

Este exemplar corresponde a redação final
da Tese defendida por Luiz Fernando L.
Guimarães e Aprovado pela Comissão
Julgadora 11/08/89 Kenneth E. Collins

"OBTENÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE METALOTALOCIANINAS IRRADIADAS
E MARCAÇÃO DE METALOTALOCIANINAS, COM ALTA ATIVIDADE ESPECÍFICA,
ATRAVÉS DE REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA E SUBSTITUIÇÃO"

Doutorando: LUIZ FERNANDO L. GUIMARÃES
Orientador: PROF. DR. KENNETH E. COLLINS

Tese de Doutorado

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
INSTITUTO DE QUIMICA

"OBTENÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE METALOFTALOCIANINAS
IRRADIADAS E MARCAÇÃO DE METALOFTALOCIANINAS, COM ALTA
ATIVIDADE ESPECÍFICA, ATRAVÉS DE REAÇÕES DE
TRANSFERÊNCIA E SUBSTITUIÇÃO"

Doutorando: *Luiz Fernando L. Guimarães*
Orientador: *Prof. Dr. Kenneth E. Collins*

Tese de Doutorado

CAMPINAS
1989

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A Maria Amelia, pelo amor, incentivo
e apoio proporcionados em todos os
momentos.

Aos meus pais, por transmitirem
uma existência repleta de amor
e tranquilidade.

Aos meus filhos e netas, pelas
inúmeras alegrias que são os
maiores estímulos da vida.

Aos meus irmãos, por todo apoio
que me dispensam.

AGRADECIMENTOS

- * Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins, meus especiais agradecimentos pela amizade, orientação, apoio e incentivo.
- * Aos Professores Gilberto, Hugo, Pierina, Roberto e Tadao pela revisão e sugestões durante a elaboração da tese.
- * Ao Prof. João da Química Geral e Inorgânica da FCFRP - USP, pela amizade e apoio.
- * Aos técnicos do grupo das químicas da FCFRP - USP, Maria Perpétua, Carlos, Luiz e Sérgio pelas várias colaborações prestadas, em especial ao Jabor, pela sua grande ajuda.
- * À Prof. Carol H. Collins e colegas do grupo "Collins", por estarem sempre prontos a prestarem as suas valiosas colaborações.
- * Aos professores e funcionários do Departamento de Física e Química da FCFRP - USP, pela amizade.
- * Aos técnicos das disciplinas de física e físico química da FCFRP - USP, Fátima e Antônio, pelos vários serviços prestados.
- * À direção, professores e funcionários do Instituto de Química da Unicamp, cuja colaboração permitiu a realização deste trabalho em um ambiente amigável.
- * Ao CNPq e CAPES, pelas bolsas concedidas.

RESUMO

ABSTRACT

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1 -PRODUÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS, COM ALTA ATIVIDADE ESPECÍFICA, ATRAVÉS DE REAÇÕES NUCLEARES -----)	2
2 -MARCAÇÃO DE MOLÉCULAS, COM ALTA ATIVIDADE ESPECÍFICA, ATRAVÉS DE REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA -----)	10
3 -AS METALOPTALOCIANINAS -----)	18
4 -OBJETIVOS -----)	35

CAPÍTULO II - PARTE EXPERIMENTAL

1 -EXTRAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS DAS METALOPTALOCIANINAS IRRADIADAS -----)	37
1.1 - Purificação das amostras para irradiação e reação de transferência.-----)	37
1.2 - Irradiação da β -CuPc, com nêutrons térmicos e espectro da radiação gama. -----)	44
1.3 - Trituração das β -MPc e extração dos radionu- clídeos. -----)	47
1.4 - Determinação da massa de Cu(II) livre nas soluções de extração.-----)	54
1.5 - Efeitos da trituração, com açúcar e solvente	

cristalizante, na extração. -----)	64
1.6 - Efeito da trituração seca, com açúcar e NaCl, na extração.-----)	71
2 - REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA EM METALOFALOCIANINAS -----)	75
2.1 - Influência da trituração e do pré-tratamento na reação de transferência. -----)	75
3 - PRODUÇÃO DE MPC A PARTIR DA Li_2Pc , EM MEIO ALCOÓLICO ----)	82
3.1 - Síntese da Li_2Pc . -----)	83
3.2 - Obtenção da 60-CoPc. -----)	83
3.3 - Discussão e conclusão. -----)	84
4 - PRODUÇÃO DE MPC A PARTIR DAS MPC LÂBEIS, EM MEIO SULFÚRICO -----)	86
4.1 - Espectro UV-VIS das ftalocianinas em meio sulfúrico.-----)	86
4.2 - Estudo da influência da concentração de $CuSO_4.5H_2O$ e do tempo no rendimento da reação com a H_2Pc . -----)	89
4.3 - Estudo da influência da temperatura nas reações de produção de CuPc e decomposição da H_2Pc . -----)	101
4.4 - Curvas de calibração das ftalocianinas. -----)	112
4.5 - Estudo da influência da temperatura na decomposição da CuPc. -----)	126
4.6 - Estudo da influência do tempo decorrido após a preparação da solução de $CuSO_4.5H_2O$ na reação de produção de CuPc. -----)	126
4.7 - Estudo da influência da concentração de $CuSO_4.5H_2O$ e do tempo no rendimento da reação	

- com Li_2Pc , H_2Pc , Na_2Pc , CaPc e BaPc . -----) 129
- 4.8 - Estudo da influência da concentração do meio sulfúrico na reação da Li_2Pc com o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. -) 155
- 4.9 - Estudo da influência da concentração da Li_2Pc no rendimento da reação de produção de CuPc . -----) 158

CAPÍTULO III - DISCUSSÃO GERAL

CAPÍTULO IV - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

INDICE DE TABELAS

Tabela II.1	-Dados usados nos cálculos da previsão da atividade para a irradiação no reator Triga do CNEN - SP.-----)	46
Tabela II.2	-Valores para alguns parâmetros da irradiação das β -MPc. -----)	46
Tabela II.3	-Percentagens de Cu-64 e Co-60 extraídos das suas respectivas β -MPc.-----)	53
Tabela II.4	-Valores de potenciais encontrados para água deionizada (V_a) para a solução de Cu-(II) produzida pela adição de pequeno volume do padrão (V_s) e a diferença causada pela presença de Cu(II).-----)	58
Tabela II.5	-Valores de potenciais encontrados para a solução da amostra, após a adição de cada um dos pequenos volumes da solução padrão de Cu(II)-----)	58
Tabela II.6	-Valores de absorvâncias determinados por EAE e os corrigidos (através da equação da regressão linear) para cada uma das concentrações padrões de Cu(II). -----)	62
Tabela II.7	-Valores de absorvâncias determinados por EAA e os corrigidos (através da equação de regressão linear) para cada uma das concentrações de Cu(II). -----)	62
Tabela II.8	-Percentagem de Cu-64 e massa total de cobre livre extraída da CuPc irradiada ou não, para diferentes tempos de trituração na presença de sacarose (açúcar comum) e solvente crista-	

lizante-----)	67
Tabela II.9 -Percentagens de Cu-64 e massa total de cobre livre extraídas da β -CuPc irradiada, para diferentes tempos de trituração na presença de sacarose (açúcar comum) -----)	74
Tabela II.10-Percentagens de Cu-64 e massa total de cobre livre extraídas da β -CuPc irradiada, para diferentes tempos de trituração na presença de NaCl. -----)	74
Tabela II.11-Percentagens de Co-60 extraído e incorporado à β e α -CuPc, usando-se o método de extração com água e precipitação da solução sulfúrica. -----)	79
Tabela II.12-Percentagens de Co-60 extraído e incorporado à β e α -CoPc, usando-se o método de precipitação da solução sulfúrica -----)	79
Tabela II.13-Percentagens de Co-60 extraído ou incorporado à α -CoPc, dopada com Co-60 na forma de perclorato, usando-se o método de precipitação da solução sulfúrica -----)	81
Tabela II.14-Percentagens de Co-60 extraído e incorporado à α -CoPc, dopada com Co-60 na forma de cloreto, usando-se o método de precipitação da solução sulfúrica -----)	81
Tabela II.15-Quantidades dos reagentes utilizadas na reação e a distribuição da atividade do Co-60 entre o filtrado e o precipitado. -----)	85
Tabela II.16-Absorvâncias das soluções com 20 μ g de cada uma das ftalocianinas, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, utilizadas para traçar os espectros das ftalocianinas e do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. ----)	87
Tabela II.17-Absorvâncias das soluções com 20 μ g de	

ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. As absorvâncias foram determinadas 10 min após a preparação. -----)	91
Tabela II.18-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. As absorvâncias foram determinadas 1010 min após a preparação. -----)	93
Tabela II.19-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. As absorvâncias foram determinadas 2480 min após a preparação. -----)	95
Tabela II.20-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. As absorvâncias foram determinadas 3790 min após a preparação. -----)	97
Tabela II.21-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. As absorvâncias foram determinadas 13955 min após a preparação. -----)	99
Tabela II.22-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. -----)	103
Tabela II.23-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc) e 10 mg de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estes 5 mL foram completados na hora de misturar as duas substâncias. -----)	106

- Tabela II.24-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc) e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Este volume de 5 mL foi completado depois de terem passados 30 min nas condições de temperatura escolhida. --)109
- Tabela II.25-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 μg de CuPc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----)113
- Tabela II.26-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 μg de H_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----)115
- Tabela II.27-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----)117
- Tabela II.28-Absorvância das soluções com 5, 10 e 20 μg de Na_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----)119
- Tabela II.29-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 μg de CaPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----)121
- Tabela II.30-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 μg de

BaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----) 123

Tabela II.31-Absorvâncias das soluções com massas crescentes de CuPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias foram determinadas após aquecimento em diferentes temperaturas e tempo de duração. -----) 127

Tabela II.32-Absorvâncias das soluções com 20 µg de Li₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de soluções de CuSO₄.5H₂O. As soluções de CuSO₄ foram preparadas em datas diferentes. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----) 131

Tabela II.33-Absorvâncias das soluções com 20 µg de Li₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----) 135

Tabela II.34-Absorvâncias das soluções com 20 µg de Na₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----) 139

Tabela II.35-Absorvâncias das soluções com 20 µg de H₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----) 143

Tabela II.36-Absorvâncias das soluções com 20 µg de CaPc,

em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----) 147

Tabela II.37-Absorvâncias das soluções com 20 μg de BaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação. -----) 151

Tabela II.38-Absorvâncias das soluções com 1,0 mg de Li_2Pc , 5,0 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em 5 mL de ácido sulfúrico com diferentes concentrações. As absorvâncias foram determinadas após aquecimento em diferentes tempos. -----) 156

Tabela II.39-Absorvâncias das soluções com massas crescentes de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico, contendo 5,0 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As absorvâncias foram determinadas após a diluição e o aquecimento, a 70 °C, durante 2 horas. Uma segunda leitura foi realizada após permanecer 53 horas à temperatura ambiente. -----) 160

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura I.1	- Ativação neutrônica e desativação de um núcleo com emissão de um fóton.-----)	6
Figura I.2	- Estrutura da molécula do macroanel da ftalocianina.-----)	26
Figura I.3	- Estrutura da molécula de metaloftalocianina.----)	29
Figura I.4	- Arranjo molecular dos cristais da CuPc.-----)	30
Figura II.1	- Esquema do método de purificação por precipitação da solução sulfúrica de CuPc.-----)	38
Figura II.2	- Sistema de sublimação fracionada, a vácuo, com fluxo de nitrogênio.-----)	40
Figura II.3	- Valores de temperaturas encontradas em diferentes regiões internas do sistema de sublimação.-----)	41
Figura II.4	- Valores de força eletromotriz encontrados para o termopar chromel-alumel em diferentes temperaturas.-----)	42
Figura II.5	- Espectro gama do Cu-64, produzido durante a irradiação da β -CuPc, do Cr-51 e Cs-137 que foram utilizados como padrões.-----)	48
Figura II.6	- Esquema do procedimento utilizado no tratamento prévio das β -MPc.-----)	50
Figura II.7	- Esquema do procedimento utilizado na extração dos radionuclídeos das β -MPc.-----)	51
Figura II.8	- Esquema do circuito do amplificador diferencial (123). a) Fonte de potencial variável. b) Amplificador operacional integrado.-----)	56
Figura II.9	- Esquema do procedimento utilizado na extração do Cu-64 (ativo), Cu-65 e Cu-63 (inativos) da CuPc irradiada ou não.-----)	65

- Figura II.10- Percentagem de Cu-64 extraído da β -CuPc irradiada, para diferentes tempos de trituração na presença de diferentes meios de trituração.-----) 68
- Figura II.11- Esquema do procedimento utilizado na extração do Cu-64 da β -CuPc irradiada e triturada.----) 73
- Figura II.12- Procedimento de precipitação da solução sulfúrica para separar o Co-60 das MPc hospedeiras e/ou Co-60Pc produzida pela reação de transferência.-----) 78
- Figura II.13- Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de cada uma das ftalocianinas e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, que serão utilizadas como reagente ou como produto nas reações de produção de meta-loftalocianinas.-----) 88
- Figura II.14- Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 10 min após a preparação das soluções.-----) 92
- Figura II.15- Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 1010 min após a preparação das soluções.-----) 94
- Figura II.16- Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 2480 min após a preparação das soluções.-----) 96
- Figura II.17- Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas cres-

- centes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 3790 min após a preparação das soluções.-----) 98
- Figura II.18- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 13955 min após a preparação das soluções.-----)100
- Figura II.19- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, determinados 30 min após a preparação das soluções.-----)104
- Figura II.20- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, determinados 5300 min após a preparação das soluções.-----)105
- Figura II.21- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc) e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, quando se misturaram estas duas substâncias. Os espectros foram obtidos 30 min após a preparação das soluções.-----)107
- Figura II.22- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc) e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, quando se misturaram estas duas substâncias. Os espectros foram obtidos 5300 min após a preparação das soluções.-----)108
- Figura II.23- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc) e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, 30 min após terem misturado as duas substâncias. Os espectros foram obtidos 30 min após a preparação das soluções.-----)110

- Figura II.24- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc) e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, 30 min após terem misturado as duas substâncias. Os espectros foram obtidos 5300 min após a preparação das soluções.-----)111
- Figura II.25- Curvas de calibração da CuPc , em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para as leituras de 10 min, citadas na tabela II.25, e obtidas para comprimentos de onda onde a CuPc apresenta os maiores picos de absorção.-----)114
- Figura II.26- Curvas de calibração da H_2Pc , em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para as leituras de 10 min, citadas na tabela II.26, e obtidas para comprimentos de onda onde a H_2Pc apresenta maiores picos de absorção.-----)116
- Figura II.27- Curvas de calibração da Li_2Pc , em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para as leituras de 10 min, citadas na tabela II.27, e obtidas para comprimentos de onda onde a Li_2Pc apresenta os maiores picos de absorção.-----)118
- Figura II.28- Curvas de calibração da Na_2Pc , em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para a leitura de 10 min, citadas na tabela II.28, e obtidas para

comprimentos de onda onde a Na_2Pc apresentou os maiores picos de absorção.-----)120

Figura II.29- Curvas de calibração da CaPc , em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para a leitura de 10 min, citadas na tabela II.29, e obtidas para comprimentos de onda onde a CaPc apresentou os maiores picos de absorção.-----)122

Figura II.30- Curvas de calibração da BaPc , em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para a leitura de 10 min, citadas na tabela II.30, e obtidas para comprimentos de onda onde a BaPc apresentou os maiores picos de absorção.-----)124

Figura II.31- Absorvâncias das soluções com massas crescentes de CuPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estas absorvâncias (tabela II.25) foram aquelas determinadas com diferentes tempos decorrido após a preparação e obtidas no comprimento de onda de 790 nm.-----)125

Figura II.32- Absorvâncias das soluções com massas crescentes de CuPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estas absorvâncias foram determinadas após um aquecimento em diferentes temperaturas e períodos de duração.-----)128

Figura II.33- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As soluções de CuSO_4 utilizadas foram preparadas em diferentes datas. Estes espectros foram determinados 10 min após a preparação.-----)132

- Figura II.34- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As soluções de CuSO_4 utilizadas foram preparadas em diferentes datas. Estes espectros foram determinados 460 min após a preparação.-----)13
- Figura II.35- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As soluções de CuSO_4 utilizadas foram preparadas em diferentes datas. Estes espectros foram determinados 2890 min após a preparação.-----)13
- Figura II.36- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 min após a preparação.-----)13
- Figura II.37- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 min após a preparação.-----)13
- Figura II.38- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 min após a preparação.-----)13
- Figura II.39- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Na_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 min após a preparação.-----)14
- Figura II.40- Espectros de absorção das soluções com 20

- μg de Na_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 min após a preparação.-----)141
- Figura II.41- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Na_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 min após a preparação.-----)142
- Figura II.42- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de H_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 min após a preparação.-----)144
- Figura II.43- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de H_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 min após a preparação.-----)145
- Figura II.44- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de H_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 min após a preparação.-----)146
- Figura II.45- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de CaPc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 min após preparação.-----)148
- Figura II.46- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de CaPc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados

- 460 min após a preparação.-----) 149
- Figura II.47- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de CaPc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 min após a preparação.-----) 150
- Figura II.48- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de BaPc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 min após a preparação.-----) 152
- Figura II.49- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de BaPc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 min após a preparação.-----) 153
- Figura II.50- Espectros de absorção das soluções com 20 μg de BaPc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 min após a preparação.-----) 154
- Figura II.51- Absorvâncias das soluções com 1,0 mg de Li_2Pc e 5,0 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em 5 mL de ácido sulfúrico com diferentes concentrações. Estas absorvâncias foram determinadas após diferentes tempos de aquecimento e no comprimento de onda de 790 nm.-----) 157
- Figura II.52- Absorvâncias das soluções com diferentes massas de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 5 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estas absorvâncias foram determinadas após aquecimento e no comprimento de onda de 790 nm.-----) 161

R E S U M O

A primeira etapa do presente trabalho trata do desenvolvimento de um método de extração de radionuclídeos produzidos em metaloftalocianinas através de ativação por nêutrons e, a segunda, da marcação de metaloftalocianinas empregando-se reação de transferência e/ou de substituição.

As ftalocianinas de cobre e cobalto, CuPc e CoPc, foram irradiadas com nêutrons térmicos para estudar a possibilidade de obtenção de radiometais, com alta atividade específica, pelo processo Szilard-Chalmers. Amostras da forma polimórfica β das metaloftalocianinas foram submetidas a extração com: (1) uma solução aquosa ácida e (2) uma mistura de solução aquosa ácida e um solvente orgânico. Para melhorar o rendimento da extração foi utilizado o processo de trituração das metaloftalocianinas com materiais auxiliares, na presença ou não de tolueno, um solvente cristalizante. Os melhores rendimentos conseguidos foram de aproximadamente 50% de radiocobre e 75% de radiocobalto.

Para avaliar a possibilidade de marcar as metaloftalocianinas através de reação de transferência, segundo estudos de Kalliat e Nath, amostras que sofreram diferentes etapas de pré-tratamentos foram dopadas com Co-60, aquecidas, então submetidas a extração aquosa ou precipitação de solução sulfúrica. No entanto, os rendimentos obtidos foram muito baixos, de 2,5% na média.

A possibilidade de marcar as metaloftalocianinas, com metal radioativo, de alta atividade específica, ficou estabelecida através de reação de substituição do metal, das metaloftalocianinas lábeis, por radiometais que produzem outras mais estáveis. Os rendimentos conseguidos mostraram que esta reação de substituição se completa, enquanto que a reação de transferência, que segundo Kalliat e Nath pode atingir 33%, no presente trabalho evidenciou um valor máximo de 3,4%.

ABSTRACT

The first part of the present work involves the development of a method of extraction of radionuclides produced in metallophthalocyanines by neutron activation. The second part involves the labelling of metallophthalocyanines by transfer reactions and/or by substitution reactions.

The phthalocyanines of copper and cobalt, CuPc and CoPc, were irradiated with thermal neutrons to study the possibilities of obtaining high specific activity radiometal nuclides by means of the Szilard Chalmers reaction. Samples of the β -metallophthalocyanines were submitted to extraction by (1) aqueous acid solution and (2) mixtures consisting of an aqueous acid solution and an organic solvent. To improve the extraction yields the metallophthalocyanines were ground in the presence of added materials, in the presence, or absence, of the crystallizing solvent, toluene. Improved yields were obtained in this way, to approximately 50% for radiocopper and 74% for radiocobalt.

In order to evaluate the possibility of labelling phthalocyanines by means of transfer reactions, procedures based on the results of Kalliat and Nath, were used as follow: samples which were pretreated in different ways, were doped with Co-60, heated and subjected to aqueous extraction or precipitation from H_2SO_4 solution. The results of this procedure were very low, with average extraction of 2.5 %.

The possibility of labelling metallophthalocyanines with high specific activity radiometal nuclides was established by means of substitution reactions involving the metal atoms of a labile parent metallophthalocyanines by radiometal atoms which produce a less labile metallophthalocyanines. The yields obtained showed that this substitution reaction goes to completion; however the transfer reaction which was reported by Kalliat and Nath to reach 33%, reached a maximum of only 3.4% in the present work.

Capítulo I

INTRODUÇÃO

1 - PRODUÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS, COM ALTA ATIVIDADE ESPECÍFICA, ATRAVÉS DE REAÇÕES NUCLEARES.

A preparação de radionuclídeos artificiais através da irradiação de elementos químicos com nêutrons térmicos tornou-se possível em 1934, devido ao trabalho de Fermi e outros (1). Contudo, a separação dos átomos radioativos produzidos é muito difícil por eles serem isótopos. Conseqüentemente, não havendo separação, é difícil obter-se altas atividades específicas* baseando-se neste tipo de trabalho.

* ATIVIDADE ESPECÍFICA é a razão entre a quantidade de atividade de um radionuclídeo e a massa total deste elemento (os isótopos ativos + inativos) presente em uma amostra.

Szilard e Chalmers (2), também em 1934, interessados em obterem um método que permitisse separar os radioisótopos, irradiaram, com nêutrons térmicos, um composto e não um elemento químico. Este composto foi o iodeto de etila; os autores verificaram que uma quantidade considerável de I-128, produto da reação $I-127(n, \gamma)I-128$, podia ser separada por uma simples extração líquido-líquido, onde o I-128, na forma de iodeto, permanecia na fase aquosa. Este tipo de procedimento tem sido usado para concentrar os produtos de um grande número de reações (n, γ) , (γ, n) , $(n, 2n)$ e (d, p) e é conhecido como o processo de SZILARD-CHALMERS.

Três condições têm que ser obedecidas para tornar possível uma separação pelo processo de Szilard-Chalmers: o átomo radioativo, no processo de sua formação, deve ser totalmente desligado de sua molécula; nunca se deve recombinar com os fragmentos moleculares de que foi separado e nem trocar com átomos inativos de outras moléculas do alvo, e, deve-se ter disponível um método químico de separação do composto alvo do material radioativo em sua nova forma química. Outro fator muito importante é que o composto alvo não deve ser susceptível à decomposição durante a irradiação, pois isto pode produzir átomos não radioativos no mesmo estado químico dos átomos recuados*.

* ÁTOMO DE RECUO é o átomo que sofreu um processo de ativação e, como resultado da formação do núcleo composto e sua subsequente desexcitação, fica em estado de alta energia cinética.

A energia da maioria das ligações químicas está na faixa de 2 a 6 eV, enquanto que, a de algumas reações nucleares envolvendo núcleons, entrada de partículas pesadas ou saída de núcleos residuais, excede em muito esse valor. Na captura de nêutrons térmicos, em que o método Szilard-Chalmers tem as suas aplicações mais importantes, o nêutron incidente não fornece energia suficiente ao núcleo para romper as ligações. Mas, a captura neutrônica é quase sempre seguida por emissão de um ou vários fótons gama e o núcleo recebe energia de recuo neste processo.

De uma maneira geral a captura neutrônica excita um núcleo a aproximadamente 6 a 8 MeV, e uma grande fração desta energia de excitação é dissipada pela emissão dos fótons gama. Quando não há emissão de um único fóton, mas de uma cascata deles(3), a intensidade da energia geralmente é menor, pois há a possibilidade de anulação das quantidades de movimentos que se dirijam opostamente. Ainda neste caso, a energia de recuo é suficiente para quebrar quase todas as ligações (ou todas) e provocar deslocamento das espécies radiomarcadas para fora do sítio onde se deu o fenômeno nuclear, mesmo quando o alvo é um sólido.

Schweinler(3) e Hsiung e outros(4) estudaram teoricamente o número de moléculas rompidas, posteriormente confirmado para sistemas líquidos(5,6 e 7) e gasosos(8,9,10 e 11). Nestes trabalhos, verificou-se que a quantidade de moléculas rompidas é maior do que 99% durante o evento nuclear, quando este rompimento depende somente das contribuições das energias de recuo e de ligação.

O fóton gama emitido após a captura neutrônica, denominado de fóton gama de captura, de energia E_γ tem uma quantidade de movimento $P_\gamma = E_\gamma / C$, onde C é a velocidade da luz. Como a quantidade de movimento total do sistema deve ser conservada, o núcleo emissor sofre um recuo tal, que sua quantidade de movimento continua a mesma, mas em direção oposta àquela do fóton, (figura I.1). A energia deste recuo é $E_r = P_\gamma^2 / 2Ma = E_\gamma^2 / 2Ma.C^2$, onde Ma é a massa atômica e E_γ é dado em MeV (12), ou:

$$E_r = \frac{536 E_\gamma^2}{Ma}, \text{ em eV}$$

A energia média dos fótons gama é de 6,2 MeV para o átomo de Co-60 e de 2,6 MeV para o átomo de Cu-64 sendo que as massas atômicas do alvo são, respectivamente, 59 unidades de massa atômica e 63 unidades de massa atômica. Então, as energias máximas de recuo (um único fóton) serão 349,2 eV para o Co-60 e 57,5 eV para o Cu-64 (13).

Para que aconteça a fragmentação total das moléculas típicas, nos sólidos, é necessário um mínimo de aproximadamente 30 a 60 eV de intensidade nas energias de recuo (14,15 e 16). Portanto, a maioria das transformações nucleares produz energia suficiente para que ocorra a ruptura.

No entanto, há provas reais de que após a transformação nuclear, um número significativo de frações do sistema final são constituídas por moléculas indistinguíveis das iniciais, princi-

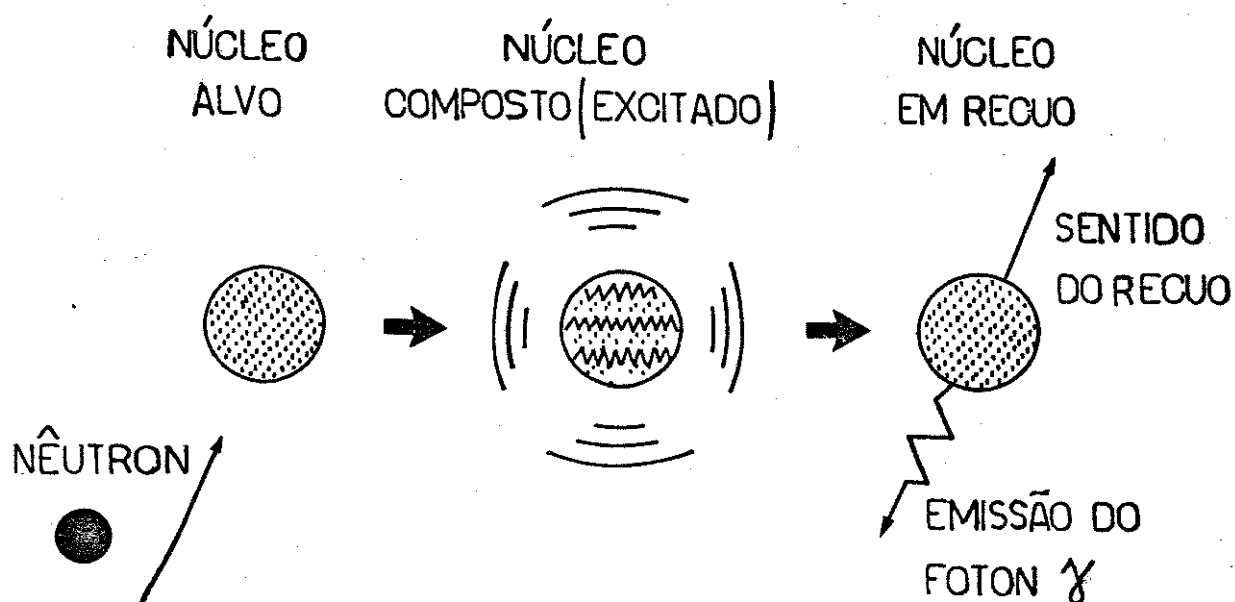


Figura I.1 - Ativação neutrônica e desativação de um núcleo com emissão de um fóton γ .

palmente em sólidos. Então, surgiram evidências de que há fatores, distintos da não ruptura da ligação, que provocam esta alta retenção molecular na forma do composto-pai. Para exemplificar estas evidências pode-se citar as reações químicas que o átomo de recuo sofre durante a sua trajetória, logo após a transformação nuclear, ou mais tarde, sob a ação de diferentes agentes.

Quando o composto está em fase gasosa, o átomo de recuo se distancia bastante dos fragmentos produzidos e a probabilidade de sofrer colisões, neste sistema de baixa densidade molecular, é muito pequena. Então, é pouco provável que este átomo volte a interagir com os seus fragmentos e volte a formar a molécula original.

No caso de líquidos e sólidos, onde o sistema é bem mais denso, devido ao grande número de colisões o átomo perde repentinamente a sua alta energia cinética e, conseqüentemente, fica retido numa região muito próxima daquela onde se iniciou o recuo. Neste caso pode sofrer muitas e diferentes reações químicas, por se encontrar a uma distância de apenas alguns diâmetros interatômicos dos seus fragmentos.

A estrutura original (composto pai), pode ser recuperada pela recombinação dos fragmentos obtidos da transformação nuclear; este processo é denominado de RECOMBINAÇÃO GEMINADA. A probabilidade deste tipo de processo acontecer é muito pequena, já que o átomo de recuo produz outros fragmentos ao longo de sua trajetória e pode se combinar preferivelmente com estes últimos, e não com aqueles a que estava ligado antes de sofrer a transformação nuclear. Estas combinações ocorrem por reações que se dão lentamente nos sólidos, por difusão destes átomos energéticos de recuo através da matriz que os contém. Pode-se medir o RENDIMENTO DAS ESPÉCIES, que é a fração dos átomos de recuo encontrados em formas químicas diferentes das originais do alvo. A fração de espécies quimicamente indistinguíveis das originais a que o átomo de recuo pode incorporar-se é denominada RETENÇÃO NA FORMA DO COMPOSTO PAI.

Como já foi citado acima, existem fatores, além da não ruptura das ligações químicas, que causam uma alta fração de compostos indistinguíveis das moléculas originais. Isto pode ser explicado pelos processos de reformação de ligações químicas. Nestes processos existem duas categorias:

A primeira, as REFORMAÇÕES RÁPIDAS, ocorrem imediatamente após a irradiação. A medida feita da quantidade de espécie pai radiomarcada, após a dissolução do sólido, sem que ele tenha sido submetido a qualquer tipo de tratamento, é denominada de RETENÇÃO INICIAL. Os fatores que contribuem para a retenção inicial são:

- falha da ruptura das ligações do átomo de recuo.
- cancelamento das quantidades de movimento dos vários raios gama emitidos na desexcitação.
- aprisionamento do átomo ativado no seu sítio de ativação.
- a substituição direta do átomo de recuo em moléculas não ativadas.
- processos de recozimento

Destes fatores, os que mais influem são os processos de recozimento, induzidos por fontes externas de energia. Estes podem ser provocados pelo calor e/ou dose de raio gama recebidos pela amostra durante a irradiação no reator e pelo calor durante a estocagem da amostra, antes da análise.

Na tentativa de explicar o fenômeno da retenção inicial, vários modelos foram propostos e eles são amplamente discutidos por Collins e outros(17).

A segunda, as REFORMAÇÕES LENTAS, ocorrem vagarosamente

e são provocadas pelas condições de estocagem antes da análise ou por aquecimento e tratamentos físicos posteriores. São processos induzidos em laboratório e são classificados como reações de recozimento. Entre os tratamentos físicos mais comuns a que as amostras irradiadas são submetidas pode-se citar: radiações ionizantes, calor, radiação ultra violeta, aumento de pressão e ultra-som ou ondas de choque.

Os altos valores de retenção obtidos após recozimento, podem ser explicados através de vários modelos (17).

Deve ser destacado que qualquer processo de recozimento provoca diminuição na atividade específica e conseqüentemente limita a utilização do radionuclídeo produzido.

Existem várias técnicas que podem ser utilizadas na separação dos radionuclídeos do alvo irradiado. Mesmo assim, um sério obstáculo para tornar possível a realização do processo Szilard-Chalmers é a terceira condição, que deve ser obedecida para tornar possível uma separação por este processo. Isto é, conseguir um método químico que separe o composto alvo do material radioativo produzido em uma nova forma química. Uma das razões disto é a dificuldade de selecionar a técnica. A outra, é a dificuldade existente para separar as pequenas massas das novas formas químicas produzidas (diferentes do composto inicial) das massas relativamente grandes do composto alvo.

Entre as várias técnicas usadas para separar e purificar os isótopos radioativos, as principais são: coprecipitação, reprecipitação, extração líquido-líquido, extração sólido-líquido, destilação ou sublimação, eletroforese, vários tipos de cromatografia e eletrólise (18 e 19).

2 - MARCAÇÃO DE MOLÉCULAS, COM ALTA ATIVIDADE ESPECÍFICA, ATRAVÉS DE REAÇÕES DE TRANSFERÊNCIA.

A introdução deliberada de "impurezas" em sólidos pode modificar as suas propriedades. Na Física ou Metalurgia, estas "impurezas" ou dopantes, como são normalmente denominadas, são incorporadas em sólidos quimicamente simples. Mas, para os estudos das reações de transferência*, os químicos adicionam dopantes em sólidos com um maior nível de complexidade, tanto química como estrutural, mesmo no caso de compostos puros. Isto é

* REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA são aquelas em que temos a transferência de atividade de uma forma, normalmente em um estado de oxidação menor, para uma outra, geralmente, mais complexa.

justificado pela intenção de se comparar a química dos átomos de recuo de alta energia, produzidos no sólido por transformações nucleares, com a própria química dos átomos dopantes, já que as mesmas parecem ser formalmente similares.

Foi em 1963 que se apresentou o primeiro trabalho relatando que o radioiodato é produzido quando iodato de cálcio é dopado com íons iodetos radioativos (I-131) e aquecido em temperatura superior a 200°C (20). As curvas cinéticas descrevendo a transferência da atividade da forma do dopante para a forma do composto hospedeiro, sob aquecimento, mostram uma similaridade com as curvas de recozimento do átomo de recuo (I-128) produzido pela transformação nuclear (n, γ) em cristais similares.

Após este primeiro trabalho, vários outros estudos sobre esta transferência de atividade de uma forma para outra, geralmente mais complexa, têm aparecido na literatura (21-26). Frequentemente mostra-se que em cristais similares, o comportamento do átomo dopante é quase idêntico ao do átomo de recuo.

Outros trabalhos mostram que nem sempre a transferência depende da matriz. Desta maneira, o átomo dopante não precisa ser idêntico a um átomo do cristal para se obter a transferência. Estudos com hexaclororeniato (IV) de potássio dopado com brometo radioativo (Br-82), mostram que após o aquecimento do cristal dopado é observada a presença de pentaclorobromoreniato (27). O mesmo acontece quando, cromatos, sulfatos, nitratos e outros oxianions são dopados com Cr(III)-51. Uma nova forma química, análoga ao cromato, é obtida após o tratamento térmico (28-30).

Existem importantes diferenças na velocidade de formação do composto pai, quando os experimentos de recozimento são feitos com átomos dopantes e de recuo em cristais essencialmente idênticos. Estas diferenças podem ser relacionadas às respectivas estruturas dos sítios dos dois tipos de átomos na rede do cristal. As velocidades de formação do composto pai têm sido determinadas em uma larga faixa de temperatura para o recozimento de átomos de recuo. Os átomos dopantes sofrem recozimento, em velocidades significativas, acima de certas temperaturas (30-32). Entretanto, nas faixas nas quais o recozimento do átomo dopante ocorre, as velocidades do recozimento são idênticas àsquelas para os átomos de recuo correspondentes. Estes resultados têm levado à proposição (30) da existência de pelo menos dois processos para a ocorrência do recozimento do átomo de recuo:

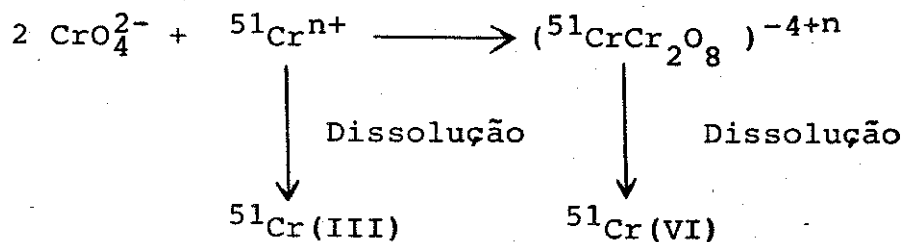
- Para temperaturas abaixo de um certo valor crítico, o qual depende do composto, o aumento da concentração do composto pai é devido às reações do átomo recuado com fragmentos de recuo.
- Acima desta temperatura, o aumento da concentração do composto pai é considerado independente das propriedades do átomo de recuo ou das espécies produzidas durante o seu resfriamento. Neste caso, postula-se que a reconstituição do composto pai envolveria a transferência das ligações do átomo inativo para o radioativo (seja de dopagem ou de recuo). A reorientação destas ligações provocaria, quando necessário, uma redistribuição no estado de oxidação dos átomos envolvidos. Isto favoreceria a formação do composto pai radioativo, considerando as grandes diferenças entre as concentrações das espécies dopantes (ou de recuo) e do composto pai.

Para a maior parte dos processos de recozimento dopante/hospedeiro, parece ser necessário algum tipo de ativação que se origina dentro do volume do cristal. A espécie ativante pode ser um elétron, um buraco, uma vacância, um éxciton, fônon, ou mesmo uma combinação destas espécies, dependendo do composto. Dada esta ativação, parece haver no momento, pelo menos, três classificações gerais de mecanismos para processos de recozimento dopante/hospedeiro.

O primeiro destes mecanismos é o da "troca ativada", em que todas as ligações que se formam no dopante ativado são transferidas da molécula hospedeira numa única etapa(24,33 e 34). Neste caso, o átomo dopante é ativado pela reação com um elétron móvel, subseqüentemente, adquire de uma só vez, todos os ligantes de uma única molécula vizinha.

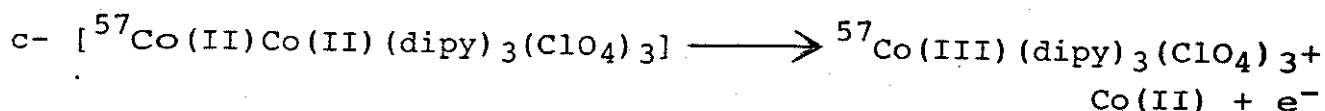
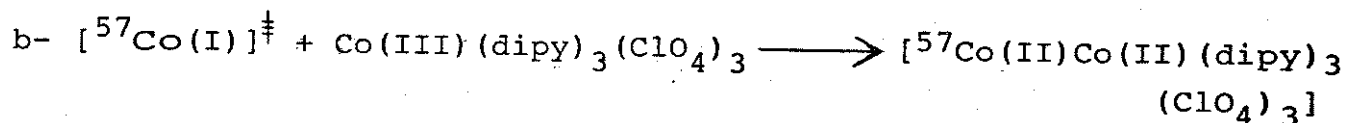
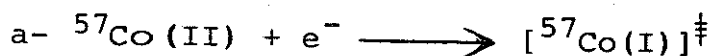
Um outro mecanismo proposto seria aquele no qual o processo de transferência envolve várias etapas, utilizando vacâncias aniônicas ou catiônicas(27), buracos(22 e 23) ou outras espécies móveis(35 e 36). Neste caso, se os produtos intermediários forem estáveis, poderão ser detectados, como no caso de iodatos e periodatos, dopados com iodeto-131 (35) onde se encontram as espécies $^{131}\text{IO}^-$ e $^{131}\text{IO}_3^+$ além do hospedeiro ($^{131}\text{IO}_3^-$ e/ou $^{131}\text{IO}_4^-$).

O envolvimento de espécies polinucleares como intermediários numa transferência de ligantes é o terceiro mecanismo proposto(37 e 38). Um exemplo é o caso de cromatos, onde há transferência de Cr-51, na forma Cr(III)-51 para a forma Cr(VI)-51.



Mais recentemente, tem-se dado bastante evidência aos estudos das reações de transferência em compostos de valência mista. Este termo designa os compostos nos quais a molécula contém dois átomos do mesmo elemento, mais especificamente de um íon metálico em dois estados de oxidação diferentes. Fernandez Valverde (39) efetuou um estudo do sistema Tl(I)Tl(III)Cl_6 no estado sólido, evidenciando a complexidade da transferência nesse sistema. Lazzarini e outro (40 e 41) e Albarrán e outros (42) estudaram a existência de transferência em complexos de cobalto contendo Co(II) e Co(III) . Schuch e outro (43) exploraram detalhadamente os sistemas $\text{Cr(H}_2\text{O)}_6.\text{Cr(C}_2\text{O}_4)_3$ e $\text{Fe(H}_2\text{O)}_6.(\text{FeEDTA.H}_2\text{O)}_3.\text{H}_2\text{O}$, mostrando como são complexos os mecanismos pelos quais se dão as transferências nesses sistemas.

Entre todos os complexos investigados quanto à transferência de atividade da forma do dopante para a forma do complexo, o sistema perclorato de trisdipiridilcobalto(III) trihidratado é o único em que, mesmo a temperatura ambiente, a velocidade do recozimento por transferência é muito rápida. O mecanismo proposto é aquele que se processa numa única etapa, envolvendo uma espécie ativada. Assim, Kalliat e Nath (44) afirmaram que a transferência de atividade neste composto ocorre da seguinte maneira:



Sustenta-se a idéia de que um elétron livre no cristal interage primeiramente com Co(II)-57 para formar Co(I)-57, excitado eletronicamente. O íon dopante excitado interage com as moléculas vizinhas para formar uma estrutura lábil e, portanto, a energia de excitação eletrônica pode ser convertida parcialmente em energia vibracional através de uma transição sem radiação. Um elétron vai do Co(I)-57 para a molécula complexa de Co(III). A excitação vibracional e a redução do complexo aumenta consideravelmente a mobilidade dos ligantes e facilita sua transferência para o Co(II)-57 excitado eletronicamente.

Este modelo descrito por Nath é adaptável, segundo o autor, a todo sistema onde se aplica a transferência isotópica no estado sólido. Neste caso ela seria iniciada por elétrons livres (ou buracos) liberados por doadores (ou receptores) através de ativação térmica (ou outro processo). A alta energia de ativação requerida para a transferência estaria disponível à temperaturas relativamente baixas se o sistema tiver doadores ou receptores superficiais de elétrons. Os elétrons liberados de suas armadilhas seriam capturados por espécies como Co(II), dando origem a uma espécie altamente excitada, a qual sofreria a transferência

com uma molécula vizinha. As imperfeições do cristal se constituem, segundo Nath, em armadilhas para elétrons, as quais podem ser preenchidas com elétrons durante a precipitação com solventes que possuem altas constantes dielétricas, como a água.

Kalliat e Nath (44) estudaram a troca isotópica da α e β -ftalocianina de cobalto (α -CoPc e β -CoPc) dopada com cloreto de Co-57 livre de carregador, a diferentes temperaturas, na presença e na ausência de oxigênio. Em amostras seladas em frascos submetidos a vácuo, a troca é induzida por elétrons de doadores de múltiplas profundidades. Os resultados mostraram que a β -CoPc tem uma menor densidade de doadores e uma distribuição mais profunda, quando comparada à α -CoPc. Os autores discutiram a maneira de preenchimento de traps com elétrons (ou vacâncias) durante a preparação das amostras. Através do tratamento térmico da CoPc, em ar, seguido pela dopagem com cloreto de Co-57 e análise radioquímica, obtiveram a magnitude da troca isotópica induzida por vacância, que são injetadas em virtude das interações entre moléculas de CoPc e oxigênio. Observaram que a velocidade de difusão do oxigênio dentro dos cristais de CoPc depende da temperatura e do período de tratamento térmico. A difusão continuou além de uma semana sendo nivelada à temperaturas relativamente altas. Ainda segundo os autores a difusão e a absorção química de oxigênio parecem ser facilitadas consideravelmente quando microcristais de CoPc são suspensos em água oxigenada.

Quando aliquotas de CoPc dopadas com Co(II)-57 são compactadas com o-cloranil ou iodo, fortes interações de transferência de carga entre CoPc, o-cloranil, e iodo (em menor extensão), injetando altas concentrações de vacâncias e assim

induzindo considerável troca. Quando amostras de α ou β -CoPc dopadas com Co(II)-57 são aquecidas no ar, elétrons destrapeados ou vacâncias injetadas podem induzir a troca. Em amostras trituradas em moinho de bola, constituídas de partículas muito finas, as contribuições com respeito a troca por elétrons ou vacância tornam-se aditivas. Estas observações surpreendentes, segundo Nath e outro(44), indicam que grande concentração de elétrons e vacância não equilibradas co-existem por uma considerável extensão de tempo sem recombinação.

Qualquer que seja o mecanismo de transferência, cada um deles encontra apoio nos resultados experimentais. É bem provável que, acima de uma determinada temperatura, o processo seja similar ou mesmo idêntico ao processo de recozimento do átomo de recuo.

3 - AS METALOFALOCIANINAS.

Em 1907, Braun e outro(45) examinando as propriedades de uma cianobenzamida, encontraram traços de uma substância azul, após o aquecimento de o-cianobenzamida, resfriamento, dissolução em álcool e filtração. Esta substância era uma ftalocianina, que foi descoberta por acaso. Em 1927, de Deisbach e outro(46) tentaram preparar xilenodicianida a partir de uma mistura de o-dibromobenzeno e cianeto cuproso por aquecimento em piridina a 200°C. Entretanto eles obtiveram um composto azul contendo cobre. Mais tarde, este composto azul foi identificado como ftalocianina de cobre(II). Portanto, a preparação da primeira metalofalocianina também foi acidental(47 e 48).

A primeira patente sobre as ftalocianinas foi publicada em 1929(49). Neste mesmo ano, Linstead e outros determinaram e

publicaram a estrutura da ftalocianina e, entre 1933 e 1934, a de várias metaloftalocianinas(50-55). Depois disto, diversos estudos têm sido feitos com a ftalocianina e as metaloftalocianinas, que são complexos intensamente coloridos. Por se assemelharem estruturalmente às porfirinas (hemoglobina, clorofenil, etc) elas despertaram um grande interesse nos bioquímicos.

A síntese das ftalocianinas metálicas foi desenvolvida por Linstead e outros(50-54). Elas podem ser preparadas por vários métodos, sendo mais freqüentemente formadas a partir de seus fragmentos moleculares como: ftalonitrila, ftalimida, diiminofthalimida, o-cianobenzamida e outros derivados do ácido o-ftálico, na presença de fontes de cátions, tais como, cloretos, acetatos, ou óxidos ou os próprios metais livres.

