

2

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS - E NUCLEARES
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA RADIÓLISE DO CLORIDRATO DE TETRACICLINA EM PÓ, EM SOLUÇÕES
AQUOSAS E EM ÁLCOOL BENZÍLICO, A 77 K, POR ESPECTROSCOPIA
DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA**

Selma Matheus Loureiro Guedes

**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de "Doutor na Área
de Concentração em Tecnologia Nuclear
Básica".**

Orientadora: Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos

SÃO PAULO

1984

"A ciência é o saber parcialmente unificado, a filosofia é o conhecimento totalmente unificado." SPENCER

"Saber algo de modo absoluto é saber a causa que a produziu e que a causa não poderia ser outra." ARISTÓTELES

"Nada nasce sem causa, mas tudo surge por alguma razão e em virtude de alguma necessidade." LEUCIPO

"Conhecereis a verdade e a verdade vos tornará livres." SÃO JOÃO

"Conhece-te a ti mesmo." SÓCRATES

"Se os poucos que sabem muito não ensinarem os muitos que sa bem pouco, então todos poderemos ser vítimas da ignorância, e da servidão." JACOB BAZARIAN

"Pense em todas as formas de caridade possíveis: a maior sem dúvida, é a de quem ensina." RINO CURTI

"Educar é tirar do interior. É desenvolver progressivamente as faculdades espirituais do homem." PEDRO DE CAMARGO

Dedico este simples trabalho a todos aqueles que trouxeram verdades, sobre os mais variados campos do conhecimento humano e lutaram por elas, proporcionando condições para que a humanidade se liberte da própria ignorância.

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por ter me criado e me dado o direito de viver eternamente.

Agradeço a Jesus por me ensinar a viver.

Agradeço a meus pais pela oportunidade de reencarnar.

Agradeço aos amigos pela sustentação e incentivo.

Agradeço ao Dr. Durvaldo Gonçalves, Superintendente do IPEN-CNEN/SP; ao Dr. Fausto W.Lima, Diretor da Diretoria de Aplicações de Técnicas Nucleares; à Dra. Maria José Nastasi, Chefe da Divisão de Radioquímica; por terem me proporcionado a oportunidade e as condições para realizar este trabalho.

Agradeço à Dra. Marina Beatriz Agostini Vasconcellos pelo esforço demonstrado na orientação deste trabalho.

Agradeço ao Dr. Achilles Alfonso Suarez pela autorização concedida, a qual permitiu a utilização do espectrômetro RPE.

Agradeço à Dra. Wanda Cecília Las e à Ana Maria Pinho Leite Gordon pela atenção, entrosamento, amizade e boa vontade demonstrados na realização das escalas e na utilização do espectrômetro RPE.

Agradeço ao Dr. Massao Matsuoka, do Instituto de Física da USP, pela preciosa ajuda no reparo do espectrômetro RPE.

Agradeço ao Dr. Tetsuo Miyazaki, colaborador internacional da Universidade de Nagoya, Japão, pela importante contribuição dada à minha formação profissional.

Agradeço a todos os colegas da Radioquímica pelas sugestões e pelo estímulo.

Agradeço à Ana Maria de Almeida pelo capricho na datilografia deste trabalho.

Agradeço a todos que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização deste trabalho.

O trabalho intitulado "ESTUDO DA RADIÓLISE
DO CLORIDRATO DE TETRACICLINA EM PÓ, EM SO
LUÇÕES AQUOSAS E EM ÁLCOOL BENZÍLICO, A 77 K,
POR ESPECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉ
TICA ELETRÔNICA" que se constitui na Tese
de Doutorado de SELMA MATHEUS LOUREIRO
GUEDES, foi parcialmente financiado pela Co
missão Nacional de Energia Nuclear. Por es
se motivo a autora apresenta os seus agra-
decimentos a essa Comissão.

ESTUDO DA RADIIÓLISE DO CLORIDRATO DE TETRACICLINA EM PÓ, EM
SOLUÇÕES AQUOSAS E EM ÁLCOOL BENZÍLICO, A 77 K, POR ES-
PECTROSCOPIA DE RESSONÂNCIA PARAMAGNÉTICA ELETRÔNICA.

SELMA MATHEUS LOUREIRO GUEDES

RESUMO

No presente trabalho estuda-se a radiólise do cloridrato de tetraciclina em pó, dissolvido em álcool benzílico e em soluções aquosas aeradas ácidas, neutras e alcalinas, a 77 K, por espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica.

Além de se propor mecanismos de reações que ocorrem na radiólise desses três sistemas, a 77 K, investiga-se alguns aspectos das reações que ocorrem com os elétrons e com os átomos de hidrogênio, a 77 K, uma vez que o cloridrato de tetraciclina é capaz de capturar essas duas espécies paramagnéticas. Discuti-se, também, a influência de alguns fatores na difusão dessas espécies, a 77 K, como por exemplo: a posição dos solutos, a estrutura cristalina do solvente, a energia cinética das espécies, o ângulo de incidência na canalização.

Também, calcula-se as constantes de velocidade para a reação do elétron com as armadilhas físicas e químicas presentes em soluções aquosas aeradas alcalinas, a 77 K, as quais são, respectivamente, $k = 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $k = 1,8 \times$

10^{10} mol⁻¹ s⁻¹. A partir desses valores constata-se que a reatividade dos elétrons formados na radiólise da água decresce na seguinte proporção: armadilhas físicas : armadilhas químicas : moléculas de água :: 500 trilhões : 900 milhões : 1. Conclui-se que essa ordem de reatividade é causada pelo decréscimo das energias de ativação, correspondente a cada reação, o qual ocorre na ordem inversa.

Constata-se que as distâncias médias percorridas pelo átomo de hidrogênio e pelo elétron, formados na radiólise do álcool benzílico, a 77 K, são respectivamente, 995 e 95 moléculas de álcool benzílico, antes de serem capturados pela molécula do cloridrato de tetraciclina. Essas distâncias são pequenas quando comparadas com a percorrida pelo átomo de hidrogênio na matriz de neo-pentano, indicando que a estrutura cristalina do álcool benzílico apresenta fatores intrínsecos que não favorecem a difusão dessas espécies. Também observa-se que somente 20% dos átomos de hidrogênio formados, reagem preferencialmente com o cloridrato de tetraciclina, enquanto que 80% reagem exclusivamente com o álcool benzílico. Os fatores que podem explicar esses fatos são: tanto o comprimento dos canais, formados na estrutura cristalina do solvente, como a energia potencial máxima existentes neles podem ser pequenos.

O decaimento cinético das espécies paramagnéticas formadas na radiólise do cloridrato de tetraciclina em pó, a 77 K, mostra que tanto o átomo de hidrogênio como o elétron não conseguem difundir. Mas quando se fornece energia, essas espécies se difundem e a frequência de colisão se torna um fator importante no decaimento delas. Assim, a reação principal que ocorre é a recombinação geminada, a qual é responsável pe

lo decaimento cinético do átomo de hidrogênio, observado por ressonância paramagnética eletrônica. Essa reação também é responsável pela impossibilidade de se observar o elétron, formado na radiólise do cloridrato de tetraciclina em pó, a 77 K, por ressonância paramagnética eletrônica.

STUDY OF THE RADIOLYSIS OF TETRACYCLINE HYDROCHLORIDE IN POWDER
FORM, IN AQUEOUS SOLUTIONS AND IN BENZYL ALCOHOL, AT 77 K, BY
ELECTRON PARAMAGNETIC RESONANCE SPECTROSCOPY

SELMA MATHEUS LOUREIRO GUEDES

ABSTRACT

The present study is concerned with the radiolysis of the tetracycline hydrochloride in powder form, dissolved in benzyl alcohol and in acid, neutral and alkaline aerated aqueous solutions, at 77 K, by electron paramagnetic resonance spectroscopy.

Mechanisms of reactions that occur in the radiolysis of these systems are proposed, at 77 K, besides investigating some aspects of the reactions that occur with electrons and with hydrogen atoms, at 77 K, since the tetracycline hydrochloride captures both paramagnetic species. It is also discussed the influence of some factors in the migration of these species, at 77 K, such as: the position of solutes, the crystalline structure of the solvent, the kinetic energy of these species and the angle of incidence in the channeling.

It is also calculated the rate constant for the reaction between the electron and physical and chemical traps which are present in the alkaline aerated aqueous solutions, at 77 K. These values are $k = 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ and $k = 1,8 \times$

10^{10} mol⁻¹ s⁻¹, respectively. From these values it is investigated the reactivity of electrons that are formed in the radiolysis of water. This reactivity decreases in the following proportion: physical traps : chemical traps : molecules of water :: 500 trillions : 900 millions : 1. It is concluded that the reason for this sequence of reactivity is that the activation energy of the correspondent reaction decreases in the inverse order.

It is concluded that the average distances for the hydrogen atoms and electrons which are formed in the radiolysis of benzyl alcohol, at 77 K, are 995 and 95 molecules of benzyl alcohol, respectively, before they are captured by the tetracycline hydrochloride molecule. These distances are smaller than the distance that the hydrogen atoms migrated through the neo-pentane matrix, indicating that the crystalline structure of the benzyl alcohol presents inherent factors which do not favour the migration of these species. Also it is observed that only 20% of the hydrogen atoms react with tetracycline hydrochloride preferably, while 80% react with tetracycline hydrochloride exclusively. These facts can be explained by the fact that both the length of the channels, which are formed in the crystalline structure of the solvent, and the maximum potential energy existing in them are small.

The kinetic decay of the paramagnetic species which are formed in the radiolysis of the tetracycline hydrochloride in powder form, at 77 K, shows that both the hydrogen atom and the electron are not able to migrate. But these paramagnetic species migrate when energy is given to them and the

collision frequency becomes one important factor in their decay. Therefore, the main reaction that occurs is the geminate recombination which is responsible for the kinetic decay of the hydrogen atom. This decay is observed by electron paramagnetic resonance. This geminate recombination is also responsible for the impossibility to observe the electron that is formed in the radiolysis of the tetracycline hydrochloride in powder form, at 77 K, by electron paramagnetic resonance.

ÍNDICE

	<u>PÁGINA</u>
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO	1
CAPÍTULO II - CONSIDERAÇÕES GERAIS	8
CAPÍTULO III - A INFLUÊNCIA DO CLORIDRATO DE TETRACICLI NA NA RADÍOLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS AERA DAS, A 77 K	21
III.1 - Introdução	21
III.2 - Parte Experimental	23
III.2.1 - Preparo das Amostras	25
III.2.2 - Irradiação das Amostras e Obtenção dos Espectros RPE	31
III.2.3 - Determinação do Rendimento Relativo das Espécies Paramagnéticas Observa das nos Espectros RPE	32
III.3 - Resultados	34
III.3.1 - Radiólise da Água	34
III.3.2 - Experimentos Preliminares	38
III.3.3 - Radiólise de Soluções Aquosas Aera das Alcalinas: Efeito do Ar e da Adição do Cloridrato de Tetracicli na na Formação das Espécies Paramag néticas	45
III.4 - Discussão e Conclusões	62

III.4.1 - A Influência do Comportamento Químico do Cloridrato de Tetraciclina, Antes da Radiólise, na Formação das Espécies Radiolíticas Observadas	63
III.4.2 - A Formação do (e^-_{obs}) Observado por RPE, a 77 K	70
III.4.3 - A Sensibilidade Radiolítica das Armadilhas na Formação do (e^-_{obs})	77
III.4.4 - A Reatividade dos Elétrons em Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas Contendo Cloridrato de Tetraciclina, a 77 K	80
CAPÍTULO IV - A INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO SOLVENTE NA DISTÂNCIA DE MIGRAÇÃO DO ELÉTRON E DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO, FORMADOS NA RADIÓLISE DO ÁLCOOL BENZÍLICO, A 77 K	101
IV.1 - Introdução	101
IV.2 - Parte Experimental	103
IV.3 - Resultados	107
IV.4 - Discussão e Conclusões	113
CAPÍTULO V - DECAIMENTO CINÉTICO DAS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS FORMADAS NA RADIÓLISE DO CLORIDRATO DE TETRACICLINA EM PÓ, A 77 K	125
V.1 - Introdução	125
V.2 - Parte Experimental	127
V.3 - Resultados	130
V.4 - Discussão e Conclusões	143

PÁGINA

CAPÍTULO VI - DISCUSSÃO E CONCLUSÕES 149

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 160

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

As tetraciclinas constituem um grupo de antibioticos e por isso são utilizadas em larga escala em medicina. Apresentam algumas vantagens sobre os outros antibioticos, mas a principal é que possuem um espectro antibiotico mais amplo. Assim, devido à grande aplicação desses compostos no combate às doenças, o estudo da radiolise das tetraciclinas adquiriu uma importância industrial e econômica, quando se considerou a possibilidade de esterilizá-las com raios gama.

Em 1967, Holland e colaboradores⁽²⁴⁾ investigaram essa possibilidade de esterilização das tetraciclinas em pó, em soluções aquosas e em metanol, mas constataram a viabilidade de esterilização somente para as tetraciclinas em pó.

Na segunda metade da década de 70, Dziegielewski e colaboradores^(14,15) estudaram o mecanismo de reações que ocorre na radiolise das tetraciclinas, em soluções aquosas, em metanol e em pó, utilizando-se de vários métodos. Constataram que os grupos OH das tetraciclinas são os mais sensíveis à radiação, especialmente aquele ligado ao C₆ (Veja Fig.II.2 no Capítulo seguinte). Determinaram também as constantes de velocidade para as reações de captura de elétrons e de átomos de hidrogênio pela molécula do cloridrato de tetraciclina.

Paralelamente, vários pesquisadores se dedicaram ao estudo das propriedades químicas das tetraciclinas, es

pecialmente as propriedades complexantes (1,2,35,55,57) abrindo um novo campo de aplicação, isto é, o emprego das tetracicl_inas em separações químicas (33,34).

As pesquisas que vem sendo desenvolvidas, já há algum tempo na Divisão de Radioquímica do IPEN-CNEN/SP, têm mos|ado que o cloridrato de tetraciclina pode ser utilizado como agente complexante em separações radioquímicas (54). Cunha estudou o comportamento do cloridrato de tetraciclina como agente extrator de alguns produtos de fissão (13). Petrauskas estudou o emprego do cloridrato de tetraciclina na separação de elementos interferentes na análise por ativação do urânio (48). Figueiredo utilizou o cloridrato de tetraciclina para separar o cobalto livre, do complexo etilenodiaminotetraacetato de cobalto, na análise de traços de chumbo pelo método do radiorreagente (17). Andrade e Silva estudou o efeito da radiação gama sobre as propriedades complexantes e extradoras do cloridrato de tetracilina e mostrou que, quando irradiado sob a forma de pó, com doses de até $77,0 \times 10^{-2}$ MGy, não ocorreu alteração nas propriedades extradoras. Mas quando foi dissolvido em álcool benzílico e irradiado com doses iguais ou maiores que $1,6 \times 10^{-2}$ MGy, observou-se um decréscimo nas propriedades extradoras do cloridrato de tetraciclina (4). Por isso é de interesse estudar o mecanismo de interação da radiação gama com o cloridrato de tetraciclina em pó, dissolvido em soluções aquosas e em álcool benzílico.
| |

Na radiólise da água e de qualquer composto orgânico sempre se formam as seguintes espécies paramagnéticas:

CAP. I

o elétron e o átomo de hidrogênio, os quais podem ser estuda dos por ressonância paramagnética eletrônica, se de alguma for ma forem estabilizados.

O estudo das reações que ocorrem com essas espé cies, a 77 K ou em temperaturas mais baixas, tem revelado no vos aspectos na cinética de reações. Essas reações que ocorrem a baixas temperaturas podem apresentar aspectos novos, os quais não podem ser explicados pela cinética das reações que ocorrem no estado líquido ou no estado gasoso. Assim, Miyazaki e cola boradores constataram a ocorrência da reação seletiva de abs tração do átomo de hidrogênio, na radiólise e na fotólise de misturas de alcanos a 77 K e a 4 K (29, 39, 40, 41, 43, 68).

A ocorrência dessa reação tem apresentado novos problemas para a cinética de reações na fase sólida, a 77 K. Se o átomo de hidrogênio for "quente" (a) deve ser considerada a possibilidade desse átomo migrar por uma longa distância, atra vés da estrutura cristalina, sem perder a sua energia cinéti ca, até colidir com as moléculas do soluto; isto é, o átomo de hidrogênio não interage, ou interage muito pouco com as molécu las do solvente, sugerindo novas hipóteses para o mecanismo de reações a 77 K. Assim Miyazaki e colaboradores (38, 42), admitem a possibilidade de formação de canais ("channeling") na estru tura do solvente por onde o átomo de hidrogênio reativo podem migrar, sem interagir, até colidir com uma molécula do soluto, a

(a) Os conceitos de "quente" ("hot") e de "térnico" ("thermal") se referem à energia cinética do átomo de hidrogênio.

CAP. I

qual pode se comportar como um defeito nessa estrutura rígida e estável do solvente, a 77 K. Portanto a estrutura cristalina da matriz, a 77 K, torna-se um fator importante na ocorrência dessa reação.

Se o átomo de hidrogênio for "térnico" verifica-se um drástico decréscimo da energia de ativação em função da temperatura, para a reação de abstração do átomo de hidrogênio. Sprague e Williams⁽⁶¹⁾, sugerem dois efeitos para explificar um decréscimo inesperado da energia de ativação, a 77 K: uma grande contribuição do efeito tunel a baixas temperaturas, ou uma drástica modificação na superfície da energia potencial para reações no estado sólido, quando comparada com a superfície da energia potencial dessas mesmas reações na fase gasosa. Guedes⁽²⁰⁾ estudou a radiólise e a fotólise do sistema neo-C₅H₁₂ / c-C₆H₁₂ / HI, a 77 K, na tentativa de se conhecer a natureza cinética da espécie reativa, o átomo de hidrogênio. Os resultados experimentais indicam que esse átomo de hidrogênio é "quente".

Por outro lado a estabilização de elétrons na radiólise de soluções alcalinas, a 77 K, que envolve a presença de armadilhas físicas, tem sido estudada desde 1962^(10,27,28,30,44) Elétrons também podem ser estabilizados pela presença de armadilhas químicas^(49,63,65), tais como moléculas de tetraciclina.

Por isso, no presente trabalho, além de se propor mecanismos de reações que ocorrem na radiólise do cloridrato de tetraciclina em pó, em álcool benzílico e em soluções

CAP. I

aquosas, a 77 K, investigou-se, por ressonância paramagnética eletrônica, alguns aspectos das reações que ocorrem com os elétrons e com os átomos de hidrogênio, a 77 K, uma vez que o cloridrato de tetraciclina é capaz de capturar elétrons como também átomos de hidrogênio⁽¹⁴⁾.

Assim, calculou-se a constante de velocidade para a reação do elétron com as armadilhas físicas, presentes em soluções aquosas aeradas alcalinas, a 77 K, e constatou-se que a reatividade desses elétrons formados na radiólise da água de cresce na seguinte proporção: armadilhas físicas : armadilhas químicas : moléculas de água :: 500 trilhões : 900 milhões : 1. Conclui-se que a razão para essa ordem de reatividade é que a energia de ativação da reação correspondente, decresce na ordem inversa .

Estudou-se também a influência do cloridrato de tetraciclina na distância de migração do elétron e do átomo de hidrogênio, formados na radiólise do álcool benzílico, a 77 K. Constatou-se que as distâncias percorridas por essas espécies, 995 e 95 moléculas de álcool benzílico, antes de serem capturadas pelo cloridrato de tetraciclina, são pequenas quando comparadas com as distâncias percorridas pelo átomo de hidrogênio, na reação seletiva de abstração, indicando que a estrutura cristalina do álcool benzílico, a 77 K, pode apresentar fatores intrínsecos, os quais não favorecem a migração das espécies formadas na radiólise do álcool benzílico. Também observou-se que somente 20% dos átomos de hidrogênio formados, reagem preferencialmente com o cloridrato de tetraciclina, enquanto que 80%

CAP. I

reagem exclusivamente com o álcool benzílico. Os fatores que podem explicar esses fatos são os seguintes:

- a) o comprimento dos canais pode ser pequeno;
- b) a energia potencial máxima nos canais também pode ser pequena.

Como a molécula do cloridrato de tetraciclina ocupa um volume muito maior que a molécula do álcool benzílico, como também o cloridrato de tetraciclina não faz parte da estrutura cristalina do solvente, mas se localiza nos canais existentes nessa estrutura cristalina, espera-se que pequenas quantidades do soluto possam distorcer a estrutura cristalina do solvente⁽¹⁷⁾, impedindo que as espécies migrem por uma longa distância. Mas observa-se, experimentalmente, que a presença desse soluto volumoso não influencia a distância de migração das espécies formadas na radiólise do álcool benzílico, a 77 K.

O decaimento cinético das espécies formadas na radiólise do cloridrato de tetraciclina em pó, a 77 K, mostra que tanto o átomo de hidrogênio como o elétron não conseguem difundir. Mas quando se fornece energia, essas espécies se difundem e a frequência de colisão se torna um fator importante no decaimento delas.

Portanto, a reação principal que ocorre com essas espécies, é a recombinação geminada, a qual é responsável pelo decaimento cinético do átomo de hidrogênio, observado por ressonância paramagnética eletrônica. Essa reação também é responsável pela impossibilidade de se observar o elétron, forma

do na radiólise do cloridrato de tetraciclina em pó, a 77 K,
por ressonância paramagnética eletrônica.

CAPÍTULO II

CONSIDERAÇÕES GERAIS

Pode-se considerar que as radiações ionizantes modificam a estrutura físico-química da matéria pela distribuição quantizada de energia que permanece localizada dentro de um volume de dimensões moleculares. A maioria dos processos primários importantes são colisões nas quais a energia da radiação é transferida para o sistema eletrônico do átomo ou da molécula. Quando essa energia é absorvida pelas moléculas do solvente, elas se excitam e conseqüentemente podem ocorrer dois fenômenos químicos: a) cisão homolítica de ligações químicas com formação de radicais; b) ionização.

A Tabela II.1 apresenta as energias necessárias para romper algumas ligações existentes nos compostos utilizados neste trabalho. É interessante notar que as energias de ligação são da ordem de 100 kcal/mol.

Na Tabela II.2 são apresentados os potenciais de ionização dos átomos que constituem o cloridrato de tetraciclina e os solventes utilizados neste trabalho: a água, o álcool benzílico. Pode-se observar que os primeiros potenciais de ionização para esses átomos não ultrapassam o valor de 15 ev.

Como as irradiações foram feitas em uma fonte de ^{60}Co , a qual emite raios gama com as seguintes energias: $E_1 = 1,17 \text{ Mev} = 2,7 \times 10^{10} \text{ kcal/mol}$ e $E_2 = 1,33 \text{ Mev} = 3,1 \times 10^{10} \text{ kcal/mol}$ (1 ev = 23 060 kcal/mol), pode-se avaliar que a radia

TABELA II.1 - Energias de Ligação de Alguns Compostos Orgânicos e da Água⁽⁷⁰⁾.

Ligação	Energia de Ligação (kcal/mol)	Ligação	Energia de Ligação (kcal/mol)
HO - H	119	C ₆ H ₅ - CH ₃	100
H ₂ N - H	110	C ₂ H ₅ - H	98
C ₆ H ₅ - H	110	i-C ₃ H ₇ - H	95
C ₆ H ₅ - OH	110	t-C ₄ H ₉ - H	92
H - H	104	H ₃ C - NH ₂	87
H ₃ CO - H	104	H ₃ CCO - H	86
H ₃ C - H	104	C ₆ H ₅ CH ₂ - H	85

TABELA II.2 - Potenciais de Ionização dos Átomos que Compõem a Água, o Álcool Benzílico e o Cloridrato de Tetraciclina⁽⁷⁰⁾

Átomos	Potenciais de Ionização (ev)							
	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
C	11,3	24,4	47,9	64,5	392,0	489,8	—	—
Cl	13,0	23,8	39,9	53,5	67,8	96,7	114,3	348,3
H	13,6	—	—	—	—	—	—	—
O	13,6	35,1	54,9	77,4	113,9	138,1	739,1	871,1
N	14,5	29,6	47,4	77,4	97,9	551,9	666,8	—

CAP. II

ção gama fornece energia para as moléculas do solvente, da ordem de 3×10^8 vezes superior à necessária para romper uma ligação química, ou energia da ordem de 9×10^4 vezes superior à necessária para ionizar um átomo.

Se se considera que esse excesso de energia é completamente transformado em energia cinética das espécies formadas na radiólise do solvente, tais como o elétron e o átomo de hidrogênio, então as respectivas velocidades são as seguintes: $2,9 \times 10^{10}$ cm/s e $1,6 \times 10^{10}$ cm/s; enquanto que a velocidade da luz é $3,0 \times 10^{10}$ cm/s.

Assim, em sistemas constituídos por solvente/soluto, é interessante notar que a energia proveniente dos raios gama atinge diretamente as moléculas do solvente, sendo transferida para as moléculas do soluto através de um processo iônico ou não-iônico, dependendo da espécie reativa, formada na radiólise do solvente, que reage com o soluto.

Portanto, a primeira consequência da interação da radiação com a matéria é a formação de espécies excitadas, que por sua vez se decompõem em espécies reativas. Essas espécies reativas, ao reagirem entre si e com outras moléculas presentes, podem formar espécies tais como radicais, íons, elétrons, átomos de hidrogênio, produtos estáveis, produtos moleculares, produtos gasosos, etc. Quando se emprega a espectroscopia de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) para estudar a radiólise de qualquer amostra, em uma determinada temperatura, somente é possível observar as espécies paramagnéticas que são estáveis a essa temperatura.

A RPE (8,36,72) criada em 1945, é uma espectroscopia de absorção com características comuns a outras espectroscopias como a ótica, a ultravioleta e a infravermelho. Em cada caso a radiação eletromagnética atravessa a amostra e uma medida da frequência é feita, correspondente à absorção máxima. A característica especial da RPE é que a absorção de energia ocorre quando a amostra é submetida a um campo magnético externo, indicando a presença de momentos magnéticos diferentes de zero, oriundos do spin do elétron.

Para uma substância absorver energia em RPE, deve estar presente um elétron desemparelhado, como por exemplo nos radicais livres, os quais são formados como consequência da cisão homolítica de uma ligação química.

Materiais diamagnéticos não absorvem energia quando são submetidos a um campo magnético externo, por isso não são necessárias purificações ou preparações cuidadosas e complexas das amostras. Mas a presença de impurezas paramagnéticas dificulta a interpretação dos espectros RPE.

Assim, ao spin de um elétron, pode ser associado um momento magnético e quando se aplica um campo magnético externo, o momento magnético do elétron se orienta em duas direções espaciais diferentes, cujos valores da energia para cada posição são dados por:

$$E = \pm \frac{1}{2} g_e \mu_o H_z \quad (\text{II.1})$$

onde E é a magnitude da energia, g_e é o fator de Lande para o

elêtron, μ_0 é o magneton de Bohr, H_z é a intensidade do campo magnético externo aplicado na direção do eixo z.

A diferença de energia entre os dois estados é dada por:

$$\Delta E = g_e \mu_0 H_z \quad (\text{II.2})$$

Somente microondas com energia equivalente a $(g_e \mu_0 H_z)$ serão responsáveis por transições entre os dois estados produzidos pelo campo magnético aplicado a um elêtron desemparelhado.

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_0 H_z \quad (\text{II.3})$$

onde h é a constante de Planck e ν é a frequência da microonda.

Essa coincidência entre a energia da microonda e a diferença de energia entre os dois estados é chamada de ressonância. A equação (II.3) descreve essas condições de ressonância.

Na ausência do campo magnético externo, todas as orientações do momento magnético no espaço são correspondentes a estados degenerados. Quando se aplica um campo magnético a um elêtron, essa degenerescência desaparece para dar lugar somente a dois níveis energéticos diferentes. Ocorre, então, um desdobramento dos níveis conforme a equação (II.1).

Em geral, o elêtron desemparelhado que participa de uma molécula, sofre também a influência de campos magné

CAP. II

ticos de núcleos vizinhos, quando esses núcleos estão sob a ação de um campo magnético externo. Essas interações entre o spin do elétron e o spin nuclear dão origem ao desdobramento hiperfino, onde cada um dos dois níveis de energia são desdobrados em mais dois, para cada interação com o spin nuclear. A energia é dada por:

$$E(m_S, m_I) = g\mu_0 H_z m_S + a m_I m_S \quad (\text{II.4})$$

onde a é a constante de acoplamento, m_S é o número quântico do spin eletrônico e m_I é o número quântico do spin nuclear. As transições possíveis entre os níveis são determinadas pela regra de seleção m_S = -1 e m_I = 0. O desdobramento hiperfino aumenta o número de linhas, tornando a interpretação do espectro RPE mais complexa. Portanto, através da espectroscopia RPE é possível obter informações acerca das vizinhanças do elétron desemparelhado, o qual caracteriza um radical.

Toda análise de espectros implica em se associar os parâmetros teóricos com os experimentais, obtendo-se assim informações qualitativas e quantitativas. Em geral o espectro RPE é um complexo de linhas cuja análise está baseada no conhecimento teórico das interações magnéticas do elétron, sob a ação de um campo magnético externo.

A posição das linhas, as intensidades relativas e a distância entre os picos correspondentes a uma dada espécie paramagnética são informações que permitem identificá-la. As informações quantitativas são resultantes de comparações

entre as áreas dos picos obtidos e as do padrão, o qual geralmente é o DPPH (radical α, α -difenil- β -picrilhidrazil).

Em espectroscopia RPE, a posição das linhas paramagnéticas representa a intensidade do campo magnético em que as espécies em estudo absorvem a energia da microonda, de acordo com a equação (II.3). Essa posição também é característica para cada conjunto de elétrons com momento magnético não nulo e os mesmos núcleos vizinhos.

O processo pelo qual o elétron no estado superior de energia retorna a um estado de energia mais baixa é denominado de relaxação. O fenômeno de relaxação é responsável pela ocorrência contínua do fenômeno de ressonância paramagnética eletrônica. No equilíbrio térmico a razão entre as populações dos níveis, entre os quais ocorrem as transições eletrônicas correspondentes à absorção e à emissão de energia, é dada pela equação de Boltzmann:

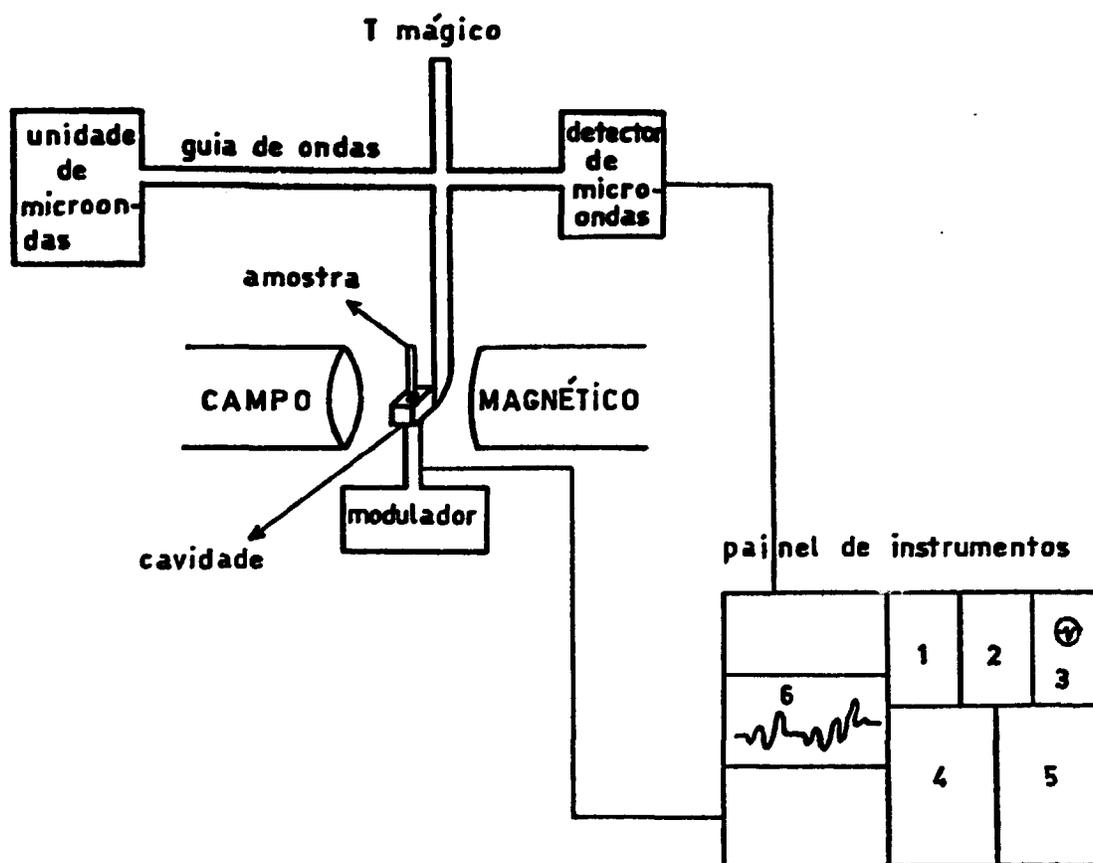
$$\frac{N_m}{N_n} = e^{(\Delta E/kT)} = e^{(g\mu_0 H_z/kT)} \quad (\text{II.5})$$

onde N_m é a população do nível menos energético, N_n é a população do nível mais energético, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura absoluta.

Assim, em um espectrômetro RPE, cujo esquema básico é apresentado na Figura II.1, a amostra é introduzida na cavidade ressonante. Nessa cavidade ressonante ocorre ressonância segundo a equação II.3, uma vez que o campo magnético ex

CAP. II

FIGURA II.1 - Esquema Básico de um Espectrômetro RPE.

Legenda do Painel de Instrumentos

1. Amplificador de Modulação (100 kHz)
2. Amplificador de Modulação (80 Hz)
3. Osciloscópio
4. Unidade de Controle do Campo Magnético
5. Unidade AFC
6. Registrador

CAP. II

terno aplicado à amostra desdobra os níveis de energia dos elétrons desemparelhados e as microondas, que incidem sobre a amostra, fornecem a energia suficiente para promover o elétron de um nível de energia para o outro. O sinal correspondente à absorção dessa energia pode ser observado em um osciloscópio ou pode ser registrado.

Na radiólise de qualquer substância são sempre formados muitos elétrons, os quais podem ser observados por RPE, a 77 K, se são estabilizados de alguma forma. Assim, na radiólise de soluções alcalinas, os elétrons são estabilizados em armadilhas físicas ("physical traps"). A literatura internacional se refere a esse elétron observado por RPE, a 77 K, como sendo "trapped electron" (elétron armadilhado) e a região em que se encontra como sendo "trap" (armadilha)^(27,65). Quando são introduzidas substâncias capazes de capturar esses elétrons, as quais se tornam armadilhas químicas, a literatura internacional se refere a essas substâncias como sendo "electron scavengers" (capturadoras de elétrons) e, a essa reação, como sendo "capture reaction" (reação de captura)^(63,64).

Assim, neste trabalho, o elétron estabilizado em armadilhas físicas será designado por (e_a^-), enquanto que o elétron capturado por substâncias capturadoras de elétrons será designado por (e_c^-). A espécie paramagnética correspondente ao singlete observado nos espectros RPE, que será designada por (e_{obs}^-), poderá, portanto, corresponder ao (e_a^-), ao (e_c^-) ou a um radical, isto é, o (e_{obs}^-) representa uma espécie paramagnética onde o elétron desemparelhado não sofre a influência de nenhum átomo cujo spin nuclear é diferentes de zero.

CAP. II

O presente trabalho é o resultado do estudo da radiólise do cloridrato de tetraciclina em pó, dissolvido em soluções aquosas e em álcool benzílico, a 77 K, realizado por ressonância paramagnética eletrônica. Portanto, se faz necessário tecer algumas considerações gerais sobre esta molécula complexa, as quais ajudarão a identificar algumas espécies paramagnéticas observadas nos espectros RPE.

O cloridrato de tetraciclina é uma substância cristalina, amarela, de fórmula $[C_{22} H_{24} N_2 O_8]HCl$, cujo peso molecular é igual a 480,92. É importante notar que, dos átomos que constituem esta molécula, somente o ^{12}C e o ^{16}O apresentam spins nucleares iguais a zero (Tabela II.3) ⁽¹⁸⁾, enquanto que o spin do elétron é igual a 1/2.

TABELA II.3 - Spins Nucleares dos Átomos que Constituem a Molécula do Cloridrato de Tetraciclina

Átomo	Spin Nuclear
^{12}C	0
^{16}O	0
1H	1/2
^{14}N	1
^{35}Cl	3/2

A estrutura da molécula do cloridrato de tetraciclina, apresentada na Figura II.2, mostra que ela é constituída

tuída por quatro anéis justapostos, onde cada um é constituído por seis átomos de carbono. O anel I corresponde ao anel benzênico. As posições dos grupos funcionais são determinadas em função das posições dos átomos de carbono aos quais estão ligados. As posições desses átomos de carbono são definidas por números de 1 a 12.

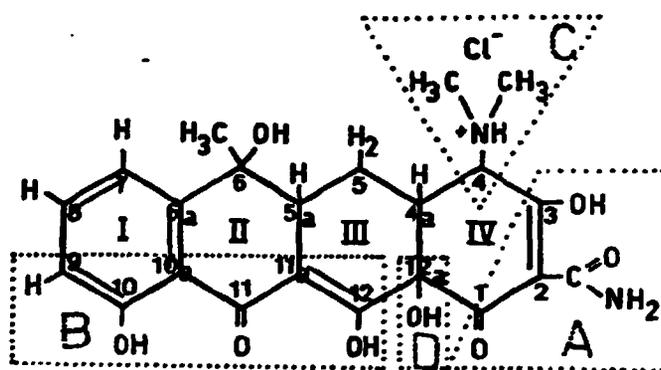
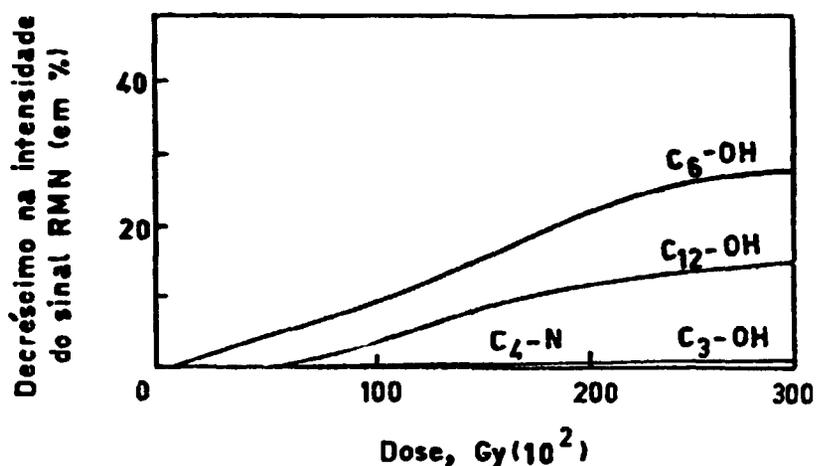


FIGURA II.2 - Estrutura da Molécula do Cloridrato de Tetraciclina

Pode-se observar também, na Figura II.2, que esta molécula apresenta quatro grupos ácidos: o tricarbonilmetano (A), o β -dicetona fenólico (B), o dimetil-amônio (C) e o grupo OH ligado ao C_{12a} (D), cujos valores dos respectivos pK são: $pK_1 = 3,30$; $pK_2 = 7,68$; $pK_3 = 9,69$ e $pK_4 = 10,9$ ⁽⁵⁸⁾.

