

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**

**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**

**BR8920847**

**INIS-BR--1589**

**CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS CONSEQUÊNCIAS QUÍMICAS DA REAÇÃO (n, $\gamma$ )  
NOS COMPOSTOS N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE E  
N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE**

**CASUÉ NAKANISHI**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau  
de Doutor em Tecnologia Nuclear.**

**Orientadora: Dra. Constância Pagano Gonçalves da Silva**

**546.56  
N163c**

**SÃO PAULO**

**1987**

NOME: CASUÊ NAKANISHI

pg	linha	onde se lê	leia-se
Abstract	7	aminate	aminate was investigated
	11	spectrometry	spectrophotometry
	18	calculating	determining
	18	activities	activity
	20	and it	and that is
2	22	inônico	iônico
2	23	lidade a este	lidade em relação a este fenômeno
7	eq. (6)	$\text{BrO}_3^-$ , $\text{BrO}^-$	$\text{BrO}_3^-$ , $\text{BrO}^-$
8	4	Apers e Capron <sup>(4)</sup>	Fiskell e col. <sup>(91)</sup>
	5	(1956)	(1952)
9	14	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$ encontrados	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$ analisados
	16	$\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{Br}$
12	9	nesta ação	nesta situação
17	16	retenção de formações	retenção e formação
17	17-17	se_gundo	sugerindo
18	20	interticiais	interstícios
19	25	acetilacetanato	acetilacetato
21	7	de crômio e cobalto	de crômio e de cobalto
24	2	e do	e de
	11	hidroxilamina	hidroxilaminato
37	12	Espectrometria	Espectrofotometria
41	Fig.11	Espectro	Difratograma
42	Fig 12	Espectro	Difratograma
44	15	potos	postos
48	15	extrapolação	interpolação
65	9	reformação	recozimento térmico
66	9	- 77°K	77°K
69	29	eludicação	elucidação
75	5	ca e de buracos	ca e da existência de buracos

Aos meus pais  
à memória  
de meus avós

*Aos meus filhos*

*Fabiana*

*Mônica*

*Fabio André*

À Dra. Constância Pagano Gonçalves da  
Silva, muito obrigada pela dedicação,  
apoio e orientação na execução desta  
tese.

## AGRADECIMENTOS

Ao Eng. Haroldo Taurian Gasiglia, Chefe da Divisão de Radioisótopos pela colaboração e facilidades proporcionadas na execução desta tese, a minha amizade e sincero agradecimento.

Ao Dr. Cláudio Rodrigues, Superintendente do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares/CNEN-SP, pela oportunidade concedida de poder realizar esta tese de Doutorado, expresso minha gratidão.

Aos colegas da Divisão de Reatores e Circuitos Nucleares, sob a chefia do Eng. Joel Alvarenga de Souza, pelas realizações das irradiações e facilidades oferecidas, o meu agradecimento.

Aos colegas do Departamento de Processamento, Departamento de Engenharia Química/Divisão de Urânio e Divisão de Materiais Metalúrgicos Especiais, Divisão de Informação e Documentação Científica pela colaboração na realização desta tese muito obrigada.

À família Merusse pelo apoio e estímulos constantes desejo expressar meu reconhecimento e amizade.

A todos que direta ou indiretamente colaboraram e incentivaram, o meu muito obrigada.

## SUMÁRIO

	Pág.
RESUMO	
ABSTRACT	
CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO .....	1
I.A. EFEITOS QUÍMICOS DE UMA TRANSFORMAÇÃO NUCLEAR..	3
I.B. REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS .....	5
1.B.1. Reformação das ligações imediatamente após a captura .....	6
I.B.1.a. Modelo da perda de ligantes ...	6
1.b.1.b. Modelo da colisões elástica e inelástica .....	8
1.b.1.c. Modelo da zona quente .....	10
I.b.1.d. Modelo da desordem .....	11
I.B.1.e. Modelo dos três domínios .....	12
1.B.2. Reformação das ligações químicas após a irradiação: recozimento .....	14
1.B.2.a. Recozimento térmico .....	16
I.B.2.a.1. Modelo de recombina- ção de pares correla- tos .....	18
I.B.2.a.2. Modelo envolvendo es- pécies eletrônicas..	20
1.B.2.b. Recozimento por radiação .....	21
OBJETIVOS .....	22

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL .....	25
II.1. SÍNTESE DO N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE .....	25
II.2. SÍNTESE DO N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINA <u>TO</u> DE COBRE .....	25
II.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS .....	27
II.3.1. Ponto de Fusão .....	27
II.3.2. Análise Elementar .....	27
II.3.3. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear .....	29
II.3.4. Espectrometria de Absorção no Infraver <u>melho</u> .....	29
II.3.5. Espectrometria de absorção no visível.	37
II.3.6. Difração de Raios-X .....	37
II.3.7. Análise Termogravimétrica e Calorimétrica Exploratória Diferencial .....	41
II.4. TRATAMENTO TÉRMICO .....	44
II.5. IRRADIAÇÃO COM RAIOS GAMA .....	44
II.6. IRRADIAÇÃO COM NEUTRONS .....	47
II.7. MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE .....	47
II.8. MÉTODOS ANALÍTICOS .....	47
II.8.1. Separação de Cobre por Extração por Sol <u>vente</u> .....	47
II.8.2. Determinação Espectrofotométrica de Co <u>bre</u> .....	47
II.9. INFLUÊNCIA DE "DEFEITOS" NA RETENÇÃO ENO RECO <u>ZIMENTO</u> TÉRMICO DOS COMPOSTOS DE COBRE .....	48
II.9.1. Estabilidade Térmica dos Quelatos de	



Cobre .....	49
II.9.2. Radiólise dos Quelatos de Cobre .....	49
II.9.3. Efeito do pré aquecimento na Retenção e no Recozimento Térmico dos Quelatos de Cobre .....	52
II.9.4. Efeito da Pré Irradiação Gama na Reten ção e no Recozimento Térmico dos Quela tos de Cobre .....	56
II.10. OBTENÇÃO DE COBRE-64 COM ATIVIDADE ESPECÍFICA ALTA .....	62
II.10.1. Experimentos preliminares .....	62
CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	64
III.1. RETENÇÃO .....	65
III.2. RECOZIMENTO TÉRMICO .....	66
III.3. RECOZIMENTO TÉRMICO: EFEITO DO GRUPAMENTO ME- TILA .....	72
III.4. OBTENÇÃO DO COBRE-64 .....	74
CONCLUSÕES .....	74
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	76

## RESUMO

CONTRIBUIÇÃO AO ESTUDO DAS CONSEQUÊNCIAS QUÍMICAS DA REAÇÃO  $(n,\gamma)$  NOS COMPOSTOS N-BENZOIL-N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE E N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE.

Visando dar uma contribuição ao estudo 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 no N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre.

Os complexos foram sintetizados e caracterizados por determinação do ponto de fusão, análise elementar, difração de Raios-X e espectrometria de absorção no infravermelho e no visível. Fizeram-se as análises termogravimétricas e verificou-se a estabilidade dos compostos ao aquecimento e à radiação  $\gamma$  de uma fonte de  $^{60}\text{Co}$ .

Com o objetivo de verificar a possibilidade do uso do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre na obtenção de cobre-64 com alta atividade específica, utilizando o processo de Szilard-Chalmers, fizeram-se alguns experimentos, irradiando o composto mencionado no reator nuclear IAEA-R<sub>1</sub> e determinando-se a atividade específica.

Verificou-se que os compostos são adequados aos estudos dos efeitos químicos da reação  $(n,\gamma)$  e que é possível obter cobre-64 de alta atividade específica para o uso em Medicina Nuclear.

## ABSTRACT

CONTRIBUTION TO THE STUDY OF THE CHEMICAL EFFECTS OF THE (n, $\gamma$ ) REACTION ON COPPER N-BENZOYL N-PHENYL HYDROXYLAMINATE AND COPPER N-BENZOYL N-(o)TOLYL HYDROXYLAMINATE

The main purpose of this thesis was to make a contribution to the study of the chemical effects of the (n, $\gamma$ ) reaction on copper chelates. The influence of some factors such as pre-heating and pre-irradiation with gamma rays on the retention and thermal annealing of copper N-benzoyl N-phenyl hydroxylamine and of copper N-benzoyl N-(o)tolyl hydroxylamine.

The complexes were synthesized and later characterized by means of: determination of the melting-point, elemental analysis X-ray diffraction, infra-red and visible range absorption spectrometry and also through thermogravimetry. The stability of the compounds was checked against heating and gamma irradiation from a  $^{60}\text{Co}$  source.

In order to verify the possibility of using copper N-benzoyl N-phenyl hydroxylamine to obtain copper 64 with high specific activity by the Szilard-Chalmers effect, some experiments were carried out by irradiating the compound in the IEA-R<sub>1</sub> nuclear reactor and calculating its specific activities.

Both compounds were found suitable for the study of the chemical effects of the (n, $\gamma$ ) reaction and it is possible to obtain  $^{64}\text{Cu}$  with high specific activity for application in Nuclear Medicine.

## CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

Em 1934 Szilard e Chalmers<sup>(72)</sup> verificaram que quantidades apreciáveis de iodo-128, sob a forma de iodeto, podiam ser separados de amostras de iodeto de etila irradiadas com nêutrons têrmicos. Como os nêutrons estavam em equilíbrio têrmico com o iodeto de etila, o iodo-128 inorgânico não se poderia formar pelo efeito mecânico do choque de nêutrons com as moléculas. A resposta surgiu com a descoberta do fenômeno de emissão de raios gama por núcleos que capturavam nêutrons têrmicos o que permitiu a Fermi e colaboradores<sup>(1)</sup> (1935) explicarem o efeito observado por Szilard e Chalmers. Segundo esses autores, apôs a captura de nêutrons têrmicos, raios gama são emitidos durante a desexcitação do núcleo composto e associada a essa emissão há uma quantidade de movimento. Pela lei de conservação da quantidade de movimento, o núcleo ao desexcitar-se sofre um recuo com quantidade de movimento igual a do fóton gama mas na direção oposta e com uma energia da ordem de centenas de elétrons volts, energia esta capaz de provocar a quebra das ligações químicas. Desta forma, a probabilidade de uma molécula permanecer intacta apôs a captura neutrônica é pequena.

D'Agostinho<sup>(24)</sup> (1935) estudando o permanganato de potássio irradiado com nêutrons, verificou que 80% do manganês-56 poderia ser separado do alvo. O fato de 20% estar na forma do composto original foi surpreendente, uma vez que se

esperava que a maioria das ligações Mn-O deveriam ser rompidas no recuo nuclear. Desde então, vários trabalhos mostram que uma fração apreciável da atividade permanece na molécula alvo (Harbottle e Maddock<sup>(33)</sup>1979).

A fração radioativa encontrada na forma original é chamada retenção e é usada para quantificar os efeitos do recuo nuclear em um dado composto sólido.

Willians<sup>(82)</sup>(1948) no estudo com pentafluoreto de antimônio e fluorantimoniato de amônio observou que a retenção do antimônio aumentou quando os compostos foram expostos à irradiação gama após a ativação com nêutrons. Green e Maddock<sup>(29)</sup>(1949) encontraram que a retenção do cromo-51 em cromato de potássio também aumentou com o aquecimento do composto irradiado com nêutrons. Estes fenômenos receberam denominações de recozimento por radiação e recozimento térmico.

Experimentos realizados com o cromato de potássio (Maddock e colab., 1963)<sup>(49)</sup> e com o acetilacetato de cromo e cobalto (Sankar e colab.<sup>(70,69)</sup>1960, 1968; Machado e colab.<sup>(43)</sup>, 1964 e Machado<sup>(44)</sup> 1968) mostraram que a introdução de defeitos de qualquer espécie no cristal antes e após a ativação neutrônica provocam uma aceleração no processo de recozimento nos cristais iônicos e uma diminuição na suscetibilidade a este fenômeno nos cristais moleculares.

Na tentativa de explicar o aparecimento da retenção, bem como os diversos fatores que alteram o seu valor, diversos autores procuraram uma teoria e propuseram vários modelos que serão discutidos neste Capítulo.

## I.A. EFEITOS QUÍMICOS DE UMA TRANSFORMAÇÃO NUCLEAR

Uma transformação nuclear conduz à formação de um núcleo instável, o qual se desexcita, rapidamente, ou pela emissão de partículas quando energeticamente possível ou pela emissão de um ou mais fótons gama. Limitar-nos-emos, ao estudo da reação  $(n,\gamma)$  e suas consequências químicas. Neste caso, um núcleo ao capturar um nêutron térmico passa para um estado excitado e a desexcitação ocorre pela emissão de um ou mais fótons gama, os quais são conhecidos como raios gama de captura neutrônica.

Associada à emissão de um fóton gama, tem-se uma quantidade de movimento e pela conservação da quantidade de movimento, o núcleo ao desexcitar-se deve receber uma quantidade de movimento de módulo igual e sentido oposto, o que provoca o seu recuo.

Se somente um fóton gama é emitido no processo, a energia de recuo  $E_r$  (eV) pode ser escrita:

$$E_r = \frac{537 E_Y^2}{M} \quad (1)$$

onde:  $E_Y$  = energia do raio gama emitido

$M$  = massa atômica do núcleo submetido a recuo.

A título de ilustração, para energia de fótons gama compreendido entre 1 e 10 MeV, a energia de recuo de um átomo de massa 100 terá valores entre 5 e 500 eV. Desta forma, poder-se-á prever efeitos químicos importantes para cada captura, pois que a energia de uma ligação covalente está ao redor de 3 eV.

Os estudos das radiações gama de captura mostram que a desexcitação se faz preferencialmente por emissão de vários fótons gama em cascata. Portanto dois casos podem se apresentar:

- a. O intervalo de tempo entre duas emissões sucessivas é superior ao tempo de relaxação da molécula ( $\tau = 10^{-3}$  seg). Se o fóton emitido tiver energia insuficiente para provocar a ruptura, a molécula terá tempo para dissipar a energia recebida. A ruptura terá lugar quando um fóton mais energético for emitido.
- b. Quando o intervalo de tempo entre duas emissões for menor que o tempo de relaxação as emissões podem ser consideradas simultâneas. Nesse caso a quantidade de movimento resultante para o átomo do recuo será:

$$P_r^2 = \frac{E_1^2}{c^2} + \frac{E_2^2}{c^2} + \frac{2E_1E_2}{c^2} \cos \theta \quad (2)$$

onde  $\theta$  é o ângulo formado pela direção dos dois fótons; portanto  $P_r$  diminui muito quando  $\theta$  se aproxima de  $180^\circ$ .

À medida que o número de fótons  $\gamma$  na cascata aumenta, a probabilidade para que suas quantidades de movimento se anulem também aumenta, o que pode concorrer para a sobrevivência das ligações. O cálculo aproximado desta contribuição para a retenção foi feito por Maddock e Mac-Callum<sup>(52)</sup> (1953), por O'Connor<sup>(61)</sup> (1958) e por Campbell<sup>(14)</sup> (1958), é muito difícil, pois supõe o conhecimento do número, das energias e da correlação angular de todos os fótons da cascata.

A ocorrência de fótons de baixa energia durante a captura neutrônica, faz com que ocorra um processo competi-

tivo que é o da conversão interna, na qual a energia de excitação é transferida para um elétron de camada interna e este é ejetado com uma certa energia deixando em seu lugar um buraco o qual é preenchido por elétrons das camadas superiores, dando origem a cascata de Auger. Este processo pode levar à ejeção de vários elétrons, dando origem a um átomo carregado positivamente. A duração do processo é da ordem de  $10^{-5}$ s e a molécula resultante se decompõe devido a forte interação Coulombiana entre o átomo ionizado e o restante da molécula.

Do ponto de vista químico a conversão interna envolve sempre a ruptura das ligações e a oxidação do átomo de recuo. Desta maneira a probabilidade do não rompimento das ligações químicas durante o evento nuclear é muito pequena, donde se conclui que a origem da retenção molecular da radioatividade pode ser explicada através de mecanismo de reformação das ligações inicialmente rompidas.

Portanto, o recuo molecular seria a origem das modificações do estado químico do átomo e os mecanismos de reformações de ligações químicas os responsáveis pelo aparecimento de átomos radioativos no estado químico original.

## 1.B. REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS

No estudo dos processos de reformação de ligações químicas em sólidos deve-se distinguir duas fases:

1. Reformação de ligações imediatamente após o evento nuclear (reformações rápidas)
2. Reformação de fragmentos pela ação de diferentes agentes físicos e químicos após a irradiação (reformações lentas)



que corresponde às reações de recozimento.

Estes dois tipos de processos de reformação de ligações químicas bem como os modelos propostos para explicar estes fenômenos serão discutidos a seguir.

### 1.B.1. Reformação das ligações imediatamente após a captura

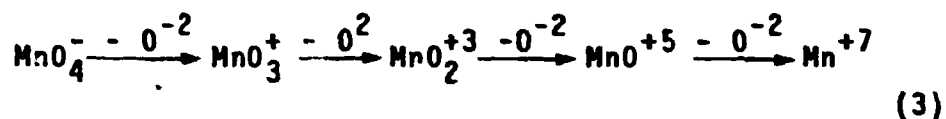
Vários trabalhos de revisão apresentam os princípios básicos dos modelos propostos para explicar a reformação das moléculas marcadas, analisando a aplicabilidade dos modelos propostos nos vários estudos, utilizando-se diferentes compostos (iônicos e neutros). Dentre eles vale citar os de Harbottle e Sutin<sup>(34)</sup> (1959), Vargas<sup>(74)</sup> (1964), Muller<sup>(56)</sup> (1967) Collins e colab.<sup>(20)</sup> (1979) e Harbottle e Maddock<sup>(33)</sup> (1979).

#### 1.B.1.a. Modelo da perda de ligantes

Este modelo, inicialmente proposto para oxianions (Libby 1940)<sup>(42)</sup> e posteriormente aplicado para complexos, supõe que o átomo central durante o recuo perderia seus ligantes dependendo da diferença de eletronegatividade entre o átomo central e os seus ligantes.

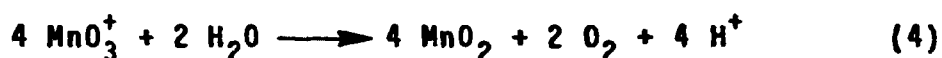
Quando o átomo central for um metal, a perda de ligantes ocorreria sob a forma de íons, e quando for um não metal, a perda aconteceria sob a forma atômica. Estes fragmentos formados dentro do sólido, durante a análise reagiriam com o solvente, resultando nos produtos observados.

Por exemplo, na ativação de permanganato de potássio as seguintes espécies poderão ser formadas:



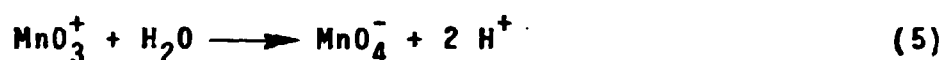
Em soluções aquosas, os fragmentos poderão sofrer redução ou serem hidratados dependendo do pH da solução.

Em pH baixo:



resultando em retenções pequenas.

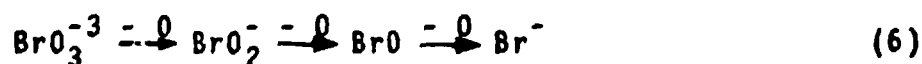
Em pH alcalino:



que explica os valores altos de retenção observado em pH alcalino.

Nos casos de sais de não metais, por exemplo, bromatos, os resultados obtidos por Boyd e Larsen<sup>(12)</sup> (1968) estão de acordo com o modelo proposto por Libby.

Nos bromatos, a perda de ligantes ocorreria na forma atômica com a conseqüente redução do número de oxidação do átomo de recuo.



Tanto os íons  $\text{Br}^{-}$  como as demais espécies foram detectadas experimentalmente.

O modelo foi baseado, principalmente, em um efeito do pH, no momento da dissolução da amostra sobre a reten-

ção do permanganato de potássio.

Este modelo entretanto, não consegue explicar a inexistência do efeito do pH nos cromatos, (Green e colab.<sup>(37)</sup> 1953) e fosfatos (Aten e colab.<sup>(5)</sup> 1952 e Apers e Capron<sup>(4)</sup> 1956).

No trabalho de revisão de Apers (Harbottle e Madoc<sup>(30)</sup> 1979) sobre os efeitos químicos de uma transformação nuclear em permanganato e outros oxianions, o autor analisa a relação entre a retenção e pH em permanganatos, como sendo devida somente à peculiaridade da química de manganês durante o procedimento analítico. O pseudo efeito do pH foi atribuído parcialmente à variações do coeficiente de adsorção de íons manganoso em superfícies sólidas e estes efeitos foram confirmados por Benes e Garba (1966)<sup>(10)</sup> e Roy e colab. (1973)<sup>(64)</sup>.

#### I.B.1.b. Modelo das colisões elástica e inelástica

O modelo apresentado por Libby<sup>(41)</sup> (1947) e desenvolvido por Miller e colab.<sup>(54)</sup> (1950) propõe que as reações de reformação resultem de choques elásticos e inelásticos dos átomos de recuo com átomos ou com as moléculas do meio. Inicialmente, quando a energia do átomo recuado é da ordem de 100 eV, este sofre colisões elásticas com os outros átomos, transferindo parte de sua energia e quando esta colisão for frontal ocorrerá a substituição dos átomos inativos por átomos radioativos.

Posteriormente, quando a energia do átomo de recuo for da ordem da energia de ligação, este passará a colidir com moléculas, provocando a sua fragmentação. Após perder parte de sua energia o átomo de recuo poderá reagir com um ra

dical formado, reformando a molécula original, desde que sua energia seja tal a não permitir seu escape da barreira formada pelas moléculas vizinhas.

Como a energia de barreira é maior nos sólidos do que nos líquidos e gases, este modelo explica o fato de que retenções são maiores para sólidos, seguidas de líquidos e gases.

Do ponto de vista físico o recuo conduziria a fu são de uma zona muito pequena, da ordem de alguns angstroms de tal forma que o átomo de recuo e fragmentos permaneceriam "congelados" após o resfriamento.