A maioria das ftalocianinas metálicas, exceto as de prata e mercúrio, são obtidas a partir da ftalonitrila, através de uma reação que se processa mais lentamente, mas que por outro lado, apresenta melhor rendimento.

As ftalocianinas dos metais alcalinos e alcalino terrosos podem ser preparadas reagindo ftalonitrila e alcoolatos do metal em álcool amílico anidro em ebulição (90).

A purificação das ftalocianinas metálicas (MPc, onde M representa o átomo metálico e Pc a ftalocianina) é melhor efetuada por sublimação a aproximadamente 450°C, sob vácuo.

No entanto, como nem todas as MPc sublimam, também é usada a recristalização em cloronaftaleno, quinolina ou clorobenzeno. Algumas MPc mais solúveis podem ser extraídas em

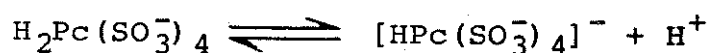
Soxhlet com solventes de ponto de ebulição mais baixo, tais como acetona ou álcool(56).

Os procedimentos de preparação das várias MPC podem ser encontrados em algumas das referências citadas (56-58).

As ftalocianinas e as metaloftalocianinas possuem diversas propriedades interessantes, tais como: a capacidade de oxidação e redução(57 e 59), propriedades magnéticas (56 e 57), atividade catalítica(47,56,57 e 59) e fotocondutividade(57 e 59). Além disso, algumas delas possuem alta estabilidade perante álcalis, ácidos, calor, luz e mesmo as radiações ionizantes, o que as tornam uma classe de compostos extremamente importantes.

Como as propriedades de ionização e coordenação das ftalocianinas são as mais importantes dessas moléculas e determinam a sua habilidade de participar das reações com sais metálicos e produzir compostos de coordenação, é de grande importância referir-se sobre estas propriedades.

Em um (60) dos poucos trabalhos interessantes (60-64) sobre as propriedades das tetrasulftalocianinas os autores experimentaram determinar a constante de ionização das ligações N-H de uma tetrasulftalocianina completamente ionizada através do grupo sulfo $[H_2Pc(SO_3^-)_4]$. Isto foi baseado no fato de que numa solução aquosa alcalina deste composto ($pH \geq 10$) uma troca significativa é observada em seu espectro, que é atribuída ao deslocamento de um dos prótons:



Desde que $H_2Pc(SO_3^-)_4$ em uma solução aquosa está associada e se apresenta em uma forma de dímero estável, os autores (60) determinaram a constante ácida de ionização da tetrasulfoftalocianina. O valor encontrado foi igual a $K_s = 2,5 \times 10^{-10}$. Este valor excede as respectivas constantes das porfirinas por cinco a sete vezes a sua magnitude. Os autores atribuem as propriedades de acidez mais pronunciada da H_2PcTS à presença dos quatro grupos sulfo no anel benzênico da ftalocianina. Contudo, uma diferença tão grande não pode ser explicada meramente pelo efeito de indução dos grupos sulfo, especialmente considerando que os anéis benzênicos da ftalocianina estão em uma conjugação muito fraca com o macroanel. É claro, que os grupos sulfo contribuem para a ionização, mas é esperado que a constante de ionização da ftalocianina não substituída não seja muito maior do que a da H_2PcTS .

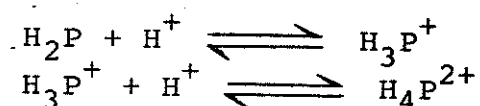
A acidez mais pronunciada de ftalocianina se opondo às porfirinas, pode ser facilmente entendida levando-se em conta o aspecto específico do sistema eletrônico π dessas moléculas. Por outro lado, as grandes diferenças nos valores dos K_s desses sistemas aromáticos serve como uma prova brilhante da ionização interna dos átomos hidrogênio do grupo imino da H_2Pc e uma forte conjugação dos elétrons n do átomo de nitrogênio com os elétrons π essenciais do macroanel (anel macrocíclico). Para os altos valores de K_s de ftalocianina há correspondentes valores menores de densidade eletrônica para os átomos de nitrogênio de ftalocianina quando comparada a todas as outras porfirinas. O dado experimental na protonação da ftalocianina, e seus complexos, mostra que isto é exato e que ftalocianinas são bases extremamente fracas. Dados indiretos do estado da ligação N-H na porfirina e o efeito de substituintes podem ser obtidos do espectro infravermelho (64-68).

Apesar da presença de um átomo de nitrogênio, a molécula pirrol não exhibe as propriedades típicas de uma base porque ela difere significativamente não somente de amins secundárias alifáticas mas, também, da piridina. Contudo, pirrol é um ácido muito fraco cuja constante de ionização ácida em água é $K_s = 3,0 \times 10^{-16}$ (69). A análise da estrutura e das propriedades dos heterocíclicos nitrogenados de 6 membros (azinas, diazinas e triazinas) e heterocíclicos de 5 membros com átomos oxigênio, nitrogênio e enxofre revela o modelo de distribuição dos elétrons no pirrol, que é totalmente consistente com as suas propriedades físico químicas.

Um átomo de nitrogênio forma 2 ligações sp^2 -híbrida sigma C-N altamente polarizada na direção do heteroátomo. O decréscimo na energia do orbital antiligante do sistema conjugado, devido a um deslocamento sigma, facilita o preenchimento de um deles com elétrons do átomo de nitrogênio. Como resultado o par de elétrons n perde completamente o seu caráter sigma, bem como sua habilidade de ser protonado com ácidos. Isto produz um sistema aromático de seis elétrons obedecendo a regra de Huckel. Em meio altamente ácido, ocorre a perda da aromaticidade e estabilidade por causa da conversão $\pi \rightarrow \sigma$ do par de elétrons do átomo de nitrogênio com conseqüente protonação do mesmo.

Em meio neutro e alcalino a molécula é um sistema aromático estável. O deslocamento sigma do par de elétrons n em direção ao anel é consideravelmente maior do que o deslocamento sigma devido as ligações N^+C , portanto a molécula pirrol é caracterizada por um momento dipolar igual a 1,80 D com um polo positivo no átomo de nitrogênio, que resulta em uma protonação notável da ligação N-H.

A protonação com subsequente ionização produz formas catiônicas de acordo com as equações:



usualmente ocorre quando ácidos minerais ou orgânicos fortes (HClO_4 , H_2SO_4 , HCl , H_3PO_4 , CCl_3COOH ou RSO_3H) em um solvente orgânico são adicionados à solução de H_2P . Esse processo é favorecido em soluções aquosas, como por exemplo, CH_3COOH a 90 % ou mais diluído e HCOOH 95 % (70).

A intensidade da reação de protonação é fortemente dependente da estrutura da molécula ligante: relativamente as porfirinas são protonadas mais facilmente (71-73) enquanto que as ftalocianinas são protonadas em soluções concentradas de ácido sulfúrico. Esta diferença nas propriedades básicas das porfirinas e ftalocianinas é resultado da estrutura eletrônica não similar de suas moléculas.

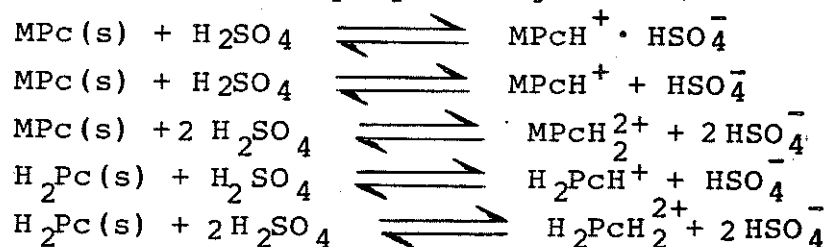
A ftalocianina e seus numerosos complexos estáveis são praticamente insolúveis em água e solventes orgânicos comuns, sendo mais hidrofóbicas e com maior energia molecular do retículo do que as porfirinas. As ftalocianinas não reagem com soluções aquosas da maioria dos ácidos minerais fortes.

O mais efetivo e praticamente o único solvente para as ftalocianinas é ácido sulfúrico. A solubilidade de todas as ftalocianinas estáveis neste ácido é alta e pode variar extraordinariamente com a sua concentração. O ácido sulfúrico por ser altamente protogênico serve como solvente e reagente, o que

permite o estudo da interação ácido-base, cinética da dissociação e espectro de absorção eletrônica das ftalocianinas dentro de condições rigorosamente idênticas. Significativamente, ácido sulfúrico em meio aquoso exibe, em uma faixa de concentração de 15 a 18,8 M (assim chamada região Brand), as propriedades de um solvente ideal, tendo a habilidade de manter a constância do coeficiente de atividade de íons e moléculas polares independente da força iônica da solução (74). Esta propriedade permite o emprego seguro das constantes de equilíbrio e velocidade medidas no mesmo expressas em termos de concentração.

A solubilidade de todas as metaloftalocianinas estáveis em ácido sulfúrico concentrado é alta e varia muito com a concentração, sendo insolúveis em solução de concentração menor do que 8 M (56, 57 e 59).

A diferença entre o espectro de absorção das ftalocianinas em solventes orgânicos e em ácido sulfúrico é tão significativa que se pode pensar em uma forte interação química (75). O espectro das ftalocianinas estáveis em ácido sulfúrico permanece inalterado, durante um certo tempo, sugerindo que reações lentas do tipo sulfonação ou oxidação não acontecem na solução. O diferente espectro em solvente orgânico e em ácido sulfúrico e a dissolução das ftalocianinas resulta de uma interação ácido-base que pode ser expressa como a seguir, para complexos de ftalocianinas e o próprio ligante:



O espectro de absorção de H_2Pc e MPc é o mesmo em α -cloronaphthaleno ou em ácido sulfúrico, sendo que no ácido ocorre um forte deslocamento batocrômico (de 80-120 nm) de todas as bandas, exceto para uma banda no comprimento de onda 225-230 nm (76 e 77). As trocas espectrais durante a protonação são absolutamente as mesmas para todos os complexos da ftalocianina bem como para H_2Pc . Isto é indicação da mesma localização e tipo de ligação do próton. A ausência de centros doadores de elétrons para os átomos de nitrogênio intracíclicos na molécula de $CuPc$ e outras MPc estáveis, devido a ligação covalente de seus pares de elétrons pelo íon metálico, e o forte deslocamento espectral batocrômico em ácido sulfúrico não deixa dúvida que H^+ é ligado ao átomo de nitrogênio extracíclico da MPc .

Portanto, a maneira idêntica em que ocorre a troca espectral na H_2Pc e MPc é prova suficiente de que o ligante periférico da H_2Pc é ligado ao próton e não ao centro da molécula, caso contrário, um deslocamento hipsocrômico teria sido observado exatamente como no caso das porfirinas. A ligação do H^+ à periferia do macroanel (figura I.2) polariza fortemente a molécula de ftalocianina. O forte dipolo resultante diminui a energia de todas as transições eletrônicas associadas ao macroanel.

A protonação da H_2Pc ocorrendo primeiramente na periferia da molécula é um dos vários argumentos a favor da ionização interna dos dois átomos de hidrogênio imino da H_2Pc . A posição da banda no espectro de absorção eletrônico de todos os complexos estáveis da ftalocianina com o metal duplamente carregado não depende da concentração de ácido sulfúrico (dentro da escala 8-18,8 M). Isto significa que as ftalocianinas produzem somente uma única forma protonada em ácido sulfúrico aquoso.

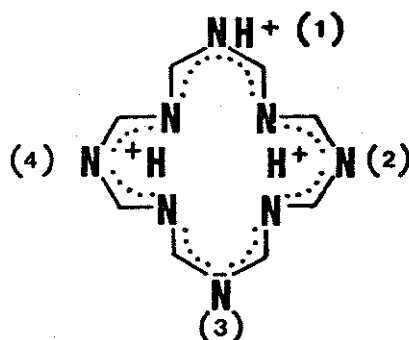


Figura I.2 -Estrutura da molécula do macroanel da ftalocianina.

Os complexos lábeis, ou seja, aqueles que perdem o metal rapidamente em ácido sulfúrico concentrado, têm como átomo metálico central Be, Mg, Mn(II), Fe(III), Cd, Sn(II), Sb(III), Hg e Pb ou um metal alcalino. As metaloftalocianinas estáveis, ou seja, aquelas que perdem o metal muito lentamente em ácido, têm um dos metais: Al, Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn, Rh(II), Pd(II), Os(IV) e Pt(II) no centro da molécula(56).

Dependendo do método de preparação, a ftalocianina (H_2Pc) apresenta 4 formas polimórficas, referidas como α , β , σ e δ (56 e 57). Para a $CuPc$ são indicadas 5 formas cristalinas: α , β , σ , δ (78) e ϵ (79-81). A forma β é a única estável, com orientação molecular e estrutura bem definidas; as demais são metaestáveis e suas estruturas precisas ainda não foram bem determinadas. As discussões deste trabalho serão baseadas nas formas α e β , porque são as mais comumente encontradas entre as formas polimórficas existentes.

A forma α é normalmente preparada pela precipitação de uma solução sulfúrica da forma β , sobre gelo e água(57). A forma β é obtida sublimando-se a MPC, sob vácuo, aproximadamente a 450°C.

Existem poucas investigações a respeito do mecanismo da transição da forma metaestável para a estável, que pode ocorrer através de tratamentos em solventes orgânicos(79, 80, 82 e 85), tratamentos térmicos(86 e 87) ou por trituração.

A velocidade de transição depende da natureza do meio utilizado, da temperatura e do tratamento físico da suspensão. Verificou-se para a CuPc, que a transição $\alpha \rightarrow \beta$ é acelerada quando se tritura a α -CuPc com óxidos metálicos, alumina, magnésia ou óxido de zinco, antes de colocá-la em uma suspensão de p-xileno(85).

Quando a forma α é triturada com sais, tais como cloreto de sódio ou sulfato de sódio, na presença de pequenas quantidades de solventes cristalizantes, também se consegue a transição da forma α para a β (57).

A transição da forma β para a α só é obtida quando provocada por trituração a seco da MPC, na presença de sais, ou com pequenas quantidades de ácido acético ou fórmico(56,57, 80 e 88).

A transformação da forma α para a forma β , por tratamento térmico, é afetada pela pureza da MPC e por gases presentes no ambiente. Estudos feitos com a CuPc, NiPc e ZnPc(82) aquecidas a 200-300°C mostraram que a velocidade de transição $\alpha \rightarrow \beta$ é acelerada aumentando-se a pureza da amostra, e que ela também é

consideravelmente afetada por gases ambientais, em cristais de baixa pureza, e muito pouco influenciada em cristais altamente puros.

O método mais conveniente para se determinar qual das duas formas está presente, α ou β , é através da espectroscopia infravermelho. Além desta a cristalografia de raio X e a difração de elétrons também podem ser empregadas.

Linstead e outros foram os primeiros a descreverem as fórmulas estruturais tanto da ftalocianina como de várias metaloftalocianinas (50-55, 58 e 89-91). Mostraram que a ftalocianina (H_2Pc), com fórmula molecular $C_{32}H_{18}N_8$, ou $(C_8H_4N_2)_4H_2$, é um composto macrocíclico, contendo um sistema de quatro unidades isoendôlica ligadas por átomos de nitrogênio. Os dois átomos de hidrogênio, no centro da molécula, ligados covalentemente a dois átomos de nitrogênio podem ser substituídos por vários metais formando o grupo das metaloftalocianinas (MPc) com fórmula molecular $C_{32}H_{16}N_8M$. A figura I.3 representa a fórmula estrutural das metaloftalocianinas, onde M representa um íon metálico.

A estrutura cristalina para a α -CuPc foi determinada por Robinson e outro(92). Através da difração de raio X, os autores verificaram que a estrutura é provavelmente tetragonal, tendo seis moléculas por cela unitária. Também através de uma investigação por raio X, usando cristais únicos de CuPc, NiPc e PtPc, Robertson (93) mostrou que o átomo metálico e os quatros nitrogênios ao redor dele estão em um único plano.

Uma molécula planar como a MPc encontra-se empacotada em camadas paralelas, formando colunas no cristal, as quais estão

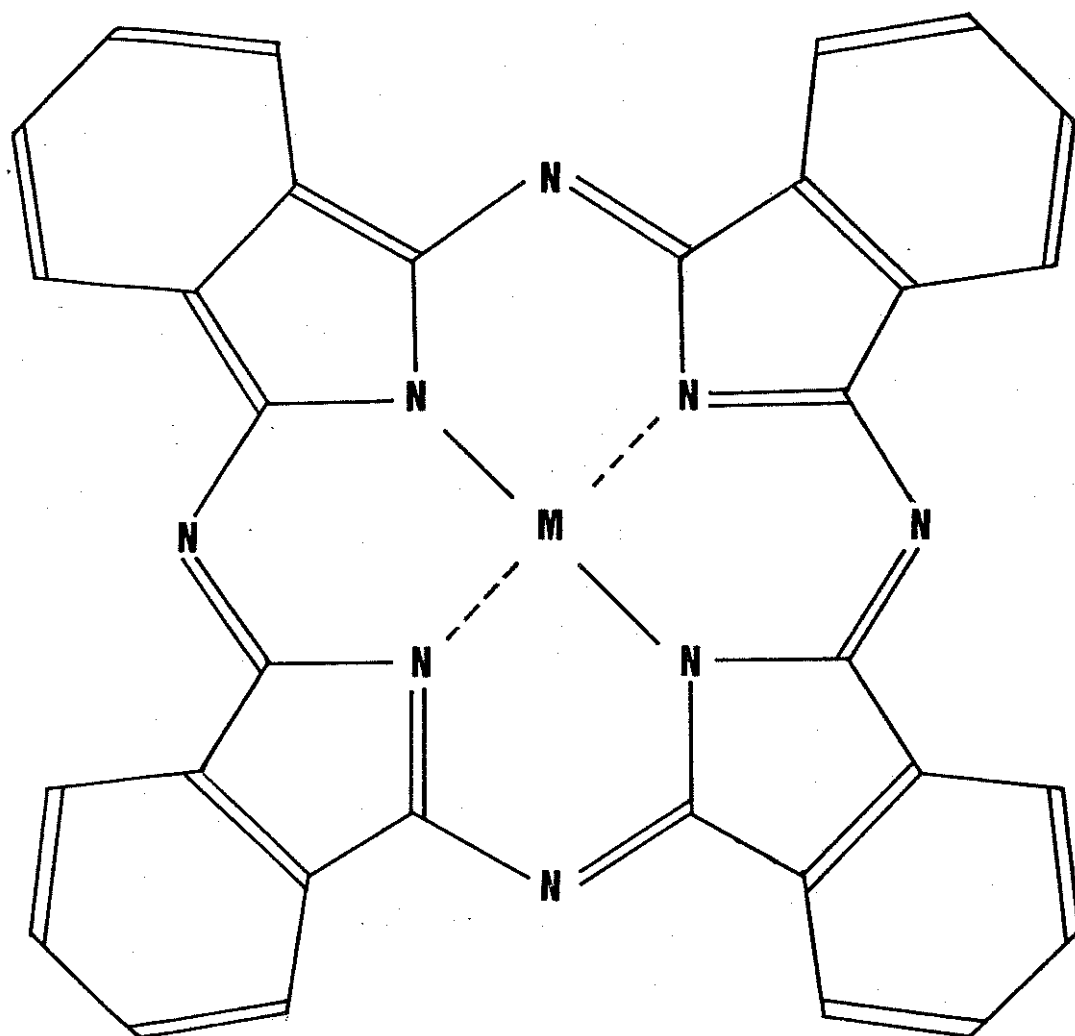


Figura I.3 - Estrutura da molécula de metaloftalocianinas.

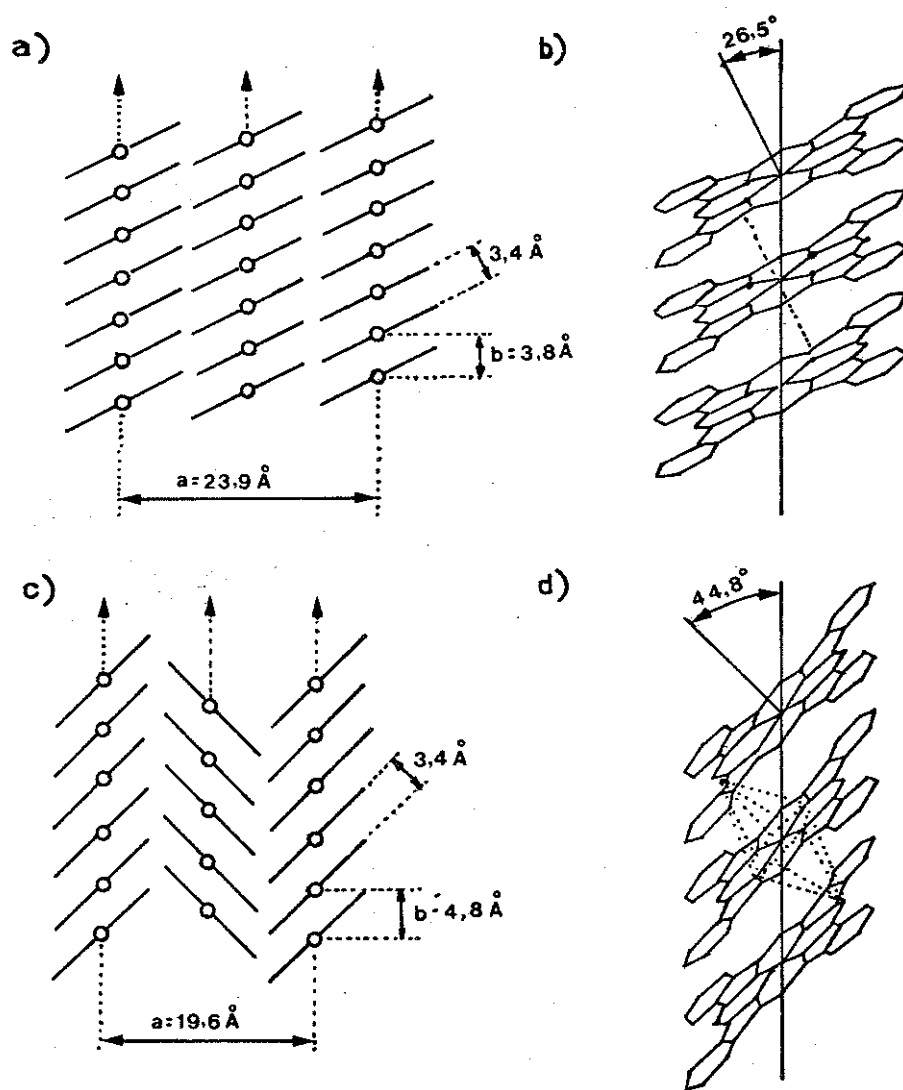


Figura I.4 - Arranjo molecular dos cristais da CuPc (80)

a e b) forma α

c e d) forma β

b e d) inclinação das moléculas de CuPc em relação ao eixo cristalográfico b.

empilhadas faceando paralelamente uma as outras e formando canais paralelos ao eixo de empacotamento, definido como eixo b . Estas colunas estão levemente inclinadas em relação ao eixo cristalográfico b , como mostrado esquematicamente na figura I.4. A distância intermolecular em tais colunas ao longo do eixo b , é um pouco menor do que $4 \text{ \AA}$, como resultado do espaçamento de empacotamento e do ângulo de inclinação. Por outro lado, existem outros dois espaços interplanares, a e c , que são maiores que $10 \text{ \AA}$, devido à separação lateral de tais colunas. A diferença nos ângulos do plano molecular em relação ao eixo b e a densidade de empacotamento no cristal dão origem ao polimorfismo (94-96).

Na literatura não existe nenhum trabalho a respeito da estrutura cristalina da CoPc. Ela é considerada isomórfica a CuPc, sobre a qual existem várias publicações (80, 82, 84 e 97-99) e cujo arranjo molecular é representado na figura I.4. Por outro lado espera-se que o modelo molecular não sofra apreciável distorção ao substituir o átomo de cobre pelo de cobalto. Através da figura I.4, pode-se verificar que a diferença entre as estruturas cristalinas das modificações α e β está baseada principalmente na orientação das moléculas com respeito aos eixos cristalográficos, já que a distância perpendicular entre os planos das moléculas permanece aproximadamente a mesma, ou seja $3,4 \text{ \AA}$ (44,84,96,98 e 100). A inclinação das moléculas na forma α torna-as mais sobrepostas umas às outras que na forma β , de maneira que os átomos de mesma natureza, que ocupam posições exatamente equivalentes em moléculas vizinhas, se aproximam mais na forma α que na β . A distância que separa os átomos metálicos na direção coincidente com o eixo b é de $3,8 \text{ \AA}$ para a forma α , muito menor que a encontrada para a forma β ($4,8 \text{ \AA}$). Então, para a forma α não se pode excluir que o átomo metálico de

uma certa molécula deva sentir a influência de átomos metálicos de moléculas vizinhas, que estão acima e abaixo dos planos moleculares, resultando em uma certa interação metal-metal(100). Por outro lado, segundo Yoshihara e outro (99), a maior abertura de estrutura pode permitir um rearranjo mais fácil de moléculas e fragmentos nas posições entre moléculas planares.

Em alguns trabalhos (80) como pode ser observado na figura I.4, o arranjo molecular da forma α encontra-se diferente do apresentado nas referências (82,84,98 e 99), inclusive com a distância intermolecular da forma α (3,4 Å), maior do que a forma β (3,34 Å) (80). Isto prova a existência de dúvidas a respeito da estrutura da forma α .

O número de trabalhos que têm sido feitos a respeito da química das reações Szilard-Chalmers em ftalocianinas metálicas é muito grande. Como visto no início deste capítulo, as reações Szilard-Chalmers constituem-se em um método muito utilizado na produção de isótopos radioativos através de irradiação, com nêutrons térmicos, do composto (alvo) contendo o átomo que se deseja obter. A reação para as metaloftalocianinas pode ser escrita da seguinte forma:



Uma separação eficiente dos produtos das reações Szilard-Chalmers produz isótopos radioativos de alta atividade específica, alto fator de enriquecimento e alto rendimento.

As metaloftalocianinas são excelentes materiais alvo devido à sua alta estabilidade química, térmica e a radiação, e, também, porque não há troca apreciável entre os íons metálicos livres e o complexo, em solução (101 e 102). Vários trabalhos mostram uma baixa percentagem de troca isotópica entre os íons cobre e cobalto com as suas respectivas metaloftalocianinas (103-106).

Os primeiros estudos com ftalocianinas metálicas irradiadas foram feitos com a finalidade de se determinar o rendimento, o fator de enriquecimento, a atividade específica, a decomposição por radiação e métodos de separação de radionuclídeos. Os autores destes trabalhos (4,101,102 e 107-110) concluíram que o processo Szilard-Chalmers em MPc é útil para se obter radioisótopos de meia vida curta, como Cu-64, quando o tempo de irradiação é relativamente curto. Entretanto, no caso do radionuclídeo de meia vida longa, como o Co-60 e Zn-65, o método não é tão eficiente, oferecendo apenas pequenos ganhos na atividade específica.

Baba e outro(110) conseguiram separar Mo-99 a partir de MoOPc, com rendimento superior a 70%, e observaram que o fator de enriquecimento diminuía à medida que o tempo de irradiação aumentava. Este comportamento está de acordo com os resultados obtidos com outras MPc(101,102 e 109).

Em complexos do tipo covalente, tais como CoPc, ZnPc e CuPc, observou-se que a forma β possui uma retenção inicial maior que a α (4,99,107,109,111 e 112) e que estas duas formas cristalinas sofrem recozimento em velocidades diferentes, atingindo patamares distintos. Os diferentes comportamentos dos

cristais α e β foram atribuídos por muitos pesquisadores (78,99,106,111 e 113), às diferenças nas estruturas cristalinas. Outros mecanismos foram propostos para explicar as diferenças de retenção entre as formas α e β . Entre eles encontram-se o efeito do oxigênio (101 e 113-117), o modelo das armadilhas de diferentes profundidades (36,115 e 117-120), o modelo dos éxitons (36 e 120) e o modelo de Scanlon e Collins (113).

As ftalocianinas, sendo notavelmente resistentes a ácido e a álcalis, e tendo excelente estabilidade sob condições normais de estocagem, são extremamente úteis e podem ser aplicadas em vários campos; no dos pigmentos: como corantes para tintas, vernizes, esmaltes, plásticos, tecidos, papéis, fibras de cloreto de polivinila, viscose, nylon, Perlon L, fotos coloridas, tecidos vivos (medicina); na indústria eletrônica e na produção de radionuclídeos.

4 - OBJETIVOS

Desenvolver uma metodologia simples e rápida para a obtenção de radionuclídeos de metais, produzindo metaloftalocianinas (MPc) irradiadas, através do processo Szilard-Chalmers.

Marcação de MPc, com um radionuclídeo (*M) desejado, com alta atividade específica, utilizando reações de transferência através de dopagem. Confirmar os resultados experimentais, desta reação, obtidos por Kalliat e Nath (44) em ftalocianina de cobalto (CoPc) e estudar esta reação em ftalocianina de cobre (CuPc).

Marcação de metaloftalocianina (MPc) utilizando reações de substituição nas MPc lábeis para obterem as mais estáveis, para poder avaliar e comparar esta reação com a reação de transferência.

Capítulo II

PARTE EXPERIMENTAL

1 - EXTRAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS DAS METALOF TALOCIANINAS IRRADIADAS

1.1 - Purificação das amostras para irradiação e reação de transferência.

Esta purificação foi realizada através de duas etapas, sendo uma de precipitação e depois uma de sublimação.

Precipitação de uma solução sulfúrica.

O método utilizado na primeira etapa foi o descrito por Linstead e outros (50 e 58), com algumas modificações, e consiste basicamente em precipitar uma solução sulfúrica do produto comercial (figura II.1). 2g de CuPc foram dissolvidas, totalmente, em 50 mL de ácido sulfúrico concentrado. Esta solução foi filtrada através de lã de vidro, onde um precipitado com cor de cobre metálico ficou retido. O filtrado foi gotejado cuidadosamente sobre 250 mL de água deionizada + 250 g de gelo (também de água deionizada), obtendo-se a precipitação da CuPc. Esta suspensão foi neutralizada com hidróxido de amônio e colocada em um funil de separação juntamente com um pouco de éter etílico. A presença do éter aglomerou as partículas de CuPc na superfície dos dois líquidos imiscíveis. A fase aquosa inferior, foi desprezada e a etérea, foi filtrada em um funil de Buchner. Após a evaporação total do éter o precipitado de CuPc do filtro foi lavado com água até o líquido de lavagem apresentar teste negativo, para o ânion sulfato (reação com bário). Então o

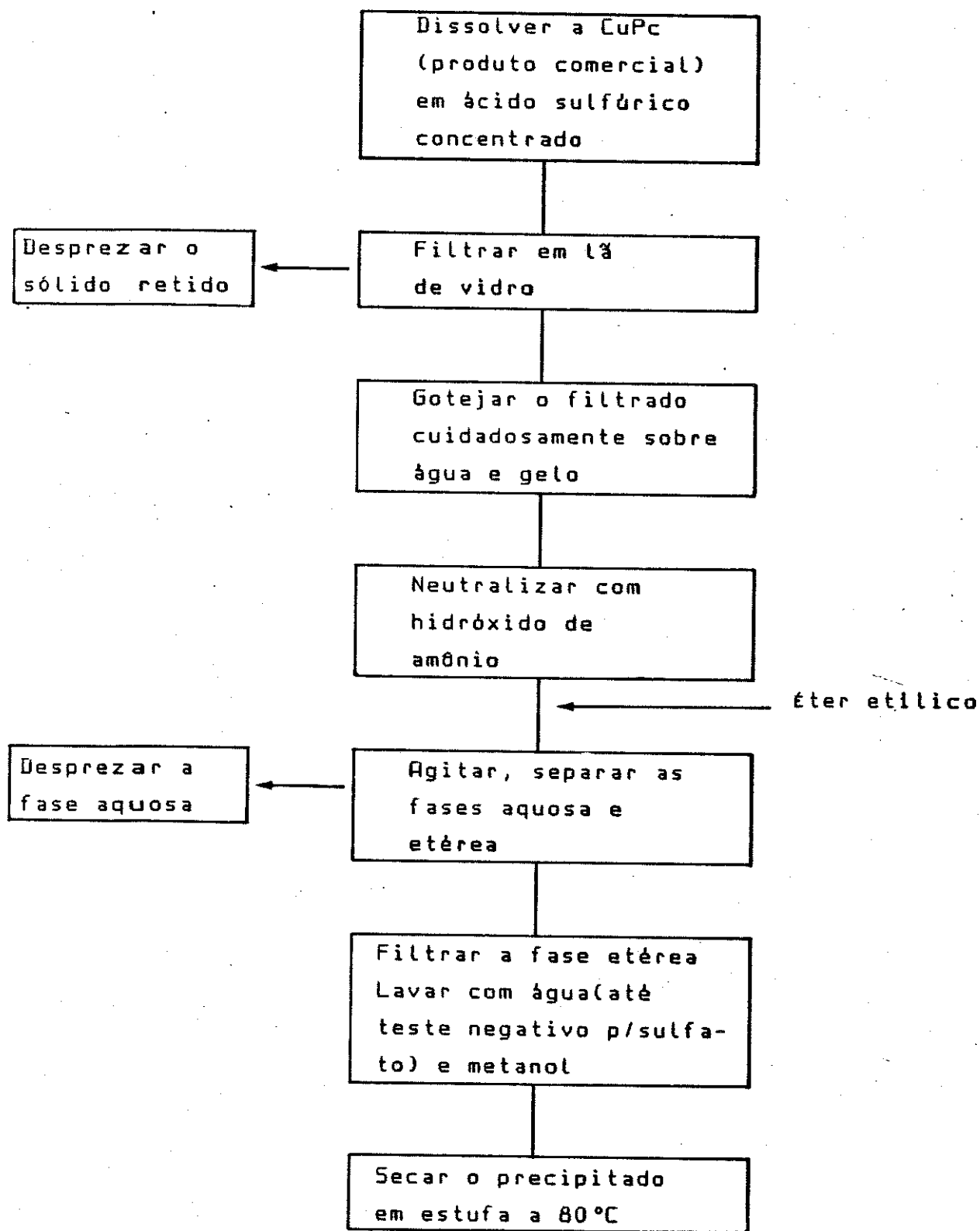


Figura II.1 - Esquema do método de purificação por precipitação da solução sulfúrica de CuPc.

precipitado foi lavado com metanol e seco em estufa, a 80°C , durante 1 hora.

Sublimação fracionada

Para realizar esta segunda etapa foi construído um sistema de sublimação a vácuo e com um pequeno fluxo de nitrogênio. Este sistema pode ser visualizado na figura II.2.

A sublimação da CuPc acontece no tubo de amostra, a uma temperatura de aproximadamente 500°C . Então, é arrastada pela corrente de nitrogênio até encontrar a região do tubo de cristalização que se encontra a 450°C , onde ocorre a recristalização.

A figura II.3 mostra as temperaturas para cada uma das regiões do tubo de cristalização fracionada. Estas temperaturas foram medidas após a troca da resistência do forno, que se encontrava queimada, com a finalidade de conhecer o gradiente de temperatura nas regiões de cristalização e sublimação.

Para a determinação das temperaturas foi montado um termo par de Chromel-Alumel, calibrado com o auxílio de um termômetro de mercúrio para altas temperaturas (até 600°C). Na figura II.4 é fornecido uma curva de calibração, onde temos a força eletromotriz gerada pelo termo par para diferentes temperaturas. O mesmo tipo de termo par foi usado para acompanhar a variação da temperatura no tubo de amostra durante todas as sublimações.

Nas sublimações realizadas neste sistema obteve-se uma cristalização com três camadas (ou frações) diferentes tanto

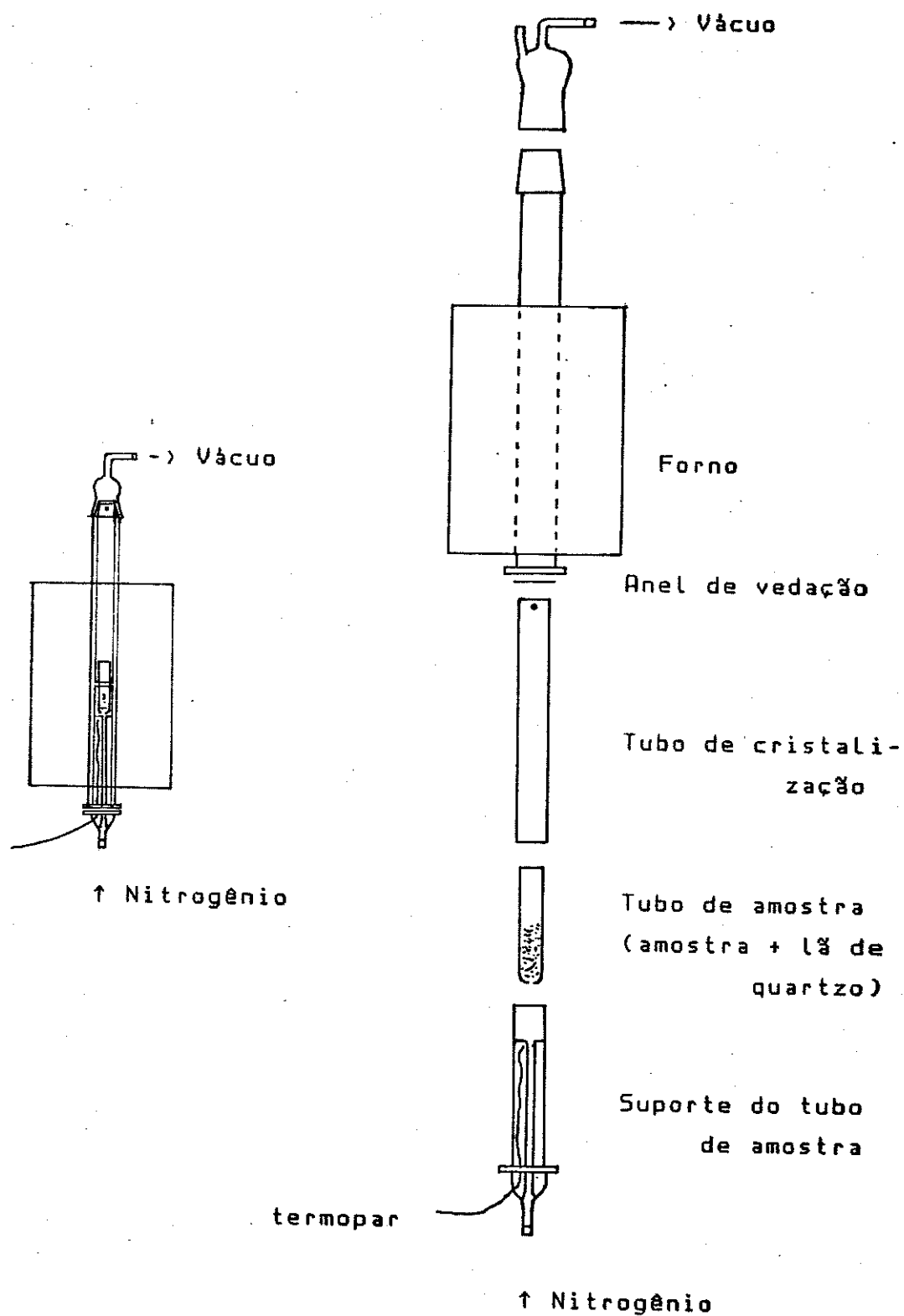


Figura II.2 - Sistema de sublimação fracionada, a vácuo, com fluxo de nitrogênio.

altura (cm)

temperatura (°C)

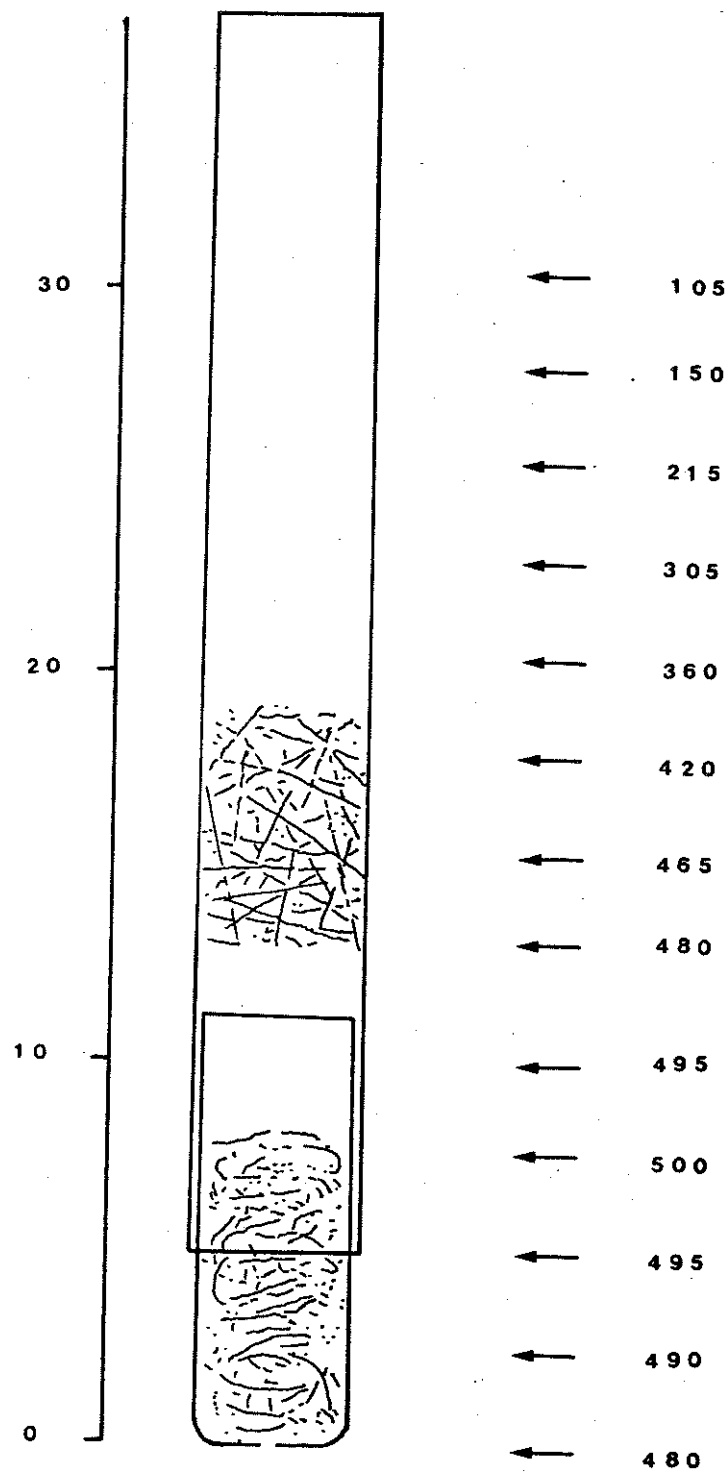


Figura II.3 - Valores de temperaturas encontradas em diferentes regiões internas do sistema de sublimação.

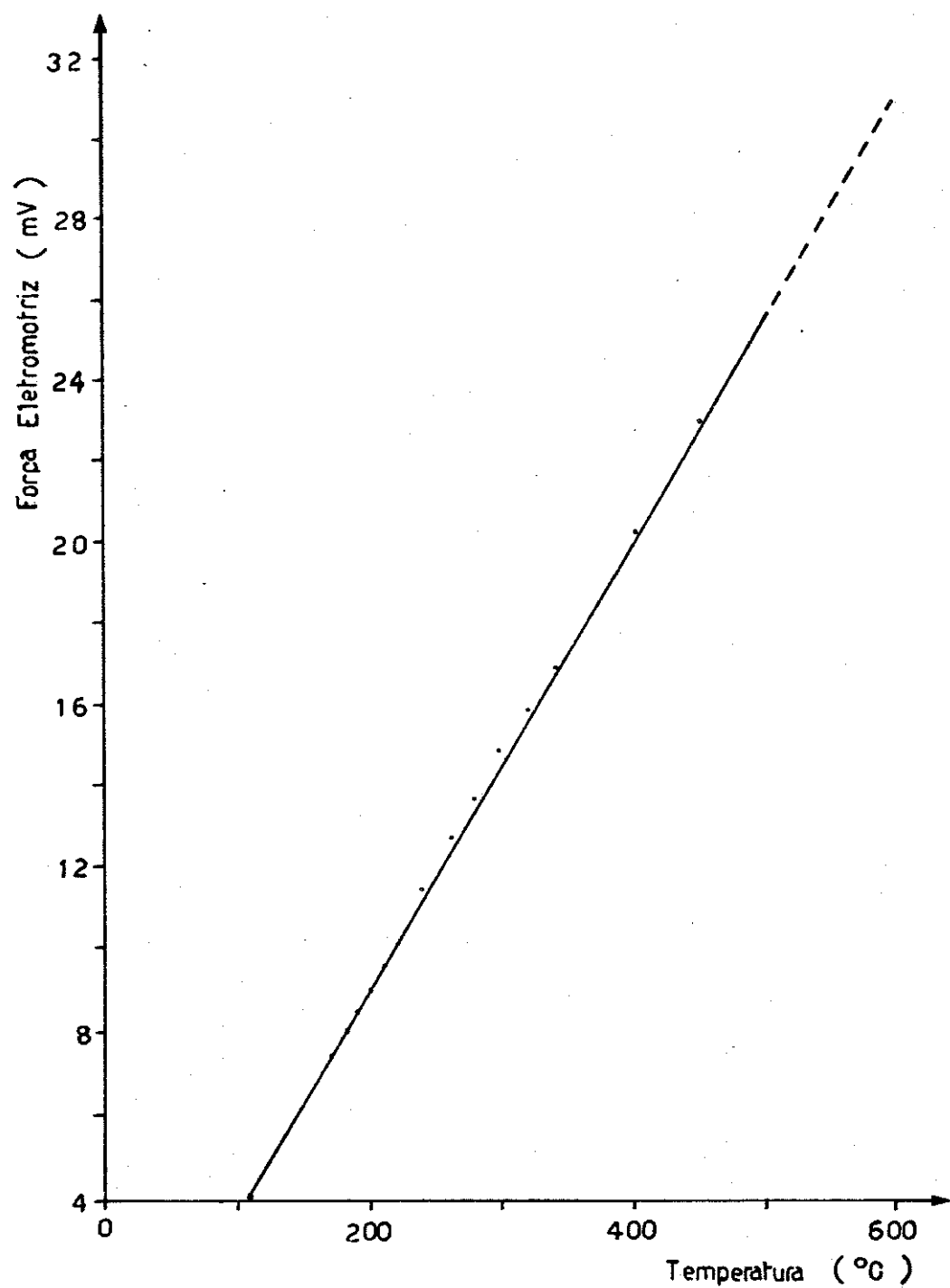


Figura II.4 - Valores de força eletromotriz encontrados para o termo par chromel-alumel em diferentes temperaturas.

na aparência do cristal como na coloração.

A camada inferior, de coloração castanha, encontrava-se muito bem aderida ao vidro, sendo difícil a sua remoção mesmo com a ajuda de espátula, e era insolúvel em metanol e etanol. O espectro visível desta espécie, em solução de ácido sulfúrico concentrado era diferente dos obtidos para as outras espécies e mesmo para a CuPc antes da sublimação. Esta substância deve ser alguma impureza com uma temperatura de sublimação maior do que a da CuPc, porque a sua recristalização se deu em uma região de maior temperatura do que aquela em que a CuPc se recristalizou.

