



UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR

C. P. 369 — SÃO CARLOS - SP — CEP 13560 — BRASIL

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS

RADIOLISE- γ DA QUINOLINA

Eny Maria Vieira

Dissertação de Mestrado apresentada
ao Instituto de Física e Química de
São Carlos, para a obtenção do título
de Mestre em Química Analítica.


Orientador: Prof.Dr. José Talamoni

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA E FÍSICA MOLECULAR


São Carlos, Junho de 1989

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE
Eny Maria Vieira APRESENTADA
AO INSTITUTO DE FÍSICA E QUÍMICA DE SÃO CARLOS, DA UNIVERSI
DADE DE SÃO PAULO, EM 24 DE agosto DE 1989.

COMISSÃO JULGADORA:



Dr. José Talamoni Orientador



Dr. Bohdan Matvienko Sikar



Dr. João Batista Fernandes

Ao meu filho George Au-
gusto, pela compreen-
são, carinho e amor.

Aos meus sobrinhos Mariana, Bárbara, Rodolfo e Gabriel, por me fazerem acreditar em um mundo melhor.

Aos meus pais Gentil e Hilda,
que com amor e sacrificio
souberam me apoiar e
dar exemplo de perseverança
e honestidade.

Aos meus irmãos, Elza, José, Fátima, Gilza e Dagma;
aos meus cunhados Núbia e Pedro, pelo incentivo, amizade e apoio.

Ao meu orientador Prof.
Dr. José Talamoni, pela
atenção e dedicação.

AGRADECIMENTOS

- À Deus pela vida, saúde e perseverança.
- Ao Prof. Dr. José Talamoni pela orientação e amizade.
- À EMBRARAD (Empresa Brasileira de Radiação), pelas irradiações efetuadas.
- Ao pessoal do CENA (Centro de Energia Nuclear na Agricultura) - Piracicaba, em especial ao Luiz Anselmo Lopes, pela colaboração e atenção constantes.
- Ao Paulo Jorge Marques Cordeiro pelas análises cromatográficas.
- Aos colegas do grupo de Radioquímica e Química Ambiental pela agradável convivência.
- Aos colegas Ana Pucci e Mauro Roberto Fernandes pela amizade e esmero na confecção dos desenhos.
- À Maria Diva Landgraf pelo incentivo, amizade e sobretudo pela grande ajuda na confecção da tese.
- À nossa secretária Eliana Aparecida Barion Vidal, pela sua constante colaboração e solicitude no decorrer deste trabalho.
- Às bibliotecárias do DQFM pela atenção constante.
- Ao Luiz Henrique Barra e à Olga pela simpatia e dedicação.
- Aos funcionários do DQFM, especialmente ao Benedito de Souza Moraes Neto, Carlos Talhati e Mercedes Costa Dillei pela colaboração e amizade.
- Às minhas amigas Marilisa Conti, Eliane Matute Soares, Angela Márcia Derigi e em especial à Maria Tereza do Prado Gambardella, pelo apoio e amizade.
- Aos meus professores de graduação, que muito me incentivaram, Fuad Haddad e Lázaro Moscardine D'Assunção.
- À minha família, em especial à mãe pelo carinho, apoio e compreensão em todas as horas difíceis, principalmente por cuidar de meu filho.

- Ao Fernando pela convivência e incentivo durante a realização deste trabalho.
- Ao Rui Roberto Casale pelo capricho na datilografia.
- A todos os colegas que direta ou indiretamente contribuíram na elaboração deste trabalho, em especial a Nilva Ré Popi pelo estímulo e amizade.
- A Mabel Maria Rodrigues pela colaboração.
- Ao CNPq, CAPES e FAPESP pelo apoio financeiro.
- A Ana Maria de Souza pelo incentivo e amizade.

Í N D I C E

LISTA DE FIGURAS	iii
LISTA DE TABELAS	v
RESUMO	vi
ABSTRACT	vii

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. HISTÓRICO	1
2. FONTES DE RADIAÇÃO	3
2.1 - Efeito fotoelétrico	6
2.2 - Efeito Compton	6
2.3 - Efeito de produção de pares	8
2.4 - Usos da radiação na indústria	9
2.4.1 - Esterilização através de radiação	10
2.4.2 - Irradiação de alimento	11
2.4.3 - Controle de insetos	12
2.4.4 - Inibição de germinação.....	12
2.4.5 - Esterilização de drogas e produtos farmacêu ticos	12
3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE QUINOLINA	13
3.1 - Ocorrência e isolamento	13
3.2 - Síntese de quinolina	14
3.3 - Síntese de Skraup	15
3.4 - A quinolina na natureza	17
3.5 - Propriedades físicas da quinolina	18
3.6 - Propriedades químicas da quinolina	19
3.6.1 - Formação de sal	19
4. OBJETIVO	20

CAPITULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

1. PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES UTILIZADOS	22
1.1 - Quinolina	22
1.2 - Isopropanol	22
2. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE QUINOLINA	23
3. UNIDADES RADIOLÓGICAS	23
4. CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS	23
5. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS	24
5.1 - Fontes de irradiação	24
5.1.1 - Fonte de cobalto-60 do CENA - Piracicaba	24
5.1.2 - Fonte de cobalto-60 da EMBRARAD - Cotia-SP ..	24
5.2 - Cromatógrafo gasoso capilar acoplado a detector <u>se</u> letivo de massa (CG/EM)	24

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÃO

1. METODOLOGIA DE IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS	25
1.1 - Quinolina irradiada a 3×10^5 Gy	31
1.2 - Quinolina irradiada a 2×10^4 e 5×10^5 Gy	52

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO	56
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	58
OUTRAS REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS CONSULTADAS	60

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema geral de formação de produtos estáveis a partir da ionização da matéria	2
Figura 2 - Esquema de desintegração simplificado do cobal <u>t</u> o-60	4
Figura 3 - Efeito fotoelétrico	6
Figura 4 - Efeito Compton	7
Figura 5 - Produção de pares	9
Figura 6 - Cromatograma da quinolina irradiada a 3×10^5 Gy ..	28
Figura 7 - Fragmentograma de íons totais da quinolina irradiada a 3×10^5 Gy	29
Figura 8 - Espectro de massa dos 3 compostos mais prováveis e listagem dos dez com maior grau de semelhança ...	30
Figura 9 - Espectro de massa dos picos de 1 a 4 da figura 7	34
Figura 10 - Espectro de massa dos picos de 5 a 8 da figura 7	35
Figura 11 - Espectro de massa dos picos de 8 a 12 da figura 7	37
Figura 12 - Espectro de massa dos picos de 13 a 16 da figura 7	38
Figura 13 - Espectro de massa dos picos de 17 a 20 da figura 7	45
Figura 14 - Espectro de massa dos picos de 21 a 24 da figura 7	46
Figura 15 - Espectro de massa dos picos de 25 a 18 da figura 7	47
Figura 16 - Espectro de massa dos picos de 29 a 30 da figura 7	48
Figura 17 - Fragmentograma de íons totais da quinolina irradiada com 5×10^4 Gy	51

Figura 18 - Espectro de massa dos picos de 1 a 4 da figura 17	53
Figura 19 - Espectro de massa dos picos de 5 a 8 da figura 17	54
Figura 20 - Espectro de massa dos picos de 9 a 13 da figura 17	55

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns isótopos radioativos	4
Tabela 2 - Propriedades físicas da quinolina	19
Tabela 3 - Compostos mais prováveis dos picos de 1 a 8 apresentados na figura 7	36
Tabela 4 - Compostos mais prováveis dos picos de 9 a 16 apresentados na figura 7	39
Tabela 5 - Compostos mais prováveis dos picos de 17 a 23 da figura 7	44
Tabela 6 - Compostos mais prováveis dos picos de 24 a 30 da figura 7	49
Tabela 7 - Compostos mais prováveis dos picos de 1 a 13 apresentados na figura 17	52

R E S U M O

Nos últimos 20 anos o efeito da radiação- γ proveniente da desexcitação do cobalto-60 tem sido um assunto muito discutido sob o aspecto de seu uso e seus efeitos ionizantes sobre a matéria. Porém em se tratando da irradiação de compostos orgânicos ainda há poucos trabalhos, principalmente quando se fala de um composto aromático em meio alcoólico.

O maior uso da radiação- γ ainda é na área de alimentos, medicina e na indústria, principalmente na esterilização de materiais cirúrgicos e outros.

Neste trabalho fez-se um estudo da estabilidade química e radiolítica dos produtos formados durante a irradiação de quinolina em meio isopropanólico. As doses variam de 2×10^4 a 3×10^5 Gy e a concentração das amostras foi de 1:1 V/V.

Foi observado um efeito significativo para as doses altas sendo que para doses baixas o efeito predominou sobre o solvente, originando hidrocarbonetos poliméricos de cadeias longas.

A técnica utilizada na identificação dos produtos formados foi a cromatografia gasosa capilar acoplada à espectrometria de massa (CG/EM). Usou-se uma coluna capilar de sílica fundida de 25m de comprimento, 0,2mm de diâmetro interno, recoberta com um filme de 0,33 μ m constituído de 5% fenil metil silicone entrecruzada.

A B S T R A C T

In the last twenty years, the ionizing effects on matter of γ rays from Co-60 has been widely discussed.

However when one considers organic compounds, mainly aromatic ones, results are scarce, particularly when in alcoholic solution.

The main uses of γ -radiation is recognized as being strong in industry and medicine, particularly for sterilization of surgical materials.

In this work we studied the chemical and radiolytic stability of products by radiation from quinolin in isopropanol solution. Doses were from 2×10^4 to 3×10^5 Gy and concentration in the samples was 1:1 by volume.

We have observed significant effects for high radiation doses. Lower doses affected the solvent with the production of long polymeric hydrocarbons.

Products formed were characterized by capillary gas chromatography coupled to mass spectrometry (CG/MS). We have used a fused silica capillary column 25m long, 0,2mm internal diameter, covered by a film of cross-linked 5% phenylmethyl-silicone 0,33 μ m thick.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1. HISTÓRICO

A química de radiações originou-se com a descoberta dos raios-X por Röntgen em 1895 e da radioatividade por Becquerel no ano seguinte.

Estas descobertas seguidas de efeitos observados em tubos de descarga e sais de urânio respectivamente, conduziram a estudos da penetração de radiação ionizante em materiais opacos e utilização dos mesmos para ativar emulsões fotográficas.

Para medir a intensidade de radiação através de um eletroscópio carregado foram usados raios-X e sais de urânio; esta medida foi efetuada medindo-se a razão de descarga do eletroscópio. Comparando a quantidade de ionização produzida por vários minerais e sais de urânio, Mme. Curie foi quem primeiro descobriu o polônio e rádio em 1898. A descoberta destes elementos e a isolação do rádio em uma quantidade apreciável, foi importante para o desenvolvimento da química de radiações.

Uma das primeiras reações a serem observadas e estudadas foi a ação da radiação do rádio sobre a água. Curie e Debierne (1901) concluíram que o sal de rádio hidratado produzia gás continuamente, e Giesel (1902) observou a evolução do gás na solução aquosa de brometo de rádio. Ramsay e Soddy (1903) provaram que o gás envolvido era uma mistura de hidrogênio e oxigênio. Cameron e Ramsay (1907) chegaram à conclusão de que a ação da radiação podia ser análoga à decomposição eletrolítica da água. Os dados quantitativos sobre a decomposição da água, reportados por Ramsay e Soddy foram usados por Bragg (1907), e ele fez a primeira comparação entre os efeitos químicos e ionizantes das partículas- α . Bragg calculou que o número de moléculas de água decompostas foi aproximadamente igual ao número de íons que teriam sido produzidos no ar pela radiação. Três anos após Mme. Curie propôs que os efeitos primários de radiação de alta energia sobre algumas substâncias,

gerava a formação de íons, os quais são precursores de reações químicas (1,2).

A Química de Radiações pode ser definida como o estudo dos efeitos químicos produzidos em um sistema pela absorção da radiação ionizante. Nesta definição estão os efeitos químicos produzidos pela radiação de núcleos radioativos (α , β^- , β^+ e raios γ), por partículas carregadas de alta energia (e^- , p , d , etc.) e por radiação eletromagnética de comprimento de onda pequeno (raios-X com comprimento de onda menor que 250\AA , com uma energia maior que 50 eV), e fragmentos de fissão.

A radiação eletromagnética de grandes comprimentos de onda nas regiões do espectro de ultra-violeta e visível, podem também iniciar reações químicas, embora neste caso a ionização não ocorra, e a reação se processe através de espécies eletronicamente excitadas.

Em todos os casos citados, pode-se determinar as quantidades e os tipos de produtos formados.

O esquema da figura 1 mostra o processo (2).

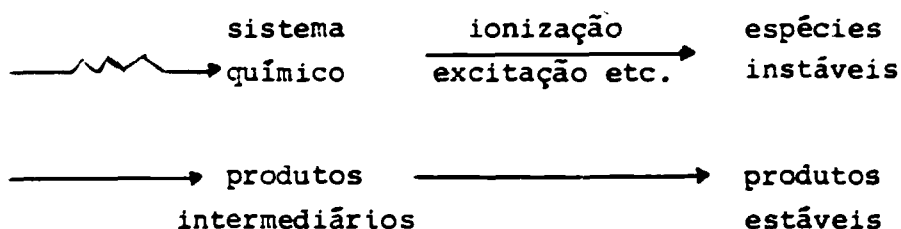


Fig. 1 - Esquema geral de formação de produtos estáveis a partir da ionização da matéria.

As espécies instáveis e os produtos intermediários são estudados por técnicas avançadas de alta resolução tais como: laser picosegundo (3), radiólise pulsada (4), aniquilamento de pósitrons (5), ressonância paramagnética de elétrons (6). Os produtos estáveis formados são separados por cromatografia gasosa com colu

nas capilares e cromatografia líquida de alta eficiência (7,8) e analisados através de técnicas espectrométricas (9).

A radiação usada para iniciar reações químicas e conduzir a produtos estáveis de interesse científico e tecnológico tem dado origem a vários campos de pesquisa, que são: polimerização de monômeros (10), radiólise de compostos aromáticos (10, 11), degradação controlada e entrecruzamento de polímeros (12). Na agroquímica tem também grandes aplicações tais como esterilização de insetos, conservação de alimentos e controle da produção industrial (13). Nos últimos anos com os avanços da medicina a radiação tem tido um papel muito importante, tanto no tratamento de tumores malignos como esterilização de material.

2. FONTES DE RADIAÇÃO

As fontes utilizadas na Química de Radiações são de dois tipos: a) Isótopos radioativos naturais e artificiais, b) Partículas aceleradas em máquinas (ex. aceleradores de elétrons).

Discutiremos com mais detalhes a seguir as do ítem "a" dando ênfase especial à radiação γ , por ser a de maior interesse devido a energia ser relativamente alta e grande poder de penetração. Na tabela 1 são listados alguns isótopos radioativos e as principais informações correspondentes a cada um deles (2).

Os fótons- γ são radiações eletromagnéticas provenientes de núcleos de átomos (desexcitação). A emissão dos mesmos se processa, geralmente após uma desintegração α ou β e corresponde a uma variação dos níveis de energia de um núcleo excitado do átomo. Esta mudança de estado pode se processar por uma cascata de fótons e neste caso, o espectro γ possui um certo número de raios. Um exemplo típico, com várias aplicações tanto na medicina como na indústria e pesquisa, é o cobalto-60. Na figura 2 é mostrado um esquema de desintegração simplificado.

Tabela 1 - Alguns isótopos radioativos

Isótopo radioativo	Nuclídeo	Tipos de radiação emitida	Energia (MeV)	Meia-vida ($T_{1/2}$) *
<u>Isótopos naturais</u>				
Polônio-210	$^{210}_{84}\text{Po}$	α	5,304	138,3 dias
		γ	0,800	
Rádio-226	$^{226}_{88}\text{Ra}$	α	4,777	1.620 anos
		γ	0,188	
<u>Isótopos artificiais</u>				
Césio-137	$^{137}_{55}\text{Cs}$	β	1,18	30 anos
		β	0,52	
Cobalto-60	$^{60}_{27}\text{Co}$	γ	0,6616	5,27 anos
		β	0,314	
		γ	1,173	
		γ	1,332	

* Tempo necessário para que metade da população de um radioisótopo desapareça.

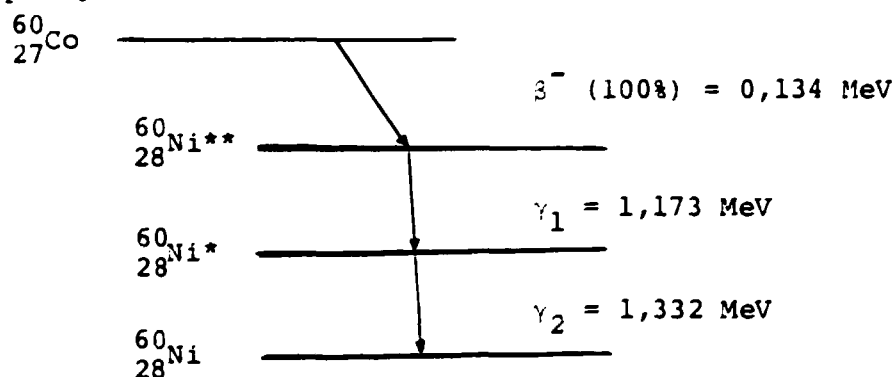


Fig. 2 - Esquema de desintegração simplificado do $^{60}_{27}\text{Co}$.

Durante a desintegração do $^{60}_{27}\text{Co}$, dois fótons γ são emitidos em cascata, um de 1,17 MeV e outro de 1,33 MeV. Desta forma uma fonte radioativa de 1 Curie, símbolo Ci (que corresponde ao

número de desintegrações ocorridas por grama de $^{226}_{88}\text{Ra}$ por segundo e é igual a $3,71 \times 10^{10}$), de $^{60}_{27}\text{Co}$ fornece $3,71 \times 10^{10}$ partículas β^- de 0,34 MeV, $3,71 \times 10^{10}$ fótons de 1,17 MeV e $3,71 \times 10^{10}$ fótons de 1,33 MeV.