Esse modelo foi proposto por Libby por meio de estudos com haletos de alquila, entretanto não consegue explicar a igual retenção do  $\text{CHBr}_3$  e  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$  encontrados por Miller e Dodson<sup>(53)</sup> (1950). Pelo modelo proposto por Libby a retenção deveria ser menor no  $\text{C}_6\text{H}_6\text{Br}$  devido à menor concentração de Bromo.

Este modelo também não explica o efeito da dimi nução na retenção causada pela adição de pequenas quantidades de bromo aos haletos de alquila conforme observado por Willard<sup>(81)</sup> (1953).

Este autor propôs o modelo de fragmentação caôti ca segundo o qual o átomo de recuo perde sua energia através de colisões inelásticas com as moléculas vizinhas provocando a fragmentação molecular, formando radicais livres ao longo de sua trajetória.

Após termalização do átomo de recuo, este poderá reagir com os radicais formados ao longo de sua trajetória, num processo térmico.

Segundo este modelo a função do bromo no exemplo

anterior seria o de entrar em competição com o átomo de recuo nas reações térmicas.

Entretanto, o modelo Willard não consegue fazer qualquer previsão quanto à natureza das diferentes espécies formadas.

#### 1.B.1.c. Modelo da zona quente

Harbottle e Sutin<sup>(35)</sup> (1958) tentaram explicar os fenômenos associados ao recuo nuclear a partir de uma teoria física, contrário aos modelos puramente químicos até então discutidos.

Este modelo baseia-se no conceito de "deslocamento atômico" o qual foi desenvolvido para explicar os danos provocados por radiações em sólidos.

Segundo Harbottle, o átomo de recuo provoca diversos deslocamentos, durante o processo de resfriamento, utilizando em cada um deles 25 a 50 eV de sua energia. Estes deslocamentos aquecem uma diminuta zona da rede cristalina, até provocar a fusão desta. Uma região reticular contendo cerca de 1.000 átomos com um raio de 1 a 2 nm, permanece fundida por cerca de  $10^{-11}$  segundos.

Durante este período podem ocorrer diversas reações químicas entre elas; substituição de um átomo de recuo por um átomo inativo, em uma molécula vizinha.

Se estas reações não se completarem durante o tempo de permanência da zona quente, os fragmentos serão "congelados" com o seu resfriamento e poderão participar das reações posteriores (recozimento).

Este modelo trata a retenção e o processo de re-

cozimento do modo qualitativo, não explicando porque, mesmo envolvendo um grande número de moléculas que sofreram danos acentuados, a retenção é favorecida.

#### I.B.1.d. Modelo da desordem

O modelo da desordem proposto por Muller<sup>(55,56)</sup> (1964 e 1967) é baseado nas observações e cálculos de Viner-yard<sup>(79)</sup> (1961). De acordo com este modelo, o átomo de recuo com energia de 100 eV perde sua energia rapidamente percorrendo distâncias de alguns espaçamentos interatômicos. O dano provocado no cristal é pequeno, pois apenas alguns átomos trocam de posição com os átomos vizinhos deixando-os em posição intersticial, e este processo de dissipação de energia não envolve a formação de um estado intermediário fundido.

O átomo se deslocaria com uma certa energia seguindo uma direção definida. De acordo com os cálculos feitos, o valor de 25 eV para a energia de deslocamento é na realidade um valor mínimo, pois esta energia depende da direção reticular segundo o qual o deslocamento ocorre: 25 eV para a direção  $\langle 100 \rangle$ , 25 a 30 eV para  $\langle 110 \rangle$  e cerca de 85 eV para  $\langle 111 \rangle$ .

Uma das maneiras de dissipar a energia seria através de "focussos". Os átomos ao longo do retículo se comportam como bolas de bilhar em fila em contato um com o outro. Uma colisão direta ao longo desta linha deixa todas as bolas na sua posição original, exceto o último, o qual é deslocado. A presença de um defeito cristalino nesta fileira pode provocar a interrupção deste processo, caso contrário as colisões prosseguirão até que a energia seja totalmente dissipada. O al-

cance destas colisões chega a ser até cem vezes a distância interatômica.

A formação de "focusson" poderia explicar a retenção primária. Após a sua termalização, o átomo de recuo estará numa nova vizinhança podendo ter o caracter de um composto químico. Por dissolução do cristal, este composto pode permanecer intato ou reagir quimicamente com o solvente. O átomo de recuo, pode também, no final de sua trajetória, encontrar-se num estado metaestável; o átomo nesta ação forma com o meio, segundo Muller, um "centro de desordem". Estes átomos podem se constituir em formas separáveis ou reformar a molécula original por recozimento.

#### I.B.1.e. Modelo dos três domínios

Yoshihara e Yang<sup>(87)</sup> (1969) estudando os efeitos químicos de diferentes tipos de transformações nucleares na  $\alpha$  e  $\beta$  ftalocianina de zinco, verificaram que a retenção decresceu com o aumento da energia de recuo e manteve-se constante quando esta energia foi de  $10^3 - 10^6$  eV.

Yoshihara e colab.<sup>(85,89,86,88)</sup> (1970a, 1970b, 1972, 1977) estudando a relação entre a retenção inicial e a energia de recuo nos diferentes compostos complexos de In-EDTA e de Lu-EDTA, observaram que os respectivos rendimentos das espécies de recuo nestes compostos em energia abaixo de 60 e 40 eV, respectivamente, foram próximas de zero e cresceram abruptamente até 150 e 100 eV mantendo-se constante com o aumento da energia de recuo.

Os autores definiram a "appearance energy" como sendo a energia necessária para quebrar a ligação química en-

tre o metal e seus ligantes e para que o átomo recuado saia da "gaiola química" de grupos complexos de átomos.

Yoshihara<sup>(88)</sup> (1977) imaginou um modelo para o sistema sólido, no qual o átomo de recuo sofre danos na vizinhança do sítio de recuo, posicionando-se em termos de três domínios ou esferas concêntricas ao ponto de origem deste átomo, cada uma com um raio maior que o anterior. Fig.1. Se o átomo possui um percurso de recuo menor que  $r_1$ , ele permanece no primeiro domínio e pode recombinar-se com seus ligantes originais reformando o composto pai; se o seu percurso for maior que  $r_2$ , ele não poderá reagir com os seus ligantes originais e provavelmente não será detectado na forma do composto pai. No domínio intermediário ( $r_2 - r_1$ ), o átomo de recuo poderá recombinar-se com seus ligantes iniciais, reformando a molécula original ou sua interação com outros fragmentos será possível. A reformação, neste caso, talvez só ocorra por meio de um processo de difusão, induzido, por exemplo, por um tratamento após irradiação.

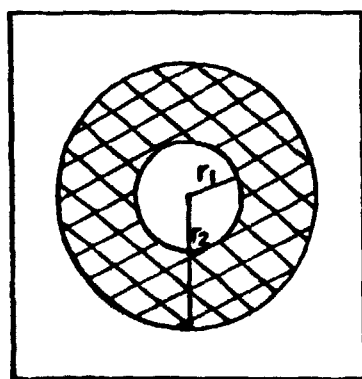


FIGURA 1 - Esquema do modelo de três domínios



Dos resultados experimentais obtidos esses pesquisadores verificaram que a relação entre a retenção e a energia de recuo é afetada pela natureza dos compostos complexos analisados, provavelmente pela força de ligação entre o metal e os ligantes como um dos fatores mais importantes.

### I.B.2. Reformação das ligações químicas após a irradiação: recozimento

Se após a irradiação com nêutrons, as amostras forem submetidas à radiação ionizante (Williams<sup>(82)</sup>, 1948; Maddock e colab.<sup>(49)</sup> 1963; Machado e colab.<sup>(43)</sup>, 1964; Vargas<sup>(74)</sup>, 1964; Collins e Harbottle<sup>(22)</sup>, 1964; Baumgartner e Maddock<sup>(8)</sup>, 1968); calor (Green e Maddock<sup>(29)</sup>, 1949); Claridge e Maddock<sup>(15)</sup>, 1963; Collins e Harbottle<sup>(21)</sup>, 1964); radiação ultravioleta (Machado e colab.<sup>(43)</sup>, 1964; Vargas<sup>(74)</sup>, 1964); pressão (Andersen e Maddock<sup>(2)</sup>, 1963; Patil e Walawde<sup>(62)</sup>, 1980); ultra-som (Andersen e Maddock<sup>(2)</sup>, 1963); Getoff<sup>(27)</sup>, 1964) observa-se em geral um aumento na retenção.

Este fenômeno é chamado "recozimento" e ocorre devido ao desaparecimento de defeitos pré-existentes ou criados pelas reações nucleares nos sólidos.

A literatura indica que defeitos de qualquer espécie, possivelmente pré-existentes no cristal, assim como aqueles introduzidos antes da transformação nuclear, ou às vezes depois, provocam uma modificação no processo de recozimento. Baseando-se nestas observações, diversos autores propuseram que a reação de recozimento pode ocorrer pela interação de um destes defeitos com o sítio do átomo de recuo (Anderson e Maddock<sup>(2)</sup> 1963), Maddock e colab.<sup>(49)</sup> 1963, Machado e co-

lab. <sup>(43)</sup> (1964).

Dentre os defeitos normalmente encontrados ou inroduzidos em um cristal de interesse no estudo das conseq<sup>u</sup>ên<sup>ci</sup>as químicas de uma transformação nuclear estão: vacâncias, átomos ou íons intersticiais, impurezas atômicas ou iônicas no sítio reticular ou em posição intersticial, deslocamentos, elétrons livres, buracos positivos, excitons, phonons ou combinações destes defeitos primários, tais como defeito de Frenkel (vacância-interstício) defeito de Schottky (vacância positiva-vacância negativa).

Os defeitos podem ser criados por diferentes meios tais como tratamento térmico, pré irradiação, introdução de impurezas e tratamentos mecânicos (trituração, compressão).

Radiações ionizantes tais como: luz ultravioleta, raios-X, radiação gama provocam formação de elétrons livres ou buracos (Henderson <sup>(36)</sup> 1972).

Nos cristais iônicos a radiação incidente arranca do íon negativo alguns elétrons, os buracos criados pela saída destes elétrons de um sítio do cristal, produzem sempre uma carga "mais positiva" localizada neste sítio; desta forma a espécie iônica ionizada, agora positivamente carregada e cercada por vizinhos mais próximos, também carregados positivamente será deslocada para uma posição intersticial devido a força repulsiva alta. O elétron ejetado caminha dentro do cristal e pode produzir uma ionização adicional ou ser aprisionado por vacâncias aniônicas ou por outras espécies contidas na rede cristalina chamadas "armadilhas" conferindo-lhes uma carga negativa (Valery <sup>(73)</sup> 1954).

Pode-se ter impurezas com valores de cargas dife

rentes daquelas dos íons da rede cristalina. Como o princípio da eletroneutralidade deve ser obedecido, quando a impureza é um cátion de carga elétrica maior que a do cátion que compõe o retículo, esta carga pode ser compensada, dentre outros processos, por uma vacância catiônica, e neste caso a impureza será geralmente um aceitador de elétrons; alternativamente, um excesso de carga negativa, introduzidas por impurezas aniônicas presentes no retículo, pode ser compensada por vacâncias aniônicas, que são geralmente doadores de elétrons.

Durante a irradiação com nêutrons, a radiação ganha pelo seu poder ionizante provoca a formação de elétrons e "buracos" positivos que são liberados por um aquecimento posterior difundindo-se preferencialmente na direção do sítio do átomo de recuo, devido ao gradiente de potencial favorável existente perto da zona. A interação do defeito com o sítio do átomo de recuo fornece a energia de ativação suficiente para promover a reconstrução do composto pai, a partir dos fragmentos já presentes no sítio.

Experimentos realizados com cromato de potássio mostram que a introdução de defeitos antes da irradiação com nêutrons, provocam uma aceleração no processo de recozimento (Maddock e colab.<sup>(49)</sup>1963, Andersen e Maddock<sup>(2)</sup>1963, ao passo que com os acetilacetato de cobalto e de crômio, os defeitos diminuem a suscetibilidade ao recozimento.

#### I.B.2.a. Recozimento térmico

Desde que Green e Maddock<sup>(29)</sup>(1949) observaram o fenômeno do recozimento térmico em sólidos ativados com nêutrons térmicos, tais reações tem sido estudadas extensivamen-

te com a finalidade de elucidar o mecanismo do processo de reformação das ligações químicas que seguem a captura de nêutrons.

O recozimento térmico pode ser feito por tratamento isotérmico ou isôcrono da amostra e tem sido estudado em muitos sólidos inorgânicos e alguns orgânicos.

O recozimento isotérmico consiste de uma série de reações rápidas e lentas à temperatura constante. O valor da retenção começa a nível de retenção inicial passa por uma região de reações rápidas e em seguida passa por uma região de reações lentas chamadas de "pseudo-plateau". Em alguns casos a retenção atinge um valor constante o que indica que a etapa do processo se completou.

O recozimento isôcrono se caracteriza por medidas da mudança de retenção com a temperatura em um período de tempo fixo- Na realização deste tipo de experimentos verificou-se aumento de retenção de formações de "pseudo-plateau" seguindo a ocorrência de uma série de processos independentes semelhantes aqueles encontrados no recozimento isotérmico.

Muitos sistemas irradiados mostram recozimento por aquecimento, porém já se observou que ele pode ocorrer em temperaturas baixas (Veljkovic e Harbottle<sup>(75)</sup>1961).

Reações de recozimento, algumas vezes, ocorrem em uma etapa simples (Yoshihara e Harbottle<sup>(84)</sup>1963, Maddock e colab.<sup>(48)</sup>1964) e outras vezes elas ocorrem, aparentemente, em um seqüência, sugerindo que os ligantes são anexados um a um (Raucher e Harbottle<sup>(63)</sup>1957, Saito e colab.<sup>(65)</sup>1962).

Uma característica interessante da reação de recozimento é a sua especificidade. Se um isômero cis de um complexo é irradiado e depois submetido ao aquecimento, a reformação das ligações resulta no isômero cis radioativo. (Zuber

e colab.<sup>(90)</sup> 1960 e Bonte e Martin<sup>(11)</sup> 1977.

Alguns estudos indicam que o recozimento térmico é sensível à atmosfera usada durante o tratamento pós irradiação. Por exemplo, as retenções obtidas no acetilacetato de cobalto (Nath e colab.<sup>(59)</sup> 1964 e Machado<sup>(44)</sup> 1968) e na ftalocianina de cobalto (Scanlon e Collins,<sup>(66)</sup> 1971) em atmosfera de oxigênio são menores que aquelas verificadas em atmosfera de nitrogênio, hélio ou em vácuo.

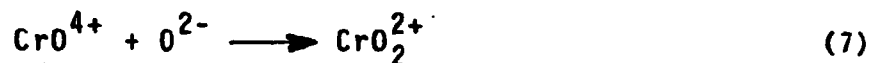
Vários modelos tem sido proposto para interpretar o recozimento térmico em compostos irradiados com nêutrons, entre eles o modelo da recombinação de pares e modelo envolvendo espécies eletrônicas.

#### I.B.2.a.1. Modelo de recombinação de pares correlatos

No caso de cristais complexos geralmente estudados a vacância é considerada como sendo um fragmento ou uma espécie química capaz de reagir com o átomo de recuo intersticial. Os modelos propostos para o mecanismo de recozimento térmico são baseados na recombinação de pares de átomo intersticial-vacância. (Brown e colab.<sup>(13)</sup> 1953; Harbottle e Sutin<sup>(34)</sup> 1959). Algumas vezes considera-se que os intersticiais são móveis e que as vacâncias funcionam como armadilhas, outras vezes as vacâncias são móveis. Para os cristais monoatômicos diz-se que ocorre recozimento quando uma deformação elástica na rede do cristal resulta num gradiente de potencial que diminui a barreira da energia de movimento de espécies dentro do retículo. Isto permite a mudança de posição do átomo intersticial da sua posição inicial em direção à vacância mais próxima. Este tratamento embora satisfatório para o recozimen

to de metais, não é válido para a maioria dos sólidos iônicos ou moleculares.

Maddock e de Maine<sup>(45)</sup> (1956) propuseram que a combinação dos pares intersticiais-vacância seja devida à atração eletrostática e sugeriram que a reação de recozimento nos cromatos é:



onde os íons  $\text{O}^{2-}$  são móveis e estão a uma distância  $x$  da espécie  $\text{CrO}^{4+}$ . Se a posição do íon  $\text{O}^{2-}$  é muito próxima de  $\text{CrO}^{4+}$  não há uma separação razoável entre elas e a recombinação ocorre, induzida por uma forte atração entre elas, imediatamente após o resfriamento do átomo de recuo.

Se a distância entre os  $\text{CrO}^{4+}$  e  $\text{O}^{2-}$  for maior, os íons  $\text{O}^{2-}$  se difundirão, por ação do calor, na direção dos íons  $\text{CrO}^{4+}$  sofrendo recombinação.

Maddock, mostrou que há uma relação linear entre a retenção atingida após um determinado tempo de aquecimento e o inverso da temperatura absoluta.

Esta relação conhecida como lei Maddock mostrou ser aplicável a vários sistemas estudados (Maine e colab.<sup>(50)</sup> 1957, Appers<sup>(3)</sup> 1959, Maddock e Vargas<sup>(46)</sup> 1960) mas não se aplicaram ao acetilacetato de cromo e de cobalto (Sankar e colab.<sup>(70)</sup>), 1960, e Vargas<sup>(74)</sup> 1964, Machado e colab.<sup>(43)</sup>, 1964, Machado<sup>(44)</sup> (1968) e também não explicou a influência de defeitos no recozimento de cromatos e acetilacetato de cobalto e de cromo.

### I.B.2.a.2. Modelo envolvendo espécies eletrônicas

Este modelo foi inicialmente proposto por Nath<sup>(58)</sup> (1966) na tentativa de explicar um mecanismo de troca isotópica provocada pelo aquecimento observado nos compostos tais como o cromato de potássio (Collins e colab.<sup>(19)</sup> 1965) e o acetilacetato de cobalto (Nath<sup>(58)</sup> 1966) e porque na ausência de atmosfera de oxigênio durante a irradiação do complexo de cobalto aumentava a suscetibilidade ao recozimento (Nath e colab.<sup>(59)</sup> 1964).

Nath supôs que o aquecimento do composto irradiado provoca a promoção de elétrons da banda de valência ou dos níveis doadores para a banda de condução, que pode reagir com um átomo de recuo radicativo. A espécie assim formada terá energia suficiente para sofrer troca isotópica com um átomo inativo de uma molécula vizinha reformando a molécula original.

O efeito da atmosfera de oxigênio supõe que os elétrons são capturados pelas moléculas de oxigênio adsorvidas na superfície do cristal.

Num trabalho de revisão bibliográfica, Collins e colab.<sup>(20)</sup> (1979) mostram que no modelo envolvendo espécies eletrônicas, as espécies incitadoras são pequenas e leves, com alta mobilidade no cristal tais como elétrons, buracos (holes) e excítons. Como estas espécies podem difundir com relativa facilidade, sem necessidade da aplicação de energia alta, a cinética do recozimento dependerá da presença de defeitos no cristal que aprisionam estas espécies móveis em armadilhas. Os tratamentos pós-irradiação podem liberar estas espécies móveis das armadilhas, as quais difundem-se no sólido e estas,

ao chegarem nos sítios dos átomos de recuo, ativam a reformação do composto pai.

Se a espécie móvel for um elétron, a presença, no sólido, de defeitos capazes de competirem com o átomo de recuo na captura de elétrons diminuirá a suscetibilidade ao recozimento, como foi observado em estudos com acetilacetato de cromo e cobalto (Vargas<sup>(74)</sup> 1964), (Machado e colab.<sup>(43)</sup> 1964 e Machado<sup>(44)</sup> 1968). A diminuição da suscetibilidade ao recozimento, pela presença de oxigênio e outros gases capazes de capturar elétrons, também estão de acordo com a proposição de que as espécies incitadoras do processo são elétrons. (Nath e colab.<sup>(59)</sup> 1964, Verkateswarlu e Kishore<sup>(77)</sup> 1971).

Outra espécie móvel proposta é o exciton, uma espécie excitada eletronicamente que quando chega ao sítio do átomo de recuo deposita sua energia provocando ativação do processo de recozimento pela recombinação de fragmentos ou pela reação com compostos vizinhos inativos (Dimotakis e Stamouli<sup>(26)</sup> 1968; Sankar<sup>(68)</sup>, 1968, Venkateswary<sup>(76)</sup>, 1969).

Uma outra classe de espécie incitadora é a dos "buracos". Elas são entidades oxidantes que chegando ao sítio do átomo de recuo o oxidam, podendo fornecer energia suficiente para provocar reação entre o átomo de recuo, oxidado e os fragmentos vizinhos (Collins e colab.<sup>(19)</sup> 1965, Bellindo e Wiles<sup>(9)</sup> 1969, Jesus e colab.<sup>(40)</sup> 1979).

#### 1.B.2.b. Recozimento por radiação

O recozimento por radiação consiste na exposição da amostra, após ativação nuclear, à radiação gama, elétrons ou partículas pesadas. Geralmente o efeito observado é um au-



mento da retenção do composto.

Williams<sup>(82)</sup> (1948) foi o primeiro pesquisador a registrar um exemplo de recozimento induzido por radiação ionizante. Ele verificou que a retenção de antimônio radioativo produzido por ativação com nêutrons de pentafluoreto de antimônio e fluoantimoniato de amônio aumentou com o tempo de ativação neutrônica. Efeitos semelhantes foram observados desde então com muitos compostos, tais como bromatos (Boyd e colab.<sup>(12)</sup> 1968) Cobble e Boyd<sup>(17)</sup> 1952) cromatos (Cleary e colab.<sup>(16)</sup> 1952, Green e colab.<sup>(30)</sup> 1953, Harbottle<sup>(32)</sup> 1954, e Maddock e colab.<sup>(43)</sup> 1963), clororetrato de potássio (Apers<sup>(3)</sup> 1959) e acetilacetato de cobalto e de crômio (Vargas<sup>(74)</sup> 1964, Machado e colab.<sup>(43)</sup> 1964) e fosfatos (Claridge e Maddock<sup>(15)</sup>, 1963).

