"OBTENÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE FTALOCIANINAS METÁLICAS IRRADIADAS"

(Tese de Doutorado)

Isabel Cristina Sales Fontes Jardim

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

INSTITUTO DE QUÍMICA

"OBTENÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE FTALOCIANINAS METÁLICAS IRRADIADAS"

Tese de Doutorado

Doutorando: *Isabel Cristina Sales Fontes Jardim*

Orientadora: *Profa. Dra. Carol Hollingworth Collins*

1983

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

À minha mãe Maria (em memória), pela segurança e espírito de luta que soube transmitir aos filhos.

Ao meu esposo Luiz Antonio, por todo amor, incentivo e apoio no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus tios Oswaldo e Zélia, pela ajuda e compreensão, e também ao Vadinho, Toninho, Dayse, Eduardo e Thiago, pelo convívio familiar.

Ao meu filho Denis Leonardo, pelas inúmeras alegrias que me proporcionou, com sua presença inocente.

AGRADECIMENTOS

- À Profa. Dra. Carol H. Collins, pela amizade, compreensão, dedicação, incentivo e ensinamentos transmitidos durante a orientação desta tese.

- Ao Prof. Dr. Kenneth E. Collins e ao Prof. Dr. João C. de Andrade, pelas sugestões e discussões, altamente produtivas, feitas no decorrer deste trabalho.

- À Profa. Dra. Maria da Graça Nascimento, pela sua valiosa contribuição na montagem desta tese e principalmente pela amizade e compreensão nos momentos mais difíceis.

- Ao Prof. José Félix Manfredi, à Maria Izabel L. Maretti e à Maria G. Nascimento, pela revisão, inúmeras sugestões que foram valiosíssimas na confecção desta tese e sobretudo pelo grande espírito de cooperação.

- À Maria Cristina A. de Souza, ao Prof. Antonio L.P. Valente e ao Antônio S. Fontes, pelas ajudas prestadas.

- Aos colegas do grupo de Radioquímica pelo excelente ambiente de trabalho.

- Aos diretores e professores do Instituto de Química, pela oportunidade e facilidades concendidas.

- A todos os funcionários do Instituto de Química, em especial ao João de Souza e Sidney G. dos Santos, pelas mais variadas contribuições prestadas.

- Ao Centro de Energia Nuclear na Agricultura (C.E.N.A.-USP-Piracicaba), em especial ao Prof. Dr. Elias A. G. Zagatto, pelas análises quantitativas de metais por Absorção Atômica, sem as quais os cálculos de fator de enriquecimento não seriam possíveis.

- Ao Prof. Dr. Fernando Galhembeck, por permitir o uso do aparelho de medidas de área específica e em especial ao colega Adley F. Rubira pelos ensinamentos, paciência e ajuda durante a realização das medidas.

- À Taka, pelo excelente serviço de datilografia.

- À FAPESP e CNPq, pelas bolsas de estudo concedidas.

- A todos aqueles (parentes e amigos) que direta ou indiretamente me apoiaram e incentivaram.

ÍNDICE

Pág.

RESUMO

ABSTRACT

GLOSSÁRIO DE TERMOS

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1. PRODUÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS ATRAVÉS DE REAÇÕES NUCLEARES 1

2. CAPTURA DE NÊUTRON TÉRMICO POR UM NÚCLEO - ATIVAÇÃO E DESATIVAÇÃO 2

2.1. Emissão Gama - A Reação (n,γ) 3

2.2. Transição Isomérica 5

2.3. Conversão Interna com Cascata Auger 6

3. COMPORTAMENTO DO ÁTOMO DE RECUO EM SISTEMAS SÓLIDOS . 9

4. REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM SÓLIDOS 17

4.1. Reformação Imediatamente Após a Irradiação 17

4.1.1. Modelo da Perda de Ligantes 18

4.1.2. Modelo da Zona Quente 19

4.1.3. Modelo do Centro de Desordem 20

4.1.4. Modelo dos Três Domínios 21

4.2. Reformação Lenta das Ligações Químicas em Sólidos 22

5. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS 24

5.1. Coprecipitação 24

5.2. Reprecipitação 25

5.3. Destilação ou Sublimação 26

5.4. Extração Líquido-Líquido 26

5.5. Extração Líquido-Sólido 27

5.6. Cromatografia 27

5.6.1. Troca Iônica 27

5.6.2. Cromatografia em Papel 28

5.6.3. Cromatografia Gasosa 28

5.7. Eletroforese 28

5.8. Separação em Campo Elétrico 29

5.9. Eletrólise 29

5.10. Método de Separação Devido ao Recuo Nuclear 30

Pág.

CAPÍTULO II - REVISÃO SOBRE FTALOCIANINAS METÁLICAS .....

1. HISTÓRICO 31

2. SÍNTESE DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS 32

3. PROPRIEDADES 34
   3.1. Atividade Catalítica 34
   3.2. Semicondução 35
   3.3. Solubilidade 37

4. POLIMORFISMO 38

5. ESTRUTURA CRISTALINA 40

6. REVISÃO SOBRE QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM FTALOCIANINAS METÁLICAS 50

7. REVISÃO SOBRE MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE FTALOCIANINAS METÁLICAS IRRADIADAS 57

8. APLICAÇÃO 60

CAPÍTULO III - OBJETIVOS DO TRABALHO

1. OBJETIVOS 65

2. A ESCOLHA DO COMPOSTO 65

CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL. CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. REAGENTES 67

2. PREPARAÇÃO DA FORMA β DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS 68

3. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA FORMA α DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS 70

4. MÉTODOS DE ANÁLISE DA PUREZA DOS COMPOSTOS PREPARADOS. 75
   4.1. Análise Elementar 75
   4.2. Espectroscopia Infra-Vermelho 76

5. IRRADIAÇÃO 86

6. MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE 91

7. CÁLCULOS GERAIS DAS CONTAGENS 104

Pág.

CAPÍTULO V - MÉTODOS APLICADOS NA EXTRAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS

1. PRECIPITAÇÃO 111

2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO 113
2.1. Sistemas Utilizados na Extração Líquido-Sólido .. 113
2.1.1. Sistema de Refluxo 113
2.1.2. Sistema Inicial de Extração Por Passagem Contínua do Solvente 116
2.1.3. Sistema Aperfeiçoado de Extração Por Passagem Contínua do Solvente 119
2.2. Métodos de Extração Líquido-Sólido 119
2.3. Extrações Utilizando-se o Sistema de Refluxo 124
2.3.1. Aplicação do Método "A" 124
2.3.2. Aplicação do Método "B" 132
2.3.3. Aplicação do Método "C" 135
2.3.4. Aplicação do Método "D" 153
2.4. Extrações Utilizando-se o Sistema Inicial de Extração Por Passagem Contínua do Solvente 156
2.4.1. Variação da Temperatura 156
2.5. Extrações Utilizando-se o Sistema Aperfeiçoado de Extração Por Passagem Contínua de Solvente 161
2.5.1. Estabilização da Temperatura no Interior do Sistema de Extração 161
2.5.2. Variação da Temperatura de Aquecimento com Meio Ácido de Extração 164
2.5.3. Utilização de N-Butilamina como Meio de Extração 166
2.5.4. Variação Linear da Temperatura 168

3. TRITURAÇÃO ACOPLADA À EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO 170
3.1. Introdução 170
3.2. Métodos de Trituração Acoplados a Extração Líquido-Sólido 172
3.3. Aplicação do Método da Trituração Prévia e o Sistema de Refluxo 175
3.4. Aplicação do Método da Trituração Prévia e Dissolução do Composto Auxiliar 178
3.4.1. Experiências Iniciais 178
3.4.2. Aplicação do Método Aperfeiçoado da Trituração Prévia e Dissolução do Composto Auxiliar 179

Pág.

3.5. Aplicação do Método da Precipitação Após Trituração Prévia Acoplada a Dissolução do Composto Auxiliar 188

CAPÍTULO VI - DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO

1. INTRODUÇÃO 191

2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE TOTAL DE METAL EXTRAÍDO ... 192
   2.1. Método Colorimétrico 193
   2.2. Método de Absorção Atômica 196

3. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE CONTAGEM 196

   3.1. Determinação da Eficiência do Sistema para Contagem de ^{60}Co 196
      3.1.1. Contagem da Atividade Calibrada 196
      3.1.2. Cálculo da Eficiência Fora do Poço de Contagem 199
      3.1.3. Cálculo da Eficiência no Interior do Poço de Contagem 201
   3.2. Determinação da Eficiência do Sistema para Contagem do ^{65}Zn 202

4. DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO 202

CAPÍTULO VII - IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES RADIOMARCADAS EXTRAÍDAS DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS

1. INTRODUÇÃO 216

2. COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES EXTRAÍDAS EM COLUNA COM RESINA DE TROCA IÔNICA 219
   2.1. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica 219
   2.2. Comportamento em Coluna com Resina Aniônica 226

3. IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES ELUÍDAS 231
   3.1. Identificação Usando-se $^{57}Co^{2+}$ 231
   3.2. Identificação Usando-se Espectrofotometria 235

CAPÍTULO VIII - DISCUSSÃO 252

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 269

ÍNDICE DAS TABELAS

		Pág.
II.1.	Dimensões da Cela Unitária e Grupo Espacial dos Cristais de Ftalocianinas nas Formas α e β	45
II.2	Sumário dos Métodos de Extração com Seus Respectivos Rendimentos de Radionuclídeos Extraídos e Fator de Enriquecimento	61
IV.1.	Tentativas de se Encontrar um Método de Purificação da Forma Alfa das Ftalocianinas Metálicas	72
IV.2.	Procedência e Purificação das Amostras de α-MPc Selecionadas para Serem Irradiadas	73
IV.3.	Resultados da Análise Elementar	76
IV.4.	Comparação das Bandas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Obtidas Através de Espectros, com Alguns Valores da Literatura	83
IV.5.	Comparação das Bandas da β-CoPc(A), Obtidas Através de Espectros, com Alguns Valores da Literatura	83
IV.6.	Comparação das Bandas da β-CoPc(A), Obtidas Através de Espectros, com os Valores da Literatura	84
IV.7.	Comparação das Bandas da β-ZnPc(A), Obtidas Através de Espectros, com os Valores da Literatura	85
IV.8.	Valores Usados nos Cálculos de Radioatividade	88

Pág.

IV.9. Informações sobre os Compostos Irradiados 90

IV.10. Parâmetros Usados nas Medidas das Atividades, no Analisador Philips PW-4631 98

IV.11. Parâmetros Usados nas Medidas da Atividade do Zinco -65 no Analisador da Hewlett Packard 5583-A 98

IV.12. Valores dos Parâmetros FWHM e Ho e da Energia de Resolução dos Analisadores da Hewlett Packard 5593A e da Philips PW-4631, Usados nas Contagens de ^{65}Zn ... 101

IV.13. Exemplo dos Cálculos da Porcentagem de Radionuclídeo Extraído de sua Respectiva Ftalocianina Metálica ... 106

IV.14. Exemplo dos Cálculos da Porcentagem de Radionuclídeo Extraído, pelo Método que Envolve Trituração do Composto Irradiado 107

IV.15. Exemplo do Cálculo de Retenção da Espécie Pai Após o Uso do Método da Trituração 110

V.1. Valores de Retenção Inicial Obtidos Usando-se o Método da Precipitação 114

V.2. Porcentagens de Radionuclídeos ^{60}Co ou ^{65}Zn Extraídos de suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "A", com Volumes Iguais de Solventes Orgânicos e Água (imiscíveis) 125

V.3. Porcentagens de Radionuclídeos ^{60}Co ou ^{65}Zn Extraídos de suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "A",

Pág.

com Volumes Iguais de Solvente Orgânico e Água (miscíveis) 126

V.4. Influência do Tempo de Refluxo na Extração, Usando-se o Método "A" e o Sistema de Refluxo 128

V.5. Influência do Meio Ácido ($HClO_4$) na Extração, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "A", com Tetracloreto de Carbono 130

V.6. Porcentagens de Radionuclídeos ^{60}Co ou ^{65}Zn Extraídos de suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) o Método "A", com Volumes Iguais de Solução Orgânica e $HClO_4$ (pH=1,6) 131

V.7. Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "B", com Solventes Orgânicos Imiscíveis em H_2O 133

V.8. Porcentagens de ^{60}Co e ^{65}Zn Extraídos de suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "B", com Solventes Orgânicos Miscíveis em Água 134

V.9. Porcentagens de ^{60}Co e ^{65}Zn Extraídos de suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C" com Água 136

V.10. Influência do Tempo de Refluxo na Extração de ^{60}Co Usando-se o Sistema de Refluxo e o Método "C", com Água 137

Pág.

V.11. Influência da Temperatura na Extração de ^{60}Co, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C" com Água 138

V.12. Influência do Meio Básico na Extração de Radionuclídeos, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C" 140

V.13. Porcentagens de Radionuclídeos, ^{60}Co e ^{65}Zn, Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas), o Método "C" e Soluções a pH=1,6 142

V.14. Influência da Variação do Meio Ácido ($HClO_4$) na Extração das Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C" 143

V.15. Influência do Tempo de Refluxo na Extração dos Radionuclídeos ^{60}Co e ^{65}Zn, Usando-se o Método "C", com Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 para a α-CoPc(a) e α-CoPc(b) e a pH=1,0 para a α-ZnPc(a) 148

V.16. Influência do Meio Ácido $HClO_4$ na Extração, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com Agitação e sem Aquecimento 152

V.17. Influência da Temperatura na Extração, Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) e o Método "C", com Meio Ácido $HClO_4$ a pH=1,0 154

V.18. Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "D" com Soluções de EDTA 157

Pág.

V.19. Porcentagem de ^{60}Co Extraído, Usando-se o Sistema Inicial de Passagem Contínua do Solvente, com Meio Neutro e Temperatura de 120°C 159

V.20. Porcentagem de ^{60}Co Extraído, Usando-se o Sistema Inicial de Passagem Contínua de Solvente, com Variação de Temperatura 160

V.21. Medidas da Temperatura no Interior do Sistema Aperfeiçoado de Extração em Função do Tempo 162

V.22. Porcentagens de Radionuclídeos Extraídos Usando-se o Sistema Aperfeiçoado, com Meio Ácido ($HClO_4$), Variando-se a Temperatura de Extração 165

V.23. Porcentagem de ^{60}Co Extraído, Usando-se o Sistema Aperfeiçoado, Temperatura de 100°C, com Várias Proporções de N-Butilamina 167

V.24. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema Aperfeiçoado de Passagem Contínua do Solvente, com Meio Ácido ($HClO_4$) a pH=1,0 e com Variação Linear da Temperatura 169

V.25. Porcentagem de Radionuclídeos, ^{60}Co e ^{65}Zn, Extraídos de suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, com Tratamento Prévio e Extração com Sistema de Refluxo 177

V.26. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da β-ZnPc(A) Depois de Trituração Prévia, Dissolução do Composto Auxiliar e Extração da Metaloftalocianina 180

Pág.

V.27. Porcentagens de Radionuclídeos Extraídos das Formas α e β das Metaloftalocianinas, após Trituração com NaCl (20 min) e Dissolução do Composto Auxiliar ... 183

V.28. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído com Variação do Tempo de Trituração e Usando-se Trituração a Seco com NaCl e Dissolução do Composto Auxiliar com H_2O 184

V.29. Porcentagens de Radionuclídeos Extraídos das Ftalocianinas Metálicas, Variando-se o Composto Auxiliar de Trituração (20 min) e Usando-se H_2O para Lavagem 187

V.30. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído, Variando-se o Composto Auxiliar de Trituração e Usando-se Álcool Etílico como Solvente de Dissolução 189

V.31. Retenção de Espécie Pai nas Ftalocianinas Metálicas, Após Aplicação da Trituração Prévia com Sacarose, Acoplada a Dissolução do Composto Auxiliar 190

VI.1. Dados para Curva de Calibração do Co^{2+} (método colorimétrico) 194

VI.2. Valores das Contagens do Padrão de ^{60}Co Feitas Fora do Poço de Contagem 200

VI.3. Valor da Contagem do Padrão Secundário Feita no Interior do Poço de Contagem 200

VI.4. Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Cobalto Presente nas Soluções de α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$ (2 horas), Variando o pH do Meio (determinação da massa pelo método colorimétrico) 205

Pág.

VI.12. Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Zinco Presente nas Soluções de Dissolução (H_2O) da ZnPc Triturada com Composto Auxiliar 213

VI.13. Quantidade Total de Cobalto e Zinco Presentes nas Soluções Extraídas de suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas não Irradiadas 215

VII.1. Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método"C", e Meio Ácido de $HClO_4$, a pH=1,6 220

VII.2. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$, a pH=1,0 221

VII.3. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-CoPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Neutro 222

VII.4. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da β-CoPc(A), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 223

VII.5. Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Soluções Extraídas da β-CoPc(A) e da β-ZnPc(A), Usando-se o Método da Trituração com Sacarose (20 minutos) na Presença de CCl_4 e Dissolução em Água 225

Pág.

VII.6. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-CoPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 227

VII.7. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,0 228

VII.8. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da β-CoPc(A), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 229

VII.9. Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Soluções Extraídas da β-CoPc(A) e da β-ZnPc(A), Usando-se o Método da Trituração com Sacarose (20 minutos) na Presença de CCl_4 e Dissolução em Água 230

VII.10. Comportamentos em Colunas com Resina Aniônica das Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 232

VII.11. Comportamento em Coluna com Resina Aniônica da Solução Extraída da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,0 233

VII.12. Comportamentos em Colunas com Resina Aniônica das Soluções Extraídas da β-CoPc(A) e β-ZnPc(A), Usando-se o Método da Trituração com Sacarose, (20 minu-

Pág.

tos) na Presença de CCl_4 e Dissolução em Água..... 234

VII.13. Comportamento da Solução de $^{57}Co^{2+}$ em Coluna com Resina Catiônica 236

VII.14. Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Misturas de $^{57}Co^{2+}$ com Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 237

VII.15. Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Misturas de $^{57}Co^{2+}$ com Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 ... 238

VII.16. Resultados das Análises pelo Método da Corrente de H_2S, Usando-se Amostras de $Zn(NO_3)_2$ 10^{-3}M. 250

VIII.1. Comparação dos Rendimentos e Fatores de Enriquecimento dos Radionuclídeos ^{60}Co e ^{65}Zn Obtidos Através dos Métodos Desenvolvidos Neste Trabalho 257

VIII.2. Porcentagem de Radionuclídeo Extraído das Ftalocianinas Metálicas pelo Método da Trituração Acoplado a Dissolução 267

ÍNDICE DE FIGURAS

Pág.

I.1. Ativação e Desexcitação de um Núcleo com Emissão de um Único Fóton γ de Captura. 4

I.2. Desexcitação Nuclear pelo Processo de Transição Isomérica do Núcleo de ^{60m}Co. 6

I.3. Representação Esquemática de uma Cascata de Lacunas no Xe 8

I.4. Transferência de Energia do Átomo de Recuo por Colisão Unidimensional 11

I.5. Transferência de Energia do Átomo de Recuo por Colisão com um Arranjo Bidimensional de Átomos Densamente Empacotados 12

I.6. Esquema de uma Região de um Cristal Após Transferência de Energia do Átomo de Recuo para o Retículo .. 13

I.7. Esquema de uma Região de um Cristal Mostrando a Formação de um Buraco e o Aprisionamento de um Elétron 15

I.8. Esquema de Regiões de um Cristal Mostrando a Formação de Vacâncias Catiônicas e Aniônicas 16

I.9. Esquema do Modelo de Três Domínios 21

I.10. Curva Típica de um Recozimento Isotérmico, em Duas Temperaturas Diferentes: T_1 e T_2 22

I.11. Curva Típica de um Recozimento Isócrono 23

II.1. Estrutura da Molécula de Ftalocianina Metálica 42

Pág.

II.2. Forma Comum de Cela Unitária de Cristais Monoclínicos, com Representação das Posições das Moléculas de Ftalocianinas Nestes Cristais..... 43

II.3. Arranjo Molecular dos Cristais da CuPc na Forma α e β 46

II.4. Arranjo Molecular dos Cristais da CuPc na forma α e β 47

II.5. Diagrama de Projeção Mostrando: a) Orientação Relativa dos Anéis de CuPc; b) Contatos Intermoleculares da β-CuPc e da α-ZnPc 49

IV.1. Espectro Visível da Substância Amarela Desprendida na Sublimação da CoPc 69

IV.2. Espectro Visível da Solução Verde, Obtida Após Refluxo da CoPc Purificada com MeOH 69

IV.3. Esquema de Preparação da Forma α das Ftalocianinas Metálicas 74

IV.4. Espectro I.V. da α-CoPc(a), Usando-se Janela de KBr 77

IV.5. Espectro I.V. da α-CoPc(b), Usando-se Janela de KBr 78

IV.6. Espectro I.V. da α-ZnPc(a), Usando-se Janela de KBr 79

IV.7. Espectro I.V. da β-CoPc(A), Usando-se Janela de KBr 80

IV.8. Espectro I.V. da β-ZnPc(A), Usando-se Janela de KBr 81

IV.9. Espectro I.V. da α-CoPc(b), Usando-se Pastilha de KBr 82

Pág.

IV.10. Esquema de Desintegração do ^{60}Co..... 92

IV.11. Esquema de Desintegração do ^{65}Zn 94

IV.12. Espectro de Altura de Pulso do ^{60}Co, Obtido com o Analisador Gama, Monocanal, Philips, PW-4631 95

IV.13. Espectro de Altura de Pulso do ^{65}Zn, Obtido com o Analisador Gama, Monocanal, Philips, PW-4631 96

IV.14. Espectro de Altura de Pulso do ^{65}Zn, Obtido com o Analisador Gama, Monocanal, Hewlett-Packard 5583-A. 97

IV.15. Curva da Distribuição Diferencial de Altura de Pulso para uma Radiação de uma Única Energia 100

IV.16. Influência na Resposta do Detector, dos Materiais ao Redor dele. As Linhas Pontilhadas Representam o Espectro Esperado..... 100

IV.17. Eventos Típicos que Contribuem para a Produção de Picos "Backscattering" e Fótons de Aniquilação em um Detector de NaI(Tl), com um Castelo de Chumbo .. 103

IV.18. Produção dos Fótons de Espalhamento Compton 103

V.1. Esquema do Método de Precipitação 112

V.2. Esquema do Sistema de Refluxo 115

V.3. Esquema do Sistema de Filtração Sob Pressão 117

V.4. Sistema Inicial de Extração Por Passagem Contínua do Solvente 118

V.5. Parte Interna do Sistema Aperfeiçoado de Extração por Passagem Contínua do Solvente 120

Pág.

V.6. Parte Interna do Cilindro de Teflon, Usado no Sistema Aperfeiçoado de Extração por Passagem Contínua do Solvente 121

V.7. Esquema Geral do Método de Extração 123

V.8. Quantidade de Cobalto-60 Extraído da α-CoPc(a) com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "A" e o Sistema de Refluxo 129

V.9. Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(a) Variando-se o pH do Meio de Extração, Ajustado com $HClO_4$, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) 144

V.10. Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(b) Variando-se o pH do Meio de Extração, Ajustado com $HClO_4$, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) 145

V.11. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a) Variando-se o pH do Meio de Extração, Ajustado com $HClO_4$, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas). 146

V.12. Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(a) Com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 149

V.13. Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(b) Com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 150

V.14. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a) Com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,0 151

Pág.

V.15. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a) com Variação de Temperatura, Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) e o Método "C", com Solução de $HClO_4$ a pH=1,0 155

V.16. Temperatura no Interior do Sistema Aperfeiçoado de Extração em Função do Tempo de Imersão 163

V.17. Variação Linear da Temperatura, Usando-se o Sistema Aperfeiçoado de Extração por Passagem Contínua do Solvente com a α-ZnPc(a) e Meio Ácido ($HClO_4$) a pH=1,0 171

V.18. Esquema da Trituração Prévia das Amostras de Ftalocianinas Metálicas 173

V.19. Esquema do Sistema de Filtração da Millipore, Tipo Analítico (13 mm). 174

V.20. Esquema da Extração Após Tratamento Prévio 176

V.21. Esquema do Método Aperfeiçoado de Trituração Prévia e Dissolução de Composto Auxiliar 181

V.22. Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da β-ZnPc(A) com Variação do Tempo de Trituração e Usando-se Trituração a Seco com NaCl e Dissolução do Composto Auxiliar com H_2O 185

VI.1. Curva de Calibração do Método Colorimétrico para as Amostras Contendo Co^{2+} 195

VI.2. Curva de Calibração do Método de Absorção Atômica para as Amostras Contendo Co^{2+} 197

Pág.

VI.3. Curva de Calibração do Método de Absorção Atômica para as Amostras Contendo Zn^{2+} 198

VII.1. Esquema de Método de Separação por Cromatografia de Troca Iônica 217

VII.2. Esquema de Torneira da Coluna Cromatográfica 218

VII.3. Espectro Visível da Solução de $CoCl_2$ 10^{-2}M Complexada com α-Nitroso β-Naftol 241

VII.4. Espectro Ultra-Violeta da Solução de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 10^{-2}M Complexada com Ditizona 242

VII.5. Espectro Visível das Soluções: a) Referência 1 (Co^{2+} + H_2O); b) Resultante da Eluição do Co^{2+} com H_2O, em Coluna com Resina Catiônica AG 50W-X8 243

VII.6. Espectro Visível das Soluções: a) Referência 2 (Co^{2+} + NaCl 1M); b) Resultante da Eluição do Co^{2+} com NaCl 1M em Coluna com Resina Catiônica AG 50W-X8 244

VII.7. Espectro Visível das Soluções: a) Referência 3 (Co^{2+} + $CaCl_2$ 1M); b) Resultante da Eluição do Co^{2+} com $CaCl_2$ 1M, em Coluna em Resina Catiônica AG 50W-X8 245

VII.8. Espectro Ultra-Violeta das Soluções: a) Referência 1 (Zn^{2+} + H_2O); b) Resultante da Eluição do Zn^{2+} com H_2O, em Coluna com Resina Catiônica AG 50W-X8 . 246

VII.9. Espectro Ultra-Violeta das Soluções: a) Referência 2 (Zn^{2+} + NaCl 1M); b) Resultante da Eluição do Zn^{2+} com NaCl 1M, em Coluna com Resina Catiônica AG 50W-X8 247

Pág.

VII. 10. Esquema do Sistema Fechado para a Produção de H_2S 249

R E S U M O

"OBTENÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE FTALOCIANINAS METÁLICAS IRRADIADAS"

As ftalocianinas de cobalto e zinco, CoPc e ZnPc, foram irradiadas com nêutrons térmicos para estudo da obtenção de radionuclídeos por reações Szilard-Chalmers. As formas polimórficas, α e β, das ftalocianinas metálicas foram submetidas a extração com solventes orgânicos, soluções aquosas, ácidas, básicas e neutras, e misturas de solventes orgânicos com soluções aquosas. Sistemas de extração sob refluxo e sob passagem contínua de solvente foram utilizados. Em todos os casos, os rendimentos foram estudados em função dos solventes, do tempo e/ou temperatura de extração. A melhor extração para as formas α foi obtida ao refluxar-se a α-CoPc por 2 horas, com solução aquosa de $HClO_4$ (pH=1,6) e a α-ZnPc por 1 hora, com $HClO_4$ (pH=1,0). Os rendimentos foram de aproximadamente 75% de radiocobalto e 74% de radiozinco. Não foram obtidos rendimentos razoáveis com as β-MPc.

Para as formas β das MPc, foi utilizado o método da trituração, por tempo determinado, com um composto sólido auxiliar (na presença ou não de um solvente cristalizante, CCl_4), seguido de extração sob refluxo, ou de lavagens sucessivas com um solvente do composto auxiliar. Usando como composto auxiliar o NaCl foi determinado que 20 minutos é o tempo adequado para extração com o método de lavagens sucessivas. Outros compostos auxiliares foram testados, sendo o melhor, a sacarose. Este método de lavagens sucessivas, além de ser simples, é aplicável à ambas as formas α e β, com obtenção de altos rendimentos: α-CoPc (87%), α-ZnPc (84%),

β-CoPc (74%) e β-ZnPc (74%).

Para avaliar a eficiência do processo Szilard-Chalmers na produção de cobalto-60 e zinco-65, a partir da CoPc e ZnPc respectivamente, as quantidades totais de cobalto e zinco presentes nas soluções extraídas foram determinadas por espectrofotometria de absorção atômica e o fator de enriquecimento foi calculado. Os fatores máximos observados foram 215,6 para o radiocobalto e 188,1 para o radiozinco.

Análises por Cromatografia de Troca Iônica seguida por Espectrofotometria UV ou Visível, mostraram que as espécies extraídas da CoPc e ZnPc foram Co^{2+} e Zn^{2+}, respectivamente.

Com base nos comportamentos das formas α e β da CoPc e ZnPc na extração, propõe-se um mecanismo para o processo de extração.

A B S T R A C T

"OBTAINING RADIONUCLIDES FROM IRRADIATED METALLOPHTHALOCYANINES"

Cobalt and zinc phthalocyanines, CoPc and ZnPc, were irradiated with thermal neutrons to study methods of producing radionuclides using the Szilard-Chalmers reaction. Both the α and β polymorphic forms of the metallophthalocyanines, MPc, were subjected to extraction by pure organic solvents, acidic, basic and neutral aqueous solutions and various mixtures of these. The extractions were carried out under reflux or using a system permitting continuous solvent passage. The yields were studied as a function of solvent, of extraction time and/or extraction temperature. The best extractions for the α forms were obtained by refluxing α-CoPc for two hours in aqueous $HClO_4$ (pH 1.6) and by refluxing α-ZnPc for one hour in aqueous $HClO_4$ (pH 1.0). Maximum yields were 75% for radiocobalt and 74% for radiozinc. No significant extraction was observed with the β-MPc with these methods.

Extraction from the β forms occurred after grinding the MPc with an auxiliary solid compound (in the presence or absence of a crystallizing solvent, CCl_4), followed by a refluxing extraction or by successive washings with a solvent to eliminate the auxiliary compound. When NaCl was used as the auxiliary compound, twenty minutes was the optimum grinding time. Other auxiliary compounds were tested and the best was found to be sucrose. The method using successive washings is simple and results in high yields for both the α and β forms: (α-CoPc, 87%; α-ZnPc, 84%; β-CoPc, 74% and β-ZnPc, 74%).

The efficiency of the Szilard-Chalmers process for the

production of cobalt-60 and zinc-65 from CoPc and ZnPc, respectively, was obtained by determining the total quantity of cobalt or zinc present in the extraction solutions by atomic absorption spectroscopy, followed by calculating the enrichment factor. The best observed enrichment factors were (215,6 for radiocobalt and 188,1 for radiozinc).

Analysis by ion-exchange chromatography followed by UV or visible spectrophotometry, showed that the species extracted from CoPc and from ZnPc were Co^{2+} and Zn^{2+}, respectively.

Based on the behavior of the α and β forms of CoPc and ZnPc in these extraction processes, a mechanism for the process is proposed.

GLOSSÁRIO DE TERMOS

Atividade de um Radionuclídeo é a sua velocidade de decaimento, descrita pela lei fundamental de decaimento radioativo:

$$\frac{dN}{dt} = - \lambda N$$

onde N é o número de núcleos radioativos, λ é a constante de decaimento do radionuclídeo ($\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ e $t_{1/2}$ é a meia-vida)

Atividade Específica é a razão entre a quantidade de atividade de um radionuclídeo e a massa total deste elemento (os isótopos ativos + inativos) presentes em uma amostra.

Átomos Quentes é a denominação que se dá a átomos que se encontram em estado de alta energia cinética e/ou potencial, independente do processo de ativação. A ativação nuclear é apenas um dos vários métodos que se dispõe para a produção destes átomos energéticos.

Átomo de Recuo é o átomo que sofreu o processo de ativação e, como resultado da formação do núcleo composto e sua subsequente desexcitação, fica em estado de alta energia cinética.

Curie é uma das unidades de medida de radioatividade, ou seja, está relacionado ao número de desintegrações por segundo, de uma fonte radioativa. Um Curie (1 Ci) é igual a $3,7 \times 10^{10}$ desintegrações por segundo. Os submúltiplos desta unidade (mCi e uCi) são mais usados em radioquímica. A unidade Curie está sendo gradualmente substituída pelo seu equivalente em unidades SI que é o becquerel (Bq) e seus submúltiplos kBq e MBq. A conversão de Bq em Ci e vice-versa é feita considerando que 1 Bq = $2,703 \times 10^{-11}$ Ci.

Desmetalização é a substituição do átomo metálico de uma molécula por prótons ácidos.

Dose Absorvida é a energia (de qualquer tipo de radiação) absorvida por unidade de massa do absorvedor. A unidade da dose absorvida é o Rad (Radiation Absorved Dose) definido como 100 ergs/g. Contudo, ela está sendo substituída pelo seu equivalente em unidades SI, que é o Gray (Gy), definido como 1 Joule/kilograma de energia absorvida, ou seja, 1 Gy = 100 Rad.

Efeito Canal é o fenômeno pelo qual um átomo se desloca entre duas fileiras paralelas de átomos de um sólido, podendo percorrer longas distâncias sem sofrer colisão que o retarde significativamente.

Estado Metaestável é o estado energético em que um radionuclídeo permanece, desde frações de segundos até vários anos, antes de passar para um estado mais estável pelo processo de transição isomérica.

Excitons são regiões localizadas de excitação eletrônica em um cristal molecular causada pela remoção de um elétron da banda de valência. Estes excitons migram e depositam sua energia em um lugar de defeito tal como átomo de recuo ou dopante.

Fator de Enriquecimento é a razão entre a atividade específica de um radionuclídeo após separação, e a atividade específica observada sem qualquer tipo de separação.

Isótopos são nuclídeos que têm o mesmo número atômico, porém diferente número de massa.

Lacuna é considerada como a ausência de elétrons na camada interna do átomo, que além de ficar com alta energia potencial, torna-se um íon.

Meia-Vida é o tempo necessário para que o número de radionuclídeos de uma determinada substância radioativa se reduza à metade, por decaimento espontâneo.

Nêutrons Rápidos são nêutrons com energia cinética da ordem de 15 MeV, ou mais.

Nêutrons Térmicos são nêutrons com energia cinética correspondente ao equilíbrio térmico com os átomos do meio ambiente (a energia média é ~0,025 eV).

Nuclídeo é uma espécie nuclearmente definida, ou seja, com um dado número de prótons e nêutrons no núcleo.

Radionuclídeo é uma espécie nuclear que possui qualquer tipo de atividade de decaimento.

Radioisótopos são os nuclídeos de mesmo número atômico que são radioativos.

Radiometal é qualquer tipo de isótopo do metal que apresenta atividade nuclear. Também foi usado, no texto, radiocobalto e radiozinco, sempre com referência, respectivamente, ao ^{60}Co e ^{65}Zn.

Rendimento é a porcentagem de radionuclídeo que pode ser separado do composto irradiado.

Resfriamento do Átomo de Recuo é o processo através do qual o átomo de recuo perde a sua energia cinética e/ou potencial, até ficar retido intersticialmente, no retículo cristalino, pronto para sofrer reações posteriores, se ativado adequadamente.

Retenção é a porcentagem de espécies quimicamente indistinguíveis do composto pai, contendo o radionuclídeo.

Retenção Inicial é a quantidade de átomos de recuo encontrados sob a mesma forma química do composto pai, após dissolução de um sólido irradiado que tenha sido submetido a uma perturbação mínima antes de sua análise.

Termalização do Átomo de Recuo é o mesmo que resfriamento do átomo de recuo.

Vacância é considerada como a ausência de íons num dos pontos de uma rede cristalina.

CAPÍTULO I - INTRODUÇÃO

1. PRODUÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS ATRAVÉS DE REAÇÕES NUCLEARES

Em 1934, Fermi e colaboradores (1) descobriram que era possível preparar diversos radionuclídeos artificiais irradiando-se elementos químicos com nêutrons. Entretanto os átomos radioativos formados eram isótopos dos átomos alvos e, devido a isso, difíceis de serem separados.

O interesse por um método que permitisse isolar os radioisótopos, fez com que Szilard-Chalmers (2) irradiassem um composto ao invés de um elemento químico. Eles esperavam que os átomos radioativos produzidos por irradiação neutrônica quebrariam as suas ligações químicas com a molécula inicial e consequentemente seriam separados quimicamente. Com este intuito, eles irradiaram o iodeto de etila com nêutrons térmicos e verificaram que uma quantidade considerável de ^{128}I, formado pela reação nuclear ^{127}I (n,γ) ^{128}I, podia ser separada por uma extração simples em fase aquosa, onde o ^{128}I estaria sob a forma de iodeto ($^{128}I^-$), isto é, na forma inorgânica.

Em 1935, Fermi e colaboradores (3) explicaram os resultados obtidos por Szilard-Chalmers, considerando a emissão de raios gama pelos núcleos após a captura de nêutrons térmicos. Com a emissão de um raio gama e, pela conservação da quantidade de movimento, o núcleo emissor sofre um recuo, podendo com isto romper as ligações químicas entre ele e a estrutura na qual se encontra ligado. Os átomos radioativos livres teriam propriedades químicas diferentes das outras espécies do sistema e, possivelmente, seriam separados.

A partir disso, a aplicação dos processos de produção de radionuclídeos teve uma evolução considerável, especialmente nos casos onde a transformação nuclear, provocada por reações do tipo (n,γ),(γ,n) e $(n,2n)$, não causam mudanças no número atômico

do átomo reagente (4).

Dentre estas reações, as mais importantes são aquelas que sucedem o processo (n,γ), conhecidas genericamente como reações Szilard-Chalmers. Elas, além de permitirem a produção de radionuclídeos com atividades específicas úteis para as pesquisas científicas, produzem átomos ativados em estados químicos diferentes dos átomos inativos presentes no alvo, sendo assim, suceptíveis de separação.

O processo Szilard-Chalmers constitui-se em uma aplicação prática de uma área importante da química nuclear, denominada Química dos Átomos Quentes, atualmente mais formalmente chamada Consequências Químicas das Transformações Nucleares. Este campo visa o estudo dos efeitos químicos associados à transformações nucleares, (n,γ), (n,2n), etc. As reações químicas, geradas pelas transformações nucleares, envolvem átomos de alta energia cinética, os chamados "átomos quentes", e ocorrem num domínio de energia muito diferente daquele das reações convencionais.

Os radionuclídeos, cobalto-60 (^{60}Co) e zinco-65 (^{65}Zn), utilizados no desenvolvimento experimental desta tese, foram produzidos por reações Szilard-Chalmers.

A seguir serão descritas algumas proposições básicas para melhor compreensão dos trabalhos práticos desenvolvidos por nós. Uma revisão mais completa a respeito da Química dos Átomos Quentes pode ser encontrada na literatura (5-9).

2. CAPTURA DE NÊUTRON TÉRMICO POR UM NÚCLEO - ATIVAÇÃO E DESATIVAÇÃO

Quando um núcleo de um átomo, $^{A}_{Z}X$, onde A é a massa atômica e Z é o número atômico, captura um nêutron térmico forma-se

um núcleo composto excitado, $|^{A+1}_{Z}X|^{\ddagger}$ ($\ddagger$ excitado), que pode ser representado através da equação química:

$$^{A}_{Z}X + ^{1}_{0}n \longrightarrow |^{A+1}_{Z}A|^{\ddagger} \qquad (I.1)$$

Este núcleo composto permanece no estado excitado por um intervalo de tempo normalmente inferior a 10^{-18}s, quando então se desexcita por meio de vários processos (9), dos quais somente a Emissão Gama, a Transição Isomérica e a Conversão Interna com Cascata Auger são de interesse neste trabalho.

2.1. Emissão Gama - A Reação (n,γ)

No caso mais simples, o núcleo composto excitado ao capturar um nêutron emite um único raio gama, denominado fóton gama de captura.

$$|^{A+1}_{Z}X|^{\ddagger} \longrightarrow ^{A+1}_{Z}X + \gamma \qquad (I.2)$$

e sofre um impulso, ou seja um recuo, com quantidade de movimento igual à do fóton e na direção oposta, figura I.1. Esta quantidade de movimento é tal que:

$$P = \frac{E_\gamma}{c} \qquad (I.3)$$

onde E_γ é a energia do fóton γ e c é a velocidade da luz.

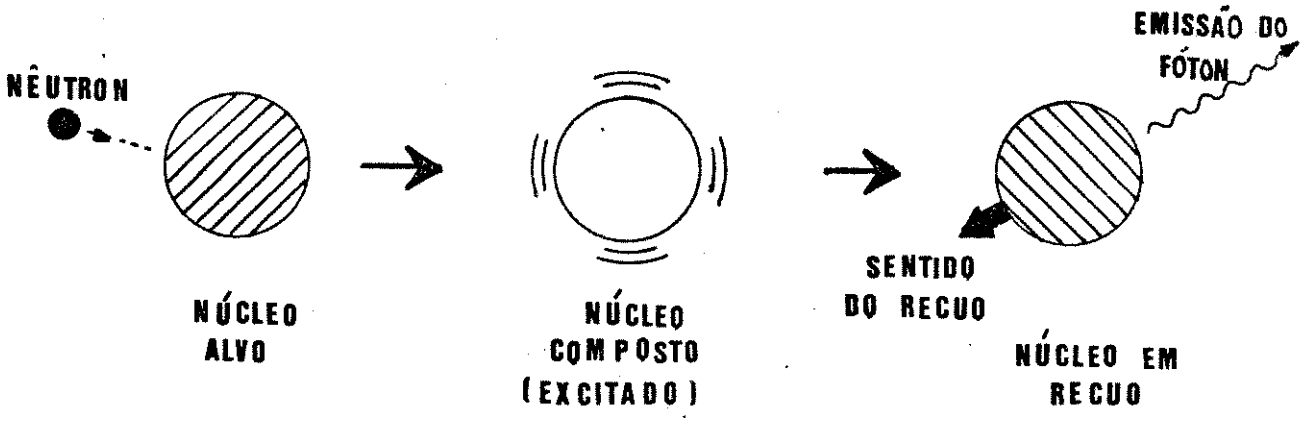


Figura I.1 - Ativação e Desexcitação de um Núcleo com Emissão de um Único Fóton γ de Captura.

Pela lei da Conservação da Quantidade de Movimento deduz-se que a energia de recuo, E_r, do núcleo emissor é:

$$E_r = \frac{Ma.v^2}{2} = \frac{P^2}{2Ma} = \frac{E_\gamma{}^2}{2Mac^2} \qquad (I.4)$$

Expressando-se E_γ, em MeV, Ma, a massa atômica do alvo, em unidades de massa atômica (u.m.a.) e a E_r em elétrons-volts (eV) tem-se:

$$E_r = \frac{536.E_\gamma{}^2}{Ma} \qquad (I.5)$$

A energia média dos fótons gamas é de 7,6 MeV para o átomo de zinco-65 (^{65}Zn) e de 6,2 MeV para o átomo de cobalto-60 (^{60}Co) e as massas atômicas do alvo são respectivamente, 64 u.m.a. e 59 u.m.a. Então, nestes casos as energias de recuo serão 477 eV para o ^{65}Zn e de 351 eV para o ^{60}Co (10). Estas energias são tão grandes, com

relação às energias das ligações químicas, comumente situadas entre 2 e 6 eV, que se espera o rompimento de praticamente todas as ligações químicas das moléculas envolvidas no processo nuclear (6) e que o átomo quente se projete no ambiente que o rodeia, provocando várias perturbações no sistema.

Entretanto, o núcleo composto geralmente desexcita-se emitindo vários fótons γ em cascatas, ao invés de um único fóton γ de energia máxima. Assim, o recuo real sofrido por um átomo é controlado pelas energias e orientações relativas de um certo número de fótons emitidos. Estas energias e direções dos fótons γ, podem ser tais de modo que o impulso de uma emissão cancele o de outra, parcialmente ou totalmente, conduzindo, neste caso, à não-ruptura da ligação química do átomo que captura o nêutron (11). Contudo, vários estudos demonstram que a porcentagem de ligações químicas não rompidas devido a este fator é desprezível (12).

2.2. Transição Isomérica

O núcleo produzido por uma transformação nuclear pode desexcitar-se até um estado metaestável, cuja meia-vida pode variar desde frações de segundo até vários anos. O núcleo no estado metaestável decai para o estado fundamental em uma ou mais etapas, liberando a diferença de energia por um processo denominado transição isomérica (T.I.). A transição isomérica pode ocorrer por emissão gama ou por conversão interna. Um exemplo conhecido deste fenômeno é o par ^{60m}Co e ^{60g}Co cujo T.I. está representada na figura I.2.

Neste caso é emitido um fóton γ de 58,6 keV, isto é, de energia igual à diferença entre o nível metaestável e o nível fundamental. Substituindo-se a energia do fóton γ do ^{60m}Co na equação (I.5), tem-se uma energia de recuo de 0,031 eV. Portanto o

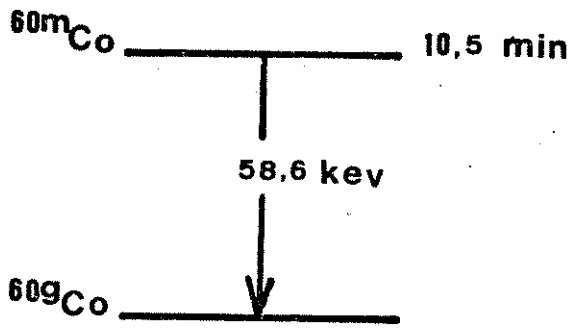


Figura I.2 - Desexcitação Nuclear pelo Processo de Transição Isomérica do Núcleo de ^{60m}Co.

recuo causado pelo fóton γ emitido pelo ^{60m}Co ao sofrer uma transição isomérica, não é suficiente para provocar rompimentos de ligações. Por isto, a importância da transição isomérica para o ^{60}Co, no que diz respeito à alterações do meio, restringe-se à possibilidade de gerar uma conversão interna.

2.3. Conversão Interna com Cascata Auger

O núcleo composto excitado, originado por uma transformação nuclear, pode transferir a sua energia de excitação diretamente a um elétron orbital da camada K ou L, por um processo denominado conversão interna.

Além de ocorrer durante a desexcitação do núcleo, a conversão interna também pode originar-se durante uma transição isomérica, o que acontece com maior probabilidade.

O resultado da conversão interna é que o elétron é expulso do átomo com uma energia cinética igual à da excitação nuclear, diminuída da energia de ligação do elétron ao núcleo. A

perda de um elétron cria uma lacuna na camada interna do átomo, que além de ficar com alta energia potencial, torna-se um íon com carga unitária positiva. Para diminuir a energia potencial do sistema ocorre um rápido reajuste eletrônico (em 10^{-17} - 10^{-15}s) por emissão de raio-X e/ou pelo chamado processo Auger.

A lacuna formada pelo processo de conversão interna pode ser preenchida por um elétron de um nível mais externo, criando assim uma outra lacuna. A diferença de energia de ligação deste elétron, que mudou de nível eletrônico, pode ser emitido pelo átomo na forma de raio-X, ou pode ser transferida para um outro elétron do seu nível original ou mais externo, o qual, sendo também expelido resultará na formação de um íon de carga atômica +2. Este fenômeno é denominado Processo Auger ou Efeito Auger. Estes processos Auger sucessivos foram denominados por Pleasonton e Snell de "Cascatas de Lacunas" e eles prosseguem através do átomo até que as lacunas fiquem na camada de valência. O resultado final das cascatas de lacunas, dependendo do tamanho do átomo, é a criação de um íon altamente carregado. A figura I.3 mostra um exemplo de ionização interna de um átomo, induzida pelo processo Auger, iniciada pela conversão interna na camada K de um átomo de xenônio (Xe). Experimentalmente é encontrado uma carga média de +8 para o Xe devido a uma lacuna na camada K; contudo, íons de Xe com carga tão alta como +22 têm sido medidos, bem como íons de carga +1, resultante de emissões sucessivas de raio-X.

Nos sólidos, os cátions Auger com carga muito alta tem uma meia-vida curta, pois, rapidamente eles são parcialmente ou totalmente neutralizados, por transferência de elétrons de moléculas vizinhas. A consequência disto é que o cátion, capturador de elétrons, se transforma em um átomo ou tem a sua carga eletrônica positiva diminuída. Em ambos os casos, surgem em torno dele, ou-

tras espécies catiônicas, as quais sofrem repulsões eletrostáticas.

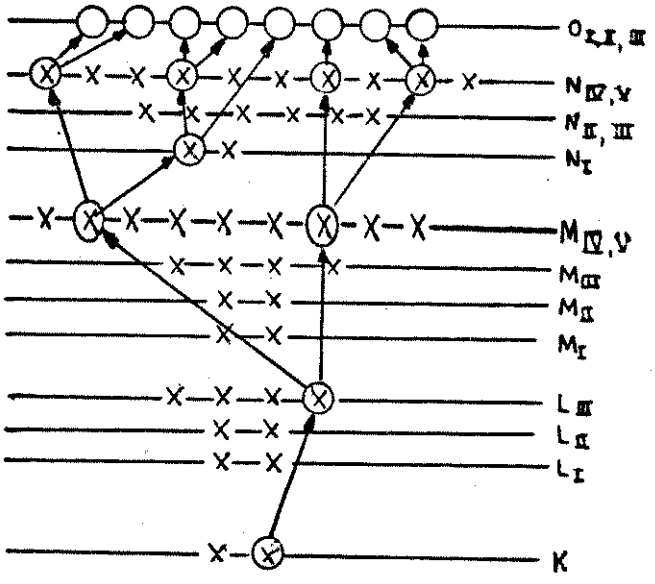


Figura I.3 - Representação Esquemática de uma Cascata de Lacunas no Xe.
x = elétrons, ◯ = lacunas, ⊗ lacunas que foram subsequentemente preenchidas.

Além disso, nos sólidos, os percursos dos elétrons Auger não são longos, de modo que alguns deles podem retornar, via atração coulômbica, e neutralizar parte da estrutura multicatiônica. Se os elétrons Auger não retornam à sua origem, eles reagem com moléculas do sistema, produzindo ânions, que também podem neu

tralizar as espécies positivas que se encontram ao seu redor, contribuindo ainda mais para diminuição da densidade de carga positiva na região (9).

O resultado final das cascatas Auger em sistemas sólidos é que quantidades consideráveis do composto pai original, ou sobrevivem intactas ou são reconstituídas rapidamente, por uma redistribuição eletrônica.

3. COMPORTAMENTO DO ÁTOMO DE RECUO EM SISTEMAS SÓLIDOS

A energia de recuo que um átomo adquire, após capturar um nêutron térmico, é bastante elevada. Parte desta energia é utilizada para a translação da molécula, e o restante para a ruptura das ligações químicas (12).

O átomo de recuo possuindo uma energia cinética elevadíssima, deve primeiramente perder parte desta energia, ou seja, sofrer um resfriamento, antes de reagir com as espécies do meio. O modo de dissipação de energia depende grandemente do meio no qual o átomo de recuo se encontra.

Em sistemas sólidos, o átomo de recuo tende a perder a sua energia por meio de colisões elásticas e inelásticas com as espécies do meio, tornando-se energeticamente "frio". Durante esta dissipação de energia há várias modificações no meio em questão.

Nas colisões inelásticas, parte da energia translacional do átomo de recuo é transformada em energia de excitação eletrônica do átomo com o qual ele colide. Contudo, para que isto ocorra, a energia translacional do átomo de recuo deve ser superior a um limite mínimo necessário. Esta energia limite, acima da qual se produz excitação eletrônica do meio para um átomo de re

cuo, de massa 64 u.m.a. (átomo de Zn) ou de 59 u.m.a. (átomo de cobalto) é de respectivamente $2,9x10^4$ eV e $2,7x10^4$ eV. As energias de recuo dos radionuclídeos ^{60}Co e ^{65}Zn, como visto na secção 2.1 deste capítulo, são bem inferiores a estes valores de energia limite. Por isso, só será considerada neste texto a perda de energia por colisões elétricas com os átomos do meio.

Nas colisões elásticas, a transferência de energia obedece à lei da conservação da quantidade de movimento e da energia cinética. Existem várias possibilidades de dissipação de energia por meio de colisões elásticas, pois deve-se considerar diversos fatores, tais como as massas dos átomos que colidem, a estrutura cristalina e a possibilidade do choque ser frontal ou não. Em todos os casos, a dissipação de energia pode produzir vibração da rede cristalina, formação de defeitos intersticiais e vacância, ou colisões secundárias.

Supondo a colisão frontal de um átomo de recuo de alta energia, com uma fileira de átomos reticulares, o átomo que sofreu o impacto pode ou não se deslocar. Analisando-se o caso em que o átomo que recebe o choque não se desloca, tem-se duas considerações a fazer a respeito das massas. Na primeira, a massa do átomo de recuo é menor que a do átomo com o qual se choca. Então, o átomo de recuo tem sua trajetória invertida e pode retornar ao seu sítio original ou parar em uma posição intersticial. No segundo caso, o átomo de recuo tem massa igual ou superior ao átomo com o qual colide frontalmente. Como o átomo de recuo não tem energia suficiente para provocar deslocamento, e uma vez que ele não pode continuar a sua trajetória, ele ocupa posições intersticiais próximas ao átomo com que colide. Em ambos os casos, ocorre um aumen

to da energia potencial local, a qual é dissipada sob a forma de vibração da rede cristalina ou é propagada ao longo de uma cadeia de átomos densamente empacotados, (figura I.4), por meio de um processo denominado colisões focalizadas. A colisão focalizada é uma forma de transporte de energia sem transporte de matéria, podendo provocar a ejeção do último átomo da cadeia.

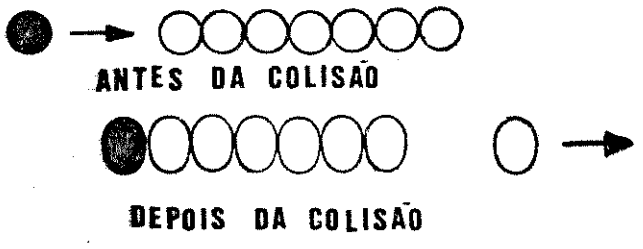


Figura I.4 - Transferência de Energia de Átomos de Recuo por Colisão Unidimensional.

No caso em que o átomo de recuo choca-se frontalmente com outro átomo com energia suficiente para deslocá-lo, tem-se a criação de uma vacância no ponto do impacto e uma elevação da energia potencial local. Se a massa do átomo de recuo é menor que a do átomo que sofreu a colisão, o átomo de recuo inverte o sentido de deslocamento e pode voltar à sua posição inicial, ou parar antes dela, localizando-se numa posição intersticial do retículo . Aqui, além de ambos os átomos continuarem dissipando as suas energias após o choque, através de colisões sucessivas até pararem em uma posição intersticial, eles também podem ser canalizados ao longo das fileiras paralelas dos átomos de retículo (Efeito Canal). Nesta canalização, há colisões com átomos do retículo, com um mínimo de transferência de energia até o choque final, depois de percursos que podem ser longos (até 100Å), com um defeito intersti

cial ou qualquer outro defeito cristalino, para a transferência de energia (13).

Se a massa do átomo de recuo for igual ou maior que a do átomo com o qual colide, o átomo de recuo continua a sua trajetória original, com menor velocidade, podendo se comportar como projétil primário. Desta maneira ele pode deslocar outros átomos, ou pode forçar a sua entrada em uma posição intersticial do cristal, provocando um adensamento e deslocamento da região. Neste caso, tem-se o que se chama de Crowdion Dinâmico, que transporta energia e matéria.

O átomo de recuo pode colidir com um arranjo bidimensional de átomos densamente empacotados, figura I.5. Neste caso, ele perde a maior parte da sua energia na colisão, provocando uma desordem no arranjo cristalino original (9).

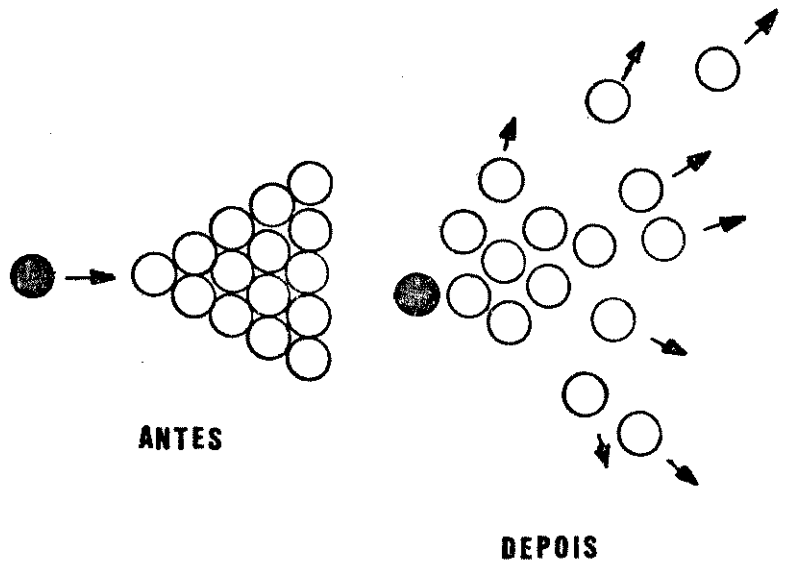


Figura I.5 - Transferência de Energia do Átomo de Recuo por Colisão com um Arranjo Bidimensional de Átomos Densamente Empacotados.

Quando o átomo de recuo (cor preta) choca-se não frontalmente com os átomos de uma rede cristalina, figura I.6, ele sofre uma deflexão de sua trajetória original, quer o outro átomo tenha ou não sido deslocada. Neste caso, o átomo de recuo desloca-se para fora do seu sítio de origem no retículo, deixando em seu lugar primitivo uma vacância. Possuindo alta energia de recuo, o átomo provoca várias colisões, até que sua energia é dissipada pela rede cristalina e ele fica em posição intersticial. Às vezes, tais colisões provocam o deslocamento de átomos da rede, os quais, se possuírem energia suficiente, iniciam outras cascatas de colisões, até se resfriarem.

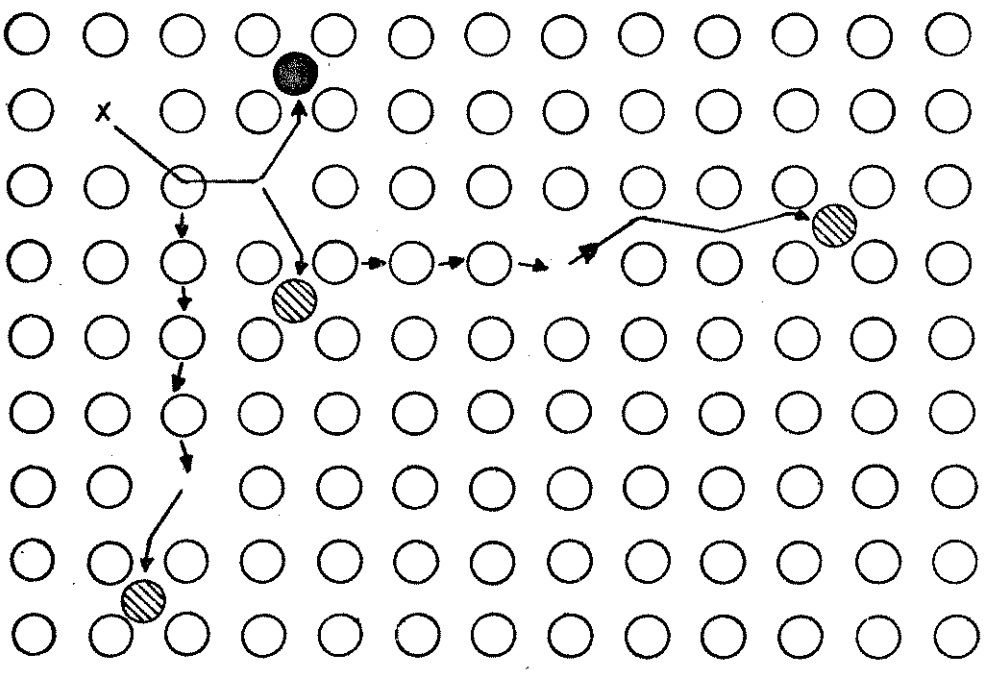


Figura I.6 - Esquema de uma Região de um Cristal Após Transferência de Energia do Átomo de recuo para o Retículo. X é a posição inicial do átomo que sofreu ativação e que, ao recuar, deixou uma vacância em seu lugar; ● é a posição intersticial do átomo de recuo após as colisões; ⊘ são as posições dos átomos inativos deslocados, os quais, ao se deslocarem, deixam vacâncias ao longo de suas trajetórias.

O átomo de recuo só é deslocado quando a sua energia de recuo é maior que a sua energia de deslocamento, que é a barreira que a rede cristalina impõe à saída do átomo de recuo de sua posição original. Em metais e sólidos iônicos simples, estes deslocamentos ocorrerão somente se, no momento do choque, houver uma transferência de energia maior que 25 eV (9). Quando um átomo metálico central é ligado covalentemente a vários ligantes, um excesso de energia de 30-60 eV pode ser necessário para o seu deslocamento (9). Assim, se admitirmos que as energias de deslocamento de ^{60}Co e ^{65}Zn na CoPc e ZnPc, respectivamente, estejam ao redor de 30 a 60 eV e, sendo as energias de recuo produzidas nas reações $^{59}Co\ (n,\gamma)\ ^{60}Co$ e $^{64}Zn\ (n,\gamma)\ ^{65}Zn$ bem superiores, é de se esperar que praticamente todos os ^{60}Co e ^{65}Zn sejam deslocados dos sítios originais e se choquem com os outros átomos, carbono e nitrogênio, no caso das ftalocianinas metálicas. Produzem-se, então, vacâncias e átomos intersticiais, que são denominados defeitos pontuais. A combinação de uma vacância e um interstício é conhecida como defeito de Frenkel, enquanto que a combinação de uma vacância catiônica e uma aniônica é denominada de defeito de Schottky (14).

Um cristal irradiado contém, em média cerca de 10^{15} defeitos pontuais por cm^3. A irradiação neutrônica, a qual aumenta este número, provoca a formação de 10^{10} a 10^{12} átomos de recuo, quantidade bem inferior ao número de defeitos já existente no cristal (15).

Um outro tipo de imperfeição já existente no cristal, ou que pode ser produzida pela irradiação, é o buraco ("hole") e o elétron. Um elétron pode sair de seu sítio no cristal, deixando um buraco, que terá uma carga positiva. O elétron ejetado pode ser posteriormente aprisionado por outras espécies contidas na rede cristalina, chamadas armadilhas ("traps"), conferindo-lhes uma

carga negativa, figura I.7.