Devido ao seu grande poder de penetração, os fótons γ emitidos por uma fonte $^{60}_{27}\text{Co}$, são os principais causadores do efeito ionizante sobre a matéria. Se o elétron atingido pela radiação γ , pertence a uma ligação química, pode ocorrer ruptura da mesma originando íons livres e radicais que poderão se recombinar dando origem a novas espécies estáveis. Este efeito depende da intensidade e da taxa de dose aplicada, da temperatura e em menor escala do ambiente. A fim de eliminar estes dois últimos efeitos (temperatura e ambiente) as ampolas foram seladas a vácuo e irradiadas à temperatura constante (mergulhadas em água).

Os fótons γ não têm carga, e interagem com átomos do material irradiado (normalmente com elétrons da órbita destes átomos) através de colisões nos quais a energia é transferida do fóton para a partícula atômica. Ocorrem excitações se a energia resultante da absorção é igual a energia de um elétron que se move em uma órbita mais distante do núcleo atômico. Um efeito drástico ocorre quando um elétron ejetado é acompanhado pelo fóton de energia, assim não ocorre ionização. O elétron ejetado dissipará a energia a qual foi transferida a ele através de novas colisões com outros átomos do material. Os fótons penetram profundamente na matéria porque eles perdem sua energia quase que totalmente através de colisões com elétrons da órbita. O tipo e número de interações as quais ocorrem dependem da energia, do fóton e da densidade da matéria (2).

A natureza dos principais efeitos é discutida a seguir.

2.1 - Efeito fotoelétrico

No efeito fotoelétrico a energia do fóton γ é inteiramente convertida em energia cinética de um elétron ejetado da molécula. A energia cinética resultante do foto-elétron torna-se igual à energia do fóton γ menos a função de trabalho, com a qual o elétron foi ejetado da órbita eletrônica da molécula. A produção do fóton-elétron pode ocorrer somente quando a energia do fóton incidente é maior que a energia de ligação do elétron.

Durante o percurso do fóton γ ele encontra-se com um elétron atômico e transmite a ele toda sua energia. Neste caso, ocorre o desaparecimento total do fóton. O elétron ejetado dissipa sua energia provocando excitações e ionizações nas moléculas da matéria.

Neste efeito ocorre interação com desaparecimento do fóton.

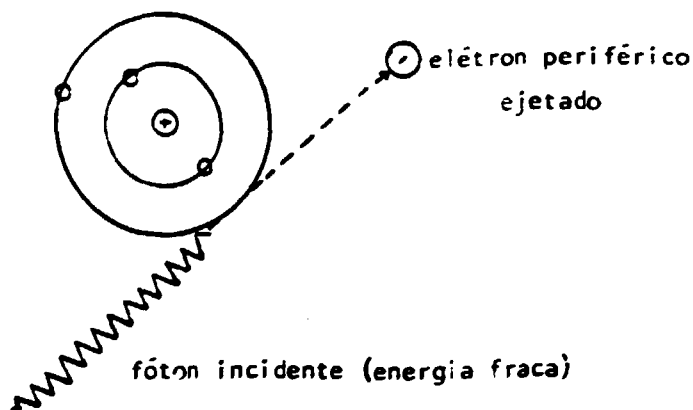


Fig. 3 - Efeito fotoelétrico

2.2 - Efeito Compton

Os fótons de alta energia têm maior probabilidade de ter somente uma parte absorvida na interação com a órbita eletrônica dos átomos.

Quase toda energia perdida na colisão será transferida ao elétron. O próprio fóton será defletoado pela interação, e se degrada através da perda de energia ao se chocar com o elétron, e ele sofrerá uma interação Compton adicional com outros átomos, até que, sua energia seja perdida, ou até que ela seja absorvida em uma interação fotoelétrica.

Os fótons de energia de 100 KeV e abaixo disto, têm sua energia dissipada através de repetidos efeitos compton, sobre um percurso relativamente grande da matéria. Como somente as ligações eletrônicas mais livres são envolvidas, este tipo de absorção de energia do fóton será totalmente aleatório. E a dose absorvida será relacionada somente com o início do fluxo de fótons, e é essencialmente dependente do número atômico do material que está sendo irradiado.

O efeito Compton é um efeito no qual ocorre interações com espalhamento.

Um fóton atinge um elétron do meio que o absorve: o elétron é arrancado de sua órbita e é lançado numa determinada direção.

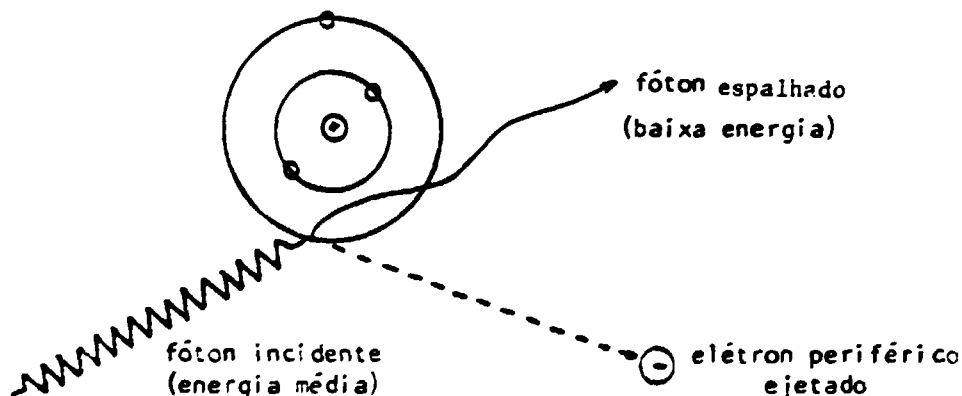


Fig. 4 - Efeito Compton

O fóton transferiu ao elétron uma parte de sua energia, ele é desviado de um certo ângulo e continua seu caminho com uma energia mais fraca. Ao atingir um novo átomo, o fenômeno pode ser repetido se a energia do fóton é suficiente para tal, ou então pode ser absorvido, por efeito fotoelétrico.

O elétron ejetado dissipa sua energia provocando excitações e ionizações.

2.3 - Efeito da produção de pares

Os fótons extremamente energéticos podem interagir diretamente com núcleos atômicos, não com os elétrons dos orbitais. Estes fótons podem interagir com o campo elétrico de núcleos altamente carregados, e assim, sua energia é convertida em massa e ocorre a transformação do fóton em duas partículas, uma negativa e outra positiva (pósitron). Esta produção de pares não pode ocorrer se a energia do fóton é menor que a massa de repouso das duas partículas ($2 \times 0,51 \text{ MeV} = 1,02 \text{ MeV}$), e a energia do fóton em excesso, será igualmente partilhada entre a energia cinética das duas novas partículas formadas. Se há um excesso de energia, as novas partículas formadas imediatamente recombinaem, sua massa existente é convertida em 2 fótons γ com direção oposta, ambos com energia de $0,511 \text{ MeV}$ (radiação de aniquilação). Se há um excesso de energia, as novas partículas formadas escapam do ponto de formação e interagem com outros átomos, produzindo ionizações, excitações, até que o excesso de energia cinética seja esgotado. Após terminação o pósitron, β^+ , se recombina com o elétron, β^- , produzindo o aniquilamento.

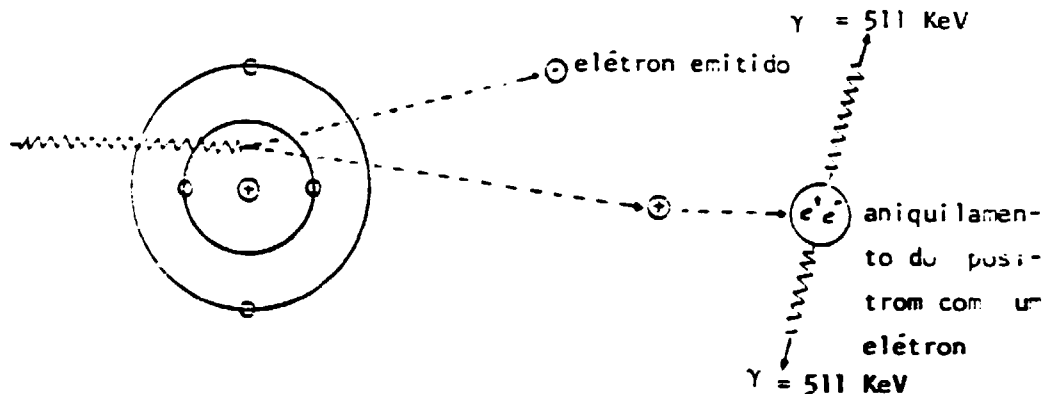


Fig. 5 - Produção de pares

2.4 - Usos da radiação na indústria

Pesquisadores têm dado uma grande atenção à radiação nuclear pelo seu uso na indústria química.

A radiação pode ser usada para dar origem a diferentes tipos de transformação química, e portanto ela pode fazer com que uma indústria progrida muito em termos econômicos levando-se em conta que há uma maior produção em menor tempo.

Uma grande quantidade de produto é formada através da radiação e pode ser calculado desta forma: se G for o número de moléculas de produto formado por 100 eV absorvido. Pode ser facilmente mostrado que a quantidade de produto formado por joule /hora de energia de radiação absorvida é, $G \times M \times 8,3 \times 10^{-4}$, onde M é o peso molecular do produto a ser irradiado.

Os processos de radiação química possuem algumas características atrativas quando comparados a processos convencionais, por exemplo: .

- 1) Eles podem iniciar as sínteses de materiais as quais não podem ser facilmente preparadas de outra maneira por exemplo, polímeros de graft semelhante ao nylon graftado a estireno.
- 2) Podem modificar um material de maneira desejável, exemplo, entrecruzamento de polietileno.
- 3) Na purificação de produtos, onde a radiação substitui um processo catalítico.
- 4) A qualidade de um produto usado em catálise sólida muitas vezes depende da atividade catalítica, a qual pode se processar normalmente ou não. Este problema se torna ausente com o uso da radiação.
- 5) As reações induzidas através de radiação podem ocorrer a baixas temperaturas, e podem conduzir a novos produtos com a vantagem da ausência de competidores.
- 6) Há eliminação de alguns estágios em uma síntese.
- 7) Comparando as reações iniciadas por luz ultravioleta, com as de radiação ionizante, a segunda oferece a vantagem de maior poder de penetração, e é mais uniforme. A reação ocorre sem a necessidade do uso de um grande volume de reagentes. É também possível usar frasco de metal ao invés de vidro como frasco reacional.

2.4.1 - Esterilização através de radiação

A radiação tem uma grande eficiência na destruição de microorganismos por ter alta energia, o processo ocorre sem aumento apreciável de temperatura no substrato, por isso ele é excelente como meio de esterilização de alimentos, drogas e sistemas biológicos de misturas complexas.

Desde 1896, um ano após Roentgen descobrir os raios X, que o efeito bactericida da radiação tem sido estudado. Quando tal

efeito foi descoberto, os pesquisadores encontraram dois grandes problemas: falta de uma fonte economicamente viável, e insuficiente informação a respeito de efeitos da radiação em meio biológico e bioquímico.

Um dos mercados mais favoráveis para o uso da radiação é ainda no campo da esterilização de alimentos. Para isso ainda há necessidade de desenvolver as fontes de radiação para tal uso, sendo isso de grande importância para a indústria de radiação, além disso essas fontes podem ser construídas para várias finalidades. O controle de infestação por microorganismos cresce rapidamente, bem como esterilização de drogas e produtos farmacêuticos.

2.4.2 - Irradiação de alimento

A esterilização de alimentos através de radiação ainda tem alguns problemas. Alimentos contendo poucos componentes chave, mesmo em baixas concentrações de micromol por grama dificilmente mantém o sabor e o valor nutritivo quando irradiado. Evidências experimentais indicam que alguns destes componentes são muito hábeis à radiação, e a esterilização através da radiação muitas vezes dá origem a nocivas transformações nocivas ao sabor, odor e estética do produto.

Proctor e Goldblith discutiram o problema da esterilização através da radiação e eles concluíram que é possível destruir todos os tipos de microorganismos com radiação.

A deterioração de certas comidas ocorre parcialmente através da ação enzimática, desta forma a radiação é também necessária para inativar estas enzimas. Este método é muito mais eficiente pelo grande poder de penetração do que a esterilização termal.

2.4.3 - Controle de insetos

A reprodução acelerada de insetos comuns em farinha é inibida através de radiação com uma dose por volta de 250 Gy.

2.4.4 - Inibição de germinação

A radiação é muito eficiente também quando usada para inibir a germinação. A dose para inibir a germinação da batata é aproximadamente 100 Gy, já para a cebola é necessário de 70 a 100 Gy.

2.4.5 - Esterilização de drogas e produtos farmacêuticos

A esterilização de drogas e produtos farmacêuticos por radiação é feita com uma certa limitação na escala comercial.

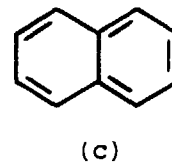
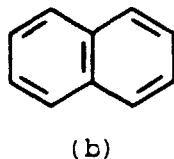
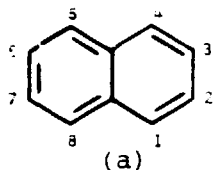
Comparando com a esterilização de alimentos esta oferece melhores condições de trabalho porque as concentrações são bem definidas, apesar de que pode haver a formação de pequenas quantidades de produtos venenosos. Então é necessário que se conheça bem o efeito da radiação sobre os medicamentos.

Alguns materiais que são esterilizado por radiação:

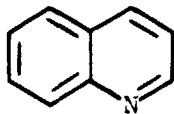
- 1) Produtos gerais - vitaminas, formulações medicinais e material doméstico.
- 2) Agentes químicos terapêuticos - drogas semelhantes a aureomicina, penicilina e streptomina.
- 3) Especialidades cirúrgicas - material para sutura de pontos, instrumentos, tais como, pinça, bisturi, etc..
- 4) Material empregado em curativos - algodão, gaze, ligaduras, sp radrapo, etc (2).

3. CONSIDERAÇÕES GERAIS SOBRE QUINOLINA

A relação estrutural que existe entre o benzeno e o naftaleno é óbvia. O naftaleno tem três formas de Kekulé, como é mostrado, sendo mais estabilizado por ressonância do que o benzeno.



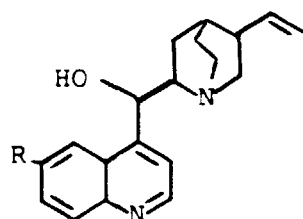
A quinolina é um composto semelhante ao naftaleno estruturalmente e conseqüentemente com propriedades também semelhantes. Ela é também conhecida como (1-azonaftaleno ou benzopiridina) e resulta da fusão $\alpha - \beta$ de um anel benzênico com um anel piridínico. A estrutura é igual a (a) porém com um nitrogênio na posição 1.



3.1 - Ocorrência e isolamento

Runge (1834) descreveu o isolamento da quinolina bruta, a partir do alcatrão do carvão; seu ponto de ebulição é 237°C . A quinolina bruta consiste de quinolina, isoquinolina e derivados de alquílicos de ambas as bases.

Mais tarde em (1842), Gerhard isolou quinolina a partir do alcalóide cinchonina e quinina, através de vigorosas destilações com álcali. A destilação da quinina também dá a 6.metilquinolina. A quinolina tem sido também obtida através de destilações de petróleo cru, óleo piçarra e tabaço.



R = H → cinchonina

R = Me → quinina

Uma série de trabalhos feitos por J.R. Baily e colaboradores de 1930 - 1941, dão detalhes sobre a separação de quinolina e muitos mono, di, tri e tetra alquilquinolinas do óleo cru da California.

Esses trabalhos partiram da destilação com máxima ebulição mais ou menos 230-240°C, para a quinolina; acima de 300°C para alquil quinolina. Após, foi extraído com ácido sulfúrico 30% e as bases foram separadas pela adição de alcali (hidróxido de sódio 20%). A purificação consiste de uma dissolução em ácido e o extrato é lavado com éter ou xilenos, logo após é tratado com alcali. Alternadamente as bases são convertidas em compostos de adição com cresóis, estas são separadas e decompostas com hidróxido de sódio. Finalmente a purificação é concluída por destilação fracionada (14).

A quinolina, como a piridina, é algumas vezes empregada para captar ácidos durante reações ou como solvente de alto ponto de ebulição. O anel nitrogenado deste composto tem propriedades químicas semelhantes às da piridina, e o anel carboxílico tem propriedades semelhantes às do benzeno (15).

3.2 - Síntese de quinolina

As quinolinas são usualmente sintetizadas a partir de aminas aromáticas por substituição e fechamento do anel heterocíclico.

A primeira síntese da quinolina foi reportada por Koenigs em 1879, e o processo é o seguinte: passou-se vapores de etilanilina e orto alquilanilina sobre óxido de chumbo em aquecimento; em um segundo método, Koenigs aqueceu o produto de adição da anilina e mais acroleína, visto em (1880). Mais tarde estas sínteses foram seguidas pela de Skraup (1880) e de Doebner e Von Miller (1881). Ambas são largamente usadas (16).

Vamos descrever a síntese de Skraup por ser muito usada e também por ser simples e dar um bom rendimento.

3.3 - Síntese de Skraup

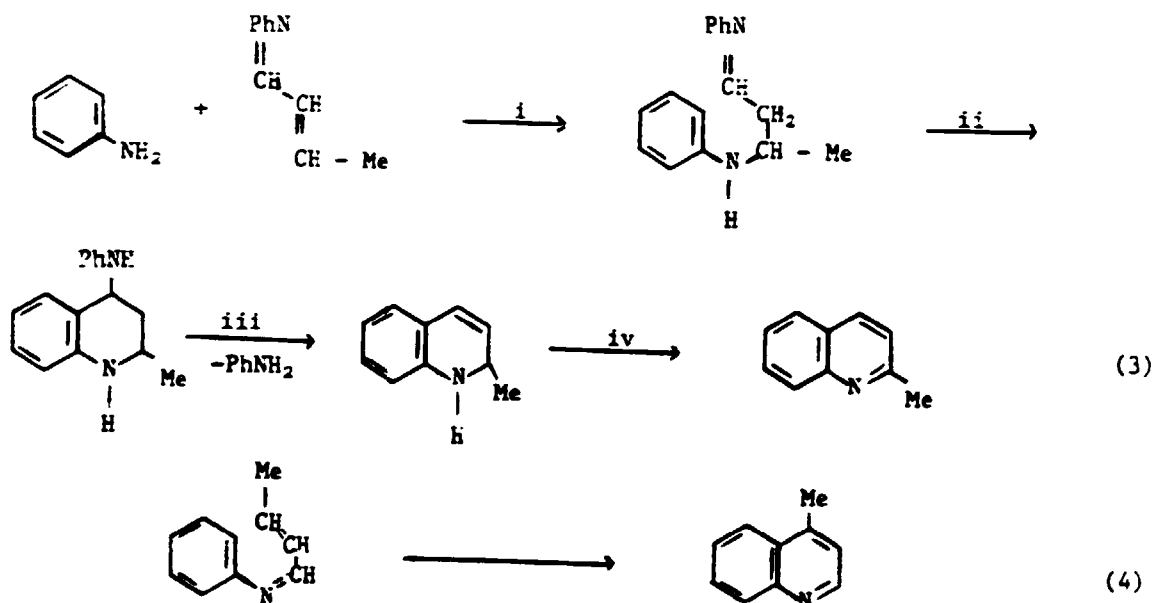
A quinolina é facilmente obtida através da reação conhecida como síntese de Skraup.