A camada mediana apresentou cristais de coloração violeta e em forma de agulha, com comprimento médio de 2 cm, caracterizando a forma β da CuPc. Através do teste com metanol ficou confirmado que a β -CuPc apresentava um bom grau de pureza. Este teste consta do seguinte: a β -CuPc é refluxada durante 30 minutos em metanol e filtrada, se o filtrado estiver incolor é porque a β -CuPc está pura. Várias experiências indicam que quando existem impurezas o metanol apresenta uma cor levemente azul. O espectro visível destes cristais, quando solubilizados em ácido sulfúrico concentrado, é idêntico ao da CuPc antes de ser sublimada.

A camada superior era constituída de um pó azul turquesa aderido fracamente ao vidro. O seu espectro visível, em ácido sulfúrico concentrado, também é idêntico ao da CuPc antes de ser sublimada. Esta camada também deve ser CuPc, mas numa forma cristalina diferente dos cristais agulhas da β -CuPc.

1.2 - Irradiação da β -CuPc com nêutrons térmicos e espectro da radiação gama.

Previsão da atividade produzida pela irradiação

O nível de atividade, At , em unidades miliCurie (mCi) ou Bequerel, esperado para o Cu-64 e Co-60 após a irradiação, foi calculado a partir da equação(121):

$$At(mCi) = Eq \times Ab \times A \times \sigma \times \lambda \times t(i) \times \phi \times 1/(dps/mCi)$$

onde:

$At(mCi)$ = atividade produzida em miliCurie imediatamente após a irradiação.

Eq = equivalente do alvo = (massa do alvo)/(massa molecular)

Ab = abundância isotópica do núcleo do alvo

A = número de Avogadro (átomos/mol)

σ = secção de choque do alvo (m^2)

λ = fator de decaimento = $(\ln 2)/t(1/2)$

$t(1/2)$ = tempo de meia vida do radionuclídeo produzido (s)

$t(i)$ = tempo de irradiação (s)

ϕ = fluxo de nêutrons térmicos (nêutrons/ $m^2.s$)

dps = desintegrações por segundo

mCi = miliCurie

Esta equação envolve aproximações pelas simplificações, mas pode ser usada porque as meias vidas $[t(1/2)]$ dos radionuclídeos de interesse, Cu-64 e Co-60 são bem maiores do que os tempos

de irradiação pretendidos (600 e 7200 s, respectivamente). Os valores para as incógnitas necessárias para os cálculos da atividade através desta equação, para o Cu-64 e Co-60, estão indicadas na tabela II.1.

Então, por exemplo, para duas amostras (uma com 1 g de β -CuPc e outra com 1 g de β -CoPc) que foram irradiadas no reator nuclear (descrito a seguir) durante 600 e 7200 s, respectivamente, as atividades obtidas através do cálculo foram 1,72 mCi para o Cu-64 e 70,5 mCi para o Co-60.

Irradiação

Quantidades conhecidas de β -CuPc e β -CoPc (cristais agulha), colocadas em ampolas de vidro, evacuadas e seladas, foram irradiadas com nêutrons térmicos no reator Triga do CNEN - SP. As informações sobre as irradiações e a atividade prevista encontram-se na tabela II.2.

Espectro gama da β -CuPc irradiada e medidas da radio-atividade do Cu-64 e Co-60

A detecção do Cu-64 e do Co-60 foi realizada utilizando um sistema de espectrometria nuclear montado neste laboratório. Consta de um analisador de raios gama, monocanal, da Hewlett Packard, modelo 5583-A, conjugado a um detector de cintilação sólido NaI(Tl), 2 x 2 cm, tipo poço, envolvido em blindagem de chumbo para diminuir o ruído de fundo provocado pela radiação ambiental. O analisador de raios gama foi conectado a um sistema modular do tipo NIM (Nuclear Instrument Module).

Tabela II.1 - Dados usados nos cálculos da previsão da atividade para a irradiação no reator Triga do CNEN - SP.

Termos (unidades)	Valores	
	CoPc	CuPc
massa molecular (g/mol)	571,46	576,08
Ab	1,000	0,692
A (átomos/mol)	$6,02 \cdot 10^{23}$	$6,02 \cdot 10^{23}$
σ (m ²)	$(20+17) \cdot 10^{-28}$	$4,4 \cdot 10^{-28}$
t(1/2) (s)	$1,64 \cdot 10^8$	$4,576 \cdot 10^4$
λ (s ⁻¹)	$4,226 \cdot 10^{-9}$	$1,515 \cdot 10^{-5}$
t(i) (s)	7200,0	600,0
ϕ (nêutrons/m ² .s)	$2,2 \cdot 10^{16}$	$2,2 \cdot 10^{16}$
dps/mCi	$3,70 \cdot 10^7$	$3,70 \cdot 10^7$
massa do alvo (g)	1,000	1,000

Tabela II.2 - Valores para alguns parâmetros da irradiação das β -MPc.

Parâmetros	Composto	
	β -CuPc	β -CoPc
Massa de MPc na ampola (mg)	50	65
Tempo de irradiação (s)	600	7200
Fluxo de nêutrons térmicos (n/m ² .s)	$2,2 \cdot 10^{16}$	$2,2 \cdot 10^{16}$
Temperatura de irradiação (°C)	35	35
Atividade prevista (μ Ci)	86,1	4,6

O espectro de energia da radiação gama foi obtido usando o mesmo sistema citado acima só que acoplado a um multicanal da Northern Scientific, modelo ECON II SERIES. Juntamente com a amostra da β -CuPc irradiada foram colocados padrões de Cr-51 ($E = 0,32$ MeV) e de Cs-137 ($E = 0,662$ MeV). O espectro de energia da radiação gama do Cu-64, produzido durante a irradiação se encontra na figura II.5. Analisando este espectro podemos concluir que o Cu-64, obtido da β -CuPc irradiada, se encontra com um alto grau de pureza, em relação a contaminantes radioativos. As energias encontradas para a radiação gama do Cu-64 (0,51 e 1,03 MeV), coincidem com os valores da tabela de radionuclídeos.

A partir deste espectro foram também determinadas as melhores condições para a contagem da radiação gama emitida pelo radionuclídeo Cu-64. As condições para a contagem da radiação gama emitida pelo Co-60 foram encontradas, sem o multicanal, obtendo o espectro com um analisador gama monocanal.

1.3 - Trituração das β -MPc e extração dos radionuclídeos

Trituração

Os radionuclídeos Cu-64 e Co-60, são facilmente extraídos de suas respectivas ftalocianinas na forma α , após irradiação com nêutrons térmicos. Entretanto a extração destes radionuclídeos de suas respectivas ftalocianinas na forma β só foi observada em 1983 (122).

As diferenças no comportamento da forma α e β talvez sejam devidas as diferentes estruturas, como podem ser visualiza-

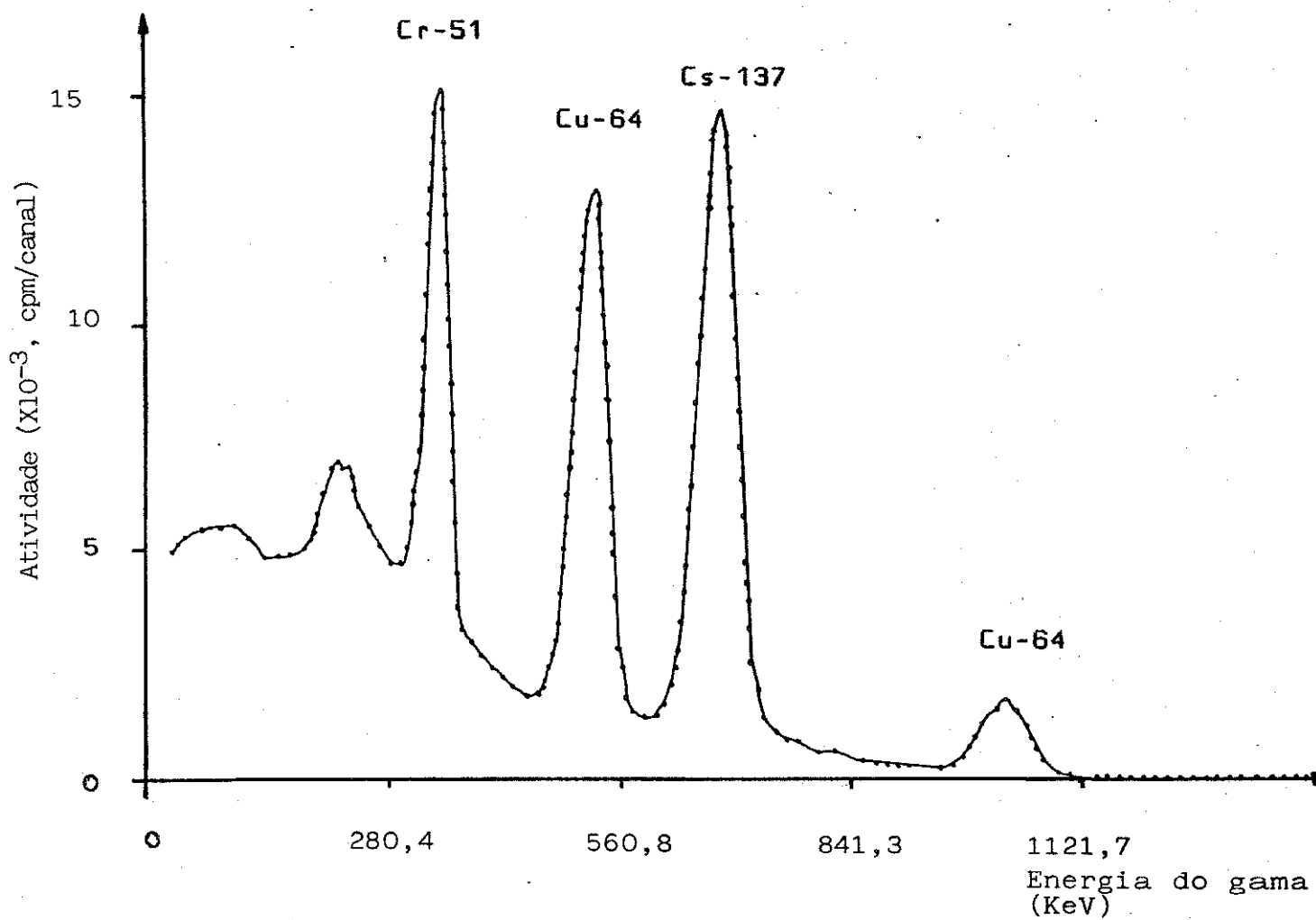


Figura II.5 - Espectro gama do Cu-64, produzido durante a irradiação da β -CuPc, do Cr-51 e Cs-137 que foram utilizados como padrões.

das na figura I.4. Através dessa figura, observa-se que a distância entre moléculas planares ao longo do eixo b é maior para a forma β que para a α . Outra possibilidade é que elas possuem formas sólidas diferentes. As β -metaloftalocianinas apresentam-se numa forma cristalina que é mais estável e mais fácil de ser purificada que a forma cristalina α , a qual se apresenta numa forma pulverizada, e tendo assim uma maior área de superfície o que possivelmente proporciona uma reatividade química significativa.

Visando investigar o processo de extração do Cu-64 da β -CuPc e do Co-60 da β -CoPc e a influência do tamanho das partículas nestas extrações, foram realizadas triturações das β -MPc, na presença de cloreto de sódio. Estas triturações foram feitas manualmente usando um almofariz e pistilo de porcelana. Como se encontra esquematizado na figura II.6, as amostras I-A e I-B não sofreram trituração, as amostras II-A e II-B foram trituradas na presença de um solvente cristalizante (tolueno) e de um composto auxiliar da trituração (cloreto de sódio). Finalmente, as amostras III-A e III-B foram trituradas somente na presença do composto auxiliar.

Extração dos radionuclídeos das β -MPc

O procedimento utilizado na extração do Cu-64 e Co-60 de suas respectivas ftalocianinas, esquematizado na figura II.7, consiste resumidamente no seguinte: aquecer as amostras irradiadas e trituradas em uma solução 10^{-3} M de ácido perclórico ou o ácido mais um solvente cristalizante (tolueno) durante duas horas sob refluxo a 80°C . Então, filtrar, lavar o precipitado, dissolver em ácido sulfúrico concentrado, e finalmente, determinar a atividade de cada uma das frações.

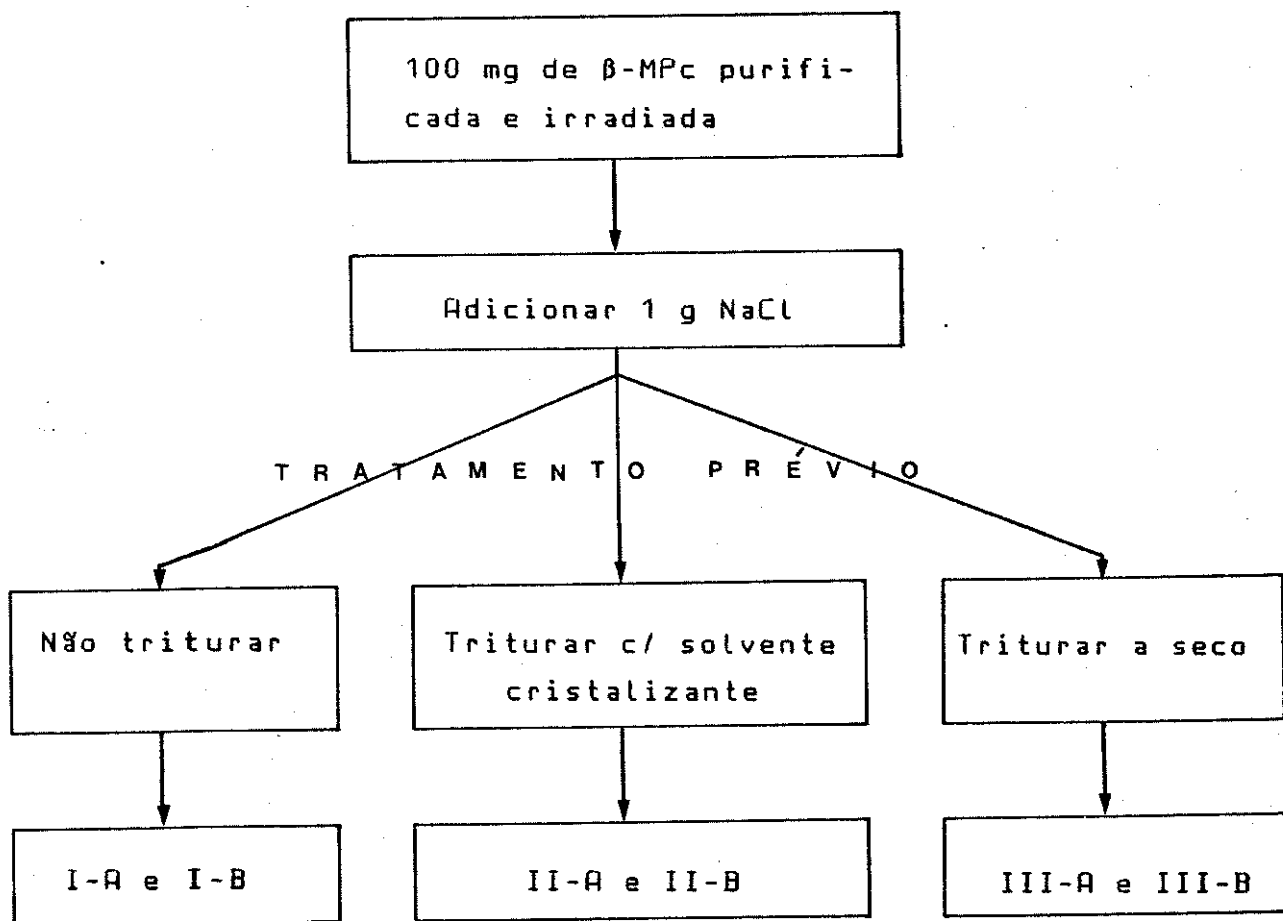


Figura II.6 - Esquema do procedimento utilizado no tratamento prévio das β -MPc.

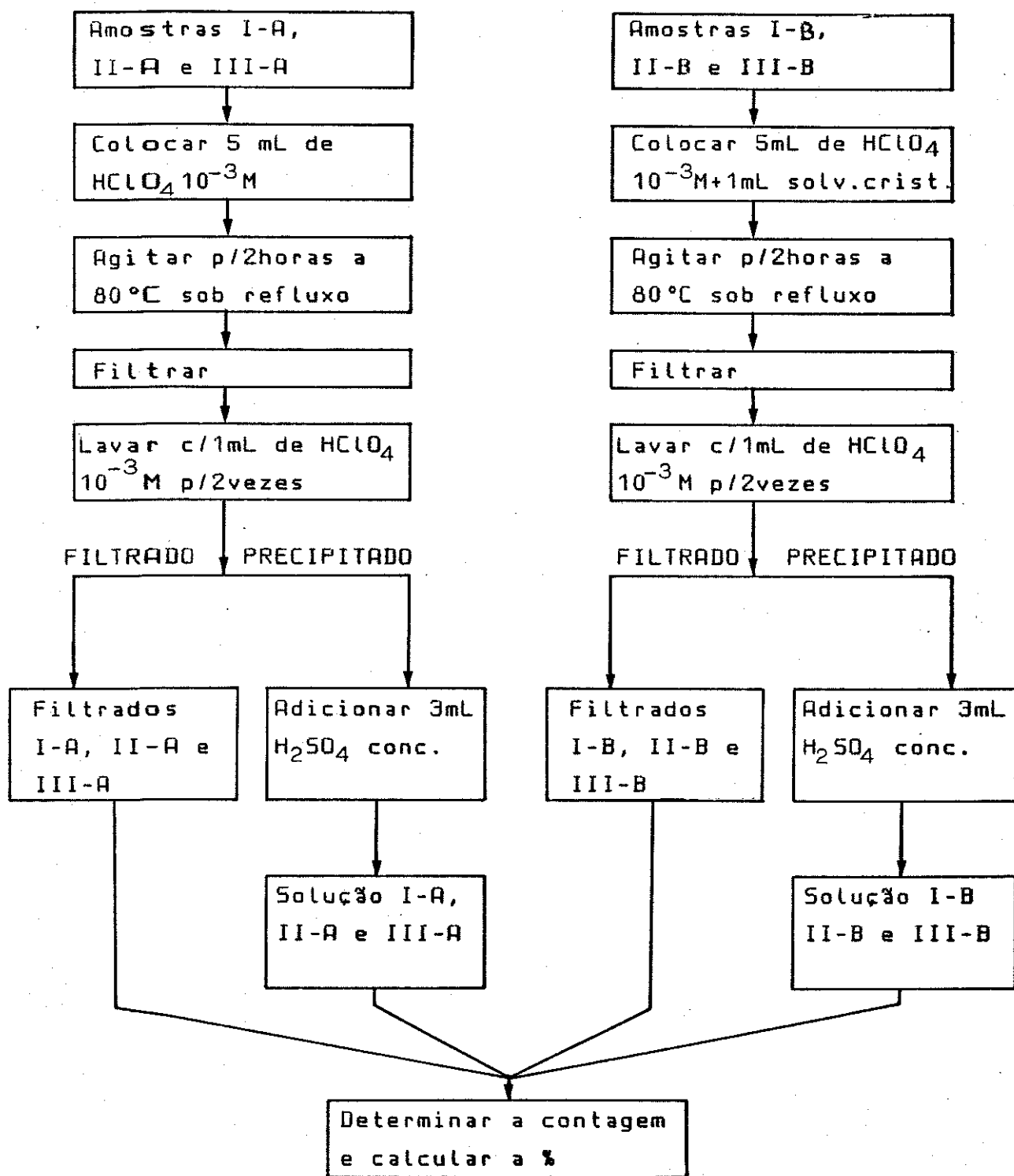


Figura II.7 - Esquema do procedimento utilizado na extração dos radionuclídeos das β -MPC.

As percentagens extraídas de Cu-64 e Co-60, através deste método, de suas respectivas β -MPc, encontram-se listadas na tabela II.3.

Discussão e conclusão

Analisando a tabela II.3, observa-se que a trituração da β -CoPc na presença de solvente cristalizante, aumenta a quantidade de Co-60 extraída, em comparação a trituração realizada sem ele. Isto, já não acontece com a β -CuPc que mostrou um comportamento diferente, pois com esta, a percentagem extraída é igual a da trituração sem o solvente cristalizante. Observa-se apenas um pequeno aumento na quantidade de Cu-64 extraído, quando se adiciona o solvente cristalizante ao meio de extração.

A trituração prévia do composto constitui-se num fator importante na extração das β -MPc, uma vez que ela aumenta demasiadamente a percentagem de radioisótopo extraído. Talvez isto aconteça porque a trituração aumenta a área de superfície do sólido, o que facilita a extração, uma vez que a distância de difusão do radionuclídeo dentro da massa sólida é diminuída, antes que ele fique em contato com o solvente de extração. Isto pode indicar que o radionuclídeo é adsorvido na superfície do sal (NaCl), que se dissolve no solvente de extração (HClO_4 10^{-3} M) fornecendo assim, estes altos rendimentos de extração. A hipótese de adsorção do composto irradiado é apoiada pelos trabalhos realizados por Kawashima e outros(85), que estudaram os efeitos da trituração da α -CuPc com óxidos metálicos de alumínio, magnésio e zinco na velocidade de formação de β -CuPc.

Tabela II.3 - Percentagens de Cu-64 e Co-60 extraídas das suas respectivas β -MPC.

No. das amostras	tratamento prévio	meio de extração	percentagens extraídas	
			Co-60	Cu-64
I-A	Não triturada	HClO ₄ 10 ⁻³ M	1,3	1,4
II-A	Triturada c/tolueno	HClO ₄ 10 ⁻³ M	75,4	45,2
III-A	Triturada s/tolueno	HClO ₄ 10 ⁻³ M	61,6	45,0

I-B	Não triturada	HClO ₄ 10 ⁻³ M c/ tolueno	10,8	3,5
II-B	Triturada c/tolueno	HClO ₄ 10 ⁻³ M c/tolueno	68,5	41,7
III-B	Triturada s/tolueno	HClO ₄ 10 ⁻³ M c/tolueno	61,5	49,7

1.4 - Determinação da massa de Cu(II) livre nas soluções de extração.

Para a determinação da massa de Cu(II) livre (não complexado) presente nas soluções provenientes das extrações realizadas com a CuPc, inicialmente foi utilizada a potenciometria com eletrodo seletivo para cobre. Estas determinações foram executadas antes e depois de qualquer tratamento realizado com a CuPc, tais como: trituração, irradiação com nêutrons ou raios gama, etc, a fim de estudar a influência destes tratamentos na estabilidade destes complexos. A presença de Cu-63 e Cu-65 juntamente com o Cu-64, livre do retículo cristalino devido ao recuo após qualquer um destes tratamentos, é indicação da decomposição da β -CuPc. Por isso, antes de determinar a concentração total do íon cobre livre devemos determinar o Cu-64 por método radioativo. Estas determinações da concentração total poderão ser realizadas nas soluções depois do decaimento da radioatividade (tempo de meia vida do Cu-64 tabela II.1). A preocupação em detectar a presença de cobre não radioativo é devido ao interesse que se tem em obter o radionuclídeo com alta atividade específica.

O primeiro método utilizado foi a potenciometria com eletrodo seletivo para cobre (PES). A vantagem deste método é que ele dosa somente o íon cobre, portanto não há necessidade de separar o Cu(II) livre do cobre coordenado com a CuPc. Depois foi verificada a possibilidade de utilização da espectrofotometria de absorção eletrônica (EAE) e a espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

A descrição da técnica, os resultados obtidos e a

decisão pelo método a ser utilizado é relatada a seguir.

Determinação por Potenciometria com eletrodo seletivo (PES).

Para esta determinação utilizaram-se os seguintes componentes: eletrodo seletivo para cobre da Imbracrios, de membrana estado-sólido, mod. Cu-641; eletrodo de referência da Imbracrios, Ag/AgCl, dupla junção, mod. R-684. Os potenciais foram medidos no multímetro digital Hewlett-Packard, mod. 349-A, e registrados através de um registrador da Equipamento Científico do Brasil Ltda., mod. RB-101.

Para poder registrar os potenciais de maneira mais efetiva, foi necessário construir um circuito com a função de amplificador diferencial (123), que teve como finalidade zerar os potenciais gerados pelo par de eletrodos, trabalhar em uma escala adequada ao registrador e obter o sinal amplificado quando necessário. O circuito deste amplificar é bem simples e os componentes utilizados de baixo custo, como pode ser notado na relação de material citada na figura II.8.

A função deste circuito é subtrair os potenciais de entrada ($V_2 - V_1$) dando como resultado o potencial de saída (V), quando utiliza-se $R_3 = R_4 = R_5 = R_F$. Pode-se ter além desta subtração nos potenciais de entrada, a amplificação do potencial de saída, simplesmente trocando R_3 e R_4 . O fator de amplificação será a relação entre R_5 ou R_F e R_4 ou R_3 . Então neste circuito tem-se:

$$R_3 \text{ e } R_4 = 10 \text{ k}\Omega$$

$$R_5 \text{ e } R_F = 100 \text{ k}\Omega$$

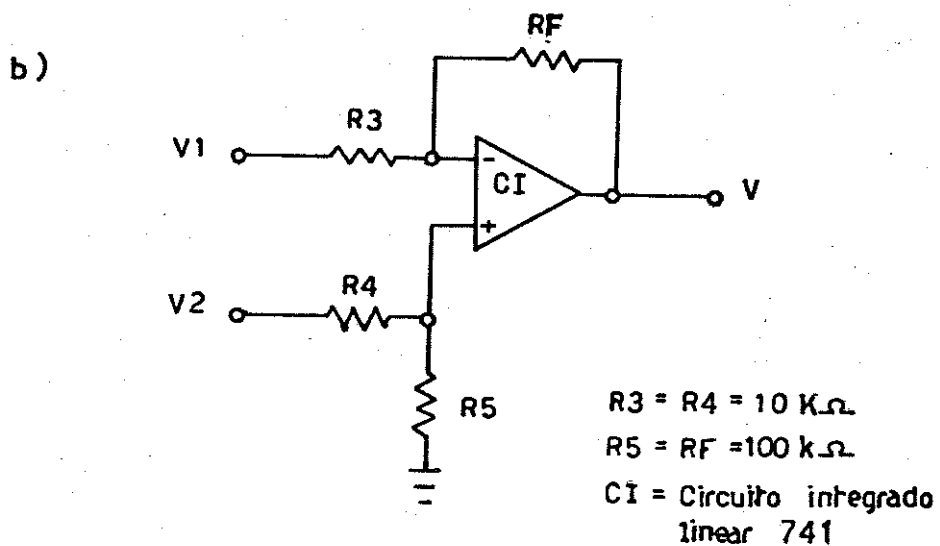
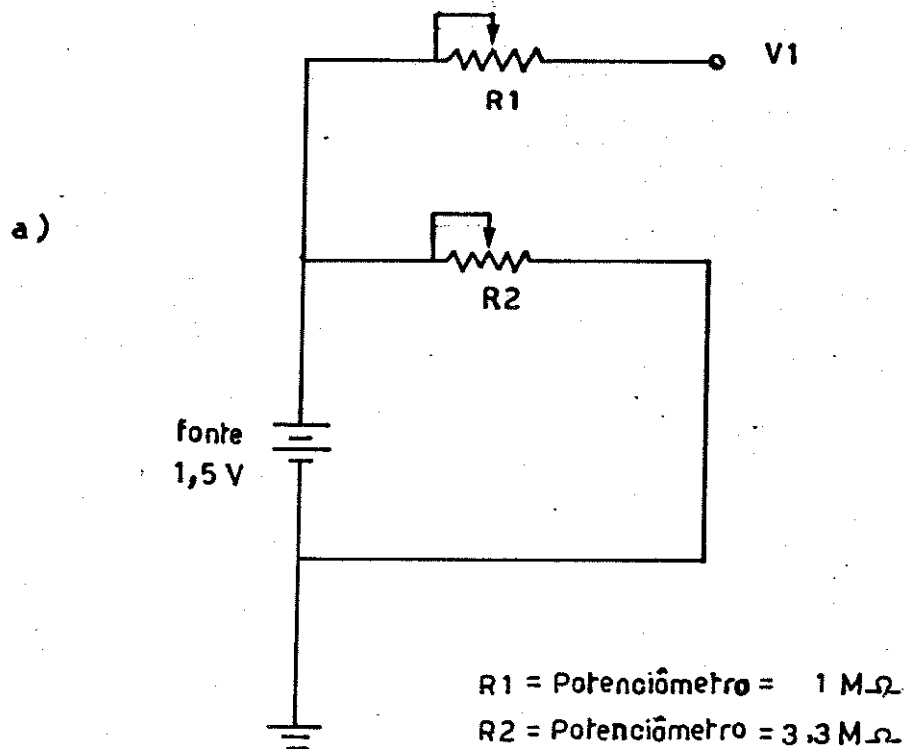


Figura II.8 - Esquema do circuito do amplificador diferencial (123). a) Fonte de potencial variável.
 b) Amplificador operacional integrado

o potencial de saída será:

$$V = 10 (V_2 - V_1)$$

Utilizando este circuito, com o fator de amplificação de 10 vezes, determinaram-se os potenciais do eletrodo para 100 mL de água deionizada e após adicionar-se um pequeno volume (V_s) de um padrão que produziu uma solução de concentração igual a 10^{-5} M de Cu(II). A determinação foi feita em quadruplicata e os potenciais encontrados são mostrados na tabela II.4. Nota-se que existe uma certa reprodutibilidade nas respostas do eletrodo às adições do padrão de Cu(II).

Com a utilização do amplificador diferencial conseguiu-se registrar os potenciais utilizando a escala de 20 mV do registrador, o que não era possível sem ele.

A resposta do eletrodo, nesta faixa de concentração (10^{-5} M), tem sido bem razoável. Um pequeno problema que se tem encontrado é quanto a linha base que não se mantém muito estável.

A técnica escolhida para a PES foi a de adição padrão, segundo o trabalho de Smith (124). Uma descrição simplificada desta técnica consiste no seguinte:

Determinar o potencial do eletrodo com ele mergulhado em um volume precisamente conhecido da solução amostra, e os potenciais após cada adição de pequeno volume conhecido da solução padrão. O método assume que o coeficiente de atividade do ion não muda e que o potencial da junção líquida permanecerá

Tabela II.4 - Valores de potenciais encontrados para água deionizada (Va), para a solução de Cu(II) produzida pela adição de pequeno volume do padrão (Vs) e a diferença causada pela presença de Cu(II).

No. das soluções	E1 água de- ionizada[mV]	E2 com 10^{-5} M de Cu(II) [mV]	(E2-E1) [mV]
1	17,31	4,01	-13,30
2	18,41	5,34	-13,07
3	17,92	4,95	-12,97
4	18,10	5,30	-12,80

			E2-E1 médio = -13,04

Tabela II.5 - Valores de potenciais encontrados para a solução da amostra, após a adição de cada um dos pequenos volumes da solução padrão de Cu(II)

Vs da sol.padrão 10^{-5} M, (μ L)	50	100	150
(Z - 1) calculado	2,179	4,388	6,176
(E2 - E1), (mV)	15,54	22,63	26,48

constante. Isto é geralmente válido quando se trabalha com aumentos de concentrações relativamente pequenos. Da mesma forma, se o volume da solução padrão adicionada é relativamente pequeno, a diluição pode ser ignorada. O método também pode ser utilizado com amostras em que o íon está complexado, isto é, se a fração que está complexada não muda com a adição do padrão.

Os cálculos envolvidos na adição padrão são relativamente simples. O potencial (E_1) entre um eletrodo de cobre e um eletrodo de referência em uma solução amostra pode ser encontrado através da equação:

$$E_1 = E_a + S \log C_o,$$

onde C_o é a concentração de Cu(II) na amostra e S é o fator teórico de Nernst ($2,303 RT/2F$) ou um valor determinado experimentalmente. O termo E_a contém a correção do coeficiente de atividade do íon cúprico para a fração do íon cúprico complexado. O coeficiente de atividade e a fração complexada devem permanecer constantes, durante a adição do padrão, para que o método seja válido. Se um volume conhecido (V_s) da solução padrão de íon cúprico de concentração (C_s) é adicionado ao volume inicial da amostra (V_o) o novo potencial (E_2) é dado pela equação:

$$E_2 = E_a + S \log \left\{ \left[\frac{C_o \cdot V_o}{V_o + V_s} \right] + \left[\frac{C_s \cdot V_s}{V_o + V_s} \right] \right\}$$

se V_s for bem menor do que V_o pode-se simplificar para:

$$E_2 = E_a + S \log \{ C_o + [(C_s \cdot V_s)/V_o] \}$$

o gradiente no potencial ($E_2 - E_1$) é relacionado à concentração original da amostra pela seguinte equação:

$$E2 - E1 = S \log \{ 1 + [(Cs.Vs)/(Co.Vo)] \}$$

por definição:

$$Z = \text{antilog} [(E2 - E1)/S]$$

então a equação ficará:

$$(Z - 1) = [Cs/(Co.Vo)]Vs$$

esta equação indica que Co pode ser calculada pela adição ou determinada preferencialmente pela inclinação da curva (Z - 1) versus Vs, onde várias adições do padrão são realizadas.

Para uma solução amostra com 0,158 ug/mL de Cu(II) e o valor de S igual a 30,94 mV (determinado experimentalmente), os resultados encontrados estão listados na tabela II.5.

Através do método da curva de regressão calcularam-se os coeficientes da curva (Z - 1) versus Vs e os resultados encontrados foram:

coeficiente linear (b)	= 0,2507
coeficiente angular (m)	= 0,03997
coeficiente de correlação	= 0,9981

Utilizando a equação $m = [Cs/(Co.Vo)]$, que representa o coeficiente angular da curva (Z - 1) versus Vs, calculou-se o Co e o valor encontrado foi igual a 0,158 ug/mL.

Determinação por espectrofotometria de absorção eletrônica (EAE)

O reagente para Cu(II) empregado foi o dietilditiocarbamato, por ser um dos mais utilizados(125).

Soluções reagentes:

- Dietilditiocarbamato de sódio, a 0,1%, em água deionizada.
- Sulfato de cobre(II), a 0,002%, em água deionizada.
- Citrato de amônio, a 20%, em água deionizada.

Procedimento:

Tratar 20 mL da solução teste, neutra, com 5 mL de solução de citrato de amônio e 5 mL da solução reagente; agitar rigorosamente durante 1 minuto com 5 mL de clorofórmio. Medir a absorvância do extrato orgânico a 440 nm, utilizando clorofórmio como branco.

Usando um espectrofotômetro Hitachi Perkin-Elmer, mod. Coleman-111, com célula de 1 cm de caminho óptico, obtiveram-se, para diferentes concentrações, os valores de absorvância citados na tabela II.6.

Através do método da regressão linear calcularam-se os coeficientes da curva absorvância versus concentração e os resultados encontrados foram:

coeficiente linear (b)	= 0,01104
coeficiente angular (m)	= 0,35714
coeficiente de correlação	= 0,9983

Tabela II.6 - Valores de absorvância determinados por EAE e os corrigidos (através da equação da regressão linear) para cada uma das concentrações padrões de Cu(II).

Concentrações de Cu (II) (µg/mL)	Absorvâncias	
	encontradas	corrigidas
0,1	0,042	0,047
0,2	0,088	0,082
0,3	0,124	0,119
0,4	0,146	0,154
0,5	0,193	0,190
0,6	0,223	0,225
0,7	0,258	0,261
8,8	0,300	0,296

Tabela II.7 - Valores de absorvâncias determinados por EAA e os corrigidos (através da equação de regressão linear) para cada uma das concentrações de Cu(II).

Concentrações de Cu(II) (µg/mL)	Absorvâncias	
	encontradas	corrigidas
0,1	0,024	0,045
0,5	0,116	0,130
1,0	0,222	0,235
2,0	0,465	0,447
4,0	0,915	0,869
8,0	1,733	1,713
10,0	2,100	2,136

Determinação por espectrofotometria de absorção atômica (EAA).

Utilizando um espectrofotômetro da Carl-Zeiss, mod. FMD-3, nas seguintes condições:

- * comprimento de onda = 324,8 nm
- * queimador = universal
- * altura do queimador = 6 - 8 mm
- * corrente da lâmpada = 7 mA
- * gás combustível = acetileno

obtiveram-se, para as diferentes concentrações os valores de absorvâncias citados na tabela II.7.

Através do método da regressão linear obtivemos os coeficientes da curva absorbância versus concentração. Os valores encontrados foram:

coeficiente linear (b)	= 0,0243
coeficiente angular (m)	= 0,2111
coeficiente de correlação	= 0,9994

Discussão e conclusão

Nos três métodos a faixa de concentração possível de determinar-se está uma bem próxima da outra.

Na potenciometria temos algumas desvantagens:

- longo tempo para a análise de cada amostra
- temperatura fixa durante a análise
- adição de reagentes, para ajustar a força iônica, que pode introduzir impurezas

- Nesta faixa de concentração é difícil termos uma boa reprodutibilidade

Na espectrofotometria de absorção eletrônica também temos algumas desvantagens:

- longo tempo para a análise de cada amostra
- adição de vários reagentes que podem ser fontes de impurezas ou interferentes.
- extração com solvente orgânico volátil
- baixa estabilidade do reagente de dietilditiocarbamato, de no máximo uma semana, quando guardado na ausência da luz).

A espectrofotometria de absorção atômica não apresenta nenhuma destas desvantagens.

Depois de analisar todos estes fatores concluiu-se que o método mais simples, mais rápido e sem nenhum problema de contaminação é o da espectrofotometria de absorção atômica.

1.5 - Efeitos da trituração, com sacarose (açúcar comum) e solvente cristalizante, na extração.

Ampolas contendo aproximadamente 100 mg de CuPc purificada, foram submetidas a vácuo, celadas e irradiadas com nêutrons térmicos no reator nuclear do CNEN - SP. Os dados da irradiação bem como a atividade prevista foram descritas anteriormente (secção 1.2).

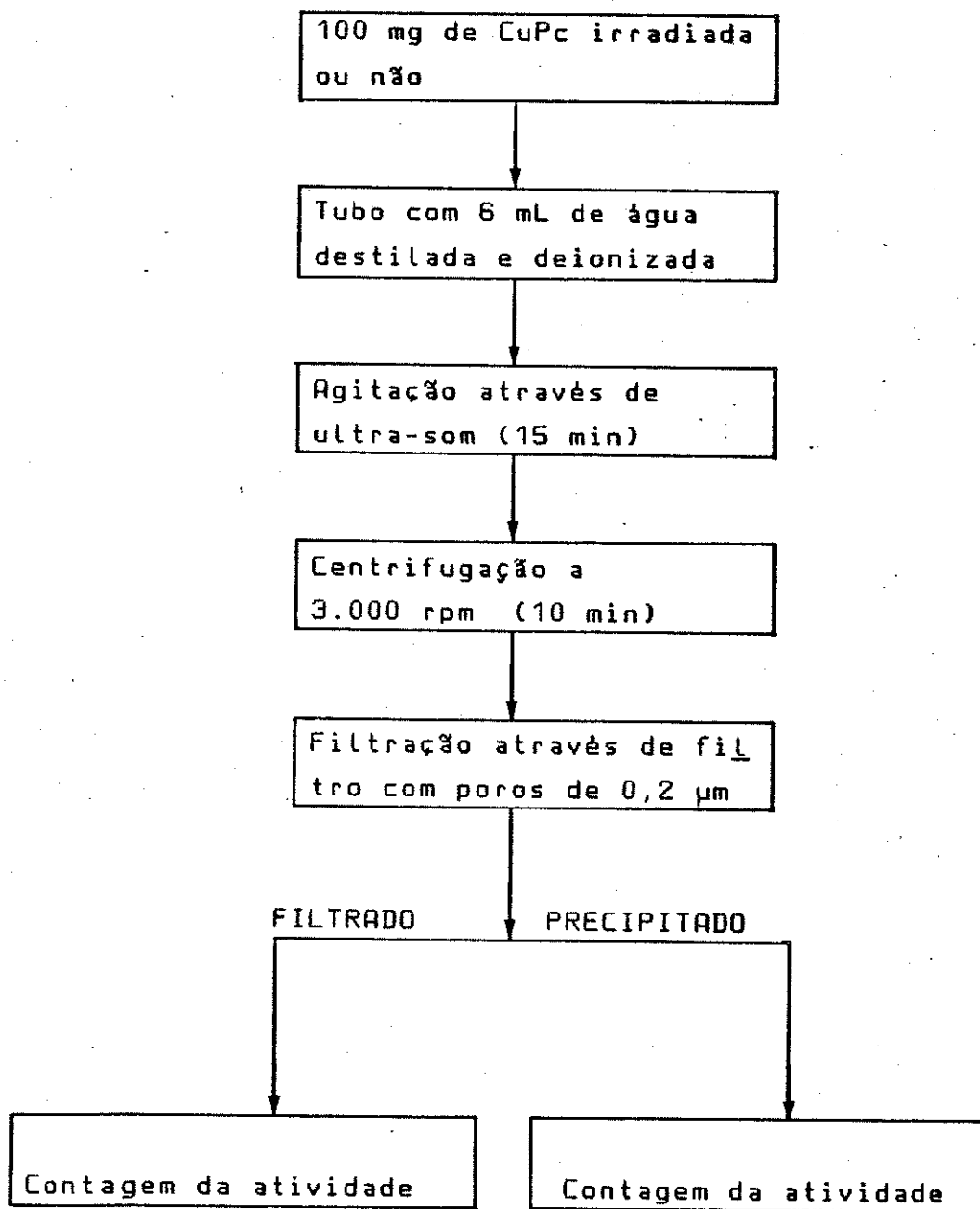


Figura 11.9 -Esquema do procedimento utilizado na extração do Cu-64 (ativo), Cu-65 e Cu-63 (inativos) da CuPc irradiada ou não.

Efeitos da trituração na quantidade de Cu-64 extraída e na decomposição da β -CuPc.

A quantidade de β -CuPc contida em uma ampola foi utilizada em um experimento, cujo esquema está descrito na figura II.9.

Nesta experiência a trituração da β -CuPc irradiada foi realizada empregando-se diferentes tempos de trituração. A amostra número 1 não foi triturada, enquanto que nas amostras de número 2 a 6, o tempo de trituração variou de 15 a 1800 segundos. A amostra número 7 não foi irradiada, mas foi triturada durante 1200 segundos e a número 8 não foi irradiada e nem triturada. A amostra número 9 foi de água deionizada, aquela utilizada nas extrações.

A atividade dos tubos que continham o filtrado e o precipitado, provenientes da extração da β -CuPc irradiada, foi determinada e empregada para calcular a quantidade de Cu-64 extraído. A massa total de cobre (Cu-63 e Cu-65 inativos) no filtrado foi determinada através da espectrofotometria de absorção atômica de chama. A percentagem de Cu-64 extraído de cada uma das amostras trituradas durante diferentes tempos encontra-se na tabela II.8 e na figura II.10. A tabela II.8 relaciona também, os resultados de massa de cobre total obtidos por espectrofotometria de absorção atômica para cada uma das amostras. Estes dados foram confirmados por J. Van Loon, através de emissão atômica de plasma.

Tabela II.8 - Percentagem de Cu-64 e massa total de cobre livre extraída da CuPc irradiada ou não, para diferentes tempos de trituração na presença de sacarose (açúcar comum) solvente cristalizante.

números das amostras	tempos de trituração (s)	% de Cu-64 extraído	massa total Cu-65 e Cu-63 extraída(µg) *
1	0	1,3	4,8
2	15	1,3	4,8
3	45	1,7	9,0
4	300	11,4	4,5
5	900	26,7	3,9
6	1.800	37,1	3,6
7**	1.200	--	4,2
8**	0	--	1,2

9***	--	--	0

* - estes resultados foram confirmados por emissão atômica de plasma.

** - amostras de CuPc não irradiadas

*** - amostra de água deionizada utilizada na extração

- trituração com sacarose e solvente cristalizante.
 o-...-...-o trituração com sacarose.
 x-----x trituração com cloreto de sódio.

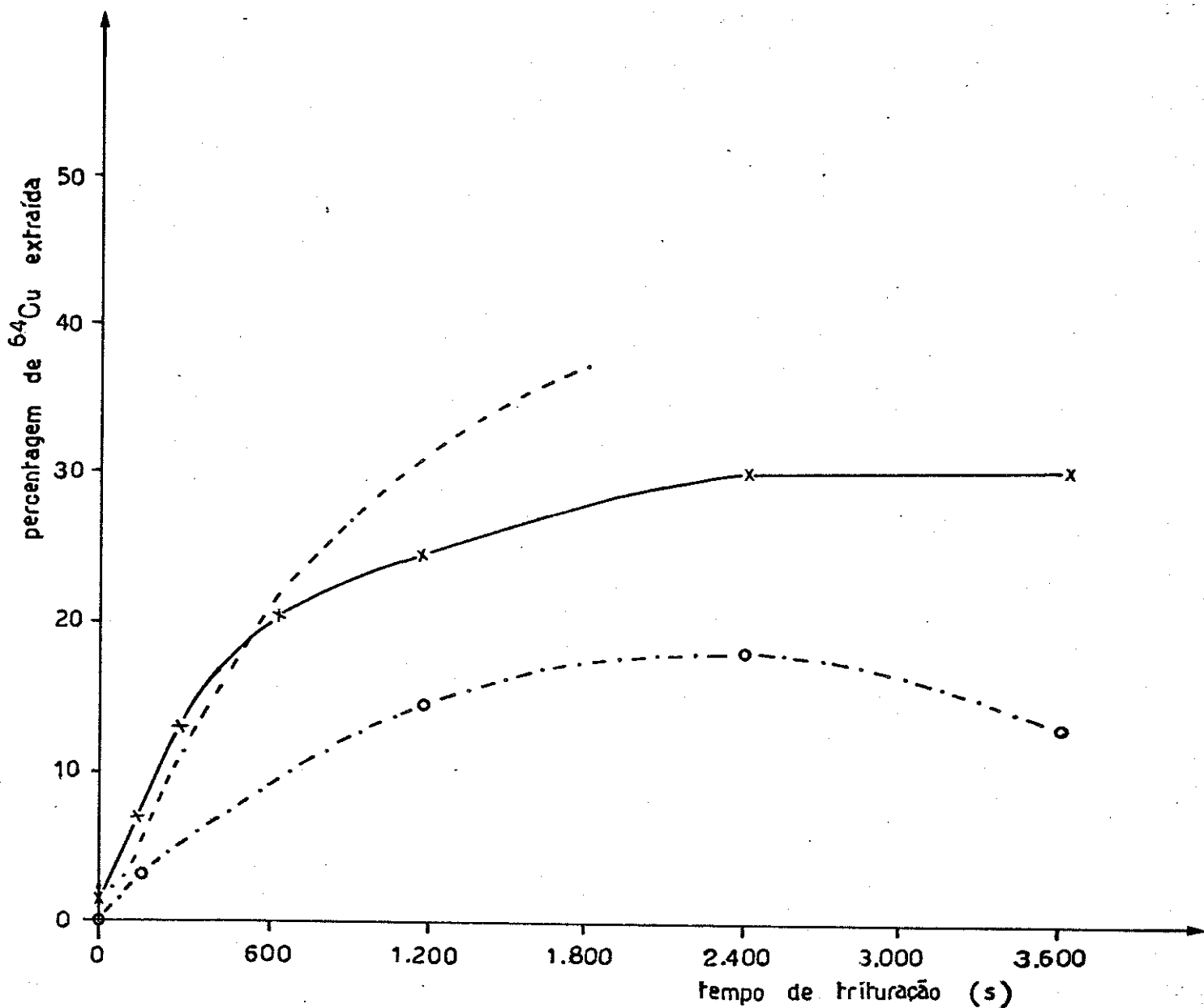


Figura II.10 - Porcentagem de Cu-64 extraído da $\beta\text{-CuPc}$ irradiada, para diferentes tempos de trituração na presença de diferentes meios de trituração.

