



BR0039979

INIS-BR -- 3755

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

***ESTUDO DA ESTABILIDADE DE ÁCIDOS
HÚMICOS EXTRAÍDOS DE SOLO E
TURFA, FRENTE À RADIAÇÃO
IONIZANTE GAMA***

Wilson Tadeu Lopes da Silva

Orientadora: Profa. Dra. Maria Olímpia de Oliveira Rezende

USP/IFQSC/SBI



8-2-000869

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de Química de São Carlos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciências (Química Analítica).

SERVIÇO DE BIBLIOTECA E INFORMAÇÃO
IQSC / USP

São Carlos
1995

31-11

ÍNDICE

ÍNDICE DE TABELAS	i
ÍNDICE DE FIGURAS	ii
ÍNDICE DE ABREVIATURAS	iv
ABSTRACT	v
RESUMO	vi
1- INTRODUÇÃO	01
1.1- Turfa	04
1.1.1- Formação da Turfa.....	06
1.1.2- Composição e Natureza.....	08
1.1.3- Importância das Substâncias Húmicas no Ambiente.....	09
1.1.4- Secagem.....	10
1.1.5- Agricultura.....	10
1.1.6- Controle de Poluentes.....	11
1.1.7- Pirólise.....	12
1.1.8- Reações com a Turfa.....	13
1.2- Radiólise γ	16
1.2.1- Definição.....	16
1.2.2- Fontes de Radiação γ	16
1.2.3- Interação fóton- γ - partícula.....	17
1.2.4- Unidades Radiológicas.....	21
1.2.5- Radiólise da água	21
1.2.5.1- Dependência dos produtos primários com relação ao pH.....	25
1.2.5.2- Geração de radicais secundários por compostos orgânicos.....	26
1.2.5.3- Aplicações gerais em química (radicais livres orgânicos).....	28
1.2.6- Efeito da Radiação sobre Materiais Orgânicos Poliméricos.....	30
2- OBJETIVOS	33

3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	34
3.1- Coleta e purificação das amostras	34
3.2- Irradiação γ	36
3.3- Caracterização	36
3.3.1- Análise elementar.....	36
3.3.2- Acidez.....	37
3.3.3- Determinação da Absorbância na região do Ultravioleta/Visível(UV/Vis).....	37
3.3.4- Espectroscopia de absorbância na região do Infravermelho (IV).....	37
3.3.5- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).....	38
3.3.6- Análise de CO ₂	38
3.4- Derivatização do AH	39
3.4.1- Síntese do Diazometano.....	40
4-RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
4.1- Análise Elementar.....	41
4.2- Acidez.....	41
4.3- Espectroscopia na região do UV/Vis.....	42
4.4- Cromatografia de permeação em gel (GPC)	44
4.5- Análise de CO ₂	45
4.6-Espectroscopia na região do IV.....	47
4.6.1- Metilação do AH.....	47
4.6.2- Irradiação do AH.....	49
5-CONCLUSÕES	53
6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	54

ÍNDICE DE TABELAS

tabela 1: Fontes de turfa no planeta.....	05
tabela 2: Utilização anual de turfa	06
tabela 3: Reações de “spurs” em água.....	24
tabela 4: Reações entre radicais e produtos moleculares.....	25
tabela 5: Porcentagem de abstração por radicais OH de várias posições em alcoóis.....	28
tabela 6: Condições de análise para GPC.....	38
tabela 7: Análise elementar e teor de cinzas dos AHs não irradiados.....	41
tabela 8: Acidez total, carboxílica e fenólica (em meq/g) dos AH não irradiados.....	42
tabela 9: Razão E_4/E_6	43
tabela 10: Peso molecular médio das amostras.....	44
tabela 11: Porcentagem de CO ₂ em relação ao total de gases encontrados em cada ampola.....	45

ÍNDICE DE FIGURAS

figura 1: Estrutura do AH segundo Stevenson.....	02
figura 2: Estrutura do AH proposta por Schnitzer.....	03
figura 3: Caminhos para a formação das SHs.....	07
figura 4: Fluxograma de aproveitamento comercial da turfa.....	15
figura 5: Representação esquemática do efeito fotoelétrico.....	18
figura 6: Representação esquemática do efeito Compton.....	19
figura 7: Representação esquemática da produção de pares.....	20
figura 8: Esquema da radiólise da água.....	22
figura 9: Radicais primários e produtos moleculares formados pela radiação gama em função do pH.....	26
figura 10: Extração e purificação do AH.....	35
figura 11: (a) Reação de obtenção do diazometano a partir do “diazald” e (b) reação de metilação.....	40
figura 12: Razão E_4/E_6 versus dose radiolítica.....	43
figura 13: Mecanismos de reações radicalares envolvendo grupos carboxílicos, com conseqüente liberação de CO_2	46
figura 14: Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) $AH_{\text{não metilada}}$ e (b) AH_{metilada}	47

- figura 15:** Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) AH_{metilado} , (b) $AH_{\text{metilado}} - AH_{\text{não metilado}}$ e (c) $AH_{\text{não metilado}}$ 48
- figura 16:** Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) AH_{metilado} , (b) AH_{metilado} irradiado e (c) $AH_{\text{metilado}} - AH_{\text{metilado}}$ irradiado..... 50
- figura 17:** Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) $AH_{\text{não irradiado}}$, (b) $AH_{\text{irradiado}}$ e (c) $AH_{\text{irradiado}} - AH_{\text{não irradiado}}$ 51

ÍNDICE DE ABREVIATURAS

α - partícula alfa

β - partícula beta

γ - raio gama

AF - ácido fúlvico

AH - ácido húmico

d - dêuteron

e - elétron

G - grandeza que corresponde ao número de moléculas criadas ou destruídas por 100 eV de energia absorvida

GJ - gigajoule

GPC - cromatografia de permeação em gel

IV - infravermelho

p - pósitron

PSSNa - poliestireno sulfonato de sódio

razão E_4/E_6 - razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm

SH - substância húmica

UV/Vis - ultravioleta e visível

ABSTRACT

Humic acids samples (one deriving from a sedimentary soil and other from a peat), in aqueous media, were irradiated with gamma rays, in doses of 10, 50 and 100 kGy, in order to understand their chemical behavior after the irradiation.

The material, before and after irradiation, was analyzed by Elemental Analysis, Functional Groups (carboxylic acids and phenols), UV/Vis Spectroscopy (E_4/E_6 ratio), IR spectroscopy, CO_2 content and Gel Permeation Chromatography (GPC).

The Elemental Analysis showed the humic acid derived from a peat had a most percentage quantity of Carbon and Hydrogen than the material from a sedimentary soil. From the UV/Vis Spectroscopy, it was observed a decrease of E_4/E_6 ratio with an increase of the applied dose. The data from GPC are in agreement with this.

The results showed that the molecular weight of the material increased by exposing it to a larger radiolitical dose. The peat material was less affected by the gamma radiation than the soil material. The carboxylic groups were responsible by radiochemical behavior of the material.

RESUMO

Amostras de ácido húmico -AH- (uma proveniente de um solo sedimentar e a outra proveniente de uma turfeira), foram irradiadas, em meio aquoso, com raios gama, nas doses de 10, 50 e 100 kGy com o objetivo de se conhecer o comportamento químico destes materiais após a irradiação.

Os materiais, antes e depois da irradiação, foram analisados via análise elementar, grupos funcionais (ácidos carboxílicos e fenóis), espectroscopia de absorção na região do UV/Vis (razão E_4/E_6), espectroscopia na região do IV, análise de CO_2 liberado e cromatografia de permeação em gel (GPC).

A análise elementar mostrou que o ácido húmico provindo de uma turfeira tinha uma maior quantidade percentual de carbono e hidrogênio que o material proveniente de um solo sedimentar. O AH proveniente da turfeira também possuiu uma menor acidez total que o proveniente do solo. Através da espectroscopia de absorção na região do UV/Vis, observou-se uma diminuição da razão E_4/E_6 com o aumento da dose aplicada. Os dados provenientes da GPC estão concordantes com este fato. Na análise de CO_2 liberado, observou-se um aumento da sua quantidade com o uso da radiação. Foram observadas pequenas variações entre os espectros de IV dos materiais irradiados e não irradiados.

Os resultados demonstraram que o peso molecular do material aumentou após a sua exposição a altas doses de radiação ionizante. O material proveniente de uma turfeira foi menos afetado pela radiação gama que o proveniente de um solo. Os grupos carboxílicos estão entre os principais responsáveis pelo comportamento radioquímico destes materiais.

1- INTRODUÇÃO

A matéria orgânica existente nos solos, turfas e sedimentos consiste de uma mistura de produtos em vários estágios de decomposição, que resultam da degradação química e biológica de resíduos de plantas e animais e da atividade sintética dos microorganismos. Esta matéria é usualmente classificada como substância húmica (SH), também chamada húmus, e substância não húmica. Sua diferenciação reside no fato de que as substâncias não húmicas são de natureza definida, como por exemplo: aminoácidos, carboidratos, proteínas e ácidos orgânicos, ao passo que as SHs não exibem características físicas e químicas específicas, como ponto de ebulição definido, índice de refração e composição elementar exata. As SHs são normalmente de cor escura, ácidas, com grupos aromáticos e alifáticos, hidrofílicas, quimicamente complexas, e possuem peso molecular que varia desde poucas centenas até vários milhões⁽¹⁾.

As SHs são atualmente divididas em três grandes frações:

a) Ácido Húmico (AH), solúvel em solução alcalina diluída e precipita após a acidificação do extrato alcalino;

b) Ácido Fúlvico (AF), fração que permanece em solução quando o extrato alcalino é acidificado e

c) Humina, fração que não é extraída por ácido ou base diluídos.

As SHs podem ocorrer nos sedimentos, solos, turfa e sistemas aquáticos.

Dos dados publicados na literatura⁽²⁾ parece que estruturalmente as três frações húmicas são semelhantes, diferindo no peso molecular, quantidade de grupos funcionais e interação com os constituintes inorgânicos do solo. O AF

tem peso molecular mais baixo, maior quantidade percentual de oxigênio e menor de carbono e nitrogênio que as outras SHs.

O AH é, geralmente, o principal constituinte do húmus natural. Várias têm sido as estruturas propostas para este material. A figura 1 apresenta a estrutura proposta por Stevenson^(3a).

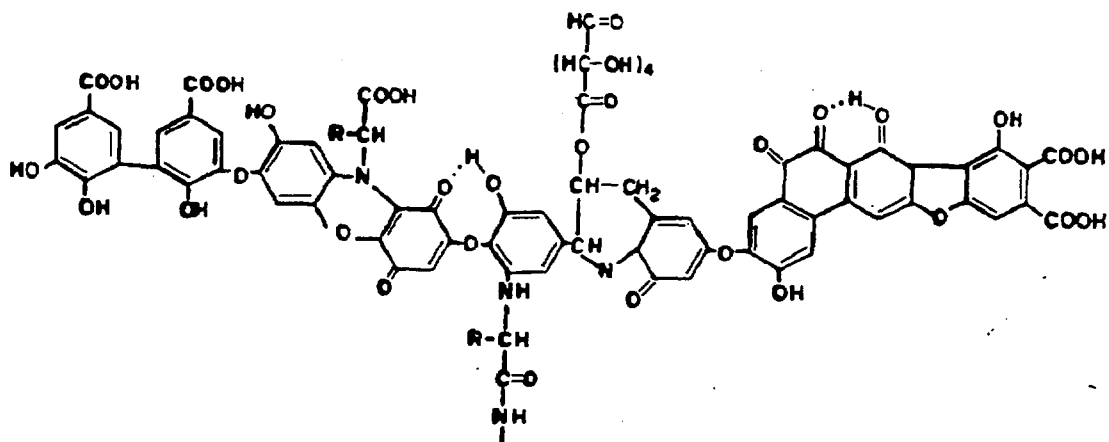


figura 1- Estrutura do AH segundo Stevenson^(3a).

Esta estrutura mostra grupos OH fenólicos livres e ligados, estruturas quinonas, nitrogênio ligando unidades estruturais e grupos COOH em diferentes pontos dos anéis aromáticos. Estes grupos seriam, então, os responsáveis pela atividade química, biológica e fisiológica dessas substâncias, nos ecossistemas aquáticos e terrestres.

A figura 2 apresenta a estrutura proposta por Schnitzer^(3b). Nota-se nessa estrutura uma maior predominância de grupos alifáticos.

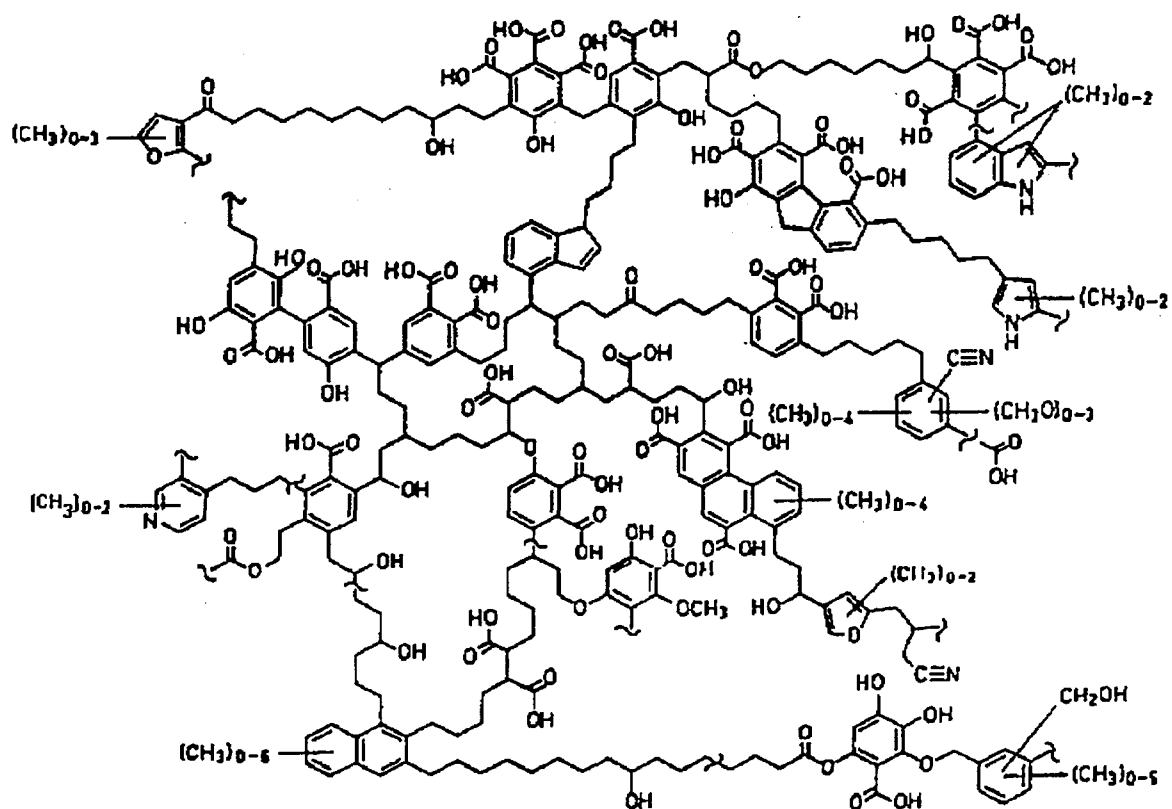


figura 2- Estrutura do AH proposta por Schnitzer^(3b)

As turfas são os mais importantes depósitos de SHs pois o material encontrado nestes locais apresenta-se em grande concentração (podendo estar acima de 40% m/m) e num estágio de maturação mais avançado. Devido a estas características, a turfa terá uma descrição mais detalhada, desde a sua gênese (que é a mesma para outras SHs) até seu aproveitamento econômico.

