

BR 89 200 0 8

ISSN 0101-3084

**CNEN/SP**

**ipen** Instituto de Pesquisas  
Energéticas e Nucleares

**EFEITO DO PRÉ-AQUECIMENTO E DA PRÉ-IRRADIAÇÃO  
GAMA NO RECOZIMENTO TÉRMICO DO BIS-  
[ N-BENZOIL-N-FENILHIDROXILAMINATO ]  
COBRE (II).**

**Casui Nakanishi e Constância Pagano Gonçalves da Silva**

IPEN - PUB - 224 .

**PUBLICAÇÃO IPEN 224**

**OUTUBRO/1988**

**SÃO PAULO**

**EFEITO DO PRÉ-AQUECIMENTO E DA PRÉ-IRRADIAÇÃO  
GAMA NO RECOZIMENTO TÉRMICO DO BIS-  
[N-BENZOIL-N-FENILHIDROXILAMINATO]  
COBRE (II).**

**Casus Nakanishi e Constância Pagano Gonçalves da Silva**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSAMENTO**

**CNEN/DP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
SÃO PAULO - BRASIL**

**Série PUBLICAÇÃO IPEN**

**INIS Categories and Descriptors**

**B14.00**

**ANNEALING  
CHEMICAL RADIATION EFFECTS  
COPPER COMPLEXES  
GAMMA RADIATION  
HEATING  
PHOTONS**

---

**IPEN - Doc - 3093**

**Aprovado para publicação em 29.09.88**

**Nota: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade do(s) autor(es).**

EFETTO DO PRÉ-AQUECIMENTO E DA PRÉ-IRRADIAÇÃO  
GAMA NO RECOZIMENTO TÉRMICO DO BIS-  
[N-BENZOIL-N-FENILHIDROXILAMINATO] COBRE (II).

Cazuê Nakanishi e Constância Pagano Gonçalves da Silva

RESUMO

Visando dar uma contribuição ao estudo dos efeitos químicos da reação  $(n, \gamma)$  em quelato de cobre, estudou-se a influência do pré-aquecimento e da pré-irradiação gama na retenção e no recozimento térmico do bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato] cobre (II).

O composto foi sintetizado e caracterizado por determinação do ponto de fusão, análise elementar, espectrometria de absorção no infravermelho e no visível. Fêz-se a análise termogravimétrica e verificou-se a estabilidade do composto ao aquecimento e à radiação gama de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ , de modo a estabelecer uma possível interferência da termólise e da radiólise na retenção. Dos experimentos realizados com pré-aquecimento e pré-irradiação gama, supõem-se que os agentes calor e radiação gama introduzem defeitos os quais reduzem a suscetibilidade do composto ao recozimento térmico. Tentou-se explicar os resultados obtidos com base no modelo que envolve espécies eletrônicas, propondo um mecanismo que poderia justificar a retenção e o recozimento térmico verificado no composto de cobre estudado, supondo-se a existência de buracos e a captura de elétrons livres.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que este composto se presta ao estudo das consequências químicas de reações nucleares do tipo  $(n, \gamma)$ .

---

Trabalho a ser apresentado no XVIII Congresso Brasileiro de Química, a se realizar em Porto Alegre-RS, de 23 a 27 de Outubro de 1988.

Este trabalho faz parte da Tese de Doutorado de Casuê Nakanishi, na Área de Tecnologia Nuclear Básica, 1988.

THE EFFECT OF PRE-HEATING AND OF PRE-IRRADIATION  
 WITH GAMMA-RAYS ON THERMAL ANNEALING IN BIS -  
 [N-BENZOIL-N-PHENYLHYDROXILAMINATE] COPPER (II)

ABSTRACT

The main purpose of this work was to make a contribution to the study of the chemical effects of the  $(n,\gamma)$  reaction on copper chelate. The influence of some factors such as pre-heating and pre-irradiation with gamma-rays on the retention and thermal annealing of bis-[N-benzoil-N-phenylhydroxilamate] copper (II) was investigated.

The complex was synthesized and later characterized by means of: determination of the melting-point, elemental analysis, infra-red and visible range absorption spectrophotometry. The compound was heated and also irradiated with gamma-rays in order to verify the effect of thermolysis and radiolysis on the retention. It seems that heat and gamma-radiation can produce defects which will lower the susceptibility of the compound to thermal annealing. On the basis on the model involving electronic species some explanation of our results were made and a mechanism was proposed for the retention and thermal annealing assuming the capture of free electrons and also the existence of holes.

INTRODUÇÃO

A literatura mostra que defeitos de quaisquer espécies, possivelmente pré existentes no cristal, assim como aqueles introduzidos antes da transformação nuclear, ou às vezes depois, provocam uma modificação no processo de recozimento

Experimentos realizados, introduzindo-se defeitos antes da irradiação com nêutrons no cromato de potássio e nos acetilacetatos de cobalto e de cromo, mostram que no composto iônico ocorre uma aceleração no processo de recozimento, ao passo que nos compostos neutros, observa-se uma diminuição da suscetibilidade ao recozimento (4,5,6,10,11,13).

Machado e col.<sup>(4)</sup> propuseram que os defeitos gerados por diferentes métodos no acetilacetato de cobalto competem com o fragmento de recuo para a captura de elétrons, os quais são necessários para a reformação da molécula alvo. Harbotlle<sup>(2)</sup> entretanto, apresentou uma hipótese alternativa, sugerindo que o pré aquecimento remove os defeitos que podem, por outro lado, aprisionar elétrons ou buracos ou ambos durante o bombardeio no reator, e que mais tarde seriam têmicamente liberados para estimular o recozimento.

Posteriormente, Sankar e col.<sup>(10)</sup> e Machado<sup>(5)</sup> estudaram o efeito do pré-aquecimento no acetilacetato de cobalto e o primeiro grupo de pesquisadores tentou explicar os resultados obtidos baseando-se na hipótese de Harbotlle ao passo que, Machado considerou a formação de defeitos como sendo devida à termólise.

