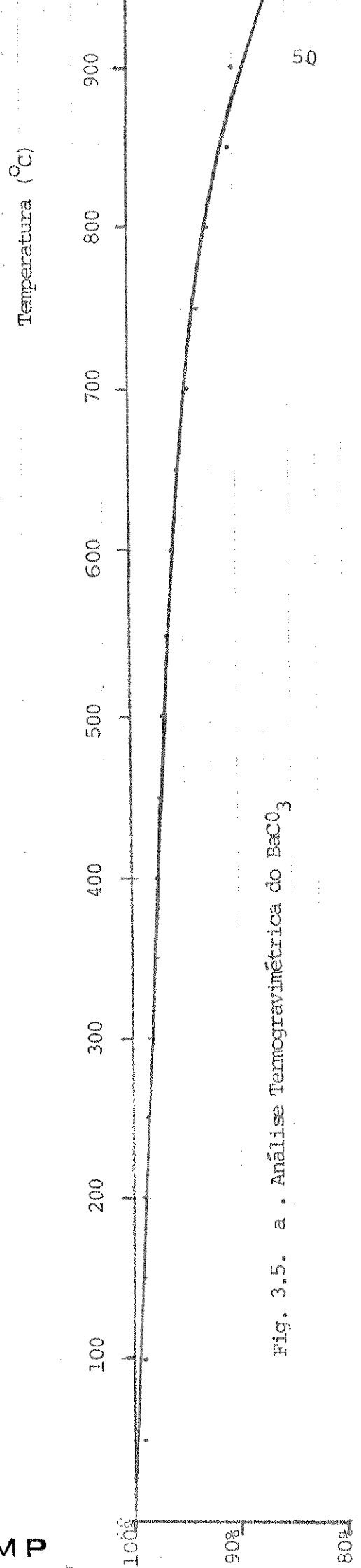
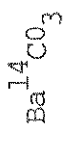
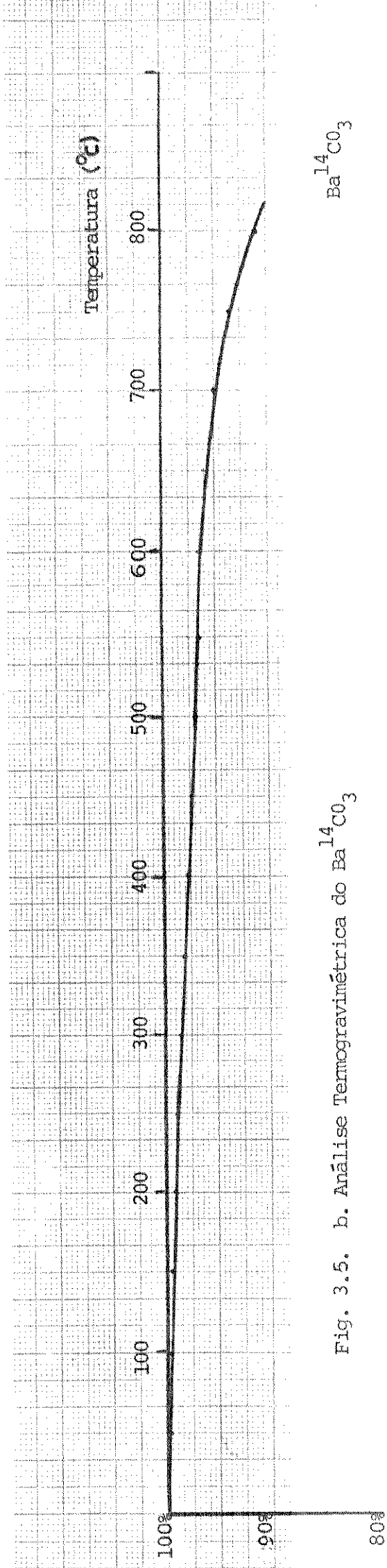
A Fig. 3.5a mostra a curva termogravimétrica de uma amostra de BaCO_3 (0,898 mg) inativo da May & Baker, realizada utilizando-se uma termobalança Perkin-Elmer TGS-1 com velocidade de aquecimento de cerca de 5°C/minuto .

No "Centre de Recherches Nucléaires", Laboratoire de Chimie Nucleaire" em Strasbourg, França, efetuou-se a análise termogravimétrica do carbonato de bário marcado com C-14 apresentada na Fig. 3.5b.

Comparando-se os termogramas pode-se observar que mesmo a altas temperaturas ($700 - 800^\circ \text{C}$), a perda de massa pode ser considerada desprezível, tanto para o material inativo como para o marcado com C-14.

Fig. 3.4 Espectro de energia do C-14





3.6. O RECOZIMENTO DAS AMOSTRAS

Com base nos dados de Jipa (27) para o BaCO_3 irradiado e nas análises termogravimétricas decidiu-se que o melhor tempo para o recozimento isocrônico seria de 2 horas numa faixa de temperatura $50^\circ\text{C} - 800^\circ\text{C}$.

No entanto na experiência de recozimento isocrônico realizada a 500°C por 2 horas constatou-se que a radioatividade caiu a níveis de background e por isto modificando-se no presente trabalho, o limite máximo de temperatura para 500°C .

A partir dos gráficos obtidos para o recozimento isocrônico tentou-se determinar a temperatura razoável para o recozimento isotérmico.

Duas séries de recozimento isotérmico foram realizadas nas temperaturas de 150°C e 180°C com o tempo de aquecimento variando de 30 minutos até 8 horas.

O forno utilizado no recozimento isocrônico (2 horas) e no recozimento isotérmico (150°C) foi o Forno Marshall da Varian, que teve sua temperatura bem ajustada mediante o uso de 2 termopares previamente ajustados através de um outro termopar com o multímetro.

Para o recozimento isotérmico a 180°C utilizou-se o Forno do Cromatógrafo a gás cuja temperatura é bem regulada pelo uso de um termômetro.

3.7. DESCRIÇÃO DE UMA EXPERIÊNCIA TÍPICA

Uma amostra de 1mg de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ com atividade específica 268,8 μCi é dissolvida em 225 μl de solução de ácidos orgânicos fracos por 30 minutos.

Durante a dissolução há liberação de $^{14}\text{CO}_2$.

Na tentativa de eliminar o $^{14}\text{CO}_2$ da amostra sem perdê-lo para o meio ambiente todas as dissoluções realizadas no decorrer do trabalho utilizaram um sistema para absorção do CO_2 marcado com C-14 conforme Fig. 3.6 (16) que consiste em absorvê-lo num trap de NaOH 0,1M (5 ml) mediante fluxo de nitrogênio de arraste.

Esse procedimento é bastante válido, pois o trap de NaOH com $^{14}\text{CO}_2$ pode vir a ser utilizado na síntese de outros carbonatos marcados como $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, $\text{Ca}^{14}\text{CO}_3$ (44) sem que haja contaminação do local de trabalho por liberação de $^{14}\text{CO}_2$.

Cerca de 200 μl da solução de dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ é injetado na coluna através do septo injetor, sendo eluída com água desionizada por um período de duas horas, durante o qual são coletadas frações (140) em tubos apropriados contendo a solução cintilante.

Para efeito de comparação com a quantidade injetada na coluna fez-se uma referência de 10 μl da solução de dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$. Uma alíquota de 10 μl do trap de NaOH com $^{14}\text{CO}_2$ também é realizada.

O sistema cromatográfico utiliza para eluição água desionizada, que penetra na coluna impulsionada pela bomba a um fluxo de 20 ml/hora, correspondendo a cerca de 8 gotas por minuto (0,35 ml/minuto) sendo a pressão registrada no monitor em torno de 13 kg/cm^2 .

Após a análise cromatográfica das espécies na coluna, as frações eluídas são coletadas em frascos contendo o coquetel, e levadas para o analisador de cintilação líquida onde cada uma delas é contada durante 4 minutos por 2 vezes.