1.1- Turfa

A turfa é um combustível de baixa capacidade calorífica formado pela decomposição de materiais vegetais, normalmente encontrada em várzeas de rios e lagos. É caracterizada pelo material de origem, pelas condições em que foi formada e pelo seu grau de decomposição. Recentemente, a turfa tem sido utilizada como combustível, particularmente na Rússia, Finlândia, Irlanda e outras partes da Europa. Em geral, a turfa tem sido empregada intensamente na agricultura e em menor grau para outros usos. Atualmente, existe um interesse renovado sobre este material devido à sua potencialidade como uma fonte geral de hidrocarbonetos e outros materiais orgânicos de interesse industrial. A reserva conhecida de turfa é grande. Como exemplo, os EUA possuem reservas energéticas de turfa tão grandes quanto as provenientes de gás natural, óleo cru, carvão, lignito e xisto combinados.

tabela 1 - Fontes de turfa no planeta⁽⁴⁾.

LOCAL	MASSA SECA (Ton. x 10 ⁹)	ENERGIA TOTAL (GJ x 10 ¹⁰)
Canadá	600	1194
EUA	238	474
Finlândia	41,6	82,7
Suécia	28,0	55,7
Noruega	12,0	22,8
Reino Unido	6,32	12,5
Irlanda	4,72	9,39
Alemanha	4,44	8,84
Islândia	4,00	7,96
Holanda	1,12	2,23
Japão	1,00	1,99
Nova Zelândia	0,60	1,19
Dinamarca	0,48	0,80
Itália	0,48	0,80
França	0,36	0,57
Suíça	0,22	0,44
Áustria	0,08	0,18
Bélgica	0,07	0,14
Australia	0,06	0,12
África	15,2	30,2
Bangladesh	0,24	0,48
China	12,6	33,1
Indonésia	68,0	135
Malásia	10,0	19,9
Outros Países Orientais	1,72	3,43
América Central	11,1	23,0
América do Sul	24,7	49,1
Ex-URSS	NO	NO

NO - Valores não obtidos

As turfas compreendem uma porção significativa da superfície de muitas regiões do mundo (tabela 1). As mais importantes reservas de turfa são encontradas no hemisfério norte, particularmente na ex-URSS, mas

reservas significativas têm sido encontradas no Brasil, Indonésia, Tailândia e em outras regiões tropicais e subtropicais⁽⁵⁾.

As reservas de turfas são grandes e seu uso data de há muito tempo, principalmente no hemisfério norte, como na ex-URSS, Finlândia, Alemanha e Irlanda, onde a turfa é extensivamente utilizada na agricultura e como combustível⁽⁶⁾. A tabela 2 mostra, de forma geral, a utilização de turfa em diversas partes do mundo.

tabela 2 - Utilização anual de turfa (em toneladas x 10³)*⁽⁴⁾.

LOCAL	Combustível	Horticultura	Total
Ex-URSS	80.000	120.000	200.000
Irlanda	5.770	380	5.950
Finlândia	3.100	500	3.600
Alemanha	250	2.170	2.420
China	800	1.300	2.100
EUA	0	800	800
Canadá	0	490	490
Polônia	0	280	280
Suécia	0	270	270
Ex-Tchecoslováquia	0	270	270
Reino Unido	0	170	170
França	50	100	150
Dinamarca	0	110	110
Noruega	0	10	10
Outros	100	2900	3000
Total	90.000	130.000	220.000

* Ano de 1980

1.1.1- Formação da turfa

A turfa é formada principalmente pela decomposição lenta, tanto química quanto microbiológica, de vários resíduos vegetais em ambientes

alagados como, por exemplo, pântanos, várzeas de rios e lagos. A teoria de formação mais aceita inclui uma variedade de processos químicos e microbiológicos, envolvendo, ao mesmo tempo, reações de degradação e de síntese⁽⁷⁾. Desta forma, uma variedade de pesos moleculares e reatividades ocorrem numa mesma turfa pois o material está em constante transformação. A figura 3 mostra os principais caminhos de formação das substâncias húmicas.

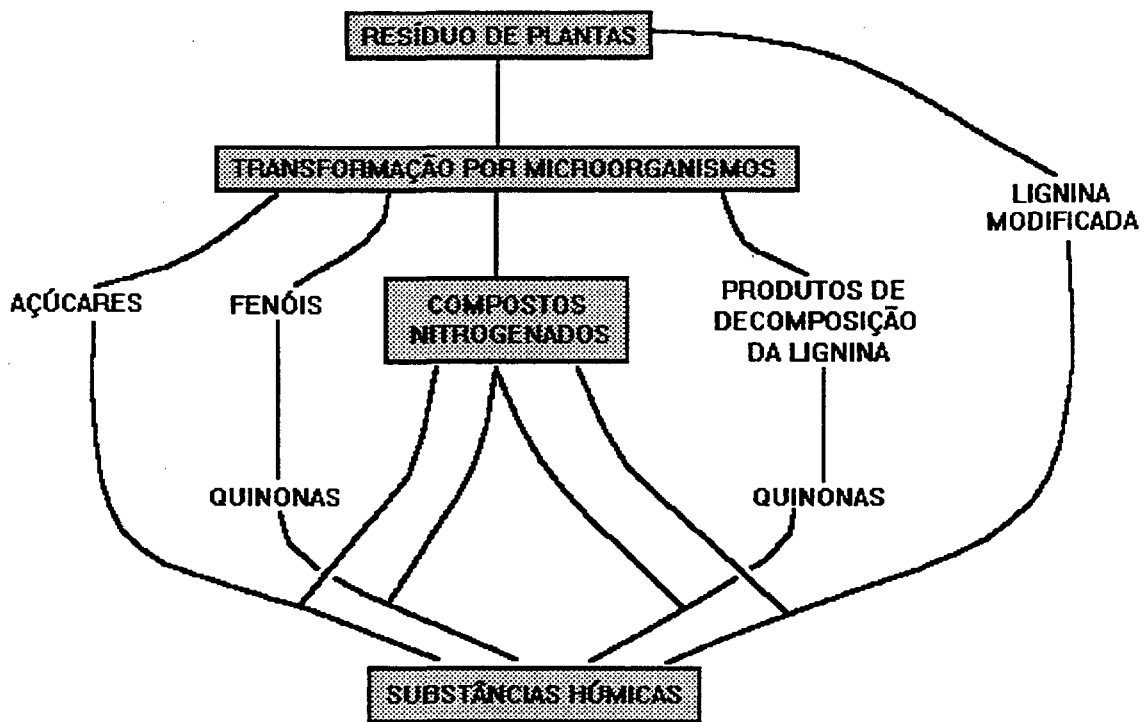


figura 3- Caminhos para formação das SHs⁽¹⁾

O processo de humificação tem como resultado a formação de uma variedade de compostos baseados nos materiais originais das plantas. Given *et al*⁽⁸⁾ identificaram resíduos vegetais, como derivados de celulose e lignina

em grande escala e SHs finamente moídas na turfa. Uma comparação da composição da turfa e das plantas vivas em uma turfeira mostra uma grande quantidade de constituintes das plantas alterados extensivamente pelo ambiente local.

Lukoshko *et al*⁽⁹⁾ mostraram que a turfa de qualquer idade contém celulose e hemicelulose originados de resíduos vegetais. Entretanto, turfas mais recentes eram ricas em nitrogênio e AFs enquanto turfas antigas eram ricas em AHs. No estágio inicial da decomposição microbiológica de formação da turfa, a quantidade de lignina decai rapidamente. Mais tarde, reações de condensação e outras reações como oxidação, descarboxilação e desmetoxilação, tornam-se mais importantes como maturadores da turfa.

1.1.2- Composição e natureza

A definição estrutural da turfa foi, e continua sendo, um problema devido à grande variação de vegetação da qual a turfa deriva e os diferentes climas sob o qual é formada. Além disso, a natureza, extensão do complexo biológico e reações químicas ocorridas na formação, afetam fortemente a característica da turfa. Classificações grosseiras baseadas na vegetação original são usadas: por exemplo, "musgo sphagnum", o qual é o maior constituinte de turfas fibrosas utilizadas na agricultura; "sedge" e outras plantas de pântanos que são os maiores constituintes de turfas húmicas; e turfas "saphric" dando um material de possível utilização como combustível⁽⁴⁾.

No Brasil há dois tipos de turfas⁽¹⁰⁾: a) turfas de gramíneas, ciperáceas e outras plantas que crescem nos pântanos e, b) turfas de algas ou sapropélitos com aspecto de uma lama apresentando detritos de plantas

superiores. Entre estes extremos há uma gradação de tipos contendo quantidades variáveis destes materiais.

O grau de decomposição também é usado para identificar a turfa, por exemplo, turfa negra e turfa branca. A determinação do grau de humificação permite a classificação do material como combustível⁽⁴⁾.

Existem alguns compostos químicos associados com a gênese da turfa e são, por isso, utilizados como marcadores químicos para diferenciação e classificação desta. A abundância de ácidos benzóicos mono-hidroxilados, di-hidroxilados e metoxi-hidroxilados estão diretamente relacionados a um maior grau de decomposição, enquanto os açúcares redutores, que consistem de glicose, xilose e ácido glucorínico, seguem uma relação inversa ao grau de decomposição⁽¹¹⁾.

1.1.3- Importância das substâncias húmicas no ambiente

Entre as várias influências das substâncias húmicas no ambiente, podem-se citar⁽¹⁾:

a) Devido à coloração tipicamente escura, o húmus ajuda a retenção de calor pelo solo, o que pode influenciar na germinação de sementes e desenvolvimento de raízes.

b) Devido à sua alta capacidade de retenção de água (até vinte vezes o seu peso), o húmus é importante na conservação do solo contra a erosão, pois evita o escoamento.

c) A combinação com argilas forma um complexo argilo-orgânico poroso, permitindo a aeração dos solos e aumento de sua permeabilidade.

d) As SHs combinam-se com moléculas orgânicas como pesticidas, por exemplo, afetando a bioatividade e a biodegradação destes compostos.

1.1.4- Secagem

A turfa normalmente contém grande quantidade de água, tipicamente entre 82 e 94% m/m. Por este motivo, grande parte da turfa extraída de minas ou várzeas está sujeita a uma etapa de secagem ao ar na qual o material é espalhado ou empilhado e também revolvido em intervalos de tempo regulares.

A capacidade de reter água depende do tipo de material do qual a turfa é formada, do seu grau de decomposição e da sua capacidade de troca iônica⁽¹²⁾. Movimentos mecânicos excessivos podem destruir a estrutura da turfa e dificultar a secagem. O processo de retirada de água é dependente do pH, e um ótimo valor de 3,7 tem sido sugerido para evitar a formação de precipitados gelatinosos que dificultam a secagem. Uma rápida secagem da turfa aumenta sua porosidade e leva à formação de uma estrutura similar à do coque na superfície⁽¹²⁾.

Muitos métodos são também sugeridos para a desidratação da turfa, e dentre eles podem-se citar a secagem por métodos mecânicos (prensagem, por exemplo), pelo uso de solventes, floculantes e por liofilização.

1.1.5- Agricultura

Tradicionalmente a turfa tem sido largamente utilizada na agricultura (tabela 2). Os maiores usos são como condicionador de solos, na manufatura de culturas em vasos e como fertilizante. Em geral, um pequeno processamento é necessário para o produto ter grande volume a baixo custo.

A turfa tem sido utilizada com uma mistura de fertilizantes na horticultura e como ração animal substitutiva⁽¹³⁻¹⁴⁾.

1.1.6- Controle de poluentes

As propriedades adsorptivas da turfa têm sido usadas no controle da poluição de água, sob certas circunstâncias. Nichols⁽¹⁵⁾ estabeleceu que a adsorção de compostos nitrogenados pela turfa é quatro a cinco vezes melhor que a do solo sozinho, enquanto fosfatos são adsorvidos vinte vezes mais facilmente que no solo. Estudos têm sido feitos com relação ao uso da turfa para remover impurezas de águas residuais⁽¹⁶⁾, em particular, íons metálicos⁽¹⁷⁾ e poluentes orgânicos⁽¹⁸⁻¹⁹⁾. Vários pesquisadores têm estudado a adsorção de íons metálicos em turfa, e a conclusão é de que a adsorção do íon metálico depende do pH do meio⁽²⁰⁻²¹⁾.

Estudos também foram feitos com relação à adsorção de corantes em turfas⁽²²⁾ e recuperação de óleo e outros produtos petrolíferos em água pelo uso desse material, principalmente em larga escala⁽²³⁾. Dalouche *et al*⁽²⁴⁾ sugeriram a possibilidade de adicionar turfa à água de esgoto para remoção de odores característicos.

Depósitos de turfa têm sido utilizados na quantificação dos efeitos da poluição atmosférica. Pesquisadores⁽²⁵⁻²⁶⁾ têm atribuído o aumento dos metais nos depósitos de turfas à poluição industrial e, em alguns casos, à atividade vulcânica.

1.1.7- Pirólise

Os componentes orgânicos da turfa podem ser classificados em dois tipos principais: componentes ricos em energia (betume, AHs e substâncias não hidrolisáveis) e componentes de baixa energia (hidrossolúveis e facilmente hidrolisáveis, substâncias redutoras, ácidos fúlvicos e celulose). Os componentes ricos em energia possuem um efeito sinérgico no conteúdo energético da turfa, pois favorecem a formação de outros produtos ricos em energia, sob tratamento termoquímico⁽²⁷⁾.

Os valores caloríficos (VC), expressos para um material seco e livre de minerais, podem ser obtidos por equações semi-empíricas, como na Equação 1. Esta relaciona o valor calorífico com a análise elementar do material⁽²⁸⁾.

$$\text{VC (kJkg}^{-1}\text{)} = 340,39 \%C + 1320,83 \%H + 68,30 \%S - 15,28 \%Cinzas - 118,50 \%(O+N) \quad (\text{Eq. 1})$$

onde %C, %H, %S e %(O+N) significam porcentagem centesimal, através da análise elementar, de carbono, hidrogênio, enxofre e oxigênio + nitrogênio, respectivamente.

