



SEPARAÇÃO DE COBRE-64 A PARTIR DE FTALOCIANINA DE COBRE

Rosane Isabel Marcon Battaglin

**DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 152
IEA - DT - 152**

FEVEREIRO/1979

CONSELHO DELIBERATIVO

MEMBROS

Klaus Reinach - Presidente
Roberto D'Utra Vaz
Helcio Modesto da Costa
Ivano Humbert Marchesi
Admar Cervellini

PARTICIPANTES

Regina Elisabete Azevedo Beretta
Flávio Gori

SUPERINTENDENTE

Rômulo Ribeiro Pieroni

SEPARAÇÃO DE COBRE-64 A PARTIR DE FTALOCIANINA DE COBRE

Rosane Isabel Marcon Battaglin

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre - Área
Tecnologia Nuclear" - Orientador Dra. Constância Pagano
Gonçalves da Silva. Apresentada e defendida em 30 de
agosto de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
SÃO PAULO - SP**

Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA

INIS Categories and Descriptors

B13

Copper 64

Szilard-Chalmers reaction

Phthalocyanines

NOTA: A redação, ortografia, conceitos e revisão final são de responsabilidade dos autores.

SUMÁRIO

| | Página |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| CAPÍTULO I | |
| INTRODUÇÃO | 1 |
| 1.1 – Aplicações do Cobre-64 | 1 |
| 1.2 – Características Nucleares do Cobre-64 | 3 |
| 1.3 – Reações Nucleares para Obtenção do Cobre-64 | 4 |
| 1.4 – Efeito Szilard-Chalmers | 5 |
| 1.4.1 – Natureza do Processo | 5 |
| 1.4.2 – Fatores que Afetam o Enriquecimento Szilard-Chalmers | 6 |
| 1.4.3 – Termos que Expressam o Resultado do Efeito Szilard-Chalmers | 7 |
| 1.4.4 – Compostos Usados como Alvo no Processo Szilard-Chalmers para Obtenção do ⁶⁴ Cu | 7 |
| 1.4.5 – Objetivos | 10 |
| CAPÍTULO II | |
| EFEITO SZILARD-CHALMERS EM FTALOCIANINA DE COBRE | 10 |
| CAPÍTULO III | |
| PARTE EXPERIMENTAL | 12 |
| III.1 – Vidraria, Material, Equipamentos | 12 |
| III.1.1 – Vidraria | 12 |
| III.1.2 – Reagentes e Material | 12 |
| III.1.3 – Equipamentos | 13 |
| III.2 – Determinação das Formas Cristalinas da Ftalocianina de Cobre | 13 |
| III.3 – Experimentos preliminares | 13 |
| III.4 – Preparo das Amostras para Irradiação e Posição de Irradiação | 15 |
| III.4.1 – Preparo das Amostras para Irradiação | 15 |
| III.4.2 – Posições de Irradiação | 15 |
| III.5 – Tratamento Químico das Amostras | 15 |
| III.6 – Rendimentos de Separação das Formas α e β da Ftalocianina de Cobre | 18 |

| | |
|--------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| III.6.1 – Irradiação da Ftalocianina Seca | 19 |
| III.6.2 – Irradiação da Ftalocianina em PASTE com Água | 19 |
| III.6.2.1 – Extração com Água | 19 |
| III.6.2.2 – Extração com Ácido Clorídrico | 20 |
| III.7 – Determinação Espectrofotométrica de Cobre | 21 |
| III.7.1 – Preparação da Solução Padrão | 21 |
| III.7.2 – Procedimento | 21 |
| III.7.3 – Determinação de Cobre nas Soluções de Cobre-64 | 23 |
| III.7.4 – Medida da Atividade Específica | 23 |
| III.8 – Ensaio para Purificação de ⁶⁴ Cu por Troca Iônica | 24 |
| III.8.1 – Preparação e Condicionamento da Coluna de Resina | 24 |
| III.8.2 – Modo de Operação | 24 |
| III.8.3 – Fixação do ⁶⁴ Cu em Resina Catiônica nº 1 Merck | 25 |
| | |
| CAPÍTULO IV | |
| DISCUSSÃO E CONCLUSÕES | 25 |
| REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS | 28 |

SEPARAÇÃO DE COBRE-64 A PARTIR DE FTALOCIANINA DE COBRE

Rosane Isabel Marcon Battaglin

RESUMO

Estuda-se a separação do cobre-64 pelo efeito Szilard-Chalmers, a partir da ftalocianina de cobre irradiada.

Dois métodos são utilizados para a separação: o de dissolução do composto, irradiado seco, em ácido sulfúrico concentrado seguido de reprecipitação em água, e o do composto irradiado na forma de pasta com água seguido de tratamento com água e ácido clorídrico.

Mostra-se a influência da forma cristalina da ftalocianina de cobre no rendimento de separação do cobre-64.

Fazem-se ensaios preliminares utilizando a técnica de troca iônica para purificação e transformação do sulfato em cloreto de cobre-64.

Calcula-se a atividade específica após determinação da concentração de cobre na solução de cobre-64 pelo método espectrofotométrico.

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO

1.1 – Aplicações do Cobre-64

Os usos de radioisótopos são numerosos e diversos, porém para fins de classificação podem ser colocados dentro de três categorias: médica, hidrológica – agrícola e pesquisa. O cobre-64 enquadra-se nessas três categorias o que faz com que seja um dos radioisótopos de uso mais comum entre ^{58}Co , ^{62}Br , ^{51}Cr , ^{18}F , ^{198}Au , ^{131}I , ^{59}Fe , ^{28}Mg , ^{24}Na , ^{32}P , ^{35}S , ^{90}Y e ^{65}Zn (28). Sendo um radioisótopo de meia-vida curta (12,8 h), o ^{64}Cu apresenta determinadas vantagens sobre os radioisótopos de meia-vida longa, a saber:

- a) em medicina, pela redução na dose de radiação.
- b) na eliminação de contaminação radioativa dos produtos industriais durante a manufatura, onde o ^{64}Cu é usado como controle nos processos.
- c) na possibilidade de fazer medidas repetidas num mesmo sistema sem ser necessário aplicar correções para a radioatividade residual.
- d) na eliminação ou diminuição do problema de dose residual^(20,23).

Tabela I.1

Radioisótopos de Cobre e Características Físicas

| Radioisótopo | Tipo de Decaimento | Meia-Vida |
|------------------|-----------------------|-----------|
| ^{58}Cu | β^+ | 3,3 s |
| ^{59}Cu | β^+ | 81,0 s |
| ^{60}Cu | β^+ | 24,0 min |
| ^{61}Cu | β^+ | 3,3 h |
| ^{62}Cu | β^+ | 9,8 min |
| ^{63}Cu | estável | estável |
| ^{64}Cu | β^- , β^+ | 12,8 h |
| ^{65}Cu | estável | estável |
| ^{66}Cu | β^- | 5,1 min |
| ^{67}Cu | β^- | 59,0 h |
| ^{68}Cu | β^- | 32,0 s |

Ainda, por causa de sua meia-vida de 12,8 h, dentre todos os radioisótopos de cobre (Tabela I.1)^(14,29,40), o cobre-64 é o mais importante do ponto de vista prático, sendo o mais usado nos campos seguintes:

Química:

- na determinação dos coeficientes de difusão⁽²⁴⁾
- estudos da Química do átomo quente^(1,25,33,42,82)

Biologia e Bioquímica:

- estudos enzimológicos⁽¹¹⁾
- estudos hematológicos⁽³⁸⁾
- microdeterminação de proteínas⁽²²⁾
- estudos das proteínas séricas no sangue^(21,34)

Medicina:

- estudo da doença de Wilson⁽⁴⁷⁾

- diagnóstico e terapia⁽⁵⁾
- medicina experimental tropical⁽³⁾

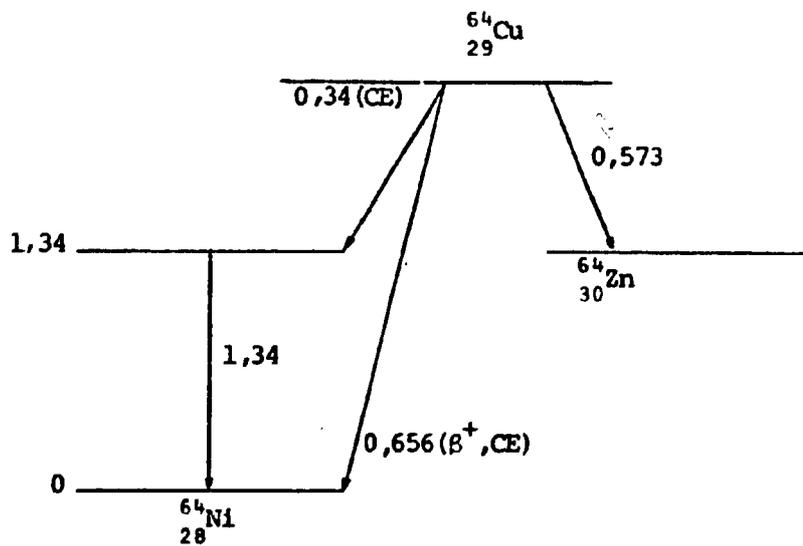
Hidrometalurgia:

- estudo de minerais^(18,43)
- investigação de processos de flotação⁽⁹⁾

Indústrias de Alimentos⁽²⁾

I.2 – Características Nucleares do Cobre-64

O esquema de decaimento do ^{64}Cu é dado por⁽²⁹⁾:



Suas energias em MeV e tipo de decaimento são:

beta (β^-) 0,573 (38%)

beta (β^+) 0,656 (19%)

captura eletrônica (43%)

fóton de 0,0075 (raios X característicos do níquel)

gama 0,511 (de aniquilação β^+ 38%)

gama 1,34 (0,5%)

É classificado como um radioisótopo de média toxidez, sub-grupo B⁽²⁷⁾. Tem uma meia-vida efetiva de 0,53 dias, tendo como órgãos críticos o baço e o gastrointestinal⁽²⁹⁾

O alcance máximo em alumínio das partículas β de 573 KeV emitidas pelo ^{64}Cu é de 190 mg/cm². Para as radiações gama de 1,34 MeV são necessárias uma meia espessura e um décimo de espessura em chumbo de 1,6 cm e 4,6 cm, respectivamente, para uma operação com segurança⁽²⁹⁾.

1.3 – Reações Nucleares para Obtenção do Cobre-64

De todos os radioisótopos de cobre, o mais conveniente para uso na medicina, é o ^{64}Cu , pois o ^{66}Cu tendo meia-vida muito curta (5,1 min) é de uso muito limitado, o mesmo acontecendo com os outros (Tabela I.1). O ^{67}Cu com meia-vida (58,5 h) mais longa de todos os isótopos de cobre, só ultimamente tem sido usado, pois sua preparação é feita em ciclotrons pela reação:



O ^{64}Cu pode ser obtido por meio de duas reações nucleares conforme mostra a Tabela I.2⁽²⁸⁾.

