



**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-(o) TOLUILHIDROXIL-  
AMINATO) COBRE(II)

Casé NAKANISHI - Constância Pagano Gonçalves da SILVA

IPEN - PUB - 292 .

PUBLICAÇÃO IPEN 292

FEVEREIRO/1990

**EFEITO DO PRÉ-AQUECIMENTO E DA PRÉ-IRRADIAÇÃO GAMA NO  
RECOZIMENTO TÉRMICO DO BIS-(N-BENZOIL-N-(o)TOLUILHIDROIL-  
AMINATO)COBRE(II)**

**Caeté NAKANISHI e Constância Pagano Gonçalves da SILVA**

**DEPARTAMENTO DE PROCESSAMENTO**

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

INIS Categories and Descriptors

B14.00

COPPER COMPLEXES  
ANNEALING  
CHEMICAL RADIATION EFFECTS  
GAMMA RADIATION  
HEATING

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

**Casué NAKANISHI (\*) e Constância Paçano Gonçalves da SILVA**

**COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL**

**RESUMO**

Visando dar uma contribuição dos efeitos químicos da reação  $(n, \gamma)$  em quelatos 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-(o)toluilhidroxilaminato] cobre(II). O composto foi sintetizado e caracterizado por determinação do ponto de fusão, análise elemental, espectrometria de absorção no infravermelho e no visível. Fêz-se a análise termogravimétrica e verificou-se a estabilidade do composto ao aquecimento e à irradiação 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 apresentado no 29º Congresso Brasileiro de Química de 09 a 13 de Outubro de 1989 - Centro de Convenções Rebouças -SP.

THE EFFECT OF PRE-HEATING AND PRE-IRRADIATION WITH GAMMA-RAYS ON THERMAL ANNEALING IN BIS-[N-BENZOYL-N-(O)TOLYLHYDROXYLAMINATE] COPPER(II).

Casuê NAKANISHI (\*) e Constância Paçano Gonçalves da SILVA

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP  
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES  
Caixa Postal 11049 - Pinheiros  
05499 - São Paulo - BRASIL

ABSTRACT

The main purpose of this work was to make a contribution on 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-benzoyl-N-(o)tolylhydroxylamine]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 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.

---

(\*) Paper presented on "XXIX Congresso Brasileiro de Química" from 09 to 13 October, 1989 - São Paulo - BRAZIL.

## INTRODUÇÃO

Experimentos realizados com cromato de potássio e com acetilacetato de cobalto e de cromo, introduzindo-se defeitos antes da irradiação com nêutrons mostram que nos compostos iônicos ocorrem uma aceleração no processo de recozimento, ao passo que nos compostos moleculares, observa-se uma diminuição da suscetibilidade do recozimento<sup>(1,2,3,4,5)</sup>.

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

Posteriormente, Sankar e col.<sup>(2)</sup> e Machado<sup>(5)</sup> estudando o efeito do pré-aquecimento no acetilacetato de cobalto, o primeiro grupo de pesquisadores tentou explicar os resultados obtidos baseando-se na hipótese de Harbottle, ao passo que Machado considerou a formação de defeitos como sendo devido a termólise.

Anos depois, estudando o efeito do pré-aquecimento e pré-irradiação gama no recozimento térmico do bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato]cobre(II), Nakanishi e Silva<sup>(6)</sup> verificaram que os agentes calor e radiação gama reduzem a suscetibilidade do composto ao recozimento térmico, comportamento previsto por Machado<sup>(5)</sup> que extrapolou para os complexos neutros, em geral, o fenômeno observado com o acetilacetato de cobalto.

Neste trabalho, estuda-se o efeito do pré-aquecimento e da pré-irradiação gama na retenção e no recozimento térmico do bis-[N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilaminato]cobre(II), visando dar uma contribuição aos estudos dos efeitos químicos da reação (n,γ) em quelatos metálicos.

## PARTE EXPERIMENTAL

### Síntese e Caracterização do Composto

Para a preparação do composto de cobre houve necessidade de sintetizar o reagente complexante a N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilamina de acordo com o método proposto por Majumdar e Das<sup>(7)</sup> e modificado por Vernon e Gunawardhana<sup>(17)</sup>.

Fêz-se a caracterização do agente complexante preparado determinando-se o seu ponto de fusão, a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio. Traçou-se o espectro de absorção no infravermelho, em pastilhas KBr, no intervalo de 200-4000cm<sup>-1</sup> (Figura 2) no espectrofotometro Perkin-Elmer modelo 638B. Traçou-se também os espectros de ressonância magnética nuclear, no espectrometro Varian T-60 usando como solvente o clorofórmio deuterado, da N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilamina (sintetizada) e da N-benzoil-N-fenilhidroxilamina (Merck). Os espectros obtidos são apresentados na Figura 1.

Sintetizou-se o bis-[N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilaminato]cobre(II) usando-se o agente complexante preparado, o sulfato de cobre (Reagent) adotando-se o mesmo procedimento para o bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato]cobre(II)<sup>(8)</sup>, baseando-se no método proposto por