A turfa é tratada como matéria prima a ser convertida em outro produto de uso mais atraente.

O coque é o mais importante produto da pirólise da turfa, sendo o restante considerado subproduto. Em geral, o coque é mais reativo que o produzido por outros combustíveis sólidos, mas produz menor quantidade de gases como subprodutos. O alcatrão formado é naturalmente mais alifático que o produzido por meio de carvão. O processo é mais sensível à variação da matéria-prima que outros processos de carbonização, e de fato, a maioria

dos tipos de turfa não produzem coques satisfatórios. Turfas mais antigas, abundantes em carbono livre e com baixa quantidade de enxofre e fósforo, são as únicas desejáveis na produção do coque.

1.1.8- Reações com a turfa

Como matéria-prima, dependendo do grau de decomposição, a turfa pode ser processada segundo várias rotas tecnológicas, muitas delas já em escala comercial, possibilitando a obtenção de uma série de produtos com múltiplas aplicações. Como produtos derivados de turfa bem decomposta temos metano, amônia, carvão ativado, coque, ceras sintéticas, ácidos, álcalis, álcool metílico, derivados de óleos e outros. Similarmente, derivados de turfa pouco decomposta são furfural, absorventes, componentes para fertilizantes compostos, bem como produtos medicinais⁽²⁹⁾.

Vários pesquisadores⁽³⁰⁻³¹⁾ têm estudado a hidrólise ácida da turfa. Alguns monossacarídeos, como hexoses e pentoses, foram formados bem como aminoácidos e SHs.

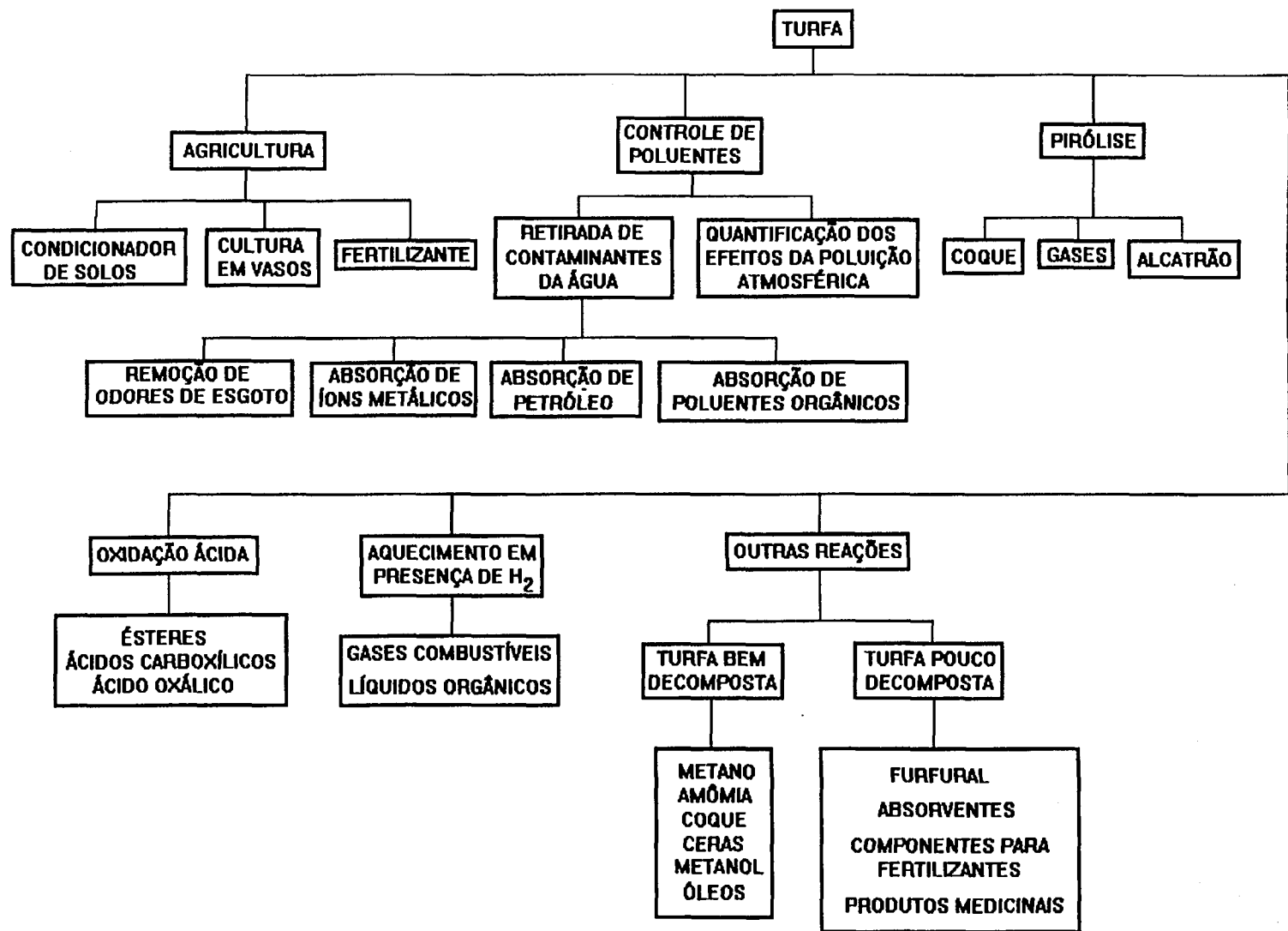
Tanto na oxidação ácida quanto na hidrólise, a quantidade de hexoses e pentoses formadas dificulta a reação. Ésteres e ácidos carboxílicos foram os mais abundantes produtos formados, enquanto ácido oxálico foi formado em condições reacionais mais energéticas.

Revisões gerais⁽³²⁻³³⁾ são encontradas com respeito à conversão biológica da turfa para vários produtos, como álcool, ração animal, vitaminas e outros produtos biologicamente ativos.

É possível reagir certos gases como hidrogênio com turfa aquecida para produção de gases combustíveis que podem ser convertidos em compostos orgânicos líquidos. Devido à sua alta reatividade e grande quantidade de

voláteis, a turfa é um dos mais efetivos materiais utilizados na geração de gás combustível.

Um esquema resumindo as possibilidades do aproveitamento econômico da turfa é mostrado na figura 4.



15

FIGURA 4: FLUXOGRAMA DE APROVEITAMENTO COMERCIAL DA TURFA

1.2- Radiólise γ ⁽³⁴⁾

1.2.1- Definição

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 proveniente 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 250Å, com uma energia maior que 50 eV), e fragmentos de fissão.

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

1.2.2- Fontes de radiação γ

As fontes utilizadas em Radioquímica são de dois tipos: a) isótopos radioativos naturais e artificiais e b) partículas aceleradas em máquinas (ex. aceleradores de elétrons).

Os fótons γ são radiações eletromagnéticas provenientes de núcleos de átomos (desexcitação). A emissão dos mesmos ocorre, geralmente, após uma desintegração α ou β e corresponde a uma variação dos níveis de energia de um núcleo atômico excitado. Esta mudança de estado pode processar-se 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. Entretanto, outros isótopos radioativos como polônio-210, rádio-216 e o césio-137, também podem ser utilizados.

1.2.3- Interação fóton γ - partícula

Os fótons γ não têm carga e interagem com o átomo do material irradiado (normalmente com elétrons da órbita mais externa destes átomos) por colisões nas quais a energia é transferida do fóton para a partícula atômica.

Os principais efeitos produzidos por uma radiação γ são:

a) Efeito fotoelétrico: a energia do fóton γ é inteiramente convertida em energia cinética de um elétron ejetado da molécula. A energia resultante do fóton-elétron torna-se igual à energia do fóton γ menos a função 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. O elétron ejetado dissipa sua energia provocando excitações e ionizações nas moléculas da matéria. Um esquema é mostrado na figura 5.

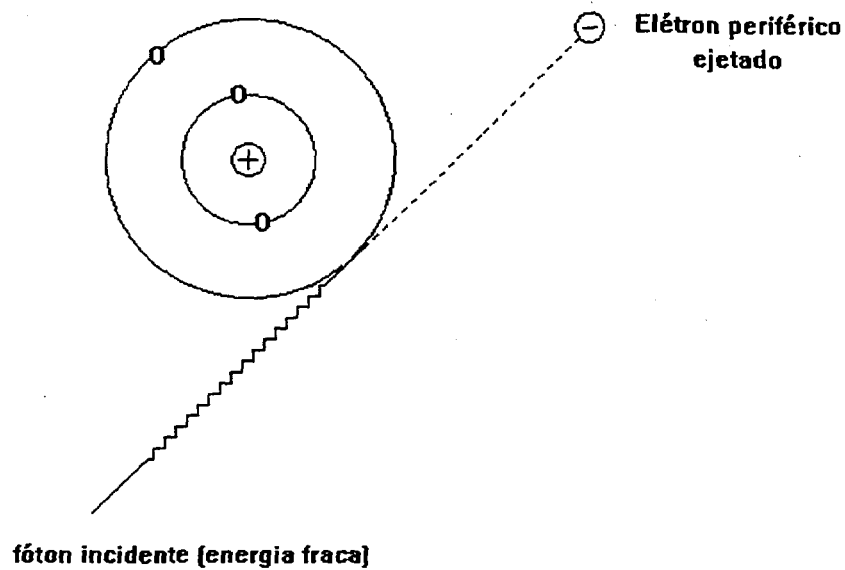


figura 5- Representação esquemática do efeito fotoelétrico

b) Efeito Compton: Os fótons de maior energia têm maior probabilidade de ter somente uma parte de sua energia absorvida na interação com a órbita eletrônica dos átomos. Quase toda energia perdida na colisão será transferida ao elétron. O próprio fóton será defletido pela interação e se degrada com perda de energia ao se chocar com outro elétron. Assim, 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. A figura 6 mostra o esquema deste efeito.

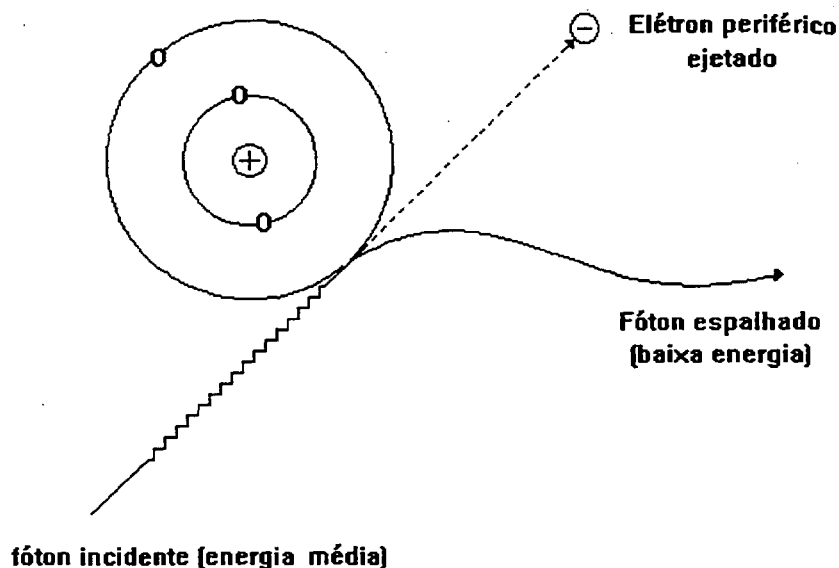


figura 6- Representação esquemática do efeito Compton

c) Efeito da produção de pares: Os fótons extremamente energéticos podem interagir diretamente com núcleos atômicos ao invés dos elétrons orbitais. Estes fótons podem interagir com o campo elétrico de núcleos altamente carregados. Assim, sua energia é convertida em massa e ocorre a transformação do fóton em duas partículas, uma negativa (elétron) 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 ($2 \times 0,51\text{MeV} = 1,02 \text{ MeV}$). A energia em excesso do fóton será igualmente compartilhada entre a energia cinética das duas novas partículas formadas. Se não há um excesso de energia, as novas partículas formadas imediatamente se recombinam, sendo a massa convertida em dois fótons γ com sentidos opostos,

ambos com energia de 0,511MeV (radiação de aniquilação). Caso exista um excesso de energia, as novas partículas formadas escapam do ponto de formação e interagem com outros átomos, produzindo ionizações e excitações, até que o excesso de energia cinética seja esgotado. Após a perda do excesso de energia, o pósitron recombina-se com o elétron produzindo o aniquilamento. Um esquema deste efeito é mostrado na figura 7.

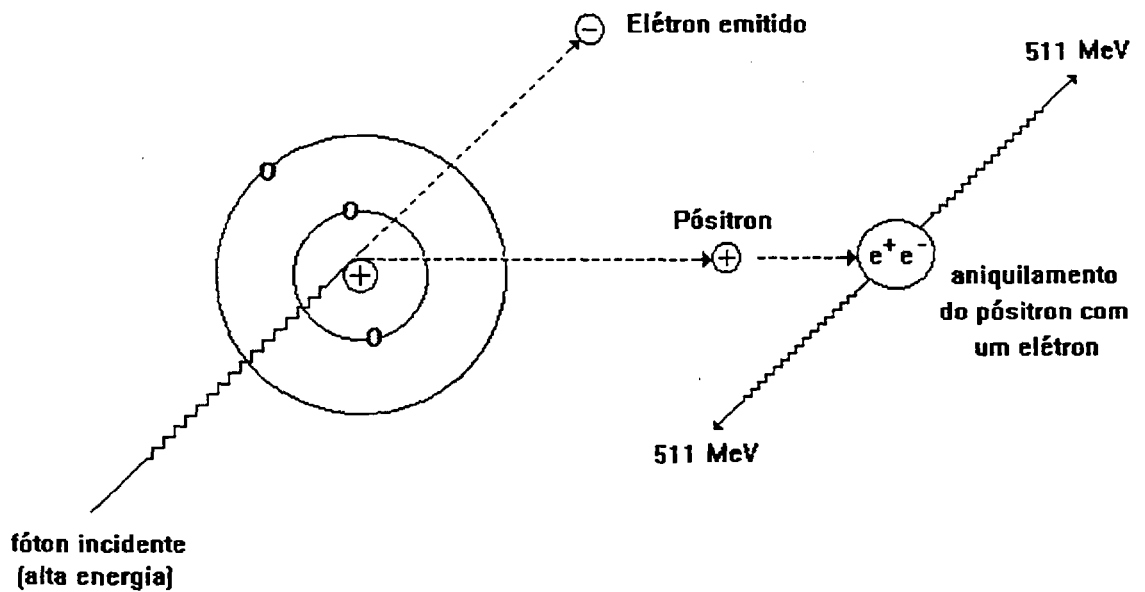


figura 7- Representação esquemática da produção de pares

Os fótons penetram profundamente na matéria porque perdem sua energia quase que totalmente por colisões com elétrons da órbita. O tipo e o número de interações dependem da energia do fóton e da densidade da matéria⁽³⁴⁾.