Dziegielewski e colaboradores⁽¹⁵⁾ constataram que a molécula do cloridrato de tetraciclina é muito resistente à radiação sendo necessárias doses acima de 30 kGy (300 Mrads) para decompô-la. A Figura II.3, obtida da referência (15) mostra que os grupos OH são os mais sensíveis à radiação e esta sensibilidade decresce na seguinte ordem: OH- C_6 , OH- C_{12} , OH- C_3 .

FIGURA II.3 (a) - Decréscimo do Sinal RMN (b) dos Grupos Funcionais do Cloridrato de Tetraciclina, em Função da Dose.



(a) - Figura Obtida da Referência (15)

(b) - Espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear

A ligação entre o OH e o C₆ é a mais sensível, enquanto que a ligação entre o grupo ⁺(HN(CH₃)₂) e o C₄ é bastante resistente à radiação. Pode-se observar, também, que são necessárias doses maiores que 550 Gy para romper a ligação C₆-OH, a qual é a mais sensível à radiação gama.

Para finalizar, resta ainda tecer alguns comentários a respeito dos símbolos empregados, neste trabalho, para representar o cloridrato de tetraciclina e as espécies derivadas desse composto. Em geral, (TC) e (TC⁺) são utilizados para representar, respectivamente, o cloridrato de tetraciclina e o cátion correspondente. Mas, em alguns casos, onde se pretende facilitar o entendimento, utilizou-se também (TCH) e (LH₄⁺), para representar, respectivamente, o cloridrato de te

CAP. II

traciclina e o cátion correspondente. As espécies paramagnéticas que se formam, correspondentes ao cloridrato de tetraciclina, são representados por $(TC^{\cdot-})$, por (TCH^{\cdot}) ou por (TC^{\cdot}) , conforme o tipo de reação envolvida. Os símbolos $(TC^{\cdot-})$ e (TCH^{\cdot}) representam espécies paramagnéticas que se formam quando o cloridrato de tetraciclina captura elétrons ou átomos de hidrogênio, respectivamente; enquanto que o (TC^{\cdot}) representa uma espécie paramagnética formada como consequência de uma cisão homolítica de uma ligação (C-H) do cloridrato de tetraciclina. O átomo de hidrogênio é representado por (H^{\cdot}) .

CAPÍTULO III

A INFLUÊNCIA DO CLORIDRATO DE TETRACICLINA NA RADIÓLISE DE SOLUÇÕES AQUOSAS AERADAS, A 77 K

III.1. INTRODUÇÃO

O estudo do comportamento físico-químico do elétron, em qualquer meio, sob as mais diversas condições, tem trazido informações preciosas no sentido de se conhecer essa partícula, que está presente em todos os átomos e cujo comportamento e constituição não são ainda conhecidos por completo.

Em química das radiações, a espécie fundamental que sempre se forma, como consequência da interação da radiação gama com a matéria, é o elétron. Esse elétron pode ser observado por espectroscopia de RPE a baixas temperaturas, quando estão presentes na solução armadilhas químicas^(49,63,65), tais como moléculas de TC, ou armadilhas físicas^(10,27,44), como por exemplo íons Na^+ .

Com o propósito de se determinar a reatividade do elétron com essas armadilhas, estudou-se a radiólise do TC, em soluções aquosas aeradas neutras, ácidas e alcalinas, a 77 K. Mas somente foi possível estimar as constantes de velocidade para as reações do elétron com essas armadilhas, quando se estudou a radiólise de soluções aquosas aeradas alcalinas contendo TC, a 77 K.

Em 1977, Dziegielewski determinou a constante

CAP. III

de velocidade para a reação do elétron com o TC, na radiólise do metanol e de soluções aquosas⁽¹⁴⁾. É interessante ressaltar que a $k_{\text{arm.física}}$ não fora obtida ainda, porque implica no conhecimento da concentração de armadilhas físicas na amostra. A partir das reações competitivas do elétron com essas armadilhas, tem sido possível determinar somente a relação: $(k_{\text{arm.química}} / k_{\text{arm.física}} [\text{armadilhas físicas}])$ ⁽⁴⁹⁾. Com o valor da concentração de armadilhas físicas para as soluções 4N de NaOH, obtido por Raitsimring e colaboradores, em 1982⁽⁵²⁾, foi possível determinar, no presente trabalho, a $k_{\text{arm.física}}$ ($k_{\text{arm.física}} = 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$) e constatar que a reatividade de dos elétrons, em soluções alcalinas contendo TC, decresce na seguinte proporção: armadilhas físicas : armadilhas químicas : moléculas de água :: 500 trilhões : 900 milhões : 1. Conclui-se que a razão para essa ordem de reatividade é que a energia de ativação decresce na ordem inversa: $E_{a_{\text{moléculas de água}}} > E_{a_{\text{arm.químicas}}} > E_{a_{\text{arm.físicas}}}$.

Como a interação da radiação gama com os solutos é indireta, isto é, os solutos reagem com as espécies formadas na radiólise do solvente⁽²⁴⁾; e como o TC sofre reações de dissociação^(12,58), de epimerização^(59,66) ou de degradação^(66,69), conforme o pH da solução, é interessante estudar a interferência dessas reações, que ocorrem com o TC antes da radiólise, na interação da radiação gama com o soluto.

Assim foi constatado, no presente trabalho, que em soluções alcalinas 0,5N e 1N de NaOH, a molécula do TC reage com os íons OH^- produzindo compostos mais eficientes com re

lação à reação de captura de elétrons. Portanto, nessas soluções, a $k_{\text{arm. química}}$ é maior do que a correspondente à solução 0,1N de NaOH, como consequência das reações de degradação do TC, que ocorrem antes da radiólise.

III.2. PARTE EXPERIMENTAL

Na radiólise de soluções aquosas, as substâncias presentes em baixas concentrações, tais como solutos e impurezas, sofrem grandes transformações químicas. A água, como solvente, absorve a energia da radiação gama, produzindo espécies, tais como átomos de hidrogênio e elétrons, que reagem quimicamente com essas substâncias presentes em baixas concentrações. Por isso, quando se estuda a radiólise de soluções aquosas aeradas, a 77 K, submetidas à pressão atmosférica é importante considerar as substâncias presentes no ar, porque os gases são retidos como solutos ou como impurezas, nos interstícios da água solidificada repentinamente, exceto o He, Ne, H₂ (Tabela III.1).

Os componentes do ar podem ser classificados conforme a reatividade química em:

1. Voláteis a 77 K: He, Ne, H₂
2. Inertes quimicamente: N₂ (componente em maior concentração),
Ar, Kr, Xe
3. Reativos com o elétron: O₂ (segundo componente em maior concentração), N₂O, CO₂
4. Reativos com o átomo de hidrogênio: CH₄, O₂.

CAP. IIITABELA III.1 - Composição do Ar ⁽⁷⁰⁾

Componente	Concentração (em volume)	Ponto de Ebulição ^(a) (°C)
He	5,24 ppm ^(b)	- 268,6
H ₂	0,5 ppm	- 252,5
Ne	18,18 ppm	- 245,9
N ₂	78 %	- 195,8
Ar	0,93 %	- 185,7
O ₂	21 %	- 183,0
CH ₄	2 ppm	- 164,0
Kr	1,14 ppm	- 152,3
Xe	0,087 ppm	- 107,1
N ₂ O	0,5 ppm	- 88,5
CO ₂	0,03 %	- 78,5
H ₂ O	(c)	+ 100,0
Poluentes	(c)	(c)

(a) Ponto de Ebulição a 760 mm de Hg.

(b) Partes por milhão.

(c) Concentração ou Ponto de Ebulição Variáveis.

Nas condições experimentais utilizadas neste trabalho, a interferência que deve ser considerada na radiólise das soluções aquosas aeradas estudadas, é consequência da presença do oxigênio e do metano. Embora Lagercrantz e Yhland ⁽³¹⁾ tenham constatado o aumento da concentração de radicais, como

consequência da presença de ar nas soluções aquosas aeradas alcalinas, não irradiadas, contendo TC; não foi observada experimentalmente a formação de radicais nas soluções aquosas aeradas alcalinas estudadas, também não irradiadas. Além disso, o oxigênio pode reagir tanto com produtos moleculares como com espécies reativas, formados na radiólise da água⁽⁴⁶⁾. Por outro lado o metano reage, principalmente, com o átomo de hidrogênio, para formar o hidrogênio molecular e o radical ($\text{CH}_3\cdot$)⁽²⁰⁾.

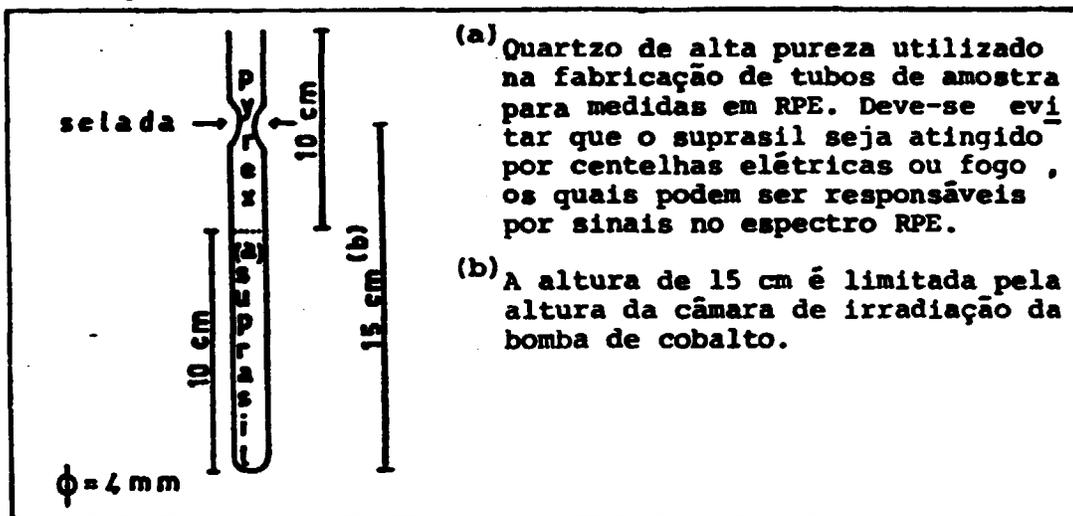
III.2.1. Preparo das Amostras

A radiólise do TC foi estudada em soluções aquosas aeradas, neutras, alcalinas e ácidas. O TC foi gentilmente cedido pela Indústria Farmacêutica Laborterápica Bristol de São Paulo e apresenta grau de pureza p.a.. A acetona, o hidróxido de sódio e o ácido sulfúrico utilizados nos experimentos, de procedência da Carlo Erba, também apresentam grau de pureza p.a.. Todos esses reagentes não foram submetidos a nenhum processo de purificação, exceto a água utilizada nos experimentos que, após passar por resinas trocadoras de íons, foi destilada em destilador de quartzo.

As amostras sólidas à temperatura ambiente, contendo somente TC, foram preparadas introduzindo-se cerca de 0,4 g de TC em pó, no tubo de quartzo especial para medidas em RPE (Figura III.1).

As amostras líquidas à temperatura ambiente, contendo TC como soluto, foram preparadas dissolvendo-se a

FIGURA III.1. Tubo Utilizado em Medidas de RPE



quantidade desejada de TC nas seguintes soluções aquosas aeradas: neutras; 0,1N e 1N de H_2SO_4 ; 0,1N, 0,5N e 1N de NaOH. Também foram preparadas duas amostras de acetona, na presença e na ausência de ar para se avaliar a participação do grupo cetônico do TC, no processo de transferência de energia da radiação gama para o TC.

No tubo de quartzo especial para medidas em RPE, foram introduzidos 0,8 ml de cada solução. Todas as amostras foram seladas com maçarico à pressão atmosférica e à temperatura ambiente, identificadas⁽²⁰⁾ e guardadas ao abrigo da luz. Com o objetivo de se determinar a interferência do ar na formação das espécies paramagnéticas observadas, foram preparadas algumas amostras de interesse, isentas de ar, na linha de alto vácuo⁽²⁰⁾, cuja pressão é da ordem de 10^{-5} mm de Hg.

As propriedades físicas das substâncias utilizadas no preparo das amostras são apresentadas na Tabela III.2.

TABELA III.2 - Propriedades Físicas das Substâncias Utilizadas no Preparo das Amostras⁽⁷⁰⁾

Substância	Peso Molecular (g)	Densidade (a) (g/ml)	Ponto de Fusão (b) (°C)	Ponto de Ebulição (b) (°C)	Solubilidade em Água (mg/ml)
H ₂ O	18,01534	1,0000	0,0	100,0	(c)
H ₂ SO ₄	98,08	1,841	10,36	338	(c)
Acetona	58,08	0,7899	-95,35	56,2	(c)
NaOH	40,00	2,130	318,4	1390	420 (0°C)
TC	480,92 ^(d)	(f)	214 (com de composi são) (e)	(f)	10,9 (20°C) (e)

(a) A densidade foi obtida a 20°C em relação à densidade da água obtida a 4°C.

(b) Obtidos a 760 mm de Hg.

(c) Solúvel em todas as proporções.

(d) FARMACOPÉIA Brasileira. 3 ed. São Paulo, Organização Andrei, 1977. p.337.

(e) STECHER, P.G. The Merck index, an encyclopedia of chemical and drugs. 8 ed. Rahway, N.J., Merck, 1968. p. 1024.

(f) Valor não encontrado nas referências bibliográficas consultadas.

Das treze amostras preliminares preparadas, dez são apresentadas na Tabela III.3, uma contém TC em pó e as outras duas contém acetona, na presença e na ausência de ar. Os pHs das soluções aquosas foram medidos, antes da radiólise, na ausência e na presença de TC (0,02M) e são também apresentados na Tabela III.3. O medidor de pH utilizado é o modelo E-350 B fabricado pela Metrohm.

TABELA III.3 - Medidas de pH das Soluções Aquosas Aeradas, Neutras, Ácidas e Alcalinas na Presença e na Ausência de TC.

Solução	pH (na ausência de TC)	pH ([TC] = 0,02M)
H ₂ SO ₄ (1N)	1,10	1,05
H ₂ SO ₄ (0,1N)	1,45	1,45
H ₂ O	7,05	3,50
NaOH (0,1N)	10,05	9,60
NaOH (1N)	10,35	10,40

Pode-se observar, na Tabela III.3, que a adição de TC à água provoca um decréscimo acentuado no pH. Para as outras soluções a adição de TC altera ligeiramente o pH, indicando a ocorrência de interação entre o solvente e o soluto, antes da radiólise, a qual é diferente para diferentes pHs. O pH do meio produz um grande efeito na estabilidade química

CAP. III

do TC. Tanto na hidrólise ácida como na hidrólise alcalina o TC pode sofrer reações de dissociação⁽⁵⁸⁾, de epimerização⁽⁵⁹⁾ e de degradação⁽⁶⁶⁾.

Os espectros RPE apresentados nas Figuras III.3, III.4, III.5 e III.6, discutidos no ítem seguinte (III.3 Resultados), mostram que as espécies paramagnéticas correspondente aos solutos somente se formam na radiólise de soluções aquosas aeradas alcalinas contendo ou não TC, a 77 K, indicando que nessas condições experimentais, a energia da radiação gama é transferida, indiretamente, para os solutos através de algum processo físico-químico. Por isso se decidiu estudar a formação dessas espécies paramagnéticas em soluções aquosas aeradas alcalinas, a 77 K, preparando-se três séries de amostras com as seguintes concentrações de NaOH: 0,1N, 0,5N e 1N, as quais são apresentadas na Tabela III.4.

TABELA III.4 - As Três Séries de Amostras: Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas.

Amostra (a)	[TC] (em M)	[TC] (moles/100 moles de H ₂ O)
NaOH	0	0
NaOH/TC	$4,2 \times 10^{-6}$	$7,5 \times 10^{-6}$
NaOH/TC	$2,1 \times 10^{-5}$	$3,7 \times 10^{-5}$
NaOH/TC	$4,2 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-5}$
NaOH/TC	$2,1 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-4}$
NaOH/TC	$4,2 \times 10^{-4}$	$7,5 \times 10^{-4}$
NaOH/TC	$2,1 \times 10^{-3}$	$3,7 \times 10^{-3}$
NaOH/TC	$5,2 \times 10^{-3}$	$9,4 \times 10^{-3}$
NaOH/TC	$1,0 \times 10^{-2}$	$1,9 \times 10^{-2}$
NaOH/TC	$2,1 \times 10^{-2}$	$3,7 \times 10^{-2}$
NaOH/TC	$3,1 \times 10^{-2}$	$5,6 \times 10^{-2}$
NaOH/TC	$4,2 \times 10^{-2}$	$7,5 \times 10^{-2}$
NaOH/TC	$5,2 \times 10^{-2}$	$9,4 \times 10^{-2}$
TC	—	—

(a) As concentrações de NaOH foram 0,1N; 0,5N e 1N.

III.2.2. Irradiação das Amostras e Obtenção dos Espectros RPE

As amostras preliminares foram todas preparadas no mesmo dia. No dia seguinte foram todas irradiadas simultaneamente, a 77 K, e obtido os espectros RPE, também a 77 K.

Cada série de 14 amostras, contendo TC em concentrações que variam de 0 a 0,052M, foi preparada no mesmo dia, e no dia seguinte as amostras foram irradiadas simultaneamente, a 77 K, e obtido os espectros RPE, também a 77 K.

Todas as amostras foram submetidas à mesma dose de 30 Gy (3×10^5 rads) na fonte de ^{60}Co -Gammacell 220 da Atomic Energy of Canada Limited⁽¹⁶⁾.

Os espectros RPE foram obtidos a 77 K com o espectrômetro fabricado pela JEOL do tipo JES-ME-3, tendo sido introduzida na cavidade ressonante uma inserção tipo Dewar JES-UCD-2X contendo amostra e nitrogênio líquido.

Os intervalos de campo magnético varridos durante a obtenção dos espectros RPE foram de 3240 ± 250 Oe e 3240 ± 100 Oe. A potência das microondas foi fixada em 0,2 mW, a resposta do sinal em 0,3 s e a modulação do campo magnético em 5 Oe. O padrão utilizado foi um sal de Mn^{2+} .

Quando os espectros RPE são obtidos a 77 K o borbulhamento do nitrogênio líquido interfere. Por isso se introduz um tubo de papel espectrográfico na inserção tipo

CAP. III

Dewar com o objetivo de fixar a amostra dentro da inserção. A condensação de água nas paredes externas da inserção também foi evitada introduzindo-se um fluxo de nitrogênio líquido na cavidade ressonante.

III.2.3. Determinação do Rendimento Relativo das Espécies Paramagnéticas Observadas nos Espectros RPE

Os rendimentos relativos apresentados neste trabalho, são médias entre dois valores experimentais obtidos. Os erros associados a esses rendimentos relativos são da ordem de 10%.

O rendimento relativo (RR - os símbolos subscritados entre parênteses indicam a que espécie paramagnética se refere) correspondente a cada espécie paramagnética, observada nos espectros de RPE, pode ser obtido assim:

$$RR = \frac{\text{altura de um pico de referência da espécie paramagnética}}{\text{altura de um pico de referência do padrão Mn}^{2+}}$$

(III.1)

Esses picos de referência são escolhidos de tal maneira que não sofram interferência de outros picos. Assim, na determinação do RR correspondente a cada espécie paramagnética observada nos espectros RPE, obtidos neste trabalho (Fig. III.2.a do ítem seguinte, III.3 - Resultados), a altura $A_{(Mn)}$ correspondente ao padrão Mn^{2+} , foi utilizada para calcular todos os RR, enquanto que a altura $A_{(HO_2)}$ foi utilizada

CAP. III

para calcular somente o $RR_{(HO_2\cdot)}$, a altura $A_{(OH\cdot)}$ para o cálculo do $RR_{(OH\cdot)}$ e a altura $A_{(H_3C-R\cdot)}$ para o cálculo do $RR_{(H_3C-R\cdot)}$.

Quando ocorre interferência em todos os picos da espécie paramagnética o RR pode ser obtido por computação, estimando-se a porcentagem em relação a uma outra espécie paramagnética, ou pode ser obtido pela subtração de espectros, estimando-se a porcentagem em relação a todas as outras espécies paramagnéticas formadas, excluindo-se o átomo de hidrogênio.

O espectro RPE correspondente ao padrão Mn^{2+} , consiste de seis linhas finas igualmente espaçadas e cuja relação entre as intensidades é de: 1:1:1:1:1:1⁽⁵⁾. Somente os dois picos centrais aparecem nos espectros RPE apresentados, porque o intervalo de varredura do campo magnético foi de 3240 ± 100 Oe. Esses dois picos centrais estão separados por 86,9 Oe. Um desses dois picos, o qual aparece em campo magnético mais baixo, sofre interferência dos radicais $OH\cdot$ e $HO_2\cdot$, que são formados na radiólise da água, por isso utilizou-se a altura correspondente ao outro pico que aparece em campo magnético mais alto.

No presente trabalho, o átomo de hidrogênio (duplete, $a^H = 508$ Oe⁽⁹⁾), foi observado na radiólise de todas as amostras irradiadas, mas não aparece em nenhum dos espectros apresentados, porque o intervalo de varredura do campo magnético é de 3240 ± 100 Oe. Devido à grande separação de 508 Oe, esses dois picos não sofrem interferência de nenhum outro pico, nas condições experimentais utilizadas. Assim, na de

CAP. III

terminação do $RR_{(H.)}$ pode-se utilizar, indiferentemente, a altura de qualquer um dos dois picos. No presente trabalho foi utilizada a altura do pico que aparece em campo magnético mais baixo.

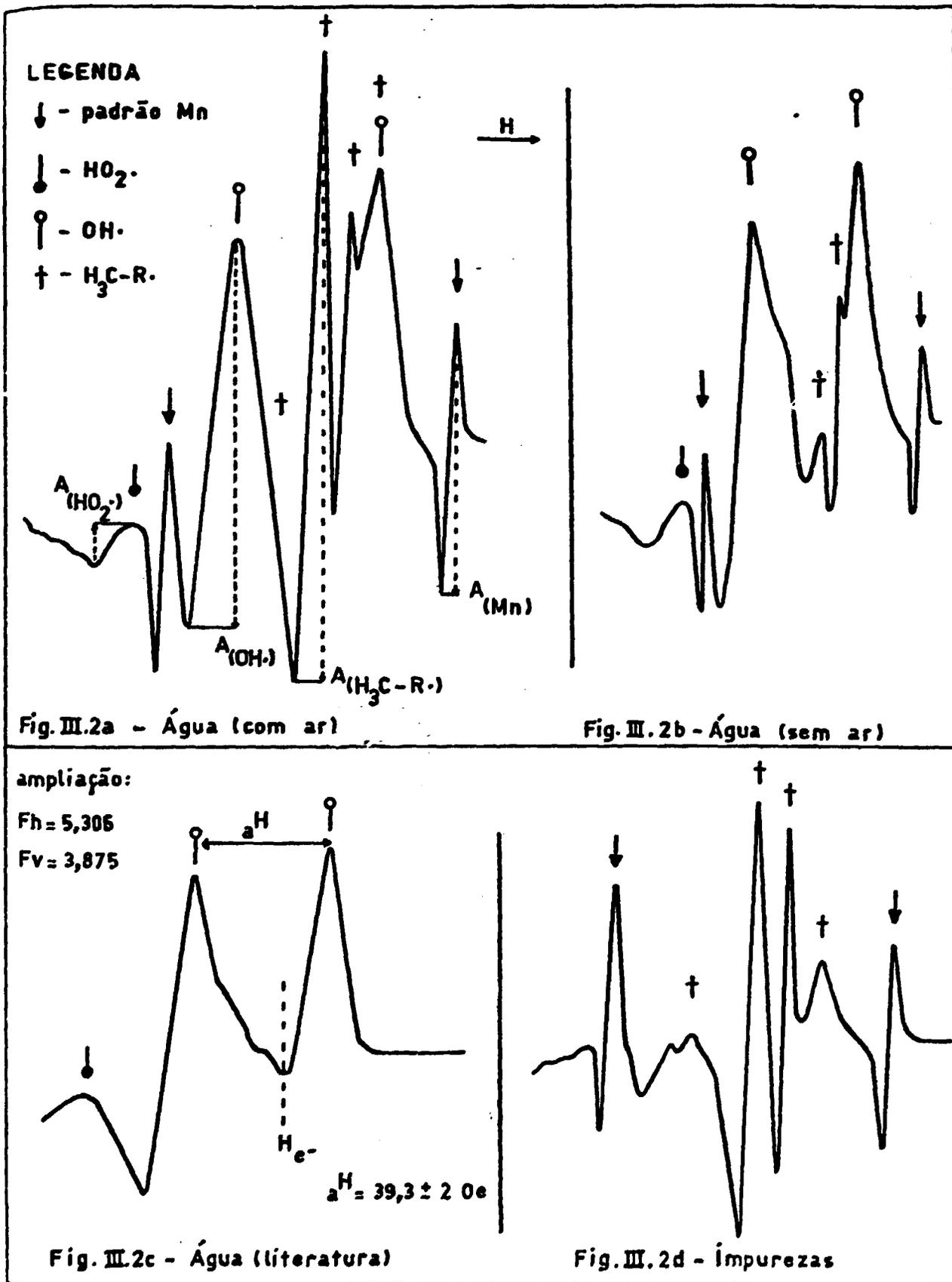
III.3. RESULTADOSIII.3.1. Radiólise da Água

Quando se compara os espectros RPE, correspondentes à radiólise de uma mesma substância, os quais foram obtidos por diferentes pesquisadores mas nas mesmas condições experimentais, se observa, algumas vezes, que são diferentes, como consequência do grau de pureza da amostra⁽⁴⁰⁾. A presença de impurezas diferentes pode alterar os espectros RPE, porque, essas substâncias presentes em baixas concentrações, sofrem facilmente reações químicas, formando novas espécies paramagnéticas.

É o que se observa no presente trabalho, quando se compara o espectro RPE, correspondente à radiólise da água aerada, utilizada nos experimentos (Figura III.2a), com o da água isenta de impurezas, obtido por outros pesquisadores (Figura III.2c). Forma-se uma espécie paramagnética correspondente a uma impureza presente (Figura III.2d). Os resultados experimentais obtidos e apresentados em seguida, permitirão uma discussão em torno da identidade do radical e da origem da impureza.

A Figura III.2c apresenta o espectro RPE

FIGURA III.2 - Espectros RPE: Radiólise da Água a 77 K



CAP. III

correspondente à radiólise da água isenta de impurezas, a 77 K, obtido na literatura⁽⁹⁾ e ampliado convenientemente, utilizando-se dois fatores de ampliação: o fator horizontal de ampliação ($F_h = 5,306$) e o fator vertical de ampliação ($F_v = 3,875$). Esses fatores foram calculados em relação ao espectro RPE correspondente à radiólise da solução 0,1N de NaOH (Figura III.5a), a 77 K, da seguinte maneira:

$$F_h = \frac{d_{(OH\cdot)} \text{ da solução } 0,1N \text{ de NaOH}}{d_{(OH\cdot)} \text{ da água/literatura}} = 5,306 \quad (\text{III.2})$$

$$F_v = \frac{A_{(OH\cdot)} \text{ da solução } 0,1N \text{ de NaOH}}{A_{(OH\cdot)} \text{ da água/literatura}} = 3,875 \quad (\text{III.3})$$

onde $d_{(OH\cdot)}$ é a distância, em cm, que separa o duplete correspondente ao radical $OH\cdot$; e $A_{(OH\cdot)}$ é a altura, em cm, do pico correspondente ao radical $OH\cdot$ que aparece em campo magnético mais baixo. A posição do campo magnético correspondente ao elétron que não é influenciado por nenhum spin nuclear, é indicada por H_e^- , na Figura III.2c. Observa-se, nesta Figura, que essa espécie não se forma.

Quando a água isenta de impurezas é irradiada com raios gama, a 77 K, observa-se a formação dos seguintes radicais (Figura III.2c): o radical $OH\cdot$ (duplete, $a^H = 39,3 \pm 2 \text{ Oe}$) e o radical $HO_2\cdot$ (singlete)⁽⁹⁾.

Entretanto, na radiólise da água utilizada

nos experimentos, a 77 K (Figura III.2a), além dos radicais $\text{OH}\cdot$ e $\text{HO}_2\cdot$, forma-se o átomo de hidrogênio ($\text{H}\cdot$), como também é observado um radical correspondente a uma impureza presente. O espectro RPE correspondente a essa impureza (Figura III.2d) é obtido utilizando-se a técnica de subtração de espectros RPE. O espectro RPE correspondente ao da água isenta de impurezas, obtido na literatura e ampliado convenientemente (Figura III.2c), é subtraído do espectro RPE correspondente ao da solução 0,1N de NaOH (Figura III.5a).

Com o propósito de se verificar a origem dessa impureza preparou-se uma amostra de água, a qual foi selada na linha de alto vácuo sob uma pressão da ordem de 10^{-5} mm de Hg. A radiólise, a 77 K, dessa amostra (Figura III.2b) indicou que a impureza provem do ar porque o RR do radical correspondente a essa impureza decresceu em 92%, em relação ao RR desse radical na amostra de água aerada; enquanto que o $\text{RR}_{(\text{OH}\cdot)}$ e o $\text{RR}_{(\text{HO}_2\cdot)}$, permaneceram inalterados.

O espectro RPE do radical metila ($\text{CH}_3\cdot$) é constituído por quatro linhas igualmente espaçadas por 23,6 Oe, com intensidades relativas de 1:3:3:1⁽⁹⁾, enquanto que o quarteto observado experimentalmente (Figura III.2d) é espaçado por 11,4 Oe, com intensidades relativas de 1:7:6:1. A diferença entre as intensidades relativas dos dois radicais pode ser consequência da presença de outra espécie paramagnética. As separações entre as linhas são determinadas pelo momento magnético do núcleo do átomo de hidrogênio e a força de interação entre o spin do elétron desemparelhado do átomo de carbono e os

CAP. III

spins nucleares dos átomos de hidrogênio. Essa força de interação depende da distância entre esses spins. Se o radical $\text{CH}_3\cdot$ é formado em um meio altamente polar^(*), por exemplo, na radiólise da água, a 77 K, contendo metano como impureza, o espectro RPE pode apresentar uma separação entre as linhas menor do que 23,6 Oe, como consequência da formação de pontes de hidrogênio com as moléculas de água. Mas essa grande diferença, da ordem de 12 Oe, na separação das linhas entre o radical $\text{CH}_3\cdot$ e o correspondente à impureza, indica que o grupo ($-\text{CH}_3$) está mais distante do elétron desemparelhado, no radical correspondente à impureza do que no radical metila. Assim esse radical correspondente à impureza será representado por ($\text{H}_3\text{C-R}$).

III.3.2. Experimentos Preliminares

Os experimentos preliminares realizados na radiólise de soluções aquosas aeradas neutras, ácidas e alcalinas, na ausência e na presença de 0,02 M de TC, a 77 K, tem por objetivo estudar a influência do pH na radiólise do TC, utilizando-se a espectroscopia RPE.

Basicamente busca-se encontrar diferenças qualitativas entre os espectros RPE das soluções que não contém TC e os das soluções que contém TC, porque, se a adição de TC a essas soluções aquosas aeradas não altera os espectros RPE correspondentes à radiólise, a 77 K, significa que, se a radia

(*) A constante dielétrica da água a 0°C é 88.

CAP. III

ção gama interage com o TC, certamente não envolve a formação de espécies paramagnéticas que podem ser detectadas por RPE.

Os resultados desses experimentos preliminares, apresentados nos dois itens seguintes, indicam que a transferência indireta de energia da radiação gama para o TC ocorre, com certeza, somente em soluções alcalinas:

- a) Soluções Aquosas Aeradas Neutras e Ácidas de TC - comparando-se o espectro RPE de uma solução aerada de H_2SO_4 0,1N, irradiada com raios gama, a 77 K (Figura III.3b), com o do solvente aerado (Figura III.3a), observa-se um decréscimo no $RR_{(H_3C-R)}$ quando se adiciona H_2SO_4 (Tabela III.5). Este fato indica que as espécies provenientes da dissociação do H_2SO_4 em água, competem com a impureza.

As figuras correspondentes à radiólise, a 77 K, de soluções aquosas aeradas neutras contendo TC (Figura III.3c), ou de soluções aquosas aeradas de H_2SO_4 contendo TC (Figuras: III.3d e III.3e) mostram que a presença de TC em meio ácido não altera qualitativamente o espectro RPE do solute.

Analisando-se os RR das espécies formadas na radiólise de soluções aquosas aeradas neutras e ácidas, na ausência e na presença de TC, a 77 K (Tabela III.5), observa-se que:

- 1) O $RR_{(OH)}$ não é alterado com a adição de H_2SO_4 ou de TC à solução aquosa.

FIGURA III.3 - Espectros RPE: Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Neutras e Ácidas Contendo TC, a 77 K

LEGENDA

- ↓ - padrão Mn
- - HO₂·
- - OH·
- † - H₃C-R·
- ‡ - e⁻obs

H →

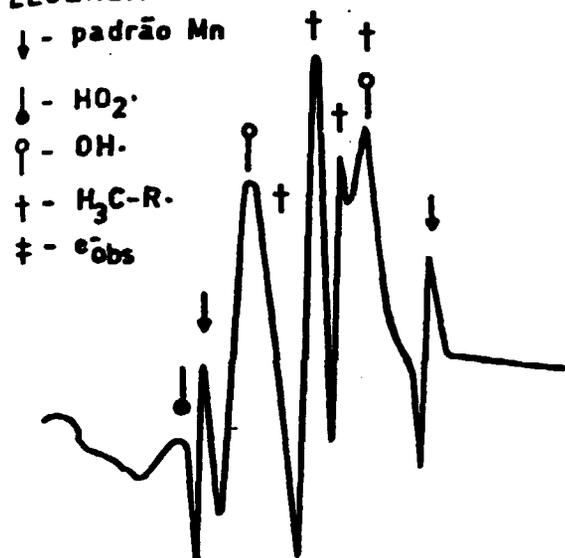


Fig. III.3a - Água

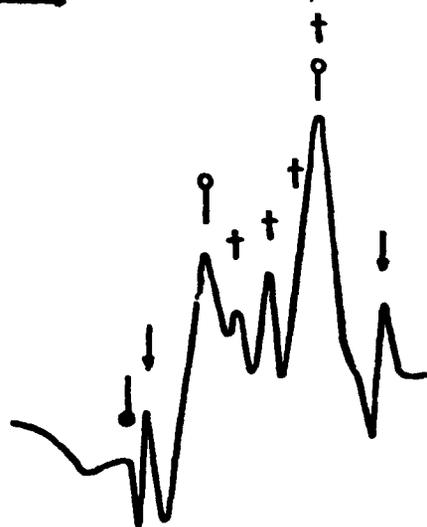


Fig. III.3b - H₂SO₄ (0,1N)

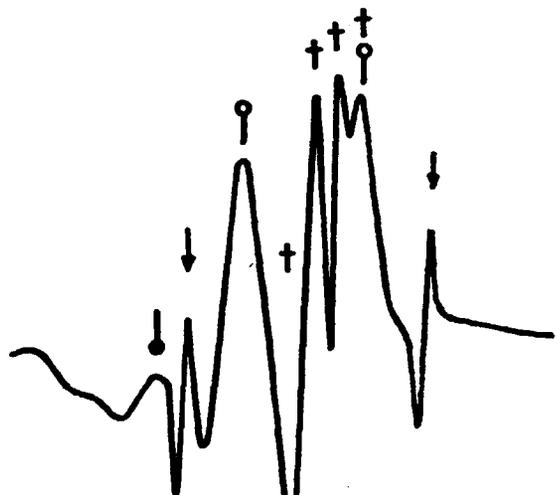


Fig. III.3c - Água / TC (0,02 M)

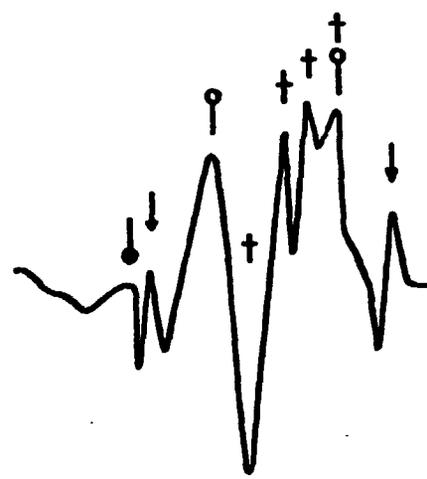


Fig. III.3d - H₂SO₄ (0,1N) / TC (0,2 M)

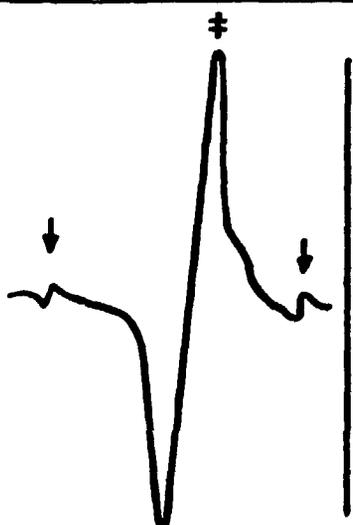


Fig. III.3e - TC (em água)

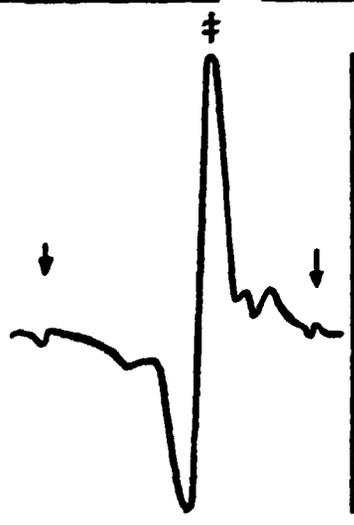


Fig. III.3f - Acetona

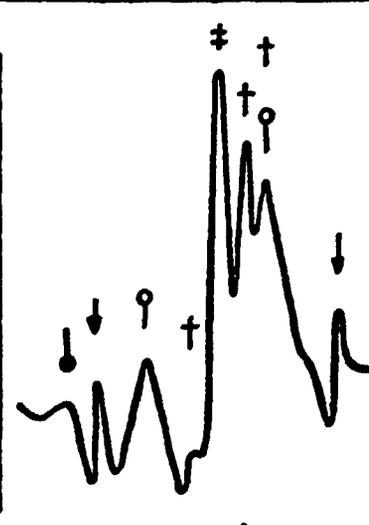


Fig. III.3g - H₂SO₄ (0,1N) / TC (0,02M)

CAP. III

- 2) A adição de TC à água aumenta somente o $RR_{(HO_2\cdot)}$.
- 3) A adição de TC à solução ácida aumenta o $RR_{(H\cdot)}$, o $RR_{(H_3C-R\cdot)}$ e o $RR_{(HO_2\cdot)}$.