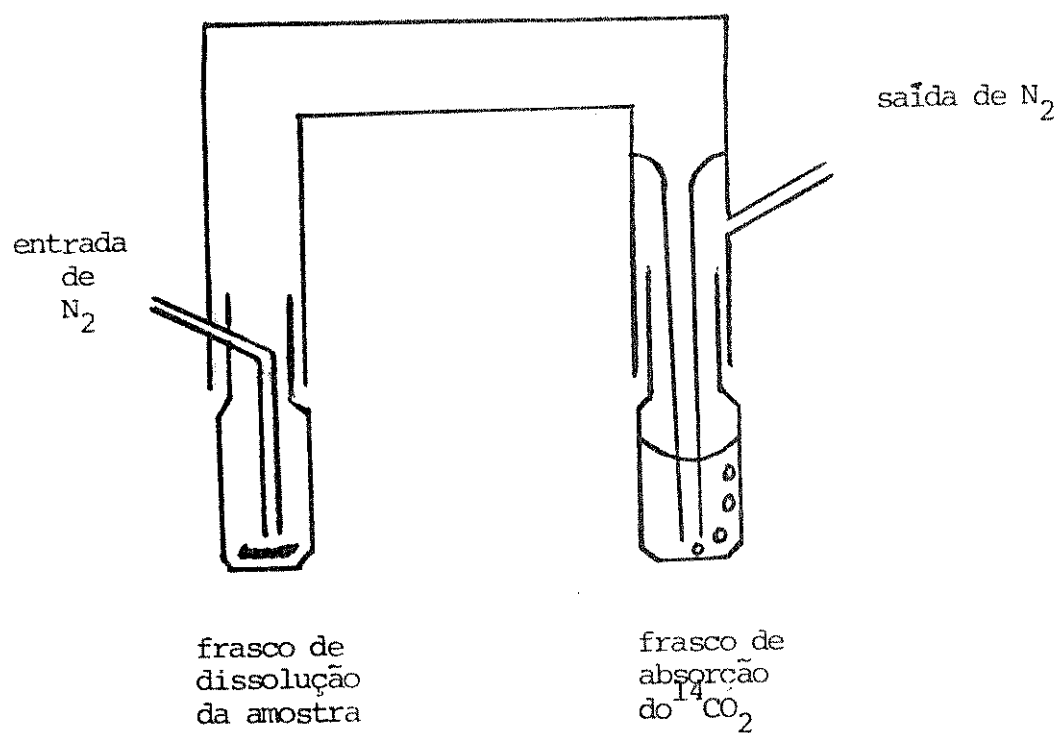
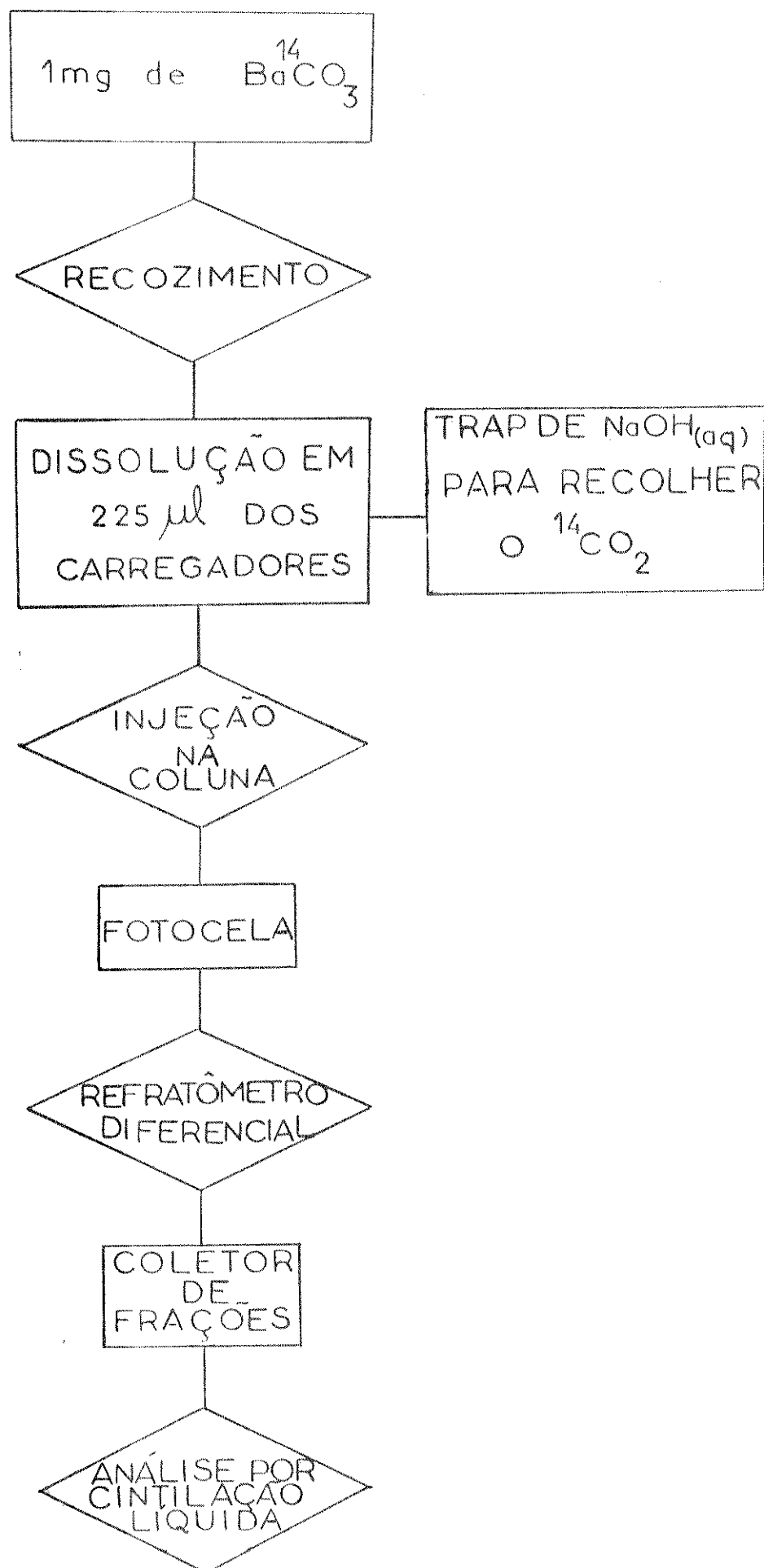


Fig. 3.6 - Sistema para dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ para absorção do $^{14}\text{CO}_2$ em meio básico. (Modelo Modificado de Farris (16)).

ESQUEMA DE ANÁLISE DA AMOSTRA ⁵⁴



3.8. RESULTADOS

a- Determinação do Tempo de Retenção de Alguns Produtos Orgânicos.

A identificação das espécies marcadas com carbono-14 formadas na auto- radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ foram feitos por meio de separação cromatográfica através de um detector de índice de refração por refratometria diferencial, determinando-se assim o tempo de retenção dos compostos padrões não-radioativos e comparando-os com o tempo de retenção obtidos dos compostos marcados.

Na Tabela 3.1 tem-se o tempo de retenção (t_r em minutos) de alguns produtos orgânicos após injeção de 2-25 μl de solução aquosa 1N. Na Figura 3.7 é apresentado um cromatograma típico de um composto orgânico.

Espécie	t_r	Nº da experiência
ácido oxálico	51	1
ácido fôrmico	96	2
ácido acético	105	3
ácido propiônico	112	4
ácido butírico	144	5
ácido glioxílico	63	6
ácido glicólico	86	7
formaldeído	96	8
acetaldeído	107	9

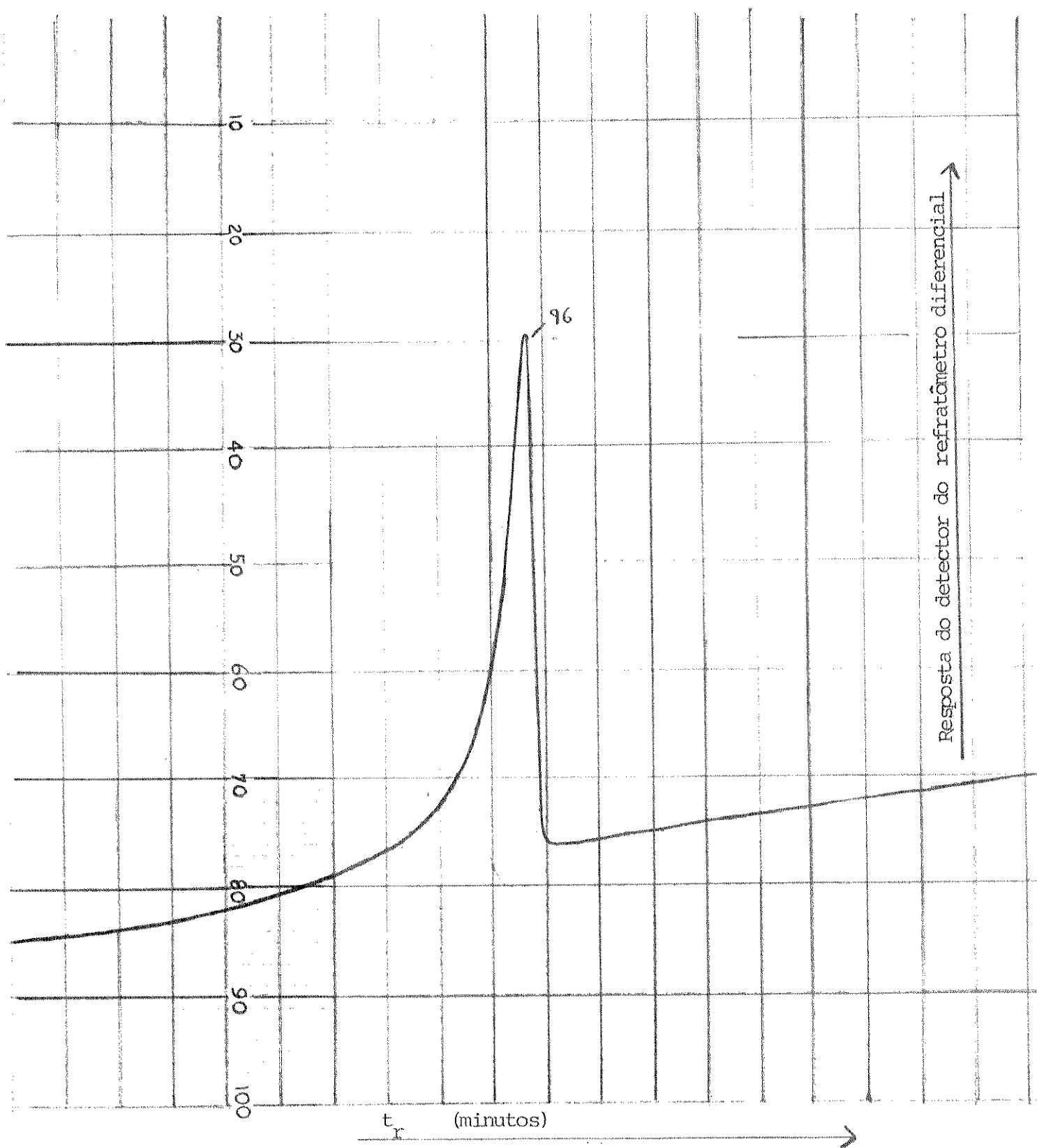


Fig. 3.7. Cromatograma típico do padrão não-radioativo do ácido fórmico

Todas as análises realizadas no decorrer do trabalho foram feitas mediante a dissolução de 1mg de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ em 225 μl de solução com concentração 0,033N em ácidos, (mistura de fôrmico, acético e propiônico).

Cerca de 200 μl desta solução foi injetada na coluna cromatográfica obtendo-se o cromatograma da Figura 3.8, onde os tempos de retenção dos ácidos fôrmicos, acético e propiônico são respectivamente 92,105 e 124 minutos.