Devido ao grande poder de penetração, os fótons γ emitidos, por exemplo, de uma fonte de ^{60}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 recombinar-se dando origem a novas espécies estáveis.

1.2.4- 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 = 100 erg de energia absorvida por grama de matéria irradiada). Hoje, a unidade universalmente adotada pela comunidade científica é o gray, símbolo Gy, que corresponde a um joule de energia absorvida por quilograma de matéria irradiada (1Gy = 100 rads).

1.2.5- Radiólise da água

A química da radiação da água é mais conhecida que de qualquer outro líquido. A radiólise da água é um caminho muito conveniente para gerar uma enorme variedade de espécies instáveis sob condições bem definidas⁽³⁵⁾.

A escala de tempo dos eventos iniciados pela absorção de energia pela água, proveniente de uma radiação ionizante incidente, é mostrada no figura 8.

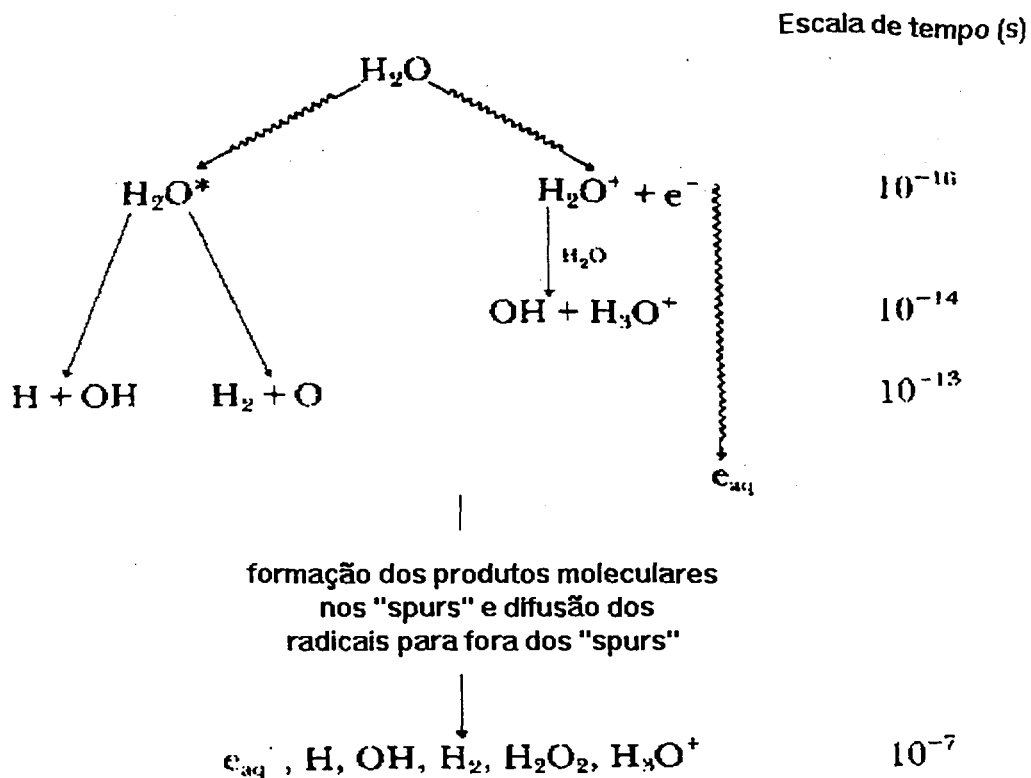


figura 8- Esquema da radiólise da água⁽³⁶⁾

Inicialmente a molécula de água é ionizada por:

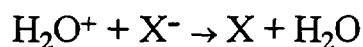
- a) um fóton de alta energia, como por exemplo um fóton- γ de uma fonte de ^{60}Co ou
- b) uma partícula carregada, como um elétron, ou próton gerado por um acelerador de partículas ou
- c) uma partícula α de um dado nucleotídeo radioativo.

Geralmente o elétron liberado nessa ionização tem energia suficiente para ionizar as moléculas de água, e isto leva à formação de regiões iônicas (denominadas de "spurs") no caminho percorrido pela partícula ionizante.

Algumas moléculas de água, ao invés de se ionizarem, podem ser excitadas para estados eletrônicos mais elevados nos quais elas podem

autoionizar-se, dissociar ou simplesmente retornar para o estado eletrônico original. Embora as moléculas de água no estado excitado algumas vezes sejam colocadas para explicar certas observações em radiólise de soluções aquosas, não existem provas concretas de que este seja um caminho importante.

A ionização ocorre na escala de tempo das transições eletrônicas. O íon H_2O^+ é conhecido por passar pela reação íon-molécula em fase gasosa com uma constante de velocidade de $8 \cdot 10^{12} \text{ M}^{-1}\text{s}^{-1}$. O tempo de vida do H_2O^+ , quando extrapolado para água líquida, gira em torno de 10^{-14} s . Entretanto, Buxton⁽³⁶⁾ cita que o H_2O^+ terá a estrutura de uma molécula neutra de água até poder migrar rapidamente através de pequenas distâncias, da ordem de diâmetros moleculares e, por ressonância, ocorrer a transferência sucessiva de elétrons para as moléculas de água vizinhas. Essa idéia baseia-se nos dados obtidos em soluções que continham concentrações razoavelmente altas ($\sim 1\text{M}$) de haletos que, por motivo de seus baixos potenciais de ionização, podem ser usados como uma eficiente “armadilha de H_2O^+ ”.



A liberação do elétron pode, como mencionado acima, causar alguma ionização caso ele possua suficiente energia cinética. Eventualmente sua energia decai abaixo do patamar de energia da água, perdendo então o restante de sua energia por excitação vibracional e modos rotacionais das moléculas do solvente. Finalmente, ele se localiza em um potencial de energia suficiente para tornar-se solvatado como resultado das rotações dos dipolos moleculares sob a influência de cargas negativas.

O conceito geralmente aceito é de que os processos físico-químicos descritos anteriormente estarão completos em aproximadamente 10^{-12} s após a ionização. As espécies e_{aq} , OH, H_3O^+ , alguns radicais e fragmentos resultantes da dissociação das moléculas no estado excitado entram em equilíbrio térmico com o meio. Após este tempo, tem início o estágio químico, e estas espécies são distribuídas em "spurs". Depois, os produtos da radiólise começam a se difundir. Como resultado, uma fração começa a encontrar outra e juntas reagem para formar produtos moleculares ou radicais secundários, enquanto o material remanescente escapa pela solução e torna-se homogeneamente distribuído no meio. Esse "spur de expansão", como é conhecido, estará completo em aproximadamente 10^{-7} s. Os tempos dos produtos de radiólise são mostrados no figura 8 e as reações que ocorrem durante as expansões dos "spurs" são listadas na tabela 3.

tabela 3- Reações de "spurs" em água.

	REAÇÕES	$10^{-10}k(M^{-1}s^{-1})$
(1)	$e_{aq} + e_{aq} \rightarrow H_2 + 2OH^-$	0,54
(2)	$e_{aq} + OH \rightarrow OH^-$	3,00
(3)	$e_{aq} + H_3O^+ \rightarrow H + H_2O$	2,3
(4)	$e_{aq} + H \rightarrow H_2 + OH^-$	2,5
(5)	$H + H \rightarrow H_2$	1,3
(6)	$OH + OH \rightarrow H_2O_2$	0,53
(7)	$OH + H \rightarrow H_2O$	3,2
(8)	$H_3O^+ + OH^- \rightarrow 2H_2O$	14,3

Os produtos listados nas tabelas 3 e 4 (e_{aq} , H, OH, HO_2 , H_2O_2 e H_3O^+) são denominados primários e definidos como todas as espécies que permanecem após o término do "spur de expansão", equivalendo a 10^{-7} s após a ionização.

Posteriormente, na ausência de solutos, ocorrem reações entre radicais e produtos moleculares distribuídos no líquido, como listado na tabela 4.

tabela 4- Reações entre radicais e produtos moleculares

	REAÇÕES	$10^{-7}k(M^{-1}s^{-1})$
(9)	$e_{aq} + H_2O_2 \rightarrow OH + OH^-$	1200
(10)	$OH + H_2 \rightarrow H + H_2O$	4,9
(11)	$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	2,7
(12)	$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	0,25
(13)	$O_2^- + HO_2 \rightarrow HO_2^- + O_2$	4,4
(14)	$H + O_2 \rightarrow HO_2$	1900
(15)	$e_{aq} + O_2 \rightarrow O_2^-$	1900

1.2.5.1- Dependência dos produtos primários com relação ao pH

A influência da radiação pode ser medida quimicamente por uma grandeza conhecida como "G" a qual é definida como o número de espécies criadas ou destruídas por 100 eV de dose absorvida.

A influência do pH na geração de radicais primários na água é bastante notada para valores abaixo de 3, na qual a concentração hidrogeniônica é bastante elevada. Para valores acima deste nível, pode-se dizer que os produtos são essencialmente independentes do pH. Este efeito é bem caracterizado na figura 9.

Para valores de pH abaixo de 3, $G_{e_{aq}} + G_H$ aumentam na proporção do aumento da concentração de H^+ , através da reação (3), competindo com outras reações do e_{aq} nos "spurs". Provavelmente, este é o resultado de que o coeficiente de difusão do H ($D_H = (7,0 \pm 1,5) \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$), é, neste caso, maior que o coeficiente do e_{aq} ($D_{e_{aq}} = 4,9 \times 10^{-5} cm^2 s^{-1}$).

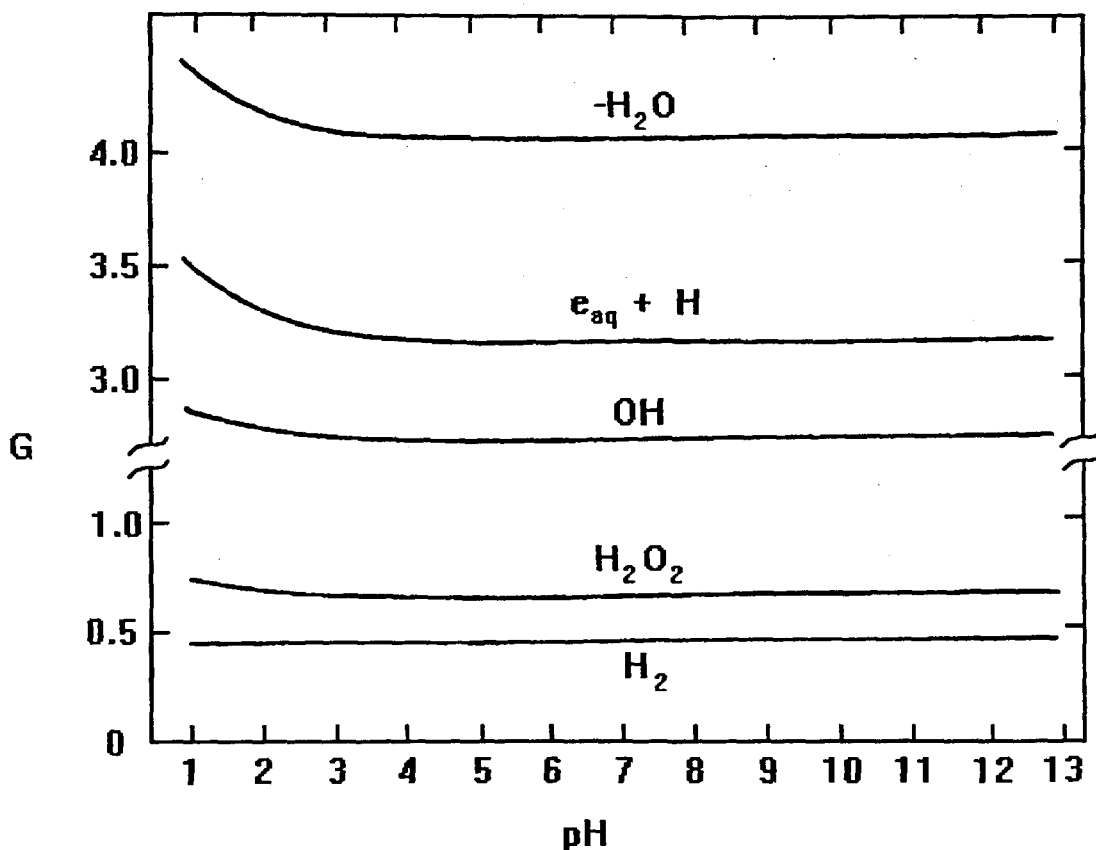


figura 9- Radicais primários e produtos moleculares formados pela radiação gama da água em função do pH⁽³⁶⁾.

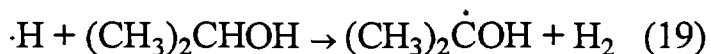
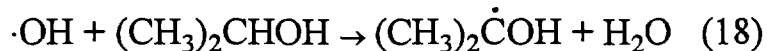
G_{OH} e $G_{H_2O_2}$ também aumentam com o pH abaixo de 3. Um aumento dos produtos de oxidação é esperado, mas o aumento em $G_{H_2O_2}$ sugere que a reação de "spur" (6) torna-se mais importante a baixos valores de pH às custas da reação de "spur" (7), apresentadas na tabela 3.

1.2.5.2- Geração de radicais secundários por compostos orgânicos

A radiólise da água produz um número aproximadamente igual de radicais oxidantes e redutores, mas para aplicações químicas é usualmente desejável ter-se condições totalmente oxidantes ou redutoras. Isto pode ser feito pela interconversão dos radicais primários, ou pela conversão dos radicais

primários em uma espécie simples de radicais secundários, ou pela conversão do radical primário indesejável a um radical secundário relativamente estável.

O mais conveniente para se obter condições redutoras é converter todos os radicais primários para o mesmo radical redutor secundário pela adição de um soluto orgânico a uma solução aquosa saturada de NO_2 . Por exemplo, na presença de 2-propanol, as reações (18) e (19) tomam lugar para produzir $(\text{CH}_3)_2\text{COH}$:



Quando o radical orgânico é formado pela abstração de um hidrogênio atômico, o método pode ser usado para qualquer valor de pH. Geralmente, o radical na forma básica é mais fortemente redutor que na forma ácida.