TABELA III.5 - Influência da Adição de TC no RR das Espécies Paramagnéticas Formadas na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Neutras e Ácidas a 77 K.

Amostras	$RR_{(H\cdot)}$	$RR_{(OH\cdot)}$	$RR_{(HO_2\cdot)}$	$RR_{(H_3C-R\cdot)}$	$RR_{(e_{obs}^-)}$
H ₂ O	9,8	1,0	0,1	2,0	—
H ₂ O / TC (0,02M)	9,8	1,0	0,2	2,0	—
H ₂ SO ₄ (1N)	8,8	1,0	0,1	1,0	—
H ₂ SO ₄ (1N)/TC (0,02M)	20,6	1,0	0,2	3,0	—
TC (em p \bar{o})	12,7	—	—	—	11,8

A Figura III.3e mostra o espectro RPE correspondente à radiólise do TC em p \bar{o} , nas mesmas condições experimentais das soluções. Observa-se um singlete cuja largura de linha é $\Delta H = 11,4$ Oe, o qual é associado ao elétron que não sofre a influência de nenhum átomo cujo spin nuclear é diferente de zero⁽¹⁰⁾. A espécie paramagnética correspondente ao singlete será representada por (e_{obs}^-) e o mecanismo de formação será discutido no item III.4 (Discussão e Conclusões). O $RR_{(e_{obs}^-)}$ é obtido a partir da altura $A_{(e_{obs}^-)}$ (Figura III.5f).

A Figura III.3f mostra o espectro RPE correspondente à radiólise da acetona, na presença e na ausência de ar, a 77 K. Observa-se também um singlete ($\Delta H = 9,0$ Oe) correspondente ao (e^-_{obs}).

Com o objetivo de se verificar a formação do (e^-_{obs}), que pode ocorrer em pequenas quantidades e portanto estar mascarado pela presença de outros radicais, nos espectros RPE correspondentes à radiólise, a 77 K, de soluções aquosas ácidas e neutras contendo TC, foram obtidos os espectros RPE, apresentados na Figura III.4, utilizando-se a técnica de subtração de espectros. Subtraindo-se o espectro RPE correspondente ao solvente do espectro RPE correspondente à solução ácida ou neutra contendo TC, pode-se observar que essa espécie, (e^-_{obs}), não se forma nessas condições experimentais, mesmo na presença de TC, que é capaz de capturar elétrons⁽¹⁴⁾.

- b) Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas de TC - comparando-se os espectros RPE correspondentes à radiólise de soluções aquosas aeradas alcalinas, na ausência e na presença de 0,02M de TC, a 77 K (Figura III.5), observa-se que a adição de TC às soluções 0,5N e 1N de NaOH modifica o espectro RPE, o qual passa a ser semelhante ao correspondente à radiólise de TC em pó (Figura III.3e), indicando que é possível estudar a transferência de energia

FIGURA III.4 - Espectros RPE Obtidos pela Técnica de Subtração de Espectros: Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Neutras e Ácidas de TC, a 77 K

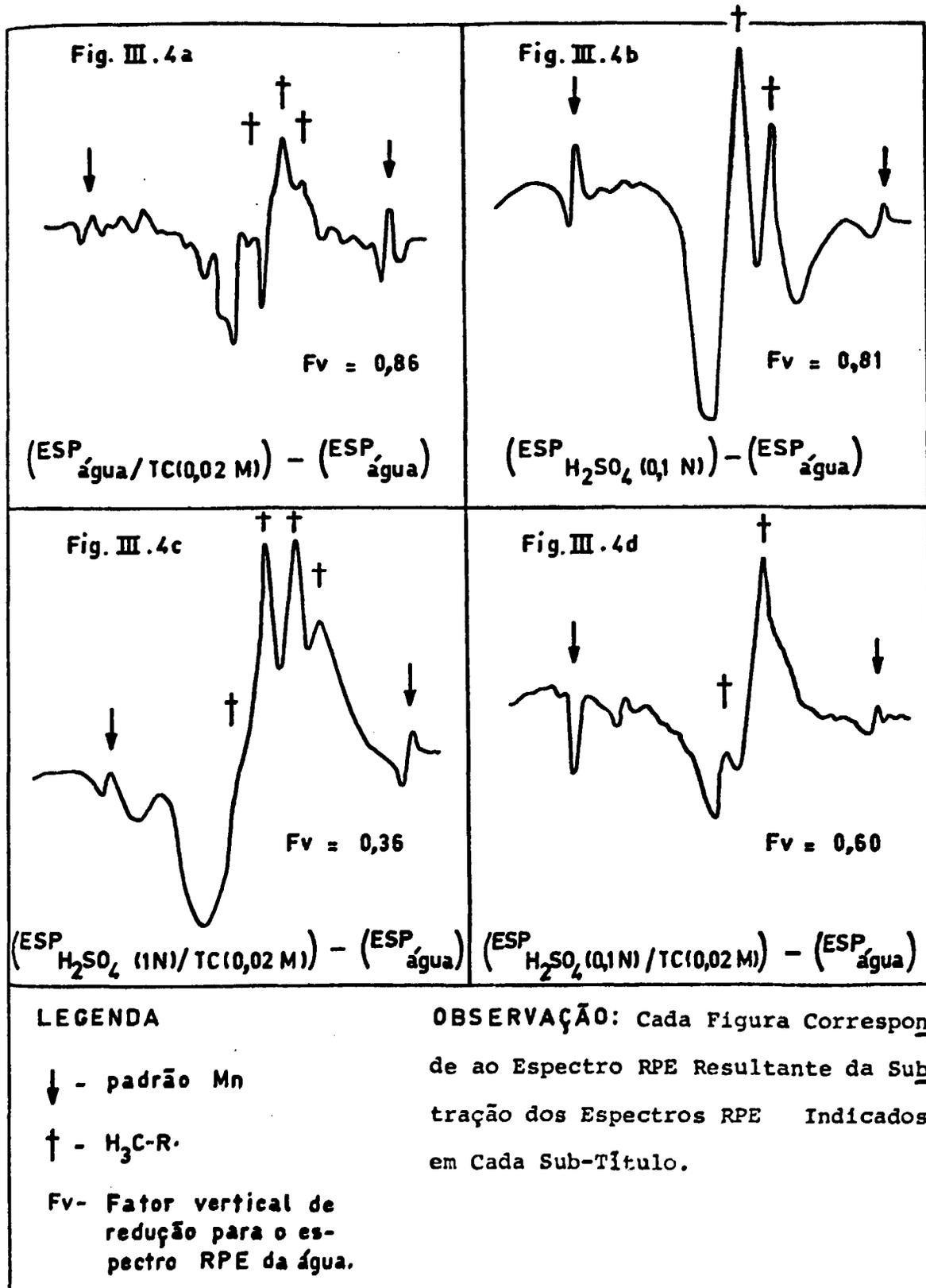


FIGURA III.5 - Espectros RPE: Radiólise de Soluções Aquosas Aera das Alcalinas Contendo TC, a 77 K

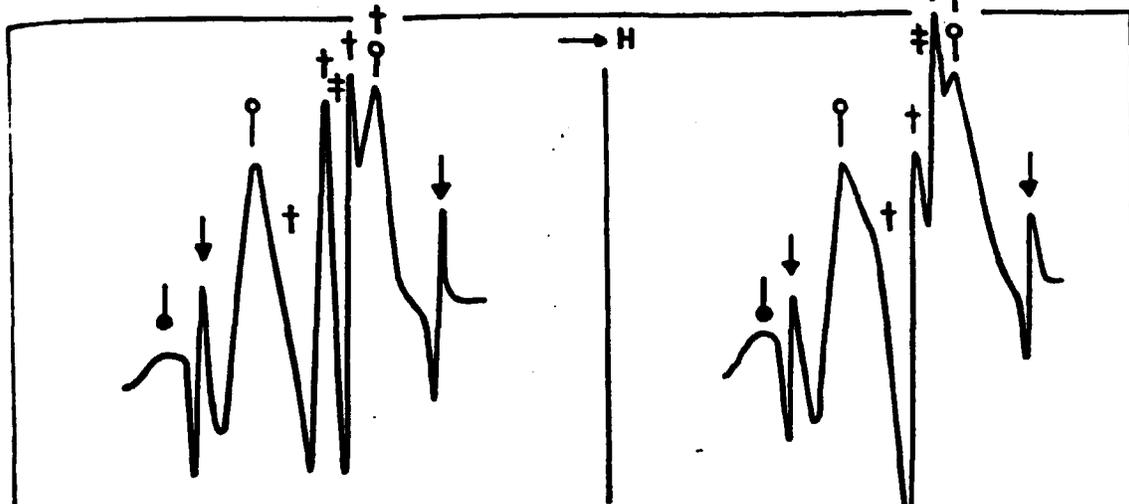


Fig. III.5a - NaOH (0,1 N)

Fig. III.5b - NaOH (0,1 N) / TC (0,02 M)

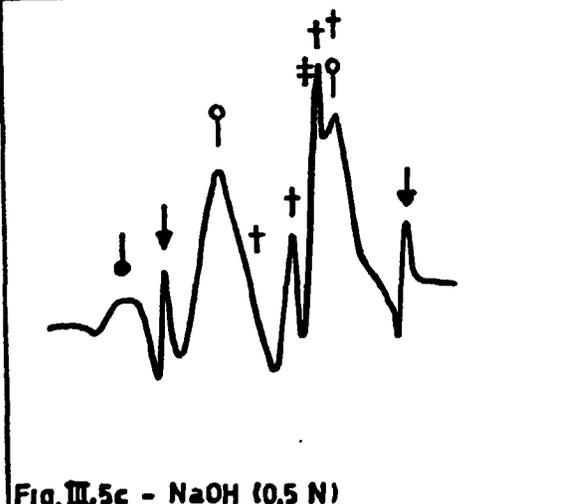


Fig. III.5c - NaOH (0,5 N)

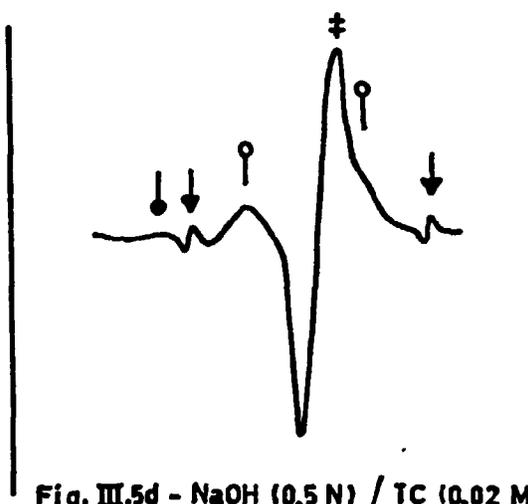


Fig. III.5d - NaOH (0,5 N) / TC (0,02 M)

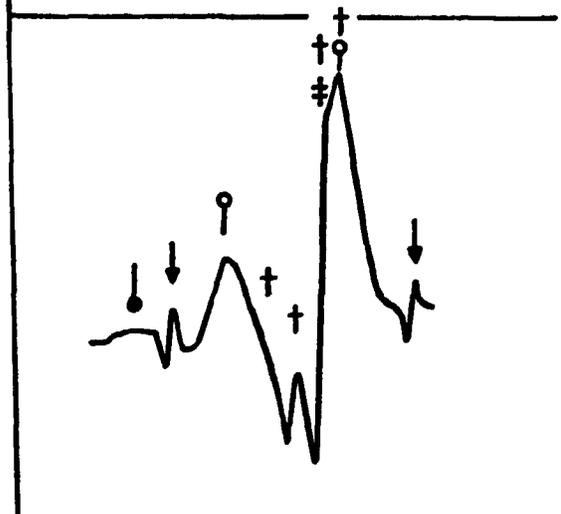


Fig. III.5e - NaOH (1 N)

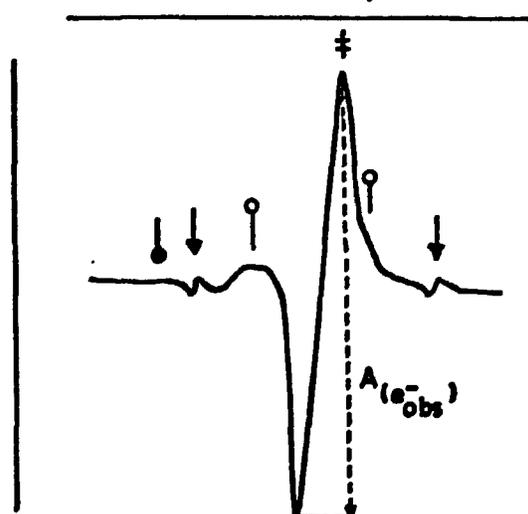


Fig. III.5f - NaOH (1 N) / TC (0,02 M)

LEGENDA:

● - HO_2^-
○ - OH.

† - e_{obs}^-
+ - $\text{H}_2\text{C-R}$.

↓ - padrão Mn

CAP. III

da radiação gama para o soluto TC, a 77 K, por RPE, em soluções aquosas aeradas alcalinas.

III.3.3. Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas: Efeito do Ar e da Adição de TC na Formação das Espécies Paramagnéticas

Foram preparadas três séries de amostras com as seguintes concentrações de NaOH: 0,1N; 0,5N e 1N, contendo $0 < [TC] < 9,4 \times 10^{-2}$ moles/ 100 moles de água, com o objetivo de se estudar o processo físico-químico pelo qual a energia da radiação gama, inicialmente depositada nas moléculas de água, atingem o soluto de tal maneira que a formação da espécie paramagnética correspondente ao soluto é preferencial, em relação à formação das espécies paramagnéticas correspondentes ao soluto.

- a) O Efeito da Adição de TC na Formação do $(e^-)_{obs}$ - as Figuras: III.5a, III.5c e III.5e apresentam os espectros RPE correspondentes à radiólise dessas soluções alcalinas aeradas a 77 K, na ausência de TC, os quais são basicamente os mesmos que o espectro RPE correspondente ao da água, exceto que com o aumento da concentração de NaOH o $RR_{(H_3C-R)}$ diminui. No entanto, na radiólise dessas soluções, é visível a modificação qualitativa que se observa nos espectros RPE, como consequência da adição de 0,02M de TC. Forma-se preferencialmente a espécie

CAP. III

cie correspondente ao soluto TC, o (e^-_{obs}) , em soluções contendo 0,5N de NaOH (Figura III.5d) e 1N de NaOH (Figura III.5f).

Os espectros RPE apresentados na Figura III.6, obtidos pela técnica de subtração de espectros, mostram que em todas as soluções alcalinas estudadas, contendo ou não TC, o (e^-_{obs}) é observado.

Para se estudar o efeito da adição de TC no $RR(e^-_{\text{obs}})$, nas três séries alcalinas, é preciso considerar que, se se utiliza o $RR(e^-_{\text{obs}})$ obtido a partir da altura R_5 , não é possível estudar a série de amostras que contém 0,1N de NaOH, e nem determinar o $RR(e^-_{\text{obs}})$ das soluções alcalinas que não contém TC. Por isso se faz necessário utilizar a técnica de subtração de espectros RPE, estimando-se a porcentagem de (e^-_{obs}) sobre o total das espécies paramagnéticas presentes, exceto o átomo de hidrogênio. Isto foi possível para amostras contendo TC em concentrações maiores que $3,7 \times 10^{-3}$ moles/100 moles de água. Os resultados experimentais apresentados na Tabela III.6 foram obtidos desta forma e a Figura III.7 mostra o efeito do TC no $RR(e^-_{\text{obs}})$, na radiólise de soluções alcalinas aeradas, a 77 K.

FIGURA III.6 - Espectros RPE Obtidos pela Técnica de Subtração de Espectros: Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas de TC, a 77 K

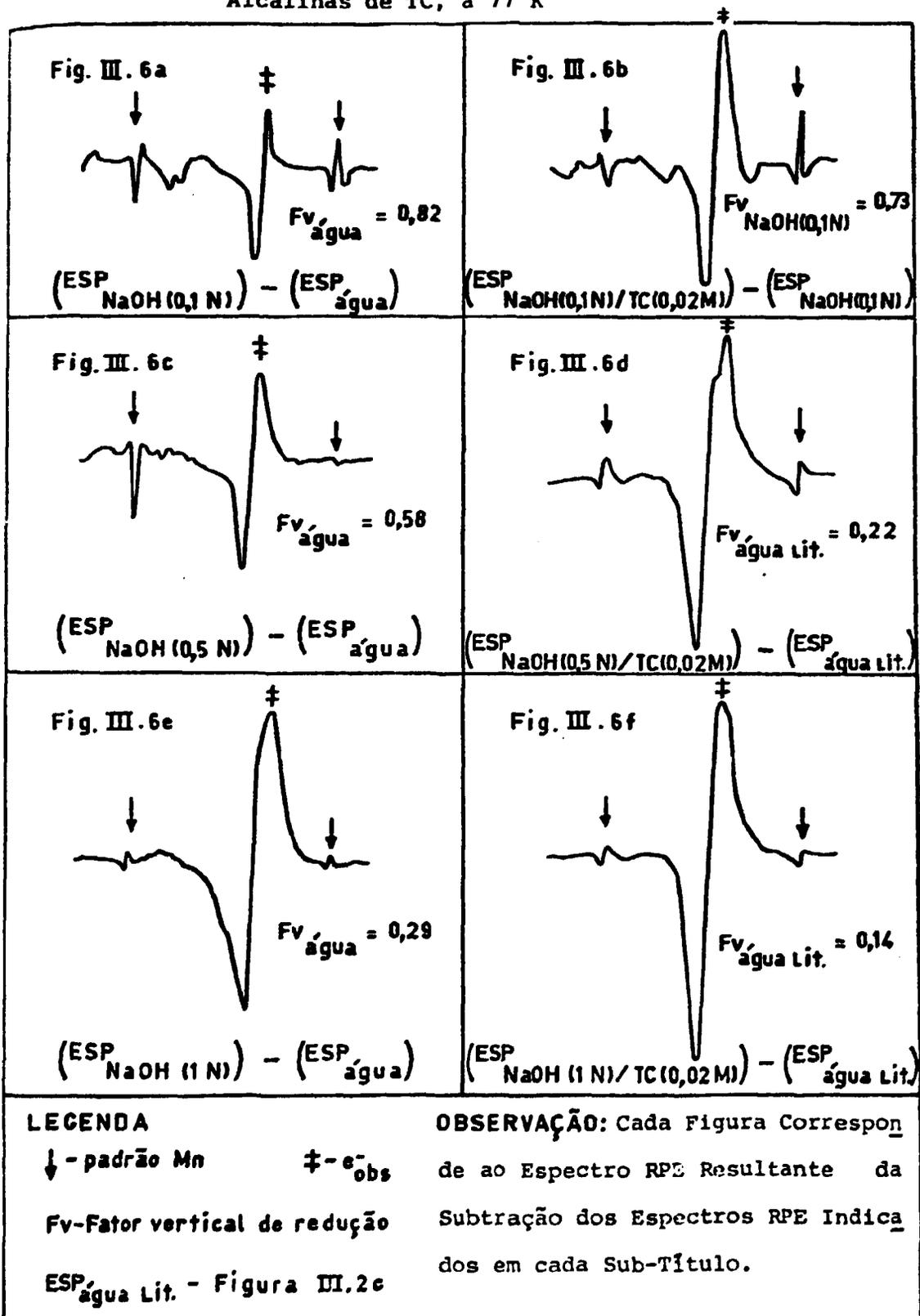


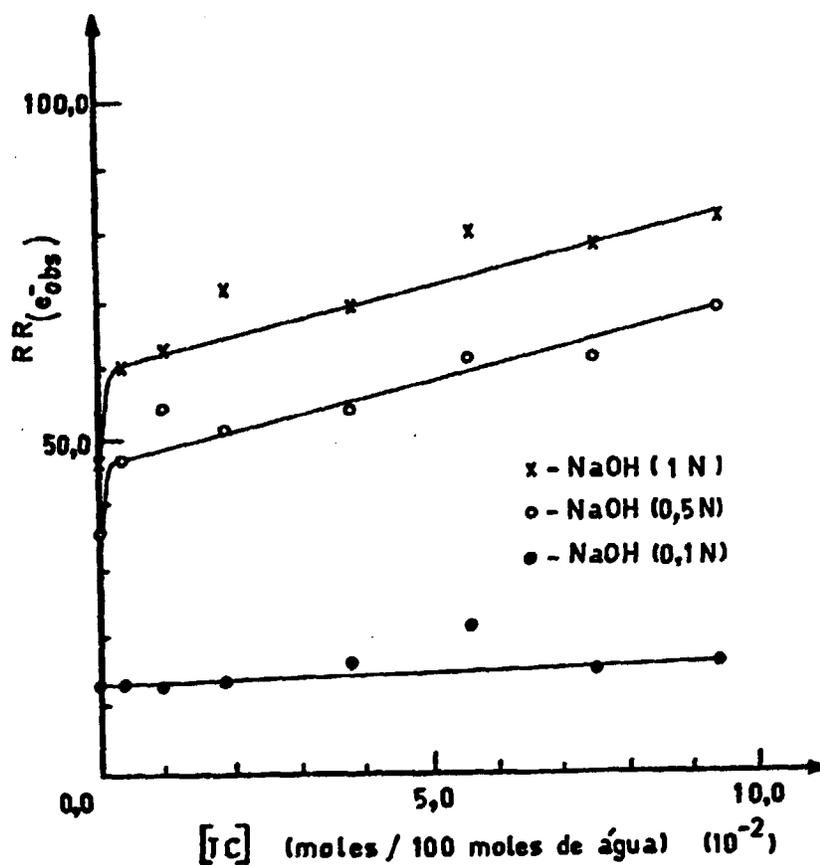
TABELA III.6 - Efeito da Adição de TC no $RR(e_{obs}^-)$ na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas, a 77 K

[TC] (moles/100 moles de água)	NaOH 0,1N			NaOH 0,5N			NaOH 1N		
	Área (a) (Total)	Área (b) (e_{obs}^-)	$RR(e_{obs}^-)$	Área (a) (Total)	Área (b) (e_{obs}^-)	$RR(e_{obs}^-)$	Área (a) (Total)	Área (b) (e_{obs}^-)	$RR(e_{obs}^-)$
0	102 472	13 095	12,8	66 340	31 239	36,2	56 411	26 698	47,3
$3,7 \times 10^{-3}$	117 578	15 798	13,4	51 658	24 232	46,9	43 044	25 856	60,1
$9,4 \times 10^{-3}$	132 827	16 842	12,7	41 136	22 439	54,6	42 519	27 056	63,6
$1,9 \times 10^{-2}$	96 466	13 176	13,7	52 226	26 731	51,2	31 207	22 453	72,0
$3,7 \times 10^{-2}$	87 048	14 329	16,5	44 771	24 284	54,2	36 995	25 514	69,0
$5,6 \times 10^{-2}$	124 071	27 144	21,9	38 341	23 739	61,9	32 318	25 907	80,2
$7,5 \times 10^{-2}$	95 368	14 526	15,2	38 802	23 929	61,7	33 416	26 148	78,2
$9,4 \times 10^{-2}$	147 534	23 846	16,2	38 731	26 899	69,4	35 409	29 161	82,4

(a) Área total do espectro RPE que contém todas as espécies paramagnéticas formadas na radiólise, exceto o átomo de hidrogênio.

(b) Área total do espectro RPE correspondente ao (e_{obs}^-), o qual foi obtido pela técnica de subtração de espectros.

FIGURA III.7 - Efeito da Adição de TC no $RR(e_{obs}^-)$, na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas a 77 K



OBSERVAÇÃO: O $RR(e_{obs}^-)$ corresponde a % de (e_{obs}^-) formado, com relação a % de todas as espécies paramagnéticas, exceto o átomo de hidrogênio.

CAP. III

Embora, já em soluções 0,1N de NaOH, o (e^-_{obs}) seja detectado por RPE (Figura III.6a), a presença de TC em pequenas concentrações, menores que $9,4 \times 10^{-2}$ moles / 100 moles de água, aumenta o $RR_{(e^-_{obs})}$ (Tabela III.6).

É interessante notar que esse aumento é linear, em função da concentração de TC, para a série 0,1N de NaOH, enquanto que para as outras duas séries, a linearidade somente ocorre em $[TC] > 5,0 \times 10^{-3}$ moles / 100 moles de água.

Também pode-se observar que o TC participa mais eficientemente na formação do (e^-_{obs}), quando presente em soluções alcalinas mais concentradas; isto é, 0,5N e 1N de NaOH.

Esses resultados experimentais indicam que quatro espécies participam na formação do (e^-_{obs}): TC, íons OH^- , íons Na^+ e o elétron.

- b) O Efeito da Adição de TC na Formação dos Radicais H.; OH· e HO₂· - o RR dos radicais H·, OH· e HO₂·, formados na radiólise de soluções aeradas de NaOH, nas seguintes concentrações: 0,1N; 0,5N e 1N, em função da concentração de TC, foram obtidos a partir das alturas dos picos de referência correspontes e são apresentados, respectivamente, nas Tabelas III.7, III.8 e III.9.

TABELA III.7 - RR das Espécies Paramagnéticas Formadas na Radiólise da Série NaOH (0,1N) / TC [Variáveis]

[TC] (moles/100 moles de H ₂ O)	RR _(H·)	RR _(OH·)	RR _(HO₂·)
0	19,3	1,4	0,2
7,5 x 10 ⁻⁶	8,3 (a)	2,4 (a)	0,3
3,7 x 10 ⁻⁵	17,1	1,4	0,2
7,5 x 10 ⁻⁵	15,1	1,4	0,2
3,7 x 10 ⁻⁴	14,3	1,4	0,2
7,5 x 10 ⁻⁴	16,2	1,6	0,2
3,7 x 10 ⁻³	14,9	1,3	0,2
9,4 x 10 ⁻³	7,7 (a)	2,2 (a)	0,3
1,9 x 10 ⁻²	15,4	1,3	0,2
3,7 x 10 ⁻²	15,7	1,4	0,2
5,6 x 10 ⁻²	17,6	1,5	0,2
7,5 x 10 ⁻²	14,6	1,4	0,3
9,4 x 10 ⁻²	14,8	1,6	0,3
∞	21,0	—	—

(a) Valores Desprezados

TABELA III.8 - RR das Espécies Paramagnéticas Formadas na Radiação da Série NaOH (0,5N) / TC [Variáveis]

[TC] (moles/100 moles de H ₂ O)	RR _(H·)	RR _(OH·)	RR _(HO₂·)
0	17,1	1,7	0,3
7,5 x 10 ⁻⁶	16,8	1,5	0,2
3,7 x 10 ⁻⁵	15,9	1,6	0,3
7,5 x 10 ⁻⁵	8,4 (a)	2,8 (a)	0,5 (a)
3,7 x 10 ⁻⁴	16,3	1,6	0,2
7,5 x 10 ⁻⁴	14,9	1,7	0,3
3,7 x 10 ⁻³	17,5	1,7	0,3
9,4 x 10 ⁻³	16,6	1,6	0,2
1,9 x 10 ⁻²	15,4	1,6	0,3
3,7 x 10 ⁻²	16,8	1,4	0,2
5,6 x 10 ⁻²	15,8	1,3	0,2
7,5 x 10 ⁻²	16,6	1,3	0,2
9,4 x 10 ⁻²	15,8	1,4	0,2
"	20,01	—	—

(a) Valores Desprezados.

TABELA III.9 - RR das Espécies Paramagnéticas Formadas na Radiação da Série NaOH (1 N) / TC [Variáveis]

[TC] (moles/100 moles de H ₂ O)	RR _(H·)	RR _(OH·)	RR _(HO₂·)
0	23,4	1,5	0,2
7,5 x 10 ⁻⁶	17,3	1,8	0,3
3,7 x 10 ⁻⁵	19,4	1,4	0,2
7,5 x 10 ⁻⁵	16,4	1,7	0,2
3,7 x 10 ⁻⁴	18,4	1,8	0,2
7,5 x 10 ⁻⁴	15,6	1,6	0,3
3,7 x 10 ⁻³	16,3	1,2	0,2
9,4 x 10 ⁻³	16,1	1,4	0,3
1,9 x 10 ⁻²	15,6	1,5	0,2
3,7 x 10 ⁻²	8,0 ^(a)	2,1 ^(a)	0,3
5,6 x 10 ⁻²	18,1	1,3	0,2
7,5 x 10 ⁻²	12,2 ^(a)	1,5	0,2
9,4 x 10 ⁻²	16,6	1,3	0,3
-	11,1	—	—

(a) Valores Desprezados.

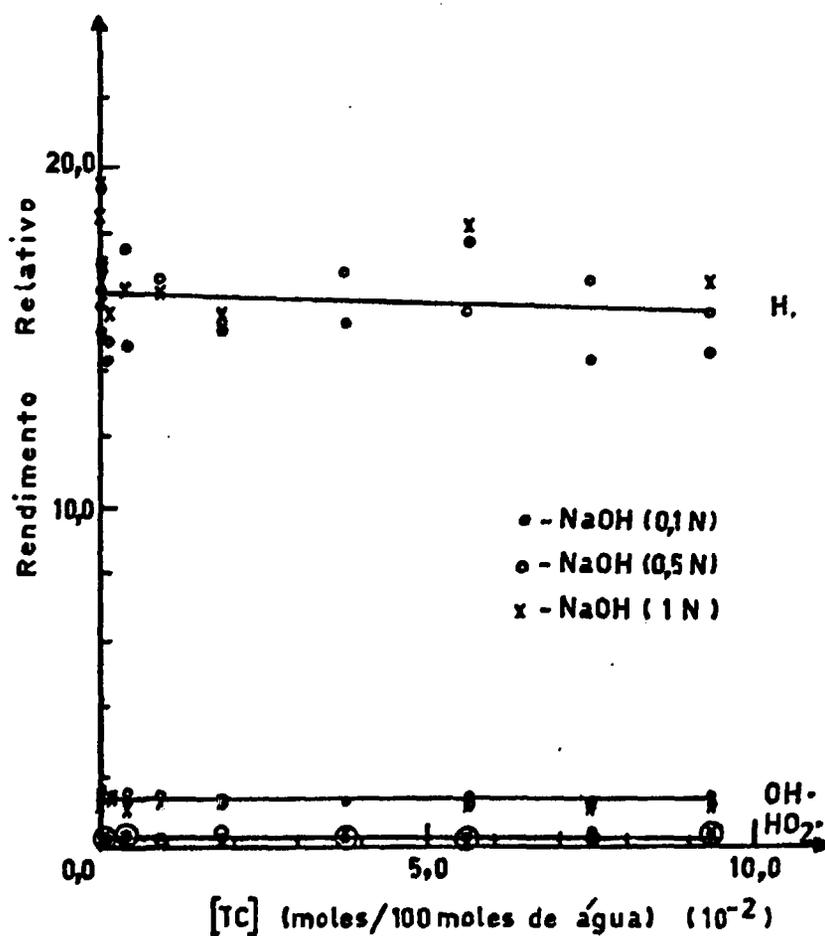
A Figura III.8 mostra o efeito da adição de TC no $RR_{(OH\cdot)}$, no $RR_{(HO_2\cdot)}$ e no $RR_{(H\cdot)}$, na radiólise dessas soluções, a 77 K. Tanto o $RR_{(OH\cdot)}$ como o $RR_{(HO_2\cdot)}$ não se alteram na presença de TC, indicando que o TC não reage com esses radicais e nem interfere na formação desses radicais. Por outro lado, a adição de TC diminui ligeiramente o $RR_{(H\cdot)}$. É interessante ressaltar que essas conclusões não dependem da concentração de íons OH^- . Os íons OH^- não interferem na formação e nem reagem com as seguintes espécies: $H\cdot$, $OH\cdot$ e $HO_2\cdot$.

- c) O Efeito Comparativo da Adição de TC no $RR_{(H_3C-R\cdot)}$ e no $RR_{(e^-_{obs})}$ - foi possível estudar o efeito comparativo da adição de TC na formação do radical $(H_3C-R\cdot)$ e na formação do (e^-_{obs}) , somente para a série de amostras contendo 0,1N de NaOH. Como não é possível obter o $RR_{(e^-_{obs})}$ simplesmente medindo-se a altura do pico de referência correspondente, porque o (e^-_{obs}) é mascarado pela presença do radical $(H_3C-R\cdot)$, os RR dessas duas espécies foram obtidos utilizando-se três programas em linguagem FORTRAN IV. As listagens correspondentes aos dois primeiros programas são apresentadas em seguida.

Após a obtenção do espectro RPE do radical correspondente à impureza (Fig. III.2c) e do espec

CAP. III

FIGURA III.8 - Efeito da Adição do TC no Rendimento Relativo dos Radicais Formados na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas, a 77 K.



CAP. III

Listagem do Primeiro Programa

```

PRIMEIRO PROGRAMA
ESTE PROGRAMA FAZ 2 SOMATORIAS DE N ESPECTROS RPE. MUDANCA DA LINHA
DIMENSION A(300), AM(300), SOMA(300), AREA(300), B(300)
WRITE (6,10)
10 FORMAT(1H1/,10X,'SEQUENCIA DOS ESPECTROS: ALCOL BENZILICO(SOLV)',
*/35X,'TETRACICLINA(SOLT)',/35X,'ALC.BENZ./TC(0,01M)',/35X,'ALC.BEN
*Z./TC(0,02M)',/35X,'TEA',/35X,'AGUA',/35X,'TEA(10 ML) + AGUA(1,5
*ML)',/35X,'TEA(1 ML) + AGUA(0,15 ML)/TC(10 MG)',/35X,'TEA(10ML) +
*AGUA(1,5 ML)/TC(10 MG)')
N=N. TOTAL DE ESPECTROS; NP=N. DE PONTOS(2,5/2,5 MM).
READ(5,20) N,
20 FORMAT(1I3)
DO 100 J=1,N
S=0
AR=0
READ(5,20) NP
READ(5,30) (A(I), I=1, NP)
30 FORMAT(10F7.1)
DO 200 I=1, NP
AM(I) = A(I) - A(1)
S=S+AM(I)
SOMA(I)=S
AR=AR + S
AREA(I) = AR
200 CONTINUE
WRITE(6,40) J
40 FORMAT(///,30X,'ESPECTRO ',12,' -
* ,DATA ,NUMERO - PRIMEIRA DERIVADA',/)
DO 300 M=1, NP, 10
M1=M+9
WRITE(6,70) M, (A(I), I=M, M1)
70 FORMAT(5X,14,10F12-1)
WRITE(1,1000) (A(I), I=M, M1)
1000 FORMAT(10F10-1)
300 CONTINUE
WRITE(6,80)
80 FORMAT(///,30X,'MUDANCA DA LINHA BASE - PRIMEIRA SOMATORIA',/)
DO 400 M=1, NP, 10
M1=M+9
WRITE(6,70) M, (SOMA(I), I=M, M1)
400 CONTINUE
WRITE(6,90)
90 FORMAT(///,30X,'CALCULO DA AREA SEM CORRECAO - SEGUNDA SOMATORIA',
*8X,'AREA TOTAL CORRIGIDA(X 2,5)= ',/)
DO 500 M=1, NP, 10
M1 = M + 9
WRITE(6,70) M, (AREA(I), I=M, M1)
500 CONTINUE
100 CONTINUE
STOP
END

```

CAP. III

Listagem do Segundo Programa

```

SEGUNDO PROGRAMA
CALCULA OS FATORES (X SOLUTO) PARA A CONSTRUCAO DE ESPECTROS TEORIC.
DIMENSION A(300), AM(300), SOMA(300), AREA(300), SV(300), ST(300),
*FAC(10)
INTEGER U
READ(5,110) NP, SOLV, SOLT
110 FORMAT(I3, 2F10.1)
WRITE(6,120) SOLV, SOLT
120 FORMAT(/,30X,'A' EA EXPERIMENTAL DO SOLVENTE(
*)= ',F10.1,/,53X,'SOLUTO(                               )= ',F10.1,22(/),32
*X,'RAZAO',2(11X,'AREA'),9X,'AREA MIST',7X,'FATOR',/30X,'SOLV/SOLT'
*,9X,'SOLV',11X,'SOLT',10X,'TEORICA',7X,'(XSOLT)',/)
CALCULO DOS FATORES (X SOLUTO)
DO 600 K=1,9
U = 10 - K
CALCULO DA AREA PROPORCIONAL DO SOLUTO
AP=(SOLV*U)/K
CALCULO DA AREA TEORICA DA MISTURA DOS ESPECTROS
AME=AP+SOLV
CALCULO DO FATOR (SOLV:SOLT)
FAC(K)=AP/SOLT
WRITE(6,140) K,U,SOLV,AP,AME,FAC(K)
140 FORMAT(32X,I1,3X,I1,8X,F10.1,2(5X,F10.1),5X,FB.3)
600 CONTINUE
CONSTRUCAO DOS ESPECTROS TEORICOS
READ(5,160) (SV(I), I=1, NP), (ST(I), I=1, NP)
160 FORMAT(10F10.1)
DO 100 J=1,9
U = 10 - J
S=0
AR=0
WRITE(6,170) J, J, U
170 FORMAT(///,10X,' ESPECTRO TEORICO ',11,20X,'(SOLV/SOLT ',11,
*'/',I1,') - PRIMEIRA DERIVADA',/)
DO 200 I=1, NP
A(I) = ST(I)*FAC(J)+SV(I)
AM(I) = A(I) - A(I)
S=S+AM(I)
SOMA(I)=S
AR=AR + S
AREA(I) = AR
200 CONTINUE
DO 300 M=1, NP, 10
M1=M+9
WRITE(6,70) M, (A(I), I=M,M1)
70 FORMAT(5X,I4,10F12.1)
WRITE(2,1000) (A(I), I=M,M1)
1000 FORMAT(10F10.1)
300 CONTINUE
WRITE(6,80)
80 FORMAT(///,30X,'MUDANCA DA LINHA BASE - PRIMEIRA SOMATORIA',/)
DO 400 M=1, NP, 10
M1=M+9
WRITE(6,70) M, (SOMA(I), I=M,M1)
400 CONTINUE
WRITE(6,90)
90 FORMAT(///,30X,'CALCULO DA AREA SEM CORRECAO - SEGUNDA SOMATORIA',
*13X,'AREA TEORICA CORRIGIDA= ',/)
DO 500 M=1, NP, 10
M1 = M + 9
WRITE(6,70) M, (AREA(I), I=M,M1)
500 CONTINUE
100 CONTINUE
STOP

```

CAP. III

tro RPE do TC em pó (Fig. III.3e), utilizou-se o primeiro programa para calcular as respectivas áreas. Com essa informação construiu-se espectros RPE simulados das misturas, utilizando-se o segundo programa, com as seguintes proporções entre os radicais: 1:9, 2:8, 3:7, 4:6, 5:5, 6:4, 7:3, 8:2, 9:1. O terceiro programa utilizado foi o SAS, Statistical Analysis System⁽²²⁾, o qual imprime cada espectro RPE experimental obtido com cada espectro simulado escolhido.