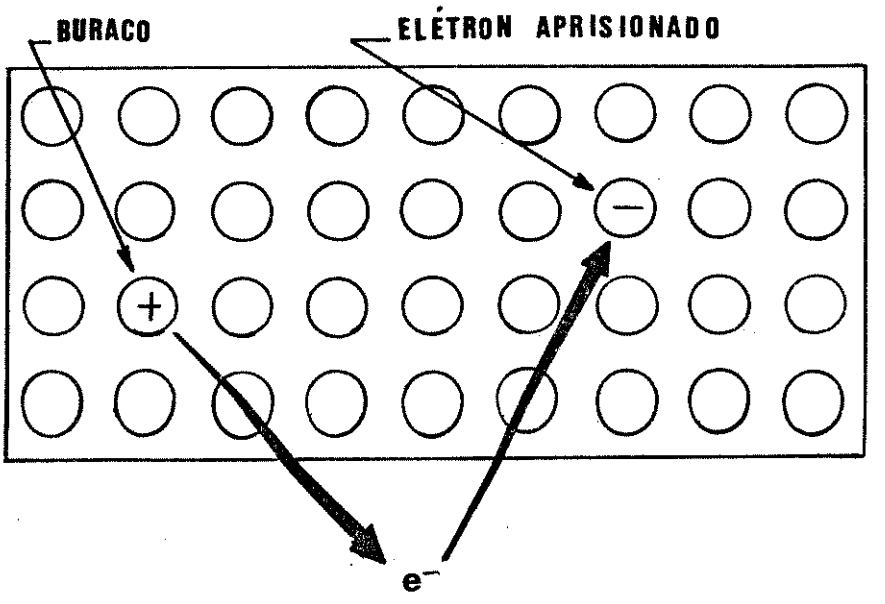


Figura I.7 - Esquema de uma Região de um Cristal Mostrando a Formação de um Buraco e o Aprisionamento de um Elétron.

Também podem-se ter impurezas de cargas diferentes das dos íons da rede cristalina. Como o princípio da eletroneutralidade deve ser obedecido, tem-se que, quando a impureza é um cátion de carga elétrica maior que o cátion que compõe o retículo, esta carga pode ser compensada, dentre outros processos, por uma vacância catiônica, representada pela ausência de um cátion do retículo, que atua como um centro de carga efetiva negativa. A impureza, neste caso, será geralmente um aceptor de elétrons ($2+ + e^- \rightarrow +$). Alternativamente, um excesso de carga negativa, introduzida por impurezas aniônicas presentes no retículo, pode ser compensada por vacâncias aniônicas, que são geralmente doadores de elétrons ($2- \rightarrow - + e^-$), figura I.8.

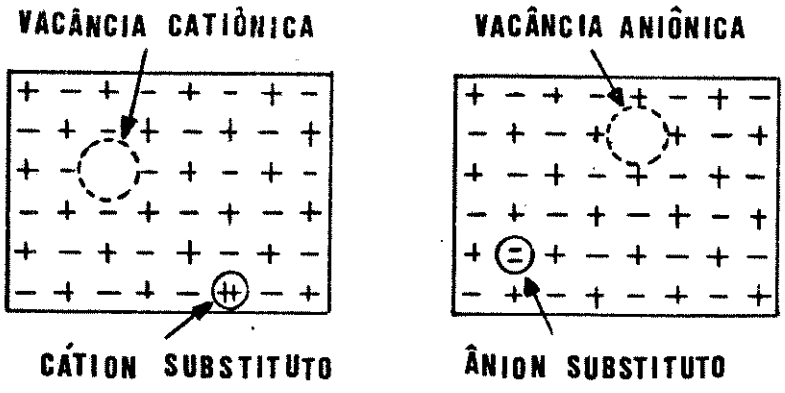


Figura I.8 - Esquema de Regiões de um Cristal Mostrando a Formação de Vacâncias Catiônicas e Aniônicas.

Existem outros tipos de defeitos produzidos pela irradiação assim como outros possivelmente já existente nos cristais. Informações mais detalhadas dos tipos de defeitos em estado sólido, estão além do interesse deste trabalho, podendo ser encontrado na literatura (14, 16, 17).

Os defeitos mecânicos, vacâncias e deslocamentos, e os defeitos eletrônicos, criação de níveis doadores e aceptores, também podem ser produzidos por meio de trituração dos cristais (15, 18).

Apesar dos numerosos estudos já realizados, ainda não se tem uma compreensão clara a respeito dos defeitos nos sólidos até agora estudados, em razão da complexidade dos processos que ocorrem. Uma descrição precisa do destino subsequente de um átomo de recuo é impossível, porque ela depende dos detalhes da sua vizinhança e do composto em que se encontra, sendo que em sólidos moleculares e quelatos metálicos, a descrição é ainda mais complexa.

Em sólidos, o átomo de recuo termalizado pode ser aprisionado em uma estrutura metaestável da matriz, por períodos de tempo significativos (dias, meses e anos). Porém, as espécies me-

taestáveis podem reagir durante a estocagem do sólido, ou serem ativados por aquecimento ou outros tratamentos físicos, posteriores à ativação.

4. REFORMAÇÃO DE LIGAÇÕES QUÍMICAS EM SÓLIDOS

Analisando-se a competição entre energia de recuo e a energia de ligação, é razoável esperar a ruptura de praticamente todas as ligações químicas de uma molécula na qual ocorre uma transição (n,γ).

Em sólidos, são necessárias energias de recuo mínimas de 30 a 60 eV para que ocorra fragmentação das moléculas (9). Sabe-se que a maioria das transformações nucleares produzem energias suficientes para a ruptura total das moléculas. Contudo, observa-se em muitos estudos que quantidades consideráveis do radionuclídeo formado são encontradas na forma química do composto original. Estes resultados sugerem que existem outros fatores, além da não ruptura das ligações químicas, que causam esta alta fração de compostos indistinguíveis das moléculas originais. Isto pode ser explicado levando-se em conta as reações que o átomo de recuo sofre durante sua trajetória logo após a transformação nuclear e, posteriormente, sob ação de vários agentes.

4.1. Reformação Imediatamente Após a Irradiação

Este tipo de reformação de ligações químicas acontece devido a reações químicas resultantes dos choques elásticos e inelásticos dos átomos de recuo com os componentes do retículo cristalino, durante a sua termalização.

O parâmetro que mede a quantidade de espécie pai radiomarcada é a retenção. Denomina-se retenção inicial a medida feita, após a dissolução do sólido, sem que ele tenha sido submetido a qualquer tipo de tratamento.

Como fatores contribuintes para a retenção inicial pode-se citar a falha da ruptura das ligações do átomo de recuo, que ocorre devido a problemas energéticos. Também pode-se mencionar o cancelamento das quantidades de movimento dos vários raios gamas emitidos na desexcitação, o aprisionamento do átomo ativado no seu sítio de ativação (que depende da estrutura cristalina do sólido) e a substituição direta do átomo de recuo em moléculas não ativadas (processo da bola de bilhar). Neste último caso, o composto inicial é gerado devido ao deslocamento de um átomo inativo do retículo pelo átomo de recuo, que ocupa o sítio anteriormente ocupado pelo átomo ejetado. Contudo, a contribuição dada pelos fatores citados é extremamente pequena, no máximo 6%. Os processos que mais influem na retenção inicial são aqueles induzidos por fontes externas de energia, processos de recozimento. Eles podem ser provocados pelo calor e/ou dose de raios 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 serão apresentados a seguir.

4.1.1. Modelo da Perda de Ligantes

Este modelo, proposto por Lilby (19), que, baseando-se nos resultados da reação (n,γ) em oxiânions, segeriu que, durante o recuo pode ocorrer a fragmentação das espécies por perda dos ligantes. Esta perda de ligantes dependeria da diferença de ele-

tronegatividade entre o átomo central ativado e os ligantes, de tal modo que se o átomo central fosse um metal, seriam eliminados íons oxigênios.

$$MnO_4^- \xrightarrow{-O^{2-}} MnO_3^+ \xrightarrow{-O^{2-}} MnO_2^{3+} \xrightarrow{-O^{2-}} MnO^{5+} \xrightarrow{-O^{2-}} Mn^{7+}$$

e se fosse um não metal, seriam eliminados oxigênios atômicos

$$Br^{V}O_3^- \xrightarrow{-O} Br^{III}O_2^- \xrightarrow{-O} Br^{I}O \xrightarrow{-O} Br^-$$

Durante a análise, estes fragmentos formados dentro do sólido reagiriam com o solvente usado na dissolução da amostra e, dependendo desta reação, seria gerado o composto inicial e/ou outros fragmentos (20-22).

Este modelo foi aplicado durante muitos anos a um grande número de compostos, porém apresenta falhas em alguns aspectos, sobretudo em relação às reações entre o solvente usado na dissolução da amostra e as espécies que contêm o átomo de recuo, produzidas dentro do cristal durante o processo nuclear.

4.1.2. Modelo da Zona Quente

Este modelo, proposto por Harbottle e Sutin (23) para explicarem as modificações provocadas pelos átomos de recuo de alta energia em sólidos, baseia-se no conceito de deslocamentos atômicos de Seitz e Koehler (24).

Neste caso, o átomo de recuo, durante seu resfriamento, dissipa sua energia através de deslocamentos atômicos e de aquecimento de uma pequena região da rede cristalina. Este aquecimento

4.1.4. Modelo dos Três Domínios

Este modelo foi proposto por Yoshihara e colaboradores (28) e descreve a posição do átomo de recuo em um sólido em termos de três domínios ou esferas concêntricas ao ponto de origem deste átomo, cada uma com um raio maior que o anterior, como está indicado na figura I.9.

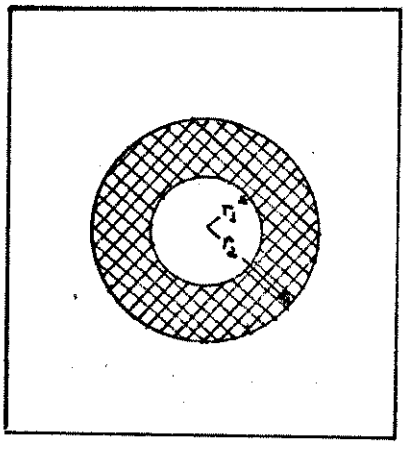


Figura I.9 - Esquema do Modelo de Três Domínios.

Um átomo de recuo com percurso menor que r_1 permaneceria no primeiro domínio e poderia recombinar-se com os seus ligantes originais, reformando o composto pai. Para um percurso maior que r_2, seria mínima a probabilidade de formação do pai. Entretanto, se o átomo de recuo se localizar no domínio intermediário, r_2-r_1, tanto a sua recombinação com os ligantes originais, recuperando o composto pai, como a sua interação com outros fragmentos, seriam possíveis.

Baseando-se na concordância entre as descrições teóricas e as observações experimentais, verifica-se que o modelo do centro de desordem e dos três domínios são, até o momento, os que melhor explicam a maior parte dos dados acumulados na literatura.

4.2. Reformação Lenta das Ligações Químicas em Sólidos

Se após a irradiação com nêutrons, as amostras forem submetidas a radiação ionizante (6,29,30), calor (6,31-34), radiação ultra-violeta (30,32-35), pressão (18,36), ultra-som (33,37) ou ondas de choque, observa-se, como regra geral, um aumento na quantidade do composto inicial. Este fenômeno ocorre devido ao desaparecimento de defeitos pré-existentes ou criados pelas reações nucleares nos sólidos, podendo ser acompanhado pela reformação do composto pai; este processo é denominado de recozimento ("annealing").

O recozimento produzido pelo aquecimento da amostra irradiada, recozimento térmico, pode ser feito por tratamento isotérmico ou isócrono.

O recozimento isotérmico consiste de uma série de reações rápidas e lentas, a temperatura constante, figura I.10. O valor da retenção começa a nível da retenção inicial, passa por uma região de reações rápidas e, em seguida, por uma região de reações lentas, chamada pseudo-platô, a qual é característica para cada temperatura de recozimento (18,38,39).

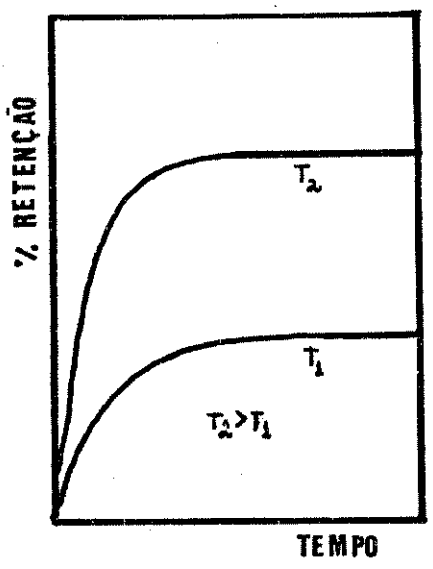


Figura I.10 - Curva Típica de um Recozimento Isotérmico, em Duas Temperaturas Diferentes: T_1 e T_2.

O recozimento isócrono, figura I.11, envolve medidas da mudança da retenção com a temperatura, em um período de tempo fixo.

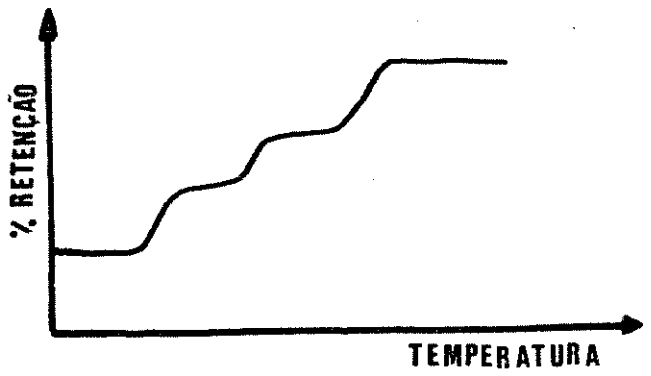


Figura I.11 - Curva Típica de Um Recozimento Isócrono.

No recozimento isócrono, observam-se, frequentemente, aumentos de retenção e formação de vários pseudo-platôs, sugerindo a ocorrência de uma série de processos independentes, semelhantes aos encontrados no recozimento isotérmico.

O recozimento por irradiação ocorre quando se expõe a amostra, após ativação nuclear, a raios gama, elétrons ou partículas pesadas (por exemplo, partículas α).

Os altos valores de retenção obtidos após recozimento, podem ser explicados através de vários modelos, incluindo o modelo da desordem, o de três domínios e o da zona quente. Devido à existência de várias revisões disponíveis a respeito de recozimento e seus modelos (6,18,21,22,40-44), e como não há necessidade de recorrer-se a eles para explicar os resultados obtidos neste trabalho, eles não são descritos neste texto.

5. MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS

A separação de um radionuclídeo a partir de um alvo irradiado constitui-se em um sério obstáculo para a sua obtenção. Uma das razões disto reside na dificuldade de se selecionar uma técnica química que permita esta separação. Outra razão 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.

Existem diversos métodos usados para separar e purificar os isótopos radioativos. Entre eles, os principais são coprecipitação, reprecipitação, destilação ou sublimação, extração líquido-líquido, extração sólido-líquido, cromatografia, eletroforese, separação em campo elétrico, eletrólise e separação devido ao recuo nuclear (4,8,45).

A seguir será dada uma noção a respeito de cada um dos métodos.

5.1. Coprecipitação

Os radioisótopos produzidos por transformação nuclear estão presentes em quantidades tão pequenas em relação ao composto original, que se torna necessário introduzir uma certa quantidade de carregador, geralmente vários miligramas, para que ocorra a precipitação das espécies de recuo de qualquer solução.

Podem ser usados como carregadores espécies iônicas que contenham isótopos estáveis do elemento radioativo que se deseja separar (carregadores isotópicos) ou espécies iônicas que possuam características químicas semelhantes às do radionuclídeo (carregador isomorfo) ou mesmo espécies iônicas com propriedades químicas diferentes do radionuclídeo (carregador inerte), cuja precipita-

ção é acompanhada pela formação de uma fase sólida não cristalina, com grande área de superfície. No primeiro caso, a precipitação do radionuclídeo é fácil, sendo grande a concentração total das espécies; porém, o produto resultante é muito diluído pela presença de isótopo não radioativo. Esta técnica não pode ser aplicada à separação de isótopos radioativos de alta atividade específica. Por sua simplicidade ela é muito usada em laboratórios de pesquisas e em indústrias (4,8,45,46).

A precipitação usando carregadores isomorfos ocorre devido à incorporação do radionuclídeo à estrutura cristalina do carregador. No caso de carregadores inertes, a precipitação ocorre devido à adsorção, isto é, o carregador inerte, com o qual se forma previamente um sólido não cristalino de grande área de superfície, sequestra por adsorção, o composto pouco solúvel, como um radiocolóide.

Em todos os casos, o resultado é sempre o mesmo, ou seja, a precipitação do radionuclídeo a partir da solução que contém o composto alvo.

5.2. Reprecipitação

Neste método o composto sólido irradiado é dissolvido em um determinado solvente e, a seguir, novamente precipitado por adição de um segundo solvente adequado. Este método é amplamente usado, com sucesso, com as metaloftalocianinas (MPc). Neste caso, a MPc irradiada é dissolvida em ácido sulfúrico (H_2SO_4) concentrado e reprecipitada ao ser adicionada em uma mistura de gelo e água. Os átomos de recuo que não foram incorporados à forma inicial, permanecem em solução (4).

5.3. Destilação ou Sublimação

Quando o composto alvo é volátil e as espécies de recuo não são, como acontece com vários metalocenos, usa-se a destilação ou sublimação para separá-las. A destilação também é aplicada para separar isótopos radioativos voláteis, que se encontram em fase líquida ou sólida, como é o caso da destilação de iodetos e brometos a partir de produtos de fissão de urânio, e trítio, a partir de lítio irradiado com nêutrons. A sublimação também é empregada para separar os átomos de recuo, ^{60}Co e ^{64}Cu, da CoPc e CuPc respectivamente; e os nuclídeos filhos e os nuclídeos radioativos formados ao irradiar ftalocianina de tório ($ThPc_2$) com nêutrons (47).

Contudo, estes métodos apresentam algumas desvantagens, tais como a perda de atividade do composto radioativo volátil (que pode ser diminuída por destilação fracionada) e a perda de atividade devido ao recozimento térmico dos cristais bombardeados durante a sublimação (4,8).

5.4. Extração Líquido-Líquido

Um dos métodos mais importantes e mais empregados na separação dos isótopos radioativos é a extração líquido-líquido. Ela se baseia na distribuição de uma substância entre dois solventes imiscíveis, comumente água e um solvente orgânico. Geralmente, o coeficiente de distribuição de uma espécie entre dois solventes é o mesmo, tanto a nível de traços como para quantidades maiores.

Procedimentos de extração particularmente eficientes, têm sido desenvolvidos baseando-se no uso de agentes complexantes, que formam quelatos com os átomos metálicos separados dos seus compostos iniciais.

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

A técnica de extração por solvente tem sido usada para separar íons de recuo a partir de compostos organometálicos, ou para separar diferentes espécies iônicas (4,8,45).

5.5. Extração Líquido-Sólido

Este método baseia-se na extração dos átomos de recuo a partir do composto sólido irradiado, através da interação do sólido com o solvente. Esta técnica é empregada na separação de radionuclídeos a partir de ftalocianinas irradiadas e consiste em refluxar a MPc em ácidos diluídos, H_2SO_4 ou HCl, (48,49) ou em solventes orgânicos tais como tolueno e butilamina (50) por um certo período, filtrando depois a solução. No final, o radionuclídeo vai para a solução. Maiores detalhes deste método são dados nos capítulos II e V.

5.6. Cromatografia

5.6.1. Troca Iônica

O princípio do método baseia-se na troca entre os contra-íons de uma resina e os íons presentes em solução. Esta troca obedece a lei da separação das massas. Assim as resinas retêm as espécies em menor quantidade, normalmente os radionuclídeos, que devem estar numa forma iônica de carga diferente às demais espécies. Todavia, essa regra apresenta exceções, sempre que o sistema em análise exigir resinas de alta seletividade, que permitam separar uma forma iônica de outras similares.

A troca iônica é um dos métodos mais rápidos e de menor exigência de manipulação. Ela tem sido usada na separação de terras raras radioativas (4,8,45).

5.6.2. Cromatografia em Papel

Neste método, normalmente, a região do papel contendo atividade é medida, cortada e eluída. Esta região contém, como impureza somente os constituintes minerais do papel (51).

Vários tipos de papéis, impregnados com diferentes trocadores de íons, têm sido usados na separação de radionuclídeos de meia-vida curta, como ^{221}Pb. ^{207}Th. ^{90}Sr e ^{223}Ra (45).

A Cromatografia em Papel se aplica somente à separação de quantidades pequenas, a nível de pesquisa, não podendo ser usada na preparação de quantidades significativas.

5.6.3. Cromatografia Gasosa

É o método mais indicado na separação de gases radioativos. Seu princípio baseia-se na diferença de adsorbilidade dos gases radiativos em um adsorbente, que é colocado em uma coluna. A espécie radioativa é arrastada por uma corrente de gás.

A técnica de Cromatografia Gasosa também tem sido bastante utilizada no estudo de mecanismos das reações dos átomos quentes na formação de compostos tritiados ou halogenados (4,8,45).

5.7. Eletroforese

Neste método utiliza-se um suporte sólido, sobre o qual deposita-se a solução da amostra que se deseja separar. A separação baseia-se na migração diferencial das espécies radioativas, devido ao campo elétrico e a afinidade química de cada espécie com o meio através do qual migra.

A eletroforese é utilizada de maneira semelhante à Cromatografia de Troca Iônica, com grande vantagem na separação de

diversas espécies iônicas diferentes, por ser mais rapidamente efetuada (4).

Como a Cromatografia em Papel, a eletroforese é um método adequado de separação de pequenas quantidades de radionuclídeos (45).

5.8. Separação em Campo Elétrico

Os íons radioativos carregados positiva ou negativamente, formados em uma transformação nuclear, podem ser separados pela deposição em eletrodos carregados. A separação ocorre devido à migração diferencial condicionada às massas e às cargas das espécies radioativas (45). Assim é possível separar fósforo radioativo formado pela irradiação de sulfeto de carbono com nêutrons, ou brometos radioativos após bombardeamento de brometo de etila com nêutrons. Em ambos os casos a deposição ocorre simultaneamente no eletrodo positivo e negativo, por causa da formação de íons positivos e negativos durante a transformação nuclear (8).

5.9. Eletrólise

A eletrólise é usada para separar isótopos radioativos produzidos por meio de reações nucleares que geram mudanças da carga nuclear dos átomos obtidos pelas transformações α ou β (8). A separação é efetuada devido à migração diferencial das espécies produzidas por decomposição eletrolítica, ao se submeter a solução contendo o radionuclídeo a um potencial elétrico. A migração diferencial está condicionada às massas e às cargas das espécies.

A eletrólise pode ser usada para separar uma mistura de elementos radioativos. Neste caso, forma-se um gradiente de concentração, em virtude da migração mais rápida dos isótopos mais leves no sentido do eletrodo de atração. Este método tem sido mui

to usado, com bom rendimento, no enriquecimento de água pesada, pela migração mais rápida dos prótons, que são eliminados como gás hidrogênio e enriquecimento da solução restante em deutério e trítio, mais pesados e de migração mais lenta (45).

5.10. Método de Separação Devido ao Recuo Nuclear

O método baseia-se na separação do radionuclídeo por meio do fenômeno do recuo. O alvo é implantado em uma matriz suficientemente fina em uma suspensão, de modo que o átomo ativado possa escapar em virtude de sua própria energia de recuo e então, ser recolhido em placas próximas ao alvo ou separado junto com o solvente da suspensão.

A técnica da separação devido ao recuo nuclear, usando folhas como matrizes e coletores, é importante no estudo de elementos transurânios. Também podem-se produzir ^{60}Co e ^{51}Cr bombardeando-se resinas de troca iônica impregnadas com íons deste elemento, em contato com eluentes que arrastam o átomo recuado. Também o ^{181}Hf é separado a partir de uma suspensão irradiada de pentóxido de tantálio em solução de ácido oxálico (4,8).

CAPÍTULO II - REVISÃO SOBRE FTALOCIANINAS METÁLICAS

1. HISTÓRICO

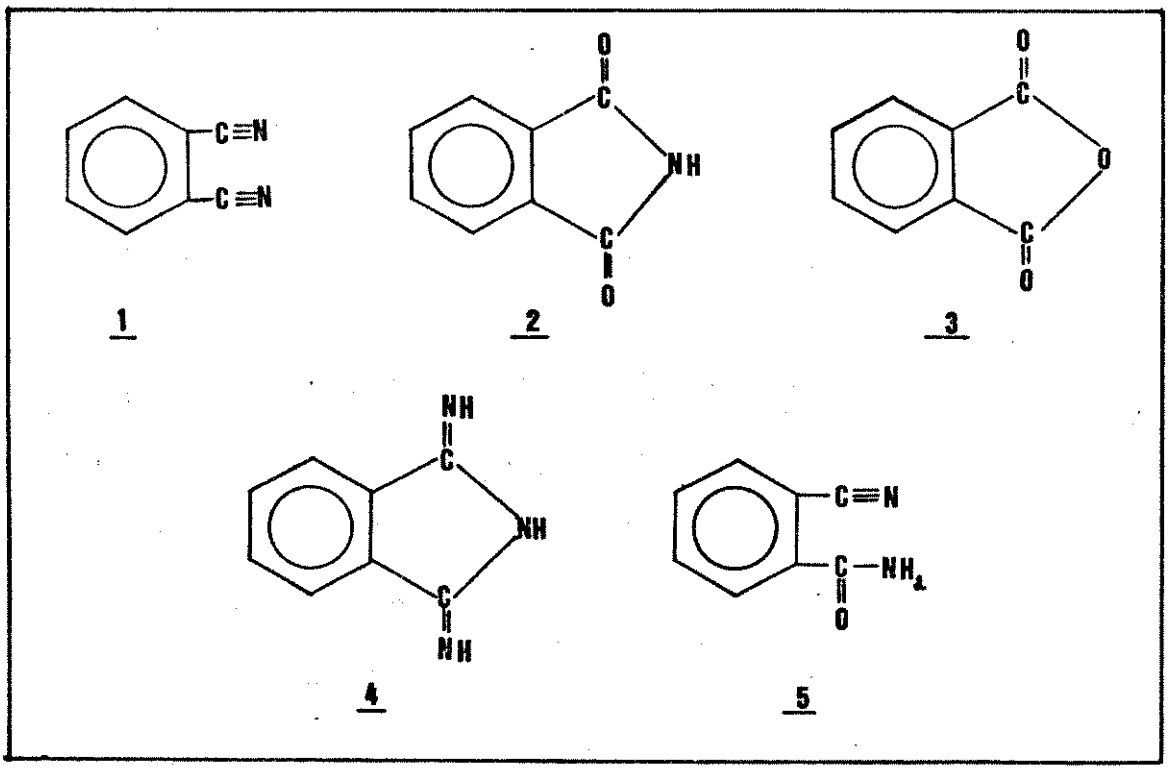
Como muitos dos grandes momentos da ciência, a Química das ftalocianinas e metaloftalocianinas iniciou-se por uma descoberta acidental. Em 1907, Braun e Tcherniac (52) examinando as propriedades de uma cianobenzamida, encontraram traços de uma substância azul, após o aquecimento de o-cianobenzamida, resfriamento, dissolução em álcool e filtração. Esta substância, sem dúvida alguma, era a ftalocianina. Em 1927, de Deisbach e von der Weid (53) 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) (CuPc). Portanto, a preparação da primeira metaloftalocianina também foi acidental (54,55).

Em 1929 foi publicada (56) a primeira patente sobre as ftalocianinas. Neste mesmo ano, Linstead e colaboradores determinaram e publicaram a estrutura da ftalocianina e, entre 1933 a 1934 a de várias metaloftalocianinas (57-62).

Em 1933, pela primeira vez, usou-se o termo ftalocianina proveniente do grego, que enfatiza a origem da substância a partir de material ftálico, e a cor azul escura das cianinas (54,64). Desde esta data, diversos estudos têm sido feitos com as ftalocianinas e metaloftalocianinas, que são complexos intensamente coloridos. Elas também têm despertado o interesse dos bioquímicos, pois, se assemelham estruturalmente as porfirinas, que constituem a base de importantes pigmentos, tais como a hemoglobina e clorofenil.

2. SÍNTESE DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS

A síntese das ftalocianinas metálicas (abreviada por MPc, onde M representa o átomo metálico e Pc a ftalocianina) foi desenvolvida por Linstead e colaboradores (57-61). Sabe-se que já foram sintetizados mais de quarenta tipos de MPc. As ftalocianinas metálicas podem ser preparadas por vários métodos, sendo mais frequentemente formadas a partir de fragmentos moleculares da ftalocianina, ou seja, ftalonitrila (1), ftalimida (2), anidrico ftálico (3), diimino ftalimida (4), o-cianobenzamida (5) e alguns outros derivados de ácido o-ftálico, na presença de fonte de íons metálicos, como cloretos, acetatos, ou óxidos de metais ou de metais livres.



A preparação baseada em (2) e (3) necessita da presença de uréia e de um catalisador como molibdato de amônia ou ácido bórico. Em qualquer um dos casos, a reação é conduzida tanto na fusão de uma mistura sólida de reagentes secos a 135-249°C ou em

solvente inerte de alto ponto de ebulição como nitrobenzeno, o-diclorobenzeno, triclorobenzeno ou etilenoglicol (65).

Estes métodos mais gerais para obtenção de MPc podem ser ilustrados pelas seguintes equações (54,66):

$$M + 4 \text{ ftalonitrila} \xrightarrow[\text{seco ou solvente}]{330^{\circ}C} MPc \qquad (I)$$

$$M + 4 \text{ anidrido ftálico} + 4 \text{ uréia} \xrightarrow[\Delta]{300^{\circ}C} MPc + 2H_2O + CO_2 \qquad (II)$$

$$M + \text{o-cianobenzamida} \xrightarrow[\text{seco}]{300^{\circ}C} MPc + 4H_2O \qquad (III)$$

As reações I e III também são possíveis usando-se sais de óxidos metálicos.

$$MX_2 + H_2Pc \xrightarrow[\text{solvente}]{\Delta} MPc + 2HX \qquad (IV)$$
$$\text{(ex:quinolina)}$$

$$MX_2 + 4 \text{ diiminoftalimida} \xrightarrow[\text{solvente}]{\Delta} MPc + 4NH_3 \qquad (V)$$
$$\text{(ex:formamida)}$$

$$MX_2 + Li_2Pc \xrightarrow[\text{ambiente}]{\text{temperatura}} MPc + 2LiX$$

Em quase todas as reações, o metal é fixado à medida que a molécula de ftalocianina é formada (67).

A maioria das ftalocianinas metálicas, exceto as de Ag e Hg, são obtidas a partir da ftalonitrila (1), que é uma reação que se processa mais lentamente e dá melhor rendimento. Esta reação pode envolver metais (Zn, Cd, Co, Sn, Cu, Fe) ou seus sais ($NiCl_2$, $CoCl_2$, $ZnCl_2$, $AlCl_3$, $PtCl_2$, $RhCl_3$, $V(HCOO)_3$), óxidos (CaO, PbO, OsO_4, V_2O_5, MnO_2) e sulfatos ($PbSO_4$, $BaSO_4$) (65).

A purificação das MPc é melhor efetuada por sublimação a 400°C, sob vácuo. Contudo, como nem todas as ftalocianinas metálicas sublimam, também é usada a recristalização em clorobenzeno, quinolina ou cloronaftaleno. Algumas metaloftalocianinas mais solúveis podem ser extraídas em Soxhlet com solventes de ponto de ebulição mais baixos, tais como acetona ou álcool (66).

Os procedimentos usados na preparação dos vários tipos de MPc podem ser encontrados em diversas referências bibliográficas (63,66,67).

3. PROPRIEDADES

As ftalocianinas e seus complexos metálicos possuem diversas propriedades, sendo de interesse particular a sua capacidade de oxidação e redução (63,65), propriedades magnéticas (63,66), atividade catalítica (54,63,65,66,68), propriedades elétricas tais como semicondução (63,65,66) e fotocondutividade (63,66). Além disso, elas possuem alta estabilidade perante luz, calor, álcalis e ácidos, o que as tornam uma classe de compostos extremamente importantes.

Entre as propriedades citadas, as que mais se destacam são as catalíticas e de semicondução, que serão discutidas brevemente, juntamente com considerações sobre solubilidade.

3.1. Atividade Catalítica

As ftalocianinas metálicas comportam-se como catalisadores altamente efetivos em muitos sistemas de reação (66). Esta propriedade das metaloftalocianinas foi mencionada pela primeira vez por Calvin e colaboradores (69) que estudaram o efeito da pre

sença de cristais de ftalocianina e CuPc na ativação de hidrogênio molecular. Eles verificaram que os cristais de H_2Pc e CuPc mostram troca atômica com hidrogênio molecular, catalisam troca atômica entre hidrogênio molecular e vapor de água e catalisam a formação de água a partir de hidrogênio e oxigênio (63,66).

As ftalocianinas metálicas também exercem atividade catalítica nas reações de oxidação com oxigênio, envolvendo certos compostos carbonílicos (benzaldeído, difenil metano, ciclohexano), cetonas saturadas, ácidos gordurosos e hidrocarbonetos (65).

Além de atuarem como catalisadores na ativação de hidrogênio, em reações de oxidação e decomposição de peróxidos, as ftalocianinas catalisam reações de polimerização (63).

Uma revisão dos diversos usos das ftalocianinas metálicas como catalisadores pode ser encontrada na literatura (63,65 , 66).

3.2. Semicondução

Eley e colaboradores (70-72) e Vartanyan (73) foram os primeiros a observar a semicondutividade das ftalocianinas. Eles mostraram que substâncias com um sistema de duplas ligações conjugadas possuem uma semicondutividade intrínseca e que, nestes casos, os carregadores de corrente são os elétrons π móveis (63,65).

Sendo semicondutoras, as ftalocianinas metálicas seguem a seguinte lei:

$$\sigma = \sigma_o \, e^{-E/2kT} \qquad \text{(II.1)}$$

onde σ é a condutividade da amostra à temperatura T (em Kelvin) , σ_o é uma constante, condutividade específica a temperatura infini

ta, E é a energia de ativação e k é a constante de Boltzmann.

A característica mais importante de um semicondutor orgânico é E. Ela determina a quantidade mínima de energia necessária para produzir um carregador de carga no estado sólido, que se move em um campo elétrico. Os valores de E podem depender muito da preparação da amostra. Contudo, não existe na literatura nenhum dado sobre o efeito do átomo metálico central na condutividade das amostras. Sabe-se que a substituição dos dois átomos de hidrogênio centrais por um átomo metálico varia muito pouco a energia de ativação que, geralmente, está entre 1,5 a 1,8 eV. Por exemplo, a energia de ativação de filmes de ZnPc é de 1,7-1,8 eV, enquanto que de cristais iônicos de CoPc é de 1,6 eV (63,65,66).

A semicondutividade das ftalocianinas é considerada intrínseca, embora variações tais como impurezas, imperfeições cristalinas e atmosferas circundantes possam influenciar nos valores observados (63).

As ftalocianinas metálicas, sendo semicondutoras, também apresentam fenômenos retificantes (63,66) que ocorrem quando se comprimem as metaloftalocianinas entre eletrodos metálicos deficientes, e mede-se a condutividade na direção do movimento dos elétrons do eletrodo menos nobre para a amostra, e na direção reversa, após aplicação de uma determinada voltagem; exibem o efeito Hall (se um condutor conduzindo uma corrente é colocado em um campo magnético perpendicular à corrente, então uma f.e.m. pode ser produzida através do condutor, perpendicular tanto ao campo como à corrente) (66) e o fenômeno de fotocondutividade (63,66), (induzida pela aplicação de luz branca ou monocromática, bem como de um campo elétrico, sobre a MPc). Os buracos são considerados a maioria dos carregadores.

3.3. Solubilidade

As ftalocianinas e seus inúmeros complexos estáveis são praticamente insolúveis em água e na maioria dos solventes orgânicos comuns. Elas variam de insolúveis a levemente solúveis em dimetilsulfóxido, α-cloronaftaleno, clorobenzeno, piridina, éter e quinolina. Elas não reagem com soluções aquosas da maioria dos ácidos minerais fortes.

O mais efetivo, e praticamente o único solvente para as metaloftalocianinas, é o H_2SO_4 concentrado (63,65,66). A solubilidade de todas as ftalocianinas metálicas estáveis em H_2SO_4 concentrado é alta e varia muito com a sua concentração. O H_2SO_4 com concentração menor que 8M não dissolve as ftalocianinas (65). Berezin (65) tem estudado o comportamento da MPc em H_2SO_4 concentrado. Segundo ele, a dissolução das ftalocianinas em H_2SO_4 ocorre devido à interação ácido-base e pode ser expressa das seguintes maneiras:

$$MPc(s) + H_2SO_4) \rightleftharpoons MPcH^+ \cdot HSO_4^-$$

$$MPc(s) + H_2SO_4 \rightleftharpoons MPcH^+ + HSO_4^-$$

$$MPc(s) + 2H_2SO_4 \rightleftharpoons MPcH_2^{2+} + 2HSO_4^-$$

Verificou-se pelo espectro de ftalocianinas estáveis em H_2SO_4, que as metaloftalocianinas não sofrem trocas por períodos longos, o que sugere que nenhuma reação, tal como a sulfonação ou oxidação, ocorre em solução.

Linstead, Barrett e Dent (67) foram os primeiros a observar que algumas ftalocianinas metálicas são desmetalizadas em H_2SO_4 concentrado, enquanto outras são bastante estáveis. As meta

loftalocianinas lábeis, ou seja aquelas que são rapidamente desmetalizadas em H_2SO_4 concentrado, têm como átomo metálico central Be, Mg, Cd, Hg, Sb(III), Pb, Sn(II), Mn(II) e Fe(III) ou um metal alcanino. Os complexos estáveis, ou seja, aqueles que são desmetalizados muito lentamente em ácido, têm um dos metais: Zn, Al, Co(II), Rh(II), Os(IV), Ni(II), Pd(II), Pt(II) e Cu(II) no centro da molécula de ftalocianina (66).

Como os dois tipos de ftalocianinas metálicas com as quais se trabalhou pertencem ao grupo de compostos estáveis e covalentes, apenas tratou-se desta classe, ao referir-se sobre às ftalocianinas metálicas.

4. POLIMORFISMO

As ftalocianinas sem metal (abreviada por H_2Pc) existem em pelo menos três formas polimórficas, referidas como α, β, σ (63,64,66,74,75), dependendo do método de preparação. Recentemente uma quarta forma foi encontrada (76). As ftalocianinas metálicas (MPc) existem em diversas formas cristalinas. Por exemplo, para a CuPc são indicadas cinco formas polimórficas α, β, σ, δ (77) e ε (78-80). A forma β é a única estável, com orientação molecular e estrutura cristalina bem definida; as demais são metaestáveis e suas estruturas precisas ainda não foram bem determinadas. Entre as formas polimórficas existentes, as mais comumente encontradas são a α e a β, e nelas serão baseadas as discussões.

A forma β é obtida sublimando-se a MPc desejada, sob vácuo, aproximadamente a 400°C. A forma α é comumente preparada dissolvendo-se a forma β em H_2SO_4 concentrado e precipitando a forma α, por adição da solução sulfúrica sobre gelo e água (63).

A transição da forma metaestável para a estável é pos-

sível por meio de tratamentos em solventes orgânicos (78,79,81-84), tratamentos térmicos (85,86) ou por trituração. Entretanto, há pouquíssima investigação a respeito do mecanismo desta transformação.

Os solventes orgânicos que promovem a transição de fase são conhecidos como solventes cristalizantes ou de cristalização. Entre eles, pode-se citar o éter, tetracloreto de carbono, ciclohexano, benzeno, tolueno, xileno, piridina, bipiridina, álcool e acetona. A solubilidade das ftalocianinas metálicas nestes solventes é relativamente pequena. Segundo alguns pesquisadores (78,81, 83), a transição ocorre em vários estágios sucessivos, onde inicialmente tem-se um crescimento dos cristais α, o que é comumente referido como "amadurecimento Ostwald" (87), ou seja os cristais α que são pequenísimos e levemente solúveis na suspensão orgânica utilizada, crescem a cristais maiores, à partir dos cristais pequenos. Este crescimento é efetuado sem que ocorram mudanças na estrutura cristalina. A seguir, há a transformação real de fase, onde os cristais β são formados e, finalmente, ocorre o crescimento dos cristais estáveis. A velocidade de transição depende da natureza do meio orgânico 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 (84). A alumina foi a que mais acelerou o processo de transformação, possivelmente devido à sua maior área superficial, supondo-se que a MPc seja adsorvida na superfície do óxido metálico e com isto ocorra aumento do crescimento dos cristais β.

Uma alternativa para o processo de transformação cristalina $\alpha \rightarrow \beta$, de acordo com os estudos feitos com a ZnPc por Kobayashi e colaboradores (82, 88), envolve a formação de novas formas

cristalinas intermediárias, dependendo do solvente no qual a MPc foi dispersa, ser doador ou aceptor de elétrons.

A temperatura na qual a forma α é convertida em β é de aproximadamente 300°C (74,80,85). Esta transformação, por tratamento térmico, é afetada pela pureza da MPc e por gases ambientes. Estudos feitos com a CuPc, NiPc e ZnPc (86) aquecidas a 200°C - 300°C mostraram que a velocidade de transição α → β é acelerada aumentando-se a pureza da amostra, e que ela também é consideravelmente afetada por gases ambientes, em cristais de baixa pureza, e pouquíssimo influenciada em cristais altamente puros.

A conversão da forma α para a forma β também é conseguida quando se tritura a forma α com sais, tais como cloreto de sódio (NaCl) ou sulfato de sódio (Na_2SO_4), na presença de pequenas quantidades de solvente cristalizante (63).

A transição da forma β para a α só é obtida quando provocada por trituração a seco da MPc, ou na presença de sais, ou com pequenas quantidades de ácido acético ou fórmico (63,66,79,89).

As formas α e β das ftalocianinas metálicas podem ser distinguidas tanto por cristalografia de raio X, difração de elétrons e espectroscopia infra-vermelho, sendo este último o método mais conveniente para se determinar qual destas duas formas está presente.

5. ESTRUTURA CRISTALINA

A fórmula estrutural da H_2Pc e a de várias ftalocianinas metálicas foi pela primeira vez descrita por Linstead e colaboradores (57-62,67,90-92). Eles mostraram que a ftalocianina sem metal, 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 iso

indólicas ligadas por átomos de nitrogênio. No centro da molécula, dois átomos de hidrogênio estão ligados covalentemente a dois átomos de nitrogênio, que podem ser substituídos por um grande número de metais, e metalóides, para formar o grupo dos compostos conhecidos como ftalocianinas metálicas, MPc, com fórmula molecular $C_{32}H_{16}N_8M$. A fórmula estrutural das ftalocianinas metálicas está representada na figura II.1.

As ftalocianinas são cristais moleculares, sendo que a energia de ligação intramolecular, causada principalmente por forças covalentes, é forte em comparação com a energia de ligação intermolecular, que ocorre devido às forças de Van der Waals (75).

A estrutura cristalina das várias ftalocianinas metálicas foi intensamente estudada por Robertson (93,94), Robertson e Woodward (95,96) e mais recentemente por Ercolani (97) e Brown (98). As estruturas de várias ftalocianinas metálicas, na forma β, já foram determinadas, com conhecimento preciso de suas dimensões de cela unitária. Porém, ainda existem muitas dúvidas acerca da estrutura da forma α e pouquíssimos trabalhos foram feitos, principalmente devido à pobre resolução que se obtém usando-se o composto em pó, uma vez que não tem sido possível obter cristais únicos.

A estrutura dos cristais β é monoclínica, portanto os ângulos $\alpha = \sigma = 90^o$ e $\beta \neq 90^o$ e $a \neq b \neq c$; e pertence ao grupo espacial $P2_{1/a}$, com duas moléculas centro assimétricas por unidade de cela, figura II.2 (75).

A estrutura cristalina para a α-CuPc foi determinada por Robinson e Klein (99). Eles verificaram, através da difração de raio X, que a estrutura é presumivelmente tetragonal, pertencendo ao grupo espacial C^1_{4h} - P 4/m, tendo seis moléculas por cela unitária.

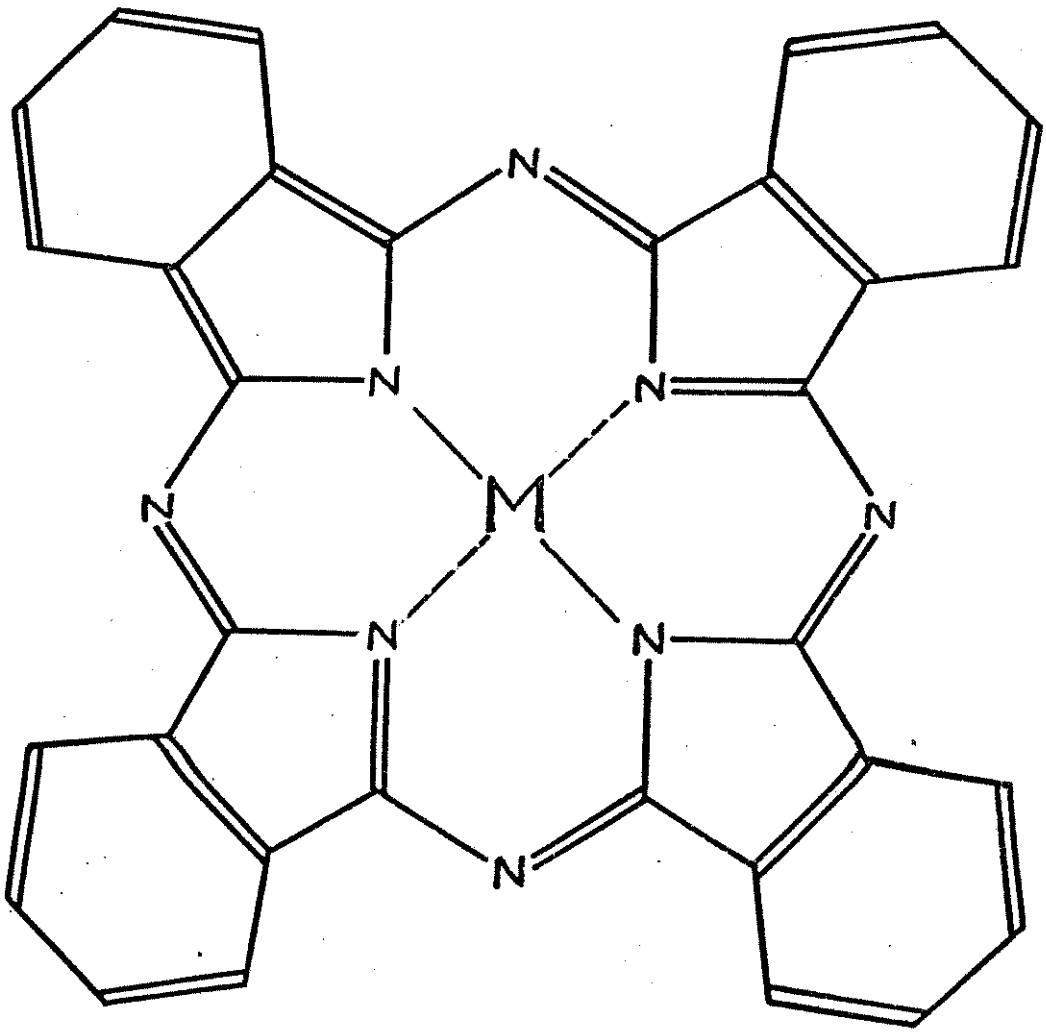


Figura II.1 - Estrutura da Molécula de Ftalocianina Metálica.

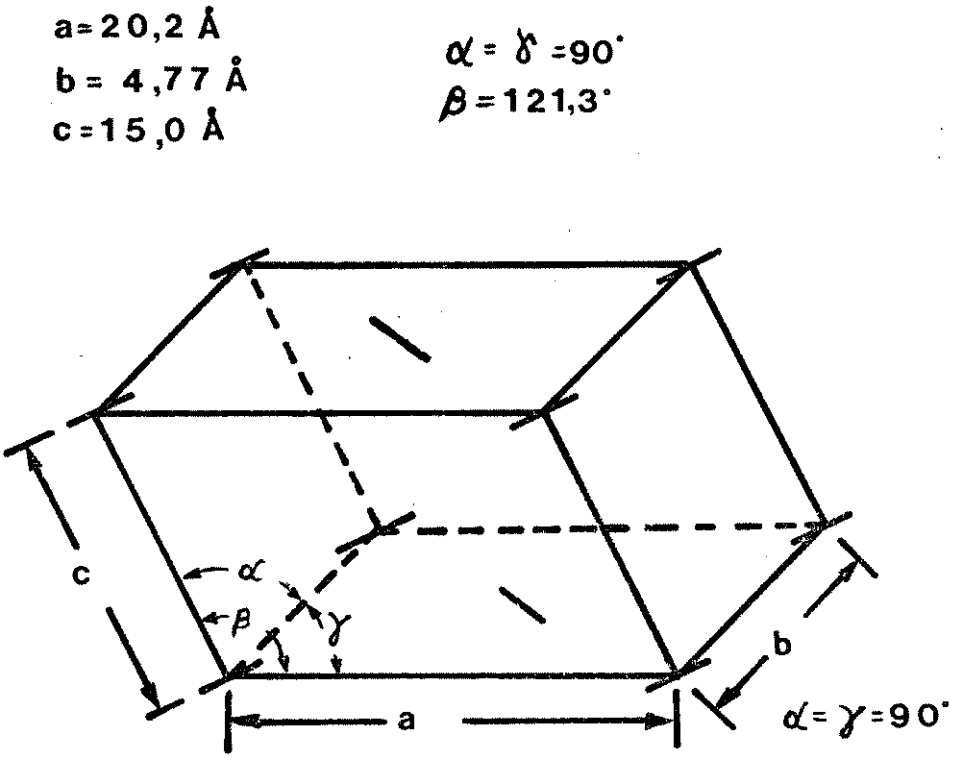


Figura II.2 - Forma Comum da Cela Unitária de Cristais Monoclínicos, com Representação das Posições das Moléculas de Ftalocianinas Nestes Cristais (75).

As dimensões das celas unitárias de várias metaloftalocianinas são conhecidas e na tabela II.1, resume-se os dados existentes na literatura para a H_2Pc, CuPc, CoPc e ZnPc. É importante observar que a substituição dos dois hidrogênios por diferentes átomos metálicos, na forma β, acarreta pequenas modificações nos valores das constantes das celas. Nota-se, também que, enquanto no polimorfismo β existem 2 moléculas por cela unitária, na forma α existem 4 ou 6 moléculas por cela.

Dent, Linstead e Lowe (59) indicaram que a molécula de ftalocianina é planar. Uma investigação por raio-X, usando cristais únicos de NiPc, CuPc e PtPc, feita por Robertson (93), mostrou que o átomo metálico e os quatro nitrogênios ao redor dele estão em um único plano. Porai-Koshits observou que a estrutura da CoPc é quadrado planar (64,75). Estudos feitos posteriormente com a CoPc e MnPc por Mason e colaboradores (106), confirmaram que o ligante macrocíclico Pc coordena-se com o átomo metálico central através dos átomos de nitrogênio, segundo um arranjo planar. Scheidt e Dow (109) determinaram a estrutura da ZnPc, por difração de raios X, e observaram que o ligante Pc contrai o átomo de Zn em uma coordenação quadrado planar.

Uma molécula planar como a MPc encontra-se empacotada em camadas paralelas, formando colunas no cristal, as quais estão empilhadas faceando paralelamente umas 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 nas figuras II.3 e II.4. A distância intermolecular em tais colunas ao longo do eixo b, é um pouco menor que 4Å, 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 10Å, devido à separação lateral de tais colunas. A diferença nos ângulos do

Tabela II.1 - Dimensões de Cela Unitária e Grupo Espacial dos Cristais das Ftalocianinas nas formas α e β.

Compostos	Constante das Celas						Grupo Espacial	Referência
	a(Å)	b(Å)	c(Å)	V(Å^3) (1)	β(°)	Z (2)		
β-H_2Pc	19,85	4,72	14,8	1173	122.2	2	$P2_1/a$	66,67,100-103
α-H_2Pc	26,14	3,184	23,97	-	91,1	4	-	103
β-CuPc	19,6	4,79	14,6	1180	120,6	2	$P2_1/a$	66,75,80,83,100,103
	19,407	4,79	14,628	1166	120,56	2	$P2_1/a$	98
α-CuPc	17,367	-	12,790	-	-	6	C^1_{4h}-P4/m	75,99,101
	29,52	3,79	23,92	-	90,4	-	-	83
	25,92	3,79	23,9	-	90,4	4	C^6_{2h}=C2/c	103-105 (3)
	25,92	3,79	24,10	-	90,4	4	C^6_{2h}=C2/c	104 (4)
β-CoPc	20,2	4,77	15,0	1235	121,3	2	$P2_1/a$	66,100
	14,542	4,7731	19,352	1153,49	120,824	2	$P2_1/a$	106,107
α-CoPc	25,4	3,77	24,6	2358	90	4	C_{cc2}	108
β-ZnPc	19,274	4,8538	14,553	-	120,48	2	$P2_1/a$	109,110
	19,22	4,87	14,52	-	120,0(75)	-	$P2_1/a$	75,101
					120,2(101)	-		
	19,85	4,72	14,8	1173	122,25	2	-	10
α-ZnPc	26,0	3,82	24,0	-	93,0	-	-	110
	-	3,78	-	-	-	-	-	88

(1) V = volume da cela unitária

(2) Z = número de moléculas por cela unitária

(3) dado obtido da CuPc em filme (103-105)

(4) dado obtido da α-CuPc preparada pelo método da dissolução em ácido (104).

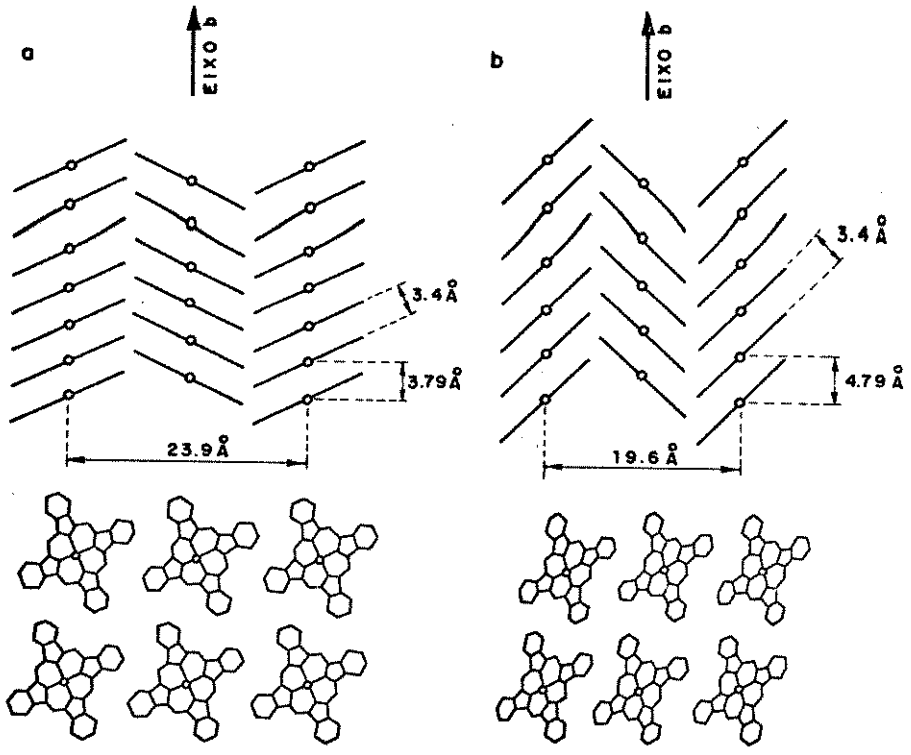


Figura II.3 - Arranjo Molecular dos Cristais da CuPc (83)

a) Forma α

b) Forma β

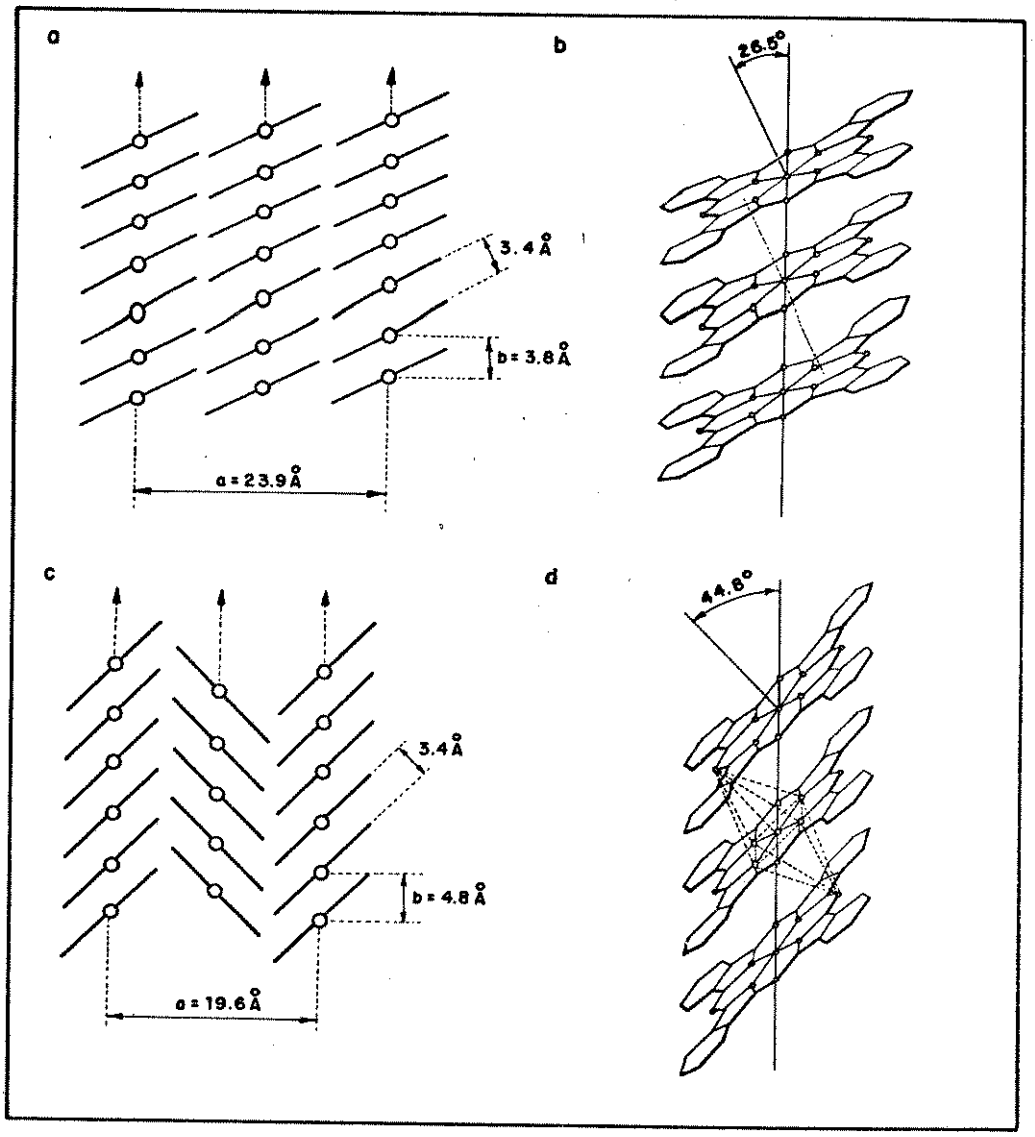


Figura II.4 - Arranjo Molecular dos Cristais da CuPc(79)

a e b) Forma α

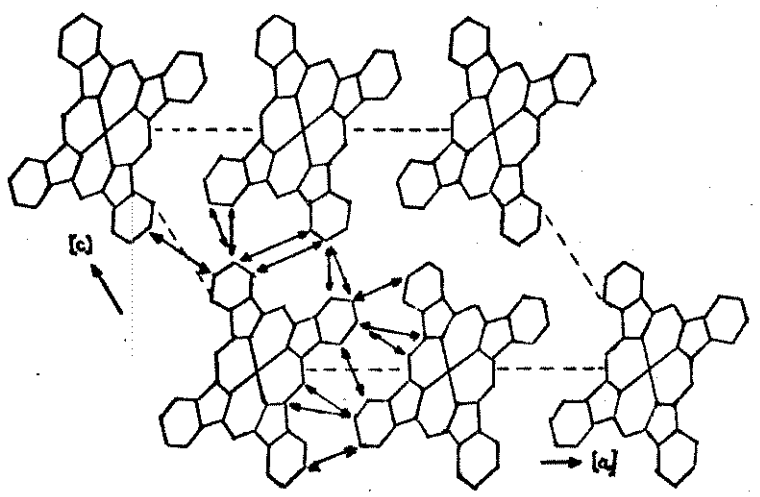
c e d) Forma β

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

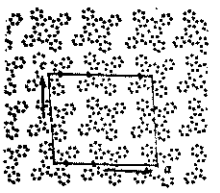
plano molecular em relação ao eixo b e a densidade de empacotamento no cristal dão origem à existência do polimorfismo (110-112). Na figura II.5 têm-se diagramas de projeção mostrando as posições moleculares, as orientações relativas e os contatos intermoleculares das moléculas de ftalocianinas.

Na literatura existem apenas dois trabalhos a respeito da estrutura cristalina da ZnPc (88,110) e nenhum para CoPc. Uma vez que eles são consideradas isomórficas da CuPc, sobre a qual existem várias publicações (79,81,83,98,103-113-115), representou-se na figura II.3 o arranjo molecular da CuPc. Por outro lado espera-se que o modelo molecular não sofra apreciável distorção ao substituir o átomo de Cu pelo de Co ou Zn. Através da figura II.3, pode-se verificar que a diferença entre as estruturas cristalinas das modificações α e β está baseada principalmente no orientação das moléculas com respeito aos eixos cristalográficos, já que a distância perpendicular entre os planos das moléculas permanece aproximadamente a mesma, ou seja 3,4Å (83,108,112,114,116). A inclinação das moléculas na forma α torna-as mais sobrepostas umas às lutras que na forma β, do modo 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 3,8Å para a forma α, muito menor que a encontrada para a forma β; 4,8Å. 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 (108). Por outro lado, segundo Yoshihara e Ebihara (115), a maior abertura de estrutura β pode permitir um rearranjo mais fácil de moléculas e fragmentos nas posições entre moléculas planares.

Entretanto, comparando-se as distâncias intercamadas e

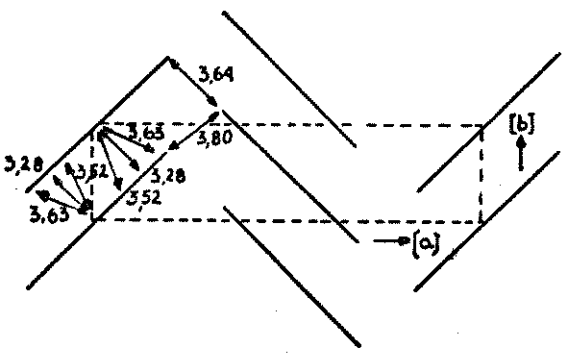


β - CuPc



A

α - ZnPc



β - CuPc

B

Figura II.5 - Diagrama de Projeção:

A) Orientação Relativa dos Anéis β-CuPc (98) e da α-ZnPc (110)

B) Contatos Intermoleculares da β-CuPc (98).

o tamanho dos átomos de cobre, verifica-se que é muito mais difícil para o átomo de recuo entrar nas posições intercamadas nos cristais α que nos cristais β. Na figura II.4, b e d, verifica-se que no polimorfismo β existem átomos de nitrogênio de moléculas vizinhas presentes em posições octaédricas, isto é, abaixo e acima do plano do átomo metálico central de uma molécula de MPc. Na forma α, os nitrogênios provenientes de moléculas vizinhas não estão em posições axiais e portanto, não formam o octaedro ao redor do átomo metálico (112). Os fatores citados acima podem ser responsáveis pelas diferenças de comportamento das duas modificações na Química dos Átomos Quentes destes compostos.