Tabela I.2

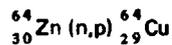
Reações Nucleares para Obtenção do Cobre-64

| Reação | Abundância isotópica do nuclídeo (%) | Secção de choque (barns) | Reações Secundárias |
|------------------------------------------|--------------------------------------|--------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ | 69,09 | 4,5 (t) | $^{63}\text{Cu}(n,\gamma)^{64}\text{Cu}$ |
| $^{64}\text{Zn}(n,p)^{64}\text{Cu}$ | 48,89 | 0,035 (f) | $^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$ $^{65}\text{Zn}(n,\gamma)^{66\text{m}}\text{Zn}$ $^{68}\text{Zn}(n,\gamma)^{69}\text{Zn}$ $^{66}\text{Zn}(n,\gamma)^{63}\text{Ni}$ $^{67}\text{Zn}(n,p)^{67}\text{Cu}$ |

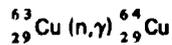
(t) nêutrons térmicos

(f) nêutrons de fissão

Entre os dois processos nucleares⁽²⁶⁾



e



(2)

usados para preparação de Cu-64, o da reação (2) fornece atividades mais altas devido a maior seção de choque; porém, necessitando um produto livre de carregador o processo (1) deve ser o usado.

Em fluxos baixos de nêutrons, as atividades específicas obtidas pela reação (n, γ) na maioria das vezes não são adequadas para determinados estudos, podendo-se utilizar o processo de enriquecimento Szilard-Chalmers quando se deseja atividade específica maior.

1.4 – Efeito Szilard-Chalmers

1.4.1 – Natureza do Processo

O efeito Szilard-Chalmers é um método geral para a obtenção de radioisótopos com atividade específica alta. Em 1934, Szilard e Chalmers⁽⁴⁸⁾ observaram que grande parte do ${}^{128}\text{I}$, formado por irradiação do iodeto de etila com nêutrons térmicos, aparecia como iodo inorgânico.

Estudos posteriores mostraram que o átomo de iodo ao capturar um nêutron, emitia raios γ , com energia suficiente, para provocar, por conservação da quantidade de movimento, um recuo do átomo, com energia superior àquela necessária para romper a ligação iodo-carbono. O núcleo recuará com uma quantidade de movimento igual à quantidade de movimento dos fótons e o momento dos quanta γ emitidos é dado por:

$$P_{\gamma} = h\nu/c$$

Para que haja conservação de momento, o átomo recuado fica com um momento igual ao do fóton, portanto,

$$P_r = P_{\gamma} = h\nu/c$$

onde P_r é o momento do núcleo recuado. Mas, geralmente mais que um γ é emitido e P_{γ} é o vetor soma de seus momentos. A energia de recuo é:

$$E_r = \frac{p_r^2}{2M} = \frac{p_{\gamma}^2}{2M} = \frac{(h\nu)^2}{2Mc^2}$$

onde $h\nu = E_\gamma$ é a energia do fóton de frequência ν , onde M é a massa do núcleo recém formado, c a velocidade da luz e h a constante de Planck. Exprimindo-se E_γ em milhões de eletrôn volt, a fórmula da energia de recuo será:

$$E_r = \frac{536 E_\gamma^2}{M} \text{ e V}$$

Para uma molécula poliatômica, a energia disponível para quebrar a ligação é:

$$E_D = E_r \cdot m/(M + m)$$

onde M é a massa do núcleo recuado ou fragmento molecular e m a massa do fragmento restante^(45,49).

A Tabela 1.3 apresenta as energias de recuo, E_r (em eV) concedidas aos núcleos de número de massa M para várias energias de raios γ .

Tabela 1.3

Energia de Recuo, E_r (eV), para Várias Energias γ
e Massas Recuadas M ⁽⁴⁵⁾

| M | $E_\gamma = 2 \text{ MeV}$ | $E_\gamma = 4 \text{ MeV}$ | $E_\gamma = 6 \text{ MeV}$ |
|-----|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| 20 | 107 | 430 | 967 |
| 50 | 43 | 172 | 387 |
| 100 | 21 | 86 | 193 |
| 200 | 11 | 43 | 97 |

1.4.2 – Fatores que Afetam o Enriquecimento Szilard-Chalmers

Para obter-se atividades específicas altas pelo efeito Szilard-Chalmers é necessário que:

- Após a ruptura das ligações químicas na molécula, o átomo radioativo recuado não se recombine com os fragmentos do alvo original e nem troque com os átomos inativos nas moléculas do composto alvo.
- O átomo recuado não sofra troca térmica com moléculas inativas durante a irradiação.
- A nova forma química dos átomos ativos seja facilmente separável da espécie alvo, sem provocar decomposição ou troca neste último.
- As espécies alvos não se decomponham pela radiação para não fornecer átomos inativos na mesma forma química daquela obtida pelo Szilard-Chalmers⁽²⁸⁾.

1.4.3 – Termos que Expressam o Resultado do Efeito Szilard-Chalmers

Os resultados obtidos pelo método Szilard-Chalmers são expressos em termos de rendimento de atividade separável, fator de enriquecimento, decomposição e retenção. O rendimento fornece a percentagem da radioatividade que é separada do alvo irradiado. O fator de enriquecimento é definido pela relação da atividade específica do nuclídeo após e antes da separação. A decomposição mostra a percentagem do metal na amostra que aparece na fração separada; é também igual à relação entre rendimento e fator de enriquecimento. A retenção é a percentagem de atividade na molécula alvo. Se:

R – percentagem da atividade separada ou o rendimento

a – quantidade total do metal no composto

b – quantidade do metal que aparece na fração separada

A_1 – atividade específica da fração separada

A_2 – atividade específica do composto antes da separação

E – fator de enriquecimento

D – decomposição

Temos que:

$$A_1 = R/b$$

$$A_2 = 100/a$$

$$E = A_1/A_2 = R \cdot a/b \cdot 100$$

Sendo

$$D = b/a \cdot 100$$

Conclui-se que:

$$R/E = D$$

Da última equação é possível calcular o enriquecimento máximo possível que pode ser obtido com um determinado método de separação do átomo recuado⁽⁴¹⁾.

1.4.4 – Compostos Usados como Alvo, no Processo Szilard-Chalmers, para Obtenção do ^{64}Cu

A dificuldade principal na escolha do alvo consiste em encontrar um composto que não apresente troca térmica entre as espécies novas formadas na irradiação e os átomos não ativos da molécula original. Ainda, o átomo recuado deve ser facilmente separável do composto alvo.

O uso de compostos quelatos orgânicos metálicos surgiu quando Drehman⁽¹⁰⁾ tentou separar ^{56}Mn , irradiando acetilacetonato de manganês ou benzoilacetonato de manganês e quando Starke⁽⁴⁶⁾ isolou ^{239}U , irradiando benzoilacetonato de urânio. Entretanto, ambos os autores tiveram dificuldades na separação química por causa da troca térmica entre o átomo recuado e moléculas inativas dos compostos alvos.

Duffield e Calvin^(12,13) determinaram a estabilidade de uma série de compostos quelatos de cobre por medidas de cinética de reação; mostrando não haver taxa mensurável de troca na temperatura ambiente. Como resultado deste estudo os autores irradiaram o-fenilenedialdimina-bis (salicilato) de cobre II mas não obtiveram atividade específica alta, apesar do rendimento ter sido de 80%.

Ebihara⁽¹⁷⁾ usou o-hidroxiquinoleína de cobre, mas, obteve rendimento de 9 a 15%. Os fatores de enriquecimento foram baixos quando esse autor trabalhou com etilenodiacetoimina-bis (acetilacetato) de cobre II ou etilenodiacetoimina-benzoilacetato de cobre II.

Herr e Goette⁽²⁶⁾ estudando compostos complexos estáveis, deduziram que o grupo das ftalocianinas seriam substâncias adequadas para o estudo do efeito Szilard-Chalmers, por serem resistentes a agentes químicos e temperaturas altas^(4,7,8,30,35,36). Estudos com raios-X mostraram que todos os átomos nas moléculas das ftalocianinas estão colocadas num plano e que os átomos metálicos que formam o complexo estão localizados no centro⁽⁴⁴⁾.

A Figura 1.1 mostra a fórmula estrutural de uma ftalocianina, a ftalocianina de cobre.

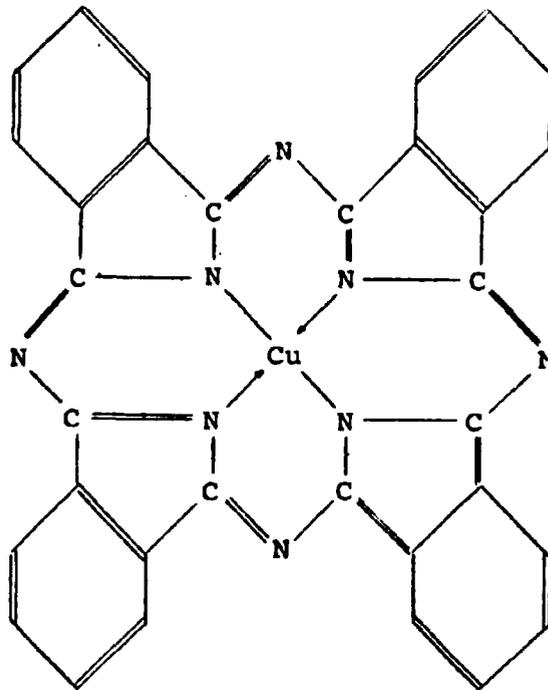


Figura 1.1 – Fórmula Estrutural da Ftalocianina de Cobre

O composto de cobre pode ser tomado como o protótipo das ftalocianinas metálicas estáveis, de estrutura normal⁽⁷⁾.

A baixa reatividade dos íons metálicos das ftalocianinas para com ácidos, não é determinada somente pelo fato de o metal estar ionizado, mas também devido à sua estabilidade no estado tetra coordenado planar (e pelas considerações de dimensões moleculares). Robertson⁽⁴⁴⁾ encontrou que a distância do centro do átomo de nitrogênio isoindólico ao centro da molécula é de 1,91 Å na ftalocianina livre e estas dimensões não são sensivelmente afetadas pela entrada de um átomo metálico. Atribuindo 0,55 Å para o raio do nitrogênio, permanece uma cavidade no centro da molécula, de raio 1,35 Å, na qual o metal deve entrar. Todas as ftalocianinas que resistem ao ataque por ácido sulfúrico concentrado, realmente contêm metais cujos raios efetivos normais (como átomos nêutrons) são dessa ordem. Quanto à coordenação dos íons metálicos nesse composto observa-se na Figura 1.1, que o metal está preso a dois átomos de nitrogênio isoindólico por valências primárias. A sua coordenação com os outros dois nitrogênios resulta na formação de quatro anéis quelatos.

Essa estrutura proposta se baseia nas seguintes razões:

- a) Estabilidade da maioria das ftalocianinas metálicas ao calor e reagentes, em particular a ácidos minerais.
- b) Muito pouca ftalocianina metálica tende a tornar-se solvatada durante a cristalização.
- c) Existência de metais numa forma tão estável e num estado de menor valência, indica que o metal está totalmente coordenado.
- d) Condições moleculares necessárias para a coordenação e quelação estão presentes, ou seja, pares isolados de elétrons nos dois átomos de nitrogênio e camadas externas incompletas nos átomos centrais. Estes átomos estão assim colocados para permitir (pode-se dizer forçar) a formação de anéis, todos de seis membros, contendo uma ou duas duplas ligações, praticamente sem tensão⁽⁴⁾.

A ftalocianina é, entretanto, uma unidade quelatante quadridentada, capaz de ocupar quatro posições na esfera de coordenação de um metal. Este tipo de quelação na qual o metal está completamente enclausurado num anel externo e a molécula do complexo metálico constitui uma unidade, deixa claro a grande estabilidade dessa estrutura⁽³⁶⁾.

Do ponto de vista geral da estereoquímica o fato mais importante que abrange toda esta série é que todos estes compostos têm moléculas de centro simétrico. Deste fato resulta que o átomo metálico está no mesmo plano que os quatro átomos de nitrogênio, aos quais está ligado. Portanto, todos os metais divalentes tetra coordenados, mostram simetria planar, nos cristais de seus derivados ftalocianínicos.