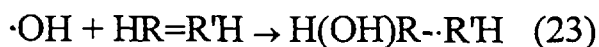
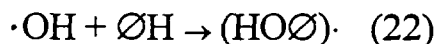
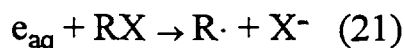
Alcoóis simples são muitas vezes utilizados como fonte de radicais secundários, e o hidrogênio atômico ligado a um carbono- α é mais facilmente abstraído pelo OH, como indicado acima, nas reações (18) e (19). Entretanto, o hidrogênio é também abstraído de outras posições, e uma mistura de radicais é produzida. A distribuição de radicais formados de alcoóis simples são mostrados na tabela 5.

tabela 5- Porcentagem de abstração por radicais OH de várias posições em alcoois⁽³⁷⁾

COMPOSTO	α C-H	outro C-H	OH
CH ₃ OH	93,0	-	7,0
CH ₃ CH ₂ OH	84,0	13,2	2,5
CH ₃ (CH ₂) ₂ OH	53,4	46,0	<0,5
(CH ₃) ₂ CHOH	85,5	13,3	1,2
CH ₃ (CH ₂) ₃ OH	41,0	58,5	<0,5
(CH ₃) ₃ COH	-	95,7	4,3
(CH ₂ OH) ₂	100,0	-	<0,1
CH ₃ CH(OH)CH ₂ OH	79,2	20,7	<0,1
CH ₃ CH(OH)CH(OH)CH ₃	71,0	29,0	<0,1

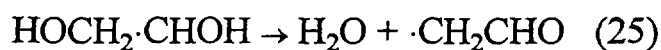
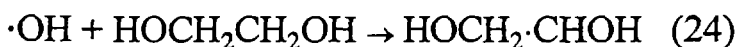
1.2.5.3- Aplicações gerais em química (radicais livres orgânicos)

Radicaís orgânicos podem ser facilmente preparados por uma das seguintes reações:



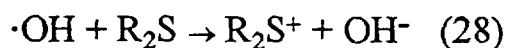
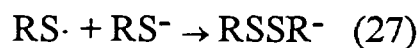
onde R é um grupo alquila (ou alquila substituído), X é um halogênio e Ø é um grupo arila. As reações com radicais livres orgânicos em solução são descritas em uma revisão⁽³⁸⁾.

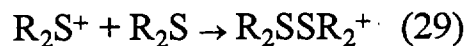
Os radicais estudados mais extensivamente na radiólise em meio aquoso são os radicais α -hidroxialquila (tabela 5), os quais reagem, por redução, com muitos compostos orgânicos e inorgânicos. Reações de abstração e adição também são possíveis. Radicais alquila que não contém um grupo -OH ou -NH₂ no átomo de carbono que possui o elétron desemparelhado são geralmente redutores fracos e menos reativos que os α -substituídos. Radicais alcóxi e radicais alquila substituídos como o grupo carbonila, são radicais oxidantes. Este último é formado pela sequência de reações:



e reage com a transferência de um elétron. Uma reação subsequente análoga, envolvendo a adição de OH em fenóis seguida de uma catálise ácida ou básica de eliminação de água, com espécies dihidroxiladas, produz radicais fenoxila. Este radical pode também ser gerado pela oxidação do íon fenóxido, em uma solução alcalina, por um oxidante de valência 1 como $\cdot\text{CH}_2\text{CHO}$, Br₂⁻ e outros.

Compostos organossulfurados, como tióis e sulfetos, são interessantes pelo motivo de poderem ser oxidados para formar radicais aniônicos diméricos e cátions, respectivamente





onde a reação (27) compreende um sequência complexa de etapas.

1.2.6- Efeito da radiação sobre materiais orgânicos poliméricos

Por algumas décadas o estudo dos efeitos da radiação em materiais tomou direções diferentes. Esses trabalhos⁽³⁹⁾ tiveram, como principais objetivos: o estudo dos produtos e intermediários formados; a cinética das reações; as primeiras etapas da reação (incluindo a química do elétron) e a diferença entre radiações em sólidos, líquidos ou gases. Outro objetivo está no fato de se desenvolver produtos comerciais usando processos baseados em princípios teóricos da radioquímica.

Basicamente, as reações envolvidas na irradiação de polímeros não é diferente daquela envolvida na química de radiações de materiais de baixo peso molecular. Na irradiação de polímeros, os objetivos são muito diferentes. Usualmente as modificações das propriedades físicas como comportamento mecânico, condutividade, emissão de luz, ponto de fusão e solubilidade são os objetivos mais citados, devidos à quebra ou ao entrecruzamento de moléculas⁽³⁹⁾.

A exposição de materiais orgânicos poliméricos a grandes doses de radiação ionizante pode produzir sucessivos rearranjos moleculares, que podem levar a uma degradação ou a uma polimerização⁽⁴⁰⁻⁴¹⁾ das moléculas constituintes. Em muitos casos ambas ocorrem simultaneamente⁽⁴²⁾. Em outros casos pode ocorrer apenas um rearranjo cristalino do material⁽⁴³⁾. Este

efeito depende da intensidade e da taxa de dose aplicada^(40,42-44), da temperatura⁽⁴⁵⁾ e, em menor escala, do ambiente.

Muitos dos polímeros largamente utilizados, quando expostos à radiação, sofrem cisões na cadeia principal e perdas de propriedades como o estiramento, por exemplo. Por essa razão são denominados polímeros degradáveis. A dose radiolítica requerida é relativamente pequena e a fração das ligações modificadas também. Assim, uma dose de 10 kGy aumentará a temperatura do polímero em apenas 7° C, com uma modificação de somente 10^{-5} de todas as ligações, mas podendo reduzir o peso molecular médio de 10^6 para $0,3 \cdot 10^6$, levando à uma drástica mudança no comportamento mecânico do material.

Ao contrário da degradação térmica (que é bastante irregular), a degradação de polímeros por radiólise é mais localizada em pontos específicos da molécula, favorecendo a formação de compostos melhor definidos.

O uso de radiação ionizante para provocar entrecruzamento entre moléculas adjacentes é uma das maiores aplicações industriais da radiação. A polimerização de um monômero compreende três etapas principais: inicialização, propagação e terminação. Na polimerização induzida pela radiação ionizante, uma atenção especial é dada à primeira etapa, onde a radiação pode muitas vezes ser considerada como uma alternativa atrativa à inicialização química ao invés de uma catálise por ativação térmica ou catalizador químico.

Assim como os polímeros, macromoléculas como AHs podem ter o mesmo comportamento frente à radiação ionizante.

Lanças e Pereira⁽⁴⁴⁾ irradiaram asfaltenos provenientes de carvão e observaram um aumento da quantidade relativa de carboidratos entre as doses de 10 a 80kGy e de frações polares entre 0 e 40kGy, com uma consequente redução da quantidade relativa de resinas entre as doses de 0 a 80kGy.

Senesi *at al*⁽⁴⁶⁾ irradiaram SHs e observaram um aumento da razão E_4/E_6 tanto do material em estado sólido como quando em solução aquosa com pH igual a 12, e uma diminuição deste valor quando o material foi irradiado em meio aquoso para valores de pH entre 2 e 7.

As vantagens da radiação em relação aos métodos químicos e enzimáticos são que: (a) não são introduzidos reagentes estranhos a este sistema já bastante complexo, (b) ausência de qualquer resíduo proveniente da decomposição de catalizadores químicos, (c) uma imensa gama de intensidades radiolíticas e, por consequência, de velocidades de inicialização e (d) toda reação ocorre isolada e à temperatura ambiente, e assim, condições drásticas podem ser evitadas.

2- OBJETIVOS

Este trabalho tem por finalidades:

-Estudar o comportamento químico (produtos estáveis) dos ácidos húmicos após sua exposição a altas doses de radiação γ .

-Observar se ocorre variação neste comportamento entre ácidos húmicos de diferentes locais e, conseqüentemente, de diferentes propriedades físico-químicas.

-Estudar o efeito do pH no processo.

3-PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1- Coleta e purificação das amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram provenientes de dois locais diferentes:

- Amostra extraída de um solo sedimentar, proveniente da Ilha de Cananéia (SP), nas profundidades de 0 e 1m, conforme descrito por Talamoni⁽⁴⁷⁾.

- Amostra extraída de uma turfeira às margens do Rio Mogi Guaçu, na cidade de São Carlos (SP), nas profundidades de 0 e 2,5m, conforme o descrito por Santos⁽¹⁰⁾.

A extração e purificação dos AH foi feita segundo o método padrão de extração ácido base e posterior purificação por colunas de troca aniônica e catiônica, conforme a figura 10⁽⁴⁸⁾.

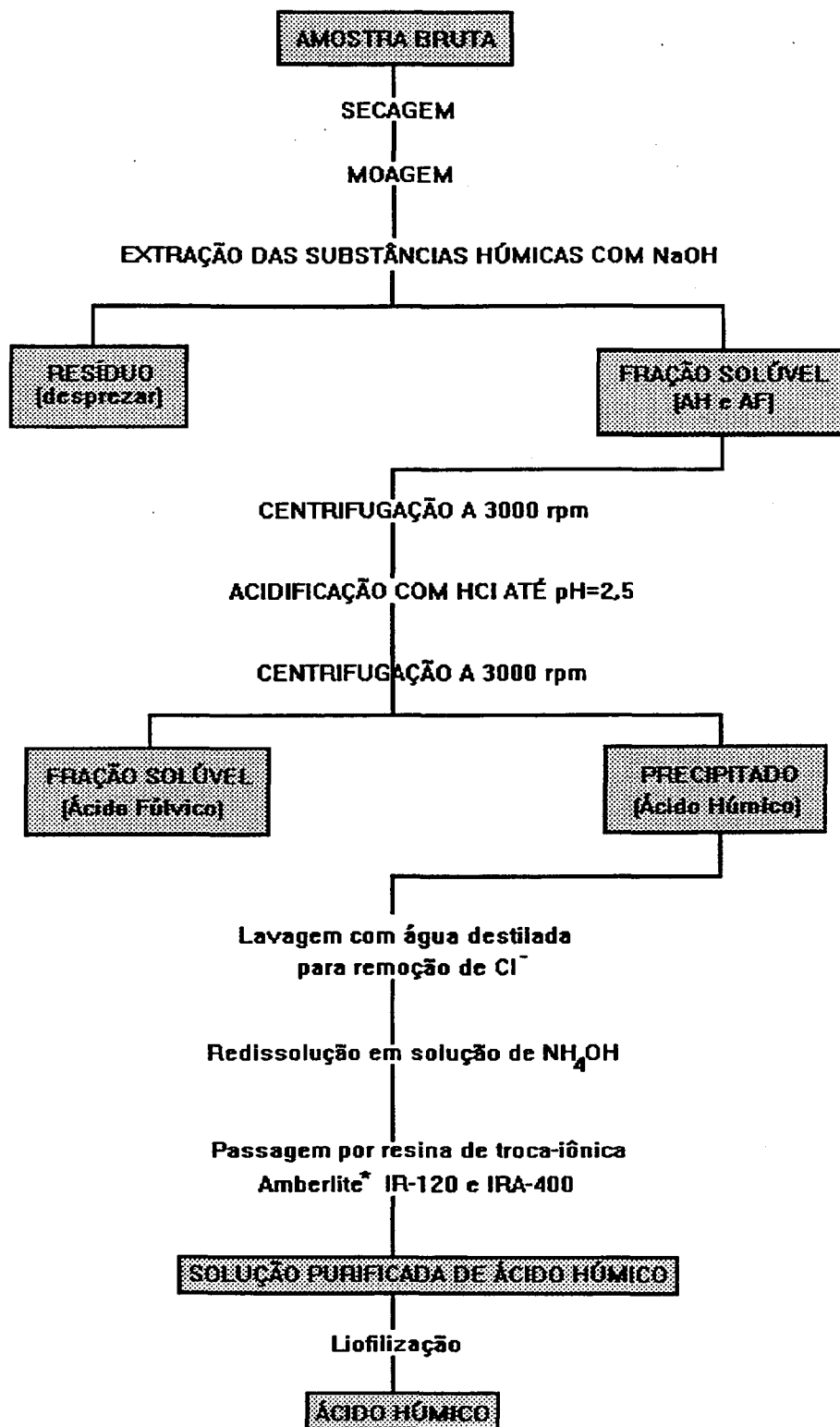


figura 10- Extração e purificação do ácido húmico

3.2- Irradiação γ

Prepararam-se soluções aquosas de AH a 1% (p/v) as quais foram subdivididas em ampolas de vidro com capacidade de 5 mL cada e fechadas sem a remoção de ar.

Irradiaram-se as soluções de AH, com uma fonte de ^{60}Co , nas doses de 10, 50 e 100 kGy com idênticas taxas de dose (4,103 kGy/h) e com os valores de pH estabelecidos em 4,0 e 7,5 para as amostras de Cananéia e 7,5 para as amostras do Rio Mogi. Os valores de pH 4,0 e 7,5 são os valores mínimos para a solubilização aparente, em água, das amostras de Cananéia e do Rio Mogi Guaçu, respectivamente.

A seguir, as amostras foram deixadas em repouso por 1 mês para que todos os sistemas alcançassem o equilíbrio. Passado este tempo todas as amostras foram liofilizadas e estocadas para posterior análise.

3.3- Caracterização

Todas as amostras de AH foram caracterizadas, antes e depois de irradiadas, através de seus espectros de absorção na região do Ultravioleta/Visível (razão E_4/E_6) e do Infravermelho, Análise Elementar, Acidez (Carboxílica, Fenólica e Total), Cromatografia de Permeação em Gel e quantificação de gases liberados pela radiólise (em especial CO_2).

3.3.1- Análise elementar

As análises elementares foram feitas pelo laboratório de microanálises do Instituto de Química da USP - São Paulo. Carbono, hidrogênio e nitrogênio foram analisados com aparelho da Perkin-Elmer modelo 240-B, pelo método clássico de Dumas e Prege adaptados para equipamentos modernos. O teor de oxigênio foi obtido por diferença.

3.3.2- Acidez

Fizeram-se as determinações de acidez carboxílica e acidez fenólica por meio da titulação potenciométrica utilizando-se pHmetro Micronal B374 com eletrodo de vidro combinado. Adicionaram-se 125,0 mg de AH em 25 mL de solução aquosa de NaOH 0,050 mol.L⁻¹. Transferiram-se 20,0 mL dessa suspensão para um balão de 50,0 mL e ajustou-se o pH para 2, mantendo-se a força iônica constante em 0,1 mol.L⁻¹. Completou-se o volume com água deionizada e titulou-se com solução de NaOH 0,1016 mol.L⁻¹ até pH 11⁽⁴⁸⁾. Utilizou-se o método de linearização da curva de titulação⁽⁴⁹⁾ combinado ao método de Gran⁽⁵⁰⁾. Este método é aplicado quando se titula uma mistura de um ácido forte e um ácido fraco com uma base forte⁽⁴⁸⁾.

3.3.3- Determinação da Absorbância na região do Ultravioleta/Visível (UV/Vis).