Vargas<sup>(74)</sup> 1964) estudando minuciosamente o recozimento por radiação (raios gama, luz ultravioleta e luz de sódio) no acetilacetato de cobalto e de crômio, apresentou argumentos que indicam ser a excitação e não a ionização o mecanismo responsável pelas reações de recozimento. A excitação se propaga pela rede cristalina até que encontrando uma imperfeição descarrega sua energia; esta imperfeição pode ser um átomo de recuo que recebendo a energia de excitação terá condições de reagir com os fragmentos próximos, reconstituindo a molécula original. Outra observação de Vargas é que o recozimento por radiação é inibido pela presença de defeitos introduzidos nos cristais porque eles entrarão em competição com o átomo de recuo na dissipação de excitação.

#### OBJETIVO:

Como foi visto anteriormente, o estudo das consequências químicas do recuo nuclear iniciou-se com haletos de

alquila e outros compostos orgânicos.

Posteriormente, a atenção de pesquisadores voltou-se para os compostos inorgânicos que são mais resistentes ao calor e à radiação e atualmente os quelatos de elementos de transição vem apresentando interesse crescendo devido à facilidade analítica resultante da diferença de propriedades físico químicas entre a molécula original e os fragmentos formados na irradiação.

Além das investigações sobre os efeitos químicos das transformações nucleares, houve, a partir dos trabalhos de Szilard-Chamers<sup>(72)</sup> (1934) interesse no estudo da preparação de isótopos radioativos com alta atividade específica. Assim, há cerca de 30 anos o  $^{51}\text{Cr}$  com alta atividade específica tem sido obtido por irradiação do cromato de potássio com nêutrons, procedendo-se em seguida à separação química do Cr(III) da massa de Cr(VI) do alvo. Assim o crômio é usado na medicina nuclear para aplicação "in vitro" e na Hidrologia.

O  $^{64}\text{Cu}$  tem sido produzido com atividade específica alta por irradiação da ftalocianina de cobre (IAEA<sup>(37)</sup> 1971).

Este processo de produção de radioisótopos com atividade específica alta, pela ruptura de ligações químicas, induzidas por transformações nucleares foi usado para o  $^{82}\text{Br}$ ,  $^{59}\text{Fe}$ ,  $^{203}\text{Hg}$  e outros.

Essas técnicas são importantes para países que possuem somente reatores de baixo fluxo de nêutrons para a produção de radioisótopos.

No estudo das conseqüências químicas de recuo nuclear, os cromatos foram os compostos muito bem estudados sobretudo para explicar o recozimento em compostos inorgânicos e propor modelos para o fenômeno. Modelos propostos para ex-

plicar o recozimento em cristais moleculares resultaram de estudos em acetilacetato de cobalto e do cromo.

Neste trabalho, escolheram-se os compostos N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e a N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre por não terem sido estudados no campo da química de recuo.

O trabalho tem por objetivo dar uma contribuição aos estudos dos efeitos químicos da reação  $(n,\gamma)$  nos quelatos mencionados e verificar se eles são apropriados à obtenção do  $^{64}\text{Cu}$  com atividade específica alta. O uso do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina de cobre tem por finalidade analisar a influência do grupamento metila do anel fenila, no processo de recuo nuclear.

Os compostos foram escolhidos pelas características seguintes: a. Estabilidade térmica, o que permite estudar a grande parte das reações de reformação.

b. Compostos neutros, solúveis em solventes orgânicos, insolúveis em água o que permite definir as espécies de recuo.

c. Compostos quimicamente estáveis.

## CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

### II.1. SÍNTESE DO N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

Sintetizou-se o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre a partir da N-benzoil N-fenil hidroxilamina (Merck) e sulfato de cobre (Reagen) conforme o procedimento proposto por Shome<sup>(71)</sup> (1950).

Adicionou-se dez mililitros de ácido sulfúrico 1,08 N a 196,33 mg de sulfato de cobre pentahidratado, água destilada a 800 mL e aqueceu-se até a ebulição. Adicionou-se solução quente de N-benzoil N-fenil hidroxilamina (293,62 mg dissolvido em 40 mL de álcool etílico 95%) lentamente. O pH da solução foi ajustado a 4 por adição de acetato de sódio 10%. O precipitado verde amarelo foi mantido em banho de água quente a 70°C com agitação ocasional por uma hora. Filtrou-se em placa G-4 a vácuo, lavou-se com água quente e secou-se a 110°C.

### II.2. SÍNTESE DO N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

Para a preparação destes compostos houve necessidade inicial de ser sintetizada a N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina de acordo com o método proposto por Majudmar e

Das<sup>(51)</sup> (1964) e modificado por Vernon e Gunawardhana<sup>(78)</sup> (1978).

Misturou-se ortonitrotolueno (47 mL) com água (400 mL) e cloreto de amônio (25g) com agitação vigorosa. Aqueceu-se a mistura a 45°C e adicionou-se zinco pulverizado (59g) em velocidade tal que a temperatura manteve-se em 60-65°C. Após a adição do zinco, continuou-se a agitação por mais 15 minutos.

Filtrou-se a mistura quente (50°C) para remoção do óxido de zinco e lavou-se com água quente. O filtrado foi esfriado em banho de gelo e tornado alcalino com bicarbonato de sódio. Adicionou-se cloreto de benzoila lentamente, enquanto a solução de N-(o)toluil hidroxilamina era agitada vigorosamente e mantida alcalina com bicarbonato de sódio até que a mistura apresentasse reação negativa com reagente de Tollens. Continuou-se a agitação por uma hora e o sólido resultante foi filtrado, lavado com água e então triturado com solução de bicarbonato de sódio 10%, novamente filtrado e lavado com água. O produto sólido obtido foi dissolvido com hidróxido de amônio concentrado, filtrado e a solução amoniaca adicionou-se lentamente ácido sulfúrico diluído (1:6), esfriado no banho de gelo. Filtrou-se a N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina sólida e purificou-se por recristalização com álcool-água, obtendo-se cristais perolados.

Sintetizou-se em seguida o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre adotando-se o mesmo procedimento para N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre usando a N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina e sulfato de cobre (Reagen).

Dissolveu-se 196,32 mg de sulfato de cobre pentahidratado em dez mililitros de ácido sulfúrico 1,08 N, diluiu-se com água destilada a 800 mL e aqueceu até a ebulição. Adi

cionou-se solução quente de N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina (377,62 mg) dissolvido em 40 mL de álcool etílico 95% lentamente 10%. O pH da solução foi ajustado a 6 por adição de acetato de sódio 10%. Apareceu precipitado verde musgo o qual foi mantido em banho de água quente a 70°C com agitação ocasional por uma hora. Filtrou-se o precipitado em placa G-4 a vácuo, lavou-se com água quente e secou-se a 110°C.

### II.3. CARACTERIZAÇÃO DOS COMPOSTOS

#### II.3.1. Ponto de Fusão

Determinou-se o ponto de fusão dos compostos no sistema medidor de ponto de fusão: forno Mettler PF 51 e controlador Mettler PF 5. Os valores obtidos são apresentados na Tabela I.

#### II.3.2. Análise Elementar

Determinou-se a porcentagem de carbono, hidrogênio e nitrogênio nos compostos preparados, por micro análise (Elemental Analyser Perkin-Elmer-240) e de cobre por absorção atômica (Espectrômetro de Absorção Atômica modelo 500 acoplado a forno de grafite Perkin-Elmer e lâmpada de cátodo oco de cobre). Os resultados obtidos nas análises elementares, assim como as suas fórmulas moleculares são apresentados na Tabela I.

TABELA I

## ANÁLISE ELEMENTAR E PONTO DE FUSÃO

FÓRMULA MOLECULAR	% N	% C	% H	% Cu	P. F.
$C_{14}H_{13}O_2N$	6,83 (6,21)	74,20 (74,08)	6,16 (5,72)	- -	107,0°C
$(C_{13}H_{10}O_2N)_2Cu$	5,67 (5,74)	65,58 (63,99)	4,98 (4,13)	13,50 (13,03)	198,3°C
$(C_{14}H_{12}O_2N)_2Cu$	5,70 (5,43)	65,11 (65,17)	4,98 (4,69)	12,80 (12,34)	196,1°C

Os números entre ( ) referem-se aos valores teóricos:

$C_{14}H_{13}O_2N$  : N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina

$(C_{13}H_{10}O_2N)_2Cu$  : N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre

$(C_{14}H_{12}O_2N)_2Cu$  : N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre

### II.3.3. Espectrometria de Ressonância Magnética Nuclear

Traçaram-se os espectros de ressonância magnética nuclear da N-benzoil N-fenil hidroxilamina (Merck) e da N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina (sintetizado) no espectrômetro Varian T-60 usado como solvente e clorofórmio deuterado.

Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 2 e 3. Verifica-se no primeiro espectro somente prótons de anel aromático e no segundo, prótons de radical metila (3 prótons) além de prótons do anel aromático (9 prótons).

### II.3.4. Espectrometria de Absorção no Infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho dos agentes ligantes e dos complexos de cobre foram obtidos no espectrômetro Perkin-Elmer modelo 683B, em pastilhas de KBr, no intervalo de  $200-4000\text{ cm}^{-1}$ .

Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 4, 5, 6 e 7.

Por causa da complexidade dos espectros, não se identificaram todas as bandas analisando apenas aquelas mais características por comparação dos espectros dos ligantes com os seus respectivos complexos de cobre. Os dados espectrais do infravermelho dos ligantes assim como dos complexos estão na Tabela II.

O espectro infravermelho N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina sintetizada confere com o Standar Spectra<sup>(57)</sup> (Sadler Research, 1967) apresentando a banda característica dos aromáticos dissubstituídos na posição orto ( $775\text{ cm}^{-1}$ ).



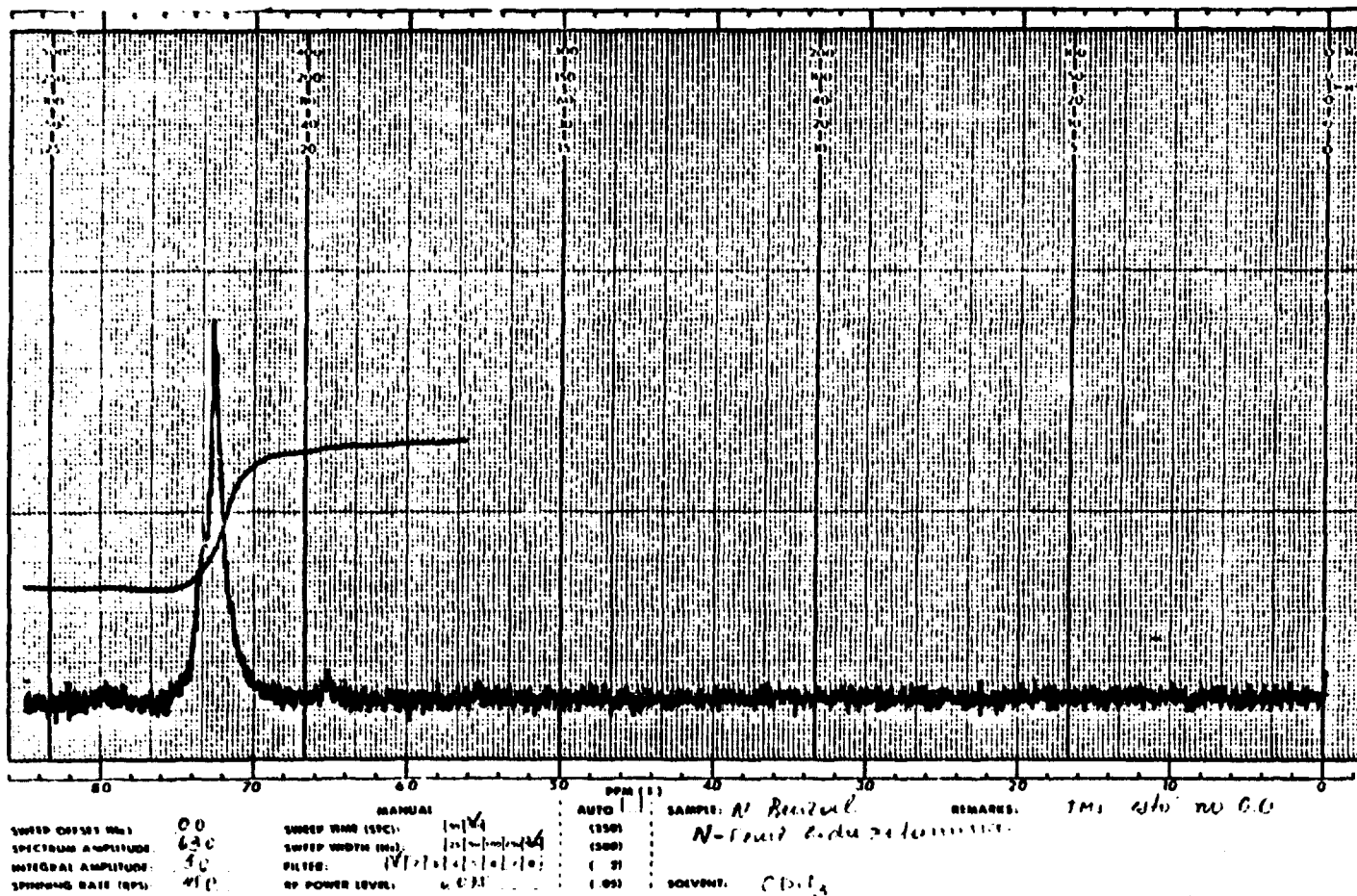


FIGURA 2 - Espectro de ressonancia magnetica nuclear da N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINA

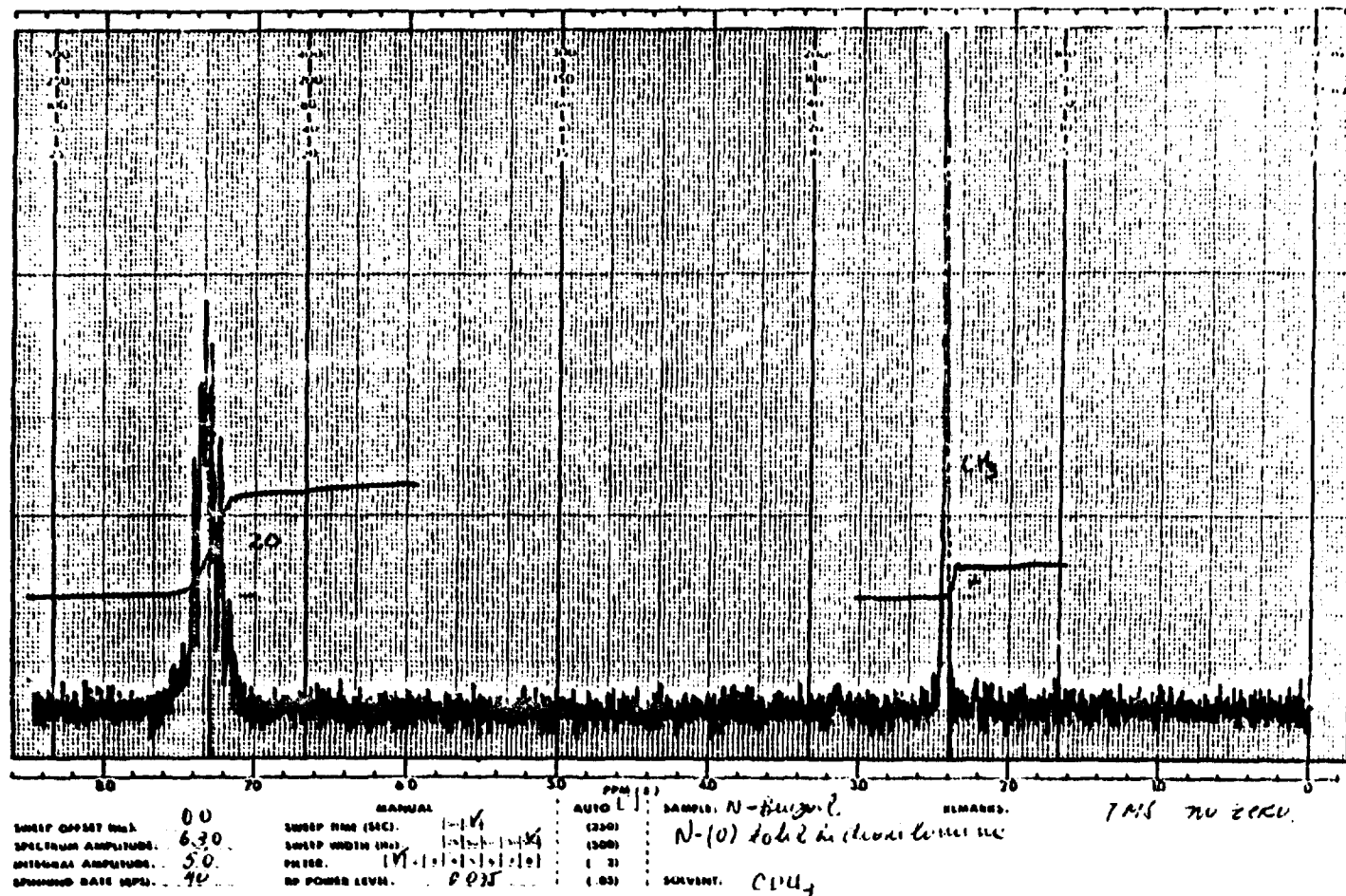


FIGURA 3 - Espectro de ressonancia magnetica nuclear da N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINA

TABELA II

ALGUMAS FREQUÊNCIAS NOS ESPECTROS DE ABSORÇÃO NO INFRAVERMELHO DOS AGENTES LIGANTES E DOS COMPLEXOS DE COBRE

COMPOSTOS	$\nu_{C=O}$	$\nu_{OH}$	$\delta_{OH}$
N-benzoil N-fenil hidroxilamina	1630 $\text{cm}^{-1}$	2880 $\text{cm}^{-1}$	1392 $\text{cm}^{-1}$
N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre	1550 $\text{cm}^{-1}$	Desapareceu	Desapareceu
N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina	1645 $\text{cm}^{-1}$	2880 $\text{cm}^{-1}$	1932 $\text{cm}^{-1}$
N-benzoil N-(o)toluil hidroxilamina de cobre	1558 $\text{cm}^{-1}$	Desapareceu	Desapareceu

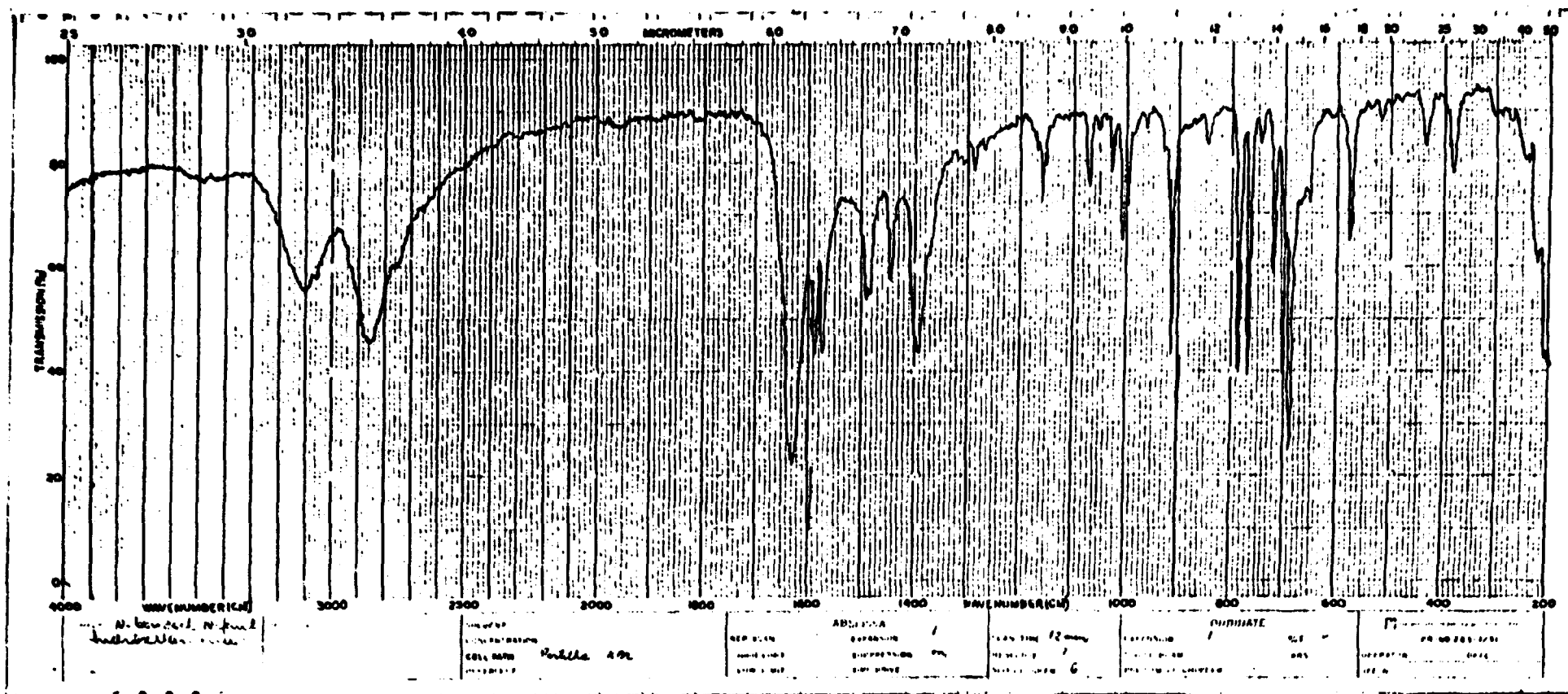


FIGURA 4 - Espectro de absorção no infravermelho da N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINA

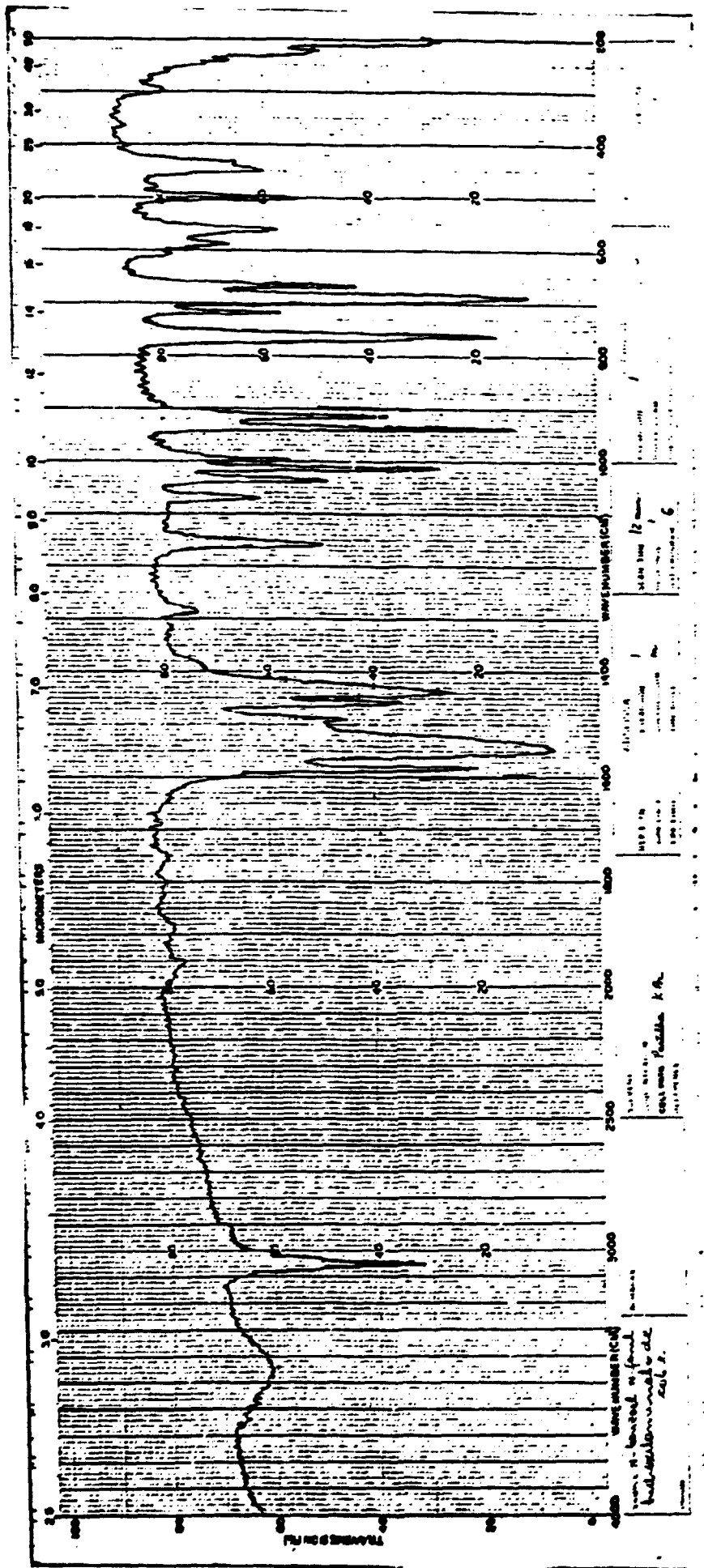


FIGURA 5 - Espectro de absorção no infravermelho do N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

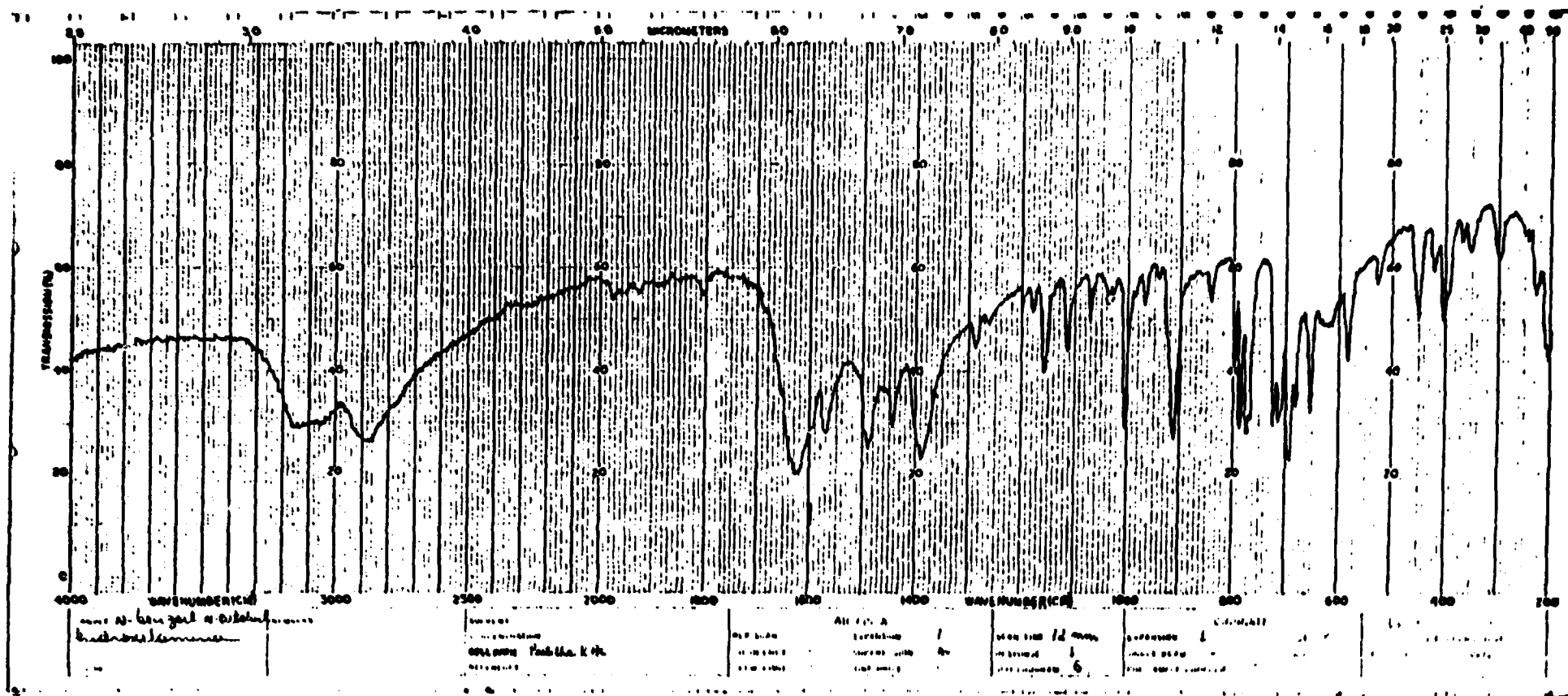


FIGURA 6 - Espectro de absorção no infravermelho da N-BENZOIL N-(o)TOLUIDIL HIDROXILAMINA

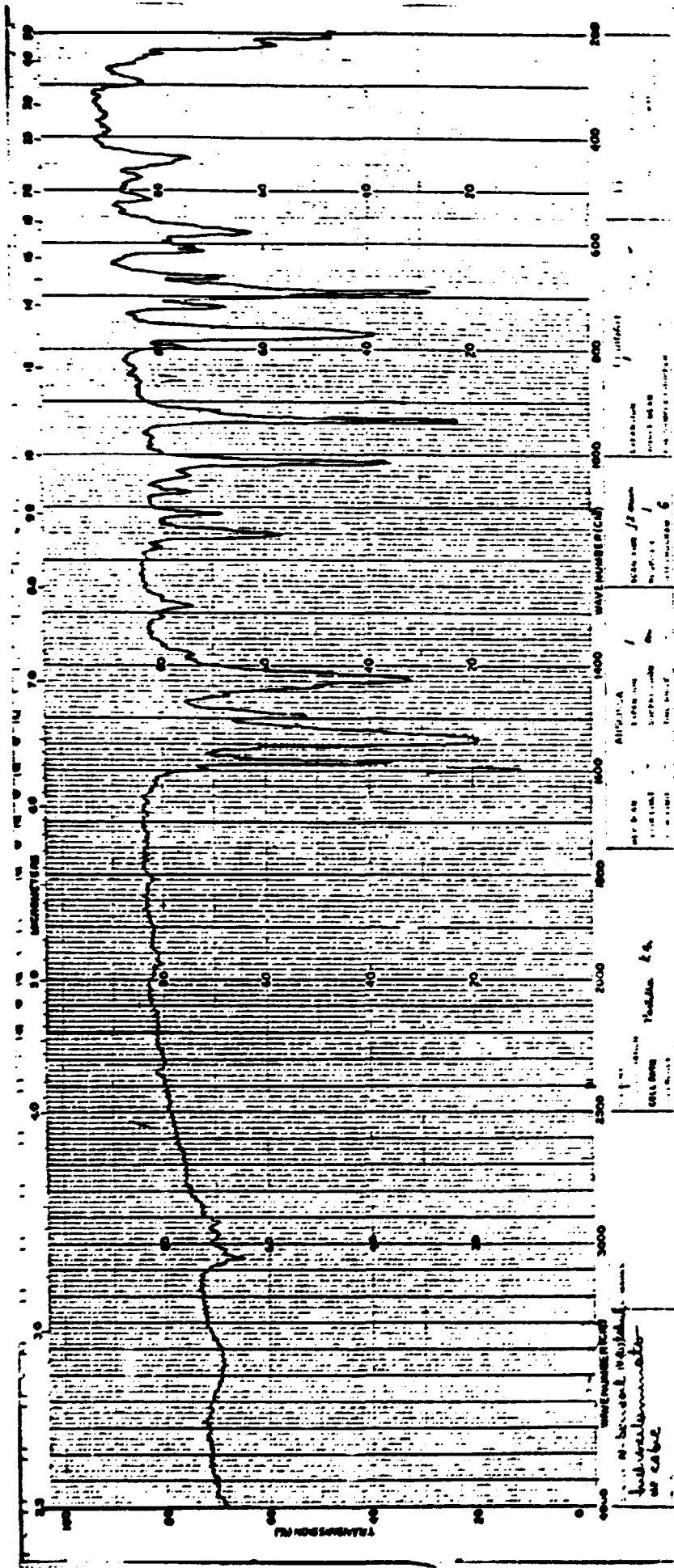


FIGURA 7 - Espectro de absorção no infravermelho do N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

Nos espectros dos quelatos de cobre verifica-se que desapareceram as bandas correspondentes à ligação OH e ocorreu um deslocamento da  $\nu_{C=O}$  para frequências menores: de  $1630\text{ cm}^{-1}$  para  $1550\text{ cm}^{-1}$  no N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e de  $1645\text{ cm}^{-1}$  para  $1558\text{ cm}^{-1}$  na N-benzoil N-(o) toluil hidroxilaminato de cobre. Isto indica que na formação do complexo, o metal deslocou o hidrogênio da hidroxilamina e está fortemente coordenado ao oxigênio da carbonila. ( $\Delta = 80\text{ cm}^{-1}$  e  $87\text{ cm}^{-1}$  respectivamente).

As fórmulas estruturais dos ligantes e dos quelatos de cobre são apresentados na Figura 8.

#### 11.3.5. Espectrometria de absorção no visível

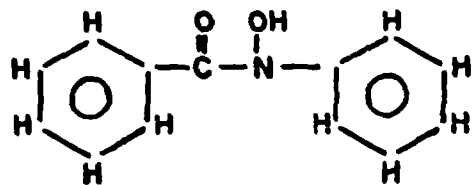
Os espectros de absorção do visível foram obtidos no espectrometro UV-VIS Perkin-Elmer-139 com soluções  $10^{-3}\text{M}$  de quelatos de cobre em clorofórmio. Nestas condições os valores do comprimento de onda da absorção máxima e a correspondente absorvidade molar do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre são 348 nm e 1480 e do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre são 338 nm e 1285.

Os espectros obtidos são apresentados nas Figuras 9 e 10.

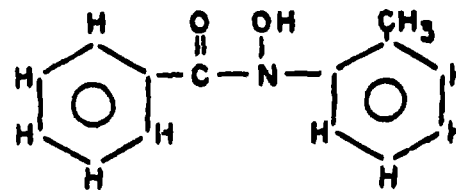
#### 11.3.6. Difração de Raios-X

Obtiveram-se os difratogramas de Raios-X pelo método do pó no difratometro comercial Rigaku-Denkí, com radiação  $K_{\alpha}$

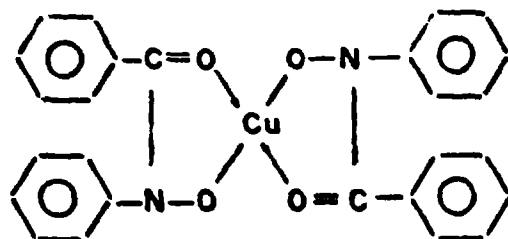




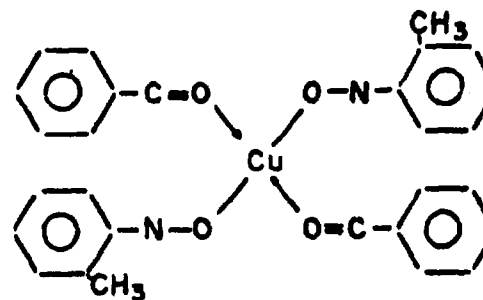
N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINA



N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINA



N-BENZOIL N-FENIL  
HIDROXILAMINATO DE COBRE



N-BENZOIL N-(o)TOLUIL  
HIDROXILAMINATO DE COBRE

FIGURA 8 - Fórmulas estruturais dos ligantes e compostos estudados

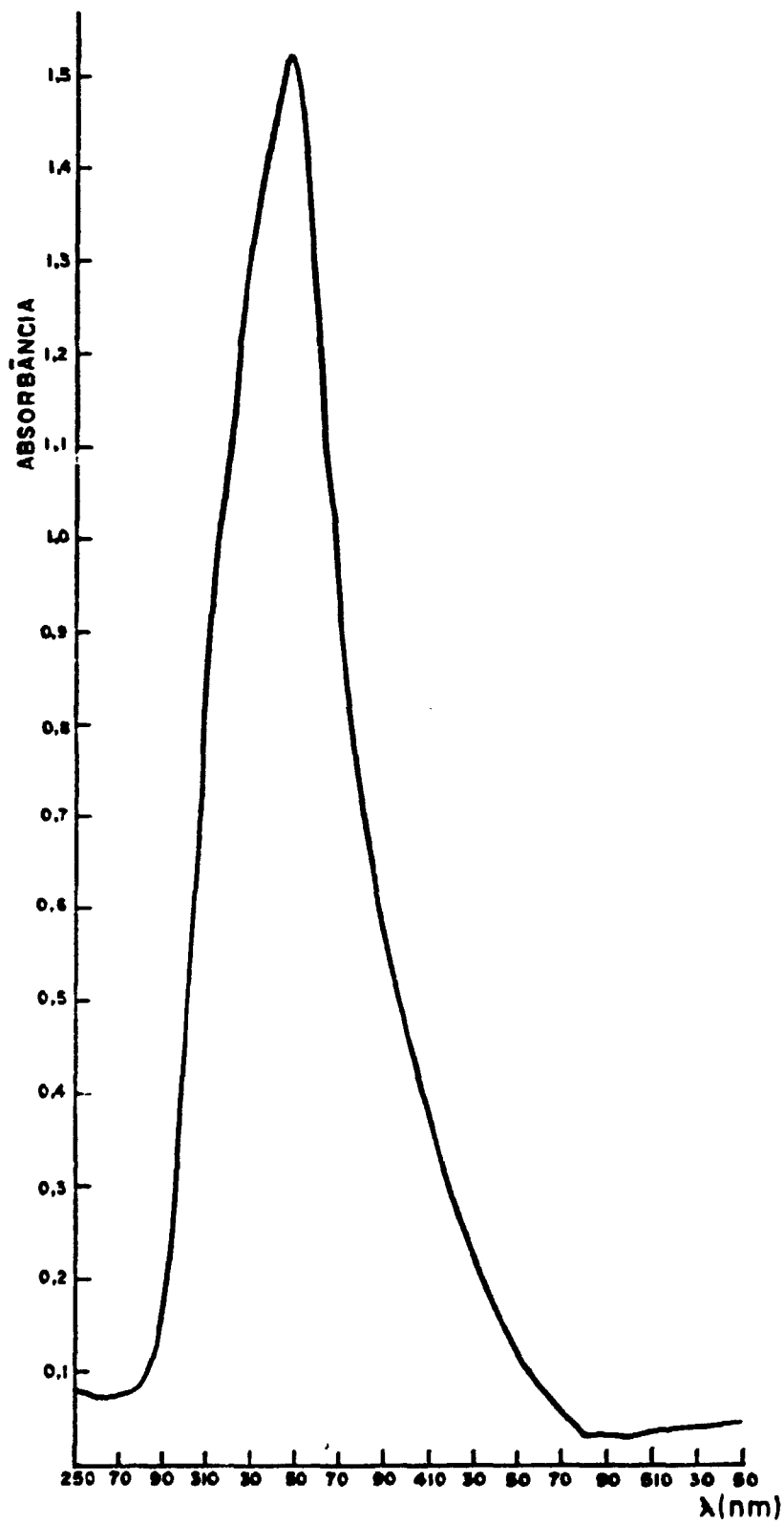


Figura 9 - Espectro de absorção na região do visível do N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

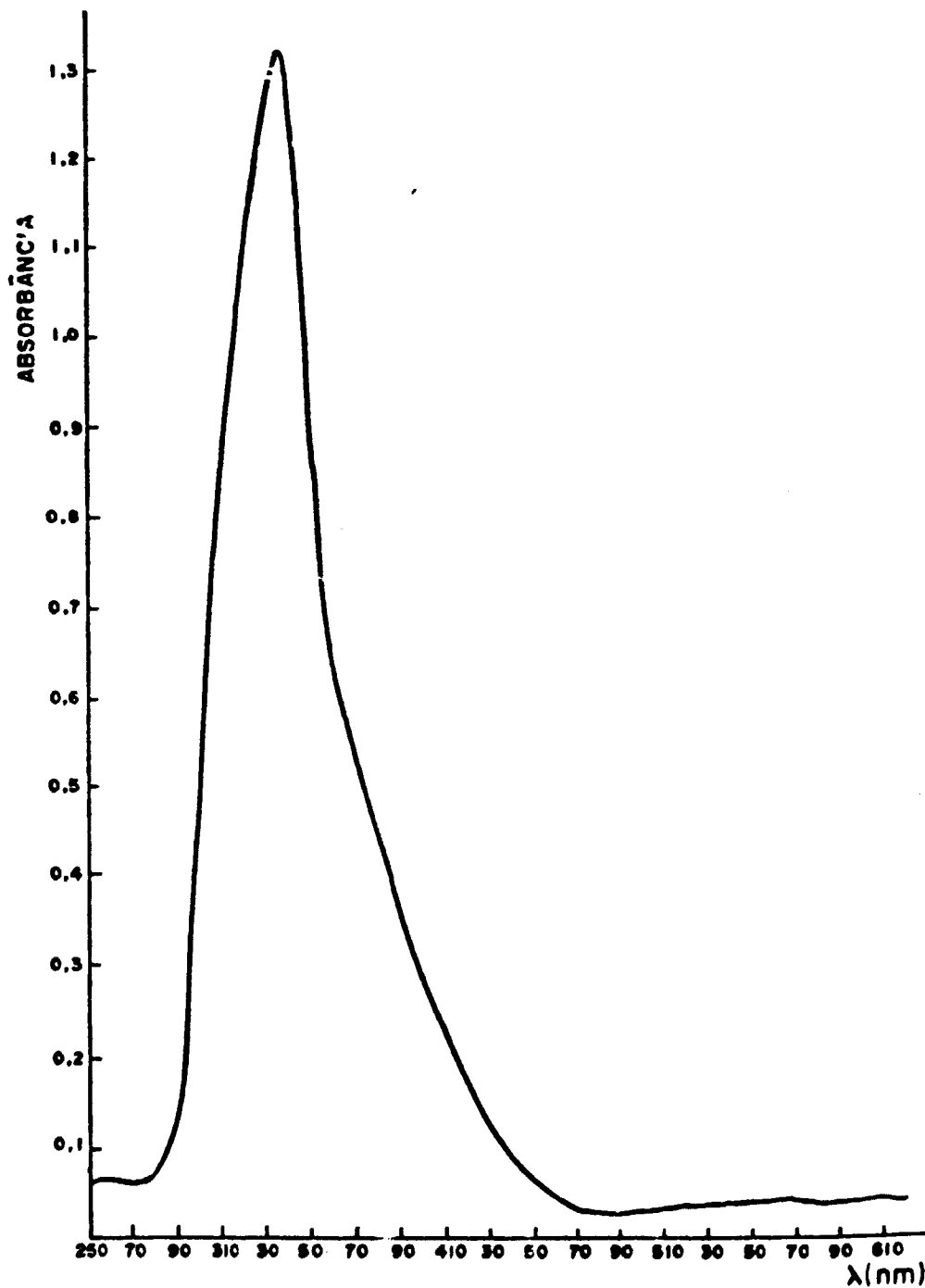


FIGURA 10 - Espectro de absorção na região do visível do N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

de cobre ( $\lambda = 1,542 \text{ \AA}$ ) e filtro de níquel.

As Figuras 11 e 12 representam os espectros de difração obtidos para os dois compostos. Nota-se que eles tem estruturas cristalinas diferentes e que o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre apresenta menor simetria que o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre.

### 11.3.7. Análise Termogravimétrica e Calorimétrica Exploratória Diferencial

Analisaram-se os compostos sintetizados traçando-se as curvas termogravimétrica (TG), termogravimétrica derivada (DTG) e a calorimétrica exploratória (DSG) no Sistema Modular de Análise Térmico, Du Pont: Analisador térmico modelo 990, Analisador Termogravimétrico, modelo 951, Célula Base, Célula Calorimétrica Exploratória Diferencial. Realizaram-se experimentos em atmosfera de nitrogênio com razão de aquecimento de  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$  até  $700^{\circ}\text{C}$ .