Nesta reação, uma mistura de anilina, glicerol e ácido sulfúrico é aquecida na presença de um agente oxidante brando, geralmente nitro-benzeno ou pentóxido de arsênio mais sulfato ferroso. A reação ocorre através da desidratação do glicerol à acroleína, pela adição de Michael da anilina à acroleína, e após ocorre o fechamento do anel do produto de Michael; há após isso uma desidratação e finalmente, oxidação da di-hidroxiquinolina resultando a quinolina.

Um esquema geral da síntese de Skraup é mostrado na folha seguinte.

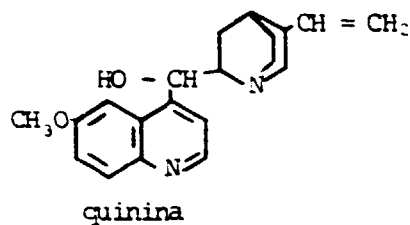
- a) Primeiro há a eliminação de água do glicerol para formar o aldeído $\alpha - \beta$ insaturado usando-se como catalizador o ácido sulfúrico.
- b) Na adição de Michael, a anilina é adicionada ao grupo vinil da acroleína para dar o 3-anilinopropanal (A).
- c) O fechamento do anel resulta de um ataque eletrofílico pelo carbono da carbonila na posição orto ao grupo amino, seguido da eliminação de água (B).

Os intermediários menos reativos semelhantes com aqueles indicados abaixo podem ser usados satisfatoriamente. É também possível que a adição de Michael, estágio (B), eq. 1, poderia envolver o aldeído na forma de sua base de Schiff, na qual o fechamento do anel poderia ocorrer com eliminação de anilina ao invés de água (eq.1) não ocorre diretamente o fechamento do anel da base de Schiff (só após a adição de Michael) como originalmente proposto por Skraup.

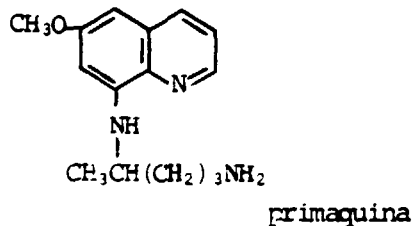
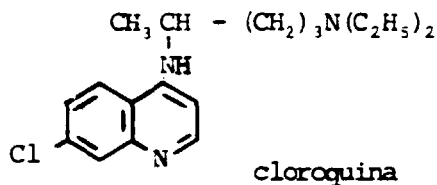


3.4 - A quinolina na natureza

Poucos derivados da quinolina ocorrem como alcalóides em plantas. O alcalóide mais importante é a quinina, um constituinte da casca da chinchona. A quinina é a droga antimalárica mais antiga que se conhece, ela é ainda hoje o agente mais efetivo contra alguns dos tipos de malária mais virulentos. O sistema do anel da quinolina na quinina é produzido, na natureza, aparentemente pela degradação complexa da unidade indólica de um alcalóide precursor. A quinina já foi sintetizada em laboratório por R.B. Woodward e W. Von E. Doering, 1944, porém sua extração é sem dúvida mais econômica e mais fácil a partir da casca da chinchona. Ela é usada em pequenas quantidades como flavorizante na água tônica.



Há outros antimaláricos muito eficientes e são também derivados da quinolina, a cloroquina e primaquina.



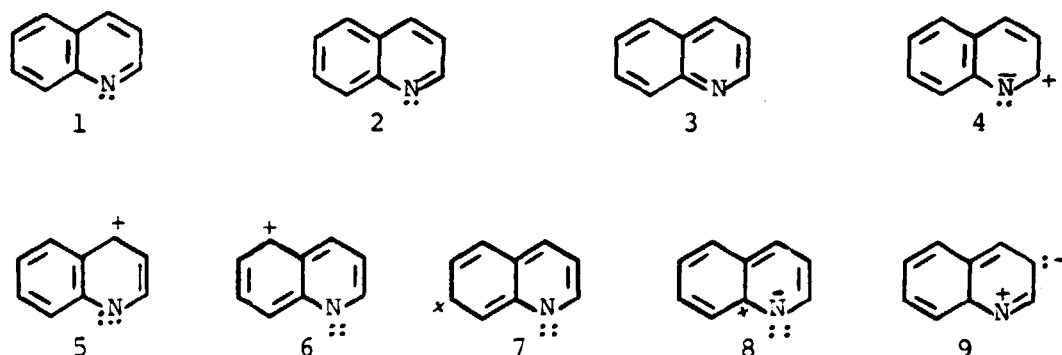
3.5 - Propriedades físicas da quinolina

A quinolina é um líquido incolor quando pura, com um sugestivo cheiro de piridina ligeiramente adocicado. Ela é higroscópica, e quando exposta ao ar úmido e luz ela adquire uma cor amarelada. Ela é miscível com solventes orgânicos não polares e é ligeiramente solúvel em água (0,7% a 20°C). Algumas das suas propriedades físicas estão na tabela 2. Seu pKa = 4,9, mostra que ela é uma base mais forte que a anilina que tem um pKa = 4,58, mas é uma base mais fraca que a piridina, pKa = 5,2.

Tab. 2 - Propriedades físicas da quinolina

PE (°C/ 760 mmHg)	238,05
PF (°C)	-15,6
d	1,0929
pKa	4,9

A representação da quinolina feita por Körner como sendo 1 azonaftaleno permite novas comparações com o espectro eletrônico do naftaleno. Além das estruturas favoráveis 1,2,3 (baixa energia) as estruturas eletrodipolares de 4 a 9 também podem ser consideradas.



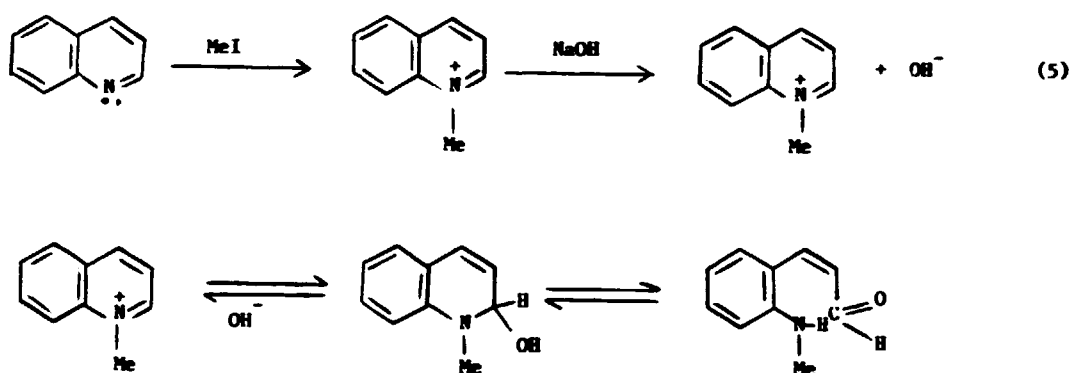
A estrutura 1 é mais provável energeticamente do que as outras duas, 2 e 3.

3.6 - Propriedades químicas da quinolina

3.6.1 - Formação de sal

Pela estrutura química da quinolina que tem um nitrogênio protonável e pelo valor de seu pKa, pode-se esperar que ela forme sais muito estáveis. Muitos desses sais, particularmente os dicromatos e picratos, são altamente solúveis em água, e podem ser usados para purificar as bases através de cristalização. Com

haletos de alquila, acila, arila e sulfato de dimetila as quinolinas formam sais quaternários. E estes sais quando tratados com base dão inicialmente o hidróxido quaternário (eq.5). Em solução porém ocorre um ataque nucleofílico pelo íon hidroxila na posição 2 e resulta na formação de uma mistura em equilíbrio da base carbinolamina na forma ionizada com a não ionizada.



4. OBJETIVO

O uso da radiação para iniciar reações químicas e conduzir a produtos estáveis de interesse científico e tecnológico tem dado origem a vários campos de pesquisa, tais como: polimerização de monômeros, radiólise de compostos aromáticos, degradação controlada e entrecruzamento de polímeros. Outras aplicações relevantes que podem ser citadas são o combate a moléstias, esterilização de insetos, conservação de alimentos e controle da produção industrial.

O estudo dos compostos derivados da Quinolina é de grande interesse para a química, uma vez que se trata de compostos intermediários para a produção de polímeros de largo uso industrial. Paradoxalmente, consistiu em agentes nocivos ao meio ambiente,

uma vez que se tratam de compostos não degradáveis por bioorganismos. Portanto, o estudo de sua estabilidade térmica e radiolítica apresenta um duplo interesse: por um lado podem fornecer informações sobre mecanismos alternativos para sua eliminação do ambiente, assim como novos caminhos para sua preparação a nível tecnológico a partir de fontes economicamente viáveis.

No sentido de se dar uma contribuição a tais estudos verificou-se a possibilidade de utilização de cromatografia gasosa capilar acoplada a espectrometria de massa (CG/EM) na identificação dos produtos radiolíticos estáveis quando se submete a quinolina a diferentes doses de radiação gama.

CAPÍTULO II

MATERIAIS E MÉTODOS

1. PROCEDÊNCIA DOS REAGENTES UTILIZADOS

Todos os reagentes utilizados são de grau p.a. Antes de serem utilizados foram submetidos a purificação com o objetivo de garantir uma pureza acima de 99%.

1.1 - Quinolina

Adquirida da Riedel-De Haëneg, Seelze Hannover. Para ser utilizada ela foi tridestilada usando uma coluna de vigreux de 1m de comprimento.

1.2 - Isopropanol

O isopropanol usado como solvente, foi adquirido do Grupo Química e continha $1 \times 10^{-2}\%$ de acetona, $3 \times 10^{-3}\%$ de aldeídos e $2 \times 10^{-2}\%$ de água. Para eliminar essas impurezas, que analiticamente são significativas, primeiro colocou-se uma certa quantidade de sódio metálico e deixou-se por 24 horas em repouso. Após isso, retirou-se os resíduos, filtrou-se e deixou-se refluir por 2 horas. Feito isso, colocou-se um pouco de cloreto de cálcio anidro e deixou-se em repouso por 24 horas; retirou-se os resíduos, filtrou-se e em seguida o mesmo foi destilado usando-se uma coluna de vigreux de 1m de comprimento. Adicionou-se novamente sódio metálico e deixou-se em repouso por 24 horas. Retirou-se os resíduos e efetuou-se uma bidestilação com uma coluna espelhada de 1,20m de comprimento (16).

2. PREPARO DAS SOLUÇÕES DE QUINOLINA

As soluções utilizadas foram 50% v/v em isopropanol visto que em concentrações menores os efeitos observados foram muito pequenos.

3. UNIDADES RADIOLÓGICAS

Em toda irradiação, ocorre transferência de energia para a matéria. Até há pouco tempo a unidade especial de dose absorvida era o rad (1 rad = 100erg de energia absorvida por grama de matéria irradiada). Atualmente a unidade universalmente adotada pela comunidade científica é o gray, símbolo Gy, que corresponde ao joule por quilograma (1Gy = 100 rads).

4. CONDIÇÕES DE IRRADIAÇÃO DAS AMOSTRAS

As amostras foram irradiadas (em doses superiores a 2,5 Gy) na Empresa Brasileira de Radiações, EMBRARAD, Cotia, SP, mergulhadas em água o que mantém a temperatura constante, por volta de 20°C. Abaixo desta dose as mesmas foram irradiadas no CENA, Piracicaba, sem controle de temperatura, mas acreditamos que a baixas doses o efeito termolítico seja desprezível em relação ao efeito radiolítico.

5. EQUIPAMENTOS UTILIZADOS

5.1 - Fontes de irradiação

5.1.1 - Fonte de cobalto-60 do CENA, Piracicaba, de origem Canadense, **GAMMABEAM - 650**

5.1.2 - Fonte de cobalto-60 da **EMBRARAD** (Empresa Brasileira de Radiações), Cotia, SP, cuja atividade na época das irradiações era de 5×10^6 Ci.

Em todas as irradiações a taxa de dose foi mantida aproximadamente a 1,5 Gy/h.

5.2 - Cromatógrafo gasoso capilar acoplado a detector seletivo de massa (CG/EM)

O instrumento analítico utilizado nesse estudo, para a identificação dos compostos formados, foi um cromatógrafo a gás de alta resolução com coluna capilar, modelo HP-5890, acoplado a um espectrômetro de massa operando com impacto eletrônico com um potencial de ionização de 70 eV, modelo HP-5970. Tal equipamento está equipado com um banco de memórias (espectroteca) de 40.000 compostos. O monitoramento do eluente do cromatógrafo após a divisão para a fonte de íons, foi efetuado por um detector de ionização de chama e um integrador-processador HP-VDC-3393-A. A coluna utilizada foi de sílica fundida de 25m de comprimento, 0,2mm de diâmetro interno recoberta com um filme de 0,33 µm constituído de 5% fenil metil silicone entrecruzado, também fornecida pela firma HP.

CAPÍTULO III

RESULTADOS E DISCUSSÕES

1. METODOLOGIA DE IDENTIFICAÇÃO DOS COMPOSTOS

A sequência experimental seguida para todos os compostos estudados foi a seguinte:

- 1º) Foi tratado um cromatograma padrão com o intuito de se determinar os compostos estudados, assim como para otimização da metodologia analítica (coluna adequada, programação de temperatura, volume a ser injetado e tempo de retenção) a ser repetida no processo de identificação dos compostos via detector seletivo de massa. Em todos os casos utilizou-se injeção tipo split-splitless e detector de ionização de chama (FID). Como gás de arraste utilizou-se o H₂ ultra puro e a concentração das amostras foi de 1:1 v/v.
- 2º) Foi traçado o cronograma mais o fragmentograma via detector seletivo de massa. A identificação do composto de interesse foi via análise do fragmentograma e via comparação com a biblioteca do aparelho. No caso de comparação com a biblioteca do aparelho só foram considerados os espectros que apresentaram um fator de semelhança superior a 90% e mesmo assim, em todos os casos, procedeu-se a uma análise detalhada do fragmentograma.

É evidente que em certos casos torna-se muito difícil chegar-se a uma única estrutura sem outras técnicas espectroscópicas, como por exemplo, o acoplamento de um infra-vermelho ao sistema CG/EM. Neste caso seriam obtidos simultaneamente dois espectros, o fragmentograma e o infra-vermelho, permitindo uma análise mais sistemática do composto de interesse.

Uma outra técnica, bastante utilizada, seria a adição de padrões. Neste caso, compara-se a retenção relativa (r), eq.6, de um composto no cromatograma da mistura padrão com a retenção relativa do suposto composto no cromatograma da mistura desconhe-

cida. As análises cromatográficas devem ser realizadas nas mesmas condições.

$$r_{i,st} = \frac{t'R(i)}{t'R(st)} \quad (6)$$

onde: $r_{i, st}$ = retenção relativa

$t'R(i)$ = tempo de retenção corrigido do composto desconhecido

$t'R(st)$ = tempo de retenção da substância padrão

O tempo de retenção é um dado característico do composto, mas não é específico; isto significa que mais de um composto pode ter o mesmo tempo de retenção (t_R) (17). Desta forma recomenda-se realizar a análise em duas colunas de polaridades diferentes. Se o padrão estiver presente na amostra desconhecida o pico aumenta em relação ao inicialmente obtido. A coincidência dos picos não fornece com certeza a identidade do composto, mas se aparecer um pico adicional no cromatograma, pode-se dizer com certeza, que o padrão não está presente na amostra original.

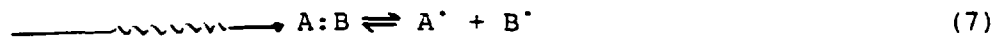
A adição de padrões não foi efetuada devido à inexistência dos mesmos no mercado nacional.

A título de exemplo apresentamos a seguir o tratamento completo executado para o pico 2, identificado como a 2-metil quinolina mostrado na figura 6, 7 e 8, com um grau de semelhança ou "match quality" superior a 98%.

Todos os demais compostos que apresentaram abundância relativamente importante tiveram o mesmo tratamento.

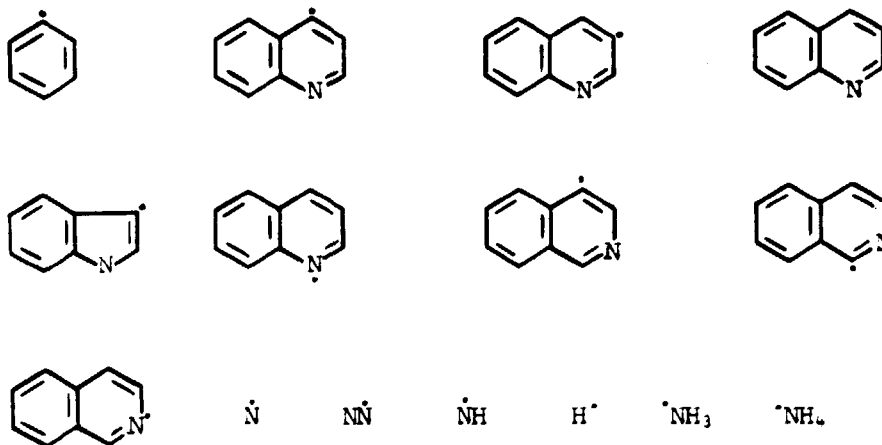
Para entrar na discussão propriamente dita, dos resultados obtidos, é necessário fazer algumas considerações a respeito da radiólise da quinolina e do solvente isopropanol, levando em conta os radicais livres que se formam, uma vez que são de extrema importância, por que eles se recombinaem e formam os novos produtos.