Dissolveram-se 1,5 mg de amostra em 10 mL de solução de NaHCO₃ 0,05 mol.L⁻¹. Fez-se a varredura do espectro de UV/Vis, sendo anotadas as absorbâncias nos comprimentos de onda de 465 e 665 nm. Utilizou-se uma cubeta de quartzo de 1cm de caminho óptico. Com os valores obtidos efetuou-se o cálculo da razão E₄/E₆ (razão entre as absorbâncias a 465 e 665 nm).

3.3.4- Espectroscopia de absorbância na região do Infravermelho (IV)

Misturaram-se e pulverizaram-se 3 mg de amostra e 400 mg de KBr. Após isto, obtiveram-se as pastilhas com a prensagem da mistura. Analisaram-se logo a seguir as amostras no espectrofotômetro de IV.

3.3.5- Cromatografia de Permeação em Gel (GPC)

Dissolveram-se 5mg de AH em 4 mL de solução aquosa de NaNO_3 0,1 mol.L⁻¹. As análises foram feitas num cromatógrafo líquido Waters modelo 401 com detector de índice de refração, sendo as condições da análise listadas na tabela 6.

tabela 6: condições de análise para GPC

COLUNAS	Pré-col-ultrahidrogel + 2 col-ultrahidrogel linear em série
ELUENTE	Sol. aquosa NaNO_3 0,1 mol.L ⁻¹ (800 mL)/ MeOH (200mL)
FLUXO	1,0 mL.min ⁻¹
TEMPERATURA	25 - 26 °C
DETECTOR	Índice de refração
VOL. INJEÇÃO	120 µL
PADRÕES	Poliestireno Sulfonato de Sódio (PSSNa)
PRESSÃO	500 psi

3.3.6- Análise de CO₂

As análises de CO₂ foram feitas utilizando-se cromatógrafo a gás, acoplado a um detector de condutividade térmica (TCD). O gás de arraste foi hidrogênio super seco e a coluna do tipo empacotada com 2m de comprimento e 1/4 de polegada de diâmetro. A fase sólida utilizada foi Porapak-Q*, a temperatura de todo o conjunto (injetor, coluna e detector) foi de 75°C e a corrente do detector foi de 180 mA. As amostras foram injetadas através do uso de uma seringa especial para gases, e o volume injetado foi de 1 mL. Para se fazer a abertura das ampolas sem a perda do gás, foi adaptado um “bico de chupeta” como septo, acoplado à boca da ampola, o qual tinha a vantagem de poder ser perfurado pela agulha da seringa, sem perdas de gás,

permitindo-se desta forma várias repetições. Os resultados são apresentados em porcentagem de CO₂.

3.4- Derivatização do AH

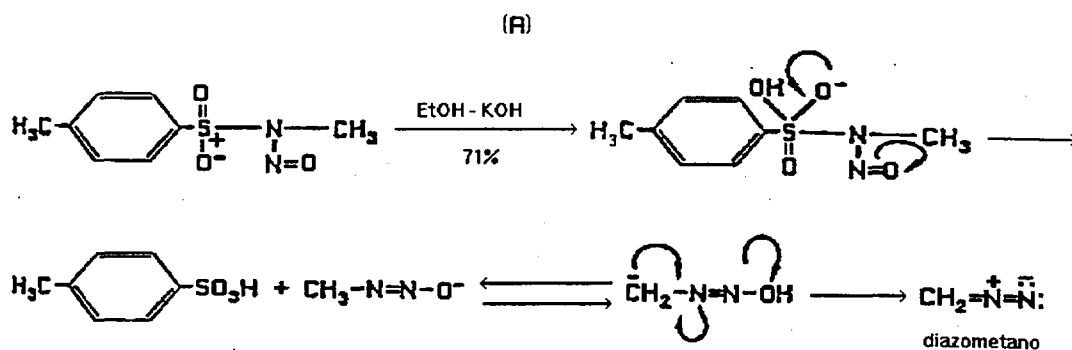
A derivatização do AH tem por finalidade observar se ocorre alguma modificação no efeito da radiólise deste material quando eliminada a acidez carboxílica (principal função reacional de qualquer SH).

O AH foi derivatizado pela substituição do H⁺ carboxílico por um grupo metila. Isto foi obtido reagindo-se AH com diazometano. Para tal, uma alíquota de 100 mg de AH foi diluída em água e colocada para reagir, sob agitação, com o diazometano. A adição do diazometano foi lenta e em quantidade suficiente para que a metilação seja quantitativa. O ponto final da reação foi detectado pela diminuição da liberação de gases. Toda a síntese foi acompanhada por análises de absorção do material na região do IV (obteve-se um espectro a cada 10 mL de adição de solução de diazometano).

Metilou-se AH de Cananéia, em pH 4,0, não irradiado e irradiado na dose de 10 kGy. Após isto, o material foi liofilizado para posterior análise.

A metilação depende da mobilidade do íon H⁺. Os ácidos carboxílicos são metilados em menos de 1 minuto, enquanto que para os fenóis a reação é muito mais lenta. No caso de alcoóis, a reação não ocorre⁽⁵¹⁾.

As reações de obtenção do diazometano e de derivatização de qualquer substância ácida é mostrada na figura 11.



(B)

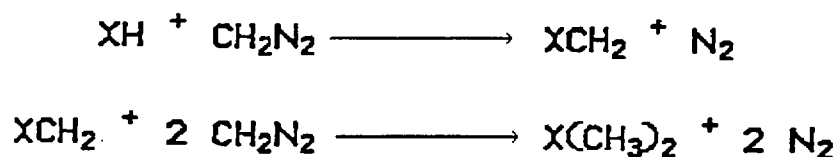


figura 11: (a) Reação de obtenção do diazometano a partir do "diazald" e (b) reação de metilação⁽⁵²⁾

3.4.1- Síntese do diazometano⁽⁵²⁾

O diazometano foi produzido a partir do N-metil-nitroso-p-toluenossulfonamida, "diazald", em solução etérea.

Produziu-se diazometano tantas vezes quanto necessário para metilação das SHs, a partir de 2,14 g de diazald. O "diazald" foi dissolvido em 30 mL de éter etílico e a solução resfriada em banho de gelo. Adicionaram-se a esta solução 10 mL de KOH 4% em etanol absoluto. Após 5 minutos, destilou-se a solução etérea de diazometano. O aquecimento foi feito em banho-maria à temperatura de 40 °C e o destilado recolhido em um frasco imerso em um banho de gelo.

4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1- Análise elementar

As amostras foram primeiramente caracterizadas via análise elementar para se ter uma melhor idéia dos materiais a serem trabalhados. Os dados obtidos são mostrados na tabela 7.

tabela 7: Análise elementar e teor cinzas dos AHs não irradiados

AMOSTRA	CINZAS	Elementos (% em massa)			
		C	N	H	O(a)
Cananéia	2,22	49,86	4,95	4,15	41,04
Rio Mogi	2,13	52,85	4,28	5,21	37,66

(a) Valores obtidos por diferença

Pelos valores mostrados na tabela 7, pode-se observar que o material obtido da turfa (margens do Rio Mogi) apresenta uma maior quantidade de carbono e hidrogênio (e menor de oxigênio e nitrogênio) que o material proveniente de solo (Cananéia). Isto é bastante coerente já que SHs provenientes de turfas apresentam normalmente um estado de maturação mais adiantado e, por consequência, um grau de oxidação menor.

Este fato pode ser explicado pelo mecanismo de degradação da matéria orgânica em sistemas anaeróbicos (comuns em regiões alagadas ou soterradas), a qual sofre durante esta fase uma perda de oxigênio pela liberação de CO₂.

4.2- Acidez

A determinação da acidez de uma SH tem por finalidade compreender um pouco do universo reacional do material e sua relação com os efeitos

produzidos pela radiação gama. Os resultados de acidez dos AHs estudados são mostrados na tabela 8.

tabela 8: Acidez total, carboxílica e fenólica (em meq/g) dos AHs não irradiados

AMOSTRA	ACIDEZ CARBOXÍLICA	ACIDEZ FENÓLICA	ACIDEZ TOTAL
Cananéia - Sup	3,75	0,95	4,70
Mogi - Sup	2,88	1,11	3,99

A acidez dos materiais estudados mostra que o AH proveniente da Ilha de Cananéia apresenta mais sítios ácidos que o da turfa do rio Mogi, o que confere ao primeiro uma maior reatividade, já que as terminações carboxílicas e fenólicas são os principais pontos reacionais de um AH.

Estes resultados são esperados já que o AH proveniente de uma turfa tem um grau de maturação maior que o proveniente de um sedimento. Isto significa dizer que o primeiro, por possuir menor quantidade percentual de oxigênio, é também menos ácido, já que grande parte do oxigênio da molécula de AH está nos grupos carboxílicos e fenólicos desta.

4.3- Espectroscopia de absorção na região do UV/Vis

Os materiais, antes e depois de irradiados, foram analisados via espectroscopia na região do UV/Vis. A partir deste espectro obtivemos a razão E_4/E_6 , que é a razão entre as absorbâncias em 465 e 665 nm. Este valor está relacionado, de uma forma inversa, ao peso molecular do material. A razão E_4/E_6 também é influenciada por outros fatores como pH e tipo de vegetação da qual deriva o material, conseqüentemente, esses fatores devem ser considerados quando se comparam AHs de diferentes origens. Na tabela

9 são mostrados os valores de razão E_4/E_6 para todas as amostras de AH, brutos e irradiados.

tabela 9: Razão E_4/E_6 .

AMOSTRA	pH ^(a)	DOSE RADIOLÍTICA (kGy)			
		0	10	50	100
Cananéia - Sup	4,0	8,8	7,2	6,6	6,4
Cananéia - 1m	4,0	8,1	7,2	6,7	6,3
Cananéia - Sup	7,5	8,0	6,9	6,4	5,9
Rio Mogi - Sup	7,5	4,1	3,7	3,6	3,5
Rio Mogi - 2,5m	7,5	3,6	3,4	3,3	3,3

(a) Valores de pH obtidos através da adição de NH_4OH

Os valores listados acima são apresentados na figura 12.

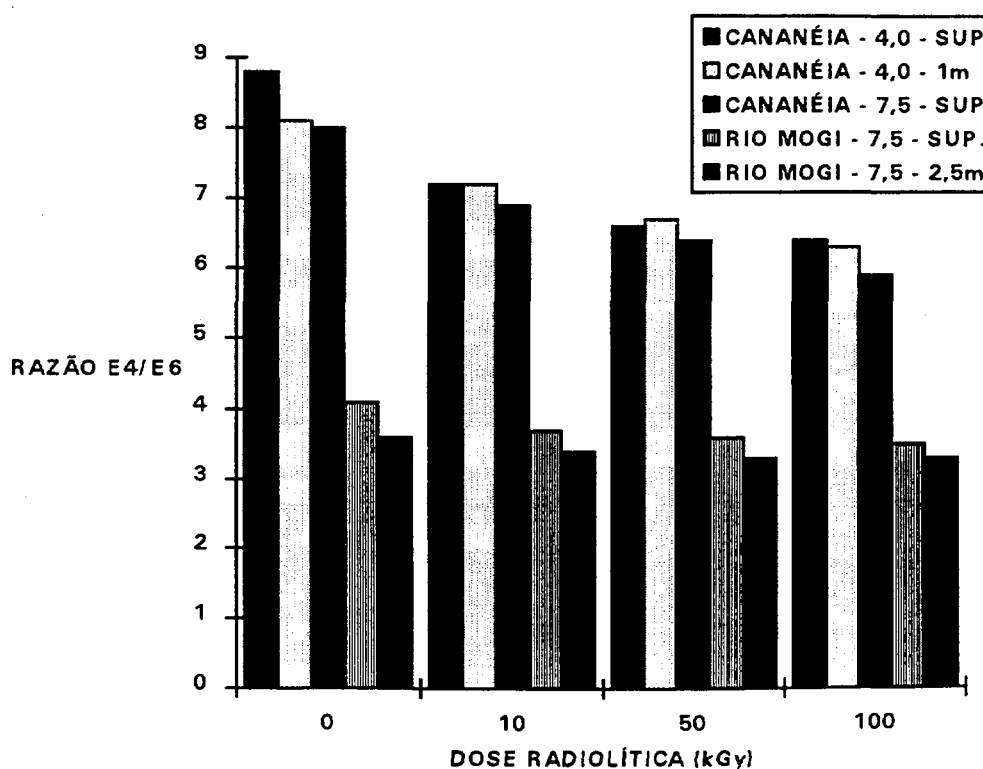


figura 12: razão E_4/E_6 versus dose radiolítica

Como mostrado na figura 12, observa-se uma diminuição do valor da razão E_4/E_6 com o aumento da dose radiolítica empregada. Este fato é

relevante, já que estes valores estão ligados, entre outros fatores, ao inverso do peso molecular das SHs. Cabe ressaltar que o pH influencia a razão E_4/E_6 , mas isto não necessariamente significa um aumento de peso molecular. Deve-se observar também o fato de que a relação, entre a dose radiolítica empregada e a razão E_4/E_6 do material, não obedece a uma função linear, mas sim tende a um valor constante que depende das características de cada amostra.

Assim, estes resultados podem indicar um aumento do peso molecular do material com uso deste tipo de radiação ionizante, e que este aumento não é linear com o aumento da dose utilizada.

4.4- Cromatografia de permeação em gel (GPC)

A partir dos resultados obtidos via razão E_4/E_6 decidiu-se fazer uma cromatografia de permeação em gel (GPC) de algumas amostras para verificar se realmente ocorreu um aumento do peso molecular, como evidenciado pelos valores da razão E_4/E_6 .

tabela 10: Peso molecular médio das amostras.

Local	pH	DOSE(kGy)	PESO MOLECULAR MÉDIO*
Cananéia - Sup	4,0	0	4085
Cananéia - Sup	4,0	100	10632
Cananéia - Sup	7,5	0	4100
Cananéia - Sup	7,5	100	12409
Mogi - Sup	7,5	0	13997
Mogi - Sup	7,5	100	14531

*com relação ao PSSNa

Com estes resultados pode-se observar um aumento do peso molecular do material em função do aumento da dose radiolítica empregada, o que está

de acordo com os resultados obtidos pela razão E_4/E_6 . O material proveniente da turfa das margens do rio Mogi Guaçu foi menos afetado pela radiação gama que o proveniente da ilha de Cananéia. Isto se deve, provavelmente, ao fato do AH vindo de uma turfa ser geologicamente mais antigo que o de um solo e, por consequência, apresentar-se em um grau evolutivo maior, representado, como já comentado anteriormente, por um estado de oxidação mais baixo, menor acidez e um maior peso molecular.

Para a faixa de pH utilizada neste trabalho (4,0 a 7,5), a reação mostrou-se pouco influenciada pela concentração hidrogeniônica do meio, na qual pode-se observar uma discreta influência positiva no aumento do peso molecular do material quando irradiado em um meio com pH mais alto.