Os termogramas obtidos são apresentados nas Figuras 13 e 14.

As curvas termogravimétricas (TG) do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre indicam que eles sofrem decomposição nos intervalos  $190^{\circ}\text{C}$  a  $700^{\circ}\text{C}$  com perda de massa total aproximadamente de 82,9% a 85,8%.

As curvas termogravimétricas derivadas (DTG) que são a primeira derivada da curva TG, mostram uma tendência à decomposição em três fases quase que simultaneamente. Na curva DTG do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre tem-se um

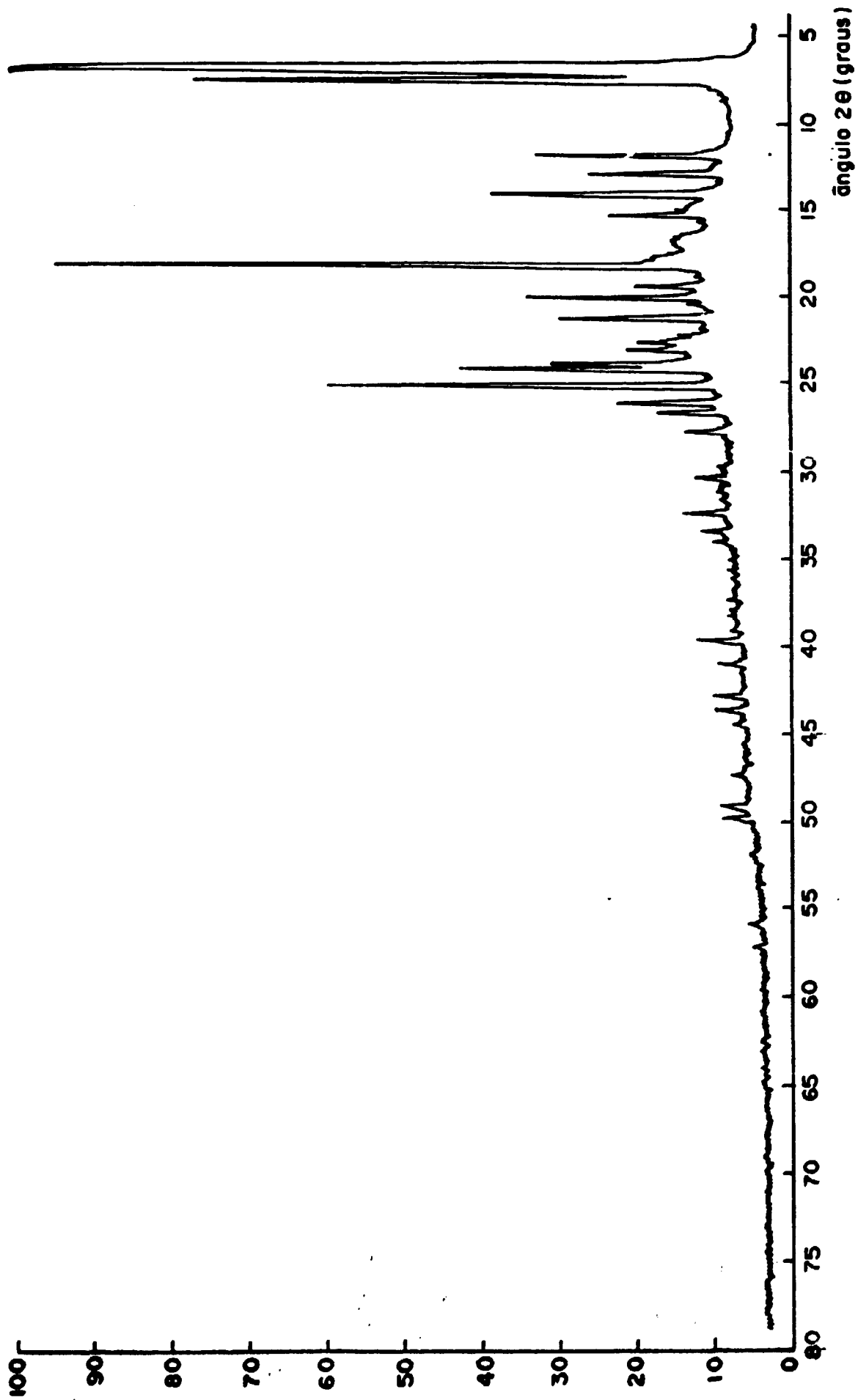


FIGURA II - Espectro de difração de Raios-X do N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

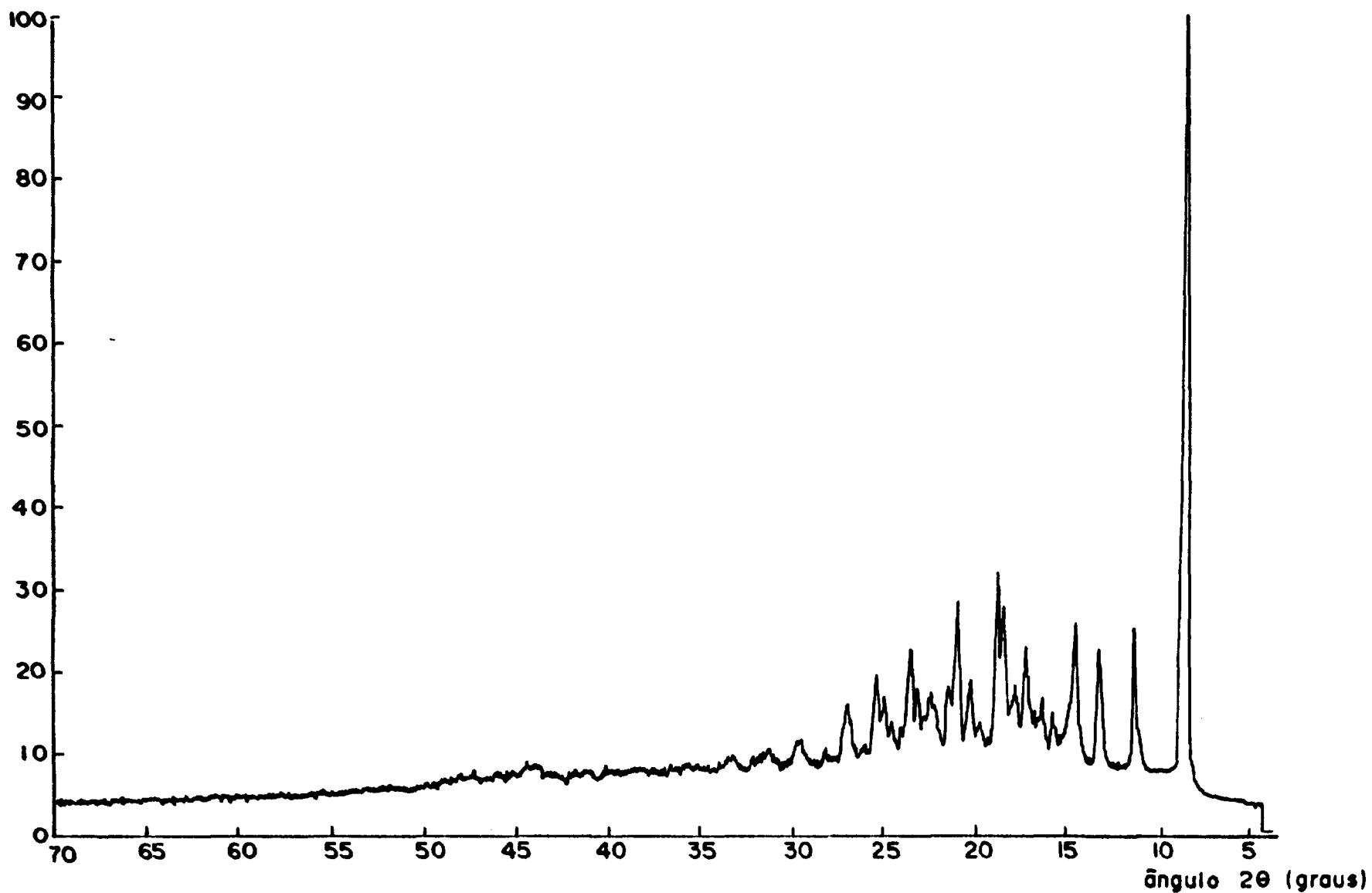


FIGURA 12 - Espectro de difração de Raios-X do N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

pico bem definido em 217<sup>0</sup>C que poderá estar mascarando outros picos da região de 230-295<sup>0</sup>C, enquanto que na curva DTG do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre tem-se um pico em 210<sup>0</sup>C que poderá também estar mascarando outros picos no intervalo de 215 - 300<sup>0</sup>C.

Analisando-se a curva calorimétrica exploratória diferencial, verifica-se que os compostos de cobre, quando aquecidos, sofrem apenas uma alteração, que corresponde à fusão deles, ocorrendo num processo exotérmico sendo que a fusão do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre ocorre em 207<sup>0</sup>C e do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre em 204<sup>0</sup>C.

#### II.4. TRATAMENTO TÉRMICO

Nos experimentos da estabilidade térmica dos compostos, do efeito do pré aquecimento e do recozimento térmico, aqueceram-se as amostras em tubos pirex mergulhados em um banho de óleo acoplado a um controlador de temperatura PI-141-79/02 CPI0-AIE cuja estabilidade foi de 0,5<sup>0</sup>C.

#### II.5. IRRADIAÇÃO COM RAIOS GAMA

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

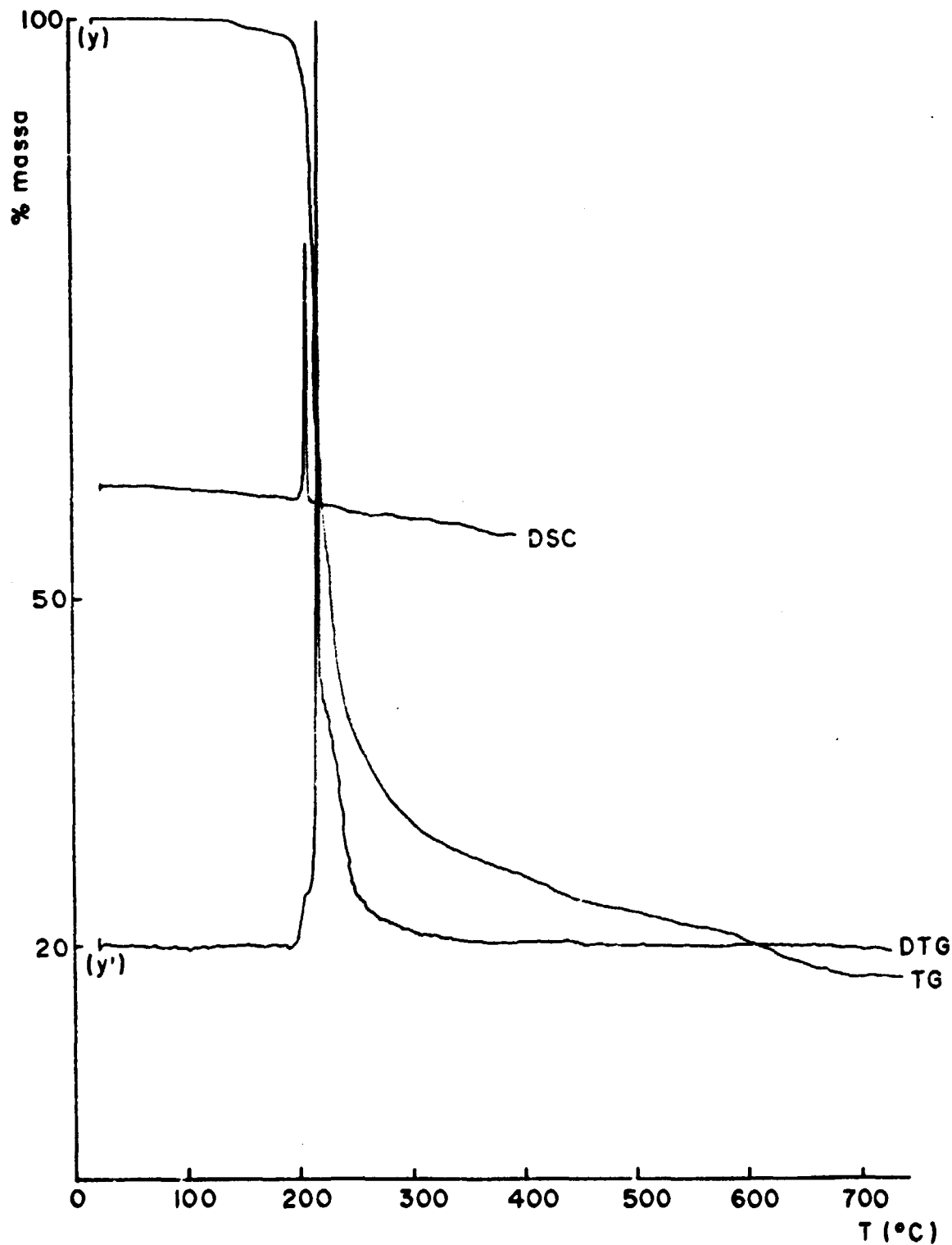


FIGURA 13 - Curvas TG, DTG e DSC do N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE



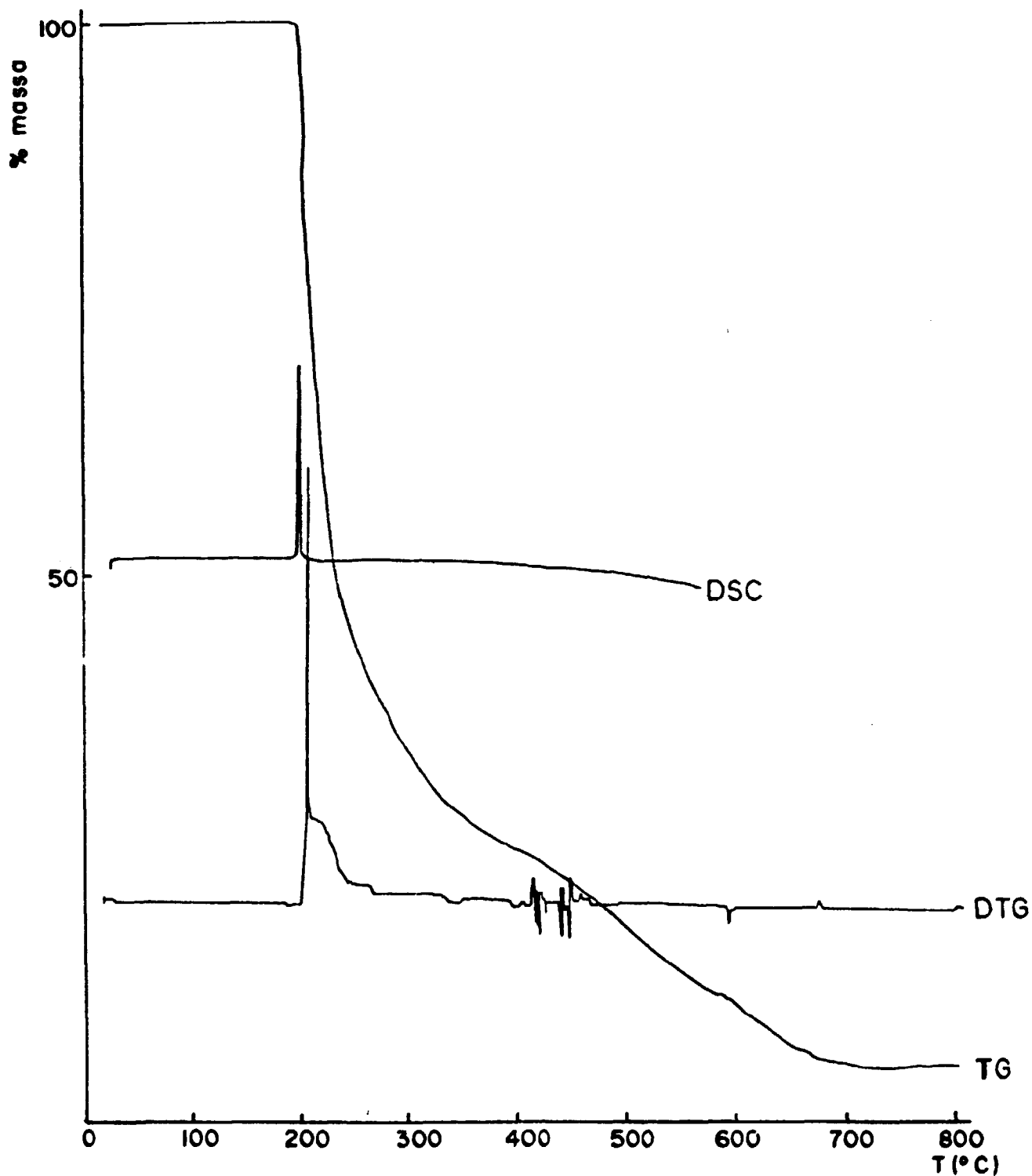


FIGURA 14 - Curvas TG, DTG e DSC do N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXIL AMINATO DE COBRE

## II.6. IRRADIAÇÃO COM NÊUTRONS

Irradiaram-se as amostras no reator nuclear IEA-R<sub>1</sub>, em fluxo de nêutrons têrmicos de  $5 \times 10^{12}$  n/cm<sup>2</sup> seg e raios gama de  $3,6 \times 10^3$  Gy/h sendo a temperatura durante as irradiações de 30-35°C.

## II.7. MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

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

## II.8 MÉTODOS ANALÍTICOS

### II.8.1. Separação de Cobre por Extração por Solvente

Dez miligramas dos compostos de cobre (aquecidas e/ou irradiadas com nêutrons) foram dissolvidas em 25 mL de clorofôrmio (Merck) e agitados com 25 mL de tampão acetato de sódio pH = 5,5 durante um minuto. Lavou-se a fase orgânica com mais 25 mL de tampão acetato pH = 5,5 com agitação de um minuto. Deixou-se em repouso por quinze minutos até completa separação das fases.

### II.8.2. 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>(38)</sup> (1967).

Tomou-se um mililitro de solução, contendo cobre e adicionou-se 40 mL de solução aquosa de EDTA dissódico (Merck) 1% e três gotas de solução alcóolica de fenolftaleína 0,1%. Agitou-se e adicionou-se gota a gota solução de NaOH (1:1) até mudança de coloração do meio. Adicionou-se três mililitros de solução aquosa 1% de dietilditiocarbamato de sódio e finalmente dez mililitros de tetracloreto de carbono (Merck).

Agitou-se vigorosamente por dez minutos e deixou-se em repouso por 15 minutos até completa separação das fases. Fez-se a leitura da fase orgânica em 435 nanometro, utilizando-se o espectrometro UV-VIS Perkin-Elmer. Traçou-se a curva padrão e determinou-se a massa de cobre da fração aquosa por extrapolação.

## II.9. INFLUÊNCIA DE "DEFEITOS" NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS DE COBRE

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

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

### II.9.1. Estabilidade Térmica dos Quelatos de Cobre

No estudo da estabilidade térmica dos compostos de cobre, aqueceram-se as amostras por uma hora, à temperatura de 130°C, 140°C, 150°C, 160°C e 170°C e também por diferentes tempos de aquecimento a 130°C, 140°C e 150°C. Avaliou-se a decomposição térmica dos compostos pela técnica de extração por solvente (item II.8.1) determinando-se o teor de cobre da fração aquosa utilizando-se o dietilditiocarbamato de sódio como agente complexante (item II.8.2).

Verificou-se que não ocorreu decomposição do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre nas condições estudadas e que o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre se decompos (resíduo negro) quando aquecido a 150°C por seis horas e a 170°C por uma hora.

### II.9.2. Radiólise dos Quelatos de Cobre

Irradiaram-se amostras na fonte de Cobalto-60 (item II.5) com doses variando de  $5 \times 10^3$  a  $3,0 \times 10^5$  Gy. Fez-se a análise da degradação dos compostos, traçando-se os espectros de absorção no visível (item II.3.5) das amostras dissolvidas em clorofórmio ( $10^{-3}$  M) no intervalo de 250-500 nanômetros. As Figuras 15 e 16 mostram os espectros dos compostos irradiados.

Comparando-se os espectros obtidos com os espectros dos mesmos compostos não irradiados com raios gama (Figuras 9 e 10) não se observou danos devido à radiólise.