Os radicais são átomos ou moléculas as quais têm um ou mais elétrons desemparelhados disponíveis para efetuar uma ligação química. Eles são formados quando a molécula é quebrada; a seguir está a representação esquemática.

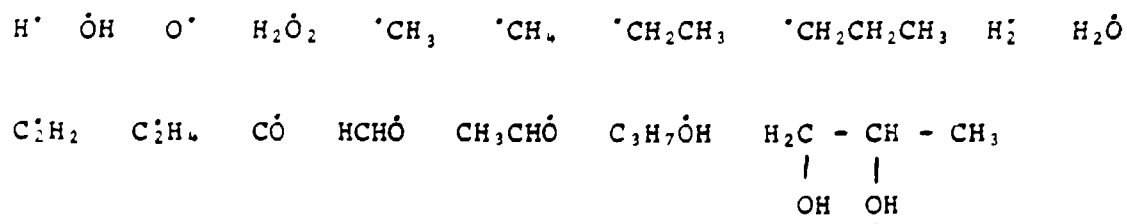


Estes radicais são espécies muito reativas e a recombinação ocorre rapidamente na ordem de pico segundos (10^{-12} s) formando os produtos. Esta formação está ligada à estabilidade tanto química quanto radiolítica.

Podemos citar alguns radicais mais importantes provindos da radiólise da quinolina.



O isopropanol dá uma grande contribuição de radicais; esta foi a principal razão de sua escolha como solvente; além disso as amostras estudadas são bastante solúveis no mesmo. Podemos observar que a radiólise do isopropanol forma vários radicais tais como:



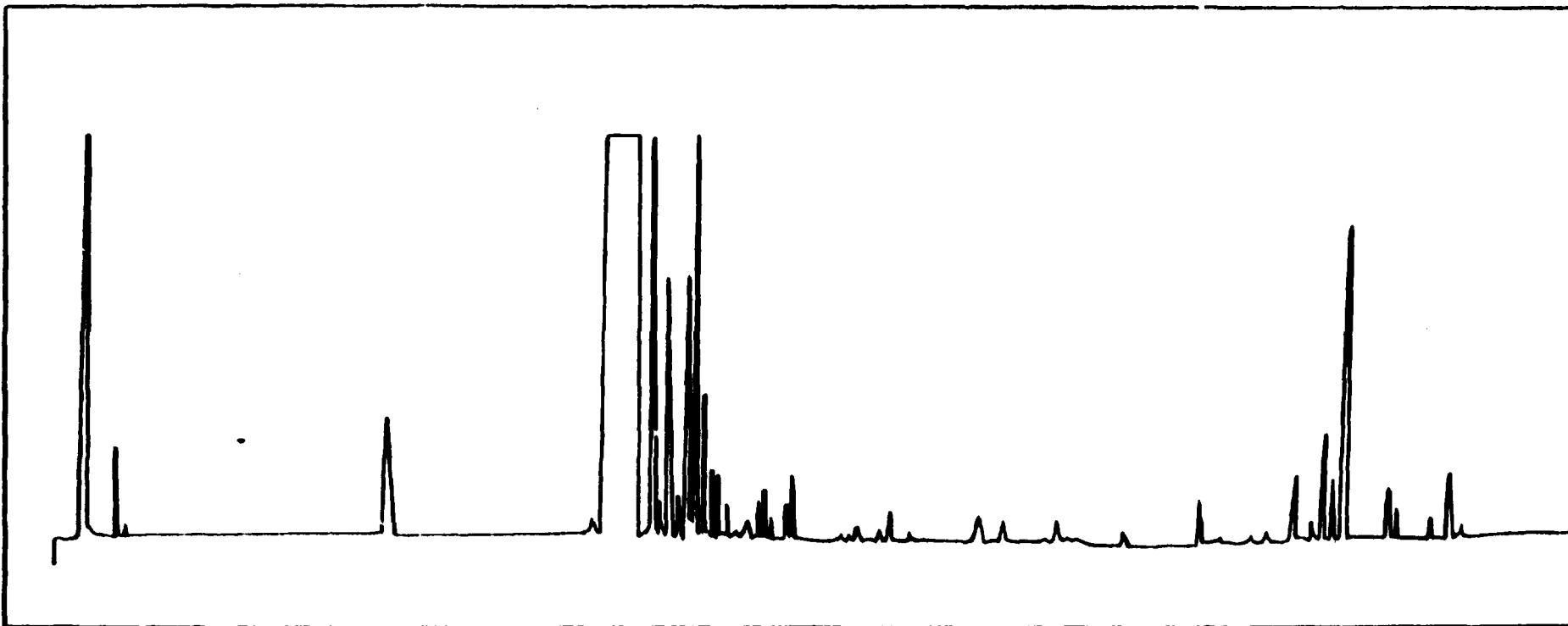


Fig. 6 - Cromatograma da quinolina irradiada a 3×10^5 Gy
Condições experimentais: temp. de injeção = 80°C ; rampa de temp. = $5^\circ\text{C}/\text{min}$; temp. final = 300°C ;
temp. injetor = 300°C ; temp. detector = 300°C ; split = 100:1; col. inj. = $1\mu\text{l}$; gás de arraste =
 H_2 ultra puro; fluxo = $1\text{ ml}/\text{min}$; conc. = $2\text{ mg}/\text{ml}$; coluna utilizada: 5 fenil metil silicone entre
cruzada (25 m x 0,2 mm x 0,33 μm).

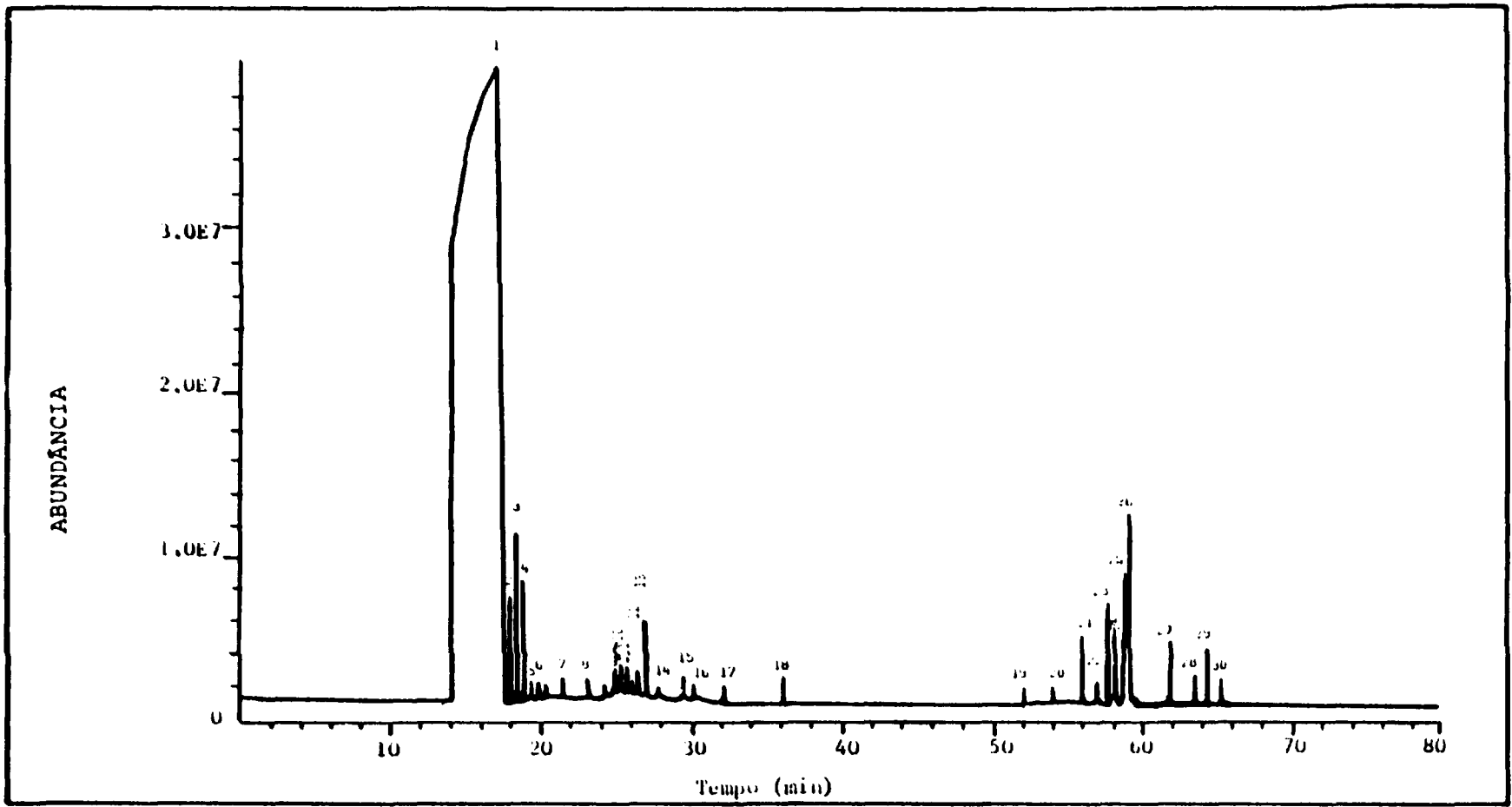
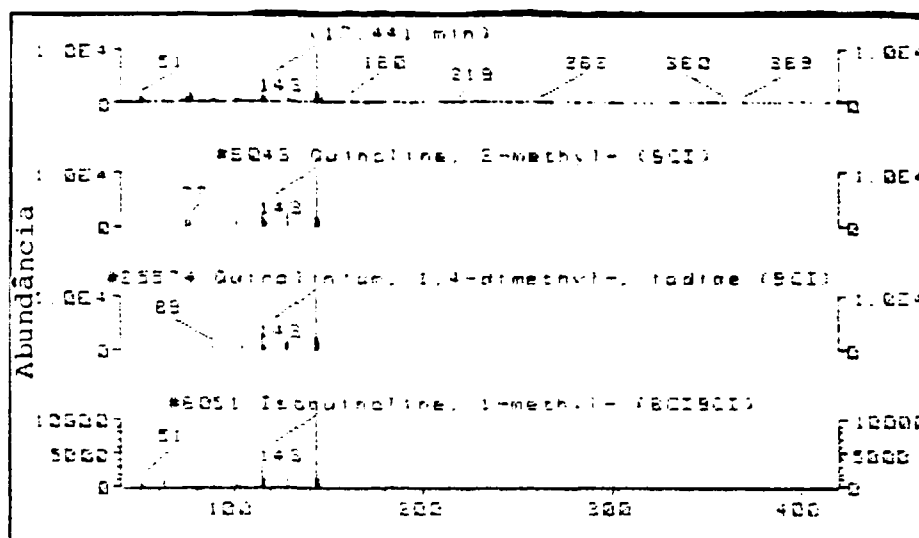
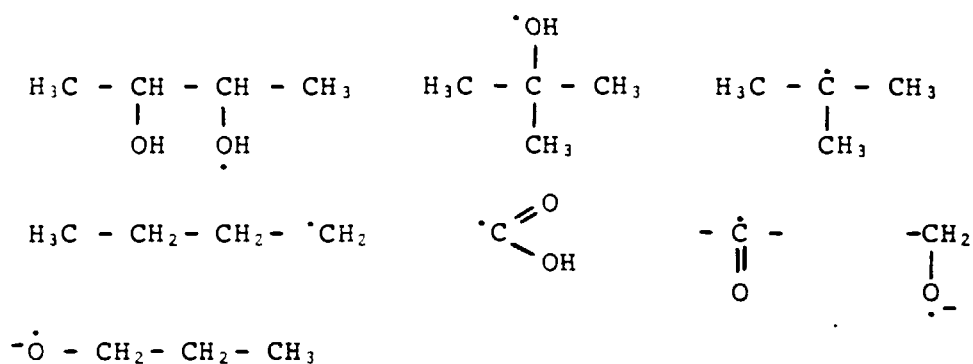


Fig. 7 - Fragmentograma de íons totais da quinolina irradiada a 3×10^5 Gy. Condições experimentais: mesmas da figura 6.



	LM #	Library Index #	Quality
1: Quinoline, 2-methyl- (901)	91034	6047	9550
2: Quinolinium, 1,4-dimethyl-, iodide (901)	1655960	6574	9504
3: Isoquinoline, 1-methyl- (801901)	1721933	6051	9736
4: Quinoline, 4-methyl- (901)	991350	6045	9641
5: Isoquinoline, 1-methyl- (801901)	1125300	6050	9631
6: Quinoline, 1-(2-methylpropyl)- (901)	90196	11198	9626
7: Quinoline, 1-methyl- (801901)	612733	6047	9507
8: Isoquinoline, 1-butyl- (801)	7661429	13201	9550
9: Quinoline, 8-methyl- (801901)	611125	6046	9511
10: Isoquinoline, 1-(1,2-dimethylpropyl)- (901)	5972938	15161	9507

Fig. 8 -Espectro de massa dos três compostos mais prováveis e listagem dos dez com maior grau de semelhança, obtidos por comparação entre o pico 2 da figura 7 e a biblioteca do aparelho.



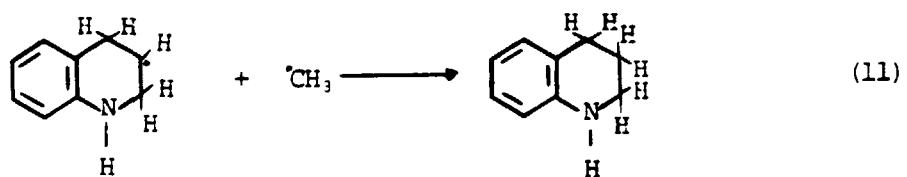
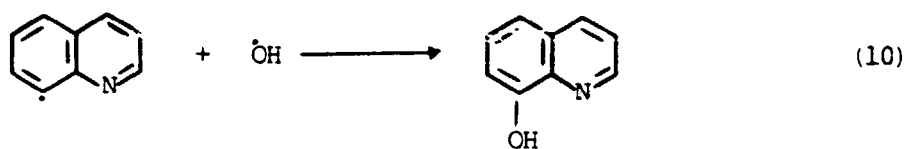
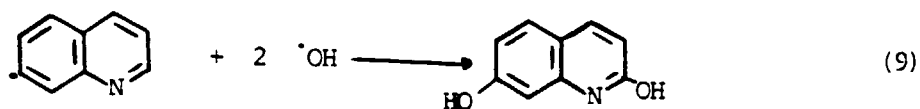
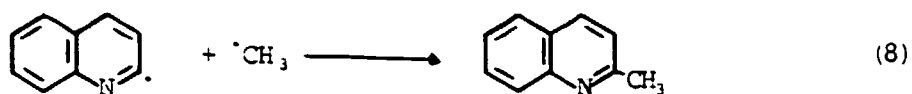
1.1 - Quinolina irradiada a 3×10^5 Gy

Vamos iniciar a discussão dos produtos formados através da radiólise da quinolina irradiada com 3×10^5 Gy. Nesta dose houve um efeito significativo sob o ponto de vista analítico.

A seguir estão os espectros de massa referente aos picos de 1 a 4, fig. 9 e de 5 a 8, fig.10 do fragmentograma de íons totais que foram registrados na fig. 7.

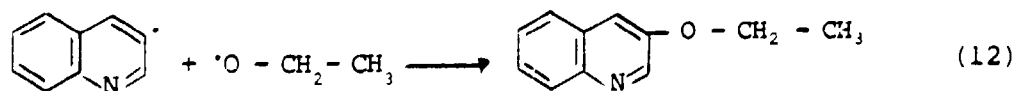
As estruturas foram propostas pelas análises dos fragmentos produzidos e pela comparação do espectro de massa do composto desconhecido com os espectros de massa do arquivo do aparelho.

Estes oito primeiros compostos, suponho que são mono e di-substituídos por grupamentos metila (compostos 1,2,3,4,6 e 8) e por grupamento hidroxila (compostos 5 e 7). Já era prevista a formação destes compostos uma vez que há uma grande contribuição de radicais metila e hidroxila oriundos da radiólise do isopropanol. As estruturas são mostradas na tabela 3 e os principais mecanismos envolvidos são dados a seguir:

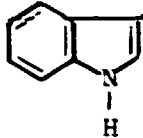


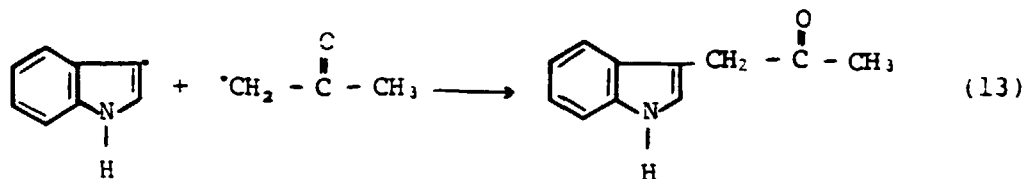
No segundo grupo de compostos (9 à 16) observa-se que os mesmos apresentam, na maioria dos casos, estruturas um pouco mais complexas quando comparadas com o primeiro grupo (1 a 8). As figs. 11 e 12 apresentam os espectros de massa correspondentes aos picos de 9 a 16 da fig. 7 e a tab. 4 lista os compostos mais prováveis correspondentes a cada um deles.

O composto de nº 11 é a 2 etoxiquinolína que se originou da reação de dois radicais, um proveniente da quinolina e outro do isopropanol, mostrados a seguir:



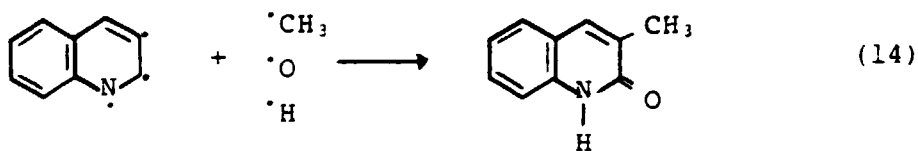
No composto de nº 12 ocorreu a abertura de um dos anéis da quinolina, saindo um átomo de carbono e entrando um átomo de nitrogênio, e a substituição de dois átomos de hidrogênio das posições 3 e 4 por um radical metila e um etila sucessivamente.