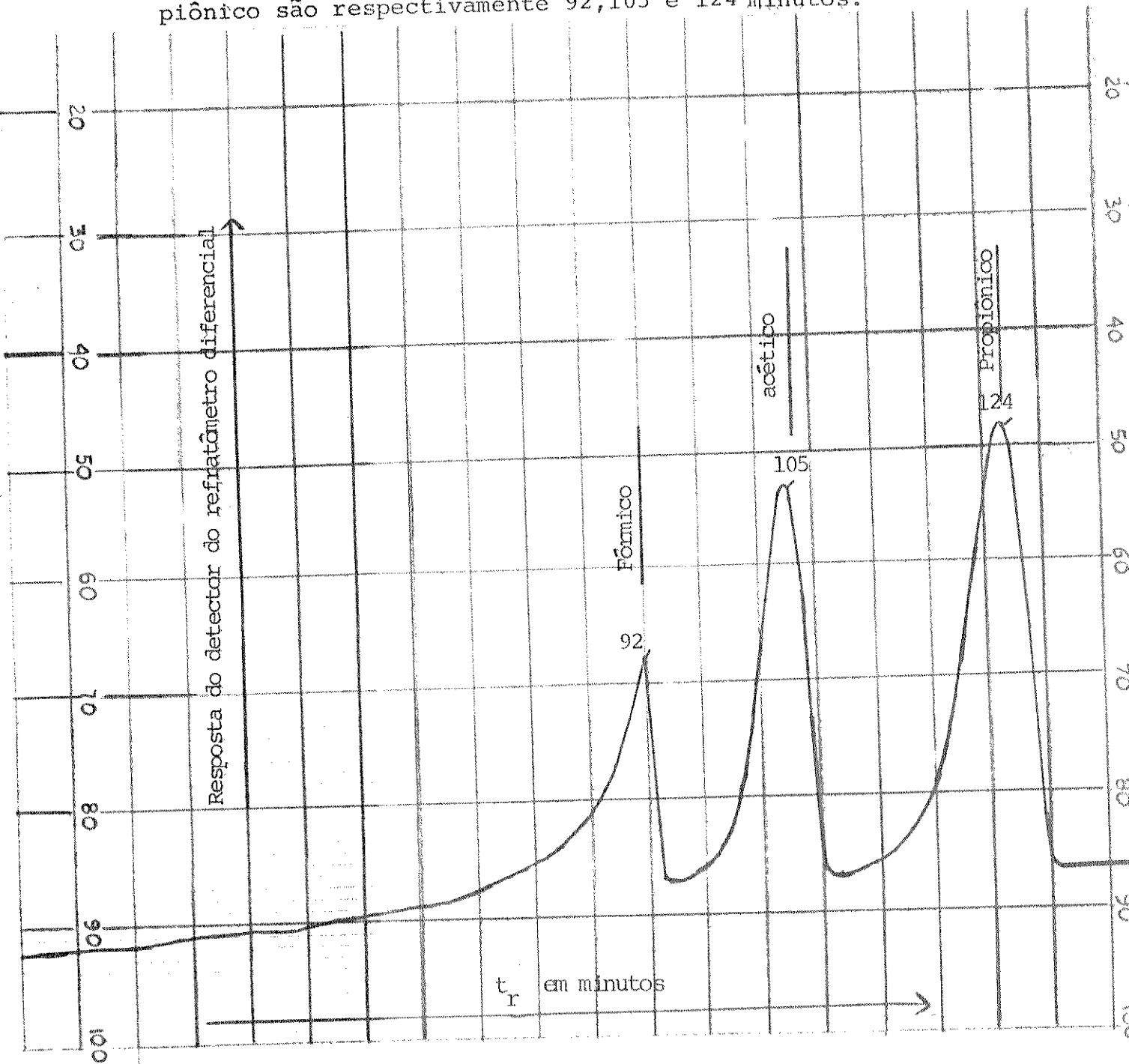


Fig. 3.8 Cromatograma mostrando o tempo de retenção da mistura dos carregadores. ácido fôrmico acético e propiônico.

b- Estudo dos Produtos de Radiólise no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$

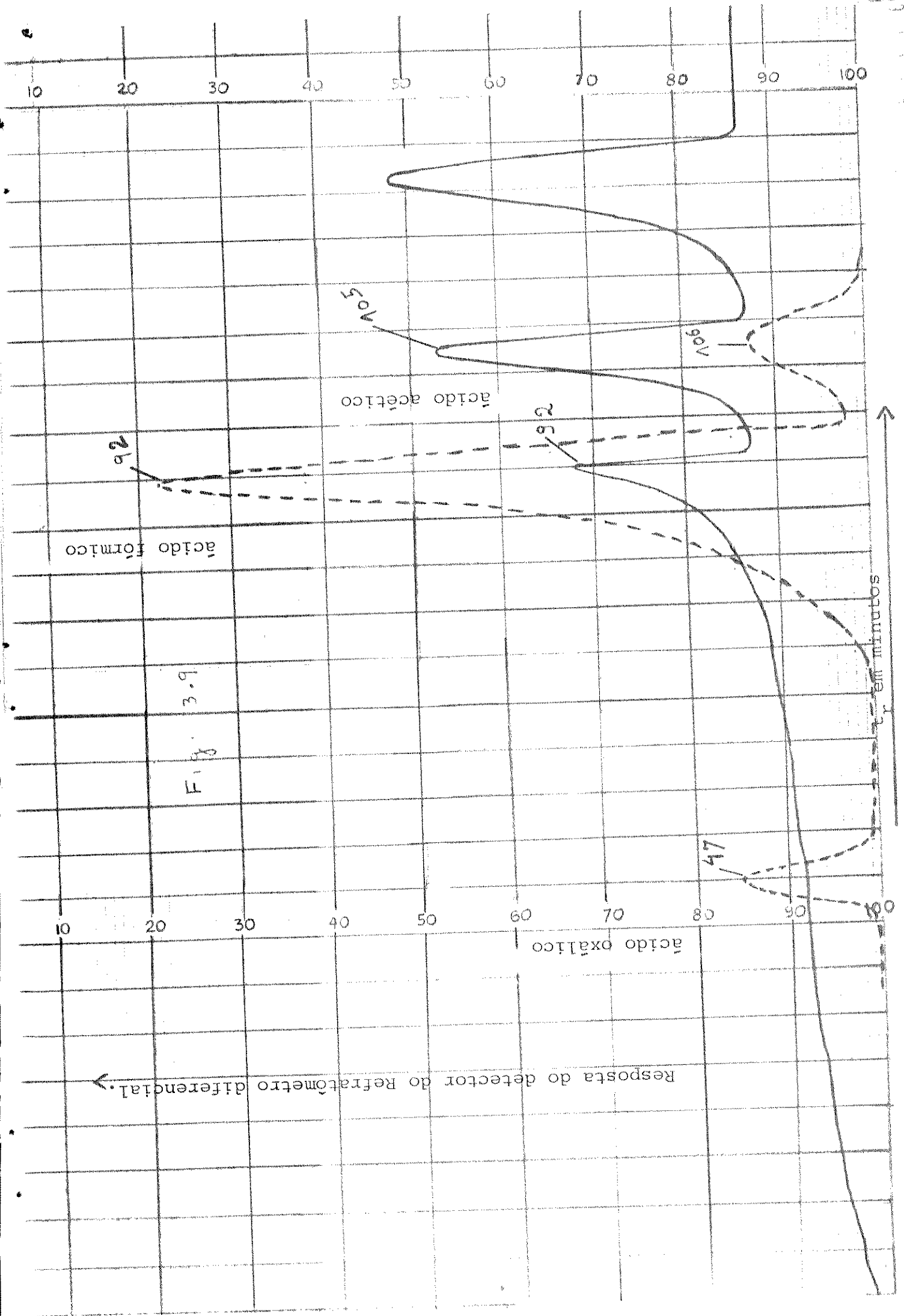
Quatro produtos de radiólise foram encontrados após dissolução da amostra de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ sendo três deles bem identificados como o ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acético, enquanto que a quarta espécie é predominante o íon bicarbonato estando em solução sob a forma $\text{H}^{14}\text{CO}_3^-/\text{H}_2^{14}\text{CO}_3$ não sendo possível sua determinação com precisão devido a sua instabilidade pois a maior parte da sua atividade sai da solução na forma de $^{14}\text{CO}_2$.

Na Tabela 3.2, encontram-se os dados referentes a tempo de retenção, atividade e percentagem dos produtos marcados com C-14 de uma amostra de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, sendo a partir desta feito o gráfico da Fig.3.9 onde observou-se o radio cromatograma das espécies sobrepondo o cromatograma.

Não foi possível a utilização do ácido oxálico na dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ uma vez que o mesmo vinha a precipitar como oxalato de bário, mas sua identificação no trabalho de Farris (16) está bem determinado através de comparação do tempo de retenção do radiotraçador (ácido oxálico C-14) com ácido oxálico padrão não-radioativo, com posterior confirmação pela atividade do ácido C-14 existente na amostra e o pico desta espécie no cromatograma.

c. Rendimento dos Produtos de Radiólise no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ sob Recozimento Isocrônico (2 horas) e Recozimento Isotérmico (150°C e 180°C).

Um estudo do efeito do recozimento térmico no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ foi realizado para analisar a distribuição dos produ-



tos marcados com C-14 obtidos da radiólise no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

Uma série de amostras com 1mg de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ foi submetida a recozimento isocrônico por um período de 2 horas no intervalo de temperatura de 50°C a 500°C , após o qual as amostras foram dissolvidas em solução de ácidos fracos. Sendo as atividades das frações eluídas medidas por cintilação líquida, e apresentado na Tabela 3.3. os resultados dos tempos de retenção, atividade e percentagem dos produtos de radiólise marcados com C-14.