Influência da reação de transferência na extração

A reação de transferência,



provocada pela trituração, pode diminuir o rendimento da extração de Cu-64 da CuPc irradiada e também como já se sabe que o tempo de trituração para uma extração com bom rendimento é grande, resolveu-se verificar a interferência desta reação.

Fez-se a extração do Cu-64 da CuPc irradiada (de uma outra ampola) e triturada durante 1800 segundos, seguindo o procedimento esquematizado na figura II.9. O filtrado resultante da extração foi concentrado por evaporação do solvente e utilizado na dopagem. Doparam-se 70 mg de CuPc purificada e não irradiada, com o Cu-64, e trituraram-se por 1200 segundos. Então, fizeram-se duas extrações consecutivas para retirar o Cu-64 que não reagiu.

O resultado mostrou que aproximadamente 45% do Cu-64 colocado não foi extraído, indicando que provavelmente sofreu a reação de transferência e/ou ficou retido no sólido. Esta retenção de atividade no sólido, cujo processo não é conhecido, foi denominada de reação aparente.

Discussão e conclusão

Nota-se nos resultados apresentados na tabela II.8 e figura II.10, que a percentagem de Cu-64 extraído tende a atingir

um platô, sem alcançar a extração total. Sendo assim, para conseguir maiores rendimentos nesta extração devem-se tentar outros fatores além do aumento do tempo de trituração.

Quando se testou a influência da trituração na reação de transferência, verificou-se que com 1.200 segundos de trituração a reação aparente aconteceu em 45%. Isto, pode explicar porque a extração não atinge níveis de rendimento superiores a 50%. Deve haver uma competição, provocada pela trituração, entre a quantidade de Cu-64 possível de ser extraída e a quantidade que sofrerá reação de transferência e/ou é retida na superfície do sólido.

Quanto a decomposição da CuPc, liberando Cu(II) livre, nota-se que o tempo de trituração parece não influenciar, pois quando ele foi aumentado a quantidade de Cu(II) livre permaneceu aproximadamente a mesma (amostras número 1-6). Houve uma excessão na amostra número 3, sem explicações.

Comparando a CuPc:

irradiada - não triturada (amostra número 1),
não irradiada - triturada (amostra número 7) e
não irradiada - não triturada (amostra número 8),

nota-se que aparentemente ela não sofreu decomposição significativa devido a presença de raios gama durante os 8 minutos de irradiação. Justificando, a amostra irradiada - não triturada e a amostra não irradiada - triturada apresentaram a mesma quantidade de cobre livre. É possível que este cobre livre já se encontre presente na CuPc antes da irradiação e trituração, porque a amostra não irradiada e não triturada apresentou uma certa

quantidade de cobre livre. O fato de apresentar uma menor quantidade extraída, pode ser explicado pelo baixo rendimento de extração que é conseguido da β -CuPc quando ela ainda não foi triturada.

1.6 - Efeito da trituração seca, com sacarose (açúcar comum) e NaCl, na extração.

Irradiação da amostra de β -CuPc

Cerca de 300 mg de β -CuPc, após purificação por sublimação, foi colocada em um tubo de vidro neutro e selado a vácuo. A irradiação de 3 minutos foi realizada com fluxo de nêutrons térmicos igual a $2,2 \cdot 10^{16}$ n/m².s no reator Triga do CNEN-SP.

Trituração da β -CuPc irradiada

Uma amostra com 100 mg de β -CuPc foi triturada com 2 g de sacarose (açúcar comum) (A) e uma outra com 100 mg de β -CuPc foi triturada com 2g de NaCl (B). A trituração foi realizada através de um gral e pistilo de porcelana. As amostras A e B foram trituradas durante determinados intervalos de tempo, após os quais eram retiradas alíquotas de 210 mg. Os períodos de tempo para as triturações foram: 150, 300, 600, 1.200, 2.400 e 3.600 segundos. Após o término da etapa de trituração, todas as alíquotas foram submetidas a extração.

Extração de Cu-64

A extração das alíquotas que sofreram trituração por diferentes intervalos de tempo seguiu o esquema da figura II.11.

Resultados

A percentagem de 64-Cu extraído (tabela II.9 e II.10) das alíquotas foi calculada através da atividade encontrada no filtrado e no precipitado. Esta atividade foi determinada através de um detector de cintilação, descrito em 1.2.

A quantidade de cobre total no filtrado (tabela II.9 e II.10) de cada alíquota foi determinado após o decaimento de todo Cu-64 presente, através da espectrofotometria de absorção atômica.

Na figura II.10 tem-se a porcentagem de Cu-64 extraído após a trituração realizada por diferentes períodos de tempo e com os diferentes meios de trituração, inclusive a trituração realizada na presença de sacarose (açúcar comum) e solvente cristalizante.

Discussão e conclusão

A maior influência do tempo de trituração na percentagem de Cu-64 extraído da β -CuPc é verificada quando a trituração é realizada na presença de sacarose e solvente cristalizante.

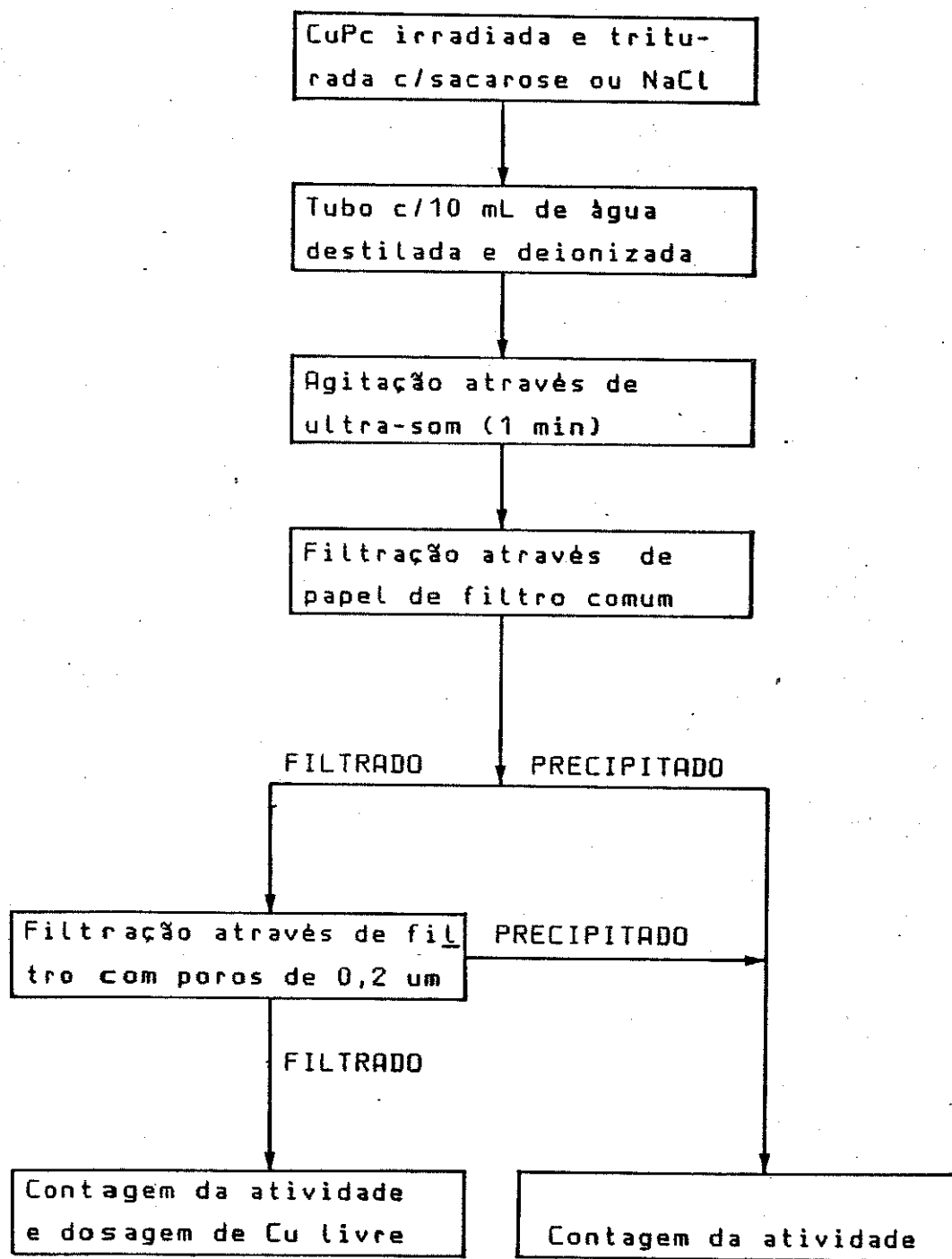


Figura II.11 -Esquema do procedimento utilizado na extração do Cu-64 da β -CuPc irradiada e triturada

Tabela II.9 - Percentagens de Cu-64 e massa total de cobre livre extraídas da β -CuPc irradiada, para diferentes tempos de trituração na presença de sacarose (açúcar comum).

números das amostras	tempo de trituração (s)	% de 64-Cu extraída	massa total de cobre extraída (μ g)
1	0	0	1,6
2	150	1,9	1,0
3	300	5,7	1,6
4	600	7,2	1,0
5	1.200	13,8	1,3
6	2.400	17,8	1,0
7	3.600	13,7	1,0

Tabela II.10 - Percentagens de Cu-64 e massa total de cobre livre extraídas da β -CuPc irradiada, para diferentes tempos de trituração na presença de NaCl.

números das amostras	tempo de trituração (s)	% de 64-Cu extraída	massa total de cobre extraída (μ g)
1	0	1,2	2,0
2	150	6,1	1,0
3	300	12,6	0,7
4	600	18,9	1,6
5	1.200	27,2	1,3
6	2.400	30,9	1,3
7	3.600	31,5	1,6

A percentagem de extração do Cu-64, quando o meio de trituração é a sacarose, é muito baixa, aumentando gradualmente com o tempo de trituração até 2.400 segundos. Com um tempo de trituração de 3.600 segundos, a percentagem de extração volta a diminuir. Esta queda deve ser devido ao reaparecimento de partículas grandes pela aglomeração da β -CuPc com sacarose, provocada pela própria trituração.

A percentagem de extração do Cu-64 tende a atingir um platô após 2.400 segundos de trituração realizada na presença de somente NaCl.

A massa total de cobre livre extraída é relativamente constante em todas as aliquotas, indicando que o tempo de trituração não influenciou nestes valores.

2 - REAÇÃO DE TRANSFERÊNCIA EM METALLOFTALOCIANINAS

2.1 - Influência da trituração e do pré-tratamento na reação de transferência.

Em 1981, Kalliat e Nath(44) estudaram a influência do tamanho das partículas de α e β -CoPc na reação de transferência (dopada com Co-57) e notaram que quanto menor o tamanho das partículas de CoPc maior era o rendimento da reação:



na presença de oxigênio. Como esta reação de transferência pode causar uma diminuição na percentagem dos radionuclídeos extraídos da MPC irradiada, resolveu-se repetir alguns dos experimentos realizados por Kalliat e Nath e verificar a existência deste tipo de reação entre o Co-60 e a CuPc.

Pré tratamento das amostras de MPC

As β -MPC, purificadas por sublimação, foram trituradas em um amalgamador mecânico, modelo B da Silomat. Uma certa quantidade da β -MPC foi suspensa em água deionizada e borbulhado oxigênio uma vez por dia, durante 10 min, no período de uma semana, então dopada com o Co-60 (B.2). Uma outra aliquota foi dopada diretamente, isto é, sem sofrer qualquer pré-tratamento (B.1).

As α -MPC finamente precipitadas foram obtidas pelo gotejamento lento de uma solução sulfúrica das MPC comerciais

sobre uma mistura de água + gelo e então filtradas e lavadas. Uma alíquota das α -MPc finamente precipitadas foi dopada sem qualquer pré-tratamento (A.1). Outras duas alíquotas foram suspensas em água deionizada, em uma delas foi borbulhado oxigênio uma vez por dia, durante 10 min, (A.2), no período de uma semana, e na outra não (A.2'). Então foram dopadas com Co-60. Uma outra alíquota foi suspensa em uma solução de detergente comum de laboratório e água (1:1), durante o período de uma semana e então dopada com Co-60 (A.3).

Dopagem das MPc com Co-60

Alíquotas de 30 mg de cada uma das amostras das MPc pré-tratadas conforme a descrição citada acima foram colocadas em pequenos bêqueres. Sobre cada uma destas alíquotas foi adicionado 0,1 mL de uma solução de Co-60 na forma de perclorato em acetona, com alta atividade específica. Após a evaporação do solvente foi adicionado 0,1 mL de acetona e evaporado novamente. Esta última etapa foi repetida mais três vezes com a finalidade de uniformizar a dopagem sobre a MPc.

Determinação do rendimento da reação de transferência

Foram utilizados dois procedimentos diferentes para determinar o rendimento desta reação. O esquema do primeiro procedimento, a extração, já foi citado na figura II.9. O segundo procedimento, precipitação de uma solução sulfúrica, é mostrado na figura II.12.

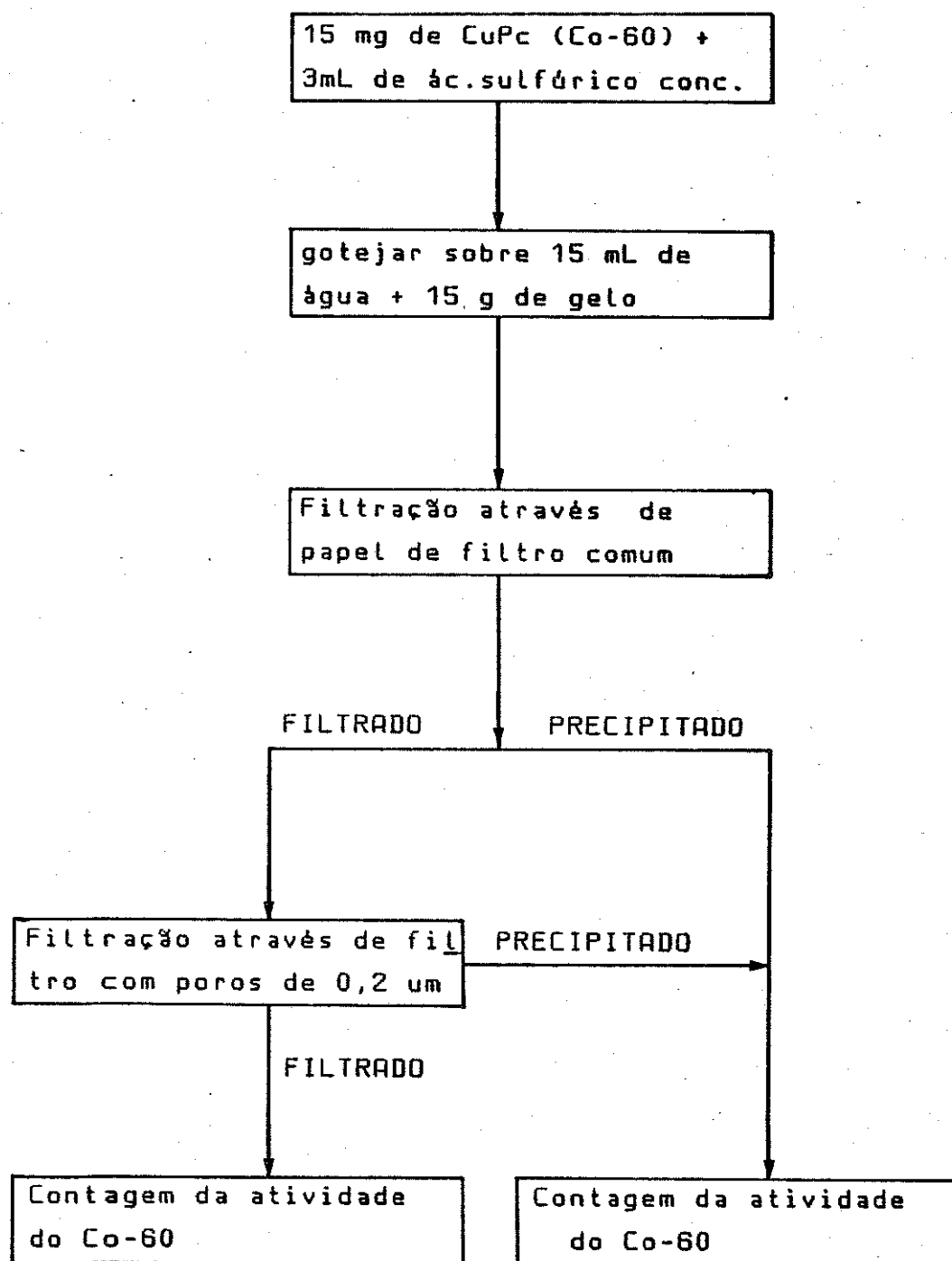


Figura II.12 - Procedimento de precipitação da solução sulfúrica para separar o Co-60 das MPC hospedeiras e/ou Co-60Pc produzida pela reação de transferência.

Tabela II.11 - Percentagens de Co-60 extraído e incorporado à α e β -CuPc, usando-se o método de extração com água e precipitação da solução sulfúrica.

Amostras	% de Co-60			
	<u>método de extração</u>		<u>método de precipitação</u>	
	extraída	incorporada	extraída	incorporada
A.1	38,0	62,0	99,0	1,0
A.2	26,2	73,8	98,9	1,1
A.2'	21,3	78,7	99,3	0,7
A.3	24,6	75,4	99,1	0,9
B.1	11,2	88,8	98,0	2,0
B.2	14,4	85,6	99,0	1,0

Tabela II.12 - Percentagens de Co-60 extraído e incorporado à α e β -CoPc, usando-se o método de precipitação da solução sulfúrica.

Amostras	% de Co-60	
	extraída	incorporada
A.1	98,6	1,4
A.2	99,8	0,2
B.1	99,8	0,2
B.2	99,1	0,9

Resultados e discussão

A percentagem de Co-60 incorporado em cada uma das alíquotas, tanto da extração em meio aquoso como da precipitação da solução sulfúrica (tabela II.11), foi calculada através da atividade encontrada no filtrado e nos precipitados.

A percentagem de Co-60 incorporado apresentou uma grande diferença entre os valores obtidos para o procedimento da extração e o da precipitação de solução sulfúrica. Pode-se pensar que o Co-60, que sobrou da reação de transferência, sofre algum processo que provoca a sua fixação nos cristais da CuPc. Provavelmente, isto impede a dissolução, na água de extração, do Co-60 que não sofreu a reação de transferência. O mesmo não acontece quando se destroi os cristais através de sua dissolução em ácido sulfúrico concentrado, onde as percentagens de incorporação obtidas foram muito baixas. O processo que provoca a fixação do Co-60 na CuPc deve acontecer na superfície ou mesmo no interior dos cristais, considerando que o Co-60 difunde-se para dentro deles.

Como o rendimento apresentado pela reação de transferência do Co-60 e CuPc foi baixo (em relação aos resultados citados por Kalliat e Nath, que nas mesmas condições da amostra A.2 obteve 25,6%), resolveu-se repetir os experimentos (A.1, A.2, B.1 e B.2) mas utilizando a CoPc (que é o mesmo composto hospedeiro utilizado por Kalliat e Nath) no lugar da CuPc. A determinação do rendimento foi realizada somente através do método de precipitação (figura II.12).

Os resultados obtidos, para a reação Co-60 com CoPc (tabela II.12) também não corresponderam aos valores altos citados por Kalliat e Nath.

Tabela II.13 - Percentagens de Co-60 extraído ou incorporado à α -CoPc, dopada com Co-60 na forma de perclorato, usando-se o método de precipitação da solução sulfúrica.

Amostras	% de Co-60	
	extraída	incorporada
A.1	97,7	2,3
A.2	97,1	2,9
A.3	97,2	2,8
A.4	97,3	2,7
A.5	97,4	2,6
A.6	97,4	2,6
A.7	97,6	2,4
A.8	98,1	1,9

Tabela II.14 - Percentagens de Co-60 extraído e incorporado à α -CoPc, dopada com Co-60 na forma de cloreto, usando-se o método de precipitação da solução sulfúrica.

Amostras	% de Co-60	
	extraída	incorporada
A.1	97,7	1,4
A.2	tubo quebrou-se	-
A.3	98,0	2,0
A.4	96,6	3,4
A.5	96,6	3,4
A.6	96,7	3,3

A fim de verificar a influência do aquecimento e da forma química do dopante na reação, foram realizadas mais duas experiências com a α -CoPc.

Na primeira, doparam-se oito alíquotas com Co-60 na forma de perclorato, em acetona, sendo que apenas quatro destas alíquotas foram trituradas durante 15 minutos, no amalgamador. Das quatro alíquotas trituradas, uma foi extraída diretamente (A.1) e as outras três foram aquecidas durante uma hora, a 150°C e depois submetidas a extração (A.2, A.3 e A.4). As alíquotas não trituradas sofreram tratamento similar (A.5 = extração direta, A.6-A.8 = aquecimento/extração). Todas as extrações foram realizadas pelo método de precipitação da solução sulfúrica. Os resultados obtidos (tabela II.13) não corresponderam aos valores citados por Kalliat e Nath.

Analizando-se a tabela II.13 verifica-se que existe uma pequena influência tanto da trituração como do aquecimento.

Na segunda experiência, doparam-se 6 alíquotas com Co-60 na forma de cloreto, em acetona, que foram posteriormente trituradas, durante 15 segundos, no amalgamador. Destas seis, três foram extraídas diretamente (A.1, A.2 e A.3) e as outras três foram aquecidas durante 1 hora, a 150°C (A.4, A.5 e A.6).

Comparando os resultados obtidos (tabela II.14) para o dopante na forma de cloreto, com os resultados para o dopante na forma de perclorato (tabela II.13), notamos que a forma química em que se encontra o metal dopante influe, ligeiramente, no rendimento da reação, quando temos além da trituração o aquecimento. Isto é, os resultados da incorporação são maiores para o dopante na forma de cloreto.

3 - PRODUÇÃO DE MPc A PARTIR DA Li₂Pc EM MEIO ALCOÓLICO

Como as reações de transferência apresentaram rendimentos muito baixos, optou-se por outra maneira de marcar as MPc.

As ftalocianinas dos metais alcalinos são lábeis, portanto, elas devem sofrer uma reação de substituição facilmente. Então, pensou-se que esta reação seria um método alternativo para a marcação do metal das MPc, utilizando a reação:



em meio alcoólico, onde a Li₂Pc é solúvel e várias MPc são insolúveis.

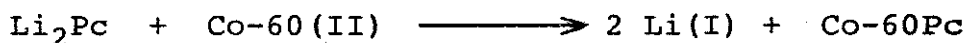
Inicialmente, pensou-se que a MPc produzida seria separada facilmente por simples filtração. Mas, então descobriu-se que a Li₂Pc pode sofrer hidrólise produzindo H₂Pc, que também é insolúvel em meio alcoólico.

3.1 - Síntese da Li₂Pc

A maioria dos procedimentos empregados para a preparação da Li₂Pc, utiliza fragmentos moleculares da ftalocianina. Então utilizou-se da reação da ftalonitrila com lítio metálico, em álcool amílico (90). A sua purificação foi realizada através de extração com acetona, em Soxhlet.

3.2 - Obtenção da Co-60Pc

A reação:



foi realizada colocando-se 1,0 mL de solução etílica de Co-60(II) em três tubos, sendo que todos continham a mesma concentração de Co-60(II), e então, acrescentaram-se em cada um quantidades crescentes de Li₂Pc. O precipitado formado foi separado por filtração. As quantidades utilizadas dos reagentes e as percentagens de Co-60 encontradas tanto no filtrado [Co-60(II)] como no precipitado [Co-60Pc e H₂Pc] são mostrados na tabela II.15.

3.3 - Discussão e conclusão

A suspeita da presença de H₂Pc é devido a reação de hidrólise que a Li₂Pc pode sofrer.

Os resultados deste experimento, mostraram que o rendimento da reação pode atingir 100%. Mas, para isto, é necessário utilizar uma excesso de Li₂Pc, porque deve existir uma competição entre a reação em que se está interessado e a reação de hidrólise da Li₂Pc. Esta conclusão é baseada no seguinte: a quantidade estequiométrica de Li₂Pc que deve reagir com 0,37 mg de Co-60(II) é igual a 1,5 mg, o tubo número 3 continha o dobro desta quantidade necessária. No entanto, a atividade retida no

precipitado não atingiu 100% e sim 78,7. Então o restante da Li_2Pc deve ter sofrido hidrólise produzindo H_2Pc ou então, o Co-60(II) é fixado pela superfície da CoPc e/ou H_2Pc que precipitam.

Existem duas maneiras para evitar a presença da H_2Pc na Co-60Pc produzida. A primeira é descobrir uma maneira de eliminar a reação de hidrólise. A segunda é realizar a reação em um meio que as ftalocianinas lábeis se decomponham e as de interesse não.

Tabela II.15 - Quantidades dos reagentes utilizadas na reação e a distribuição da atividade do Co-60 entre o filtrado e o precipitado

Números das amostras	massas dos reagentes (mg)		% de Co-60 no	
	Li_2Pc	$\text{CoCl}_2(\text{Co-60})$	filtrado	precipitado
1	1,0	0,37	59,7	40,3
2	2,0	0,37	41,3	58,7
3	3,0	0,37	21,3	78,7

4. - PRODUÇÃO DA MPC A PARTIR DAS MPC LÁBEIS, EM MEIO SULFÚRICO

As experiências citadas no item 3 mostram a possibilidade de produzir a CuPc e CoPc a partir da reação de ftalocianinas mais lábeis com sais de Cu(II). Estas experiências levaram também a pensar em se fazer esta reação em ácido sulfúrico concentrado.

4.1 - Espectro UV - VIS das ftalocianinas em meio sulfúrico.

Foi determinado o espectro das ftalocianinas na faixa de comprimento de onda de 200-950 nm em ácido sulfúrico concentrado, utilizando o mesmo espectrofotômetro já citado no item 1.4. Analisando estes espectros pode-se verificar uma grande diferença entre o espectro da CuPc e o das outras ftalocianinas na faixa de comprimento de onda de 650 - 900 nm (Tab II.16 e Fig II.13).

A CuPc não apresenta nenhuma banda no comprimento de onda próximo a 840 nm enquanto as outras ftalocianinas apresentam e algumas com um alto coeficiente de extinção. Os compostos H_2Pc , Li_2Pc , Na_2Pc , $CaPc$ e $BaPc$, apresentam bandas comuns no espectro de absorção, ou seja, mesma região espectral, enquanto os compostos CoPc e CuPc, apresentam distorção em relação as bandas espectroscópicas se comparadas as substâncias acima citadas. Nestes compostos, CoPc e CuPc, a banda de maior coeficiente de extinção molar apresenta-se levemente deslocada, sendo observada em regiões de maior comprimento de onda.

Tabela II.16-Absorvâncias das soluções com 20 µg de cada uma das ftalocianinas, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, utilizadas para traçar os espectros das ftalocianinas e do $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Ftalocia- ninas	H ₂ Pc	Na ₂ Pc	Li ₂ Pc	CaPc	BaPc	CuPc	CoPc	CuSO ₄ 10 mg
Comprimentos de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³							
650	46	29	37	5	0	24	78	10
660	62	43	50	8	3	31	97	8
670	88	66	73	15	7	42	123	10
680	125	100	105	27	13	53	165	13
690	155	128	133	38	18	84	214	15
700	160	133	135	41	20	136	232	18
710	153	125	128	37	18	136	220	22
720	168	143	145	42	22	103	220	25
730	258	222	225	72	40	90	275	32
740	387	341	345	115	68	105	370	38
750	430	380	386	132	78	135	432	44
760	415	365	370	128	75	160	470	52
770	490	438	440	158	94	251	620	57
780	538	475	480	175	108	555	815	65
790	370	328	328	115	74	930	770	73
800	238	205	205	67	42	875	528	80
810	215	185	186	56	31	475	305	85
820	340	300	300	100	57	160	267	92
830	612	547	551	195	115	45	368	100
840	760	685	690	246	150	16	432	105
850	600	532	545	180	111	7	332	110
860	308	272	282	87	47	3	180	115
870	127	105	112	22	6	1	85	118
880	52	35	40	0	0	1	44	123
890	25	12	17	0	0	0	28	125
900	17	3	8	0	0	0	22	128

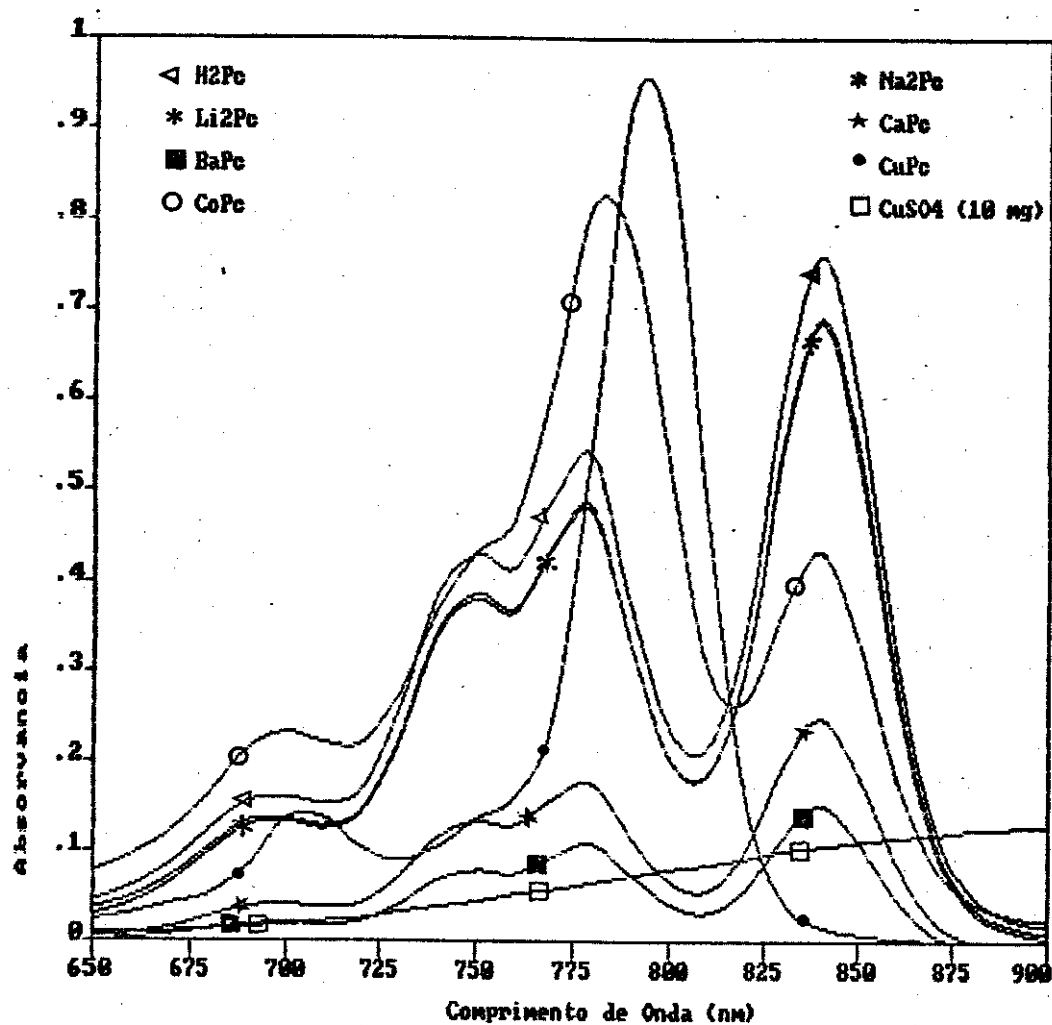


Figura II.13-Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de cada uma das ftalocianinas e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, que serão utilizadas como reagente ou como produto nas reações de produção de metaloftalocianinas.

Na faixa de comprimento de onda de 700 a 800 nm a H_2Pc e as outras ftalocianinas de metais alcalinos e alcalinos terrosos apresentam dois picos, 750 nm e 780 nm, a $CoPc$ apresenta o pico próximo a 775 nm e um pequeno ombro em 750 nm e a $CuPc$ basicamente só apresenta o pico de 790 nm. Uma outra pequena diferença é no comprimento de onda de 710 nm, onde a $CuPc$ e a $CoPc$ apresentam um pequeno pico.

Então, surgiu a possibilidade de se estudarem as reações de algumas ftalocianinas ou metaloftalocianinas com o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, em meio de ácido sulfúrico concentrado, segundo as equações:



onde a formação da $CuPc$ seria facilmente acompanhada através do seu espectro na faixa de comprimento de onda de 450 a 900 nm.

4.2 - Estudo da influência da concentração de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e do tempo no rendimento da reação com a H_2Pc .

Para determinar o tempo e a quantidade de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ ideais para que a reação atinja o seu rendimento máximo, foram preparadas várias soluções com 20 ug de H_2Pc cada uma e diferentes quantidades de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado.

As concentrações utilizadas do sal de cobre, as absorvâncias obtidas nos diferentes tempos após a mistura das duas substâncias, bem como as absorvâncias calculadas, são

mostradas nas tabelas de II.17 a II.21 e os espectros de absorção nas figuras de II.14 a II.18. As absorvâncias calculadas citadas nestas tabelas e utilizadas para elaboração dos gráficos são os resultados das absorvâncias encontradas para as soluções contendo a mistura de H_2Pc e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, subtraídas as absorvâncias encontradas para as soluções contendo o mesmo solvente e a mesma concentração de sulfato de cobre do que nas misturas.

A solução padrão de cobre foi preparada diluindo-se 0,1 g de sulfato de cobre em 1 mL de água destilada e logo após a dissolução total do sulfato de cobre o volume foi completado para 10 mL com ácido sulfúrico concentrado. A primeira diluição foi feita em água porque nesta concentração o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ não se dissolve em ácido sulfúrico concentrado. Para se obterem as massas desejadas de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ adicionaram-se diferentes volumes desta solução em cada uma das misturas.

Analisando as tabelas II.17, II.18 e II.19 e/ou as figuras II.14, II.15 e II.16, onde os tempos de reação foram 10, 1010 e 2480 min, respectivamente, percebe-se que o tempo de 10 min é insuficiente, o de 1010 min é o tempo que atinge o maior valor de absorvância e o de 2480 min a absorvância já começa a diminuir, para qualquer uma das diferentes concentrações de sulfato de cobre.

Analisando estes dados pode-se dizer que a concentração de sulfato de cobre que fornece um maior rendimento na reação de produção de $CuPc$ está entre 10 a 20 mg de sulfato de cobre. O problema com a solução contendo 40 mg é que o sulfato de cobre precipita parcialmente na forma de um precipitado branco. Um outro dado importante é que após 2480 min a absorvância da H_2Pc esta bem proxima de zero, isto é, esta quase que totalmente decomposta (tabela II.19).

Tabela II.17-Absorvâncias das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas 10 min após a preparação.

Massas de CuSO ₄ (mg)	0	1	5	10	20	40
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	46	40	41	44	51	62
660	62	57	59	64	69	74
670	88	84	85	88	90	91
680	124	117	117	123	121	120
690	155	148	148	155	150	145
700	160	155	153	164	161	164
710	153	145	146	156	153	152
720	168	162	162	170	160	148
730	258	248	244	250	229	195
740	387	373	367	382	341	287
750	430	420	414	429	386	322
760	415	404	398	415	370	316
770	490	473	469	485	438	378
780	538	523	524	560	532	525
790	370	367	389	439	479	588
800	238	234	259	250	372	529
810	215	207	214	245	263	310
820	340	328	317	328	285	238
830	612	591	608	560	455	310
840	760	744	718	715	591	385
850	600	578	569	570	469	306
860	308	296	288	305	244	145
870	127	119	115	124	98	44
880	52	45	41	47	30	0
890	25	21	16	22	10	0
900	17	13	8	12	3	0

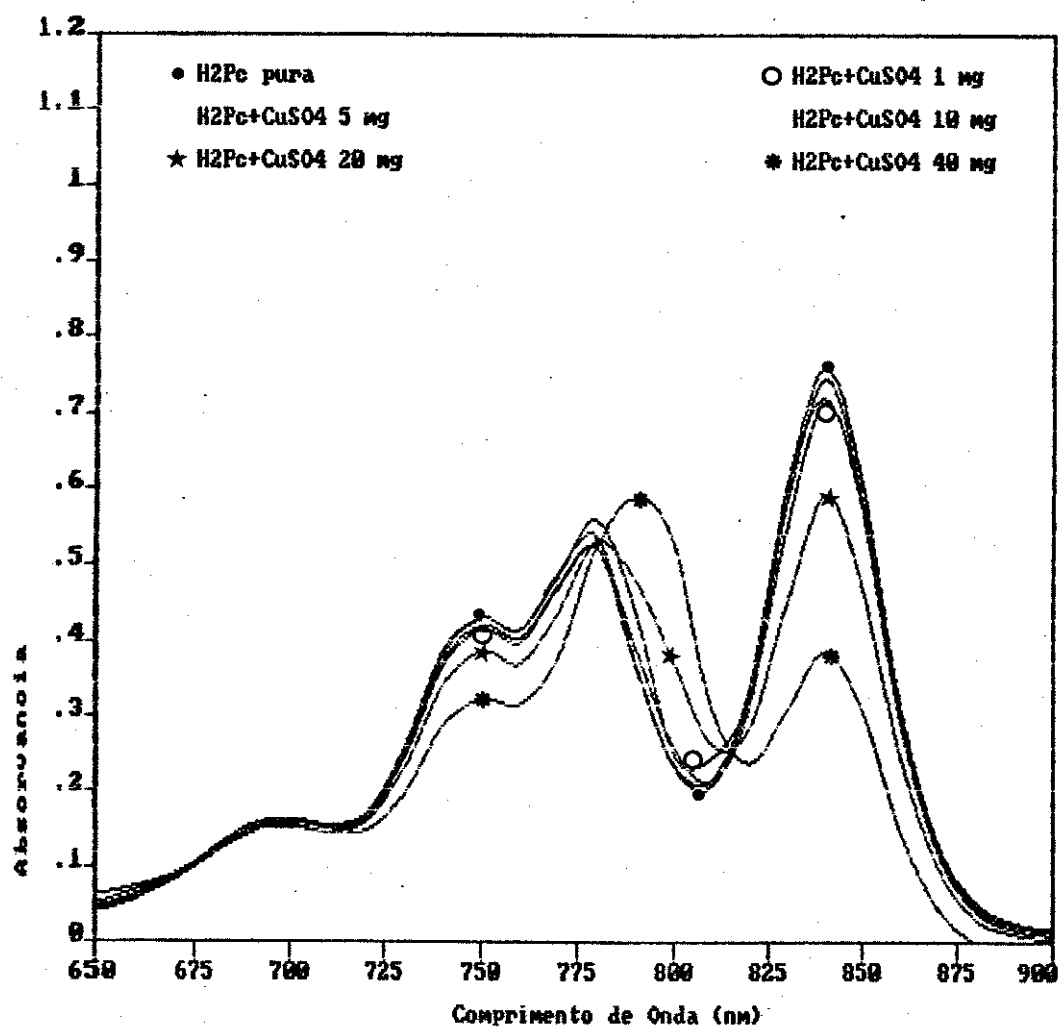


Figura II.14-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 10 min após a preparação das soluções.

Tabela II.18-Absorvâncias das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As absorvâncias foram determinadas 1010 min após a preparação.

Massas de CuSO_4 (mg)	0	1	5	10	20	40
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10^3					
650	18	21	26	28	38	3
660	22	24	30	37	47	9
670	32	35	41	47	57	20
680	44	44	51	62	71	33
690	55	63	80	95	102	62
700	56	81	123	154	163	114
710	55	79	124	153	158	114
720	58	72	96	121	130	80
730	87	86	90	106	112	65
740	130	115	104	122	124	75
750	144	131	129	151	156	100
760	138	136	150	173	180	128
770	160	181	227	273	278	215
780	175	293	483	580	592	500
790	130	392	789	977	1071	888
800	87	356	766	940	992	879
810	75	210	416	530	545	460
820	110	120	149	188	197	128
830	190	129	56	55	52	0
840	240	149	33	22	18	0
850	190	113	21	10	4	0
860	105	63	8	7	0	0
870	45	27	4	9	3	0
880	20	12	1	4	0	0
890	12	9	0	7	0	0
900	9	7	0	7	0	0

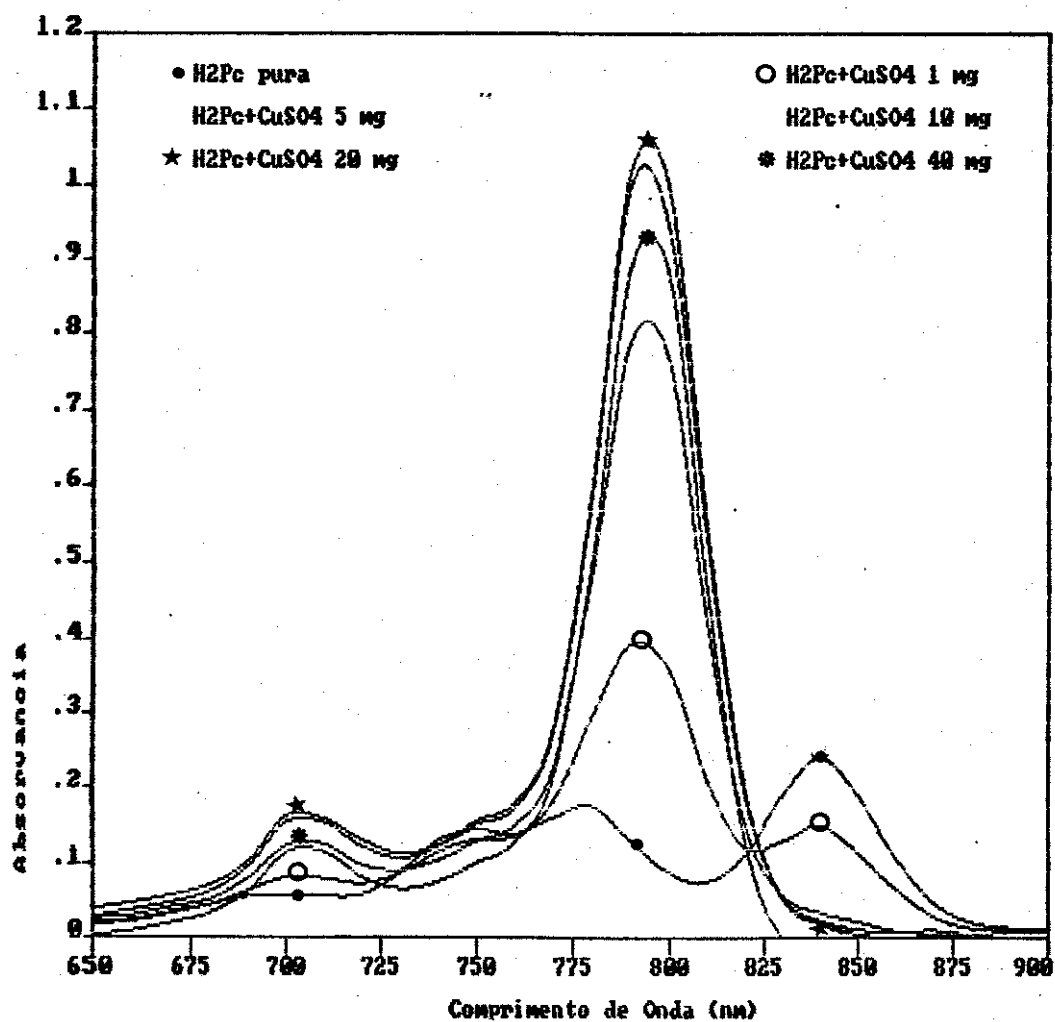


Figura II.15-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 1010 min após a preparação das soluções.

Tabela II.19-Absorvâncias das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas 2480 min após a preparação.

Massas de CuSO ₄ (mg)	0	1	5	10	20	40
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	3	13	20	25	38	7
660	4	14	26	36	47	14
670	4	17	33	45	57	23
680	4	20	43	57	66	33
690	4	35	65	90	100	68
700	5	48	108	147	158	121
710	5	48	111	151	159	124
720	5	40	89	120	130	92
730	5	36	77	108	115	81
740	6	40	87	118	124	89
750	5	47	109	151	158	120
760	5	56	130	173	182	146
770	5	83	197	266	278	230
780	8	178	428	550	562	510
790	8	297	719	937	977	868
800	6	293	726	940	982	869
810	4	117	406	540	555	440
820	4	60	144	198	207	133
830	2	16	39	65	62	0
840	2	7	13	28	23	0
850	0	2	4	18	14	0
860	0	2	1	11	4	0
870	0	0	0	10	3	0
880	0	0	0	9	0	0
890	0	0	0	8	0	0
900	0	0	0	7	0	0

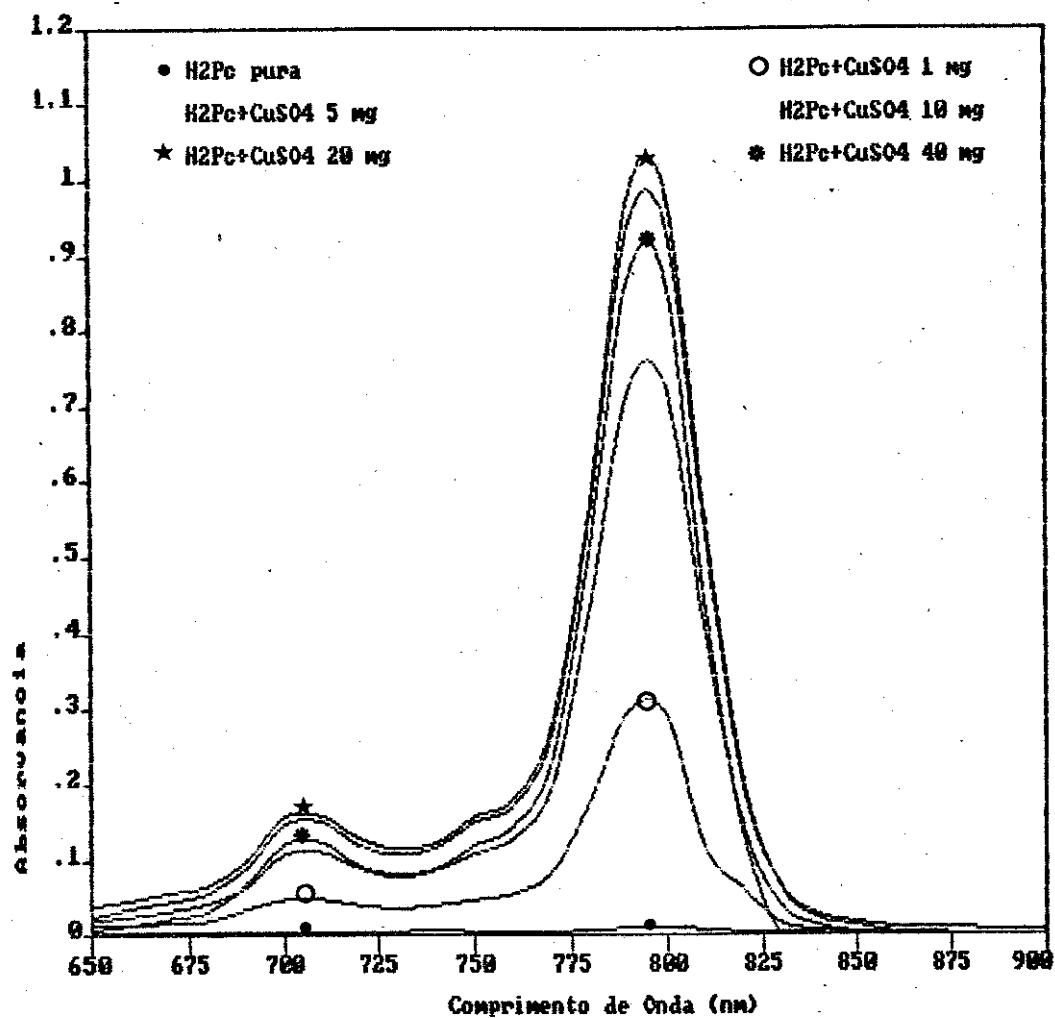


Figura II.16-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 2480 min após a preparação das soluções.