Em alguns trabalhos (79) como pode ser observado na figura II.4, o arranjo molecular da forma α encontra-se diferente do apresentado nas referências (81,83,114,115), inclusive com a distância intermolecular da forma α, 3,4Å, maior do que a forma β, 3,34Å (79). Isto mais uma vez confirma as dúvidas existentes acerca da estrutura da forma α.

6. REVISÃO SOBRE QUÍMICA DOS ÁTOMOS QUENTES EM FTALOCIANINAS METÁLICAS

Numerosos trabalhos têm sido feitos a respeito da Química das reações szilard-Chalmers em ftalocianinas metálicas. As reações Szilard-Chalmers, como visto no capítulo I, constituem-se em um método útil de produção de isótopos radioativos por irradiação com nêutrons térmicos do material alvo, ou seja, do composto contendo o átomo que se deseja obter. A reação pode ser escrita da seguinte forma:

$$MPc \xrightarrow{(n,\gamma)} MPc + {}^{*}MPc + {}^{*}M^{n+} + \text{fragmentos}.$$

Para o processo Szilard-Chalmers ser efetivo, o radioisótopo deve obedecer algumas condições tais como: ser facilmente separado do composto alvo, não recombinar com fragmentos moleculares para recuperar o composto inicial e não participar de reações de troca com os átomos inativos da espécie pai. Outro fator muito importante é que o composto alvo não deve ser susceptível de decomposição durante a irradiação, pois isto pode produzir átomos não radioativos no mesmo estado químico dos átomos recuados.

Uma separação eficiente dos produtos das reações Szilard-Chalmers produz isótopos radioativos de alta atividade específica, alto fator de enriquecimento e alto rendimento (vide a definição destes termos no glossário). Supõe-se que, para obter altas atividades específicas, a irradiação deva ser feita com o mais alto fluxo de nêutrons disponível. Entretanto, isto não é verdade na maioria dos casos, uma vez que os danos provocados pela irradiação aumentam com a dose, diminuindo o fator de enriquecimento. Portanto, o processo atinge um certo valor de atividade específica e qualquer irradiação posterior ou aumento de fluxo de nêutrons diminui essa atividade (117).

As ftalocianinas metálicas são excelentes materiais alvos devido à sua alta estabilidade química, térmica e à radiação, e porque também não ocasionam troca apreciável entre os íons metálicos livres em solução e o complexo (48,117). Herr (118) mostrou que ocorre menos que 2% de troca entre os íons cobre, platina e irídio com suas respectivas ftalocianinas metálicas, quando estas são deixadas em H_2SO_4 concentrado, por um período de 46 horas a 100°C (119,120). Atkins e Garner (121) verificaram que ocorre apenas uma pequena troca de ^{65}Zn após 35 dias a 25°C em solução de piridina. Endo e Sakanoue (122) verificaram que o grau de troca isotópica não excede 0,3% quando se deixa a CoPc em H_2SO_4 concentrado por 2 horas. Kirin e Ivanchenko (120) não observaram troca

isotópica quando deixaram a CoPc em solução de anilina durante 8 dias a temperatura ambiente.

Os primeiros estudos com ftalocianinas metálicas irradiadas foram feitos com a finalidade de se determinar rendimento, fator de enriquecimento, atividade específica, decomposição por radiação e métodos de separação de radionuclídeos. Muitos investigadores (10,48,49,117,123-125) fizeram este tipo de estudo. Assim, Herr obteve rendimentos maiores que 90% e enriquecimentos altos com as ftalocianinas de Mo, Pd, Os, Ir e Pt (119). Ele também aplicou o processo Szilard-Chalmers à RhPc a fim de obter ^{104}Rh (126). Nath e Shankar (123) conseguiram 96% de rendimento de ^{60}Co a partir da CoPc. Payne, Scargill e Cook (48) obtiveram altos rendimentos para as ftalocianinas de Fe, Co, Cu, Zn, Ga e Pd, porém baixos fatores de enriquecimento, devido à decomposição radiolítica. Então, eles concluíram que o processo Szilard-Chalmers em MPc é útil para se obter radioisótopos de meia-vida curta, como ^{64}Cu, quando o tempo de irradiação é relativamente curto. Entretanto, no caso de radionuclídeos de meia-vida longa, como ^{60}Co e ^{65}Zn, o método não é tão eficiente, oferecendo apenas pequenos ganhos na atividade específica. Baba e Moki (125) conseguiram separar ^{99}Mo a partir de MoOPc, com rendimento superior à 70%, e observaram que o fator de enriquecimento diminuía à medida que o tempo de irradiação aumentava. Este comportamento concorda com os resultados obtidos com outras MPc (48,117,124).

Mais tarde, muito interesse também foi dado ao estudo do recozimento em ftalocianinas metálicas. Em 1960, Cook (49) indicou as diferenças na retenção entre as formas α e β da ZnPc e CuPc. Neste trabalho, verificou-se o comportamento anômalo da ZnPc, pois enquanto que para a CoPc, CuPc, GaPc geralmente ocorre um aumento no valor de retenção, quando elas são aquecidas após irradiação, obtém-se um resultado oposto para a ZnPc. Esta diminuição

no valor de retenção foi observada também por outros pesquisadores (48).

Apers e Capron (10) verificaram que a retenção inicial do radionuclídeo ^{69}Zn é maior que do ^{65}Zn, em ambos os polimorfismos, α e β, da ZnPc. Eles atribuíram este efeito isotópico observado no comportamento de recuo dos átomos quentes de Zn às diferenças na energia de recuo destes dois radioisótopos. A energia média de recuo foi calculada em 477 eV para ^{65}Zn e 238 eV para ^{69}Zn. Assim, o átomo quente do ^{65}Zn percorrerá distâncias mais longas que ^{69}Zn, afastando-se bastante do seu lugar de origem. Portanto os átomos de ^{65}Zn têm menor probabilidade que ^{69}Zn de voltarem ao seu lugar de origem e recombinarem com os fragmentos para produzirem a molécula pai e, devido a isto, exibem menor valor de retenção. Esta relação entre o aumento da retenção inicial com a diminuição da energia de recuo do radionuclídeo foi observada por outros pesquisadores (127,128) para os radioisótopos ^{65}Zn e ^{69}Zn e por Muto e Ebihara (129) para ^{55}Fe e ^{58}Fe em FePc.

Apers e Capron (130) investigaram as consequências do recuo nuclear na modificação cristalina β das CoPc, CuPc e ZnPc e em seus derivados com piridina. Estas diferenças de comportamento foram atribuídas a efeitos estéricos.

Merz (34) estudou a retenção inicial em ftalocianinas de Cu, Zn, Ga, Ce, Zr, As, Te, Mo, W, Re, Ru, Pd, Ir, Os e Pt irradiadas com nêutrons. Possivelmente a forma por ele usada foi a α. Ele verificou que a retenção inicial tem uma variação grande, dependendo do átomo metálico central.

Yoshihara e Ebihara (115), estudando o comportamento da α e β CuPc, variaram o tamanho dos cristais, desde cristais extremamente finos até cristais grandes e verificaram que a diferença nas velocidades de recozimento foi menor que 5%, concluindo que o tamanho dos cristais não é importante. Contudo, Kudo (131) e

mais tarde Yoshihara e Yang (133), verificaram que o tamanho dos cristais parece não ter influência em temperaturas inferiores a 200°C; porém, em temperaturas maiores, a velocidade de recozimento aumenta notavelmente quando o tamanho dos cristais diminui de 1 μm a 0,1 μm de diâmetro (132).

Como para CuPc (115), também para ZnPc (134, 135) e CoPc (122), o processo de recozimento pode ser dividido em dois estágios, para ambas as modificações cristalinas. O estágio I que ocorre em temperaturas inferiores a 200°C e o estágio II que ocorre em temperaturas superiores a 250°C para CuPc e ZnPc e de 300°C para CoPc. Observou-se que a velocidade de recozimento do estágio I é maior para os cristais β que para os cristais α; porém, no estágio II o contrário ocorre. A explicação é que no estágio I, ocorre uma reação de troca isotópica entre o átomo de recuo radioativo e os átomos da MPc. Na forma α, a distância interplanar metal-metal é menor, o que impede a difusão da espécie de recuo. É possível que este impedimento não permita que as espécies de recuo se situem favoravelmente com respeito às moléculas de MPc e, com isto, a probabilidade de troca do átomo de recuo após excitação eletrônica é menor. No estágio II, supõe-se que ocorra uma ressíntese do complexo, a partir dos fragmentos produzidos no recuo(77, 115,135-137).

Em complexos do tipo covalente, tais como CoPc, ZnPc e CuPc, observou-se que a modificação β possui uma retenção inicial maior que a α (10,49,115,124,134,135) e que estas duas formas cristalinas sofrem recozimento em velocidades diferentes, atingindo patamares distintos. Os comportamentos diferentes dos cristais α e β foram atribuídos por muitos pesquisadores (77,115,122,134,136-139), 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 (7,40,

138,140-143), o modelo das armadilhas de diferentes profundidades (40-42,141,143,144) o modelo dos éxcitons (40,42) e o modelo de Scanlon e Collins (138).

As reações de recozimento dos átomos de recuo de ^{60}Co em α e β-CoPc, irradiadas com nêutrons, foram feitas sob atmosfera de oxigênio (O_2), nitrogênio (N_2), hidrogênio (H_2) e a vácuo . Verificou-se que o recozimento em atmosfera de O_2 é retardado, enquanto que em atmosfera de N_2, H_2 e a vácuo é aumentado. Os comportamentos diferentes das formas α e β da CoPc foram atribuídos às diferentes afinidades destas duas modificações à absorção de oxigênio. Segundo Harrison e Ludewig (145) a α-CuPc absorve oxigênio mais fortemente que a forma β. Portanto, as diferenças nas suas velocidades de recozimento foram atribuídas ao "efeito do oxigênio", segundo o qual o oxigênio atua como uma armadilha de elétrons, removendo um considerável número deles, liberados da banda de condução das ftalocianinas metálicas durante o tratamento térmico. Diminui assim o número de elétrons disponíveis para participar do processo de recozimento. Mais tarde este mecanismo recebeu o apoio de estudos feitos com vários complexos de Co(III) (40,138,143,144) em vários ambientes doadores e receptores de elétrons. Verificou-se que ambientes doadores de elétrons tais como etanol, éter etílico e acetona, aceleram o recozimento enquanto que ambientes receptores de elétrons como oxigênio, óxido de nitrogênio retardam o recozimento.

Para explicar o efeito do oxigênio, Nath e colaboradores (41,141) propuseram um modelo no qual ele supõe a existência de armadilhas de diferentes profundidades, que são defeitos já existentes no cristal, criados durante a irradiação com nêntrons , ou resultantes da fragmentação durante a trajetória do átomo de recuo. Durante o recozimento térmico pós-irradiação, os elétrons são liberados destas armadilhas de profundidades diferentes com

tempo de meia-vida característico, dependendo de sua profundidade. Estes elétrons livres podem ser capturados pela espécie de recuo, no caso em estudo, $^{60}Co^{2+}$ produzindo $^{60}Co^{+}$ excitado, que troca instantaneamente com a molécula quelante vizinha, resultando em um aumento do composto pai. Contudo, quando o oxigênio está presente, ele é adsorvido na superfície do composto irradiado e atua como uma armadilha de elétrons, retardando o recozimento. Quando um ambiente doador de elétrons está presente, ele é adsorvido na superfície do material irradiado, fornecendo elétrons, fazendo com que aumente o número de elétrons disponíveis e, consequentemente, o recozimento.

Em contraposição ao modelo de Nath, Shankar (40) propôs que o recozimento resulta da transferência de energia pelos éxcitons. De acordo com este modelo, os éxcitons migram e depositam totalmente ou parcialmente a sua energia em um defeito tal como o átomo de recuo $^{60}Co^{2+}$, o que causará a excitação do $^{60}Co^{2+}$, bem como das moléculas ao redor dele e, com isto, haverão as reações de troca. Venkateswarlu (42) baseou-se neste modelo para explicar o efeito do oxigênio.

Scanlon e Collins (138) deram outra explicação ao efeito do oxigênio. Eles basearam-se nos trabalhos de Harrison e Ludewig (145) que verificaram que, na presença de oxigênio do ar, os cristais α da CuPc exibem uma maior condutividade que os cristais β. Scanlon e Collins supuseram que, se elétrons móveis são menos disponíveis na presença de O_2 e se a condutividade elétrica da MPc aumenta na presença de O_2 o oxigênio deve aumentar a condutividade dos buracos das ftalocianinas metálicas. Assim, os buracos inibem o recozimento por interagirem e inativarem os átomos de recuo. Dessa forma, a menor retenção da forma α da ftalocianina na presença de oxigênio, estaria relacionada diretamente a uma maior inativação dos átomos de recuo pelos buracos. Outra possibilidade

proposta por Scanlon e Collins é que o oxigênio interage diretamente com o átomo de recuo para formar irreversivelmente uma espécie relativamente estável, contendo oxigênio. Na presença de outras atmosferas, como H_2, uma reação competitiva pode ocorrer inativando o oxigênio.

Nos trabalhos realizados, a retenção das ftalocianinas metálicas foi determinada usando-se o método da precipitação, que consiste na dissolução total do composto irradiado em H_2SO_4 concentrado, seguido da precipitação da MPc em uma mistura de água e gelo (maiores detalhes vide secção V.1, capítulo V). Os átomos recuados e as espécies produzidas pela decomposição da radiação permanecem em solução ácida, enquanto a MPc é precipitada e sua atividade é medida.

7. REVISÃO SOBRE MÉTODOS DE SEPARAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS A PARTIR DE FTALOCIANINAS METÁLICAS IRRADIADAS

Os métodos mais aplicados às ftalocianinas metálicas, na tentativa de separar os radionuclídeos, são o da precipitação (34, 49,124,125,145) e o da extração líquido-sólido (48-50,124,146-150).

No método da precipitação, como descrito na secção anterior, os íons metálicos radioativos, que foram deslocados da molécula de MPc, através do processo Szilard-Chalmers, permanecem em solução, enquanto a MPc é precipitada. Após a filtração da MPc, em alguns trabalhos (125,146), mediu-se a radioatividade do radionuclídeo diretamente no filtrado e calculou-se o rendimento, enquanto que em outro (34), adicionou-se ao filtrado um carregador inativo com um precipitante adequado, para que o íon metálico fosse precipitado, sendo então separado e sua radioatividade medida. Nath e Shankar (123,151) para separar o ^{60}Co da CoPc pelo método

da precipitação, usaram o $CoSO_4$ como carregador, e separaram o ^{60}Co por deposição eletrolítica em um cátodo, obtendo 95,5% de rendimento (120). Ebihara (124) desenvolveu um quarto tipo de procedimento, que denominou precipitação a frio, uma vez que a dissolução da MPc foi feita em H_2SO_4 resfriado em gelo. Neste tratamento, após separação da MPc por filtração, secou-se o filtrado, dissolveu-se o resíduo em HCl 0,1N e passou-se a solução através de coluna com resina de troca catiônica. Os íons Cu, adsorvidos na resina foram eluídos com HCl 2N. Ferveu-se o eluído com peróxido de hidrogênio, para destruir traços da resina e mediu-se a radioatividade. Rendimentos de 93,3% e 60,4% foram obtidos, respectivamente para as formas α e β da CuPc.

Em todos os trabalhos publicados, os rendimentos de radionuclídeos separados, os fatores de enriquecimento e as atividades específicas obtidas pelo método da precipitação foram maiores que pelo método da extração heterogênea. Entretanto, o método da extração parece ser mais conveniente, por induzir menor decomposição da MPc e não envolver volumes grandes de solventes fortes.

Payne, Scargill e Cook (48) aplicaram o método da extração líquido-sólido à FePc, GaPc, CuPc, CoPc e ZnPc. Eles fizeram extrações com H_2SO_4 2N ou 4N por um período de 1 ou 2 horas de refluxo, seguidas de filtração e medida da radioatividade no filtrado. Outros procedimentos de extração também foram aplicados à ZnPc e CoPc. A ZnPc foi extraída usando-se uma mistura de ditizona e clorofórmio, com posterior separação do sólido por filtração e remoção do ácido por evaporação. Contudo, com o método da extração com ácido obtiveram-se porcentagens de extração maiores; porém, a dissolução em ditizona e CCl_4 resultou em menor decomposição da ftalocianina. A CoPc também foi colocada em uma mistura 1:1 de piridina e clorofórmio e subsequentemente extraída com HCl 4N. O rendimento foi de 64%. Eles concluíram que este método não é

prático em larga escala, devido à baixa solubilidade da ftalocianina e às dificuldades introduzidas pela presença de piridina no extrato aquoso de cobalto. Merz (34) condordou com essa conclusão, ao citar em sua publicação que a dissolução da MPc em piridina ou quinolina, com posterior extração dos radiometais livres com H_2O ou ácido diluído não é satisfatória, uma vez que não produz resultados reprodutíveis.

Payne, Scargill e Cook (48) também tentaram separar ^{60}Co da CoPc, fazendo extração a frio com H_2SO_4 2N, NH_4OH 2N e HCl 2N. Todavia, os rendimentos obtidos foram muito baixos, indicando que é necessário aquecimento até a temperatura de refluxo. Mais tarde, Ebihara (124) confirmou estes resultados, ao verificar que a extração da CuPc em H_2SO_4 feita a 90°C dá maior rendimento de ^{64}Cu que quando feita a 0°C.

Cook (49) fez extração das formas α e β da ZnPc e CuPc refluxando-as em H_2SO_4 diluído durante 2 horas e verificou que quantidades razoáveis de radionuclídeo são extraídas da forma α, porém baixíssimas porcentagens de extração são conseguidas com a forma β.

Félix e colaboradores (147), para extrair ^{64}Cu e ^{69m}Zn refluxaram durante 2 horas as respectivas ftalocianinas metálicas em H_2SO_4 4N contendo 1 ml de octanol.

Na tentativa de encontrar melhores rendimentos de radionuclídeos extraídos, Collins e colaboradores (50) colocaram as formas α da CuPc e ZnPc em uma mistura de água com um solvente cristalizante, benzeno ou xileno. Como já foi citado, este tipo de solvente promove a transformação dos cristais α para a forma mais estável β e, segundo os autores, a dissolução gradual dos cristais α libera espécies, diferentes da espécie pai, que podem ser extraídas através de um procedimento químico convencional. A extração das espécies metálicas de recuo, liberadas dentro da so-

lução aquosa contendo uma amina como agente complexante, poderia ser feita tanto simultaneamente com a transformação de fase ou subsequentemente, com resultados semelhantes. Os rendimentos obtidos com este método foram: 27% para o ^{64}Cu e 73% para ^{65}Zn.

Collins e colaboradores (150) obtiveram rendimento de 54% quando deixaram a α-CuPc em contato, durante 4 horas, com butilamina, que é outro solvente cristalizante, miscível em água.

Um novo método de extração do ^{64}Cu da CuPc foi desenvolvido recentemente por Conte e colaboradores (149). Este método baseou-se na formação de uma mistura terciária de nitrobenzeno como solvente cristalizante, ácido nítrico 0,2M e acetona, em composição tal de modo a formar uma fase única, onde a CuPc permanece em suspensão. Após eliminação da CuPc por centrifugação, adiciona-se um dos componentes constituintes do sistema, no caso HNO_3, para provocar uma nova separação em duas fases. O ^{64}Cu fica retido na fase aquosa, enquanto a CuPc dissolvida, fica na fase orgânica. Rendimentos satisfatórios de ^{64}Cu, 50%, foram obtidos com este método.

Para maior facilidade e compreensão do leitor, os métodos encontrados nos artigos revisados, que foram usados para separar os radionuclídeos das ftalocianinas metálicas, bem como os seus respectivos rendimentos e fatores de enriquecimentos, foram sumarizados na tabela II.2. Outros tipos de extração foram desenvolvidos no decorrer deste trabalho e serão descritos no capítulo V.

8. APLICAÇÃO

As ftalocianinas, sendo notavelmente resistente a ácidos e a álcalis, e tendo excelente estabilidade sob condições

Tabela II.2 - Sumário dos Métodos de Extração de Radionuclídeos das Ftalocianinas Metálicas, com seus Respectivos Rendimentos e fatores de Enriquecimento. (Dados da Literatura)

Ftalocianina Metálica	Forma Cristalina	Método	Rendimento (%)	Fator de Enriquecimento	Referência
FePc	α(1)	Precipitação	79,0	5,5	48
		Refluxo (2 hs) em H_2SO_4 4N	45,0	3,1	
GaPc	α(1)	Extração com H_2SO_4 18N, a 25°C	65,0	-	117
		Refluxo (——) em H_2SO_4 18N	93,0	-	117
		Refluxo (——) em H_2SO_4 4N	22,0	115	117
		Refluxo (2 hs) em H_2SO_4 4N	62,5	574	48
MoOPc	β(1)	Precipitação	75,0	110	
		Refluxo (2 hs) em H_2SO_4 2-4N	1 à 3	-	125
		Refluxo (2 hs) em NH_3	1 à 3	-	
CuPc	α	Precipitação	93,0	-	146
	β		63,0	-	146
	β(1)		77,2	10	10
	α	Precipitação à baixa temperatura	93,3	-	124
	β		60,4	-	
	α	Extração (2 hs) com H_2SO_4 4N, à 0°C	10-28	500-1000	124
	α(1)	Extração (4 hs) com H_2SO_4 2N, à frio	1,05	-	48
		Extração com HCl diluído (irradiado na forma de pasta c/H_2O)	20,0	-	146
		Extração com H_2O (irradiado na forma de pasta c/H_2O)	15,0	-	146
	α	Extração (4 hs) com Benzeno/H_2O/Butilamina	27,0	2900	50
		Extração com Butilamina a 25°C por 1 h	20,0	-	150
		2 hs	34,0	-	
		4 hs	54,0	-	
		Extração com Nitrobenzeno/HNO_3 0,2M/Acetona	50,0	3100	149
	α(1)	Refluxo (2 hs) em H_2SO_4 4N	54,3	640	48
	α	Refluxo (2 hs) em H_2SO_4 4N a 90°C	16-47	500-1000	124
	α	Refluxo (2 hs) em H_2SO_4 diluído	~58,0	-	49
	β		~16,0	-	
CoPc	α(1)	Precipitação	94,4	200	120
	β		98,0	24	48
			94,7	-	10
		Extração com H_2SO_4 2N, à frio	5,8	43,6	
		Extração com NH_4OH 2N, à frio	6,3	47,3	48
	α(1)	Extração com HCl 2N, à frio	13,4	51,0	
		Refluxo (1 h) em H_2SO_4 2N	18,0	113,0	
	—	Dissolução em Piridina/Clorofórmio com Extração em HCl 4N	64	104	120
ZnPc	β	Precipitação	71,1	5	10
	α(1)	Extração em H_2SO_4 2N, à frio	36,0	34,2	48
		Extração em Ditizona/Clorofórmio	14,0	30,6	
	α	Extração (2 hs) em Xileno/Solução Amoniacal/Piridina	73,0	800	50
	α(1)	Refluxo (1 h) em H_2SO_4 2N	44,8	24,4	48
	α	Refluxo (2 hs) em H_2SO_4 diluído	~43,0	-	49
	β		~3,0	-	
	α(1)	Aquecimento em H_2SO_4 4N por 5 min.	59,0	120,0	48
		2 min.	67,0	76,0	

(1) nada foi dito à respeito da forma cristalina, contudo pelo método de preparação deduz-se que, provavelmente, trata-se de forma indicada.

normais de estocagem, são extremamente úteis e podem ser aplicadas em vários campos.

Comercialmente, as ftalocianinas mostram-se mais promissoras no campo de pigmentos, onde são utilizadas como corantes. Uma vez que a sua cor tem excelente durabilidade no acabamento exterior, elas são empregadas em tintas, vernizes, esmaltes, plásticos e na impressão de tecidos e papéis (63,129).

Na indústria textil, os pigmentos de ftalocianina são usados para colorir fibras de cloreto de polivinil, viscose, nylon e Perlon L. Na indústria de plásticos, são utilizadas para colorir borracha, espuma de poliestireno e de poliuretano, folhas de acetato de celulose, poliesters, poliamidas, polímeros de cloreto de vinil, polímeros de vinil aromático e muitos outros plásticos e materiais poliméricos. Particularmente, derivados polisulfonamidas de CuPc têm sido utilizados em tintas de escrever, para tornar mais brilhante a sua cor azul e mais rápida a sua secagem. A CuPc e a policloroftalocianina de cobre, contendo 14 a 16 átomos de cloro, são usadas para colorir grânulos de materiais para cobertura. A CuPc substituída com o sulfonato de sódio tem sido usada no processo fotográfico para produzir fotos coloridas. Complexos de MPc podem ser usados para colorir gasolina e óleo.

As ftalocianinas não são utilizadas apenas como corantes. Devido às suas diversas propriedades elas têm também outras aplicações. Tanto a CoPc como a FePc são utilizadas para catalizar a polimerização de secagem de óleo. As ftalocianinas metálicas, especialmente FePc, CoPc e CuPc e seus derivados sulfonados, são catalisadores no processo de oxidação para melhorar os produtos de petróleo.

Estes compostos metálicos têm tido sucesso no aumento de viscosidade de graxas usadas em altas temperaturas, por causa de sua maior estabilidade à oxidação e ao calor. Estas graxas consis

tem em líquidos tais como silicones, politrifluormonocloroetileno e cristais de CuPc parcialmente ou totalmente clorados.

Em Química Analítica, as ftalocianinas metálicas, especialmente soluções de CuPc em H_2SO_4 concentrado, são usadas como teste para agentes oxidantes: NO_2^-, NO_3^-, ClO_3^-, BrO_3^-, IO_3^-, $Cr_2O_7^{2-}$ e MnO_4^-. O ácido tetrasulfônico de CuPc é usado como indicador na titulação cerimétrica de Fe(II), ferrocianina, U(IV), Mo(V) e As(III); na titulação de Fe(II), ferrocianeto e U(IV) com permanganato e, na titulação de Fe(II), U(IV) e Mo(V) com vanadato de sódio.

No campo da medicina, sais de bário e sódio de ácidos trisulfônicos da CuPc são utilizados para colorir vários tecidos vivos, uma vez que eles não são tóxidos sob contatos prolongados. A CoPc tem sido utilizada para impedir a ativação de peróxido de hidrogênio e/ou hidrazina isonicotinoila (INH). Desta maneira, a bactéria de tuberculose pode ser culturada a partir da saliva de pacientes, tratados com INH. A CoPc também inativa fenil-2-hidrazina e furforil 2-hidrazina contra microbactérias bovinas. Policloroftalocianina de cobre tem sido empregada como componente de uma pomada usada para proteção contra gás mostarda.

A indústria eletrônica tem investigado as ftalocianinas metálicas com ênfase especial em suas propriedades eletrônicas para usá-las como semicondutores orgânicos e como integradores eletrônicos para sistemas de computadores. Também tem surgido um grande interesse com relação às propriedades ópticas das ftalocianinas, devido à sua eficiência como absorvedor saturado, para uso em interruptores de chaves, em instrumentos de laser, bem como seu possível uso como fotocondutor orgânico (75).

A adição de pequenas porções de ftalocianina ao polifenil, que é usado como transportador de calor em reatores nucleares, melhora a sua resistência à deteriorização, induzida por ex-

posição a irradiação com nêutrons a altas temperaturas.

Raríssimas informações são encontradas na literatura a respeito do uso das ftalocianinas metálicas, após irradiação com nêutrons térmicos. Acredita-se que elas têm sido usadas na produção de radionuclídeos, devido a sua excelente estabilidade. As aplicações que se conhecem dos radionuclídeos ^{60}Co, ^{65}Zn e ^{64}Cu são citadas a seguir.

Os radionuclídeos ^{64}Cu e ^{69m}Zn, produzidos pela reação Szilard-Chalmers em ftalocianinas, têm aplicações em diagnósticos médicos (147). Por exemplo, ^{64}Cu é usado no estudo da doença de Wilson (48) e, em medicina nuclear, onde ele pode ser incorporado às células, sem atingir o limite de toxidez do cobre (149).

O ^{60}Co, obtido a partir da CoPc pode ser utilizado em Tecnologia, na Agricultura , em Medicina, para uso radioterapêutico e como fonte de raios γ (120).

CAPÍTULO III - OBJETIVOS DO TRABALHO

1. OBJETIVOS

Com o objetivo geral de investigar o efeito de transformações nucleares em ftalocianinas metálicas (MPc), em vista da possível aplicação destes compostos como alvo na produção de radionuclídeos de alta atividade específica, tornaram-se como dirigentes do trabalho experimental as seguintes metas:

(a) Pesquisar o processo de extração de radioisótopos a partir de metaloftalocianinas irradiadas no estado sólido, a fim de se obter o máximo rendimento extratável.

(b) Identificar e determinar a carga iônica, bem como o número de espécies marcadas presentes na solução, obtidas através do melhor método de extração.

(c) Propor um mecanismo razoável, que explique o processo de extração de radionuclídeos.

2. A ESCOLHA DO COMPOSTO

Para desenvolver o trabalho experimental, escolheu-se as ftalocianinas metálicas, devido a sua alta estabilidade química, térmica e à irradiação, e porque as mesmas não ocasionam nenhuma troca apreciável entre os íons metálicos livres em solução e o complexo.

A estabilidade do alvo à irradiação é um fator muito importante na escolha do composto, porque se ele não for estável, será suceptível de decomposição durante a irradiação e poderá produzir átomos inativos no mesmo estado químico que os átomos radioativos, o que dificultaria a separação dos radioisótopos de interesse.

Entre as ftalocianinas metálicas, escolheram-se a ftalocianina de cobalto (CoPc) e a ftalocianina de zinco (ZnPc), uma vez que os tempos de meias-vidas destes radionuclídeos são relativamente longos. O cobalto-60 (^{60}Co) tem meia-vida de 5,27 anos e zinco-65 (^{65}Zn) tem meia-vida de 243,8 dias.

CAPÍTULO IV - PARTE EXPERIMENTAL

CONSIDERAÇÕES GERAIS

1. REAGENTES

1 - A ftalocianina de cobalto (CoPc) e a ftalocianina de zinco (ZnPc) foram adquiridas da Eastman Company. Usou-se, também, uma porção de CoPc procedente da DuPont. Estes compostos, obtidos comercialmente, foram submetidos a purificações, que serão descritas na secção 2 deste capítulo.

2 - O tetracloreto de carbono (CCl_4) foi purificado segundo o método descrito por Collins e col. (152), que consiste em tomar 100 ml de CCl_4 em um balão volumétrico, adicionar 2,5 ml de bromo (Br_2) e deixar o frasco à luz solar por uma hora. Decorrido este tempo, se a cor do Br_2 desaparecer, adicionar mais Br_2 e expor novamente à luz solar. Se a cor do Br_2 persistir, indicando que todas as substâncias redutoras e compostos olefínicos foram eliminados, fazer várias extrações com sulfato de sódio (Na_2SO_4) 0,1N até desaparecer a cor do bromo. A seguir, tratar o CCl_4 com cloreto de cálcio ($CaCl_2$) para eliminar a água e fazer uma destilação simples do CCl_4 (p.e: 76-77°C).

3 - O carbonato de sódio (Na_2CO_3) foi usado à 25°C na calibração do pHmetro a pH=11,5. A sua preparação consistiu em tomar o Na_2CO_3 anidro e secá-lo em estufa a 110°C, por 2 horas. A seguir, pesar 0,53g desta substância, colocá-la em um balão volumétrico e dissolvê-la em 100 ml de H_2O destilada. Depois de pronta, guarda-se a solução em um frasco hermeticamente fechado (153).

4 - Os ácidos, as bases, os solventes orgânicos e as demais substâncias usadas no trabalho experimental foram de pureza analítica, procedentes de vários laboratórios e foram utilizadas sem tratamento.

2. PREPARAÇÃO DA FORMA β DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS

A forma β das ftalocianinas metálicas foi preparada através de três sublimações sucessivas do composto comercial (64). O aparelho de sublimação foi colocado sobre um aquecedor (Ful-Kontrol) e aquecido a vácuo a 400-450°C para a CoPc (64), e a 470-510°C para a ZnPc (154). Os compostos obtidos foram denominados respectivamente de β-CoPc(A) e β-ZnPc(A).

Com o aquecimento, observou-se a sublimação de uma substância amarela, da qual se obteve o espectro visível, em solução de metanol. Para isto utilizou-se um espectrofotômetro Zeiss, modelo DMR-21, usando celas de quartzo de 1 cm de espessura.

A substância amarela talvez seja uma impureza que esteja ocluída nos cristais das ftalocianinas metálicas, pois seu espectro visível persiste, sem alteração, no espectro do filtrado de cor verde, obtido após extração, em metanol, da ftalocianina metálica, dissolvida em H_2SO_4 conc. e precipitado em H_2O a 0°C (vide figura IV.1 e IV.2).

Tentaram-se outros métodos de preparação da forma β. Um deles consistiu em obter a β-CoPc através do seguinte procedimento (155): refluxar a α- ou β-CoPc, impuras, em piridina purificada, até dissolver o composto de partida. A seguir, deixar a solução refluxada em repouso, à temperatura ambiente, pelo menos por 12 horas, para obter a $[CoPc(Py)_2]$, que é lavada com solvente nos quais ela é bastante solúvel, tais como cloreto de metileno (CH_2Cl_2), tolueno ($C_6H_5CO_3$) e acetona (CH_3COCH_3). Após alguns segundos, a $[CoPc(Py)_2]$ perde as duas moléculas de piridina e decompõe-se originando a β-CoPc. O complexo $[CoPc(Py)_2]$ também pode ser obtido agitando-se a CoPc em piridina, à temperatura ambiente, por 12 horas, ou deixando a CoPc(Py) em piridina, à temperatura ambiente, por pelo menos 1 dia. Contudo, de-

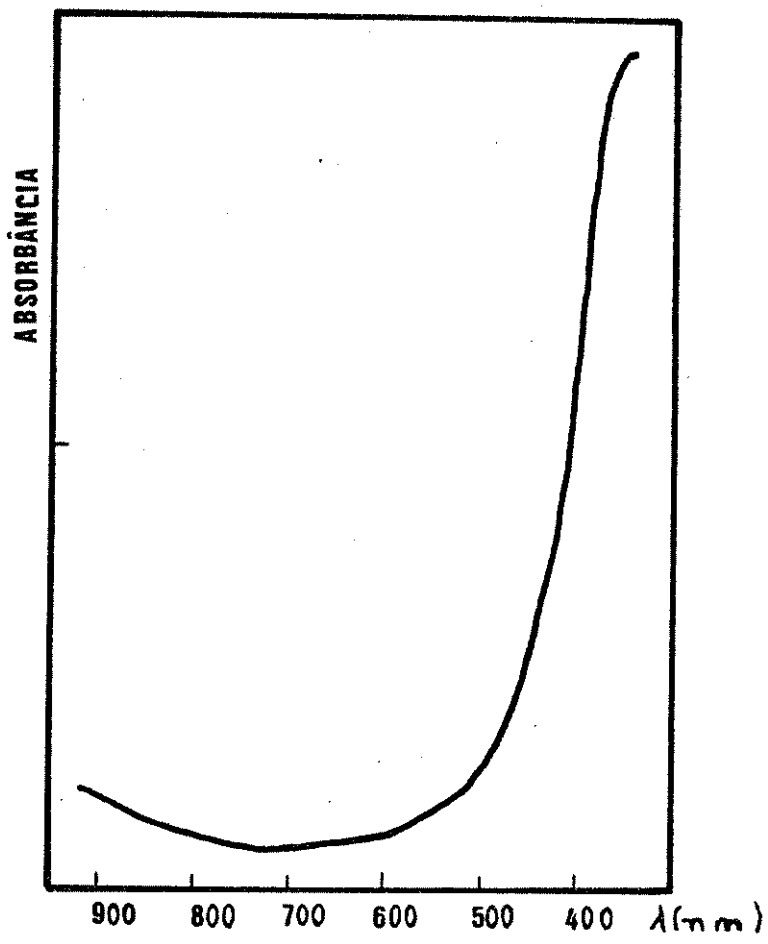


Figura IV.1 - Espectro Visível da Substância Amarela Desprendida na Sublimação da CoPc.

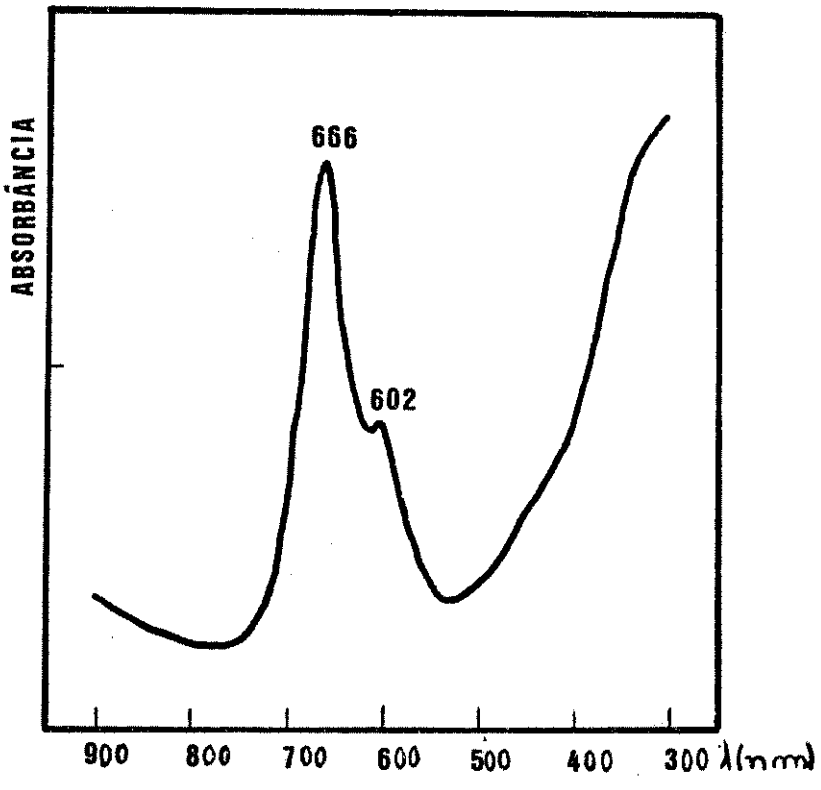


Figura IV.2 - Espectro Visível da Solução Verde, Obtida Após Refluxo da CoPc Purificada com MeOH.

vido à pouquíssima quantidade de β-CoPc produzida, resolveu-se abandonar este método.

Preparou-se a forma β da ZnPc através de um método que basicamente consistiu em refluxar a α-ZnPc em acetona, por 8 horas (49, 63, 89). Fez-se o refluxo duas vezes sucessivas e, em ambas as filtrações, a coloração do filtrado foi verde escuro. Isto indicou que a α-ZnPc de partida não era suficientemente pura.

Uma certa quantidade de β-ZnPc (A), sublimada três vezes sucessivas, foi submetida ao seguinte tratamento: triturar a β-ZnPc (A) com cloreto de sódio (NaCl), na presença de CCl_4 purificado, para assegurar que não haveria transformação de fase; esperar um certo tempo para que todo o CCl_4 evaporasse; lavar o composto com água até eliminar todo o NaCl, e secar em estufa a 100°C. O composto resultante foi denominado β-ZnPc (B).

3. PREPARAÇÃO E PURIFICAÇÃO DA FORMA α DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS

Segundo Assour (75) e Scanlon (64) a forma β das ftalocianinas metálicas (MPc), é o melhor material de partida para a obtenção da α-MPc (64, 75), devido ao estado de pureza em que ela pode ser encontrada. Entretanto, no início do desenvolvimento do trabalho experimental, como não se dispunha de equipamentos adequados para a sublimação da ftalocianina metálica, tentou-se obter a forma α diretamente, a partir da MPc disponível comercialmente.

O procedimento de purificação seguido inicialmente foi o descrito por Linstead e col. (57, 67), que consistiu em dissolver uma certa quantidade de MPc em H_2SO_4 concentrado obtendo-se assim uma solução pastosa verde escura; filtrar a solução para eliminar partículas insolúveis; adicionar a solução sulfúri-

ca sobre gelo e água, sob agitação, para que a forma α se precipite; filtrar a vácuo e lavar o precipitado várias vezes com hidróxido de amônio (NH_4OH 2M) e com metanol (MeOH). Se o produto estiver puro, obter-se-á, após refluxo com MeOH, um filtrado incolor. Finalmente secar o produto.

Embora a idéia geral do procedimento tenha sido mantida inalterada no decorrer dos trabalhos experimentais, algumas modificações foram introduzidas, uma vez que os resultados obtidos, especificamente coloração verde do filtrado na etapa final do trabalho com MeOH, eram discordantes daqueles encontrados na literatura (63, 157, 158).

Uma modificação introduzida foi o uso do éter etílico após tratamento da solução sulfúrica com NH_4OH. O éter etílico separa a fase líquida da sólida, facilitando assim a filtração e também ajuda a eliminar as possíveis impurezas ainda existentes . A α-CoPc, obtida deste modo e a partir do composto comercial foi denominada α-CoPc (a).

Outras modificações introduzidas no procedimento geral foram o uso de outros solventes, como o álcool isopropílico ou metanol, para a precipitação da forma α (159); o uso da forma β (como material de partida (64, 75); a lavagem da mistura, ftalocianina metálica na forma α e sulfato de amônio, α-MPc +$(NH_4)_2SO_4$, com água, várias vezes, até que não fosse mais possível detectar a presença de sulfato, pela adição de gotas de solução aquosa de cloreto de bário ($BaCl_2$) ao filtrado.

As várias experiências feitas variando-se o material de partida, os solventes de precipitação e o uso de éter etílico, encontram-se com os seus respectivos resultados na tabela IV.1.

Baseando-se no resultado da experiência 5 da tabela IV.1, filtrado incolor, espera-se ter obtido a forma α pura, a qual foi denominada α-CoPc(b). Com isto, conseguiu-se um bom método de pu-

Tabela IV.1 - Tentativas de se Encontrar um Método de Purificação da Forma Alfa das Ftalocianinas Metálicas.

Experiência	Material de Partida	Solvente de Precipitação	Uso de Éter etílico	Coloração do Filtro após Extração com MeOH	Rendimento (%)
1	CoPc (Eastman)	Álcool isopropílico	Sim	Verde claro	41,1
2	α-CoPc obtida após tratamento da experiência 1	Álcool isopropílico + gelo (2:1)	Não	Verde claro	97,9
3	CoPc parcialmente sublimada	Álcool metílico+gelo (2:1)	Sim	Verde bem claro quase incolor	-
4	CoPc parcialmente sublimada	Álcool metílico+gelo (2:1)	Não	Verde claro	92,5
5	β-CoPc Sublimada	Álcool metílico+gelo (2:1)	Sim	Incolor	79,3

rificação da forma α das ftalocianinas metálicas, cujo esquema encontra-se na figura IV.3.

A α-ZnPc foi preparada segundo o procedimento esquematizado na figura IV.3. Na etapa final do tratamento, refluxo com metanol, obteve-se um filtrado com coloração rosa bem claro, quase incolor. Após um segundo refluxo, obteve-se o filtrado incolor. Apesar disso, os resultados foram considerados excelentes, pois em tratamentos anteriores de purificação, as colorações conseguidas foram rosa forte. Esse material foi denominado α-ZnPc(a).

O tratamento de purificação das amostras da forma α, que foram selecionadas para serem irradiadas com neutrons térmicos, em um reator nuclear, estão listadas na tabela IV.2.

Tabela IV.2 - Procedência e Purificação das Amostras de α-MPc Selecionadas para Serem Irradiadas.

Composto	Procedência do Material de Partida	Tratamento Submetido a MPc
α-CoPc(a)	CoPc da DuPont + CoPc parcialmente sublimada, refluxada com MeOH	Procedimento de Linstead e col.(57 , 67) + uso do éter etílico
α-CoPc(b)	β-CoPc sublimada	Procedimento da Figura IV.3
α-ZnPc(a)	β-ZnPc sublimada	

O outro método utilizado para a preparação da forma α foi a extração do composto com piridina (10, 63) em Soxhlet, por 52 horas. Segundo Apers e Capron (10), por estudos termogravimétricos, a composição do sólido resultante desta extração seria $CoPc(Py)_2$. Para obter a α-CoPc a partir da $CoPc(Py)_2$, adi-

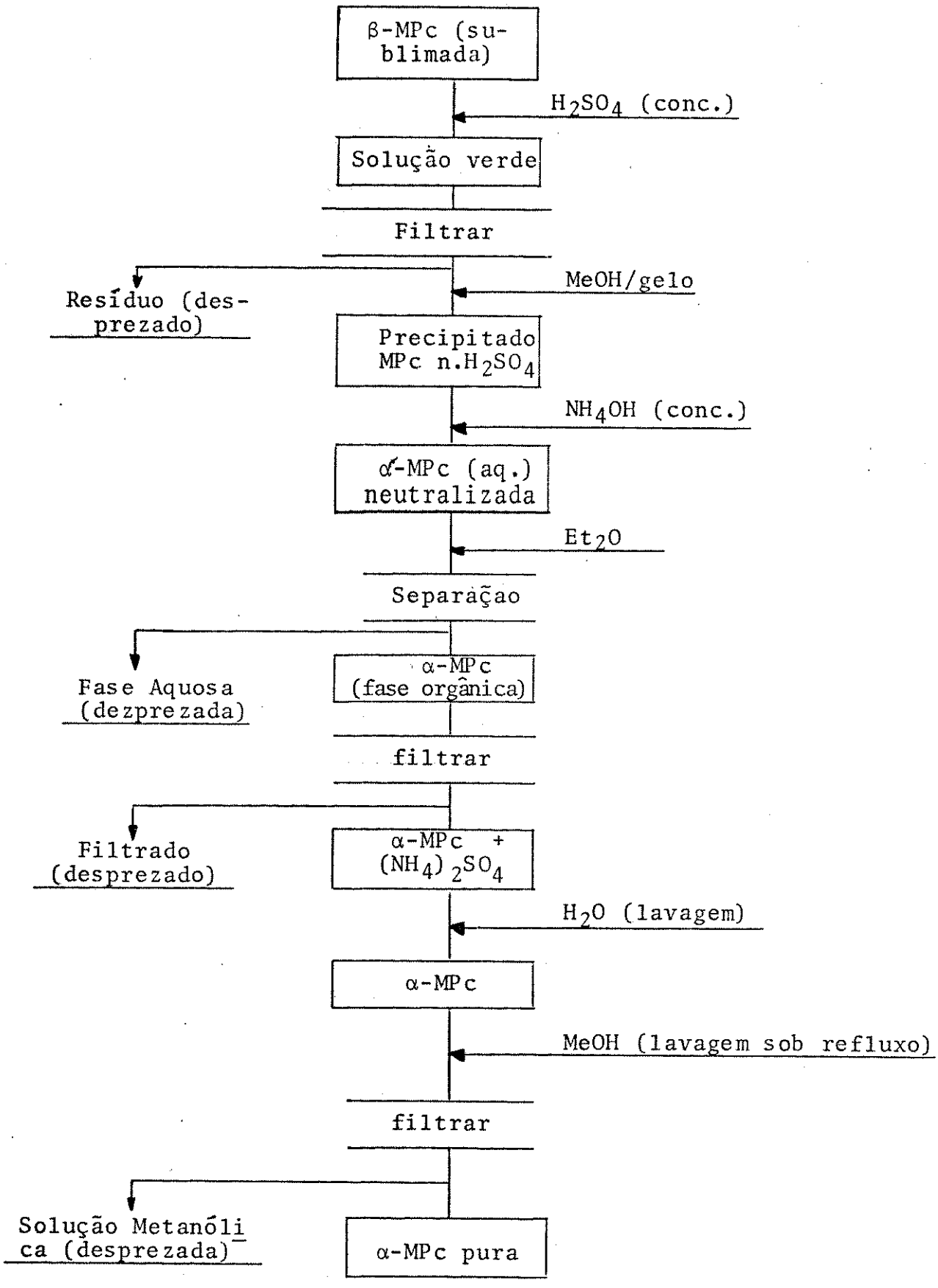


Figura IV.3 - Esquema de Preparação da Forma α das Ftalocianinas Metálicas.

cionar H_2O ao composto sólido e aquecer a mistura a 50°C, filtrar e secar o precipitado, a vácuo. Contudo, não se obteve sucesso na aplicação deste procedimento.

Ainda usando a piridina, tentou-se um outro método de purificação da α-CoPc, baseado nos trabalhos de Cariatie col.(155). Ele consiste em refluxar as formas α ou β, impuras, em piridina até dissolver o composto sólido; resfriar a solução à 100°C, obtendo-se um sólido azul amorfo que é a CoPc(Py); filtrar a solução; secar o composto sólido sob vácuo, até peso constante, e aquecê-lo para obter a α-CoPc. A CoPc(Py) obtida por este método apresentou coloração preta, possivelmente devido a muitas impurezas ainda existentes no composto. Como a literatura é muito vaga e não diz nada a respeito da temperatura em que a CoPc(Py) deve ser aquecida para produzir a forma α, resolveu-se abandonar este método.

4. MÉTODOS DE ANÁLISE DA PUREZA DOS COMPOSTOS PREPARADOS

4.1. Análise Elementar

A análise elementar dos elementos C, H e N, das formas α e β da ftalocianina de cobalto e da ftalocianina de zinco foram efetuadas pelos métodos usuais de microanálise no Instituto de Química da Universidade Estadual de São Paulo (USP).

Na tabela IV.3 encontram-se os valores teóricos e experimentais, presentes em cada composto analisado.

Tabela IV.3 - Resultados da Análise Elementar

Composto	Porcentagens Teóricas (%)			Porcentagens Encontradas (%)		
	C	H	N	C	H	N
α-CoPc(a)	67,25	2,80	19,62	62,50 62,56	3,58 3,41	19,10 18,96
α-CoPc(b)	67,25	2,80	19,62	69,11	2,78	19,31
β-CoPc(A)	67,25	2,80	19,62	67,49	2,51	19,31
α-ZnPc(a)	66,51	2,79	19,39	66,58	2,96	18,98
β-ZnPc(A)	66,51	2,79	19,39	67,08	2,24	19,75

4.2. Espectroscopia Infra-Vermelho

Os espectros I.V. foram obtidos nos intervalos de 600-1600 cm^{-1} e 600-800 cm^{-1} e registrados em um instrumento Perkin-Elmer, modelo 180. Cada composto, para espectrometria, foi preparado fazendo-se emulsão em Nujol e usando-se janelas de KBr. Alguns espectros também foram obtidos em pastilhas de KBr.

O espectro de absorção I.V. apresenta diferenças entre as formas polimórficas α e β, de uma mesma ftalocianina metálica, na região de 800-700 cm^{-1}. Contudo, é notável a semelhança existente entre as duas modificações cristalinas, na região de 3500-1250 cm^{-1} (54,89).

Os espectros I.V. da α-CoPc(a), α-CoPc(b), α-ZnPc(a), β-CoPc(A) e β-ZnPc(A), em emulsão de Nujol, encontram-se respectivamente nas figuras IV.4-IV.8.

Na figura IV.9 tem-se o espectro I.V. da α-CoPc(b), usando-se pastilha de KBr.

As bandas fortes, devido a absorção do Nujol, aparecem na região de 1350 a 1500 cm^{-1} (74).

Compararam-se os espectros obtidos para todos os compostos, com os da literatura (89, 155, 160, 161). Estes resul-

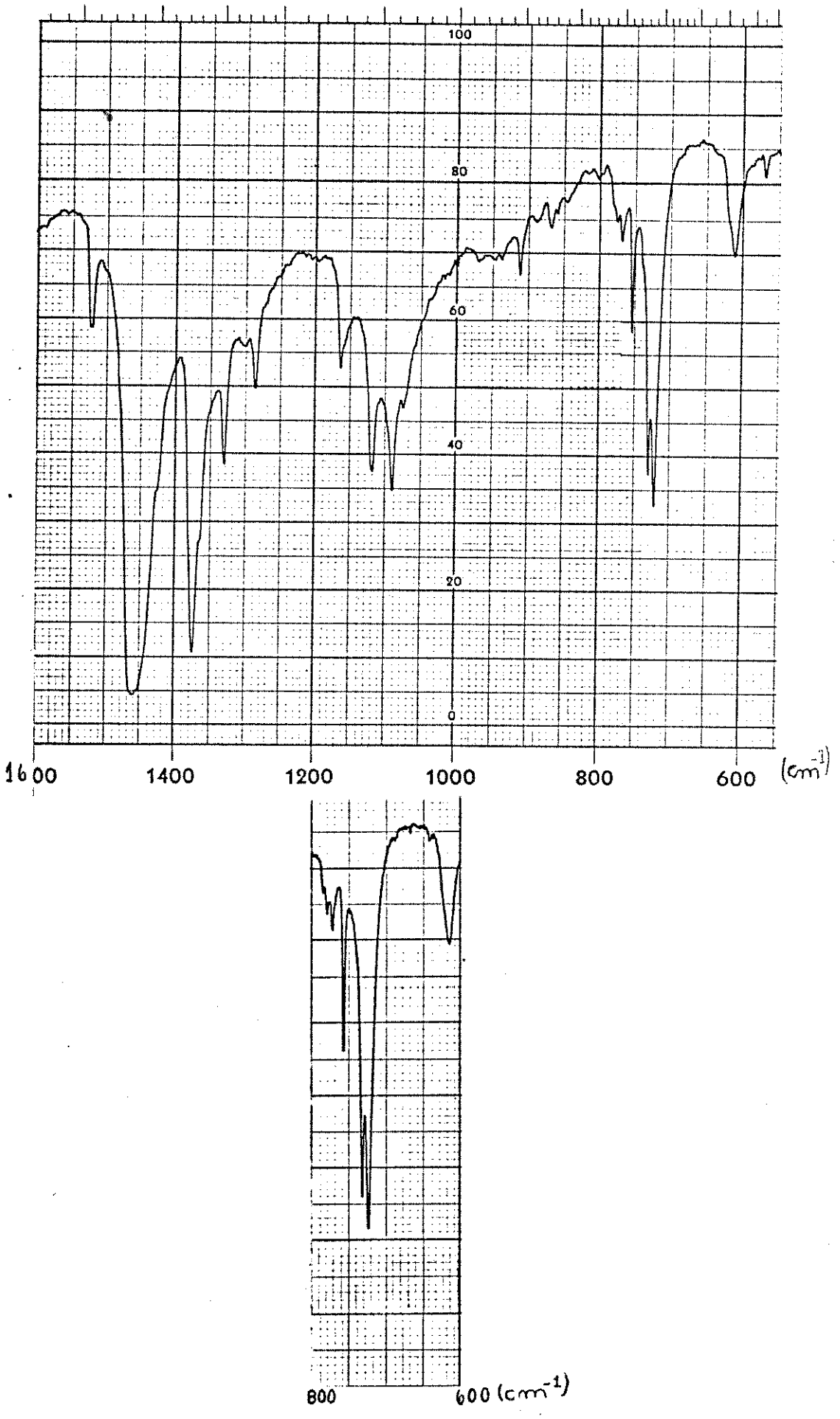


Figura IV.4 - Espectro I.V. da α-CoPc(a), usando-se janela de KBr.

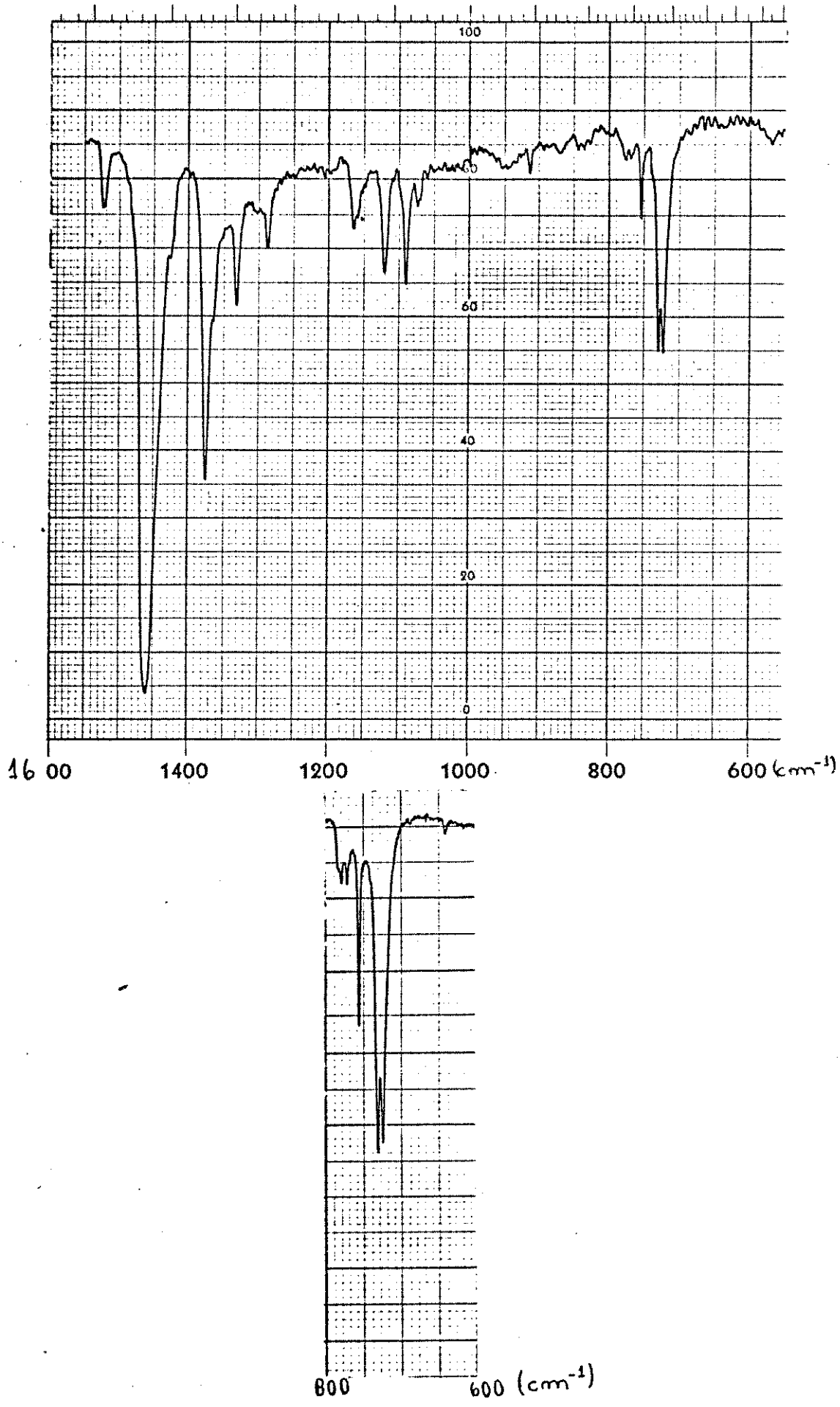


Figura IV.5 - Espectro I.V. da α-CoPc(b), usando-se janela de KBr.

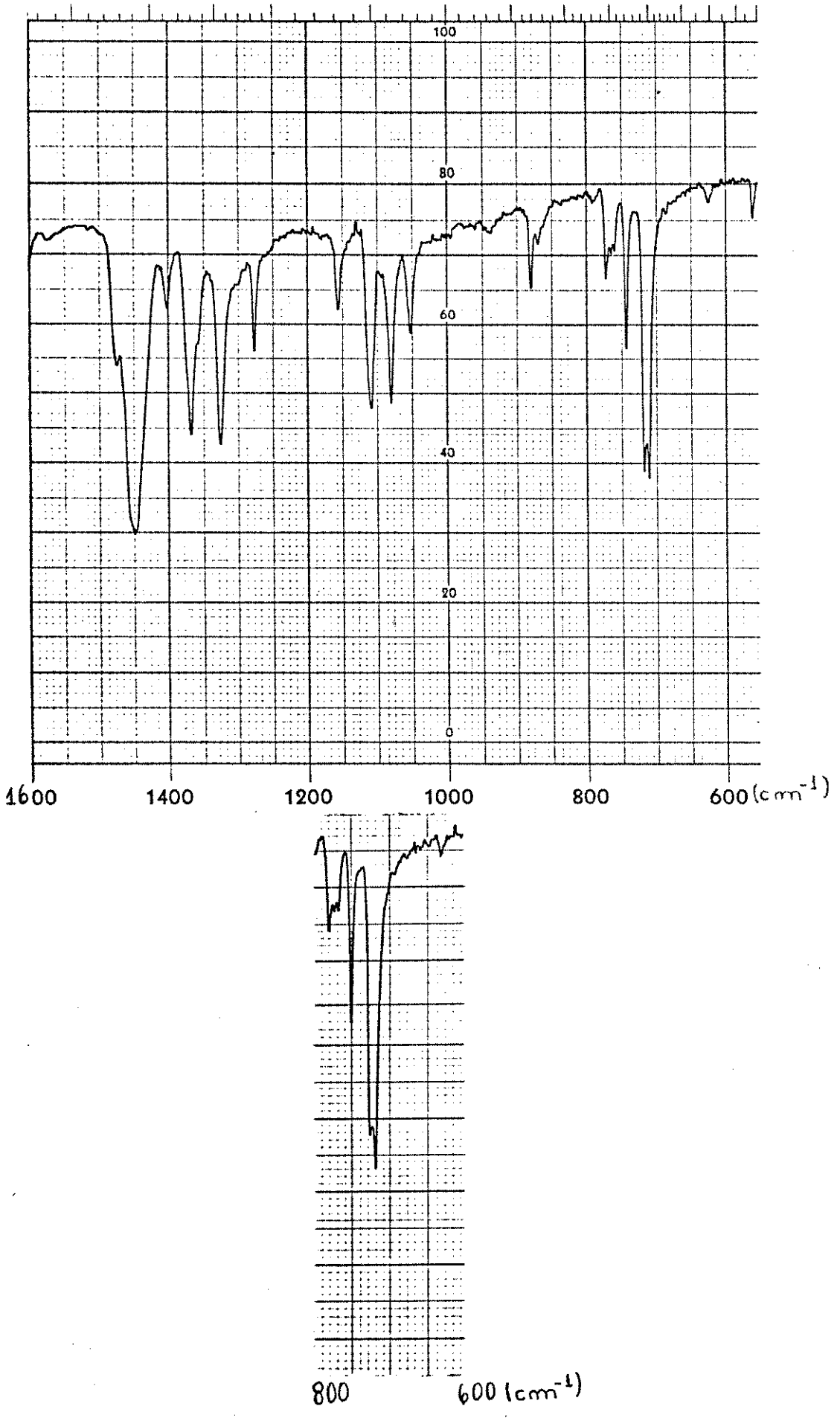


Figura IV.6 - Espectro I.V. da α-ZnPc(a), usando-se janela de KBr.