Vários modelos tem sido propostos para interpretar o recozimento térmico em compostos sólidos irradiados com nêutrons e apesar de muitos estudos realizados, não se tem uma compreensão clara a respeito dos defeitos no sólidos no campo da química de recuo, por causa da complexidade do processo que ocorre. A elucidação da influência de defeitos no processo de recozimento térmico ainda está em fase de proposição de hipótese, sendo ainda tema de estudos em diferentes centros de pesquisas.

Neste trabalho, estuda-se o efeito do pré-aquecimento e da pré-irradiação gama na retenção e no recozimento térmico no bis-(N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato) Cu(II), visando dar uma contribuição ao estudo das consequências químicas da reação (n,γ) no composto sólido. Propõe-se também um mecanismo que poderia justificar a retenção e o recozimento térmico, baseando-se no modelo que envolve espécies eletrônicas.

## PARTE EXPERIMENTAL

### SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO COMPOSTO

Sintetizou-se o bis-(N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato) Cu(II) a partir da N-benzoil-N-fenilhidroxilamina (Merck) e

sulfato de cobre (Reagen) conforme o procedimento proposto por Shome<sup>(12)</sup>.

Caracterizou-se o composto obtido determinando-se o seu ponto de fusão, a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio por micro análise (Elemental Analyser Perkin-Elmer-240) e de cobre por absorção atômica (Espectrômetro de Absorção Atômica, modelo 500 acoplado ao forno de grafite Perkin-Elmer e lâmpada de cátodo oco de cobre). Registraram-se os espectros de absorção no infravermelho no espectrômetro Perkin-Elmer modelo 683B, em pastilha de KBr, no intervalo de 200-4 000  $\text{cm}^{-1}$ , e o espectro de absorção no visível no espectrofotômetro UV-VIS Perkin-Elmer 139, da solução  $10^{-3}\text{M}$  de quelato de cobre em clorofórmio, usando o solvente como branco (FIGURA 1 e 2).

Fizeram-se as análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min.}$  até  $700^{\circ}\text{C}$  no Sistema Modular de Análise Térmico DU Pont: Analisador Térmico-900 e Analisador Termogravimétrico-951. Os termogramas obtidos são apresentados na FIGURA 3.

#### TRATAMENTO TÉRMICO

Nos experimentos da estabilidade térmica do composto, do efeito do pré-aquecimento e do recozimento térmico, aqueceram-se as amostras em tubos Pyrex mergulhados em um banho de óleo acoplado a um controlador de temperatura (PI-141-79/02 CPIO-AIE) cuja estabilidade térmica foi de  $0,5^{\circ}\text{C}$ .

#### IRRADIAÇÃO COM RAIOS GAMA

Nos experimentos da radiólise do composto, irradiaram-se amostras com raios gama de uma fonte de Cobalto-60, cuja taxa de dose em fevereiro/82 foi de  $2,17 \times 10^3 \text{Gy/h}$  a 5 cm de distância. No estudo do efeito da pré irradiação gama na retenção e no recozimento térmico usou-se outra fonte de Cobalto-60 cuja taxa de dose foi de  $1,24 \times 10^3 \text{Gy/h}$  em janeiro/87.

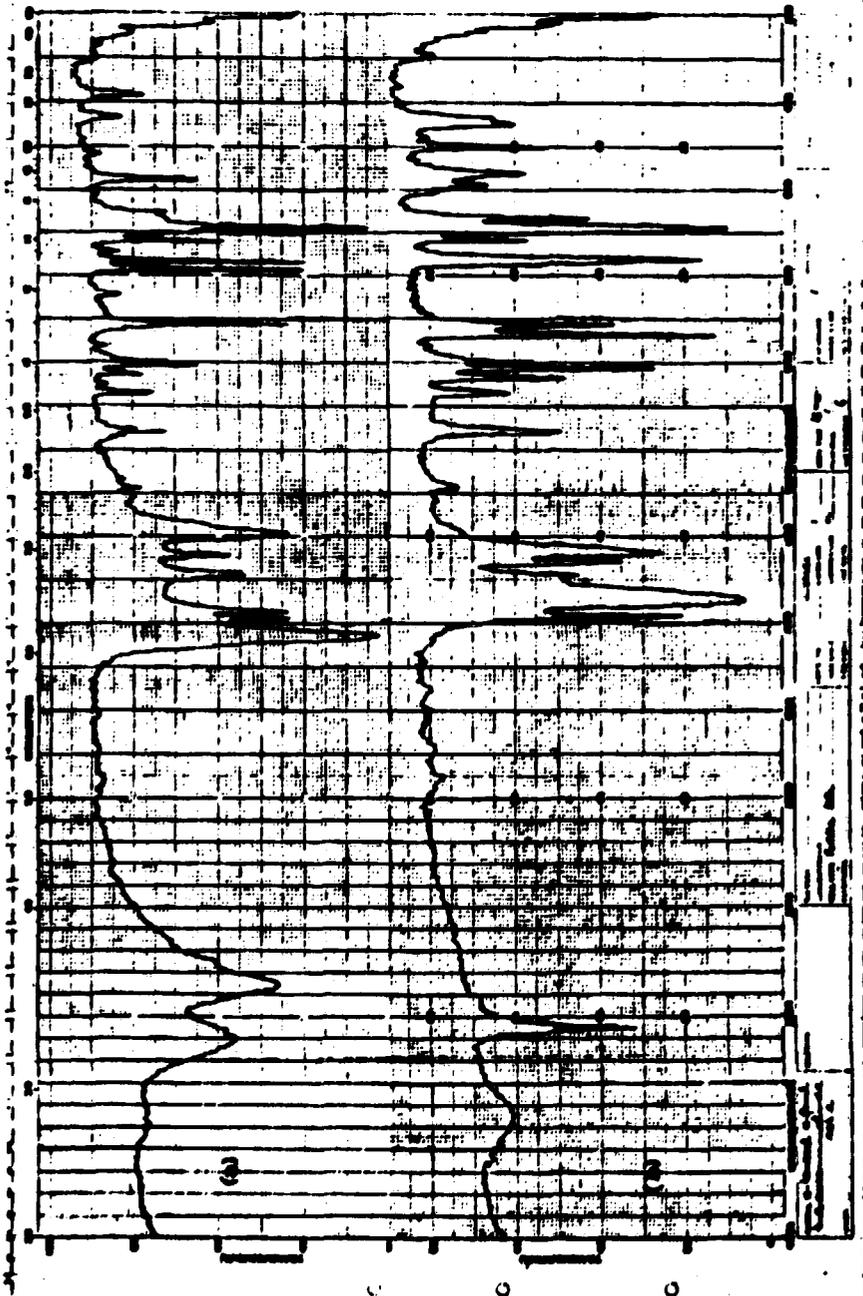


FIGURA 1 - Espectros de absorção no infravermelho de:

a. N-benzil-β-fenilhidroxilamina.