Com a reação do radical indolil, , e um radical propanonil, $\cdot\text{CH}_2 - \overset{\text{O}}{\parallel} \text{C} - \text{CH}_3$, formou-se o composto de nº 13 (tab. 4), segundo a reação 13:




O composto de nº 14 é um polímero oriundo da recombinação dos radicais produzidos da radiólise do isopropanol, identificado como 2 metil tridecano, facilmente identificável pelo fragmentograma.

No 15º composto observamos a formação da 3-metil-(1H) 2 quinolinona, cujo mecanismo simplificado seria o seguinte:



A sequência de adição parece ser $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{O}$ e em último lugar o $\cdot\text{CH}_3$.

A formação da N-fenil benzenaminina é considerada bastante normal em tais meios reativos visto a grande abundância de

radicais do tipo $\cdot\text{H}$, $\cdot\text{NH}$, $\cdot\text{NH}_2$ e .

Nas figuras de 10 a 13, apresentamos os espectros de massa dos picos de nº 17 a 30 da figura 7 e nas tabelas 5 e 6, apresentamos os compostos mais prováveis correspondentes aos picos acima citados.

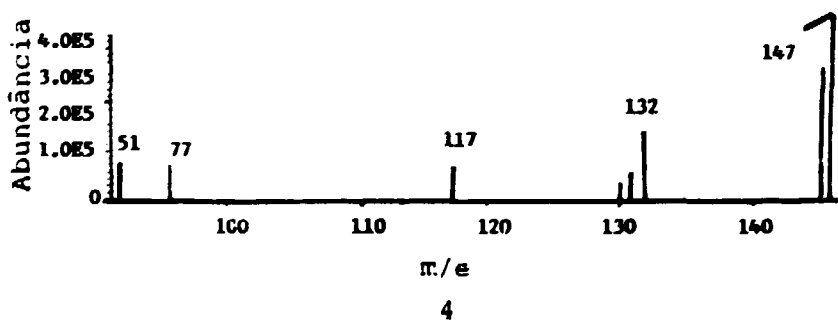
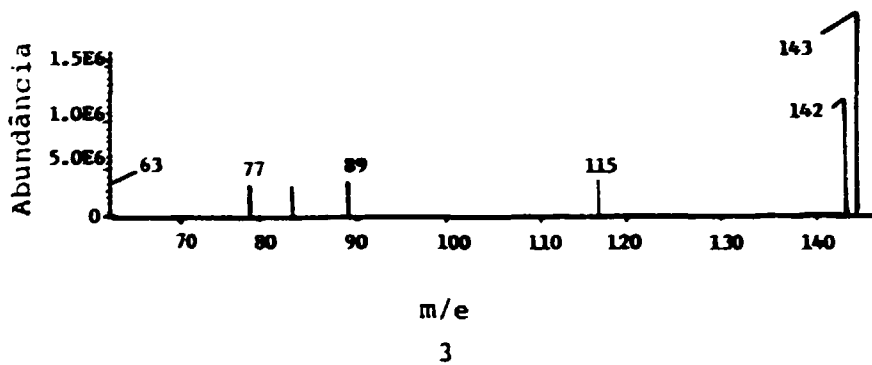
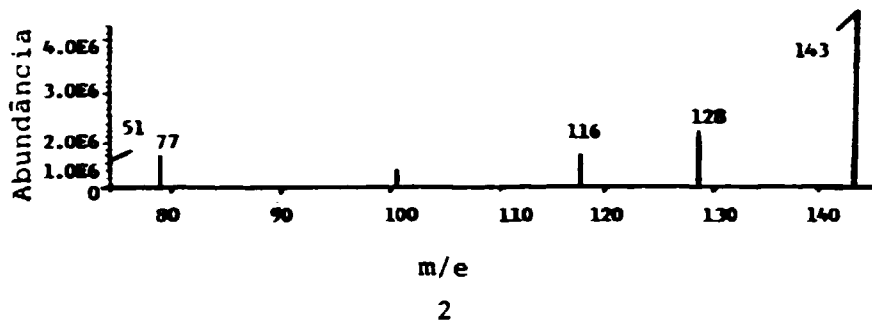
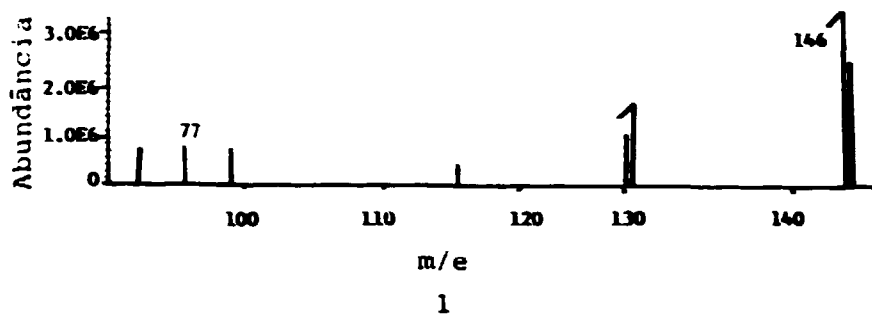


Fig. 9 - Espectro de massa dos picos de 1 a 4

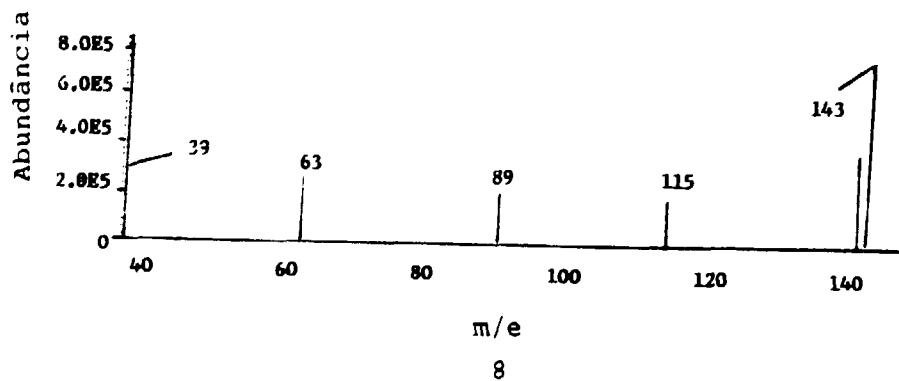
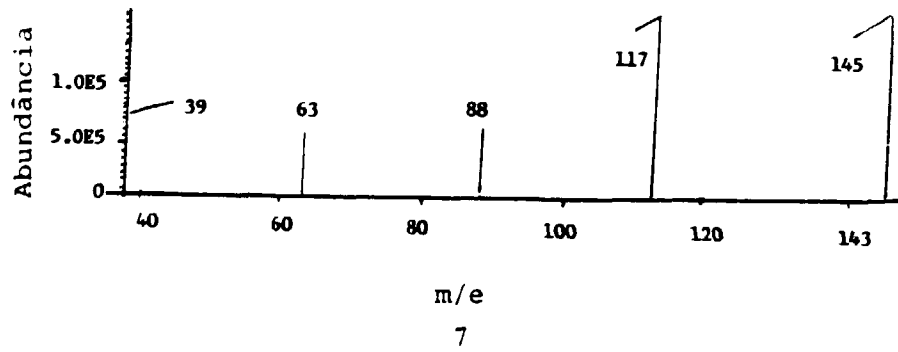
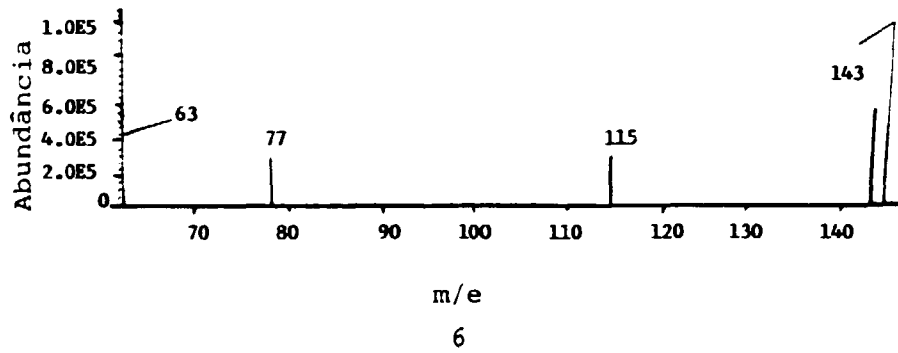
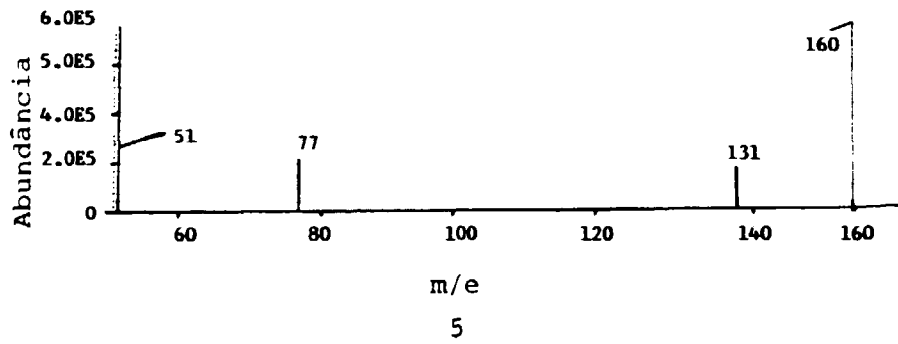
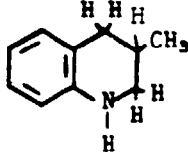
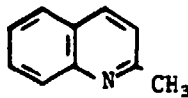
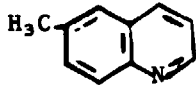
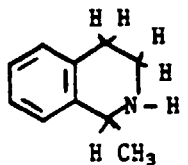
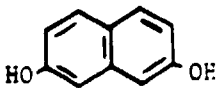
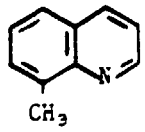
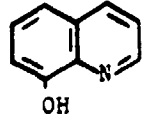
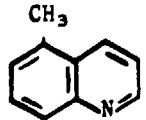


Fig. 10 - Espectro de massa dos picos de 5 a 8

Tab. 3 - Compostos mais prováveis dos picos de 1 a 8, apresentados na fig. 7.

1	$C_{10}H_{13}N$		2-metil 1,2,3,4 tetrahidroquinolina
2	$C_{10}H_9N$		2-metil quinolina
3	$C_{10}H_9N$		6-metil quinolina
4	$C_{10}H_{13}N$		1-metil 1,2,3,4 tetrahidroisoquinolina
5	$C_{10}H_8O_2$		2,7-naftalenodiol
6	$C_{10}H_9N$		8-metil quinolina
7	C_9H_7NO		8-hidroxiquinolina
8	$C_{10}H_9N$		5-metil quinolina

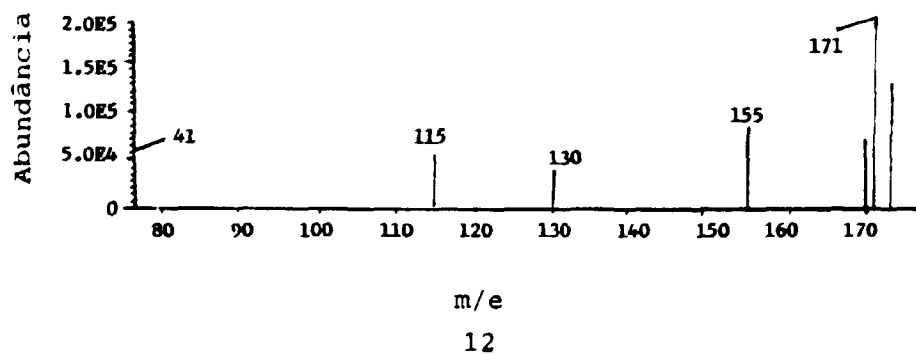
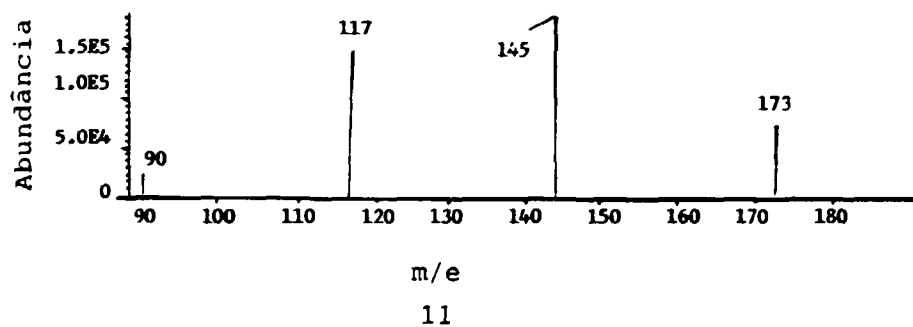
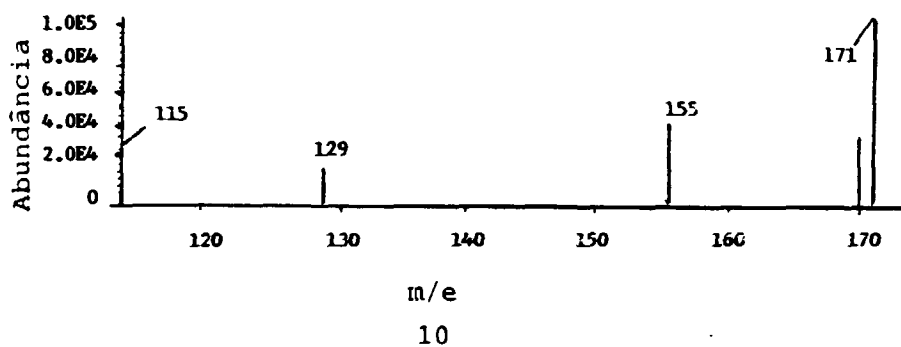
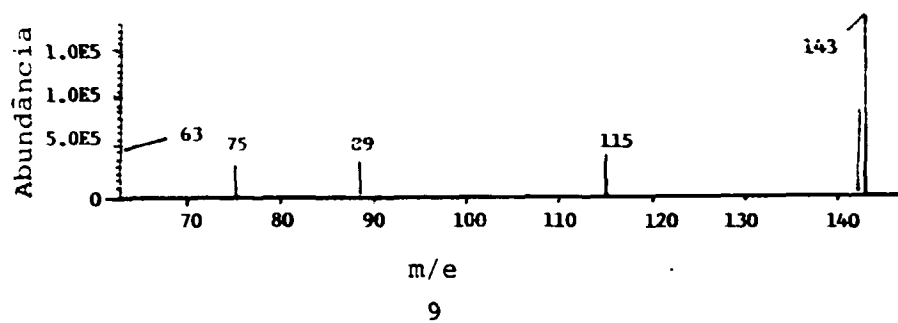


Fig. 11 - Espectros de massa dos picos de 9 a 12 da fig. 7.

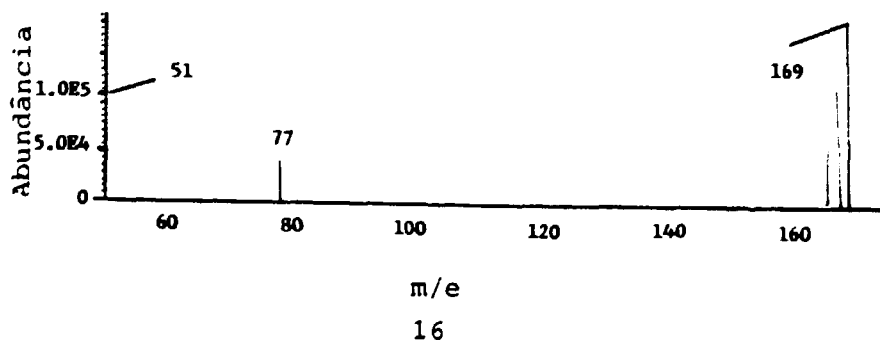
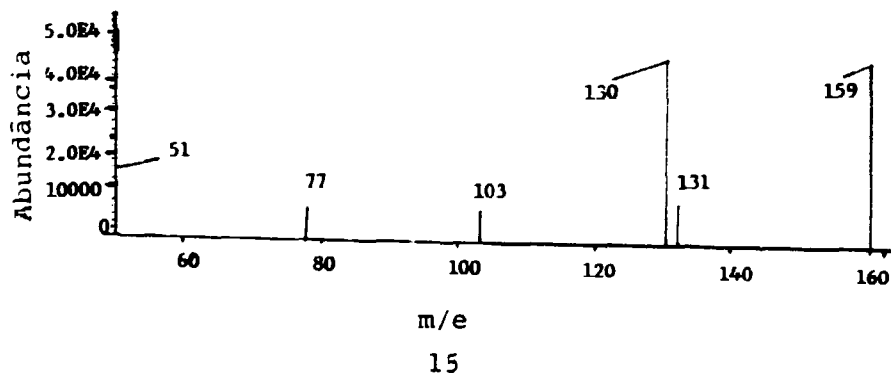
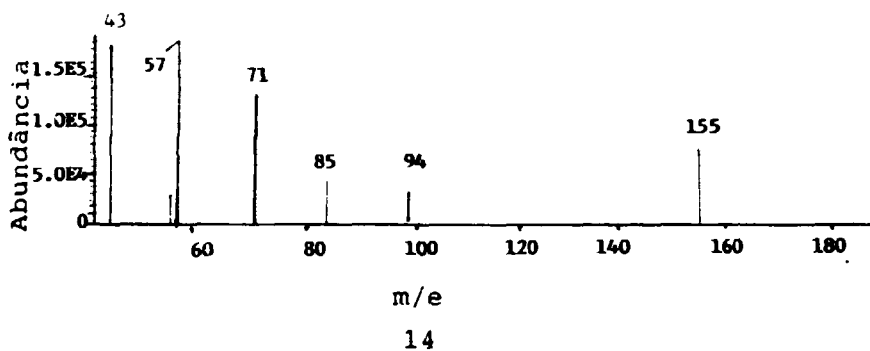
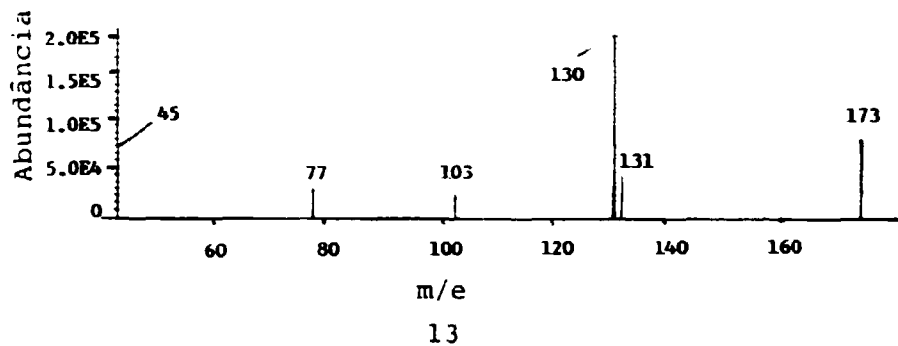
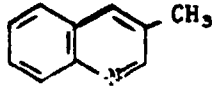
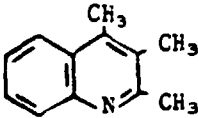
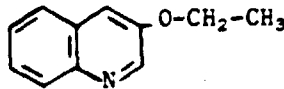
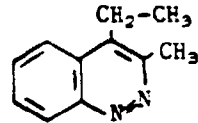
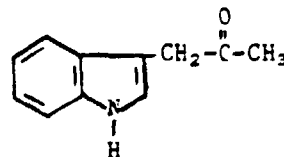
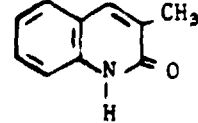
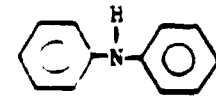
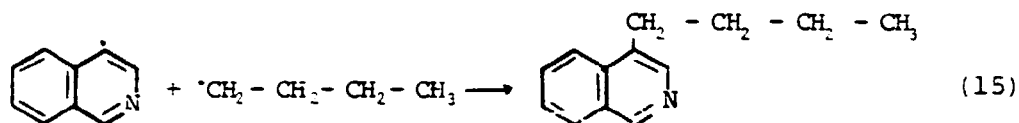


Fig. 12 - Espectro de massa dos picos de 13 a 16 da figura 7.