Por razões estereoquímicas e estruturais seria considerado que, após o átomo central experimental uma colisão durante a captura neutrônica, ele não seria impedido por outros átomos ou grupos atômicos de deixar a molécula^(7,8,36).

Estes estudos foram confirmados, no caso da ftalocianina de cobre, pelos rendimentos de separação do ^{64}Cu recuado de até 90%, na época⁽²⁸⁾.

1.4.5 -- Objetivos

Na separação de ^{64}Cu usando como alvo a ftalocianina de cobre seca utiliza-se em geral, a dissolução do composto em ácido sulfúrico concentrado ou a extração com soluções de ácido sulfúrico e ácido clorídrico diluídas⁽¹⁶⁾. A forma cristalina do composto alvo influencia o rendimento de separação do átomo recuado^(16,31,32,51).

Dessa maneira, este trabalho objetiva determinar as formas cristalinas de amostras de ftalocianina de cobre, fornecidas pela Quimbrasil S.A. de procedência desconhecida, pelo método de difração de raios-X pelo método do pó. Uma vez determinada qual a forma que conduz aos rendimentos melhores de separação do ^{64}Cu , prosseguem-se os experimentos utilizando dois métodos de irradiação do alvo: a irradiação da ftalocianina seca e aquele em que se usa o composto em pasta com água. O ^{64}Cu recuado é analisado quanto a pureza radioativa e determina-se a atividade específica.

CAPÍTULO II

EFEITO SZILARD-CHALMERS EM FTALOCIANINA DE COBRE

O enriquecimento Szilard-Chalmers usando ftalocianinas metálicas foi estudado extensivamente⁽¹⁹⁾, sendo que a ftalocianina de cobre foi pela primeira vez analisada por Herr e Goette⁽²⁶⁾. Esses autores, baseando-se nas propriedades relativas à solubilidade das ftalocianinas em ácido sulfúrico utilizaram dois métodos para separação do cobre-64 recuado: o de reprecipitação do alvo e o de extração. No primeiro, o composto irradiado com nêutrons foi dissolvido em ácido sulfúrico concentrado a 70 – 90°C, reprecipitando a ftalocianina de cobre pela adição de água. O precipitado foi separado em placa porosa ou centrífuga, o cobre recuado passando ao filtrado. O rendimento de separação foi de 90%. No segundo método, o composto após irradiação foi fervido com soluções de ácido sulfúrico 1 – 2N ou ácido clorídrico 6N. O cobre recuado foi isolado, por filtração, sendo que o rendimento de separação foi de 40%. Os resultados obtidos no segundo método foram inferiores em relação ao primeiro, provavelmente, segundo os autores, porque naquele método parte dos átomos recuados formados não puderam ser liberados do cristal da ftalocianina de cobre.

Apesar da estabilidade elevada da ftalocianina de cobre, Payne e colaboradores⁽⁴¹⁾ observaram decomposição do complexo, conseqüentemente os fatores de enriquecimento foram baixos, mesmo com rendimento de separação de 98%.

Sharp e Schmidt⁽⁴⁵⁾ utilizando o método de dissolução em ácido sulfúrico concentrado obtiveram rendimentos e fatores de enriquecimento não reprodutíveis para diversos compostos de procedências diferentes, atribuindo esse fato a impurezas nas ftalocianinas.

A influência do aquecimento e radiação ionizante no rendimento da atividade separada de um composto irradiado com nêutrons, foi estudada por Maddock⁽³⁷⁾. Este autor mostrou que o átomo recuado pode se combinar à molécula alvo pela radiação ionizante e aquecendo o composto após a irradiação.

Os estudos desses efeitos para as ftalocianinas foram feitos por Payne e colaboradores⁽⁴¹⁾, que obtiveram resultados muito semelhantes aos descritos por Maddock em cromatos de potássio após

irradiação, apesar das diferenças químicas entre os dois compostos. Esses autores verificaram que a mudança na retenção, para as ftalocianinas, ocorre a uma mesma temperatura que aquela encontrada por Maddock com o cromato de potássio, embora no primeiro composto haja uma tendência do efeito ocorrer em temperaturas mais baixas. Os autores observaram que a velocidade de mudança de retenção é mais rápida para o composto orgânico, completando-se em uma hora. A causa dessas diferenças não ficou estabelecida, se devida às estruturas diferentes ou às condições de irradiação nos dois compostos.

Cook⁽⁶⁾ estudou os efeitos do aquecimento após a irradiação nas ftalocianinas de cobre e de zinco. A retenção na ftalocianina de zinco diminuiu com o aumento da temperatura para a forma alfa, de 56,0% para 24,0%, ao passo que para a forma beta a retenção foi de 97,0% permanecendo nesse valor mesmo após aquecimento.

Essa anormalidade foi explicada em termos de formas cristalinas⁽¹⁵⁾, isto é, a alfa ftalocianina de zinco, durante o aquecimento após a irradiação se transforma na outra forma cristalina mais estável. Durante o aquecimento os átomos de zinco recuados no processo Szilard-Chalmers, seriam ejetados da rede para a conversão do composto a uma nova forma cristalina, ficando os átomos sem possibilidade de se recombinar.

Na ftalocianina de cobre, apesar dela apresentar também duas formas cristalinas, o decréscimo em retenção não se verifica quando se aquecem os cristais de ambas as formas após a irradiação. Entretanto, Cook encontrou para a forma alfa a retenção de 42,0% aproximadamente, sem aquecimento e com aquecimento após irradiação, e para a forma beta esse valor foi de 83,0% sem aquecimento e de 91,0% com aquecimento, havendo portanto um acréscimo na retenção. Essas discrepâncias, foram explicadas pelo autor como sendo devidas à diferença, em tamanho, dos cristais alfa e beta.

Yoshihara e Ebihara⁽⁵¹⁾ observaram que átomos recuados, provenientes de cristais beta de ftalocianina de cobre irradiados, são muito sensíveis à recombinação enquanto que aqueles de cristais alfa não o são. Os rendimentos de retenção irradiando o composto em temperaturas do reator JRR-1 (temperaturas de 20 – 50°C) e em gelo seco para a forma alfa foram 6,7% e 6,1% respectivamente; enquanto que para a forma beta, nas mesmas condições os rendimentos foram 39,0% e 23,0%. Os pesquisadores explicaram este fenômeno em termos de tensão da rede cristalina, isto é, a forma beta tem uma estrutura mais empacotada que a alfa, por isso as tensões cristalinas nas vizinhanças dos átomos recuados são maiores do que na forma alfa. Assim a recombinação acontece mais rapidamente nos cristais beta do que nos alfa.

Ebihara⁽⁵⁰⁾ estabeleceu que o processo de recombinação térmica pode ser dividido em dois estádios para ambas as formas; o estágio I para temperaturas abaixo de 200°C e o estágio II, para temperaturas acima de 250°C. No estágio I a recombinação é pequena, sendo que no estágio II há realmente recombinação isto porque ao redor de 250°C ocorrem efeitos na estrutura cristalina^(31,32,52). Estes efeitos causam uma mudança nas propriedades elétricas do composto, afetando o comportamento químico do átomo recuado.

Ebihara⁽¹⁶⁾ estudou a recombinação térmica em relação às formas cristalinas e os métodos para separação do ⁶⁴Cu recuado pelo efeito Szilard-Chalmers. O rendimento radioquímico para a forma alfa foi de 93% e para a beta, de 60,4% irradiando os compostos em temperatura de 50°C no reator JRR-1 usando o método de dissolução em ácido sulfúrico e reprecipitação em baixas temperaturas. Nas irradiações em temperatura de gelo seco a forma beta apresentou um rendimento de 76,5% e a forma alfa permaneceu em 93%.

Quando os compostos foram aquecidos após a irradiação, em temperatura de 303°C as formas alfa e beta da ftalocianina de cobre apresentaram rendimentos de 70% e 33% respectivamente, confirmando o efeito observado por Cook⁽⁶⁾.

Ebihara⁽¹⁶⁾ verificou ainda que quando se aquecem, após irradiação, as formas alfa e beta em temperaturas de 87°C, 198°C, 277°C e 303°C e em tempos de até 1200 minutos, a recombinação na forma beta é mais rápida do que na alfa, e as curvas de rendimentos para essa forma cristalina atingem um patamar de valor mais baixo comparado com a forma beta. Por esse motivo, esse autor preferiu usar a alfa ftalocianina de cobre para a produção de cobre-64 de atividade específica alta. Para isso, Ebihara utilizou diversos métodos de separação para o cobre recuado, e observou que aquele da dissolução em ácido sulfúrico concentrado e reprecipitação do composto alvo por diluição com água apresentou rendimento mais elevado e atividades específicas mais altas.

CAPÍTULO III

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo descrevem-se os procedimentos efetuados para a separação de ⁶⁴Cu pelo processo Szilard-Chalmers, usando como composto alvo a ftalocianina de cobre. Identificam-se as formas cristalinas e pureza do alvo por difração de raios-X, pelo método do pó. Faz-se a separação do ⁶⁴Cu recuado por dois métodos: irradiação da ftalocianina seca, seguido por dissolução com ácido sulfúrico concentrado e reprecipitação por diluição com água e o da irradiação do composto na forma de pasta com água, seguido por tratamento com ácidos.

Com a finalidade de calcular a atividade específica, determina-se a concentração de cobre pelo método físico-químico de Espectrofotometria, usando como agente complexante o dietilditiocarbamato de sódio^(30,39).

Fazem-se estudos preliminares, utilizando a técnica de troca iônica para purificação e transformação do sulfato em cloreto e cobre-64.

III.1 – Vidraria, Material, Equipamentos

III.1.1 – Vidraria

Todo o material utilizado foi em vidro "Pyrex".

III.1.2 – Reagentes e Material

- 1) Ácido clorídrico grau analítico, Merck.
- 2) Ácido sulfúrico grau analítico, Merck.
- 3) Citrato de sódio tribásico grau analítico, Carlo Erba.
- 4) Dietilditiocarbamato de sódio, UCB, Bélgica.
- 5) Fosfato de sódio tribásico grau analítico, Reagen.

- 6) Fenolftaleína grau analítico, Carlo Erba.
- 7) Hidróxido de amônio grau analítico, Carlo Erba.
- 8) Hidróxido de sódic grau analítico, Carlo Erba.
- 9) Sulfato de cobre pentahidratado grau analítico, Merck.
- 10) Tolueno, solvente grau espectrofotométrico, Mallinckrodt.
- 11) Trocador de íons I-fortemente ácido, Merck.
- 12) Ftalocianina de cobre, fornecida pela Quimbrasil S.A.
- 13) Papel filtro: marca Whatman nº 1.

III.1.3 – Equipamentos

Difratômetro de Raios-X, Rigaku-Denki, Co. Ltd., modelo SG-7 e detector proporcional.

Espectrômetro de raios gama, provido de detector NaI(Tl) tipo poço de 3" x 3", acoplado a um analisador de pulsos monocanal.

Espectrômetro de raios gama, provido de detector NaI(Tl) tipo poço de 2" x 2", acoplado a um analisador de pulsos monocanal, Nuclear Chicago.

Espectrômetro de raios gama, provido de detector Ge-Li de volume sensível de 44,1 cm³ acoplado a um analisador multicanal de 1024 canais, Ortec.

Mediac, aparelho de medida da atividade, modelo 6362, Nuclear Chicago.