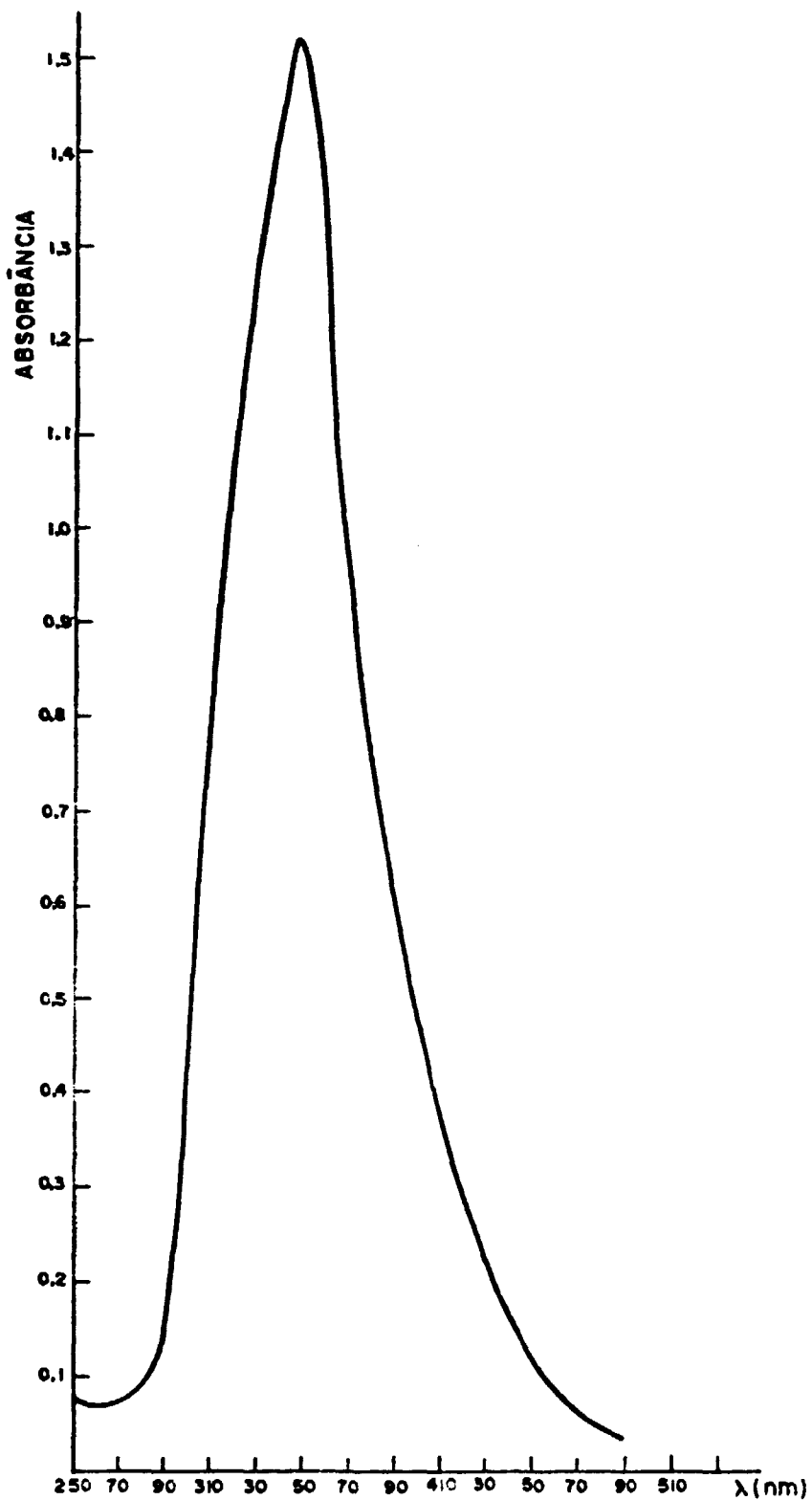


Figura 15 - Espectro de absorção na região do visível do N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE submetido a radiação  $\gamma$  de uma fonte de cobalto-60 ( $3,0 \times 10^5$  Gy)

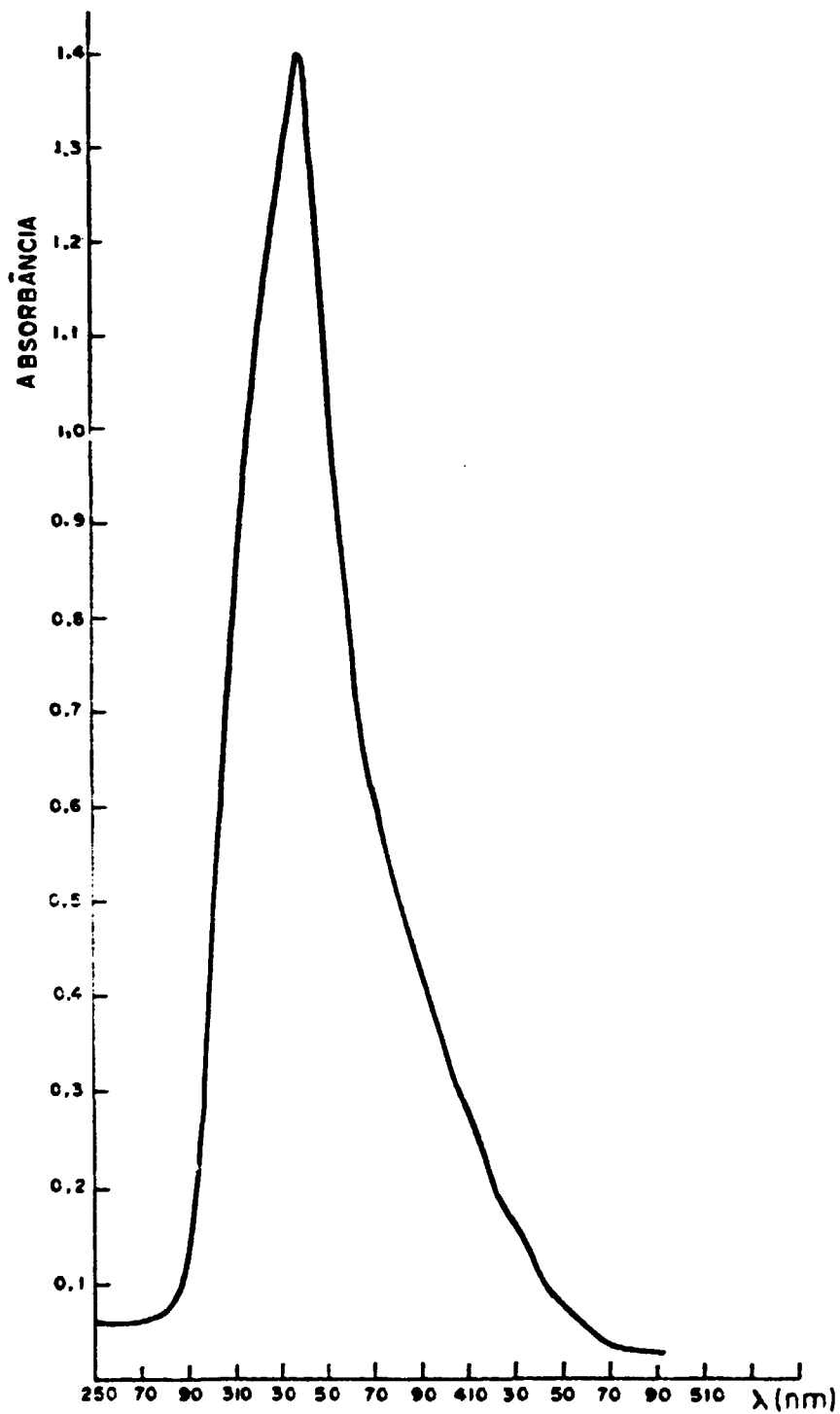


Figura 16 - Espectro de absorção na região do visível do N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE submetido a radiação  $\gamma$  de uma fonte de cobalto-60 ( $3,0 \times 10^5$  Gy)

### II.9.3. Efeito do pré aquecimento na Retenção e no Re-cozimento Térmico dos Quelatos de Cobre

Determinou-se a retenção do cobre-64 nos compostos pré aquecidos em diversas temperaturas e em diferentes tempos, a fim de verificar se ocorria variação da mesma. O efeito do pré aquecimento sobre o recozimento térmico foi verificado pela mudança de retenção dos compostos quanto estes foram submetidos ao aquecimento após a ativação com nêutrons térmicos.

Considerou-se como retenção, a fração porcentual da fase orgânica que permaneceu na forma original, após a irradiação com nêutrons térmicos, depois de submetidos a uma separação analítica.

No estudo do efeito do pré aquecimento na retenção do cobre, amostras pré aquecidas em diferentes temperaturas e tempos de aquecimentos, foram irradiadas no reator IEA-R<sub>1</sub> (item II.6) por uma hora em temperatura de 30 - 35<sup>0</sup>C. Separou-se a fração iônica de cobre, utilizando-se a técnica de extração por solvente (item II.8.1). Mediu-se a radioatividade do cobre-64 na fração aquosa e orgânica no espectrometro gama (item II.7) e determinou-se a retenção.

Os resultados obtidos são apresentados nas Tabelas III e IV e Figura 17.

No estudo do efeito do pré aquecimento no recozimento térmico do cobre, amostras não aquecidas e pré aquecidas a 140<sup>0</sup>C por diferentes tempos, foram irradiadas no reator nuclear IEA-R<sub>1</sub> (item II.6) e imediatamente após, aquecidas a 140<sup>0</sup>C por uma hora. Em seguida separou-se a fração iônica do cobre, utilizando-se a técnica de extração por solvente (item

TABELA III

EFEITO DO PRÉ AQUECIMENTO NA RETENÇÃO DE  $^{64}\text{Cu}$  NO N-BENZOIL  
N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

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

Tempo de irradiação: 1 hora

Tempo de espera : 1 hora



TABELA IV

EFEITO DO PRÉ AQUECIMENTO NA RETENÇÃO DE  $^{64}\text{Cu}$  NO N-BENZOIL  
N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

TEMPO DE AQUECIMENTO	RETENÇÃO		
	130°C	140°C	150°C
0	73,6 ± 2,5	73,5 ± 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	68,8 ± 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

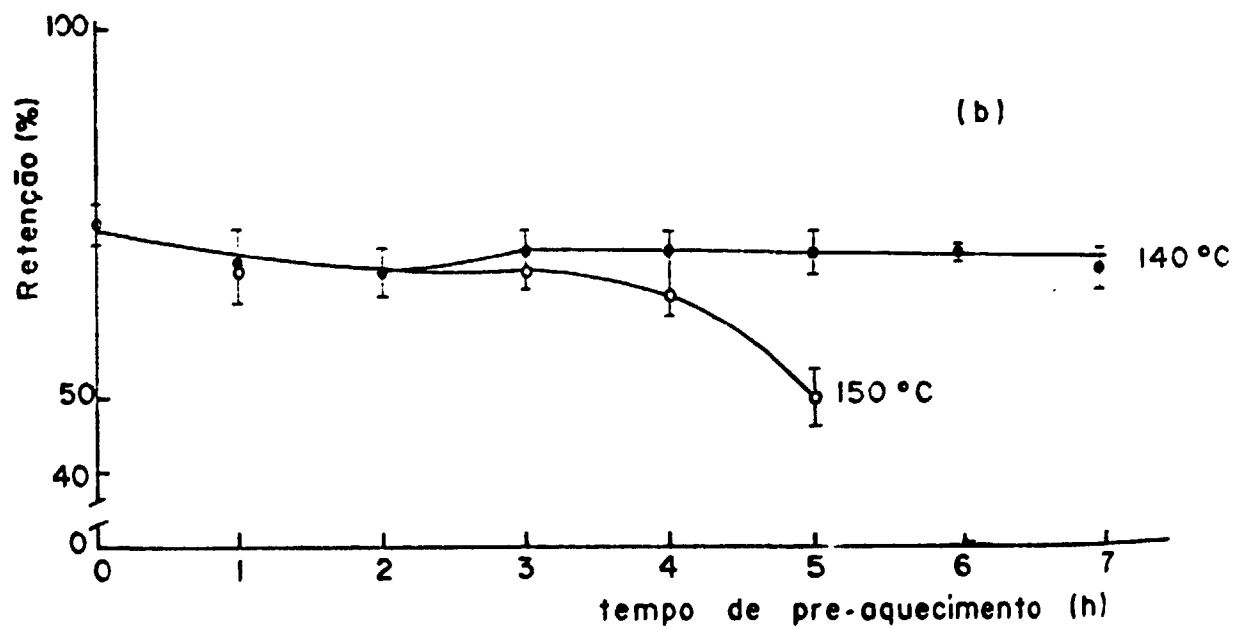
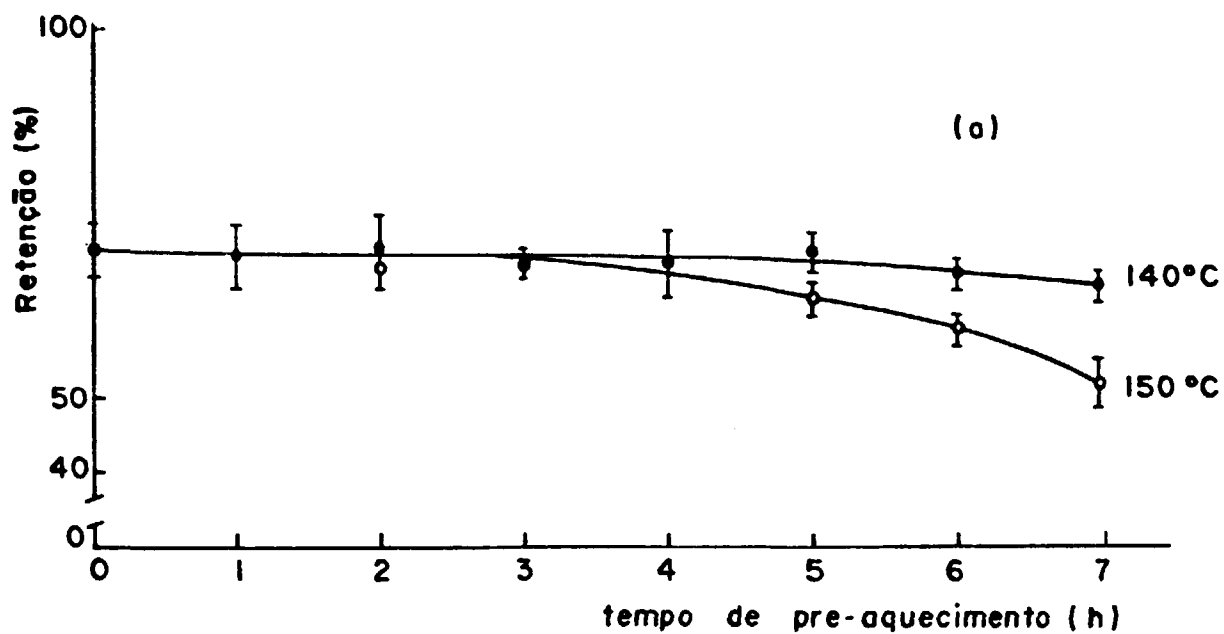


FIGURA 17 - Efeito do pré-aquecimento na retenção dos compostos de cobre

(a) N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

(b) N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

II.8.1) e determinaram-se as retenções por medidas de radioatividade do cobre-64 na fração aquosa e orgânica. Os resultados obtidos estão na Tabela V e Figura 18.

#### II.9.4. Efeito da Prê Irradiação Gama na Retenção e no Recozimento Térmico dos Quelatos de Cobre

Determinou-se a retenção dos compostos quando prê irradiados com diversas doses de radiação gama, a fim de verificar se ela varia com o aumento da dose.

O efeito da prê irradiação gama em diversas doses sobre o recozimento térmico foi verificada pela mudança de retenção aquecendo-se os compostos por uma hora a  $140^{\circ}\text{C}$  após a irradiação neutrônica.

Os espectros da absorção no visível dos compostos irradiados com doses de  $1,2 \times 10^6$  Gy mostraram que não há degradação.

Para os estudos do efeito da prê irradiação gama na retenção, irradiaram-se amostras com raios-gama de uma fonte de cobalto-60 (item II.5) com doses que variaram de  $0,4 \times 10^6$  a  $1,2 \times 10^6$  Gy. Os compostos foram em seguida irradiados no reator nuclear IEA-R<sub>1</sub> (item II.6) por uma hora e fez-se a separação da fração iônica de cobre-64 após 1 hora de resfriamento, utilizando-se a técnica da extração por solvente (item II.8.1). Determinaram-se as retenções por medida de radioatividade do cobre-64 nas frações aquosa e orgânica (item II.7).

Os resultados obtidos estão na Tabela VI.

Para os estudos do efeito da prê irradiação gama no recozimento, amostras não irradiadas e prê irradiadas com doses de  $(0,4-1,2) \times 10^6$  Gy de uma fonte de cobalto-60 foram sub

TABELA V

EFEITO DO PRÉ AQUECIMENTO NO RECOZIMENTO TÉRMICO DO N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE E DO N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO

TEMPOS DE PRÉ AQUECIMENTO (h)	(BPHA) - Cobre		(B(o)THA) - Cobre	
	Retenção %	Retenção após Recozimento (%)	Retenção	Retenção após Recozimento (%)
0	70,3 ± 3,4	66,5 ± 5,9	73,6 ± 2,5	69,9 ± 3,8
1	69,8 ± 4,4	66,9 ± 6,2	68,6 ± 4,4	69,5 ± 6,5
2	70,4 ± 5,2	63,8 ± 1,8	67,2 ± 3,2	65,7 ± 6,0
3	68,4 ± 2,0	64,8 ± 3,3	70,3 ± 2,8	66,7 ± 2,5
4	68,6 ± 3,8	63,5 ± 4,3	70,1 ± 3,6	66,4 ± 0,8
5	69,9 ± 2,3	64,1 ± 8,8	70,2 ± 3,1	65,7 ± 5,2
6	67,2 ± 2,1	68,0 ± 2,8	70,6 ± 1,6	54,7 ± 4,8
7	65,6 ± 2,2	55,5 ± 1,8	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

(BPHA) - Cobre : N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre  
 (B(o)THA) - Cobre: N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre

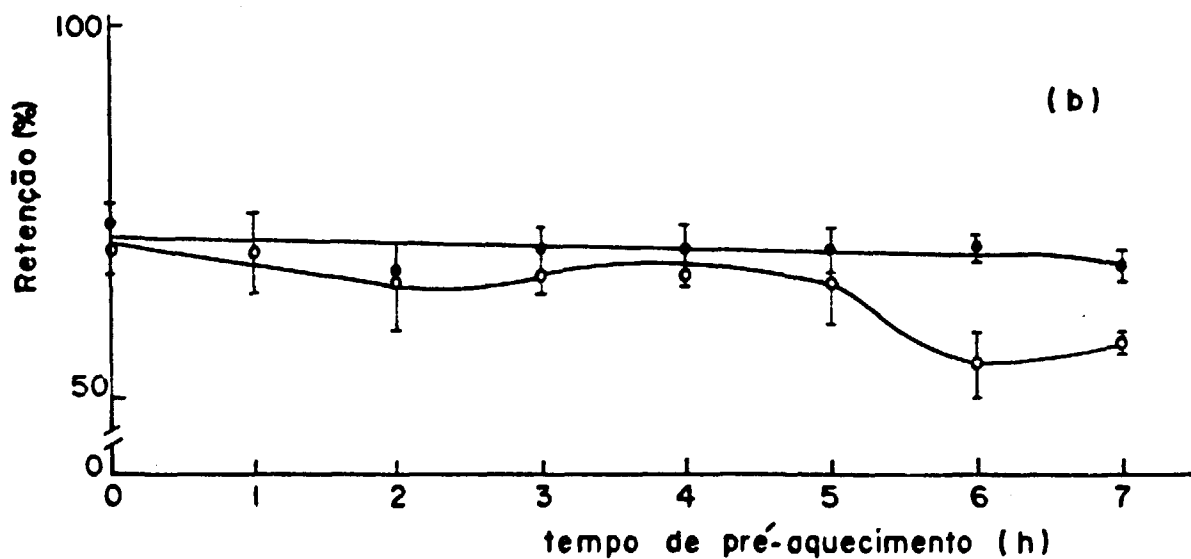
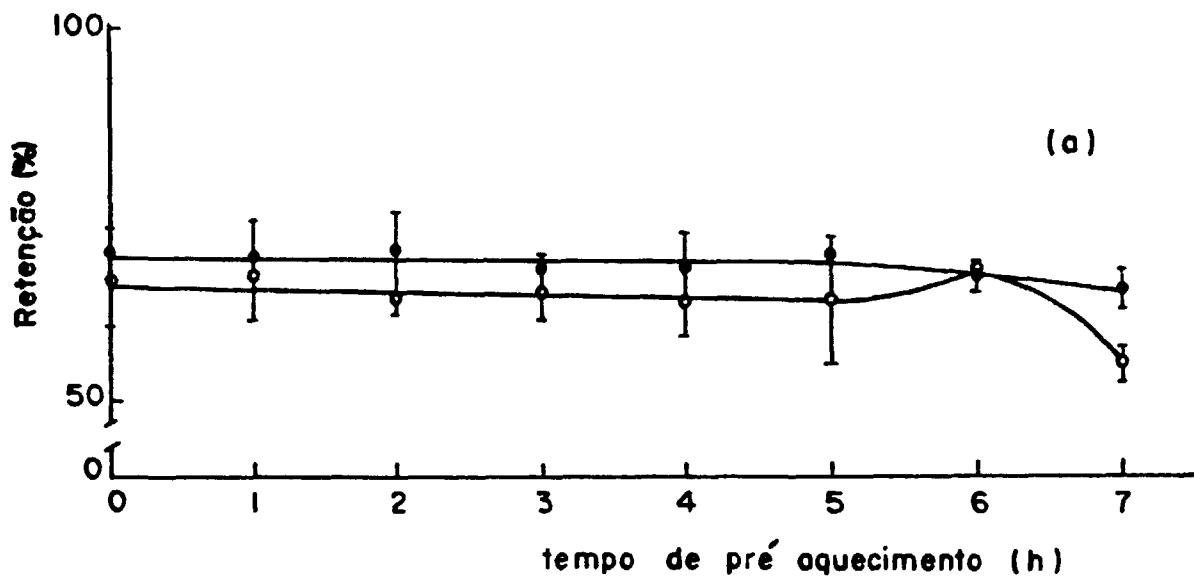


FIGURA 18 - Efeito do pré-aquecimento no recozimento térmico nos compostos de cobre

- (a) N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE  
 (b) N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

- Amostras sem recozimento térmico
- Amostras recozidas a 140 °C por 1 hora

Temperatura de pre-aquecimento = 140 °C

metidas a irradiação com nêutrons térmicos no reator nuclear IEA-R<sub>1</sub> (item II.6) por uma hora e imediatamente após aquecidas por uma hora a 140<sup>o</sup>C e em seguida fez-se a separação da fração iônica por extração por solvente (item II.8.1). Determinaram-se as retenções por medidas de radioatividade do cobre-64 nas frações aquosa e orgânica (item II.7). Os resultados obtidos estão na Tabela VI e Figura 19.