Tabela II.20-Absorvâncias das soluções com 20 µg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. As absorvâncias foram determinadas 3790 min após a preparação.

Massas de $CuSO_4$ (mg)	0	1	5	10	20	40
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10^3					
650	0	6	20	28	39	7
660	0	11	22	35	47	12
670	0	8	34	47	58	24
680	0	22	43	60	71	27
690	0	32	65	91	103	67
700	0	50	108	146	158	119
710	0	53	114	151	151	121
720	1	42	89	123	132	90
730	0	38	78	108	117	76
740	1	41	87	123	129	89
750	0	51	111	152	161	117
760	1	59	132	177	188	140
770	2	88	197	266	280	230
780	3	185	423	547	570	488
790	1	307	714	927	937	868
800	2	301	711	920	962	849
810	0	170	408	535	533	420
820	0	62	143	195	202	118
830	1	16	41	67	65	0
840	0	7	13	32	28	0
850	0	3	6	22	19	0
860	0	2	3	16	9	0
870	0	1	1	15	8	0
880	0	0	0	12	0	0
890	0	1	0	10	2	0
900	0	2	1	7	0	0

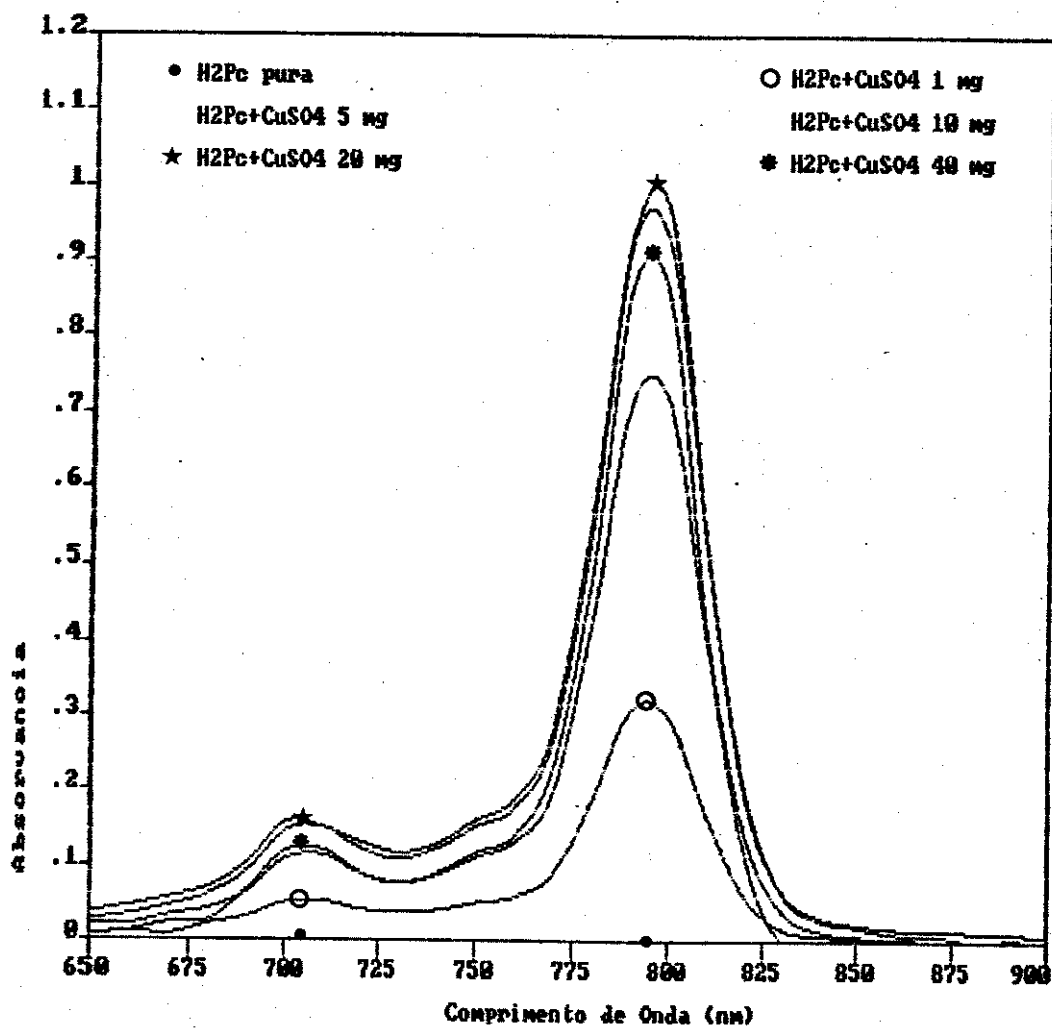


Figura II.17-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de ftalocianina (H_2Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, determinados 3790 min após a preparação das soluções.

Tabela II.21-Absorvâncias das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas 13955 min após a preparação.

Massas de CuSO ₄ (mg)	0	1	5	10	20	40
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	0	12	27	30	46	13
660	0	16	32	40	57	24
670	0	19	40	50	66	33
680	0	22	48	62	78	47
690	0	34	73	93	112	80
700	0	49	110	145	164	128
710	0	50	111	148	163	125
720	0	42	91	123	138	97
730	0	38	82	111	127	89
740	1	40	91	124	137	99
750	0	52	117	152	161	138
760	0	60	135	176	195	148
770	1	89	205	279	293	240
780	1	184	423	545	572	516
790	0	295	679	877	917	798
800	0	286	646	850	872	709
810	0	157	354	480	474	315
820	0	58	129	176	175	66
830	0	21	44	58	54	0
840	0	9	19	25	19	0
850	0	6	12	15	7	0
860	0	5	8	10	0	0
870	0	5	7	7	0	0
880	0	5	6	5	0	0
890	0	4	4	0	2	0
900	0	4	3	0	0	0

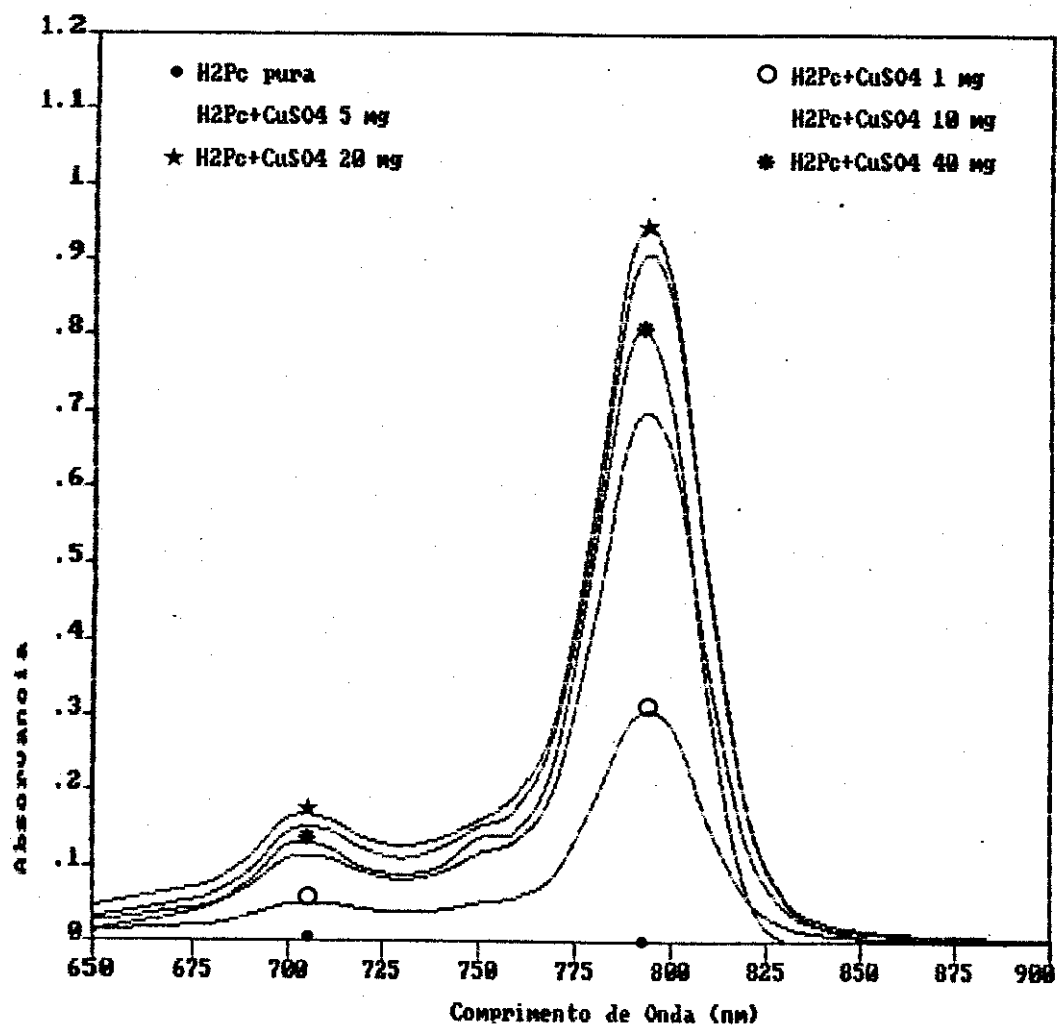
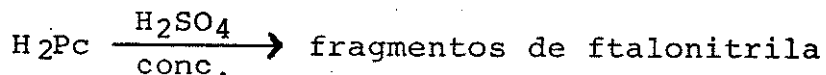
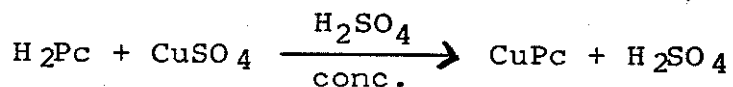


Figura II.18-Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de ftalocianina (H₂Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O, determinados 13955 min após a preparação das soluções.

4.3 - Estudo da influência da temperatura nas reações de produção de CuPc e decomposição da H₂Pc.

Para verificar a influência da temperatura nestas duas reações:



foram preparadas nove soluções contendo 20 µg de H₂Pc em 0,1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Em seis dessas soluções foram colocados 10 mg de CuSO₄.5H₂O e nas outras três não (primeira bateria). Destas seis soluções em que foi adicionado CuSO₄.5H₂O três delas foram completadas a 5 mL com ácido sulfúrico concentrado (segunda bateria) e as outras três só foram completadas com o ácido depois de trinta minutos (terceira bateria). Então ficou-se com três baterias, sendo que cada uma delas possuía três soluções iguais, na primeira tinha-se somente 20 µg de H₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, na segunda além desta quantidade de H₂Pc tinha-se 10 mg de CuSO₄.5H₂O, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado e a terceira, idêntica a segunda, mas diluída após trinta minutos, então inicialmente estava em 1,2 mL. Três tubos, um de cada uma das baterias foram aquecidos em banho maria a 70°C durante 30 min, outros três foram estocados a -10°C, enquanto que os três últimos tubos foram mantidos à temperatura ambiente (aproximadamente 33°C). As absorvâncias determinadas para cada um dos tubos, em cada um dos

comprimentos de onda, para diferentes tempos de reação, encontram-se nas tabelas II.22, II.23 e II.24. Os resultados da primeira bateria estão plotados nas figuras II.19 e II.20, os da segunda estão nas figuras II.21 e II.22 e os da terceira nas figuras II.23 e II.24.

Analisando os resultados que se encontram na tabela II.22 e figuras II.19 e II.20 pode-se concluir que na temperatura de 70°C a reação de decomposição ocorre mais rapidamente, sendo de 90% em 30 minutos e 100% depois de 12 horas. Na temperatura de -10°C a reação de decomposição é lenta; após quase 3 1/2 dias a decomposição foi de 20,8% e após 1 semana foi de 37%. Deve ser lembrado que para poder fazer as leituras, estas soluções eram retiradas da temperatura de -10°C e ficavam na temperatura ambiente durante aproximadamente 20 min.

Pela tabela II.23 e figuras II.21 e II.22 nota-se que a reação de produção de CuPc na temperatura de 70 °C se completa nos 30 minutos de aquecimento e na temperatura ambiente são necessários 880 min (dados não citados). Mas, por outro lado a reação realizada na temperatura ambiente produz uma maior quantidade de CuPc.

Os resultados apresentados na tabela II.24 e figuras II.23 e II.24 mostram mais uma vez que a reação de formação da CuPc, na temperatura ambiente, é a mais eficiente e que a diluição depois de 30 minutos também aumenta o rendimento da reação. Comparando a figura II.21 com a figura II.23 pode-se notar que a diluição retardada aumenta a velocidade da reação, principalmente na temperatura ambiente.

Tabela II.22-Absorvâncias das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado.

Tempos de espera p/ leitura	30min	5300min	30min	30 dias	30min	5300min
Temperat. durante 30 min	Ambiente	- 10 °C		70 °C		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	15	7	18	12	0	0
660	28	7	32	13	0	0
670	48	5	56	16	0	0
680	78	5	87	17	0	1
690	105	5	116	25	1	1
700	106	8	122	26	4	4
710	103	6	115	25	2	3
720	115	6	130	26	5	3
730	185	6	208	36	13	3
740	29	7	328	53	31	5
750	30	6	370	57	34	3
760	15	4	350	53	30	3
770	370	5	418	61	37	3
780	418	7	463	71	48	4
790	286	10	320	55	32	7
800	177	10	196	40	16	8
810	155	6	172	31	11	4
820	250	4	275	40	22	2
830	468	3	515	69	50	0
840	605	2	660	89	66	0
850	470	2	525	72	50	0
860	245	2	272	36	21	0
870	90	2	100	13	1	0
880	25	1	30	5	0	0
890	3	2	4	3	0	0
900	0	1	0	2	0	0

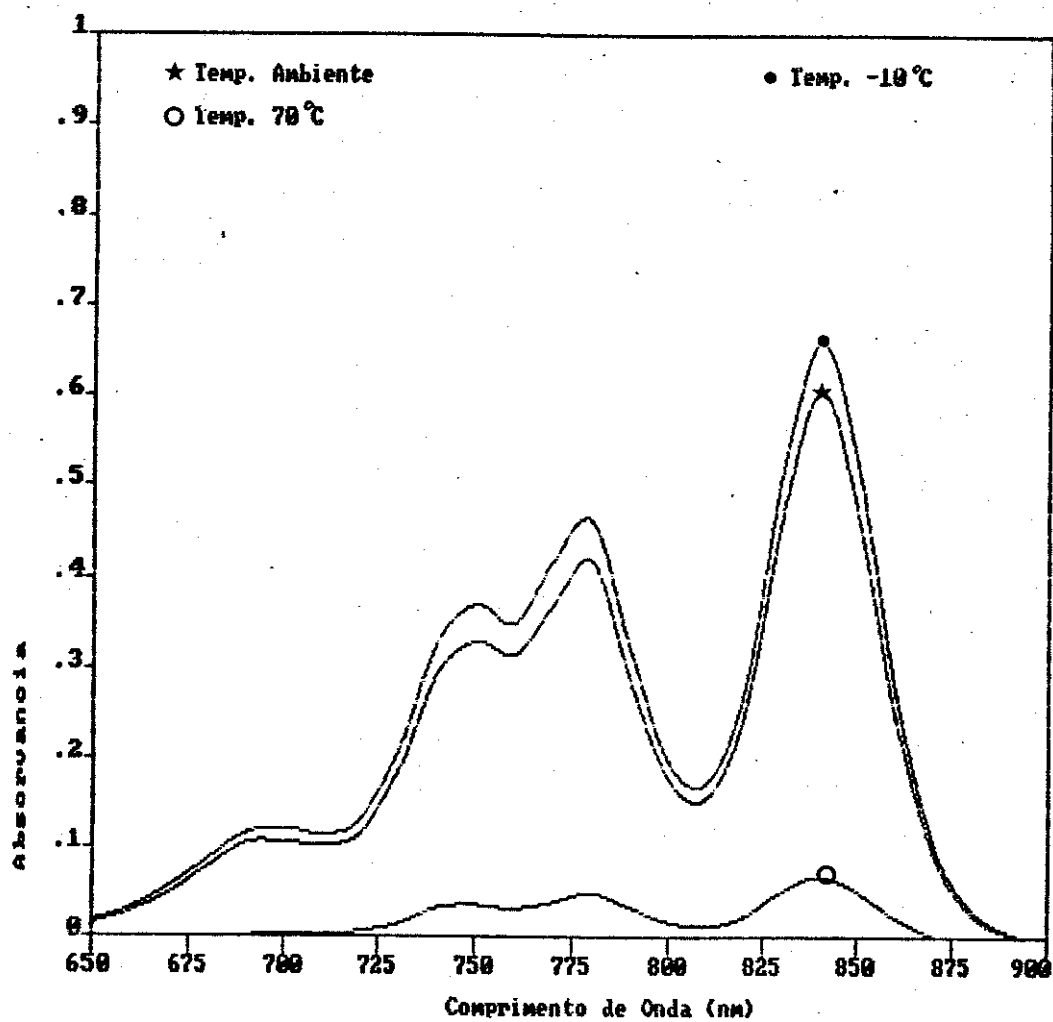


Figura II.19-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, determinados 30 min após a preparação das soluções.

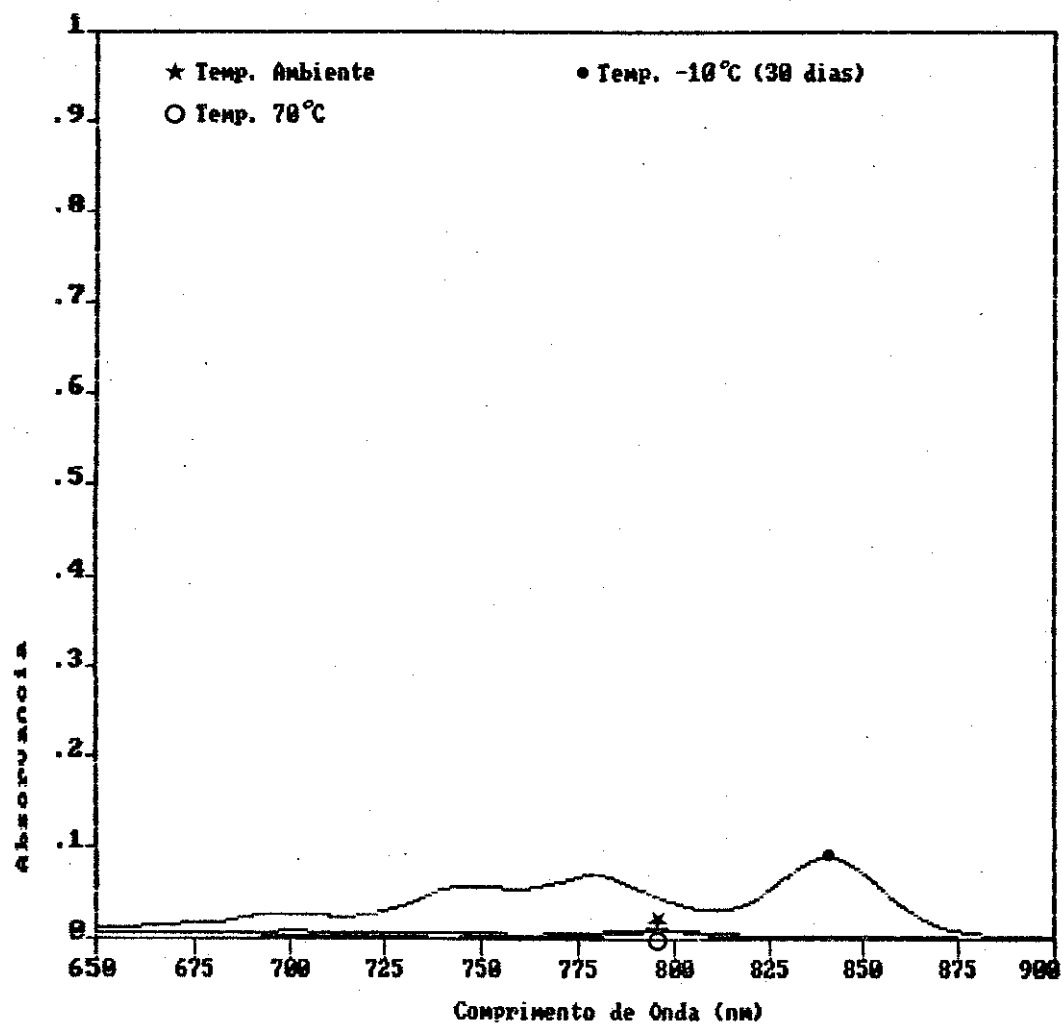


Figura II.20-Espectros de absorção das soluções com 20 μ g de ftalocianina (H₂Pc), em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, determinados 5300 min após a preparação das soluções.

Tabela II.23-Absorvâncias das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc) e 10 mg de CuSO₄.5H₂O, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estes 5 mL foram completados na hora de misturar as duas substâncias.

Tempos de espera p/ leitura	30min	5300min	30min	30 dias	30min	5300min
Temperat. durante 30 min	Ambiente		-10 °C		70 °C	
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	25	25	25	26	17	21
660	40	30	38	30	25	26
670	56	37	62	37	32	32
680	77	45	90	41	37	41
690	106	72	124	67	62	65
700	128	115	133	102	101	101
710	125	116	126	104	101	104
720	122	91	137	82	80	81
730	163	81	201	75	71	73
740	237	94	307	85	77	84
750	274	117	357	106	102	106
760	275	139	345	120	120	124
770	342	205	399	176	186	183
780	460	436	460	369	395	395
790	503	733	373	610	658	658
800	436	726	261	601	646	651
810	283	410	208	341	368	365
820	228	144	263	121	128	128
830	324	48	456	39	36	41
840	405	20	580	16	12	14
850	325	12	480	10	3	9
860	170	8	255	5	2	5
870	71	8	103	2	2	5
880	27	6	38	2	0	0
890	10	4	13	0	0	0
900	2	2	4	0	0	0

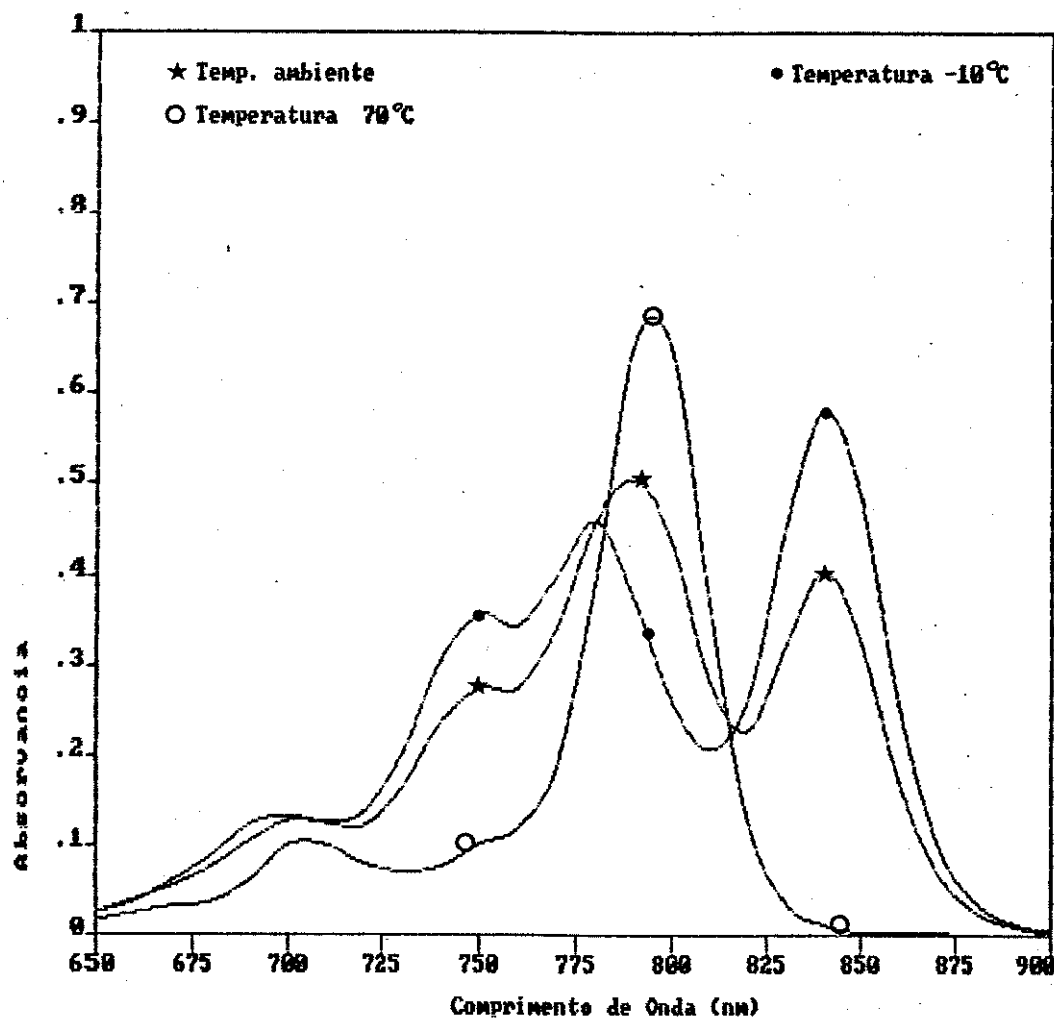


Figura II.21-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de fta-locianina (H₂Pc) e 10 mg de CuSO₄·5H₂O, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, quando se misturaram estas duas substâncias. Os espectros foram obtidos 30 min após a preparação das soluções.

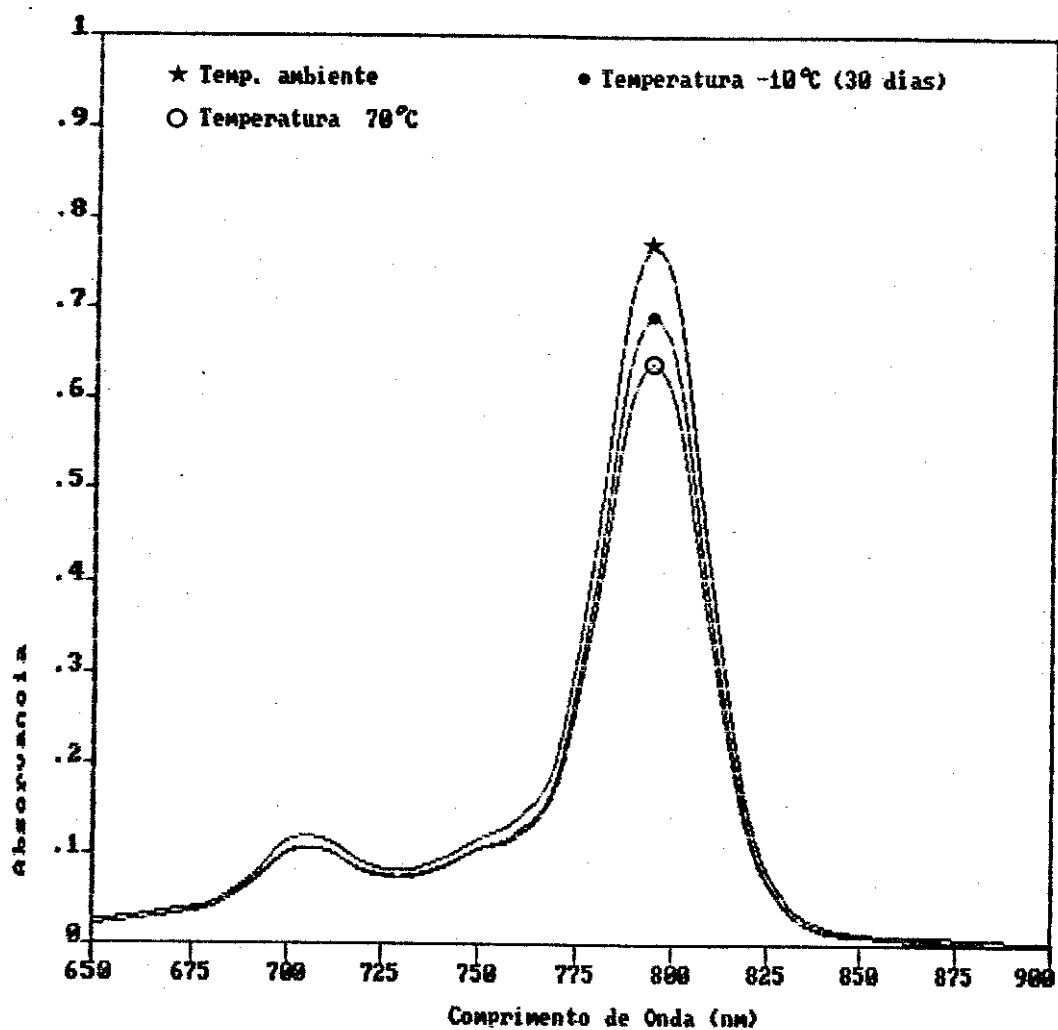


Figura II.22-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc) e 10 mg de CuSO₄·5H₂O, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, quando se misturaram estas duas substâncias. Os espectros foram obtidos 5300 min após a preparação das soluções.

Tabela II.24-Absorvâncias das soluções com 20 µg de ftalocianina (H₂Pc) e 10 mg de CuSO₄.5H₂O, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Este volume de 5 mL foi completado depois de terem passados 30 min nas condições de temperatura escolhida.

Tempos de espera p/ leitura	30min	5300min	30min	30 dias	30min	5300min
Temperat. durante 30 min	Ambiente		-10 °C		70 °C	
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	25	33	27	35	32	37
660	31	38	39	40	40	42
670	39	47	58	49	48	51
680	50	55	75	53	53	59
690	75	85	124	85	103	85
700	112	128	111	128	117	123
710	112	131	103	131	116	126
720	91	101	108	101	92	111
730	93	91	157	91	85	91
740	117	105	244	104	97	105
750	137	130	282	128	117	126
760	159	150	275	147	140	143
770	223	220	338	219	203	204
780	440	470	420	460	420	423
790	693	783	358	758	693	698
800	666	771	306	746	686	691
810	382	435	220	423	390	391
820	157	155	233	148	143	144
830	88	51	386	47	46	53
840	80	22	495	19	20	28
850	57	14	395	10	15	20
860	28	10	208	5	11	16
870	7	10	77	2	7	17
880	1	7	21	2	8	13
890	0	5	2	0	6	13
900	0	4	0	0	5	9

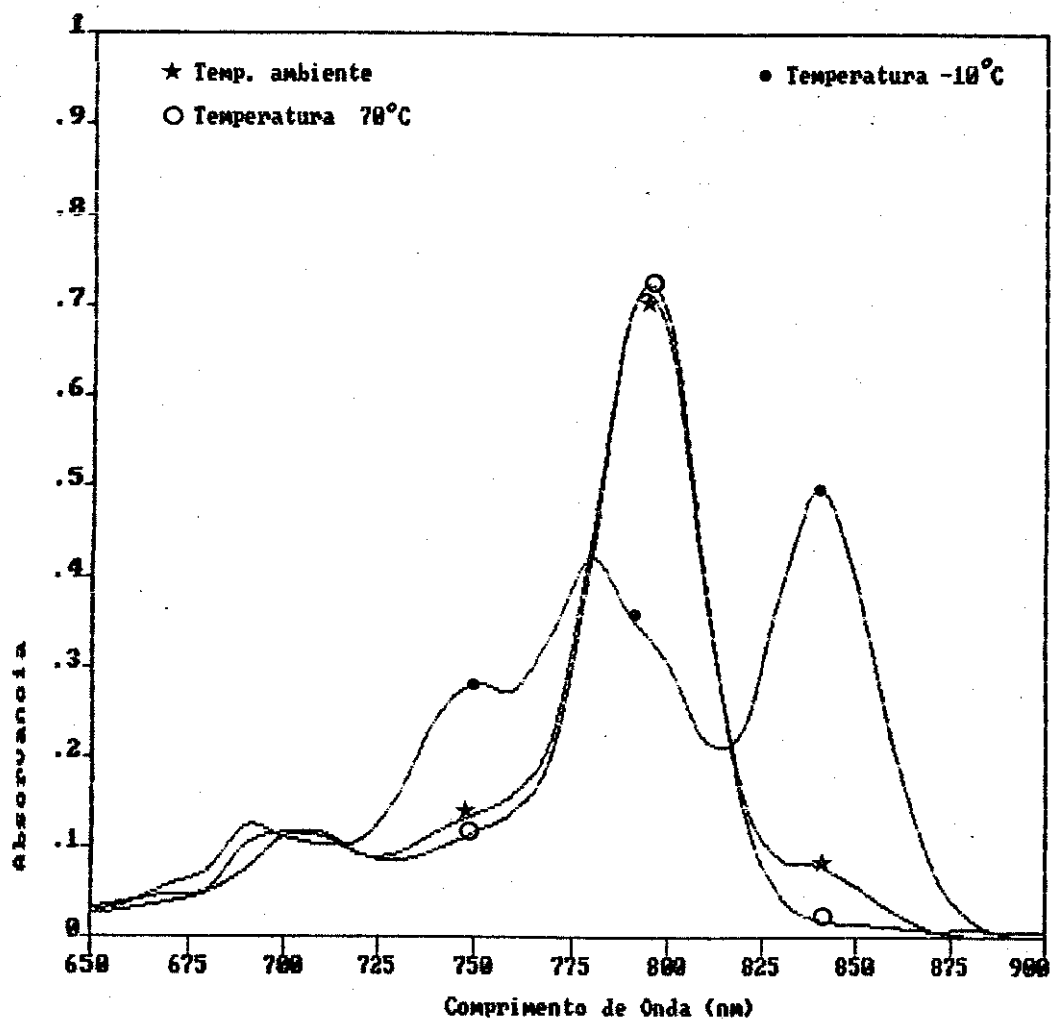


Figura II.23-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de fta-locianina (H₂Pc) e 10 mg de CuSO₄·5H₂O, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, 30 min após terem misturado as duas substâncias. Os espectros foram obtidos 30 min após a preparação das soluções.

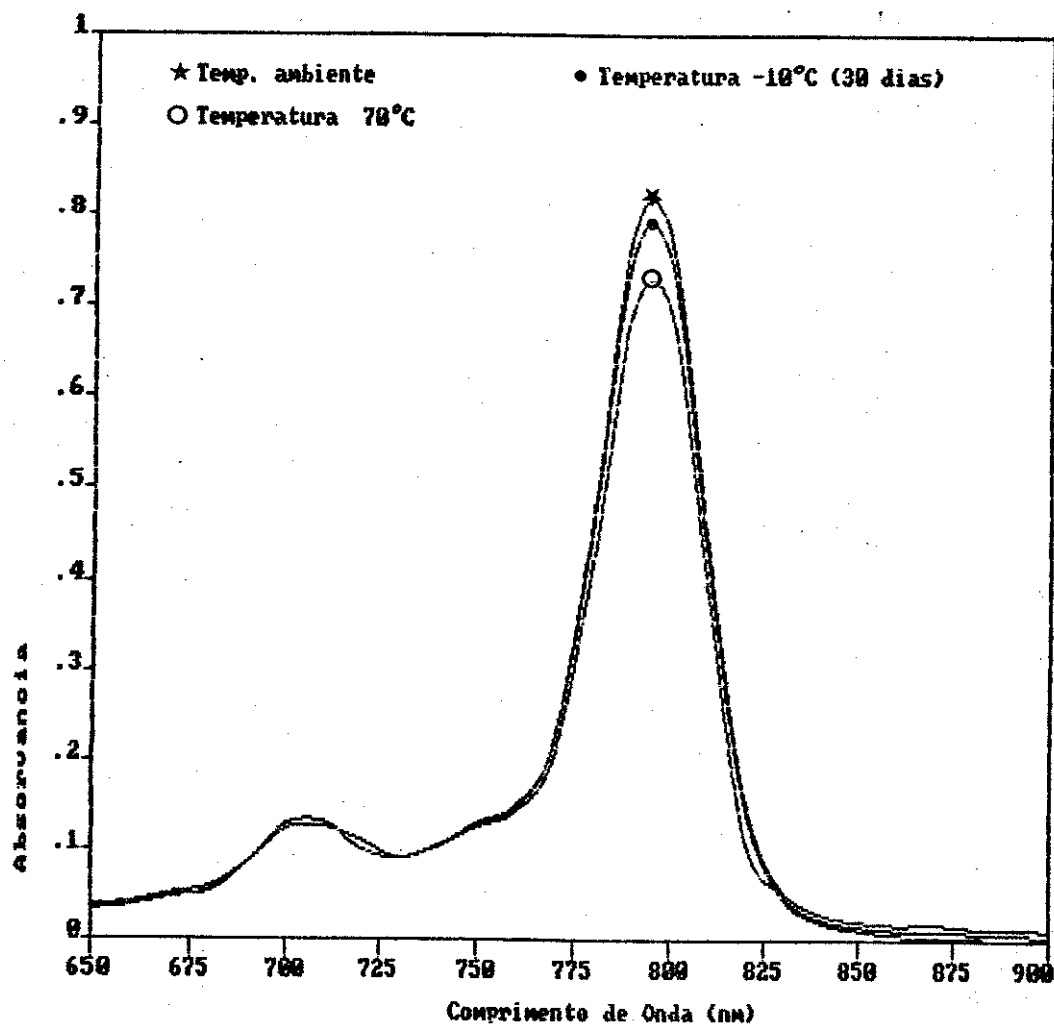


Figura II.24-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de fta-locianina (H₂Pc) e 10 mg de CuSO₄·5H₂O, completados para 5 mL com ácido sulfúrico concentrado, 30 min após terem misturado as duas substâncias. Os espectros foram obtidos 5300 min após a preparação das soluções.

4.4 - Curvas de calibração das ftalocianinas.

Como as quantidades das metaloftalocianinas e da ftalocianina usadas para estudarem as reações de produção da CuPc são muito pequenas e também não podem ser guardadas na forma de solução em ácido sulfúrico concentrado, devido a sua decomposição, resolveu-se fazer uma curva de calibração para cada uma delas. Através destas curvas pode-se calcular a concentração de uma solução de qualquer uma das metaloftalocianinas recém preparadas, sabendo somente a sua absorvância.

Visando obter as curvas de concentração versus a absorvância das várias ftalocianinas, prepararam-se soluções na concentração de 5 mg/mL (solução MÆE), em ácido sulfúrico concentrado, para cada uma delas. Estas soluções foram guardadas a -10°C . A partir da solução MÆE foram preparadas, soluções contendo 5, 10 e 20 μg diluídos em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias encontradas nos diferentes comprimentos de onda para diferentes tempos são mostradas nas tabelas II.25 a II.30 e figuras II.25 a II.30.

Analisando as absorvâncias, citadas nas tabelas de II.25 a II.30 encontradas para as ftalocianinas, nota-se que as da CuPc, após haver decorrido um tempo bem maior (30 dias) do que para as outras ftalocianinas (2 dias), continua com um valor razoável no seu pico máximo de absorção. A percentagem de decomposição da CuPc neste período de 30 dias foi, aproximadamente, de 15 %. Neste mesmo período, as outras apresentam um valor bem próximo de 100%. Isto, prova o quanto a CuPc é mais estável do que as outras ftalocianinas, como pode ser notado na figura II.31.

Tabela II.25-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 µg de CuPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Massas de CuPc (µg)	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Tempos de espera p/ leitura	10 min			14 dias			30 dias		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
650	11	21	42	6	18	45	33	43	75
660	13	25	51	8	23	51	33	44	80
670	18	35	68	11	29	64	35	50	89
680	23	44	86	15	38	80	38	55	103
690	37	70	138	26	59	124	50	76	142
700	58	113	220	48	99	200	68	111	213
710	57	111	218	49	101	205	66	112	215
720	45	86	170	35	76	158	53	89	170
730	40	76	150	31	65	135	47	77	147
740	46	88	172	34	73	154	50	83	163
750	60	113	220	45	97	198	60	105	205
760	68	133	260	56	116	235	69	123	241
770	110	210	412	88	179	360	100	182	358
780	236	460	900	200	392	780	204	383	750
790	402	765	1500	350	675	1310	343	650	1240
800	385	740	1470	352	675	1310	343	648	1230
810	208	400	782	195	382	758	195	365	470
820	70	135	265	63	130	263	72	132	257
830	19	39	75	13	35	74	23	41	80
840	5	12	24	0	8	22	10	15	31
850	2	4	8	0	1	6	6	8	15
860	1	2	4	3	0	1	6	6	11
870	1	3	4	0	0	0	5	5	8
880	0	1	1	0	0	0	5	5	7
890	0	0	0	0	0	0	5	5	7
900	0	0	0	0	0	0	6	5	7

	p/ 790 nm	p/ 800 nm
Coefficiente linear	= $3,45 \times 10^{-2}$	$2,00 \times 10^{-2}$
Coefficiente angular	= $7,32 \times 10^{-2}$	$7,24 \times 10^{-2}$
A variância	= $1,93 \times 10^{-6}$	$9,52 \times 10^{-6}$

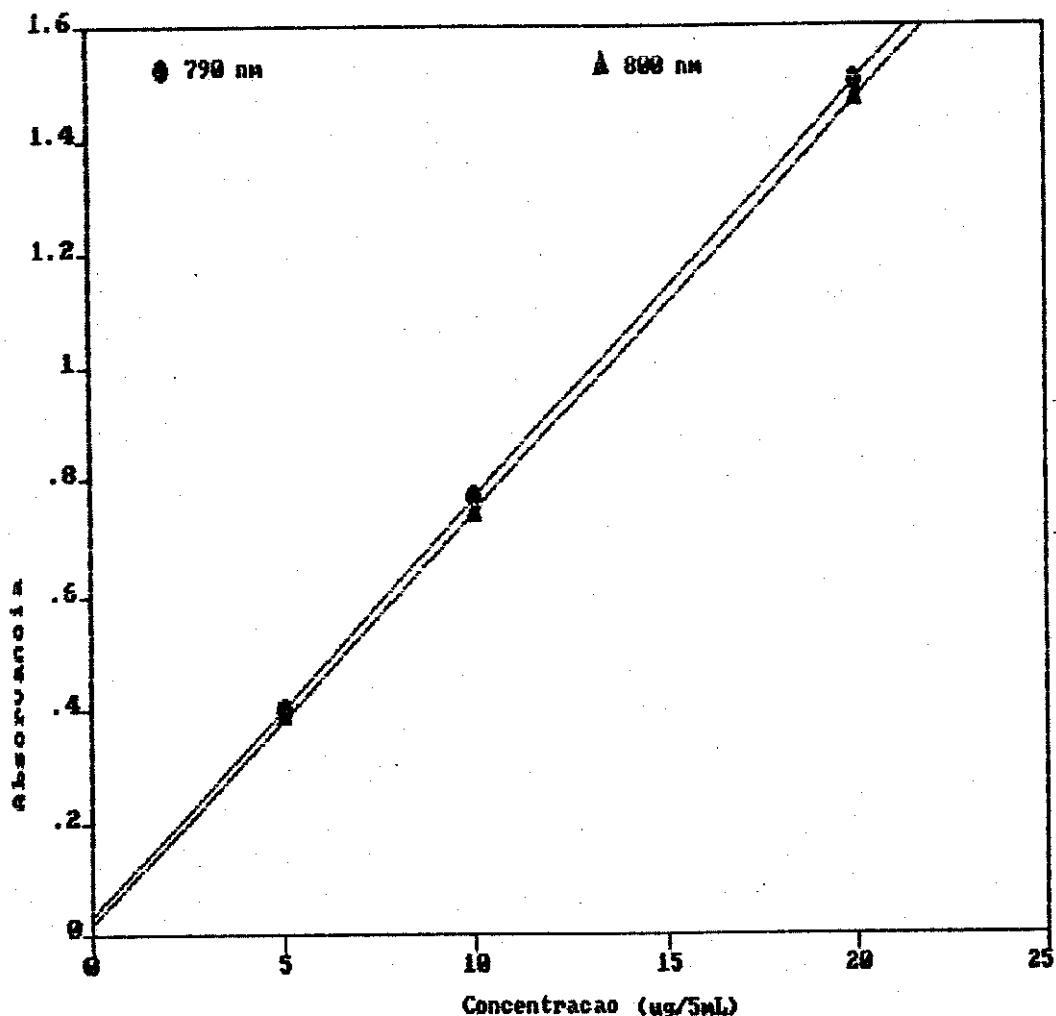


Figura II.25-Curvas de calibração da CuPc, em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para as leituras de 10 min, citadas na tabela II.25, e obtidas para comprimentos de onda onde a CuPC apresenta os maiores picos de absorção.