Espectrofotômetro UV-VIS, modelo Coleman 139, Perkin Elmer.

III.2 – Determinação das Formas Cristalinas da Ftalocianina de Cobre

O rendimento de separação obtido pelo processo Szilard-Chalmers, conforme estudado por Ebihara⁽¹⁶⁾, varia conforme a forma cristalina da ftalocianina de cobre.

Com o objetivo de verificar as formas cristalinas dos compostos, fornecidos pela Companhia Quimbrasil, cuja procedência é desconhecida, utilizou-se o método de difração de Raios-X. As amostras foram preparadas utilizando o método do pó, as pastilhas prensadas (com uma pressão de 10 ton/cm² em um minuto) foram examinadas no difratômetro de Raios-X utilizando a radiação K_α = 1,5418 Å proveniente do anticátodo do cobre, 40 KV e 20 mA e filtro de níquel.

As Figuras 3.2 e 3.3 apresentam os difratogramas obtidos, sendo concordantes com aqueles de Ebihara⁽¹⁶⁾.

III.3 – Experimentos Preliminares

Com miligramas de ftalocianina de cobre foram irradiadas na Estação 4 do reator IEAR-1 durante 30 minutos e em seguida dissolvidas em cinco mililitros de ácido sulfúrico concentrado. Adicionou-se dez mililitros de água destilada ocorrendo a reprecipitação do composto que foi filtrado em

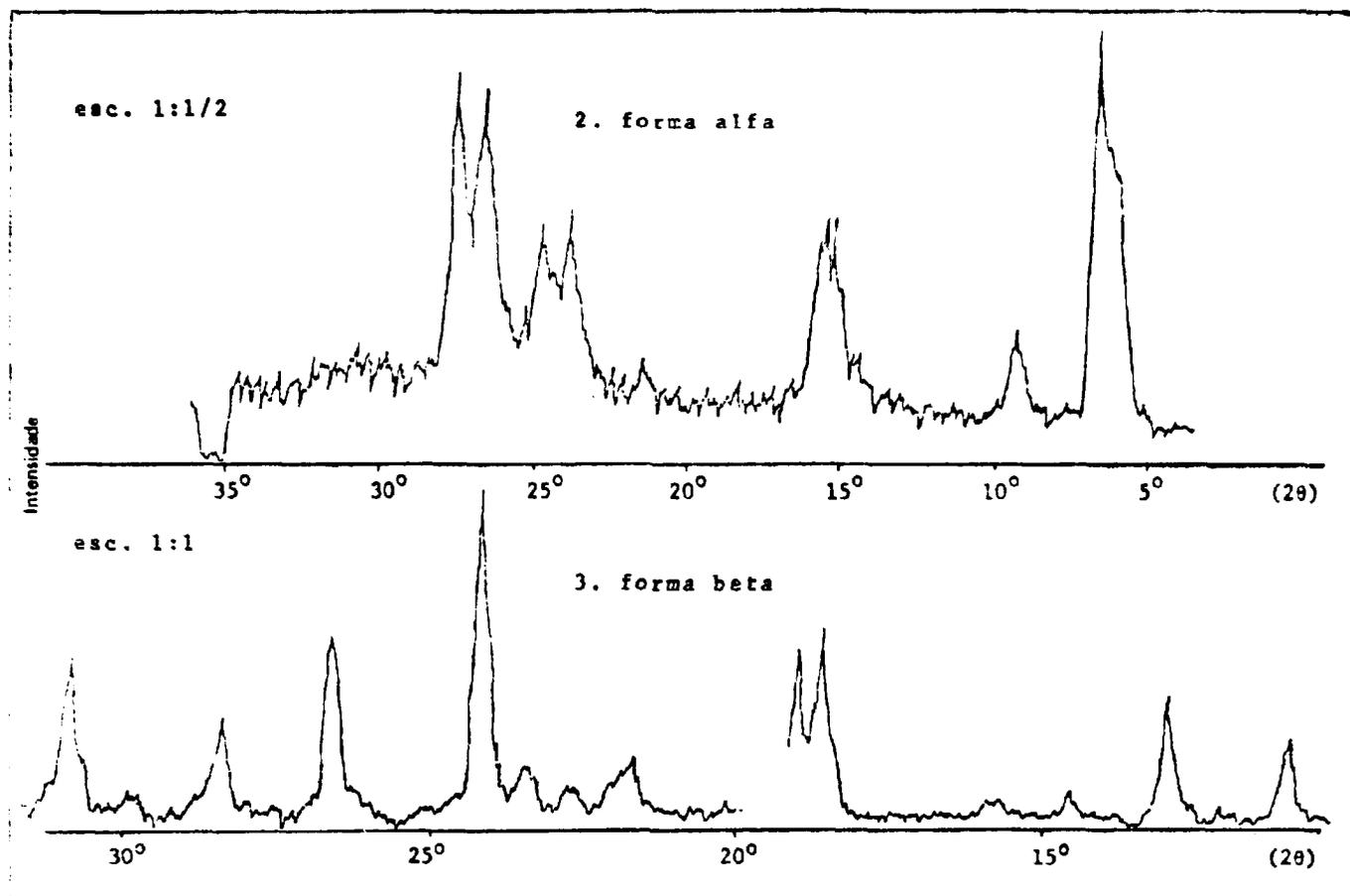


Figura 3.2 e 3 – Difratoogramas das Formas α e β de Ftalocianina de Cobre

papel filtro Whatman nº 1. Do filtrado retirou-se uma alíquota de um mililitro para a espectrometria de raios gama, utilizando-se o espectrômetro associado a um analisador de pulsos monocanal.

A Figura 3.4 apresenta o espectro obtido e característico do cobre-64. Não se observaram picos referentes a outros radioisótopos gama emissores. Uma impureza eventualmente presente seria ^{24}Na , entretanto este poderia estar mascarado pela atividade elevada do ^{64}Cu .

O decaimento do material radioativo foi acompanhado, computando-se as contagens relativas no intervalo de 0 – 2 MeV utilizando-se o espectrômetro gama monocanal. Os dados lançados em gráfico semilogarítmico mostraram valores de meia-vida próximos de 12,8 horas. A Figura 3.5 mostra uma das curvas de decaimento obtidas.

Após esses experimentos preliminares deu-se continuidade aos trabalhos dessa dissertação utilizando-se ambas as formas, alfa e beta, da ftalocianina de cobre, a fim de verificar qual delas conduziria a rendimentos mais elevados.

III.4 – Preparo das Amostras para Irradiação e Posição de Irradiação

III.4.1 – Preparo das Amostras para Irradiação

Cem miligramas de ftalocianina de cobre seca, alfa ou beta, foram colocadas em tubos de polietileno com dimensões de 5 cm de comprimento, 1 cm de diâmetro externo e 8 mm de diâmetro interno. Uma das extremidades do tubo foi selada a quente, em chama de álcool, antes de se introduzir a amostra. Após esta ter sido colocada no tubo, selou-se a outra extremidade.

No caso das amostras na forma de pasta com água, procedeu-se da maneira descrita anteriormente, com a diferença que adicionou-se junto com a amostra 0,3 mililitros de água destilada.

Para a irradiação, os tubos de polietileno contendo as amostras foram acondicionados em recipientes de polietileno, com tampa rosqueada, de 10 cm de comprimento e 2,5 cm de diâmetro.

III.4.2 – Posições de Irradiação

Irradiam-se as amostras em dois locais do reator IEAR-1:

- 1) Estação pneumática nº 1:
fluxo térmico de $6,2 \times 10^{11}$ n/cm².seg.
- 2) Estação pneumática nº 4:
fluxo térmico de $4,4 \times 10^{12}$ n/cm².seg.

III.5 – Tratamento Químico das Amostras

Procedeu-se de duas maneiras:

- a) Irradiação da amostra seca

A amostra seca após irradiação por 30 minutos em fluxo térmico de $6,2 \times 10^{11}$ n/cm².seg. foi dissolvida em cinco mililitros de ácido sulfúrico concentrado e reprecipitada por diluição com água. Após filtração, em papel filtro, a solução aquosa contém os átomos de cobre-64 recuados.

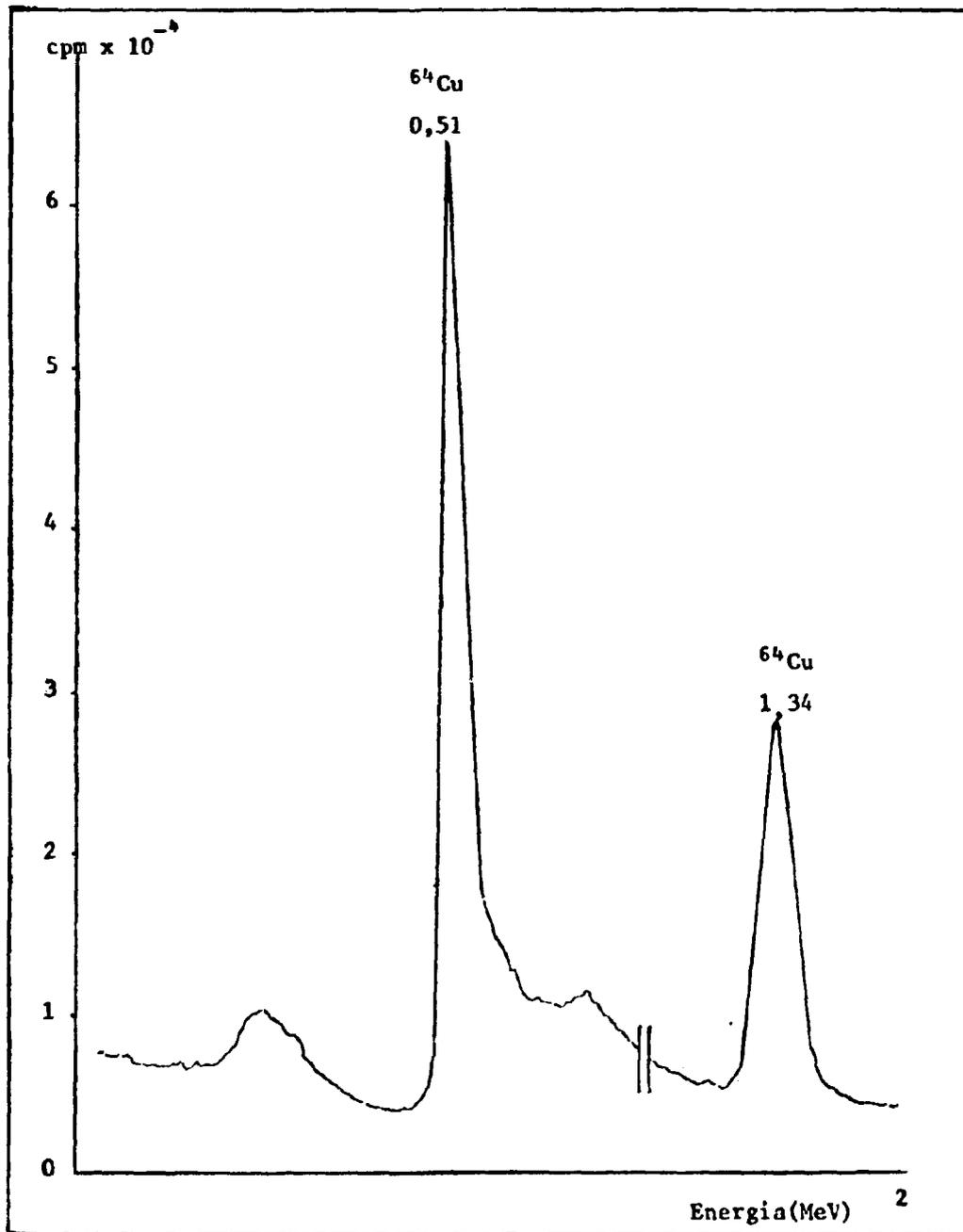


Figura 3.4 -- Espectro de Raios Gama de uma Solução de Sulfato de Cobre Após Irradiação de 30 minutos. Fluxo de $4,4 \times 10^{12}$ n/cm².seg. Cristal NaI (TI) 3" x 3". Analisador Monocanal. Tempo de Contagem 20 minutos