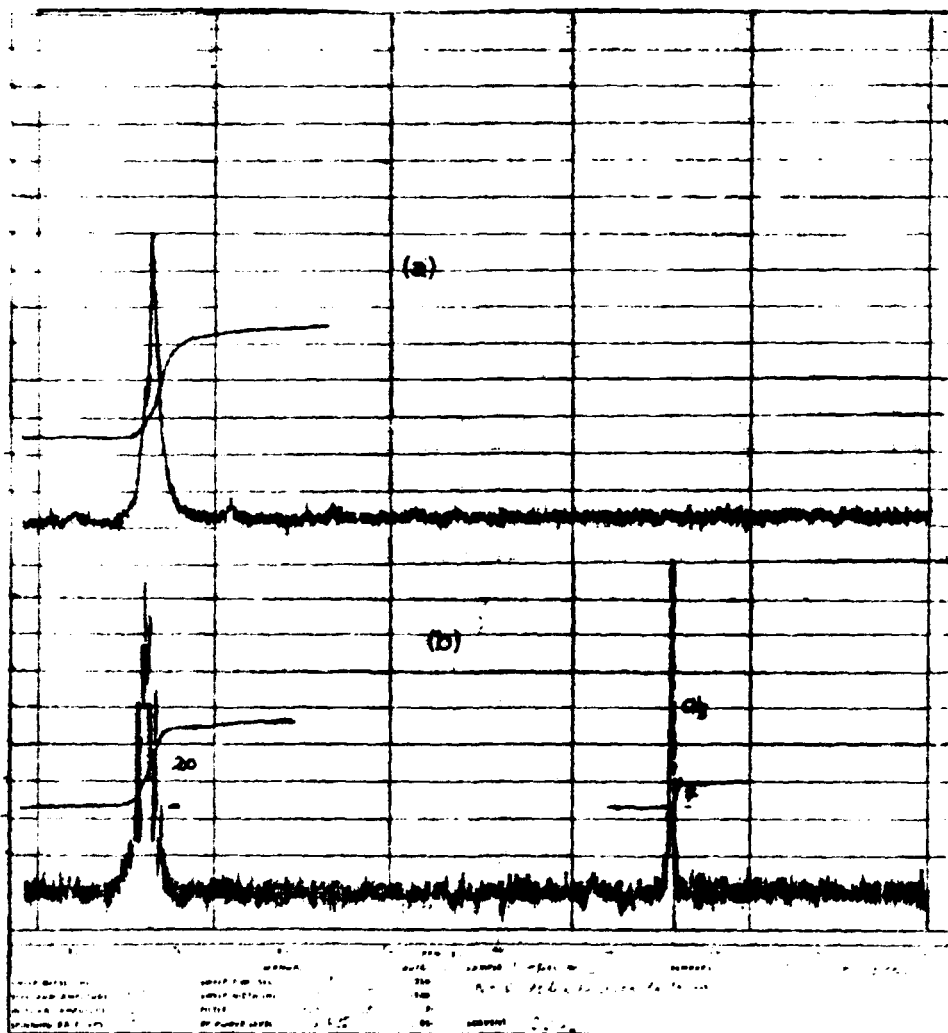


FIGURA 1 - Espectros de ressonância magnética nuclear de:  
a. N-benzoil-N-fenilhidroxilamina  
b. N-benzoil-N-(o)toluidroxilamina

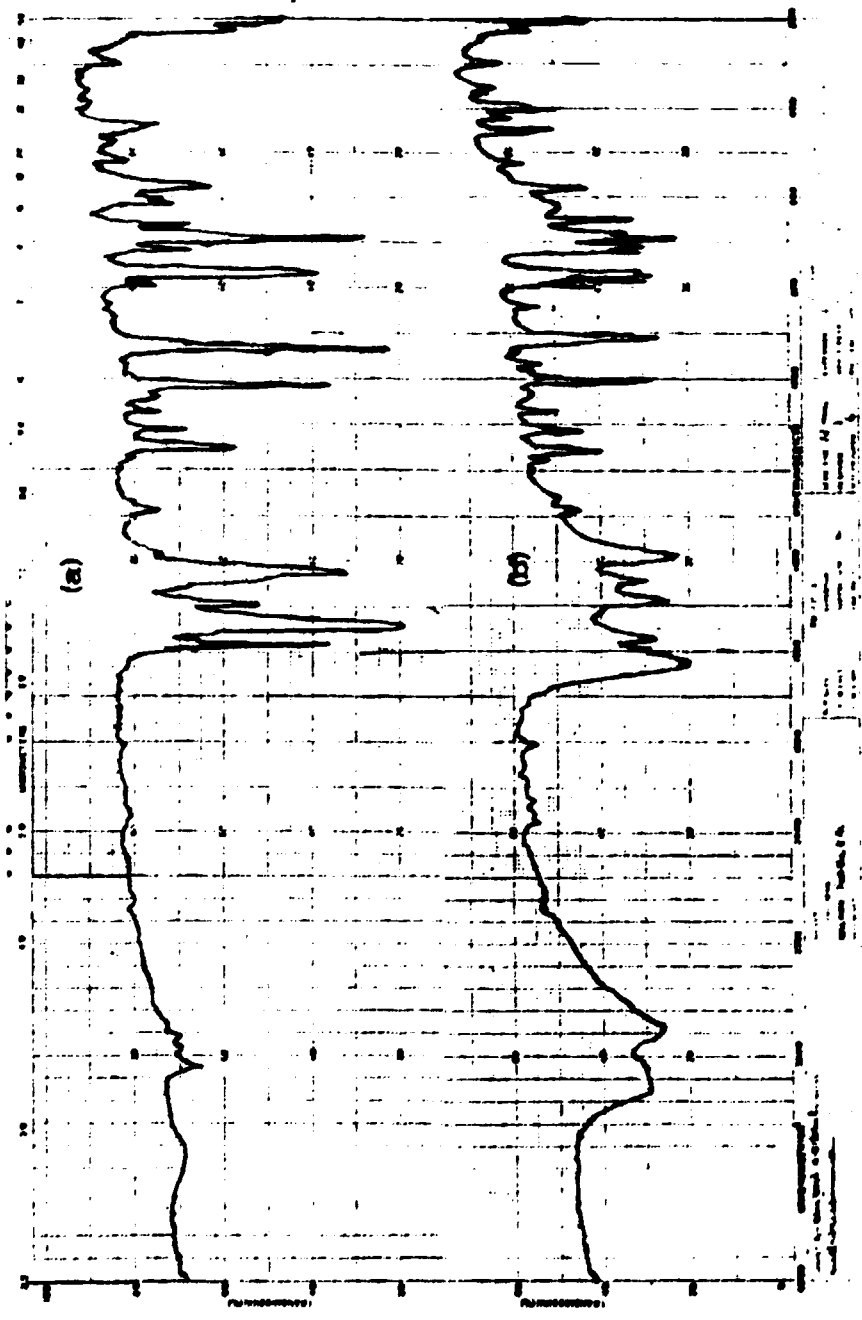


FIGURA 2 - a. Bis-[N-Benzoin-N(oxide)Toluidinohidrocloruro] cobre (II)  
b. N-Benzoin-N(oxide)Toluidinohidrocloruro



Shome (14).