Determina-se, assim, as proporções entre o (e^-_{obs}) e o radical ($H_3C-R\cdot$) as quais permitem calcular o $RR_{(H_3C-R\cdot)}$ em função da $[TC]$. Esses valores apresentados na Tabela III.10, permitem ainda estimar que 75% das espécies paramagnéticas observadas na radiólise da solução 0,1N de NaOH, correspondem aos radicais $OH\cdot$ e $HO_2\cdot$, enquanto que 25% correspondem ao (e^-_{obs}) e ao radical ($H_3C-R\cdot$).

Nota-se claramente, na Figura III.9, que a adição de TC favorece a formação do (e^-_{obs}), mas diminui o $RR_{(H_3C-R\cdot)}$, indicando que o TC compete com a impureza na reação com o átomo de hidrogênio, uma vez que, também o $RR_{(H\cdot)}$ diminui (Fig. III.8):

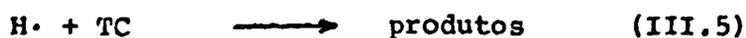


FIGURA III.9 - Efeito da Adição de TC no $RR_{(e_{obs}^-)}$ e no $RR_{(H_3C-R\cdot)}$, na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas 0,1N de NaOH, a 77 K

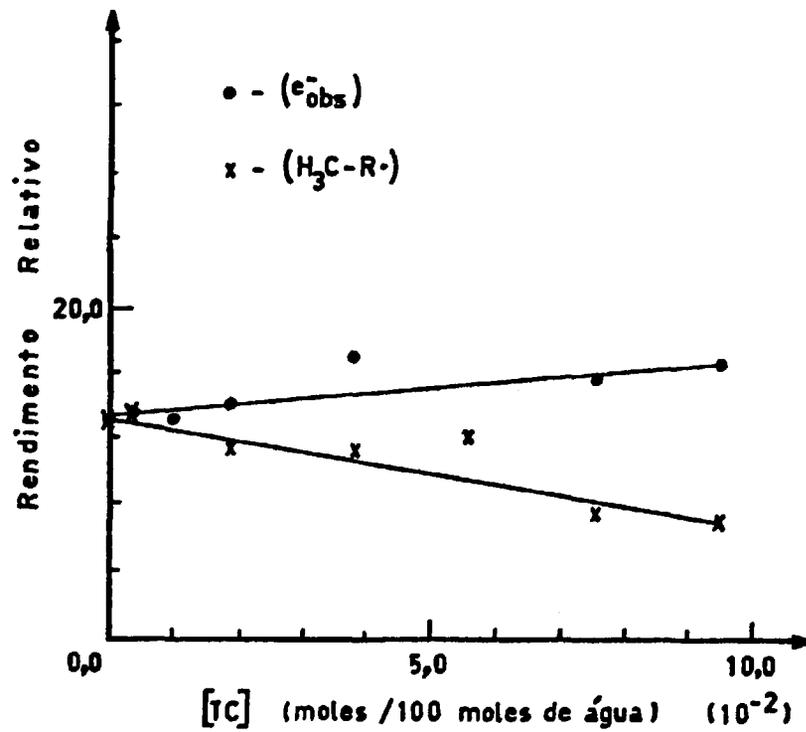


TABELA III.10 - RR das Espécies Paramagnéticas Observadas na Radiólise da Solução 0,1N de NaOH, a 77 K

[TC] (moles/100 moles de água)	Proporção (CH ₃ ·):(e ⁻ _{obs})	% (e ⁻ _{obs})	%(H ₃ C-R·)	%(OH·+HO ₂ ·) ^(b)
0	5:5	12,8	12,8	74,4
3,7 x 10 ⁻³	5:5	13,4	13,4	73,2
9,4 x 10 ⁻³	3:7	12,7	5,4 ^(a)	81,9
1,9 x 10 ⁻²	4,5:5,5	13,7	11,2	75,1
3,7 x 10 ⁻²	4:6	16,5	11,0	72,5
5,6 x 10 ⁻²	3,5:6,5	21,9 ^(a)	11,8	66,3
7,5 x 10 ⁻²	3,25:6,75	15,2	7,3	77,5
9,4 x 10 ⁻²	3:7	16,2	6,9	76,5

(a) Valores Desprezados
(b) O valor médio da %(OH·+HO₂·) é de 75%

Assim, o átomo de hidrogênio e o elétron, os quais podem reagir com o soluto TC presente nas soluções 0,1N de NaOH, estão em equilíbrio conforme a reação III.6⁽⁴⁶⁾:



Em soluções mais concentradas de NaOH (0,5N e 1N) contendo TC, não se observa a formação do radical (H₃C-R·) indicando que, se nesses pHs o átomo de hidrogênio é formado pela reação (III.6), deve rea

gir com o TC. A reação III.5 é esperada ocorrer, uma vez que Dzjegielewski constatou que o TC captura elétrons como também átomos de hidrogênio⁽¹⁴⁾.

- d) O Efeito do Ar na Formação de Todas as Espécies Paramagnéticas - para se avaliar a interferência do ar na formação das espécies paramagnéticas observadas na radiólise de soluções alcalinas contendo TC, a 77 K, foram preparadas quatro amostras de NaOH (0,5N e 1N) contendo TC (0,04M), presença e na ausência de ar (Tabela III.11). Analisando-se os RR dessas espécies formadas, observa-se que o ar não interfere na formação do (e^-_{obs}) e nem na formação das outras espécies observadas por RPE, em soluções alcalinas, a 77 K.

TABELA III.11 - Influência do Ar na Formação das Espécies Paramagnéticas Formadas na Radiólise de Soluções Aquosas Alcalinas de TC, a 77 K

Amostra	Ar	RR _(H·)	RR _(OH·)	RR _(HO₂·)	RR _(e⁻_{obs})
NaOH 1N /TC (0,04M)	sem	29,2	1,1	0,2	25,1
NaOH 1N /TC (0,04M)	com	28,4	0,8	0,2	21,2
RR _{sem ar} /RR _{com ar}	—	1,0	1,4	1,0	1,2
NaOH 0,5N/TC (0,04M)	sem	20,2	1,4	0,2	13,6
NaOH 0,5N/TC (0,04M)	com	25,9	1,3	0,2	13,2
RR _{sem ar} /RR _{com ar}	—	0,8	1,1	1,0	1,0

III.4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Os resultados experimentais, obtidos neste trabalho, mostram que a espécie paramagnética observada por RPE, o (e^-_{obs}), correspondente a um elétron que não sofre a influência de nenhum átomo cujo spin nuclear é diferente de zero, somente se forma na radiólise de soluções alcalinas, na ausência ou na presença de TC, a 77 K.

Nota-se claramente que o aumento da concentração de TC ou de NaOH favorece a formação do (e^-_{obs}), indicando que a energia da radiação gama é transferida, indiretamente, para os solutos através de algum processo físico-químico.

A formação do (e^-_{obs}) na radiólise de soluções de NaOH, a 77.K, vem sendo estudada desde 1962^(10,23,28,30). Basicamente o elétron é estabilizado em uma armadilha física constituída pelo cátion Na^+ , solvatado por moléculas de água altamente polares. Essas armadilhas físicas são formadas antes da radiólise. Os elétrons, formados na radiólise da água, ao se aproximarem dessas armadilhas físicas, são estabilizados somente quando a energia cinética do elétron for menor que a força de atração coulômbica entre as duas cargas.

Dziegielewski e colaboradores constataram que o TC em pó, ou em soluções aquosas, é eficiente na captura de elétrons formados na radiólise, como consequência da neutralização da carga positiva localizada no grupo amino^(14,15). No presente trabalho foi constatado que o TC também participa do

CAP. III

processo de formação do (e^-_{obs}), na radiólise de soluções alcalinas, a 77 K. Por isso se discutirá a participação do TC no mecanismo de formação dessa espécie, o qual pode ser diferente do mecanismo em que as armadilhas físicas, formadas pelos íons Na^+ , participam.

Como a adição de TC a soluções aquosas aeradas neutras altera drasticamente o pH, como o TC é instável quimicamente quando presente em soluções aquosas neutras, ácidas ou alcalinas, devido à ocorrência de reações de dissociação^(12,58), de epimerização^(59,66) e de degradação^(62,66,69); como a participação do TC no mecanismo de formação do (e^-_{obs}) é maior na radiólise de soluções alcalinas mais concentradas, pretende-se discutir se as reações, que ocorrem com o TC antes da radiólise, interferem nesse mecanismo.

Raitsimring e colaboradores⁽⁵²⁾ determinaram a concentração de armadilhas físicas para várias soluções aquosas contendo hidróxidos de metais alcalinos, em concentrações variáveis. A partir desses valores experimentais calculou-se as constantes de velocidade para as reações do elétron com as armadilhas presentes em soluções 0,1N, 0,5N e 1N de NaOH, as quais mostram a ordem de reatividade dos elétrons com as espécies presentes nessas soluções.

III.4.1. A Influência do Comportamento Químico do TC, Antes da Radiólise na Formação das Espécies Radiolíticas Observadas

Quando se descobriu que as tetraciclinas po

CAP. III

diam ser empregadas na medicina como eficientes antibióticos , surgiu um grande interesse em se conhecer a fórmula estrutural, o comportamento químico, o qual é complexo, o mecanismo responsável pelo combate às doenças infecciosas e a possibilidade de esterilizar as tetraciclina com radiação gama. Esses estudos têm mostrado que as tetraciclina são muito instáveis quimicamente ^(14, 24, 66) , mas são resistentes à radiação gama ^(15, 24) .

Quando o TC em pó é adicionado a uma solução aquosa neutra, ácida ou alcalina, o primeiro fenômeno que ocorre é a respectiva dissolução em um solvente altamente polar. Após a dissolução, ocorrem reações químicas complexas com o TC, que dependem do pH da solução ^(12, 58, 66) .

Quando essas soluções são irradiadas formam-se espécies químicas reativas, provenientes da radiólise do solvente, que reagem com as outras espécies químicas presentes, tais como o TC ou produtos formados nas reações químicas que ocorrem antes da radiólise.

Portanto, na radiólise de soluções aquosas contendo TC, como soluto, a formação das espécies radiolíticas finais pode depender do pH. Por isso discutir-se-á se as reações que ocorrem antes da radiólise, especialmente em soluções alcalinas, contendo TC, influenciam a formação das espécies radiolíticas observadas por RPE.

- a) Soluções Aquosas Aeradas Neutras - na radiólise de soluções aquosas aeradas neutras, a 77 K, for

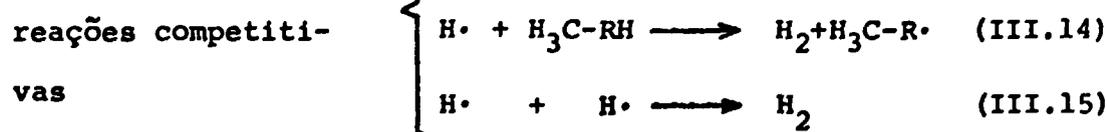
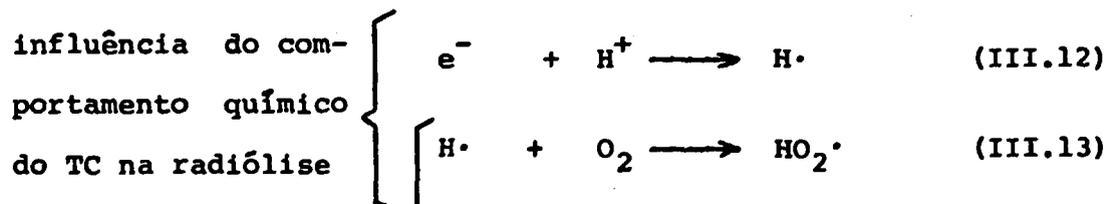
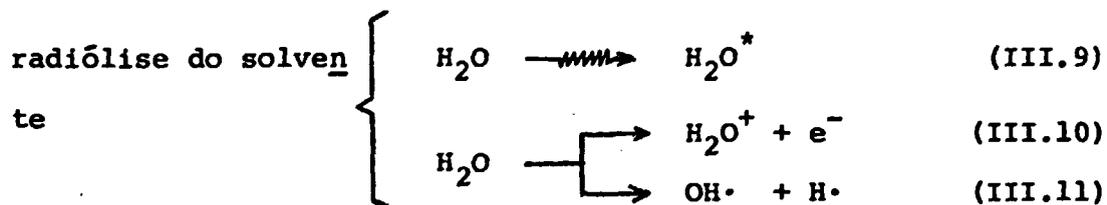
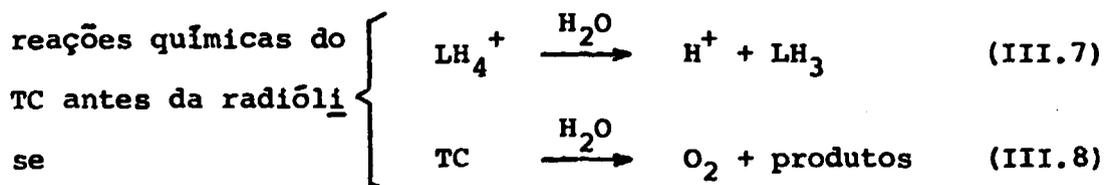
nam-se as seguintes espécies paramagnéticas: $H\cdot$; $OH\cdot$; $HO_2\cdot$ e $H_3C-R\cdot$. Não se observa a formação do (e^-_{obs}). Na ausência de ar, somente o $RR_{(H_3C-R\cdot)}$ diminui 92%, indicando que a impureza provem do ar. O radical ($H_3C-R\cdot$) é formado pela reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio por outro átomo de hidrogênio (reação III.4 apresentada na página 58)⁽²⁰⁾. A formação das outras espécies paramagnéticas é bem conhecida^(46,51).

Quando se adiciona TC a essa solução neutra, o pH é alterado para 3,5, indicando a dissociação do TC. Segundo resultados experimentais obtidos por Collaizzi e Klink⁽¹²⁾, em pH = 7,0 pode-se considerar que 100% das moléculas de TC se encontram dissociadas no grupo tricarbonilmetano enquanto que 17% dessas moléculas também se dissociam, perdendo o hidrogênio ácido do grupo OH ligado ao C_{10} , na β -dicetona fenólica.

Em soluções aquosas aeradas neutras o TC interage com o solvente, produzindo íons H^+ antes da radiólise. Elétrons formados na radiólise do solvente reagem com H^+ produzindo átomos de hidrogênio. Elétrons e átomos de hidrogênio coexistem em uma determinada faixa de pH ($4 < pH < 13$), mas em pHs extremos somente uma das espécies é estável (reação III.6)⁽⁴⁶⁾.

O (H·) produz (HO₂·) na presença de O₂. Como a ausência do ar não altera o RR_(HO₂·) e a presença de TC aumenta o RR_(HO₂·), pode-se supor que, além da dissociação do TC, ocorrem reações químicas na hidrólise do TC produzindo O₂, embora não se tenha encontrado nas referências bibliográficas consultadas tal reação.

Assim, o mecanismo de reações proposto no presente trabalho, para a radiólise de soluções aquosas aeradas neutras contendo TC, a 77 K, é o seguinte:



onde LH₄⁺ representa o cátion, correspondente ao

TC, com os quatro hidrogênios ácidos. As espécies formadas nas reações III.10 e III.11 podem se recombinar ou os elétrons e os átomos de hidrogênio, produzidos na radiólise do solvente, podem se difundir e reagir com as espécies presentes na solução. As reações químicas, III.7 e III.8, entre o soluto e o solvente, são responsáveis pelo aumento do $RR_{(HO_2\cdot)}$ observado experimentalmente (reações III.12 e III.13).

b) Soluções Aquosas Aeradas Ácidas - na radiólise de soluções ácidas, a 77 K, também se observam as mesmas espécies paramagnéticas formadas na radiólise da água, embora o $RR_{(H\cdot)}$ e o $RR_{(H_3C-R\cdot)}$ sejam menores, como consequência de reações competitivas, entre a impureza e as espécies provenientes do H_2SO_4 , com o átomo de hidrogênio. A adição de TC a essa solução ácida, faz com que os RR das espécies paramagnéticas sejam maiores, exceto para o $RR_{(OH\cdot)}$. Isto indica que o TC não interfere na radiólise da água e nem reage com o radical $OH\cdot$, o qual não difunde. Também mostra que o aumento elevado no $RR_{(H\cdot)}$, como consequência da interação do TC com o solvente ácido, antes da radiólise, não é uma simples dissociação porque, em $pH = 1,5$, 100% do TC não se dissocia⁽¹²⁾, permanecendo na forma mais protonada possível, com uma carga positiva no grupo dimetilamônio. Portanto,

associa-se a esse aumento do RR das espécies para magnéticas com a ocorrência de outras reações, na hidrólise ácida do TC.

- c) Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas - na radiólise de soluções aquosas aeradas alcalinas, a 77 K, formam-se as mesmas espécies paramagnéticas que na radiólise da água, além do (e^-_{obs}) . Quando se adiciona TC a essas soluções, somente o RR (e^-_{obs}) aumenta, indicando que o TC também participa na formação do (e^-_{obs}) . O (e^-_{obs}) observado por RPE, a 77 K, é formado em consequência da presença de TC, o qual é representado por $(e^-_{obs})_{TC}$, como também em consequência da presença do íon Na^+ , o qual é representado por $(e^-_{obs})_{Na^+}$.

Como o (e^-_{obs}) é formado somente em soluções alcalinas, na presença ou na ausência de TC, os íons OH^- são de fundamental importância na formação do (e^-_{obs}) . O RR (e^-_{obs}) é maior em soluções mais concentradas de NaOH, indicando, de um lado, que a presença dos íons OH^- impedem que os elétrons formados na radiólise da água reajam com os íons H^+ e, de outro lado, aumenta o número de armadilhas formadas pelos íons Na^+ .

Como o TC sofre reações químicas quando presente em soluções aquosas, em qualquer pH, tais como reações de dissociação, de epimerização e de

CAP. III

degradação; como o TC apresenta quatro hidrogênios ácidos⁽⁵⁸⁾, os quais se dissociam conforme o pH da solução⁽¹²⁾; como os produtos de degradação do TC foram identificados tanto na hidrólise ácida como na alcalina⁽⁶⁶⁾, é fácil concluir que ocorrem reações entre TC e os íons OH^- . Mas o que se pretende conhecer é se essas reações, que ocorrem antes da radiólise, favorecem a formação do (e^-_{obs}) .

Os resultados experimentais apresentados na Figura III.7, mostram que a formação do (e^-_{obs}) é favorecida por reações químicas entre o TC e os íons OH^- , antes da radiólise. Extrapolando-se as retas correspondentes às soluções 0,1N, 0,5N e 1N de NaOH, que contêm TC, obtém-se um $\text{RR}(e^-_{\text{obs}})$ maior do que para as mesmas soluções de NaOH mas que não contêm TC, exceto para a solução 0,1N de NaOH. A diferença entre esses valores para uma mesma concentração de NaOH, informa o quanto essas reações químicas contribuem para a formação do (e^-_{obs}) . Assim as reações que ocorrem em soluções alcalinas mais concentradas, antes da radiólise, favorecem a interação indireta da radiação gama com o soluto TC. Portanto, o pH da solução é de fundamental importância na interação da radiação gama com o soluto TC, porque interfere nas reações químicas do TC como na estabilidade química do elétron.

CAP. IIIIII.4.2. A Formação do (e^-_{obs}) Observado por a RPE, a 77 K

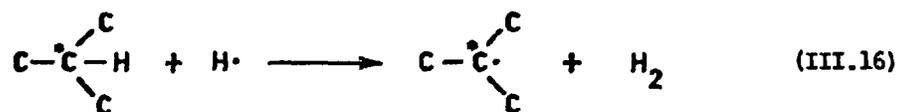
Os resultados experimentais obtidos no presente trabalho mostram que o (e^-_{obs}) somente é observado por RPE, a 77 K, na radiólise de soluções aquosas aeradas alcalinas, na presença e na ausência de TC, como também indicam que de alguma forma os íons OH^- , os íons Na^+ e o TC, participam do mecanismo responsável pela formação dessa espécie paramagnética.

Tendo em vista que o mecanismo de formação do $(e^-_{obs})_{Na^+}$ na radiólise de soluções alcalinas, a 77 K, é bem conhecido e, que a participação dos íons OH^- foi discutida no ítem anterior (III.4.1), discutir-se-á, então, o mecanismo responsável pela formação do $(e^-_{obs})_{TC}$, considerando os diferentes mecanismos de formação do $(e^-_{obs})_{TC}$ em que a molécula do TC pode participar, quando presente em soluções alcalinas.

A espectroscopia de RPE informa o tipo de vizinhança, que envolve o elétron desemparelhado, em função do spin nuclear, a nível atômico. O singlete observado nos espectros RPE, a 77 K, indica que o elétron desemparelhado não sofre a influência de átomos com spin nuclear diferente de zero. Dos átomos que constituem a molécula do TC somente o ^{16}O e o ^{12}C apresentam spin nuclear zero. Portanto o singlete observado nos espectros RPE, pode corresponder a um radical formado a partir da cisão homolítica de uma ligação química da molécula

do TC; ao elétron estabilizado por uma armadilha física forma da pela molécula do TC; ou ao elétron capturado por uma armadilha química que também pode ser constituída pela molécula do TC.

A reação de formação desse radical correspondente ao soluto TC, em geral, é uma reação de abstração de um átomo de hidrogênio do TC, por outro átomo de hidrogênio formado na radiólise da água⁽²⁰⁾. Essa cisão homolítica da ligação (C-H), que deve ocorrer com um átomo de carbono o qual está ligado a átomos cujo spin nuclear é zero, pode ser representada assim:



onde o $\cdot\text{C}$ corresponde ao C_{4a} ou ao C_{5a} na molécula do TC (veja a fórmula estrutural no Capítulo II, página 18).

Mas quando se adiciona TC às soluções alcalinas, observa-se que, enquanto o $\text{RR}_{(\text{H}\cdot)}$ decresce ligeiramente e é função linear do TC, o $\text{RR}_{(\text{e}^-_{\text{obs}})}$ cresce mais acentuadamente e não é função linear do TC, indicando que a reação (III.16) não é responsável pela formação do elétron observado por RPE, a 77 K.

Os elétrons podem ser armadilhados por cátions ou por moléculas polares ou apolares presentes em solução. O cloridrato de tetraciclina em pó apresenta uma carga po

sitiva localizada no grupo dimetilamônio, mas quando em solução, cujo pH é maior que 10, todas as moléculas se encontram dissociadas no grupo tricarbonilmetano e no grupo β - dicetona fenólico, indicando, pelo menos, a presença de uma carga negativa. Mas a molécula do TC é muito complexa, sendo constituída por vários grupos funcionais, os quais podem ser responsáveis pela presença de densidades eletrônicas diferentes na mesma molécula. A única forma encontrada, nas referências bibliográficas consultadas, foi a forma "zwitterionic", onde existe uma carga positiva e uma carga negativa na mesma molécula. Essa forma foi identificada por Smyth e colaboradores⁽⁵⁸⁾, por Colaizín e Klink⁽¹²⁾ e por Clive⁽¹¹⁾, em estudos que envolvem o equilíbrio ácido-base do TC em soluções aquosas. Esses pesquisadores constataram que a forma "zwitterionic" forma-se em pHs entre 3,3 e 6,9. Como os pHs das soluções alcalinas utilizados nos experimentos foram maiores que 10, pode-se concluir que a forma "zwitterionic" do TC não se forma.

Assim, a possibilidade de o TC armadilhar elétrons em armadilhas físicas, é muito pouco provável de ocorrer, mesmo porque Dziegielewski constatou que o TC é capaz de capturar elétrons ($k = 1,46 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$)⁽¹⁴⁾.

Considerando-se, portanto, que o elétron pode ser capturado pelo TC ou por um produto formado na hidrólise alcalina, em armadilhas químicas; que na radiólise da acetona, a 77 K, elétrons são capturados pelo oxigênio produzindo também um singlete observado por RPE; que a molécula do TC é constituída por dois oxigênios cetônicos ligados ao C₁₁ e ao

CAP. III

C_1 ; que o $(e^-_{obs})_{TC}$ é formado devido às reações químicas que ocorrem com o TC em soluções alcalinas; que uma das reações possíveis de ocorrer na hidrólise alcalina, leva à formação da iso-tetraciclina, onde o oxigênio do grupo OH ligado ao C_6 também se liga ao C_{11} ⁽¹¹⁾; e que se esse oxigênio da iso-tetraciclina capturar elétrons, o espectro RPE correspondente é um singlete semelhante ao observado experimentalmente; pode-se concluir que os átomos de oxigênio da molécula do TC, ou de um produto correspondente, estão envolvidos na captura de elétrons. Portanto, associa-se ao singlete observado no espectro RPE, o elétron ligado a um átomo de oxigênio, o qual está ligado a um ou dois átomos de carbono, e a reação de captura é a seguinte:



ou



Como o $RR(e^-_{obs})_{TC}$ é maior em soluções mais concentradas de NaOH, as reações químicas que ocorrem com o TC, antes da radiólise, de alguma forma fazem com que um número maior de átomos de oxigênio presentes na molécula, capturem elétrons.

O pH do meio produz um grande efeito na estabilidade do TC e na interação com outras espécies. Os processos químicos básicos que podem ocorrer em soluções aquosas com o TC, são os seguintes:

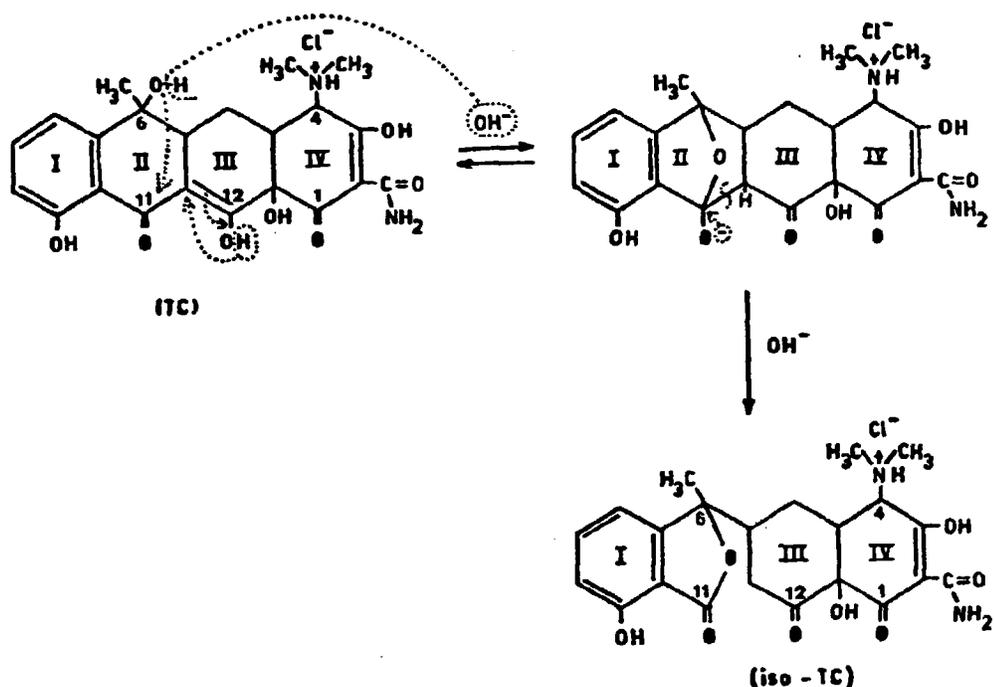
- a) Dissociação^(12,58): Quando a saída dos quatro prótons possíveis, produz três oxigênios com carga negativa.
- b) Epimerização^(59,66): Quando ocorre apenas a troca de posição entre o hidrogênio e o grupo $(HN^+(CH_3)_2)$, ligados ao C₄.
- c) Degradação^(66,69): Quando ocorre a ruptura do anel II.

Tanto a epimerização como a dissociação do TC pouco podem influir na formação do (e^-_{obs}) , enquanto que as reações de degradação podem ser responsáveis pelo aumento do $RR(e^-_{obs})$ que ocorre quando a solução de NaOH é mais concentrada.

Lagercrantz e Yhland observaram a formação de radicais em soluções alcalinas contendo tetraciclina, mesmo sem irradiar⁽³¹⁾. Sugerem que a ocorrência de reações de degradação é responsável pela formação desses radicais. Stephens e colaboradores associaram a mudança de coloração das soluções ácidas e alcalinas com a ocorrência de reações de degradação das tetraciclinas⁽⁶²⁾.

O produto principal da degradação das tetraciclinas, identificado por diferentes pesquisadores como sendo a iso-tetraciclina^(11,26,66), forma-se como consequência da interação do oxigênio ligado ao C₆ com o grupo β -dicetona fenólico, rompendo-se o anel II. O anel de cinco membros formado é constituído por um átomo de oxigênio ligado ao C₆ e ao C₁₁. Pode-se, então, propor o seguinte esquema de reações para o TC, o qual não considera a ionização dos grupos ácidos do TC:

CAP. III



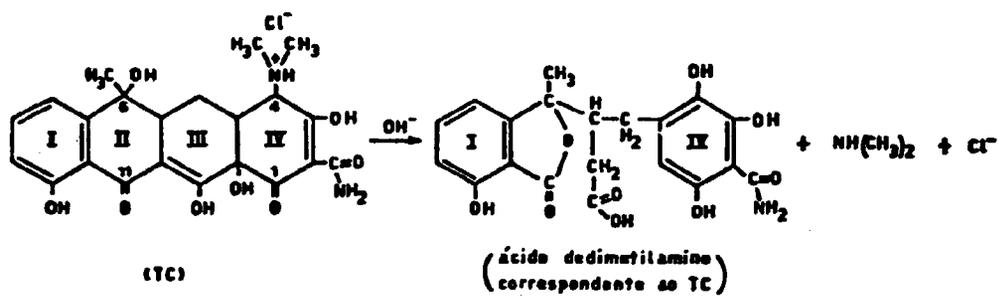
(III.19)

onde os quatro átomos de oxigênio do iso-TC, ligados ao C_1 , C_6 , C_{11} e ao C_{12} , representados por (•), podem capturar elétrons e conseqüentemente o espectro RPE correspondente será um singlete.

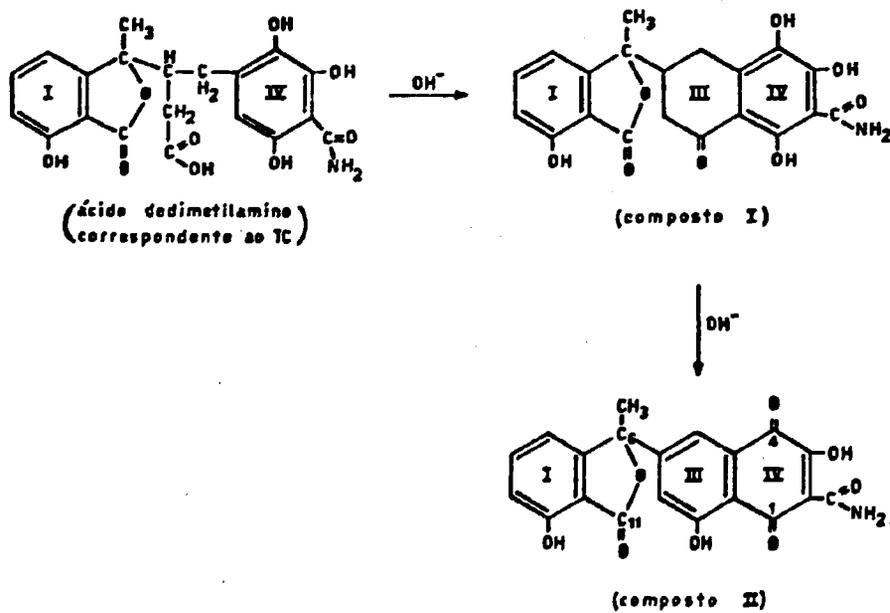
Nota-se claramente que a degradação alcali na do TC aumenta o número de átomos de oxigênio capazes de capturar elétrons, cujo espectro RPE correspondente é um singlete.

Reações de degradação da clorotetraciclina, com formação de outros produtos, a partir do ácido dedimetilamino correspondente, foram sugeridos por Waller e colaboradores⁽⁶⁹⁾. Considerando essas reações possíveis de ocorrer com o TC, pode-se propor um outro esquema de reações, o qual também não considera a ionização dos grupos ácidos do TC:

CAP. III



(III.20)



(III.21)

onde o produto final da reação III.21, o composto II, é diferente do iso-TC mas apresenta o mesmo número de átomos de oxigênio capazes de capturar elétrons, cujo espectro RPE correspondente é um singlete. Esses átomos de oxigênio estão ligados ao C₁, C₄, C₆ e ao C₁₁ no composto II, o qual é constituído também por um anel de cinco membros, onde o átomo de oxigênio participa; além de um anel que contém uma quinona, como consequência da oxidação do anel IV do TC. Portanto, pode-se concluir que as reações de degradação do TC em soluções alcalinas, antes da radiólise, são responsáveis pelo aumento do $RR(e^-_{obs})_{TC}$.

III.4.3. A Sensibilidade Radiolítica das Armadilhas na Formação do (e^-_{obs})

A sensibilidade radiolítica⁽⁴¹⁾ das armadilhas (físicas + químicas) com relação à formação do (e^-_{obs}) é dada por:

$$(S_{rad})_{arm} = \frac{\% (e^-_{obs})}{(f_e)_{arm} \times 100} \quad (III.22)$$

onde $(f_e)_{arm}$ é a fração eletrônica dos solutos presentes calculada para cada solução, pela seguinte equação:

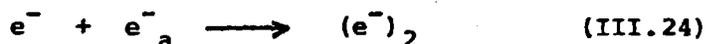
$$(f_e)_{arm} = \frac{(n_e \times n_m)_{NaOH} + (n_e \times n_m)_{TC}}{(n_e \times n_m)_{NaOH} + (n_e \times n_m)_{TC} + (n_e \times n_m)_{H_2O}} \quad (III.23)$$

onde n_e e n_m representam, respectivamente, o número de elétrons e o número de moles correspondentes à substância indicada no índice subscrito.

CAP. III

Na Tabela III.12, onde são apresentadas as $(S_{rad})_{arm}$ em função da concentração de NaOH e de TC, observam-se os seguintes fatos:

- 19) $(S_{rad})_{arm.física}$ diminui quando se aumenta a [NaOH]. Esse fato pode ser atribuído a reações de decaimento do $(e^-)_a$ ou pode ser atribuído à associação de íons Na^+ em uma mesma armadilha. A formação da espécie $(e^-)_2$, designada por bi elétron ("dielectron") e observada por Zimbrick e Kevan⁽⁷³⁾ em soluções alcalinas irradiadas a 77 K, ocorre somente quando a dose é maior que 800 Gy (8 Mrads). A reação de formação proposta por esses pesquisadores é a seguinte:



Como a dose utilizada nos experimentos foi de 30 Gy, pode-se considerar que a medida que a [NaOH] aumenta, os íons Na^+ se associam para formar uma armadilha. Portanto é esperado que a $\%$ $(e^-)_a$ presente em armadilhas mais profundas seja maior em soluções 1N.

- 29) Em soluções 0,1N de NaOH a $(S_{rad})_{arm}$ diminui em função da [TC] e é sempre menor que a $(S_{rad})_{arm.física}$.
- 39) Em soluções 0,5N de NaOH, a relação $(S_{rad})_{arm} > (S_{rad})_{arm.física}$ é válida até a adição de 0,05 moles de TC / 100 moles de água, embora $(S_{rad})_{arm}$ decresça em função da [TC].
- 49) Em soluções 1N de NaOH a $(S_{rad})_{arm}$ é ligeiramente maior do que $(S_{rad})_{arm.física}$ até a adição de 0,09 moles de TC / 100 moles de água, embora decresça muito pouco em função da [TC].

TABELA III.12 - Sensibilidade Radiolítica das Armadilhas na Formação do (e^-_{obs})

[NaOH]		Grandeza	[TC] (moles / 100 moles de água)									
(em N)	(em moles/ 100 moles de água)		0	0,01	0,02	0,03	0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
0,1N	0,18	$\% (e^-_{obs})^{(a)}$	12,8	13,1	13,5	13,8	14,1	14,5	14,8	15,1	15,5	15,8
		$(f_{e^-})_{arm}^{(b)}$	0,0036	0,0061	0,0086	0,011	0,014	0,016	0,018	0,021	0,023	0,026
		$(S_{rad})_{arm}^{(c)}$	36	22	16	12	10	9	8	7	7	6
0,5N	0,90	$\% (e^-_{obs})^{(a)}$	36,2	49,3	51,7	54,0	56,4	58,7	61,0	63,4	65,7	68,11
		$(f_{e^-})_{arm}^{(b)}$	0,018	0,020	0,022	0,025	0,027	0,030	0,032	0,034	0,037	0,039
		$(S_{rad})_{arm}^{(c)}$	20	25	24	22	21	20	19	19	18	18
1N	1,8	$\% (e^-_{obs})^{(a)}$	47,3	62,9	65,2	67,6	69,9	72,3	74,6	77,0	79,3	81,7
		$(f_{e^-})_{arm}^{(b)}$	0,035	0,037	0,039	0,042	0,044	0,046	0,049	0,051	0,053	0,055
		$(S_{rad})_{arm}^{(c)}$	14	17	17	16	16	16	15	15	15	15

(*) As observações (a), (b) e (c) são explicadas na página seguinte.