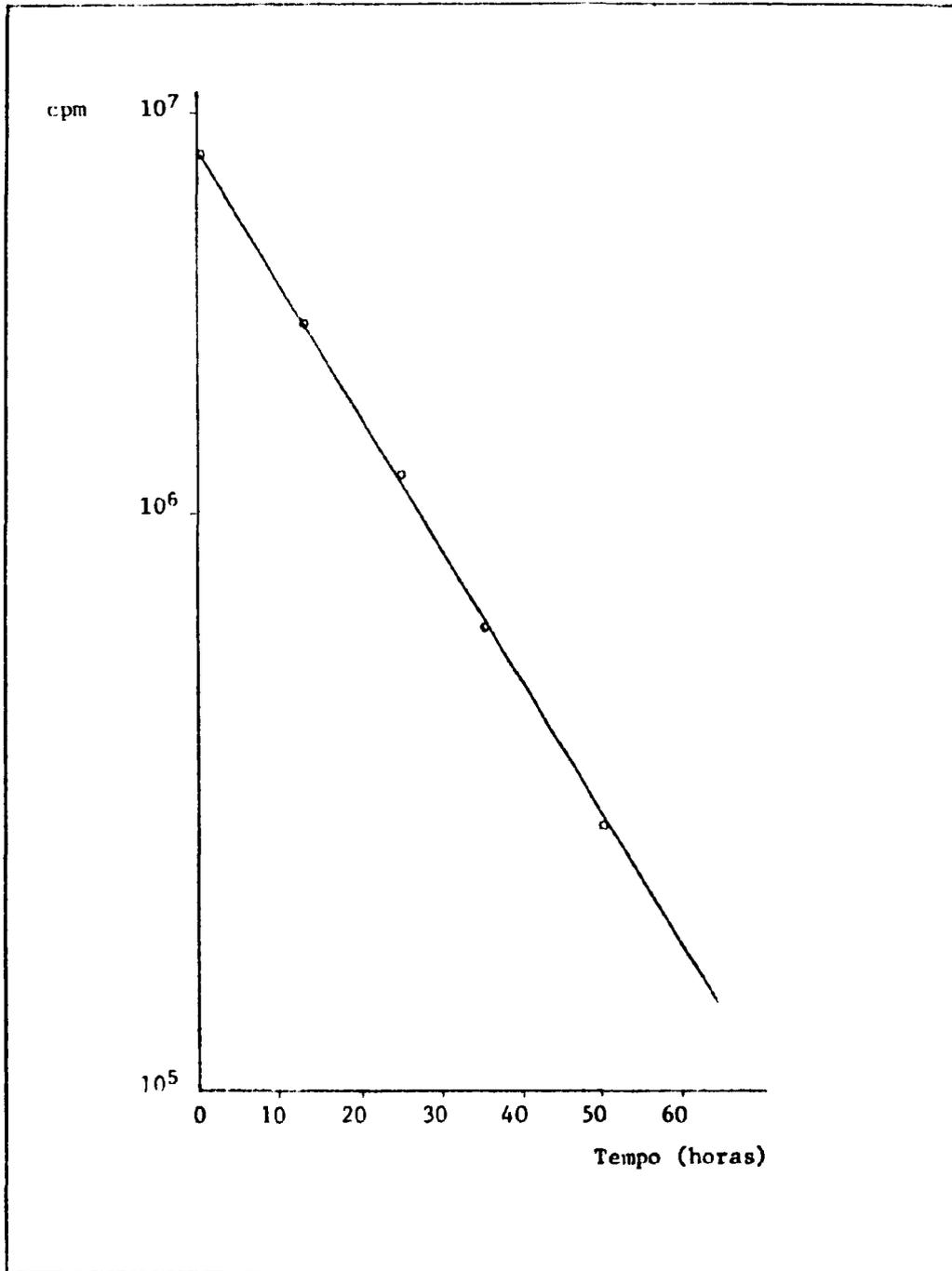


Figura 3.5 - Reta de Decaimento do ^{64}Cu

b) Irradiação da amostra na forma de pasta com água.

O composto alfa foi irradiado na forma de pasta com água nas mesmas condições acima. Após irradiação, a ftalocianina foi tratada com água e soluções de ácido clorídrico de diversas concentrações para extração do cobre recuado.

III.6 – Rendimentos de Separação das Formas Alfa e Beta da Ftalocianina de Cobre

Para o estudo do rendimento de separação do cobre-64 das formas alfa e beta da ftalocianina de cobre utilizou-se somente o método de irradiação do composto seco. Irradiaram-se amostras de 100 miligramas da forma alfa e 100 miligramas da forma beta durante 30 minutos em fluxo térmico de $6,2 \times 10^{11}$ n/cm².seg. Após irradiação, cada amostra foi dissolvida em cinco mililitros de ácido sulfúrico concentrado e reprecipitada com 10 mililitros de água destilada. Os volumes foram elevados a 100 mililitros com água destilada. A extração foi feita sob gelo. Dos filtrados retirou-se um mililitro para contagem; em espectrômetro de raios gama acoplado a analisador monocanal; em integral e nos picos 0,51 e 1,34 MeV. O precipitado foi contado da mesma maneira. Calculou-se o rendimento pela relação:

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{atividade total no filtrado}}{\text{atividade total no filtrado} + \text{atividade do precipitado}} \times 100$$

Os rendimentos de separação para as formas alfa e beta estão na Tabela III.4.

Tabela III.4

Rendimentos de Separação de ⁶⁴Cu para as Formas Alfa e Beta da Ftalocianina de Cobre

| Experimento (nº) | Forma Cristalina | Rendimento de Separação (%) |
|------------------|------------------|-----------------------------|
| 1 | α | 94,7 |
| | β | 65,3 |
| 2 | α | 93,6 |
| | β | 60,5 |
| 3 | α | 95,1 |
| | β | 63,4 |
| 4 | α | 92,8 |
| | β | 67,3 |

Tendo sido verificado que a forma alfa conduz a rendimentos mais elevados continuaram-se os experimentos utilizando apenas essa forma cristalina.

III.6.1 – Irradiação da Ftalocianina Seca

Cem miligramas de alfa ftalocianina de cobre foram irradiadas conforme descrito em III.4.2 durante 30 minutos na Estação 4 num fluxo térmico de $4,4 \times 10^{12}$ n/cm².seg.. Após irradiação, a amostra foi dissolvida em cinco mililitros de ácido sulfúrico concentrado, reprecipitada por diluição em água e filtrada até um volume de 100 ml de solução. O precipitado e uma alíquota de um mililitro que contém o cobre recuado foram contados em espectrômetros monocanais nos picos de 0,51 e 1,34 MeV e em integral para verificar a pureza radioativa. O rendimento de separação foi calculado como sendo a relação entre a atividade total do filtrado e a atividade do filtrado mais a do precipitado. Os resultados estão na Tabela III.5.

Tabela III.5

Rendimentos de Separação de ⁶⁴Cu Obtidos pela Irradiação da Ftalocianina Seca

| Experimento (nº) | Energia | Rendimento de Separação (%) |
|------------------|----------|-----------------------------|
| 1 | Integral | 94,7 |
| | 0,51 MeV | 94,7 |
| | 1,34 MeV | 94,5 |
| 2 | Integral | 93,4 |
| | 0,51 MeV | 94,1 |
| | 1,34 MeV | 93,1 |
| 3 | Integral | 94,1 |
| | 0,51 MeV | 94,1 |
| | 1,34 MeV | 88,0 |
| 4 | Integral | 93,7 |
| | 0,51 MeV | 93,5 |
| | 1,34 MeV | 93,4 |
| 5 | Integral | 94,8 |
| | 0,51 MeV | 94,5 |
| | 1,34 MeV | 93,3 |

III.6.2 – Irradiação da Ftalocianina em Pasta com Água

III.6.2.1 – Extração com Água

Cem miligramas de alfa ftalocianina de cobre na forma de pasta com água foi irradiada durante 30 minutos na Estação 1 em fluxo de nêutrons térmicos de $6,2 \times 10^{11}$ n/cm².seg.. Logo após irradiação adicionou-se água destilada elevando-se o volume até 100 mililitros. Filtrou-se e retirou-se uma alíquota de um mililitro do filtrado. Esta e o precipitado total foram levados ao espectrômetro gama monocanal para medida de atividade sendo contados nos picos de 0,51 MeV e 1,34 MeV e em integral. O rendimento de separação foi calculado pela relação entre a atividade total na água e a atividade total da água mais o precipitado. Os resultados de rendimentos de separação estão na Tabela III.6.

Tabela III.6

Rendimentos de Separação de ^{64}Cu Obtido pela Irradiação da Ftalocianina na Forma de Pasta com Água. Extração com Água

| Experimento (nº) | Rendimento de Separação (%) |
|------------------|-----------------------------|
| 1 | 15,5 |
| 2 | 13,7 |
| 3 | 17,2 |
| 4 | 15,4 |
| 5 | 16,3 |

III.6.2.2 – Extração com Ácido Clorídrico

Cem miligramas de ftalocianina irradiada conforme item III.6.2.1. foram tratados com soluções de ácido clorídrico de concentrações 0,1, 0,5, 1,0, e 2,0 N e o volume elevado a 100 mililitros. Após filtração, fizeram-se contagens de um mililitro da solução e do precipitado total em espectrômetro gama monocanal nos picos de 0,51, 1,34 MeV e em integral. O rendimento de separação foi calculado pela relação entre a atividade da solução clorídrica e a atividade dessa solução mais a atividade do precipitado. Os rendimentos de separação estão na Tabela III.7.

Tabela III.7

Rendimentos de Separação de ^{64}Cu . Ftalocianina de Cobre Irradiada na Forma de Pasta com Água. Extração com Ácido Clorídrico

| Experimento (nº) | Ácido Clorídrico (N) | Rendimento de Separação (%) |
|------------------|----------------------|-----------------------------|
| 1 | | 20,1 |
| 2 | 0,1 | 18,9 |
| 3 | | 17,6 |
| 4 | | 19,3 |
| 5 | 0,5 | 20,3 |
| 6 | | 18,3 |
| 7 | | 21,9 |
| 8 | 1,0 | 20,7 |
| 9 | | 21,3 |
| 10 | | 22,6 |
| 11 | 2,0 | 22,6 |
| 12 | | 22,6 |

III.7 – Determinação Espectrofotométrica de Cobre

Após a determinação de rendimentos de separação dever-se-ia proceder a purificação em resina de troca iônica e obter-se o cobre-64 na forma de cloreto de cobre, forma mais comumente utilizada, e posteriormente sua determinação espectrofotométrica para cálculos de atividade específica. Entretanto, por ensaios preliminares (item III.3), verificou-se não ter sido necessária a purificação em resina, nas condições de irradiação usadas neste trabalho, conforme foi mostrado pelo espectro de raios gama e reta de decaimento. Por isso fez-se a determinação espectrofotométrica nas soluções de sulfato de cobre obtidas pelo método da irradiação da ftalocianina seca.