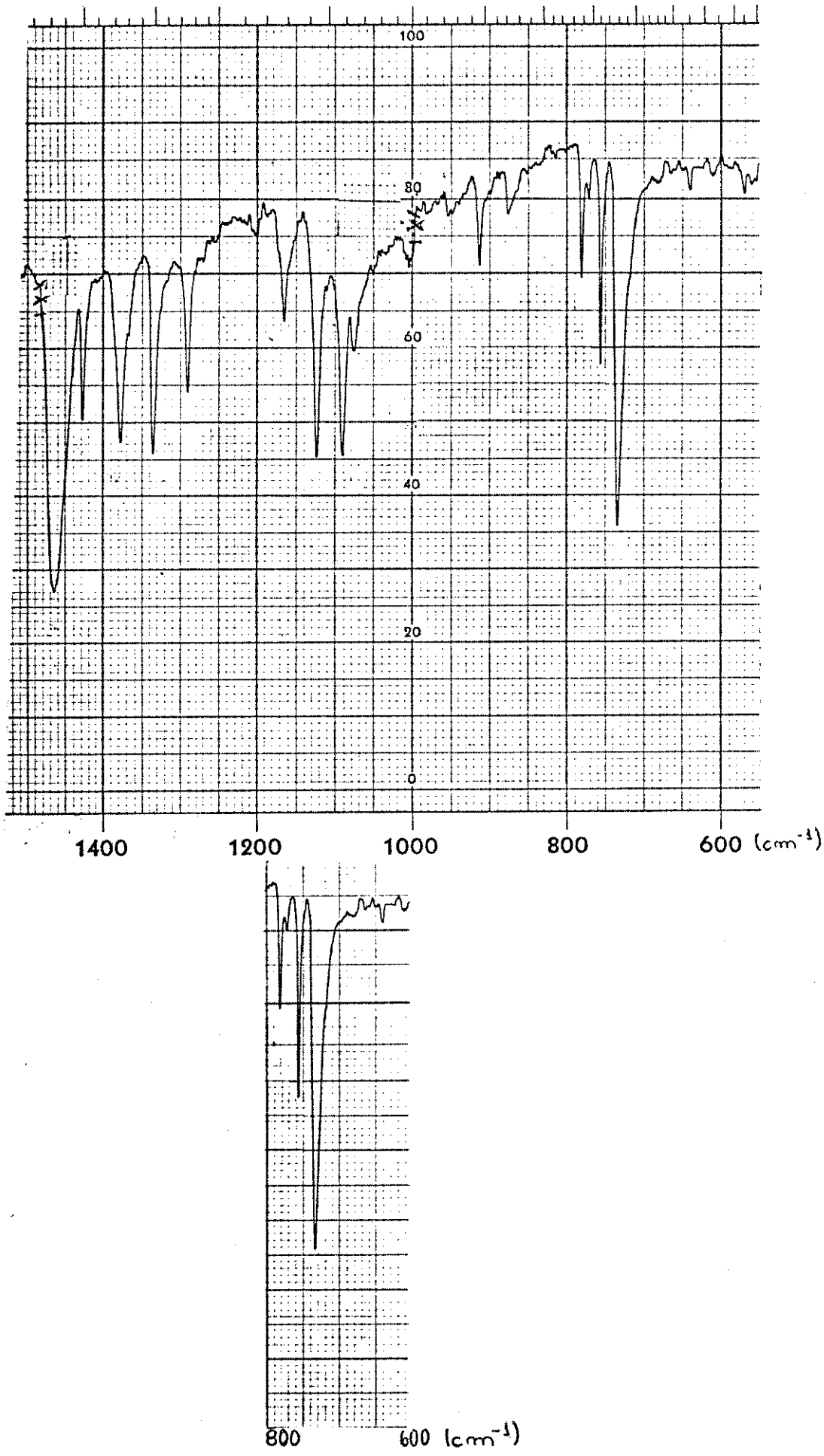


Figura IV.7 - Espectro I.V. da β-CoPc(A), usando-se janela de KBr.

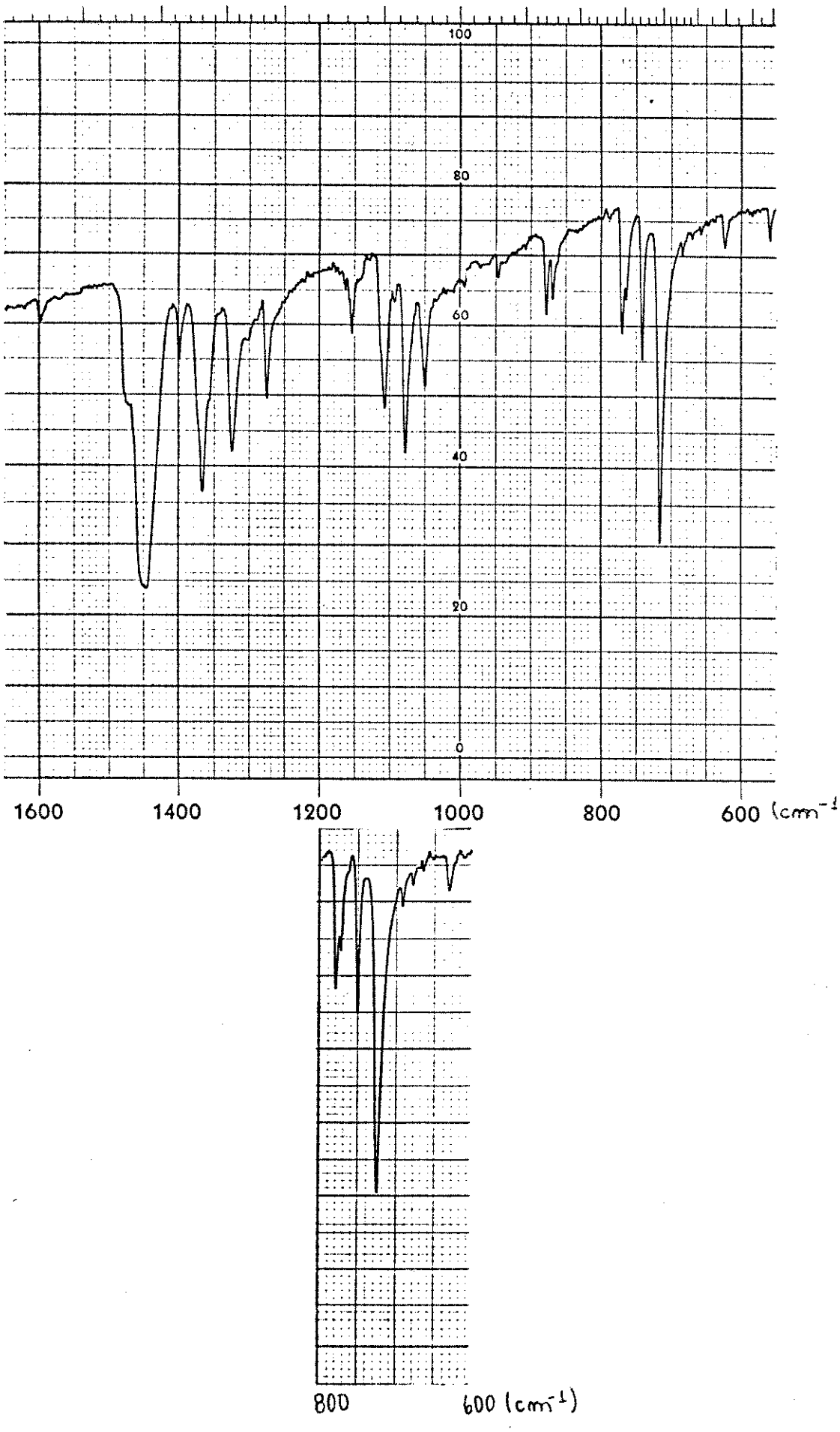


Figura IV.8 - Espectro I.V. da β-ZnPc(A), usando-se janela de KBr.

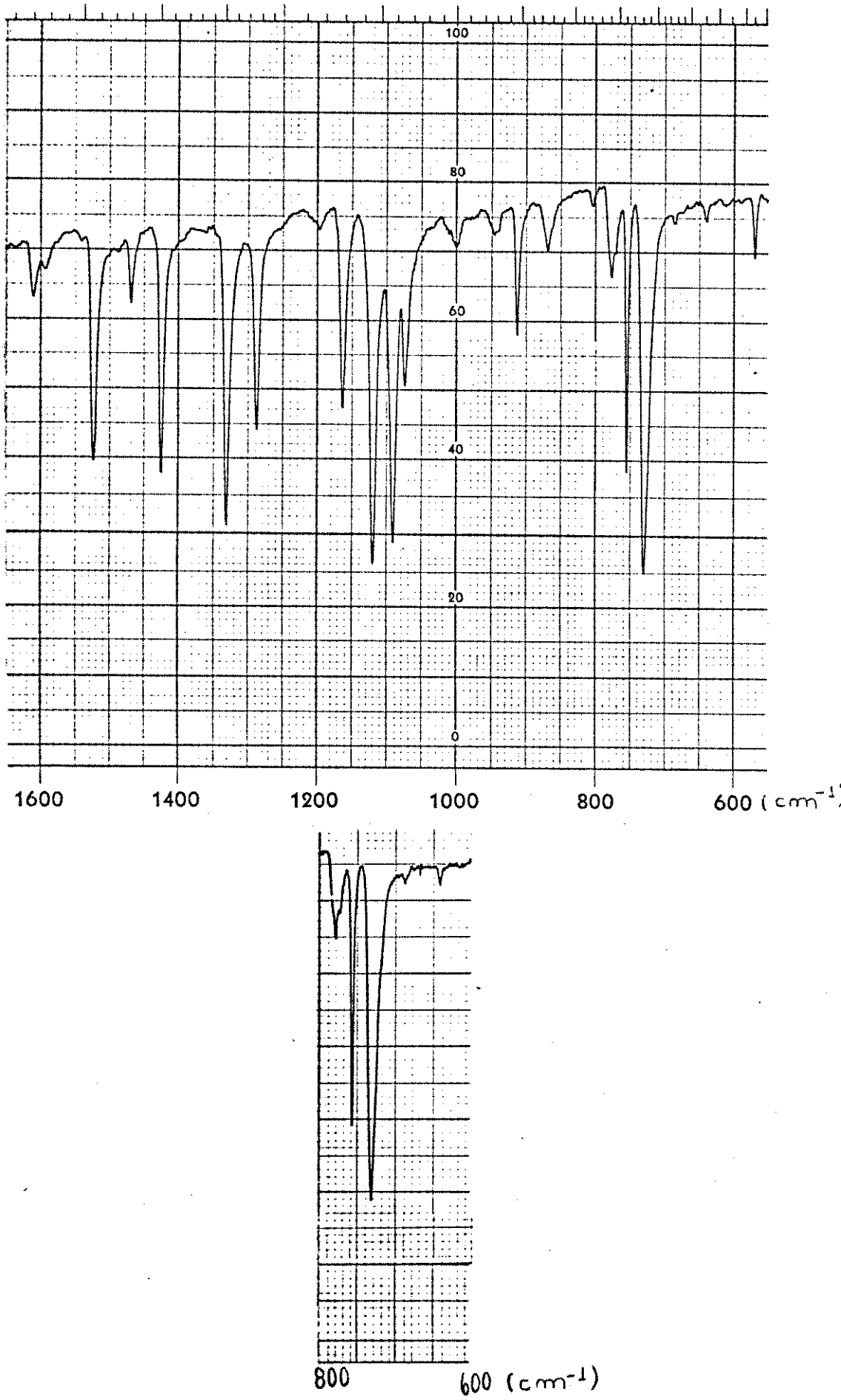


Figura IV.9 - Espectro I.V. da α-CoPc(b), usando pastilha de KBr.

tados encontram-se nas tabelas IV.4-IV.7.

Comparando-se com os valores da literatura fornecidos para as formas α e β da CoPc, tabelas IV.4 e IV.5, pode-se observar que, pela pressão exercida sobre a α-CoPc(b) na preparação da pastilha de KBr, tabela IV.4, a forma α transformou-se em β.

Tabela IV.4 - Comparação das Bandas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b) Obtidas através de Espectros, com Alguns Valores da Literatura (155,161).

Valores da Literatura (cm^{-1})	Valores Experimentais (cm^{-1})		
	Emulsão em Nujol		Pastilhas de KBr
	α-CoPc(a)	α-CoPc(b)	α-CoPc(b)
-	-	780(m)	780(m)
771(m)	772(m)	772(m)	-
755(F)	759(F)	756(F)	759(F)
-	735(mF)	732(mF)	732(mF)
722(mF)	727(mF)	727(mF)	-

m = intensidade média; F = intensidade forte; mF = intensidade muito forte.

Tabela IV.5 - Comparação das Bandas da β-CoPc(A), Obtidas Através de Espectros, com Alguns Valores da Literatura (155,161).

Valores da Literatura (cm^{-1})	Valores Experimentais (cm^{-1})
780(m)	780(m)
755(F)	750(F)
733(mF)	728(mF)

m = intensidade média; mF = intensidade muito forte.

F = intensidade forte.

Tabela IV.6 - Comparação das Bandas da β-CoPc(A), Obtidas Através de Espectros, com os Valores da Literatura (160).

Valores da Literatura (cm^{-1})	Valores Experimentais (cm^{-1})
642(m)	642(f)
673(mf)	-
685(m)	-
723(o)	720(o)
730(mF)	732(mF)
755(mF)	755(F)
769(m)	770(m)
780(F)	780(F)
800(mf)	-
865(o)	-
874(m)	878(m)
911(F)	912(F)
945(m)	947(mf)
952(m)	952(mf)
995(mf)	-
1072(F)	1075(m)
1086(mF)	1092(mF)
1100(o)	-
1120(mF)	1122(mF)
1162(F)	1165(F)
1172(m)	-
1195(f)	-
1288(F)	1290(F)
1333(mF)	1335(mF)
-	1378(mF)
1426(F)	1428(F)
-	1465(mF)
1505(F)	-
1520(F)	1528(F)
1590(o)	-

f = intensidade fraca, mf = intensidade muito fraca, m = intensidade média, F = intensidade forte, mF = intensidade muito forte, o = ombro.

Tabela IV.7 - Comparação das Bandas da β-ZnPc(A) Obtidas Através de Espectros, com os Valores da Literatura (160)

Valores da Literatura (cm^{-1})	Valores Experimentais (cm^{-1})
637(m)	627(m)
680(m)	685(f)
695(m)	-
728(mF)	719(mF)
752(mF)	743(F)
-	765(o)
773(F)	771(F)
780(mF)	-
797(mf)	-
878(F)	870(m)
888(F)	880(m)
945(m)	947(f)
955(m)	-
1002(m)	-
1060(mF)	1050(F)
1090(mF)	1080(mF)
1102(F)	1110(F)
1117(mF)	-
1122(o)	-
-	1155(F)
1162(F)	1162(f)
1172(m)	-
1284(mF)	1278(F)
1332(mF)	1328(mF)
-	1368(mF)
1408(F)	1400(m)
-	1447(mF)
1480(mF)	-
1580(f)	1599(f)

f = intensidade fraca, mf = intensidade muito fraca , m = intensidade média, F = intensidade forte, mF = intensidade muito forte, o = ombro.

5. IRRADIAÇÃO

Quantidades conhecidas de α-CoPc(a), α-CoPc(b), α-ZnPc(a), β-CoPc(A), β-ZnPc(A), β-ZnPc(B) colocadas em tubos de polietileno, foram irradiadas com nêutrons térmicos no reator Triga Mark I, do Centro de Desenvolvimento de Tecnologia Nuclear; Nuclebrás, Belo Horizonte, Minas Gerais, que operou a potência de 100 Kw. As amostras sempre foram colocadas na mesa giratória, para evitar variação no fluxo de nêutrons e raios gama (γ).

As condições operacionais do reator (162) foram:

fluxo médio de nêutrons térmicos = $6,7 \times 10^{11}$ nêutrons/cm^2.s.
fluxo médio de nêutrons rápidos = $4,7 \times 10^{10}$ nêutrons/cm^2.s.
fluxo médio de raios gama (γ) = 1,6 M rad/h.
temperatura da água de refrigeração = $38^{o}C$
tempo de irradiação = 2 horas para as amostras de CoPc e 12 horas para as amostras de ZnPc.

As reações nucleares que ocorreram foram:

$$^{59}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{60}Co + \gamma$$

$$^{59}Co + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{60m}Co \xrightarrow{I.T.} {}^{60}Co + \gamma \qquad I.T. = \text{transição isomérica}$$

$$^{64}Zn + {}^{1}_{0}n \longrightarrow {}^{65}Zn + \gamma$$

$$^{68}Zn + {}^{1}_{0}n \longrightarrow \begin{cases} {}^{69}Zn + \gamma \\ {}^{69m}Zn + \gamma \end{cases}$$

$$^{70}Zn + {}^{1}_{0}n \longrightarrow \begin{cases} {}^{71}Zn + \gamma \\ {}^{71m}Zn + \gamma \end{cases}$$

O nível de atividade, A_t, em unidades miliCurie (mCi), esperado para cada radionuclídeo após a irradiação, foi calculado

a partir da equação IV.1 (163)

$$A_t(mCi) = Eq.\ Alvo \times Ab \times A \times \sigma \times \lambda \times t_i \times \phi \times \frac{1}{dps/mCi} \qquad (IV.1)$$

onde:

A_t = atividade produzida em miliCurie.

Eq. Alvo = equivalente do alvo = $\frac{\text{peso do alvo}}{\text{peso molecular}}$

Ab = abundância isotópica do núcleo alvo

A = número de Avogrado (átomos/mol)

σ = secção de choque do alvo

λ = fator de decaimento = $\frac{\ln 2}{t_{1/2}}$

$t_{1/2}$ = tempo de meia vida do radionuclídeo produzido

t_i = tempo de irradiação

ϕ = fluxo de nêutrons térmicos

dps = desintegração por segundo

mCi = miliCurie

A equação IV.1 pode ser usada porque a meia-vida dos radionuclídeos de interesse, ^{60}Co e ^{65}Zn, são bem maiores que o tempo de irradiação.

Os valores dos termos da equação IV.1, para os radionuclídeos de interesse, estão indicados na tabela IV.8.

Como o zinco tem muitos isótopos, não desejados para o trabalho experimental, calcularam-se também as atividades de suas amostras, após uma semana de estocagem, para verificar se neste período ocorreu o decaimento de algum isótopo.

Para calcular a atividade específica, A_t, das amostras após uma semana de irradiação, usou-se a lei de decaimento (164).

$$A_t = A_{t_o}\, e^{-\lambda t_d} \qquad (IV.2)$$

Tabela IV.8 - Valores Usados nos Cálculos de Radioatividade

a) Valores Constantes para todos os isótopos

Termos	Valores
A (átomos/moles)	$6,02 \times 10^{23}$
dps/mCi	$3,70 \times 10^{7}$
1/dps/mCi	$2,70 \times 10^{-8}$
ϕ (nêutrons/cm^2.s)	$6,70 \times 10^{11}$
t_i(h)	p/ CoPc = 2 p/ZnPc = 12
Peso molecular (g)	p/ CoPc = 571,46 p/ ZnPc = 577,91

b) Valores para os isótopos não-radioativos

Isótopos / Termos	^{59}Co	^{64}Zn	^{68}Zn	^{70}Zn
Ab	1	0.486	0.188	0.006
$\sigma(x10^{-24}cm^2)$	20+17	0,760	0,072+0,900	0,008+0,083

c) Valores para os isótopos radioativos

Isótopos / Termos	^{60}Co	^{65}Zn	^{69}Zn	^{69m}Zn	^{71}Zn	^{71m}Zn
$t_{1/2}$ (s)	$1,64 \times 10^{8}$	$2,11 \times 10^{7}$	$4,97 \times 10^{4}$	$3,42 \times 10^{3}$	$1,43 \times 10^{4}$	$1,44 \times 10^{2}$
$\lambda = \ln 2 / t_{1/2}$ (s^{-1})	$4,23 \times 10^{-9}$	$3,29 \times 10^{-8}$	$1,39 \times 10^{-5}$	$2,03 \times 10^{-4}$	$4,85 \times 10^{-5}$	$4,80 \times 10^{-3}$

onde:

A_t = atividade da amostra, após o decaimento por tempo t_d.
A_{t_o} = atividade inicial da amostra
t_d = período de tempo de decaimento após irradiação

Usando-se a equação IV.1 e os valores da tabela IV.8, calcularam-se as atividades, após irradiação, presentes nas amostras de CoPc e ZnPc, tanto na forma α, como na β. Estes resultados, juntamente com as quantidades de amostras que foram irradiadas, tempo de irradiação e atividade das amostras de ftalocianina de zinco após uma semana de irradiação, encontram-se na tabela IV.9.

O núcleo de ^{59}Co, ao sofrer uma reação nuclear do tipo (n,γ), produz quantidades praticamente iguais de ^{60m}Co, cobalto-60 metaestável, e ^{60g}Co, cobalto-60 fundamental. Contudo, o ^{60m}Co tem uma meia-vida muito curta, 10,5 minutos, quando ele decai ao nível de ^{60g}Co. Por este motivo, o cálculo da atividade de ^{60}Co foi feito englobando-se as duas secções de choque indicadas para o ^{59}Co.

Verificou-se através do cálculo de decaimento, que ao se estocar as amostras de ftalocianina de zinco no reator, por uma semana, ocorre o decaimento completo dos isótopos ^{69m}Zn, ^{69}Zn, ^{71m}Zn e ^{71}Zn, restando apenas o radionuclídeo de interesse, ou seja, ^{65}Zn. Decaimento completo é definido como sendo igual a pelo menos vinte meias-vidas, tempo este suficiente para reduzir a atividade da amostra a $1/20^{20}$ do valor inicial.

É importante observar que o ^{69}Zn também é formado durante o decaimento do ^{69m}Zn. Portanto, embora o ^{69}Zn, formado diretamente no reator pelo bombardeamento com nêutrons térmicos, já tenha decaído completamente, é possível que haja ^{69}Zn, proveniente do decaimento de ^{69m}Zn, se ele ainda existir na amostra.

Tabela IV.9 - Informações sobre os Compostos Irradiados

Informações	Isótopo	α-CoPc(a)	α-CoPc(b)	β-CoPc(A)	α-ZnPc(a)	β-ZnPc(A)	β-ZnPc(B)
massa no tubo (g)	-	0,0600	0,1000	0,0650	0,5060	0,2896	0,2040
tempo de irradiação(hs)	-	2	2	2	12	12	12
Atividade Esperada Após a Irradiação (μCi)	^{60}Co	1,29	2,15	1,40	-	-	-
	^{65}Zn	-	-	-	5,00	2,86	2,02
	^{69m}Zn	-	-	-	77,50	44,36	31,25
	^{69}Zn	-	-	-	$1,41 \times 10^{4}$	$8,10 \times 10^{3}$	$5,70 \times 10^{3}$
	^{71m}Zn	-	-	-	1,00	0,57	0,40
	^{71}Zn	-	-	-	$1,02 \times 10^{3}$	$0,58 \times 10^{3}$	$0,41 \times 10^{3}$
Atividade Esperada Após uma Semana Irradiação (μCi)	^{65}Zn	-	-	-	4,90	2,80	1,98
	^{69m}Zn	-	-	-	$1,73 \times 10^{-2}$	$9,91 \times 10^{-3}$	$6,98 \times 10^{-3}$
	^{69}Zn	-	-	-	*	*	*
	^{71m}Zn	-	-	-	*	*	*
	^{71}Zn	-	-	-	*	*	*

* As atividades destes isótopos não foram determinadas por já ter transcorrido mais do que 20 meias-vidas.

6. MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

O núcleo radioativo de ^{60g}Co tem uma meia-vida de 5,27 anos (165) e desintegra-se emitindo partículas beta, β, formando os estados excitados do ^{60}Ni. A grande maioria (99,88%) destes decaimentos formam o mais alto estado excitado do ^{60}Ni, o qual tem uma energia, comparada ao do estado energético fundamental, correspondente a 2,50 MeV. Este núcleo de ^{60}Ni num estado excitado , emite um raio gama (γ) de energia correspondente a (2,50-1,33), ou seja, 1,17 MeV. Forma-se com isso, o estado excitado no nível energético de 1,33 MeV, o qual por sua vez, emite um raio gama (γ) de energia 1,33 MeV, terminando finalmente no estado energético fundamental. Algumas desintegrações β do ^{60}Co, 0,12%, produzem diretamente o estado de 1,33 MeV e outras, < 0,002%, formam o estado de 2,16 meV. Entretanto, nenhuma desintegração detectável ocorre formando diretamente o estado energético fundamental do ^{60}Ni (166). Os raios gama (γ) de 1,33 MeV e 1,73 MeV são utilizados para medir o decaimento do ^{60}Co.

A figura IV.10 mostra o esquema de desintegração do ^{60}Co por emissão β (167, 168)

O núcleo radioativo de ^{65}Zn tem uma meia-vida de 243,8 dias (165) e decai para o estado fundamental do ^{65}Cu. Dos eventos de decaimento, 47,8% ocorrendo por captura eletrônica (C.E.) e 1,46% por emissão de positron (β^+), levam o ^{65}Zn diretamente ao estado fundamental do ^{65}Cu. Por outro lado, 50,7% do decaimento do ^{65}Zn também ocorre por captura eletrônica, e forma o estado excitado do ^{65}Cu, o qual tem uma energia, comparada ao estado energético fundamental, correspondente a 1,12 MeV. Este núcleo de ^{65}Cu, em um estado excitado, decai para o estado fundamental, emitindo fótons gama (γ) de 1,12 MeV, que é a radiação usada para medir o decaimento do ^{65}Zn.

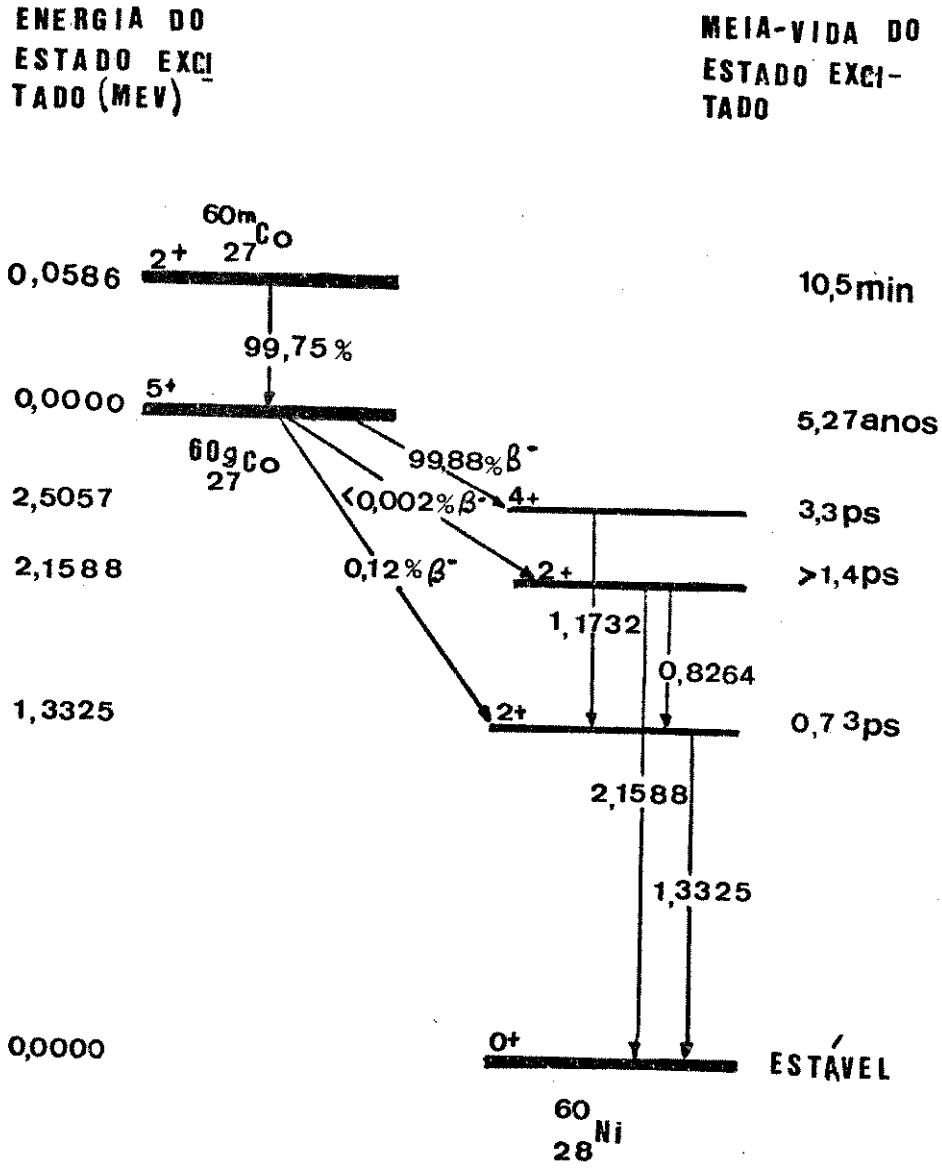


Figura IV.10 - Esquema de Desintegração do ^{60}Co (167,168).

A figura IV.11 mostra o esquema de decaimento do ^{65}Zn (167,168).

A detecção e análise dos raios gama (γ) de 1,17 MeV e 1,33 MeV, emitidos durante o decaimento do ^{60}Co e de 1,12 MeV emitidos durante o decaimento do ^{65}Zn, foram feitas utilizando-se dois sistemas de espectrometria nuclear de contagem:

1 - Um analisador gama monocanal, Philips, composto das unidades Pw-4621 e Pw-4631, conjugados a um detector de cintilação sólido de NaI (Tl) "3x3", tipo poço, acoplado a uma impressora para registro das contagens.

2 - Um analisador gama, monocanal, da Hewlett Packard, modelo 5583-A, conjugado a um detector de cintilação sólido NaI(Tl), "2x2", tipo poço, envolvido em blindagem de chumbo para diminuir o ruído de fundo, devido às radiações ambientes. Este sistema de contagem foi montado em nosso laboratório (169).

Usando-se amostras padrão de ftalocianina de cobalto e zinco, que consistiam de 5 mg do correspondente composto irradiado, dissolvida em 3 ml de H_2SO_4 concentrado, fez-se o espectro de energia de radiação gama (γ) em cada um dos espectrofotômetros, com o objetivo de determinar as condições adequadas para medir a atividade dos radioisótopos, ^{60}Co e ^{65}Zn.

No decorrer dos trabalhos experimentais, vários espectros de altura de pulso foram feitos, e várias condições foram determinadas a partir deles. Alguns espectros, estão nas figuras IV.12-IV.14 e seus correspondentes parâmetros de medidas, encontram-se nas tabelas IV.10 e IV.11.

As condições de nível inferior e superior de energia foram escolhidas de modo que as contagens da radiação gama (γ), emitida pelos radionuclídeos, ^{60}Co e ^{65}Zn, pudessem ser feitas com uma boa margem de segurança e um mínimo ruído de fundo (Bg).

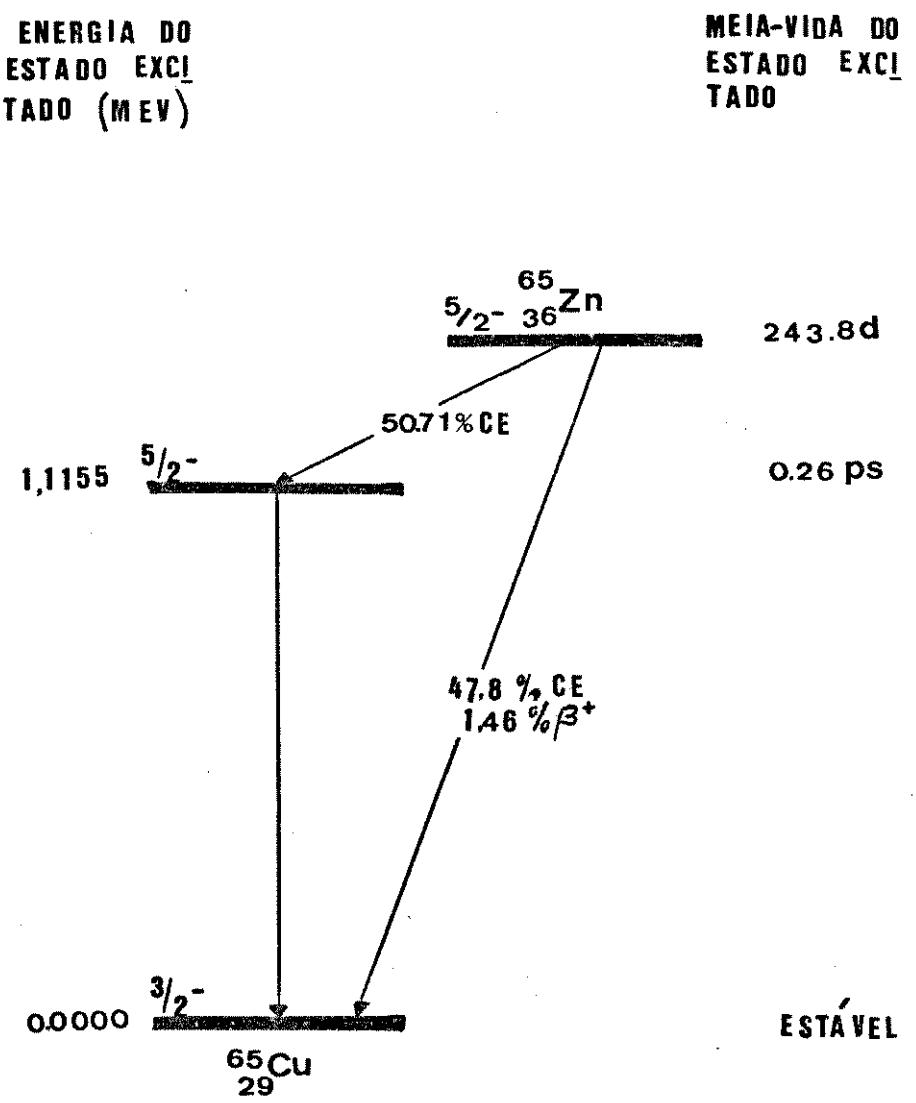


Figura IV.11 - Esquema de Desintegração do ^{65}Zn (167, 168).

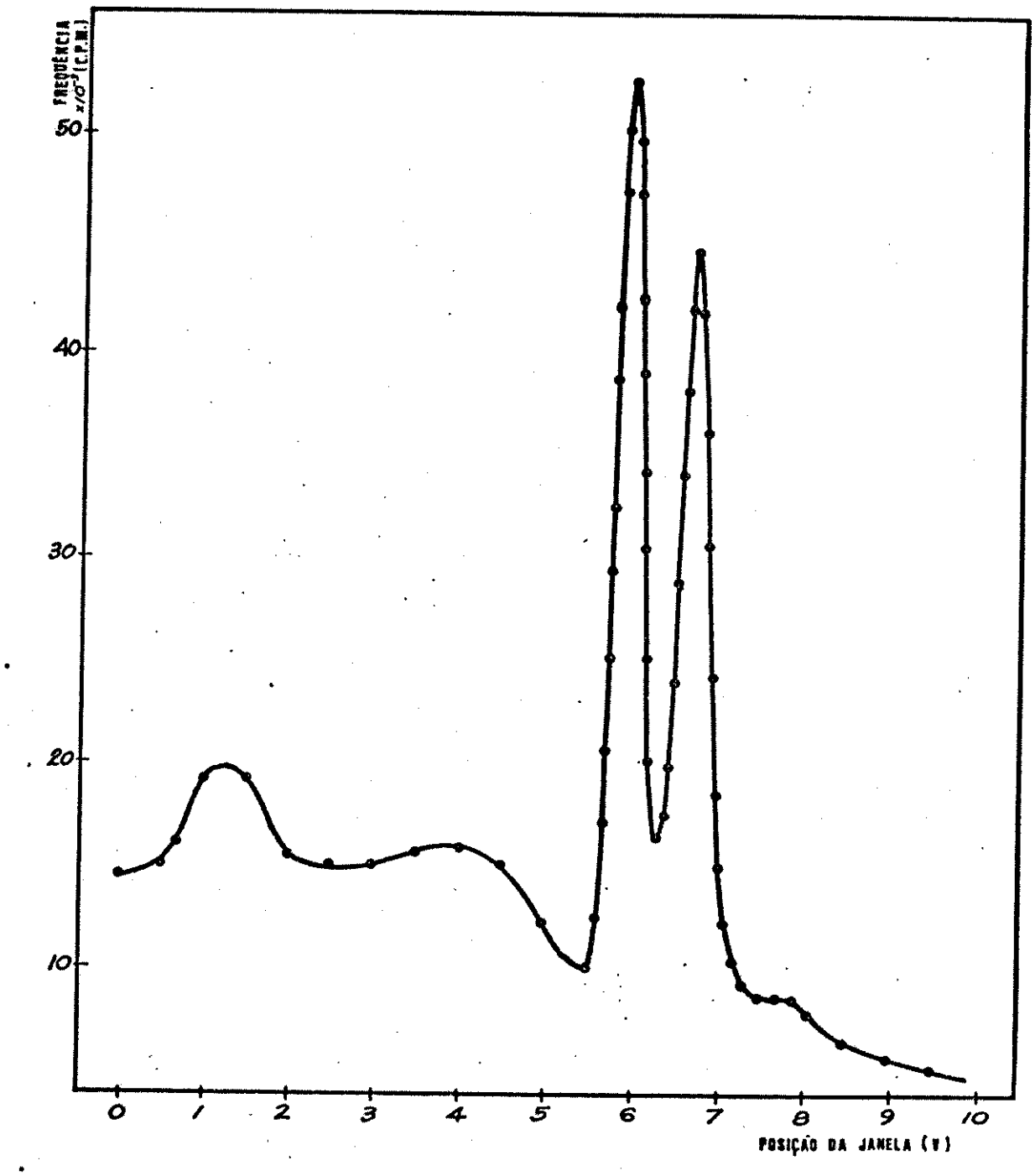


Figura IV.12 - Espectro de Altura de Pulso do ^{60}Co, Obtido com o Analisador Gama, monocanal Philips, Pw-4631.

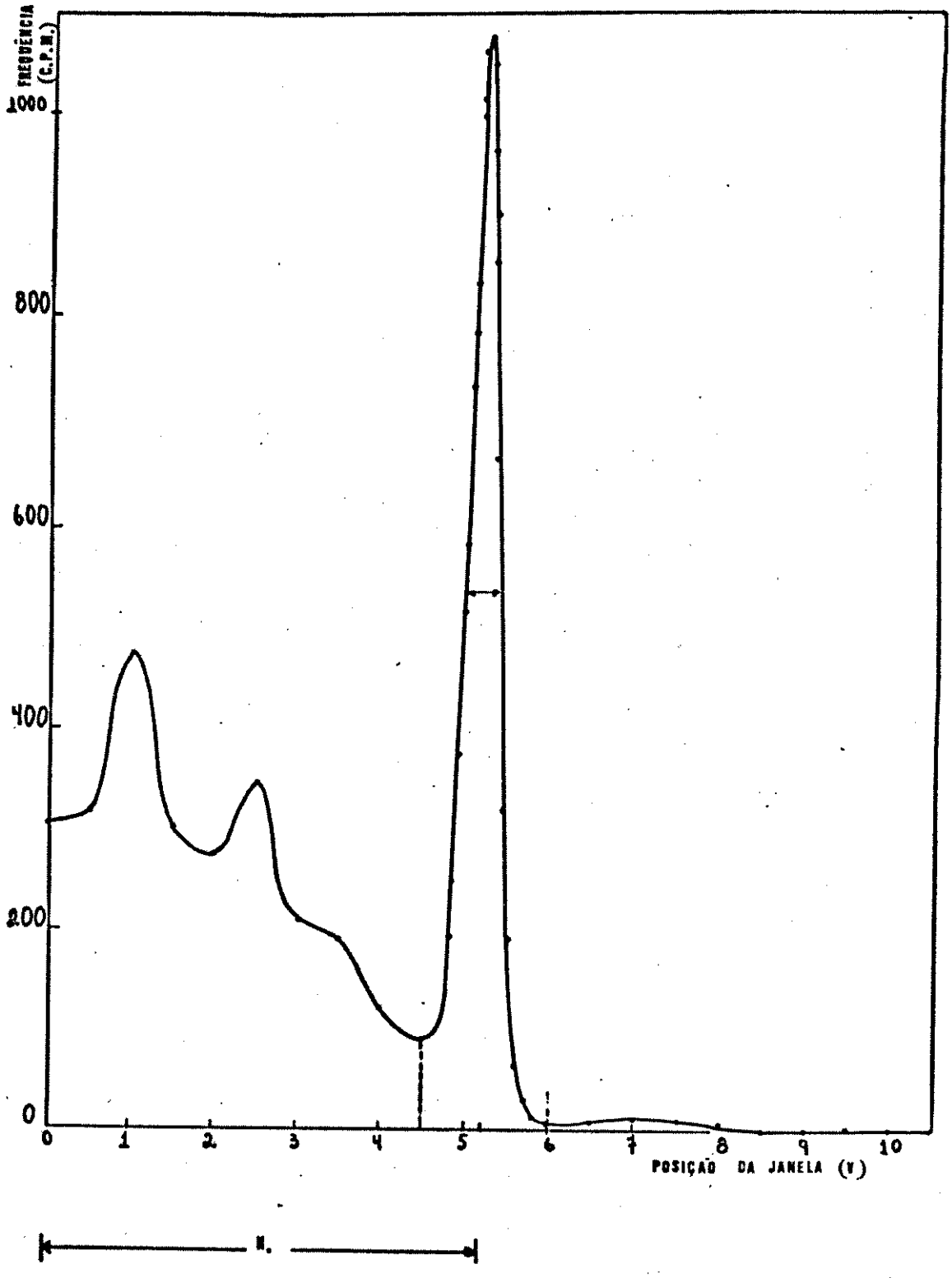


Figura IV.13 - Espectro de Altura de Pulso do ^{65}Zn, Obtido com o Analisador Gama, Monocanal Philips, Pw-4631.

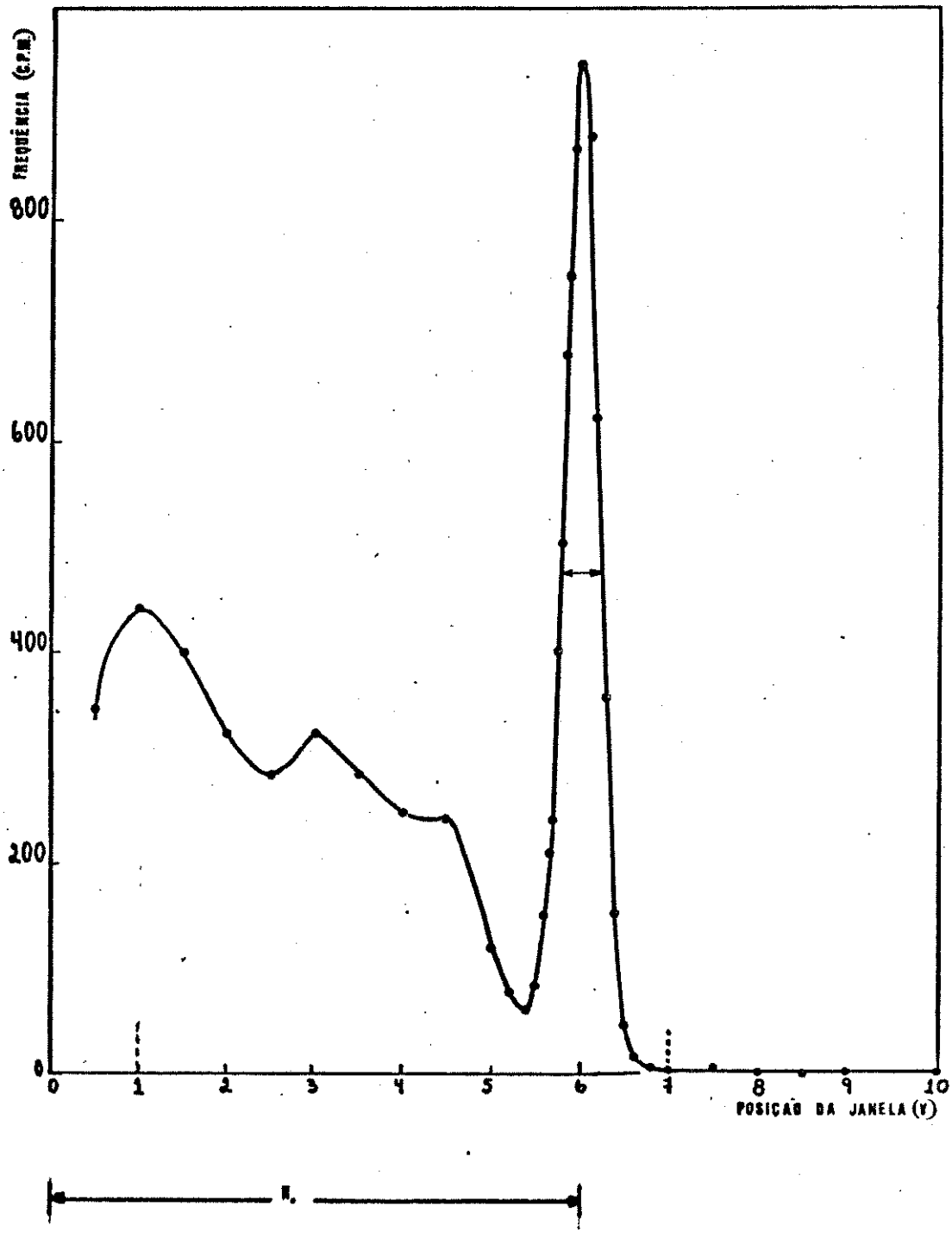


Figura IV.14 - Espectro de Altura de Pulso do ^{65}Zn, Obtido com o Analisador Gama, Monocanal Hewlett Packard 5583-A.

Tabela IV.10 - Parâmetros Usados nas Medidas das Atividades no Analisador Philips Pw-4631

Parâmetros do Aparelho	Valores Estabelecidos	
	^{60}Co	^{65}Zn
Fonte de Alta Voltagem	900v	900v
Atenuação	2^4	2^4
Nível Inferior de Janela	5,5	4,5
Nível Superior de Janela	7,5	6,0

Tabela IV.11 - Parâmetros Usados nas Medidas da Atividade do Zinco-65 no Analisador da Hewlett Packard 5583-A

Parâmetros do Aparelho	Valores Estabelecidos
Fonte de Alta Voltagem	900v
Ganho do Amplificador-Ajuste grosso	20
-Ajuste fino	0,87
Nível Inferior de Janela	5,2
Nível Superior de Janela	7,0

A energia de resolução dos dois aparelhos usados nas medidas de atividade do ^{65}Zn foi determinada graficamente, a partir de seus correspondentes espectros de energia.

Para mostrar como este cálculo é feito, considere a figura IV.15, que mostra a distribuição diferencial de altura de pulso para um detector hipotético, onde uma radiação de uma única energia está sendo registrada (170).

Tomando-se a metade da altura máxima do pico e medindo-se a largura do mesmo neste ponto, tem-se o valor de FWHM ("full width at half maximum").Este valor, como o próprio nome diz, é definido como sendo a largura da distribuição a um nível correspondente a metade da ordenada máxima do pico e ele pode ser visualizado na figura IV.15. A energia de resolução do detector é a razão entre FWHM e o Ho, que é a distância que vai da origem até a localização central do pico. Portanto:

$$\text{Resolução} = R = \frac{\text{FWHM}}{\text{Ho}} \qquad \text{(IV.3)}$$

A energia de resolução é uma fração adimensional, convenientemente expressa em porcentagens.

Na tabela IV.12, encontram-se os parâmetros, FWHM e Ho, obtidos graficamente, a partir das figuras IV.13 e IV.14 e com os quais se calculou a energia de resolução dos aparelhos usados.

Para o ^{60}Co também foi verificado a resolução dos dois sistemas de contagem usados e assim como para o ^{65}Zn, observou-se praticamente resoluções iguais tanto com o sistema da Hewlett Packard bem como para o da Philips.

Observando-se os espectros de energia do zinco-65 (^{65}Zn) nos dois sistemas de medidas usados, figuras IV.13 e IV.14, verificou-se que existem quatro picos distintos. Para tornar mais fácil a sua explicação, considere a figura IV.16, onde os picos de-

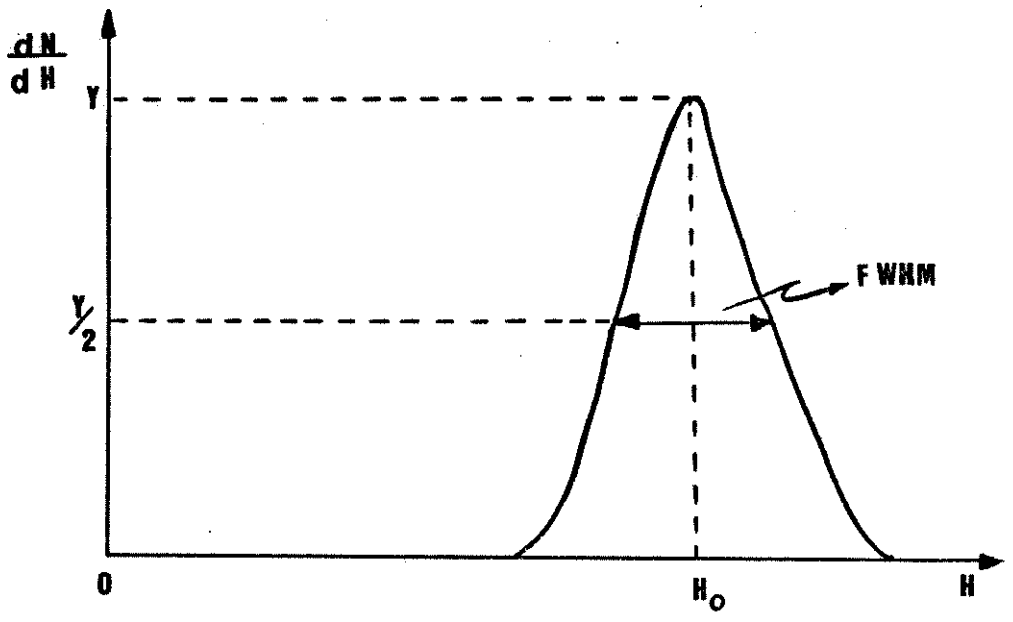


Figura IV.15 - Curva da Distribuição Diferencial de Altura de Pulso, para uma Radiação de uma Única Energia.

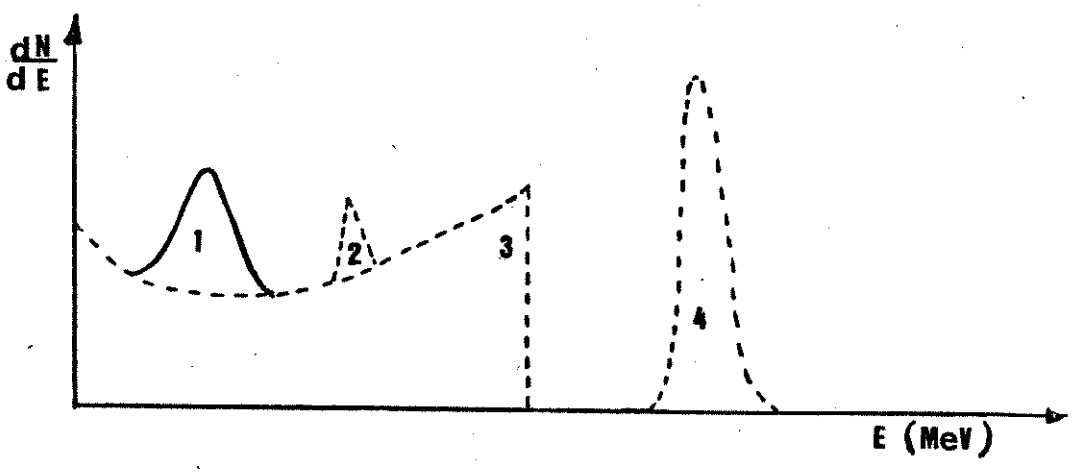


Figura IV.16 - Influência na Resposta do Detector, dos Materiais ao Redor Dele. As linhas pontilhadas representam o espectro esperado.

Tabela IV.12 - Valores dos Parâmetros FWHM e Ho e da Energia de Resolução dos Analisadores da Hewlett Packard 5593A e da Philips Pw-4631, usados nas Contagens de Zinco-65.

Analisador	FWHM	Ho	Resolução (%)
Hewlett Packard Mod. 5583-A	1	12	8,3
Philips Mod. Pw-4631	0,8	10,4	7,7

nominados de 1, 2, 3 e 4 correspondem, respectivamente aos "backs cattering", radiação de aniquilação, efeito Compton e radiação gama emitida pelo decaimento do radioisótopo. Estes picos originam-se devido à influência, na resposta do detector, de materiais que estão ao redor dele (170).

O pico de "backscattering", figuras IV.16 e IV.17, geralmente aparece em um espectro de altura de pulso de um detector de raios gama, na região de 0,20-0,25 MeV. Este pico é causado pelos raios gama (γ) provenientes da fonte, que primeiramente interagem por espalhamento Compton com os materiais da vizinhança do detector; formam então um ângulo de espalhamento muito grande (171). Assim, a energia do fóton espalhado é aproximadamente independente da energia do raio gama (γ) incidente e tem um valor constante de aproximadamente 0,2 MeV.

O pico de aniquilação, figuras IV.16 e IV.17, aparece em um espectro de altura de pulso quando a fonte de raios gama (γ) consiste de um isótopo que decai por emissão de pósitron, como é o caso do ^{65}Zn.

Este pico é esperado em 0,511 MeV, e é causado por fótons de aniquilação formados quando um positron é barrado por um elétron. Os fótons de aniquilação tem direções opostas.

O pico de espalhamento Compton, figuras IV.16 e IV.18 , ocorre devido à interação entre o raio gama (γ) da fonte e um elétron do material ao redor do detector. No espalhamento Compton(figura IV.18), o fóton incidente é defletido através de um ângulo θ em relação a sua direção original. O fóton transfere uma porção de sua energia para o elétron, assumido estar em repouso, que é então conhecido como elétron de recuo.

O quarto pico do espectro de energia, figura IV.16, é causado pela radiação gama (γ) emitida no decaimento do radioisótopo, no caso ^{65}Zn, ao ir do estado excitado 5/2 do cobre-65, pa-

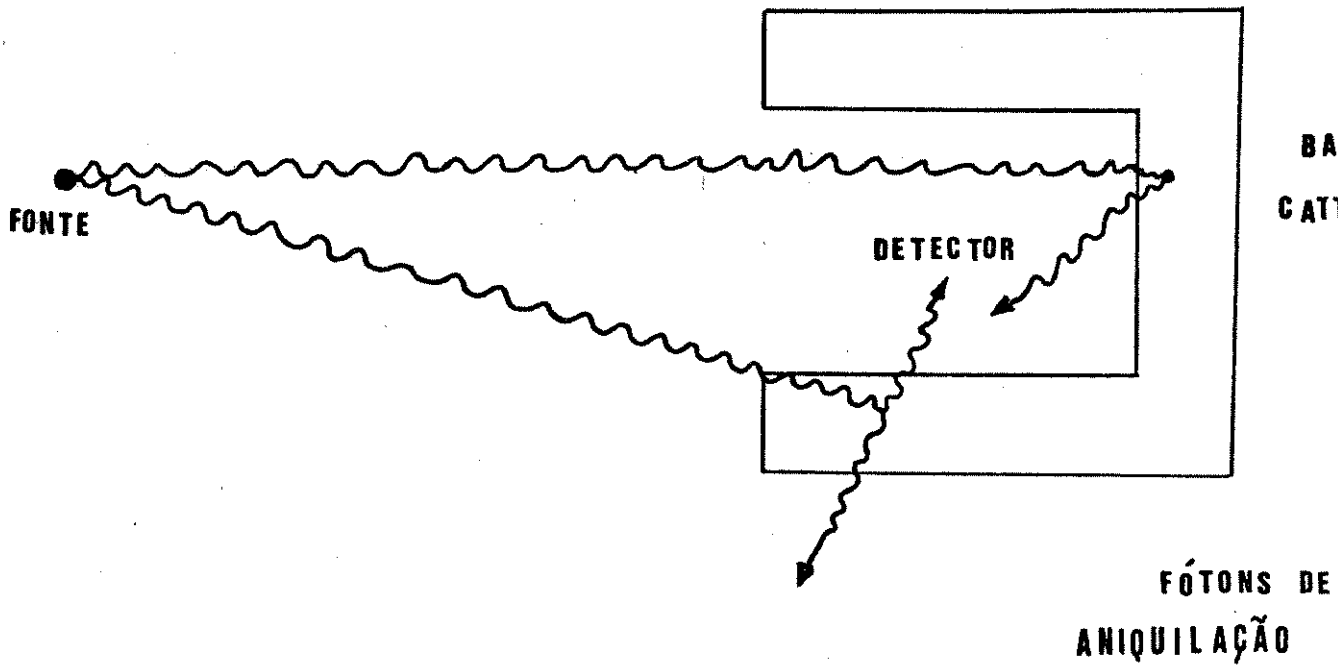


Figura IV.17 - Eventos Típicos que Contribuem para a Produção de Picos "Backscattering" e Fótons de Aniquilação em um Detector de NaI (Tl), com um Castelo de Chumbo.

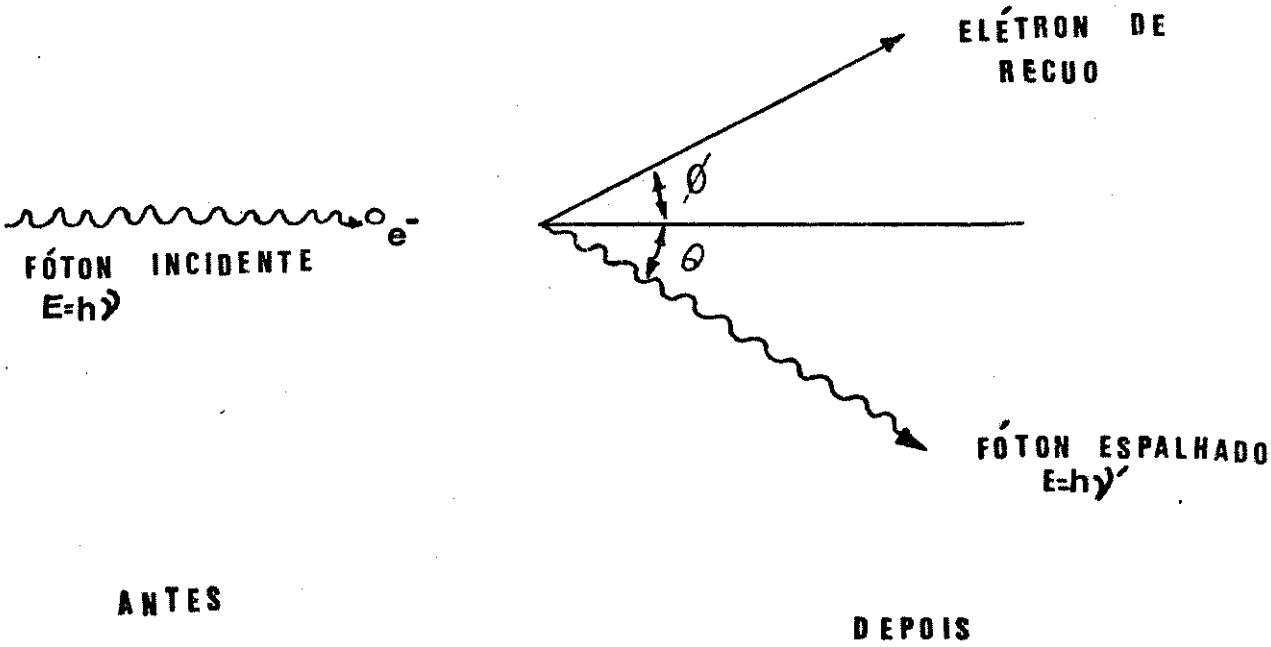


Figura IV.18 - Produção dos Fótons de Espalhamento Compton.

ra o seu respectivo estado fundamental. Este pico aparece aproximadamente em 1,12 MeV.

7. CÁLCULOS GERAIS DAS CONTAGENS

Para a determinação das porcentagens de radionuclídeo extraído de suas respectivas ftalocianinas metálicas irradiadas, além dos 3 ml de amostra obtidas após extração, fez-se uso de amostras padrão que consistiam de 5 mg do composto irradiado, dissolvido em 3 ml de H_2SO_4 concentrado e 3 ml de H_2O destilada para medir o ruído de fundo (Bg).

Cada amostra foi contada três vezes consecutivas, utilizando-se o método de contagem diferencial, isto é, somente pulsos com uma amplitude entre os limites inferiores e superiores são considerados.

A sequência de contagem foi: "Bg", amostra padrão, amostra 1, amostra 2, amostra n, amostra n, amostra 2, amostra 1, amostra padrão e "Bg". O tempo de contagem utilizado foi de 2 a 10 minutos, conforme a atividade da amostra.

Todas as contagens foram corrigidas, subtraindo-se a contagem obtida para o ruído de fundo, "Bg".

A porcentagem (%) de radionuclídeo extraído foi calculado usando-se as equações a seguir:

$$\text{Contagem Observada} = \frac{\text{somatória das contagens observadas em cada tubo}}{\text{Nº de contagens}} \qquad \text{(IV.4)}$$

$$\text{Contagem Corrigida} = \text{contagem observada para o radionuclídeo} - \text{contagem média do "Bg".} \qquad \text{(IV.5)}$$

$$\overline{\text{c.p.m.}}\ (\text{contagem por minuto média}) = \frac{\dfrac{(\text{contagem corrigida da amostra}_1) + (\text{contagem corrigida da amostra}_2)}{2}}{\text{tempo de contagem}} \qquad \text{(IV.6)}$$

$$P(\%)\ (\text{porcentagem extraída}) = \frac{\overline{\text{cpm}}\ \text{da amostra}_1}{\overline{\text{cpm}}\ \text{do padrão}} \times 100 \qquad \text{(IV.7)}$$

Como o volume extraído era variável, tornou-se necessário aplicar a seguinte equação para a correção de volume.

$$P(\%)\ (\text{porcentagem extraída}) = \frac{\text{porcentagem Obtida x Volume de Extração}}{\text{Volume de contagem}} \qquad \text{(IV.8)}$$

Os dados contidos na tabela IV.13, exemplificam os cálculos de porcentagens de radionuclídeo extraído de sua respectiva ftalocianina metálica, aplicando-se as equações (IV.4-IV.8).

Outros tipos de equações (IV.9-IV.18) foram utilizadas para o cálculo da porcentagem de radionuclídeo extraído, quando se usou o método de extração envolvendo a trituração do composto irradiado. A tabela IV.14 exemplifica um dos resultados obtidos, aplicando-se estas equações.

$$\text{Contagem Observada} = \frac{\text{somatória das contagens obtidas para determinada amostra}}{\text{número de contagens}} \qquad \text{(IV.9)}$$

$$\text{c.p.m. (contagem por minuto)} = \frac{\text{contagem observada}}{\text{tempo de contagem}} \qquad \text{(IV.10)}$$

Tabela IV.13 - Exemplo dos Cálculos da Porcentagem de Radionuclídeo Extraído de sua Respectiva Ftalocianina Metálica. Tempo de Contagem = 2 minutos.