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 (Espectrometro de Absorção Atômica modelo 500 acoplado ao forno de grafite Perkin-Elmer e lâmpada de cátodo oco de cobre) e registrando-se o espectro de absorção no infravermelho no espectrometro Perkin-Elmer modelo 683B, em pastilhas de KBr, no intervalo de  $200-4000\text{cm}^{-1}$  (Figura 2) e o espectro de absorção no visível, no espectrometro UV-VIS Perkin-Elmer-139, da solução  $10^{-3}\text{M}$  de quelato de cobre, em clorofórmio, usando-se o solvente como branco (Figura 3).

Fizeram-se as análises termogravimétrica e termogravimétrica diferencial em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}$  até  $700^{\circ}\text{C}$  no Sistema Modular de Análise Térmico Du Pont: Analisador Térmico modelo 990 e Analisador Termogravimétrico modelo 951 (Figura 4).

#### 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 acoplados a um controlador de temperatura PI-141-79/02 CPL0-AIE cuja estabilidade 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  $2,17 \times 10^5\text{Gy/h}$  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  $1,24 \times 10^5\text{Gy/h}$  em janeiro/87.

#### IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS

Irradiaram-se no Reator Nuclear IEA-R<sub>1</sub>, em fluxo de nêutrons térmicos de  $5 \times 10^{12}\text{n/cm}^2\text{seg.}$  e raios gama de  $3,6 \times 10^6\text{Gy/h}$  a temperatura de  $30 - 35^{\circ}\text{C}$ .

#### MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

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

#### MÉTODO ANALÍTICO

##### Separação de cobre por extração de solvente

Dez miligramas de compostos de cobre (aquecidas e/ou irradiadas com nêutrons) foram dissolvidas em 25 mL de clorofórmio (Merck) e agitadas com 25 mL de tampão acetato de sódio pH = 5,5 durante um minuto

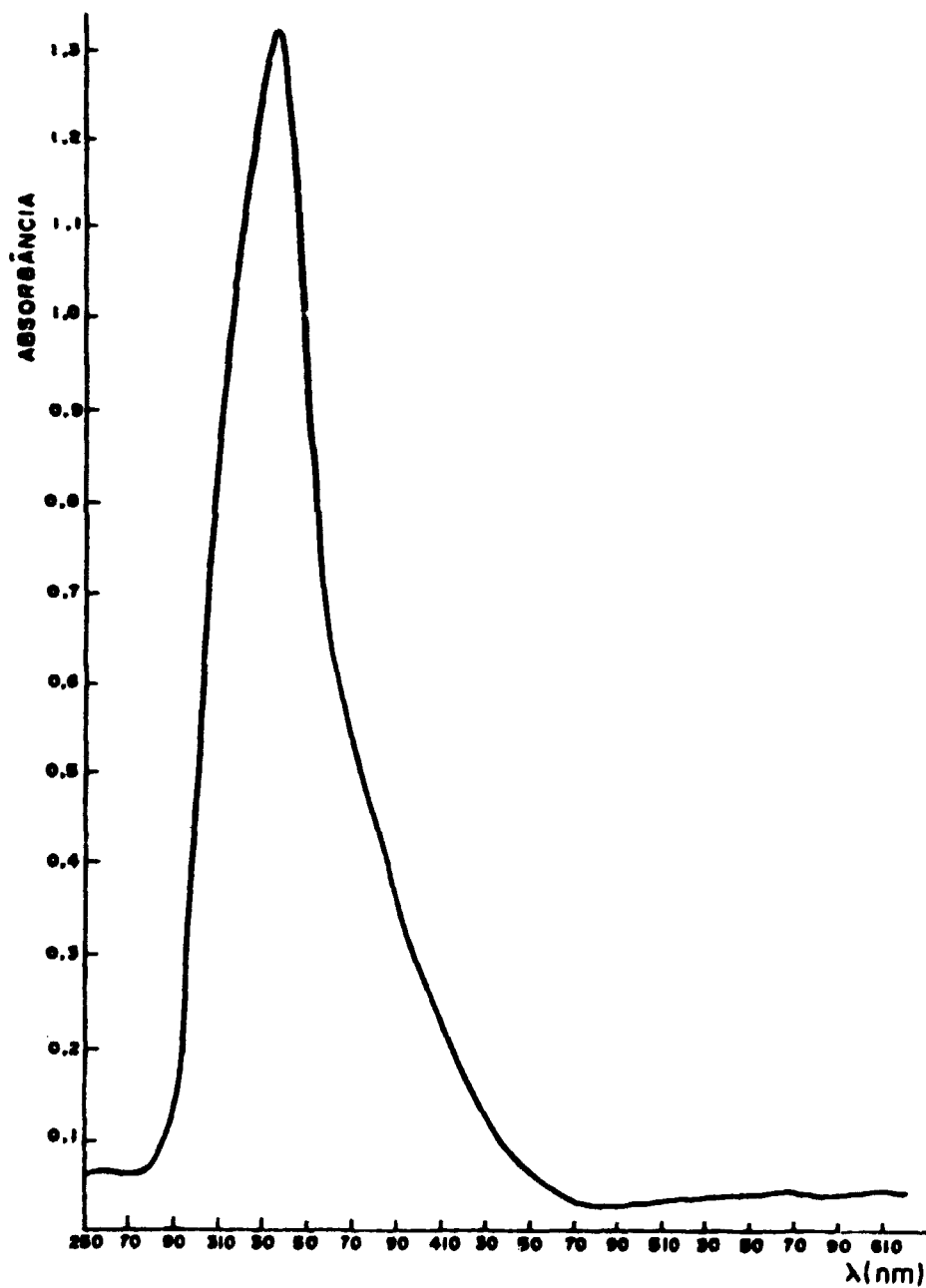


FIGURA 3 - Espectro de absorção na região do visível do  
Bis-(N-BENZOIL-N-(o)TOLUILHIDROXILAMINATO)COBRE(II).