CAP. IIIObservações da Tabela III.12

- (a) % (e^-_{obs}) é a porcentagem de (e^-_{obs}) com relação a todas as outras espécies paramagnéticas formadas, exceto o (H.).
- (b) $(f_e)_{arm}$ é a fração eletrônica das armadilhas (física + químicas).
- (c) $(S_{rad})_{arm}$ é a sensibilidade radiolítica das armadilhas.
Quando $[TC] = 0$, $(S_{rad})_{arm} = (S_{rad})_{arm.física}$.

Esses fatos indicam que o NaOH é uma armadilha mais eficiente para os elétrons formados na radiólise da água, do que a molécula do TC degradada em soluções alcalinas. Embora a sensibilidade radiolítica do TC com relação à formação do (e^-_{obs}) seja pequena, ela é maior em soluções de NaOH mais concentradas, indicando que as reações que ocorrem antes da radiólise, entre o TC e os íons OH^- , torna a molécula do TC uma armadilha química mais eficiente.

III.4.4. Reatividade dos Elétrons em Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas Contendo TC, a 77 K

Na radiólise de soluções alcalinas, a 77 K, os elétrons são observados por RPE devido à existência de armadilhas físicas. Quando se adiciona o TC a essas soluções, o qual é capaz de capturar elétrons, o $RR(e^-_{obs})$ aumenta. Assim

CAP. III

a estimativa das constantes de velocidade para essas reações pode ser obtida supondo-se que as reações de captura de elétrons pelo TC em armadilhas químicas, ou de estabilização de elétrons pelo íon Na^+ em armadilhas físicas, são reações competitivas, tais como:



onde A representa uma armadilha física formada pelo íon Na^+ solvatado; e_a^- representa o elétron armadilhado por essas armadilhas; TC^- é uma espécie paramagnética; K_{arm} e K_{cap} são as constantes de velocidade das reações III.25 e III.26 respectivamente.

Quando se aplica a teoria do estado estacionário a essas reações competitivas, a $[e_a^-]$ e a $[\text{TC}^-]$ são dadas por:

$$[e_a^-] = K_{\text{arm}} [e^-] [A] \quad (\text{III.27})$$

$$[\text{TC}^-] = K_{\text{cap}} [e^-] [\text{TC}] \quad (\text{III.28})$$

e considerando-se que:

$$[e^-_{\text{obs}}] = [e_a^-] + [\text{TC}^-] \quad (\text{III.29})$$

tem-se:

$$\frac{[e^-_{\text{obs}}]}{[e_a^-]} = \frac{K_{\text{arm}} [e^-] [A] + K_{\text{cap}} [e^-] [\text{TC}]}{K_{\text{arm}} [e^-] [A]} \quad (\text{III.30})$$

Portanto:

$$\frac{RR(e^-_{\text{obs}})}{RR(e_a^-)} = 1 + \frac{K_{\text{cap}}}{K_{\text{arm}}} \frac{[\text{TC}]}{[A]} \quad (\text{III.31})$$

Se o sistema obedece à cinética representa da pela equação III.31, a curva correspondente ao gráfico $(RR(e^-_{obs}) / RR(e^-_a))$ em função da $[TC]$ deve ser uma reta, cujo coeficiente angular é dado por $(K_{cap} / K_{arm} [A])$. Assim, pode-se estimar o valor de K_{arm} se se conhece $[A]$ e o valor de K_{cap} . Para a solução 0,1N de NaOH, a $[A]$ e o valor de K_{cap} , o qual é designado por k_c , podem ser obtidos da literatura. Pode-se, agora, estimar também o valor de K_{cap} para as soluções 0,5N e 1N de NaOH, o qual é designado por k_{cd} , uma vez que se conhece o valor de K_{arm} e a $[A]$.

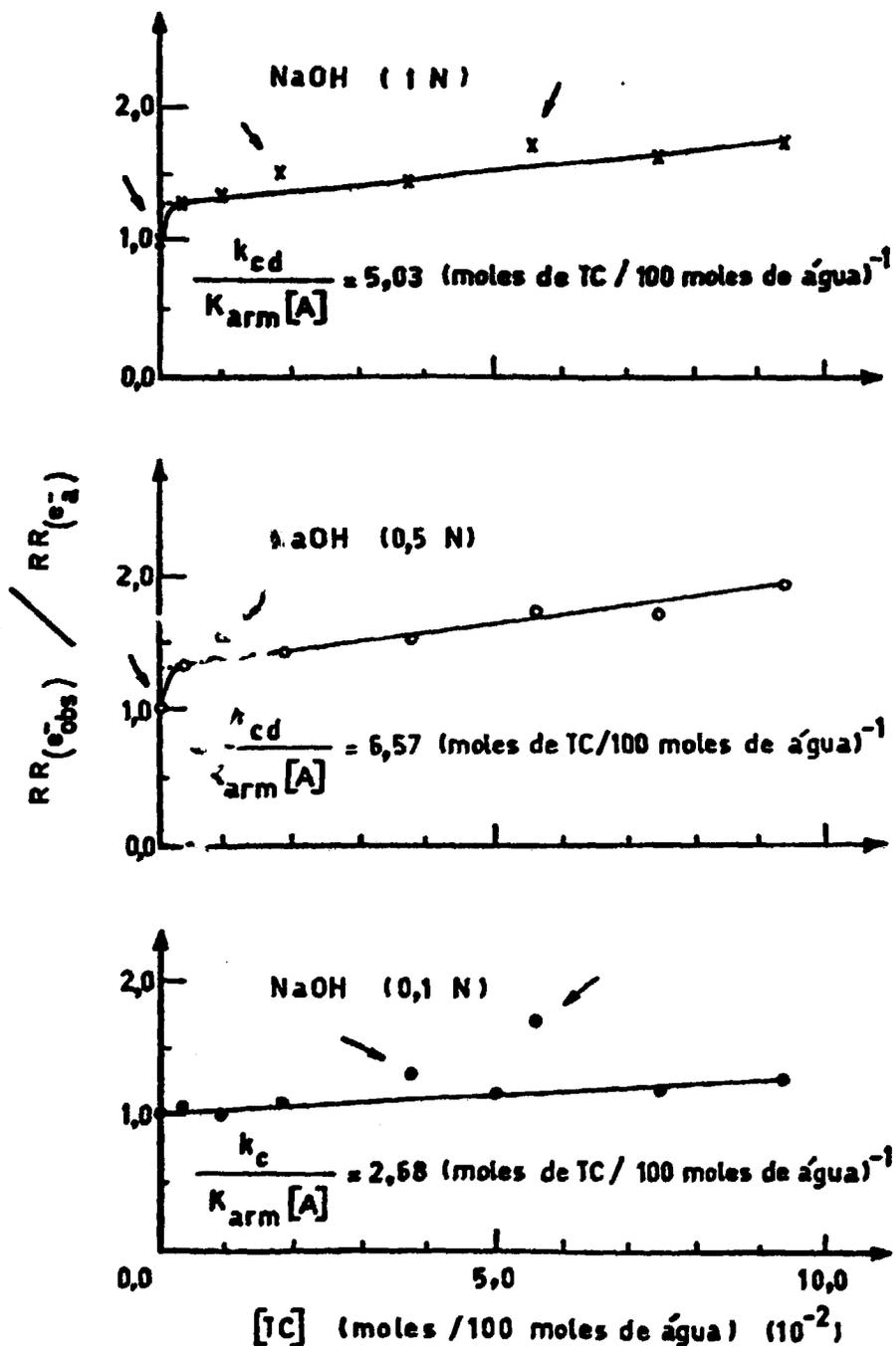
Para as três séries de amostras alcalinas estudadas, contendo 0,1N; 0,5N e 1N de NaOH, os valores de $(RR(e^-_{obs}) / RR(e^-_a))$ em função da $[TC]$ são apresentados na Tabela III.13, os quais foram obtidos a partir da Tabela III.6. As retas que melhor representam os pontos experimentais apresentados na Figura III.10, para cada série de amostras, foram obtidos através do ajuste pelo método dos mínimos quadrados. Os pontos experimentais assinalados com uma flecha, na Figura III.10, foram rejeitados uma vez que pela simples observação é visível a discrepância. Os coeficientes de correlação, os coeficientes lineares e os coeficientes angulares correspondentes a essas três retas são apresentados na Tabela III.13.

É interessante notar que somente para a série 0,1N de NaOH, o valor do coeficiente linear é igual a um, enquanto que para as outras duas séries de amostras contendo 0,5N e 1N de NaOH, o coeficiente linear é igual a 1,27, indicando que o TC é 27% mais eficiente na captura de elétrons quan

TABELA III.13 - Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas, a 77 K: $(RR_{(e^-_{obs})} / RR_{(e^-_a)})$ em Função da [TC].

[TC] (moles / 100 moles de água)	$RR_{(e^-_{obs})} / RR_{(e^-_a)}$		
	NaOH 0,1N	NaOH 0,5N	NaOH 1N
0	1,00	1,00	1,00
$3,74 \times 10^{-3}$	1,05	1,30	1,27
$9,35 \times 10^{-3}$	0,992	1,51 (a)	1,34
$1,87 \times 10^{-2}$	1,07	1,41	1,52 (a)
$3,74 \times 10^{-2}$	1,30 (a)	1,50	1,46
$5,61 \times 10^{-2}$	1,71 (a)	1,71	1,70 (a)
$7,48 \times 10^{-2}$	1,19	1,70	1,65
$9,36 \times 10^{-2}$	1,27	1,92	1,74
Coefficiente de correlação (b)	0,973	0,980	0,997
Coefficiente Linear (b)	1,01	1,27	1,27
Coefficiente Angular (b)	2,68	6,57	5,03
(a) Valores Rejeitados.			
(b) Valores obtidos através do ajuste das retas pelo método dos mínimos quadrados.			

FIGURA III.10 - $\left(\frac{RR(e_{obs}^-)}{RR(e_a^-)} \right)$ em Função da [TC] na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas, a 77 K



OBSERVAÇÃO: Os valores assinalados com uma flecha foram desprezados no ajuste das retas pelo método dos mínimos quadrados.

CAP. III

do presente em soluções 0,5N ou 1N de NaOH, do que quando presente em soluções 0,1N de NaOH. Essa eficiência na captura de elétrons quando o TC está presente em soluções alcalinas mais concentradas é atribuída à ocorrência de reações de degradação do TC, com formação de compostos que são mais eficientes na captura de elétrons do que o TC, como por exemplo, o iso-TC. Em soluções diluídas 0,1N de NaOH as reações de degradação que ocorrem na hidrólise alcalina do TC, certamente não chegam a formar compostos desse tipo.

O valor de K_{arm} pode ser estimado a partir do coeficiente angular correspondente à solução 0,1N de NaOH, conhecendo-se o valor de k_c e o valor da $[A]$.

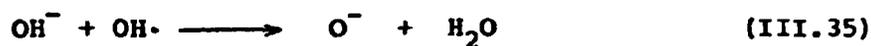
Dziegielewski calculou o valor da constante de velocidade para a reação de captura de elétrons, por TC, como sendo igual a $1,46 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, na radiólise de soluções aquosas contendo TC⁽¹⁴⁾. Como a solução 0,1N de NaOH pode ser considerada uma solução diluída, onde a degradação alcalina não altera a eficiência de captura de elétrons para o TC, pode-se considerar que $k_c = 1,46 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

Raitsimring e colaboradores⁽⁵²⁾ constataram que $G_{(e_a^-)}^{(*)}$ é função linear da $[A]$, para as soluções alcalinas irradiadas a 77 K, no intervalo de concentração de 4N a 9N. Calcularam a $[A]_{4N} = 0,63 \times 10^{18} \text{ l}^{-1}$ considerando a formação

(*) G , rendimento químico radiolítico, é o número de moléculas de uma dada espécie que se forma ou desaparece por 100 ev de energia absorvida.

CAP. III

do par iônico geminado (e^- / H_2O^+), onde o elétron se recombina com o íon H_2O^+ na presença de armadilhas formadas por íons Na^+ . Observaram também a formação de uma outra espécie paramagnética que produz um singlete no espectro RPE. Essa espécie, O^- , também observada por Truong⁽⁶⁵⁾, se forma nas mesmas proporções que o (e_a^-), isto é, $[O^-] = [e_a^-]$. Assim o mecanismo sugerido por Raitsimring e colaboradores é o seguinte:



A reação III.32 representa a formação e recombinação do par iônico. O elétron é armadilhado na reação III.33, enquanto que as reações III.34 e III.35 descrevem a formação do bielétron e da espécie O^- , respectivamente. A ocorrência da reação III.35 implica em um decréscimo do $RR_{(OH\cdot)}$. As reações III.36 e III.37 mostram que a espécie O^- reage tanto com o (e_a^-), via efeito túnel, como com o elétron móvel, respectivamente.

Com o objetivo de se estimar a $[A]$ para a solução 1N de NaOH, a partir dos valores obtidos por Raitsimring e colaboradores⁽⁵²⁾ irradiou-se uma amostra 4N de NaOH, a 77 K. Os valores experimentais obtidos foram os seguintes: $\% (e^-_{\text{obs}}) =$

CAP. III

84,3%; $RR_{(e^-_{obs})} = 20,69$ e $RR_{(OH\cdot)} = 0,61$. Como o $RR_{(OH\cdot)}$ se mantém constante, no valor médio de 1,4, no intervalo de concentração de 0,1N a 1N de NaOH, e $RR_{(OH\cdot)}_{4N} = 2 RR_{(OH\cdot)}_{1N}$, a espécie O^- não se forma em $[NaOH] < 1N$, mas se forma em soluções 4N de NaOH. Portanto a $\%(e^-_{obs}) = \%(e^-_a)$ para as soluções 0,1N, 0,5N e 1N de NaOH.

A Figura III.11 mostra a $\%(e^-_{obs})$ formados na radiólise de soluções alcalinas, a 77 K, em função da concentração de NaOH. Pode-se observar que $\%(e^-_{obs})_{4N} = 2\%(e^-_{obs})_{1N}$; indicando que a $\%(e^-_a)_{1N} = \%(e^-_a)_{4N}$, uma vez que em soluções 4N de NaOH a $[O^-] = [e^-_a]$.

Pode-se, portanto, estimar a concentração de armadilhas físicas, formadas na radiólise da solução 1N de NaOH, como sendo menor do que a da solução 4N de NaOH; isto é, $[A]_{1N} < 0,63 \times 10^{18} \text{ l}^{-1}$, uma vez que as espécies, $(e^-)_2$ e O^- , não se formam na radiólise das soluções estudadas, onde a $[NaOH] < 1N$, e é esperado ocorrer somente as reações III.32 e III.33 do mecanismo acima, proposto por Raitsimring e colaboradores.

Na Figura III.12, obtida a partir de experiências realizadas por Raitsimring e colaboradores⁽⁵²⁾, onde se mostra a $[XOH]$ (X é Na ou Li ou K), expressa em N, em função da $[A]$, expressa em l^{-1} , pode-se observar que $[A]_{0,1N} < [A]_{0,5N} < [A]_{1N} < 0,63 \times 10^{18} \text{ l}^{-1}$. Os valores dessas $[A]$ podem ser estimados a partir dos coeficientes angular e linear da reta I (Figura III.12), ajustada pelo método dos mínimos quadra

FIGURA III.11 - Cálculo da $\% (e^-)_a)_{1N}$ a partir da $\% (e^-)_{obs})_{4N}$

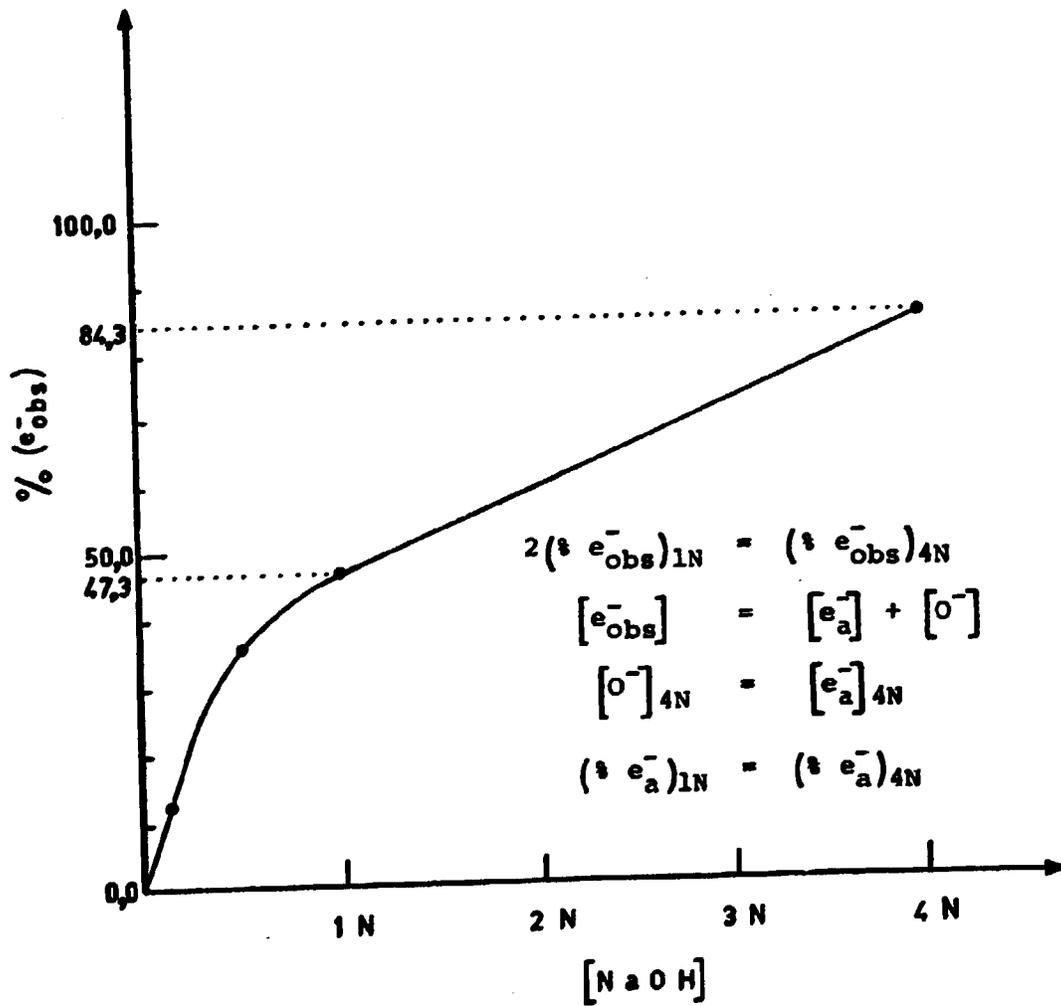
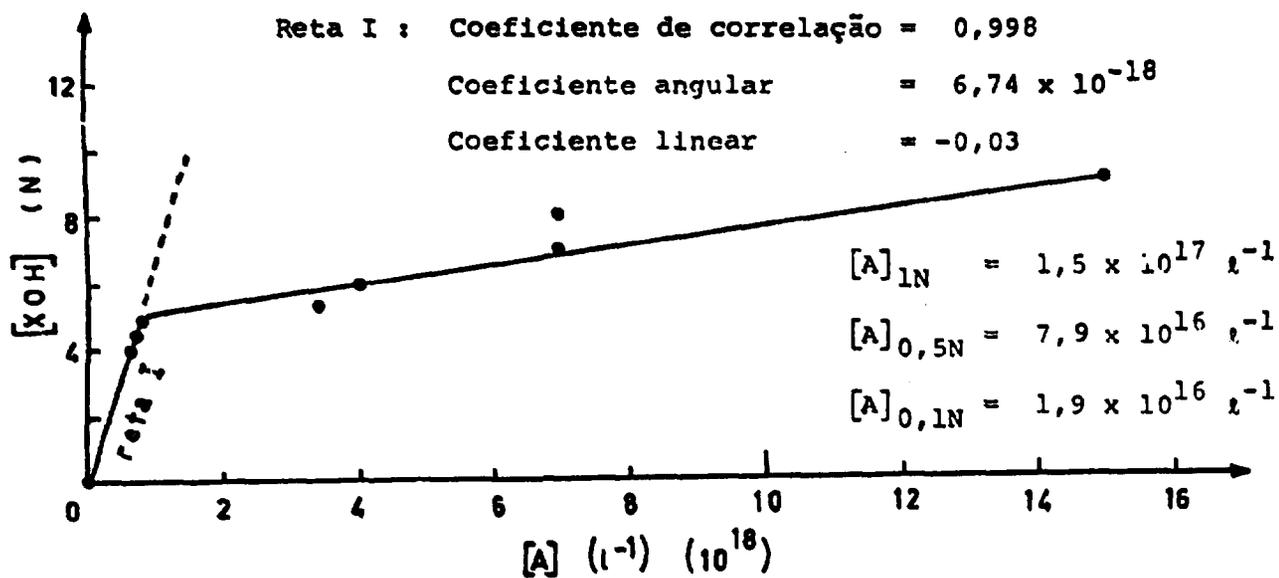


FIGURA III.12 - Estimativa da $[A]$ para as Soluções 0,1N, 0,5N e 1N de NaOH, a 77 K



CAP. III

OBSERVAÇÕES: a) Os resultados experimentais foram obtidos por Raitsimring e colaboradores (52)

b) A letra X na ordenada representa o Na, Li ou o K

CAP. III

dos, a qual melhor representa os pontos experimentais obtidos para $[\text{NaOH}] < 5\text{N}$. Os parâmetros correspondentes à reta I são:

$$\begin{aligned} \text{coeficiente de correlação} &= 0,998 \\ \text{coeficiente angular} &= 6,74 \times 10^{-18} \\ \text{coeficiente linear} &=-0,03 \end{aligned}$$

Os valores das $[A]$ estimados são os seguintes:

$$\begin{aligned} [A]_{1\text{N}} &= 1,5 \times 10^{17} \text{ l}^{-1} \\ [A]_{0,5\text{N}} &= 7,9 \times 10^{16} \text{ l}^{-1} \\ [A]_{0,1\text{N}} &= 1,9 \times 10^{16} \text{ l}^{-1} \end{aligned}$$

A solução 0,1N de NaOH, onde a degradação alcalina não altera a eficiência de captura de elétrons para o TC, permite estimar o valor de K_{arm} utilizando-se o valor de $k_c = 1,46 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, obtido para o TC na radiólise de soluções aquosas⁽¹⁴⁾, como sendo:

$$K_{\text{arm}} = \frac{k_c}{[A] \times ca} = \frac{1,46 \times 10^9 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}}{1,9 \times 10^{16} \text{ l}^{-1} \times 0,80 \times 10^{-23} \text{ l}} \quad (\text{III.38})$$

$$\boxed{K_{\text{arm}} = 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}} \quad (\text{III.39})$$

onde ca é o coeficiente angular da reta apresentada na Figura III.10, correspondente à equação III.31, expresso em l . Assim o íon Na^+ é da ordem de 10^6 vezes mais eficiente em armadilhar elétrons do que o TC em capturá-lo, na radiólise de soluções aquosas aeradas 0,1N de NaOH, a 77 K.

CAP. III

A partir dos coeficientes angulares das re_{tas} apresentadas na Figura III.10, correspondentes às soluções 0,5N e 1N de NaOH, os quais são maiores que o correspondente à solução 0,1N de NaOH, pode-se estimar o valor da constante de velocidade, designada por k_{cd} , quando o elétron é capturado mais eficientemente como consequência da ocorrência de reações de degradação do TC.

Como $k_{cd} = K_{arm} [A] \times ca$, tem-se que:

$$\begin{aligned} (k_{cd})_{0,5N} &= 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 7,9 \times 10^{16} \text{ l}^{-1} \times 1,96 \times 10^{-23} \text{ l} = \\ &= 1,5 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.40})$$

$$\begin{aligned} (k_{cd})_{1N} &= 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \times 1,5 \times 10^{17} \text{ l}^{-1} \times 1,50 \times 10^{-23} \text{ l} = \\ &= 2,2 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.41})$$

isto é, o valor médio de k_{cd} é:

$$(k_{cd})_{\text{médio}} = 1,8 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1} \quad (\text{III.42})$$

Portanto

$$k_{cd} \approx 12 k_c \quad (\text{III.43})$$

Embora as reações de degradação aumentem a eficiência de captura de elétrons pelo TC, os elétrons formados na radiólise da água são armadilhados preferencialmente pelos íons Na^+ .

É interessante notar na Tabela III.14 que o

TABELA III.14 - Radiólise de Soluções Aquosas, a 77 K: Constantes de Velocidade para as Reações do Elétron com as Espécies Presentes

Nº	Reações do Elétron (a)	k (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
1	$e^- + H_2O \longrightarrow H\cdot + OH\cdot$	$2,0 \times 10^1$	(b)
2	$e^- + TC^+ \longrightarrow TC$	$1,46 \times 10^9$	(c)
3	$e^- + TC \xrightarrow{0,1N NaOH} TC^-$	$1,46 \times 10^9$	Este Trabalho
4	$e^- + NpO_2(CO_3)_2^{3-} \xrightarrow{(CO_3)^{2-}} NpO_2(CO_3)_2^{4-}$	$2,2 \times 10^9$	(d)
5	$e^- + HO_2^- \longrightarrow O^- + OH^-$	$3,5 \times 10^9$	(b)
6	$e^- + NO_2^- \longrightarrow NO_2^{-2}$	$3,7 \times 10^9$	(d)
7	$e^- + e^- \longrightarrow H_2 + OH^- + OH^-$	$5,0 \times 10^9$	(b)
8 (e)	$e^- + Np(V) \xrightarrow{OH^-}$	$5,0 \times 10^9$	(d)
9	$e^- + NO_3^- \longrightarrow NO_3^{-2}$	$8,5 \times 10^9$	(d)

(*) As observações (a), (b), (c), (d) e (e) são explicadas na página 94.

continua

TABELA III.14 - Continuação

Nº	Reações do Elétron (a)	k (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
10	$e^- + H_2O_2 \longrightarrow OH\cdot + OH^-$	$1,2 \times 10^{10}$	(b)
11	$e^- + O_2^- \longrightarrow HO_2^- + OH^-$	$1,3 \times 10^{10}$	(b)
12 (e)	$e^- + Np(VI) \xrightarrow{OH^-}$	$1,3 \times 10^{10}$	(d)
13	$e^- + NpO_2(CO_3)_3^{-4} \xrightarrow{(CO_3)^{-2}} NpO_2(CO_3)_3^{-5}$	$1,3 \times 10^{10}$	(d)
14	$e^- + PuO_2(CO_3)_3^{-4} \xrightarrow{(CO_3)^{-2}} PuO_2(CO_3)_3^{-5}$	$1,4 \times 10^{10}$	(d)
15	$e^- + TC \xrightarrow{0,5N NaOH} TC^-$	$1,5 \times 10^{10}$	Este Trabalho
16	$e^- + O_2 \longrightarrow O_2^-$	$1,9 \times 10^{10}$	(b) (d)
17	$e^- + H^+ \longrightarrow H\cdot$	$2,2 \times 10^{10}$	(b) (d)
18	$e^- + TC \xrightarrow{1N NaOH} TC^-$	$2,2 \times 10^{10}$	Este Trabalho

(*) As observações (a), (b), (c), (d) e (e) são explicadas na página seguinte. continua

TABELA III.14 - Continuação

Nº	Reação do Elétron (a)	k (l mol ⁻¹ s ⁻¹)	Referência
19	$e^- + H \cdot \longrightarrow H_2 + OH^-$	$2,5 \times 10^{10}$	(b)
20	$e^- + OH \cdot \longrightarrow OH^-$	$3,0 \times 10^{10}$	(b)
21	$e^- + A \xrightarrow[0,1N NaOH]{0,1N 0,5N} e_a^-$	$9,6 \times 10^{15}$	Este Trabalho

(a) Nas reações de nº 1 a nº 20 as espécies químicas, que reagem com o elétron, são consideradas armadilhas químicas e na reação nº 21, A é considerada uma armadilha física.

(b) BOYD, A.W.; CARVER, M.B.; DIXON, R.S. Computed and experimental product concentrations in the radiolysis of water. Radiat. Phys. Chem., 15(2-3): 177-85, 1980.

(c) Referência Bibliográfica (14).

(d) Referência Bibliográfica (49).

(e) Não se conhece a forma química em que o Np se encontra em soluções alcalinas.

elêtron, formado na radiólise da água, é altamente reativo com as espécies químicas presentes na solução; mas, comparativamente, a sua reatividade é muito baixa, quando se trata da reação com a molécula de água (reação nº 1). Quando uma solução aquosa contendo pequenas concentrações de NaOH, é irradiada a 77 K, com raios gama, observa-se que os elétrons reagem 500 trilhões de vezes mais rápido com as armadilhas físicas, formadas pelos íons Na^+ , do que com as moléculas de água. Quando se adiciona pequenas concentrações de TC a essas soluções, observa-se que os elétrons reagem 900 milhões de vezes mais rápido com as moléculas do TC do que com as moléculas de água. Assim os elétrons formados na radiólise da água, a 77 K, reagem seletivamente com os solutos presentes, embora as moléculas de água se encontrem no seguinte intervalo de proporção com relação aos solutos: de 53:1 a 556:1.

Também se observa na Tabela III.14, que as constantes de velocidade das reações de nº 2 a nº 20, que ocorrem com as espécies químicas presentes na solução, quer sejam moleculares, catiônicas ou aniônicas, as quais são consideradas armadilhas químicas para o elétron, variam de 10^9 a 10^{10} $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$. Assim a reatividade do elétron não depende da espécie que compõe a armadilha química mas depende da posição que essa espécie ocupa; isto é, se faz parte ou não do retículo cristalino do solvente. O valor médio de $k_{\text{cd}} = 1,8 \times 10^{10}$ $\text{l mol}^{-1} \text{s}^{-1}$, obtido neste trabalho para a reação do elétron com produtos do TC degradado em soluções alcalinas (reações nº 15 e nº 18 da Tabela III.14), também é coerente com esses valores referentes às reações dos elétrons com armadilhas químicas. Mas o valor

da constante de velocidade para a reação de estabilização do elétron, por uma armadilha física (reação nº 21 da Tabela III.14) formada pelo íon Na^+ é $K_{\text{arm}} = 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, isto é:

$$K_{\text{arm.física}} = 5 \times 10^5 K_{\text{arm.química}} \quad (\text{III.44})$$

Portanto os elétrons são 500.000 vezes mais reativos com as armadilhas físicas do que com as armadilhas químicas existentes nas soluções aquosas. Na Tabela III.15 são apresentadas as reatividades dos elétrons formados na radiólise de soluções aeradas alcalinas estudadas a 77 K, com as armadilhas físicas e químicas presentes, em relação às moléculas de água.

TABELA III.15 - Reatividade dos Elétrons Formados na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas Contendo TC, a 77 K

Reatividade dos Elétrons	com	em. relação
500 trilhões de vezes	armadilhas físicas	ao solvente
900 milhões de vezes	armadilhas químicas	ao solvente
500 mil vezes	armadilhas físicas	a armadilhas químicas

A equação de Arrhenius, $k = A e^{-E_a/RT}$, onde:
 k é a constante de velocidade em $\text{l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$;
 A é o fator de frequência de colisão;

E_a é a energia de ativação em calorías;

R é a constante universal dos gases ($R = 1,987$ cal/mol K) e

T é a temperatura absoluta em K.

informa que os elétrons reagem preferencialmente com os solutos, porque colidem preferencialmente com eles, ou porque a fração de elétrons ($e^{-E_a/RT}$), com energia cinética favorável, é maior.

Segundo Guedes⁽²⁰⁾, Miyazaki e colaboradores^(29,38,42), a ocorrência da reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio está intimamente relacionada com a existência de canais na estrutura cristalina do solvente. Essa reação seletiva de abstração não ocorre em solventes que se encontram no estado líquido ou no estado vítreo (glasse state), mas é observada em solventes submetidos a temperatura ≤ 77 K. A característica básica que diferencia esses estados do estado sólido é que os primeiros não apresentam regularidade no arranjo cristalino.

Tanto a migração de espécies como a ocorrência da reação seletiva de abstração são fenômenos característicos que ocorrem na radiólise de solventes submetidos a baixas temperaturas.

A estrutura cristalina da água, a 77 K, consiste de células unitárias onde os átomos de oxigênio se arranjam hexagonalmente, enquanto que os átomos de hidrogênio se arranjam tetraedricamente, com relação aos átomos de oxigênio; e as constantes reticulares são: $a_0 = 4,5 \text{ \AA}$ e $c_0 = 7,3 \text{ \AA}$ ⁽⁷¹⁾.

CAP. III

Esse arranjo hexagonal da estrutura cristalina da água apresenta canais por onde as espécies formadas na radiólise da água, tais como, o elétron e o átomo de hidrogênio, podem migrar.

Os valores das constantes de velocidade, obtidos neste trabalho, para as reações dos elétrons com os solutos presentes: isto é, com armadilhas físicas e químicas, mostram que os solutos estão localizados em posições especiais e diferentes da posição que as moléculas de água ocupam, isto é, não fazem parte do retículo cristalino. Portanto os solutos estão localizados nos canais formados pelas moléculas de água, por onde os elétrons podem migrar e reagir com esses solutos. Embora os elétrons colidam de relance com as moléculas de água, não reagem com elas, indicando que o fator de frequência A não é responsável pela reação seletiva de captura de elétrons.

Também esses valores para essas constantes de velocidade mostram que os elétrons reagem preferencialmente com as armadilhas físicas. Como o íon Na^+ e a molécula do TC não participam do retículo cristalino da água, como o TC ou os produtos de degradação alcalina ocupam um volume muito maior do que o íon Na^+ , distorcendo o retículo cristalino da água mais acentuadamente e como o TC apresenta uma maior área de colisão, pode-se considerar que o fator ($e^{-E_a/RT}$) é o responsável pela ocorrência da reação do elétron com os solutos.

Além disso, a mudança do fator de frequência A na fase sólida não explica a ocorrência da reação de abstração do átomo de hidrogênio, a 77 K; mas se associa à ocor

rência dessa reação, o decréscimo da E_a , que pode ocorrer em função da temperatura, causado pelo efeito túnel^(32,61) ou pela alteração da superfície de energia potencial próximo ao soluto^(19,20,29,61).

Por isso considerar-se-á que a fração de elétrons, que reage com as armadilhas físicas é maior, e isto implica em que esses elétrons possuem energias cinéticas menores do que os elétrons que reagem com as armadilhas químicas, porque $(E_a)_{\text{arm.física}} < (E_a)_{\text{arm.química}}$. É interessante notar que, em temperaturas baixas, a lei de distribuição de Maxwell-Boltzmann prevê um maior número de elétrons lentos, e a reação dos elétrons com as armadilhas físicas é favorecida, a 77 K.

Assim, se se considera constante o fator de frequência A , para as reações dos elétrons com a água e com as armadilhas presentes, pode-se determinar a diferença entre as energias de ativação correspondentes a essas reações, as quais são apresentadas na Tabela III.16.

Concluindo, os elétrons reagem seletivamente com os solutos, especialmente com aqueles que produzem armadilhas físicas, e uma razão plausível para este fato é que as energias de ativação para as reações com os elétrons decrescem na seguinte ordem: $(E_a)_{\text{água}} > (E_a)_{\text{arm.química}} > (E_a)_{\text{arm.física}}$

CAP. III

TABELA III.16 - Diferenças entre as Energias de Ativação para as Reações dos Elétrons Formados na Radiólise de Soluções Aquosas Aeradas Alcalinas Contendo TC, a 77 K

Diferença entre	Ea (kcal / mol)
$(Ea)_{\text{arm. química}} - (Ea)_{\text{arm. física}}$	2,0
$(Ea)_{\text{água}} - (Ea)_{\text{arm. química}}$	3,5
$(Ea)_{\text{água}} - (Ea)_{\text{arm. física}}$	5,5

CAPÍTULO IV

A INFLUÊNCIA DA ESTRUTURA CRISTALINA DO SOLVENTE NA DISTÂNCIA DE MIGRAÇÃO DO ELÉTRON E DO ÁTOMO DE HIDROGÊNIO, FORMADOS NA RADIÓLISE DO ÁLCOOL BENZÍLICO, A 77 K

IV.1. INTRODUÇÃO

Investigações recentes de reações que ocorrem na radiólise e na fotólise de misturas de alcanos, a 77 K, revelaram um interessante fenômeno^(25,40). Quando neo-pentano contendo uma pequena concentração de alcano é irradiado com raios gama ou ultravioleta, a 77 K, forma-se principalmente o radical correspondente ao soluto, como consequência da reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio do soluto, por um outro átomo de hidrogênio formado na radiólise do solvente^(20,42).

O mecanismo dessa reação considera a formação de canais, constituídos por moléculas do solvente, por onde o átomo de hidrogênio pode migrar, até reagir com a molécula do soluto^(29,38).

No Capítulo anterior foi constatado que os solutos, íons Na^+ e TC , presentes nas soluções aquosas, a 77 K, ocupam posições diferentes daquela ocupada pelo solvente, isto é, não fazem parte da estrutura cristalina do solvente e, por esta razão, se tornam mais reativos com as espécies formadas na radiólise da água, as quais podem migrar através de canais existentes na estrutura cristalina da água e reagir preferencialmente com esses solutos.

CAP. IV

A ocorrência dessa reação é observada no estado sólido, a 77 K, mas não é observada no estado líquido ou vítreo, à temperatura ambiente, indicando a importância da estrutura cristalina do solvente. A simetria molecular do solvente pode favorecer a formação de longos canais, uma vez que o solvente neo-pentano é o que mais favorece a ocorrência dessa reação (20,47).

Se as espécies formadas na radiólise do solvente, percorrem uma pequena distância antes de reagir com o soluto, a estrutura cristalina do solvente, a 77 K, pode ser constituída por canais cujo comprimento também é pequeno.

Se são invertidas as concentrações dos componentes do sistema, de tal maneira que o soluto passa a ser solvente e vice-versa, a ocorrência da reação seletiva dependerá da estrutura cristalina do solvente que compõe o novo sistema. Na maioria dos sistemas invertidos estudados, a reação seletiva de abstração não ocorre para o par. Miyazaki e colaboradores (20,39), ao estudarem a radiólise e a fotólise dos sistemas invertidos constituídos por ciclo-hexano e n-pentano, constataram a ocorrência da reação seletiva de abstração somente para a fotólise do par, a 77 K.

Estudos realizados na radiólise de misturas de alcanos, a 77 K, quando comparados com os realizados a 4 K, mostram que se pode observar a influência da temperatura, intimamente relacionada com os movimentos moleculares dos átomos que compõem a estrutura cristalina do solvente, os quais influenciam a ocorrência dessa reação (29).

CAP. IV

Esses fatos indicam que o fator principal para a ocorrência da reação seletiva de abstração é a estrutura cristalina do solvente apresentar, no estado sólido, canais que permitam a passagem do átomo de hidrogênio, sem perda de energia, até colidir com o soluto.

Além desse fator principal, que é a estrutura cristalina do solvente apresentar canais, há outros fatores que também influenciam a ocorrência da reação seletiva de abstração, principalmente quando alteram essa estrutura.