Amostra	Contagem Observada	Contagem Corrigida Bg=651,8	$\overline{cpm}$	Porcentagem Extraída (%)
Bg	627,7	-	-	-
Padrão	39603,0	38951,2	19331,35	-
1	654,0	2,2	1,7	0,009
2	5568,0	4916,2	2423,35	12,5
2	5429,0	4777,2	-	-
1	656,5	4,7	-	-
Padrão	39026,0	38374,0	-	-
Bg	676	-	-	-

$$\text{Correção do volume}_1 = \frac{0,009 \times 3,2}{3} = 9,6\text{x}10^{-3}$$

$$\text{Correção do volume}_2 = \frac{12,5 \times 3,9}{3} = 16,2$$

Portanto:

Porcentagem Extraída da $\text{Amostra}_1 = 9,6\text{x}10^{-3}\%$

Porcentagem Extraída da $\text{Amostra}_2 = 16,2\%$

Bg = ruído de fundo

Padrão = amostra padrão

1,2 = número dos tubos contendo os radionuclídeos extraídos.

Tabela IV.14 - Exemplo dos Cálculos da Porcentagem da Radionuclídeo Extraído, pelo Método que Envolve Trituração do Composto Irradiado. Os Dados Foram Obtidos Aplicando as Equações IV.9-IV.18.

Amostra	Contagem Observada	Tempo de Contagem (min)	cpm	cpm corr $\overline{\text{cpm}}$ Bg=173,0	cpm corr	P(a) %
Bg	344,0	2	172,0	-	-	-
Composto Sólido	1542,0	4	385,5	212,5	218,3	-
Amostra Líquida	1123,3	4	280,8	170,8	107,2	77,9
Amostra Líquida	1118,3	4	279,6	106,6	-	-
Composto Sólido	1588,3	4	397,1	224,1	-	-
Bg	348,0	2	174,0	-	-	-

(a) Correção do $\overline{\text{cpm}}$ corr para composto sólido = 218,3x0,9=196,5

Correção do $\overline{\text{cpm}}$ corr para am.líq. = $\frac{107,2 \times 19,4}{3}$ = 693,2

Σ = 889,7

$P = \frac{693,2}{889,7} \times 100 = 77,9\%$

$$\text{c.p.m. corr. (contagem por minuto corrigida)} = \text{c.p.m. do radionuclídeo} - \overline{\text{cpm}} \text{ do Bg} \qquad \text{(IV.11)}$$

$$\text{c.p.m. corr. (contagem por minuto média corrigida)} = \frac{(\text{cpm corr}_I)_1 + (\text{cpm corr}_I)_2}{2} \qquad \text{(IV.12)}$$

$$\text{c.p.m. corr.}_I = \text{contagem por minuto corrigida para a amostra}_I \qquad \text{(IV.13)}$$

$$\text{correção do } \overline{\text{cpm}} \text{ corr. para o composto sólido} = \overline{\text{cpm}} \text{ corr. para o composto sólido x fator de correção sol.} \qquad \text{(IV.14)}$$

$$\text{Fator de correção sol.} = \frac{\overline{\text{cpm}} \text{ corr. (composto sólido dissolvido em 3 ml de } H_2SO_4 \text{ conc.)}}{\overline{\text{cpm}} \text{ corr. (composto sol.)}} \qquad \text{(IV.15)}$$

Os fatores de correção para o ^{60}Co e ^{65}Zn foram respectivamente 0,92 e 0,90.

$$\text{Correção do } \overline{\text{cpm}} \text{ corr. para amostra líquida} = \frac{\overline{\text{cpm}} \text{ corr. da amostra extraída líq. x volume da amostra}}{\text{volume de contagem}} \qquad \text{(IV.16)}$$

$$\text{Somatória Total } (\Sigma) = \text{Correção do } \overline{\text{cpm}} \text{ corr. para composto sol.} + \text{correção do } \overline{\text{cpm}} \text{ corr. para amostra líq.} \qquad \text{(IV.17)}$$

$$\text{P \% (porcentagem extraída)} = \frac{\text{correção } \overline{\text{cpm}} \text{ corr. p/ am. líq.}}{\Sigma} \times 100 \qquad \text{(IV.18)}$$

Nas experiências onde se aplicou o método da precipitação após o método da trituração, foi necessário considerar nos cál

culos as seguintes equações:

$$\text{cpm da amostra líquida c/correção de volume} = \frac{\text{cpm corr. x volume total da amostra}}{3} \qquad \text{(IV.19)}$$

$$\Sigma = \text{cpm corr. da amostra sólida} + \text{cpm am. liq. c/correção de vol.} \qquad \text{(IV.20)}$$

$$\text{porcentagem de espécie pai encontrada na precipitação} = \frac{\text{cpm corr. da amostra sol.}}{\Sigma} \times 100 \qquad \text{(IV.21)}$$

$$\text{fração da espécie na MPc remanescente} = \frac{100 - \% \text{ extraído pelo método da trit.}}{100} \qquad \text{(IV.22)}$$

$$\text{(retenção como "espécie pai) R \%} = \text{Porcentagem de Espécie pai encontrada na precipitação} \times \text{Fração da Espécie pai na MPc Remanescente} \qquad \text{(IV.23)}$$

As equações IV.22 e IV.23 foram usadas porque, ao aplicar o método da precipitação, parte da radioatividade já havia sido eliminada pelo método da trituração.

Na tabela IV.15 encontra-se um exemplo de retenção de "espécie pai" encontrada após o uso das equações IV.19 e IV.23.

Tabela IV.15 - Exemplo do Cálculo de Retenção da "Espécie Pai" Após o Uso do Método da Trituração.

Amostra	Contagem Observada	Tempo de Contagem(min)	cpm	cpm corr $\overline{cpm}$ Bg=175,0	Σ=231,6 % Σ
Bg	1723,0	10	172,3	-	-
Referência	4598,0	10	459,8	284,8	-
Am Sólida	2256,0	10	225,6	50,6	21,8
Am Líquida	2098,0	10	209,8	34,8	-
Referência	4597,0	10	459,7	284,8	-
Bg	1780,0	10	178,0	-	-

Volume total de amostra líquida = 15,6 ml

% extraído pelo método da trituração = 69,1

$$\text{cpm da amostra liq. com corr. de vol.} = \frac{34,8 \times 15,6}{3} = 180,96$$

$\Sigma = 180,96 + 50,60 = 231,56$

$$\text{\% da "espécie pai" encontrada na precipitação} = \frac{50,6}{231,6} \times 100 = 21,8$$

$$\text{fração da "espécie pai" na MPc remanescente} = \frac{100 - 69,1}{100} = 0,31$$

$R = 0,31 \times 21,8 = 6,8$

onde:

R = Retenção como "Espécie pai".

CAPÍTULO V - MÉTODOS APLICADOS NA EXTRAÇÃO DE RADIONUCLÍDEOS

Os métodos aplicados para se extrair os radionuclídeos cobalto-60 (^{60}Co) e zinco-65 (^{65}Zn) de suas respectivas ftalocianinas irradiadas foram: precipitação, extração e trituração.

1. PRECIPITAÇÃO

O método de precipitação, proposto por Ebihara (124), Scanlon e Collins (138) e Yang e Yoshihara (136), é usado para separar a MPc marcada, espécie pai , existente no composto irradiado de todas as outras possíveis espécies.

Aplicando-se este método, obtém-se o valor de retenção do composto, ou seja, a quantidade de átomos de recuo encontrados na forma química do composto alvo, após a dissolução do mesmo(9).

Denomina-se retenção inicial à atividade encontrada no composto sólido irradiado sem receber qualquer tipo de tratamento antes de sua análise. Portanto, submetendo-se a ftalocianina de cobalto (CoPc) e a ftalocianina de zinco (ZnPc) ao método da precipitação, obtém-se respectivamente, as porcentagens dos compostos pai, $^{60}CoPc$, ftalocianina de cobalto, agora marcada com o radionuclídeo ^{60}Co e $^{65}ZnPc$, ftalocianina de zinco, marcada com o radionuclídeo ^{65}Zn.

O procedimento do método da precipitação, cujo esquema está na figura V.1, consiste em tomar 5 mg do composto irradiado e dissolvê-lo em 6 ml de H_2SO_4 concentrado; dividir em duas alíquotas de 3 ml cada uma, sendo que uma delas é a referência e a outra é submetida à precipitação sobre gelo moído, filtrar o precipitado, lavá-lo com água destilada e secá-lo em estufa a aproximadamente 80°C; a seguir, dissolver o composto sólido em 3 ml de H_2SO_4 concentrado e fazer a contagem da solução resultante, do filtrado e da solução referência; calcular a retenção inicial, fa

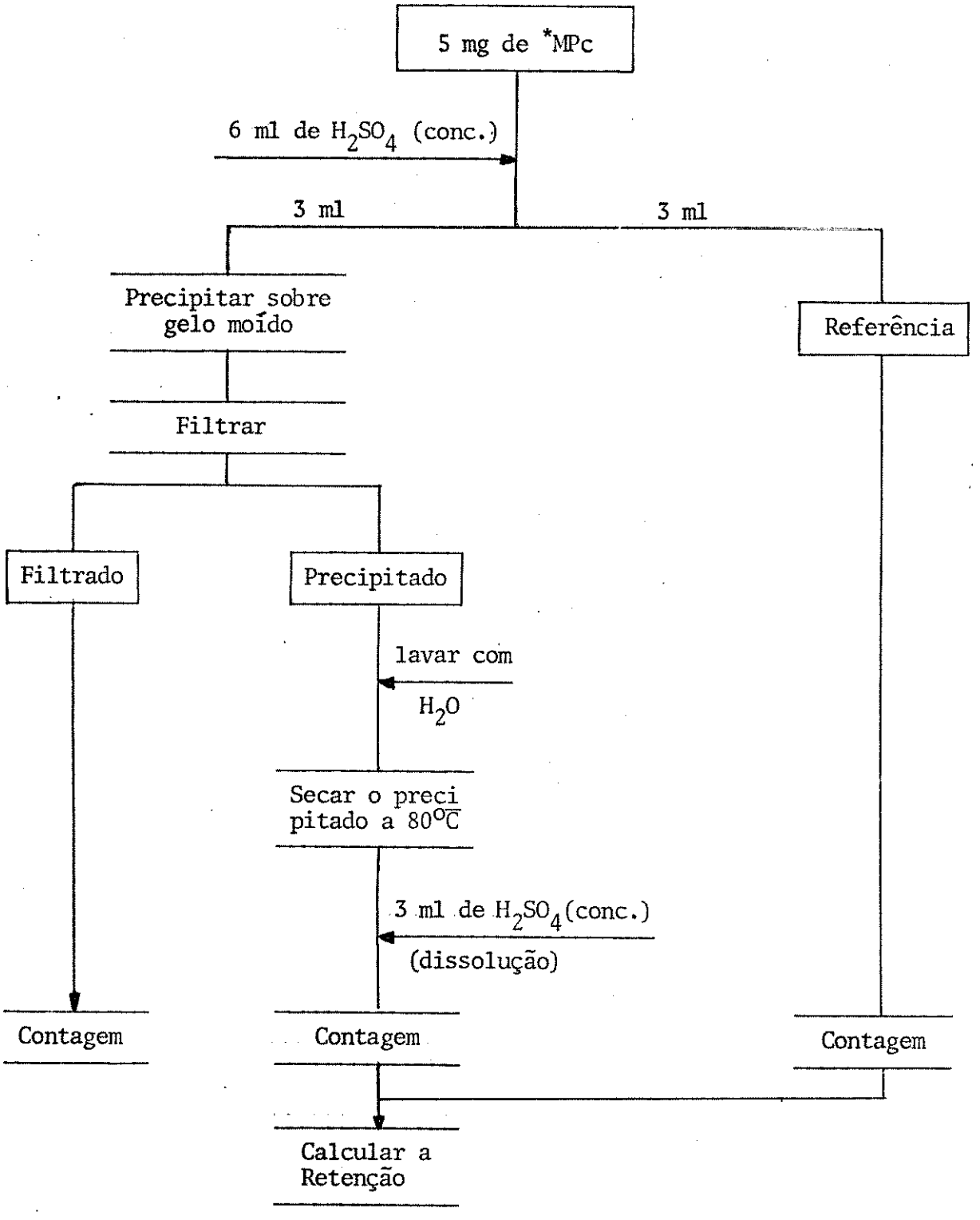


Figura V.1 - Esquema do Método de Precipitação

zendo-se a razão entre a atividade do precipitado, obtido na etapa final do tratamento, e a atividade da alíquota de referência.

Na tabela V.1 encontram-se os valores de retenção inicial obtidos para a α-CoPc(a), α-CoPc(b), β-CoPc(A), α-ZnPc(a), β-ZnPc(A) e β-ZnPc(B).

Analisando-se os resultados obtidos, verifica-se que a retenção inicial varia, dependendo da característica do átomo metálico central e também da forma cristalina irradiada, uma vez que a forma β sempre mostra uma maior retenção inicial que a forma α.

A retenção inicial depende ainda de outros parâmetros, tais como tempo, dose e temperatura de irradiação, pré-tratamento (se houver) e pureza da amostra. A pureza da amostra pode ser observada na variação de valores obtidos para a α-CoPc(a), 4,2%, que estava mais impura que a α-CoPc(b), 7,0%.

A tabela V.1 também mostra como a retenção inicial é afetada por tratamentos feitos antes da irradiação. Diferenças muito pequenas são observadas nos valores obtidos para a β-ZnPc(A) e a β-ZnPc(B), que foi submetida a trituração, antes da irradiação.

2. EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO

2.1. Sistemas Utilizados na Extração Líquido-Sólido

Três sistemas de extração foram utilizados: um de refluxo e dois de passagem contínua do solvente.

2.1.1. Sistema de Refluxo

O sistema de refluxo, figura V.2, consiste em um condensador acoplado a um balão de fundo redondo imerso em um banho de

Tabela V.1 - Valores de Retenção Inicial Obtidos, Usando-se o Método da Precipitação.

Ftalocianina Metálica	Retenção Inicial (%)	
	Valor Encontrado	Referência
α-CoPc(a)	4,2	2,5 (64) 5,4 (122)
α-CoPc(b)	7,0	-
α-ZnPc(a)	3,7	9,1 (49) -8,0 (128) 10,0 (122)
β-CoPc(A)	10,4	6,8 (64) 5,3 (115) 5,4 (122)
β-ZnPc(A)	22,0[a]	11,8(49) 28,9(115) 14,0(128) 15,0(122)
β-ZnPc(B)	17,9	-

(a) - média de quatro determinações.

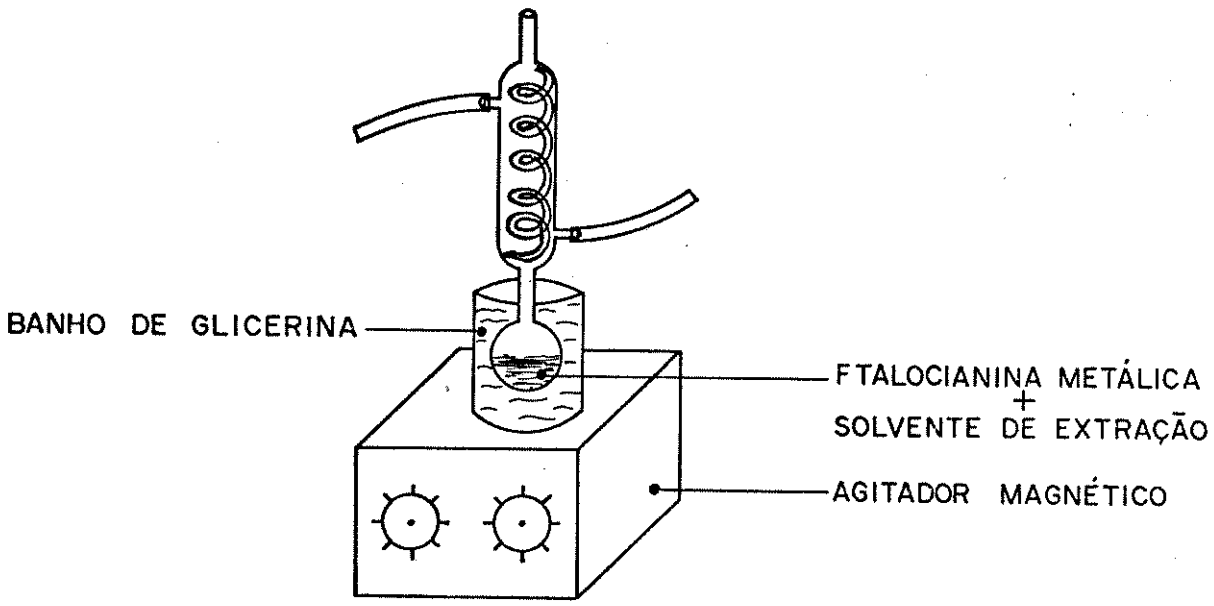


Figura V.2 - Esquema do Sistema de Refluxo.

glicerina à temperatura desejada. Este banho é aquecido por meio de uma placa de aquecimento, que também gera agitação magnética.

O composto sólido radioativo, juntamente com o solvente de extração, foram colocados no balão de fundo redondo e foram agitados. Após o tempo de aquecimento desejado, deixou-se a solução extraída resfriar-se e a mesma foi retirada do balão por meio de uma seringa de 10 ml, com agulha de 10 cm. A seguir desconectou-se a agulha e anexou-se à seringa um sistema de filtração sob pressão (Millipore Corporation, tipo "swinny") de aço inoxidável (XX 300, 1200, 13 mm), figura V.3. Filtrou-se a solução através de membrana filtrante de fibra de vidro, Millipore, de 10 mm (A.P. 250 1000). Ajustou-se o volume a 3 ml, e mediu-se a radioatividade do filtrado.

2.1.2. Sistema Inicial de Extração Por Passagem Contínua do Solvente

O esquema do sistema de extração por passagem contínua do solvente encontra-se na figura V.4.

Neste sistema, o composto sólido radioativo foi colocado entre as paredes de um cilindro de teflon aberto nas duas extremidades. Este cilindro fica no interior de uma peça de alumínio, entre dois discos de teflon poroso que funcionam como filtros. O solvente de extração foi introduzido neste recipiente por meio de um fio de teflon acoplado a uma seringa. A peça de alumínio foi mergulhada em um banho de glicerina ou óleo (Texaco Regal 46), à temperatura desejada. A solução extraída foi recolhida em cinco frações de 1 ml de cada uma e contada. A seguir misturaram-se as cinco frações, retirou-se uma alíquota de 3 ml, fez-se novamente a contagem e calculou-se a porcentagem de radionuclídeo extraído.

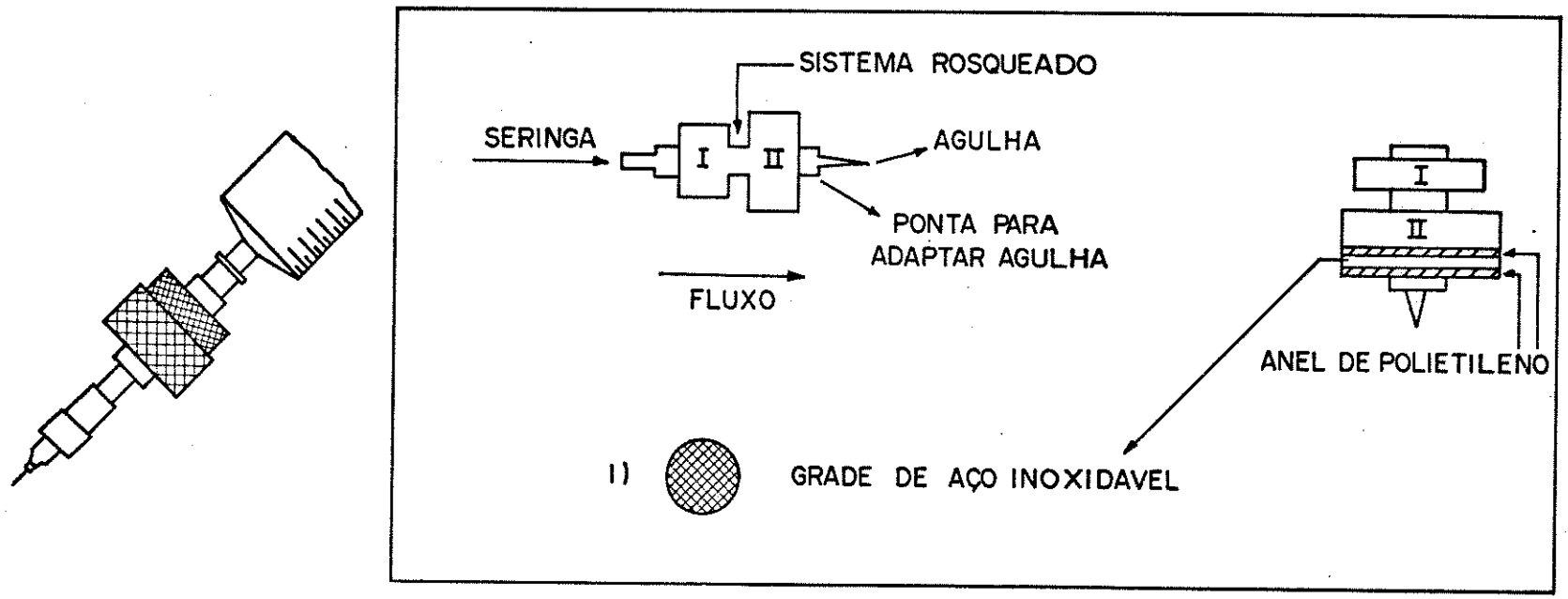


Figura V.3 - Esquema do Sistema de Filtração Sob Pressão (Millipore Corporation, tipo "swinny").

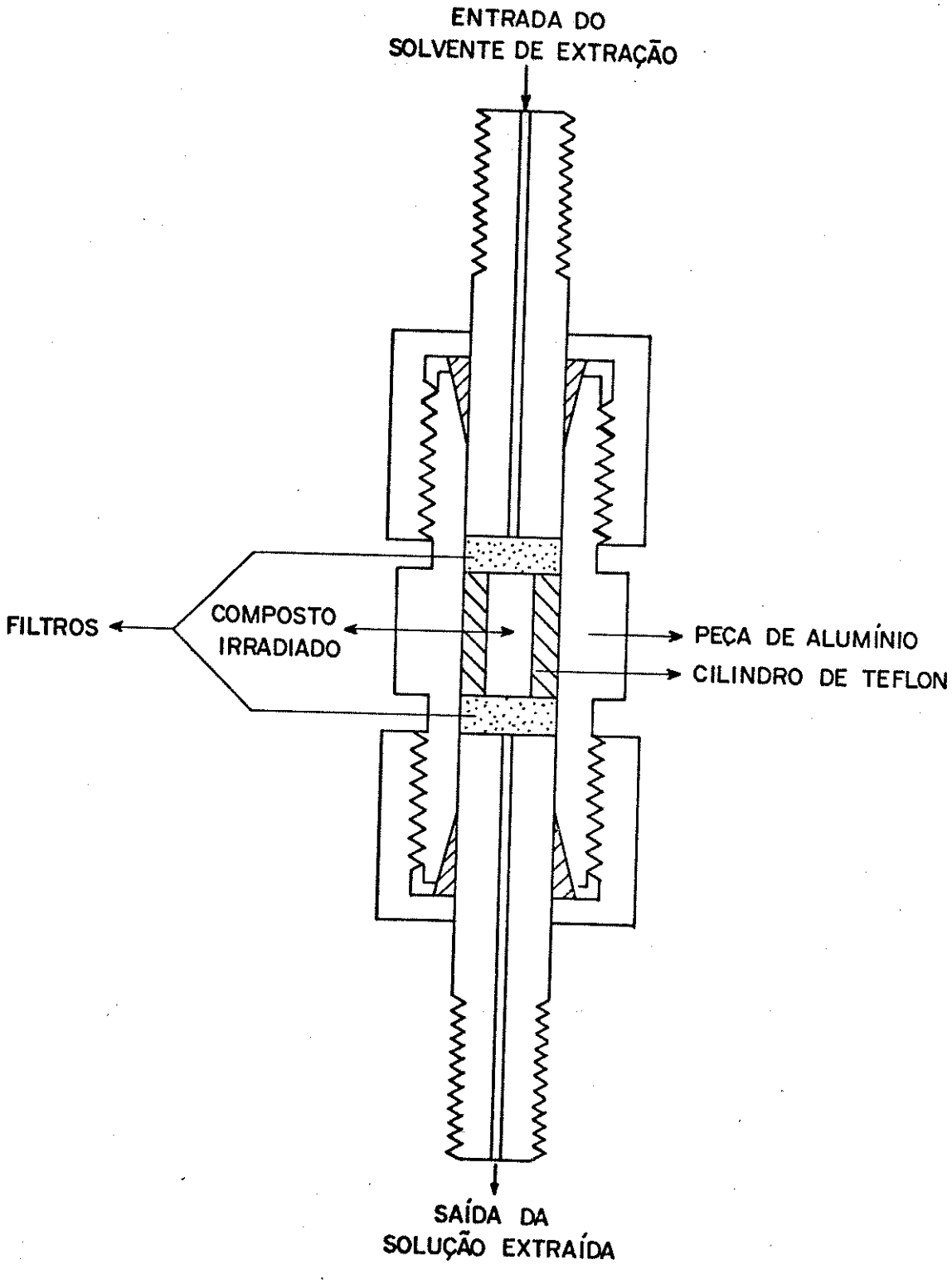


Figura V.4 - Sistema Inicial de Extração Por Passagem Contínua de Solvente.

2.1.3. Sistema Aperfeiçoado de Extração Por Passagem Contínua do Solvente

O sistema de extração por passagem contínua do solvente foi aperfeiçoado e, com isto, foi obtido o terceiro sistema de extração. As modificações introduzidas no sistema anteriormente descrito (secção 2.1.2) foram:

(a) a forma do recipiente onde se colocou a amostra, que de um cilindro de teflon aberto nas duas extremidades passou a ser um cilindro fechado em uma das extremidades, contendo apenas um orifício e com uma tampa e um pequeno orifício na outra extremidade.

(b) a forma cilíndrica da peça de alumínio, em cujo interior colocou-se o recipiente cilíndrico de teflon.

(c) as conexões e as roscas, que ao invés de serem externas, passaram a ser internas.

(d) a colocação da amostra, que ficou dentro do cilindro de teflon, em contato com filtros de fibra de vidro ou de polietileno poroso. Em ambas as extremidades, tem-se filtros de teflon poroso. Os filtros utilizados foram da Millipore Corporation.

Nas figuras V.5 e V.6 encontram-se respectivamente, a representação esquemática da parte interna deste sistema de extração e o esquema do interior do cilindro de Teflon, onde se coloca a amostra. O procedimento usado foi o mesmo do sistema anterior (secção 2.1.2).

2.2. Métodos de Extração Líquido-Sólido

Usando-se principalmente o sistema de refluxo, os nucl

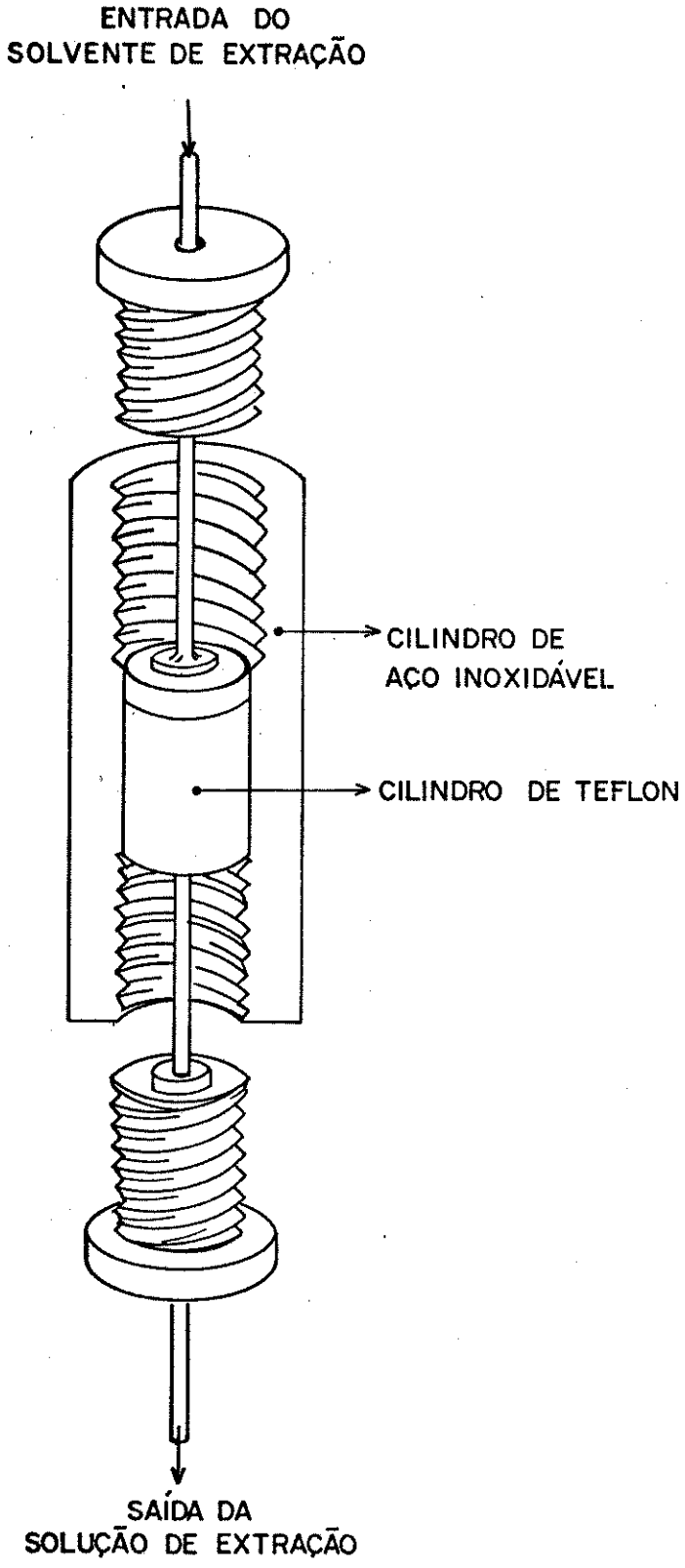


Figura V.5 - Parte Interna do Sistema Aperfeiçoado de Extração Por Passagem Contínua do Solvente.

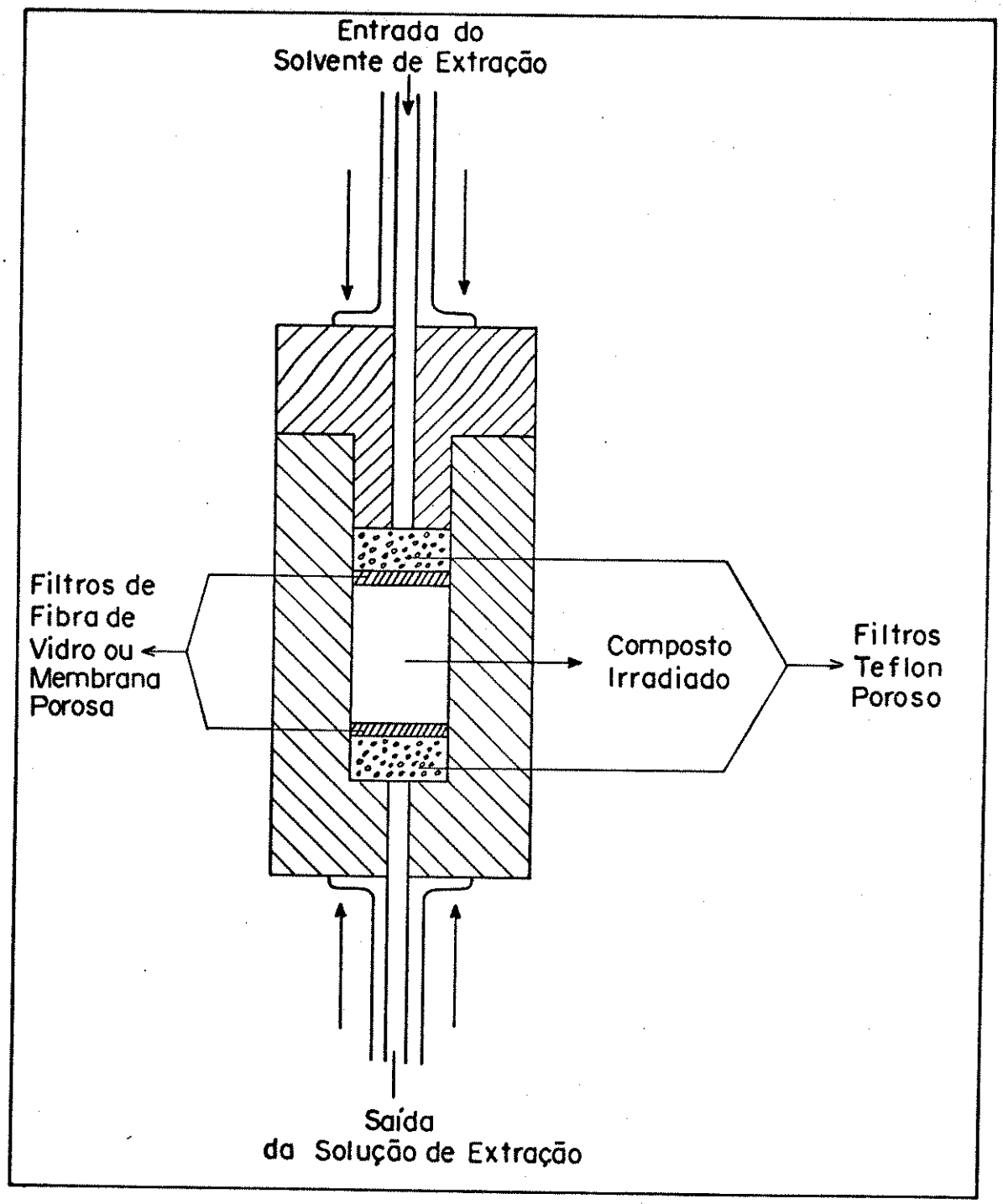


Figura V.6 - Parte Interna do Cilindro de Teflon, Usado no Sistema Aperfeiçoado de Extração Por Passagem Contínua do Solvente.

deos ^{60}Co e ^{65}Zn, produzidos durante a irradiação com nêutrons térmicos, foram extraídos de suas correspondentes ftalocianinas metálicas, através de quatro métodos de extração, denominados de "A", "B", "C" e "D". Estes métodos, cujo esquema geral encontra-se na figura V.7, consistem resumidamente, em aquecer o composto irradiado em:

Método "A" - volumes padronizados de solvente orgânico e solução aquosa.

Método "B" - somente volumes padronizados de solvente orgânico.

Método "C" - somente volumes padronizados de soluções aquosas.

Método "D" - somente volumes padronizados de soluções aquosas contendo EDTA (sal dissódico do ácido etilenodiaminotetracético).

Com qualquer um destes métodos, aqueceu-se o composto irradiado com a solução de extração sob agitação, por um período de tempo determinado. Resfriou-se as soluções à temperatura ambiente, filtrou-as e tomou-se 3 ml do filtrado para contagem. O cálculo da porcentagem de radionuclídeo extraído baseou-se na comparação deste valor com o da solução padrão, que consistiu em 5mg da MPc, dissolvida em 3 ml de H_2SO_4 concentrado.

No Método "B", após o período de aquecimento, adicionou-se à solução resfriada um determinado volume de água destilada, agitou-se e retirou-se uma alíquota para contagem. Se o solvente orgânico fosse imiscível em água, obtinha-se duas amostras, uma na fase orgânica e outra na fase aquosa.

O volume do solvente de extração geralmente utilizado foi de 10 ml no método "A", sendo 5 ml de solvente orgânico e 5 ml de solução aquosa, e nos demais métodos foi de 5 ml. O volume de contagem, sempre que possível, foi de 3 ml.

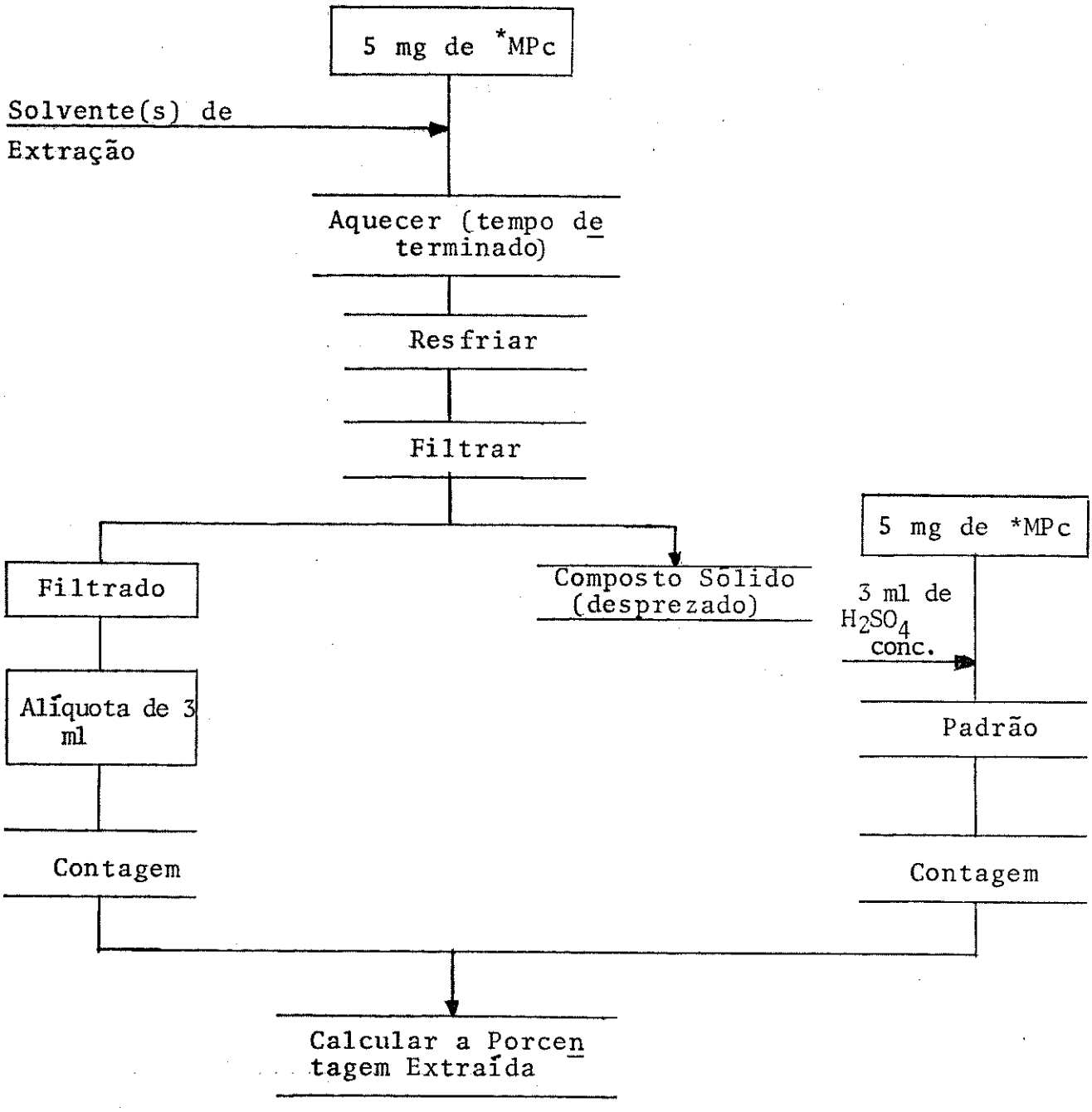


Figura V.7 - Esquema Geral do Método de Extração, Usando-se o Sistema de Refluxo.

2.3. Extrações Utilizando-se o Sistema de Refluxo

2.3.1. Aplicação do Método "A"

2.3.1.1. Variação do Solvente Orgânico

Utilizando-se o sistema de refluxo e o método "A", refluxou-se os cristais da forma α e β da CoPc, e da forma α da ZnPc, com uma mistura de volumes iguais de água com os seguintes solventes orgânicos: tetracloreto de carbono, tolueno, n-butilamina e metanol.

As porcentagens de radionuclídeos extraídos das ftalocianinas de Co e Zn, aplicando-se este método com solventes orgânicos imiscíveis em água e 2 horas de refluxo, estão listadas na tabela V.2.

Através dos resultados contidos nesta tabela observa-se que pouquíssima quantidade de radioisótopo é encontrada na fase orgânica; ele concentra-se principalmente na fase aquosa. Nota-se também que, usando-se a forma β da CoPc, consegue-se extrair uma baixíssima porcentagem de ^{60}Co. Isto sugere que as formas α e β, com estruturas cristalinas diferentes (64), têm comportamentos do átomo de recuo também diferentes.

O método "A" também foi aplicado usando-se solventes orgânicos miscíveis em água, tais como metanol e n-butilamina. Neste caso, uma única fase foi filtrada e uma alíquota de 3 ml foi contada. Na tabela V.3, encontram-se as porcentagens obtidas.

Observa-se que as quantidades de radionuclídeos extraídos com metanol e água assemelham-se às conseguidas com solventes orgânicos imiscíveis em água (tabela V.2). Com a n-butilamina, a quantidade extraída foi maior.

Tabela V.2 - Porcentagens de Radionuclídeos ^{60}Co ou ^{65}Zn Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "A", Com Volumes Iguais de Solvente Orgânico e Água (Imiscíveis).

Ftalocianina Metálica	Solvente Orgânico	% de Radionuclídeo na Fase	
		Orgânica	Aquosa
α-CoPc(a)	CCl_4	0,3	25,0
	$\emptyset CH_3$	0,4	26,3
α-CoPc(b)	CCl_4	0,04	11,3
	$\emptyset CH_3$	1,50	7,9
α-ZnPc(a)	CCl_4	0,3	15,6
	$\emptyset CH_3$	0,7	9,9
β-CoPc(A)	$\emptyset CH_3$	0,2	1,3

Tabela V.3 - Porcentagens de Radionuclídeos ^{60}Co ou ^{65}Zn Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "A", Com Volumes Iguais de Solvente Orgânico e Água (Miscíveis).

Ftalocianina Metálica	Solvente Orgânico	% de Radionuclídeo na Fase Única
α-CoPc(a)	metanol	10,5
	butilamina	53,6 (a)
α-CoPc(b)	metanol	7,1
	butilamina	50,0
α-ZnPc(a)	butilamina	20,1
β-CoPc(A)	butilamina	8,2 (a)

(a) média de duas determinações.

2.3.1.2. Variação do Tempo de Refino

Com o intuito de verificar a influência do tempo de refluxo na porcentagem de radionuclídeo extraído, fizeram-se experiências usando-se a α-CoPc(a). Os dados obtidos encontram-se na tabela V.4 e podem ser melhor visualizados na figura V.8. Nesta figura, localiza-se no eixo horizontal o tempo de refluxo em questão, e na vertical a quantidade de radionuclídeo extraído. Isto permite determinar o melhor tempo de refluxo a ser adotado nas extrações realizadas.

Usando-se o CCl_4, obteve-se a maior porcentagem de radionuclídeo extraído após 24 horas de refluxo. Entretanto, o volume da solução extraída, ao final deste tempo, foi muito pequeno. Para o tolueno, o melhor tempo foi de 2 horas. Como, para CCl_4 e H_2O as quantidades de ^{60}Co extraído após 2, 4 e 6 horas de refluxo foram bem semelhantes, e sendo que o volume da solução extraída foi maior quando se usou 2 horas de refluxo, adotou-se este tempo para a extração.

2.3.1.3. Variação da Solução Aquosa

Na tentativa de se conseguirem maiores porcentagens de nuclídeo extraídos, usou-se o meio ácido de $HClO_4$, e variou-se o pH do meio, adotando-se os seguintes valores: 1,0;1,6;2,6 e 3,9.

Na tabela V.5 encontram-se os resultados obtidos. Eles mostram que a porcentagem de ^{60}Co extraído depende do valor de pH e que o melhor de todos os pH é o de 1,6. Devido a isto, fizeram-se extrações das demais ftalocianinas metálicas usando-se o método "A" e solução de $HClO_4$ a pH=1,6. Os resultados encontram-se na tabela V.6.

Comparando-se os valores desta tabela com os das tabelas V.2 e V.3, nota-se que a presença da solução ácida de $HClO_4$

Tabela V.4 - Influência do Tempo de Refluxo na Extração, Usando-se o Método "A" e o Sistema de Refluxo.

Ftalocianina Metálica	Tempo de Refluxo (h)	% Extraída na Fase Aquosa (a)	
		Solvente Orgânico	
		CCl_4	$\emptyset$-CH_3
α-CoPc(a)	1	18,0	17,9
	2	25,0	26,2
	4	26,5	12,0
	6	24,4	15,5
	24	42,0	21,0

(a) a quantidade de radionuclídeo na fase orgânica sempre foi menor que 0,4%.

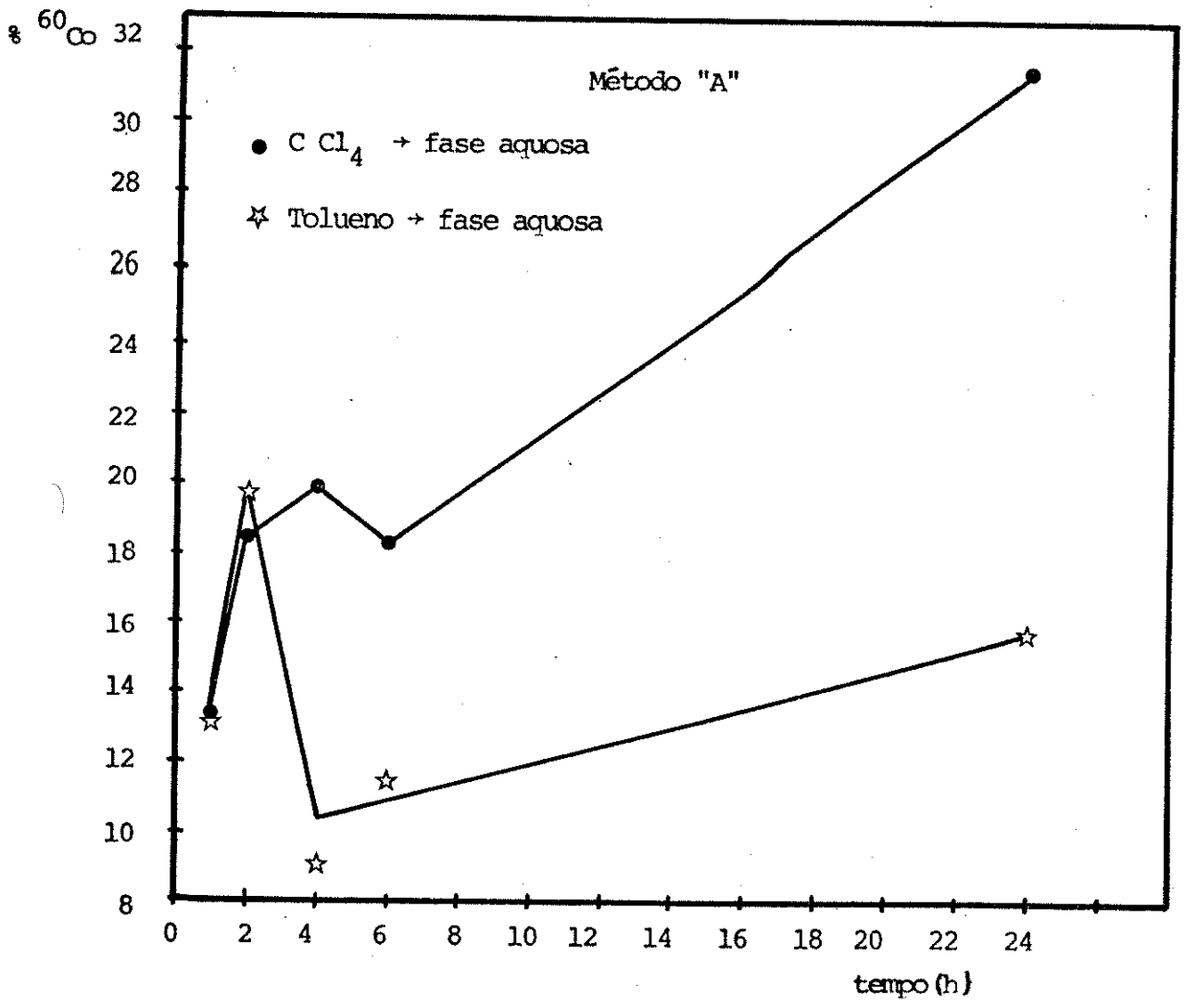


Figura V.8 - Quantidade de Cobalto-60 Extraído da α-CoPc(a) com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "A" e o Sistema de Refluxo.

Tabela V.5 - Influência do Meio Ácido ($HClO_4$) na Extração Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "A", com Tetracloreto de Carbono.

Ftalocianina Metálica	pH do Meio Aquoso	% de ^{60}Co Extraído Na Fase Aquosa (a)
α-CoPc(b)	1,0	34,8
	1,6	47,3
	2,6	30,2
	3,9	11,5
	neutro	11,3

(a) a quantidade de radionuclídeo na fase orgânica sempre foi menor que 0,6%.

Tabela V.6 - Porcentagens de Radionuclídeos ^{60}Co ou ^{65}Zn Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "A", Com Volumes Iguais de Solução Orgânica e $HClO_4$ (pH=1,6).

Ftalocianina Metálica	Solvente Orgânico	% de Radionuclídeo na Fase Aquosa [a]
α-CoPc(a)	butilamina	20,6
α-CoPc(b)	CCl_4	47,3
	butilamina	53,7
α-ZnPc(a)	CCl_4	36,4
	$\emptyset CH_3$	38,7
	butilamina	35,4
β-CoPc(A)	butilamina	6,8 [b]

(a) a quantidade de radionuclídeo na fase orgânica sempre foi menor que 0,1%.

(b) média de duas determinações.

diminui, em relação ao meio neutro, a quantidade de radionuclídeo extraída da α-CoPc(a) e β-CoPc(A), e aumenta a quantidade para a α-CoPc(b) e a α-ZnPc(a).

É importante observar que a variação das condições de extração não favorece a extração usando-se a forma β da ftalocianina de cobalto.

2.3.2. Aplicação do Método "B"

O procedimento deste método baseia-se no proposto por Collins e colaboradores ([50]). A MPc é refluxada no solvente orgânico por um certo período, e posteriormente o radionuclídeo extraído é transferido à fase aquosa por meio de extração líquido-líquido comum.

Os resultados destas experiências, com solvente orgânico imiscível em água, encontram-se na tabela V.7 e com solvente orgânico miscível em água, encontram-se na tabela V.8.

Comparando-se os resultados da tabela V.7 com os da tabela V.2 verifica-se que, com o método "A", consegue-se extrair uma maior porcentagem de radionuclídeo que com solvente orgânico anidro (método "B"). Com isto, fica comprovada a necessidade da presença de água nas extrações e observa-se que a α-CoPc(a) e a α-CoPc(b) têm comportamentos diferentes ao da α-CuPc, que apresenta as mesmas quantidades de cobre-64 (^{64}Cu) extraído, quer com o método "A" ou "B" (50). Devido a isto, o método "B", com os solventes orgânicos imiscíveis, não foi mais utilizado.

Observando-se apenas os dados da tabela V.8 nota-se que, com a n-butilamina, consegue-se um alto rendimento de extração para a α-CoPc(a). Contudo, a n-butilamina parece dissolver ligeiramente o composto irradiado, tornando-o mais fino. Devido a isto, algumas partículas passam através do filtro, mesmo que ele seja

Tabela V.7 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "B", com Solventes Orgânicos Imiscíveis em Água.

Ftalocianina Metálica	Solvente Orgânico	% de Radionuclídeo na Fase	
		Orgânica	Aquosa
α-CoPc(a)	CCl_4	0,0	0,03
	$ØCH_3$	0,0	0,5
α-CoPc(b)	CCl_4	0,1	0,1

Tabela V.8 - Porcentagens de ^{60}Co e ^{65}Zn Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "B" Com Solventes Orgânicos Miscíveis com Água.

Ftalocianina Metálica	Solvente Orgânico	% de Radionuclídeo Extraído
α-CoPc(a)	MeOH	6,3
	butilamina	72,1
α-ZnPc(a)	butilamina	26,4

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

de pequena porosidade. Por isso, resolveu-se não usar este solvente na extração das ftalocianinas metálicas.

2.3.3. Aplicação do Método "C"

2.3.3.1. Utilização da Água Como Meio de Extração

Na tabela V.9 estão listados os resultados conseguidos usando-se o método "C" com água e 2 horas de refluxo.

Analisando-se esta tabela, observa-se que as quantidades de radionuclídeos extraídos da α-CoPc(b), α-ZnPc(a) e β-CoPc(A) se assemelham; entretanto, são bem inferiores às obtidas com a α-CoPc(a). As diferenças existentes entre os dois tipos de α-CoPc talvez sejam devidas aos seus diferentes teores de pureza, pois, com base no método de preparação, sabe-se que provavelmente a α-CoPc(b) está mais pura do que a α-CoPc(a).

2.3.3.2. Variação do Tempo de Refluxo com Meio Neutro

As porcentagens de ^{60}Co extraído da α-CoPc(a) usando-se o método "C", com solução aquosa e variando-se o tempo de refluxo, estão listados na tabela V.10.

Pode-se observar que 2 horas é um bom tempo para refluxar a MPc, pois além da porcentagem extraída ser alta, o volume no final da extração permanece praticamente inalterado.

2.3.3.3. Variação da Temperatura de Extração com Meio Neutro

A fim de verificar a influência da temperatura na porcentagem de nuclídeo extraído, fizeram-se extrações usando-se o método "C", a α-CoPc(a) e variou-se a temperatura do banho de glicerina. Os resultados estão listados na tabela V.11.

Tabela V.9 - Porcentagens de ^{60}Co e ^{65}Zn Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C", com Água.

Ftalocianina Metálica	% de Radionuclídeo Extraído
α-CoPc(a)	25,2(a)
α-CoPc(b)	0,3(a)
α-ZnPc(a)	0,3
β-CoPc(A)	0,2

(a) média de duas determinações.

Tabela V.10 - Influência do Tempo de Refluxo na Extração de ^{60}Co, Usando-se o Sistema de Refluxo e o Método "C", Com Água.

Ftalocianina Metálica	Tempo de Refluxo (h)	% de ^{60}Co Extraído
α-CoPc(a)	0	17,2
	1	23,6
	2	25,2
	4	26,1
	6	16,8
	8	22,0
	24	26,1

Tabela V.11 - Influência da Temperatura na Extração do ^{60}Co, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C" Com Água.

Ftalocianina Metálica	Temperatura do Banho (^{o}C)	% de ^{60}Co Extraído
α-CoPc(a)	25	20,5
	55	18,5
	80	18,4
	98	34,1

A temperatura praticamente não influi nas extrações sem refluxo. Entretanto, é necessário aquecer a mistura até a temperatura de refluxo para se extrair uma maior quantidade de radionuclídeo.

2.3.3.4. Variação do pH do Meio de Extração

Estudos foram feitos para se verificar a influência da variação do meio, ácido ou básico, na quantidade de radionuclídeo extraído. Além disso, estas experiências forneceram informações acerca do mecanismo de extração.

O pH do meio de extração foi medido usando-se um pHmetro Beckman Zeromatic SS-3, que foi calibrado com solução de biftalato de potássio, de pH=4,01 (172) e com a solução de bórax de pH=9,18 (172), ao usar meio ácido; e com a solução de bórax e solução de carbonato de sódio (Na_2CO_3) de pH=11,5 (153) quando se utilizou meio básico.

Nestas experiências, após medir o valor de pH desejado, seguiu-se o procedimento normal do método "C". As soluções básicas foram preparadas com NH_4OH e NaOH a pH 11 aproximadamente.

As quantidades de radionuclídeos, ^{60}Co e ^{65}Zn, extraídos da α-CoPc(a) e α-ZnPc(a), após, respectivamente, 2 e 1 hora de refluxo, em meio básico, estão listados na tabela V.12.

Comparando-se os dados obtidos com os da tabela V.9, verifica-se que, para a α-CoPc(a), o meio básico extrai uma menor quantidade de radionuclídeo que o meio neutro. Para a α-ZnPc(a), embora a porcentagem extraída seja um pouco maior que o meio neutro, ela é ainda muito baixa. A α-CoPc(a) e a α-ZnPc(a) têm comportamentos semelhantes em meio básico, uma vez que o meio preparado com NaOH extrai mais radiometal que o meio NH_4OH.

Estas extrações também permitiram observar que não é

Tabela V.12 - Influência do Meio Básico na Extração de Radionuclídeos Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C".

Ftalocianina Metálica	Meio de Extração	pH do Meio de Extração	% de Radionuclídeo Extraído
α-CoPc(a)	NH_4OH	11,05	0,4
	NaOH	11,40	11,5
α-ZnPc(a)	NH_4OH	11,00	0,4
	NaOH	11,04	3,0

a formação de complexos do tipo $Co(NH_3)_x^{2-x}$ e $Zn(NH_3)_x^{2-x}$ a responsável pelo mecanismo de extração, pois o meio NaOH fornece maior extração que o NH_4OH.

Dois tipos de soluções ácidas, uma de $HClO_4$ e outra de HCl, ambas a pH=1,6, foram usadas, inicialmente, nas extrações da α-CoPc(a) e α-CoPc(b). Na tabela V.13 estão os valores de radionuclídeos extraídos.

Analisando-se os resultados obtidos verifica-se que, o meio ácido aumenta a quantidade de radionuclídeo extraído, em relação ao meio neutro e ao básico. A porcentagem de ^{60}Co extraído é quase sempre maior que a de ^{65}Zn, nas mesmas condições. O meio preparado com $HClO_4$ extrai mais radionuclídeo que o HCl. Isto indica que não é a formação de complexos do tipo $(CoCl_x)^{2-x}$ e $(ZnCl_x)^{2-x}$ a responsável pelo mecanismo de extração.

Uma vez confirmado que o meio ácido, preparado com $HClO_4$, aumenta a quantidade de radionuclídeo extraído, fizeram-se extrações usando a α-CoPc(a) e α-CoPc(b) e α-ZnPc(a), e variaram-se os pH do meio de 0,1 a 4,1 para determinar o valor de pH que forneceria a maior quantidade de radionuclídeo extraído. Os valores encontrados estão na tabela V.14 e podem ser visualizados nas figuras V.9 a V.11.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que para a α-CoPc(a) a pH=1,6, tem-se um valor máximo de extração, e que para a α-CoPc(b) isto ocorre a pH=1,0. Entretanto, como a porcentagem extraída da α-CoPc(b) a pH=1,6 foi de 74,2%, muito próxima à obtida para a α-CoPc(a), 75,5%, resolveu-se adotar o pH=1,6 nas extrações realizadas com a CoPc.

Usando-se a α-ZnPc(a), o valor máximo de extração foi conseguido ao usar pH=1,0,que foi adotado nas extrações da ZnPc.

Tabela V.13 - Porcentagens de Radionuclídeos, ^{60}Co e ^{65}Zn, Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas), o Método "C" e Soluções a pH=1,6.

Ftalocianina Metálica	Solução Ácida	% de Radionuclídeo Extraído
α-CoPc(a)	$HClO_4$	75,4(a)
	HCl	28,8
α-CoPc(b)	$HClO_4$	75,0(a)
	HCl	11,3
α-ZnPc(a)	$HClO_4$	52,7
β-CoPc(A)	$HClO_4$	10,9(a)

(a) média de duas determinações.

Tabela V.14 - Influência da Variação do Meio Ácido ($HClO_4$) na Extração das Ftalocianinas Metálicas, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "C".

pH do Meio de Extração	Porcentagem de Radionuclídeo Extraído(%)		
	α-CoPc(a)	α-CoPc(b)	α-ZnPc(a)
4,0	-	-	2,0
4,1	29,1	4,3	-
3,5	26,8	23,3	3,9
3,0	-	19,4	13,1
2,5	27,7	47,0	23,5
2,2	-	53,8	-
2,0	33,1	62,5(a)	40,5
1,8	63,4(a)	38,5	-
1,6	75,5(b)	74,2(b)	52,7
1,5	58,3(a)	55,6	66,4
1,4	68,4(a)	80,4	-
1,0	64,8	84,5	73,9(a)
0,7	-	-	66,7
0,5	61,7	41,8	72,3(a)
0,1	63,8	75,9	73,1

(a) média de duas determinações

(b) média de três determinações.

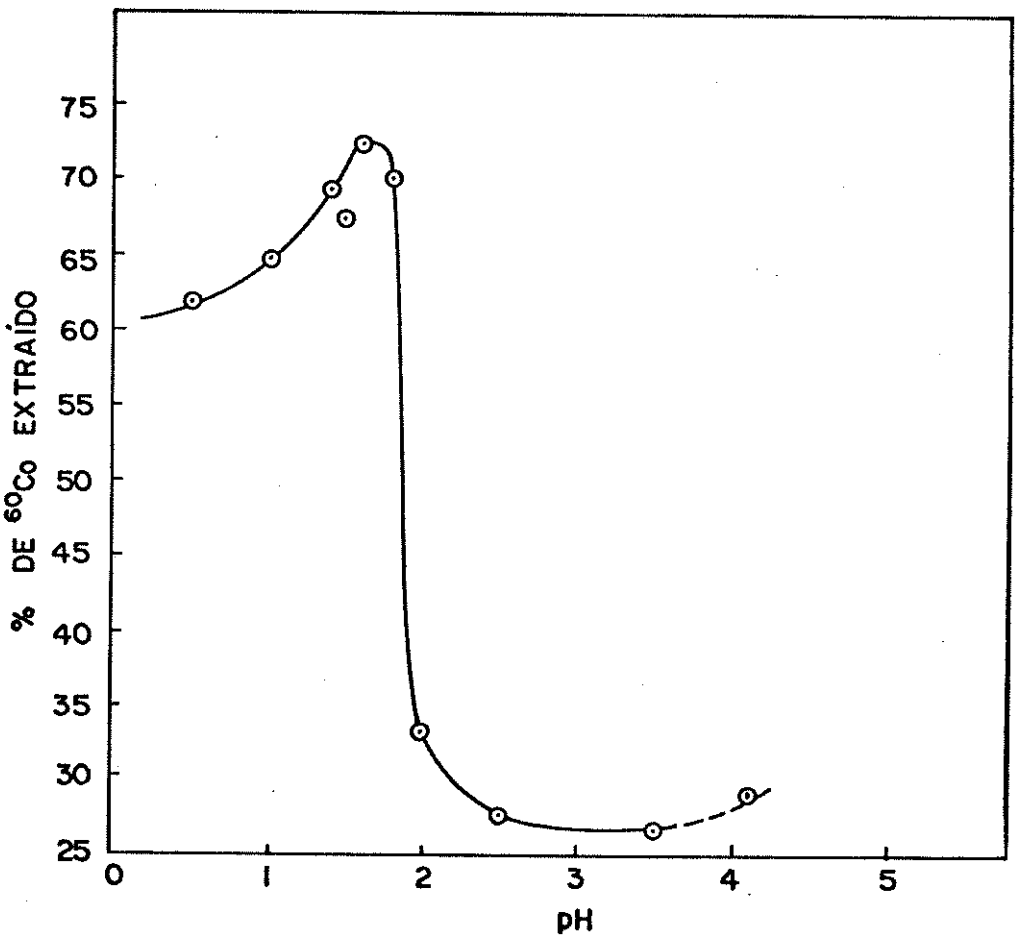


Figura V.9 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(a) Variando-se o pH do Meio de Extração, Ajustado com $HClO_4$, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas).