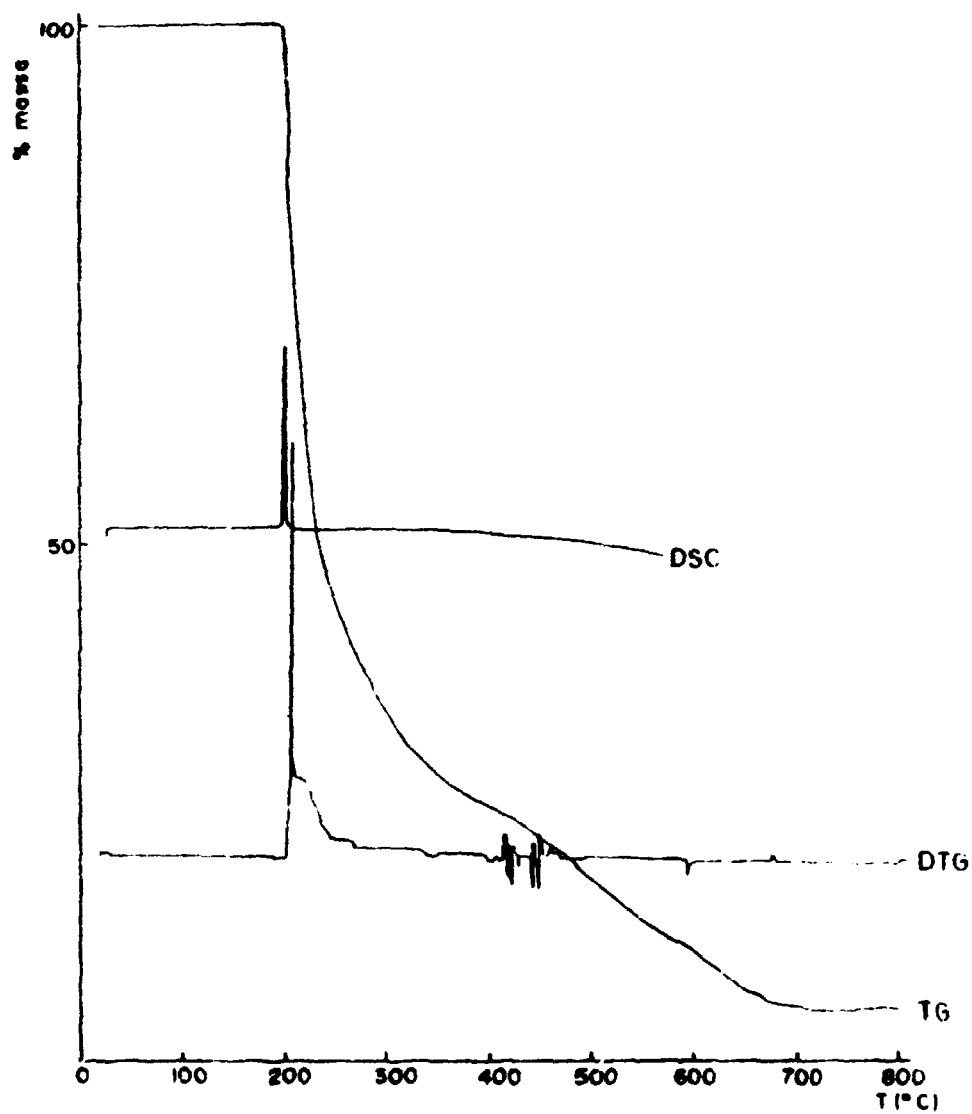


FIGURA 4 - Curvas TG, DTG e DSC do  $\text{BLi-}\left\{ \text{N-BENZOIL-N-(o)TOLUILHIDROKII ANIDATO} \right\} \text{COBFE(II)}$  .

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 nanometro, utilizando-se o espectrofotometro UV-VIS Perkin-Elmer. Traçou-se a curva padrão e determinou-se a massa do cobre da fração aquosa por interpolação.

#### INFLUÊNCIA DE "DEFEITOS" 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 aparecem em solução como cobre iônico.

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

#### 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 aquecimentos 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 o dietilditiocarbamato de sódio como agente complexante.

#### RADIOLISE DO COMPOSTO DE COBRE

Irradiaram-se amostras na fonte de cobalto-60 com doses 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 (Figura 5) comparando-se com o espectro obtido do mesmo composto não irradiado com raios gama (Figura 3).

#### EFEITO DO PRÉ-AQUECIMENTO NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO TÉRMICO

Neste estudo amostras pré-aquecidas em diferentes temperaturas e tempos de aquecimentos, foram irradiadas no Reator IFA-R, por uma hora em temperatura de 30-35°C, separou-se a fração iônica de cobre após uma hora de decaimento, utilizando-se a técnica de extração por solvente. Mediu-se a atividade de Cobre-64 na fração aquosa e orgânica e determinou-se a retenção a fim de verificar se ocorria variação da mesma. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela I e Figura 6.