O conhecimento da concentração em massa do cobre na solução recuada é um parâmetro necessário para cálculo de atividade específica, uma vez que esta é dada pela seguinte fórmula:

$$\text{Atividade específica} = \frac{\text{Atividade (Ci, mCi, } \mu\text{Ci)}}{\text{Massa do elemento (g, mg, } \mu\text{g)}}$$

Para a determinação da massa de cobre presente na solução recuada de ^{64}Cu utilizou-se o método físico-químico de Espectrometria utilizando como agente complexante o dietilditiocarbamato de sódio (30,39).

III.7.1 – Preparação da Solução Padrão

Num balão volumétrico de 100 mililitros colocaram-se 400 miligramas de sulfato de cobre pentahidratado (correspondendo a uma massa de 0,1 g de cobre) e dissolveu-se em solução de ácido sulfúrico 1N até o volume de 100 mililitros. Desta solução retirou-se um mililitro correspondendo a uma massa de 10^{-3} g de cobre e colocou-se num balão de 100 mililitros diluindo-se com solução de ácido sulfúrico 1N. Dessa maneira tem-se uma solução contendo 10^{-5} g de cobre por mililitro.

III.7.2 – Procedimento

Em quatro funis de separação de 150 mililitros colocou-se 0,5, 1,0, 1,5, e 2,0 mililitros da solução padrão de sulfato de cobre correspondendo respectivamente a uma massa de 5, 10, 15 e 20 microgramas de cobre. Em cada balão adicionou-se 20 mililitros de água destilada, um mililitro de solução saturada de fosfato de sódio tribásico, três mililitros de solução de citrato de sódio 20% e duas gotas de solução de fenolftaleína 1%. Agitaram-se os balões. Logo a seguir, adicionou-se quatro mililitros de solução de hidróxido de amônio concentrado, um mililitro de solução de dietilditiocarbamato de sódio 0,1% e 25 mililitros de tolueno. Mantiveram-se todos os funis sob agitação constante durante cinco minutos. Separaram-se as fases orgânica e aquosa desprezando-se esta. Fez-se uma nova extração, adicionando 20 mililitros de solução de hidróxido de sódio 2N e 10 mililitros de água destilada nos funis. Agitaram-se os balões durante cinco minutos. Eliminou-se a fase aquosa. Finalmente um volume de 20 mililitros de solução de hidróxido de sódio 2N e 10 mililitros de água destilada foram colocados nos funis. Agitou-se durante cinco minutos, eliminando-se a fase aquosa.

A solução "branco" foi preparada igualmente, isto é, com todos os reagentes, com exceção da solução padrão de sulfato de cobre.

Fez-se a leitura das fases toluênicas em 435 nm utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS, Perkin Elmer.

A Figura 3.6 apresenta a reta padrão construída com as leituras na fase toluênica para a determinação do cobre.

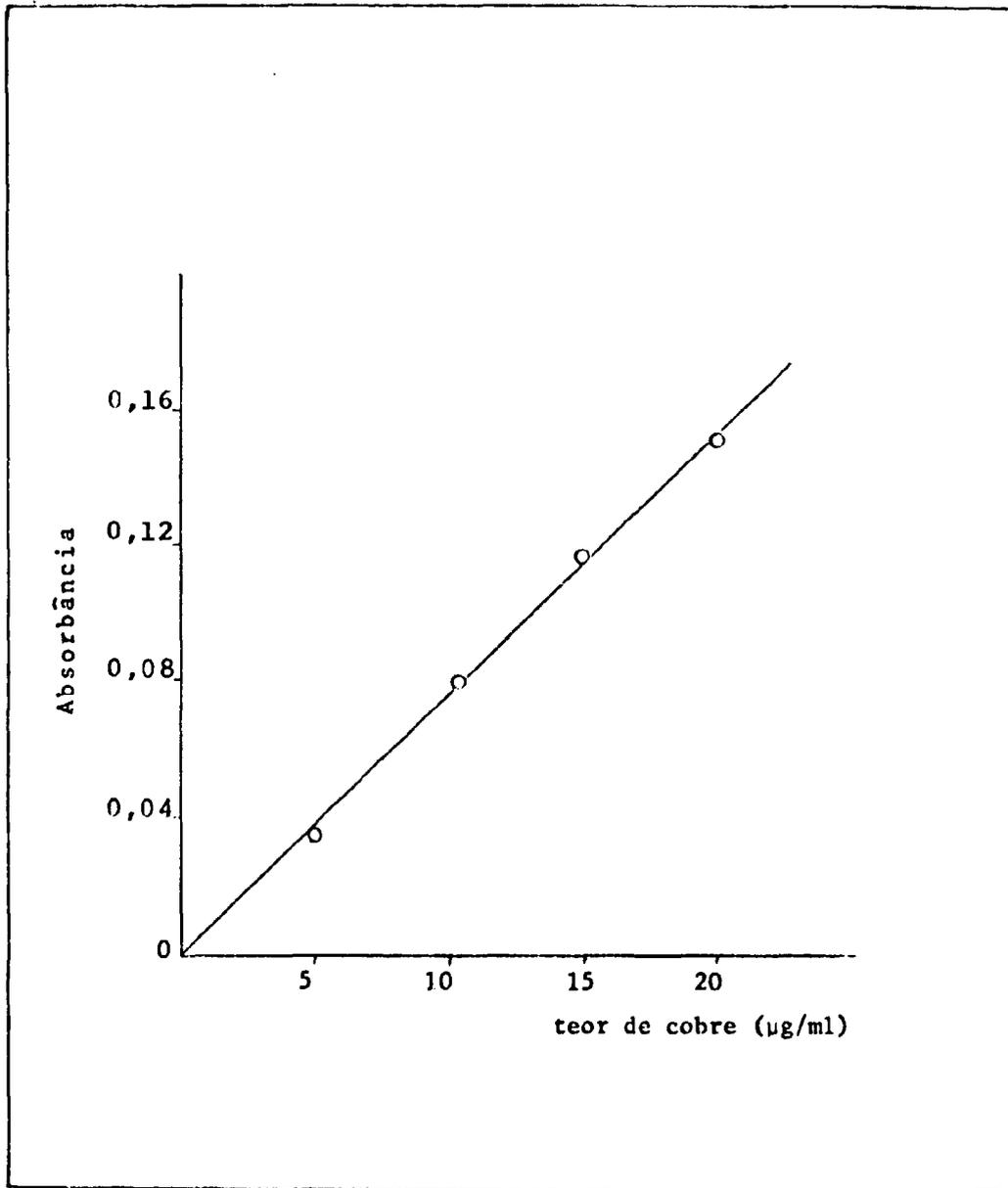


Figura 3.8 – Determinação Espectrofotométrica do Teor de Cobre em Soluções de ^{64}Cu . Reta Padrão. Cella de Quartzo de 1 cm de Caminho Ótico

III.7.3 – Determinação de Cobre nas Soluções de Cobre-64.

Nas soluções de cobre-64 obtidas nos experimentos indicados em III.6.1. determinou-se a massa de cobre adotando-se o mesmo procedimento que em III.7.2. Utilizou-se um mililitro das soluções de cobre-64.

- As absorvâncias dessas soluções encontram-se na Tabela III.8.

Tabela III.8

Leituras em Absorbâncias para um Mililitro de Solução de Sulfato de Cobre-64

| Experimento (nº) | Absorbância (A) |
|------------------|-----------------|
| 1 | 0,04 |
| 2 | 0,04 |
| 3 | 0,04 |
| 4 | 0,04 |
| 5 | 0,04 |

III.7.4 – Medida da Atividade Específica

As atividades da solução de sulfato de cobre obtidas segundo item III.6.1. foram determinadas em uma câmara de ionização Mediac, modelo 6362, da Nuclear Chicago. Este equipamento possui escalas que permitem a leitura das atividades de diversos radioisótopos sem entretanto, possuir escala de leitura para o cobre-64. A atividade de cada radioisótopo é determinada pela corrente de ionização do volume útil da câmara, sendo esta corrente proporcional à constante específica de radiação gama (Γ), que é uma característica de cada radioisótopo. Para determinação da atividade de um radioisótopo que não consta da escala escolhemos como padrão de referência um radioisótopo que possui energia média próxima à do cobre-64. As leituras são feitas na escala do padrão e multiplicadas pela relação de suas constantes específicas de radiação gama. O radioisótopo padrão foi o radio-226 cujo decaimento é semelhante ao cobre-64, apresentando também raios gama de aniquilação de 0,51 MeV. O fator de correção foi determinado pela relação:

$$\text{Atividade } {}^{64}\text{Cu} = \text{leitura } {}^{226}\text{Ra} \times \frac{\Gamma {}^{226}\text{Ra}}{\Gamma {}^{64}\text{Cu}}$$

sendo:

$$\Gamma {}^{226}\text{Ra} = 8,2 \text{ R/h} \cdot \text{mCi} \cdot 1 \text{ cm}$$

$$\Gamma {}^{64}\text{Cu} = 1,12 \text{ R/h} \cdot \text{mCi} \cdot 1 \text{ cm}$$

portanto: atividade $^{64}\text{Cu} = 7,32 \times$ leitura na escala do ^{226}Ra

Assim, a determinação da atividade obtida foi feita medindo-se o radioisótopo na escala do ^{226}Ra e multiplicando-se os resultados por 7,32.

Obteve-se para uma das amostras de alfa ftalocianina de cobre irradiada durante 30 minutos num fluxo de $4,4 \times 10^{12}$ n/cm².seg. a atividade de 12,0 μCi de ^{64}Cu recuado, sendo de 5,5 μg a massa de cobre.

Portanto, a atividade específica obtida foi:

$$\text{Atividade específica} = \frac{12,0\mu\text{Ci}}{5,5\mu\text{g/Cu}} = 2,18 \mu\text{Ci}/\mu\text{g}$$

Obteve-se aproximadamente esta atividade específica para outras amostras de alfa ftalocianina de cobre irradiadas nas mesmas condições.

III.8 – Ensaio para Purificação de ^{64}Cu por Troca Iônica

Embora nos ensaios preliminares, por espectrometria de raios gama e determinação de meia-vida, não se tenha encontrado outro radioisótopo além do cobre-64, fizeram-se ensaios de purificação do produto com a finalidade de detectar eventuais impurezas.

O ^{64}Cu é purificado por resina iônica do tipo catiônica forte; e eluído com solução de HCl de 2 – 6N sendo o ácido evaporado até volume desejado.

Obtém-se assim uma solução de cloreto de cobre-64⁽²⁹⁾.

III.8.1 – Preparação e Condicionamento da Coluna de Resina

Dois gramas de resina catiônica nº 1, Merck, resina forte, foram deixadas em água destilada durante 24 horas. Transferiu-se esta resina para uma coluna de vidro de 1 cm de diâmetro interno e 3,5 cm de altura de resina. Lavou-se essa coluna de resina com 100 mililitros de solução de hidróxido de sódio 2N com torneira aberta, seguindo-se de uma lavagem com água até pH neutro, sendo esta operação repetida mais uma vez.