4.5- Análise de CO₂

A análise da quantidade de CO₂ liberada pela radiólise teve por finalidade observar se existe a participação de grupos carboxílicos na reação de condensação da matéria húmica. Os resultados são apresentados na tabela 11.

tabela 11: Porcentagem de CO₂ em relação ao total de gases encontrados em cada ampola.

AMOSTRA	pH	DOSE (kGy)	% CO ₂
Cananéia - Sup	4,0	0	0,5
Cananéia - Sup	4,0	50	5,1
Cananéia - Sup	4,0	100	8,0
Cananéia - Sup	7,5	100	7,0
Mogi - Sup	7,5	100	6,7

Pode-se observar pelos resultados apresentados na tabela 11 que a quantidade de CO₂ liberada pela radiólise é diferente em cada caso. A

quantidade de gás carbônico liberada é maior quanto maior for a dose radiolítica empregada. A quantidade liberada deste gás também é diferente para valores de pH diferentes (fato normal quando se pensa no equilíbrio de CO₂ em meio aquoso). A quantidade de CO₂ liberada pelo material proveniente de Cananéia (que possui maior quantidade de oxigênio e maior acidez) é maior que a liberada pela amostra de turfa das margens do rio Mogi Guaçu. Todos estes fatos nos levam a concluir que uma parte das terminações carboxílicas dos AHs participa da reação de condensação desse material. Entretanto, como as SHs possuem outras terminações (como fenóis e quinonas, por exemplo), não se pode afirmar que os grupos carboxílicos sejam os únicos responsáveis pela reação de condensação.

Alguns prováveis mecanismos de reação, que envolvem a liberação de CO₂, são mostrados na figura 13.

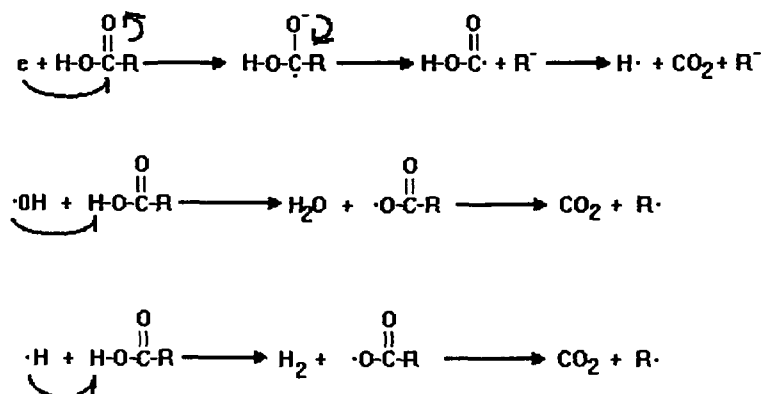


figura 13: Mecanismos de reações radicalares, envolvendo grupos carboxílicos, com consequente liberação de CO₂.

4.6-Espectroscopia de absorção na região do IV

4.6.1- Metilação do AH

A metilação teve por objetivo verificar se os grupos carboxílicos são os principais responsáveis pelo comportamento radiolítico desses materiais. Neste sentido, amostras de AH de Cananéia em pH 4,0 foram metiladas e os espectros de IV analisados e comparados com o de AH não metilado. Os espectros obtidos para este fim são mostrados nas figuras 14 e 15.

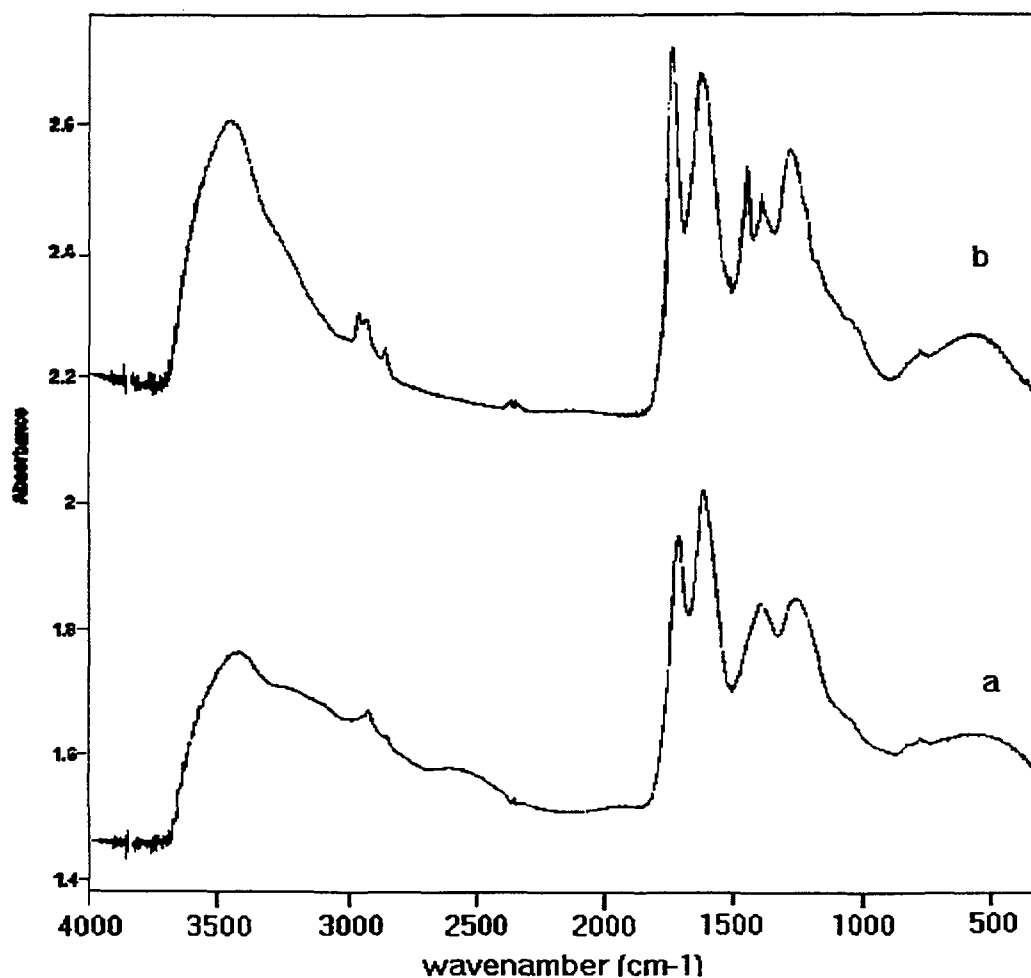


figura 14: Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) não metilada, (b) metilada

Na região de 3000-3500 cm^{-1} o espectro de IV de AHs apresenta uma banda intensa e larga. Esta banda pode ser atribuída ao estiramento OH da água ligada e talvez a outros grupos OH da estrutura do AH. Na região de 2800-3000 cm^{-1} observam-se outras bandas (2950 e 2840 cm^{-1}) que podem ser atribuídas ao estiramento C-H de grupos alifáticos ou cíclicos. Mas a região mais interessante do espectro de IV de HA é aquela compreendida entre 900 e 1800 cm^{-1} .

Para uma melhor compreensão dos espectros de IV, a figura 15 apresenta também um espectro de diferença entre o AH metilado e não metilado.

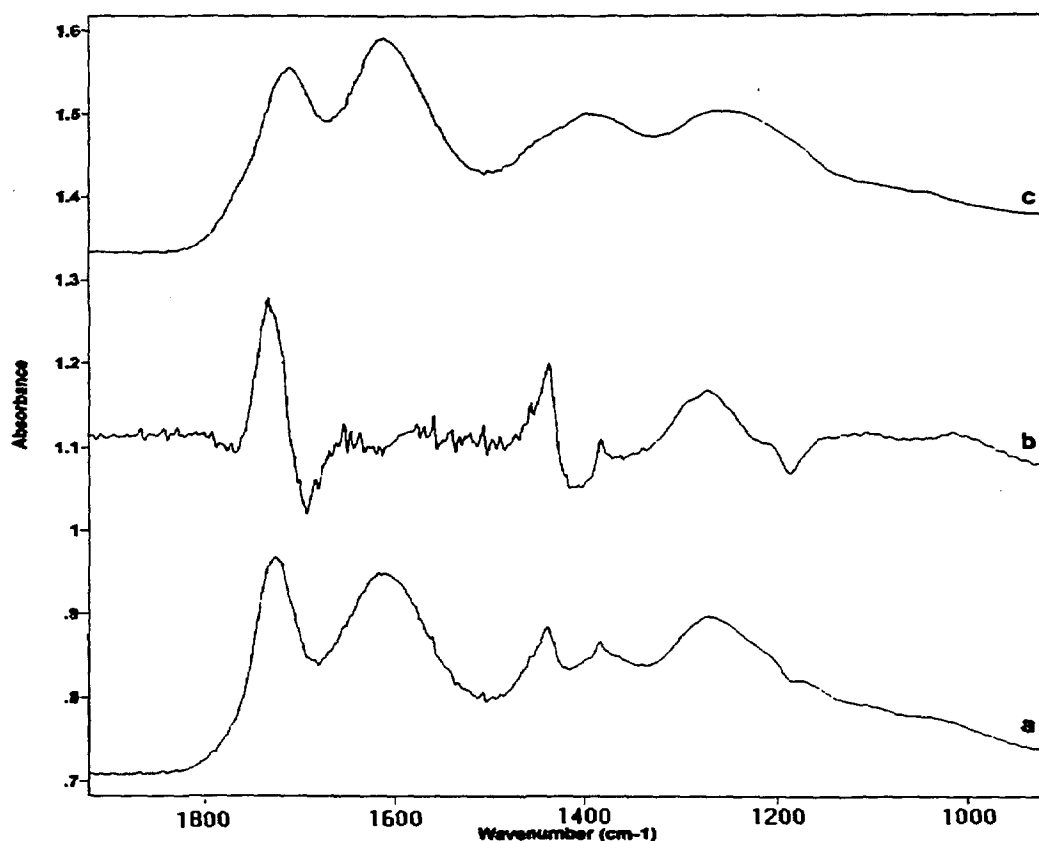


figura 15: Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) $\text{AH}_{\text{metilado}}$, (b) $\text{AH}_{\text{metilado}} - \text{AH}_{\text{não metilado}}$ e (c) $\text{AH}_{\text{não metilado}}$.

A banda em aproximadamente 1720 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento C=O de grupo carboxílico. A banda em aproximadamente 1620 cm^{-1} foi atribuída ao estiramento assimétrico do carboxilato. Apesar de vários grupos funcionais contendo C=O, cujo estiramento poderia ocorrer na mesma região, o momento de dipolo do C=O carboxílico (ou carboxilato) é muito mais intenso que o de quinonas, cetonas ou ésteres. Além disso, essas bandas são fortemente pH-dependentes. A banda em 1400 cm^{-1} pode ser atribuída a alguns modos de vibração, tais como deformação de terminações C-H de grupos metil, isopropil e terc-butil e estiramento C-C aromático. Mas, como esta banda é também fortemente pH-dependente, ela foi atribuída principalmente ao estiramento simétrico COO^- do carboxilato.

Pelo espectro diferença $\text{HA}_{\text{metilado}} - \text{HA}_{\text{não metilado}}$ nota-se uma banda em 1735 cm^{-1} . Esta banda foi atribuída ao estiramento C=O de ésteres. Por volta de 1600 cm^{-1} e 1400 cm^{-1} aparecem duas bandas negativas. Essas bandas foram atribuídas ao estiramento assimétrico e simétrico do COO^- . O fato de aparecerem como bandas negativas no espectro de diferença é um indicativo de que ocorreu a esterificação desses grupos.

Essas mudanças demonstram que o processo de metilação é eficaz desde que colocadas as quantidades suficientes do agente metilante.

4.6.2- Irradiação do AH

Amostras de AH de Cananéia em pH 4,0, metiladas e não metiladas, foram irradiadas com a finalidade de se observar possíveis mudanças estruturais nos materiais estudados. Os espectros obtidos são mostrados nas figuras 16 e 17.

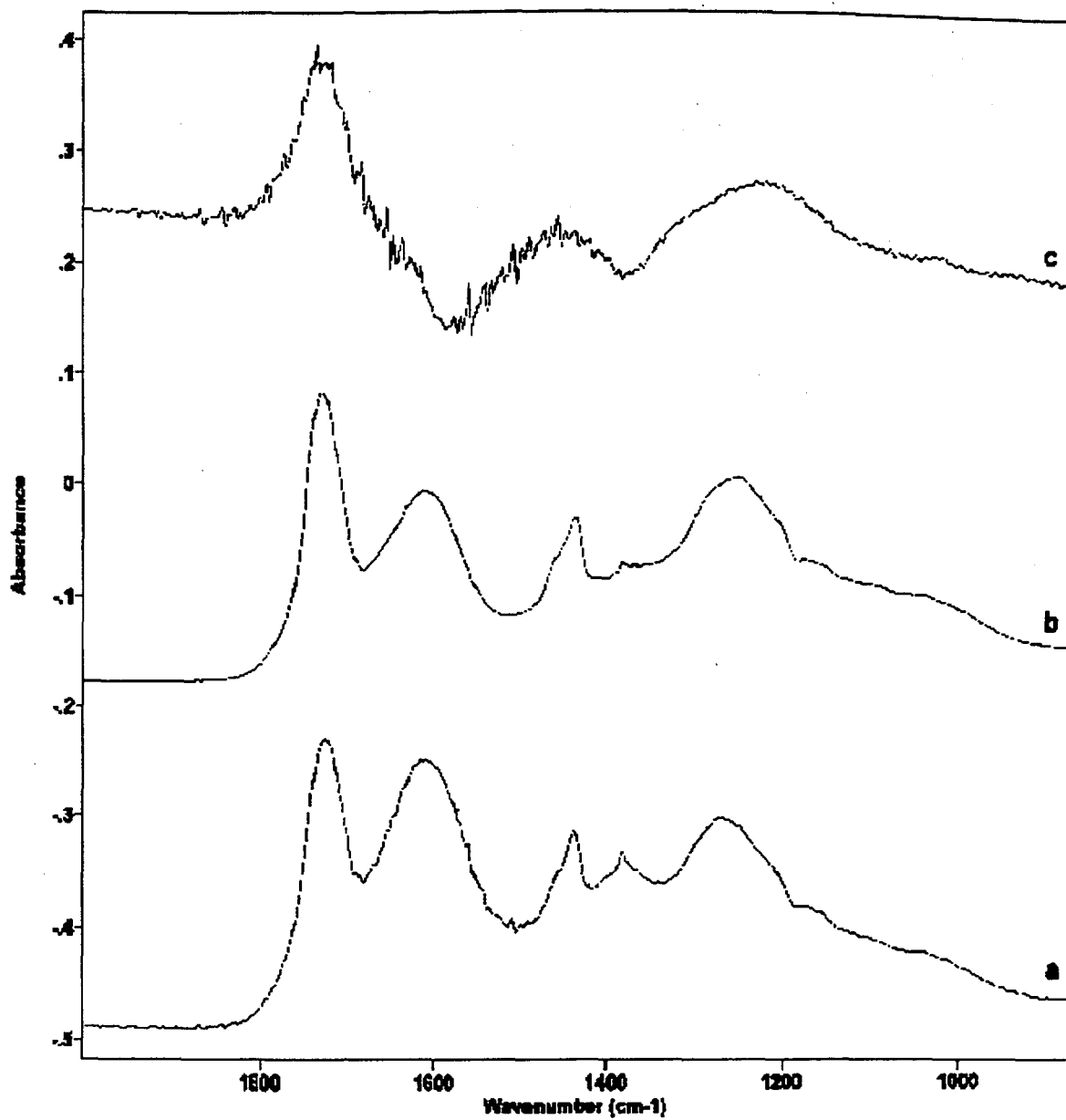


figura 16: Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) HA_{metilado}, (b) HA_{metilado} irradiado e (c) HA_{metilado} - HA_{metilado} irradiado