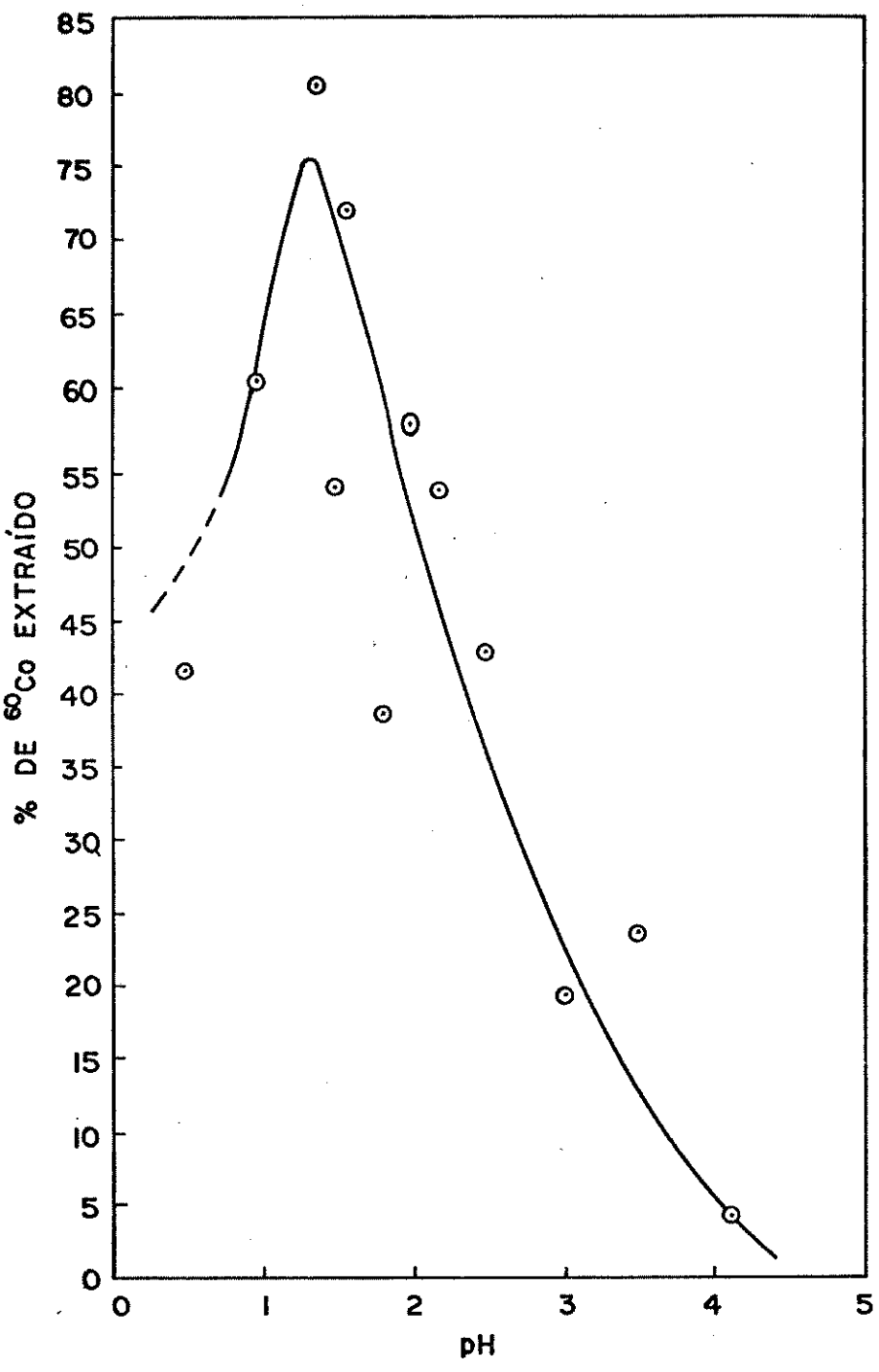


Figura V.10 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(b) Variando-se o pH do Meio de Extração, Ajustado com $HClO_4$, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas).

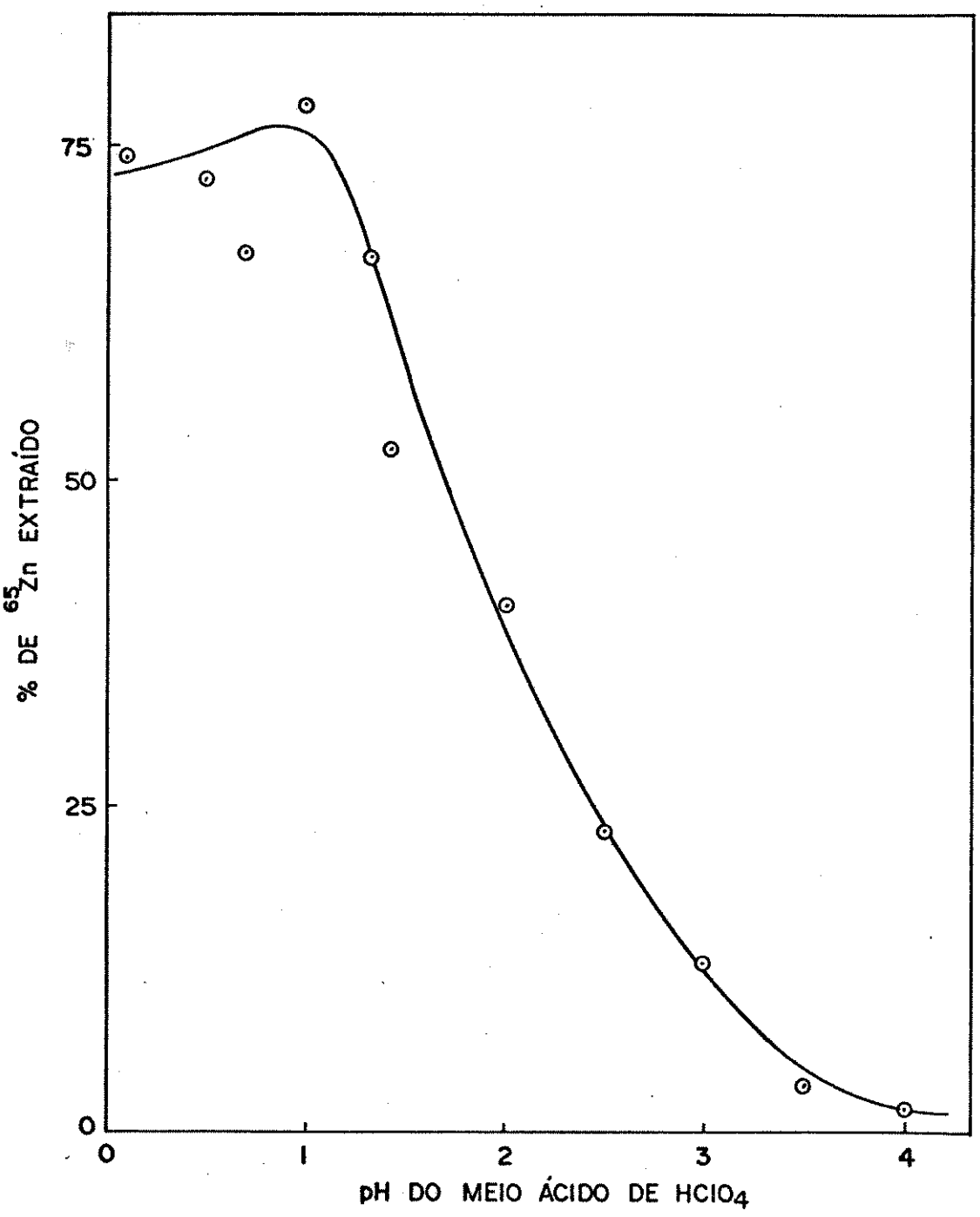


Figura V.11 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a) Variando-se o pH do Meio de Extração, Ajustado com $HClO_4$, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas).

2.3.3.5. Variação do Tempo de Refluxo com Meio Ácido

Utilizando-se os valores de pH que forneceram as maiores porcentagens de extrações, variou-se o tempo de refluxo, para o estabelecimento deste parâmetro. Os valores obtidos encontram-se na tabela V.15 e são melhor visualizados nas figura V.12 a V.14.

Considerando-se os resultados da tabela V.15 adotou-se 2 horas de refluxo para as amostras de CoPc, e 1 hora para as amostras de ZnPc nas extrações com meio ácido, porque, além da porcentagem extraída ser alta, o volume final de cada extração é maior do que o obtido com 4, 6 ou 8 horas de aquecimento.

2.3.3.6. Variação da Temperatura de Extração Com Meio Ácido

Como o meio ácido preparado com $HClO_4$ foi o que melhor extraiu o ^{60}Co do composto sólido irradiado, fizeram-se experiências sem aquecimento, nas quais se agitou por 2 horas a α-CoPc(a) com 5 ml de solução de $HClO_4$ nas molaridades de 0,05M, 0,01M, 0,003M, 0,001M, 0,0003M e 0,0001M, e cujos pH foram respectivamente 1,3; 1,9; 2,5; 2,9; 3,6 e 4,2. A seguir, filtrou-se a mistura, transferiram-se 3 ml do filtrado para um tubo de contagem e fez-se a contagem. As porcentagens obtidas constam na tabela V.16.

Novamente, pode-se constatar que o meio ácido $HClO_4$ aumenta a quantidade de radionuclídeo extraído, pois sem aquecimento consegue-se extrair uma quantidade bem próxima, e em alguns casos, maior que a obtida usando-se o meio neutro com aquecimento (25,2% de ^{60}Co). Entretanto, para se obter um maior rendimento, é necessário o aquecimento até a temperatura de refluxo.

Usando-se a α-ZnPc(a), o método "C" com solução de

Tabela V.15 - Influência do Tempo de Refluxo na Extração dos Radionuclídeos ^{60}Co e ^{65}Zn, Usando-se o Método "C", com Meio Ácido de $HClO_4$ a pH= 1,6 para a α-CoPc(a) e α-CoPc(b) e a pH= 1,0 para a α-ZnPc(a).

Tempo de Refluxo (h)	Porcentagem de Radionuclídeo Extraído (%)		
	α-CoPc(a)	α-CoPc(b)	α-ZnPc(a)
1/2	32,7	25,1	75,7
1	67,0	34,6	78,4
2	75,5(a)	74,2(a)	73,9(a)
3	70,3	68,6	-
4	50,4	75,9	83,8
6	58,4	80,2	51,9(a)
8	55,9	54,3	70,4

(a) média de duas determinações.

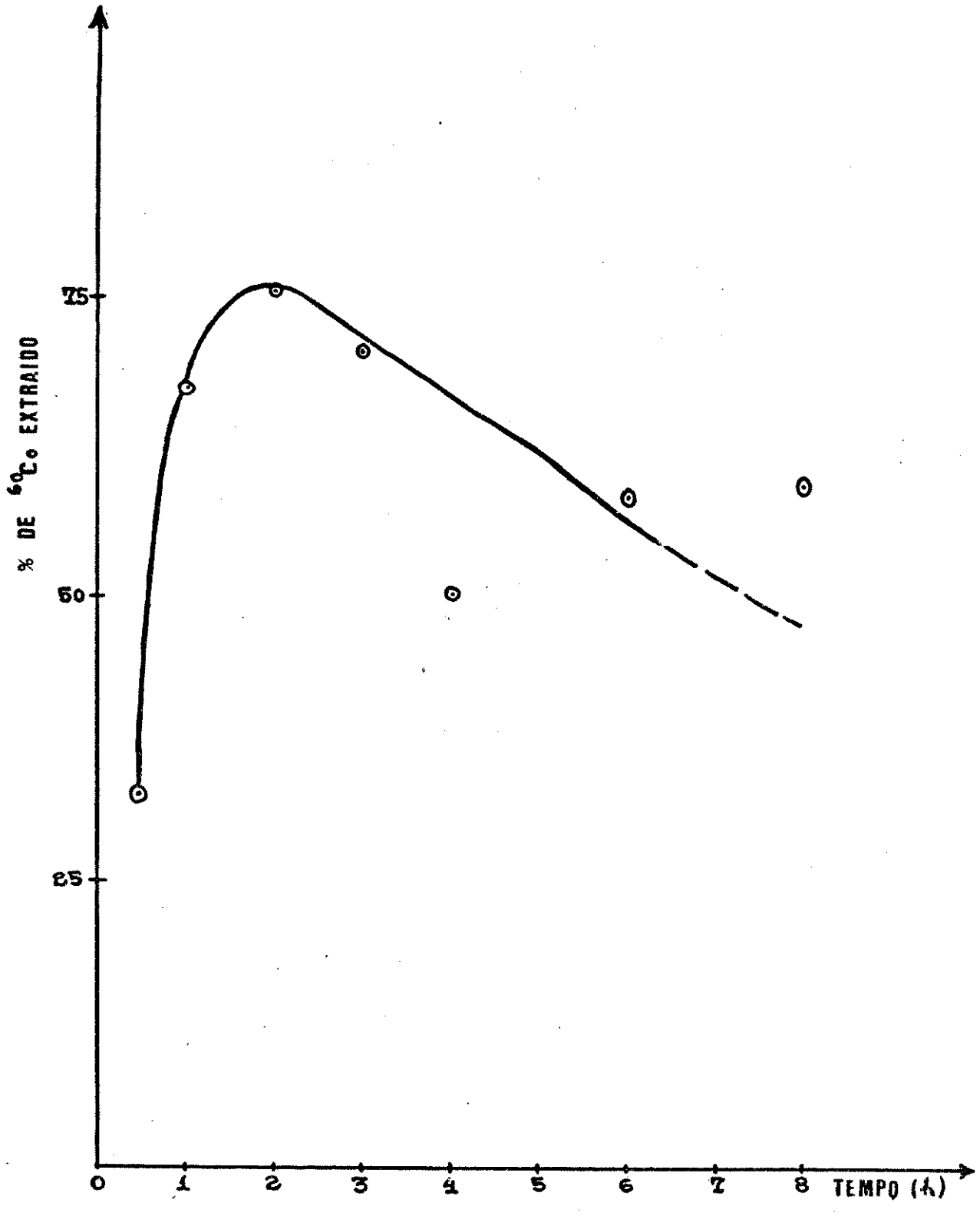


Figura V.12 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(a) Com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

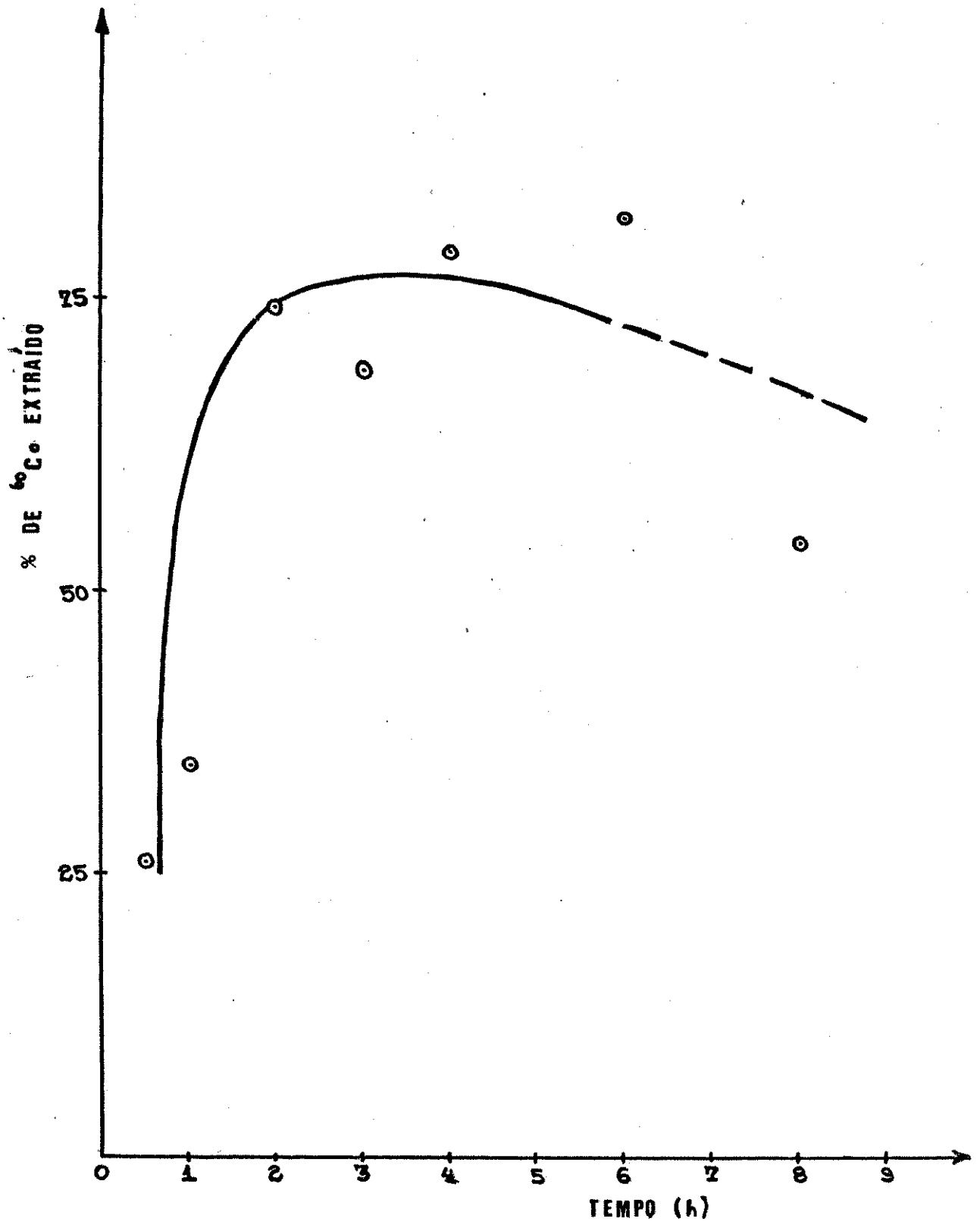


Figura V.13 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(b) Com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

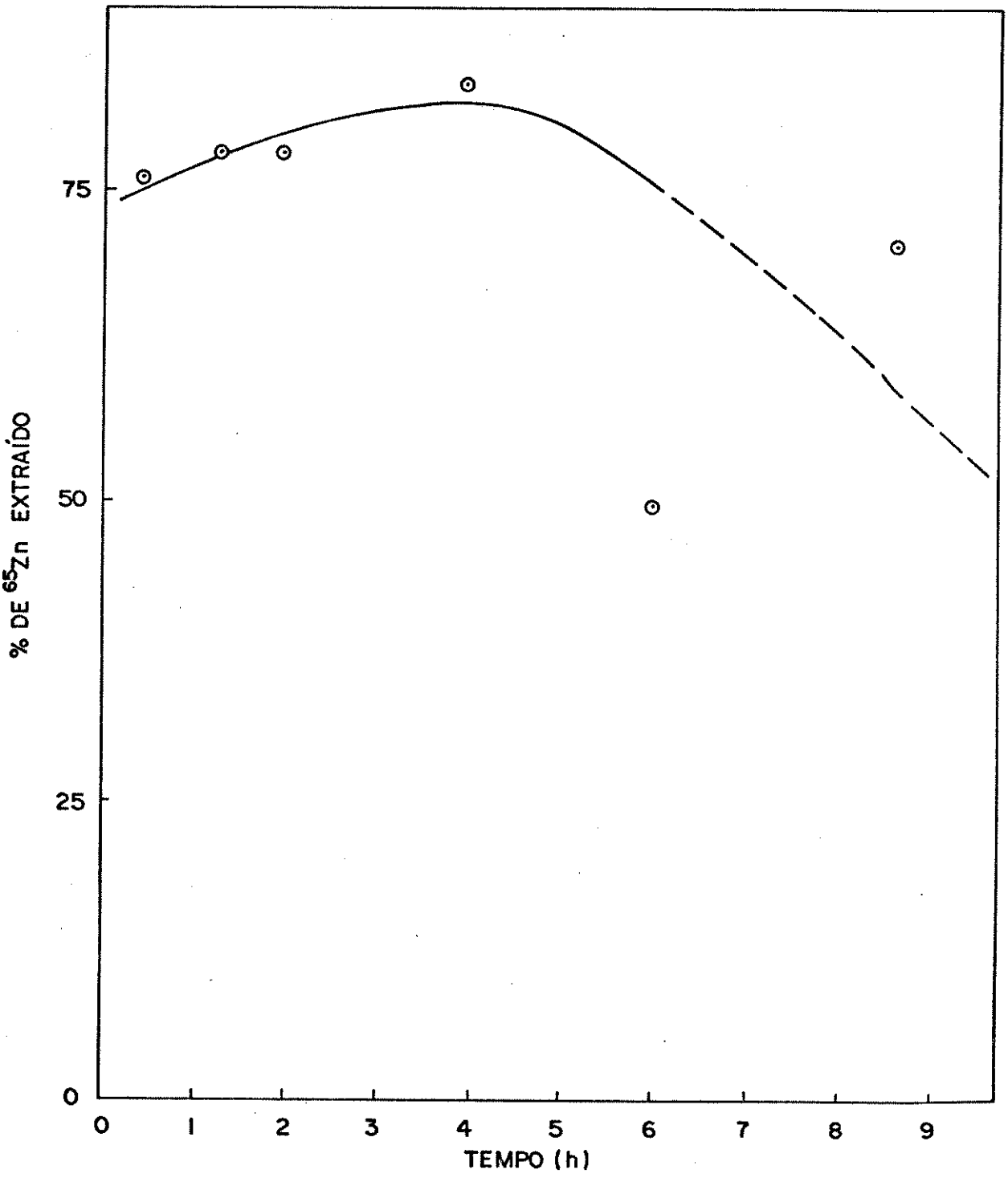


Figura V.14 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a) Com Variação do Tempo de Refluxo, Usando-se o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,0.

Tabela V.16 - Influência do Meio Ácido $HClO_4$ na Extração, Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) Com Agitação e Sem Aquecimento.

Ftalocianina Metálica	Molaridade da Solução de $HClO_4$(M)	pH do Meio de Extração	% de Radionuclídeo Extraído
α-CoPc(a)	0,05	1,3	22,0
	0,01	1,9	20,2
	0,003	2,5	21,2
	0,001	2,9	34,1
	0,0003	3,6	24,9
	0,0001	4,2	17,3

$HClO_4$ a pH=1,0 e tempo de aquecimento de 1 hora, fez-se um estudo de variação de temperatura de extração para verificar a sua influência na quantidade de radioisótopo extraído. Os dados obtidos estão na tabela V.17 e foram graficados na figura V.15.

Observando-se os dados da tabela V.17, verifica-se que o aquecimento com refluxo aumenta consideravelmente a quantidade de radionuclídeo extraído. A temperatura que fornece uma maior porcentagem de extração é ao redor de 110°C, quando se tem um refluxo intenso.

Portanto, após todas as experiências realizadas usando-se o sistema de refluxo, constatou-se que o melhor método de extração de radionuclídeos é o "C", com solução ácida de $HClO_4$ a pH= 1,6 e tempo de refluxo de 2 horas, para as amostras de α-CoPc(a) e α-CoPc(b) e a pH=1,0 e tempo de refluxo de 1 hora para a α-ZnPc(a).

2.3.4. Aplicação do Método "D"

Pensou-se que a extração feita com um solvente que formasse um complexo com o metal poderia aumentar a quantidade de radionuclídeo extraído. Para se averiguar isto, fizeram-se extrações onde se refluxou a CoPc com EDTA, nas molaridades 10^{-1}M, 10^{-2}M, 10^{-3}M e 10^{-4}M, por 2 horas.

Entretanto, após a primeira extração feita com solução de EDTA, 10^{-1}M, notou-se que a porcentagem de átomos de recuo extraída era pequena. Sabendo-se que existe um valor mínimo de pH para a titulação de vários íons metálicos com EDTA, e que para o Co^{2+} este valor é de aproximadamente 4,0 (173), supôs-se que o pH influenciaria na extração, quando se usa o EDTA como solvente. Por isso fez-se a extração da α-CoPc(b) com EDTA 10^{-1}M, a pH=4,0, ajustado com $HClO_4$. Contudo, a porcentagem de extração foi inferior à obtida sem ajuste de pH e, devido a isto, as demais extra-

Tabela V.17 - Influência da Temperatura na Extração, Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) e o Método "C", com Meio Ácido $HClO_4$ a pH=1,0.

Ftalocianina Metálica	Temperatura (^oC)	Porcentagem de ^{65}Zn Extraído (%)
α-ZnPc(a)	23	24,0
	50	28,4
	80	41,9
	100	54,1
	110	86,9
	140	81,9

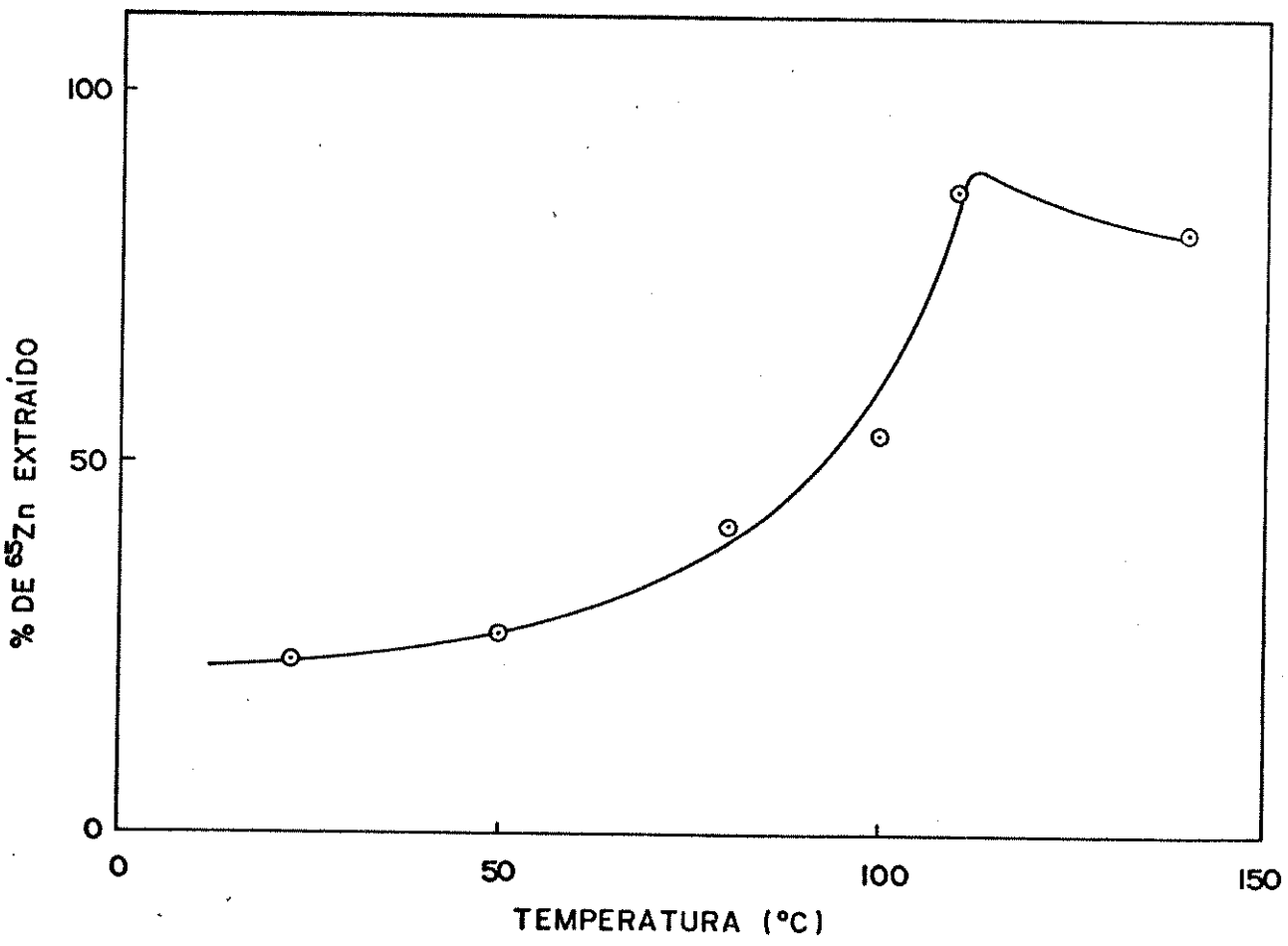


Figura V.15 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a) com Variação de Temperatura, Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) e o Método "C", com Solução de $HClO_4$ a pH= 1,0.

ções foram feitas desta maneira.

Na tabela V.18 encontram-se as porcentagens de ^{60}Co extraído da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), usando-se o método "D" e 2 horas de refluxo.

A quantidade de ^{60}Co extraído depende da concentração de EDTA. Os valores bem discrepantes obtidos para os dois tipos de CoPc, na forma α, talvez sejam devidos aos diferentes graus de pureza destes dois compostos. Embora com a α-CoPc(a) tenha-se conseguido aproximadamente 30% de extração, este valor é inferior ao obtido com o método "C", usando-se solução de $HClO_4$ a pH=1,6 (72,3%). Por isto, este método não foi utilizado.

2.4. Extrações Utilizando-se o Sistema Inicial de Extração Por Passagem Contínua do Solvente

2.4.1. Variação da Temperatura

Como, ao se usar o sistema de refluxo o melhor método de extração foi o "C", com solução aquosa e solução de $HClO_4$, resolveu-se aplicá-lo na extração, usando-se o sistema inicial de passagem contínua do solvente, para que se pudesse ter uma comparação de suas eficiências.

Nestas experiências, mergulhou-se a peça de alumínio, figura V.4, onde estava contida a α-CoPc(a), em um banho de óleo Texaco Regal 46, às temperaturas de 30°C, 62°C, 70°C, 80°C, 90°C, 100°C, 120°C e 150°C. Com o auxílio de uma seringa, introduziu-se lentamente, 5 ml de solvente, água destilada ou $HClO_4$ a pH=1,6, no sistema de extração.

Após as extrações, foram feitas dois tipos de contagens, uma onde se usou cinco frações de 1 ml cada uma, da solução extraída, e outra onde se contou uma amostra de 3 ml, obtida da mistura

Tabela V.18 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído da α-CoPc(a) e α-CoPc(b) Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) e o Método "D" com Soluções de EDTA.

Molaridade do EDTA (M)	pH do Meio de Extração	% de ^{60}Co Extraído	
		α-CoPc(a)	α-CoPc(b)
10^{-1}	4,5	26,3	4,2
	4,0	-	3,2
10^{-2}	-	29,3	1,6
10^{-3}	-	24,8	1,6
10^{-4}	-	28,0	1,2

das cinco frações extraídas. Esta contagem foi feita para que se pudesse ter uma comparação mais padronizada com os resultados obtidos nas experiências usando-se o sistema de refluxo, onde o volume das amostras para contagem foi, geralmente, de 3 ml.

Para as contagens das frações de 1 ml, usou-se como fundo (Bg) 1 ml de água destilada e, como padrão, 5 mg do composto radioativo, dissolvido em 1 ml de H_2SO_4 concentrado.

Na tabela V.19 encontra-se a porcentagem de ^{60}Co nas cinco frações obtidas na extração da α-CoPc(a) em meio neutro, à temperatura de 120°C. Pode ser visto que praticamente toda a radioatividade extraída está contida na primeira fração. O mesmo aconteceu nas extrações em outras temperaturas e, por isso, apenas tabelou-se a porcentagem global de radionuclídeo extraído, usando-se as amostras de 3 ml.

As quantidades de ^{60}Co extraído da α-CoPc(a), usando-se meio neutro e meio ácido de $HClO_4$ a pH=1,6, estão na tabela V.20.

Observando-se os valores desta tabela, verifica-se que uma boa temperatura para efetuar a extração, quer se use meio ácido ou neutro, é 120°C.

Comparando-se os resultados obtidos na tabela V.20 com os da tabela V.11 observa-se que, para as temperaturas de 25°C, 55°C e 80°C, a quantidade de ^{60}Co extraído da α-CoPc(a) usando-se o sistema de refluxo é menor que a obtida usando-se o sistema de passagem contínua do solvente. Para a temperatura de 100°C observa-se um resultado inverso.

A quantidade de ^{60}Co extraído da α-CoPc(a) em meio ácido de $HClO_4$ a pH=1,6, na temperatura de 120°C, é de 27,7% usando-se o sistema inicial de passagem contínua do solvente. Este valor é bem inferior ao obtido com o sistema de refluxo 75,5%.

Após algumas extrações, ao fazer a contagem da α-CoPc(a) sólida, verificou-se que ela ainda continha grande parte da radio

Tabela V.19 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído, Usando-se o Sistema Inicial de Passagem Contínua do Solvente, com Meio Neutro e Temperatura de $120^{o}C$.

Fração	Porcentagem de ^{60}Co Extraído
1	32,9
2	1,3
3	0,35
4	0,2
5	0,4

Tabela V.20 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído Usando-se o Sistema Inicial de Passagem Contínua de Solvente, Com Variação de Temperatura.

Ftalocianina Metálica	Temperatura (°C)	% Extraída pelo Solvente		% Retida no Composto Sólido	
		H_2O (meio neutro)	$HClO_4$ pH=1,6	H_2O	$HClO_4$ pH=1,6
α-CoPc(a)	30	22,0	-	-	-
	62	26,5	-	-	-
	70	26,4	27,6	-	-
	80	23,0	-	-	-
	90	25,2	28,5	-	-
	100	23,8	-	73,5	-
	120	27,2	27,7	80,2	68,5
	150	22,9	-	69,6	-

atividade (vide dados na tabela V.20).

Comparando-se os dois sistemas de extração até então usados, observa-se que o sistema de refluxo é mais eficiente, pois com ele consegue-se maior rendimento de radionuclídeo extraído.

2.5. Extrações Utilizando-se o Sistema Aperfeiçoado de Extração Por Passagem Contínua do Solvente

2.5.1. Estabilização da Temperatura no Interior do Sistema de Extração

Para se usar o terceiro sistema de extração era importante saber o tempo necessário para que a temperatura em seu interior se igualasse à temperatura do banho de óleo, onde ele se encontrava submerso. Com este intuito, fez-se uma experiência onde se colocou no interior do sistema de extração um termopar. O termopar ficou dentro de um tubo de aço inoxidável para evitar a penetração de óleo no seu interior. Os fios de cobre do termopar, que saíam do sistema, foram mergulhados em um banho de água e gelo, usado como referência, e sua extremidade foi ligada a um Millivolt Potenciometer 8690-2, onde a "temperatura" foi lida em volts. Com o auxílio de tabelas apropriadas obteve-se, em graus centígrados, o correspondente à temperatura lida em volts.

A experiência foi feita usando-se o banho de óleo à temperatura de 100°C. No instante em que se mergulhou o sistema de extração no banho, cronometrou-se o tempo e fez-se a leitura da temperatura em função do tempo, até que a temperatura no interior do sistema atingisse 100°C.

Pelos dados da tabela V.21, melhor visualizados na figura V.16, pode-se observar que são necessários 4 minutos para que a temperatura no interior do sistema de extração atinja a temperatura do ex-

Tabela V.21 - Medidas da Temperatura no Interior do Sistema Aperfeiçoado de Extração, em Função do Tempo.

Tempo (s)	Temperatura	
	Volts	^{o}C
0	0,86	21,5
15	1,06	26,0
25	1,20	30,0
35	2,44	60,0
45	2,68	66,0
55	2,98	73,0
60	3,10	76,0
70	3,28	81,0
80	3,42	84,0
90	3,56	87,0
100	3,68	90,0
110	3,74	91,5
120	3,82	93,5
130	3,88	95,0
140	3,92	95,5
150	3,98	97,0
160	4,00	97,9
170	4,01	98,0
180	4,04	98,9
190	4,05	99,0
210	4,08	99,8
220	4,08	99,8
240	4,10	100,0
255	4,10	100,0
270	4,10	100,0

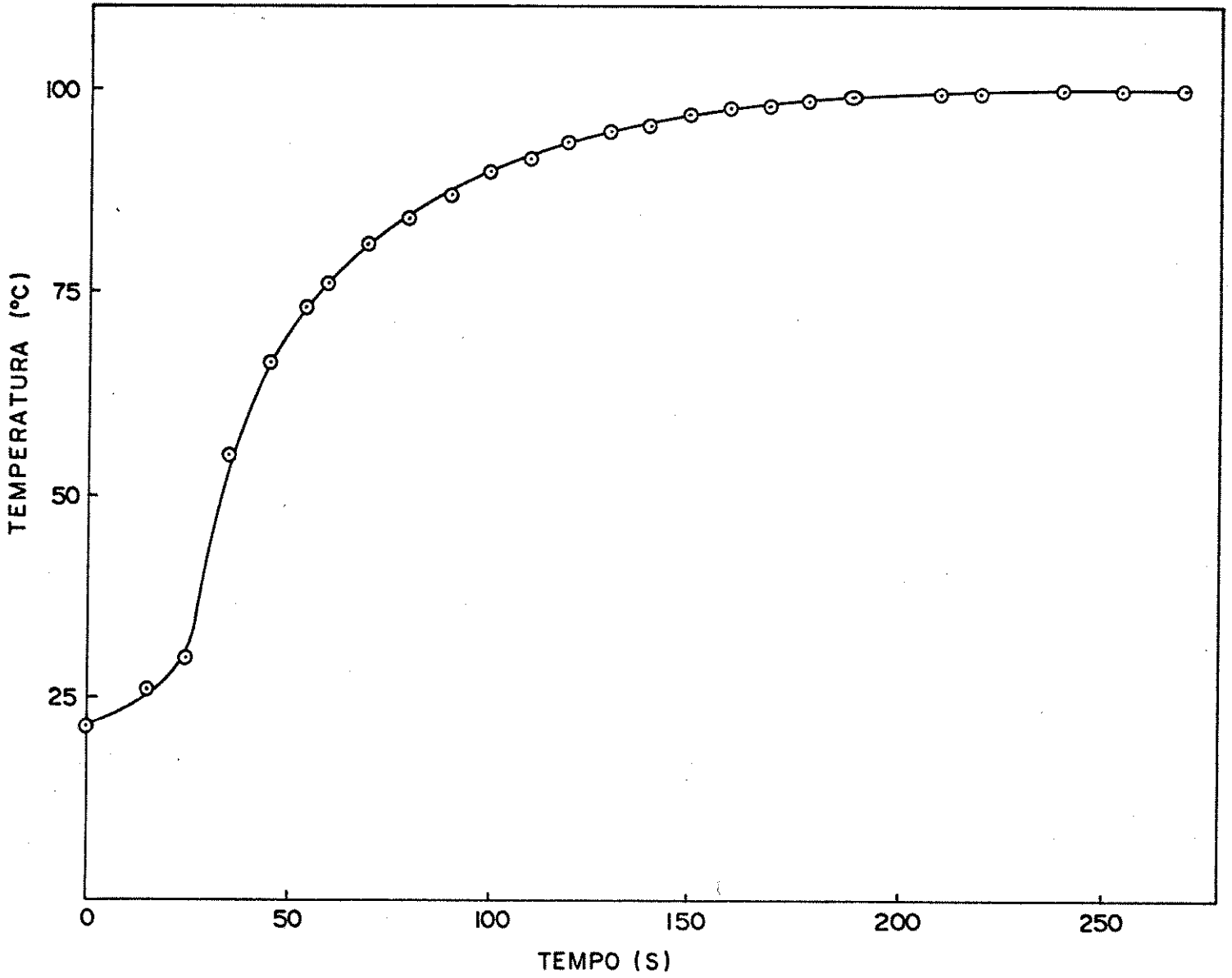


Figura V.16 - Temperatura no Interior do Sistema Aperfeiçoado de Extração em Função do Tempo de Imersão.

terior. Por isso, nas extrações usando-se este sistema, deixou-se o sistema de extração no banho à temperatura desejada por 5 minutos antes de iniciar a passagem do solvente de extração.

Utilizando-se o sistema aperfeiçoado de extração, geralmente encontraram-se partículas do composto radioativo nas cinco frações extraídas. Por isso, essas frações foram contadas, filtradas, novamente contadas e misturadas para retirar-se uma alíquota de 3 ml para contagem. A necessidade da filtração, após extração, constitui-se numa desvantagem deste sistema em relação ao sistema inicial de extração por passagem contínua.

2.5.2. Variação da Temperatura de Aquecimento com Meio Ácido de Extração

Como já havia sido verificado no sistema de refluxo, soluções de $HClO_4$ a pH=1,6 e 1,0 são os melhores solventes para extrair, respectivamente, ^{60}Co da α-CoPc(a) e ^{65}Zn da α-ZnPc(a). Por isso, elas foram usadas para testar o sistema aperfeiçoado de extração e para determinar a temperatura onde há maior extração de radionuclídeos. Para tal, fizeram-se extrações nas temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C, 90°C e 100°C.

Como pode ser visto na tabela V.22, a melhor temperatura para extrações, quando se usa o terceiro sistema, é de 90°C para a α-CoPc(a) e de 100°C para a α-ZnPc(a).

A quantidade de ^{60}Co existente nas alíquotas de 3 ml, usando-se este sistema de extração, é ligeiramente maior do que a obtida com o sistema inicial (vide tabelas V.20 e V.22).

As porcentagens de ^{60}Co extraídas da α-CoPc(a) são ligeiramente maiores que as de ^{65}Zn para as temperaturas de 60°C, 70°C, 80°C e 90°C. Para a temperatura de 100°C, obtém-se um resultado inverso. Entretanto, estes valores são bem inferiores às

Tabela V.22 - Porcentagens de Radionuclídeos Extraídos, Usando-se o Sistema Aperfeiçoado, com Meio Ácido ($HClO_4$), Variando-se a Temperatura de Extração.

Temperatura (^{o}C)	% de Radionuclídeo Extraído da	
	α-CoPc(a) (pH=1,6)	α-ZnPc(a) (pH=1,0)
60	21,3	16,9
70	30,8	27,0
80	31,7	24,5
90	38,8	32,9
100	32,9 (a)	39,1

(a) médias de duas determinações.

porcentagens de 75,5% e 73,9% obtidas, respectivamente, da α-CoPc(a) e α-ZnPc(a) com o sistema de refluxo usando-se uma temperatura ao redor de 100°C. Portanto, com estas experiências ficou comprovado que o melhor sistema de extração a ser usado com solventes aquosos é o de refluxo.

2.5.3. Utilização de N-Butilamina Como Meio de Extração

Uma vez que a n-butilamina fornece uma boa extração para a α-CoPc(a), usando-se o sistema de refluxo, testou-se este solvente no sistema aperfeiçoado de extração.

Nestas extrações, usou-se a α-CoPc(a), com a temperatura do banho a 100°C e proporções variadas de n-butilamina diluída em água a 60%, 70%, 80%, 90% e 100%. Os resultados obtidos estão na tabela V.23.

Analisando-se os dados desta tabela, verifica-se que a porcentagem de ^{60}Co extraído aumenta com o aumento da quantidade de n-butilamina no solvente de extração, com exceção de quando a concentração de n-butilamina é de 80%.

Como a melhor porcentagem de extração foi obtida com a n-butilamina pura, fez-se a extração da α-ZnPc(a) utilizando-se este solvente e temperatura do banho a 100°C. A quantidade de ^{65}Zn extraída foi de 93,4%.

A porcentagem de radionuclídeo obtida, tanto da α-CoPc(a) como da α-ZnPc(a), foi muito grande, acima de 93,0%. Este valor é bem maior que os obtidos usando-se o sistema de refluxo, com o melhor método de extração até agora testado, ou seja, o método "C", que fornece porcentagem de extração ao redor de 75%. Contudo a n-butilamina não foi considerada o melhor solvente de extração, porque ela dissolve parcialmente a MPc. Isto pode ser constatado pela coloração azul da solução extraída e também porque, após

Tabela V.23 - Porcentagem de ^{60}Co Extraído, Usando-se o Sistema Aperfeiçoado, Temperatura de 100°C, com Várias Proporções de N-Butilamina.

Ftalocianina Metálica	Porcentagen de N-Butilamina	Porcentagem de ^{60}Co Extraído
α-CoPc(a)	60	40,2
	70	49,0
	80	42,9
	90	70,5(a)
	100	95,3(a)

(a) média de 2 determinações.

extração, restou pouquíssima quantidade do composto radioativo sólido. Considerando-se a quantidade de espécie pai na α-CoPc(a) e α-ZnPc(a), 4,2% e 3,7% respectivamente, têm-se 95,8% de ^{60}Co e 96,3% de ^{65}Zn a serem extraídas. Pode-se observar que as porcentagens obtidas na extração com n-butilamina pura estão bem próximas destes valores teóricos calculados. Isto implica numa eficiência de extração de aproximadamente 100%, o que é muito difícil de ocorrer. Assim sendo, postulou-se que a alta porcentagem obtida, pode ser não apenas devido ao radionuclídeo extraído, mas também ao composto pai , dissolvido pela n-butilamina.

2.5.4. Variação Linear da Temperatura

Com o intuito de se obter esclarecimentos a respeito do mecanismo de extração, projetou-se uma experiência que consistiu em variar a temperatura do banho de 5° em 5°C, em intervalos de tempos iguais, a partir de 30°C até 100°C.

O procedimento usado foi o seguinte: mergulhou-se em um banho de óleo, com agitação e temperatura de 30°C, a peça de alumínio onde estavam contidos 5 mg de α-ZnPc(a). Decorridos 5 minutos nos quais a temperatura no interior do sistema se igualou à do exterior, introduziu-se com o auxílio de uma seringa, 1 ml de $HClO_4$ a pH=1,0 no sistema de extração. Recolheu-se esta fração em um tubo de contagem. Retirou-se o sistema de extração do banho, elevou-se a temperatura de 5°C, para novamente mergulhar-se o sistema de extração no banho de óleo, repetindo-se o procedimento acima. O tempo decorrido entre cada etapa do procedimento foi de 9 minutos e ele foi repetido sucessivas vezes, até atingir a temperatura de 100°C. Foram recolhidos quinze frações de 1 ml, em várias temperaturas, e elas foram contadas em sequência de saída. Os resultados estão na tabela V.24.

Tabela V.24 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema Aperfeiçoado de Passagem Contínua de Solvente com Meio Ácido ($HClO_4$) a pH=1,0 e com Variação Linear da Temperatura.

Fração	Temperatura do Banho (°C)	Porcentagem de ^{65}Zn Extraído	Porcentagem Total Extraída
1	30	9,1	-
2	35	11,7	20,8
3	40	3,9	24,7
4	45	3,0	27,7
5	50	2,7	30,4
6	55	2,4	32,8
7	60	2,3	35,1
8	65	1,8	36,9
9	70	2,0	38,9
10	75	1,6	40,5
11	80	2,3	42,8
12	85	1,9	44,7
13	90	1,7	46,4
14	95	1,7	48,1
15	100	1,9	50,0

Pode-se ver que a porcentagem de ^{65}Zn extraída nas duas primeiras frações é semelhante às conseguidas nas experiências individuais feitas a uma determinada temperatura. Para as demais frações estas porcentagens foram diminuindo até atingir um valor praticamente constante.

A quantidade total extraída em cada temperatura resulta em um aumento abrupto no primeiro intervalo e, então um aumento linear de extração, não produzindo assim, como pode ser visto na figura V.17, intervalos de temperatura onde não há extração, o que implicaria em um mecanismo em etapas.

Nas quinze frações recolhidas, obteve-se uma radioatividade total de 50%, maior que a obtida na extração feita a 100°C, 39,1%. Se a extração tivesse sido continuada, talvez a porcentagem total extraída fosse bem mais alta. Possivelmente, os valores mais baixos conseguidos com os dois sistemas de passagem contínua do solvente foram devido ao uso de volumes insuficientes de solvente.

3. TRITURAÇÃO ACOPLADA À EXTRAÇÃO LÍQUIDO-SÓLIDO

3.1. Introdução

Os radionuclídeos cobre-64, zinco-65 e cobalto-60, são facilmente extraídos de suas respectivas ftalocianinas na forma α, após irradiação com nêutrons térmicos (50, 124, 174-177).

Entretanto, a extração destes radionuclídeos de suas respectivas ftalocianinas na forma β ainda não havia sido observada (48,50).

As diferenças nos comportamentos da forma α e β talvez sejam devidas às estruturas diferentes, como pode ser visualizado

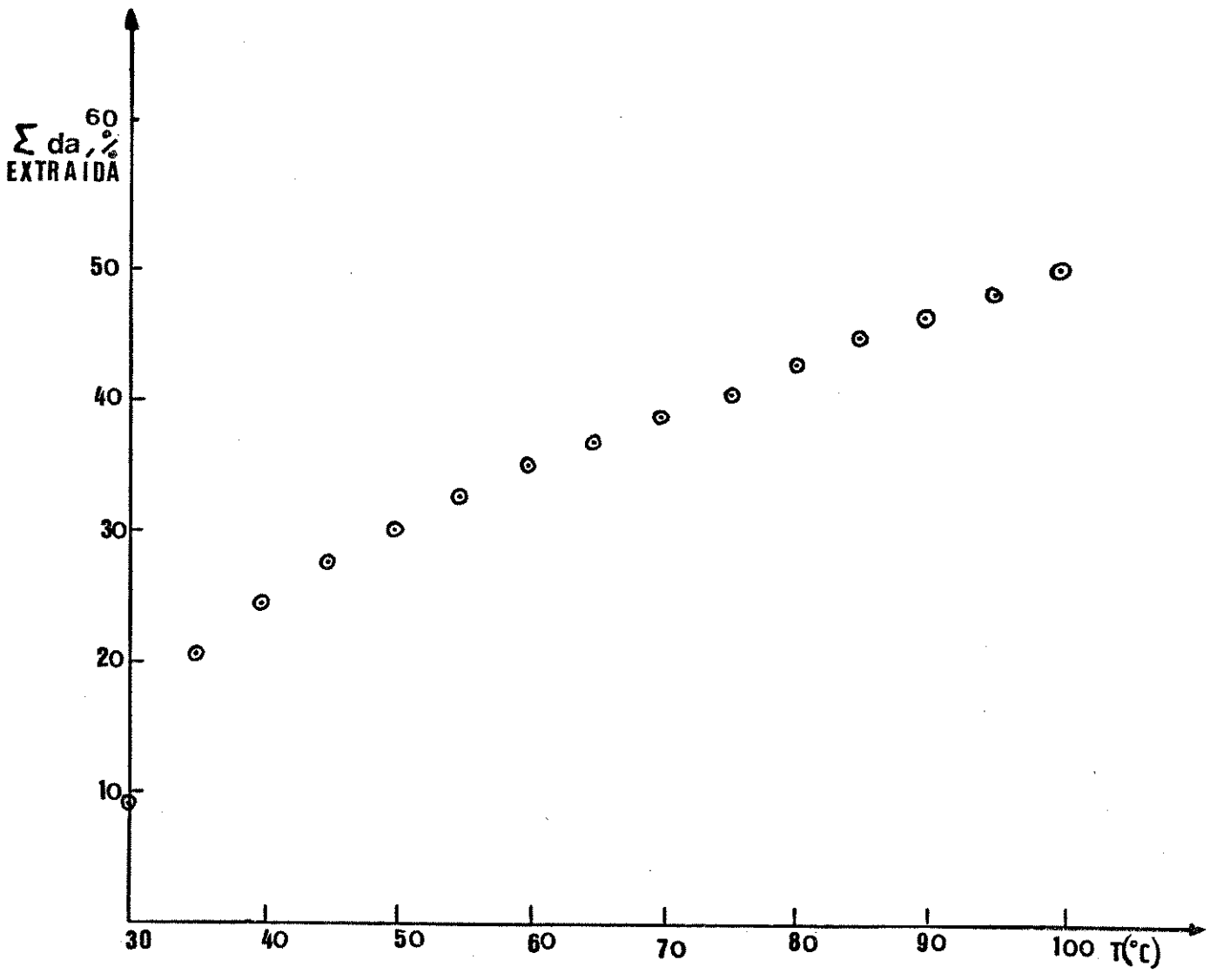


Figura V.17 - Variação Linear da Temperatura, Usando-se o Sistema Aperfeiçoado de Extração Por Passagem Contínua do Solvente, com a α-ZnPc(a) e Meio Ácido ($HClO_4$) a pH=1,0.

nas figuras II.3 e II.4, Capítulo II. Através destas figuras, 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 as α, as quais se apresentam numa forma pulverizada, com maior área de superfície.

A trituração prévia do composto visa a produção de partículas β-pulverizadas, forma esta semelhante às das α-metaloftalocianinas, cujas extrações são consideradas fáceis.

3.2. Métodos de Trituração Acoplados a Extração Líquido-Sólido

A trituração prévia é feita manualmente, usando-se para tal um almofariz e um pistilo de porcelana. Ela é feita na presença ou não de um composto auxiliar e também na presença ou não de solventes cristalizantes, cuja finalidade é impedir a possível transformação da forma β à forma α, ou vice-versa (63). Quando se usa o solvente cristalizante, deixa-se a mistura triturada em repouso, à temperatura ambiente, por um certo tempo, para que todo o solvente adicionado se evapore. A figura V.18 mostra o esquema dos tratamentos prévios a que foram submetidas as ftalocianinas metálicas.

Após a trituração, a MPc pulverizada, contendo ou não o composto auxiliar, é extraída usando-se o sistema de refluxo (figura V.2) e os métodos "A" ou "C" (secção 2.2 deste capítulo); ou então é lavada com solventes que solubilizem o composto auxiliar, e é filtrada através de um sistema de filtração de aço inoxidável, da Millipore, tipo analítico (13 mm), figura V.19, com filtros de politetrafluoretileno da Millipore.

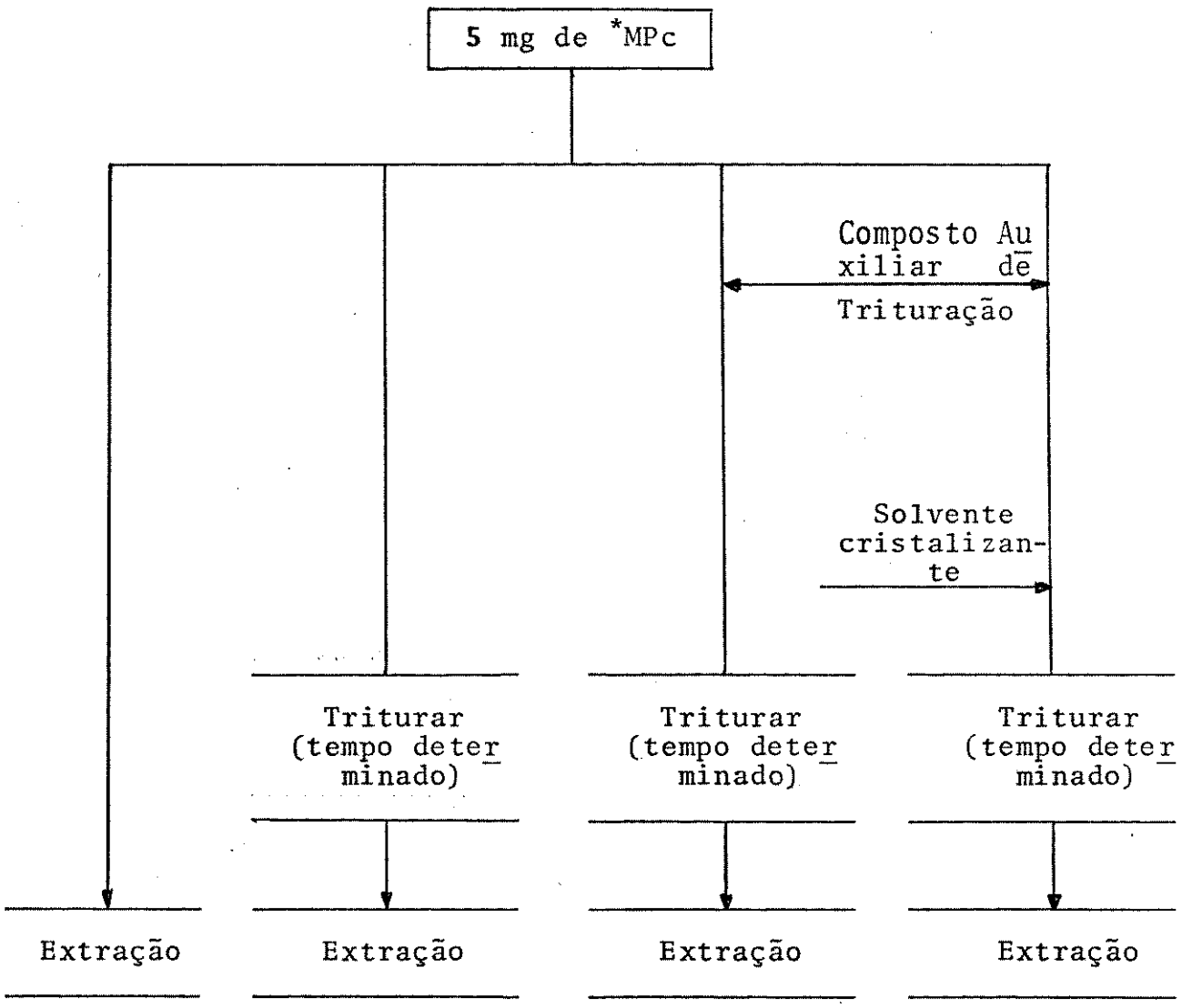


Figura V.18 - Esquema da Trituração Prévia das Amostras de Ftalocianinas Metálicas.

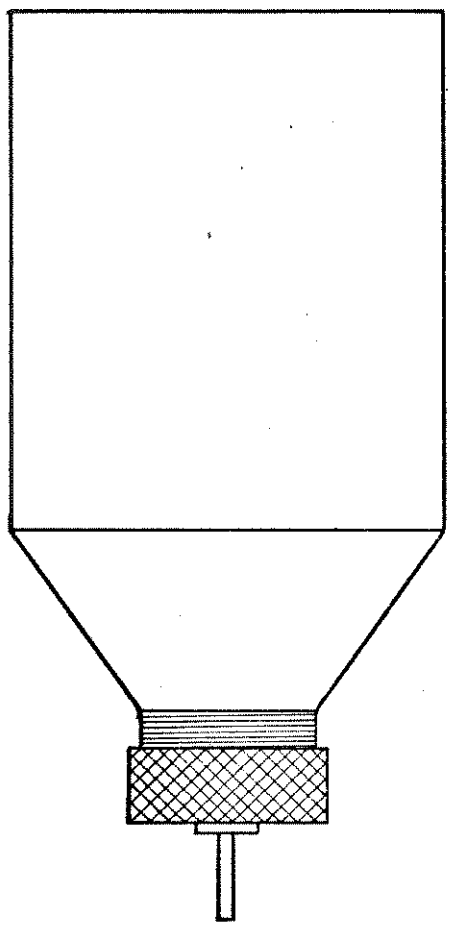


Figura V.19 - Esquema do Sistema de Filtração da Millipore, tipo Analítico (13 mm).

3.3. Aplicação do Método da Trituração Prévia e o Sistema de Refluxo

O procedimento usado nestas experiências foi semelhante ao aplicado para a β-CuPc (178). Ele consistiu em tomar 0,005 g do composto irradiado e misturar com 0,1 g de composto auxiliar. Neste caso usou-se o NaCl. Esta mistura foi dividida em quatro porções, sendo que uma delas foi diretamente extraída pelos métodos "A" ou "C", a 80°C por 2 horas; a outra foi triturada a seco e depois extraída; e a terceira e a quarta porções foram trituradas na presença ou não de solvente cristalizante, tolueno ou tetracloreto de carbono, e a seguir foram extraídas. O tempo de trituração escolhido foi de 20 minutos. Uma vez que se tinha quantidades variáveis de MPc sujeitas à extração, fez-se o cálculo da porcentagem extraída, baseando-se na contagem do sólido restante, dissolvido em H_2SO_4 concentrado. O procedimento de extração usado está esquematizado na figura V.20.

As porcentagens de radionuclídeo extraído da β-CoPc(A), β-ZnPc(A) e β-ZnPc(B), submetidas a estes tratamentos encontram-se listadas na tabela V.25.

Analisando-se esta tabela, observa-se que a trituração na ausência do sal aumenta ligeiramente a quantidade de radionuclídeo extraído em comparação com as amostras que não foram tituradas. Entretanto a trituração na presença do sal produz um aumento marcante nesta quantidade. Além disso, a adição de solventes cristalizantes, $Ø\text{-}CH_3$ ou CCl_4, na mistura a ser triturada aumenta a quantidade de radionuclídeo extraído, em comparação com a trituração feita a seco. A β-CuPc mostrou um comportamento diferente da β-CoPc(A) e β-ZnPc(A), pois com ela a porcentagem extraída é maior com a trituração a seco (179). Observa-se apenas uma pequena variação na quantidade de radionuclídeo extraído quando se

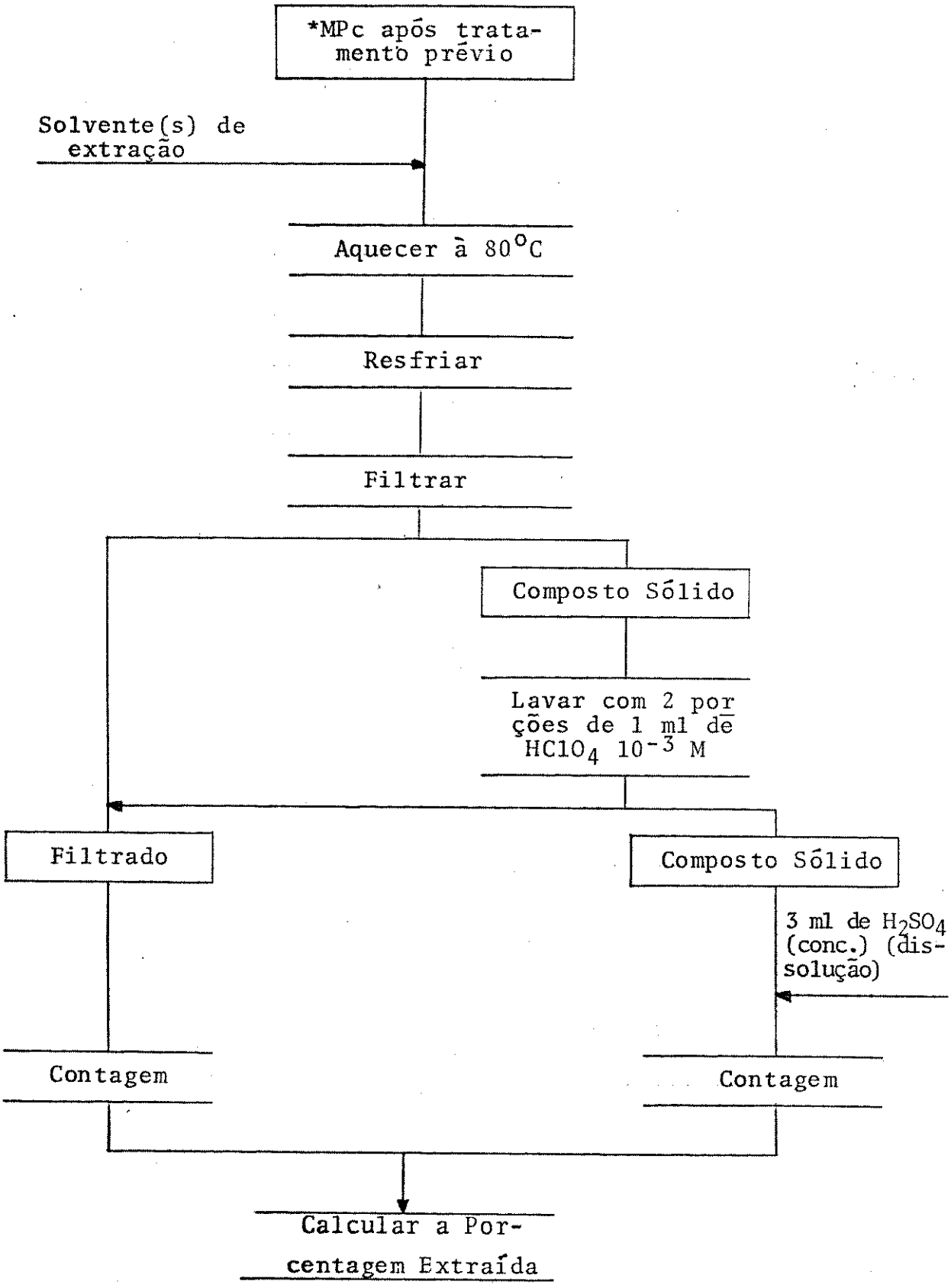


Figura V.20 - Esquema de Extração Após Tratamento Prévio.