III.8.2 – Modo de Operação

A operação foi efetuada nas seguintes fases:

- a) Tratamento químico da amostra: o composto alvo, ftalocianina de cobre seca foi irradiada por 30 minutos na Estação 4 do reator IEAR-1. Seguiu-se uma dissolução em H₂SO₄ concentrado e a reprecipitação com água. Esta solução foi diluída a 500 ml com água destilada.
- b) Carregamento: percolou-se a solução de sulfato de cobre-64 pela coluna de resina numa vazão de 1,5 a 2,0 ml/min, com a solução carga fluindo em queda livre sem auxílio de vácuo e com correções periódicas da vazão.
- c) Lavagem: foi feita com 25 ml de água destilada numa vazão igual a de carregamento.

d) Eluição do ^{64}Cu : fez-se a eluição do ^{64}Cu com 20 mililitros de solução de HCl 4N nas mesmas condições anteriores. Toda a operação foi feita a temperatura ambiente, durando de 15 a 20 minutos.

Durante a eluição foram colhidas 20 alíquotas de um mililitro e determinadas as contagens relativas ao ^{64}Cu em espectrômetro gama de detector Ge-Li(Tl) associado a um analisador multicanal Ortec no pico de 0,51 MeV; sendo corrigidas para um mesmo tempo. A curva de eluição é mostrada na Figura 3.7.

A eluição ocorreu nos primeiros 15 mililitros efluentes.

III.8.3 – Fixação do ^{64}Cu em Resina Catiônica nº 1 Merck

O rendimento de fixação do ^{64}Cu em resina catiônica foi calculado pela fórmula:

$$R\% = \frac{At_c - (At_e + At_a)}{At_c} \times 100$$

sendo:

At_c = atividade da solução carga

At_e = atividade da solução efluente

At_a = atividade da água de lavagem

As contagens foram feitas em espectrômetro gama de detector Ge-Li(Tl) acoplado a um analisador de picos multicanal Ortec, no pico de 0,51 MeV.

A Tabela III.9 mostra os rendimentos de fixação do ^{64}Cu em resina catiônica forte.

CAPÍTULO IV

DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

No uso do processo Szilard-Chalmers para preparação do ^{64}Cu é importante a escolha adequada do composto alvo, a temperatura de irradiação e de extração do átomo recuado, pois esses fatores contribuem para o rendimento do processo. Os aspectos teóricos relativos a esses parâmetros foram analisados nos capítulos I e II deste trabalho.

Escolheu-se ftalocianina de cobre como alvo, por serem de 93%, aproximadamente, os rendimentos de separação e os fatores de enriquecimento maiores do que 1000, quando comparados com outros compostos orgânicos⁽²⁹⁾.

Preliminarmente, identificaram-se as formas cristalinas de diversas amostras de ftalocianina de cobre de procedência desconhecida. As Figuras 3.2 e 3.3 mostram os difratogramas correspondentes das formas alfa e beta. Os rendimentos de separação de cobre recuado para as formas alfa e beta de

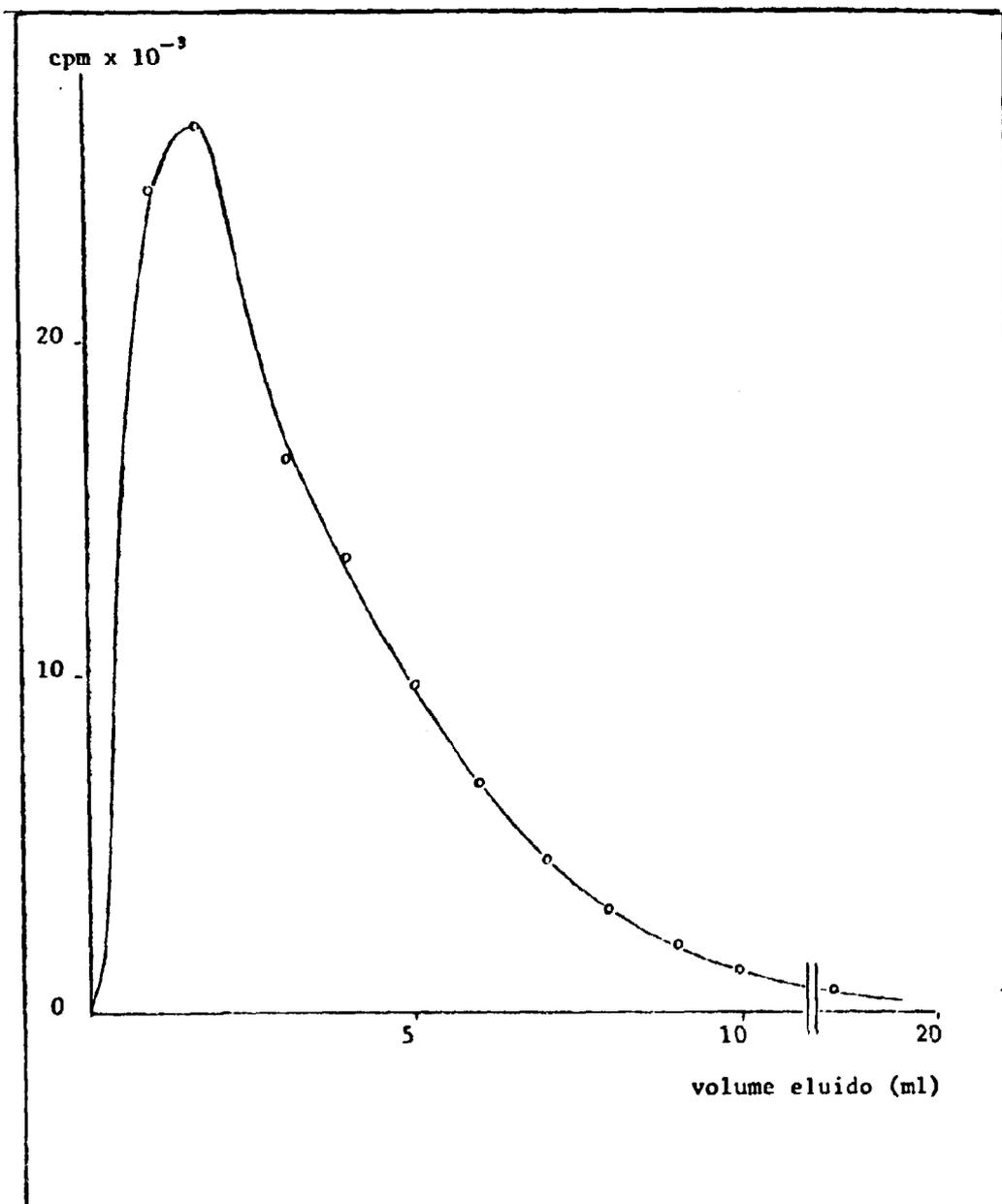


Figura 3.7 - Curva de Eluição do ^{64}Cu de Resina Catiônica nº 1, Merck. Eluente HCl 4N; Vazão 1,5 e 2,0 ml/min

Tabela III.9

Rendimentos de Fixação de ^{64}Cu em Resina Catiônica nº 1 Merck

| Experimento (nº) | Rendimento (%) |
|---------------------|-------------------|
| 1 | 86,8 |
| 2 | 90,2 |
| 3 | 91,3 |
| 4 | 88,7 |

ftalocianina de cobre foram de 93% e 63% respectivamente, por isso, usou-se a forma alfa no decorrer de todos os experimentos deste trabalho. O rendimento é maior na alfa do que na beta ftalocianina por ser a segunda estrutura uma forma mais empacotada cristalograficamente, conseqüentemente os átomos recuados de ^{64}Cu ficariam mais retidos.

Conforme apresentado no capítulo II, diversos autores^(6,16,41,50,51) obtiveram variação na retenção para as formas alfa e beta das ftalocianinas aquecendo os cristais após irradiação. Esses estudos foram feitos com finalidade mais acadêmica do que de produção de um radioisótopo de atividade específica alta, embora o aquecimento tenha conduzido algumas vezes à diminuição na retenção. Neste trabalho não nos preocupamos com os estudos de aquecimento após irradiação visto que os rendimentos obtidos na irradiação de alfa ftalocianina de cobre em temperaturas do reator IEAR-1 e separação do átomo recuado em temperatura ambiente foram adequados para a finalidade desta dissertação.

Os métodos usados para separação do ^{64}Cu , variaram quanto ao tratamento químico da amostra e o tipo de ácido usado.

O método de dissolução, após irradiação de ftalocianina de cobre seca, em ácido sulfúrico concentrado e reprecipitação em água forneceu rendimentos de cerca de 93% conforme mostrado pela Tabela III.5. Nesse método os átomos recuados de ^{64}Cu passam para a solução aquosa ficando no precipitado, a ftalocianina.

No método de irradiação da ftalocianina de cobre na forma de pasta com água e posterior separação de ^{64}Cu recuado em ácido clorídrico de várias concentrações, obtiveram-se rendimentos da ordem de 20% conforme Tabela III.7. Quando se usou água em lugar do ácido clorídrico os rendimentos foram de 15% de acordo com a Tabela III.6. Os rendimentos obtidos em ambos os casos não foram satisfatórios, apesar de se irradiar o composto na forma de pasta com água, e ser esta um meio que poderia conter os átomos de cobre-64 recuados já durante a irradiação.

Para uso médico, a atividade específica do ^{64}Cu deve ser da ordem de 20 mCi/mg⁽²⁹⁾. Entretanto, em nossos experimentos onde se usou a irradiação da alfa ftalocianina de cobre seca e dissolução com ácido sulfúrico concentrado, obteve-se atividades específicas de 2 mCi/mg, aproximadamente. Atribui-se esses valores baixos, ao fato do composto ter sido irradiado durante um tempo pequeno, isto é, trinta minutos em fluxo de $4,4 \times 10^{12}$ n/cm².seg.

Em geral, o ^{64}Cu utilizado em medicina, deve estar na forma de cloreto de cobre; e para isso percolou-se a solução de sulfato de cobre recuada obtida por dissolução da ftalocianina em ácido sulfúrico, por coluna de resina de troca iônica (R-Na) e eluiu-se em seguida o cobre com ácido

clorídrico. Os experimentos mostraram que o ^{64}Cu é eluído com cerca de 15 ml de solução de ácido clorídrico 4N. A resina de troca iônica tem também a finalidade de purificar o ^{64}Cu de ^{24}Na proveniente da ativação de eventual impureza de sódio-23 na ftalocianina de cobre.

Dos experimentos realizados, conclui-se que o método de obtenção do ^{64}Cu por irradiação da alfa ftalocianina de cobre seca poderá ser usado para produção rotineira desse radioisótopo visto que os rendimentos de separação são da ordem de 94%. Entretanto, para que se possam obter atividades específicas adequadas para uso em medicina, o composto alvo deverá ser irradiado por tempos maiores do que aqueles usados neste trabalho. Além disso, outros estudos devem ser feitos irradiando-se a ftalocianina de cobre em fluxos térmicos de 10^{13} n/cm².seg.

ABSTRACT

The separation of copper-64 from irradiated copper phthalocyanine by Szilard-Chalmers effect is studied.

Two methods of separation are used: one of them is based on the dissolution of the irradiated dry compound in concentrated sulfuric acid following its precipitation in water. In the other one the compound is irradiated with water in paste form following treatment with water and hydrochloric acid.

The influence of the crystal form of the copper phthalocyanine on the separation yield of copper-64 is shown.

Preliminary tests using the ionic exchange technique for purification and changing of copper-64 sulfate to chloride form are carried out.