b. Nis(N-benzil-β-fenilhidroxilamina)Cl (II)

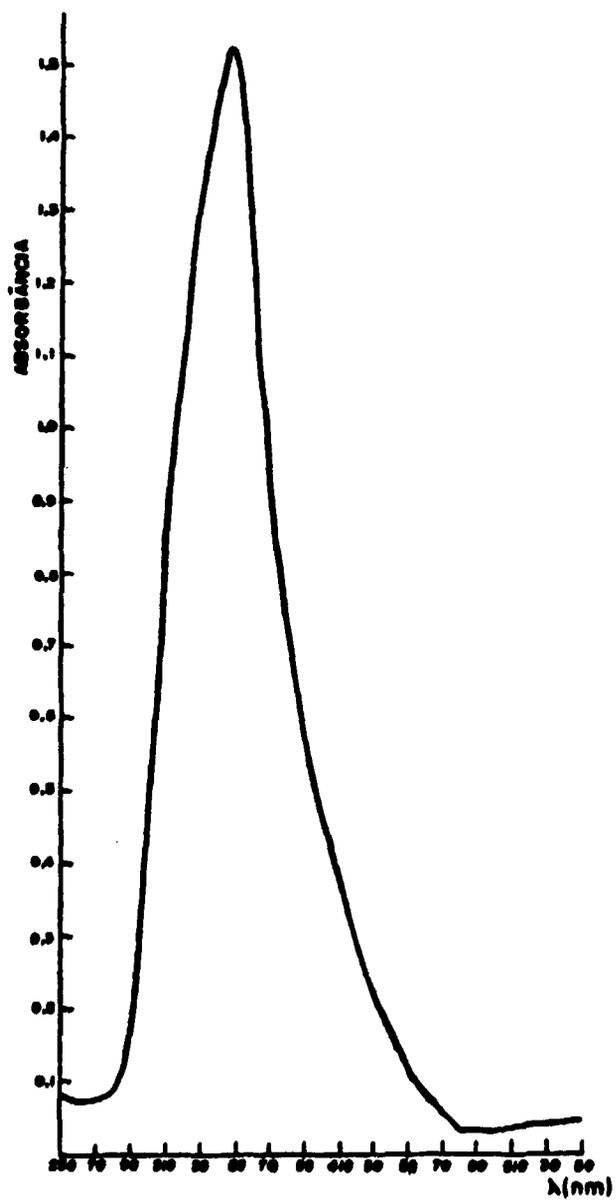


FIGURA 2 - Espectro de absorção na região do visível do bis-[N-Benzoyl-N-phenylhydroxylamine] Cobre II

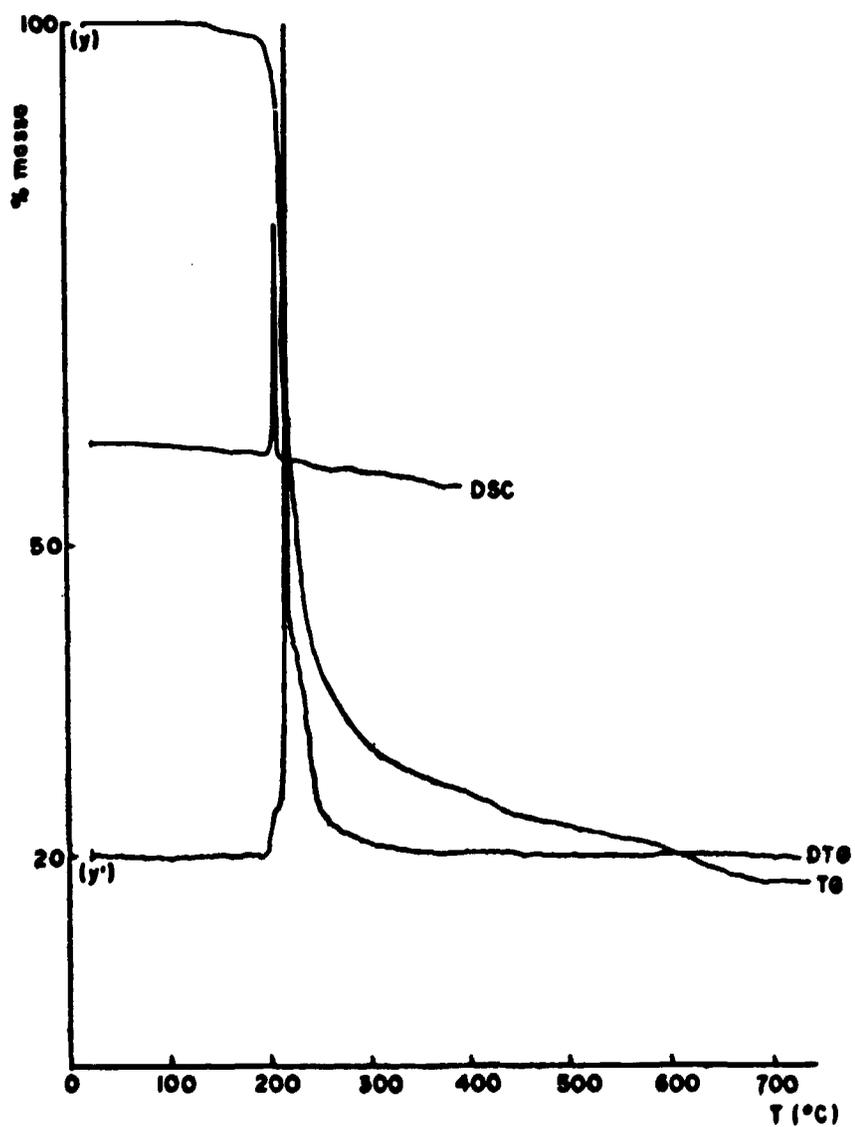


FIGURA 3 - Curvas TG, DTG e DSC do bis-[N-benzil-fenilhidrocloridato] Cobre (II)

## IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS

Irradiaram-se as amostras no reator nuclear IEA-R<sub>1</sub>, com fluxo de nêutrons de  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>s. e dose gama de  $3,6 \times 10^3$  Gy/h à temperatura de 30-35°C.

## MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

Fêz-se as contagens relativas da radioatividade do cobre associada às frações aquosa e orgânica no fotopico de 511 KeV, de cobre-64 no espectrometro gama provido de detetor Ge-Li acoplado a um analisador de 4096 canais, ORTEC.

## MÉTODO ANALÍTICO

### SEPARAÇÃO DO COBRE POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Dez miligramas de composto de cobre (aquecido e/ou irradiadas com nêutrons) foram dissolvidas em 25 ml de clorofórmio (Merck) e agitada com 25 ml de tampão acetato de sódio pH = 5,5 durante um minuto e deixou-se em repouso por quinze minutos até completa separação das fases. Lavou-se a fase orgânica com mais 25 ml de tampão acetato de sódio pH = 5,5 com agitação de um minuto e procedeu-se como anteriormente.

### DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBRE

Determinou-se a massa de cobre presente na fração aquosa por método espectrofotométrico, utilizando-se como agente complexante o dietilditiocarbamato de sódio adotando-se o procedimento descrito por Jacinto<sup>(3)</sup>. Fêz-se a leitura da fase orgânica em 435 nanômetros, utilizando-se o espectrofotometro UV-VIS Perkin-Elmer. Traçou-se a curva padrão e determinou-se a massa de cobre da fração aquosa por in trapolação.

## INFLUÊNCIA DE "DEFETOS" NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO TÉRMICO

Os defeitos serão introduzidos pelos agentes calor e radiação gama. Do ponto de vista químico, "defeitos" estão associados às espécies que apareçam em solução como cobre iônico.

Antes de se estudar a retenção e o recozimento térmico do composto de cobre quando submetidos a tratamento térmico ou à irradiação gama, precedeu-se um estudo da sua estabilidade térmica e radiolítica de modo a se estabelecer uma possível interferência da termólise e da radiólise.

### ESTABILIDADE TÉRMICA

No estudo da estabilidade térmica do composto de cobre, aqueceram-se as amostras por uma hora à temperatura de 130°C, 140°C, 150°C, 160°C e 170°C e também por diferentes tempos de aquecimento a 130°C, 140°C e 150°C. Avaliou-se a decomposição térmica do composto pela técnica de extração por solvente determinando-se o teor de cobre da fase aquosa utilizando-se dietilditiocarbamato de sódio como ' agente complexante.

### RADIÓLISE DO COMPOSTO DE COBRE

Irradiaram-se amostras na fonte de Cobalto-60 com dose variando de  $4 \times 10^3$  a  $3,0 \times 10^5$  Gy. Fêz-se a análise da degradação do composto, traçando-se os espectros de absorção no visível das amostras dissolvidas em clorofórmio no intervalo de 250-500 nanômetros, comparando-se com o espectro obtido do mesmo composto não irradiado com raios gama (FIGURA 2 e 4).

### EFETO DA PRÉ-AQUECIMENTO NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO TÉRMICO

Neste estudo, amostras pré-aquecidas em diferentes temperaturas e tempos de aquecimento foram irradiadas no reator ' IEA-R<sub>1</sub> por uma hora em temperatura de 30-35°C. Separou-se a fração iônica do cobre após uma hora de resfriamento utilizando-se a técnica de ex

tração por solvente. Mediu-se a atividade do cobre-64 na fração aquosa e orgânica e determinou-se a retenção a fim de verificar se ocorria variação. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA I e FIGURA 6.