Tabela II.26-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 µg de H₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Tempos de espera para leitura	10 min			2905 min		
	5	10	20	5	10	20
Massas de H ₂ Pc (µg)						
Comprimentos de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	3	11	28	4	5	5
660	6	18	43	4	5	5
670	12	32	69	4	5	5
680	20	50	103	4	4	5
690	28	64	135	3	4	5
700	30	67	140	3	4	5
710	27	63	133	3	4	5
720	33	73	150	2	3	5
730	53	112	230	2	3	6
740	85	179	360	2	3	5
750	94	200	408	3	4	6
760	92	195	390	2	3	4
770	106	225	459	2	3	5
780	118	250	508	1	3	5
790	81	174	350	2	4	8
800	50	106	218	2	4	7
810	43	94	193	2	3	4
820	71	153	310	0	0	1
830	135	284	570	0	0	0
840	175	362	730	0	0	0
850	137	287	578	0	0	0
860	68	146	295	0	0	0
870	22	53	112	0	0	0
880	5	15	36	0	0	0
890	0	3	10	0	0	0
900	0	0	2	0	0	0

	p/ 780 nm	p/ 840 nm
Coefficiente linear	$= -1,10 \times 10^{-2}$	$-9,00 \times 10^{-3}$
Coefficiente angular	$= 2,60 \times 10^{-2}$	$3,70 \times 10^{-2}$
A variância	$= 8,57 \times 10^{-7}$	$8,57 \times 10^{-7}$

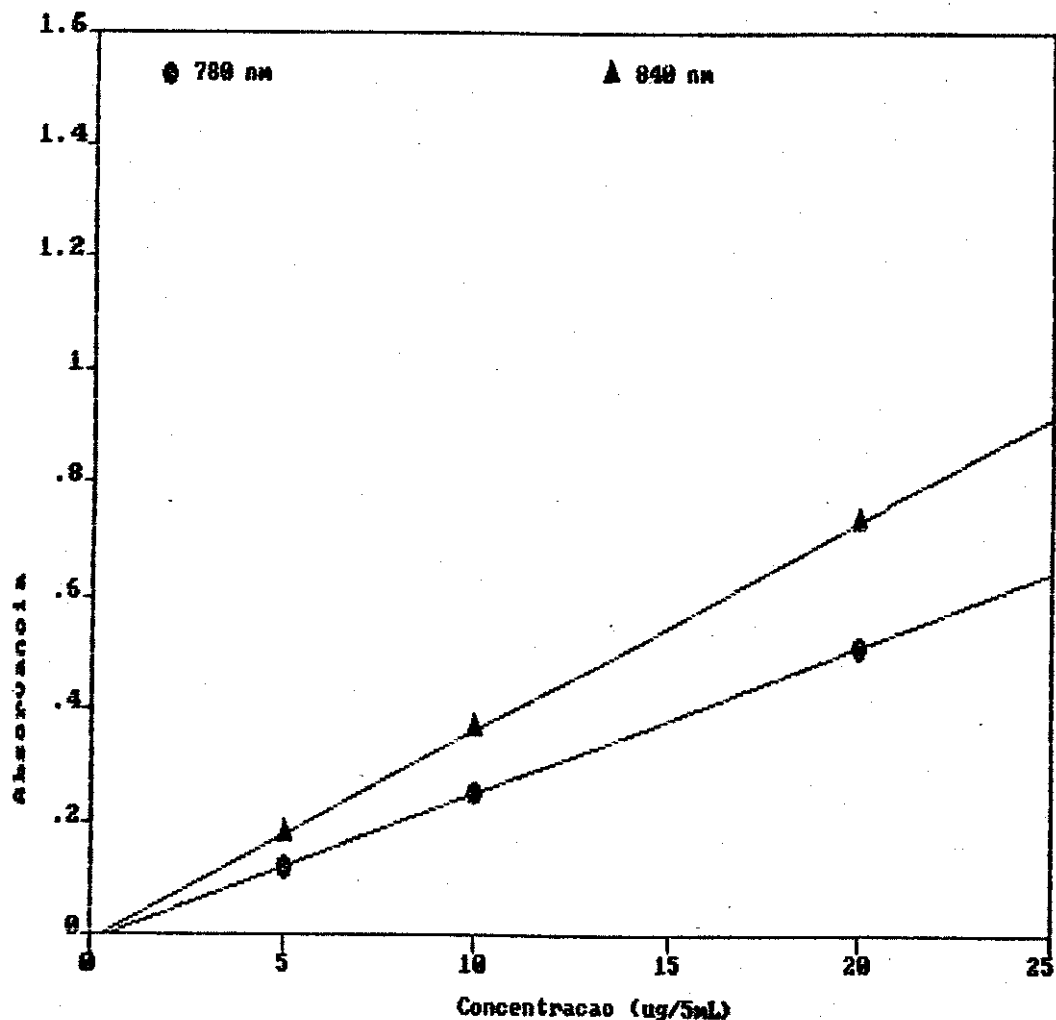


Figura II.26-Curvas de calibração da H₂Pc, em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para as leituras de 10 min, citadas na tabela II.26, e obtidas para comprimentos de onda onde a H₂Pc apresenta maiores picos de absorção.

Tabela II.27-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Tempos de espera para leitura	10 min			2905 min		
Massas de Li_2Pc (μg)	5	10	20	5	10	20
Comprimentos de onda (nm)	Absorvâncias $\times 10^3$					
650	8	17	35	2	3	4
660	12	24	48	2	3	5
670	18	36	72	2	3	5
680	25	50	102	1	3	5
690	34	64	130	2	4	7
700	35	65	135	2	4	8
710	33	62	127	3	5	9
720	36	70	142	2	4	8
730	57	108	216	2	4	9
740	85	163	330	3	6	13
750	96	182	370	2	5	12
760	93	175	357	2	5	11
770	108	205	420	3	5	13
780	117	223	458	3	8	16
790	83	156	318	3	8	16
800	53	100	202	3	5	13
810	46	88	180	2	5	8
820	75	143	289	2	4	8
830	137	258	525	2	5	13
840	172	323	655	3	6	15
850	134	253	512	2	6	13
860	70	133	266	1	3	6
870	28	54	106	1	2	3
880	10	19	36	0	0	0
890	4	8	14	0	0	0
900	2	4	6	0	0	0

	<u>e/ 780 nm</u>	<u>e/ 840 nm</u>
Coefficiente linear	= $9,50 \times 10^{-3}$	$6,00 \times 10^{-3}$
Coefficiente angular	= $2,04 \times 10^{-2}$	$3,23 \times 10^{-2}$
A variância	= $3,62 \times 10^{-5}$	$2,14 \times 10^{-5}$

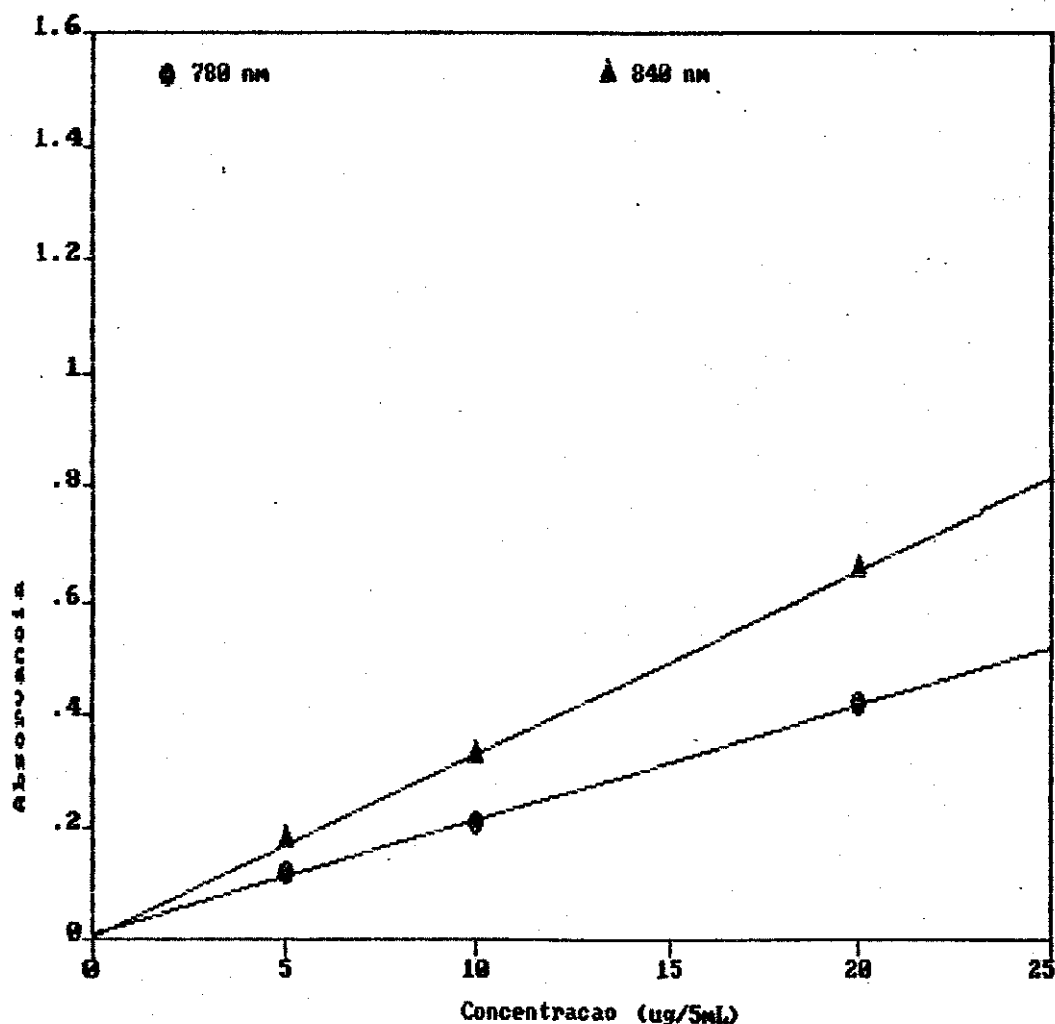


Figura II.27-Curvas de calibração da Li_2Pc , em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para as leituras de 10 min, citadas na tabela II.27, e obtidas para comprimentos de onda onde a Li_2Pc apresenta os maiores picos de absorção.

Tabela II.28-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20µg de Na₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Tempos de espera para leitura	10 min			2905 min		
	5	10	20	5	10	20
Massas de Na ₂ Pc (µg)						
Comprimentos de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	9	18	32	1	1	1
660	13	25	46	1	1	1
670	18	38	70	2	2	3
680	25	53	102	0	0	2
690	33	66	128	0	0	2
700	36	70	133	2	2	4
710	34	65	126	0	0	1
720	36	71	140	0	0	2
730	56	109	216	0	0	2
740	86	170	333	0	1	5
750	96	190	373	2	3	7
760	91	180	358	1	3	6
770	110	214	425	2	4	8
780	118	230	460	2	3	8
790	82	161	320	1	3	6
800	52	101	200	0	2	4
810	47	90	178	0	0	3
820	75	146	290	0	0	3
830	138	268	532	2	4	9
840	174	338	665	3	5	12
850	136	265	524	2	4	8
860	70	138	272	0	1	3
870	27	55	106	0	0	1
880	10	20	38	0	0	0
890	4	8	14	0	0	0
900	2	4	6	0	0	0

	p/ 780 nm	p/ 840 nm
Coeficiente linear	= $3,00 \times 10^{-3}$	$1,05 \times 10^{-2}$
Coeficiente angular	= $2,28 \times 10^{-2}$	$3,27 \times 10^{-2}$
A variância	= $8,57 \times 10^{-7}$	$2,38 \times 10^{-8}$

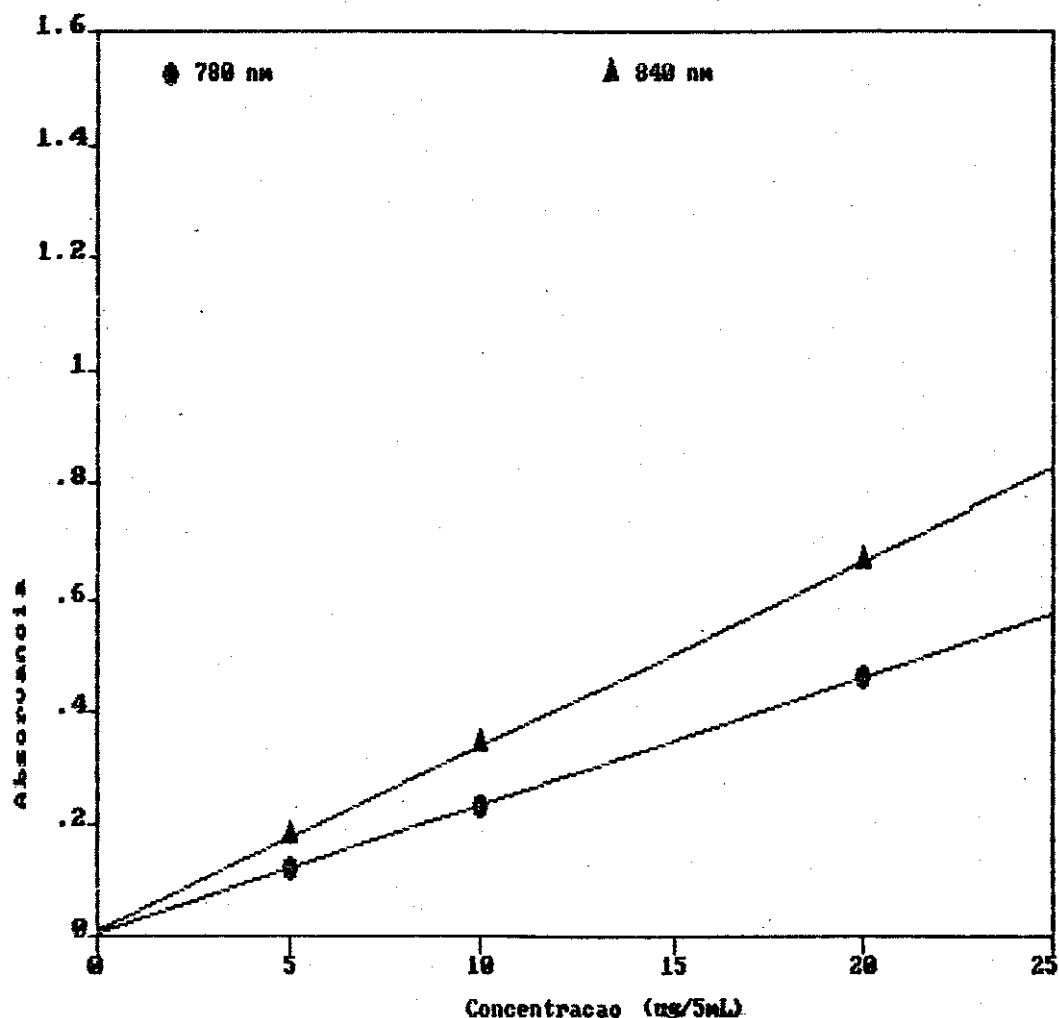


Figura II.28-Curvas de calibração da Na₂Pc, em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para a leitura de 10 min, citadas na tabela II.28, e obtidas para comprimentos de onda onde a Na₂Pc apresentou os maiores picos de absorção.

Tabela II.29-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 µg de CaPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Tempos de espera para leitura	10 min			2905 min		
	5	10	20	5	10	20
Massas de CaPc (µg)						
Comprimentos de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	6	9	14	0	0	1
660	7	12	18	0	0	1
670	8	15	25	0	0	2
680	12	23	38	0	0	2
690	15	30	50	0	1	3
700	15	28	51	0	0	3
710	15	27	49	0	0	2
720	15	29	54	0	0	2
730	20	40	77	0	0	2
740	35	65	122	0	3	6
750	40	75	138	1	2	5
760	38	62	133	1	3	6
770	46	85	161	1	5	10
780	52	94	179	2	6	13
790	37	66	126	3	4	9
800	24	43	80	2	1	5
810	20	36	67	0	0	2
820	33	58	107	0	0	1
830	56	102	192	0	1	3
840	71	128	243	0	2	5
850	55	102	192	0	1	4
860	28	54	101	0	0	0
870	13	24	40	0	0	0
880	5	7	14	0	0	0
890	2	4	5	0	0	0
900	1	2	4	0	0	0

	p/ 780 nm	p/ 840 nm
Coeficiente linear	= $9,50 \times 10^{-3}$	$1,35 \times 10^{-2}$
Coeficiente angular	= $8,47 \times 10^{-3}$	$1,14 \times 10^{-2}$
A variância	= $2,38 \times 10^{-8}$	$2,38 \times 10^{-8}$

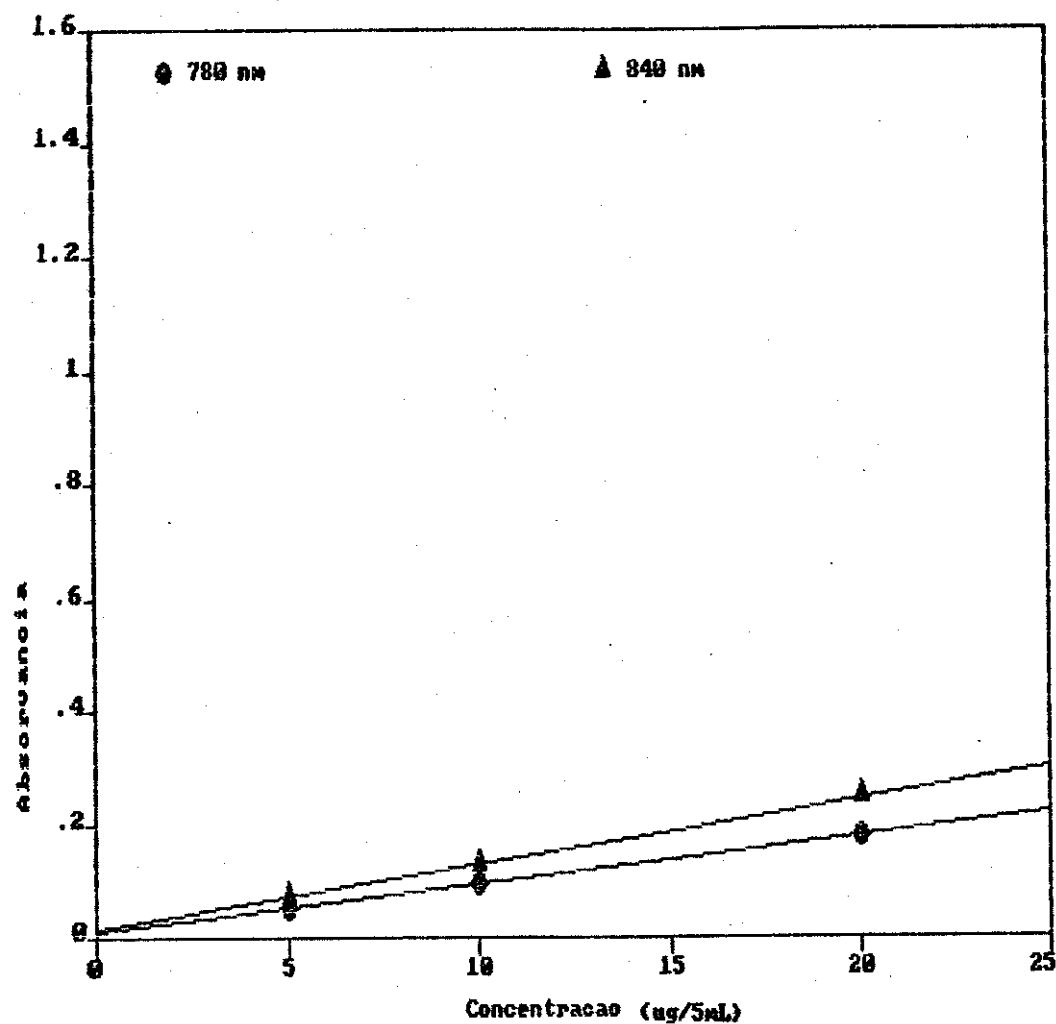


Figura II.29-Curvas de calibração da CaPc, em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para a leitura de 10 min, citadas na tabela II.29, e obtidas para comprimentos de onda onde a CaPc apresentou os maiores picos de absorção.

Tabela II.30-Absorvâncias das soluções com 5, 10 e 20 µg de BaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, mantidas na temperatura ambiente. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Tempos de espera para leitura	10 min			2905 min		
	5	10	20	5	10	20
Massas de BaPc (µg)						
Comprimentos de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³					
650	3	5	6	4	1	1
660	3	6	9	4	2	1
670	4	8	14	4	2	2
680	5	12	20	4	1	1
690	7	14	26	3	2	2
700	8	15	28	4	3	3
710	8	15	26	4	3	3
720	10	17	30	3	2	2
730	12	23	44	3	2	2
740	19	36	69	2	2	2
750	21	40	76	2	2	2
760	20	39	75	2	2	3
770	25	46	90	3	3	5
780	28	53	102	3	4	8
790	21	40	76	3	4	10
800	14	26	50	3	4	8
810	12	22	40	1	1	3
820	18	32	60	0	0	1
830	31	56	108	0	0	0
840	37	69	135	0	0	2
850	30	55	106	0	0	0
860	16	30	55	0	0	0
870	7	12	20	0	0	0
880	4	6	18	0	0	0
890	3	4	4	0	0	0
900	3	4	4	0	0	0

	<u>λ/ 780 nm</u>	<u>λ/ 840 nm</u>
Coeficiente linear	= $3,50 \times 10^{-3}$	$4,00 \times 10^{-3}$
Coeficiente angular	= $4,93 \times 10^{-3}$	$6,54 \times 10^{-3}$
A variância	= $2,38 \times 10^{-8}$	$9,52 \times 10^{-8}$

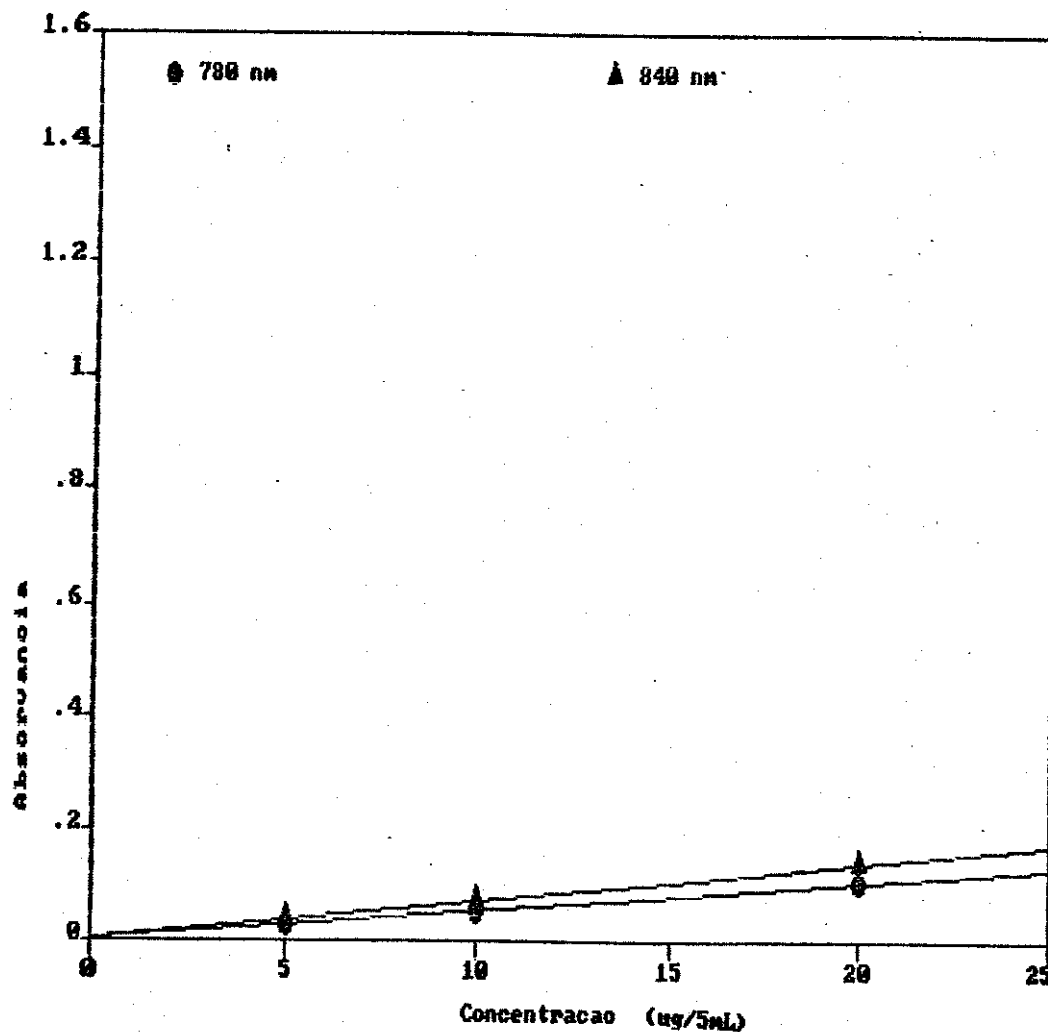


Figura II.30-Curvas de calibração da BaPc, em ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias utilizadas na sua elaboração foram aquelas com tempo de espera para a leitura de 10 min, citadas na tabela II.30, e obtidas para comprimentos de onda onde a BaPc apresentou os maiores picos de absorção.

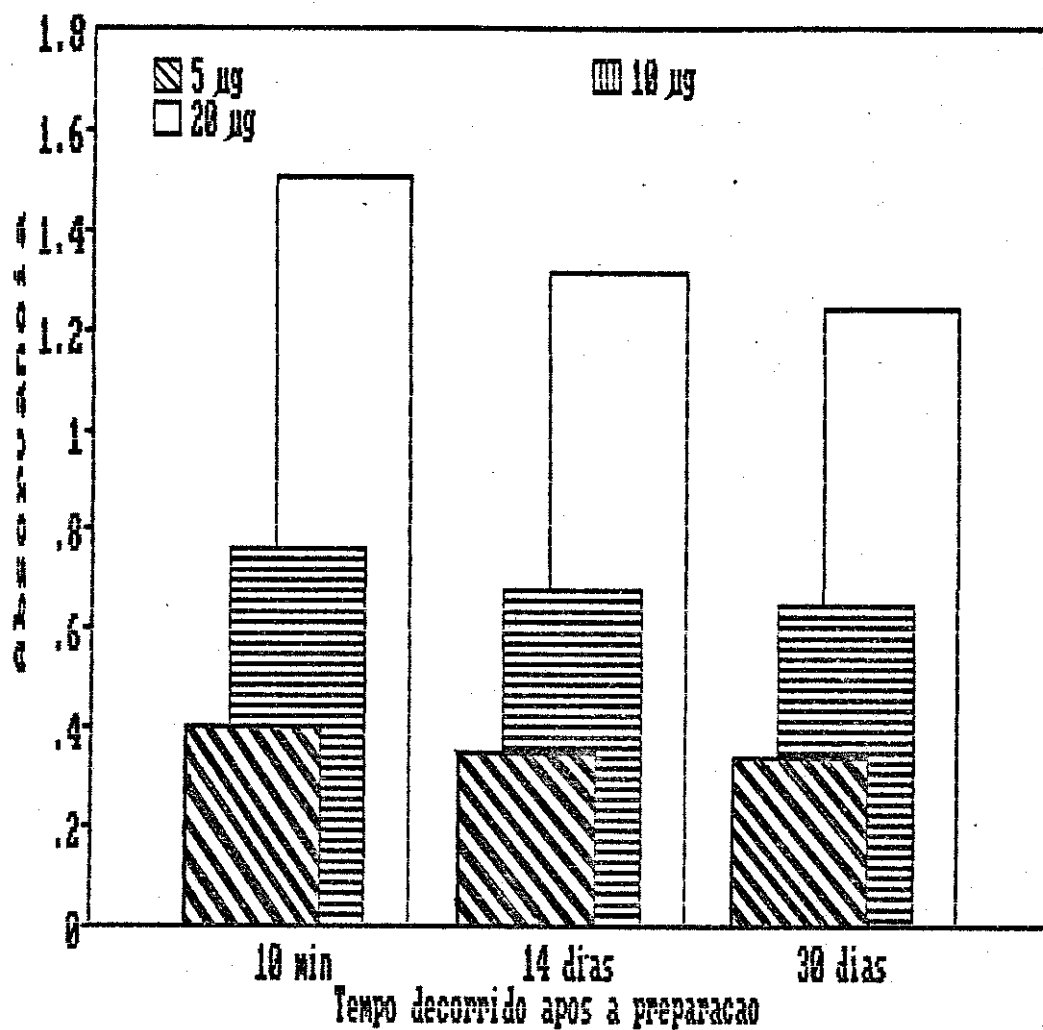


Figura II.31-Absorvâncias das soluções com massas crescentes de CuPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estas absorvâncias (tabela II.25) foram aquelas determinadas com diferentes tempos decorrido após a preparação e obtidas no comprimento de onda de 790 nm.

4.5 - Estudo da influência da temperatura na decomposição da CuPc.

Partindo-se da mesma solução MÃE utilizada no experimento anterior (item 4.4), conservada a -10°C , após haver decorridos 30 dias, repetiu-se a preparação das 3 soluções de CuPc que foram usadas para a elaboração das curvas de calibração (tabela II.25). Depois de determinado o espectro de absorção destas soluções elas foram aquecidas, em banho maria, a 70°C , durante 1 hora e a seguir as leituras de absorção foram feitas novamente. Em seguida, foram colocadas na estufa durante 14 horas, a 100°C , e novamente determinou-se o espectro de absorção. As absorvâncias encontram-se na tabela II.31.

Comparando as absorvâncias da tabela II.25 com a tabela II.31, com o tempo de espera para a leitura de 10 minutos, pode-se concluir que a CuPc permanece estável em baixas temperaturas. Por outro lado, quando aquecido durante 1 hora, a 70°C , há uma pequena decomposição, em torno de 5% e, continuando este aquecimento, 100°C durante 14 horas, a decomposição aumenta para 17%, figura II.32.

4.6 - Estudo da influência do tempo decorrido após a preparação da solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ na reação de produção de CuPc.

Foram preparadas três soluções, em ácido sulfúrico

Tabela II.31-Absorvâncias das soluções com massas crescentes de CuPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. As absorvâncias foram determinadas após aquecimento em diferentes temperaturas e tempos de duração.

Massas de CuPc (µg)	5	10	20	5	10	20	5	10	20
Tempos e Temperat. de aquec.	<u>10 min</u> <u>Ambiente</u>			<u>60 min</u> <u>70 °C</u>			<u>14 horas</u> <u>100 °C</u>		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
650	14	23	42	17	25	49	19	31	46
660	16	29	50	18	30	58	23	38	57
670	22	40	70	24	40	74	25	43	69
680	27	50	88	28	49	93	28	51	86
690	42	76	141	42	75	143	38	72	127
700	63	122	227	63	119	227	58	110	202
710	63	121	226	64	120	230	58	110	200
720	50	95	175	52	95	180	46	87	158
730	43	83	152	45	83	158	40	76	138
740	50	95	178	50	93	179	46	88	160
750	63	123	227	62	118	226	58	110	202
760	73	145	272	73	141	270	67	131	240
770	114	223	427	111	215	415	102	199	370
780	250	495	940	235	468	885	212	420	785
790	417	820	1550	402	785	1440	352	680	1260
800	404	790	1450	400	775	1415	342	660	1220
810	220	428	815	221	431	820	191	368	685
820	77	148	280	80	153	292	68	133	242
830	23	43	79	25	43	85	21	43	75
840	9	15	26	8	13	30	8	16	27
850	5	7	10	6	6	13	3	8	13
860	3	5	5	5	4	8	3	5	7
870	3	4	4	4	3	6	1	2	3
880	3	4	3	4	3	5	1	2	2
890	3	4	2	4	3	5	1	3	3
900	3	3	1	4	2	5	2	2	3

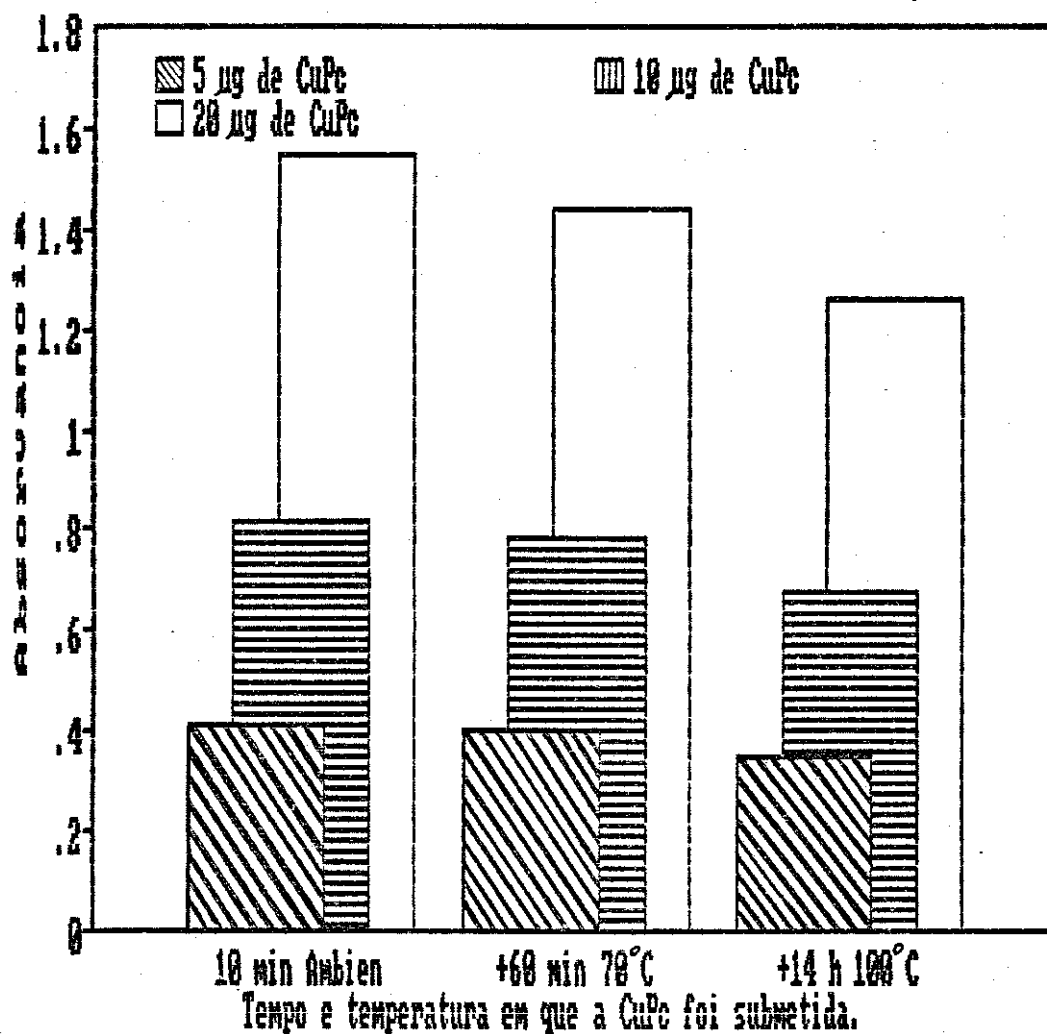


Figura II.32-Absorvâncias das soluções com massas crescentes de CuPc em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estas absorvâncias foram determinadas após um aquecimento em diferentes temperaturas e períodos de duração.

concentrado, contendo cada uma 20 ug de Li_2Pc e 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As soluções de sulfato de cobre foram preparadas em diferentes datas, sendo que uma delas foi preparada na hora de ser misturada com a Li_2Pc e as outras duas com os tempos de 96 horas e 30 dias. As absorvâncias determinadas para estas soluções são encontradas na tabela II.32 e fig II.33 a II.35.

Analizando estas absorvâncias pode-se notar que a solução recém preparada é a que dá maior rendimento. Como a solução de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ foi preparada em 1 mL de água destilada e depois diluída para 10 mL, em ácido sulfúrico concentrado, houve uma precipitação com o passar do tempo, provavelmente devido à presença do ácido sulfúrico concentrado.

4.7 - Estudo da influência da concentração de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e do tempo no rendimento da reação com Li_2Pc , H_2Pc , Na_2Pc , CaPc e BaPc .

Para determinar o tempo necessário para que a reação se complete e a quantidade ideal de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ que reage com uma certa massa de diferentes ftalocianinas, foram preparadas quinze soluções em sequência de três de H_2Pc , Li_2Pc , Na_2Pc , CaPc e BaPc com as mesmas concentrações (20 ug em 5 mL de H_2SO_4 conc.) contendo quantidades crescente de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

As concentrações utilizadas do sal de cobre, juntamente com as absorvâncias calculadas, podem ser encontradas nas tabelas de II.33 a II.37 e os espectros de absorção nas figuras de II.36 a II.50.

Estas tabelas e figuras contêm os resultados em absorvâncias obtidos para diferentes tempos após as duas substâncias serem misturadas. Estas absorvâncias calculadas citadas nestas tabelas e utilizadas na confecção destes gráficos são os resultados das absorvâncias encontradas para as soluções contendo a mistura de H_2Pc ou MPc e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ menos as absorvâncias encontradas para as soluções contendo o mesmo solvente e a mesma concentração de sulfato de cobre que as misturas.

Analisando os resultados das tabelas II.33 a II.37 e das figuras II.36 a II.50 pode-se notar que a reação que produz uma maior quantidade de $CuPc$ é aquela que utiliza a Li_2Pc (sintetizada neste laboratório) como reagente. A reação de menor rendimento é aquela que tem como reagente a $BaPc$. O tempo para que a reação se complete é de aproximadamente 3.000 min. (2 dias). Neste mesmo tempo a decomposição das ftalocianinas é quase completa enquanto a $CuPc$ não sofre nenhuma decomposição. Então, $CuPc$ pode ser precipitada ao ser gotejada sobre uma mistura de água e gelo. Se preciso for, pode-se aquecer a solução para aumentar a decomposição da ftalocianina reagente que restou enquanto a $CuPc$ produzida não irá se decompor.

A vantagem do meio sulfúrico em relação ao meio alcoólico (item 3) é que o ácido sulfúrico é um desidratante muito forte que retira a água do sal do metal usado ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$). Isto deve diminuir a hidrólise das ftalocianinas lábeis, e mesmo que esta reação aconteça, vai produzir H_2Pc que reage também com o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$.

Tabela II.32-Absorvâncias das soluções com 20 µg de Li₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de CuSO₄.5H₂O. As soluções de CuSO₄ foram preparadas em diferentes datas. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Tempos de espera p/ leitura	10 min			460 min			2890 min		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
	a	b	c	a	b	c	a	b	c
650	26	24	22	16	19	20	9	26	32
660	38	36	33	22	28	27	10	30	37
670	59	57	53	31	38	36	11	37	44
680	92	89	82	45	52	49	14	47	55
690	118	115	107	61	79	76	21	71	80
700	122	121	114	68	109	113	31	111	124
710	115	117	110	62	106	109	32	113	125
720	127	122	114	66	90	89	26	88	97
730	199	190	176	98	98	89	26	78	88
740	310	290	268	148	128	114	28	85	95
750	350	329	307	171	160	146	36	111	124
760	336	315	292	169	171	160	42	130	143
770	396	381	356	203	240	233	58	196	214
780	440	441	426	256	435	464	116	425	461
790	309	355	360	242	641	720	192	716	770
800	198	251	265	192	604	685	192	708	765
810	168	188	189	129	339	374	108	401	435
820	260	247	230	132	157	150	39	139	153
830	478	436	397	218	134	98	16	41	46
840	613	555	502	278	143	94	11	15	18
850	485	432	390	217	110	69	8	8	10
860	249	219	195	112	54	32	4	5	7
870	96	84	70	43	19	8	0	6	8
880	30	23	17	11	4	0	0	4	5
890	8	3	0	2	0	0	0	1	3
900	0	0	0	0	0	0	0	2	3

a - Solução estocada durante 30 dias

b - Solução estocada durante 3 dias

c - Solução recém preparada

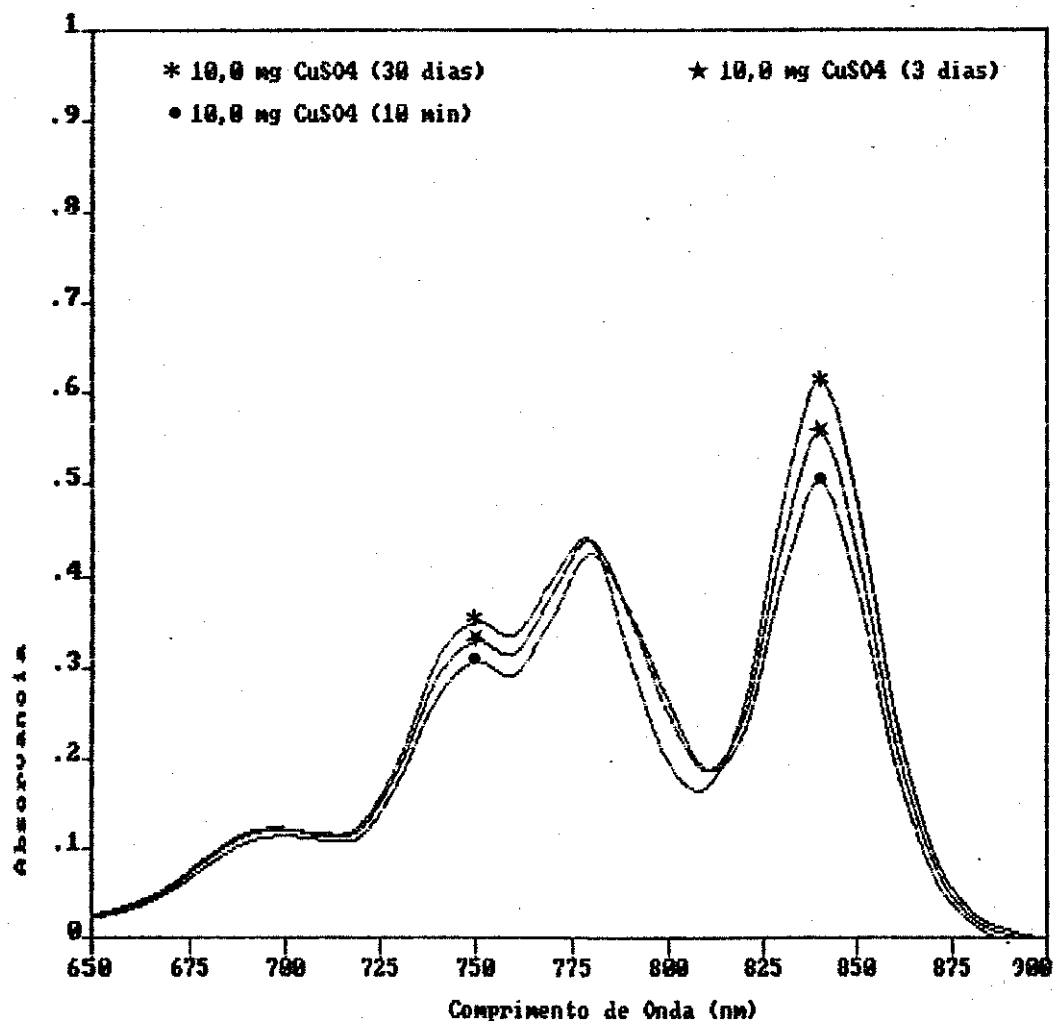


Figura II.33-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de Li₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de CuSO₄·5H₂O. As soluções de CuSO₄ utilizadas foram preparadas em diferentes datas. Estes espectros foram determinados 10 minutos após a preparação.

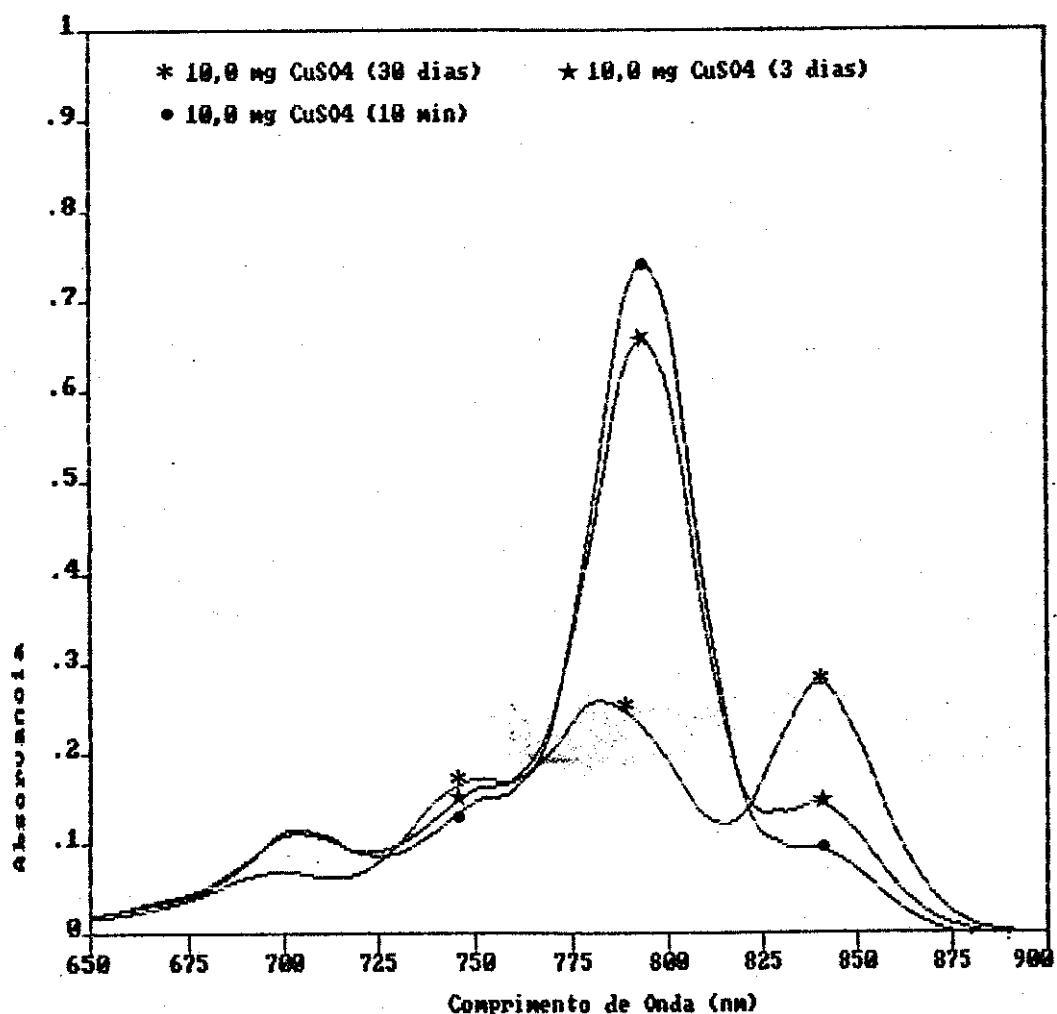


Figura II.34-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As soluções de CuSO_4 utilizadas foram preparadas em diferentes datas. Estes espectros foram determinados 460 minutos após a preparação.