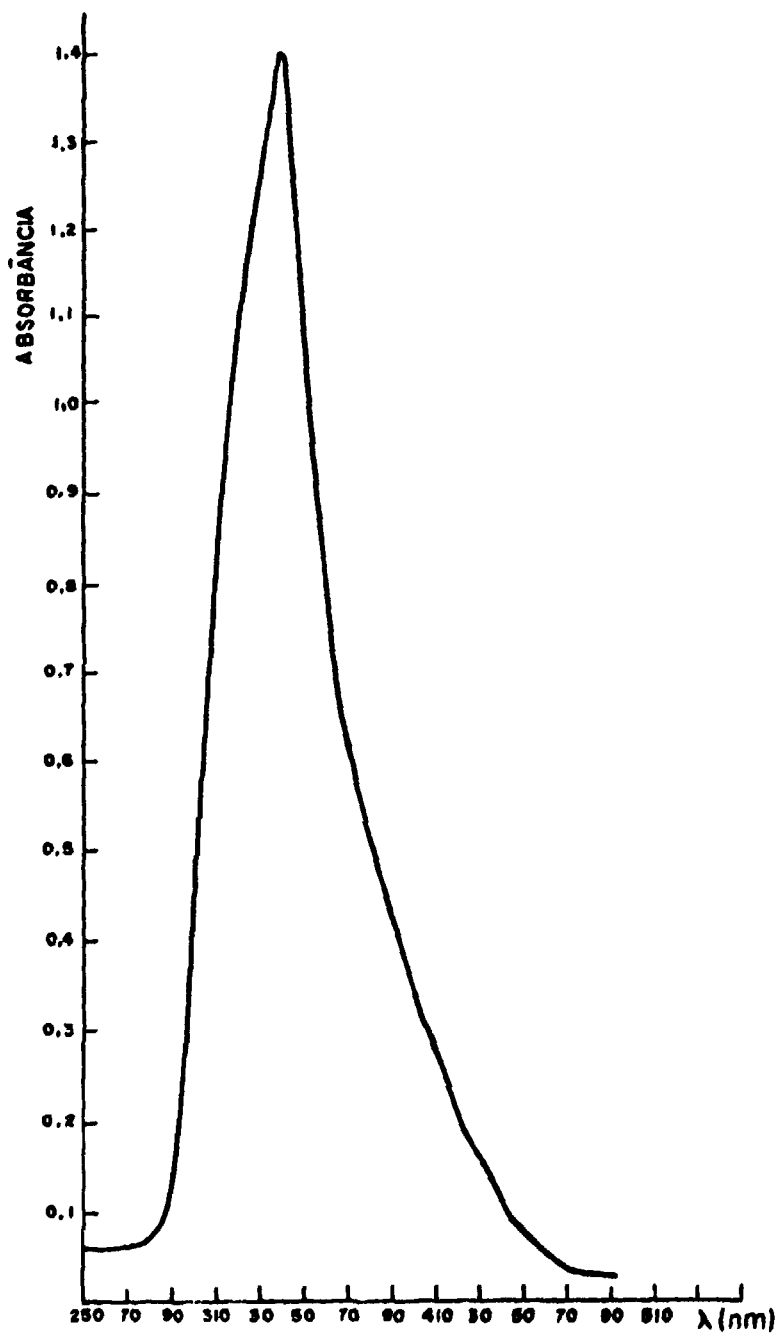


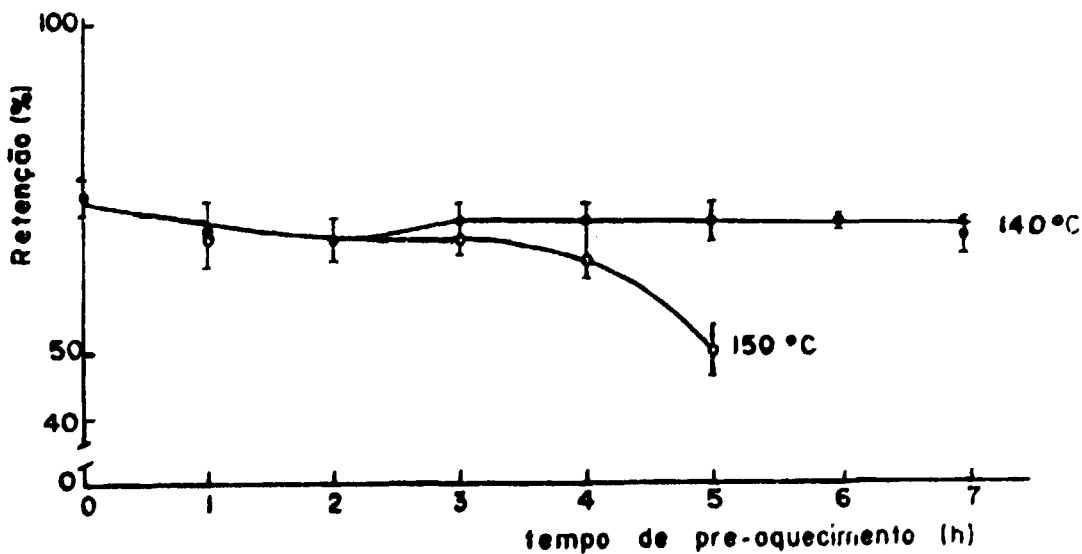
FIGURA 5 - Espectro de absorção na região do visível do Bis-[N-Benzoyl-N-(o)toluidinohydroxylaminato]cobre(II) submetido a radiação  $\gamma$  de uma fonte de cobalto-60 ( $3,0 \times 10^5$  Gy)

TABELA I e FIGURA 6 - EFEITO DO PRÉ-AQUECIMENTO NA RETENÇÃO DE  $^{64}\text{Cu}$  NO BIS-[N-BENZOIL-N(O)TOLUILHIDROKILAMINATO] COBRE (II).

TEMPO DE AQUECIMENTO	RETENÇÃO		
	130°C	140°C	150°C
0	73,6 ± 2,5	73,6 ± 2,5	73,6 ± 2,5
1	72,0 ± 4,6	68,6 ± 4,4	67,0 ± 4,3
2	—	67,2 ± 3,2	67,0 ± 2,0
3	—	70,3 ± 2,8	66,7 ± 2,9
4	69,5 ± 5,3	70,1 ± 3,6	64,2 ± 2,6
5	70,2 ± 3,1	70,2 ± 3,1	50,3 ± 4,4
6	68,9 ± 2,2	70,6 ± 1,6	Decomposição
7	70,4 ± 4,3	68,1 ± 2,7	

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, as 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 <sup>64</sup>Cu 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 a 1,2) x 10<sup>6</sup>Gy. Em seguida foram irradiadas no Reator Nuclear IEA-R<sub>1</sub> por uma hora e fez-se a separação da fração iônica de 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 por uma hora a 140°C após a irradiação neutrônica. Neste estudo, amostras não irradiadas e pré-irradiadas com dose gama de (0,4 a 1,2) x 10<sup>6</sup>Gy de uma fonte de cobalto-60 foram submetidas à irradiação com nêutrons no Reator Nuclear IEA-R<sub>1</sub> por uma hora e imediatamente após, aquecidas por uma hora a 140°C e em seguida fez-se a separação da fração iônica de cobre-64 por extração por solvente e determinou-se a retenção. Os resultados estão na Tabela III e Figura 8.