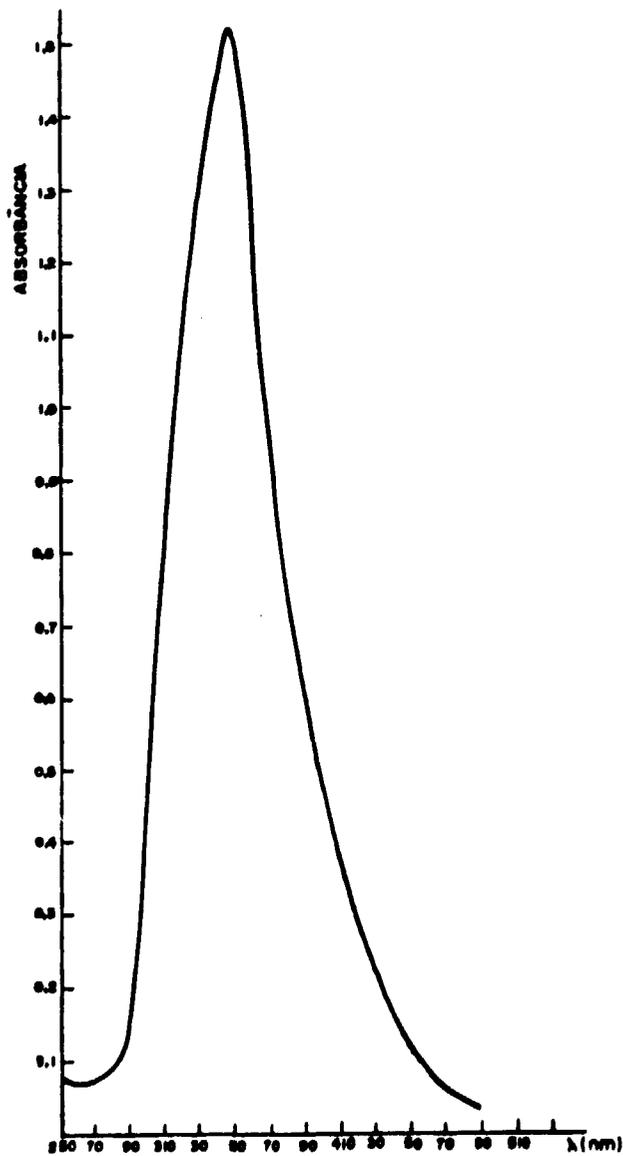


FIGURA 4 - Espectro de absorção na região do visível do bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilamato] Cobre II submetido a radiação  $\gamma$  de uma fonte de Cobalto-60 ( $3,0 \times 10^5$  Gy)

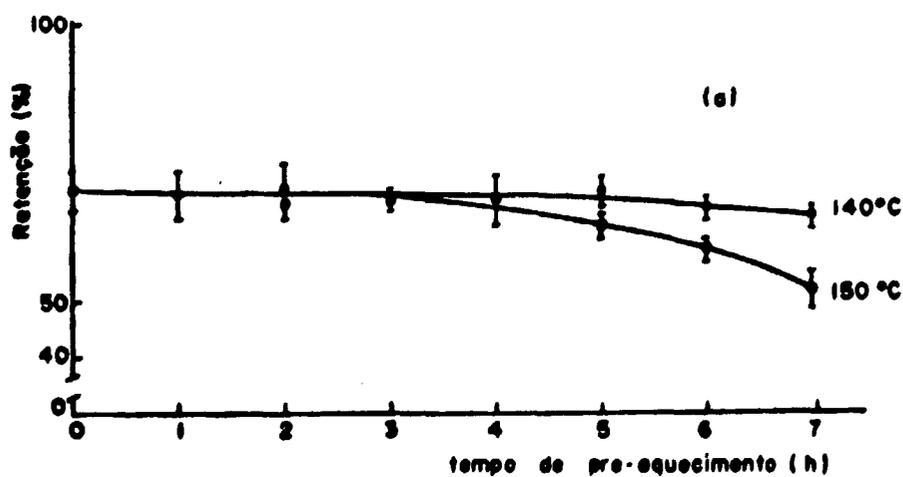
TABELA I e FIGURA 6

EFEITO DO PRÉ AQUECIMENTO NA RETENÇÃO DE  $^{64}\text{Cu}$  NO  
 BIS-[N-BENZOIL-N-FENILHIDROXILAMINATO] COBRE (II)

Tempo de Aquecimento (h)	RETENÇÃO (%)		
	130°C	140°C	150°C
0	70,3 ± 3,4	70,3 ± 3,4	70,3 ± 3,4
1	71,6 ± 2,8	69,8 ± 4,4	69,6 ± 1,9
2	---	70,4 ± 5,2	68,6 ± 1,7
3	---	68,4 ± 2,0	69,2 ± 1,9
4	69,4 ± 1,9	68,6 ± 3,8	68,4 ± 1,6
5	68,5 ± 2,3	69,9 ± 2,3	63,6 ± 2,2
6	68,1 ± 2,7	67,2 ± 2,1	59,6 ± 1,7
7	69,1 ± 2,7	65,6 ± 2,2	52,2 ± 3,9

Tempo de irradiação : 1 hora

Tempo de espera : 1 hora



O efeito do pré aquecimento sobre o recozimento térmico foi verificado pela mudança de retenção do composto quando este foi submetido ao aquecimento após a ativação neutrônica. Nestes experimentos, amostras não aquecidas e pré aquecidas a 140°C por diferentes tempos, foram irradiadas no reator IEA-R<sub>1</sub> por uma hora e imediatamente após, aquecidas a 140°C por uma hora; em seguida separou-se a fração iônica do cobre utilizando-se a técnica de extração por solvente e determinou-se a retenção. Os resultados obtidos são apresentados na TABELA II e FIGURA 7.

#### EFEITO DA PRÉ IRRADIAÇÃO GAMA NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO TÉRMICO

No estudo do efeito da pré irradiação gama na retenção, irradiaram-se amostras com raios gama de uma fonte de Cobalto-60 com doses que variaram de  $0,4 \times 10^6$  a  $1,2 \times 10^6$  Gy. Em seguida foram irradiadas no reator nuclear por uma hora e separou-se a fração iônica do cobre-64 após uma hora de resfriamento, utilizando-se a técnica de extração por solvente. Determinaram-se as retenções a fim de verificar se ocorria variação com o aumento da dose.

O efeito da pré irradiação gama sobre o recozimento térmico foi verificado pela mudança de retenção das amostras pré irradiadas com doses gama quando aquecidas após a irradiação neutrônica. Neste estudo, amostras não irradiadas e pré irradiadas com dose gama de uma fonte de Cobalto-60 foram submetidas à irradiação com nêutrons do reator nuclear por uma hora e imediatamente após, aquecidas por uma hora a 140°C. Em seguida separou-se da fração iônica de cobre-64 por extração por solvente e determinaram-se as retenções. Os resultados estão na TABELA III e FIGURA 8.

#### RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na síntese do complexo de cobre obteve-se um precipitado verde amarelado de ponto de fusão de 193,8°C. A análise elementar do composto obtido apresentou os valores seguintes: C = 65,58% , H = 4,98% , N = 5,67% e Cu = 13,50%, sendo que o calculado para  $(C_{13}H_{10}O_2N)_2Cu$  é de C = 65,99%, H = 4,13%, N = 5,74% e de Cu = 13,03%.