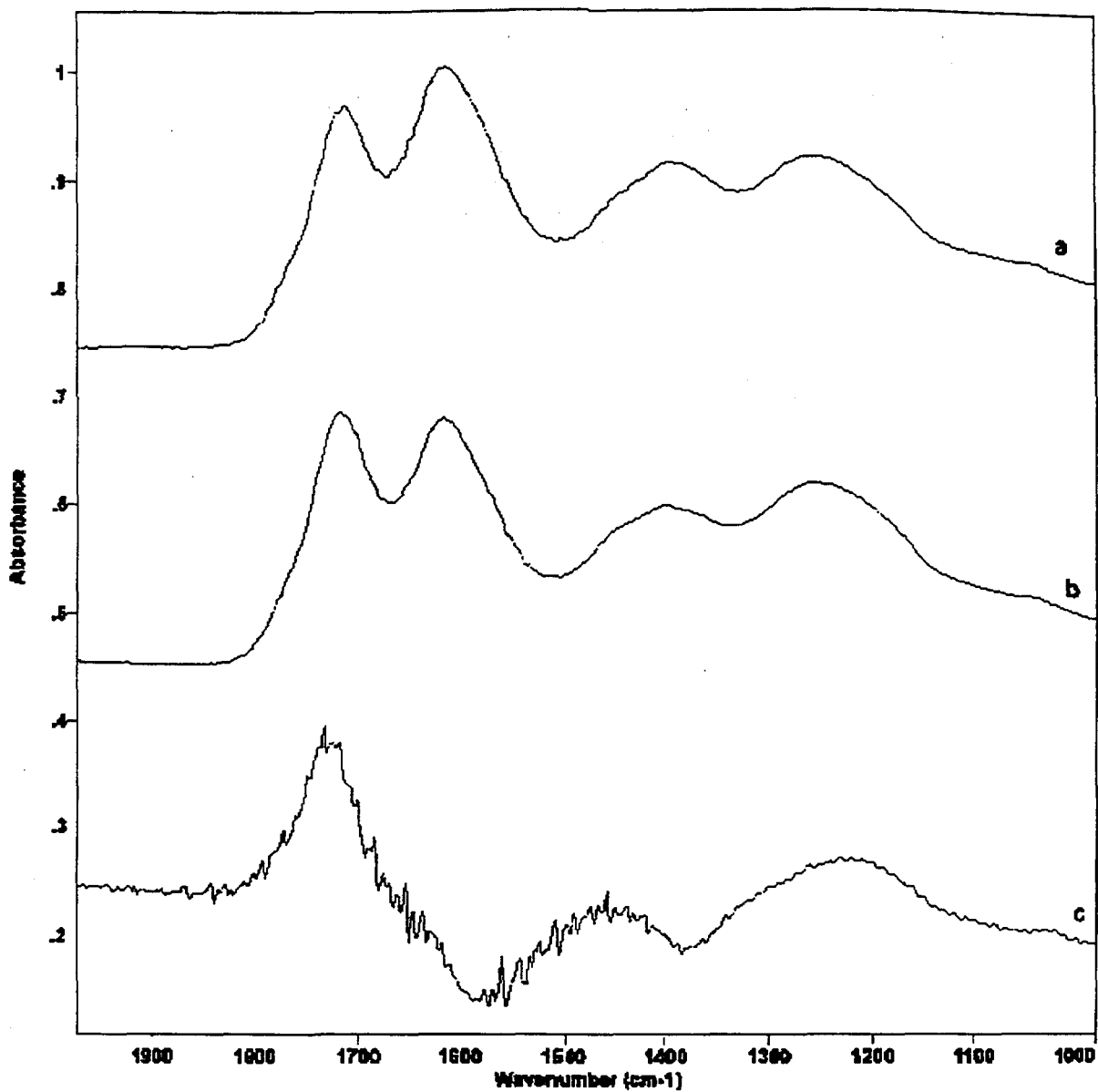


figura 17: Espectros de absorção na região do IV para a amostra de Cananéia - sup - pH 4,0: (a) HA_{não irradiado}, (b) HA_{irradiado} e (c) HA_{irradiado} - HA_{não irradiado}.

Comparando-se os espectros do HA_{metilado} não irradiado com o espectro do HA_{metilado} irradiado (figura 16) nota-se que a intensidade relativa entre as bandas em 1730 cm⁻¹ e aproximadamente 1620 cm⁻¹ mudou após a irradiação. Após a irradiação houve um aumento dos grupos ésteres. Isto evidencia que os grupos carboxílicos remanescentes foram, de fato, os principais responsáveis pela condensação ocorrida.

Nota-se pelo espectro de diferença apresentado na figura 17c que aparece uma banda positiva centrada em aproximadamente em 1730 cm⁻¹ (C=O de ésteres). Isto é um forte indicativo de que após a irradiação os grupos carboxílicos são esterificados.

5-CONCLUSÕES

Dos resultados obtidos pela razão E_4/E_6 e GPC, pode-se concluir que o AH sofre um aumento de peso molecular com o uso de altas doses de radiação ionizante. Esta relação não é direta e tende para um valor constante, que depende das características de cada amostra. O AH extraído da turfa do Rio Mogi (material de maior peso molecular médio e menor acidez) foi menos afetado pela radiação gama que o material proveniente do solo da ilha de Cananéia, demonstrando que o efeito da radiação não é o mesmo em todos os casos. As terminações carboxílicas estão entre as que participam com maior importância na ligação entre as moléculas de AH, como evidenciado pela liberação de CO_2 e pelos espectros de IV.

O motivo da turfa ter sido menos afetada pela radiação gama provavelmente deve-se ao fato desta possuir menos pontos reativos (como grupos carboxílicos e fenólicos) sensíveis a este tipo de energia⁽⁵³⁾. Já o material proveniente do solo possui uma quantidade maior destes grupos o que lhe conferiu uma maior reatividade frente a este tipo de radiação.

6- REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Stevenson, F.J. Humus Chemistry. New York, John Wiley & Sons, 1982, Cap. 8, p.195-219.
- 2 - Schnitzer, M.; Khan, S.U. Humic Substances in the Environment. New York, Marcel Decker Inc., 1972, p.327.
- 3a- Stevenson, F.J. Bioscience, v.22, p.643 (1972).
- 3b- Schulten, H.R.; Schnitzer, M. Naturwissenschaften, v.80, p.29 (1993).
- 4 - Spedding, P.J. Fuel, v.67, p.883 (1988).
- 5 - Vilvock, J.A., Dehnhardt, E.A., Loss, E.L.; Hofmeiste, R.T. Acta Geol. Leohold, v.6, p.79-92 (1983) apud Spedding, P.J. Fuel, v.67, p.883 (1988)..
- 6 - Sheppard, J.D.; Forgeron, D.W. Fuel, v.66, p.232 (1987).
- 7 - Casagrande, D.J.; Given, P.H. Geochim. Cosmochim. Acta v.44 (10), p.1493 (1980).
- 8 - Given, P.H. *et al.* Adv. Org. Geochem., v.6, p.399 (1984).
- 9 - Lukoshko, E.S., Khoruzhik, A.V.; Pigulevskaya, L.V. Khim Tverd Topl, v.4, p.36 (1981) apud Spedding, P.J.; Fuel, v.67, p.883 (1988).
- 10- Santos, A.R. Caracterização Físico-Química e Idade de Ácidos Húmicos Extraídos de Turfa das Margens do Rio Mogi Guaçu (São Paulo - Brasil). São Carlos, 1990. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
- 11- Morita, H. J.Chem. Educ. v.57(9), p.695 (1980).

- 12- Ringqvist, L.; Lind, E.; Wikander, G. Fuel, v.70, p.533 (1991).
- 13- Kiehl, E.J. Fertilizantes Orgânicos. Editora Agronômica "Ceres" Ltda, São Paulo, 1985.
- 14- Toledo, A.P.P.; Tundisi, J.G.; D'Aquino, V.A. Hydrob., v.71, p.261 (1980).
- 15- Nichols, D.S.; Boelter, D.M. J. Environ. Qual., v.11(1), p.86 (1982).
- 16- Satake, J. Removal of impurities from liquid mixtures, Eur. Pat. 32610, 1981.
- 17- Dissananake, C.B.; Weerasooriyu, S.V.R. Int. J. Environ. Stud., v.17(3-4), p.233 (1981).
- 18- McKay, G.; Otterburn, M.S. Anal. Proc., v.17(10), p.406 (1980).
- 19- Danish, D. Removal of phenol from contaminated water Ger Pat. 143894, 1980.
- 20- Paula, J.R. Estudo da Influência das Substâncias Húmicas na Absorção de Metais por Plantas Através de Técnicas Analíticas. São Carlos, 1992. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.
- 21- Toledo, A.P.P., Ferreroni, M.C.; Jordan, I. Ciência e Cultura, v.33(11), p.1498 (1981).
- 22- McKay, G., Allen, S.J.; McConvey, I.F. Water Air Soil Poll., v.21(1-4), p.127 (1984).
- 23- Bel'kevich, P.I., Kovzun, A.A., Sobol, M.I., Christova, I.R. Zhur. Prikl. Khim, v.53(11), p.2439 (1980) apud Spedding, P.J.; Fuel, v.67, p.883 (1988).

- 24- Dalouche, A., Gillet, M., Lemasle, M., Martin, G.; Orain, L. Poll. Atmos., v.92, p.317 (1981).
- 25- McCaffrey, R.J. and Thomson, J. Adv. Geophys., v.22, p.165 (1980).
- 26- Glooschenko, W.A.; Capobianco, J.H. Env. Sci. Tech., v.16(3), p.187 (1982).
- 27- Björnbom, E.; Björnbom, P.; Sjöström, K. Fuel, v.70, p.177 (1991).
- 28- Muñoz-Guillena, M.J.; Linares-Solano, A. Fuel, v.71, p.579 (1992).
- 29- Goodwin, E.R. Energia. Fontes alternativas, v.5 (25/26), p.7 (1983).
- 30- Sengupta, S. Proc. Int. Symp. Polynol. Conf., v.5, p.39 (1980) apud Spedding, P.J. Fuel, v.67, p.883 (1988).
- 31- Tolchel'nikova, S.N.; Kumina, A.I.; Chalov, N.V. Khim. Tverd. Topl. v.3, p.169 (1981) apud Spedding, P.J. Fuel, v.67, p.883 (1988).
- 32- DeLuy, A. In Microbiological Bioconversion of Peat - A Perspective, White, J.W.; Feingold, B.F. and McGrew, W., Eds.; Symp. Peat Energy Alternatives, IGT Chicago, 1980.
- 33- Hahn-Haeyerdahl, B.; Mattiasson, B.; Nilsson, J.L. Biological production of energy carries and chemicals from peat and moss, NE-1983-18 (1983) apud Spedding, P.J. Fuel, v.67, p.883 (1988).
- 34- Spinks, J.W.T.; Woods, R.J. An Introduction to Radiation Chemistry, New York, John Wiley & Sons (1964).
- 35- Hunt, J.W. In Advances in Radiation Chemistry; Burton, M. and Magee, J.L., Eds.; Wiley Interscience, New York, v.5, pp.185-315 (1976).

- 36- Buxton, G.V. In Radiation Chemistry - Principles and Applications; Farhataziz, and Rodgers, M.A.J., Eds.; VCH Publishers, New York, 1987, Cap.10, pp.321-349.
- 37- Asmus, K.D.; Möckel, H.; Henglein, A. J. Phys. Chem., v.77, p.1218 (1973).
- 38- Swallow, A. J. Prog. React. Kinet., v.9, p.195 (1978).
- 39- Charlesby, A. In Radiation Chemistry - Principles and Applications; Farhataziz, and Rodgers, M.A.J., Eds.; VCH Publishers, New York, 1987, Cap.15, pp.451-475.
- 40- El-Sayed, A.M.A.; Abdel-Hady, E.E; Rizk, R.A.M.; Mohsen, M. Radiat. Phys. Chem., v.44(1/2), p.31 (1994).
- 41- Negrón-Mendoza, A.; Castillo-Rojas, S. Radiat. Phys. Chem., v.42(1-3), p.163 (1993).
- 42- Valenza, A.; Calderaro, E.; Spadaro, G. Radiat. Phys. Chem., v.43(4), p.315 (1994).
- 43- Nedkov, E.; Tsvetkova, S. Radiat. Phys. Chem., v.43(4), p.397 (1994).
- 44- Lanças, F.M.; Pereira, D.M. J. Radioanal. Nuclear Chem., v.172(2), p.387 (1993).
- 45- Christensen, H.; Sehested, K. and Logager, T. Radiat. Phys. Chem., v.43(6), p.527 (1994).
- 46- Senesi, N.; Chen, Y.; Schnitzer, M. Fuel, v.56, p.171 (1977).
- 47- Talamoni, J. Contagem e Decaimento β^- do Carbono 14. São Carlos, 1978. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Física e Química de São Carlos: Universidade de São Paulo.

- 48- Barros, M.C.P; Paula, J.R.; Rezende, M.O.O. Química Nova, v.17, p.373 (1994).
- 49- Takamatsu, T.; Yoshida, T. Soil Science, v.125, p.377 (1978).
- 50- Gran, G. Analyst, v.77, p.661 (1952).
- 51- Mitchell Jr., J. Organic Analysis, Interscience Publishers, New York, (1953).
- 52- Vogel, A.I. Análise Orgânica Qualitativa, v.3, Ao Livro Técnico S/A, Rio de Janeiro (1973).
- 53 - Silva, W.T.L.; Vieira, E.M.; Cruzes, V.M.; Rezende, M.O.O. Química Nova, v.18(6), p. 541 (1995).