#### RESULTADOS OBTIDOS E DISCUSSÃO

Na síntese do agente complexante N-Benzoil-N-(o)toluilhidroxilamina obteve-se um precipitado perolado de ponto de fusão de 107,0°C. A análise elementar apresentou os valores seguintes: C = 74,20%, H = 6,16% e N = 6,83% sendo que os calculados para C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>O<sub>2</sub>N foi de C = 74,08%, H = 5,72% e N = 6,21% respectivamente.

Nos espectros de ressonância magnética nuclear (Figura 1) da N-benzoil-N-fenilhidroxilamina e N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilamina verifica-se no primeiro somente prótons de anel aromático e no segundo, prótons de radical metila (3 prótons) além de prótons do anel aromático (9 prótons).

Na preparação do complexo de cobre obteve-se um precipitado verde musgo de ponto de fusão 196,1°C e análise elementar do composto obtido apresentou os valores seguintes: C = 65,11%, H = 4,98%, N = 5,70% e Cu = 12,80% sendo que os calculados para (C<sub>14</sub>H<sub>12</sub>O<sub>2</sub>N)<sub>2</sub> Cu foi de C = 65,17%, H = 4,69%, N = 5,43% e Cu = 12,34% respectivamente.

Por causa da complexidade dos espectros de absorção no infravermelho do agente complexante e do complexo de cobre não se identificaram todas as bandas, analisando-se apenas aquelas mais características por comparação dos espectros do ligante com o seu respectivo complexo.

No espectro do complexo de cobre verificou-se que desapare-

TABELA II E FIGURA 7 - EFEITO DO PRÉ AQUECIMENTO NO RECOZIMENTO TÉRMICO DO  $^{64}\text{Cu}$  NO BIS-[N-BENZOIL-N(O)TOLUILHIDROXILAMINATO] COBRE (II).

TEMPOS DE PRÉ AQUECIMENTO (h)	RETENÇÃO	RETENÇÃO APÓS RECOZIMENTO (%)
0	73,6 ± 2,5	69,9 ± 3,8
1	68,6 ± 4,4	69,5 ± 6,5
2	67,2 ± 3,2	65,7 ± 6,0
3	70,3 ± 2,8	66,7 ± 2,5
4	70,1 ± 3,6	66,4 ± 0,8
5	70,2 ± 3,1	65,7 ± 5,2
6	70,6 ± 1,6	54,7 ± 4,8
7	68,1 ± 2,7	57,7 ± 1,5

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

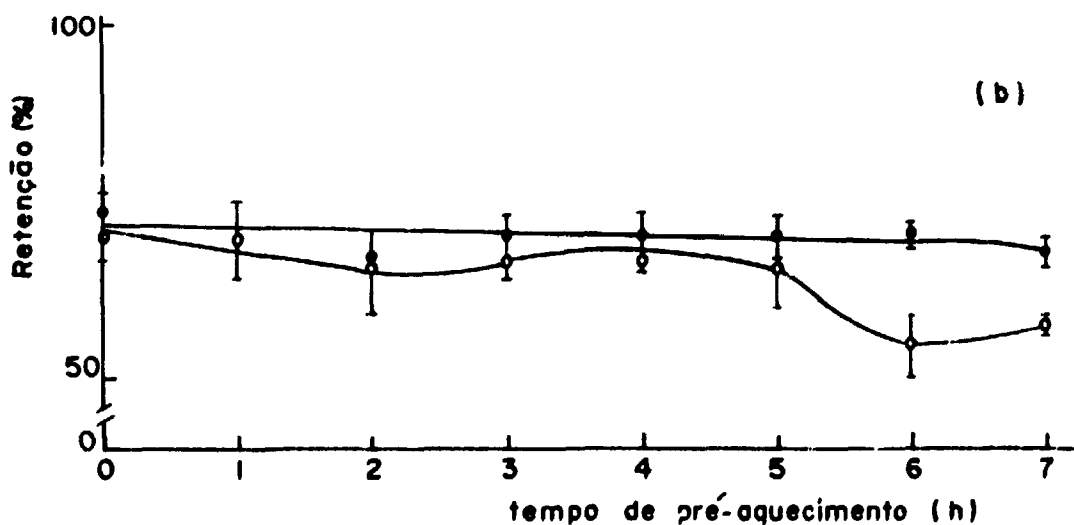




TABELA III E FIGURA 8 - EFEITO DA PRÉ-IRRADIAÇÃO GAMA NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO TÉRMICO DO BIS-[N-BENZOIL-N-(o)TOLUILHIDROXILAMINATO] COBRE (II).

DOSE DE RAIOS GAMA (x 10 <sup>6</sup> Gy)	RETENÇÃO (%)	RETENÇÃO APÓS RECOZIMENTO (%)
0	68,8 ± 3,1	70,2 ± 4,1
0,4	69,0 ± 3,6	68,4 ± 4,1
0,6	67,9 ± 1,8	66,4 ± 4,7
0,8	---	---
1,0	68,9 ± 4,8	62,4 ± 0,8
1,2	63,7 ± 1,9	52,7 ± 0,9