Tabela V.25 - Porcentagem de Radionuclídeos, ^{60}Co e ^{65}Zn, Extraídos de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas, com Tratamento Prévio e Extração com Sistema de Refluxo.

Tratamento Prévio	Solvente(s) de Extração	Porcentagem Extraída (%) da		
		β-CoPc(A)	β-ZnPc(A)	β-ZnPc(B)
Sem Trituração	$HClO_4$ 10^{-3} M	1,3	1,3	2,8
	$HClO_4 10^{-3}$ M + Ø-CH_3	10,8	4,6	6,0
	$HClO_4$ 10^{-3} M + CCl_4	-	2,5	3,7
Trituração a Seco na Ausência de Sal	$HClO_4$ 10^{-3} M	-	8,6	-
Trituração a Seco com NaCl	$HClO_4$ 10^{-3} M	61,6	62,3	-
	$HClO_4$ 10^{-3} M + Ø-CH_3	61,5	64,7	-
	$HClO_4$ 10^{-3} M + CCl_4	-	61,4	-
Trituração com NaCl + Ø-CH_3	$HClO_4$ 10^{-3} M	75,4	-	-
	$HClO_4$ 10^{-3} M + Ø-CH_3	68,5	-	-
Trituração com NaCl + CCl_4	$HClO_4$ 10^{-3} M	-	68,4	72,7
Trituração com NaCl + CCl_4 e Aquecimento da Mistura	$HClO_4$ 10^{-3} M	-	69,3	-

adiciona o solvente cristalizante ao meio de extração (Método"A").

Com o intuito de averiguar a influência do aquecimento após a trituração, fez-se a extração com $HClO_4$ 10^{-3}M, onde se usou a β-ZnPc(A), que havia sido triturada com NaCl e algumas gotas de CCl_4 e que, após descanso de 24 horas, foi aquecida a 150°C por 1 hora, antes de se fazer a extração. O aquecimento, como pode ser visto na tabela V.25, praticamente não afeta a porcentagem de ^{65}Zn, pois sem ele, é conseguido 68,4% de rendimento, e depois de aquecimento obteve-se 69,3%.

A trituração prévia do composto constitui-se num fator importante na extração da β-MPc, uma vez que ela aumenta demasiadamente a porcentagem de radioisótopo extraída. Talvez isto aconteça, porque ela aumenta a área da 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. Contudo, a trituração deve ser feita após a irradiação, pois como pode-se notar na tabela V.25, baixos rendimentos foram obtidos para a β-ZnPc(B), na ausência de trituração posterior à irradiação. Pelos resultados obtidos até então, parece que o radionuclídeo é adsorvido na superfície do sal, que se dissolve no solvente de extração, fornecendo assim altos rendimentos de extração. A hipótese de adsorção do composto irradiado na superfície do sal é apoiado pelos trabalhos desenvolvidos por Kawashima, Suzuki e Meguro (84) que estudaram os efeitos da trituração da α-CuPc com óxidos metálicos de alumínio, magnésio e zinco na velocidade de formação de β-CuPc.

3.4. Aplicação do Método da Trituração Prévia e Dissolução do Composto Auxiliar

3.4.1. Experiências Iniciais

A fim de verificar se a hipótese levantada na secção anterior é verdadeira, fizeram-se experiências exploratórias usando-se a β-ZnPc(A). Na primeira série, triturou-se a β-ZnPc(A) com NaCl e CCl_4, durante 20 minutos, deixou-se a mistura descansando por 24 horas, para se ter certeza que todo o CCl_4 evaporou e lavou-a com H_2O, até eliminar todo o NaCl. O teste para verificar a presença de cloreto foi feito com nitrato de prata ($AgNO_3$). Retirou-se uma alíquota de 3 ml da água de lavagem e fez-se a contagem. O sólido foi seco e a seguir extraído com $HClO_4$ 10^{-3} M, no sistema de refluxo. Os resultados obtidos encontram-se na tabela V.26.

Considerando-se que a trituração feita na ausência de sal extrai somente 8,6% de radionuclídeo e que a maior parte da radioatividade está contida na água de dissolução do composto auxiliar, o que se postulou a respeito da transferência de radioatividade para o sal está possivelmente correto.

3.4.2. Aplicação do Método Aperfeiçoado da Trituração Prévia e Dissolução do Composto Auxiliar

Em vista da grande quantidade de radioatividade encontrada na água de dissolução (tabela V.26) propôs-se um método aperfeiçoado de extração, que consistiu em triturar a MPc irradiada com um composto auxiliar de trituração na presença de solvente cristalizante, e lavar a mistura com água ou solução de $HClO_4$ diluído, até eliminar, se possível, o composto auxiliar. O esquema deste método está na figura V.21.

3.4.2.1. Utilização do NaCl como Composto Auxiliar

Inicialmente, aplicou-se o método da trituração pré-

Tabela V.26 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da β-ZnPc(A) Depois de Trituração Prévia, Dissolução do Composto Auxiliar e Extração da Metaloftalocianina.

Tratamento Prévio	Solvente de Dissolução	Solvente de Extração (Método "C")	% de Radionuclídeo Extraído	
			Solvente de Dissolução	Solvente de Extração
Trituração com NaCl + CCl_4	-	$HClO_4$ 10^{-3}M	-	68,4
	H_2O	$HClO_4$ 10^{-3}M	57,2	27,6
	$HClO_4$ 10^{-3}M	$HClO_4$ 10^{-3}M	71,4	15,0

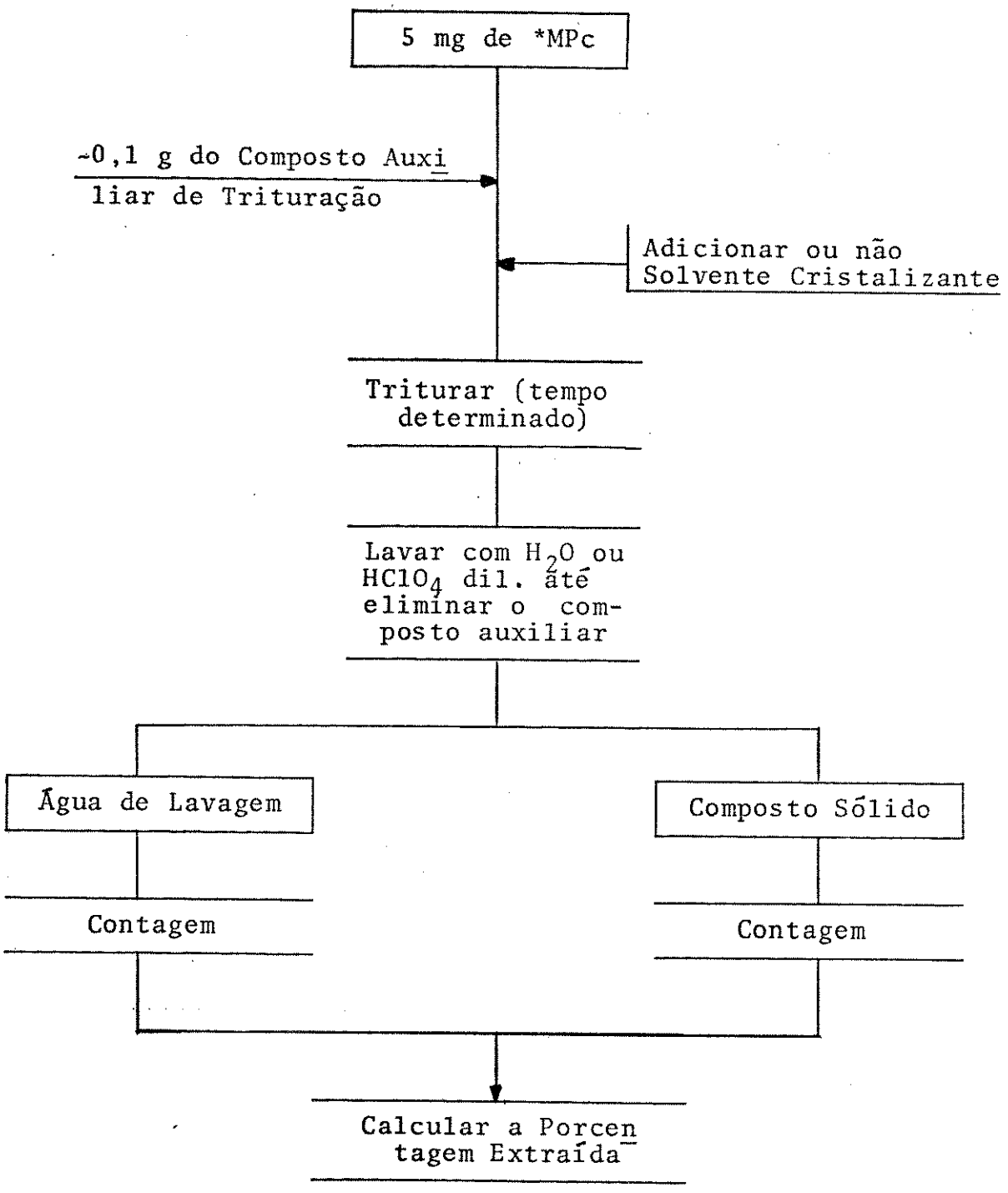


Figura V.21 - Esquema do Método Aperfeiçoado de Trituração Prévia e Dissolução do Composto Auxiliar.

via e dissolução do composto auxiliar às ftalocianinas metálicas na forma β. Entretanto, como as porcentagens obtidas foram razoavelmente altas, fizeram-se experiências usando-se a forma α, para verificar se foi encontrado um bom método de extração. Os resultados obtidos estão listados na tabela V.27.

Mesmo com este método, as porcentagens extraídas, usando-se a forma α, sempre foram mais altas que as obtidas para a forma β. O $HClO_4$ diluído foi melhor solvente de extração que a H_2O destilada.

Foi observado que praticamente não ocorria extração de ^{60}Co, quando se agitava a α-CoPc(a) em água por um período de 2 horas, à temperatura ambiente (tabela V.11). Contudo, aplicando-se este método conseguiu-se 78,7% de radionuclídeo extraído. Portanto, a trituração prévia do composto irradiado constitui-se num fator importante na extração de radionuclídeos. Este método é simples e eficiente, além de extrair uma quantidade considerável de radioisótopo da forma β.

3.4.2.2. Variação do Tempo de Trituração

Para verificar qual seria a influência do tempo de trituração na extração de radionuclídeos, triturou-se a β-ZnPc(A), a seco, com NaCl, por intervalos de tempo que variaram de 5 a 30 minutos, com posterior dissolução do sal em H_2O.

Analisando-se os valores contidos na tabela V.28 e na figura V.22, observa-se que 20 minutos é o tempo de trituração que fornece maior porcentagem de radioisótopo extraído.

3.4.2.3. Variação do Composto Auxiliar de Trituração

Com o objetivo de encontrar um composto auxiliar de

Tabela V.27 - Porcentagens de Radionuclídeos Extraídos das Formas α e β das Metaloftalocianinas Após Trituração com NaCl (20 min) e Dissolução do Composto Auxiliar.

Tratamento Prévio	Solvente de Dissolução	% de Radionuclídeo Extraído da			
		α-CoPc(a)	β-CoPc(A)	α-ZnPc(a)	β-ZnPc(A)
Triturada com NaCl a seco	H_2O	71,8	-	-	42,8
Triturada com NaCl + CCl_4	H_2O	78,7	52,7(a)	59,9(a)	57,2
	$HClO_4$ 10^{-3}M	-	-	-	71,4

(a) média de duas determinações.

Tabela V.28 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído, com Variação do Tempo de Trituração e Usando-se Trituração a Seco com NaCl e Dissolução do Composto Auxiliar com H_2O.

Composto	Tempo de Trituração (min)	Porcentagem Extraída (%)
β-ZnPc(A)	5	19,6
	10	32,2
	15	37,4
	20	42,8
	25	32,6
	30	40,9

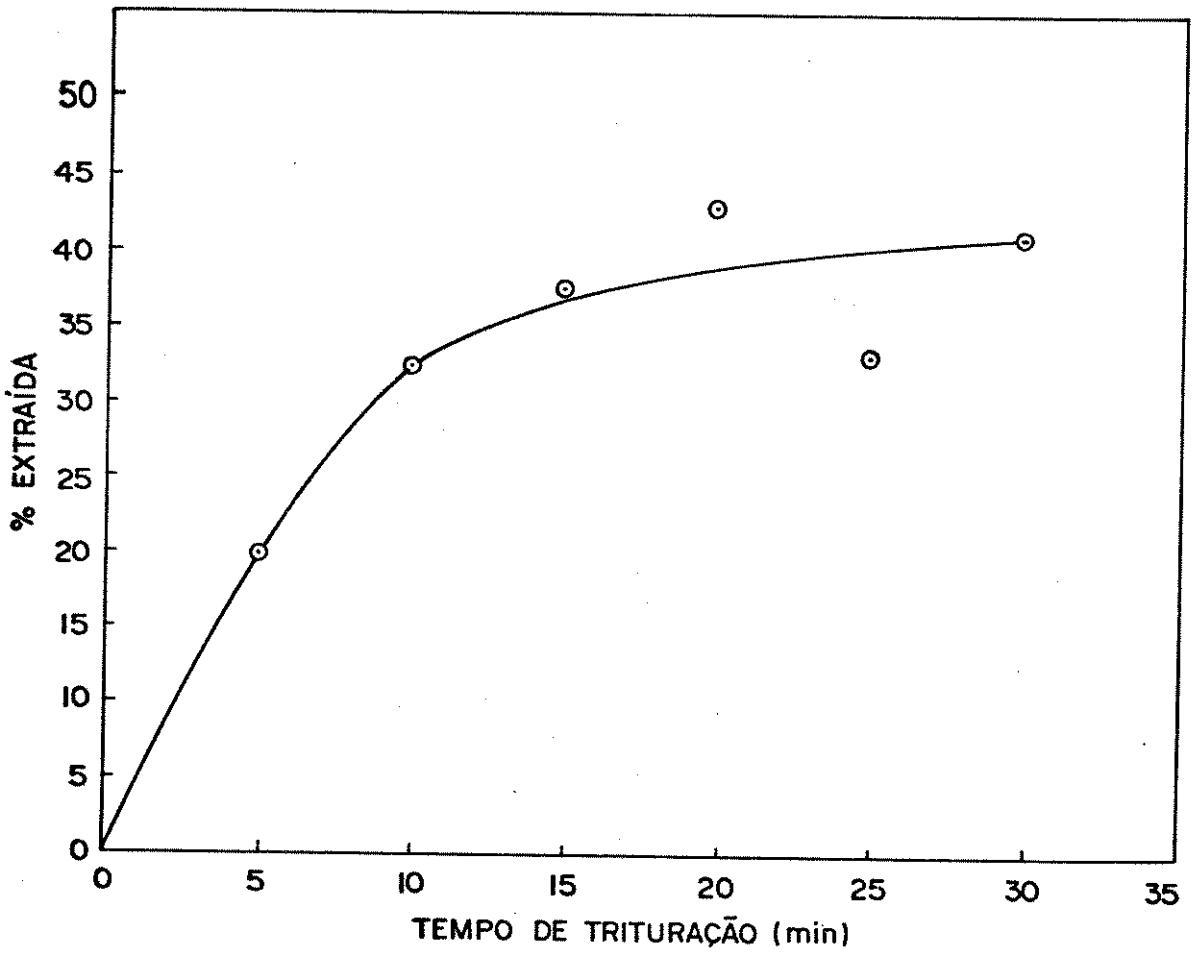


Figura V.22 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído da β-ZnPc(A) com Variação do Tempo de Trituração e Usando-se Trituração a Seco com NaCl e Dissolução do Composto Auxiliar com H_2O.

trituração que fornecesse maior porcentagem de extração, fizeram-se experiências onde se triturou, na presença de CCl_4, os diversos tipos de ftalocianinas metálicas, com os seguintes compostos: NaCl; cloreto de amônio (NH_4Cl); alumina neutra (Bio-Rad AG 7,100 -200 mesh); tetracloro o-benzoquinona e sacarose. Depois da trituração, as lavagens foram feitas com H_2O. Na tabela V.29 estão listados os resultados obtidos.

Observando-se os dados, verifica-se que o melhor composto auxiliar de trituração é a sacarose. Isto excluiu a hipótese de que os baixos resultados obtidos com alumina neutra e tetracloro o-benzoquinona se deva ao fato de eles serem compostos moleculares.

Triturou-se a β-ZnPc(A) com sacarose, na presença de CCl_4, durante 20 minutos e dissolveu-se o composto auxiliar de trituração com $HClO_4$ a pH=1,0 obtendo-se 77,9% de extração. Novamente verifica-se que o ácido aumenta a porcentagem de radioisótopo extraído.

Contudo, ainda permaneceu a possibilidade de que com a trituração, grande parte da radioatividade seria transferida para o composto auxiliar e seria extraída, se ele fosse solúvel no solvente de lavagem. Para verificar isto, fizeram-se experiências usando-se solventes de lavagem, que dissolvessem o composto auxiliar. No caso da alumina neutra, após trituração da MPc na presença de CCl_4, fizeram-se extrações usando-se o sistema de refluxo (1 hora) e o método "C" (5 ml de $HClO_4$ a pH=1,0). Para a α-ZnPc(a) obteve-se 88,1% de ^{65}Zn extraído e para a β-ZnPc(A), 71,6%. Fazendo-se apenas a extração com $HClO_4$ a pH=1,0, na ausência de trituração prévia, obteve-se 73,9% de ^{65}Zn extraído da α-ZnPc(a) (tabela V.14), enquanto que se usando a β-ZnPc(A), praticamente não há extração. Para o tetracloro o-benzoquinona, fez-se a dissolução da mistura triturada com álcool etílico (ETOH), pois o com-

Tabela V.29 - Porcentagens de Radionuclídeos Extraídos das Ftalocianinas Metálicas, Variando-se o Composto Auxiliar de Trituração (20 min.)e Usando se H_2O para lavagem.

Ftalocianina Metálica / Composto Auxiliar	Porcentagem Extraída (%)			
	α-CoPc(a)	β-CoPc(A)	α-ZnPc(a)	β-ZnPc(A)
Alumina Neutra	17,3	4,5	0,4	5,1[a]
Tetracloro o-Benzoquinona	-	-	1,4[b]	-
Sacarose	86,6	73,6[a]	83,9	73,8[c]
Cloreto de Sódio	78,7	52,7[a]	59,9[a]	57,2
Cloreto de Amônio	79,2	40,6	60,7[a]	66,1[a]

(a) média de duas determinações

(b) média de três determinações

(c) média de quatro determinações.

posto usado é bastante solúvel neste solvente. Também testou-se mais um composto auxiliar de trituração, o iodo, sendo que a dissolução foi feita com álcool etílico. Os resultados obtidos estão na tabela V.30.

Comparando-se os dados da tabela V.30 com os da tabela V.29, verifica-se que é necessário fazer as extrações com um solvente que dissolva o composto auxiliar de trituração. Portanto é provável que, com a trituração, o radionuclídeo seja transferido, de alguma forma, para o composto auxiliar e seja extraído por meio de lavagens com um solvente que o dissolva.

3.5. Aplicação do Método da Precipitação Após Trituração Prévia Acoplada a Dissolução do Composto Auxiliar

Para verificar se a pressão exercida na MPc pela trituração seria suficiente para produzir recozimento, aumentando assim a retenção, submeteu-se ao método da precipitação, a MPc remanescente da trituração acoplada à dissolução do composto auxiliar. O procedimento da precipitação está descrito na secção 1 deste capítulo. Na trituração usou-se a sacarose e o CCl_4 e, na dissolução, H_2O. As quantidades de espécie pai nos vários tipos de ftalocianinas foram calculadas usando-se as equações IV.9-IV.23, descritas na secção 7, Capítulo IV. Os valores estão na tabela V.31.

Comparando-se os valores de retenção, após trituração, com os de retenção inicial, verifica-se que a trituração, na maioria dos casos, contribui para a recuperação do composto pai radiomarcado. Somente para a β-ZnPc(A) obteve-se um valor de retenção, após trituração, menor que o de retenção inicial.

Tabela V.30 - Porcentagem de ^{65}Zn Extraído Variando-se o Composto Auxiliar de Trituração e Usando-se Álcool Etílico como Solvente de Dissolução.

Ftalocianina Metálica	Composto Auxiliar de Trituração	Porcentagem Extraída (%)
α-ZnPc(a)	Tetracloro o-Benzoquinona	78,5
	Iodo Bissublimado	92,4

Tabela V.31 - Retenção de Espécie Pai nas Ftalocianinas Metálicas, Após Aplicação da Trituração Prévia com Sacarose, Acoplada a Dissolução do Composto Auxiliar.

Ftalocianina Metálica	Retenção Após Trituração Acoplada a Dissolução (%)	Retenção [a] Inicial (%)
α-CoPc(a)	5,8	4,2
β-CoPc(A)	13,8	10,4
α-ZnPc(a)	6,8	3,7
β-ZnPc(A)	14,5[b]	22,0[c]

(a) dados da tabela V.1

(b) média de duas determinações

(c) média de quatro determinações

CAPÍTULO VI - DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO

1. INTRODUÇÃO

Após ter encontrado um bom método de extração dos radionuclídeos, ^{60}Co e ^{65}Zn, torna-se importante conhecer a eficiência do processo Szilard-Chalmers na produção dos mesmos. Uma das maneiras de se fazer esta avaliação é através do cálculo do fator de enriquecimento (F.E.), que é definido como a razão entre a atividade específica de um nuclídeo, após a separação, e a atividade específica observada sem qualquer tipo de separação.

A atividade específica (A.E.) é definida como a razão entre a quantidade de atividade de um nuclídeo e a massa total deste elemento (isótopos ativos + inativos) presentes em uma amostra. Portanto, a A.E. é uma medida de radioatividade por unidade de massa total ou de volume. Por definição, ela é expressa, no Sistema Internacional (S.I.) em Becquerel por kilograma ($Bq.Kg^{-1}$), porém é mais comumente usada como Bq g^{-1} ou Bq mol^{-1} (para compostos), embora Bq dm^{-3} também seja usada para soluções. O Bq tem unidades de desintegrações por segundo (dps). Outras unidades que aparecem na literatura, principalmente antes de 1980, são Curie por grama (Ci g^{-1}), Ci mol^{-1} e Ci dm^{-3} (180).

Um processo Szilard-Chalmers ideal é aquele que fornece 100% de eficiência na separação dos átomos radioativos a partir dos átomos inativos. Neste caso, a A.E. do radionuclídeo separado deverá ser altíssima, resultando em um fator de enriquecimento muito grande.

O valor máximo de atividade específica ocorre quando todos os átomos presentes na amostra são radioativos, o que é comumente chamado de "livre de carregador".

Porém, isto é praticamente impossível de acontecer em reações nucleares do tipo Szilard-Chalmers, por causa dos efeitos promovidos pela radiação. A decomposição, provocada pela radiação,

que ocorre em qualquer irradiação, provavelmente converte átomos estáveis do elemento para a mesma forma química que os átomos radioativos, com isto a decomposição por radiação pode resultar na liberação de milhares de átomos estáveis por átomo ativo, tornando a separação dos átomos radioativos puros impossível (181). Também a radiação, bem como a temperatura, podem causar a recombinação dos fragmentos, efeito que aumenta a retenção do composto pai e diminui a fração extraída tornando o rendimento do processo menor que 100%. Por estas razões, o que se espera de qualquer processo Szilard-Chalmers é a obtenção de uma atividade específica e um fator de enriquecimento tão altos quanto possíveis.

Para calcular o fator de enriquecimento e a atividade específica e necessário conhecer a quantidade total de metal (ativo + inativo) presente em uma amostra, e o número de desintegrações por segundo (dps) da mesma, que por sua vez é determinado fazendo-se uso do número de contagem por segundo (cps) da amostra e da eficiência do sistema de contagem para a radioisótopo de interesse. Os procedimentos utilizados na determinação dos parâmetros referidos acima serão descritos nas secções subsequentes.

2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE TOTAL DE METAL EXTRAÍDO

A determinação da quantidade total de Co ou Zn nas soluções extraídas é muito importante pois, para a obtenção de fator de enriquecimento alto, é necessário um rendimento de radionuclídeo grande, porém uma quantidade mínima de espécie total (marcada ou não marcada).

Para se conhecer a quantidade total de Co usaram-se dois métodos analíticos: colorimetria e absorção atômica. Para o Zn usou-se somente a absorção atômica.

2.1. Método Colorimétrico

Esta determinação baseou-se na formação de um composto colorido de cobalto (II) com α-nitroso-β-naftol (182). A solução deste reagente foi preparada a partir de 100 mg de α-nitroso-β-naftol e 3,5 ml de NaOH 1N, e elevado o volume a 100 ml, com H_2O deionizada. O procedimento do método colorimétrico consistiu em tomar 2 ml de solução contendo o Co^{2+}, colocá-la em um balão volumétrico de 25 ml; adicionar, em sequência, 1 ml de amônia 10% e 1 ml da solução de α-nitroso-β-naftol; deixar reagir por 5 minutos; adicionar 2 ml de ácido clorídrico (HCl) concentrado; completar o volume a 25 ml com H_2O deionizada; transferir a solução para um funil de separação; fazer a extração com 25 ml de éter etílico ; usar a fase aquosa para fazer as leituras.

A solução branco foi preparada com H_2O deionizada, procedendo-se de maneira semelhante à da solução de Co^{2+}.

Para se determinar o comprimento de onda onde ocorre maior absorção, usou-se a solução branco e a solução de Co^{2+} preparada a partir de uma solução de 20 ppm. O espectro foi obtido no Espectrofotômetro Carl-Zeiss DMR-21.

Conhecendo-se o valor do comprimento de onda de maior absorção (λ=415 nm), usaram-se celas de quartzo de 5 cm de comprimento e o espectrofotômetro Carl-Zeiss PMQ-II, para obter-se a curva de calibração e as leituras das amostras.

A curva de calibração foi obtida fazendo-se as leituras de absorbância e transmitância de soluções não radioativas , contendo o Co^{2+}, nas concentrações de 20; 10; 5,0; 2,0; 1,0 e 0,2 ppm. Com os dados obtidos, que se encontram na tabela VI.1, aplicou-se o método dos mínimos quadrados e construiu-se a curva de calibração, figura VI.1. Encontrou-se para o coeficiente linear o valor de $3{,}3 \times 10^{-2}$, para o coeficiente angular $4{,}6 \times 10^{-1}$ e para o

Tabela VI.1 - Dados para Curva de Calibração do Co^{2+} (método colorimétrico).

Concentração da Solução de Co^{2+} (ppm)	Absorbância (A)	Transmitância (T)
20	0,775	16,8
10	0,362	43,4
5	0,246	56,6
2	0,118	76,2
1	0,094	80,5
0,2	0,004	99,1

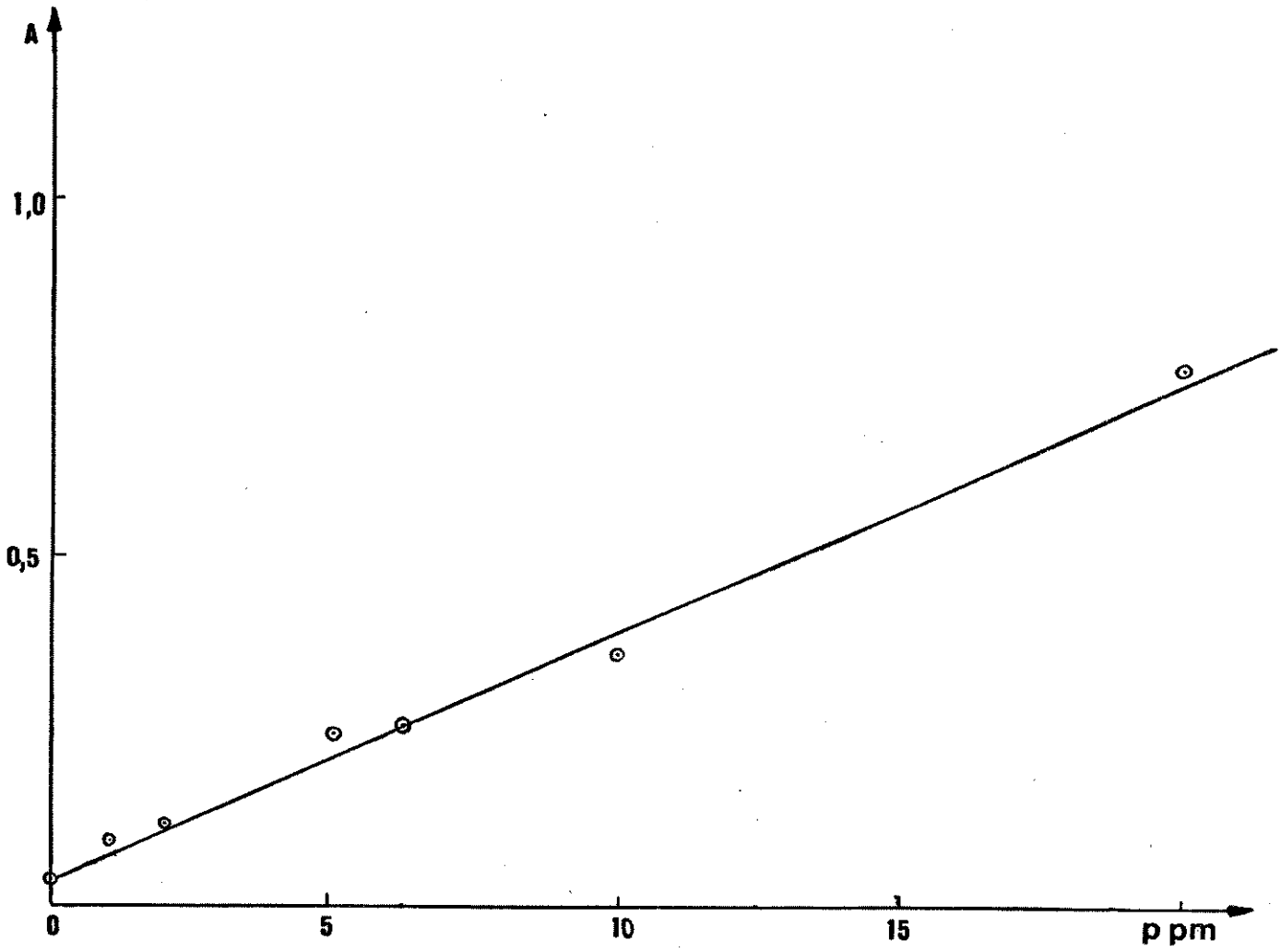


Figura VI.1 - Curva de Calibração do Método Colorimétrico para as Amostras Contendo Co^{2+}.

coeficiente de correlação 0,998.

2.2. Método de Absorção Atômica

As leituras das quantidades de Co ou Zn existentes nas soluções extraídas das ftalocianinas de cobalto ou de zinco, respectivamente, foram feitas, diretamente, utilizando-se o método de absorção atômica com o aparelho Perkin-Elmer 306, com lâmpada de cátodo oco e chama de ar-acetileno, do Laboratório de Análises Químicas do CENA (Piracicaba).

As curvas de calibração foram obtidas a partir de uma solução de $CoCl_3$, para as amostras de Co (vide um exemplo na figura VI.2), e a partir de uma solução de $ZnCl_2$, para as soluções contendo Zn (figura VI.3).

3. DETERMINAÇÃO DA EFICIÊNCIA DO SISTEMA DE CONTAGEM

3.1. Determinação da Eficiência do Sistema Para Contagem de ^{60}Co

3.1.1. Contagem da Atividade Calibrada

Os dados para o cálculo da eficiência do sistema monocanal acoplado a um detector de NaI (Tl), tipo poço, para a contagem de ^{60}Co, foram obtidos usando-se uma amostra padrão da International Chemical Nuclear Corp. (ICN), de atividade de $2,22 \times 10^5$ dps no dia 13/12/73. Sendo este padrão muito ativo para ser usado dentro do poço de contagem, uma amostra de $^{60}CoCl_2$, preparada a partir de uma solução da New England Nuclear (NEN), com atividade específica de 71 $mCi.mg^{-1}$, foi usada como padrão secundário.

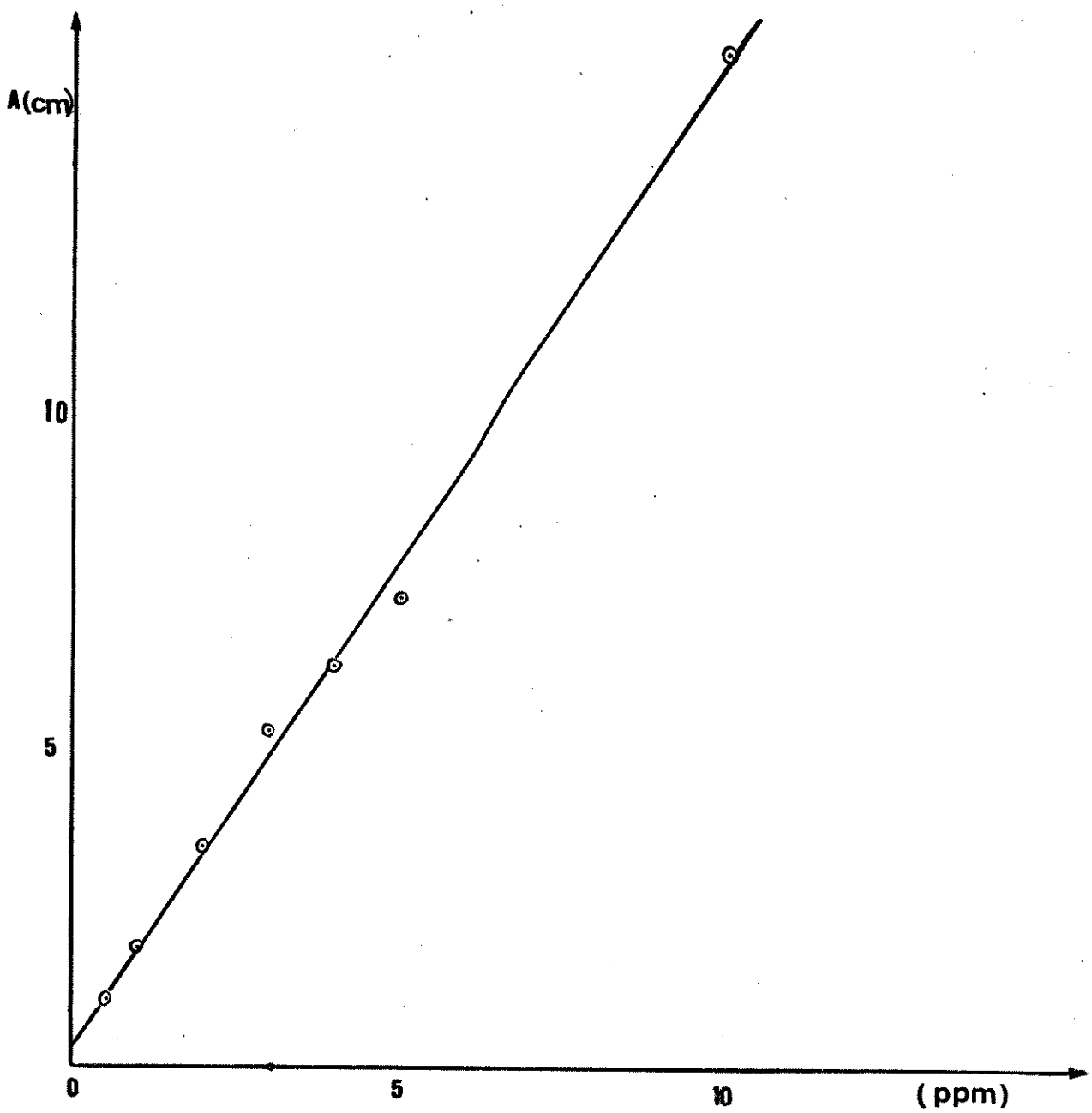


Figura VI.2 - Curva de Calibração do Método de Absorção Atômica para as Amostras Contendo Co^{2+}.

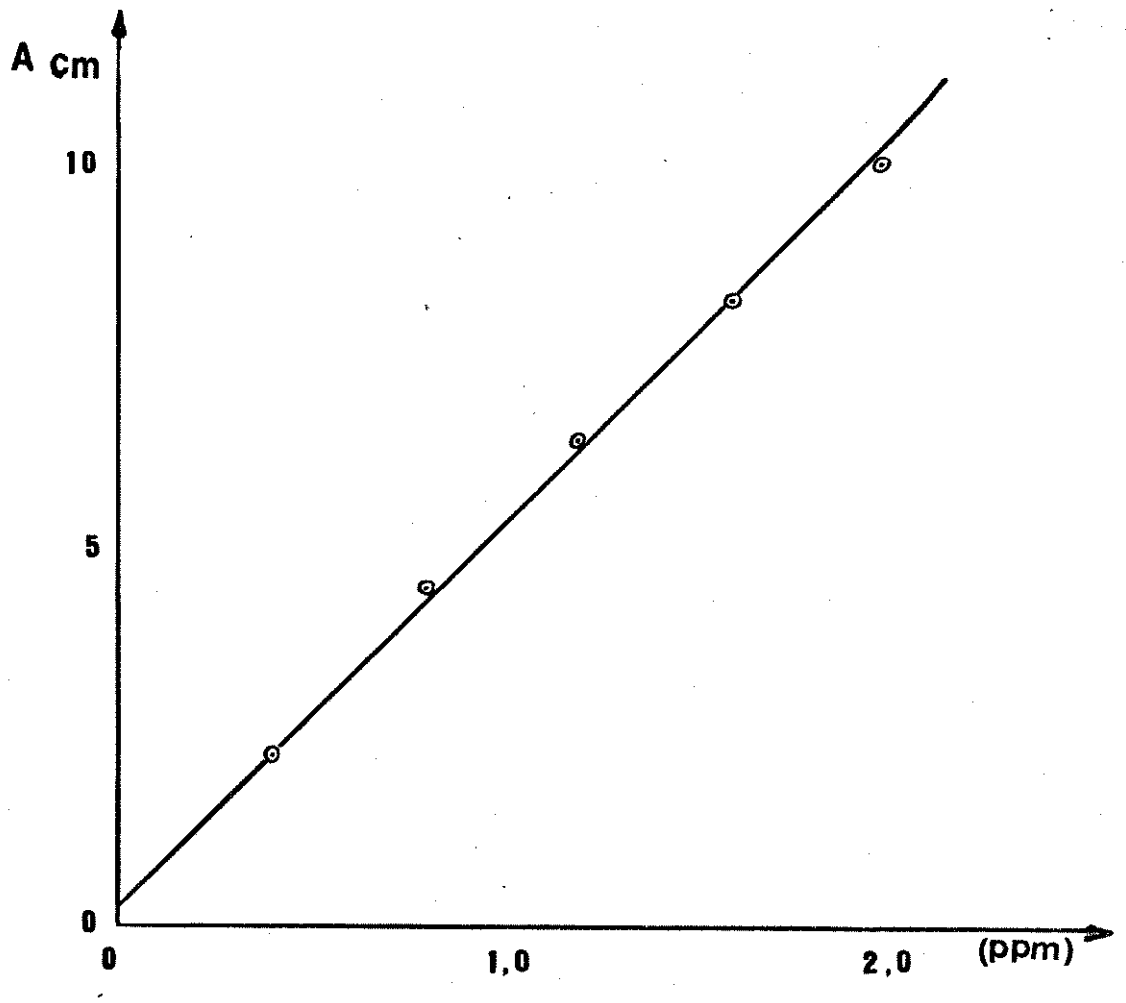


Figura VI.3 - Curva de Calibração do Método de Absorção Atômica para as Amostras Contendo Zn^{2+}.

Sua preparação consistiu em adicionar aos 0,1 ml de solução de $^{60}CoCl_2$ da NEN, 1 ml de HCl 0,1M; agitar e retirar uma alíquota . Nesta alíquota, colocou-se aproximadamente 3 ml de HCl, obtendo-se assim o padrão secundário.

Inicialmente fizeram-se as medidas dos padrões fora do poço de contagem. Para isto, usaram-se um béquer de polietileno apoiado no poço e uma garra para prender a amostra, de modo que o tubo de contagem tocasse o fundo do béquer, fixou-se a posição e fizeram-se as contagens dos dois padrões citados acima. Usou-se como medida de "Bg" um tubo de contagem vazio.

A seguir, completou-se a 3 ml o volume do padrão secundário, colocou-o no interior do poço e mediu-se a radioatividade. Neste caso, usou-se como "Bg" um tubo de contagem contendo 3 ml de H_2O destilada.

Os resultados obtidos estão listados nas tabelas VI.2 e VI.3.

3.1.2. Cálculo da Eficiência Fora do Poço de Contagem

Para se calcular a eficiência fora do poço do sistema de contagem, primeiramente determinou-se a atividade, em dps, da amostra padrão, após ter decorrido um período de tempo (t), usando-se a equação IV.2, $A_t = A_{t_o}\, e^{-\lambda t_d}$

O tempo decorrido entre a medida da atividade inicial, A_{t_o} ($2,22 \times 10^5$ dps) e a atividade, A_t, no dia da medida foi $1,40 \times 10^8$ segundos.

Desde que:

$t_{1/2}$ do ^{60}Co = 5,27 anos = $1,66 \times 10^8$ s

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \qquad \lambda = 4,17 \times 10^{-9}\, s^{-1}$$

Tabela VI.2 - Valores das Contagens do Padrão de ^{60}Co Feitas Fora do Poço de Contagem.

Padrão	CPS corrigido
Primário de ^{60}Co (ICN)	2347
Secundário de $^{60}CoCl_2$ (NEN)	1457

Tabela VI.3 - Valor da Contagem do Padrão Secundário Feita no Interior do Poço de Contagem.

Padrão	CPS corrigido
Secundário de $^{60}CoCl_2$ (NEN)	8721

Portanto $A_t = 1,24x10^5$ dps.

Para se determinar a eficiência fora do poço de contagem usou-se a equação VI.1.

$$\varepsilon = \frac{cps}{dps} \qquad (VI.1)$$

onde: $cps = 2,35x10^3$

$dps = 1,24x10^5$

Então ε (fora do poço) $= 1,90x10^{-2}$

Usando-se esta eficiência, calculou-se o dps para o padrão secundário de $^{60}CoCl_2$ (NEN)

$$dps = \frac{cps}{\varepsilon}$$

onde: $cps = 1,46x10^3$

Portanto: dps ($^{60}CoCl_2$) $= 7,69x10^4$

3.1.3. Cálculo da Eficiência no Interior do Poço de Contagem

Sabe-se que a cps depende da amostra, da sua posição e das características do sistema, enquanto que o dps é característica apenas da amostra. Considerando isto, usou-se o valor de dps calculado na secção anterior, para determinar a eficiência do sistema de contagem, através de medidas do padrão secundário de $^{60}CoCl_2$, com volume de 3 ml. Este volume é igual ao usado nas determinações da radioatividade das amostras extraídas.

Utilizando-se a equação VI.1 onde: $cps = 8,72x10^3$ e $dps = 7,69x10^4$, obteve-se para eficiência do sistema para contagem de ^{60}Co, o valor de 0,113 ou seja 11,3%.

3.2. Determinação da Eficiência do Sistema para Contagem de ^{65}Zn

Os dados para o cálculo da eficiência do sistema monocanal para contagem de ^{65}Zn foram obtidos usando-se uma amostra padrão de ^{65}Zn, procedente da ICN, com atividade de $7,67x10^4$ dps no dia 13/12/73. Aplicando-se a equação IV.2, determinou-se a atividade, em dps, da amostra padrão após ter decorrido $2,35x10^8$s desde a medida da atividade inicial, $A_{t_o} = 7,67x10^4$ dps.

Desde que:

$$t_{1/2} \text{ do } ^{65}Zn = 243,8 \text{ dias} = 2,11x10^7 s$$

$$\lambda = \frac{\ln 2}{t_{1/2}} \quad \therefore \quad \lambda = 3,29x10^{-8} \ s^{-1}$$

Portanto $A_t = 33,4$ dps

Entretanto, apenas 49% do ^{65}Zn decai para o nível de energia de 1,12 MeV, usado na contagem do radionuclídeo. Então, a radioatividade real, em dps, será calculada multiplicando-se o valor de A_t pelo fator de correção 0,49. Logo, $dps_{^{65}Zn\ 1,12\ MeV} = 16,4$.

Uma vez que o padrão de ^{65}Zn tinha uma radioatividade suficientemente baixa, suas contagens puderam ser medidas diretamente, sem necessidade dos artifícios utilizados para o ^{60}Co. Encontrou-se um valor de $cps_{(^{65}Zn,1,12\ MeV)} = 2,654$ e aplicando-se a equação VI.1, como $dps_{(^{65}Zn,1,12\ MeV)} = 16,4$, obteve-se a eficiência igual a 0,162, ou seja de 16,2%.

4. DETERMINAÇÃO DO FATOR DE ENRIQUECIMENTO

Por definição:

$$F.E. = \frac{\text{Ativ. Esp. (extraída)}}{\text{Ativ. Esp. (alvo total)}} = \frac{\text{dps/massa (extr.) em ug}}{\text{dps/massa (total) em ug}} \qquad \text{(VI.2)}$$

Para o radioisótopo extraído,

$$\text{dps (extr.)} = \frac{\text{cps(extr.)}}{\varepsilon}$$

Para a massa total do metal no alvo,

$$\text{massa (ug)} = \frac{\text{massa inicial da MPc em mg}}{\text{mg}} \times 1000 \frac{\text{ug}}{\text{mg}} \times \frac{\text{massa atômica do M}}{\text{massa molecular da MPc}}$$

A massa inicial da MPc geralmente foi de 5 mg,

$$\text{ativ. no alvo (dps)} = \frac{\text{cps (extr.)}}{\varepsilon \times \text{fração extraída}}$$

$$\text{fração extraída} = \frac{\text{porcentagem extraída}}{100}$$

Portanto fazendo-se as substituições na equação VI.2,

$$F.E. = \frac{\frac{\text{cps(extr.)}}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\text{massa extr. (ug)}}}{\frac{\text{cps(extr.)}}{\varepsilon} \cdot \frac{1}{\text{fração extraída}} \cdot \frac{1}{5\text{x}1000\text{(ug)}} \cdot \frac{\text{massa molec. MPc}}{\text{massa atom. M}}}$$

$$K \text{ (constante)} = \frac{5\text{x}1000 \times \text{massa atômica M}}{\text{massa molecular MPc}} \text{ (ug)}$$

$$F.E. = \frac{\text{fração extraída} \times K}{\text{massa extraída (ug)}} \qquad \text{(VI.3)}$$

Para ZnPc → K = 565, 6591

CoPc → K = 515, 6296

A massa total de metal existente nas soluções extraídas, em unidade de micrograma (ug), foi calculada multiplicando-se o volume da solução extraída pela quantidade total de metal, determinada em partes por milhão (ppm):

massa total de metal extraído (ug) = ppm x ml (VI.4)

As quantidades de Co ou Zn existentes nas soluções analisadas, bem como seus correspondentes fatores de enriquecimento, calculados a partir da equação VI.3, encontram-se nas tabelas VI.4 a VI.12.

Analisando-se estas tabelas verifica-se que não existe nenhuma relação entre o fator de enriquecimento e a porcentagem de radionuclídeo extraído. Porém, o fator de enriquecimento varia com o valor de pH do meio e com o tempo de refluxo.

Comparando-se os dados da tabela VI.4 com os da tabela VI.5 verifica-se que para a α-CoPc(a) os valores de quantidade total de Co, em ppm, obtidos pelo método colorimétrico e pelo método de absorção atômica foram bem concordantes. Pode-se notar que para pH=1,8, onde se usou a mesma solução para fazer leituras por colorimetria e por absorção atômica, obtiveram-se 2,38 ppm e 2,40 ppm respectivamente. Para as soluções de α-CoPc(b), não se pode fazer uma comparação rigorosa, pois os valores obtidos por colorimetria estavam abaixo do limite de detecção do método.

Para se determinar a quantidade total de metal, preferiu-se o método de absorção atômica ao colorimétrico por várias razões. Uma delas é que no método de absorção atômica, as leituras de absorbância das soluções extraídas podem ser feitas diretamente, enquanto que o método colorimétrico requer a formação de um complexo colorido com α-nitroso-β-naftol, o que é bem mais trabalhoso. Outra razão é que o método colorimétrico apresenta um

Tabela VI.4 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Cobalto Presente nas Soluções de α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$ (2 horas), Variando-se o pH do Meio (determinação da massa pelo método colorimétrico).

Ftalocianina Metálica	pH do Meio de Extração	Volume Extraído (ml)	Absorbância	Quantidade Total de Co		Porcentagem Extraída %	F.E.
				ppm	ug		
α-CoPc(a)	1,5	3,0	0,196	2,45	7,35	49,2	34,5
	1,8	3,8	0,190	2,38	9,04	56,8	32,4
α-CoPc(b)	2,0	3,1	~0,00	<0,20	<0,62	6,7	>56
	2,5	3,3	0,004	<0,20	<0,66	4,4	>34

Tabela VI.5 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Cobalto Presente nas Soluções de α-CoPc(a), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$ (2 horas), Variando-se o pH do Meio (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

pH do Meio de Extração	Volume Extraído (ml)	Quantidade Total de Co		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
		ppm	ug		
0,5	3,2	4,80	15,4	61,7	20,7
1,0	3,9	6,10	23,8	64,8	14,0
1,4	3,7	2,90	10,7	69,3	33,4
1,5	3,6	2,30	8,28	67,4	42,0
1,6	4,0	2,50	10,0	80,1	41,3
1,6	3,5	2,90	10,2	72,3	36,5
1,8	3,8	2,40	9,12	70,0	39,6
2,0	3,0	2,60	7,80	33,1	21,9
2,5	3,7	1,75	6,48	27,7	22,0
3,5	3,7	1,50	5,55	26,8	24,9
4,1	4,4	1,50	6,60	29,1	22,7

Tabela V.6 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Cobalto Presente nas Soluções de α-CoPc(a), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6, Variando-se o Tempo de Refluxo (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

Tempo de Refluxo (h)	Volume Extraído (ml)	Quantidade Total de Co		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
		ppm	ug		
0,5	4,3	1,60	6,88	32,7	24,5
1,0	3,7	2,60	9,62	67,0	35,9
2,0	3,5	2,90	10,2	72,3	36,5
3,0	3,6	3,00	10,8	70,3	33,6
6,0	2,5	5,90	14,8	58,4	20,3
8,0	1,2	9,50	11,4	55,9	25,3

Tabela VI.7 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Cobalto Presente nas Soluções de α-CoPc(b), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$ (2 horas), Variando-se o pH do Meio (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

pH do Meio de Extração	Volume Extraído (ml)	Quantidade Total de Co		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
		ppm	ug		
0,5	3,9	0,30	1,17	41,8	184,2
1,0	4,2	1,40	5,88	84,5	74,1
1,4	3,9	0,60	2,34	80,4	177,2
1,5	3,8	0,35	1,33	55,6	215,6
1,6	3,4	0,60	2,04	71,9	181,7
1,8	3,5	0,30	1,05	38,5	189,1
2,0	3,7	0,44	1,63	57,5	181,9
2,5	3,2	0,37	1,18	47,0	205,4
3,0	3,6	0,15	0,54	19,4	185,2
3,5	3,5	0,20	0,70	23,3	171,6
4,1	3,6	0,10	0,36	4,30	61,6

Tabela VI.8 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Cobalto Presente nas Soluções de α-CoPc(b), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$, a pH=1,6, Variando-se o Tempo de Refluxo (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

Tempo de Refluxo (h)	Volume Extraído (ml)	Quantidade Total de Co		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
		ppm	ug		
0,5	3,9	0,250	0,975	25,1	132,7
1,0	3,3	0,400	1,32	34,6	135,2
2,0	3,4	0,600	2,04	71,9	181,7
3,0	2,0	1,80	3,60	68,6	98,3
4,0	2,0	3,20	6,40	75,9	61,1
6,0	2,8	5,55	15,5	80,2	26,7
8,0	1,2	2,55	3,06	54,3	91,5

Tabela VI.9 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Zinco Presente nas Soluções de α-ZnPc(a), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$ (2 horas), Variando-se o pH do Meio (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

pH do Meio de Extração	Volume Extraído (ml)	Quantidade Total de Zn		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
		ppm	ug		
0,5	4,6	12,1	55,7	81,9	8,32
0,5	4,2	6,30	26,5	62,6	13,4
0,7	4,2	3,70	15,5	66,7	24,3
1,0	4,0	3,60	14,4	69,8	27,4
1,0	4,2	9,90	41,6	78,0	10,6
1,5	3,6	5,90	21,2	66,4	17,7
1,6	3,2	16,0	51,2	52,7	5,82
2,0	3,6	3,00	10,8	40,5	21,2
2,5	3,2	7,04	22,5	23,4	5,88
3,0	4,2	0,200	0,84	13,1	88,2
3,5	3,8	0,900	3,42	3,90	6,45
4,0	3,4	0,500	1,70	2,00	6,65

Tabela VI.10 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Zinco Presente nas Soluções de α-ZnPc(a), Obtidas nas Extrações em Meio Ácido de $HClO_4$, a pH=1,0, Variando-se o Tempo de Refluxo (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

Tempo de Refluxo (h)	Volume Extraído (ml)	Quantidade Total de Zn		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
		ppm	ug		
0,5	4,0	2,00	8,00	75,7	53,5
1	4,0	0,800	3,20	78,4	138,6
2	4,0	3,60	14,4	69,8	27,4
4	3,6	0,700	2,52	83,8	188,1
6	2,4	12,8	30,7	49,5	9,1
8	3,0	5,90	17,7	70,4	22,5

Tabela VI.11 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Cobalto Presente nas Soluções de Dissolução (H_2O) da CoPc Triturada com Composto Auxiliar (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

Ftalocianina Metálica	Composto Auxiliar de Trituração	Volume de Dissolução (ml)	Quantidade Total de Co		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
			ppm	ug		
α-CoPc(a)	Sacarose	23,6	0,110	2,60	86,6	171,7
	NaCl	22,0	0,140	3,08	78,7	131,7
	NH_4Cl	21,2	<0,100	<2,12	79,2	>192,6
	Alumina Neutra	25,0	<0,100	<2,50	17,3	> 35,7
β-CoPc(A)	Sacarose	24,6	<0,100	<2,46	70,2	>147,1
	NaCl	23,0	<0,100	<2,30	45,4	>101,8
	NH_4Cl	20,4	<0,100	<2,04	40,6	>102,6
	Alumina Neutra	25,0	<0,100	<2,50	4,50	> 9,28

Tabela VI.12 - Fator de Enriquecimento e Quantidade Total de Zinco Presente nas Soluções de Dissolução (H_2O) da ZnPc Triturada com Composto Auxiliar (determinação da massa pelo método de absorção atômica).

Ftalocianina Metálica	Composto Auxiliar de Trituração	Volume de Dissolução (ml)	Quantidade Total de Zn		Porcentagem Extraída (%)	F.E.
			ppm	ug		
α-ZnPc(a)	Sacarose	23,6	0,220	5,19	83,9	91,4
	NaCl	19,0	0,410	7,79	50,3	36,5
	NH_4Cl	17,4	0,520	9,05	69,7	43,6
	Alumina Neutra	24,6	0,040	0,984	0,400	2,30
β-ZnPc(A)	Sacarose	20,6	0,350	7,21	75,5	59,2
	NaCl	20,2	0,430	8,69	42,8	27,9
	NH_4Cl	19,8	1,210	24,0	72,6	17,1
	Alumina Neutra	19,6	0,030	0,588	9,40	90,4

limite de detecção mais alto do que o de absorção atômica, o que impede a leitura exata de amostras, cuja quantidade de metal está abaixo do limite de detecção que o método apresenta.

Os fatores de enriquecimento obtidos, geralmente foram maiores para as amostras de Co que as de Zn, isto porque a quantidade total de Zn sempre foi maior que a de Co.

Observando-se as tabelas VI.5 à VI.12, verifica-se que, geralmente para a forma α, tanto da CoPc como da ZnPc, os fatores de enriquecimento foram maiores para as amostras que foram submetidas à trituração, enquanto que a quantidade total de metal foi menor. Portanto, a trituração evita a desmetalização da MPc e facilita a extração do metal livre da forma alvo.

A tabela VI.13 indica a quantidade de metal encontrada nas ftalocianinas metálicas não-radioativas após diversos tratamentos. Analisando-se os dados nela contidos, observa-se que a quantidade total de cobalto extraído é maior nas amostras de α-CoPc(a) que nas de α-CoPc(b). Talvez isto ocorra porque a α-CoPc(b) possui maior teor de pureza que a α-CoPc(a). Pode-se notar também que as formas β, tanto da CoPc como da ZnPc, que são mais fáceis de serem purificadas que as correspondentes formas α, possuem menor quantidade total de metal extraído. Portanto, para se obter um bom fator de enriquecimento, é necessário que os compostos irradiados estejam altamente puros. Talvez por serem a ZnPc e CoPc de purificações mais difíceis que a CuPc, tenham-se obtido fatores de enriquecimento bem mais baixos que os indicados para a CuPc na literatura (48, 50, 124, 149). Estes resultados mostraram que, possivelmente, as ftalocianinas metálicas preparadas não estavam tão puras como se supunha.

Comparando-se os dados da tabela VI.13 com os valores determinados para amostras irradiadas, que sofreram o mesmo tratamento, observa-se que, para a forma α, geralmente a quantidade de metal diminui após os compostos terem sido irradiados.

Tabela VI.13 - Quantidade Total de Cobalto e Zinco Presente nas Soluções Extraídas de Suas Respectivas Ftalocianinas Metálicas Não Irradiadas (determinação da massa pelo método da absorção atômica)

Ftalocianina Metálica	Método	Volume Extraído (ml)	Quantidade Total de Metal	
			ppm	ug
α-CoPc(a)	Refluxo (2 hs) com $HClO_4$ a pH=1,6	4,0	2,80	11,2
	Trituração com Sacarose (20 min) e Dissolução com H_2O	19,2	0,34	6,53
α-CoPc(b)	Refluxo (2hs) com $HClO_4$ a pH=1,6	3,8	0,80	3,04
β-CoPc(A)	Trituração com Sacarose (20 min) e Dissolução com H_2O	19,4	< 0,10	< 1,94
α-ZnPc(A)	Trituração com Sacarose (20 min) e Dissolução com H_2O	19,8	0,49	9,70
β-ZnPc(A)	Trituração com Sacarose (20 min) e Dissolução com H_2O	19,6	0,27	5,29

CAPÍTULO VII - IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES RADIOMARCADAS EXTRAÍDAS DAS FTALOCIANINAS METÁLICAS

1. INTRODUÇÃO

As separações e identificações das espécies radiomarcadas extraídas das ftalocianinas metálicas foram efetuadas por Cromatografia de Troca Iônica. Cada fração eluída foi analisada, medindo-se a atividade do radioisótopo em um analisador gama monocanal. A figura VII.1 mostra o esquema do método cromatográfico conjugado ao nuclear.

Para fazer as separações, utilizou-se uma coluna de diâmetro interno de 5,8 mm, cujo esquema encontra-se na figura VII.1. A torneira a ser conectada nesta coluna pode ser visualizada na figura VII.2.

Uma suspensão de resina de troca catiônica ou aniônica da Bio Rad foi colocada em uma coluna, sob vibrações laterais, a fim de obter-se um assentamento homogêneo e uniforme da fase estacionária. A altura da coluna ocupada pela resina foi de 30-35 mm, sendo sustentada por um pequeno disco de polietileno poroso.

O procedimento analítico utilizado consistiu em tomar duas alíquotas, de 1 ml cada uma, da solução extraída a ser analisada. Uma delas foi colocada em um tubo para referência e a outra no topo de uma coluna e procedeu-se à eluição.