Os gráficos feitos a partir desses dados (Tabela 3.3) tendo como coordenadas cpm x $T^\circ\text{C}$ exibem para as espécies oxalato C-14 (Fig. 3.10), formiato C-14 (Fig. 3.11) e acetato C-14 (Fig. 3.12) na faixa de temperatura acima de 100°C um decréscimo na atividade, atingindo um valor de quase zero quando a temperatura é em torno de 500°C .

A linha horizontal obtida no início dos gráficos ($50^\circ\text{C} - 100^\circ\text{C}$) referentes às espécies oxalato (Fig. 3.10), formiato (Fig. 3.11) e acetato (Fig. 3.12), é consistente com o fato do longo período de estocagem da amostra sendo necessário uma temperatura relativamente alta para a liberação das espécies no sólido.

Baseando-se no fato das 3 espécies iniciarem um processo de decaimento a 150°C um estudo do recozimento isotérmico nessa temperatura e a 180°C permite estabelecer alguma relação dos processos ocorrendo no sólido.

A cinética da reação para as três espécies durante o recozimento isotérmico é bem difícil de prever posto que para o recozimento isotérmico a 150°C a curva de atividade para o íon oxalato (Fig. 3.13) é praticamente constante e não muda acima de 8 horas, em contraste com a curva para o acetato Fig. 3.15

Tabela 3.2 Tempo de Retenção (t_r em minutos), Atividade total (A) e % de atividade dos produtos marcados com C-14 obtidos da radiólise do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ após estocagem.

Espécies	t_r	A	%
ácido oxálico	47	6438	8
ácido fórmico	92	57996	75
ácido acético	106	12866	16
(bicarbonato)	125	-	-

que sofre um leve declínio a essa temperatura e o íon formiato (Fig. 3.14) que tem uma queda muito rápida na faixa de 8 horas de aquecimento.

Durante o recozimento isotérmico a 180°C percebe-se um processo de decomposição mais rápido para as três espécies e talvez com formação de um platô no caso do acetato (Fig. 3.15) e formiato (Fig. 3.14) quando atinge-se 5 horas de aquecimento.

T ^o C	Ácido oxálico			Ácido fórmico			Ácido acético		
	t _r	A	%	t _r	A	%	t _r	A	%
50	48	7072	10	92	53632	75	106	10580	15
100	48	8153	10	94	62483	77	106	10558	13
150	47	5567	13	93	27604	63	107	10325	23
200	53	3415	15	96	13071	57	109	6314	28
250	47	3351	23	94	6607	45	107	4509	31
300	46	2629	29	89	3366	37	102	3107	34
350	47	517	15	93	987	29	106	1855	55
400	51	185	8	96	654	29	108	1392	62
500	-	-	0	-	-	0	-	-	0

Tabela 3.3 Resultados do Reozimento Isocrônico (2 horas) na faixa de temperatura entre 50^oC ~ 500^oC; com informações sobre tempo de retenção (t_r em minutos) Atividade Total e % da atividade de dos produtos marcados com C-14 .

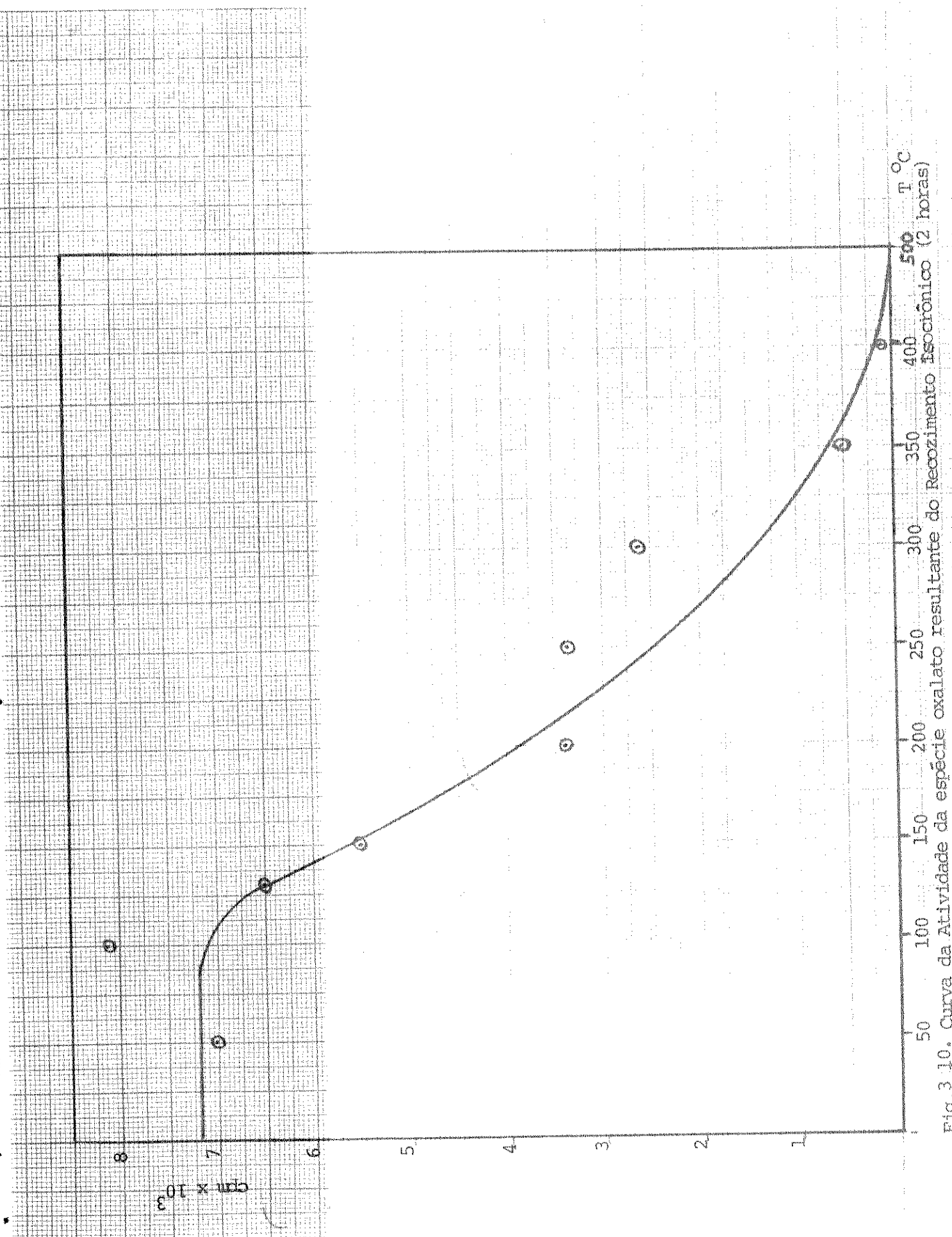


Fig. 3 10. Curva da Atividade da espécie oxalato resultante do Recozimento Isotérmico (2 horas)

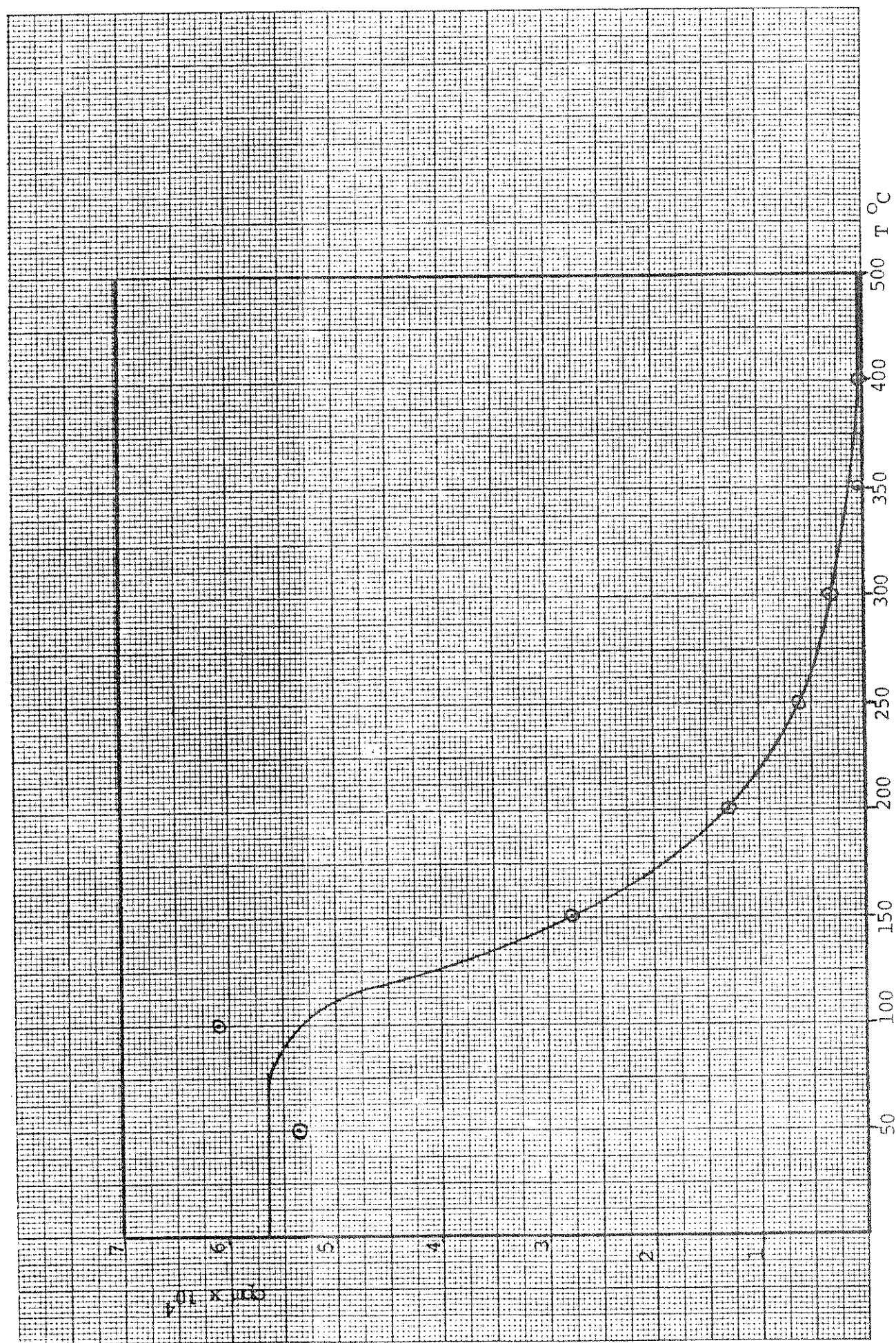


Fig.3.11 Curva da atividade da espécie formiato resultante do Recozimento Isocrônico (2horas)