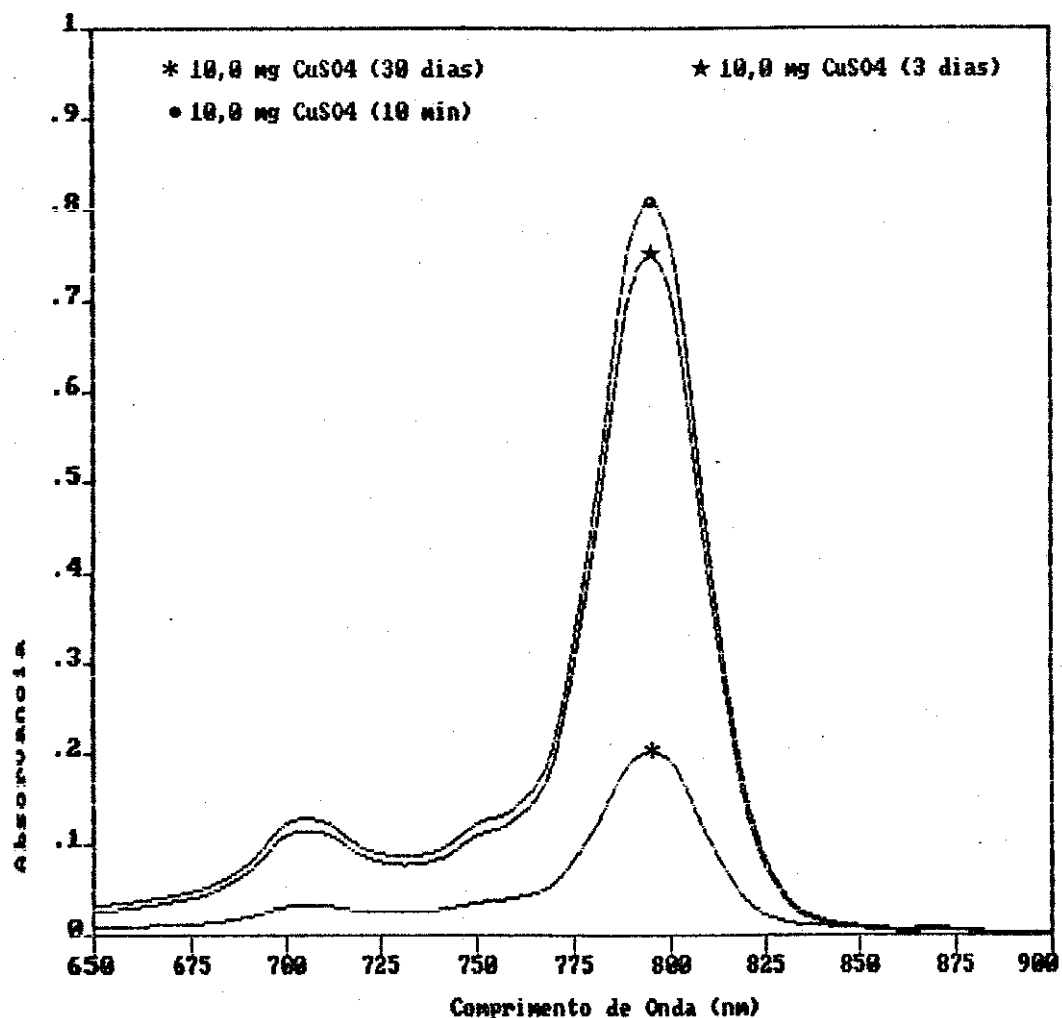


Figura II.35-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 10 mg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As soluções de CuSO_4 utilizadas foram preparadas em diferentes datas. Estes espectros foram determinados 2890 minutos após a preparação.

Tabela II.33-Absorvâncias das soluções com 20 µg de Li₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Massas de CuSO ₄ (mg)	0	1	10	0	1	10	0	1	10
Tempos de espera p/ leitura	10 min			460 min			2890 min		
Comp. de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
650	27	26	23	23	25	27	7	16	34
660	43	42	38	35	35	33	7	17	40
670	70	70	64	53	52	45	8	24	50
680	105	105	97	78	75	55	9	30	64
690	135	134	128	103	101	91	10	44	95
700	138	140	141	103	113	141	10	73	48
710	132	135	139	98	109	140	10	70	147
720	148	150	147	110	111	109	11	57	118
730	233	232	211	174	156	97	14	52	104
740	365	362	328	270	234	122	20	58	115
750	408	408	375	300	265	152	22	79	154
760	390	390	364	287	259	174	20	89	174
770	468	463	435	342	327	268	25	139	266
780	508	550	526	372	424	562	25	290	566
790	342	360	460	254	428	923	20	474	930
800	210	229	345	158	344	896	12	455	915
810	190	199	250	141	227	495	12	248	515
820	320	319	292	232	227	177	15	87	180
830	590	580	488	435	338	71	26	33	60
840	735	726	615	546	414	45	32	18	28
850	565	561	485	421	318	31	25	12	20
860	290	290	252	214	162	14	15	7	17
870	108	111	98	80	59	4	6	4	15
880	35	38	37	25	16	0	2	1	13
890	10	14	16	6	0	0	2	0	10
900	4	8	10	0	0	0	1	0	12

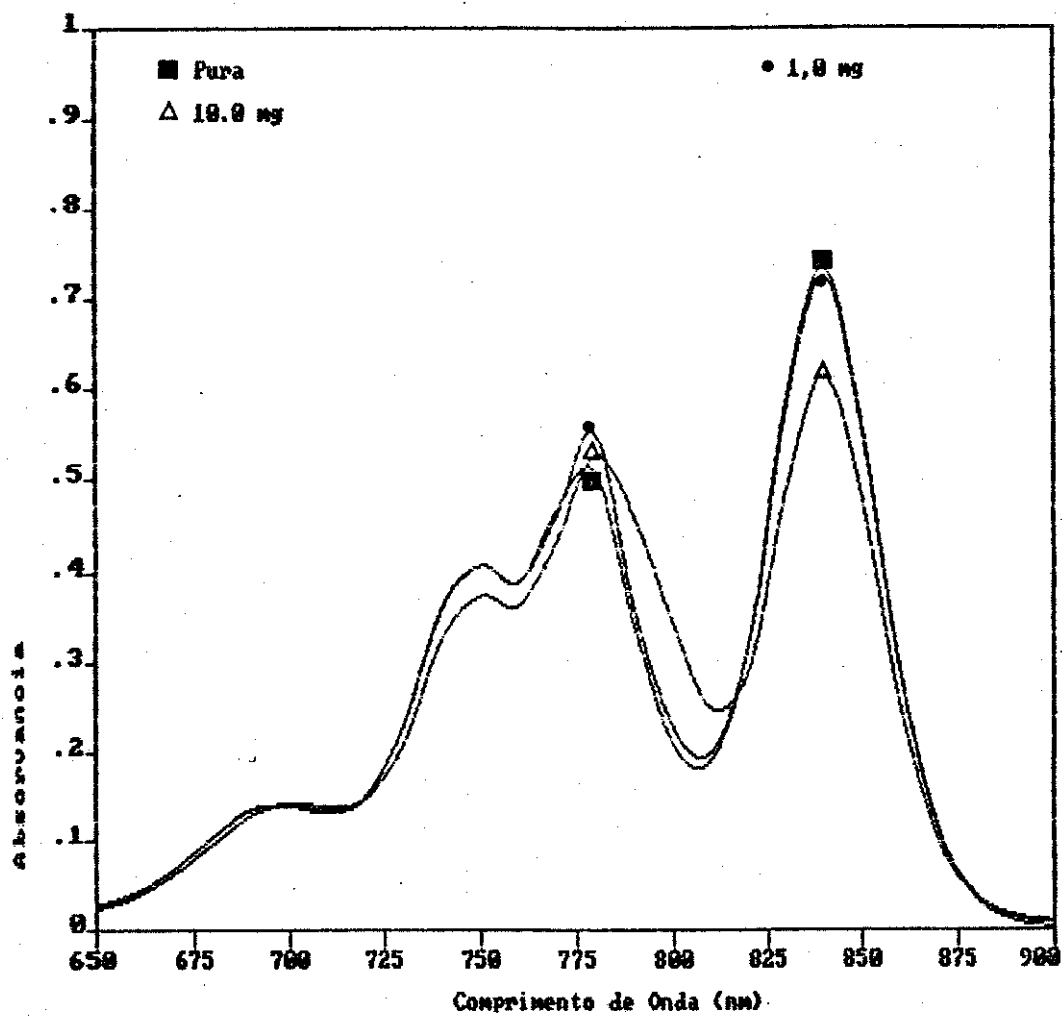


Figura II.36--Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 minutos após a preparação.

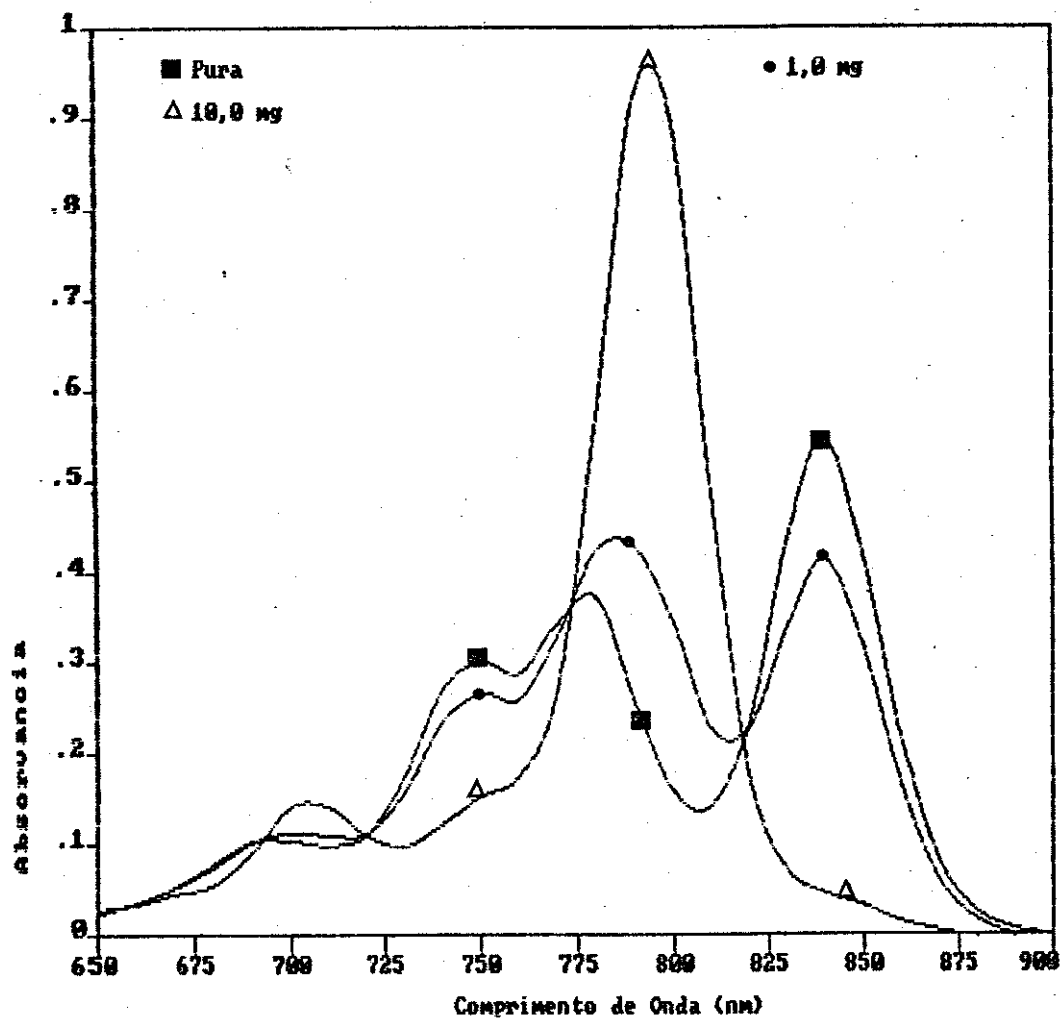


Figura II.37-Espectros de absorção das soluções com $20 \mu\text{g}$ de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 minutos após a preparação.

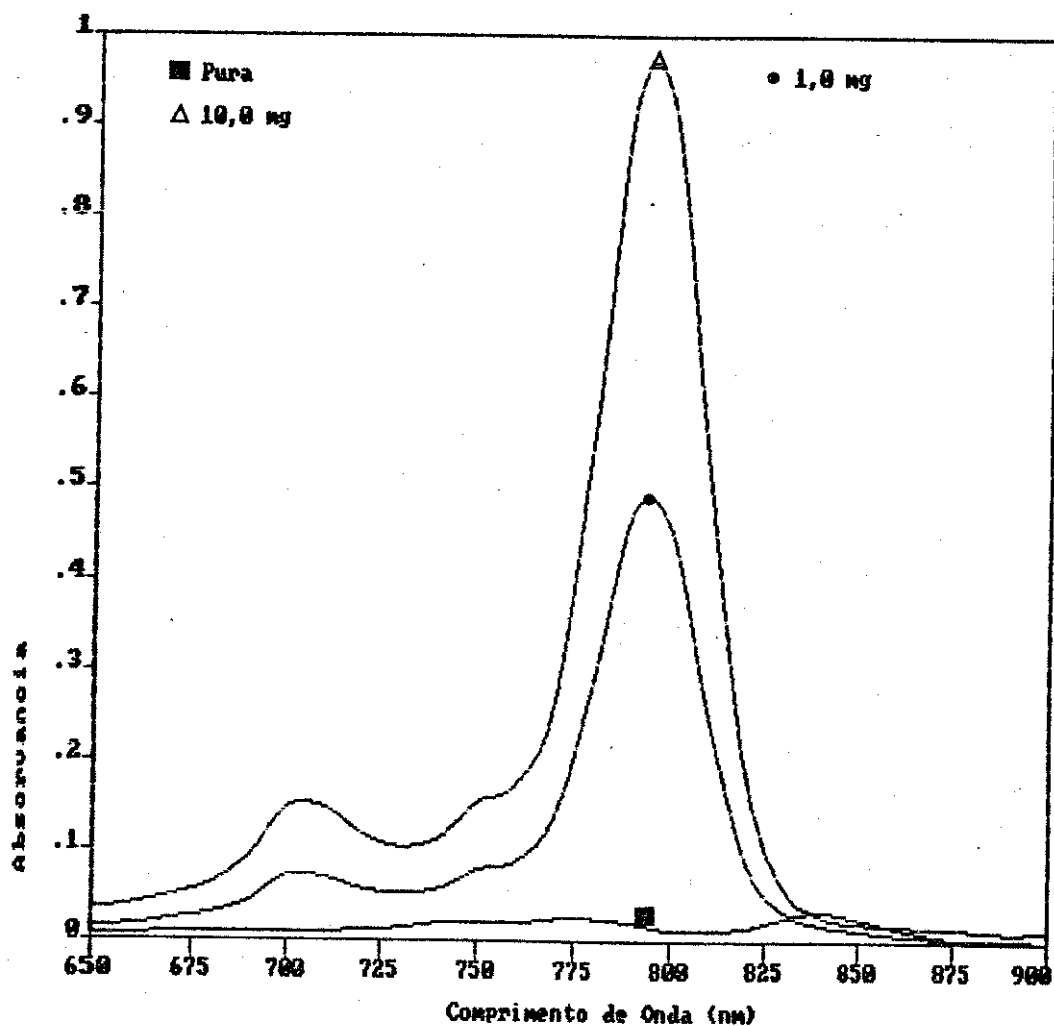


Figura II.38—Espectros de absorção das soluções com $20 \mu\text{g}$ de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 minutos após a preparação.

Tabela II.34-Absorvâncias das soluções com 20 µg de Na₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Massas de CuSO 4(mg)	0	1	10	0	1	10	0	1	10
Tempos de espera p/ leitura	10 min			460 min			2890 min		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
650	29	27	30	30	25	29	12	16	32
660	43	41	43	40	34	36	14	17	35
670	66	63	62	57	48	45	15	24	44
680	100	96	93	82	70	55	15	29	57
690	128	124	120	103	92	85	18	44	89
700	133	127	128	105	105	131	17	63	130
710	125	120	123	100	102	129	18	67	133
720	143	139	137	108	104	103	16	53	107
730	222	215	202	169	146	96	22	52	98
740	341	330	312	259	215	119	30	58	108
750	380	368	352	288	244	144	28	69	135
760	365	355	340	276	239	165	28	84	156
770	438	425	403	328	297	248	30	128	244
780	475	461	464	358	386	508	32	258	506
790	328	326	363	245	386	813	28	419	840
800	205	207	255	158	312	786	25	410	825
810	185	184	203	140	207	440	18	218	455
820	300	293	274	224	200	163	20	77	162
830	547	527	474	410	306	71	30	28	55
840	685	656	600	515	379	51	40	13	25
850	532	511	475	400	290	35	32	9	17
860	272	263	250	203	147	18	15	5	14
870	105	104	103	78	55	7	10	2	13
880	35	37	42	25	14	3	4	0	10
890	12	13	23	7	0	0	4	1	8
900	3	6	12	0	0	0	4	1	8

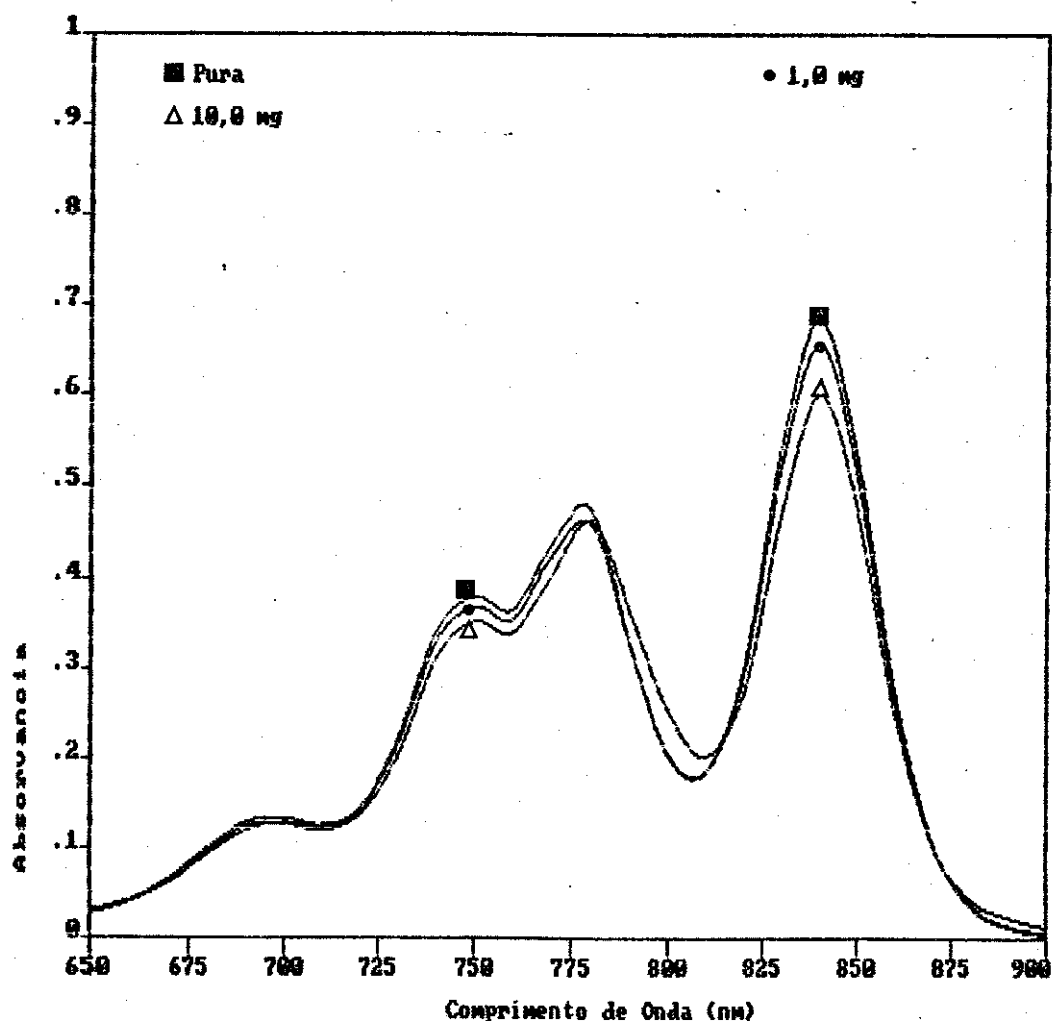


Figura II.39-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Na_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 minutos após a preparação.

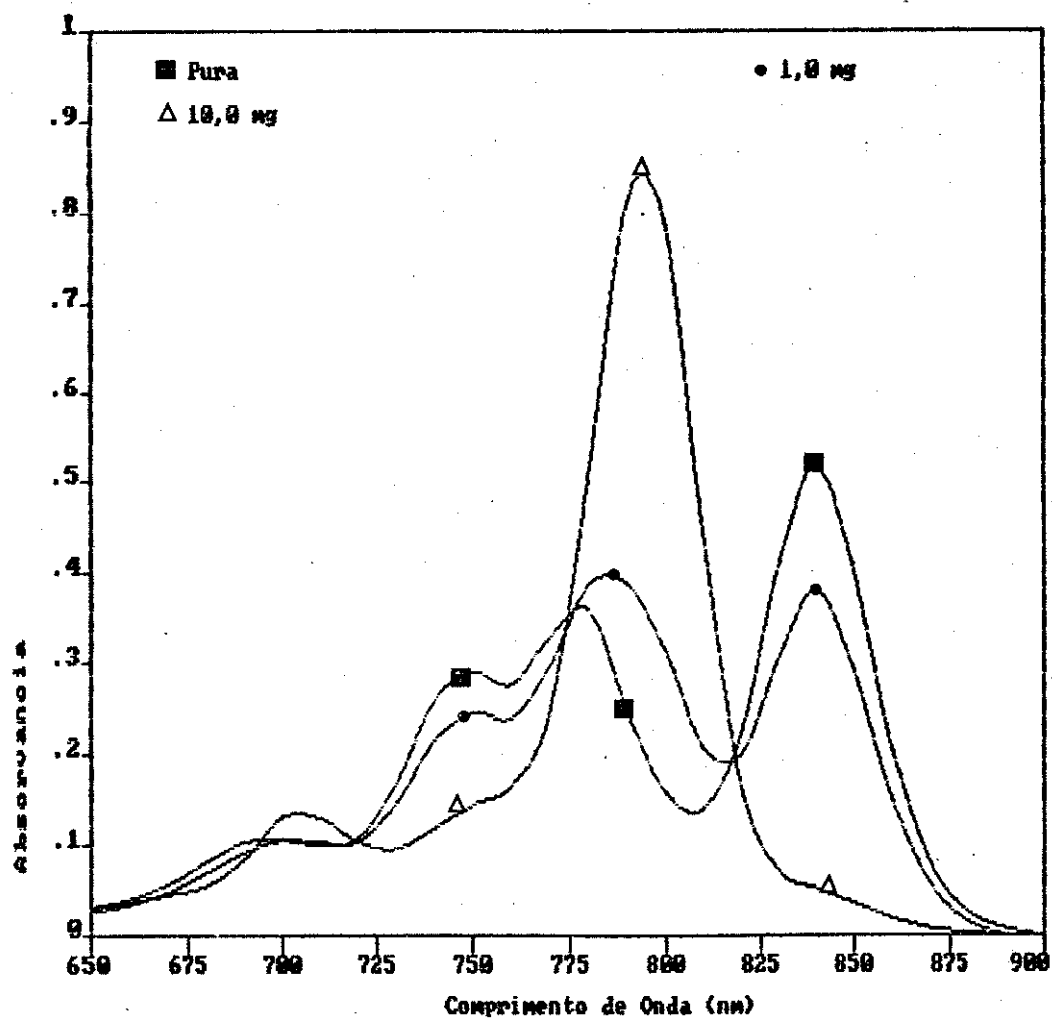


Figura 11.40-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Na_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 minutos após a preparação.

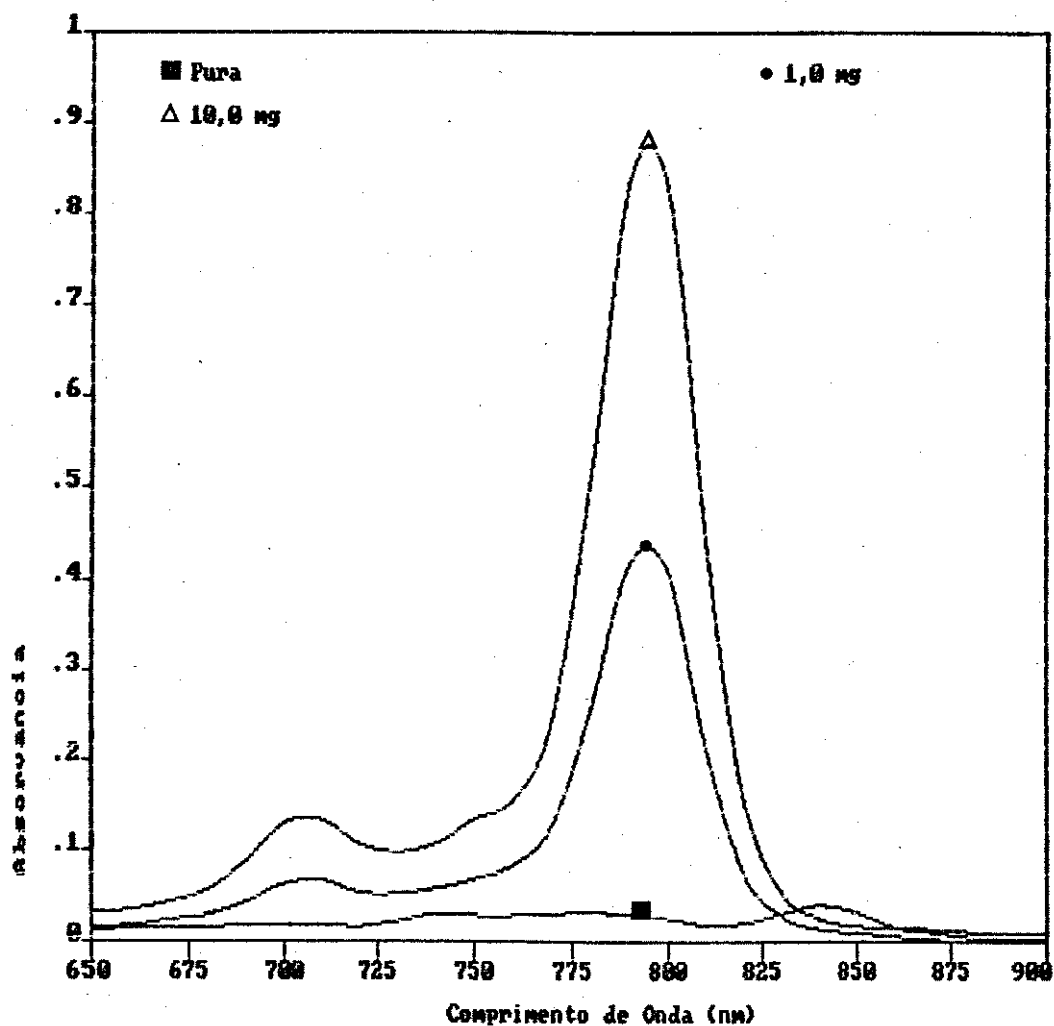


Figura II.41-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de Na_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 minutos após a preparação.

Tabela II.35-Absorvâncias das soluções com 20 µg de H₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Massas de CuSO ₄ (mg)	0	1	10	0	1	10	0	1	10
Tempos de espera p/ leitura	10 min			460 min			2890 min		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³ .								
650	28	27	23	30	34	29	6	13	23
660	45	45	41	42	45	35	8	15	27
670	70	70	63	60	60	47	11	19	35
680	105	105	97	85	84	59	15	25	47
690	135	134	125	105	107	90	29	40	75
700	140	140	133	112	119	130	21	63	121
710	130	130	126	107	115	129	19	61	120
720	150	150	139	118	121	106	22	51	94
730	235	230	207	185	174	106	32	49	82
740	355	355	315	280	260	135	45	57	91
750	395	395	357	311	290	162	51	72	124
760	378	378	342	300	283	178	47	82	142
770	455	455	413	358	347	256	55	125	219
780	490	495	479	388	419	488	62	255	486
790	330	340	387	268	373	763	45	414	820
800	205	219	275	170	285	706	30	398	800
810	185	192	212	153	204	405	25	213	436
820	310	312	272	243	232	168	37	77	144
830	570	567	476	442	382	111	65	34	40
840	710	701	595	560	479	108	83	25	11
850	540	536	465	440	374	82	64	17	3
860	267	270	230	225	192	40	33	9	2
870	103	107	90	90	76	15	13	4	0
880	32	37	27	33	25	3	4	0	0
890	12	14	10	13	10	0	2	0	0
900	3	7	2	8	4	0	1	0	0

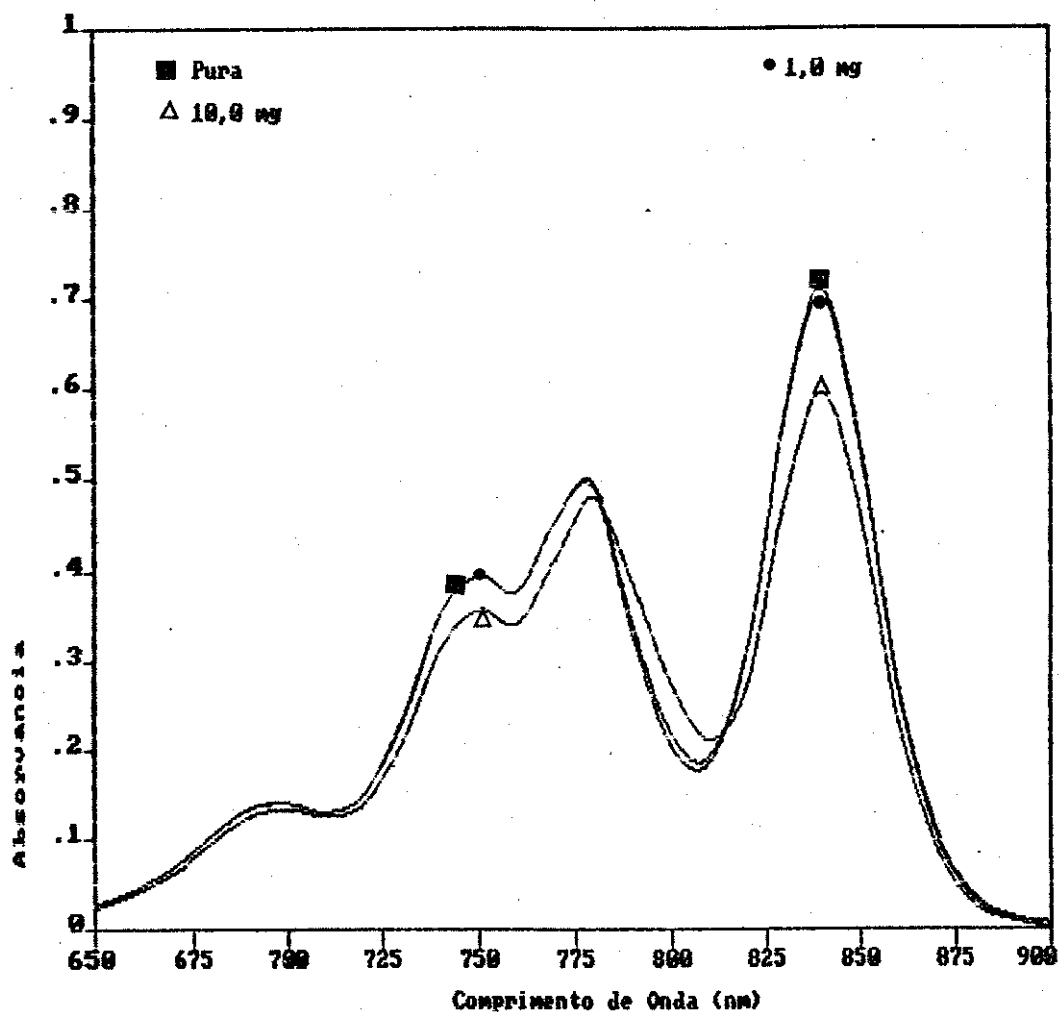


Figura II.42-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de H₂Pc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de CuSO₄·5H₂O. Estes espectros foram determinados 10 minutos após a preparação.

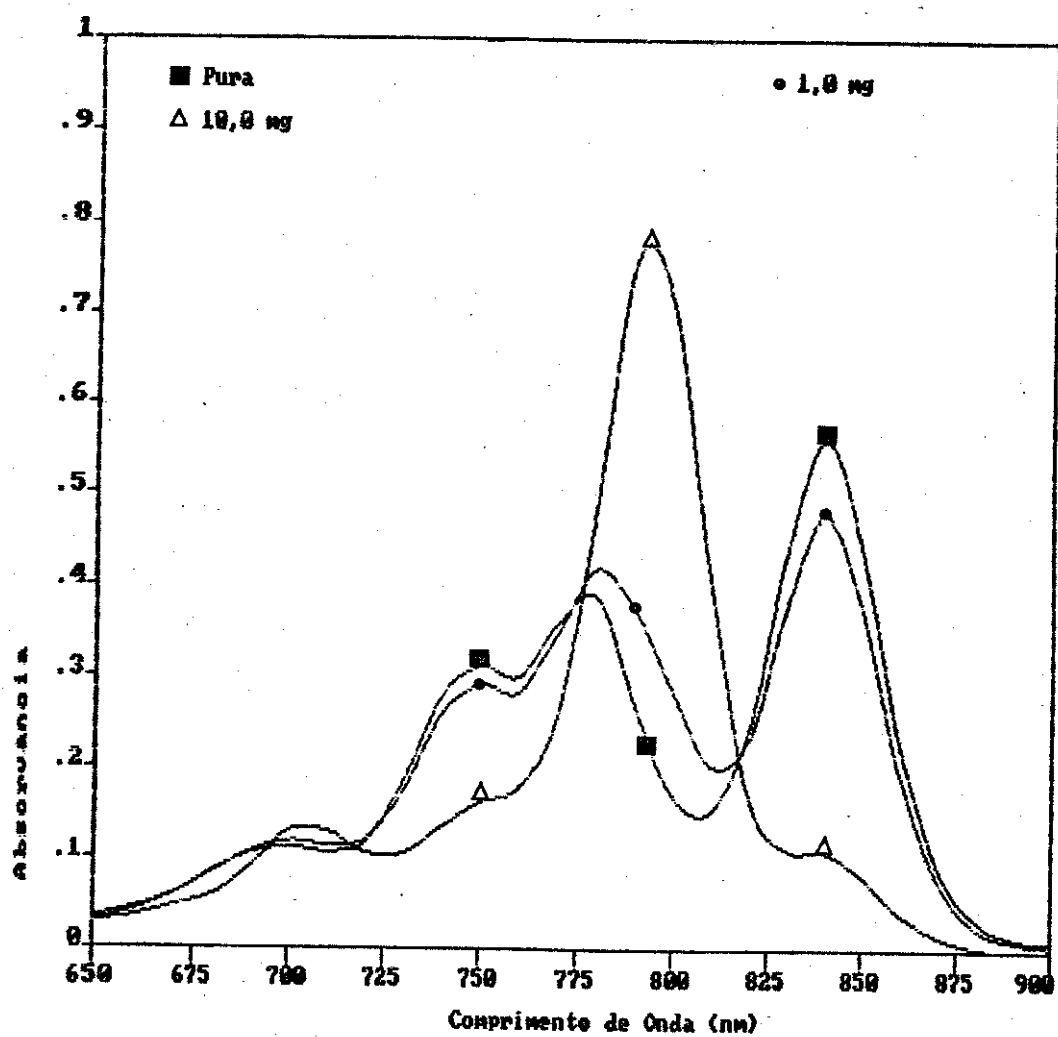


Figura II.43-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de H_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Estes espectros foram determinados 460 minutos após a preparação.

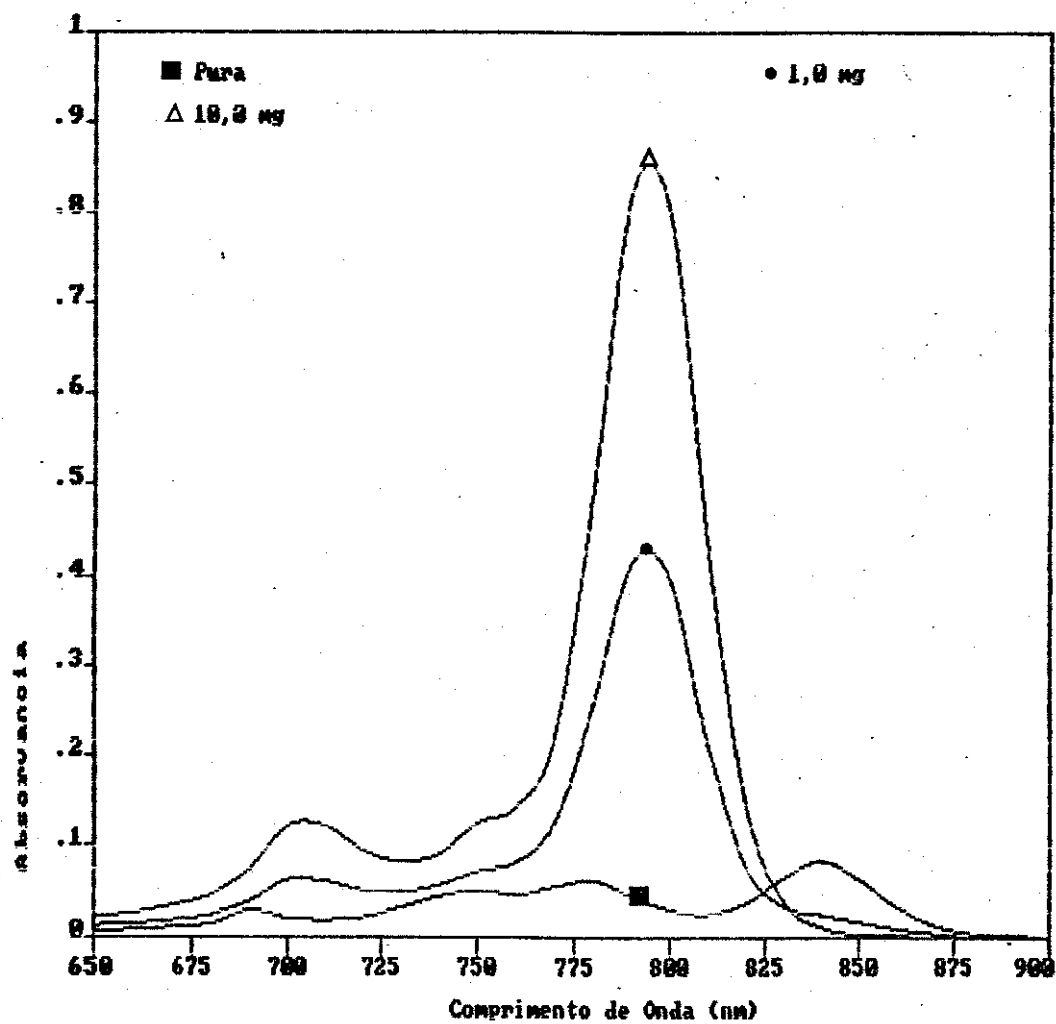


Figura II.44-Espectros de absorção das soluções com 20 µg de H_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$. Estes espectros foram determinados 2890 minutos após a preparação.

Tabela II.36-Absorvâncias das soluções com 20 µg de CaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo concentrações crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Massas de CuSO4 (mg)	0	1	10	0	1	10	0	1	10
Tempos de espera p/ leitura	10 min			460 min			2890 min		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
650	12	10	11	18	17	18	8	6	16
660	18	18	20	24	22	22	7	7	17
670	32	30	31	34	32	29	7	7	20
680	50	47	46	47	42	34	8	11	26
690	64	61	60	57	54	47	12	19	40
700	65	62	63	60	60	64	12	29	60
710	62	61	62	55	58	61	12	29	59
720	70	66	67	62	70	51	10	21	44
730	112	108	101	94	85	51	15	23	40
740	174	166	152	142	124	67	20	27	43
750	195	188	175	160	141	80	22	36	59
760	188	182	168	155	138	89	22	41	67
770	228	222	206	185	170	127	30	65	107
780	250	245	239	204	202	228	36	128	227
790	170	170	184	145	179	341	27	194	375
800	104	107	130	92	134	322	17	185	365
810	91	92	97	78	97	180	13	99	195
820	152	148	127	120	111	78	15	37	65
830	280	272	228	216	180	52	25	18	17
840	345	331	288	275	220	52	32	13	4
850	265	252	220	215	174	38	25	9	0
860	132	127	108	115	102	17	12	5	0
870	50	50	37	48	38	5	5	1	0
880	13	16	7	18	13	0	3	0	0
890	2	6	0	9	7	0	1	0	0
900	0	2	0	5	2	0	1	0	0

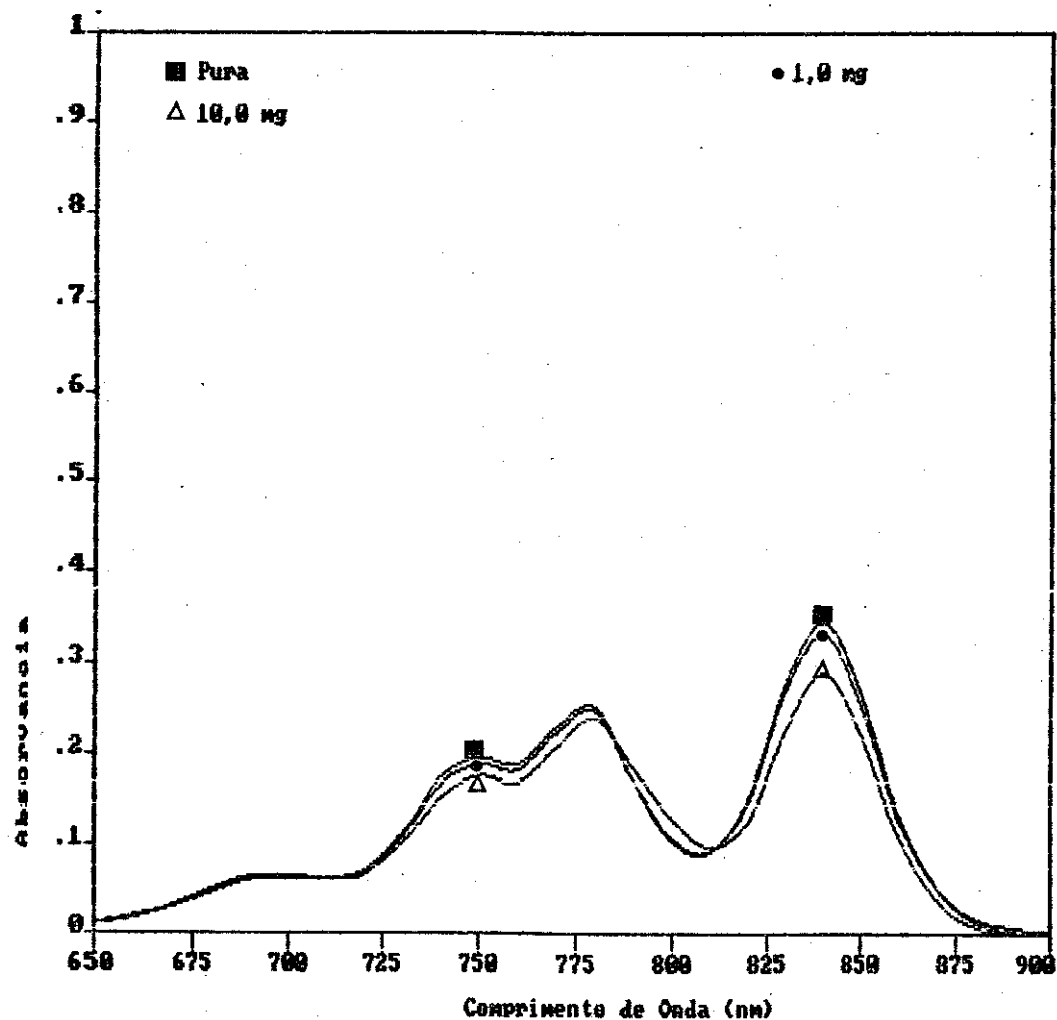


Figura II.45-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de CaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 minutos após preparação.

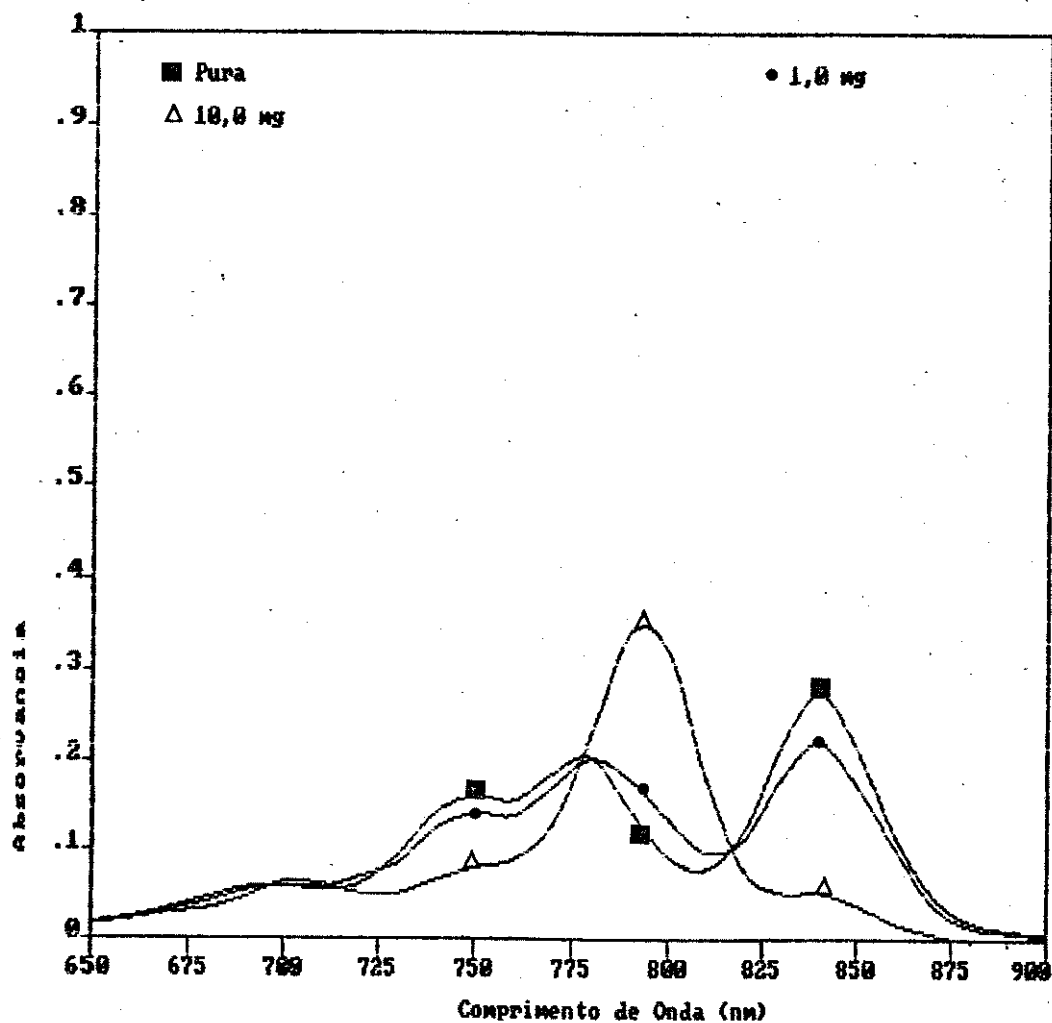


Figura II.46—Espectros de absorção das soluções com 20 μg de CaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 minutos após a preparação.