Por isso, neste Capítulo, discutir-se-á os fatores que podem afetar a distância de migração das espécies formadas na radiólise do álcool benzílico, a 77 K.

IV.2. PARTE EXPERIMENTAL

A apresentação deste ítem, neste Capítulo e no Capítulo seguinte, tem como objetivo situar o leitor dentro do sistema em estudo, uma vez que todos os aspectos gerais relativos à parte experimental já foram descritos, em detalhes, no ítem III.2, do Capítulo anterior.

Assim o benzeno, a acetona, o álcool benzílico e a trietilamina, de procedência da Carlo Erba, e o TC de procedência da Indústria Farmacêutica Laborterápica Bristol S.A. de São Paulo, que apresentam grau de pureza p.a., não foram submetidos a nenhum processo de purificação, exceto o álcool benzílico, que foi percolado em uma coluna de alumina ativa, pa

ra reter pequenas quantidades de impurezas orgânicas. As propriedades físicas dessas substâncias estão apresentadas na Tabela IV.1.

Uma série preliminar de oito amostras, contendo compostos orgânicos e TC, e uma série de dez amostras, contendo álcool benzílico e TC em concentrações variáveis, foram preparadas na linha de alto vácuo. Todas essas amostras, que são apresentadas na Tabela IV.2, com as respectivas concentrações dos componentes, foram submetidas à dose de 30 Gy (3×10^5 rads), na fonte de ^{60}Co . Tanto a irradiação como a obtenção dos espectros RPE foram realizadas a 77 K.

O TC é muito pouco solúvel em trietilamina, mas quando é adicionado a uma solução constituída por trietilamina e água, a 15°C, a solubilidade do TC é maior do que 10 mg/ml.

É interessante notar que a solubilidade da água em trietilamina decresce com a elevação da temperatura. Abaixo de 18,5°C os líquidos são miscíveis⁽⁶⁷⁾. Por isso essas amostras foram preparadas em banho de gelo e mantidas a 77 K.

TABELA IV.1 - Propriedades Físicas das Substâncias Utilizadas no Preparo das Amostras

Substância	Peso Molecular (g)	Densidade ^(a) (g/ml)	Ponto de Fu- são ^(b) (°C)	Ponto de Ebuli- ção ^(b) (°C)	Solubilidade do TC nas Subs- tâncias ^(c) (mg/ml)
Água	18,01534	1,0000	0,0	100,0	10,9
Acetona	58,08	0,7899	- 95,35	56,2	0,75
Álcool Benzílico	108,15	1,0419	- 15,3	205,35	10,8
Benzeno	78,12	0,87865	5,5	80,1	0,25
Trietilamina	101,19	0,7275	-114,7	89,3	(d)
TC	480,92 ^(e)	(d)	214 (com decom- posição) ^(f)	(d)	—

(a) A densidade é obtida a 20°C em relação à densidade da água obtida a 4°C.

(b) Foram obtidas a 760 mm Hg.

(c) WEISS, P.J.; ANDREW, M.L.; WRIGHT, W.W. Solubility of Antibiotics in Twenty-four Solvents: Use in Analysis. Antib. Chemot., 7(7): 374-7, 1957.

(d) Esses valores não foram encontrados nas referências bibliográficas consultadas.

(e) FARMACOPÉIA Brasileira. 3 ed. São Paulo, Organização Andrei, 1977. p. 337.

(f) STECHER, P.G. The Merck index, an encyclopedia of chemical and drugs. 8 ed. Rahway, N.J., Merck, 1968. p. 1024.

CAP. IV

TABELA IV.2 - Amostras Preparadas: TC em Solventes Orgânicos

Amostra (a)	[TC] (em M)	[TC] (moles/100 moles do solvente)
1 Benzeno	0,0	0,0
2 Benzeno/TC	$4,2 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-3}$
3 Acetona	0,0	0,0
4 Acetona/TC	$1,5 \times 10^{-3}$	$1,1 \times 10^{-2}$
5 Trietilamina/H ₂ O (b)	0,0	0,0
6 Trietilamina/H ₂ O/TC (b)	$1,8 \times 10^{-3}$	$2,9 \times 10^{-2}$
7 Álcool Benzílico	0,0	0,0
8 Álcool Benzílico/TC	$2,0 \times 10^{-2}$	$2,1 \times 10^{-1}$
9 Álcool Benzílico	0,0	0,0
10 Álcool Benzílico/TC	$4,8 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-3}$
11 Álcool Benzílico/TC	$1,9 \times 10^{-3}$	$2,0 \times 10^{-2}$
12 Álcool Benzílico/TC	$5,8 \times 10^{-3}$	$6,0 \times 10^{-2}$
13 Álcool Benzílico/TC	$9,6 \times 10^{-3}$	$1,0 \times 10^{-1}$
14 Álcool Benzílico/TC	$1,4 \times 10^{-2}$	$1,4 \times 10^{-1}$
15 Álcool Benzílico/TC	$1,7 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-1}$
16 Álcool Benzílico/TC	$2,1 \times 10^{-2}$	$2,2 \times 10^{-1}$
17 Álcool Benzílico/TC	$2,5 \times 10^{-2}$	$2,6 \times 10^{-1}$
18 TC	—	—

(a) As amostras de 1 a 8 são preliminares. As de 9 a 18 constituem a série álcool benzílico/TC.

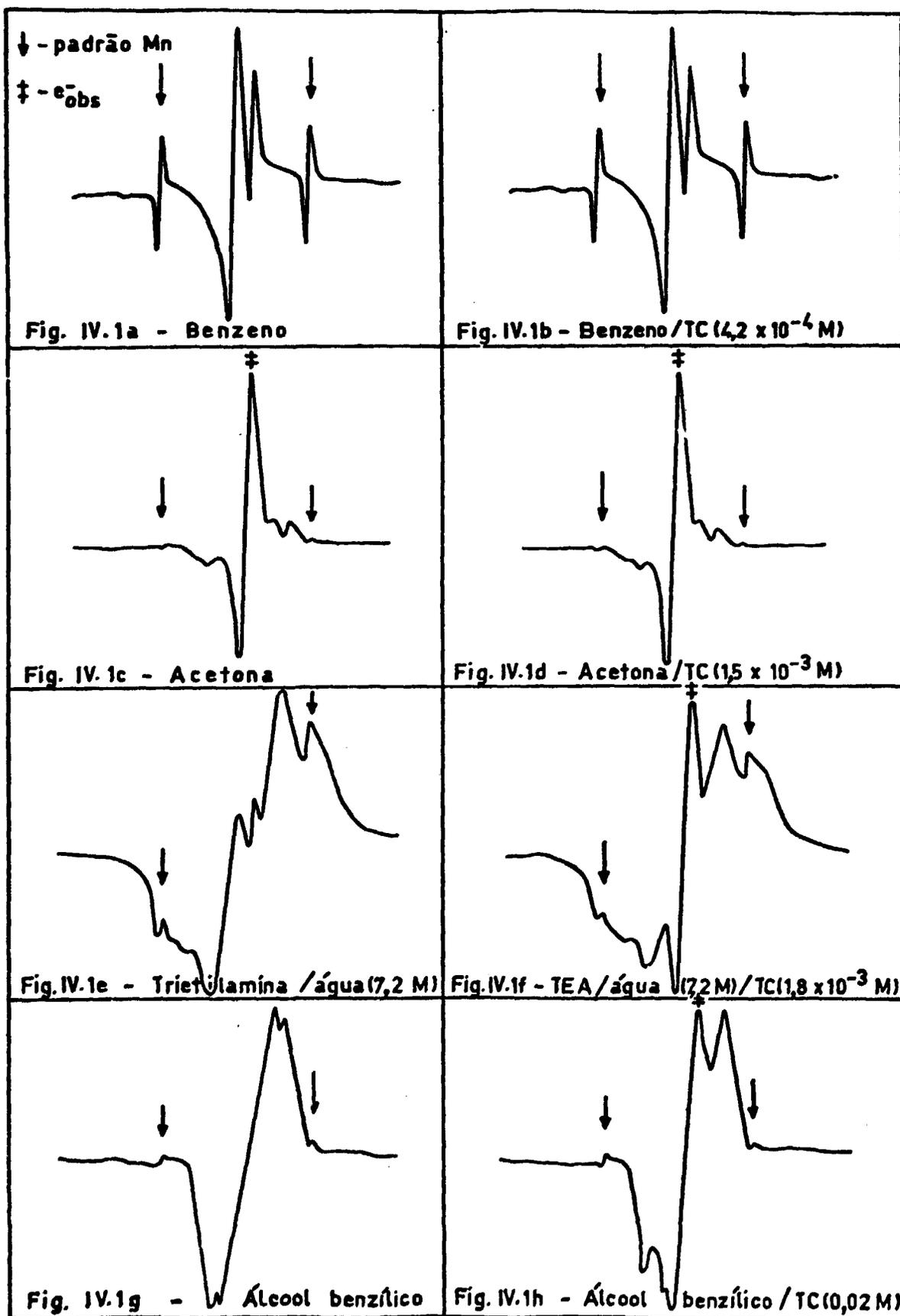
(b) A concentração da água é 7,2M ou 115 moles de água / 100 moles de trietilamina.

IV.3. RESULTADOS

Sabe-se que em metanol ou em soluções aquosas, o TC é melhor capturador de elétrons do que de átomos de hidrogênio⁽¹⁴⁾. No Capítulo anterior também foi constatado que em soluções alcalinas o TC captura melhor elétrons do que átomos de hidrogênio.

A simples comparação visual dos espectros RPE correspondentes às amostras preliminares, apresentados na Figura IV.1, mostra que o TC também captura elétrons quando está presente na amostra de trietilamina/água ou de álcool benzílico. Nessas amostras, com certeza, a radiação gama interage com o soluto, embora esteja presente em pequenas concentrações. Também se observa que a presença de TC na radiólise da acetona, a 77 K, não influencia a formação do (e_{obs}^-). Como o $RR(e_{obs}^-)$, em função da concentração de TC, só pode ser obtido por computação porque ocorre a sobreposição entre o singlete correspondente ao (e_{obs}^-) e os picos do radical correspondente ao solvente (Figura IV.1); como a aplicação de computação à amostra trietilamina/água/TC e a análise dos resultados são complexas, embora seja um sistema de interesse, constituído por uma base fraca diferente dos íons OH^- ; como o sistema heterogêneo constituído por água e álcool benzílico, contendo o agente extrator TC, foi utilizado na extração por solventes de radioisótopos, em pesquisas realizadas no IPEN^(4,13,17,48,54), resolveu-se estudar a reação de captura de elétrons no sistema constituído por álcool benzílico e TC.

FIGURA IV.1. Espectros RPE das Amostras Preliminares: Radiólise do TC em Solventes Orgânicos, a 77 K



CAP. IV

Quando o álcool benzílico é irradiado (figura IV.1g), formam-se as seguintes espécies paramagnéticas: o átomo de hidrogênio (não aparece no espectro apresentado, pelo motivo citado no item III.2, do Capítulo anterior) e um radical não identificado, correspondente ao álcool benzílico. Esse radical correspondente ao álcool benzílico será representado por (AB·). Quando o álcool benzílico contendo TC é irradiado (Figura IV.1h), além dessas duas espécies paramagnéticas, observa-se o (e_{obs}^-).

Na Tabela IV.3 são apresentados os RR das espécies formadas na radiólise da série álcool benzílico/TC, os quais foram calculados a partir dos espectros RPE obtidos a 77 K, utilizando-se os programas de computação, listados no item III.3 do Capítulo anterior.

A Figura IV.2, obtida a partir da Tabela IV.3, mostra o efeito da adição de TC ao álcool benzílico, no $RR_{(e_{\text{obs}}^-)}$, no $RR_{(H.)}$ e no $RR_{(AB.)}$. À medida que a concentração de TC aumenta, o $RR_{(e_{\text{obs}}^-)}$ também aumenta, até se aproximar de um patamar; enquanto que o $RR_{(H.)}$ e o $RR_{(AB.)}$ decaem até se aproximarem também de um patamar. Como o $RR_{(e_{\text{obs}}^-)}$ cresce mais acentuadamente do que o $RR_{(H.)}$ decresce, a espécie paramagnética correspondente ao singlete observado nos espectros RPE, a 77 K, o (e_{obs}^-), não é formado pela cisão homolítica de uma ligação (C-H), (O-H) ou (C-OH), como consequência da reação seletiva de abstração. Portanto, se associa a esse singlete elétrons capturados pelos átomos de oxigênio cetônicos, presentes na molécula do TC.

TABELA IV.3 - Efeito da Adição de TC nas Espécies Paramagnéticas Formadas na Radiólise do Sistema Álcool Benzílico/TC, a 77 K

[TC] ($\times 10^{-2}$) (moles/100 moles do solvente)	Área Total do Espectro RPE (a)	Proporção entre os Radicais (solvente/Soluto) (b)	Área do Solvente	RR _(AB.)	Área do (e^-) _{obs}	RR (e^-) _{obs}	RR _(H.) (c)
0	799 248	10,0 / 0,0	799 248	10	0	0	10
0,5	702 919	9,9 / 0,1	695 890	8,7	7 029	0,60	8,2
2,0	678 489	9,85 / 0,15	668 312	8,4	10 177	0,83	7,6
6,0	700 542	9,4 / 0,6	658 510	8,2	42 032	3,4	9,2
10,0	688 360	8,9 / 1,1	612 640	7,7	75 720	6,2	8,5
14,0	688 190	8,7 / 1,3	598 725	7,5	89 465	7,3	7,1
18,0	693 840	8,6 / 1,4	596 702	7,5	97 138	8,0	9,4
22,0	647 977	8,4 / 1,6	544 301	6,8	103 676	8,5	6,6
26,0	656 880	8,4 / 1,6	551 779	6,9	105 101	8,6	8,4
"	122 211	0,0 / 10,0	0	0	122 211	10	8,0

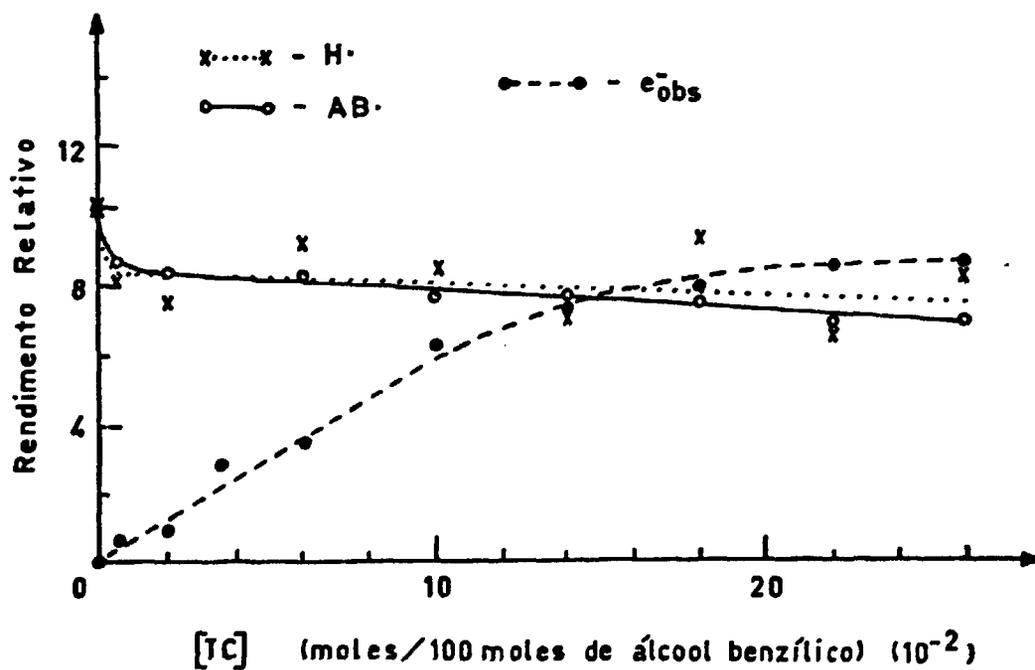
(a) Esta área é obtida integrando-se duas vezes o espectro RPE. É excluída a área correspondente ao átomo de hidrogênio.

(b) A proporção entre os radicais foi obtida utilizando-se os programas de computação, listados no item III.3 do Capítulo anterior.

(c) Obtida pela relação entre a altura do pico correspondente ao átomo de hidrogênio e a altura do pico correspondente ao padrão Mn²⁺.

CAP. IV

FIGURA IV.2. Efeito da Adição de TC no RR das Espécies Paramagnéticas Formadas na Radiólise do Álcool Benzílico, a 77 K



O fato de o $RR_{(e_{obs}^-)}$ não aumentar linearmente com o aumento da concentração de TC, indica que a energia da radiação gama é transferida indiretamente para o soluto, pelos elétrons formados na radiólise do álcool benzílico. É interessante notar que 0,18 moles de TC por 100 moles de álcool benzílico são suficientes para capturar quase todos os elétrons formados na radiólise do solvente, a 77 K, isto é, é necessária uma concentração dezoito vezes maior de TC para capturar todos os elétrons do que a necessária para capturar todos os átomos de hidrogênio que reagem com o TC.

O fato de o $RR_{(H.)}$ e o $RR_{(AB.)}$ decaírem de forma semelhante com o aumento da concentração de TC indica que o TC compete com o álcool benzílico na reação com o átomo de hidrogênio. Mas o $RR_{(H.)}$ e o $RR_{(AB.)}$ são muito pouco alterados, quando TC está presente em concentrações superiores a 0,01 moles / 100 moles de álcool benzílico.

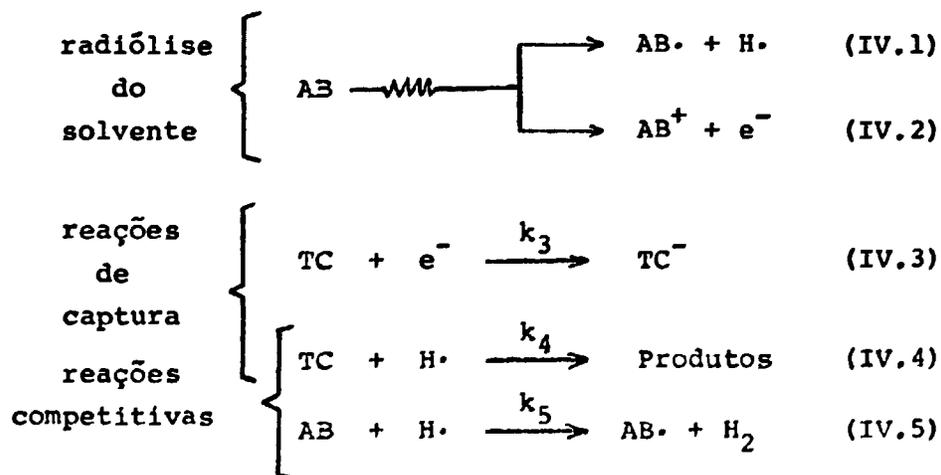
Também pode-se observar que se formam átomos de hidrogênio, em maior concentração, na radiólise do álcool benzílico do que na radiólise do TC em pó.

IV.4. DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

Na radiólise de compostos orgânicos, quer sejam polares ou apolares, realizada a 77 K ou a 4 K, os elétrons são estabilizados por um processo de solvatação, onde os dipolos moleculares são orientados em direção ao elétron armadilhado (28,44,45), tornando possível observar o elétron por RPE⁽³⁾ ou por radiólise por pulso ("pulse radiolysis") (21,53).

É interessante notar que não se observa o singlete no espectro RPE correspondente à radiólise do álcool benzílico, a 77 K; mas quando TC está presente nesse solvente, em concentrações menores que 0,26 moles / 100 moles de álcool benzílico, observa-se um singlete nos espectros RPE, a 77 K, correspondente aos elétrons capturados pelas moléculas de TC.

Os resultados experimentais obtidos neste Capítulo mostram que o TC captura, além do elétron, o átomo de hidrogênio, os quais são formados na radiólise do álcool benzílico, a 77 K; como também o TC compete com o álcool benzílico na reação com o átomo de hidrogênio. Assim, sugere-se o seguinte mecanismo, baseado nesses resultados experimentais:



CAP. IV

onde k_3 , k_4 e k_5 são as constantes de velocidade para as reações IV.3, IV.4 e IV.5, respectivamente; AB representa a molécula do álcool benzílico; (AB·) representa um radical correspondente ao álcool benzílico; (AB⁺) representa um cátion correspondente ao álcool benzílico; (TC⁻), também representado por (e_{obs}⁻) neste Capítulo, é uma espécie paramagnética que produz um singlete no espectro RPE, a 77 K.

Dentre os produtos formados na reação IV.4, há pelo menos um que é uma espécie paramagnética, segundo o mecanismo proposto por Dziegielewski, para a radiólise do metanol contendo TC⁽¹⁴⁾. Mas essa espécie paramagnética pode não ser observada no espectro RPE, a 77 K, porque é mascarada pela presença de outras espécies paramagnéticas como (AB·) e (TC⁻). Esses produtos formados na reação IV.4 serão representados por (TCH·).

A reação IV.1 corresponde a uma cisão homolítica da ligação C-H com formação de radicais, e a reação IV.2 corresponde à ionização da molécula AB. Ambas as reações ocorrem como consequência da absorção de energia da radiação gama pela molécula do AB. As reações IV.3 e IV.4 são reações de captura onde a molécula do TC participa. As reações IV.4 e IV.5 são reações competitivas entre o TC e o AB pelo átomo de hidrogênio.

A constante de velocidade k_5 pode ser estimada entre os valores $7,6 \times 10^{13} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$ e $1,8 \times 10^{13} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, os quais correspondem, respectivamente, ao benzeno^(6,56) e ao tolueno⁽⁷⁾. Como o valor de k_4 , dado por $2,9 \times 10^5 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$,

é menor que o valor de k_5 , não é esperado que quando o TC está presente em uma pequena proporção de apenas 1:10000 com relação ao AB, capturem 20% dos átomos de hidrogênio formados na radiólise do AB. Isto indica que o TC ocupa uma posição diferente da do AB, permitindo que o átomo de hidrogênio reaja preferencialmente com o TC.

Segundo Miyazaki e colaboradores^(20,38) o átomo de hidrogênio, formado na radiólise de alcanos, a 77 K, migra através de sucessivas colisões de relance com as paredes dos canais formados pelas moléculas de alcanos, até encontrar com uma molécula do soluto. Portanto a molécula do TC não faz parte da estrutura cristalina do AB, a 77 K, mas se localiza nos canais existentes na estrutura cristalina do solvente.

É interessante notar que o soluto TC, além de competir com o solvente na reação com o átomo de hidrogênio, captura elétrons, embora esteja presente em pequenas concentrações ($[TC] \leq 0,26$ moles / 100 moles de AB), indicando que as espécies formadas na radiólise do solvente, o elétron e o átomo de hidrogênio, migram através da estrutura cristalina do solvente. É esperado que o átomo de hidrogênio percorra uma distância menor que o elétron, devido às características diferentes que cada partícula apresenta.

As distâncias que as espécies percorrem através do solvente, antes de reagir com o soluto, é um parâmetro importante, porque podem revelar características do arranjo estabelecido a 77 K, que são importantes na cinética de reações que ocorrem a temperaturas dessa ordem.

Se se considerar que essas espécies migram por um determinado volume do solvente, antes de reagirem com o soluto, pode-se estimar essa distância média que o elétron ou o átomo de hidrogênio são capazes de percorrer, antes de serem capturados pela molécula do TC, conhecendo-se o $RR_{(TC^-)}$ e o $RR_{(H\cdot)_{TC}}$ em função da concentração de TC. A relação entre o RR e a distância percorrida é dada por ⁽²⁰⁾:

$$-\log (1 - I/I_0) = \frac{n C \log e}{100} \quad (IV.6)$$

onde I representa o $RR_{(TC^-)}$ ou o $RR_{(H\cdot)_{TC}}$ a uma dada concentração C do soluto TC;

I_0 representa o $RR_{(TC^-)}$ ou o $RR_{(H\cdot)_{TC}}$ a uma concentração infinita do soluto TC;

C representa a concentração do soluto TC em moles /100 moles de AB;

n representa o número de moléculas de AB que o elétron ou o átomo de hidrogênio percorrem antes de reagir com o soluto.

O valor de I_0 para o elétron, tomado como 10, corresponde ao $RR_{(TC^-)}$ obtido na radiólise do TC em pó, enquanto que os valores de I são os $RR_{(TC^-)}$ obtidos na radiólise do AB, contendo TC em concentrações variáveis (Tabela IV.3).

O $RR_{(H\cdot)_{TC}}$ é obtido a partir do $RR_{(AB\cdot)}$, conforme a equação IV.7, porque não se pode determinar o $RR_{(TCH\cdot)}$:

$$RR_{(H\cdot)_{TC}} = RR_{(AB\cdot)_{AB}} - RR_{(AB\cdot)_{AB/TC}} \quad (IV.7)$$

Os valores de I e I_0 , para o átomo de hidrogênio que reage com a molécula de TC, são obtidos a partir da equação IV.7. Assim os valores de I são calculados da seguinte forma: $I = 10 - RR_{(AB.)_{AB/TC}}$ e o valor de I_0 , tomado como 10, corresponde ao $RR_{(AB.)}$ obtido na radiólise do AB (Tabela IV.3).

Na Tabela IV.4 são apresentados os valores de (I/I_0) e de $(-\log(1-I/I_0))$ em função de \underline{C} , tanto para o elétron como para o átomo de hidrogênio. A relação linear entre $(-\log(1-I/I_0))$ e \underline{C} pode ser vista na Figura IV.3, para essas duas espécies. Para o elétron, o intervalo de linearidade ocorre entre 0 e 0,21 moles de TC / 100 moles de AB. O coeficiente angular e o coeficiente linear das retas ajustadas pelo método dos mínimos quadrados, como também o coeficiente de correlação, são apresentados na própria Figura IV.3.

Estima-se, então, o valor de $n(e^-)$ como sendo igual a 995 e o valor de $n(H.)$ como sendo igual a 95. Nesse sistema o átomo de hidrogênio colide, em média, com 95 moléculas de AB, antes de ser capturado pelo TC; enquanto que o elétron colide, em média, com 995 moléculas de AB, antes de ser capturado também pelo TC. Portanto o elétron percorre, em média, uma distância 10 vezes maior que o átomo de hidrogênio, em AB, antes de reagir com o TC.

Essa distância percorrida pelo átomo de hidrogênio em AB, antes de ser capturado pelo TC, é pequena quando comparada com os valores encontrados na reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio do soluto (Tabela IV.5). Também,

TABELA IV.4 - Radiólise do AB Contendo TC, a 77 K. Valores de $(-\log(1-I/I_0))$ em Função da Concentração de TC, para o Elétron e para o Átomo de Hidrogênio ($I_0 = 10$)

[TC] (moles/100 moles de AB)	Para o Elétron		Para o Átomo de Hidrogênio	
	I/I_0	$-\log(1-I/I_0)$	$I^{(a)}/I_0$	$-\log(1-I/I_0)$
0,01	0,060	0,03	0,13	0,060
0,02	0,12	0,06	0,16	0,076
0,04	0,24	0,12	0,17	0,081
0,06	0,36	0,19	0,18	0,086
0,08	0,48	0,28	0,20	0,097
0,10	0,59	0,39	0,21	0,10
0,12	0,68	0,50	0,23	0,11
0,14	0,74	0,58	0,24	0,12
0,16	0,79	0,68	0,26	0,13
0,18	0,82	0,74	0,27	0,14
0,20	0,84	0,80	0,27	0,14
0,22	0,86	0,85 ^(b)	0,30	0,16
0,24	0,86	0,85 ^(b)	0,31	0,16
0,26	0,86	0,85 ^(b)	0,33	0,17

(a) $I = 10 - RR_{(AB)}$

(b) Valores Desprezados no Cálculo de n

FIGURA IV.3. Cálculo de \bar{n} para o Elêtron e para o Átomo de Hidrogênio a Partir da Relação Linear entre $(-\log(1-I/I_0))$ e a $[TC]$

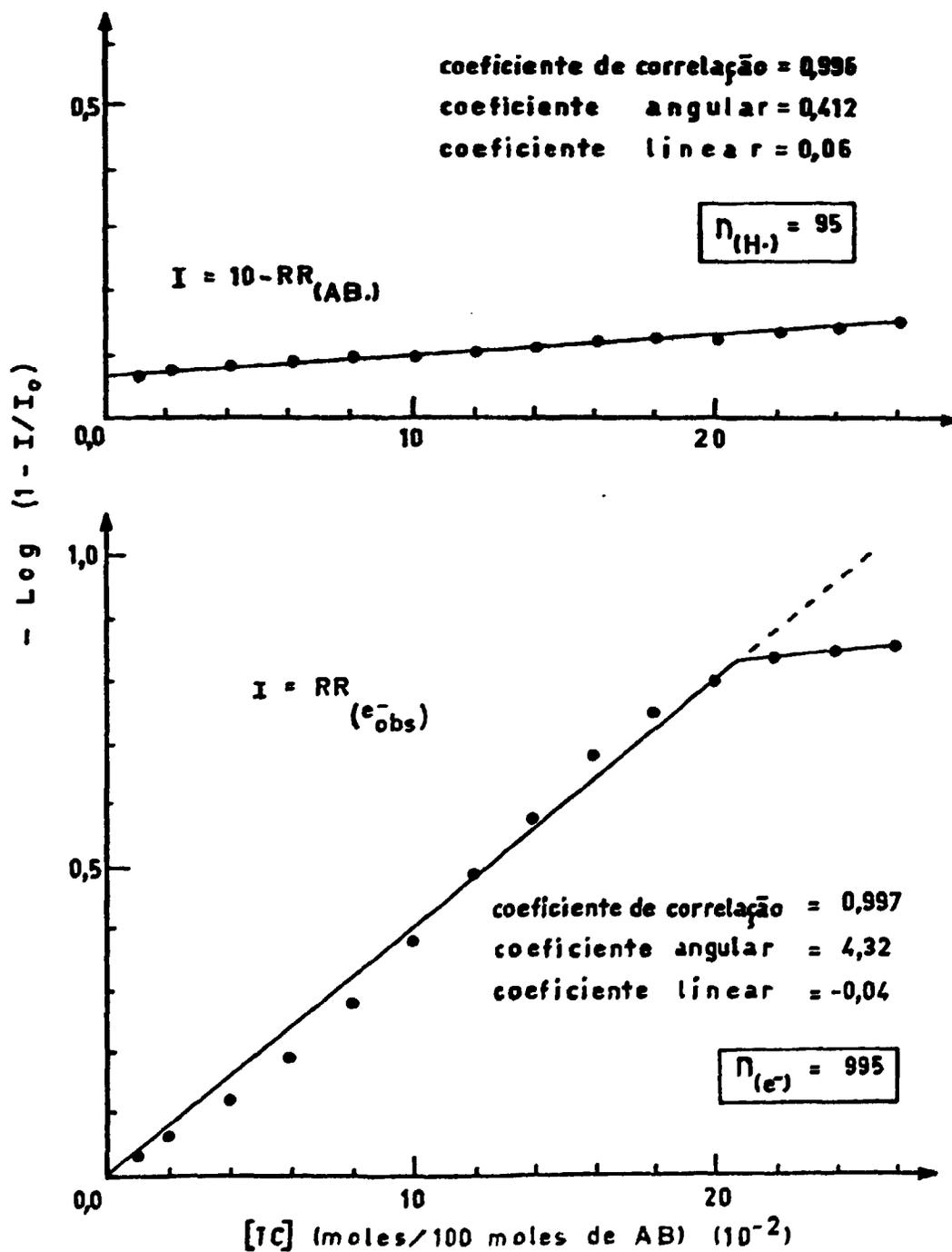


TABELA IV.5 - Distâncias de Migração para o Átomo de Hidrogênio e para o Elêtron Obtidas em Alguns Sistemas Estudados a 77 K

Sistema	Fonte de H. ou de e ⁻	Tipo de Reação	Distância de Migração ^(a)
Neo C ₅ H ₁₂ / 2,3 DMB	Radiólise do Solvente	Seletiva de Abstração/H.	2630 ^(b)
Neo C ₅ H ₁₂ / c-C ₆ H ₁₂	Radiólise do Solvente	Seletiva de Abstração/H.	970 ^(c)
Neo C ₅ H ₁₂ / i-C ₄ H ₁₀	Fotólise de HBr	Seletiva de Abstração/H.	560 ^(c)
Neo C ₅ H ₁₂ / i-C ₄ H ₁₀	Fotólise de HI	Seletiva de Abstração/H.	560 ^(c)
c-C ₃ H ₆ / C ₂ H ₆	Radiólise do Solvente	Seletiva de Abstração/H.	360 ^(c)
i-C ₄ H ₁₀ / C ₃ H ₈	Fotólise de HI	Seletiva de Abstração/H.	100 ^(c)
i-C ₄ H ₁₀ / C ₃ H ₈	Radiólise do Solvente	Seletiva de Abstração/H.	40 ^(c)
TMB / C ₃ H ₈	Radiólise do Solvente	Seletiva de Abstração/H.	100 ^(c)
TMB / C ₃ H ₈	Fotólise de HI	Seletiva de Abstração/H.	90 ^(c)
AB / TC	Radiólise do Solvente	Captura do e ⁻	995 ^(d)
AB / TC	Radiólise do Solvente	Captura do H.	95 ^(d)

(a) Dada em número de moléculas do solvente que as espécies percorrem

(b) Valor obtido por Guedes⁽²⁰⁾.

(c) Valor obtido por Miyazaki e colaboradores⁽²⁰⁾.

(d) Valor obtido neste trabalho.

CAP. IV

a distância percorrida pelo elétron é pequena se se considera que o elétron é 1836 vezes mais leve que o átomo de hidrogênio.

Um dos parâmetros mais importante para que as espécies possam migrar através do solvente e reagir com o soluto, é a existência de canais na estrutura cristalina do solvente (20, 30, 42, 47). Essas pequenas distâncias percorridas pelas espécies paramagnéticas, o elétron e o átomo de hidrogênio, encontradas neste trabalho, indicam que a estrutura cristalina do AB, a 77 K, não favorece a migração das espécies, como favorece a estrutura cristalina do neo-pentano (Tabela IV.5).

Os resultados experimentais obtidos na Figura IV.2 permitem discutir quais os fatores que influenciam a distância de migração somente para o átomo de hidrogênio formado na radiólise do AB, a 77 K. Pode-se observar nesta Figura que quando o TC está presente na radiólise do AB, a 77 K, em uma proporção de até 26:10000 com relação ao AB, apenas 1/26 de TC reagem com os átomos de hidrogênio; isto é, somente cerca de 4% do TC compete com o AB na reação com o átomo de hidrogênio indicando que, proporções de TC, com relação ao AB, superiores a 1:10000 são suficientes para saturar o sistema com relação à reação de captura do átomo de hidrogênio pelo TC.

Este fato nos leva a considerar que alguns átomos de hidrogênio reagem tanto com o TC como com o AB, mas outros átomos de hidrogênio reagem exclusivamente com o AB.

Para explicar a razão porque apenas 20% dos áto

CAP. IV

mos de hidrogênio formados na radiólise do AB, a 77 K, reagem preferencialmente com o TC e 80% reagem exclusivamente com o AB, é preciso considerar a existência de canais na estrutura cristalina do AB, a 77 K, por onde esses átomos de hidrogênio podem migrar até reagirem com o TC, o qual não participa dessa estrutura cristalina do solvente, mas está localizado nesses canais. Além disso é preciso considerar a energia inicial (E) do átomo de hidrogênio e o ângulo (θ) determinado pela direção do movimento e pela direção da canalização⁽²⁰⁾.

Miyazaki calculou a energia potencial máxima (E_{pm}) para os átomos de hidrogênio que se encontram nos canais existentes na matriz do neo-pentano, a 77 K, e relacionou-a com a energia inicial E e com o ângulo θ ⁽³⁸⁾. Assim 20% dos átomos de hidrogênio formados na radiólise do AB, a 77 K, penetram em uma canalização de tal maneira que: $E(\text{sen } \theta)^2 < E_{pm}$. Desta forma, esses átomos de hidrogênio, percorrem uma determinada distância através de sucessivas colisões de relance com as paredes da canalização, que são formadas pelas moléculas do AB, até colidirem com uma molécula do TC.

Mas 80% desses átomos de hidrogênio, ou penetram em uma canalização de tal maneira que: $E(\text{sen } \theta)^2 > E_{pm}$, ou não incidem em nenhuma canalização, reagindo, portanto, na primeira colisão com as moléculas de AB.

Assim, o fato de o átomo de hidrogênio percorrer uma pequena distância através da estrutura cristalina do AB, a 77 K, comparativamente com a distância percorrida na ma

CAP. IV

triz de neo-pentano, a 77 K, indica que a energia potencial máxima nos canais existentes na estrutura cristalina do AB é menor do que a energia potencial máxima dos canais formados pelas moléculas de neo-pentano: $(E_{pm})_{AB} < (E_{pm})_{neo-pentano} = 9,3 \text{ kcal/mol}$, ou que a estrutura cristalina do AB deve apresentar canais cujo comprimento, em mêdia, é menor que o correspondente aos canais existentes na estrutura cristalina do neo-pentano.

Oliveira⁽⁴⁷⁾ propôs uma teoria matemática para descrever as mudanças de fase, cuja idéia básica aplicada ao sistema em estudo é a seguinte: a estrutura cristalina do AB, formada como consequência de um rápido resfriamento, a 77 K, pode ser constituída por pequenos canais, os quais são bloqueados pelas próprias moléculas do solvente, impedindo que as espécies formadas na radiólise do solvente migrem por uma longa distância.

Quando se varia o soluto mantendo-se o mesmo solvente, obtem-se probabilidades diferentes para a ocorrência da reação seletiva de abstração, indicando a influência do soluto na estrutura cristalina do solvente, uma vez que as energias necessárias para romper a ligação C-H, nesses solutos, que são alcanos, são muito próximas⁽²⁰⁾.

Como a molécula do TC ocupa um volume muito maior que a molécula do AB, e o TC não faz parte da estrutura cristalina do solvente, mas se localiza nos canais existentes nessa estrutura cristalina, espera-se que pequenas quantidades de TC possam distorcer a estrutura cristalina do solvente, uma

vez que a idéia básica da teoria proposta por Oliveira⁽⁴⁷⁾ su
gere que, as moléculas do soluto quando são volumosas ou quan
do são muitas, podem alterar a estrutura cristalina do solven
te nas proximidades, de tal maneira que os canais podem ser
bloqueados pelas próprias moléculas do solvente, impedindo que
as espécies migrem por uma longa distância. Mas se os átomos
de hidrogênio, formados na radiólise do AB, a 77 K, migram por
uma pequena distância devido a distorção da estrutura cristali
na do solvente, causada pelo tamanho da molécula do TC, ter-se-
ia observado na Figura IV.2 que, à medida que a concentração
do TC aumenta o $RR_{(H.)TC}$ decresce, ao mesmo tempo que o $RR_{(AB.)}$
aumenta.