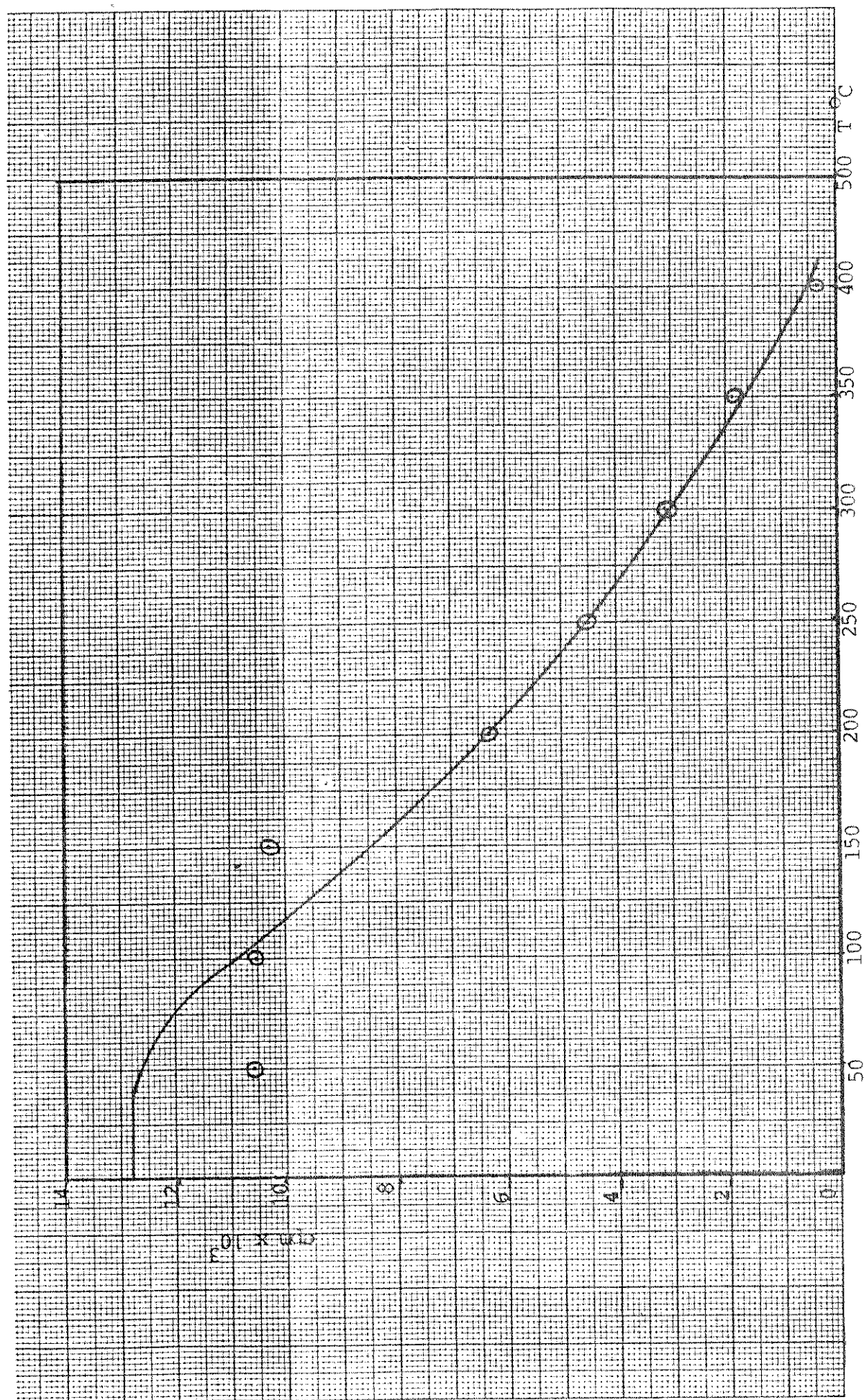


Fig. 3.12 Curva da Atividade da espécie acetato resultante do Recozimento Isocrônico (2 horas)

t Horas	ácido oxálico		ácido fórmico		ácido acético	
	A	%	A	%	A	%
1	4207	10	25803	63	22657	26
2	4595	15	18475	59	7988	26
3	4108	16	14203	56	7098	28
4	2256	14	9050	58	4324	28
5	2981	15	11111	57	5421	28
6	3119	17	10436	57	4775	26
7	3001	15	11179	58	5179	27
8	2779	14	11800	58	5778	28

Tabela 3.4 - Resultados do Recozimento Isotérmico (180°C) no intervalo de tempo entre 1 - 8 horas com informações sobre Atividade Total e % da atividade dos produtos marcados com C-14.

t (minutos)	Ácido Oxálico			Ácido Fórmico			Ácido Acético		
	t _r	A	%	t _r	A	%	t _r	A	%
30	53	4798	8	97	39761	70	110	12253	22
60	54	4522	7	99	46676	73	111	12705	20
90	57	4059	7	101	41697	73	113	11235	20
120	55	3753	8	99	34315	72	112	9528	20
200	53	4409	9	96	32966	70	109	10180	21
300	54	4494	10	98	28577	66	110	10344	24
400	53	4652	10	97	29942	66	110	10732	24
500	53	4566	12	97	24431	64	109	9315	24

Tabela 3.5 - Resultados do Reconhecimento Isotérmico (150°C) no intervalo de tempo de 30 - 500 minutos com informações sobre tempo de retenção (t_r em minutos), Atividade Total e % da Atividade dos produtos marcados com C-14.

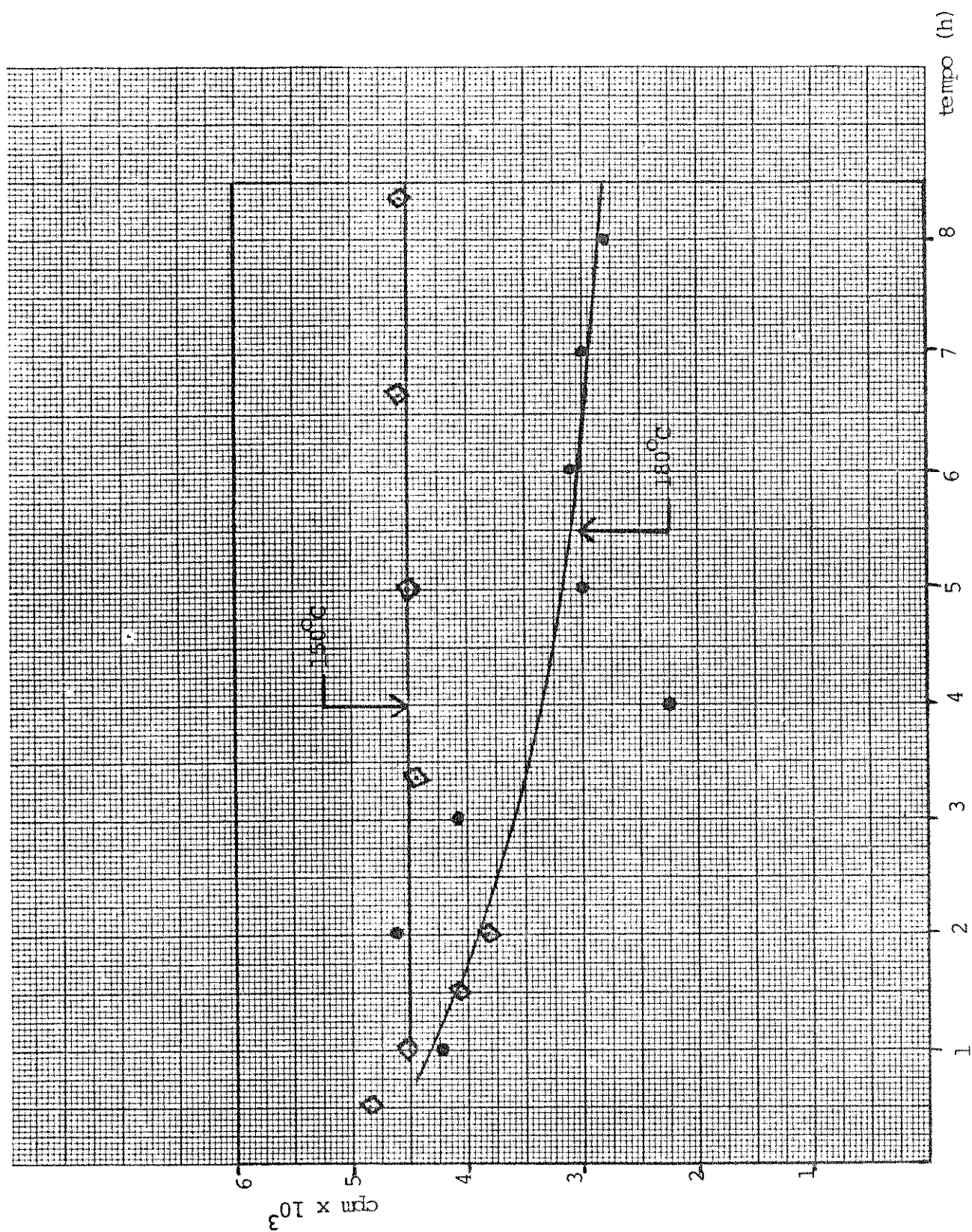


Fig. 3.13 Curva da Atividade da espécie oxalato resultante do Recozimento Isotérmico a 150°C e 180°C.