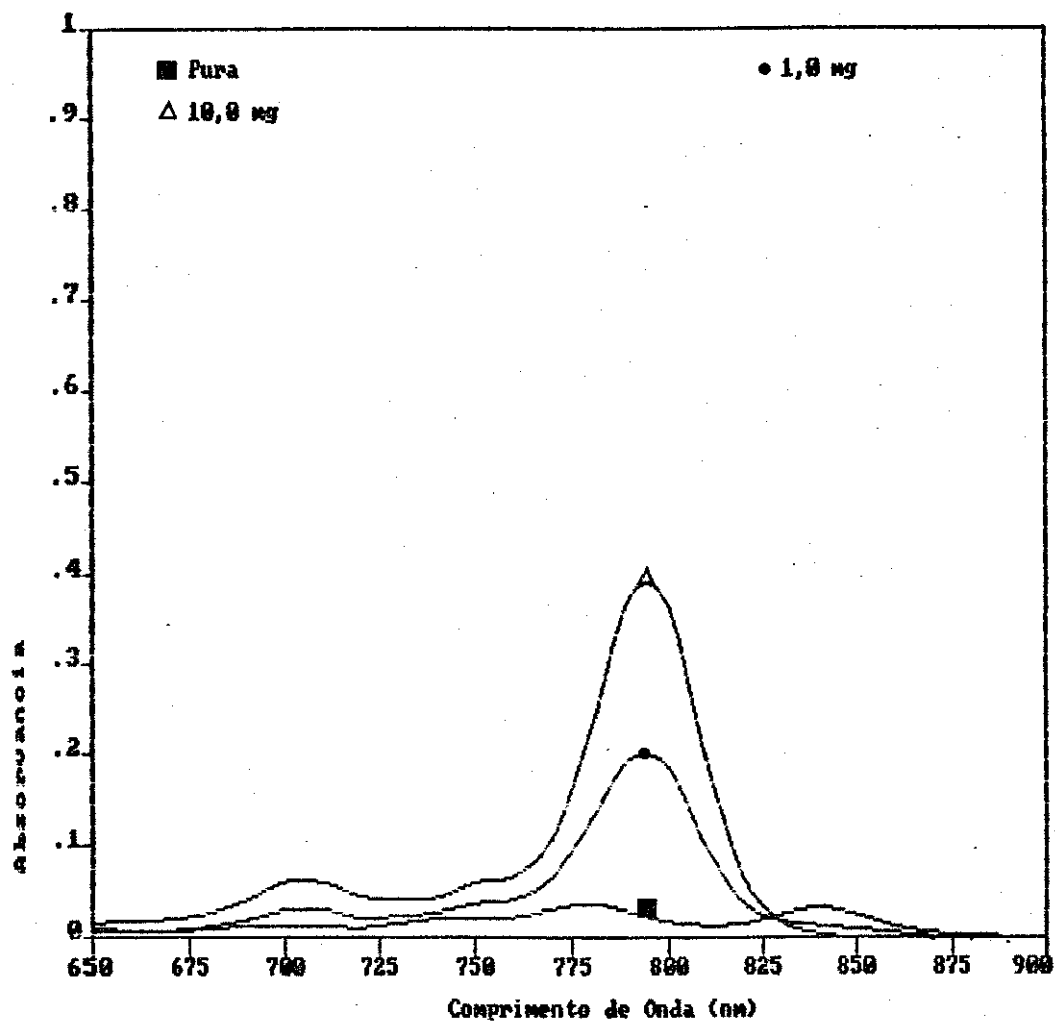


Figura II.47—Espectros de absorção das soluções com 20 μg de CaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 minutos após a preparação.

Tabela II.37-Absorvâncias das soluções com 20 µg de BaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo concentrações crescentes de CuSO₄.5H₂O. As absorvâncias foram determinadas em diferentes tempos após a preparação.

Massas de CuSO ₄ (mg)	0	1	10	0	1	10	0	1	10
Tempos de espera p/ leitura	10 min			460 min			2890 min		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
650	1	1	3	10	16	15	3	2	6
660	5	5	7	10	18	17	4	1	5
670	8	10	11	14	20	19	5	2	8
680	15	17	20	16	23	18	5	2	9
690	20	23	25	20	28	25	5	3	14
700	22	24	26	22	28	31	6	7	20
710	20	21	26	22	30	31	5	6	20
720	20	23	26	23	30	26	5	5	16
730	38	41	38	34	37	24	8	8	16
740	60	64	58	50	50	29	8	6	13
750	65	70	67	55	55	34	9	11	23
760	65	70	65	54	52	35	8	12	23
770	80	85	75	64	61	48	10	19	36
780	90	97	92	74	72	86	14	39	78
790	65	72	74	56	67	128	15	62	130
800	40	46	50	36	51	121	10	60	129
810	35	39	37	30	40	70	7	31	69
820	54	59	52	42	43	31	6	9	22
830	100	102	86	75	62	20	9	3	6
840	124	128	105	95	76	18	10	3	1
850	95	100	85	75	61	14	9	1	0
860	46	52	44	40	34	8	5	1	1
870	16	24	15	17	18	5	2	0	0
880	2	8	4	7	8	3	1	0	0
890	0	4	2	4	6	0	1	0	0
900	0	3	0	2	2	0	0	0	0

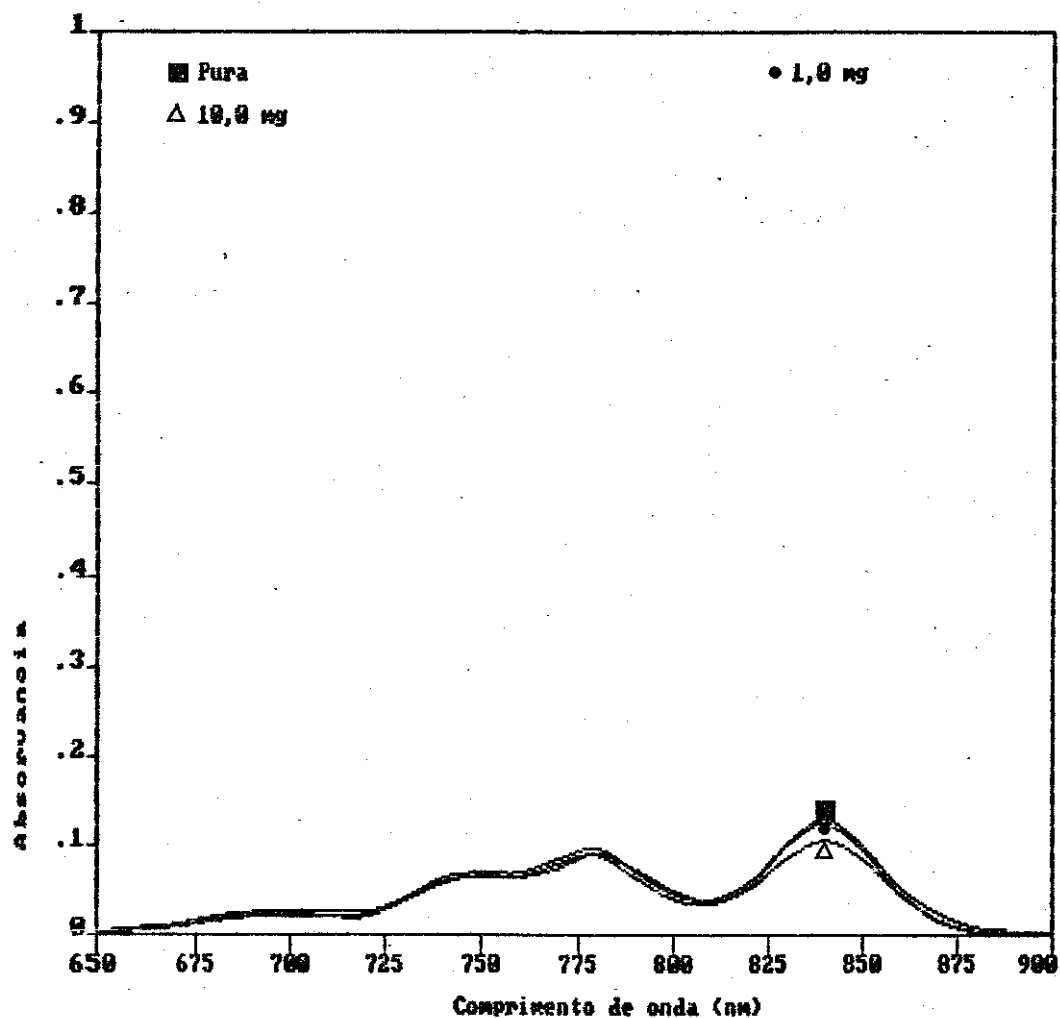


Figura II.48—Espectros de absorção das soluções com 20 µg de BaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 10 minutos após a preparação.

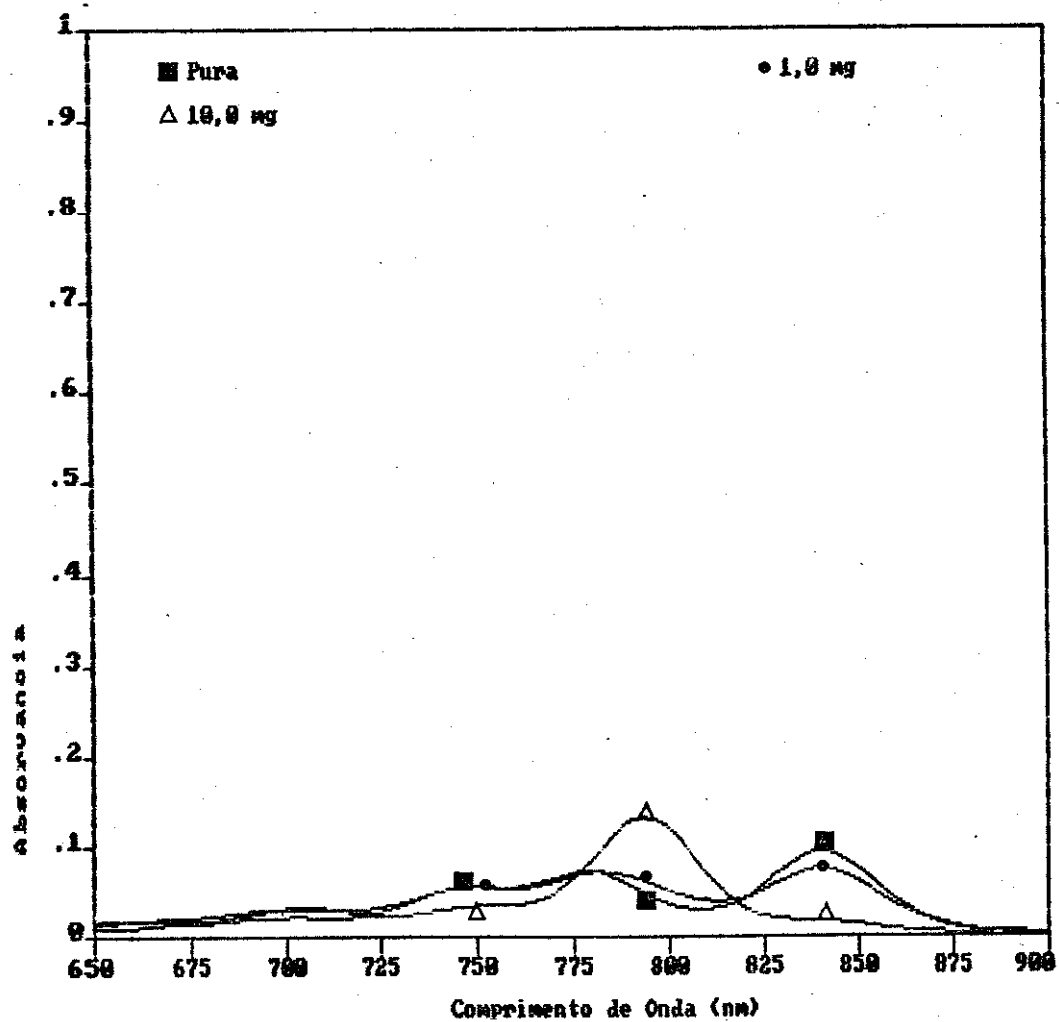


Figura II.49-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de BaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 460 minutos após a preparação.

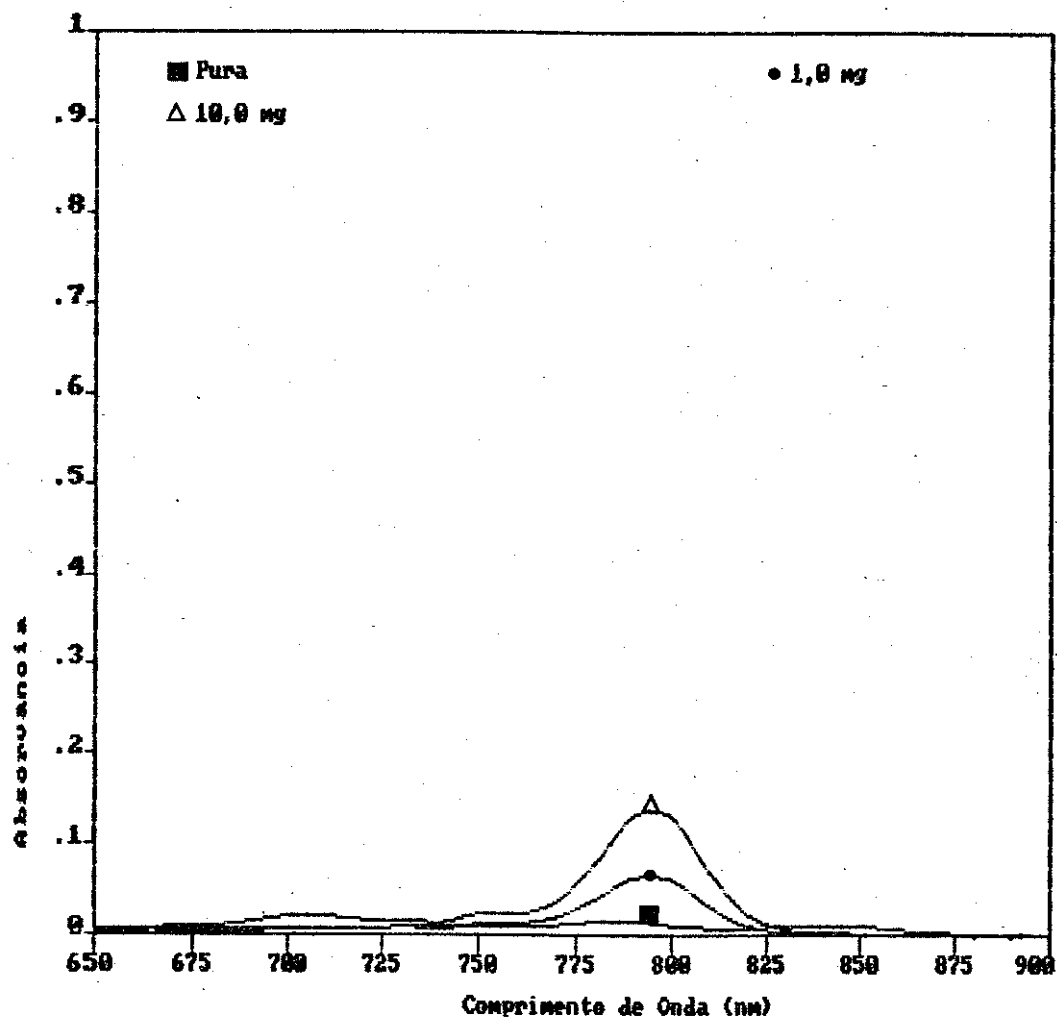


Figura II.50-Espectros de absorção das soluções com 20 μg de BaPc, em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo massas crescentes de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estes espectros foram determinados 2890 minutos após a preparação.

4.8 - Estudo da influência da concentração do meio sulfúrico na reação da Li_2Pc com o $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Para estudar a interferência da concentração de ácido sulfúrico foram preparadas três soluções contendo 1,0 mg de Li_2Pc e 5,0 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ em 0,1 mL do ácido com diferentes concentrações. Na primeira solução a concentração do ácido sulfúrico foi 18 M, na segunda 15 M e na terceira 12 M. Estas três soluções ficaram à temperatura ambiente (30°C) durante 870 min, então, foram diluídas para 5 mL com o ácido sulfúrico concentrado e aquecidas a 70°C , durante 90 min, para depois se determinar os seus espectros de absorção. Como ainda existia Li_2Pc sem sofrer decomposição, elas foram aquecidas por mais um período de 60 min a 70°C , e os seus espectros de absorção foram determinados. Estas soluções foram estocadas na temperatura ambiente, durante 1000 min, então determinou-se novamente os espectros. As absorvâncias encontradas nestes espectros se encontram na tabela II.38. Utilizando-se todas absorvâncias determinadas no pico máximo de absorção da CuPc , que é proporcional a concentração de CuPc produzida, fez-se o gráfico da figura II.51.

Analizando estes resultados pode-se notar que a concentração do ácido sulfúrico no meio em que a reação é processada não interfere de maneira significativa no rendimento da reação. Na solução em que a concentração do ácido sulfúrico era 12 M, as metaloftalocianinas, tanto a Li_2Pc como a CuPc produzida, ficaram insolúvel na forma de um precipitado que foi dissolvido durante a diluição com o ácido sulfúrico concentrado. A pequena diferença no rendimento apresentada no meio de reação de ácido sulfúrico 15 M é, provavelmente, devido a esta

Tabela II.38-Absorvâncias das soluções com 1,0 mg de Li_2Pc , 5,0 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em 5 mL de ácido sulfúrico com diferentes concentrações. As absorvâncias foram determinadas após aquecimento em diferentes tempos.

Conc. H ₂ SO ₄ do meio da reação (M)	18	15	12	18	15	12	18	15	12
Tempos e Temperat. de Aquec.	90 min 70 °C			60 min 70 °C			1000 min Ambiente		
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias X 10 ³								
650	43	35	38	41	40	39	40	42	37
660	52	42	46	48	44	45	49	45	44
670	68	56	60	60	55	56	62	57	55
680	85	67	72	72	68	66	74	71	68
690	121	101	103	106	102	97	114	107	105
700	184	162	162	165	161	153	173	165	160
710	185	163	164	170	165	158	175	167	163
720	156	130	134	136	130	127	146	137	135
730	155	117	126	126	118	116	128	119	118
740	185	134	144	144	130	130	147	132	134
750	213	161	167	168	155	153	170	158	155
760	230	182	186	188	177	172	190	180	173
770	331	273	274	281	271	259	283	270	260
780	652	590	570	587	577	548	590	582	550
790	1000	960	925	960	960	900	960	960	900
800	950	930	880	925	925	870	925	930	871
810	530	510	488	505	505	480	508	505	481
820	213	175	176	179	176	169	182	174	168
830	118	50	63	53	47	47	52	45	49
840	98	15	33	18	13	14	16	10	8
850	70	6	21	8	4	5	7	2	1
860	37	2	10	3	0	2	2	1	1
870	15	0	5	1	0	0	0	0	0
880	5	0	3	1	0	0	0	0	0
890	2	0	2	0	0	0	0	0	0
900	0	0	0	0	0	0	0	0	0

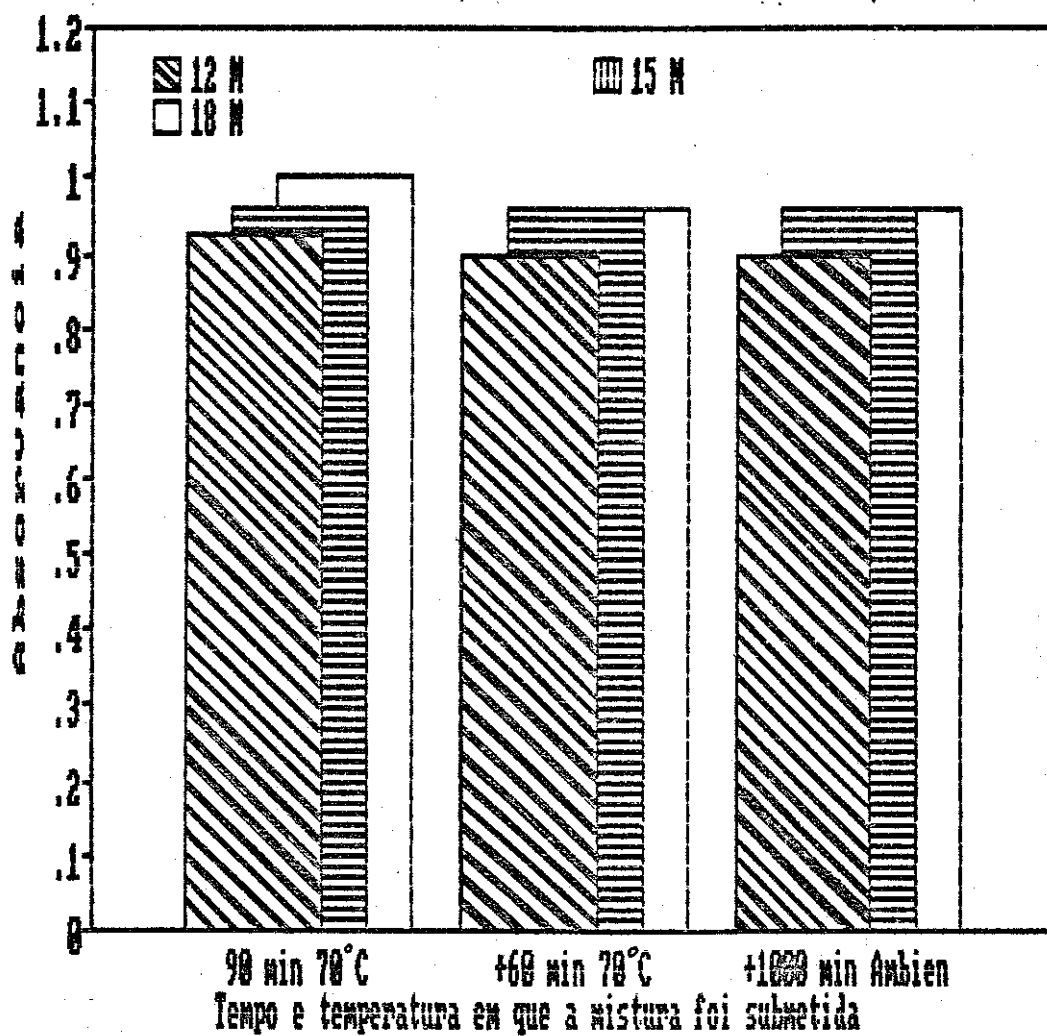


Figura II.51-Absorvâncias das soluções com 1,0 mg de Li_2Pc e 5,0 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, em 5 mL de ácido sulfúrico com diferentes concentrações. Estas absorvâncias foram determinadas após diferentes tempos de aquecimento e no comprimento de onda de 790 nm.

precipitação. A reação de decomposição parece ser mais rápida em ácido sulfúrico mais diluído. Isto pode ser notado comparando-se as absorvâncias, em 790 e 840 nm, destes dois meios na primeira e na segunda leitura. A absorvância em ácido sulfúrico 18 M sofre uma diminuição da primeira leitura para a segunda, enquanto a do 15 M permanece constante. Em 840 nm, a absorvância do 18 M é bem maior do que a do 15 M (isto é, tem mais Li_2Pc) para a primeira leitura. Provavelmente a presença da água influi na reação de decomposição da Li_2Pc .

4.9 - Estudo da influência da concentração da Li_2Pc no rendimento da reação de produção de CuPc .

Foram preparadas três soluções contendo massas variadas de Li_2Pc , sendo na primeira 0,1 mg, na segunda 0,5 mg e na terceira 1,0 mg. A massa de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ adicionada, sobre a Li_2Pc no estado sólido, foi de 5 μg , diluído em 0,1 mL de ácido sulfúrico concentrado. Estas soluções, permaneceram durante 21 horas à temperatura ambiente, quando tiveram seus volumes completados para 5,0 mL com ácido sulfúrico concentrado. Elas foram aquecidas durante duas horas, a 70°C , e em seguida determinaram-se os seus espectros. Após terem decorridos 53 horas, determinaram-se novamente seus espectros, desta vez sem aquecimento, tendo as soluções permanecido à temperatura ambiente. As absorvâncias encontradas nestes espectros estão citadas na tabela II.39 e figura II.52.

Analisando os resultados obtidos na tabela II.39 e figura II.52, pode-se concluir que as massas de 0,5 e 1,0 mg da

Li₂Pc para este experimento, não tiveram muita influência para a produção da CuPc, pois as absorvâncias encontradas no seu pico de maior absorção (790 nm) ficaram bem próximas. Por outro lado, conclui-se que o aquecimento por duas horas foi o suficiente para que quase toda Li₂Pc fosse decomposta (isto pode ser visto, acompanhando-se as absorvâncias no comprimento de onda de 840 nm, onde a Li₂Pc tem um máximo de absorção e a CuPc tem uma absorção muito baixa).

Através de cálculo estequiométrico encontrou-se que 5 µg de CuSO₄.5H₂O reagindo com a Li₂Pc, em excesso, deve produzir 11,5 µg de CuPc. Por outro lado, a quantidade produzida foi de 11,8 µg e o rendimento da reação de 102,6 %. Esta quantidade produzida foi calculada através da equação da curva de calibração da CuPc (no comprimento de onda de 790 nm, figura II.25), onde utilizou-se a absorvância média obtida a partir das absorvâncias encontradas para as 3 soluções contendo 5 µg de CuSO₄.5H₂O e quantidades diferentes de H₂Pc (tabela II.39.)

Tabela II.39-Absorvâncias das soluções com concentrações crescentes de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico, contendo 5,0 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. As absorvâncias foram determinadas após a diluição e o aquecimento, a 70°C , durante 2 horas. Uma segunda leitura foi realizada após permanecer 53 horas à temperatura ambiente

Massas de Li_2Pc (mg)	0,1	0,5	1,0	0,1	0,5	1,0
Comp.de onda (nm)	Absorvâncias $\times 10^3$					
	Primeira leitura			Segunda leitura		
650	26	33	39	25	33	36
660	33	41	47	30	39	43
670	43	51	58	40	50	55
680	53	63	70	49	58	64
690	84	97	105	80	93	100
700	135	154	165	131	150	159
710	133	153	165	135	154	163
720	103	120	133	102	120	130
730	92	110	125	89	105	116
740	105	125	141	103	122	135
750	133	154	168	130	150	161
760	157	175	187	152	172	180
770	242	269	282	235	262	271
780	538	581	598	520	562	572
790	860	930	950	860	925	930
800	830	885	900	830	885	890
810	449	482	490	455	489	491
820	150	165	172	155	169	171
830	43	50	56	43	48	52
840	15	18	24	12	15	17
850	7	10	13	4	7	7
860	3	5	7	1	3	3
870	0	3	4	0	1	1
880	0	2	3	0	0	0
890	0	1	2	0	0	0
900	0	1	2	0	0	0

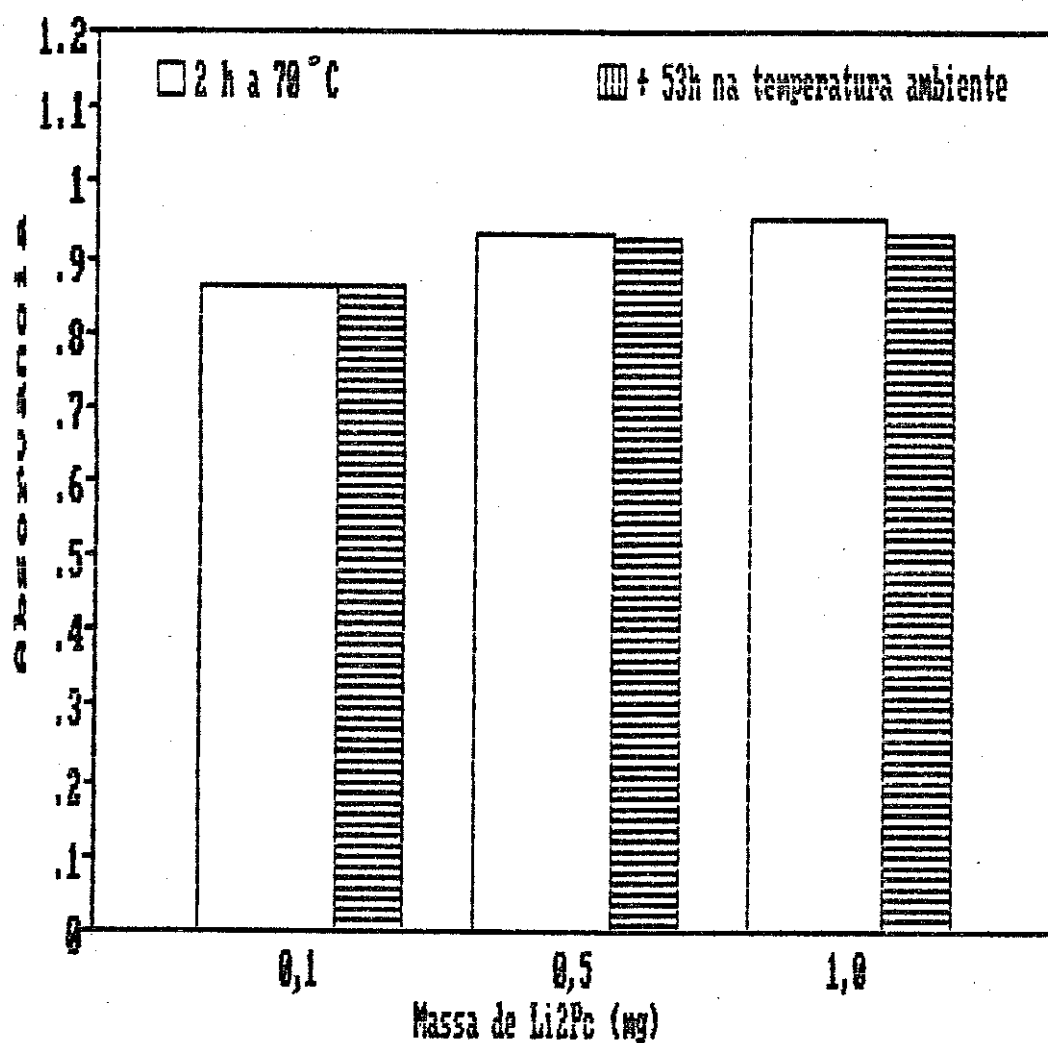


Figura II.52-Absorvâncias das soluções com diferentes massas de Li_2Pc , em 5 mL de ácido sulfúrico concentrado, contendo 5 μg de $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Estas absorvâncias foram determinadas após aquecimento e no comprimento de onda de 790 nm.

Capítulo III

DISCUSSÃO GERAL

III - DISCUSSÃO GERAL

Quanto ao primeiro objetivo deste trabalho, conseguir uma metodologia para a preparação de radionuclídeos de alta atividade específica através do processo Szilard-Chalmers nas metaloftalocianinas na forma , conseguiu-se extrair numa faixa de 40% para o Cu-64 e de 60% para o Co-60. Notou-se também que o rendimento de extração sofre um aumento com a trituração na presença de compostos auxiliares.

Devido aos altos valores de rendimento da reação de transferência $[\text{Co-57(II)} + \text{CoPc} \longrightarrow \text{Co-57Pc} + \text{Co(II)}]$ citados por Kalliat e Nath (44), imaginou-se utilizar este tipo de reação para marcar as metaloftalocianinas. Mas, a decepção foi muito grande, porque não se conseguiu sequer repetir os resultados citados por eles.

A possibilidade de marcar as metaloftalocianinas, com metal radioativo, foi estabelecida através de reação de substituição de metais de metaloftalocianinas lábeis por metais que produzem outras mais estáveis.

Uma vantagem deste método é que se tem como produto de reação uma metaloftalocianina totalmente insolúvel na maioria dos solventes orgânicos e como reagente uma metaloftalocianina solúvel em vários solventes orgânicos. Portanto, a separação dos dois compostos, reagente e produto, é facilmente realizada. A outra vantagem, é que a reação de substituição pode atingir 100% de rendimento, enquanto a de transferência, segundo Nath, atinge

no máximo 33% (o valor máximo conseguido no presente trabalho foi 3,4%) e tem como produto uma metaloftalocianina quimicamente idêntica àquela usada como reagente (de separação quase impossível).

Uma outra vantagem é que se conseguiu realizar esta reação de substituição em ácido sulfúrico concentrado onde a ftalocianina de cobre produzida é estável por alguns dias e as ftalocianinas usadas como reagente (as lâbeis) se decompõem. Isto possibilita a produção da CuPc, que permanece estável, enquanto o excesso de reagente se decompõe. Se existir hidrólise, formando H_2Pc , ela também reage com o $CuSO_4$ produzindo a CuPc.

Capítulo IV

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1- E.Fermi, E.Amaldi, D.D'Agostinho e E.Segré, *Proc. Roy. Soc. (London)*, Ser. A 146, 483 (1934).
- 2- L.Szilard e T.A.Chalmers, *Nature (London)*, 134, 462 (1934).
- 3- H.C.Schweinler, em "*Chemical Effects of Nuclear Transformations*", vol.1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 63.
- 4- C.H.Hsiung e A.A.Gordus, *J.Chem.Phys.*, 36, 947 (1962).
- 5- G.P.Gennaro e K.E.Collins, *J.Phys.Chem.*, 74, 3094 (1970).
- 6- R.M.Iyer e J.E.Willard, *Radiochim.Acta*, 7, 175 (1967).
- 7- U.Zahn, *Radiochim.Acta*, 7, 170 (1967).
- 8- G.P.Gennaro e Y.N.Tang, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 35, 3087 (1973).
- 9- G.W.Stewart e C.O.Hower, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 34, 39 (1972).
- 10- C.M.Wai e F.S.Rowland, *J.Phys.Chem.*, 74, 434 (1970).
- 11- A.A.Gordus e C.H.Hsiung, *J. Chem. Phys.*, 36, 955 (1962).
- 12- C.H.Collins, F.M.Lanças, J.C.Andrade e K.E.Collins, *Quim.Nova*, 2, 4 (1979).
- 13- D.J.Apers e P.C.Capron em "*Chemical Effects of Nuclear Transformations*", vol.1, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1961, p. 429.

- 14- K.Yoshihara, A.Fujita e T.Shiohawa, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1733 (1977).
- 15- K.Yoshihara e H.Kudo, *J. Chem. Phys.*, 52, 2950 (1970).
- 16- K.Yoshihara e T.Mizusawa, *Radiochem. Radioanal. Lett.*, 9, 263 (1972).
- 17- C.H.Collins, F.M.Lanças, J.C.Andrade e K.E.Collins, *Quím. Nova*, 2, 148 (1979).
- 18- G.Harbottle e M.Hillman em "Radioisotope Production and Quality Control", International Atomic Energy Agency, Vienna, 1971, p.617.
- 19- An.N.Nesmeyanov, "Radiochemistry" traduzido por Artavaz Beknazarov, Mir Publishers, Moscow, 1974.
- 20- S.Kaucic e M.Vlatkovic, *Croat. Chem. Acta*, 35, 305 (1963).
- 21- D.J.Apers, K.E.Collins, C.H.Collins, Y.F.Ghoos e P.C.Capron, *Radiochim.Acta*, 3, 18 (1964).
- 22- C.H.Collins, K.E.Collins, Y.F.Ghoos e D.J.Apers, *Radiochim.Acta*, 4, 211 (1965).
- 23- A.V.Bellido e D.R.Wiles, *Radiochim.Acta*, 12, 94 (1969).
- 24- A.Nath, S.Khorana, P.K.Mathur e S.Sarup, *Indian J.Chem.*, 4, 51 (1966).
- 25- E.Lazzarini e A.L.Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 657 (1976).

- 26- G.Duplatre, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 38, 1769 (1976).
- 27- R.Bell, K.Rossler, G.Stocklin e S.R.Upadhyay, *J. Inorg. nucl. Chem.*, 34, 461 (1972).
- 28- S.Khorana e D.R.Wiles, *J. Inorg. Nucl.*, 33, 1589 (1971).
- 29- B.Mathieu, D.J.Apers e P.C.Capron, *Radiochim. Acta*, 16, 100 (1971).
- 30- C.H.Collins, R.E.Ackerhalt e K.E.Collins, *Radiochim. Acta*, 17, 73 (1972).
- 31- R.E.Ackerhalt, C.H.Collins e K.E.Collins, *Trans. Faraday Soc.*, 67, 1459 (1971).
- 32- C.H.Collins e K.E.Collins, *Nature Phys. Sci.*, 232, 109 (1971).
- 33- A.Nath em "*Radiochemistry*" vol. 2, G.W.A.Newton, ed., The Chemical Society, London, 1975, p. 74.
- 34- E.Lazzarini e A.L.Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 39, 1233 (1977).
- 35- Y.C.Lin e D.R.Wiles, *Radiochim. Acta*, 13, 43 (1970).
- 36- J.Shankar, "*Hot Atom Chemistry: Annealing of recoil damage and solid state isotopic exchange in cobalt complexes*", Government of India, Atomic Energy Comission Report, B.A.R.C. 348 (1968).

- 37- A.G.Maddock e K.E.Collins, *Can. J. Chem.*, 46, 3924 (1968).
- 38- P.Gutlich, K.Frolich e S.Odar, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 33, 621 (1971).
- 39- S.M.Fernandez-Valverde "Effect Szilard Chalmers et Reactions D' Echange Isotopique dans un Compose a Valence Miste $Tl_3 (Tl^{3+} Cl_6)^-$ ", Tese de Doutorado, Université Louis Pasteur de Strasbourg, France, 1977.
- 40- E.Lazzarini e A.L.Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 34, 817 (1972).
- 41- E.Lazzarini e A.L.Fantola-Lazzarini, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 35, 2653 (1973).
- 42- G.Albarrán, C.Archundia e A.G.Maddock, *Radiochim. Acta*, 30, 199 (1982).
- 43- A.M.Passaglia-Schuch e A.G.Maddock, *Inorg. Chem. Acta*, 63, 27 (1982).
- 44- M.Kalliat e A.Nath, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 43, 271 (1981).
- 45- A.Braun e J.Tcherniac, *Ber. Deut. Chem. Ges.*, 40, 2709 (1907).
- 46- H.de Diesbach e E. von der Weid, *Helv. Chim. Acta*, 10, 886 (1927).
- 47- K.Kasuga e M.Tsutsui, *Coord. Chem. Rev.*, 32, 67 (1980).

- 48- S.Gaspard, "*Equilibres Acido-Basiques de Phthalocyanines en Solution Acide Concentrée: Etude Spectroscopique et Influence de la Protonation sur des Propriétes Catalytiques*", Tese de Doutorado, Université de Paris, 1978.
- 49- A.G.Dandridge, H.A.Drescher e J.Thomas, patente ao Scottish Dyes Ltd., British pat. n  322, 169 (nov. 18, 1929), citado em 57.
- 50- C.E.Dent e R.P.Linstead, *J. Chem.Soc.*, 1027 (1934).
- 51- R.P.Linstead, *J. Chem.Soc.*, 1016 (1934).
- 52- C.E.Dent, R.P.Linstead e A.R.Lowe, *J. Chem.Soc.*, 1033 (1934).
- 53- G.T.Byrne, R.P.Linstead e A.R.Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1017 (1934).
- 54- R.P.Linstead e A.R.Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1022 (1934).
- 55- R.P.Linstead e A.R.Lowe, *J. Chem. Soc.*, 1031 (1934).
- 56- A.B.P.Lever, "The Phthalocyanines" em "*Advances in inorganic Chemistry and Radiochemistry*", vol. 7, H.J.Emel us e A.G.Sharpe, ed., Academic Press, New York, 1965, p.28.
- 57- F.H.Moser e A.L.Thomas, "*Phthalocyanine Compounds*", Reinhold Publishing Corp., New York, 1963.
- 58- P.A.Barrett, C.E.Dent e R.P.Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1719 (1936).

- 59- B.D.Berezin, "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", traduzido por V.G. Vopian, John Wiley e Sons, 1981.
- 60- K.Bernauer e S. Fallab, *Helv. Chim. Acta*, 45, 2487 (1962).
- 61- K.Bernauer e S. Fallab, *Helv. Chim. Acta*, 44, 1287 (1961).
- 62- J.Schiller, K. Bernauer e S. Fallab, *Experientia*, 17, 540 (1961).
- 63- J.Schiller e K. Bernauer, *Hel. Chim Acta*, 46, 3002 (1963).
- 64- C.Vestling e J. Downing, *J. Am. Chem. Soc.*, 61, 3511 (1939).
- 65- J.Weige e R. Livingston, *J. Am. Chem. Soc.*, 75, 2175 (1953).
- 66- N.Fuson e M.Losien, *Compt. Rend., Paris*, 232, 833 (1951).
- 67- S.Mason, *J. Chem. Soc.*, 1958, 976.
- 68- J.Falk e J.Willis, *Aust. J. Sci. Res.*, 4, 579 (1951).
- 69- N.Naqui e Q.Fernando, *J. Org. Chem.*, 25, 551 (1960).
- 70- B.D.Berezin, *Zh. Neorg. Khim.*, 15, 2093 (1970).
- 71- S.Aronoff e C.Weast, *J. Org. Chem.*, 6, 550 (1941).
- 72- S.Aronoff, *Chem. Rev.*, 47, 175 (1950).

- 73- J.Phillips, *Rev. Pure Appl. Chem. (Australia)*, 10, 35 (1960).
- 74- B.D.Berezin, *Izv. Khim. Khim. Tekhnol.*, 9, 717 (1966).
- 75- V.B.Yevstigneev e A.A.Krasnovsky, *Dokl. Akad. Nauk. SSSR*, 58, 1399 (1947).
- 76- B.D.Berezin, *Izv. Khim. Khim. Tekhnol.*, 4, 45 (1961).
- 77- B.D.Berezin, *Izv. Khim. Khim. Tekhnol.*, 7, 111 (1964).
- 78- M.H.Yang, H.Kudo e K.Yoshihara, *Radiochim. Acta*, 14, 52 (1970).
- 79- B.Honigmann e D.Horn. " $\alpha : \beta$ Transformation of Copper Phthalocyanine in Organic Suspensions", em "*Particle Growth in Suspensions*", A.L.Smith, ed., Academic Press, London, 1973, p.283.
- 80- D.Horn e B.Honigmann, "*Polymorphie des Kupferphthalocyanins*", *FATJPEC Congr.* 12, 181 (1974).
- 81- J.H.Sharp e M.Abkowitz, *J. Phys.*, 77, 477 (1973).
- 82- E.Suito e N.Uyeda, *Kolloid Z.*, 193, 97 (1963).
- 83- T.Kobayashi, N.Uyeda e E.Suito, *J. Phys. Chem.*, 72, 2446 (1968).
- 84- M.Ashida, N.Uyeda e E.Suito, *J. Cryst. Growth*, 8, 45 (1971).
- 85- N.Kawashima, T.Suzuki e K.Meguro, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 49, 2029 (1976).

- 86- J.H.Sharp e R.L.Miller, *J. Phys. Chem.*, 72,3335 (1968).
- 87- M.Sakaguchi, M.Ohta e T.Nozaawa, *J. Eletrochem. Soc.*, 127, 1832 (1980).
- 88- A.A.Ebert, Jr. e H.B.Gottlieb, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 2806 (1952).
- 89- J.S.Anderson, E.F.Bradbrook, A.H.Cook e R.P.Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1151 (1938).
- 90- P.A.Barrett, D.A.Frye e R.P.Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1157 (1938).
- 91- P.A.Barrett, E.F.Bradbrook, C.E.Dent e R.P.Linstead, *J. Chem. Soc.*, 1820 (1939).
- 92- M.T.Robinson e G.E.Klein, *J. Am. Chem. Soc.*, 74,6294 (1952).
- 93- J.M.Robertson, *J. Chem. Soc.*, 615 (1936).
- 94- T.Kobayashi, Y.Fujiyoshi, F.Iwastsue e N. Uyeda, *Acta Cryst.*, A 37, 692 (1981).
- 95- N.Uyeda, M.Ashida e E.Suito, *J. Appl. Phys.*, 36,1453 (1965).
- 96- T.S.Srivastava, J.L.Przybylinski e A.Nath, *Inorg. Chem.*, 13, 1562 (1974).
- 97- "Heliogen-Pigmente", *Boletim de Badische Anilin e Soda Fabrik AG*, Ludwigshafen am Rhein, RFA, 1966.

- 98- V.B.Honigmann, H.V.Lenné e R.Schrodel, *Z.Kristallogr.*, 122, 185 (1965).
- 99- K.Yoshihara e H.Ebihara, *J. Chem. Phys.*, 45, 396 (1966).
- 100- C.Ercolani, C. Neri e P. Porta, *Inorg. Chim. Acta*, 1, 415 (1967).
- 101- P.R.Payne, P.Scargill e G.B.Cook, em "*Radioisotopes in Scientific Research*", vol. II 1958, p. 154.
- 102- A.Schwartz, R.Rafaeloff e E.Yellin, *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, 20, 853 (1969).
- 103- W.Herr, *Z. Naturforsch.*, 7b, 201 (1952); C.A.47: 15031 (1953).
- 104- A.G.Maddock, "Effects in Compounds of the Second and Third Transition Element Families", em "*Chemical Effects of Nuclear Transformation in Inorganic Systems*", G.Harbottle e A.G.Maddock, ed., North Holland Publishing Co., Amsterdam, 1979, p. 243.
- 105- I.S.Kirin e A.F.Ivanchenko, *Sov. Radiochem.*, 9, 339 (1967).
- 106- K.Endo e M.Sakanoue, *Radiochim. Acta*, 17, 7 (1967).
- 107- G.B.Cook, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 14, 301 (1960).
- 108- A.Nath e J.Shankar, *Current Sci. (India)*, 24, 267 (1955); C.A.50: 11842a (1956).
- 109- H.Ebihara, *Radiochim. Acta*, 6, 120 (1966).

- 110- S.Baba e T.Moki, *Radiochim. Acta*, 29, 135 (1981).
- 111- K.Yoshihara e M.H.Yang, *Radiochim. Acta*, 9, 168 (1968).
- 112- M.H.Yang, *Radiochim. Acta*, 12, 167 (1969).
- 113- M.D.Scanlon e K.E.Collins, *Radiochim. Acta*, 15, 141 (1971).
- 114- J.Shankar, A.Nath e M.H.Rao, *Radiochim. Acta*, 3, 26 (1964).
- 115- A.Nath, K.A.Rao e V.G.Thomas, *Indian J. Chem.*, 2, 331 (1964).
- 116- A.Nath, K.A.Rao e V.G. Thomas, *Radiochim. Acta*, 3, 134 (1964).
- 117- S.Sarup e A.Nath, *J.Inorg.Nucl.Chem.*, 29, 299 (1967).
- 118- K.A.Rao e A.Nath, *Radiochim. Acta*, 5, 162 (1966).
- 119- J.Shankar, A.Nath e V.G.Thomas, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 30, 1361 (1968).
- 120- K.S.Venkateswarlu, em "*Proceeding of the Chemistry Symposium*", vol. II Department of Atomic Energy, Government of India, New Delhi, 1969, p. 54.
- 121- R.T.Overman e A.M.Clark, "*Radioisotope Techniques*", Mc Graw-Hill Book Co., New York, 1960, p. 393.
- 122- I.C.S.F.Jardim, "*Obtenção de Radionuclídeos a Partir de Ftalocianinas Metálicas Irradiadas*", Tese de

Doutoramento, Universidade Estadual de Campinas, 1983.

- 123- H.M.Berlin, em *"Design of OP-Amp. Circuits, with Experiments"*, Howard W. Sams & Co., Indiana, 1978, pg. 63.
- 124- M.J.Smith e S.E.Manahan, *Anal. Chem.*, 45, 836 (1973).
- 125- J.Fries e H.Gestrast, em *"Organic Reagents for Trace Analysis"*, E. Merck, Darmstadt (1977).