Tab. 4 - Compostos mais prováveis dos picos de 9 a 16 apresentados na figura 7.

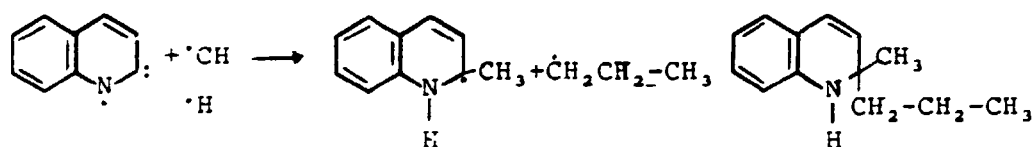
9	$C_{10} H_9 N$		3-metil quinolina
10	$C_{12} H_{13} N$		2,3,4,trimetil quinolina
11	$C_{11} H_{11} ON$		3-etoxi quinolina
12	$C_{11} H_{12} N_2$		3-metil-4 etil-cinnolina
13	$C_{11} H_{11} ON$		2-propanona, 3-indolil-1(1H)-indol
14	$C_{14} H_{30}$	$H_3C - \overset{\text{CH}_3}{\underset{ }{\text{CH}}} - (CH_2)_{10} - CH_3$	2-metil tridecano
15	$C_{10} H_9 ON$		3-metil-(1H), 2 quinolinona
16	$C_{12} H_{11} N$		N-fenil benzenamina

O composto de nº 17 foi identificado como 4-butil isoquinolina e é formado por um radical derivado da isoquinolina (existente como impureza na quinolina) e um radical formado dos produtos radiolíticos do solvente.

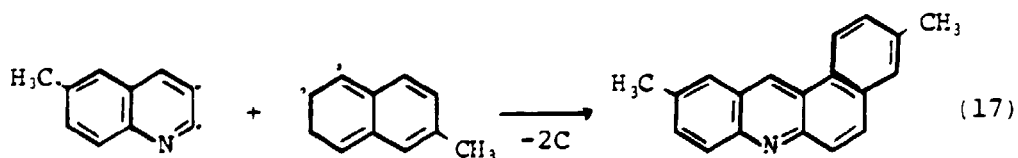


O composto nº 18 é formado por radicais formados exclusivamente do solvente e de fácil identificação pelo espectro de massa, enquanto que o de nº 19 segue um mecanismo idêntico àquele descrito para o composto nº 15.

O mecanismo de formação do composto nº 20 é o seguinte:



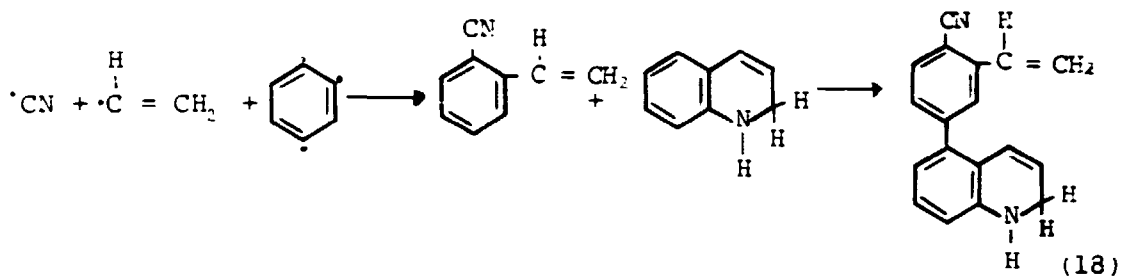
O composto de nº 21 parece vir da combinação de radicais derivados da quinolina e do naftaleno substituídos por grupos metila nas posições 5 e 10.



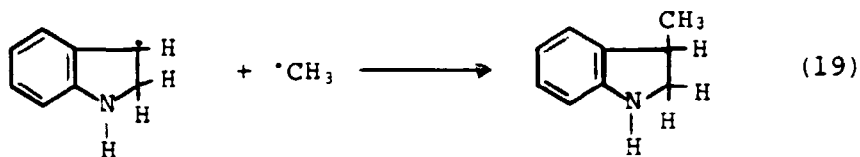
O composto de nº 22, de mecanismo aparentemente bastante complicado, também tem sua formação justificada pela abundância de radicais provenientes da radiólise da quinolina e do isopropanol. O "match quality" superior a 95% reforça a sua existência.

cia. O composto de nº 23 é perfeitamente normal, proveniente de dois radicais derivados da quinolina.

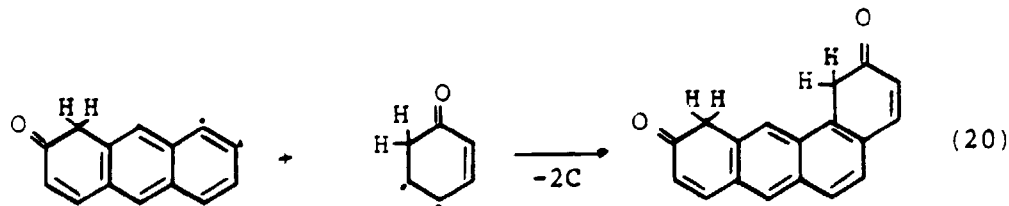
O composto de nº 24 é o produto da radiação de alguns radicais, os quais são produzidos tanto pela radiólise do isopropanol quanto da quinolina e o mecanismo proposto segue abaixo:



No de nº 25 ocorre a saída de um CH , e forma o radical indol muito instável que reage prontamente com o radical $\cdot\text{CH}_3$ para formar a 3-metil indolizina.

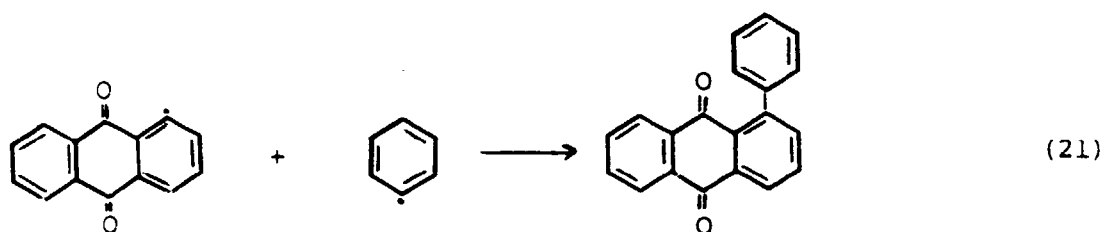


Para o composto de nº 26 o mecanismo é mais complexo, mas é perfeitamente possível, pois no meio há abundância de radicais benzênicos que são muito reativos, e por outro lado há oxigênio proveniente de solvente e hidrogênio de ambos.



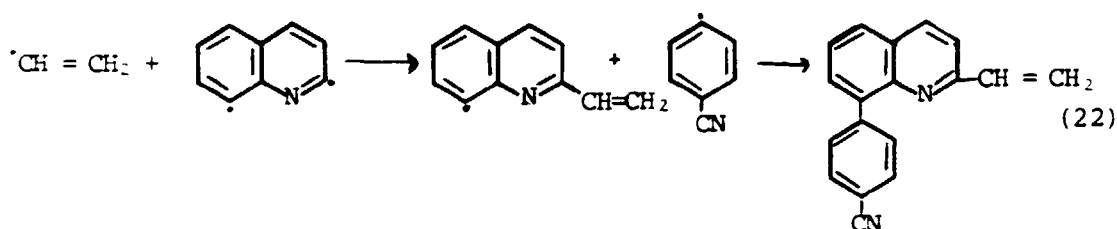
O de nº 27 tem uma leve semelhança com o anterior, os dois são formados a partir do antraceno que é um produto formado da radiólise da quinolina, que reage com oxigênio produzido da ra

diólise do solvente e benzeno vindo da quinolina para formar a 1-fenil, 9,10-antracenediona.

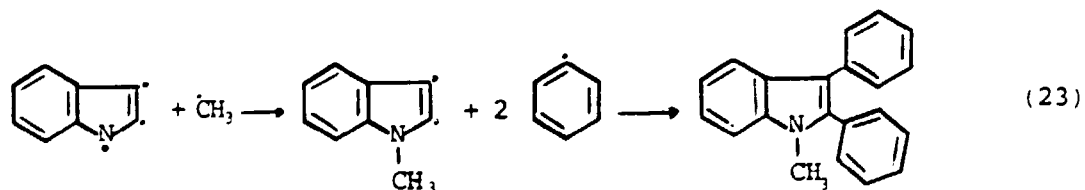


O composto de nº 28 tem uma semelhança com o de nº 24 quanto ao grupo ciano.

Aqui podemos observar a reação do radical etenil com o quinolinil, cujo produto reage com radical benzociano.

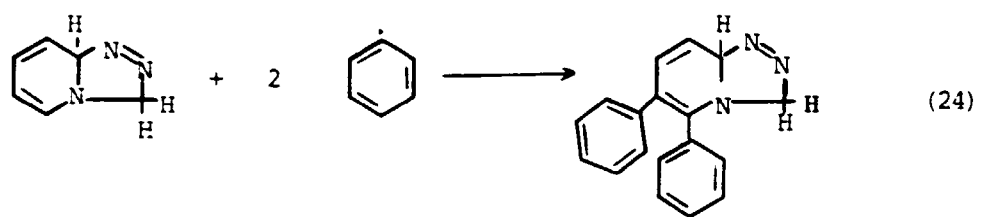


No composto de nº 29 o radical indolil reage com $\cdot\text{CH}_3$ e com dois radicais fenil.

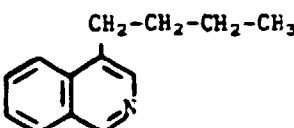
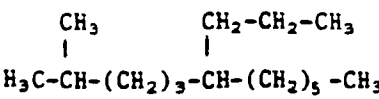
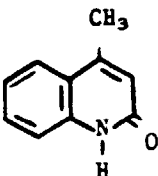
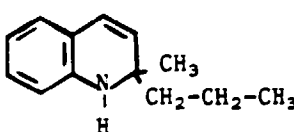
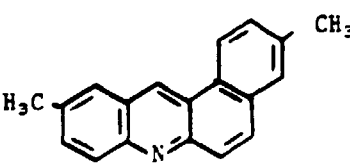
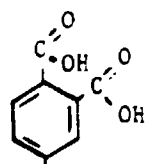
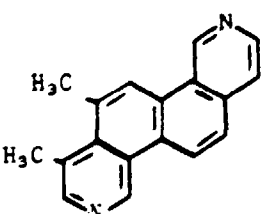


É provável que a reação se processe desta forma, pois o nitrogênio é muito reativo ou mais reativo que os carbonos das posições orto e meta.

Com o composto de nº 30 ocorreu um fato parecido com o anterior, só que desta vez não havia radical metila e sim hidrogênios que formaram o radical pirazino-triazol para reagir com 2 radicais fenis.



Tab. 5 - Compostos mais prováveis dos picos de 17 a 23 da figura 7.

17	$C_{13}H_{13}N$		4-butil isoquinolina
18	$C_{16}H_{34}$		2-metil-6 propil dodecano
19	$C_{10}H_9ON$		4-metil-(1H) 2-quinolinona
20	$C_{13}H_{17}N$		2,2 metil propil quinolina
21	$C_{19}H_{15}N$		5,10 dimetil benzoacridina
22	$C_{16}H_{22}O_4$		ácido isooctil, 1,2 benzenedicarboxílico
23	$C_{18}H_{14}N_2$		9,10 dimetil dibenzo 1,6 naphthiridina

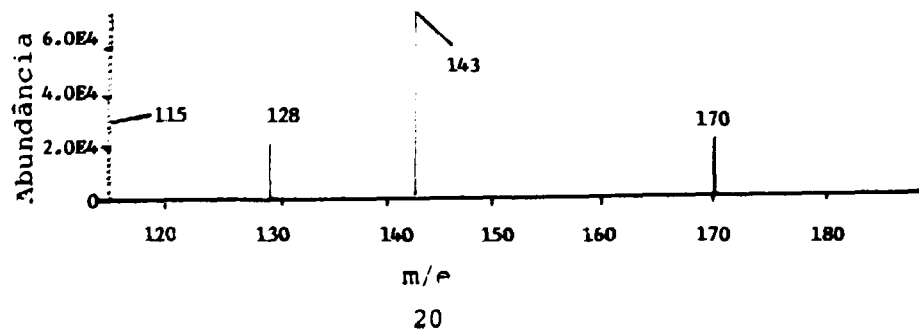
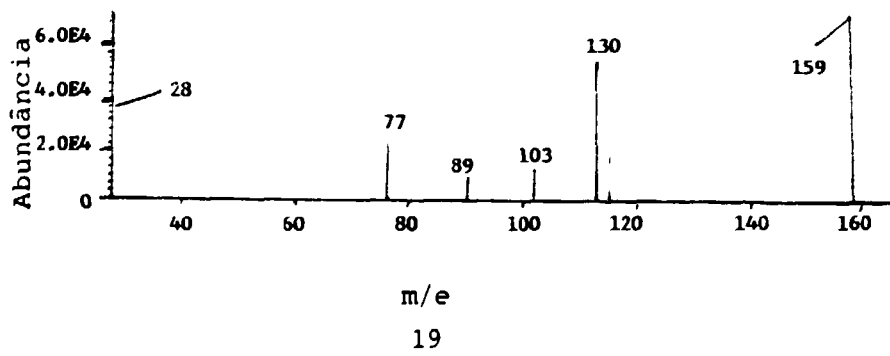
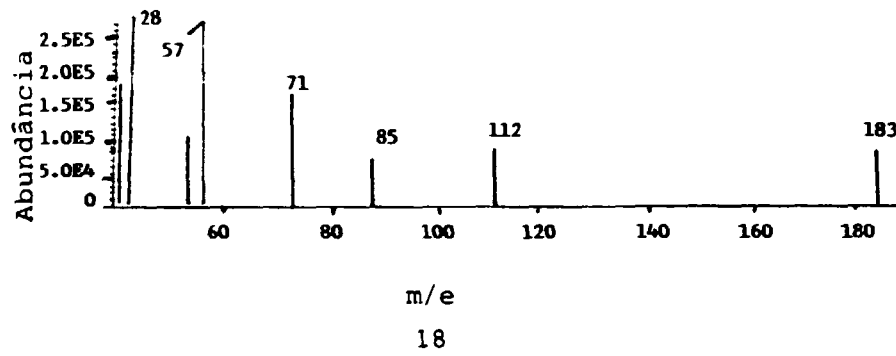
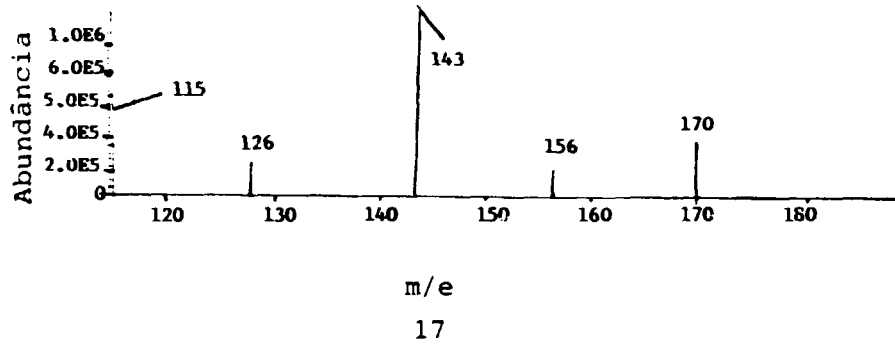


Fig. 13 - Espectro de massa dos picos de 17 a 20 da figura 7.