TABELA II e FIGURA 7

EFEITO DO PRÉ AQUECIMENTO NO RECOZIMENTO TÉRMICO  
DO  $^{64}\text{Cu}$  NO BIS-(N-BENZOIL-N-FENILHIDROXILAMINATO)  
COBRE (II)

Tempos de Pré Aquecimento (h)	Retenção (%)	Retenção após Recozimento (%)
0	70,3 ± 3,4	66,5 ± 5,9
1	69,8 ± 4,4	66,9 ± 6,2
2	70,4 ± 5,2	63,8 ± 1,8
3	68,4 ± 2,0	64,8 ± 3,3
4	68,6 ± 3,8	63,5 ± 4,3
5	69,9 ± 2,3	64,1 ± 8,8
6	67,2 ± 2,1	68,0 ± 2,8
7	65,6 ± 2,2	55,5 ± 1,8

Temperatura de Pré aquecimento : 140°C

Tempo de Irradiação : 1 hora

Temperatura de Recozimento : 140°C

Tempo de Recozimento : 1 hora

● Amostras sem recozimento térmico

○ Amostras recozidas

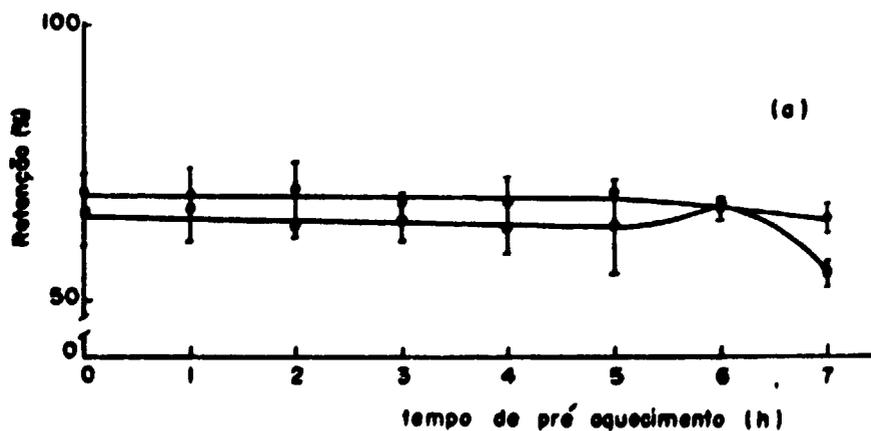


TABELA III e FIGURA 8

EFEITO DA PRÉ IRRADIAÇÃO GAMA NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO  
TÉRMICO NO BIS-(N-BENZOIL-N-FENILHIDROXILAMINATO) COBRE (II)

Dose de Raios Gama ( $\times 10^6$ Gy)	Retenção (%)	Retenção após Recozimento (%)
0	69,4 $\pm$ 3,9	59,1 $\pm$ 4,3
0,4	69,2 $\pm$ 2,3	54,5 $\pm$ 4,3
0,6	---	---
0,8	68,8 $\pm$ 2,5	61,0 $\pm$ 2,2
1,0	69,0 $\pm$ 2,5	54,0 $\pm$ 1,7
1,2	68,1 $\pm$ 4,2	37,4 $\pm$ 3,3

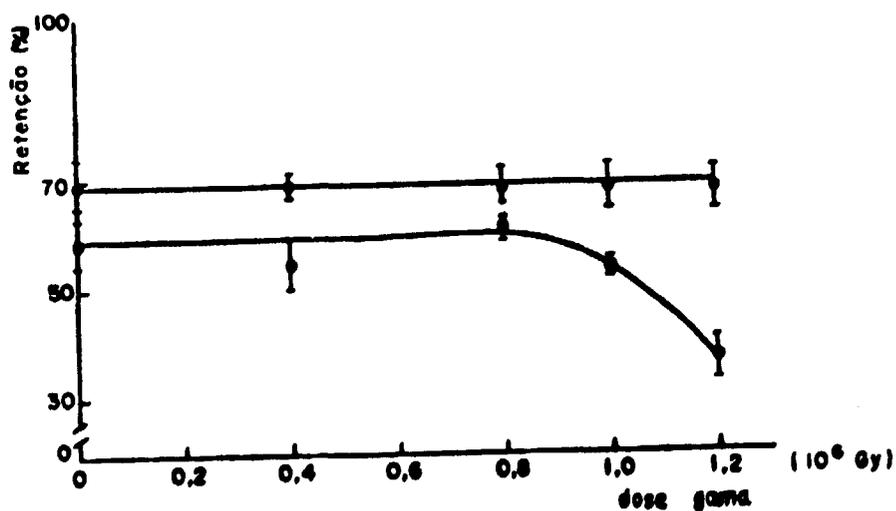
Temperatura de Recozimento : 140°C

Tempo de Recozimento : 1 hora

Tempo de Irradiação : 1 hora

● Amostras sem recozimento térmico

○ Amostras recozidas



No espectro de absorção no infravermelho do complexo de cobre (FIGURA 1) verificou-se que desapareceram as bandas correspondentes à ligação OH ( $2\ 880\text{ cm}^{-1}$  e  $1\ 392\text{ cm}^{-1}$ ) e ocorreu um deslocamento da banda correspondente à carbonila para frequências menores (de  $1\ 630\text{ cm}^{-1}$  para  $1\ 550\text{ cm}^{-1}$ ). Verificou-se que a intensidade da banda devido a vibrações de estiramento N-O é maior no complexo do que no ligante ocorrendo também um deslocamento da ordem de  $10\text{ cm}^{-1}$  (de  $1\ 450\text{ cm}^{-1}$  para  $1\ 440\text{ cm}^{-1}$ ). Isto indica que na formação do complexo, o metal deslocou o hidrogênio da hidroxilamina e está fortemente coordenado ao oxigênio da carbonila (deslocamento de  $80\text{ cm}^{-1}$ ).

As fórmulas estruturais do ligante e do quelato são apresentados na FIGURA 5. Obteve o valor de 348 nm para o comprimento de onda da absorção máxima de uma solução  $10^{-3}\text{ M}$  de complexo de cobre em cloroformio. (FIGURA 2).