The specific activity using the spectrophotometric technique, after the determination of the copper concentration in solution of copper-64, is calculated.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS*

1. APERS, D. I. & CAPRON, P. C. Chemical consequences of nuclear recoil in solids: isotopic, steric and annealing effects in cobalt, copper and zinc phthalocyanines. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium on... held in Prague, 24-27 October 1960*, v.1. Vienna, 1961. p.429-37. (Proceedings series; STI/PUB/34).
2. ARTHUR JR., J. C. & McLEMORE, T. A. The use of copper-64 in the investigation of reaction mechanisms of enzymes, particularly as related to food processing. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Production and use of short-lived radioisotopes from reactors: proceedings of a seminar... held in Vienna, 5-9 November 1962*, v.2. Vienna, 1963. p.247-59. (Proceedings series; STI/PUB/64).
3. AZEVEDO, J. F. et alii. Investigation on the molluscicidal action of copper sulfate by means of ^{64}Cu . *Z. Tropenmed. und Parasitol.*, 8:458, 1957 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production*. Vienna, 1966. p.170. (Technical reports series, 63).
4. BARRET, P. A.; DENT, C. E.; LINSTAD, R. P. Phthalocyanines, part VII: Phthalocyanine as a co-ordinating group. A general investigation of the metallic derivatives. *J. chem. Soc.*, Part 2:1719-36, 1936.
5. BENASSI, E. Radioisotopes in the diagnostic field. *Progr. med.*, 17:1, 1961 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production*. Vienna, 1966. p.170. (Technical reports series, 63).

(* As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 do ABNT.

6. COOK, G. B. Szilard-Chalmers reaction in metal phthalocyanines-II. *J. inorg. nucl. Chem.*, 14:301-3, 1960.
7. DENT, C. E. & LINSTEAD, R. P. Phthalocyanines, part IV: Copper phthalocyanines. *J. chem. Soc.*, Part 2:1027-31, 1934.
8. DENT, C. E.; LINSTEAD, R. P.; LOWE, A. R. Phthalocyanines, part VI: the structure of the phthalocyanines. *J. chem. Soc.*, Part 2:1033-7, 1934.
9. DLUGOSZ, W. Flotation investigated with radiotracers. *Nukleonika*, 5:329, 1960 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production*. Vienna, 1966. p.171. (Technical reports series, 63).
10. DREHMAN, U. Über die Gewinnung des radioaktiven Mangans (^{56}Mn) durch Neutronenbestrahlung organischer Manganverbindungen und Untersuchungen der Austauschmöglichkeiten Zwischen ionogen gebundenem und organisch – Komplex vorliegenden Mangan. *Z. Physik Chem.*, 53B:227-34, 1943.
11. DRESSLER, H. & DAWSON, C. R. Nature and mode of action of the copper protein tyrosinase. I, Exchange experiments with radioactive copper and resting enzyme. *Biochim. biophys. Acta*, 45:508-13, 1960.
12. DUFFIELD, R. B & CALVIN, M. Preparation of high specific induced radioactivity by neutron bombardment of metal chelate compounds. *J. Am. chem. Soc.*, 68:1129, 1946.
13. DUFFIELD, R. B. & CALVIN, M. The stability of chelate compounds. III. Exchange reactions of copper chelate compounds. *J. Am. chem. Soc.*, 68:557-61, 1946.
14. DYER, F. F. & LEDDICOTTE, G. W. *The radiochemistry of copper*. Oak Ridge, Tenn., United States Atomic Energy Commission, 1961. (Nuclear sciences series, 3027).
15. EBERT, A. A. & GOTTLIEB, H. B. Infrared spectra of organic compounds exhibiting polymorphism. *J. Am. chem. Soc.*, 74:2806-10, 1952.
16. EBIHARA, H. Production of copper-64 in high specific activity by the Szilard-Chalmers Process with copper phthalocyanine. *Radiochim. Acta*, 6:120-2, 1966.
17. EBIHARA, H. & YOSHIHARA, K. *De la préparation du cuivre-64, du nickel-65 et du manganèse-56 à haute activité spécifique*. Gif-sur-Yvette, Commissariat à l'Énergie Atomique. Centre d'Études Nucléaires de Saclay, 1962. (CEA-Tr X 444).
18. EICHOLZ, G. G. & ROBERTS, W. N. The adsorption of tracers on mineral particles. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the second international conference on . . . held in Geneva, 1 September – 13 September 1958, v.19: the use of isotopes: industrial use*. Geneva, 1958. p.240-8.
19. END, K. & SAKANOE, M. Chemical effects associated with neutron capture in cobalt phthalocyanine. *Radiochim. Acta*, 17(1):7-11, 1972.
20. GASIGLIA, H. T. *Produção de flúor-18 em reator de pesquisa a partir de carbonato de lítio*. São Paulo, 1977. (Dissertação de mestrado. Instituto de Química. Universidade de São Paulo).
21. GITLIN, D. & JANEWAY, C. A. Turnover of the copper and protein moieties of ceruloplasmin. *Nature (London)*, 185:693, 1960.

22. GRASBECK, R. & KARLSSON, R. Microdetermination of protein with radiocopper and gel filtration. *Acta chem. scand.*, 16:782-3, 1962.
23. GUINN, V. P. Reactor-produced short-lived radioisotopes used in neutron activation analysis. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Production and use of short-lived radioisotopes from reactors: proceedings of a seminar . . . held in Vienna, 5-9 November 1962*, v.2. Vienna, 1963. p.3-28. (Proceedings series; STI/PUB/64).
24. HAEFELINGER, I. P. & GRÜN, F. A method for determining diffusion coefficients in high molecular-weight membrane, forming diffusion media. *Helv. chim. Acta*, 43:529-39, 1960.
25. HARBOTTLE, G. & SUTIN, N. The Szilard-Chalmers reaction in solids, part I: Chemical effects of nuclear recoil. *J. phys. Chem. (Easton)*, 62(11):1344-51, Nov. 1958.
26. HERR, W. & GOETTE, H. *Preparation of practically carrier-free radio-copper ⁶⁴Cu with high activity from Cu-phthalocyanine*. Denver, Colo., Rocky Flats Plant, sem data. (RFP-Trans-131).
27. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *A basic toxicity classification of radionuclides*. Vienna, 1963. (Technical reports series, 15).
28. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production*. Vienna, 1966. (Technical reports series, 63).
29. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production and quality control*. Vienna, 1971. (Technical reports series, 128).
30. KOLTHOFF, I. M. & ELVING, P. J. eds. *Treatise on analytical chemistry, part II: Analytical chemistry of the elements, v.3: Cadmium, copper, magnesium, mercury, tin, zinc*. New York, N. Y., Interscience, 1961.
31. KUDO, H. Chemical behavior of ⁶⁴Cu recoil atoms in the mixed system of copper phthalocyanine and metal-free phthalocyanines. *Bull. chem. Soc. Japan*, 45(2):392-5, Feb. 1972.
32. KUDO, H. Effects of the crystal-structural transformations on the chemical behavior of ⁶⁴Cu recoil atoms in α -copper phthalocyanine. *Bull. chem. Soc. Japan*, 45(2):389-91, Feb. 1972.
33. KUDO, H. Effects of pre-irradiation treatments on the chemical behavior of ⁶⁴Cu recoil atoms in neutron-irradiated copper phthalocyanine. *Bull. chem. Soc. Japan*, 45(5):1311-3, May 1972.
34. LANG, N. & RENSHLER, H. E. Site of the ceruloplasmin binding of radiocopper (⁶⁴Cu). *Z. ges. exptl. Med.*, 130:203, 1958 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production*. Vienna, 1966. p.170. (Technical reports series, 63).
35. LINSTEAD, R. P. Phthalocyanines, part I: A new type of synthetic colouring matters. *J. chem. Soc.*, Part 2: 1016-7, 1934.
36. LINSTEAD, R. P. & ROBERTSON, J. M. The stereochemistry of metallic phthalocyanines. *J. chem. Soc.*, Part 2:1736-8, 1936.
37. MADDOCK, A. G. & DEMAINE, M. M. Recombination of recoil fragments in neutron-irradiation potassium chromate. *Can. J. Chem.*, 34:275-83, 1956.
38. MOOS, W. S. & MASON, H. C. Behavior of copper complex forming hydroxyphenazine in normal and leukemic mice. *Experientia*, 15(12):483-4, 1959.

39. OHLWEILER, O. A. *Química analítica quantitativa*, v.3. 2.ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos, 1976.
40. PANNETIER, R. *Contrôle des rayonnements ionisants et mise in oeuvre des techniques de protection. Vade-me-cum du technicien: table des isotopes*, v.2. Moulins-les-Metz, Maisonneuve, 1965.
41. PAYNE, B. R.; SCARGILL, P.; COOK, G. B. The Szilard-Chalmers reaction in metal phthalocyanines irradiated in a nuclear reactor. In: EXTERMANN, R. C. *Radioisotopes in scientific research: proceedings of the international conference held in Paris in September 1957*, v.2: *Research with radioisotopes in chemistry and geology*. London, Pergamon, 1958. p.154-67.
42. PERTESSIS, M. & HENRY, R. Étude de l'effect Szilard-Chalmers sur la phthalocyanine de Cu et sur la phthalocyanine de Na. *Radiochim. Acta*, 1(2):58-62, 1963.
43. PLAKSIN, I. N. et alii. Radiographic analyses of interaction of reagents with minerals. *Obogashchen Polezn. Iskopaemykh. Akad. Nauk. SSR Inst. Gorn. Dela*, 1960. p.14-31 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Manual of radioisotope production*. Vienna, 1966. p.171. (Technical reports series, 63).
44. ROBERTSON, J. M. An X-ray study of the structure of the phthalocyanines, part I: The metal-free, nickel, copper and platinum compounds. *J. chem. Soc.*, Part 1:615-21, 1935.
45. SHARP, R. A. & SCHMIDT, R. A. *Studies of the Szilard-Chalmers Processes: final report*. San Diego, Calif., General Atomic Division. General Dinamics Corp., Aug. 1959. (GA-910).
46. STARKE, K. Anreicherung des Künstlich radioaktiven Uran Isotopo $^{239}_{93}\text{U}$ and seines Folgeprodukts $^{239}_{93}\text{Pu}$ (Element 93). *Naturwissenschaften*, 577-82, 1942.
47. STERNLIEB, I.; MORELL, A. G.; BAUER, D. C.; COMBES, B.; BOBES-STERNBERG, S.; SCHEINBERG, I. H. Detection of heterozygous carrier of the Wilson's disease gene. *J. clin. Invest.*, 40:707-15, 1961.
48. SZILARD, L & CHALMERS, T. A. Chemical separation of the radioactive element from its bombarded isotope in the Fermi effect. *Nature (London)*, 134:462-4, 1934.
49. VARGAS, J. I. *Contribuição ao estudo das conseqüências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons térmicos nos sólidos*. Belo Horizonte, 1964. (Tese de concurso para provimento da cadeira de Físico-Química e Química Superior da Faculdade de Filosofia. Universidade de Minas Gerais).
50. YOSHIHARA, K. & EBIHARA, H. Crystal-structure effects in hot-atom chemistry of copper phthalocyanine. *J. chem. Phys.*, 45(3) 896-901, Aug. 1966.
51. YOSHIHARA, K. & EBIHARA, H. Effect of crystal structure on annealing of ^{64}Cu recoil atoms in copper phthalocyanines. *Radiochim. Acta*, 2:219-20, 1964.
52. YOSHIHARA, K. & YANG, M. The Szilard-Chalmers process in metal phthalocyanine and its relation to crystal morphology. *Radiochem. radioanalyt. Lett.*, 1:37-40, May 1969.



INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA
Caixa Postal, 11049 – Pinheiros
CEP 05508
01000 – São Paulo – SP

Telefone: 211-6011
Endereço Telegráfico – IEATOMICA
Telex – 011-23592 IENA BR