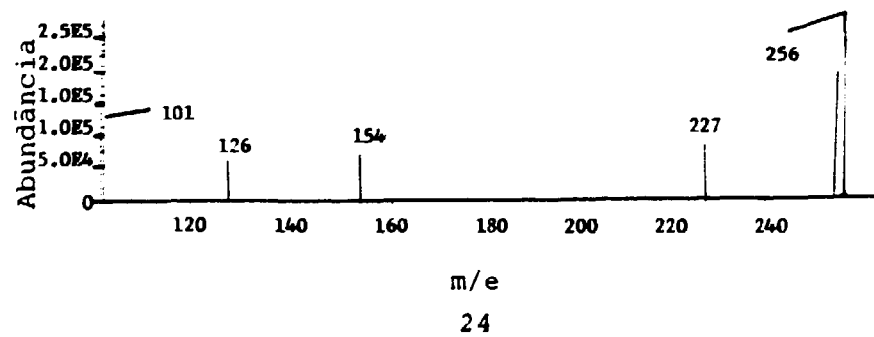
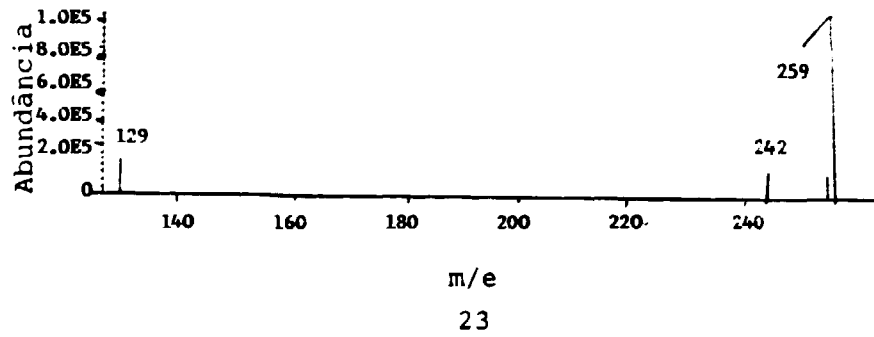
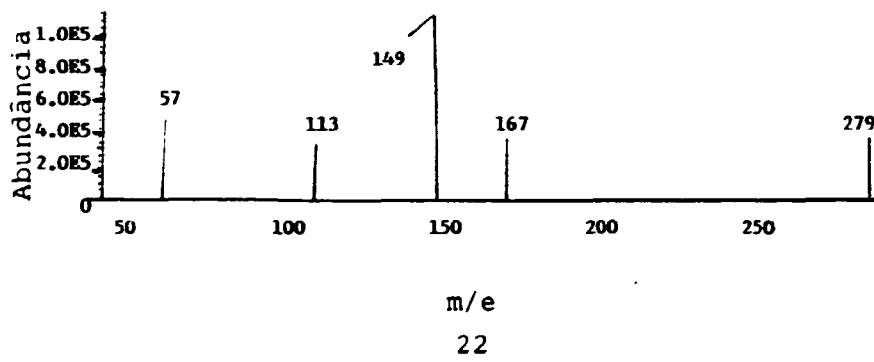


Fig. 14 - Espectro de massa dos picos de 21 a 24 da figura 7.

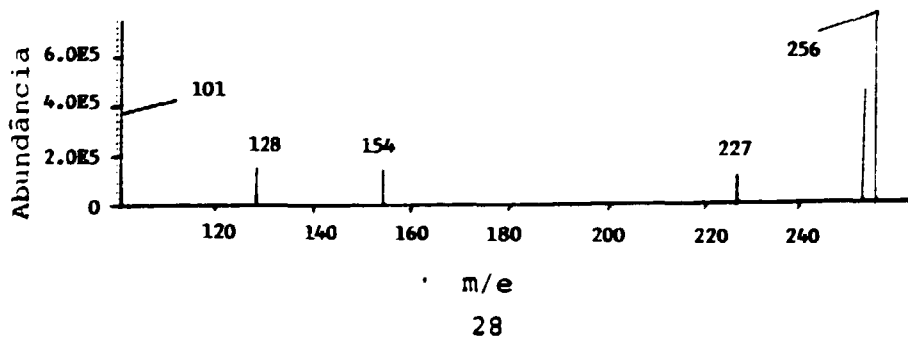
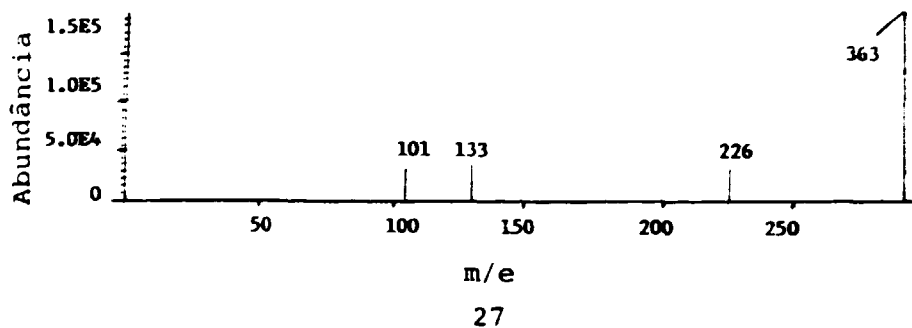
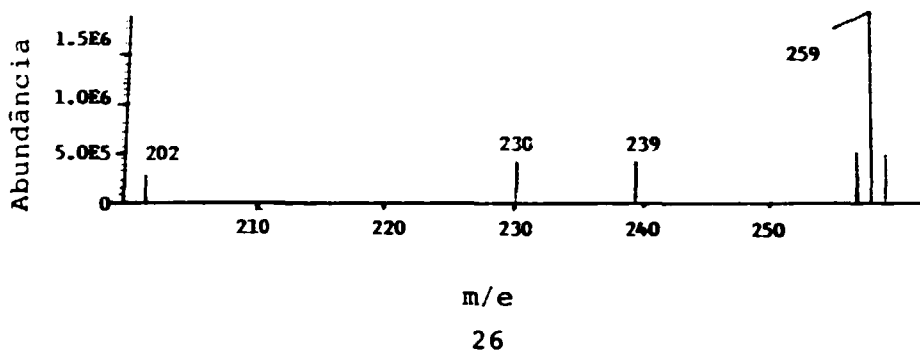
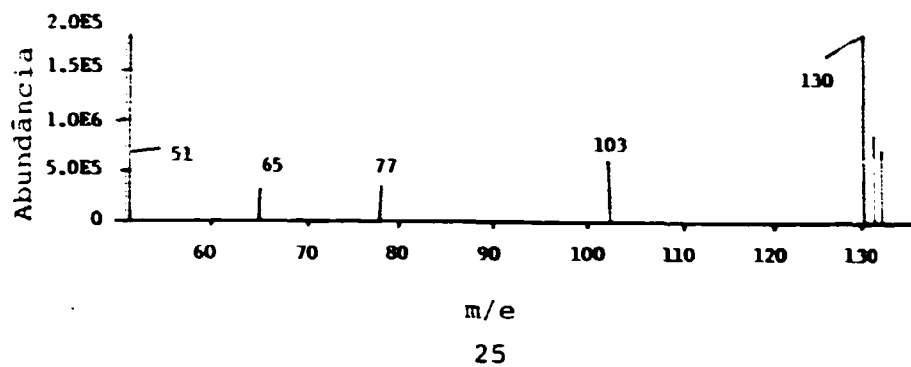


Fig. 15 - Espectro de massa dos picos de 25 a 28 da figura 7.

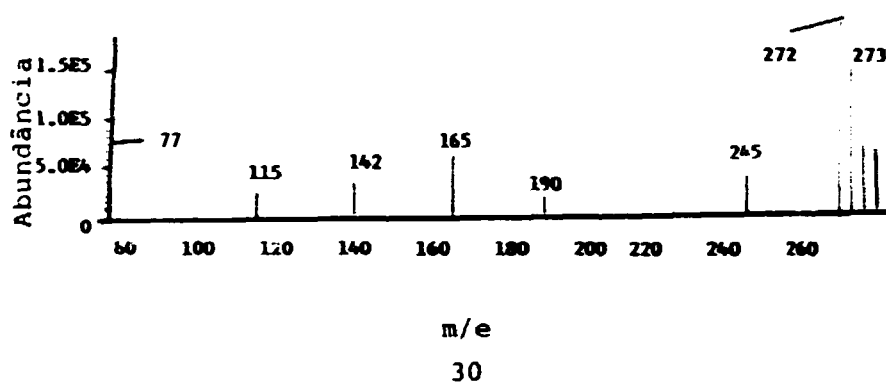
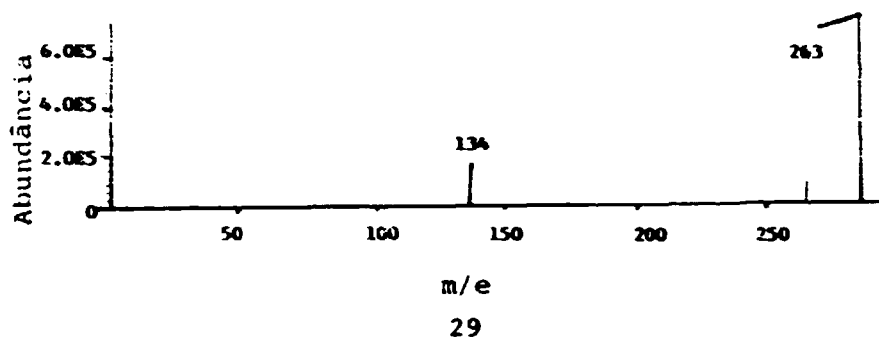


Fig. 16 - Espectro de massa dos picos de 29 a 30 da fig. 7.

Tab. 6 - Compostos mais prováveis dos picos de 24 a 30 da figura 7.

24	$C_{10}H_{12}N_2$		benzonitrilo - 2 etenil-4-quinolina
25	$C_9H_{11}N$		3-metil indolizina
26	$C_{18}H_{12}O_2$		7,12-diona benzoantraceno
27	$C_{26}H_{12}O_2$		1-fenil-9,10-antracenodiona
28	$C_{16}H_{12}N_2$		2-etenil-8 benzonitrolo quinolina
29	$C_{21}H_{17}N$		1-metil-2,3-difenil-(1H) indol
30	$C_{18}H_{17}N_3$		5,6-difenil 1,2,4-triazol pirazina

1.2 - Quinolina irradiada a 2×10^4 e 5×10^4 Gy

Os resultados obtidos foram idênticos para as duas doses e por isso nos limitaremos a apresentar os compostos identificados para a última dose e mostrados na fig. 17 .

Os três primeiros compostos identificados são mostrados na tabela 7, a 6 metil 1,2,3,4 tetrahydroquinolina, 1,2,3,4 tetrahydroquinolina e 8 hidroxiquinolina tinham sua formação previstas pela redução da quinolina, devido a quebra das duplas ligações pelos fótons gama (1º e 2º caso) e pela adição de radicais provenientes do isopropanol (1º e 3º casos). Os demais compostos mostrados na tabela 7 são formados pela recombinação de radicais oriundos da radiólise do isopropanol. Tal efeito foi confirmado irradiando-se o solvente puro com a mesma dose.

Os mecanismos envolvidos são semelhantes àqueles discutidos no item 1.1 e por isso não serão repetidos aqui.

Os compostos de nº 14 a 19 apresentaram um "match quality" inferior a 70%, estudos posteriores serão necessários para a sua identificação.

Também são mostrados a seguir os espectros de massa dos picos de 1 a 13 da figura 17.

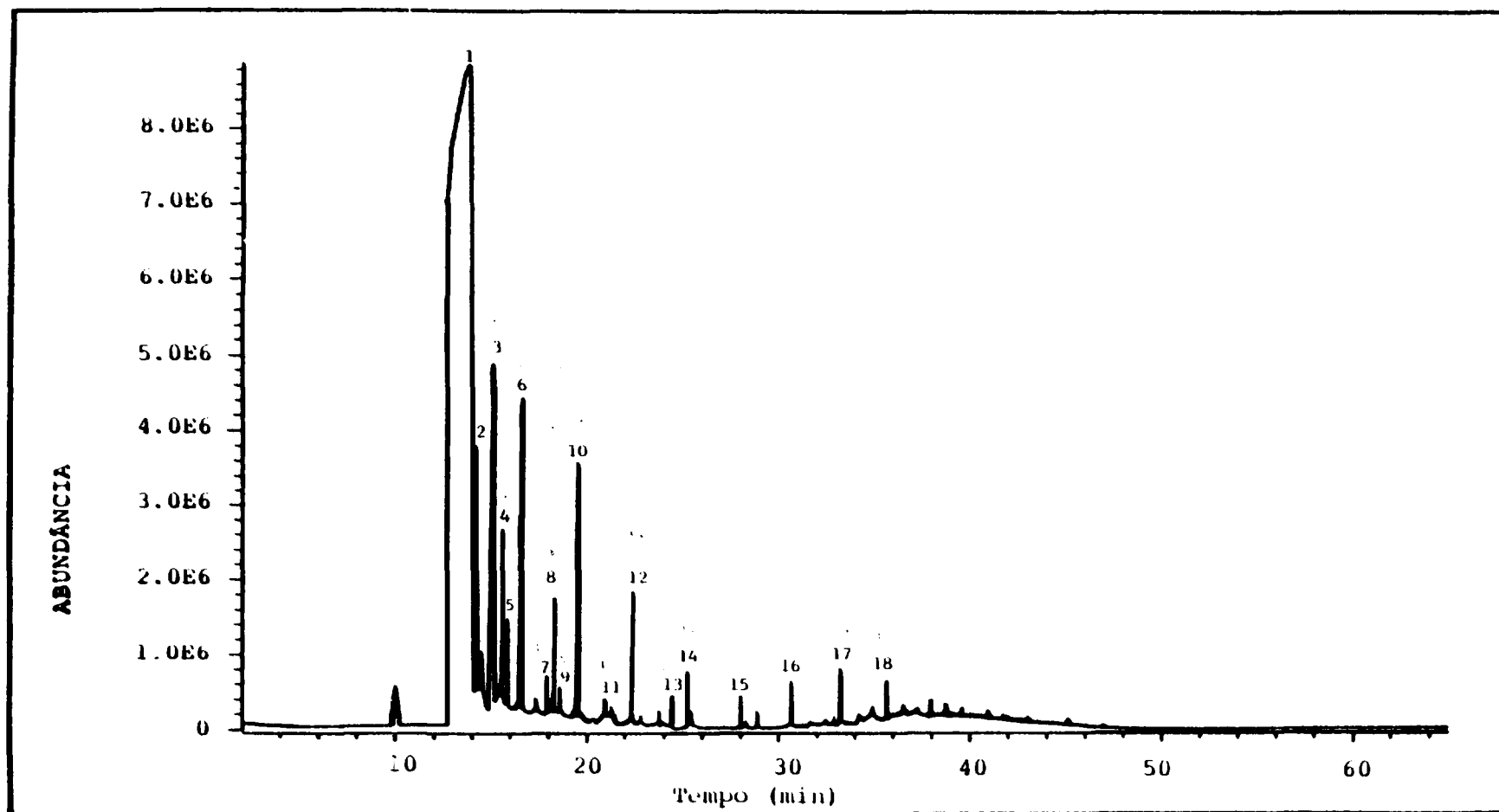
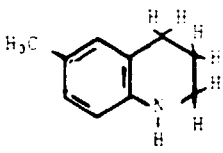
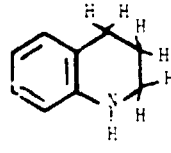
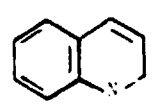


Fig. 17 - Fragmentograma de íons totais da quinolina irradiada com 5×10^4 Gy. Condições experimentais: as mesmas da figura 6.

Tab. 7 - Compostos mais prováveis dos picos de 1 a 13 apresentados na figura 17.

1	C_9H_7N		Quinolina
2	$C_{10}H_{13}N$		6-metil 1,2,3,4 tetrahidroquinolina
3	$C_9H_{11}N$		1,2,3,4 tetrahidroquinolina
4	C_9H_7ON		
5	$C_{15}H_{32}$	$H_3C-CH(CH_3)-(CH_2)_3-CH(CH_3)-(CH_2)_6-CH(CH_3)-CH_3$	2,6,11-trimetil dodecano
6	$C_{14}H_{30}$	$H_3C-(CH_2)_{12}-CH_3$	tetradecano
7	$C_{13}H_{28}$	$H_3C-CH_2-CH(C_6H_{11})-(CH_2)_8-CH_3$	3.cicloexil dodecano
8	$C_{13}H_{28}$	$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_6-CH(CH_3)-(CH_2)_2-CH_3$	3,8-dimetil undecano
9	$C_{16}H_{34}$	$H_3C-(CH_2)_{14}-CH_3$	hexadecano
10	$C_{26}H_{52}$	$CH_2(C_6H_{11})-CH(C_3H_7)-(CH_2)_{14}-CH_3$	2-propil 1-cicloexano heptadecano
11	$C_{16}H_{34}$	$H_3C-CH(CH_3)-(CH_2)_{12}-CH_3$	2-metil pentadecano
12	$C_{20}H_{42}$	$H_3C-(CH_2)_{18}-CH_3$	eicosano
13	$C_{15}H_{32}$	$H_3C-CH_2-CH(CH_3)-(CH_2)_{13}-CH_3$	3-metil heptadecano
14	$C_{26}H_{52}$	$CH_3-(CH_2)_5-CH(C_6H_{11})-(CH_2)_{12}-CH_3$	7-nexil eicosano

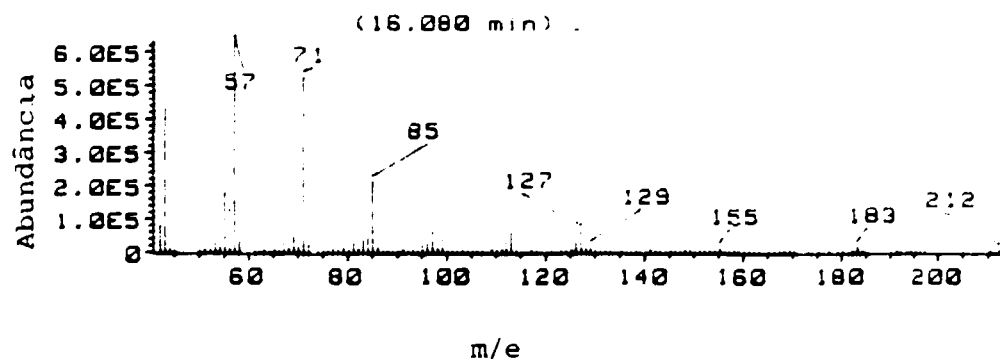
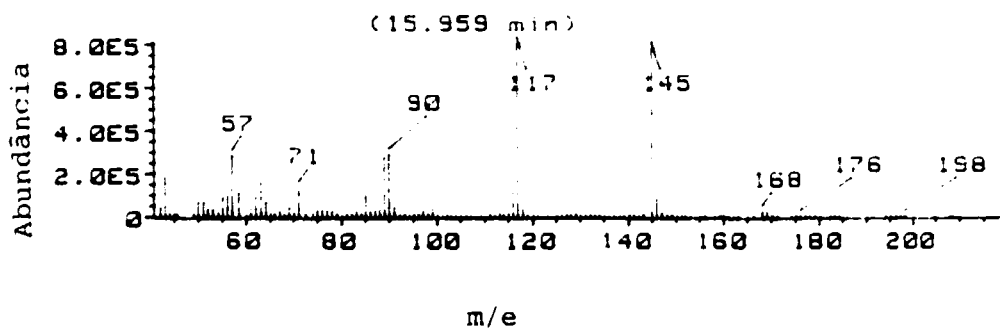
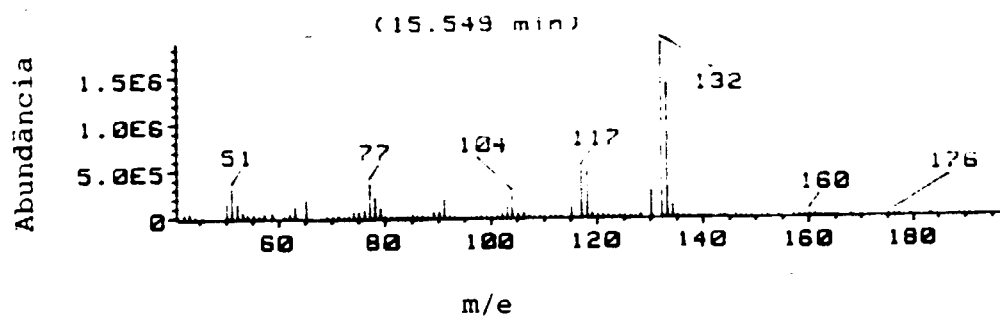
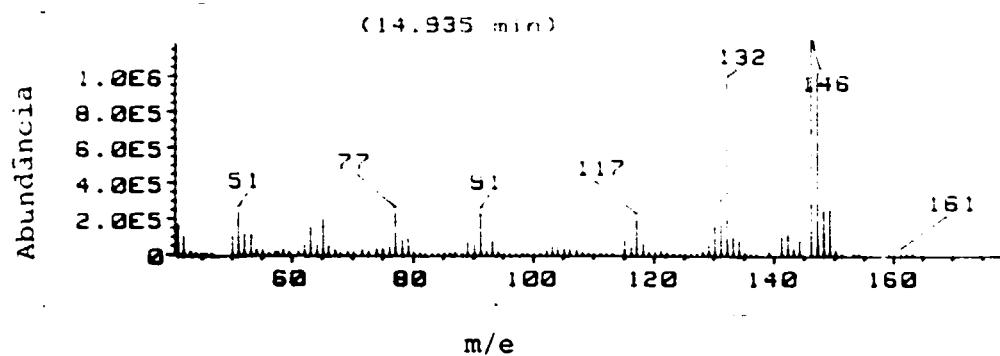


Fig. 18 - Espectro de massa dos picos de 1 a 4 da figura 17.