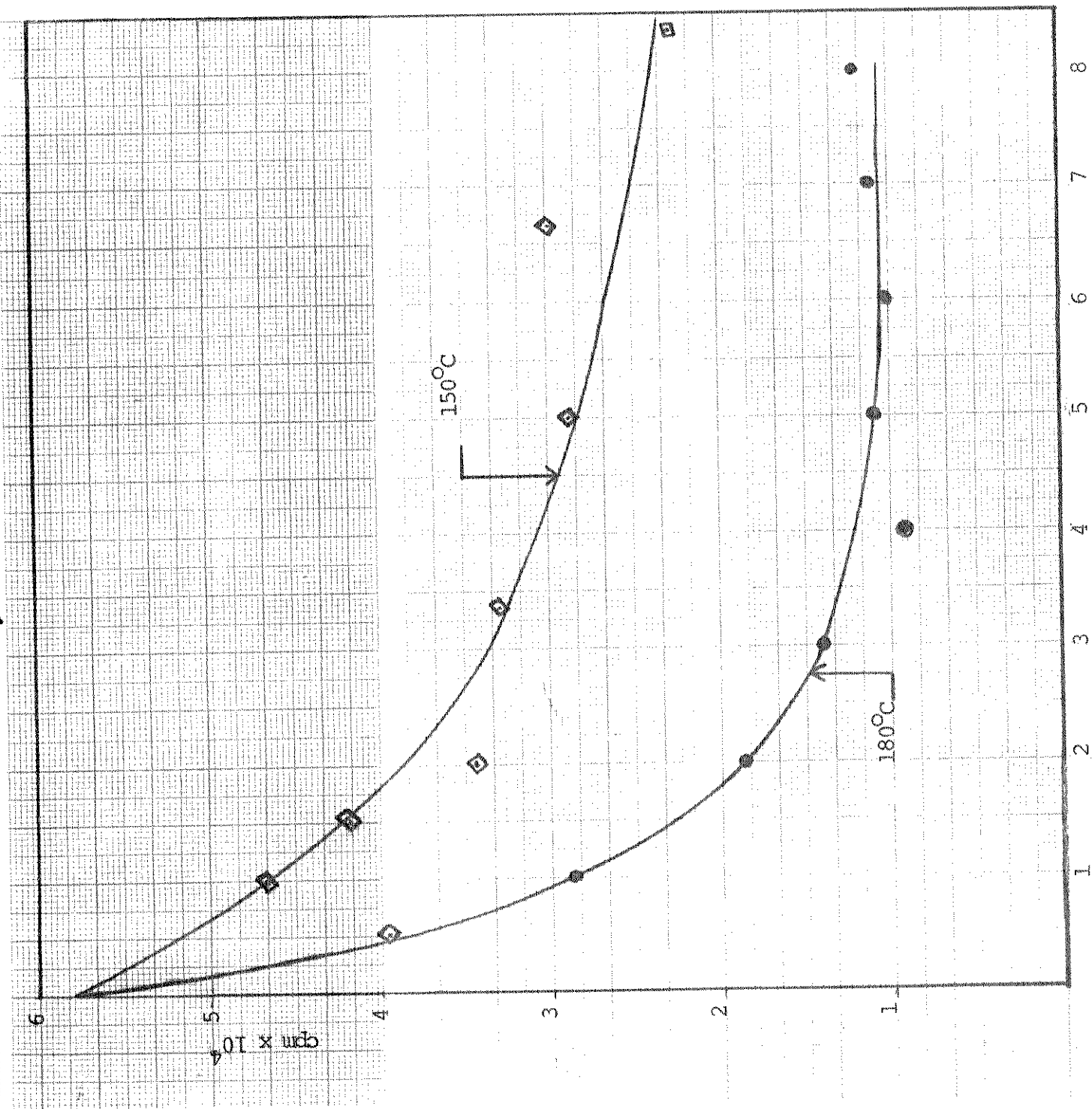


Fig.3.14 Curva da Atividade da espécie formiato resultante do Recozimento Isotômico

tempo (h)

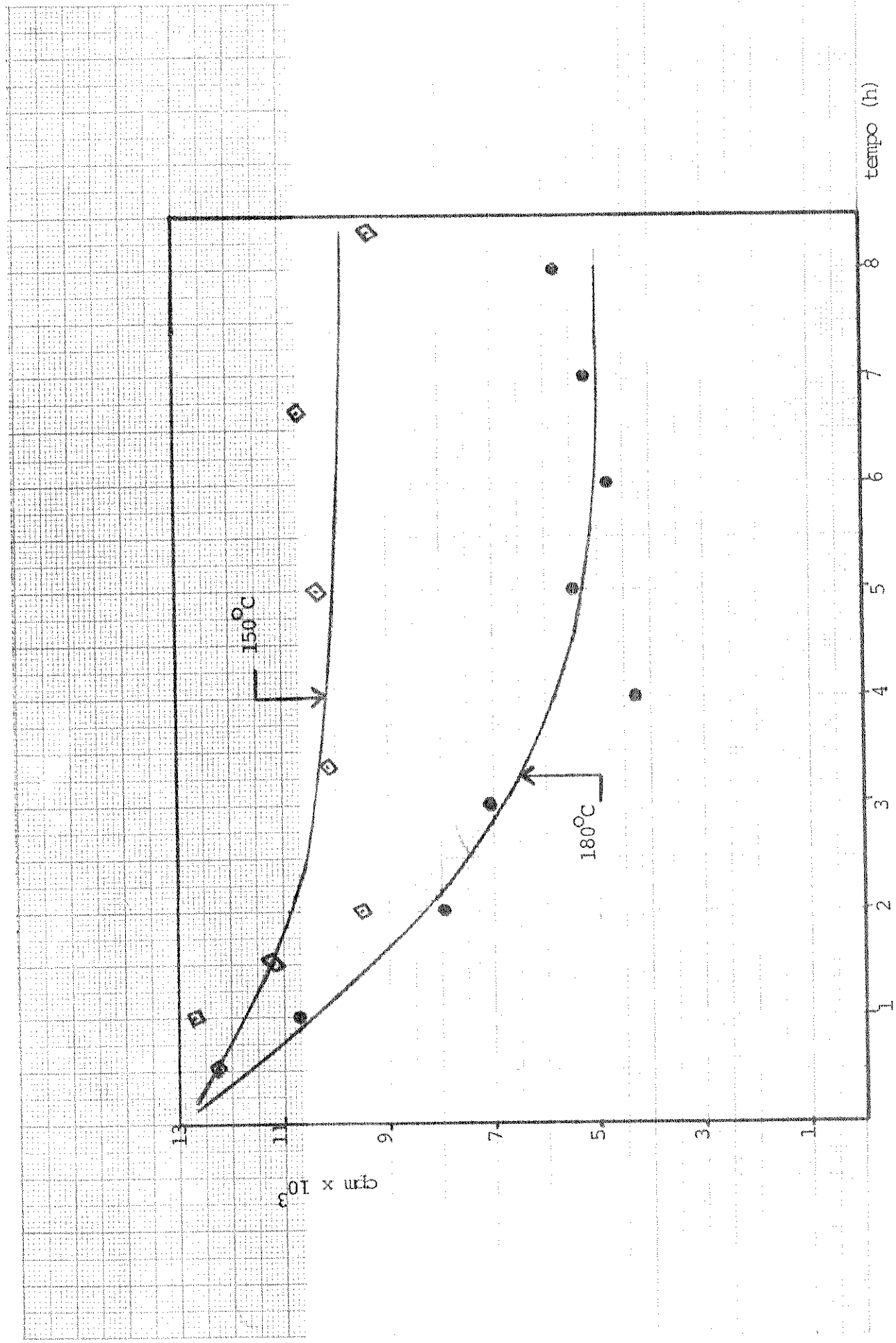


Fig. 3.15 Curva da Atividade da espécie acetato resultante do Recozimento Isotérmico a 150°C e 180°C.

d. Cálculo do Rendimento Químico "Valor G"

Há uma relação entre a dose que é absorvida por uma amostra e o rendimento dos produtos de radiólise. Este pode ser calculado através do "valor G" que expressa o número de moléculas que são produzidas por 100 eV de energia absorvida pela amostra sendo obtido da equação 3.1.

$$G = \frac{N}{D_{\beta} (eV \cdot g^{-1}) \times 10^{-2}} \quad (\text{eq.3.1})$$

Alguns dados sobre a amostra $Ba^{14}CO_3$ são necessários para o cálculo do valor G:

Razão isotópica - 89%

$m = 0,001 \text{ g}$ de $Ba^{14}CO_3$

Atividade Específica (A.E) = 268,8 mCi/g

Data da fabricação - 1978

Data da análise - 27/08/79

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

$1 \text{ mCi} = 1,3 \times 10^{11} \text{ dph.}$

$t_{1/2} (^{14}C) = 5730 \text{ anos}$

Expresando as variáveis de tempo em horas tem-se:

$$A.E = 268,8 \text{ mCi/g} \times 1,33 \times 10^{11} \frac{\text{dph}}{\text{mCi}}$$

$$A.E = 3,49 \times 10^{13} \text{ dph/g.}$$

$$t_{1/2} (^{14}C) = 5 \times 10^7 \text{ h}$$

$$t = 13100 \text{ h}$$

* $t = 1,5$ anos é o tempo que o $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ ficou estocado desde a fabricação até a sua análise.

É necessário calcular o nº de desintegrações por grama que ocorreu na amostra em 13100 horas.