TABELA VI

EFEITO DA PRÉ IRRADIAÇÃO GAMA NA RETENÇÃO E NO RECOZIMENTO TÉRMICO DO N-BENZOIL N-FE-NILHIDROXILAMINATO DE COBRE E O N-BENZOIL N-(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

DOSE DE RAIOS GAMA (x 10 <sup>6</sup> Gy)	(BPHA) - cobre		B(O)THA) - cobre	
	Retenção (%)	Retenção após Recozimento (%)	Retenção (%)	Retenção após recozimento (%)
0	69,4 ± 3,9	59,1 ± 4,3	68,8 ± 3,1	70,2 ± 4,1
0,4	69,2 ± 2,3	54,5 ± 4,3	69,0 ± 3,6	68,4 ± 4,1
0,6	----	---	67,9 ± 1,8	66,4 ± 4,7
0,8	68,8 ± 2,5	61,0 ± 2,2	---	---
1,0	69,0 ± 2,5	54,0 ± 1,7	68,9 ± 4,8	62,4 ± 0,8
1,2	68,1 ± 4,2	37,4 ± 3,3	63,7 ± 1,9	52,7 ± 0,9

Temperatura de recozimento: 140°C

Tempo de recozimento : 1 hora

Tempo de irradiação : 1 hora

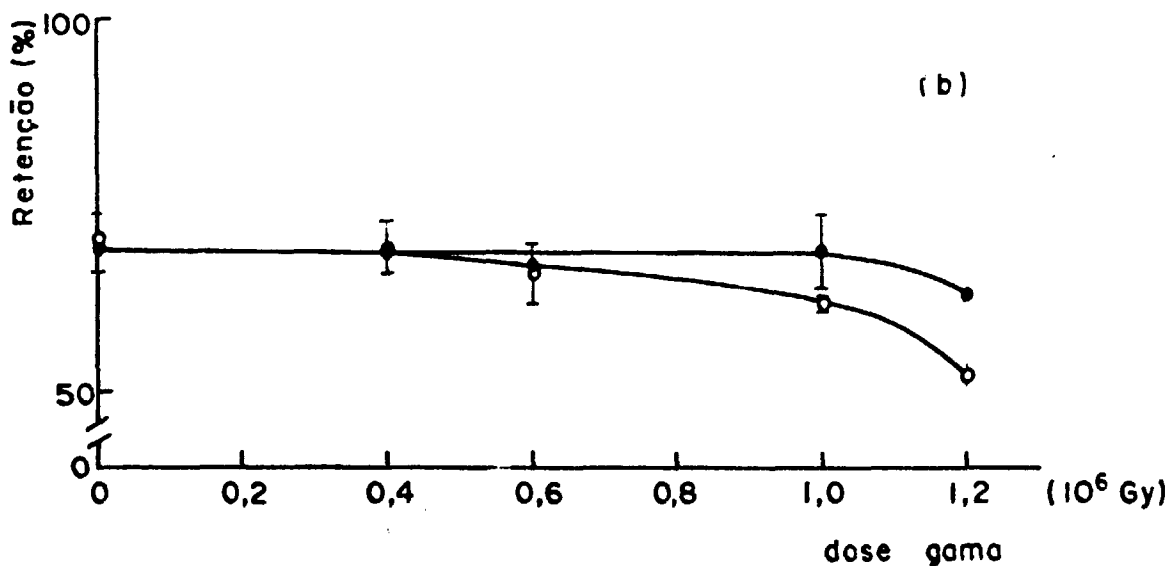
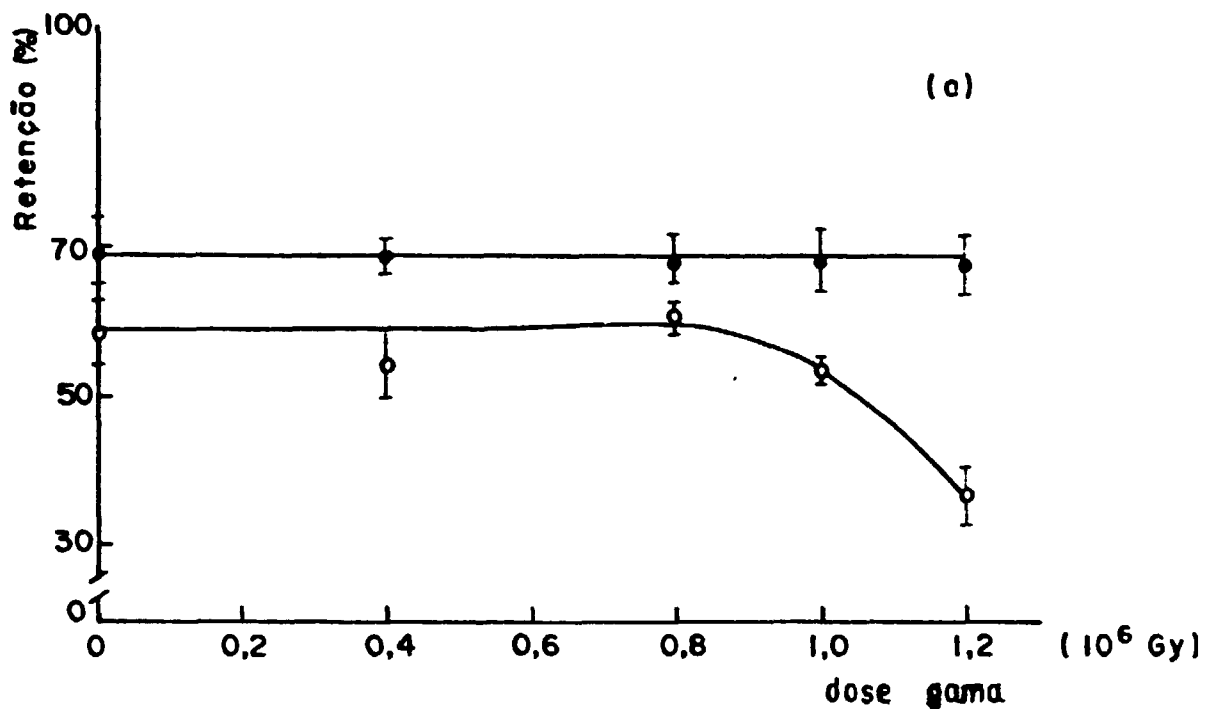


FIGURA 19 - Efeito da pré-irradiação gama na retenção e no recozimento térmico

(a) N-BENZOIL N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

(b) N-BENZOIL N(o)TOLUIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

● Amostras sem recozimento térmico

○ Amostras recozidas a 140°C por 1 hora



## II.10. OBTENÇÃO DE COBRE-64 COM ATIVIDADE ESPECÍFICA ALTA

Dos resultados obtidos nos experimentos de irradiação do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre, escolheu-se o primeiro composto para os ensaios preliminares visando a obtenção de cobre-64, por ser economicamente o mais viável. Para uso médico, a atividade específica do cobre-64 deve ser superior a 740 MBq/mgCu<sup>(37)</sup>.

### II.10.1. Experimentos preliminares

Irradiaram-se amostras de dez miligramas de N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre no reator nuclear IEA-R<sub>1</sub> por uma hora e também por seis horas e trinta minutos. Separou-se a fração iônica do cobre uma hora e 21 horas, respectivamente, após a irradiação, utilizando-se a técnica de extração por solvente (item II.8.1) e determinou-se a massa de cobre da fase aquosa por espectrofotometria conforme apresentados em II.8.2.

Mediu-se a atividade da fração aquosa contando o cobre-64 em uma câmara de ionização: Radioisotope Calibrator CRC-10BC, Carpintec.

Determinou-se a atividade específica, pela relação entre a atividade de cobre-64 recuado e a sua massa, os valores obtidos estão na Tabela VII.

TABELA VII

ATIVIDADE ESPECÍFICA DO  $^{64}\text{Cu}$  OBTIDO POR IRRADIAÇÃO DO N-BENZOIL  
N-FENIL HIDROXILAMINATO DE COBRE

AMOSTRAS	TEMPO DE IRRADIAÇÃO (HORAS)	TEMPO DE ESPERA (HORAS)	ATIVIDADE ESPECÍFICA
sem prē aquecimento e sem recozimento tērmico	1,0	2,5	1.124,8 MBq/mg Cu
sem prē aquecimento e com recozimento tērmico	1,0	2,5	2.231,1 MBq/mg Cu
prē aquecida a $140^{\circ}\text{C}$ (5h) com prē recozimento tērmico	1,0	2,5	1.317,2 MBq/mg Cu
sem prē aquecimento e sem recozimento tērmico	6,5	21,0	876,16 MBq/mg Cu
sem prē aquecimento e com recozimento tērmico	6,5	21,0	3.981,2 MBq/mg Cu

recozimento tērmico em temperatura de  $140^{\circ}\text{C}$  durante uma hora

### CAPÍTULO III - RESULTADOS E DISCUSSÃO

Antes de abordar o estudo do comportamento do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre frente ao recozimento térmico e à influência de defeitos introduzidos pelos agentes calor e radiação gama, investigou-se o comportamento dos compostos sintetizados quando submetidos à ação da radiação gama do cobalto-60 e analisou-se a estabilidade térmica deles.

As curvas termogravimétricas obtidas, conforme item II.3.7. e Figuras 13 e 14, mostraram que os dois compostos são estáveis até o ponto de fusão, quando então ocorre decomposição de uma forma abrupta.

No exame da estabilidade térmica e da radiólise dos compostos sintetizados (itens II.9.1 e II.9.2) verificou-se que o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre é termicamente mais estável do que o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre, e que os dois compostos são estáveis à radiação gama do cobalto-60.

Dos resultados obtidos nos experimentos preliminares, (itens II.3.7, II.9.1 e II.9.2), observou-se que estes compostos são adequados ao estudo das reações de recozimento térmico.

### III.1. RETENÇÃO

Os valores das retenções obtidos no N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre (70,3%) e no N-benzoil N-(o) toluil hidroxilaminato de cobre (73,6%), como visto na Tabela V, podem ser considerados elevados. Estas retenções foram determinadas nas amostras sem qualquer tratamento prēvio e irradiadas durante uma hora com fluxo de nēutrons tērmicos de  $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s.}$ , taxa de dose gama de  $3,6 \times 10^3 \text{ Gy/h}$  temperatura de  $30\text{-}35^\circ\text{C}$  e tempo de espera de uma hora. A hipōtese de ocorrēncia de reformação durante o tempo de espera foi descartada porque as retenções foram iguais quando os compostos se mantiveram em nitrogēnio līquido, temperatura ambiente ou em banho de ōleo a  $140^\circ\text{C}$ .

Negoescu e Costea<sup>(60)</sup> (1962) nos estudos com oxinato de cobre obtiveram retenções de 86% e 88% quando o composto foi irradiado, respectivamente, durante 15 minutos e uma hora, em temperatura ambiente, sendo o tempo de espera de uma hora. Quando o tempo de espera foi de trēs horas, os valores das retenções elevaram-se para 94%. Os pesquisadores determinaram, por extrapolação, as retenções logo apōs o tērmino da irradiação, obtendo os valores de 60,9% e 74.1% nas mesmas condições anteriormente mencionadas e admitiram o modelo da zona quente (item I.B.1.c) para explicar a retenção inicial e o recozimento.

Coelho e colab.<sup>(18)</sup> (1980) irradiando o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de molibdēnio (VI) durante uma hora em um fluxo de nēutrons tērmicos de  $4 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s.}$  obtiveram o valor de 86,5% para a retenção. Schor<sup>(67)</sup> (1972) obteve, para o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de crōmio (III), uma

retenção de 5,5% com tempo de irradiação de 30 minutos e fluxo de  $2,1 \times 10^{11}$  n/cm<sup>2</sup>.s. em temperatura de 25°C com tempo zero de espera e este valor aumentou para 9,0% quando este tempo aumentou para 312 horas. Esta autora sugeriu que durante a irradiação já estava ocorrendo um recozimento térmico, por comparação de seu resultado com aquele obtido por Vuillet<sup>(80)</sup> (1970) que foi de 3,6% para a retenção inicial quando o composto foi irradiado em fluxo de nêutrons de  $2,2 \times 10^{17}$  n/cm<sup>2</sup>.s e temperatura de -77°K.

Em nosso trabalho, determinou-se a retenção dos compostos apenas com uma hora de irradiação. Supõe-se que neste período já esteja ocorrendo recozimento térmico ou recozimento por radiação ou os dois juntos e que as retenções atingiram os valores máximos, 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 baixas para minimizar o recozimento térmico e por radiação, conduzirá à obtenção de informações sobre a retenção inicial e o recozimento.

### III.2. RECOZIMENTO TÉRMICO

Os resultados obtidos no estudo do efeito do pré aquecimento (Tabelas III e IV e Figura 17) mostraram que a retenção tende a decrescer com o aumento da temperatura a partir de, aproximadamente, três horas de aquecimento, nos dois compostos.

Nos estudos do recozimento térmico (Tabela V e

Figura 18) realizados em temperatura de 140°C durante uma hora, verificou-se uma diminuição da retenção no N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre que se manteve constante, até o tempo de pré aquecimento de cinco horas. Observou-se que quando este tempo foi de seis horas não houve alteração na retenção, diminuindo novamente com o aquecimento de sete horas.

No caso do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre ocorreu também 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 do que aquele sem recozimento.

O comportamento dos dois compostos é semelhante, entretanto o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre mostrou-se mais suscetível ao aquecimento. É possível que, se aumentarmos o tempo de aquecimento no N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre além de sete horas, ocorra novamente um aumento da retenção como no caso do outro composto.

Os valores máximos de retenção (Tabela V) foram de 66,5% e 69,9%, respectivamente, para o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e para o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre quando não pré aquecidos e recozidos a 140°C por uma hora, os quais diminuíram para 55,5% e 57,7% quando pré aquecidos a 140°C por sete horas.

Sankar e colab.<sup>(69)</sup> (1968) estudando o acetilacetato de cobalto obteve um valor máximo de retenção igual a 77,5% para amostras não pré aquecidas e recozidas a 120° por dez horas, ao passo que este valor diminuiu para 62,5% quando pré aquecida a 120°C por oito horas.

O comportamento dos compostos de cobre estudados

neste trabalho parece ser semelhante ao do acetilacetato de cobalto.

No estudo do efeito da prē irradiação gama (Tabela VI e Figura 19) observou-se que no caso do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre não houve alteração na retenção (~69%) com doses até  $1,2 \times 10^6$  Gy entretanto, no N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre 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%).

Quando as amostras prē irradiadas com radiação gama foram submetidas à irradiação com nêutrons e posteriormente recozidas em  $140^\circ\text{C}$  durante uma hora, a retenção no N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre manteve-se praticamente constante (60%), porém menor do que aquela sem recozimento, para doses até  $0,8 \times 10^6$  Gy diminuindo com doses de radiação gama mais altas atingindo o valor de 37% com  $1,2 \times 10^6$  Gy. No N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre a retenção não se alterou com doses até  $0,6 \times 10^6$  Gy, diminuindo com o aumento da dose, para valor igual a 53% com  $1,2 \times 10^6$  Gy.

No estudo do efeito da prē irradiação gama no recozimento térmico observou-se que o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre é mais suscetível à irradiação gama ao passo que este composto é menos suscetível ao prē aquecimento do que o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre.

Desta forma, verifica-se que o prē-aquecimento e a prē irradiação  $\gamma$  nestes compostos de cobre antes do bombardeio com nêutrons térmicos diminui a suscetibilidade ao recozimento térmico, contrariamente ao que ocorre no cromato de potássio (Maddock e colab.<sup>(49)</sup>, 1963; entretanto no acetilacetato de cobalto e de crômio Vargas<sup>(74)</sup>, 1964; Machado e

colab.<sup>(43,44)</sup>, 1964, 1968; Sankar e colab.<sup>(69)</sup>, 1968), observa-se comportamento igual àquele obtido em nosso trabalho.

Machado e colab. (1964) propuseram que os defeitos gerados por diferentes métodos no acetilacetato de cobalto e de cromo competem com o fragmento de recuo para a captura de elétrons, os quais são necessários para a reformação da molécula alvo.

Harbottle<sup>(31)</sup> (1965), entretanto, apresentou uma hipótese alternativa, sugerindo que o pré aquecimento remove os defeitos que podem, por outro lado aprisionar elétrons ou buracos ou ambos, durante o bombardeio no reator, e que mais tarde, seriam termicamente liberados para estimular as reações de recozimento.

Posteriormente, Sankar e colab.<sup>(69)</sup> (1968) e Machado<sup>(44)</sup> (1968) estudaram o efeito do pré aquecimento no recozimento térmico no acetilacetato de cobalto e o primeiro grupo de pesquisadores tentou explicar os resultados obtidos baseado na hipótese de Harbottle, ao passo que Machado considerou a formação de defeitos como sendo devido à termólise.

Apesar de muitos estudos terem sido realizados, ainda não se tem uma compreensão clara a respeito dos defeitos nos sólidos no campo da química de recuo por causa da complexidade dos processos que ocorrem. Por exemplo, é impossível uma descrição exata do destino subsequente de um átomo de recuo, uma vez que ele depende de sua vizinhança e do composto de que faz parte.

A eludicação da influência de defeitos no processo de recozimento térmico ainda está em fase de proposição de hipóteses.

Considerando-se os resultados obtidos neste tra



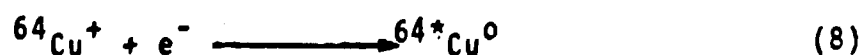
balho relativamente à diminuição das retenções observadas quando as amostras foram pré aquecidas e recozidas, não é possível estabelecer uma concordância com as considerações feitas por Machado e Sankar e colab. ou propor uma outra explicação.

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

Os pesquisadores acima citados, estudando o pré aquecimento com o mesmo complexo de cobalto não chegaram à mesma conclusão. Nos experimentos de Sankar e colab. eles aqueceram as amostras apenas na temperatura de 120°C e não fizeram uma análise da decomposição térmica como realizado por Machado.

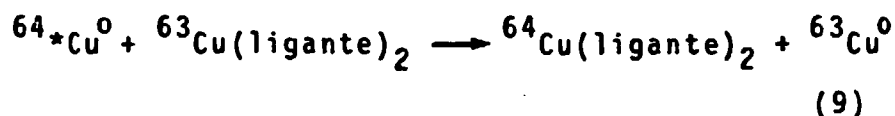
Quanto à pré irradiação gama dos compostos de cobre, a diminuição da retenção no recozimento térmico, observada quando se aumentou a dose gama (Tabela VI e Figura 19) pode ser atribuída à concentração de defeitos, que por aquecimento dos cristais, por meio de um processo de difusão, alcançam o sítio do átomo de recuo e são capazes de competir com os fragmentos de recuo no processo de reformação da molécula na sua forma original.

Com base no modelo proposto por Nath e colab.<sup>(58)</sup> (1966) o seguinte mecanismo poderia explicar a retenção e o recozimento térmico nos compostos de cobre estudados.

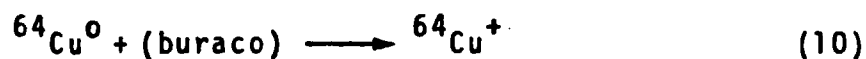


Onde  $^{64}\text{*Cu}^0$  representa a espécie excitada eletronicamente.

A espécie  $^{64}\text{*Cu}^0$  formada, sofre troca isotópica com um átomo inativo de uma molécula vizinha, reformando o composto original.

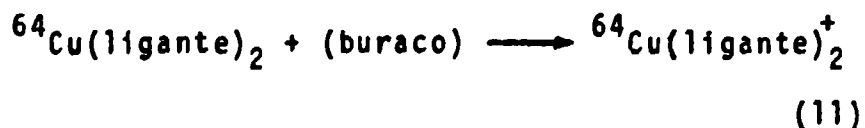


Considerando que o cobre recuado pode ser uma mistura de  $^{64}\text{Cu}^0$  e  $^{64}\text{Cu}^+$  (Auric e Vargas<sup>(6)</sup>, 1973) ter-se-á também,



Os autores 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 elétron móvel. Uma vez que os elétrons móveis quando liberados das armadilhas por recozimento térmico podem ser reaprisionados por oxigênio há pouca possibilidade desta espécie  $^{64}\text{Cu}^+$  interagir com os elétrons.

Outra possibilidade que poderia explicar a diminuição da retenção no recozimento térmico, seria a interação das moléculas já reformadas, com os buracos, formando espécies iônicas os quais estariam numa forma química separável.



Um mecanismo exato que elucide o processo de re-

cozimento térmico nos compostos de cobre estudados não pode ser ainda proposto porque não se tem informações suficientes. 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.

### III.3. RECOZIMENTO TÉRMICO: EFEITO DO GRUPAMENTO METILA

Verificou-se que o valor da retenção do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre foi um pouco menor que a do N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre, provavelmente devido ao fato do metal estar mais fortemente coordenado ao oxigênio da carbonila no segundo composto. Esta hipótese é baseada na análise dos espectros de absorção de infravermelho dos agentes complexantes e dos complexos, onde se verificou que o deslocamento da banda de absorção da carbonila no segundo composto foi maior quando comparado com o primeiro (item II.3.4).

Uma análise da relação entre a retenção inicial e a energia de recuo nestes compostos de cobre poderá confirmar a hipótese acima e verificar também se o modelo dos três domínios proposto por Yoshihara e colab.<sup>(88)</sup> (1977) se aplica a estes compostos.

O comportamento dos dois compostos quando prē tratados no processo de recozimento térmico parece ser igual, mas com velocidades diferentes. Isto pode ser atribuído às diferenças nas estruturas cristalinas, conforme observado nos espectros de difração de Raios-X (Figuras 11 e 12) em que o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre apresenta menor sí

metria, fazendo-se uma analogia com os ftalocianinas de cobre que existem em duas formas cristalinas (forma alfa e beta).

Na revisão bibliográfica sobre as ftalocianinas metálicas, de cobalto, zinco e cobre realizada por Jardim<sup>(39)</sup> (1983), a autora cita que a forma beta possui uma retenção inicial maior que a alfa e que estas duas formas cristalinas sofrem recozimentos com diferentes velocidades, atingindo patamares distintos e que os comportamentos diferentes dos cristais alfa e beta foram atribuídos por diversos pesquisadores a diferenças nas estruturas cristalinas.