Embora não se possa avaliar a influência de fa
tores na distância que o elétron percorre, através da estrutu
ra cristalina do AB, a 77 K, pelos resultados experimentais ob
tidos, pode-se concluir que o tamanho da molécula do TC não
afeta essa distância, uma vez que o elétron é 1836 vezes menor
que o átomo de hidrogênio.

Assim, a estrutura cristalina do AB, a 77 K, po
de apresentar dois fatores intrínsecos, os quais não favorecem
a migração das espécies formadas na radiólise do AB. Esses fa
tores são os seguintes: o comprimento dos canais pode ser pe-
queno, ou a energia potencial máxima dos canais também pode ser
pequena, permitindo a ocorrência da reação entre essas espé-
cies e o solvente.

CAPÍTULO V

DECAIMENTO CINÉTICO DAS ESPÉCIES PARAMAGNÉTICAS FORMADAS NA RADIÓLISE DO CLORIDRATO DE TETRACICLINA EM PÓ, A 77 K

V.1. INTRODUÇÃO

Na radiólise de compostos orgânicos, duas espécies sempre se formam, como consequência da transferência de energia da radiação gama para os átomos e moléculas, a qual é suficiente para ionizá-los ou para romper as ligações químicas. Essas espécies são: o elétron e o átomo de hidrogênio.

Nos dois Capítulos anteriores estudou-se a radiólise do TC em pó, dissolvido em soluções aquosas e em álcool benzílico. Observou-se a estabilização dos elétrons como consequência da presença de solutos, os quais se tornam armadilhas físicas ou químicas para o elétron, embora, também se tenha constatado que a estrutura cristalina do solvente desempenha um papel importante nessa estabilização de elétrons, porque apresenta canais por onde as espécies podem se difundir e reagir com os solutos presentes.

É interessante notar que esses solventes são líquidos à temperatura ambiente, mas se solidificam a 77 K, enquanto que o TC apresenta a mesma estrutura cristalina nessas temperaturas. Também não é esperada a formação de canais no TC em pó, mas pode-se supor a existência de algum espaço por entre os cristais de TC, por onde, talvez, as espécies consigam difundir.

Miyazaki e colaboradores^(20,29,38,42) constataram que a reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio por outro átomo de hidrogênio, ocorre, principalmente, porque na estrutura cristalina do solvente há canais por onde o átomo de hidrogênio pode difundir e reagir com o soluto.

Plonka e Szajdzinska-Pietek⁽⁵⁰⁾ constataram que o decaimento térmico das espécies formadas na radiólise de um solvente, que se encontra no estado vítreo, a 77 K, ocorre próximo às temperaturas de mudança de fase, indicando a importância da estrutura cristalina do solvente.

Spitsyn e colaboradores⁽⁶⁰⁾ estudaram o espectro RPE do átomo de hidrogênio, formado na radiólise de hidróxidos de metais alcalinos terrosos, que se encontram também no estado policristalino a 77 K como o TC em pó, mas não detectaram a presença do elétron, indicando que não ocorre a sua estabilização nesse sistema; embora os hidróxidos de metais alcalinos, como também o TC em pó, quando dissolvidos em água e irradiados a 77 K, se tornem excelentes armadilhas para os elétrons.

Dziegielewski e colaboradores⁽¹⁵⁾ estudaram a radiólise de quatro tetraciclinas em pó, utilizando vários métodos e propuseram um mecanismo de reações. Constataram por ressonância magnética nuclear a sensibilidade da ligação entre (OH) e os carbonos C₃, C₆ e C₁₂, como também a sensibilidade das ligações do grupo amino ligado ao C₄, em função da dose. Mostraram que os grupos ligados ao C₆ são os mais sensíveis à

radiação. Mas nenhum estudo do decaimento cinético das espécies formadas na radiólise do TC em pó foi realizado, o qual pode auxiliar no entendimento do mecanismo de reações, bem como informar a influência de fatores que afetam essas reações, tais como, a estrutura cristalina do solvente, a energia cinética das espécies, a frequência de colisão entre as espécies, etc.

Com esse propósito, realizou-se, neste Capítulo, um estudo do decaimento cinético das espécies paramagnéticas formadas na radiólise do TC em pó, a 77 K.

V.2. PARTE EXPERIMENTAL

Foram preparadas nove amostras contendo a mesma massa de TC em pó (0,4 g), na presença e na ausência de ar, como também na presença de substâncias capturadoras de átomos de hidrogênio e de elétrons. Essas amostras são apresentadas na Tabela V.1, bem como os tópicos investigados na radiólise do TC em pó, a 77 K.

Todas as amostras foram submetidas à mesma dose de 30 Gy ($3,0 \times 10^5$ rads) e as propriedades físicas das substâncias utilizadas no preparo das amostras são apresentadas na Tabela V.2.

O hexa-fluoreto de enxofre, o etileno, o prope no, de procedência Merck, e o TC de procedência da Indústria Farmacêutica Laborterápica Bristol S.A., São Paulo, que apresentam grau de pureza p.a., não foram submetidos a nenhum processo de purificação.

CAP.V

TABELA V.1 - Amostras Utilizadas no Estudo da Radiólise do TC em PÔ, a 77 K

Amostra	Tópicos Investigados	Temperatura de Irradiação	T_e (*)
TC / Ar	Identificação das Espécies Paramagnéticas	77 K	77 K (Ta)
TC / Ar		Temperatura Ambiente (Ta)	Ta
TC / Sem Ar	Influência de Substâncias Capturadoras de Átomos de Hidrogênio	77 K	77 K
TC / Etileno			
TC / Propeno			
TC / Sem Ar	Influência de Substâncias Capturadoras de Elêtrons.	77 K	77 K (Ta)
TC / Ar			
TC / SF ₆	Decaimento C _i nético a 77 K		
TC / Sem ar	Decaimento em Função do Tem <u>p</u> o de Aqueci <u>m</u> ento à Tem <u>p</u> eratura Ambien <u>t</u> e	77 K	77 K (Ta)

(*) T_e - Temperatura em que os espectros RPE foram obtidos .
Apenas um espectro RPE foi obtido na temperatura indicada entre parêntesis.

CAP.V

TABELA V.2 - Propriedades Físicas das Substâncias Utilizadas no Preparo das Amostras ⁽⁷⁰⁾.

Substância ^(a)	Peso Molecular (g)	Densidade ^(c) (g / ml)	Ponto de Fusão ^(e) (°C)	Ponto de Ebulição ^(e) (°C)
Hexa-Fluoreto de Enxofre	146,05	1,88 (-50,5)	-50,5	-63,8
Etileno	28,05	0,384 (-10)	-169,15	-103,71
Propeno	42,08	0,5193 (-20)	-185,25	-47,4
TC	480,92 ^(b)	(d)	214 ^(f) (com decomposição)	(d)

(a) As propriedades físicas dos componentes do ar são apresentadas no item III.2, no Capítulo III.

(b) FARMACOPEIA brasileira. 3 ed. São Paulo, Organização Andrei, 1977. p. 337.

(c) A densidade é obtida na temperatura (°C) indicada entre parêntesis, em relação à densidade da água obtida a 4°C.

(d) Esses valores não foram encontrados na literatura consultada.

(e) Foram obtidos a 760 mm de Hg.

(f) STECHER, P.G. The Merck index, an encyclopedia of chemical and drugs, 8 ed. Rahway, N.J., Merck, 1968. p. 1024.

V.3. RESULTADOS

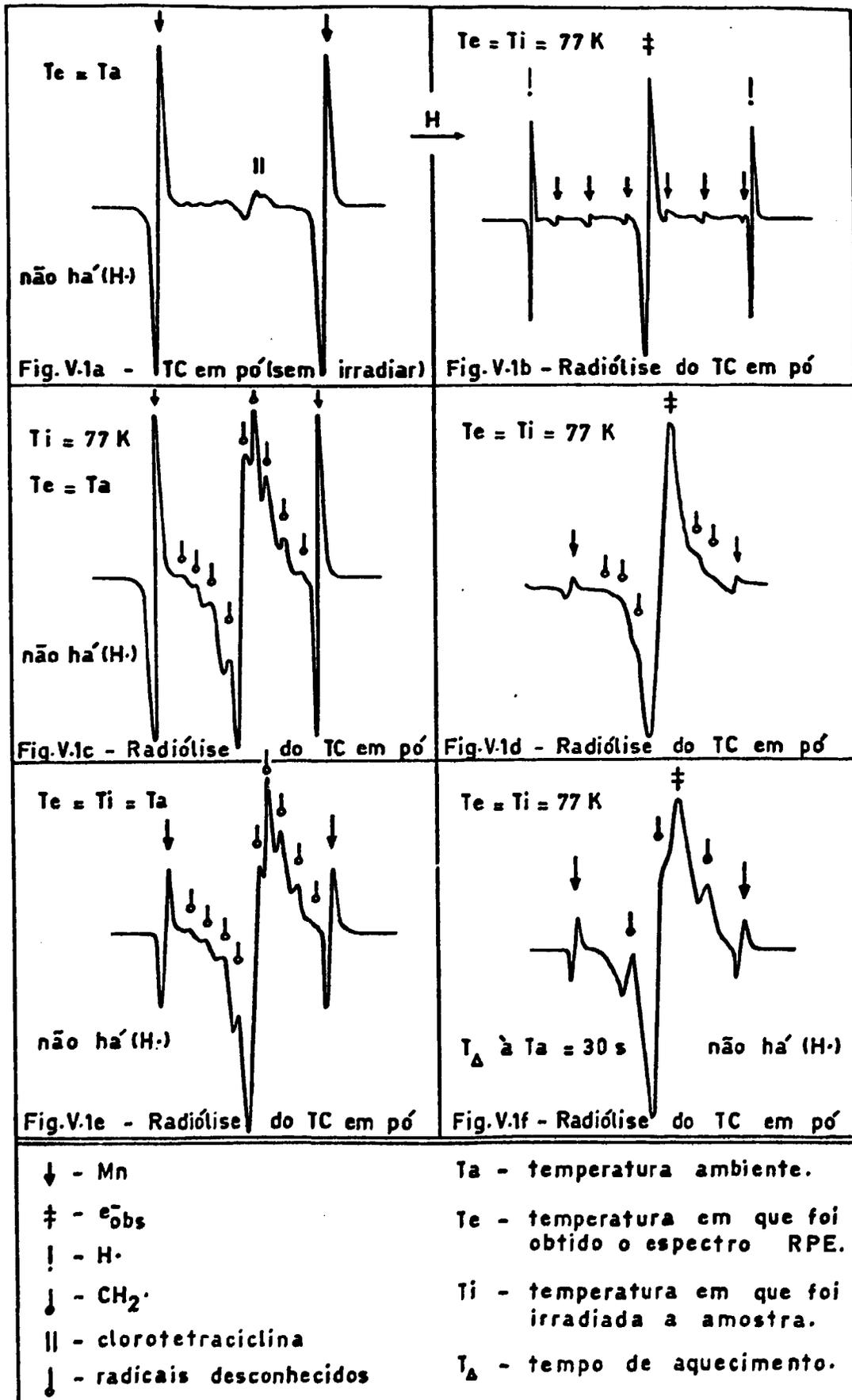
A Figura V.1 mostra os espectros RPE correspondentes à radiólise do TC em pó, na presença de ar, obtidos em diferentes condições experimentais.

Pode-se observar, por RPE, que o TC em pó sem irradiar apresenta uma impureza paramagnética, em pequena concentração, como mostra a Figura V.1a. O pequeno singlete central, indicado por (||), corresponde, provavelmente, a um outro composto da família das tetraciclina, designado por cloro tetraciclina⁽²⁴⁾. Entretanto, quando o TC em pó é irradiado a 77 K, pode-se observar, na Figura V.1b, a presença de três espécies paramagnéticas: o padrão Mn^{2+} constituído por seis linhas finas igualmente espaçadas por 86,9 Oe, o átomo de hidrogênio, que será representado por (H.), constituído por um duplete ($a^H = 508$ Oe), e um singlete central correspondente ao (e_{obs}^-).

Quando essa amostra irradiada a 77 K, é aquecida à temperatura ambiente, observá-se que tanto o (H.) como o (e_{obs}^-) desaparecem e surgem no espectro RPE dez linhas, correspondentes a um ou mais radicais (Figura V.1c).

É interessante saber se esses radicais se formam durante ou após a radiólise do TC em pó, a 77 K. Por isso irradiou-se uma amostra de TC em pó, na presença de ar, à temperatura ambiente. O espectro RPE correspondente, obtido também à temperatura ambiente e apresentado na Figura V.1e, mos-

FIGURA V.1 - Espectros RPE: Radiólise do TC em Pó, na Presença de Ar.



tra que esses radicais se formam durante a radiólise do TC. Esses radicais também foram observados na radiólise da oxitetraciclina e da clorotetraciclina, no estado sólido, à temperatura ambiente⁽¹⁵⁾. Além disso, o espectro RPE apresentado na Figura V.1d e obtido em um intervalo de campo magnético menor que o espectro RPE apresentado na Figura V.1b, mostra que, além do (H·) e do (e_{Obs}^-), se formam outras espécies paramagnéticas durante a radiólise do TC em pó.

Quando a amostra de TC é irradiada a 77 K e aquecida durante trinta segundos à temperatura ambiente, o espectro RPE correspondente, obtido a 77 K (Figura V.1f), mostra que enquanto os átomos de hidrogênio desaparecem surge um triplete, cuja separação entre as linhas é de 20 Oe, indicando que o átomo de hidrogênio abstrai outro átomo de hidrogênio do grupo (-CH₃) ligado ao C₆, uma vez que Alger e colaboradores encontraram a mesma separação entre as linhas do triplete observado na radiólise do metanol, a 77 K⁽³⁾. Esse radical correspondente ao triplete decai totalmente à temperatura ambiente, como mostra a Figura V.1c.

A formação do (e_{Obs}^-) pode ocorrer como consequência da captura de elétrons pela molécula do TC. Mas também não se pode deixar de considerar a possibilidade de o singlete central corresponder a um radical formado como consequência da cisão homolítica de ligações (O-H) ou (C-H), existentes na molécula do TC.

A primeira possibilidade pode ser investigada

introduzindo-se na amostra de TC em pó, gases capazes de capturar elétrons ("electron scavengers"). Na Tabela V.3 são apresentados o $RR_{(H\cdot)}$ e o $RR_{(e_{obs}^-)}$ em função do tempo, o qual é contado a partir do instante em que termina a radiólise do TC em pó, realizada na presença de substâncias captadoras de elétrons, a 77 K, tais como o ar e o SF_6 ⁽³⁷⁾. A Figura V.2, obtida a partir da Tabela V.3, mostra que o ar e o SF_6 não alteram nem o $RR_{(H\cdot)}$ e nem o $RR_{(e_{obs}^-)}$, indicando que o elétron não é o precursor do $(H\cdot)$ ou do (e_{obs}^-) , como também não reage com essas espécies.

A segunda possibilidade foi investigada introduzindo-se gases capazes de capturar o átomo de hidrogênio ("hydrogen scavengers"), na amostra de TC em pó. A Tabela V.4 mostra a influência do etileno e do propeno nos RR correspondentes ao $(H\cdot)$ e ao (e_{obs}^-) , que são formados na radiólise do TC em pó, a 77 K.

TABELA V.4 - Influência de Substâncias Captadoras de Átomos de Hidrogênio, no $RR_{(H\cdot)}$ e no $RR_{e_{obs}^-}$, na Radiólise do TC em pó, a 77 K.

Amostra	$RR_{(H\cdot)}$	$RR_{(e_{obs}^-)}$
TC em pó	10,0	10,0
TC / Etileno	7,3	11,2
TC / Propeno	7,5	13,5

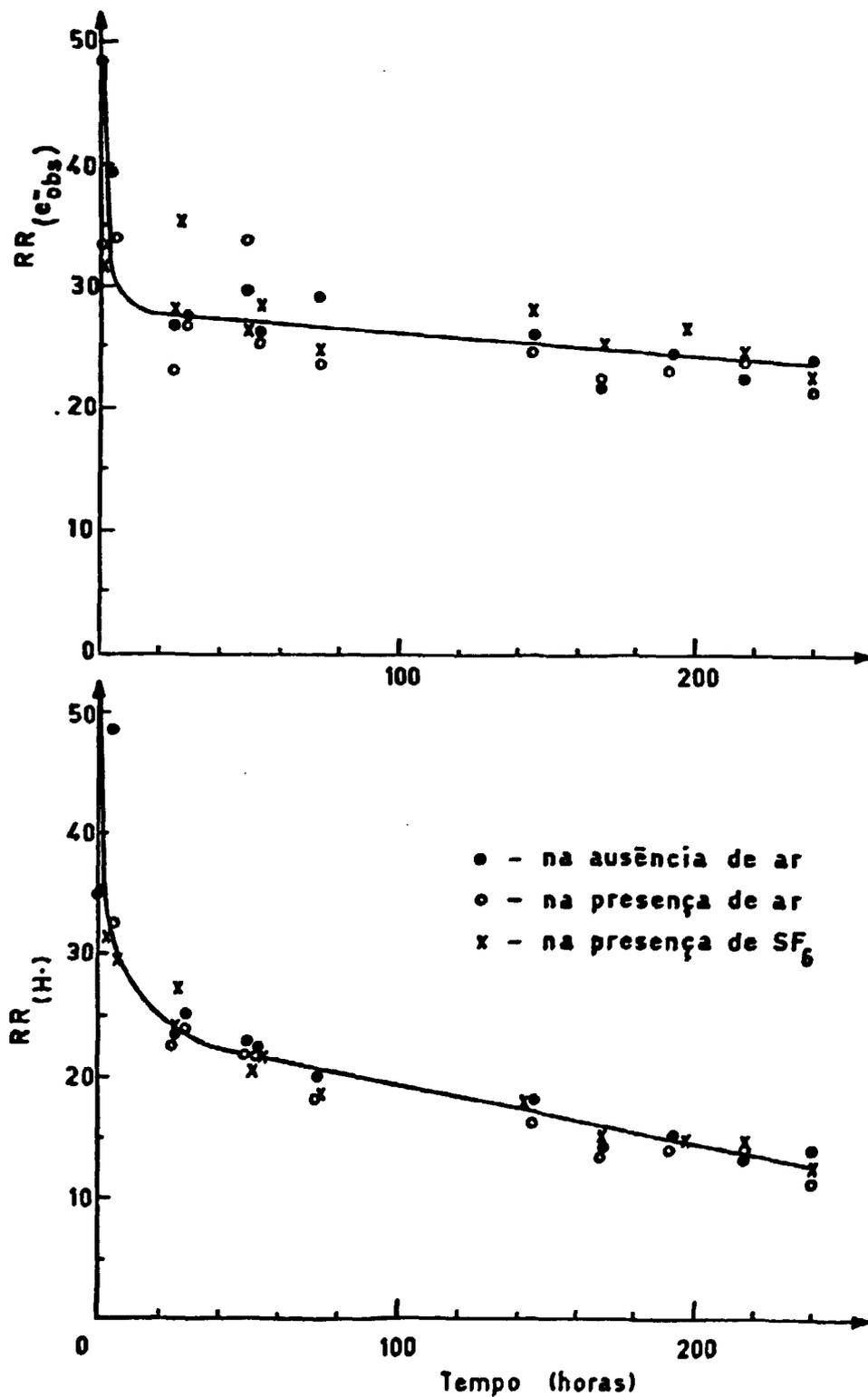
A adição dessas substâncias captadoras de áto

TABELA V.3 - Decaimento Cinético do (H·) e do (e^-_{obs}) Formados na Radiólise do TC em Pó, a 77 K, na Presença de Substâncias Capturadoras de Elétrons

Na Ausência de Ar			Na Presença de Ar			Na Presença de SF ₆		
Tempo (*) (horas)	RR (H·)	RR (e^-_{obs})	Tempo (*) (horas)	RR (H·)	RR (e^-_{obs})	Tempo (*) (horas)	RR (H·)	RR (e^-_{obs})
1,10	35,48	48,67	0,68	35,33	33,32	2,25	31,58	31,40
5,21	48,76	39,48	4,82	32,54	33,94	5,96	29,62	30,54
24,52	23,66	26,93	24,19	22,54	23,25	25,62	24,11	28,20
29,18	25,27	27,79	28,89	24,02	26,81	25,95	27,60	35,16
49,84	22,86	29,52	49,42	21,08	33,98	50,35	20,64	26,46
53,50	22,08	26,91	52,92	21,07	25,42	54,29	21,73	28,59
72,78	20,20	29,33	72,14	18,02	23,33	73,66	18,20	24,86
144,49	18,06	26,09	144,25	16,15	24,98	143,67	18,05	28,15
168,64	14,33	21,79	168,38	13,98	22,46	169,16	15,27	25,38
193,22	15,22	24,69	191,89	14,07	23,33	197,24	14,99	26,96
216,60	13,54	22,87	216,30	14,13	23,99	217,56	14,88	24,97
240,54	13,72	24,20	240,18	11,34	21,21	242,48	12,64	22,57

(*) O tempo igual a zero corresponde ao final da irradiação.

FIGURA V.2 - Influência de Substâncias Capturadoras de Elêtrons no Decaimento Cinético do (H·) e do (e_{obs}^-), Formados na Radiólise do TC em Pó, a 77 K



CAP.V

mo de hidrogênio aumenta o $RR_{(e_{obs}^-)}$ enquanto que o $RR_{(H\cdot)}$ decresce, indicando que o propeno ou o etileno competem com o (e_{obs}^-) na reação com o $(H\cdot)$.

Portanto, a espécie paramagnética representada por (e_{obs}^-) e observada na radiólise do TC em p \dot{o} , a 77 K, corresponde a um radical formado como consequência de cisões homolíticas de ligações (R-H) do TC, o qual será representado por (TC.).

A Figura V.2 mostra que ambas as espécies decaem, a 77 K, após a radiólise do TC em p \dot{o} . Pode-se observar, também, que nas primeiras cinco horas o decaimento de ambas as espécies é acentuado, enquanto que, a partir de vinte horas após a irradiação, essas espécies decaem lentamente, embora o decréscimo do $RR_{(H\cdot)}$ seja ligeiramente maior do que do $RR_{(TC\cdot)}$.

O estudo do decaimento cinético do $(H\cdot)$ e do $(TC\cdot)$, os quais são formados na radiólise do TC em p \dot{o} , a 77 K, pode auxiliar o entendimento do mecanismo dessas reações que ocorrem a 77 K. Assim se as velocidades de decaimento forem coincidentes pode-se supor a ocorrência de reações entre essas espécies, mas se não forem coincidentes é esperada a ocorrência de outras reações.

A Tabela V.5 apresenta as velocidades instantâneas de decaimento do $(H\cdot)$ e do $(TC\cdot)$, a 77 K, em função do tempo decorrido após a radiólise do TC em p \dot{o} , bem como a relação entre elas. Essas velocidades foram obtidas calculando-se as inclinações correspondentes a cada reta traçada, que tangen

TABELA V.5 - Velocidade Instantânea de Decaimento do (H-) e do (TC-), a 77 K, Após a Radiólise do TC em Pó

Tempo (a) (horas)	Velocidade Instantânea de Decaimento (RR/Hora)		$\frac{v_{id(H-)}}{v_{id(TC-)}}^{(b)}$
	H-	TC-	
0	5,1	5,1	1,0
2	5,1	5,1	1,0
5	0,64	0,66	1,0
10	0,35	0,29	1,2
15	0,27	0,17	1,6
20	0,20	0,085	2,4
30	0,13	0,018	7,1
40	0,082	0,018	4,6
60	0,050	0,018	2,8
80	0,050	0,018	2,8
100	0,050	0,018	2,8
120	0,050	0,018	2,8
140	0,050	0,018	2,8
200	0,050	0,018	2,8
240	0,050	0,018	2,8

(a) O tempo é contado a partir do término da irradiação.

(b) v_{id} - Velocidade Instantânea de Decaimento.

cia as curvas apresentadas na Figura V.2, nos pontos correspondentes a cada tempo escolhido.

A Figura V.3, obtida a partir da Tabela V.5, informa como a velocidade instantânea de decaimento dos radicais muda em função do tempo decorrido, após a irradiação da amostra, a 77 K. Embora as velocidades instantâneas de decaimento dessas duas espécies, diminuam em função do tempo decorrido após a irradiação, observa-se que elas são iguais nas primeiras 5 horas, indicando que essas espécies reagem entre si. Este fato também mostra que o (TC.) se forma como consequência de cisões homolíticas de ligações R-H, existentes na molécula do TC.

A Figura V.4, obtida também a partir da Tabela V.5, informa que a velocidade instantânea de decaimento do (H.) é sempre maior que a correspondente ao (TC.), após decorridas 5 horas a partir do término da irradiação, isto é, o átomo de hidrogênio decaie mais rapidamente que o (TC.). Também é interessante notar que a relação entre as velocidades instantâneas de decaimento cresce; atinge um máximo após 30 horas do término da irradiação, quando a velocidade instantânea de decaimento para o (H.) se torna cerca de 7 vezes maior que a correspondente ao (TC.); decresce e se torna constante. Decorridas 60 horas após o término da irradiação da amostra, as velocidades instantâneas de decaimento para ambas as espécies se tornam constantes e a relação entre elas é igual a três, indicando que enquanto um radical (TC.) reage, três átomos de hidrogênio desaparecem. Portanto o (H.) reage com outro (H.) e com o (TC.)

FIGURA V.3 - Velocidade Instantânea de Decaimento do (H·) e do (TC·), a 77 K, Após a Radiólise do TC em Pó

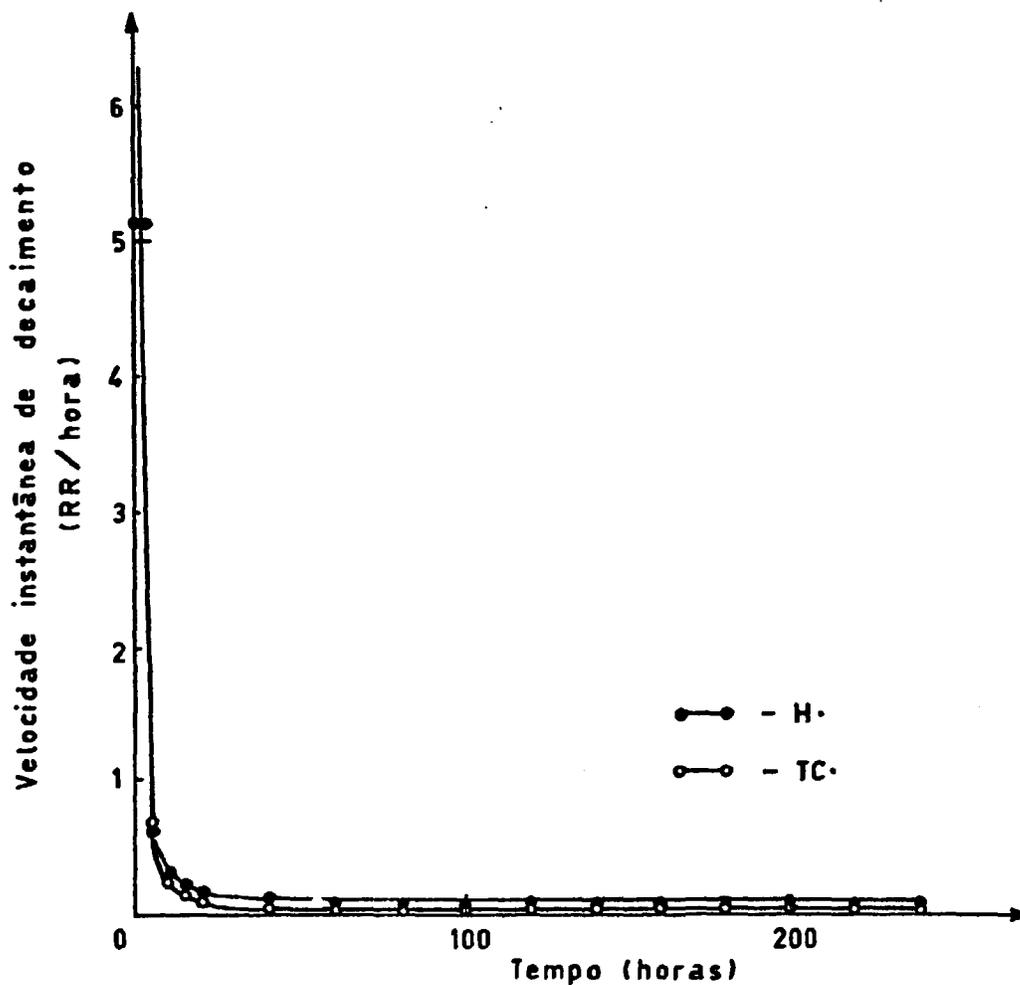
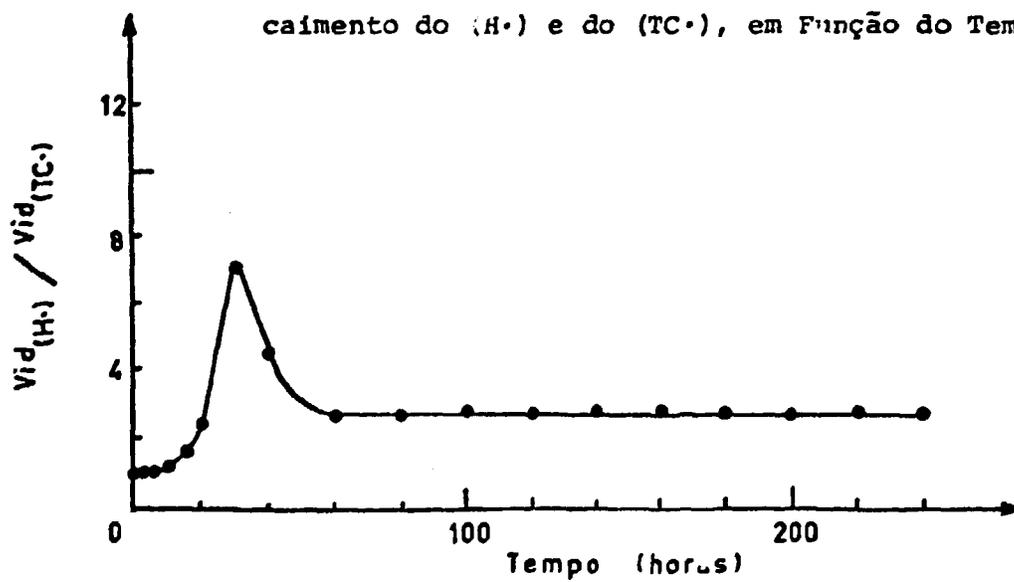


FIGURA V.4 - Relação entre as Velocidades Instantâneas de Decaimento do (H·) e do (TC·), em Função do Tempo



na mesma velocidade. Assim, durante as 240 horas após o término da irradiação, as espécies formadas na radiólise do TC em pó, a 77 K, continuam reagindo como consequência da difusão de espécies, como por exemplo o átomo de hidrogênio.

Com o objetivo de se conhecer o decaimento dos radicais em função da energia fornecida foi realizada a seguinte experiência: uma amostra de TC em pó foi irradiada a 77 K, na ausência de ar, aquecida à temperatura ambiente durante alguns segundos, em seguida mergulhada no nitrogênio líquido novamente e obtido o espectro RPE correspondente. Quando se retira a amostra bruscamente do nitrogênio líquido, submetendo-a à temperatura ambiente, as espécies formadas na radiólise adquirem maior energia cinética, podendo difundir.

A Figura V.5, obtida a partir da Tabela V.6, mostra o $RR_{(H.)}$ e o $RR_{(TC.)}$ em função do tempo de aquecimento à temperatura ambiente. Observa-se nesta Figura que o (H.) decai quase que totalmente nos primeiros quinze segundos de aquecimento, enquanto que o (TC.) decai muito pouco, indicando que o (H.) se difunde e reage com maior facilidade que o (TC.). O aumento da energia cinética do (H.) aumenta a frequência de colisão com espécies diferentes do radical (TC.). O decaimento final das espécies é sempre mais lento como consequência da baixa frequência de colisão, uma vez que as espécies reativas se encontram em pequenas concentrações.

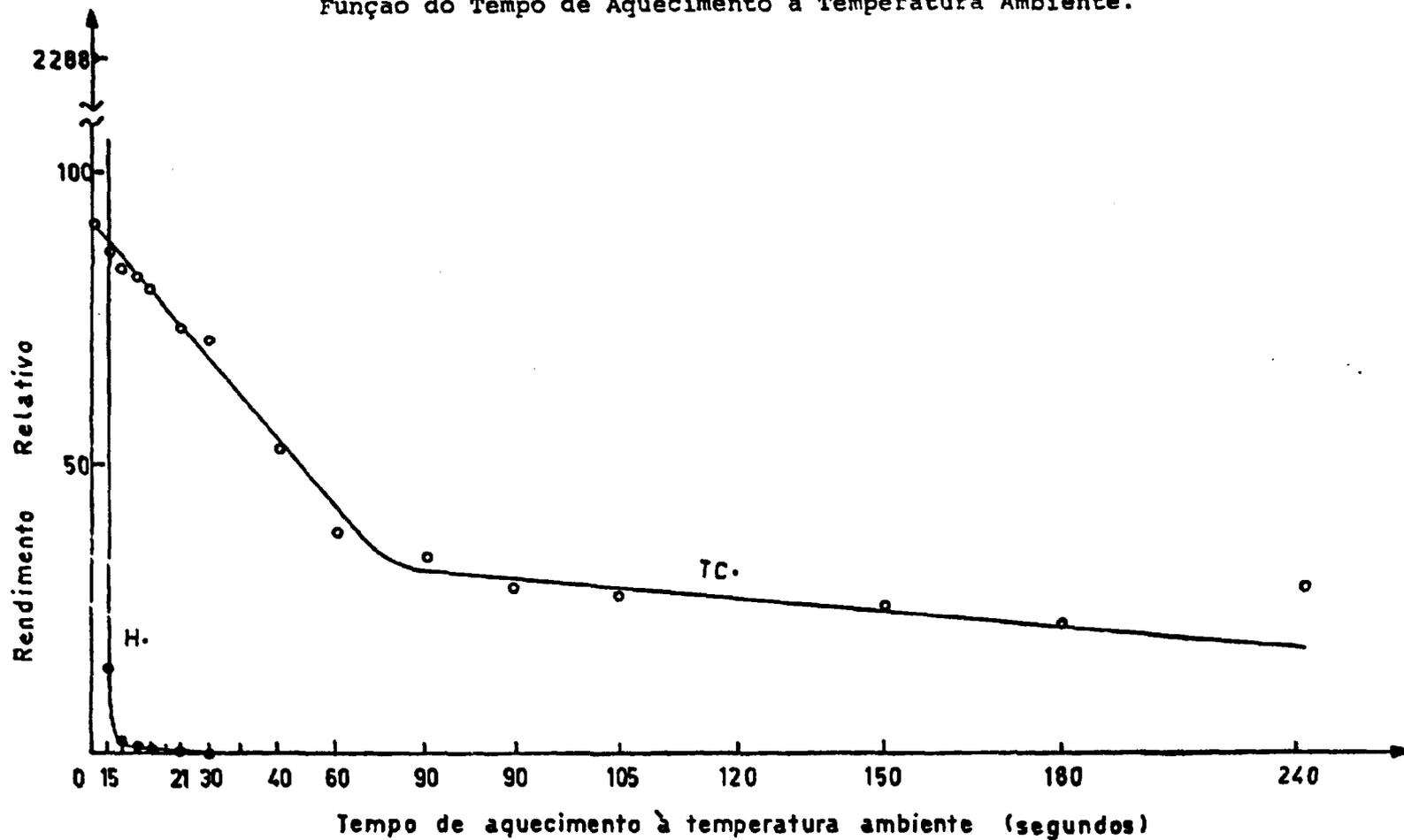
É interessante notar que, após o desaparecimento total do (H.), o (TC.) continua decaindo, indicando que isto ocorre como consequência da reação com outras espécies.

TABELA V.6 - $RR_{(H.)}$ e $RR_{(TC.)}$, em Função do Tempo de Aquecimento à Temperatura Ambiente, Após a Radiólise do TC em P \bar{O} , a 77 K

Tempo de Aquecimento à Temperatura Ambiente (Segundos)	$RR_{(H.)}$	$RR_{(TC.)}$
0	2288	91,1
15	14,2	86,2
15	2,4	83,6
15	0,8	82,2
15	0,6	81,2
15 (*)	—	—
21	0,3	73,7
30	0,0	71,3
30 (*)	—	—
40	0,0	52,9
60	0,0	38,2
90	0,0	33,7
90	0,0	29,0
105	0,0	27,4
120 (*)	—	—
150	0,0	25,9
180	0,0	22,5
240	0,0	29,8
∞	0,0	0,0

(*) Não foi obtido o espectro RPE correspondente.

FIGURA V.5 - O Decaimento do (H•) e do (TC•), Formados na Radiólise do TC em P₆, a 77 K, em Função do Tempo de Aquecimento à Temperatura Ambiente.

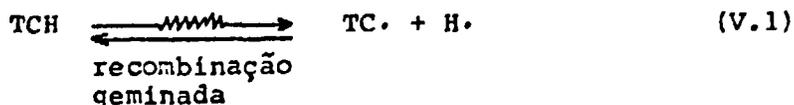


CAP.VV.4. DISCUSSÃO

Nos dois Capítulos anteriores observou-se a estabilização de elétrons formados na radiólise do solvente, a 77 K, que ocorre como consequência da presença de solutos. Esse processo de estabilização requer a presença de armadilhas fisicas, como íons de Na^+ , ou a presença de armadilhas químicas, como as moléculas de TC. No entanto, na radiólise do TC em pO , a 77 K, não se observa a estabilização de elétrons. O singlete observado no espectro RPE, corresponde à cisão homolítica de ligações, tais como: (C-H), (C-OH) ou (O-H).

As ligações (C-OH) existentes na molécula de TC se tornam sensíveis somente quando submetidas a doses maiores que 550 Gy⁽¹⁵⁾. Como a dose utilizada nos experimentos foi de apenas 30 Gy, como o radical (OH.) não é observado experimentalmente e como a presença do (H.) é detectada experimentalmente por RPE, a cisão homolítica de ligações (C-H) ou (O-H) são responsáveis pela observação do singlete no espectro RPE, as quais podem ocorrer, respectivamente, no C_{4a} e C_{5a} , ou nos oxigênios ligados ao C_{10} , C_{12} ou C_{12a} .