A_o = atividade em decaimento por grama

$$A_o = 13100 \text{ h} \times 3,49 \times 10^{13} \text{ dph/g.}$$

$$A_o = 4,57 \times 10^{17} \text{ d/g.}$$

Para calcular o "valor G" é preciso o valor da dose absorvida pela amostra que é obtida pela equação 3.2.

$$D_\beta \text{ (eV g}^{-1} \text{)} = \bar{E}_\beta \times A_o \quad \text{eq.3.2}$$

$$D_\beta \text{ (eV g}^{-1} \text{)} = 5,0 \times 10^4 \times 4,57 \times 10^{17}$$

$$D_\beta \text{ (eV g}^{-1} \text{)} = 2,2 \times 10^{22} \text{ eV/g}$$

Tendo-se obtido o valor da dose absorvida pela amostra (D_β) pode-se calcular agora o "valor G" para os produtos de radiólise a partir dos dados obtidos do laboratório (atividade líquida e eficiência da contagem dos produtos)

a. Atividade para o ácido Fórmico = 2736 cpm

É necessário um fator de correção no cálculo da atividade das 3 espécies pois o volume de solução para dissolver 1mg de amostra de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ foi 225 μl e foi injetado

na coluna cromatográfica 200 μ l

$$\text{Aac. fórmico} = 2736 \times \frac{225}{200} = 3078 \text{ cpm}$$

Para o cálculo da eficiência (ϵ) utilizou-se um Padrão de Radioatividade ^{14}C (N E N) Tolueno - ^{14}C , cuja atividade é $4,5 \times 10^3$ dpm/ 10 μ l tendo-se determinado no contador de cintilação líquida 3880 cpm.

$$\epsilon(\phi\text{CH}_3) = \frac{3880}{4500} = 0,86$$

Então para o ácido fórmico o número de dpm será:

$$\text{dpm (ácido fórmico)} = \frac{\text{cpm}}{\epsilon}$$

$$\text{dpm (ácido fórmico)} = \frac{3078}{0,86} = 3579$$

Para o cálculo de N (nº de moléculas de ácido fórmico produzidos tem-se que:

$$N = \frac{N \text{ (nº de moléculas marcadas)}}{\text{Razão isotópica} \times \lambda}$$

$$N = \frac{3579}{0,89 \times \lambda}$$

$$\text{mas } \lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}}$$

$$N = \frac{3579}{0,89} \times \frac{5 \times 10^7}{0,693}$$

$N = 2,9 \times 10^{11}$ moléculas de ácido fórmico por miligrama de amostra ou $N = 2,9 \times 10^{14}$ moléculas ácido fórmico por grama de amostra.

Para calcular o G (ác. fórmico) tem-se que :

$$G (\text{ácido fórmico}) = \frac{N \text{ ácido fórmico}}{100 \text{ eV absorvido}} = 100 \times \frac{N(\text{a.c. fórmico})}{\text{eV absorvido}}$$

$$G (\text{ácido fórmico}) = \frac{100 \times 2,9 \times 10^{11}}{2,2 \times 10^{19}}$$

$$G (\text{ácido fórmico}) = 1,3 \times 10^{-6} \text{ moléculas / 100 eV absorvida}$$

Procedendo-se aos mesmos cálculos para as espécies ácido oxálico e ácido acético obter-se-ão os valores abaixo:

$$G (\text{ácido oxálico}) = 2,4 \times 10^{-8} \text{ moléculas / 100 eV absorvida.}$$

$$G (\text{ácido acético}) = 1,5 \times 10^{-6} \text{ moléculas / 100 eV absorvida.}$$

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

No decorrer do trabalho fez-se a dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ com solução de ácidos orgânicos fracos (ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico), os quais se supunha serem as espécies encontradas em solução e podendo serem formadas durante a reação de dissolução do sólido.

Três espécies em solução foram bem identificadas (ácido oxálico, ácido fórmico e ácido acético) (16). Uma quarta espécie em solução (mas com baixo rendimento) também foi detectada, parecendo ser o íon propionato posto que o tempo de retenção do padrão não-radioativo coincidia com o tempo de retenção do padrão marcado com C-14, e o pico desta espécie no radiocromatograma da amostra eluída, mas com o decorrer das experiências percebeu-se que a atividade encontrada na região do mesmo sofria grandes variações.

Um trabalho realizado anteriormente a este por Farris (16) para identificar as espécies de radiólise no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, baseando-se no tempo que a amostra permanece na câmara de dissolução, observou que a mesma parece tratar-se do $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ que está em solução aquosa na forma de $\text{H}^{14}\text{CO}_3^- / \text{H}_2^{14}\text{CO}_3$.

Quanto ao íon oxalato, tentou-se utilizá-lo como carregador na solução de dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ (ácido fórmico, ácido acético e ácido propiônico) mas verificou-se que a adição do mesmo à solução no momento da dissolução ocorria sua precipitação como oxalato de bário.

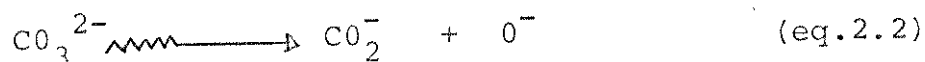
Mas sua identificação foi possível, mediante a dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ com resina AG 50W-X8 que fixava os íons bário, obtendo-se assim concordância entre o pico do carrega-

dor e da espécie oxalato marcada com Carbono-14.

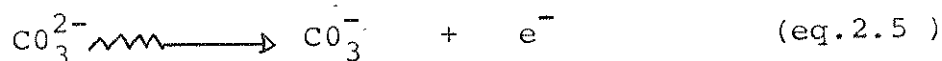
Devido ao comportamento diferente observado no processo de recozimento para os produtos marcados com C-14 (oxalato, formiato e acetato), pelo menos três diferentes espécies devem existir no sólido anteriormente ao processo de dissolução.

Pelos trabalhos em outros carbonatos que foram submetidos à radiação (20, 21, 22, 23, 24, 25), e baseado nas suposições desses autores podemos supor que no $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ também existam espécies similares as encontradas para os outros carbonatos.

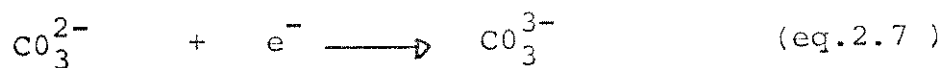
Algumas das espécies mais prováveis de existir e que foram detectadas por medidas de R P E, R D e espectroscopia óptica e que provavelmente existem no sólido $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ são: o CO_3^- , CO_3^{3-} e CO_2^- com algumas hipóteses sugeridas que comprovam a sua validade: a formação do CO_2^- pela decomposição do íon CO_3^{2-} por alguns autores (20) através da eq. 2.2 capítulo 2.



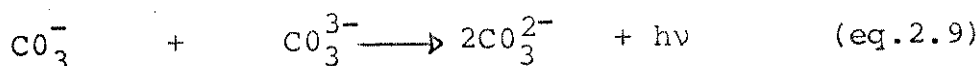
Jipa e outros (27) propuseram a formação do CO_3^- pela decomposição do CO_3^{2-} com formação do buraco aprisionado eq. 2.5 capítulo 2.



Em um processo secundário a espécie CO_3^{3-} se formaria através do CO_3^{2-} com os elétrons que se difundem na rede, eq.



2.7 capítulo 2, que já havia sido sugerida por outros autores (17,21) e cujos estudos indicavam a possibilidade de re formação da mesma pela recombinação elétron buraco eq.2.9 capítulo 2.



Examinando os gráficos relativos ao recozimento isocrônico das 3 espécies, observamos que para o íon formiato (Fig.3.11) a curva cai rapidamente entre 100°C e 150°C sugerindo que, os precursores do formiato com o recozimento passam a outra forma por um processo rápido na temperatura um pouco acima de 100°C.

Este processo envolve reações ou outros fatores diferentes daqueles dos precursores do oxalato (Fig 3.10) ou acetato (Fig 3.12) posto que, para o acetato o decréscimo na atividade é quase por um processo linear, aparentemente similar ao processo envolvendo o íon oxalato (Fig 3.10), mas bem diferente dos precursores do formiato (Fig 3.11).

Os precursores do íon oxalato (Fig 3.10), passam com o recozimento térmico a outra forma cujo processo é possível de se discutir, se levamos em conta os pontos que estão fora da curva, em termos de um comportamento complexo mas de difícil confiabilidade, onde estaria ocorrendo uma reação no sólido na região entre 50°C e 150°C, nada parecendo ocorrer entre 200°C e 300°C e um outro processo após a temperatura de 300°C.

Para o íon acetato (Fig 3.12) tem-se uma região

onde nada ocorre entre 50°C e 150°C , e o resultado da análise da amostra à temperatura ambiente (13.000 cpm) para essa espécie é consistente com essas informações, ocorrendo depois de 150°C um decréscimo lento e gradual quase linear com o aumento da temperatura.

Durante o recozimento isotérmico duas séries de experiências a temperaturas de 150°C e 180°C foram realizadas.

A curva de recozimento térmico a 150°C para a espécie oxalato (Fig 3.13) exibe um processo bem lento quase nada ocorrendo quando do recozimento a esta temperatura, porém para o acetato (Fig 3.15), o processo parece ser ainda lento porém ocorre um pouco mais rapidamente que para o íon oxalato.

Para o íon formiato (Fig 3.14) já ocorre bastante recozimento a 150°C , concluindo-se que seus precursores sejam razoavelmente estáveis produzindo outras espécies tais como $^{14}\text{CO}_3^{2-}$ da rede ou uma espécie sendo liberada da amostra (tal como $^{14}\text{CO}_2(\text{g})$) com o recozimento.

Durante o processo de recozimento a 180°C o comportamento também é bastante diferente para as três espécies.

O formiato a 180°C (Fig 3.14) aparentemente cai até um certo nível e depois fica constante, se supuzermos ser isto verdade (tem-se cinco pontos indicando na linha horizontal, (4 h, 5 h, 6 h, 7 h e 8 h) o processo talvez esteja completo e a reação no qual ele estaria envolvido passaria a um nível estável.