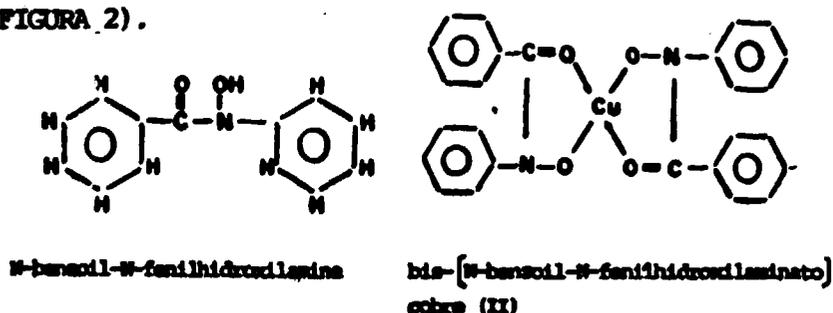


FIGURA 5 - Fórmulas estruturais do ligante e composto de cobre

Na FIGURA 3 a curva TG indica que o composto de cobre sofre decomposição no intervalo de  $190^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$  com perda de massa total aproximadamente de 82,9%. A curva DTG mostra uma tendência de decomposição em três fases quase que simultaneamente o qual se inicia ao redor de  $200^{\circ}\text{C}$  como evidenciado pela forma do pico na curva DTG e perda abrupta de massa na curva TG. Analisando-se a curva DSC, o pico exotérmico observado, pode ser explicado como sendo devido à outras alterações que o composto de cobre sofre quando submetido ao aquecimento, além da fusão.

No estudo da estabilidade térmica e radiolítica do composto de cobre, verificou-se que não ocorreu decomposição térmica nas condições estudadas e também não se observou danos devido à radiólise.

## RETENÇÃO

O valor da retenção de 70,3% obtido no bis-[N - benzoil-N-fenilhidroxilaminato] Cu (II) pode ser considerado elevado. Esta retenção foi determinada na amostra sem tratamento prévio e irradiada durante uma hora com fluxo de nêutrons térmicos de  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup>.s, taxa de dose gama de  $3,6 \times 10^3$  Gy/h, temperatura de 30-35°C e tempo de resfriamento de uma hora. A hipótese de ocorrência de recozimento térmico durante o tempo de espera foi descartada porque as retenções foram iguais quando o composto neste intervalo se manteve em nitrogênio líquido, temperatura ambiente ou em banho de óleo de 140°C. Neste trabalho determinou-se a retenção do composto apenas com uma hora de irradiação; supõe-se, que neste período já esteja ocorrendo recozimento térmico ou recozimento por radiação ou os dois juntos indicando ser uma reação rápida de recozimento.

Sómente um estudo minucioso realizando experimentos de irradiação com nêutrons térmicos em períodos mais curtos do que aquele já feito e em temperatura mais baixa para minimizar o recozimento térmico e recozimento por radiação, conduzirá à obtenção de informações sobre a retenção e o recozimento.

Os resultados obtidos no estudo do efeito do pré-aquecimento na retenção (TABELA I e FIGURA 6) mostraram que a mesma tende a descrever com aumento da temperatura a partir de, aproximadamente três horas de aquecimento. Quanto à pré-irradiação gama (TABELA III e FIGURA 8) observou-se que não houve alteração na retenção com doses até  $1,2 \times 10^6$  Gy.

No espectro de absorção no visível do composto irradiado com esta dose verificou-se que não houve degradação.

## RECOZIMENTO TÉRMICO

No estudo do efeito do pré-aquecimento no recozimento térmico, (TABELA II e FIGURA 7), realizado a temperatura de 140°C durante uma hora, verificou-se uma diminuição da retenção que se manteve constante, até o tempo do pré-aquecimento de cinco horas, obser

vendo-se que quando este tempo foi de seis horas não houve alteração na retenção, diminuindo novamente com o aquecimento de sete horas.

O valor máximo de retenção de 66,5% da amostra não pré-aquecida e recozida a 140°C por uma hora diminuiu para 55,5% quando pré-aquecida a 140°C por sete horas.

Sankar e col. (10) estudando o acetilacetato de cobalto, obteve um valor máximo de retenção igual a 77,5% para amostra não pré-aquecida e recozida a 120°C por dez horas, ao passo que este valor passou para 62,5% quando pré-aquecida a 120°C por oito horas, apresentando um comportamento semelhante ao do composto de cobre em estudo.

Quando as amostras pré-irradiadas com doses gama foram submetidas à irradiação com nêutrons e posteriormente recozidas a 140°C durante uma hora a retenção se manteve praticamente constante (60%) porém menor do que aquela sem recozimento para doses até  $0,8 \times 10^6$  Gy diminuindo com doses de irradiações gama mais alta, atingindo o valor 37% com  $1,2 \times 10^6$  Gy. (TABELA III e FIGURA 8).

Desta forma verifica-se que o pré-aquecimento e a pré-irradiação gama neste composto de cobre antes do bombardeio com nêutrons térmicos diminui a suscetibilidade ao recozimento térmico, com comportamento semelhante ao acetilacetato de cobalto e de crômio, entre tanto contrariamente ao que ocorre no cromato de potássio.

Considerando-se os resultados obtidos neste trabalho relativamente à diminuição das retenções observadas quando as amostras foram pré-aquecidas e recozidas, não é possível estabelecer uma concordância com as considerações feitas por Machado e Sankar e col. ou propor uma outra explicação.

Experimentos com tempos de pré-aquecimentos mais longos e em temperaturas mais baixas do que aqueles já feitos e a verificação da ocorrência ou não da decomposição térmica durante o recozimento térmico após a ativação neutrônica das amostras pré aquecidas poderão levar a resultados mais conclusivos.

Quanto à pré-irradiação gama do composto de cobre, a diminuição de retenção no recozimento térmico, observada quando

se aumentou a dose gama pode ser atribuída à concentração de defeitos, que por aquecimento dos cristais, por meio de processo de difusão, alcançam o sítio do átomo de recuo e são capazes de competir com os fragmentos de recuo no processo de reformação da molécula na sua forma original.