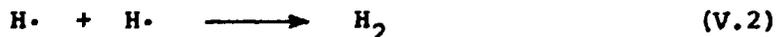
O estudo do decaimento cinético das espécies paramagnéticas observadas a 77 K, realizado neste trabalho, mostra que a ocorrência da reação de recombinação geminada entre o (H.) e o (TC.), nas primeiras cinco horas após a radiólise, é responsável pelo decaimento da maior parte dessas duas espécies, indicando que ambas se formam como consequência da absorção direta da energia pela molécula do TC:



onde TCH, representa a molécula do TC. Portanto a cisão homolítica de ligações (C-H) ou (O-H) ocorre como consequência da interação direta da radiação gama com a molécula do TC, a 77 K. É interessante notar que a maioria dos (H.) não conseguem difundir porque a energia cinética não é suficiente ou porque o estado policristalino do TC em pó não permite.

Porém, no intervalo de tempo entre cinco horas e sessenta horas após o término da irradiação da amostra, o (H.) reage preferencialmente com outro (H.) ao invés de reagir com o (TC.), indicando que nem todos os (H.) formados na reação V.1 se recombinam com o (TC.) geminado, mas apenas alguns (H.) conseguem difundir.

O fato desses poucos (H.) difundirem e reagirem preferencialmente com outros (H.), pode indicar que cada colisão entre dois (H.) resulta em uma reação, enquanto que para o (H.) reagir com o (TC.) é preciso colidir com uma região específica deste radical, o qual apresenta o mesmo tamanho da molécula do TC. Assim a reação V.2 ocorre preferencialmente em relação à reação V.3, nesse intervalo de tempo, porque a frequência de colisão efetiva é maior para o (H.):



É interessante notar que, após decorridas sessenta horas do término da irradiação da amostra, quando as concentrações das espécies paramagnéticas se tornam pequenas, as

CAP.V

velocidades instantâneas de decaimento para o (H.) e para o (TC.) se tornam constantes e a relação entre elas é igual a três, indicando que as reações V.2 e V.3 ocorrem com a mesma velocidade. Então, as probabilidades do (H.) reagir com o (TC.) ou com outro (H.) são iguais e pequenas porque as frequências de colisão efetiva, entre os dois (H.) e entre um (H.) e um (TC.), também são iguais e pequenas.

Quando se fornece energia para o (H.), aquecendo-se a amostra por alguns segundos à temperatura ambiente, observam-se os seguintes fatos: a) a recombinação geminada entre o (H.) e o (TC.) não ocorre; b) o (H.) difunde e reage preferencialmente com outro (H.), porque a frequência de colisão efetiva é maior com outro (H.) do que com o (TC.); c) as velocidades instantâneas de decaimento do (H.) e do (TC.) se tornam menores, quando as concentrações dessas espécies se tornam pequenas, indicando, novamente, que o fator de colisão é importante no decaimento das espécies formadas na radiólise do TC em pó, a 77 K; d) o (H.) é capaz de abstrair outro átomo de hidrogênio do grupo (-CH₃) ligado ao C₆, produzindo um tripleto no espectro RPE, a 77 K.

Esses fatos mostram que o (H.) não consegue difundir após a radiólise do TC em pó, a 77 K, porque a maioria se forma com energia cinética insuficiente. Mas quando (H.) conseguem difundir, observa-se que a frequência de colisão efetiva é um fator importante no decaimento das espécies.

Considerando que os resultados experimentais ob

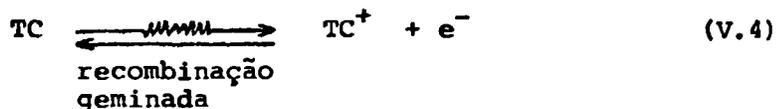
tidos por Dziegielewski e colaboradores, na radiólise das tetraciclinas em pó, a 77 K, mostram a interdependência dos âtomos que constituem a molécula do TC⁽¹⁵⁾; considerando que essa molécula contém um anel benzênico e o tolueno é um excelente capturador de energia de excitação ("excitation scavenger")⁽³⁷⁾; considerando que Holland e colaboradores constataram que as tetraciclinas são muito resistentes a altas doses, assim como 1000 Gy, uma vez que tanto as atividades antibióticas como os grupos cromóforos não são alterados⁽²⁴⁾; pode-se supor que a maior parte da energia proveniente da radiação gama, da ordem de 3×10^{10} kcal/mol, pode ser distribuída por toda a molécula do TC, causando apenas excitação e, somente uma pequena parte dessa energia é utilizada para romper a ligação (R-H), cuja energia necessária é cerca de 100 kcal/mol, formando (H·) com pequena energia cinética.

Mas como a relação entre a energia fornecida pela radiação gama e a necessária para romper essa ligação (R-H) é da ordem de 3×10^8 vezes, se faz necessário considerar outros aspectos, para explicar porque os (H·) se formam com energia insuficiente para difundir.

Quando se faz as mesmas considerações para o elétron, com relação à energia da radiação gama e os potenciais de ionização dos átomos que constituem a molécula do TC, chega-se à conclusão que também há um grande excedente de energia, da ordem de 9×10^4 vezes, porque o maior valor do potencial de ionização, encontrado entre os átomos que constituem a molécula do TC, é de 14,7 ev e corresponde ao átomo de nitrogênio.

Por isso, os elétrons se formam na radiólise do TC em pó, a 77 K, como consequência da transferência direta da energia da radiação gama para os átomos, a qual é suficiente para ionizá-las. Mas é interessante observar que, embora os elétrons se formem, não são estabilizados pela molécula do TC, quando se encontra no estado policristalino.

Assim, se os elétrons formados como consequência da interação direta da radiação gama com as moléculas de TC, possuírem energia cinética insuficiente para vencer a atração entre as cargas opostas, ocorrerá a recombinação geminada com o cátion TC^+ :



e não serão observados por RPE.

Mas se a energia cinética dos elétrons for maior do que a energia envolvida na atração entre as cargas opostas, esses elétrons podem difundir e reagir com outras espécies presentes. Neste caso, espera-se observar o elétron por RPE porque as moléculas do TC são armadilhas químicas para o elétron. Portanto o elétron também se forma com energia cinética insuficiente para difundir.

Concluindo: na radiólise do TC em pó, a 77 K, a reação principal que ocorre, tanto com o elétron como com o (H.), é a recombinação geminada com o cátion (TC^+) e com o radical ($TC\cdot$), respectivamente. Essa reação de recombinação gemi

nada é responsável tanto pelo decaimento do (H.) e do (TC.) co
mo pela impossibilidade de observar os elétrons por RPE.

CAPÍTULO VI

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No presente trabalho estudou-se a radiólise do TC em pó, dissolvido em álcool benzílico e em soluções aquosas, a 77 K, respectivamente, nos Capítulos V, IV e III. Os resultados experimentais mostraram que quando o TC é dissolvido em soluções aquosas aeradas alcalinas ou em álcool benzílico, observa-se o (e^-_{obs}) por RPE, após a radiólise a 77 K. O elétron formado como consequência da interação direta da radiação gama com o solvente, difunde e é capturado pelas moléculas do TC ou por um produto de degradação do TC, como também pode ser armadilha do pelos íons Na^+ . Por outro lado, quando o TC em pó é irradiado, a 77 K, observa-se também o (e^-_{obs}) por RPE, não como consequência da reação de captura do elétron pelo TC, mas como consequência da cisão homolítica de ligações (C-H) ou (O-H) existentes na molécula do TC. A radiação gama interage diretamente com o TC em pó, transferindo energia suficiente para romper as ligações.

É interessante observar que, embora as amostras tenham sido irradiadas com a mesma dose, a reação de captura do elétron depende do estado físico em que se encontra o solvente. Assim, na radiólise do TC em pó, a 77 K, também se formam elétrons, mas não são capturados pelas moléculas do TC. Provavelmente, as reações que ocorrem antes da radiólise, entre o TC e o solvente podem, de alguma forma, favorecer a reação de captura de elétrons.

Essas reações que ocorrem antes da radiólise, cer

CAP. VI

tamente dependem do estado físico em que se encontra o solvente. Por exemplo, em AB ou em soluções aquosas, além de o TC estar solvatado pelas moléculas do solvente, pode se dissociar como também reagir, à temperatura ambiente. Mas essas reações químicas cessam quando essas amostras são solidificadas a 77 K. Por outro lado, essas reações não ocorrem quando a amostra de TC em pó é submetida a essas temperaturas, porque o estado policristalino não se altera.

Na radiólise do álcool benzílico contendo TC, a 77 K, não se encontrou nas referências bibliográficas consultadas nenhuma reação entre o TC e o AB. Mas na radiólise de soluções aquosas aeradas alcalinas contendo TC, a 77 K, a reação de captura de elétrons é favorecida pelo aumento da $[OH^-]$. A reação química que ocorre entre o TC e os íons OH^- , antes da radiólise, pode produzir o iso-TC^(11,26,66) ou um outro composto⁽⁶⁹⁾, que possuem quatro átomos de oxigênio os quais são capazes de capturar elétrons e conseqüentemente o espectro RPE consiste de um singlete; enquanto que a molécula do TC apresenta, apenas, dois oxigênios cetônicos os quais são capazes, também, de capturar elétrons e produzir um singlete no espectro RPE.

Considerando que o TC também pode capturar elêtrons e produzir um singlete no espectro RPE correspondente, as reações que ocorrem com o TC, antes da radiólise, quando é dissolvido em soluções, podem explicar porque o TC em pó não captura elêtrons. Mas, também pode-se supor outros fatores intrínsecos ao estado físico da amostra, uma vez que na radiólise do TC em pó,

CAP. VI

a 77 K, o elétron não é capturado, mas na radiólise do AB ou de soluções alcalinas, contendo TC como soluto, a 77 K, os elétrons são capturados pelo soluto TC.

Portanto é interessante se discutir alguns aspectos energéticos envolvidos na radiólise desses três sistemas que contêm TC, a 77 K, os quais podem influenciar o comportamento das espécies formadas e podem estar relacionados com o estado físico do solvente. Se a energia proveniente da radiação gama se concentrar em uma única parte da molécula do solvente, ligações químicas são rompidas e as espécies se formam com um grande excesso de energia, podendo difundir, por esta razão, com velocidades próximas à da luz. Mas, se de alguma forma, essa energia pode ser distribuída por toda a molécula e/ou para as outras moléculas, através da estrutura cristalina do solvente, a probabilidade de as ligações químicas romperem é menor e, quando isso ocorre, as espécies podem se formar com energia cinética insuficiente para difundirem, recombinação-se com a espécie geminada.

Na radiólise do TC em pó, a 77 K, um dos radicais que se forma como consequência da cisão homolítica de ligações (C-H) ou (O-H), o (H·), não possui energia cinética suficiente para difundir através da matriz, embora haja um grande excesso de energia, da ordem de 3×10^8 vezes maior do que a necessária para romper uma ligação (C-H) ou (O-H). Portanto, de alguma forma, esse excesso de energia é distribuído, de tal maneira que é suficiente para romper essas ligações, mas não é suficiente para que as espécies formadas, como consequên

CAP.VI

cia da interação direta da radiação gama com a molécula do TC, possam difundir e, desta forma, se recombinaem.

Essa idéia de distribuição da energia, a qual pode explicar o fato de a maioria das espécies paramagnéticas se formarem com energia cinética insuficiente para difundirem, na radiólise do TC em pó, a 77 K, é apoiada pelo fato de os átomos que constituem a molécula do TC serem interdependentes. Dziegielewski e colaboradores⁽¹⁵⁾ constataram que a presença ou a ausência de alguns átomos ligados aos quatros anéis, fazem com que as sensibilidades radiolíticas das ligações (C-OH) se alterem. Também, constatou-se experimentalmente que o anel benzênico, onde há três duplas ligações alternadas entre os átomos de carbono, é capaz de distribuir a energia sem ocorrer a ruptura de ligações químicas⁽³⁷⁾. Em geral, compostos com essa característica são excelentes "excitation scavengers" (capturadores de energia de excitação) e são utilizados na investigação de mecanismos de reações que ocorrem em química das radiações.

Afirmar qual o fator principal que faz com que a energia da radiação seja distribuída na radiólise do TC em pó, a 77 K, a partir dos resultados experimentais obtidos neste trabalho, é impossível, uma vez que envolve o conhecimento do mecanismo pelo qual a energia de excitação é distribuída e o equipamento utilizado foi o espectrômetro de RPE, que apenas permite investigar as espécies paramagnéticas.

Mas é importante se conhecer porque somente uma pequena parte da energia proveniente da radiação, é responsá-

vel pela ruptura das ligações químicas, a qual pode revelar características do estado sólido. Por exemplo, como o estado sólido se comporta diante de um grande excesso de energia ? Qual o mecanismo responsável pela excitação das moléculas e pela distribuição da energia ? De que forma uma molécula de TC e o conjunto dessas moléculas podem distribuir um grande excesso de energia, sem que haja grandes alterações químicas ? Respondendo-se a essas indagações sabe-se porque o TC é resistente à radiação gama. Holland e colaboradores⁽²⁴⁾ constataram que as tetraciclínas são muito resistentes a altas doses, assim como 1×10^{-3} MGy, uma vez que tanto as atividades antibióticas como os grupos cromóforos não são alterados. Também, Andrade e Silva constatou que quando o TC em pó é irradiado com doses de até $77,0 \times 10^{-2}$ MGy, as propriedades extratoras não são alteradas⁽⁴⁾.

A maioria do (H.) formado na radiólise do TC em pó, a 77 K, não consegue difundir, recombinando-se com o radical geminado (TC.). Há duas razões que podem explicar esse fato, uma delas é que o (H.) pode ser formado com energia cinética insuficiente para difundir e, neste caso, é interessante saber como a energia proveniente da radiação gama é distribuída; a outra razão é que o estado físico da amostra não permite que o (H.) difunda.

Mas quando se fornece energia ao (H.), formado na radiólise do TC em pó, a 77 K, aquecendo-se a amostra por alguns segundos, observam-se reações de recombinação de radicais, tais como reações com outro (H.) e com o radical (TC.) e rea

CAP. VI

ções de abstração do átomo de hidrogênio do grupo (C_6-CH_3) do TC, com formação do radical ($CH_2\cdot$), indicando que o (H.) difunde através do TC em pó, a 77 K, quando de alguma forma dispõe de energia cinética.

Quando se irradia, a 77 K, uma amostra de AB ou uma solução alcalina, as quais contêm TC como soluto, observa-se que tanto o elétron como (H.) são formados com energia suficiente para difundir e reagir com os solutos presentes.

Essa diferença de comportamento entre o TC em pó, o AB e a água, a 77 K, com relação à energia cinética das espécies formadas, pode ser associada às diferentes características físicas das amostras, uma vez que as amostras de AB e de água são líquidas à temperatura ambiente, mas se solidificam a 77 K; enquanto que o TC em pó se encontra no mesmo estado polícristalino nessas duas temperaturas.

Plonka e Szajdzinska-Pietek⁽⁵⁰⁾ constataram que o decaimento térmico das espécies formadas na radiólise de um solvente, que se encontra no estado vítreo, a 77 K, ocorre próximo às temperaturas de mudança de fase, indicando a influência da estrutura cristalina na difusão das espécies.

Dos resultados experimentais obtidos nos três sistemas em estudo, observou-se que as espécies formadas na radiólise do TC em pó, do AB e de soluções aquosas, a 77 K, podem difundir através da matriz e reagir com as espécies presentes, se de alguma forma adquirirem energia cinética suficiente. Por

CAP.VI

isso, é interessante discutir quais os fatores que afetam a difusão das espécies formadas na radiólise do solvente, a 77 K.

Na radiólise de soluções alcalinas contendo TC como soluto, a 77 K, através dos valores das constantes de velocidade para as reações do elétron com as armadilhas físicas e químicas, obtidos neste trabalho, e com o valor da constante de velocidade para a reação do elétron com o solvente (Veja Tabela III.14 na página 92) ($k_{\text{arm.física}} = 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{arm.química}} = 1,8 \times 10^{10} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, $k_{\text{H}_2\text{O}} = 2,0 \times 10^7 \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$), conclui-se que os solutos ocupam posições diferentes da do solvente. Assim os solutos não fazem parte da estrutura cristalina do solvente mas se localizam em canais formados pelas moléculas de água, por onde os elétrons podem difundir e reagir com esses solutos (20,38,71). A presença desses solutos em posições diferentes daquela ocupada pelas moléculas de água, isto é, em canais formados pelas moléculas do solvente, por um lado, impede que o elétron difunda por uma distância ainda maior porque os solutos reagem com o elétron, mas por outro lado torna possível determinar a sua reatividade.

Na radiólise do AB contendo TC como soluto, a 77 K, foi possível determinar a distância que as espécies paramagnéticas percorrem, em termos do número de moléculas do solvente. Assim o (H.) colide com 95 moléculas de AB antes de reagir com o TC, enquanto que o elétron colide com 995 moléculas de AB antes de reagir com o TC. A distância percorrida pelo (H.) na matriz do AB, a 77 K, quando comparada com aquela percorrida na matriz do neo-pentano, a 77 K, indica que a estrutura

CAP. VI

ra cristalina do AB não favorece a migração do (H.) como favorece a estrutura cristalina do neo-pentano.

Também observou-se que 20% dos (H.) formados na radiólise do AB, a 77 K, reagem preferencialmente com o TC enquanto que 80% reagem exclusivamente com o AB. Uma explicação plausível para este fato pode ser dada em função da energia potencial máxima dos canais existentes na estrutura cristalina do AB. Miyazaki⁽³⁸⁾ relacionou a energia potencial máxima (E_{pm}) desses canais, por onde as espécies podem difundir, com a energia inicial E do (H.) e com o ângulo de incidência (θ) na canalização. Constatou, também, que quanto maior a E_{pm} , menor é a porcentagem das espécies que reagem com o solvente; isto é, a seletividade da reação entre as espécies que difundem e os solutos presentes é maior. Assim, 20% desses (H.) penetram em uma canalização, de tal maneira que: $E(\sin \theta)^2 < E_{pm}$, percorrendo uma determinada distância através de sucessivas colisões de relance com as paredes da canalização, que são formadas pelas moléculas do AB, até reagirem com uma molécula do TC. Mas 80% desses (H.), podem penetrar na canalização de tal maneira que: $E(\sin \theta)^2 > E_{pm}$ reagindo com as moléculas do AB na primeira colisão.

Portanto, o fato de o (H.) percorrer uma distância menor, através da estrutura cristalina do AB, a 77 K, do que a distância percorrida na matriz de neo-pentano, a 77 K, pode indicar que a $(E_{pm})_{AB} < (E_{pm})_{neo-pentano}$; isto é, $(E_{pm})_{AB} < 9,3$ kcal/mol, ou que a estrutura cristalina do AB apresenta canais cujo comprimento é menor que os canais existentes na estrutura cristalina do neo-pentano.

CAP.VI

Assim, a estrutura cristalina do AB, a 77 K, po de apresentar dois fatores intrínsecos, os quais não favorecem a migração das espécies. Esses fatores são os seguintes: o comprimento dos canais pode ser pequeno, ou a E_{pm} dos canais também pode ser pequena.

Na radiólise do TC em pó, a 77 K, foi observado que a maioria dos (H.) se recombina com o (TC.) geminado porque se forma com energia cinética insuficiente para difundir. A razão para tal fato parece estar relacionada com a capacidade do conjunto de moléculas do TC em pó poder distribuir a energia proveniente da radiação gama.

Portanto os fatores que poem influenciar a difusão das espécies, a 77 K, são os seguintes: a presença de solutos ou impurezas os quais não participam e nem alteram a estrutura cristalina do solvente; o comprimento dos canais existentes na estrutura cristalina do solvente; a energia cinética inicial das espécies e o ângulo de incidência na canalização. Todos esses fatores parecem, de uma forma ou de outra, estar relacionados com a estrutura cristalina do solvente.

Tanto a difusão como a reatividade das espécies paramagnéticas, o (H.) e o elétron, formadas na radiólise do solvente, a 77 K, estão intimamente relacionadas com as respectivas energias cinéticas, as quais dependem da capacidade de a estrutura cristalina do solvente distribuir ou não a energia proveniente da radiação gama.

A reatividade do (H.) foi observada na radióli

CAP. VI

lise do AB e do TC em pó, a 77 K. Na radiólise do AB, 20% dos (H.) reagem preferencialmente com o TC e 80% reagem somente com o AB. Na radiólise do TC em pó, a 77 K, a maioria dos (H.) se formam com energia cinética insuficiente para difundir, recombinando-se com o radical geminado (TC.). Mas quando os (H.) dispõem de energia cinética para difundir, reagem preferencialmente entre si.

O estudo da reatividade do elétron somente foi possível realizar na radiólise de soluções alcalinas contendo TC a 77 K. Nessas soluções o elétron reage preferencialmente com os solutos presentes, porque não fazem parte da estrutura cristalina da água, a 77 K. Mas, dos solutos presentes, o elétron reage preferencialmente com as armadilhas físicas, formadas pelos íons Na^+ , na presença de moléculas de TC que são armadilhas químicas para o elétron. A ordem de reatividade, a qual cresce na seguinte proporção: moléculas de água : armadilhas químicas : armadilhas físicas :: 1 : 900 milhões : 500 trilhões, foi obtida a partir das constantes de velocidade correspondentes às reações do elétron com as moléculas de água, com as armadilhas químicas e com as armadilhas físicas. A constante de velocidade correspondente à primeira reação foi obtida na literatura (Veja Tabela III.14 na página 92), mas as constantes de velocidade correspondentes às duas últimas reações foram obtidas, talvez pela primeira vez, neste trabalho, a partir das concentrações de armadilhas físicas calculadas por Raitsimring e colaboradores⁽⁵²⁾ em 1982.

Embora a reação entre o elétron e as armadilhas

físicas venha sendo estudada desde 1962 por vários pesquisadores^(10,23,28,30), não tem sido possível obter a constante de velocidade correspondente ($k_{\text{arm.física}}$) porque até então não se tinha calculado a concentração de armadilhas físicas presentes em soluções alcalinas. A partir de reações competitivas do elétron com essas armadilhas físicas e químicas, somente é possível determinar a relação: $(k_{\text{arm.química}} / k_{\text{arm.física}} [\text{armadilhas físicas}])^{(49)}$.

Quando Raitsimring e colaboradores calcularam a concentração de armadilhas físicas em soluções alcalinas, cuja concentração variou de 4N a 9N⁽⁵²⁾, tornou-se possível que, no presente trabalho, se determinasse o valor da constante de velocidade para a reação do elétron com as armadilhas físicas. O valor de $k_{\text{arm.física}} = 9,6 \times 10^{15} \text{ l mol}^{-1} \text{ s}^{-1}$, indica que o elétron é $5,3 \times 10^5$ vezes mais reativo com as armadilhas físicas do que com as armadilhas químicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ALBERT, A. & REES, C.W. Avidity of tetracycline for the cations of metals. Nature, 177:433-4, 1956.
2. ALBERT, A. Avidity of terramycin and aureomycin for metallic cations. Nature, 172:201, 1953.
3. ALGER, R.S.; ANDERSON, T.H.; WEBB, L.A. Irradiation effects in simple organic solids. J. Chem. Phys., 30(3): 695-706, 1959.
4. ANDRADE E SILVA, L.G. Estudo do efeito da radiação gama sobre a molécula de tetraciclina relativamente ao seu comportamento como agente complexante e extrator. São Paulo, 1982. (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP).
5. AUZINS, P.; ORTON, J.W.; WERTZ, J.E. Electron spin resonance studies of impurities in II-VI compounds. In: LOW, W. Paramagnetic resonance. New York Academic., 1963. v.1, p.100.
6. BACK, R.A.; CHERNIAK, E.A.; COLLINSON, E.; COPPER, W.; DAITON, F.S.; MEABURG, G.M.; MILLER, N.; STAFFORD, W.H.; SWAN, G.A.; TIMMONS, P.S.; WALKER, D.C.; WRIHGT, D. Chemical changes induced in organic systems by ionizing radiations. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the 2nd international conference, held in Geneva 1-13 Sep. 1958, v.29: chemical effects of radiation. Geneva, 1958. p.115-27.
7. BENSON, S.N. & HAUGEN, G.R. The mechanism of the high-temperature reactions between C_2H_2 and hydrogen. J. Phys. Chem., 71(13):4404-11, 1967.

8. EERSHON, M. & BAIRD, J.C. An introduction to electron spin resonance. New York, Benjamin, 1966.
9. BIELSKI, B.H.J. & GEBICKI, J.M. Atlas of electron spin resonance spectra. New York, Academic, 1967.
10. BLADAMER, M.J.; SHIELDS, L.; SYMONS, M.C.R. Unstable intermediates. Part XXIII. Solvated electrons: stabilization in aqueous alkaline-metal hydroxide glasses. J. Chem. Soc., :4352-7, 1964.
11. CLIVE, D.L.J. Chemistry of tetracycline. Q. Rev., 22: 435-57, 1968.
12. COLAIZZI, J.I. & KLINK, P.R. pH-Partition behavior of tetracyclines. J. Pharm. Sci., 58(10):1184-9, 1969.
13. CUNHA, I.I.L. Estudo do comportamento da tetraciclina como agente extrator de alguns produtos de fissão. São Paulo, 1983. (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP).
14. DZIEGIELEWSKI, J.D. Gamma radiolysis of tetracycline in solutions, 1. Basic chemical processes resulting from gamma irradiation in aqueous and methanolic tetracycline hydrochloride solutions. Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Chim., 25(2):131-42, 1977.
15. DZIEGIELEWSKI, J.; KALECINSKA, E.; JEROWZKA-TRZEBIATOWSKA, B.; KALECINSKI, J.; NAWOJSKA, J. Gamma radiolysis of tetracyclines in the solid state. Nukleonika, 23:209-19, 1978.
16. FERNANDES, L. Estudo de sistemas dosimétricos-sulfato ferroso-sulfato férrico, placas de vidro e soluções aquosas coloridas. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP).

17. FIGUEIREDO, A.M.G. Aplicação do método de radiorreagente na determinação de traços de chumbo. São Paulo, 1983. (Tese de Doutorado, IPEN-CNEN/SP).
18. FRIEDLANDER, G.; KENNEDY, J.W.; MILLER, J.M. Nuclear and radiochemistry. 2.ed. New York, John Wiley, 1964. p. 535-66.
19. FUKAYA, M.; WAKAYAMA, T.; MIYAZAKI, T.; SAITAKE, Y.; KURI, Z. Effect of matrix on the formation of solvent radicals in the radiolysis of alkanes in the solid state at 77 K. Bull. Chem. Soc. Japan, 46(4):1036-40, 1973.
20. GUEDES, S.M.L. Estudo da reação seletiva de abstração do átomo de hidrogênio na radiólise e na fotólise de misturas de alcanos a 77 K. São Paulo, 1978. (Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP).
21. HART, E.J. & BOAG, J.W. Absorption spectrum of the hydrated electron in water and in aqueous solutions. J. Am. Chem. Soc., 84(21):4090-5, 1962.
22. HELWING, J.T. & COUNCIL, K.A. SAS user's guide. Cary/North Caroline, 1979.
23. HENRIKSEN, T. Hydrogen atoms and solvated electrons in irradiated aqueous solutions at 77 K. Rad. Res., 23:63-77, 1964.
24. HOLLAND, J.; ANTONI, F.; GALATZEANU, J.; SCHULMAN, M.; KOZINETZ, C.J. Effect of gamma irradiation (^{60}Co) on the tetracyclines. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiosterilization of medical products proceedings of the symposium, held in Budapest 5-9 June 1967. Vienna, 1967. p.69-81.

25. KATO, M.; SAITAKE, Y.; MIYAZAKI, T.; KURI, Z. Energy transfer in the radiolysis of neopentane-alkane mixtures in solid phases at 77 K. Bull. Chem. Soc. Japan, 46(7): 2004-7. 1973.
26. KELLY, R.G.; FLOYD, H.A.; HOYT, K.D. Identification problems in metabolism of tetracycline antibiotics. In: HOBBY, G.L. ed. Antimicrobial agents chemotherapy proceed. of the sixth interscience conference on ... , held in Philadelphia, 26-28 october, 1966. Philadelphia, 1966. p.666-9.
27. KEVAN, L. Cation interactions of trapped electrons in irradiated alkaline ice. J. Am. Chem. Soc., 87(7):1481-3, 1965.
28. KEVAN, L. Ground state structure of trapped electrons in glassy matrices. In: NYGAARD, O.F.; ADLER, H.I.; SINCLAIR, W.K. eds. Radiation research proceedings of the fifth international congress, held at Seattle, Washington, 14-20 July, 1974. New York, Academic, 1975. p.406-14.
29. KINUGAWA, K.; MIYAZAKI, T.; HASE, H. Hydrogen atom abstraction reaction by H atom in γ -radiolysis and UV-photolysis of alkane mixtures at 4 K. Radiat. Phys. Chem., 10(5-6):341-7, 1977.
30. KROH, J. & STRADOWSKI, Cz. On electron trap depth in irradiated alkaline ice. Radiochem. Radioanal. Letters, 36(4-5):223-34, 1978.
31. LAGERCRANTZ, E. & YHLAND, M. Free radicals in aqueous alkaline solutions of tetracycline derivatives. Acta. Chem. Scand., 17(9):2568-70, 1963.
-

32. LE ROY, R.J.; SPRAGUE, E.D.; WILLIAMS, F. Quantum mechanical tunnelling in hydrogen atom abstraction from solid acetonitrile at 77-87 °K. J. Phys. Chem., 76(4): 546-51, 1972.
33. MASTERS, L.W. The application of the antibiotic tetracycline to chemical separations. Activation analysis section 1968-69. s.l; s.d. p.115-31. (NBS-Technical note-508).
34. MASTERS, L.W. The separation and determination of strontium-90 in environmental samples using tetracycline. Washington D.C., 1968. (Dissertation American University) apud MASTERS, L.W. The application of the antibiotic tetracycline to chemical separations. Activation analysis section 1968-69. s.l; s.d. p.115-31. (NBS-Technical note-508).
35. MAXWELL, D.C.; SMITH, P.J.A.; WILFORD, S.P. Stabilities of some alkaline earth chelates of tetracyclines. Nature, 198:577-8, 1963.
36. Mc MILLAN, J.A. Paramagnetismo eletronico. Washington , D.C. OEA, 1975.
37. MIYAZAKI, T. Excitation transfer in the radiolysis of alkane in the solid phase at 77 K. Int. J. Radiat. Phys. Chem., 8:57-70, 1976.
38. MIYAZAKI, T. The channeling of hot H atom in the radiolysis and photolysis of crystalline alkane. Bull. Chem. Soc. Japan, 50(6):1625-6, 1977.

39. MIYAZAKI, T.; GUEDES, S.M.L.; ANDRADE E SILVA, L.G.; FER
NANDES, L. Selective hydrogen atom abstraction by
hydrogen atoms in photolysis of cyclohexane-pentane
mixtures at 77 K. Bull. Chem. Soc. Japan, 50(1):301-2,
1977.
40. MIYAZAKI, T. & HIRAYAMA, T. Selective hydrogen atom ab-
straction by hydrogen atoms in photolysis and radiolysis
of neopentane-alkane mixtures at 77 K. J. Phys. Chem.,
79(6):566-70, 1975.
41. MIYAZAKI, T.; KASUGAI, J.; WADA, M.; KINUGAWA, K. Se-
lective hydrogen atom abstraction by H atoms in radiolysis
and photolysis at 77 K: decane-d₂₂, tetramethylsilane,
and xenon matrices. Bull. Chem. Soc. Japan, 51(6):1676-
84, 1978.
42. MIYAZAKI, T.; KINUGAWA, K.; EGUCHI, M.; GUEDES, S.M.L. Se
lective hydrogen atom abstraction by hydrogen atoms in
photolysis and radiolysis of alkane mixtures at 77 K.
Bull. Chem. Soc. Japan, 49(11):2970-6, 1976.
43. MIYAZAKI, T.; KINUGAWA, K.; KASUGAI, J. Selective for-
mation of solute radical by hydrogen atom in radiolysis
and photolysis of alkane mixtures at 77 K. Radiat. Phys.
Chem., 10(3):155-62, 1977.
44. MOAN, J. Formation and decay of trapped electrons in
frozen media. In: NYGAARD, O.F.; ADLER, H.I.; SINCLAIR,
W.K. eds. Radiation research proceedings of the fifth
international congress, held at Seattle, Washington 14-
20 July, 1974. New York, Academic, 1975. p.450-61.
-

45. NAMIKI, A.; NODA, M.; HIGASHIMURA, T. Trapped electrons and anions in rigid organic glasses at 4 °K. In: NYGAARD, O.F.; ADLER, H.I.; SINCLAIR, W.K. eds. Radiation Research proceed. of the fifth international congress, held at Seattle Washington 14-20 July, 1974 . New York, Academic, 1975. p.436-42.
46. O'DONNELL, J.H. & SANGSTERS, D.F. Principles of radiation chemistry. London Edward Arnold, 1970. p.80-95.
47. OLIVEIRA, P.M.C. Uma teoria matemática descreve as mudanças de fase: o exemplo da percolação. Ciência Hoje, 2(9):17-25, 1983.
48. PETRAUSKAS, R. Aplicação do agente complexante tetraciclina para separação de alguns elementos interferentes na análise por ativação do urânio. São Paulo, 1984. (Dissertação de Mestrado, IPEN-CNEN/SP).
49. PIKAEV, A.K.; ERSHOV, B.G.; MAKAROV, I.E. Influence of the nature of a matrix on the reactivity of electrons in irradiated systems. J. Phys. Chem., 79(26):3025-34, 1975.
50. PLONKA, A. & SZAJDZINSKA-PIETEK, E. Thermal decay paramagnetic species generated by γ -irradiation at 77 K of zinc chloride/hydrochloric acid glasses. Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Chim., 28(1):53-60, 1980.
51. POLEVOI, P. & PLONKA, A. ESR and optical absorption spectra of electrons trapped at 77 K in 6-20 M alkaline ices. Radiochem. Radioanal. Letters, 36(4-5):235-43, 1978.

52. RAITSIMRING, A.M.; RAPATSKII, L.A.; SAMOILOVA, R.I.; TSEVETKOK, Yu.D. Determination of the concentration of structural traps for stabilized electrons in alkaline glasses. High Energy Chem., 16:232-36, 1982.
53. RICHARDS, J.T. & THOMAS, J.K. Trapping of electrons in low-temperature glasses. A pulse radiolysis study. J. Chem. Phys., 53(1):218-24, 1970.
54. SAIKI, M.; NASTASI, M.J.C.; LIMA, F.W. Use of tetracycline as complexing agent in radiochemical separations. A review of work at IPEN. São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. Jul. 1982 (IPEN-Pub-44).
55. SAKAGUCHI, T.; TAGUCHI, K.; FUKUSHIMA, S.; OBI, N. Metal chelate compounds of tetracycline derivatives. Behavior of separated metal chelate compounds chlorotetracycline and oxytetracycline. Yakugaku Zasshi, 78:177-82, 1958. apud Chem. Abstr., 52:10990c, 1958.
56. SCHIFF, H.I. & STEACIE, E.W.R. The reactions of H and D atoms with cyclic and paraffin hydrocarbons. Canad. J. Chem., 29(1):1-12, 1951.
57. SILVA, J.J.R.F. & DIAS, M.H.M. Metal complexes of tetracycline I. Complexes with alkaline-earth and transition metal ions. Rev. Port. Quim., 14:159-69, 1972.
58. SMYTH, W.F.; JENKINS, T.C.; SMYTH, M.R.; BARRET, J.; SPRAKE, S. Acid-base equilibria in aqueous solutions of tetracycline hydrochloride. Acta. Chem. Scand., B32:131-6, 1978.
59. SOKOLOSKI, T.D.; MITSCHER, L.A.; YUEN, P.H.; JUVARKAR, J. V.; HOENER, B. Rate and proposed mechanism of anhydro-tetracycline epimerization in acid solution. J. Pharm. Sci., 66(8):1159-65, 1977.

60. SPITSYN, V.I.; YURIK, T.K.; BARSOVA, L.I. Atomic hydrogen in γ -irradiated hydroxides of alkaline-earth elements. Bull. Acad. Sci. USSR. Sér. Sci. Chim., 30(4):672-7, 1982.
61. SPRAGUE, E.D. & WILLIAMS, F. Evidence for hydrogen atom abstraction by methyl radicals in the solid state at 77 K. J. Am. Chem. Soc., 98(3):787-8, 1977.
62. STEPHENS, C.R.; CONOVER, L.H.; HOCHSTEIN, F.A.; REGNA, P. R.; PILGRIM, F.J.; BRUNINGS, K.J.; WOODWARD, R.B. Terramycin VIII. Structure of aureomycin and terramycin. J. Am. Chem. Soc., 74:4975-6, 1952.
63. STRADOWSKI, C. The influence of electron acceptor on the rate of photobleaching, of electrons trapped in alkaline ice. Bull. Acad. Pol. Sci. Sér. Sci. Chim., 27(12):919-26, 1979.
64. SYMONS, M.C.R. Electron-loss and electron capture processes in irradiated systems. Pure Appl. Chem., 53:223-38, 1981.
65. TRUONG, T.B. Electron traps in irradiated alkaline glasses at 77 K studied by stimulated luminescence. J. Phys. Chem., 67(5):1957-63, 1977.
66. VEJ-HANSEN, B. & BUNDGARD, H. Kinetic study of factors affecting the stability of tetracyclines in aqueous solution. Arch. Pharm. Chem. Sci., 6:201-14, 1978.
67. VOGEL, I.A. Análise orgânica qualitativa. Rio de Janeiro, Ao Livro Técnico, 1971. v.1; p.20.
68. WAKAYAMA, T.; MIYAZAKI, T.; FUEKI, K.; KURI, Z. Selective hydrogen atom abstraction by hydrogen atoms in neopentane-

- alkane mixtures at 77 K. J. Phys. Chem., 77(19):2365-6, 1973.
69. WALLER, C.W.; HUTCHINGS, B.L.; GOLDMAN, A.A.; WOLF, C.F.; BROSCHARD, R.W.; WILLIAMS, J.H. Degradation of aureomycin. IV. Desdimethyl-aminoaureomycin acid. J. Am. Chem. Soc., 74:4979-80, 1952.
70. WEAST, R.C. CRC handbook of chemistry and physics. Cleveland, Ohio, 1977.
71. WICKOFF, R.W.G. Crystal structures. 2ed. New York, John Wiley, 1965. v.1, p.323-5.
72. WYARD, S.J. Electron spin resonance spectroscopy. In: WYARD, S.J. Solid state biophysics. New York, Mc Graw Hill, 1969. p.1-39.
73. ZIMBRICK, J. & KEVAN, L. Evidence for trapped dielectrons in ice. J. Am. Chem. Soc., 89(10):2483-4, 1967.
-