Observando ainda a curva do íon formiato (Fig 3.14) percebe-se um decaimento bem rápido entre 1 hora e 3 horas de recozimento o que consiste num decréscimo na atividade de aproximadamente 80% até a região horizontal.

Ao passo que para o íon acetado (Fig 3.15) a que da é em torno de 50% entre 1 e 3 horas de recozimento, concluí mos que não são os mesmos precursores do íon oxalato (Fig 3.13), pois este é praticamente constante nessa temperatura.

Se os precursores do formiato passarem para o ace tato com o recozimento é possível propormos uma curva diferen te para o íon acetato (Fig 3.15) na qual todos os pontos da temperatura de 150°C estivessem incluídos, porém não há evidên cias para supormos tal hipótese, pois baseando-se nas informa ções dos gráficos, só é possível supor que as três espécies provêm de precursores originalmente diferentes no sólido.

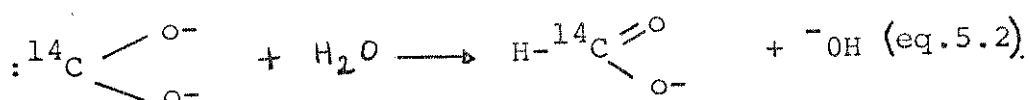
Analisando os gráficos da Fig 3.14 e 3.15 se supu zermos um processo rápido no início para o íon formiato, e de, pois o mesmo tornar-se quase constante podemos concluir que a base do processo inicial não é simples. Enquanto que para o ace tato na região de 5000 cpm não há evidência de platô, provavel mente não sendo evidência de espécie estável no final do proces so, o que também é consistente com a curva do íon acetato (Fig. 3.12) no recozimento isocrônico.

Baseando-se nestes fatos experimentais só podemos concluir que com certeza pelo menos três importantes espécies existem no sólido e durante o processo de dissolução do mesmo uma ou duas delas viriam a ser liberadas formando pelo menos u ma das espécies diferentes existentes na solução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

Como as espécies produzidas após dissolução da amo tra de $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$ contêm hidrogênio (formiato, acetato e oxalato), e uma vez que o sólido é mantido seco é improvável que a água presente como umidade forneça hidrogênios suficiente para a for mação de tais espécies, sendo mais provável portanto que as es pécies com hidrogênio se formem quando da dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$.

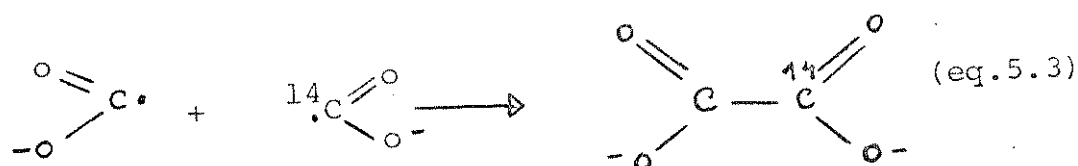
em meio aquoso, pela reação das espécies armadilhadas no cristal com a água.

Na tentativa de propor um mecanismo para a formação do íon formiato, necessitamos incluir a existência da espécie $^{14}\text{CO}_2^{-2}$ como existente no cristal armadilhado e que reagiria com a água durante a dissolução do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, estando a reação bem descrita na eq. 5.2 (16) porém não concordando



com os dados de Hartman e Hisatsune (45) os quais prevêem a formação do íon formiato como proveniente do CO_2^- porém não propõem nenhum mecanismo.

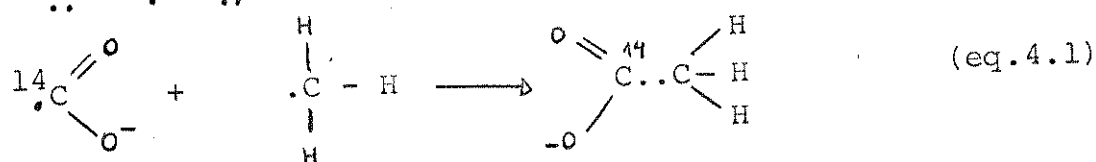
Quanto ao íon oxalato o mecanismo proposto para o mesmo por Farris (16) é bem consistente com os resultados de Hartman e Hisatsune (45) posto que este composto viria a se formar pela união de dois radicais $^{14}\text{CO}_2^-$ e CO_2^- segundo eq. 5.3 (16).



Para tentar propor um mecanismo para a formação do íon acetato podemos sugerir três hipóteses:

a- O reduzido número de hidrogênios existentes na rede se difundiriam no sólido com grande eficiência formando o radical $\cdot\text{CH}_3$ e numa segunda etapa haveria a difusão deste e do

$:\ddot{\text{O}} \cdots \text{C} = \text{O} :$ formando o íon acetato segundo a reação:



No entanto devido ao baixo número de hidrogênios existentes no sólido é mais viável supormos:

- b- que os átomos de hidrogênio existentes na água usada para a dissolução do carbonato é que forneceriam átomos de hidrogênio suficientes para a formação do radical $\cdot\text{CH}_3$ e este posteriormente viria a combinar-se com o $^{14}\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$ formando então a ligação C-C necessária para propormos a existência do íon acetato.
- c- Uma terceira hipótese para a formação do íon acetato pode ser sugerida supondo-se que durante a radiação do $\text{Ba}^{14}\text{CO}_3$, poderia haver a formação da ligação C-C proveniente de dois grupos CO_3^{2-} próximos, e por meio da quebra de ligações C-O por interação com a radiação, haveria permissão para a entrada de hidrogênios da rede formando-se assim a espécie acetato sem haver difusão das espécies com átomos de carbono ($\cdot\text{CH}_3$ e $^{14}\text{C} \begin{smallmatrix} \text{O} \\ // \\ \text{O}^- \end{smallmatrix}$) ou a formação do $\cdot\text{CH}_3$ quando do momento da dissolução do sólido.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. J. E. Willard "Annual Review of Physical Chemistry", vol. 6, pag 141, ed. G.K. Rollefson, Annual Reviews, Inc. Stanford, 1955.
2. J. W.T. Spinks e R.J. Woods, "An Introduction to Radiation Chemistry" John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
3. M. Burton "Annual Review of Physical Chemistry" vol 1. , pag 113, ed. G.K. Rollefson, Annual Reviews, Inc., Stanford, 1950.
4. G. Friedlander, J. W. Kennedy e J.M. Miller "Nuclear and Radiochemistry " John Wiley & Sons, Inc., New York , 1949.
5. A.R. Denaro e G.G. Jayson, "Fundamentals of Radiation Chemistry", Butterworths & Co, Ltd., London , 1972.
6. W.Seelmann - Eggebert, G. Pfenning e H. Münzel "Chart of The Nuclides" Ernst Klett Druckerei 7 Stuttgart, 1974.
7. A.O. Allen, "The Radiation Chemistry of Water and Aqueous Solutions", D. Van Nostrand Company, Inc., London, 1961.
8. D. S. Billington e J. H. Crawford, "Radiation Damage in Solids", Princeton University Press, Princeton, 1961.
9. G. J. Dienes e G.H. Vineyard, "Radiation Effects in Solids", Interscience Publishers, Inc., New York, 1957.
10. J. H. O'Donnel e D.F. Sangster "Principles of Radiation Chemistry", Edward Arnold Publishers, Ltd., Londres, 1970.
11. C.H. Collins, F. M. Lanças. J.C. Andrade e Kenneth E. Collins, Quim. Nova, 2, 148 (1979).
12. A. J. Swallow, "Radiation Chemistry" Longman., London, 1973.

13. "Langes's Handbook of Chemistry", 10^a ed, Mc Graw-Hill Book Company, New York, 1967.
14. V.F.Raaen, G.A. ROPP e H. P. Raaen "Carbon 14", Mc Graw-Hill, Inc, New York., 1968.
15. C. M. Lederer, J. M. Hollander e J. Perlman "Table of Isotopes", John Wiley & Sons, Inc., New York, 1967.
16. M. G. Farris, "Produtos de Radiólise do Ba¹⁴CO₃" Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, Brasil , 1980.
17. R. A. Serway e S.A Marshall, J. Chem. Phys., 46, 1949 (1967).
18. C. H. Collins, F.M. Lanças J.C. de Andrade e K. E. Collins. "Consequências Químicas das Transformações Nucleares" Quím. Nova, 2, 4-125, (1979)
19. R.M. Goldin, M. Henchman, J. Chem. Phys. 40, 1554 (1964).
20. S.A. Marshall. A.R. Reinberg, R.A. Serway e J.A. Hodges, Mol. Phys., 8,225 (1964).
21. W.F. Kolbe e A. Smakula, Phys. Rev., 124, 1754 (1961)
22. J. Cass, R.S. Kent, S.A. Marshall e S.A. Zager, J.Magn.Ressonance., 14,170 (1974).
23. F.S. Rowland e W. F. Libby, J. Chem. Phys.,21, 1493 (1953).
24. L. J. Sharman e H. J. McCallum, J.Am. Chem. Soc.,77, 2989 (1955).
25. W.J. Edwards e K. J. McCallum, Can, J. Chem.,34,189 (1956).
26. P.E.Cruz, "Análise de Espécies Tritiadas obtidas de Li₂CO₃ Irrradiados", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas,Brasil, 1979.
27. J. Paun, M. Contineanu, A.Cenuse e S.Jipa , Radiochem. Radioanal. Letters., 28, 423 (1977).
28. J. Cunningham, J.Phys. Chemistry.,71,1967 (1967).

44. B. M. Tolbert e W. E. Siri "Physical Methods Organic Chemistry", 4^a parte, ed. Arnold Weissberger, Interscience Publishers, Inc., N. York, 1960.
45. K. O. Hartman e I.C. Hisatsune, J. Chem. Phys., 44, 1913 (1966).