Com base no modelo proposto por Nath e col. (7) o seguinte mecanismo poderia explicar a retenção e o recozimento térmico no composto de cobre estudado.



Onde  ${}^{64}\text{Cu}^{\circ}$  representa a espécie excitada eletronicamente. Esta espécie formada, sofre troca isotópica com um átomo inativo de uma molécula vizinha, reformando o composto original.



Considerando que o cobre recuado pode ser uma mistura de  ${}^{64}\text{Cu}^{\circ}$  e  ${}^{64}\text{Cu}^+$  (Auric e Vargas (1)) ter-se-á também,



Os autores assumiram que a espécie  ${}^{64}\text{Cu}^+$  formada como resultado da interação do  ${}^{64}\text{Cu}^{\circ}$  com o buraco, não possui energia de excitação suficiente para sofrer troca isotópica com o átomo inativo de uma molécula vizinha, mas ele poderia interagir com eletrôn móvel. Alguns estudos indicam que o recozimento térmico é sensível à atmosfera usada durante a irradiação neutrônica e tratamento pós irradiação (5,8,9,14), supõe-se neste trabalho que os eletrons móveis quando liberados das armadilhas por recozimento térmico podem ser reapresionados por oxigênio, e portanto, existiria pouca possibilidade da espécie  ${}^{64}\text{Cu}^+$  formada interagir com os mesmos.

Necessitar-se-á de estudos mais pormenorizados do efeito do oxigênio, dos defeitos introduzidos, da cinética do recozimento térmico; identificação da natureza e números de fragmentos de recuo para propor um mecanismo exato que elucide o processo de recozimento térmico no composto de cobre estudado.

## CONCLUSÕES

Nos experimentos realizados com pré-aquecimento e pré-irradiação gama, supõem-se que os agente calor e radiação gama in troduzem defeitos os quais reduzem a suscetibilidade do composto ao recozimento térmico. Este comportamento observado com o bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato] Cu (II) foi previsto por Machado<sup>(5)</sup> que extrapolou para os complexos neutros, em geral, o fenômeno observado com o acetil-acetonato de cobalto.

A reformação das ligações químicas após a irradiação neutrônica e a diminuição da retenção no recozimento térmico podem ser explicadas como devidas à captura eletrônica e da existência de buracos.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que este composto de cobre se presta ao estudo das consequências químicas de reações nucleares do tipo  $(n, \gamma)$ .

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - AURIC, P. & VARGAS, J.I. The life-time variation of  $^{64}\text{Cu}$  and the chemical state of  $(n,\gamma)$  recoil copper in a copper phthalocyanine crystals. Chem. Phys. Lett., 15:366-8, 1972.
- 2 - HARBOTTLE, G. Chemical effects of nuclear transformation in inorganic solids. Annu. Rev. Nucl. Sci., 15:89-124, 1965.
- 3 - JACINTO, A.O. A determinação do cobre pelo método colorimétrico do dietildiocarbamato de sódio. An. Esc. Super. Agric. Luiz de Queiroz, 24:553-80, 1967 apud JARDIM, G.S. Determinação quantitativa de cobre em solos e em rochas pelo método espectrofotométrico. Part I. Identificação e dosagem de cobre em solos. Eclét. Quím., 7:5-12, 1982.
- 4 - MACHADO, J.C.; MACHADO, R.M.; VARGAS, J.I. The thermal and radiation annealing reactions of recoil damage in solid cobalt (III) and chromium (III) tris - acetylacetonates. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of a symposium, held in Vienna, Dec. 7-11, 1964. Vienna, 1965. v.2,p. 195-234.
- 5 - MACHADO, R.M. Contribution à l'étude des conséquences chimiques de la réaction  $(n,\gamma)$  dans le tri - acetylacetonate de cobalt (III). Grenoble, 1968. (Ph. D. Thesis, Univ. Grenoble).
- 6 - MADDOCK, A.G.; TRELOAR, F.E.; VARGAS, J.I. Chemical effects of radiative thermal neutron capture. Part 10 - Influence of crystal defects on the retention. Trans. Faraday Soc., 59:924-34, 1963.
- 7 - NATH, A.; KHORANA, S.; MATHUR, P.K.; SHRUP, S. Isotopic exchange in the solid state & thermal annealing of recoil damage in cobalt complexes: A new model. Indian J. Chem., 4:51-6, 1966.

- 8 - NATH, A.; RAO, K.A.; THOMAS, V.G. Oxygen-effect in annealing of recoil damage in cobalt chelates - tris - acetyl - acetone Co (III) and bis salicylaldehyde triethylenetetramine Co (III) chloride. Radiochim. Acta. 3:134-6, 1964.
- 9 - SCANLON, M.D. & COLLINS, K.E. Annealing reactions in cobalt phthalocyanine: influence of external atmospheres. Radiochim. Acta, 15:141-5, 1971.
- 10 - SHANKAR, J.; NATH, A.; THOMAS, V.G. The effect of pre-heating on thermal annealing in neutron irradiated tris-acetylacetone Co(III). J. Inorg. Nucl. Chem., 30:1361-71, 1968.
- 11 - SHANKAR, J.; VENKATESWARLU, K.S.; NATH, A. Recoil effects of  $Co^{60}$  in the (n, $\gamma$ ) reaction in tris-acetylacetone Co(III). In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of a symposium, held in Prague, Oct. 24-27, 1960. Vienna, 1961. V. 1, p. 309-33.
- 12 - SHOME, S.C. Gravimetric determination of copper, iron, aluminium and titanium with N-benzoylphenylhydroxylamine. Analyst, 75:27-32,
- 13 - VARGAS, J.I. Contribuição ao estudo das consequências físico-química da captura radioativa de nêutrons térmicos nos sólidos. Belo Horizonte, 1964. (Tese de concurso, cad. físico-química e química superior, FAFI, Univ. Fed. Minas Gerais).
- 14 - VENKATESWARLU, K.S. & KISHORE, K. Annealing of recoil effects in Co(III) complexes: a new hypothesis on the role of ambient gases. Radiochim. Acta, 15:70-6, 1971