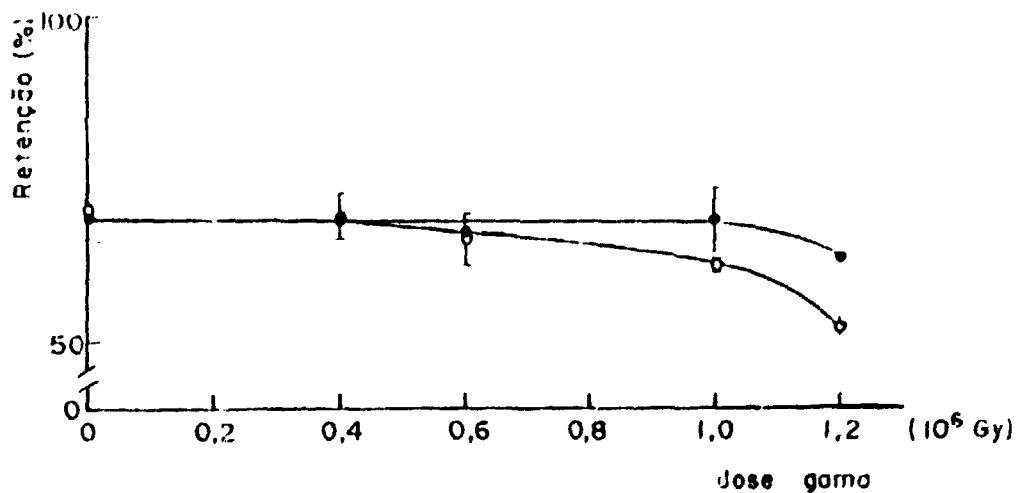
Temperatura de Recozimento : 140°C

Tempo de Recozimento : 1 hora

Tempo de Irradiação : 1 hora

● Amostras sem Recozimento Térmico

○ Amostras recozidas



oceram as bandas correspondentes à ligação OH ( $2880\text{ cm}^{-1}$  e  $1932\text{ cm}^{-1}$ ) e ocorreu um deslocamento da banda correspondente à carbonila para frequência menores (de  $1645\text{ cm}^{-1}$  para  $1558\text{ cm}^{-1}$ ). Verificou-se que a intensidade da banda devido a vibração do estiramento N-O é maior no complexo do que no ligante livre, ocorrendo também um deslocamento da ordem de  $15\text{ cm}^{-1}$  (de  $1445\text{ cm}^{-1}$  a  $1430\text{ cm}^{-1}$ ). Isto indica que na formação do complexo o metal deslocou o hidrogênio da hidroxilamina e está fortemente coordenado ao oxigênio da carbonila (deslocamento de  $87\text{ cm}^{-1}$ ).

As fórmulas estruturais do ligante e do quelato são apresentadas na Figura 9.

Os espectros de absorção no visível (Figura 3) mostra os valores de  $348\text{ nm}$  para o comprimento de onda da absorção máxima de uma solução  $10^{-4}\text{ M}$  de complexo de cobre em clorofórmio.

A Figura 4 mostra as curvas termogravimétrica (TG) e termogravimétrica derivada (DTG) e a calorimétrica exploratória (DSG) do bis-[N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilaminato]cobre(II) em atmosfera de nitrogênio.

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  $85,8\%$ . A curva DTG, mostra uma tendência de decomposição em três fases quase que simultaneamente o qual inicia-se em torno de  $210^{\circ}\text{C}$  como evidenciado pela forma do pico na curva DTG e perda abrupta de massa na curva TG.

Analisando-se a curva DSG, o pico, exotérmico observado, pode ser explicado como sendo devido às probabilidades de ocorrência de outras alterações que o composto de cobre sofre quando submetidos ao aquecimento além da fusão.

No estudo da estabilidade térmica e radiolítica, verificou-se que o bis-[N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilaminato]cobre(II), nas condições estudadas, se decompôs (resíduo negro) quando aquecido a  $150^{\circ}\text{C}$  por seis horas e a  $170^{\circ}\text{C}$  por uma hora e que não se observou danos devido à radiólise.

## RETENÇÃO

O valor da retenção de  $73,6\%$  no bis-[N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilaminato]cobre(II) pode ser considerado elevado. Este valor foi determinado na amostra sem tratamento prévio e irradiada durante uma hora com fluxo de nêutrons térmico de  $5 \times 10^{12}\text{ n/cm}^2\text{ s}$ ., a taxa de dose gama de  $3,6 \times 10^3\text{ Gy/h}$ , temperatura de  $30\text{-}35^{\circ}\text{C}$  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 tempo se manteve em nitrogênio líquido, temperatura ambiente ou em temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$ . 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.

Somente 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 a obtenção de informações sobre a retenção e recozimento.

Os resultados obtidos no estudo do efeito do pré-aquecimento na retenção mostraram que a mesma tende a decrescer com o aumento da

temperatura a partir de, aproximadamente, três horas de aquecimento.

Quanto à pré-irradiação gama observou-se que a retenção (69%) manteve-se constante até  $1,0 \times 10^6$  Gy, diminuindo quando essa dose foi de  $1,2 \times 10^6$  Gy (~64%).

#### RECOZIMENTO TÉRMICO

No estudo do efeito do pré-aquecimento no recozimento térmico (Tabela II e Figura 7) realizado a temperatura de  $140^\circ\text{C}$  durante uma hora, verificou-se uma diminuição da retenção com o tempo de pré-aquecimento até três horas, com o aumento deste tempo e até sete horas, o comportamento da retenção mostrou-se variável, porém sempre menor que aquele sem recozimento.

O valor máximo de retenção de 69,9% da amostra no pré-aquecida e recozida a  $140^\circ\text{C}$  por uma hora, diminuiu para 57,7% quando pré-aquecida a  $140^\circ\text{C}$  por sete horas.

Makanishi e Silva<sup>(8)</sup> estudando o bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato]cobre(II) nas mesmas condições, obtiveram um valor máximo de retenção de 65,5% o qual diminuiu para 55,7%.

Sankar e col.<sup>(12)</sup> estudando o acetilacetionato de cobalto com amostras não pré-aquecidas e recozidas a  $120^\circ\text{C}$  por dez horas determinaram um valor máximo de retenção igual a 77,5% e este valor baixou para 62,5% quando pré-aquecida a  $120^\circ\text{C}$  por oito horas apresentando um comportamento semelhante aos dos complexos de cobre citados.

Quando as amostras pré-irradiadas com doses gama foram submetidas à irradiação com nêutrons e posteriormente recozidas a  $140^\circ\text{C}$  durante uma hora, a retenção não se alterou com doses até  $0,6 \times 10^6$  Gy, diminuindo-se com o aumento da dose, para valor igual a 53% com  $1,2 \times 10^6$  Gy.