Yoshihara e Ebihara<sup>(83)</sup> (1964) estudando as ftalocianinas de cobre verificaram que a reformação acontece mais rapidamente nos cristais beta do que nos alfa e procuraram explicar em termos de tensão de rede cristalina, isto é, a forma beta tem uma estrutura mais empacotada do que a alfa e por isso as tensões cristalinas nas vizinhanças dos átomos de recuo são maiores. Na literatura encontrou-se apenas um trabalho que cita a estrutura cristalina do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre (Bag e Lahiri<sup>(7)</sup>, 1976) e nenhum sobre o N-benzoil N-(o)toluil hidroxilaminato de cobre.

Estes pesquisadores apenas traçaram os espectros de difração de Raios-X e por comparação com o obtido com o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de zinco, níquel, cobalto e manganês, concluíram que o complexo de cobre poderia ser considerado uma estrutura planar ou um octaedro distorcído.

Comparando os difratogramas do N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre sintetizado neste trabalho e o da literatura, verificou-se que não são iguais. Não se tem condições de analisar esta discordância apenas com os dados até

aqui obtidos.

#### III.4. OBTENÇÃO DE COBRE-64

O uso de radioisótopos com alta atividade específica é de grande importância nos estudos de distribuição de substâncias radioativas em seres vivos. Neste caso o radioisótopo deve ser administrado em quantidade extremamente pequena para não afetar a fisiologia do animal ou vegetal sob estudo, mas deve possuir atividade suficiente para ser mensurável.

Dos resultados apresentados na Tabela VII quando amostras de N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre foram irradiadas por uma e por seis horas e trinta minutos verificou-se que atividade específica aumentou com o aumento do tempo de irradiação e mostrou ser viável para obtenção do cobre-64. A sua aplicabilidade na produção rotineira deste radioisótopo dependerá de um estudo de otimização do método, quanto ao tratamento de amostra alvo, do tempo de irradiação e a preparação do radiocobre na forma adequada para uso médico.

#### CONCLUSÕES

Os experimentos realizados com pré aquecimento e pré irradiação gama, supõem que os agentes calor e radiação gama introduzem defeitos os quais reduzem a suscetibilidade dos compostos ao recozimento térmico. Este comportamento observado com o N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cobre e N-benzoil N-(p)toluil hidroxilaminato de cobre foi previsto por Machado<sup>(44)</sup> (1968) que extrapolou para os complexos neutros, em geral, o fenômeno observado com o 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 de buracos.

Os resultados obtidos neste trabalho mostram que estes compostos de cobre se prestam ao estudo das conseqüências químicas de reações nucleares do tipo  $(n,\gamma)$  e o primeiro composto é viável à obtenção de cobre-64 com atividade específica alta.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMALDI, E.; D'AGOSTINO, O.; FERMI, E.; PONTECORVO, B.; RASSETTI, F.; SÈGRE, E. Artificial radioactivity produced by neutron bombardment II. Proc. R. Soc. (London), Ser. A, 149:522-58, 1935.
2. ANDERSEN, T. & MADDOCK, A.G. Chemical effects of radiative thermal neutron capture. Parte 12. Annealing by compression. Trans. Faraday Soc., 59:1641-7, 1963.
3. APERS, D.J. Tese de doutoramento, Univ. Cambridge, 1959 apud VARGAS, J.I. Contribuição ao estudo das conseqüências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons térmicos nos sólidos. Belo Horizonte, 1964. (Tese de concurso, cad. físico-química e química superior, FAFI, Univ. Fed. Minas Gerais).
4. APERS, D.J. & CAPRON, P.C. Activity ratios of the  $^{80}\text{Br}$  isomers, studied by means of an alumina adsorption process. J. Inorg. Nucl. Chem., 2:219-22, 1956.
5. ATEN, A.H.W.; STRAATEN, H.V.D.; RIESEBOS, P.C. The Szilard-Chalmers process in solid phosphorus salts. Science, 115: 267-7, 1952.
6. AURIC, P. & VARGAS, J.I. 7th international hot atom chemistry symposium, Jülich, W. Germany, Sept 1973 apud NATH, A & GLENTWORTH, P. Recoil chemistry of solids. "Radiochemistry" Specialist Rep. Chem. Soc. (London), 1975. v.2 p. 74.
7. BAG, S.P. & LAHIRI, S. Transition metal complexes of N-benzoyl-phenil hydroxylamine - structures and formation

- constants. J. Inorg. Nucl. Chem., 38: 1611-3, 1976.
8. BAUMGARTNER, F. & MADDOCK, A.G. Chemical effects of radiation thermal neutron capture. Part 14 - Annealing by ionizing radiation. Trans. Faraday Soc., 64:714-20, 1968.
  9. BELLIDO, A.V. & WILES, D.R. Transfer annealing in alkali iodates. Radiochim. Acta, 12:94-7, 1969.
  10. BENES, P. & GARBA, A. A radiotracer study of manganese adsorption on glass from very dilute aqueous solutions. Radiochim. Acta, 5:99-104, 1966.
  11. BONT, J.L. & MARTIN, D.S. Szilard-Chalmers and thermal annealing processes in D-tris (ethylenedramine) cobalt (III) nitrate. J. Inorg. Nucl. Chem., 39:1481-6, 1977.
  12. BOYD, G.E. & LARSON, Q.V. Chemistry of  $^{82}\text{gBr}$  recoils in neutron-irradiated crystalline alkali metal bromates. J. Am. Chem. Soc., 90:254-60, 1968.
  13. BROWN, W.L.; FLETCHER, R.C.; MACHLUP, S. Annealing of bombardment damage in solids. Phys. Rev., 90:709-10, 1953.
  14. CAMPBELL, I.G. Report n<sup>o</sup> 9/V. Institute of Nuclear Research. Polish Academy of Science, 1958 apud MACHADO, R.M. Contribution à l'étude des conséquences chimiques de la réaction (n,γ) dans le tris - acetylacetonate de cobalt III. Grenoble, 1968. (Thèse, Univ. Grenoble).
  15. CLARIDGE, R.F.C. & MADDOCK, A.G. Chemical effects of radiative thermal capture. Part 11 - Thermal and radiation annealing in neutron irradiated phosphates. Trans. Faraday Soc., 59:935-46, 1963.
  16. CLEARY, R.E.; HAMILL, W.H.; WILLIAMS, R.R. The Szilard-Chalmers reaction with inorganic compounds of iodine. J. Am. Chem. Soc., 74:4675-9, 1952.



17. COBBLE, J. & BOYD, G.E. Recoil reactions with high intensity slow neutron sources II. The reaction of radiobromine by crystalline  $\text{KBrO}_3$ . J. Am. Chem. Soc., 74:1282-6, 1952.
18. COELHO, G.H.; MACHADO, R.M.; PINTO, C.O.B.M. Reação Szilard-Chalmers no complexo N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato de molibdênio (VI). Cienc. Cult. (São Paulo), 32: 429, 1980.
19. COLLINS, C.H.; COLLINS, K.E.; GHOSH, U.F.; APERS, D.J. Thermal annealing in potassium chromate: a comparison of chromium-51 annealing kinetics in neutron irradiated and in  $^{51}\text{Cr}(\text{III})$  doped potassium chromate. Radiochim. Acta, 4:211-6, 1965.
20. COLLINS, C.H.; LANÇAS, F.M.; ANDRADE, J.C.; COLLINS, K.E. Conseqüências químicas das transformações nucleares. Part II. Quim. Nova, 2(4):148-66, 1979.
21. COLLINS, K.E. & HARBOTTLE, G. Annealing of recoil bromine-82 in hexabromoethane. Part I. Influence of low concentrations of crystal defects (1). Radiochim. Acta, 3:21-6, 1964.
22. COLLINS, K.E. & HARBOTTLE, G. Annealing of recoil bromine-82 in hexabromoethane. Parte II. Effects of dose-rate and integrated dose on thermal and radiation annealing (1). Radiochim. Acta, 3:29-35, 1964.
23. COLLINS, K.E. & WILLARD, J.E. Szilard-Chalmers chemistry and radiation chemistry of solid hexabromethane. Thermal annealing and radiation annealing effects. J. Chem. Phys., 37:1908-17, 1962.
24. D'AGOSTINO, O. Gazz. Chim. Ital., 65:1071, 1935 apud HARBOTTLE, G. & MADDOCK, A.G. Chemical effects of nuclear transformation in inorganic systems. Amsterdam, North Holland, 1979.
25. DIMOTAKIS, P. & MADDOCK, A.G. Radiation-annealing of cis

- and trans isomers of some 6-coordinate cobalt complexes. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical effects of nuclear transformations: Proceedings of the symposium, held in Prague, Oct- 24-27, 1960. Vienna, 1961. v.1. p. 365-73.
26. DIMOTAKIS, P. & STAMOULI, M.I. Annealing phenomena in reactions irradiated potassium chromate pellets in contact with boric acid pellets. J. Inorg. Nucl. Chem., 30:23-7, 1968.
27. GETOFF, N. The effect of the ammonium group on the different annealing processes. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical effects of nuclear transformation: proceedings of the symposium, held in Vienna, Dec. 7-11, 1964. Vienna, 1965. v.2, p. 279-91.
28. GIBSON, J.B.; GOLAND, A.N.; MILGRAM, M.; VINEYARD, G.H. Dynamics of radiation damage. Phys. Rev., 120:1229-53, 1960.
29. GREEN, J.A. & MADDOCK, A.G. (n, $\gamma$ ) recoil effects in potassium chromate and dichromate. Nature (London), 164:788-9, 1949.
30. GREEN, J.H.; HARBOTTLE, G.; MADDOCK, A.G. The chemical effects of radiative thermal neutron capture. Part 2 - Potassium chromate. Trans. Faraday Soc., 49:1413-25, 1953.
31. HARBOTTLE, G. Chemical effects of nuclear transformation in inorganic solids. Annu. Rev. Nucl. Sci., 15:89-124, 1965.
32. HARBOTTLE, G. Szilard-Chalmers reaction in crystalline compounds of chromium. J. Chem. Phys., 22:1083-8, 1954.
33. HARBOTTLE, G. & MADDOCK, A.G. Chemical effects of nuclear transformation in inorganic systems. Amsterdam, North-Holland, 1979.

34. HARBOTTLE, G. & SUTTIN, N. The Szilard-Chalmers reaction in solids. Adv. Inorg. Chem. Radiochem., 1:267-314, 1959.
35. HARBOTTLE, G. & SUTIN, N. The Szilard-Chalmers reaction in solids. Part I. Chemical effects of nuclear recoil. J. Phys. Chem., 62:1344-51, 1958.
36. HENDERSON, B. The structures and properties of solids. 1 - Defects in crystalline solids. London, Edward Arnold, 1972. cap. 2.
37. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Manual of radioisotope production. Vienna, 1971. (Technical reports series, 128).
38. JACINTO, A.O. A determinação do cobre pelo método calorimétrico do dietildiocarbomato 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.
39. JARDIM, I.C.S.F. Obtenção de radionuclídeos a partir de ftalocianinas metálicas irradiadas. Campinas, 1983, (Tese de Doutorado, Univ. Est. Campinas).
40. JESUS, M.F.; MACHADO, R.M.; DUPLATRE, G. Influence of cationic dopants on the thermal annealing of reactor - irradiated  $K_2SeO_4$ . Radiochim. Acta, 26:41-50, 1979.
41. LIBBY, W.F. Chemistry of energetic atoms produced by nuclear reactions. J. Am. Chem. Soc., 69:2523-34, 1947.
42. LIBBY, W.F. Reactions of high energy atoms produced by slow neutron capture. J. Am. Chem. Soc., 62:1930, 1940 apud COLLINS, C.H.; LANÇAS, F.M.; ANDRADE, J.C.; COLLINS, K.E. Conseqüências químicas das transformações nucleares. Part II Química Nova, 2(4):148-66, 1979.

43. 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.
44. MACHADO, R.M. Contribution à l'étude des conséquences chimiques de la réaction (n,γ) dans le tri - acetylacetonate de cobalt (III). Grenoble, 1968. (Ph. D. Thesis, Univ. Grenoble).
45. MADDOCK, A.G. & MAINE, M.M. de Can. J. Chem., 34:275, 1956 apud COLLINS, C.H.; LANÇAS, F.M.; ANDRADE, J.C.; COLLINS, K.E. Conseqüências químicas das transformações nucleares. Part II. Quim. Nova, 2:148-66, 1979.
46. MADDOCK, A.G. & VARGAS, J.I. The chemical effects of radiative thermal - neutron capture: retention in solid solutions of chromates. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical effects of nuclear transformation: proceedings of symposium, held in Prague, Oct. 24-27, 1960. Vienna, 1961. v.1, p. 375-82.
47. MADDOCK, A.G. & VARGAS, J.I. Influence of crystal defects on the Szilard - Chalmers process in solid. Nature, 184: 1931, 1959.
48. MADDOCK, A.G.; TODESC., A.B.J.B.; BRAXELL, D. The mechanism of thermal annealing in some neutron - irradiated cobalt complexes. 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. 337-57.
49. MADDOCK, A.G.; TRELOAR, F.E.; VARGAS, J.I. Chemical effects of radiative thermal neutron capture. Part 10 - Influence of crystal defects on the retention. Trans. Faraday Soc., 59:924-34, 1963.

50. MAINE, M.M. de; MADDOCK, A.G.; TAUGBOL, K. The chemical effects of radiative thermal neutron capture. Part 4 - the kinetics of a radical recombination process in solids. Discuss. Faraday Soc., 23:211-9, 1957.

51. MAJUMDAR, A.K. & GAYATRI, D. Spectrophotometric determination of vanadium with N-benzoyl-o-tolylhydroxylamine. Anal. Chim. Acta, 31:147-152, 1964.

52. McCALLUM, K.J. & MADDOCK, A.G. Trans. Faraday Soc., 49: 1150, 1953 apud MACHADO R.M. Contribution à l'étude des conséquences chimiques de la réaction (n,γ) dans le tri-acetylacetonate de cobalt (III). Grenoble, 1968 (Ph.D. Thesis, Univ. Grenoble).

53. MILLER, J.M. & DODSON, R.W. Chemical reactions of energetic chlorine atoms produced by neutron capture in liquid systems. J. Chem. Phys., 18:865-75, 1950.

54. MILLER, J.M. & GRYDER, J.W.; DODSON, R.W. Reaction of recoil atoms in liquids. J. Chem. Phys., 18:579-83, 1950.

55. MÜLLER, H. Chemical effects of (n,γ) nuclear transformation in mixed crystals of the type  $K_2ReBr_6-K_2SnCl_6$ . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical effects on nuclear transformations: proceedings of a symposium, held in Vienna, Dec. 7-11, 1964. Vienna, 1965. v. 2, p. 359-72.

56. MÜLLER, H. Chemical effects of nuclear transformations in solids. Angew. Chem. Int. Ed. Engl., 6:133-49, 1967.

57. N-o TOLYLBENZOHYDROXAMIC acid. In: THE SADTLER standard spectra: infrared prism. Philadelphia, Pa, Sadtler Research Laboratories, 1967. v. 29, nº 29279.

58. NATH, A.; KHORANA, S.; MATHUR, P.K.; SARUP, S. Indian J. Chem., 4:51, 1966 apud SCHOR, H.H.R. Conseqüências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons termícos no tris N-benzóil N-fenil hidroxilaminato de cromo (III) sólido. Belo Horizonte, 1972. (Dissertação de Mestrado, ICE<sub>x</sub>, Univ. Fed. Minas Gerais)

59. 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.
60. NEGOESCU, I. & COSTEA, T. Influence of the defect centers on the Szilard - Chalmers annealing. Can. J. Chem., 40: 1642-48, 1962.
61. O'CONNOR, D. Acta Phys. Pol., 17:273, 1958 apud MACHADO, R.M. Contribution à l'étude des conséquences chimiques de la réaction (n,γ) dans le tri-acétylacétonate de cobalt (III). Grenoble, 1968. (Thèse, Univ. Grenoble).
62. PATIL, S.F. & NALAWDE, C.G. Kinetic of the isothermal annealing of radiation damage in barium nitrate crystals. Radiochem. Radioanal. Lett., 45: 133-46, 1980.
63. RAUCHER, H.E. & HARBOTTLE, G. The Szilard - Chalmers reaction in potassium cobalticyanide. J. Inorg. Nucl. Chem., 4:155-70, 1957.
64. ROY, R.; COGNEAU, M.A.; APERS, D.J. Bull. Soc. Chim. Belges, 82:75, 1973 apud HARBOTTLE, G. & MADDOCK, A.G. Chemical effects of nuclear transformation in inorganic systems. Amsterdam, North-Holland, 1979. p. 130.
65. SAITO, N.; TOMINAGA, T.; SANO, H. Hot - atom chemistry of cobalt complexes - I. Hot-atom chemistry of nitroamine cobalt (III) complexes. J. Inorg. Nucl. Chem., 24:1539-48, 1962.
66. SCANLON, M.D. & COLLINS, K.E. Annealing reactions in cobalt phthalocyanine: influence of external atmospheres. Radiochim. Acta, 15:141-5, 1971.
67. SCHOR, H.H.R. Conseqüências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons têrmicos no tris-N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cromo III - sólido. Belo Horizonte, 1972. (Dissertação de mestrado, ICEX, Univ. Fed.

de Minas Gerais).

68. SHANKAR, J. Hot atom chemistry: annealing of recoil damage and solid state exchange in cobalt complexes. Bombay, Bhabha Atomic Research Centre, 1968. (BARC - 348).
69. SHANKAR, J.; NATH, A.; THOMAS, V.G. The effect of pre-heating on thermal annealing in neutron irradiated tris-acetylacetonate Co (III). J. Inorg. Nucl. Chem., 30:1361-71, 1968.
70. SHANKAR, J.; VENKATESWARLU, K.S.; NATH, A. Recoil effects of  $\text{Co}^{60}$  in the (n, $\gamma$ ) reaction in tris-acetylacetonate 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.
71. SHOME, S.C. Gravimetric determination of copper, iron, aluminium and titanium with N-benzoyl phenylhydroxylamine. Analyst, 75:27-32, 1950.
72. SZILARD, L. & CHALMER, T.A. Chemical separation of the radioactive element from its bombarded isotope in the Fermi effect. Nature, 134:462, 1934 apud VARGAS, J.I. Contribuição ao estudo das consequências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons térmicos nos sólidos. Belo Horizonte, 1964. (Tese de concurso, cad. físico-química e química superior, FAFI, Univ. Fed. Minas Gerais).
73. VALERY, J.H.O. A mechanism for the displacement of ions in an ionic lattice. Nature (London), 174:886.7, 1954.
74. VARGAS, J.I. Contribuição ao estudo das consequências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons térmicos nos sólidos. Belo Horizonte, 1964. (Tese de concurso, cad. físico-química e química superior, FAFI, Univ. Fed. Minas Gerais).
75. VELJOKOVIC, S.R. & HARBOTTLE, G. Low-temperature investig-

- ation of the Szilard - Chalmers reaction in potassium permanganate. J. Inorg. Nucl. Chem., 23:159-60, 1961.
76. VENKATESWARLU, K.S. Rethinking in recoil chemistry of cobalt (III) complexes: a new interpretation. Bombay, Bhabha Research Centre, 1969. (BARC - 446).
77. 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.
78. VERNON, F. & GUNAWARDHANA, H.D. The metal-complexing properties of N-benzoil-N-phenylhidroxilamine derivates containing N-phenyl ring substituents. Anal. Chim. Acta, 98: 349-56, 1978.
79. VINEYARD, G.H. General introduction. Discuss. Faraday Soc., 31:7-23, 1961.
80. VULLIET, P. Etude des consequences chimiques de la capture neutronique dans quelques chelates solides neutres du hafnium par la method radiochimique et par les correlations angulares pertubées. Grenoble, 1970. (Thèse, Univ. Grenoble) apud SCHOR, H.H.R. Conseqüências físico-químicas da captura radioativa de nêutrons tērmicos no Tris N-benzoil N-fenil hidroxilaminato de cromo III-sólido. Belo Horizonte, 1972. (Dissertação de mestrado, ICEx, Univ. Fed. Minas Gerais).
81. WILLARD, J.E. Chemical effects of nuclear transformations. Annu. Rev. Nucl. Sci., 3:193-220, 1953.
82. WILLIAMS, R.R. The Szilard-Chalmers reaction in the chain - reaction pile. J. Phys. Coll. Chem., 52:603-11, 1948.
83. YOSHIHARAM K. & EBIHARA, H. Effect of crystal structure on annealing of  $^{64}\text{Cu}$  recoil atoms in copper phthalocyanine. Radiochim. Acta, 2: 219-20, 1964.
84. YOSHIHARA, K. & HARBOTTLE, G. Recoil atom reaction and



annealing process in cobaltic hexamine bromide. Radiochim. Acta, 1:68-75, 1963.

85. YOSHIHARA, K. & KUDO, H. "Appearance energy" and energy dependence of the recoil product yield in indium ethylenediaminetetra-acetate by the  $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')$   $^{115\text{m}}\text{In}$  reaction. J. Chem. Phys., 52:2950-3, 1970.
86. YOSHIHARA, K. & MIZUSAWA, T. Difference between the appearance energies of recoil species from indium and lutetium EDTA complexes. Radiochem. Radioanal. Lett., 9:263-8, 1972.
87. YOSHIHARA, K. & YANG, M.H. Dependence of the initial retention on recoil energy in zinc phthalocyanine. Inorg. Nucl. Chem. Lett., 5:389-92, 1969.
88. YOSHIHARA, K.; FUJITA, A.; SHIOKAWA, T. Appearance energy of indium complex compounds determined by the  $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')$   $^{115}\text{In}$  reaction. J. Inorg. Nucl. Chem., 39:1733-6, 1977.
89. YOSHIHARA, K.; YANG, M.H.; SHIOKAWA, T. A study of the chemical behaviour of recoil atoms produced by the  $^{115}\text{In}(\gamma, \gamma')$   $^{115\text{m}}\text{In}$  in process. Radiochem. Radioanal. Lett., 4:143-7, 1970.
90. ZUBER, A.; RAUSCHER, H.B.; MILLER, J.M.; SUTIN, N. The retention of configuration in the Szilard-Chalmers reaction in solids. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Chemical effects of nuclear transformations: proceedings of the symposium, held in Prague, 24-27 Oct. 1960. Vienna, 1961. v. 1, p. 359-64.