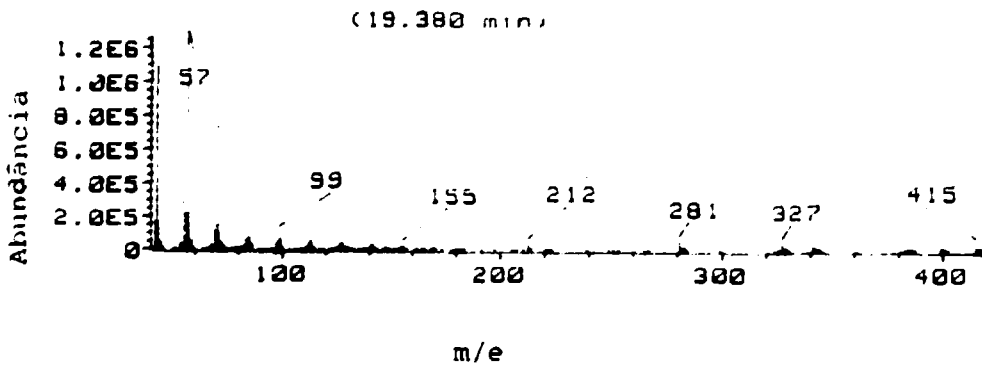
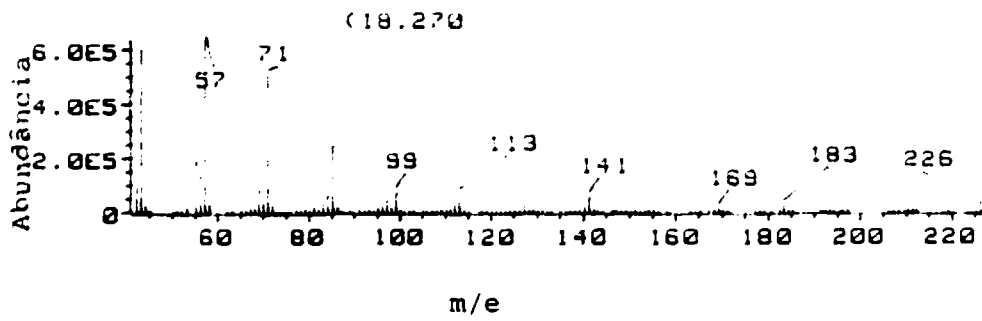
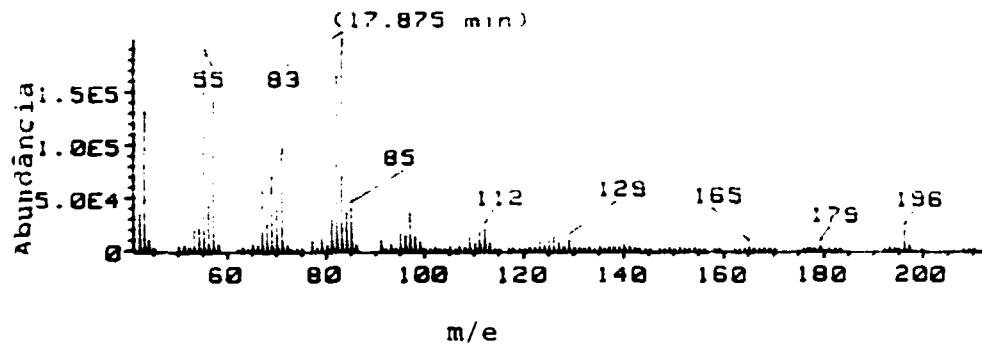
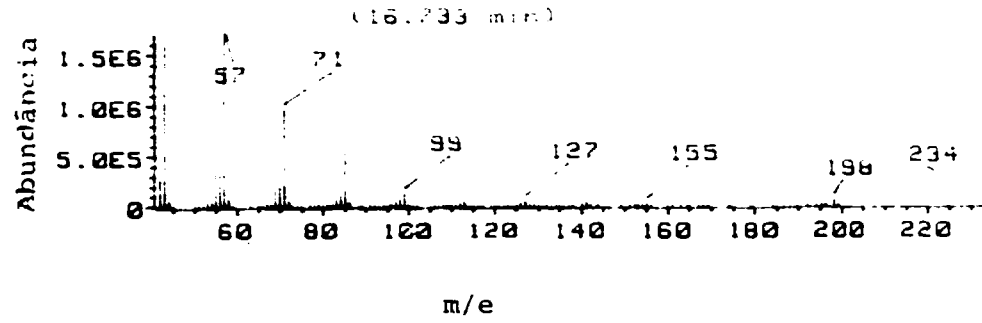


Fig. 19 - Espectro de massa dos picos de 5 a 8 da figura 17.

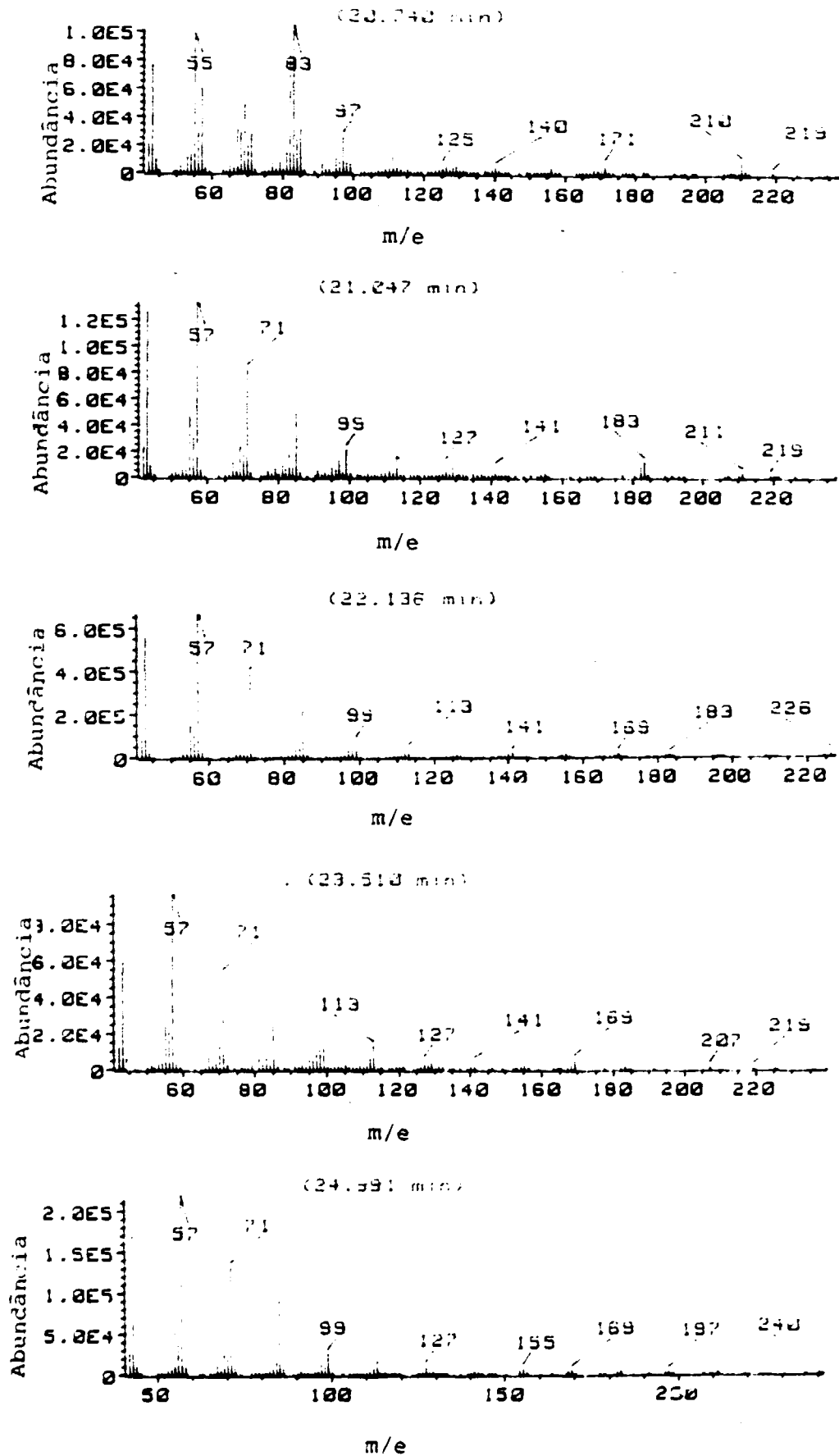


Fig. 20 - Espectros de massa dos picos de 9 a 13 da figura 17.

CAPÍTULO IV

CONCLUSÃO

Os hidrocarbonetos aromáticos polinucleares, tais como, naftaleno, antraceno e fenantreno são, os compostos mais resistentes à irradiação devido à facilidade de delocalização do excesso de energia via elétrons dos orbitais - π . Quando submetidos à irradiação eles produzem pequenas quantidades de produtos gasosos (principalmente hidrogênio) e uma mistura polimérica de materiais com peso molecular maior do que os compostos originais (2). Normalmente, como pode-se observar pela estrutura dos compostos identificados, os mesmos são derivados substituídos por radicais provenientes do solvente e do soluto.

Irradiando-se a quinolina a 3×10^5 Gy observou-se a formação de muitos produtos, listados nas tabelas 3, 4, 5 e 6, dentre os quais podemos salientar a 2 metil quinolina, 1-metil, 1,2,3,4 tetrahydroquinolina e 2,7 naftaleno diol, dentre outros. Um fato curioso é que o pico de número 1 da fig. 4 não é a quinolina, como seria esperado, mas sim a 1,2,3,4 tetrahydroquinolina; o que, certamente, deve ter acontecido é a redução da quinolina, via quebra das ligações do anel nitrogenado; estudos futuros deverão ser executados para confirmar tal afirmação.

Para doses baixas o efeito foi menos significativo, com predominância de polímeros formados por radicais oriundos do isopropanol, conforme pode ser observado na tabela 7. Amostras de quinolina irradiadas a 2×10^4 Gy não apresentaram diferenças importantes e por isso chegou-se à conclusão que um tratamento quantitativo, em termos de rendimento das espécies radiolíticas, somente poderá ser efetuada a doses extremamente altas e cuja efetivação é bastante difícil em vista da problemática de acesso às fontes do cobalto-60.

De qualquer forma a técnica utilizada, cromatografia gasosa capilar acoplada à espectrometria de massa (CG/EM), nos pare

ce muito adequada para estudos deste tipo, apesar da complexidade dos polímeros formados e à inexistência de padrões no mercado nacional. Tal fato pode ser evidenciado pela impossibilidade de identificação dos picos 14 a 17 da figura 14.

A importância tecnológica de tais estudos, que seria a produção de compostos de interesse médico ou industrial, usando-se a radiólise como ferramenta, tem sido enfatizada em várias publicações em revistas internacionais. Certamente, é muito prematuro afirmar qualquer coisa a respeito de nossos estudos, pois necessitamos ainda de um levantamento bibliográfico a respeito da importância dos produtos formados. De qualquer forma, tais estudos não eram nossos objetivos, mas simplesmente estabelecermos uma metodologia de análise de produtos radiolíticos. Certamente uma seleção prévia de solutos e solventes adequados, aliados ao controle da dose, taxa de dose e ambiente poderão conduzir a compostos de interesse tecnológico. Deste ponto de vista, consideramos que nosso trabalho muito irá contribuir em estudos futuros com tais objetivos.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. HARVEY, Bernard G. - Introduction to nuclear Physics and Chemistry. 2 ed. Englewood Chiffs. New Jersey, Prentice - Hall, 1969.
2. SPINKS, J.W.T. & WOODS, R.J. - An Introduction to Radiation Chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1964.
3. KENNEY-WALLACE, G.A. & JONAH, C.O. - J. Phys. Chem. 86 (1982) 2572.
4. MIALOCQ, J.; SUTTON, J.; GOUJON, J. - J. Chem. Phys. 72 (1980) 6338.
5. TALAMONI, J.; DUPLATRE, G.; ABBE, J.C.; HAESSLER, A. - J. Chem. Phys. 83 (1984) 471.
6. TILQUIN, B.; MASSAUT, B.; GLAES, P. - Radiat. Phys. Chem. 19 (1982) 283-286.
7. HEFTMANN, E. - In Chromatography. New York, Reinhold Publishing Corporation, 1983.
8. KUNG -JOU CHAO, G. & SUATONI, J.C. - J. Chromatogr. Sci. 20 (1983) 436.
9. SWALLOW, A.J. - In "Radiation Chemistry of Organic Compounds". Oxford. Pergamon, 1960.
10. WEISS, J. & COLLINS, C.H. - Radiat. Res. 28 (1966) 1.
11. AL-ANI, A.M. & MASOUD, F.M. - Proc. Internat. Symp. Appl. Technol. Ion. Rad. 2 (1982) 737.
12. International Symposium on Application and Technology of Ionizing Radiation, Riyadh, 12.17 March 1982. Published by King Sand University Libraries (1983).
13. JOSEPHSON, S.E. & PETERSON, S.M. - Preservation of Food by Ionizing Radiation. 3ed. Boca Raton - Flórida, C.R.C.Pres, 1983. Vol 2, p. 75.

14. MALCOLME-LAWES & DAVID J. - Introduction to Radiochemistry, London, The Macmillan Press LTD, 1979.
15. BARTON, D. & OLLIS, W.D. - The Synthesis and Reaction Organic Compounds. 2ed. The City University, London, P.G. Sammes, 1982. Vol. 4, p. 156-201.
16. PERRIN, D.D.; ARMAREGO, W.L.F.; PERRIN, D.R. - Purification of Laboratory Chemicals. 2ed. Oxford, Pergamon, 1980. p. 525.
17. INTRODUÇÃO à la Cromatografia Líquida Prática. The Perkin - Elmer, Norwalk 1981. USA.

OUTRAS REFERENCIAS

BIBLIOGRAFICAS CONSULTADAS

- O'DONNEL, J.H. & SANGSTER, D.F. - Principles of Radiation Chemistry. New York, American Elsevier Publishing Company, 1970.
- HAÏSSINSKY, M. & TAYLOR, E.C. - Isoquinolines. Nutley, New Jersey, Guenter Grethe, 1981.
- HAÏSSINSKY, M. & MAGAT, M. - Constants Selectionnées et Rendements Radiolytiques. Oxford - Paris, Pergamon Press, 1961.
- TOPCHIEU, A.V. & HOLROYD, R.A. - Radiolysis of Hydrocarbons. New York, Elsevier Publishing Company, 1964.
- BEYNON, J.H.; SAUNDERS; WILLIAMS, A.E. - The Mass Spectra of Organic Molecules. New York, Elsevier Publishing Company, 1968.
- STERNHELL, S. & KALMAN, J.R. - Organic Structures from Spectra. New York. John Willey & Sons LTD, 1987.
- BUDZIKIEWICZ, H.; DJERASSI, C. and WILLIAMS, D.H. - Mass Spectrometry of Organic Compounds. San Francisco. Holden-Day, 1967.
- FARHATAZIZ & RODGERS, M.A.J. - Radiation Chemistry, New York, VCH Publishers, 1987.
- MALCOLME-LAWES, D.J. - Introduction to Radiochemistry. London. The Macmillan Press LTD. 1979.
- VÉRTES, A. & KISSI - Nuclear Chemistry. New York, 1957.
- BERTSCH, W.; JENNINGS, W.G.; KAISER, R.E. Recent Advances in Capillary Gas Chromatography. New York, Heidelberg-Besel, 1983.
- GROB, K. - Makins and Manipulating for Gas Chromatography. New York. Alfred Hüthig Verlag Heidelberg. 1986.