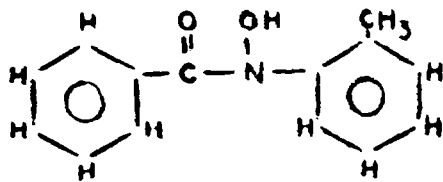
Nesta forma verifica-se que o pré-aquecimento e a pré-irradiação gama neste composto de cobre antes do bombardeio com nêutrons térmicos diminui a suscetibilidade ao recozimento térmico, comportamento semelhante ao do bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato]cobre(II) e do acetilacetionato de cobalto e de **crômio**, entretanto, contrariamente ao que ocorre no cromato de potássio.

Comparando-se os resultados obtidos neste trabalho, relativamente a diminuição das retenções observadas quando as amostras foram pré-tratadas e recozidas com os obtidos no bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato]cobre(II) verifica-se que este composto é mais suscetível à irradiação gama e menos suscetível ao pré-aquecimento do que o bis-[N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilaminato]cobre(II).

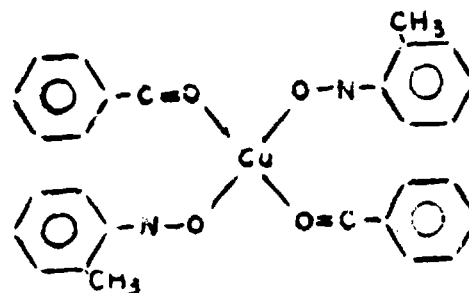
Ainda não é possível, com os dados obtidos com os complexos de cobre estabelecer uma concordância com as considerações feitas por Machado<sup>(5)</sup> e Sankar e col.<sup>(12)</sup> ou propor uma outra explicação. Experimentos com tempos de pré-aquecimentos mais longos e em temperaturas mais baixas do que aqueles já feito 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 a pré-irradiação gama do complexo de cobre, a diminuição da retenção no recozimento térmico, observada quando se aumentou a dose gama pode ser atribuída à concentração de defeitos, que por aquecimentos dos cristais, por meio de um 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.

FIGURA 9 - FÓRMULAS ESTRUTURAIS DO LIGANTE E COMPOSTO DE COBRE



B-Benzoil-N(o)Toluilhidroxilamina



Bis-[N-Benzoil-N(o)Toluilhidroxilaminato]Cobre (II)

Baseando-se no modelo proposto por Nath e col. <sup>(3)</sup> o seguinte mecanismo poderia explicar a retenção e o recozimento térmicos no complexo de cobre estudado.



onde  ${}^{64}\text{Cu}^0$  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  ${}^{64}\text{Cu}^0$  e  ${}^{64}\text{Cu}^+$  (Auric e Vargas <sup>(1)</sup>) ter-se-á também:



Auric e Vargas assumiram que a espécie  ${}^{64}\text{Cu}^+$  formada como resultado da interação do  ${}^{64}\text{Cu}^0$  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 elétrons móveis.

Alguns estudos indicam que o recozimento térmico é sensível à atmosfera usada durante a irradiação neutrônica e tratamento por irradiação <sup>(5 10 11 16)</sup> surge-se neste trabalho que os elétrons móveis quando liberados das armadilhas por recozimento térmico podem ser reaprisionados 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 elucidaria o processo de recozimento térmico no complexo de cobre estudado.

## CONCLUSÕES

Nos experimentos realizados com pré-aquecimento e pré-irradiação gama surge-se que os agentes calor e radiação gama introduzem defeitos os quais reduzem a suscetibilidade do composto ao recozimento térmico.

O comportamento do bis-[N-benzoil-N-(o)toluilhidroxilaminato] cobre (II) quando pré-tratado no processo de recozimento térmico parece ser igual a do bis-[N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato] cobre (II) <sup>(8)</sup>, mas com velocidades diferentes, o qual foi previsto por Machado, que extrapolou para os complexos neutros, em geral o fenômeno observado com acetilacetato 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.

## 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 dietiltiocarbamato 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. Eclet. Quim., 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 radioactive thermal neutron capture. Part 10 - Influence of crystal defects on the retention. Trans. Faraday Soc., 59:924-34, 1963.
7. MAJUMDAR, A.K. & DAS, G. Spectrophotometric determination of vanadium with N-benzoyl-O-toluidilhidroxilamina. Anal. Chim. Acta., 31, 147-152, 1964.
8. NAKANISHI, C. & SILVA, C.P.G. Efeito do pré-aquecimento e da pré-irradiação gama no recozimento térmico do bis-(N-benzoyl-N-fenil-hidroxilaminato) Cobre (II). São Paulo, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Outubro/1988. (Publicação IPEN 224).

9. NATH, A.; KHORANA, S.; MATHUR, P.K.; SHRUP, S. Isotopic exchange in the solid state & thermal annealing of recoil damage in cobalte complexes: A new model. Indian J. Chem.; 4:51-6, 1966.
10. 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.
11. SCANLON, M.D.; & COLLINS, K.E. Annealing reactions in cobalt phthalocyanine: influence of external atmosferes. Radiochim. Acta, 15:141-5, 1971.
12. 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.
13. SHANKAR, J.; VENKATESWARLU, K.S.; NATH, A. Recoil effects of  $^{60}\text{Co}$  in the (n, ) 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.
14. SHOME, S.C. Gravimetric determination of copper, iron, aluminium and titanium with N-benzoilphenylhydrosylamine. Analyst, 75: 27-32.
15. VARGAS, J.I. Contribuição ao estudo das consequências físico-química da captura radioativa de nêutrons têrmicos nos sólidos. Belo Horizonte, 1964. (Tese de concurso, cad. físico-química e química superior, FAFI, Univ. Fed. Minas Gerais).
16. 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.
17. VERNON, F. & GUNAWARDHANA, H.D. The metal complexing properties of N-benzoil-N-phenylhidrosilamine derivates containing N-phenil rings substituents. Anal. Chim. Acta, 98: 349-56, 1958.