Usaram-se 7-8 ml de cada eluente, que foi introduzido em sequência na coluna. Recolheram-se as amostras em tubos apropriados para contagem, ajustou-se a 8,0 ml o volume do líquido neles contidos, fez-se uma agitação para homogeneização, mediu-se a atividade e calcularam-se as porcentagens das espécies do radiometal, em relação à referência e ao somatório das atividades de todas as espécies eluídas. Para tal foram usadas as expressões abaixo:

$$P(ref) = \frac{\text{cpm da fração eluída}}{\text{cpm}_{\text{corr.}}\ \text{da referência}} \times 100 \qquad \text{(VII.1)}$$

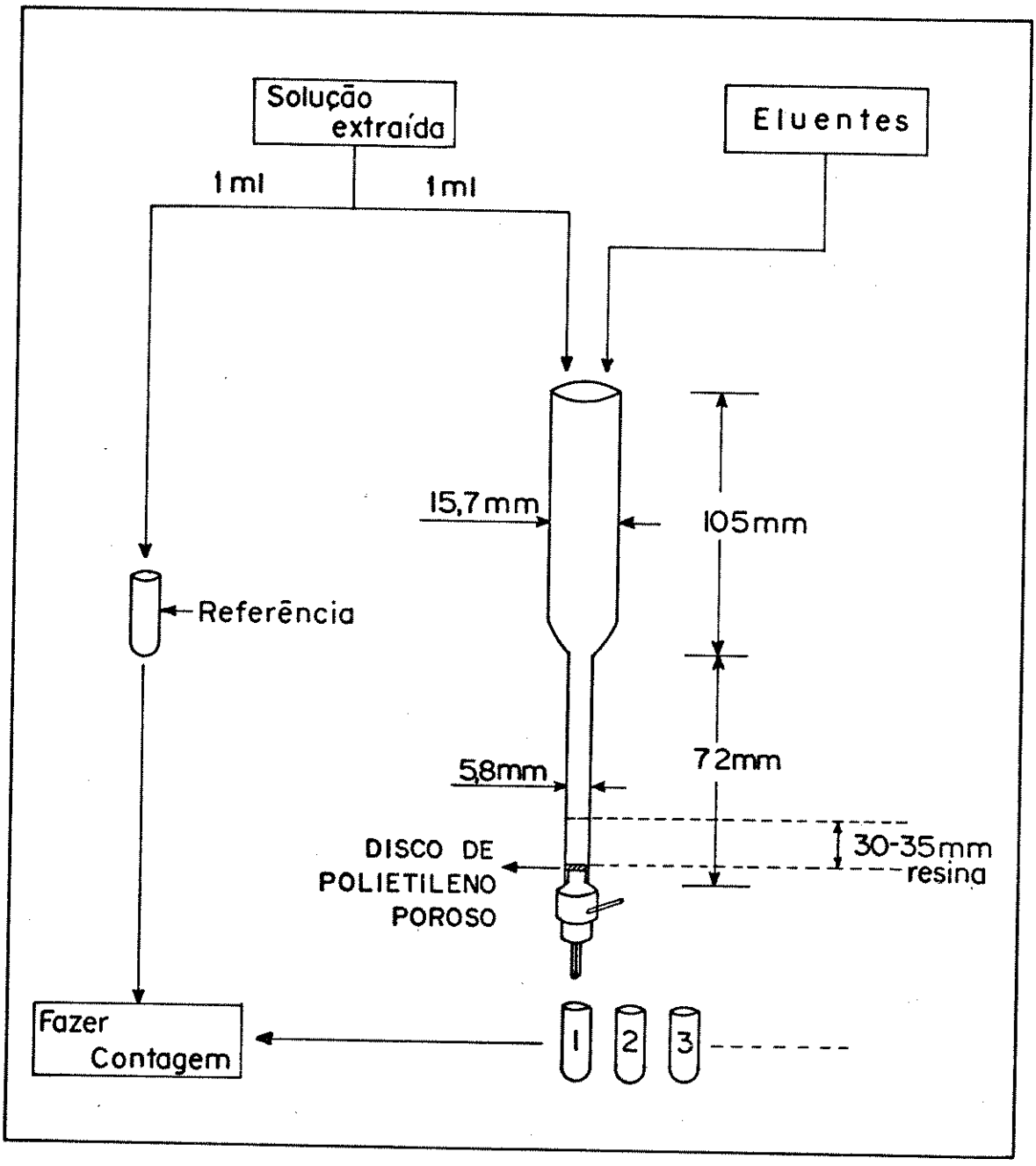


Figura VII.1 - Esquema do Método de Separação por Cromatografia de Troca Iônica.

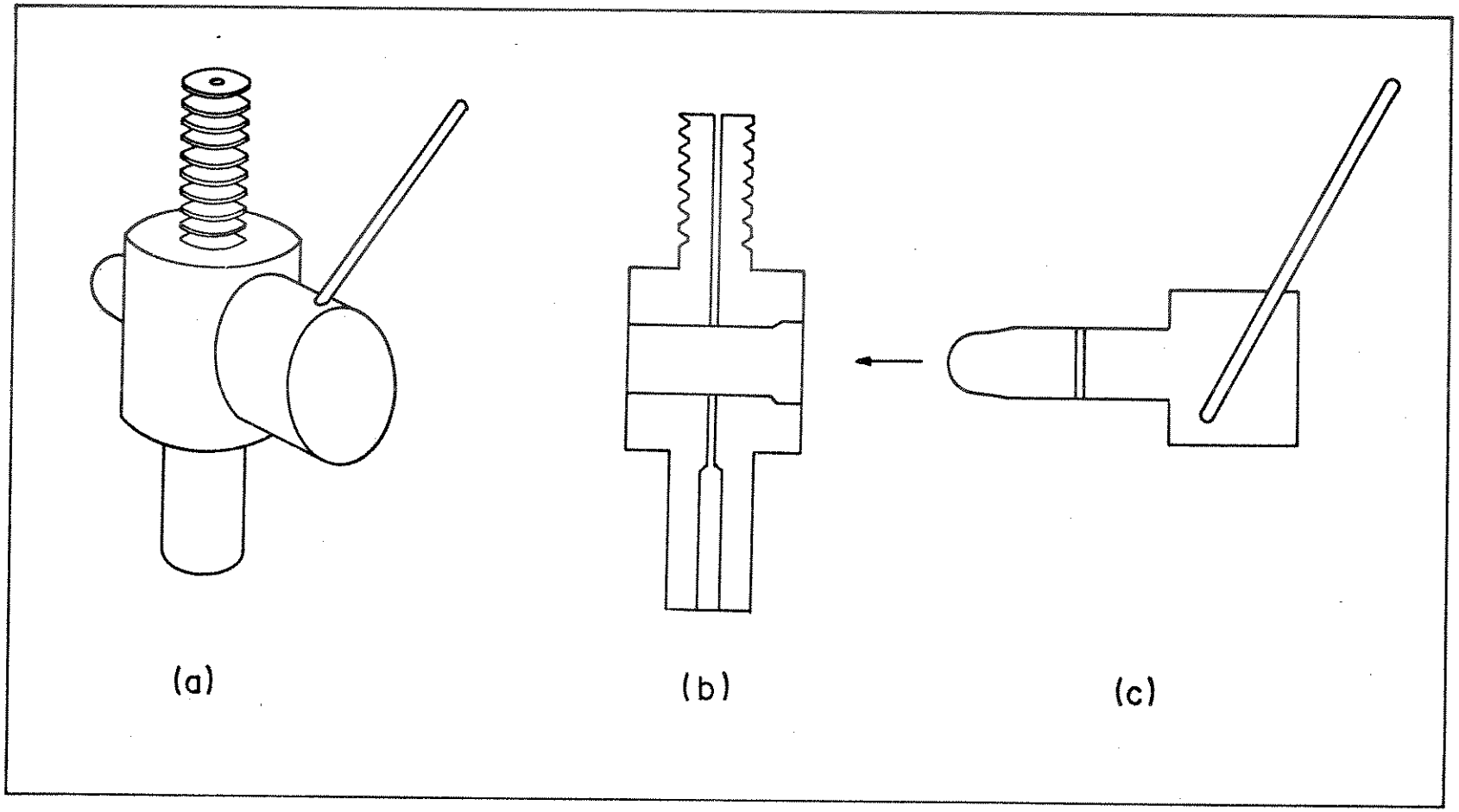


Figura VII.2 - Esquema da Torneira da Coluna Cromatográfica
a) Vista Espacial
b) Corte Longitudinal do Corpo
c) Corte Longitudinal do Rotor.

$\overline{cpm}$ = contagem média corrigida por minuto

$$P(\Sigma) = \frac{\text{cpm da fração eluída}}{\text{cpm}_{corr.} \text{ do } \Sigma \text{ das espécies eluídas}} \times 100 \qquad \text{(VII.2)}$$

2. COMPORTAMENTO DAS ESPÉCIES EXTRAÍDAS EM COLUNA COM RESINA DE TROCA IÔNICA

2.1. Comportamento em Coluna com Resina Catiônica

Utilizou-se como fase estacionária a resina de troca catiônica AG50W-X8, na forma H^+ e de malha 100-200, adquirida da Bio Rad. Esta resina é uma trocadora de íons, fortemente ácida, composta de grupos de troca de ácido sulfônico ($\emptyset$-SO_3^--H^+), ligados ao copolímero estireno-divinilbenzeno. O símbolo AG refere-se ao grau de pureza da resina (Analytical Grade), enquanto que 50W indica a categoria do grupo trocador de íons, neste caso, catiônico. Os símbolos finais - X8, indicam a porcentagem de divinilbenzeno entrecruzado. Neste caso, 8% de divinilbenzeno são incorporados ao polímero. Finalmente, a malha 100-200 indica a faixa na qual os grãos secos da resina se encaixam, ou seja, entre cerca de 0,074 e 0,149 mm. A fabricação da resina é feita pela Dow Chemical Co. (EUA); a purificação e distribuição da mesma, chamada AG, é feito pelo Bio Rad Laboratories (183 , 184). Esta resina foi usada diretamente após a adição de água.

Nas tabelas VII.1 e VII.2 encontram-se os eluentes, bem como os seus correspondentes volumes utilizados para eluir soluções de α-CoPc(a), α-CoPc(b) e α-ZnPc(a), submetidas a extração com o sistema de refluxo, e utilizando-se o método "C" com $HClO_4$ a pH=1,6 para as amostras de α-CoPc e a pH=1,0 para as amostras de α-ZnPc. Na tabela VII.3 estão as porcentagens eluídas usando-se a

Tabela VII.1 - Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$, a pH=1,6.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	α-CoPc(a)		α-CoPc(b)	
		Σ=1525,3	Ref.=1791,8	Σ=857,0	Ref.=876,0
		%Σ	%Ref.	%Σ	%Ref.
H_2O	7	-	-	0,2	0,2
$HClO_4$ 1M	8	20,5	17,4	34,5	33,8
$HClO_4$ 2M	8	79,5	67,7	63,7	62,3
$HClO_4$ 3M	8	-	-	1,6	1,5
$HClO_4$ 4M	8	-	-	-	-
Resina	-	-	-	-	-

Ref. = amostra referência

Σ = somatório

Tabela VII.2 - Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$, a pH=1,0.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=1491,5 %Σ	Ref.=1544,5 % Ref
H_2O	7	-	-
$HClO_4$ 1M	4	1,8	1,8
$HClO_4$ 1M	4	4,2	4,1
$HClO_4$ 2M	8	93,1	89,9
$HClO_4$ 3M	8	0,8	0,8
Resina	-	-	-

Tabela VII.3 - Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-CoPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Neutro.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=1147,5[a] %Σ	Ref.=1117,6[a] % Ref.
H_2O	7	-	-
$HClO_4$ 1M	8	28,8	30,5
$HClO_4$ 2M	8	57,3	57,5
$HClO_4$ 3M	8	0,02	0,02
$HClO_4$ 4M	8	-	-
Resina	-	13,9	14,8

a) média de duas determinações.

α-CoPc(a) submetida à extração com o sistema de refluxo e utilizando-se o método "C" com meio neutro.

Várias separações em colunas com resina catiônica foram feitas para determinar o número de espécies extraídas usando-se o sistema de refluxo com a CoPc e a ZnPc na forma β. Na tabela VII.4 têm-se as porcentagens eluídas de uma solução extraída da β-CoPc(A) usando-se o sistema de refluxo e o método "C", com meio ácido de $HClO_4$ a pH=1,6. Entretanto, devido as atividades muito baixas das soluções submetidas a análise, os resultados obtidos não foram dignos de confiança. Somente após o desenvolvimento do método de trituração é que se puderam conhecer as espécies extraídas da forma β. Mesmo assim, foi necessário colocar na coluna um maior volume da solução a ser eluída, 2 ml. Na tabela VII.5 estão as porcentagens das espécies eluídas.

Analisando-se as tabelas VII.1 à VII.3 e VII.5 verifica-se que:

a) Pouquíssima radioatividade é eluída com H_2O. Isto pode ser uma indicação de que nas soluções extraídas, tanto da forma α como da forma β da CoPc e ZnPc, possivelmente não deve existir espécies aniônicas ou neutras.

b) A maior parte da radioatividade das soluções extraídas da α-CoPc(a), α-CoPc(b), β-CoPc(A), α-ZnPc(a) e β-ZnPc(A) é eluída com $HClO_4$ 2M. Nestes casos, provavelmente, isto significa que uma só espécie é extraída de qualquer tipo de MPc usada e que possivelmente ela tenha carga +2, sendo, talvez, o Co^{2+} ou Zn^{2+}. Esta suposição é fortalecida pelos trabalhos desenvolvidos por Silva (185), que ao tentar determinar um método analítico para a separação das espécies radioativas formadas em consequência da irradiação de cromato de zinco com nêutrons

Tabela VII.4 - Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da β-CoPc(A), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=719,2[a]	Ref.=692,4
		%Σ	% Ref.
H_2O	7	1,0[a]	1,2[a]
$HClO_4$ 1M	8	63,4[a]	61,4[a]
$HClO_4$ 2M	8	36,1[a]	37,8[a]
$HClO_4$ 3M	8	1,5[a]	1,6[a]
$HClO_4$ 4M	8	0,7	0,8
Resina	-	2,9[a]	2,9[a]

a) média de duas determinações

Tabela VII.5 - Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Soluções Extraídas da β-CoPc(A) e β-ZnPc(A), Usando-se o Método de Trituração com Sacarose (20 minutos) na Presença de CCl_4 e Dissolução em Água.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	β-CoPc(A)		β-ZnPc(A)	
		Σ=394,5	Ref.=404,0	Σ=42,9	Ref.=49,4
		%Σ	%Ref.	%Σ	%Ref.
H_2O	6	4,7	4,6	0,9	0,8
$HClO_4$ 1M	8	6,0	5,9	8,6	7,5
$HClO_4$ 2M	8	89,3	87,2	90,4	78,5
$HClO_4$ 3M	8	-	-	-	-
Resina	-	-	-	-	-

térmicos, verificou que a espécie $^{65}Zn^{2+}$ é eluída com $HClO_4$ 2M ou 1,5M.

c) Em todas as tabelas, exceto na VII.3, toda a espécie radioativa é eluída, pois, pelas contagens nenhuma radioatividade ficou retida na resina catiônica.

Uma outra série de eluentes, H_2O, NaCl 1M, $CaCl_2$ 1M e $LaCl_3$ 1M, foi testada. Para isto usaram-se soluções extraídas da α-CoPc(a), após 2 horas de refluxo em meio neutro, soluções extraídas da α-ZnPc(a), após 1 hora de refluxo em meio ácido de $HClO_4$ a pH=1,0, soluções extraídas da β-CoPc(A), após 2 horas de refluxo em meio ácido de $HClO_4$ a pH=1,6 e, finalmente, soluções resultantes da dissolução em H_2O da mistura triturada de β-CoPc(A) ou β-ZnPc(A) com sacarose. Os resultados estão listados nas tabelas VII.6 à VII.9, das quais pode-se concluir que:

a) Novamente, pouquíssima radioatividade é eluída com H_2O.

b) Quase toda espécie radioativa, presente nas soluções de α-ZnPc(a), β-CoPc(A) e β-ZnPc(A) é eluída com NaCl 1M.

2.2. Comportamento em Coluna com Resina Aniônica

Utilizou-se como fase estacionária a resina de troca aniônica AG1-X8, na forma Cl^-, 200-400 mesh, adquirida da Bio Rad e usada diretamente após a adição de água.

A resina AG-1 é uma trocadora de íons, fortemente básica, composta de grupos de troca de amônia quaternária ($Ø\text{-}CH_2N^+(CH_3)_3$) ligadas ao copolímero estireno-divinilbenzeno. O símbolo 1 indica a categoria do grupo trocador de íons, neste caso, aniônico e os

Tabela VII.6 - Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-CoPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=1179,8	Ref.=1102,2
		%Σ	%Ref.
H_2O	7	0,1	0,1
NaCl 1M	8	97,3	104,1
$CaCl_2$ 1M	8	2,6	2,8
Resina	-	-	-

Tabela VII.7 - Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,0.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=1569,6	Ref.=1537,6
		% Σ	% Ref.
H_2O	7	3,3	3,3
NaCl 1M	8	90,2	92,1
$CaCl_2$ 1M	8	5,1	5,3
Resina	-	1,4	1,4

Tabela VII.8 - Comportamento em Coluna com Resina Catiônica da Solução Extraída da β-CoPc(A), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=463,3	Ref.=527,5
		%Σ	%Ref.
H_2O	7	-	-
NaCl 1M	8	99,3	87,3
$CaCl_2$ 1M	8	0,6	0,6
Resina	-	-	-

Tabela VII.9 - Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Soluções Extraídas da β-CoPc(A) e β-ZnPc(A), Usando-se o Método da Trituração com Sacarose (20 minutos) na Presença de CCl_4 e Dissolução em Água.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	β-CoPc(A)		β-ZnPc(A)	
		Σ=410,30	Ref.=410,15	Σ=54,15	Ref.=55,60
		%Σ	%Ref.	%Σ	%Ref.
H_2O	6	4,8	4,8	0,4	0,4
NaCl 1M	8	89,4	89,4	98,5	96,0
$CaCl_2$ 1M	8	5,8	5,8	-	-
Resina	-	-	-	1,1	1,1

símbolos finais -X8, indicam a porcentagem de divinilbenzeno entrecruzado. Finalmente, a malha 200-400 ou 0,038-0,074 mm indica a faixa de tamanho das partículas do copolímero, antes da fixação dos grupos iônicos (183, 184).

Os resultados do comportamento das soluções extraídas da α-CoPc(a) e da α-CoPc(b) em colunas com resina aniônica, estão na tabela VII.10, e da α-ZnPc(a) está na tabela VII.11 e os de β-CoPc(A) e de β-ZnPc(A) estão na tabela VII.12.

Observando-se as porcentagens de radioatividade nas diversas frações eluídas verifica-se que a maior parte da espécie radioativa é eluída com H_2O. Isto indica que nas soluções extraídas das formas α e β da CoPc e ZnPc, provavelmente não existem espécies aniônicas.

3. IDENTIFICAÇÃO DAS ESPÉCIES ELUÍDAS

3.1. Identificação Usando-se $^{57}Co^{2+}$

Para verificar a hipótese formulada de que a espécie catiônica presente nas soluções extraídas da CoPc seria de carga +2, fizeram-se eluições usando-se a resina catiônica Bio Rad, AG 50W-X8 e dois tipos de soluções. Uma onde se adicionou à coluna 1 ml de $^{57}Co^{2+}$ de ~10^5 cpm/ml e outra onde se usou 1 ml de uma mistura preparada a partir de 3 ml de solução de extração da α-CoPc(a) ou α-CoPc(b) e 1 ml de solução de $^{57}Co^{+2}$ de ~10^5 cpm/ml.

A detecção e medida da radiação gama emitida pelo $^{57}Co^{2+}$ foi feita em um detector de cintilação sólido de NaI (Tl), modelo modular, com amplificação de modo a obter janela de 100 a 160 KeV enquanto que a do ^{60}Co foi feita pelos métodos usuais já descritos na secção 6 Capítulo IV.

Tabela VII.10 - Comportamentos em Colunas com Resina Aniônica das Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	α-CoPc(a)		α-CoPc(b)	
		Σ=1701,0	Ref.=1796,6	Σ=897,0	Ref.=864,0
		%Σ	%Ref.	%Σ	%Ref.
H_2O	7	100	94,7	92,5	96,1
$HClO_4$ 0,1M	8	-	-	3,6	3,7
$HClO_4$ 1M	8	-	-	0,9	1,0
$HClO_4$ 4M	8	-	-	2,2	2,2
Resina	-	-	-	0,8	0,8

Tabela VII.11 - Comportamento em Coluna com Resina Aniônica da Solução Extraída da α-ZnPc(a), Usando-se o Sistema de Refluxo (1 hora) Com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,0.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=1276,7	Ref.=1270,7
		%Σ	%Ref.
H_2O	7	66,6	66,9
$HClO_4$ 1M	8	14,5	14,6
$HClO_4$ 2M	8	8,8	8,9
$HClO_4$ 3M	8	5,1	5,1
Resina	-	5,0	5,0

Tabela VII.12 - Comportamentos em Colunas com Resina Aniônica das Soluções Extraídas da β-CoPc(A) e β-ZnPc(A), Usando-se o Método da Trituração com Sacarose (20 minutos) na Presença de CCl_4 e Dissolução em Água.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	β-CoPc(A)		β-ZnPc(A)	
		Σ=415,6	Ref.=414,1	Σ=48,6	Ref.=48,0
		%Σ	%Ref.	%Σ	%Ref.
H_2O	6	83,0	83,3	72,2	73,2
$HClO_4$ 1M	8	8,3	8,3	13,0	13,1
$HClO_4$ 2M	8	6,4	6,4	8,2	8,3
$HClO_4$ 3M	8	1,7	1,7	4,5	4,6
Resina	-	0,6	0,6	2,1	2,1

As porcentagens de radioatividade das frações eluídas bem como os eluentes usados estão nas tabelas VII.13 à VII.15.

Através destes dados verifica-se que:

a) Tanto para a solução de $^{57}Co^{2+}$, como para as misturas de α-CoPc(a) e α-CoPc(b) com $^{57}Co^{2+}$, usando-se a sequência de eluentes H_2O; $HClO_4$ 1M; $HClO_4$ 2M e $HClO_4$ 3M e fazendo-se a contagem quer na região do espectro de energia do ^{60}Co como do $^{57}Co^{2+}$, a maior parte da radioatividade é eluída com $HClO_4$ 2M.

b) Para ambas as misturas de α-CoPc(a) e α-CoPc(b) com $^{57}Co^{2+}$, usando-se a sequência de eluentes: H_2O, NaCl 1M e $CaCl_2$ 1M e fazendo-se a contagem tanto na região do pico de ^{60}Co como do $^{57}Co^{2+}$, a maior porcentagem radioativa é eluída com NaCl 1M.

Baseando-se nas duas considerações acima descritas, onde as espécies contidas na α-CoPc(a) e α-CoPc(b) são eluídas com as mesmas soluções, $HClO_4$ 2M e NaCl 1M, que as de $^{57}Co^{2+}$, conclui-se que a espécie existente nas soluções de extração da forma α da CoPc é de carga +2, provavelmente o Co^{2+}.

Utilizando-se soluções extraídas da α-ZnPc(a), β-ZnPc(A) e β-CoPc(A) a maior fração radioativa é eluída ou com $HClO_4$ 2M ou com NaCl 1M. Portanto, por analogia com as eluições usando $^{57}Co^{2+}$, conclui-se que a espécie contida nestas soluções é de carga +2.

3.2. Identificação Usando-se Espectrofotometria

Uma vez que se conseguiu eluir praticamente uma espécie de carga +2, das soluções extraídas das formas α ou β da CoPc e ZnPc, postulou-se que provavelmente ela fosse, respectivamente, o Co^{2+} e o Zn^{2+}. Para verificar isto, usaram-se soluções não radioa-

Tabela VII.13 - Comportamento da Solução de $^{57}Co^{2+}$ em Coluna com Resina Catiônica.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	Σ=176032	Ref.=172543
		%Σ	%Ref.
H_2O	7	0,14	0,14
$HClO_4$ 1M	8	27,0	27,6
$HClO_4$ 2M	8	72,5	73,9
Resina	8	0,4	0,4

Tabela VII.14 - Comportamentos em Colunas com Resina Catiônica das Misturas de $^{57}Co^{2+}$ com Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

Amostra	Volumes dos Eluentes (ml)	α-CoPc(a) + $^{57}Co^{2+}$				α-CoPc(b) + $^{57}Co^{2+}$			
		Condições do Aparelho Para Contagem de				Condições do Aparelho Para Contagem de			
		^{60}Co		$^{57}Co^{2+}$		^{60}Co		$^{57}Co^{2+}$	
		Σ=935,0	Ref.=921,0	Σ=41048,1	Ref.=43559,1	Σ=1110,7	Ref.=1019,3	Σ=28380,3	Ref.=28406,2
		%Σ	%Ref	%Σ	%Ref.	%Σ	%Ref.	%Σ	%Ref.
H_2O	7	1,2	1,3	0,1	0,1	2,1	2,3	0,2	0,2
$HClO_4$ 1M	8	36,5	37,1	34,8	32,8	31,6	34,5	32,1	32,1
$HClO_4$ 2M	8	60,7	61,6	64,5	60,8	62,6	68,2	67,6	67,5
$HClO_4$ 3M	8	0,7	0,7	0,1	0,1	1,4	1,5	0,1	0,1
Resina	-	0,9	0,9	0,4	0,4	2,2	2,4	0,1	0,1

Tabela VII.15 - Comportamento em Colunas com Resina Catiônica das Misturas de $^{57}Co^{2+}$ com Soluções Extraídas da α-CoPc(a) e α-CoPc(b), Usando-se o Sistema de Refluxo (2 horas) com o Método "C" e Meio Ácido de $HClO_4$ a pH=1,6.

Amostra	Volume dos Eluentes (ml)	α-CoPc(a) + $^{57}Co^{2+}$				α-CoPc(b) + $^{57}Co^{2+}$			
		Condições do Aparelho Para Contagem de				Condições do Aparelho Para Contagem de			
		^{60}Co		$^{57}Co^{2+}$		^{60}Co		$^{57}Co^{2+}$	
		Σ=869,0	Ref.=816,7	Σ=43289,7	Ref.=43268,7	Σ=983,5	Ref.=996,5	Σ=28779,0	Ref.=28424,3
		%Σ	%Ref	%Σ	%Ref	%Σ	%Ref	%Σ	%Ref.
H_2O	7	1,4	1,5	0,1	0,1	-	-	0,1	0,1
NaCl 1M	8	90,4	96,2	92,0	92,1	91,3	90,4	92,2	93,4
$CaCl_2$ 1M	8	6,7	7,1	7,1	7,1	8,1	8,0	7,6	7,7
$LaCl_3$ 1M[a]	8	1,5	1,6	0,5	0,5	b	b	b	b
Resina	-	-	-	0,2	0,2	0,6	0,6	0,1	0,1

a) O $LaCl_3$ 1M foi obtido a partir do La_2O_3. A preparação consistiu em dissolver 1,12g de La_2O_3 em 3,2 ml de HCl, à 80°C, filtrar a solução e completar o volume a 6,5 ml, com H_2O destilada.

b) não se utilizou este eluente.

tivas que contivessem o Co^{2+} ou Zn^{2+}.

O método de identificação utilizado foi resultante de um acoplamento de Cromatografia de Troca Iônica com espectrofotometria, onde se utilizou o espectrofotômetro Carl-Zeiss DMR-21.

Inicialmente pesquisou-se as melhores soluções e a melhor região, visível ou ultra-violeta, a serem utilizadas na identificação das espécies extraídas. Vários espectros foram obtidos de soluções de sais de cloreto ou nitrato contendo respectivamente Co^{2+} ou Zn^{2+}. Todos os espectros se mostraram insatisfatórios. Devido a isto, decidiu-se fazer a complexação da solução de Co^{2+} com α-nitroso β-naftol (182) (segundo o método descrito na secção 2.1, Capítulo VI) e da solução de Zn^{2+} com ditizona (182).

O método da complexação do Zn^{2+} baseou-se na formação de um complexo colorido formado pela reação do Zn^{2+} com ditizona (3,75 mg de ditizona dissolvidos em 250,0 ml de clorofórmio). O procedimento utilizado consistiu em colocar em um balão volumétrico 2,0 ml da solução a ser analisada e completar o volume à 25,0 ml com H_2O destilada; transferir esta solução para um funil de separação e adicionar 1,3 ml de solução de tartarato duplo de potássio e sódio 10%, 2,3 ml de bicarbonato de sódio 20% e 10,0 ml do complexante, ditizona em clorofórmio; agitar o funil de separação durante 5 minutos para que ocorresse a reação; deixar em repouso até haver separação das fases; filtrar, e selar a solução clorofórmica, que é colorida, dentro de um frasco, para a obtenção do espectro.

A solução branco é preparada a partir de 25,0 ml de H_2O destilada (sem Zn^{2+}) e procedendo-se do mesmo modo que o descrito acima. Ela tem coloração violeta, enquanto as soluções contendo Zn^{2+}, após complexação, são de cor rosa.

Obtiveram-se espectros dos complexos coloridos formados a partir da solução de $CoCl_2$ 10^{-2}M e $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 10^{-3}M. Nestes

casos conseguiram-se picos bem característicos do Co^{2+} a 410 nm figura VII.3 e do Zn^{+2} a 277 nm, figura VII.4. Com isto ficaram definidas as condições a serem utilizadas na identificação das espécies extraídas, após terem sido eluídas por Cromatografia de Troca Catiônica.

A Cromatografia de Troca Catiônica foi feita adicionando-se em uma coluna empacotada com resina catiônica AG50W-X8, 1ml da solução de $CoCl_2$ 10^{-2}M ou de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 10^{-3}M e eluindo-as com H_2O, NaCl 1M e $CaCl_2$ 1M, em sequência e com volumes de 1,0 , 8,0 e 8,0 ml respectivamente.

Os tubos de referência das eluições acima foram preparados colocando-se 1 ml da solução de $CoCl_2$ 10^{-2}M ou de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 10^{-3}M em três tubos de contagem e completando-se o volume a 8 ml respectivamente, com H_2O destilada (referência 1), NaCl 1M (referência 2) e $CaCl_2$ 1M (referência 3).

Submeteram-se as soluções de eluição e as de referência do Co^{2+} ou Zn^{2+} à complexação com α-nitroso β-naftol ou com ditizona, respectivamente. Os espectros dos complexos obtidos podem ser visualizados nas figuras VII.5 a VII.9.

As soluções de Zn^{2+} preparadas com $CaCl_2$ 1M e complexadas com ditizona não apresentaram um espectro satisfatório devido a interferências, que podem ter a sua origem no precipitado branco, possivelmente de $CaCO_3$, que se formou ao adicionar o $KHCO_3$. Esta interferência também pode ser notada pela coloração do complexo formado, verde, diferente dos demais obtidos. Diversas tentativas tais como acerto de pH das soluções contendo $CaCl_2$ 1M e precipitação quantitativa do $CaCO_3$, foram feitas, sem sucesso, para eliminar a interferência.

Comparando-se os espectros das soluções eluídas com os das correspondentes soluções de referência, verifica-se que, tanto para as soluções de Co^{2+} como para as de Zn^{2+}, somente em um caso

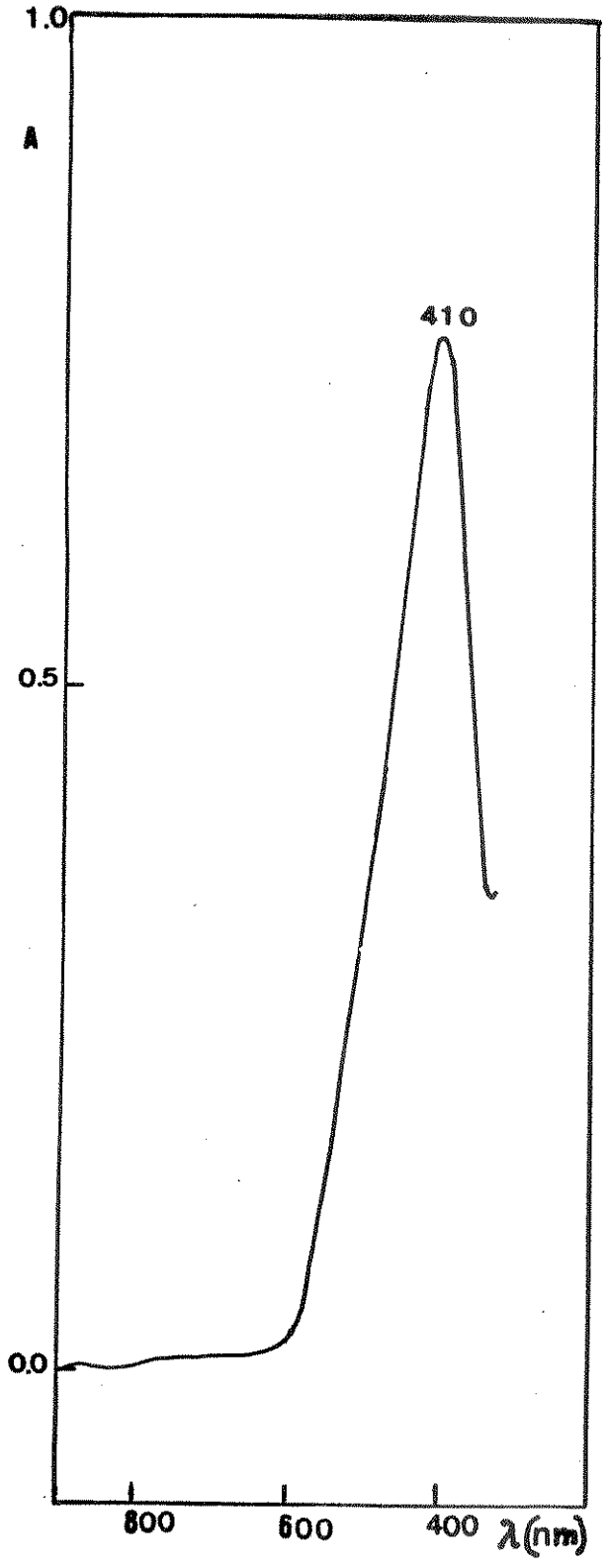


Figura VII.3 - Espectro Visível da Solução de $CoCl_2$ 10^{-2}M Complexada com α-Nitroso β-Naftol.

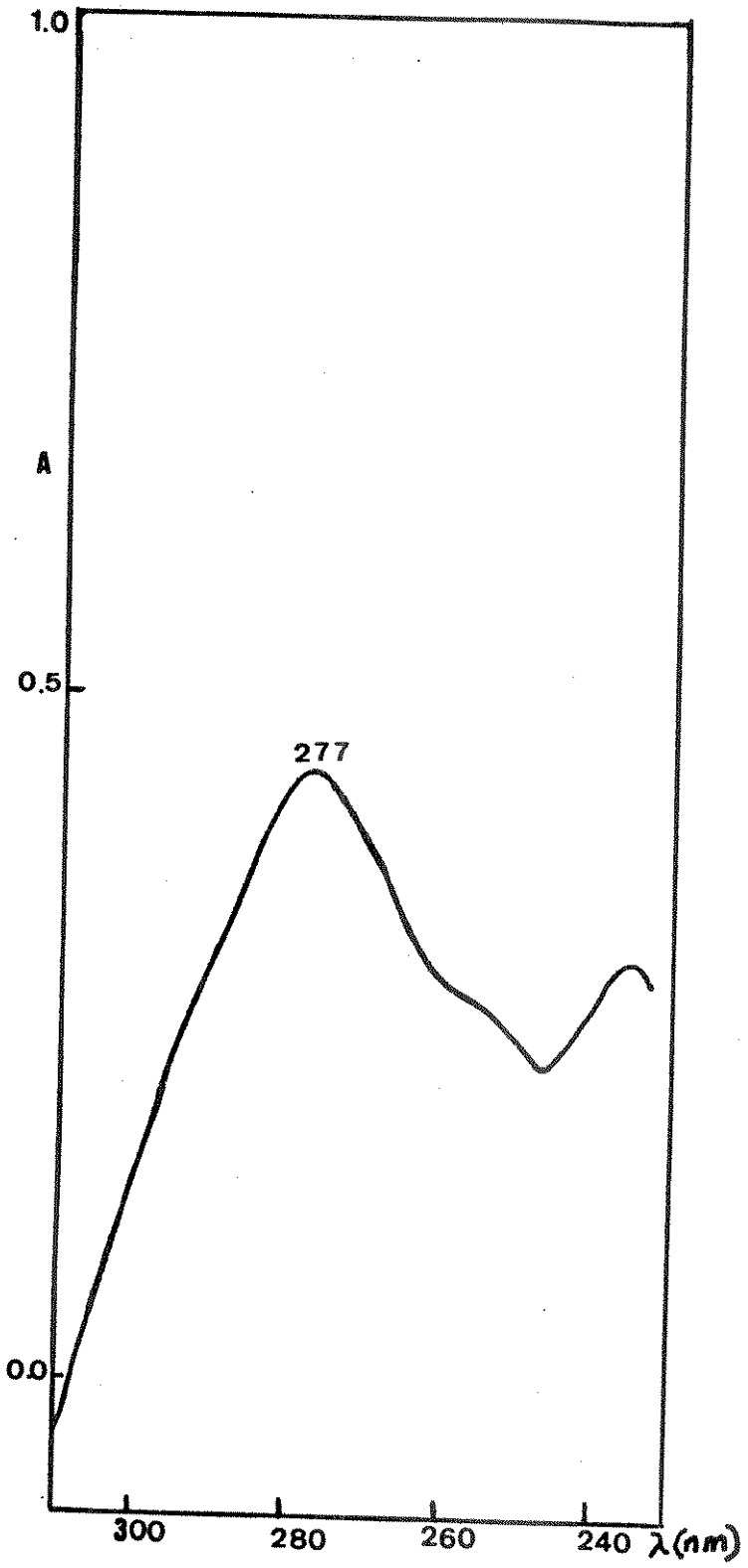


Figura VII.4 - Espectro Ultra-Violeta da Solução de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 10^{-2}M Complexada com Ditizona.

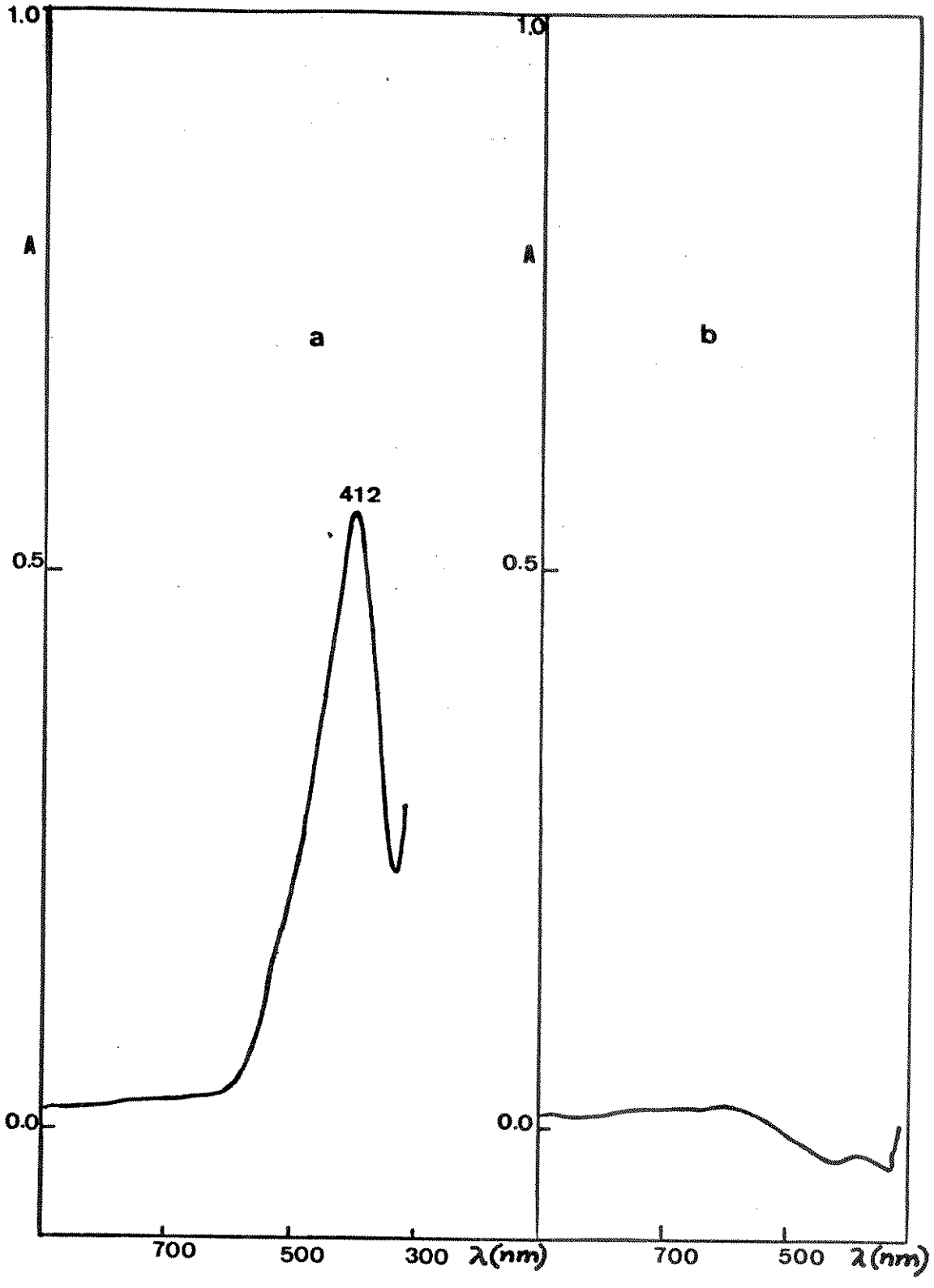


Figura VII.5 - Espectro Visível das Soluções:
a) Referência 1 (Co^{2+} + H_2O)
b) Resultante da Eluição do Co^{2+} com H_2O, em Coluna com Resina Catiônica AG50W-X8.
Ambas as Soluções Foram Complexadas com α-Nitroso β-Naftol.

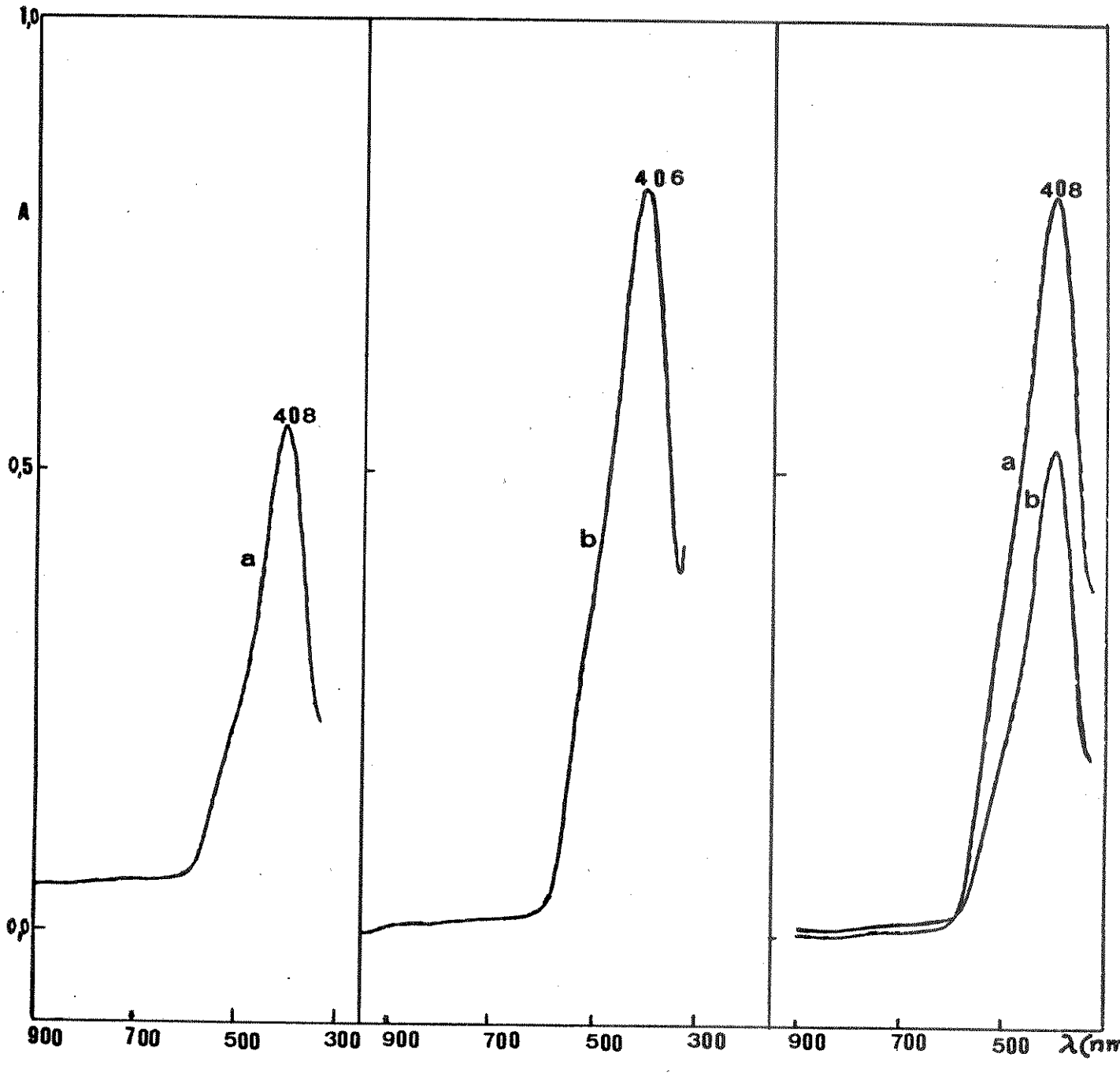


Figura VII.6 - Espectro Visível das Soluções:
a) Referência 2 (Co^{2+} + NaCl 1M)
b) Resultante da Eluição do Co^{2+} com NaCl 1M, em Coluna com Resina Catiônica AG50W-X8.
Ambas as Soluções Foram Complexadas com α-Nitroso β-Naftol.

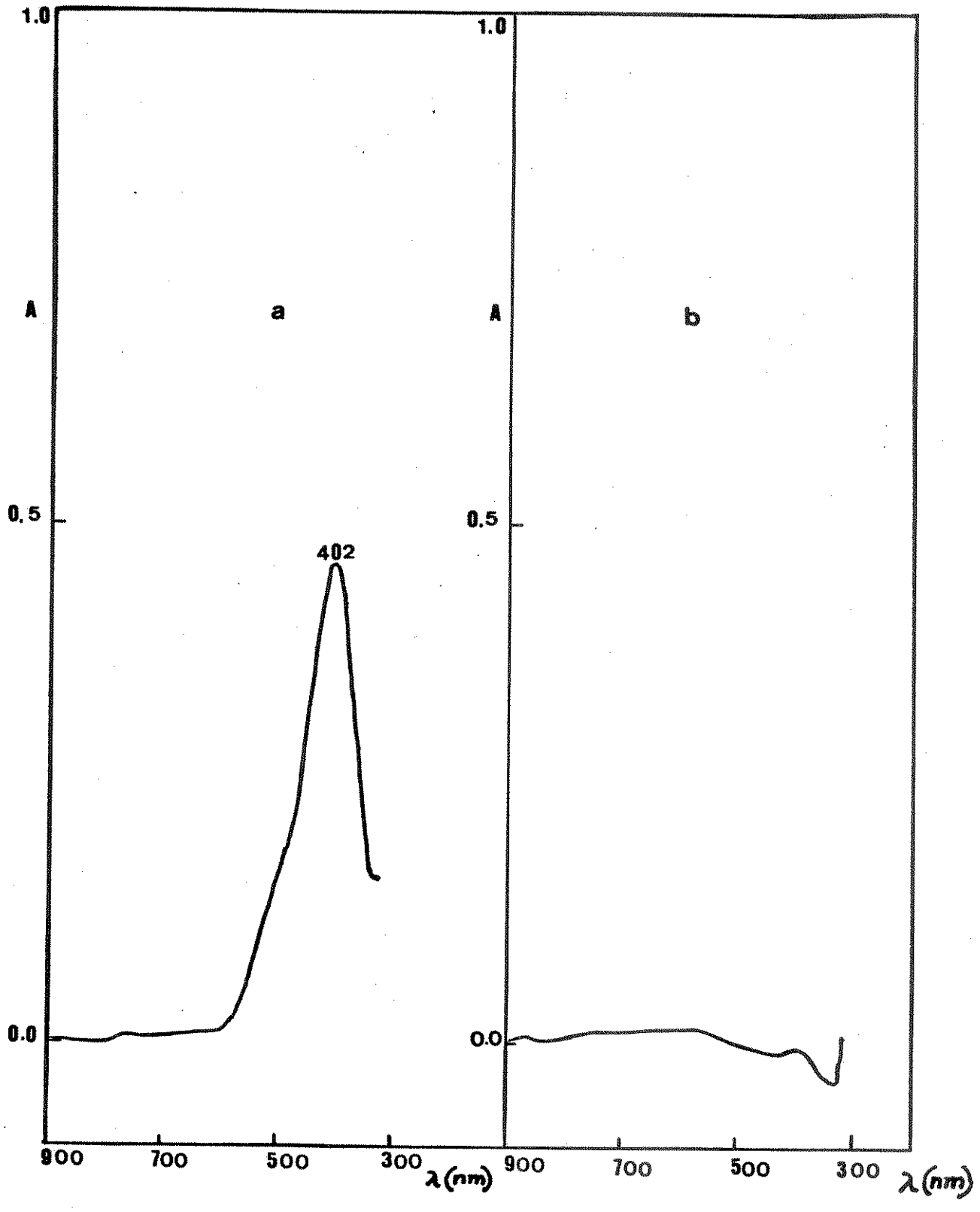


Figura VII.7 - Espectro Visível das Soluções :
a) Referência 3 (Co^{2+} + $CaCl_2$ 1M)
b) Resultante da Eluição do Co^{2+} com $CaCl_2$ 1M, em Coluna com Resina Catiônica AG50W-X8.
Ambas as Soluções Foram Complexadas com α-Nitroso β-Naftol.

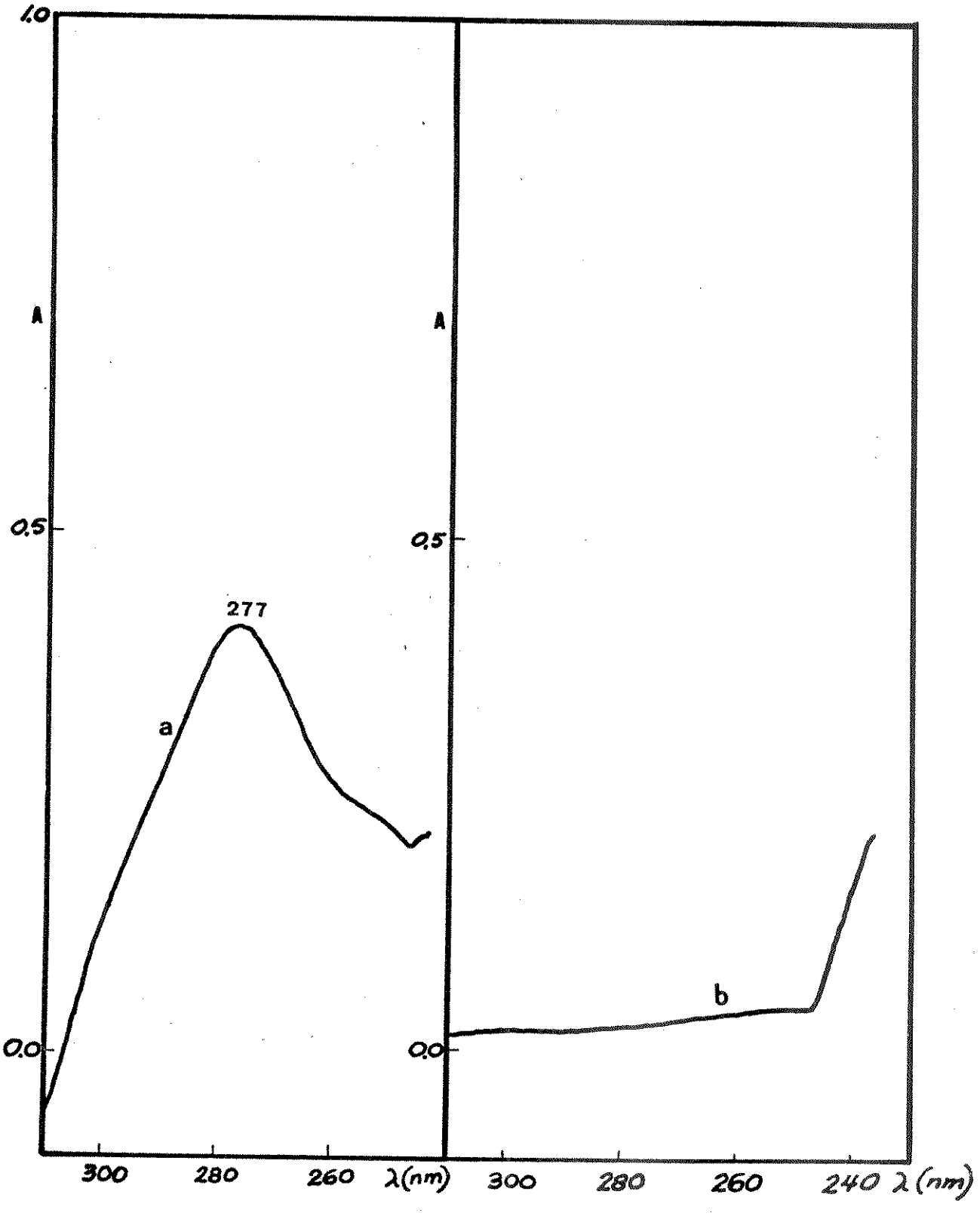


Figura VII.8 - Espectro Ultra-Violeta das Soluções:
a) Referência 1 (Zn^{2+} + H_2O)
b) Resultante da Eluição do Zn^{2+} com H_2O, em Coluna com Resina Catiônica AG50W-X8.
Ambas as Soluções Foram Complexadas com Ditizona.

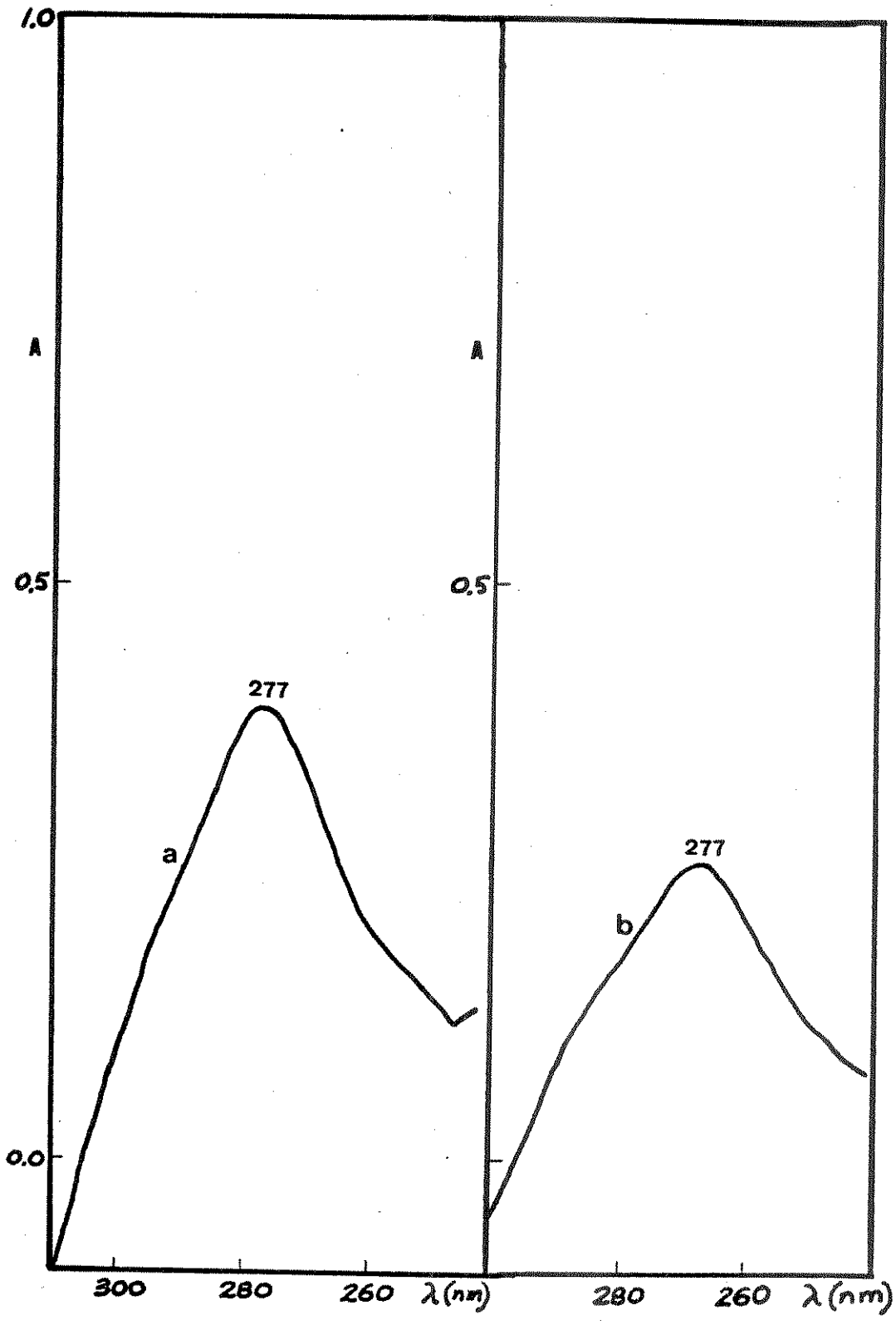


Figura VII.9 - Espectro Ultra-Violeta das Soluções:
a) Referência 2 (Zn^{2+} + NaCl 1M)
b) Resultante da Eluição do Zn^{2+} com NaCl 1M, em Coluna com Resina Catiônica AG50W-X8.
Ambas as Soluções foram Complexadas com Ditizona.

obtiveram-se ambos os espectros idênticos. Isto ocorreu nas figuras VII.6 e VII.9, onde os picos obtidos respectivamente para o Co^{2+} e Zn^{2+} são semelhantes aos picos das soluções eluídas com NaCl 1M. Como é possível verificar nas tabelas VII.6 à VII.9 e VII.15, é com este mesmo eluente que é eluída a maior parte da radioatividade existente nas soluções extraídas tanto da forma α como da β da CoPc ou ZnPc. Portanto, isto indica que a espécie eluída é o Co^{2+} ou Zn^{2+}.

Uma vez que não se conseguiu identificar por espectrofotometria a presença ou não de Zn^{2+} nas soluções eluídas com $CaCl_2$ 1M, tentou-se o método analítico da corrente de gás sulfídrico. Ele baseia-se na formação de um precipitado branco produzido pela reação de íons de Zn^{2+} com íons sulfeto (S^{2-}).

As soluções a serem analisadas por este método foram resultantes da eluição com H_2O, NaCl 1M e $CaCl_2$ 1M de 1 ml de $Zn(NO_3)_2.6H_2O$ 10^{-3}M, através de resina catiônica AG50W-X8. Os volumes adicionados de cada eluente estão na tabela VII.16. As soluções eluídas e as de referência foram usadas diretamente, sem a necessidade de complexação com ditizona.

Para aplicar este método, montou-se um sistema fechado, figura VII.10, constituído por dois tubos de ensaio, um tubo de vidro e duas rolhas de cortiça, devidamente perfuradas, sendo que uma delas tinha um corte. Em um dos tubos de ensaio colocou-se a solução a ser analisada e em outro parafina com enxofre. Aquecia-se este último tubo para que o H_2S fosse gerado. Ele chegava à solução de análise por meio do tubo de vidro. Se na solução existissem íons Zn^{2+}, formar-se-ia um precipitado branco de ZnS. Na tabela VII.16 estão os resultados obtidos.

Através dos dados contidos na tabela VII.16, novamente pode-se verificar que o Zn^{2+} é eluído com NaCl 1M. Como nas solu-

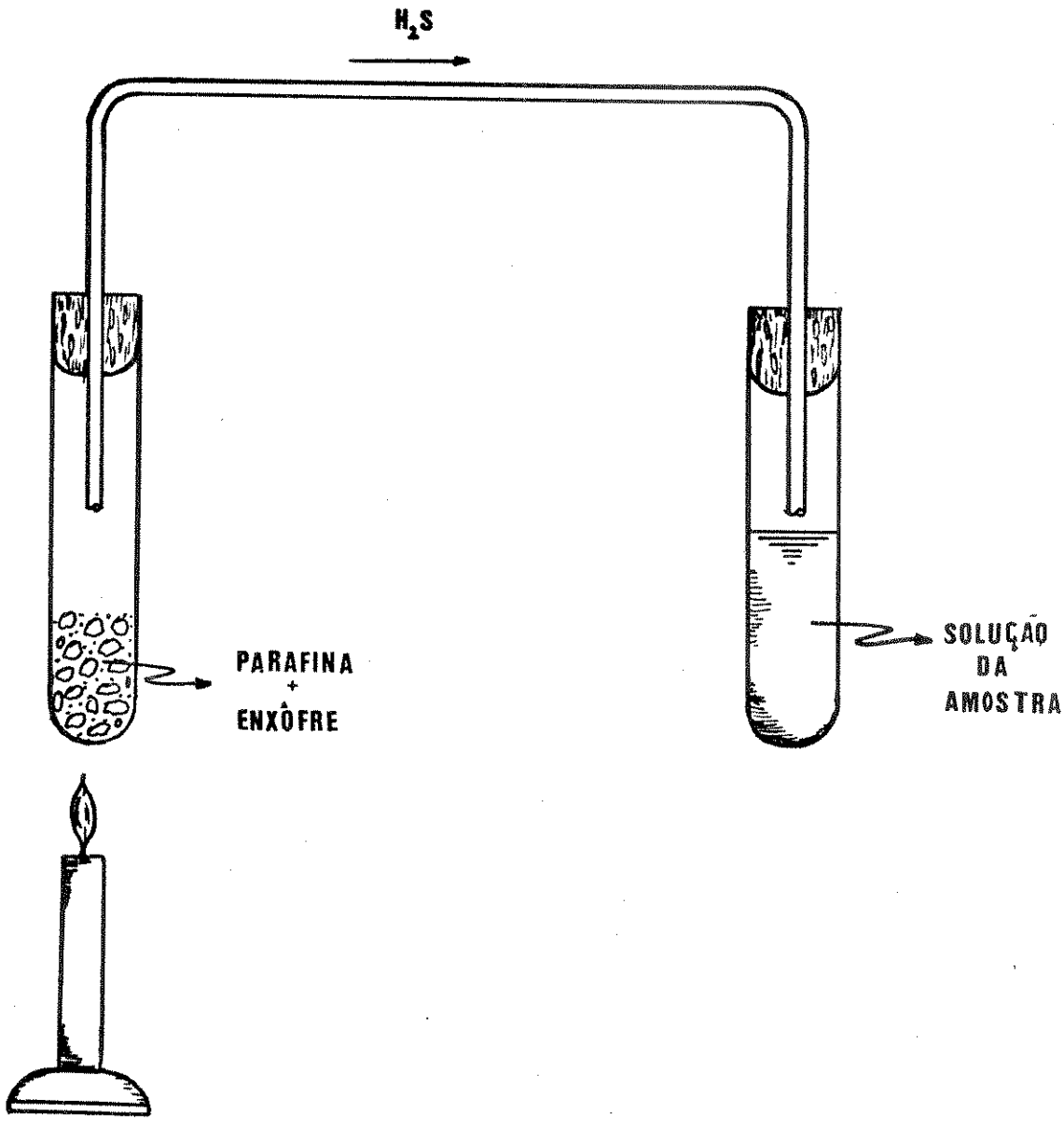


Figura VII.10 - Esquema do Sistema Fechado Para a Produção de H_2S.

Tabela VII.16 - Resultados das Análises pelo Método da Corrente de H_2S. Usando-se Amostras de $Zn(NO_3)_2$ 10^{-3} M.

Especificações das Soluções	Volume do Eluente (ml)	Resultado Após Passagem de H_2S
Referência 1 (Zn^{2+} + H_2O)	-	precipitação
Eluição 1 (Eluente H_2O)	-	não precipitação
Referência 2 (Zn^{2+} + NaCl 1M)	-	precipitação
Eluição 2a (Eluente NaCl 1M)	8	precipitação
Eluição 2b (Eluente NaCl 1M)	4	precipitação
Eluição 2c (Eluente NaCl 1M)	4	precipitação
Referência 3 (Zn^{2+} + $CaCl_2$ 1M)	-	precipitação
Eluição 3 (Eluente $CaCl_2$ 1M)	8	não precipitação

ções extraídas da α-ZnPc(a) e β-ZnPc(A), a maior parte da radioatividade é eluída com NaCl 1M, conclui-se que existe apenas uma expécie extraída de ambas as formas da ZnPc, e é o Zn^{2+}.

CAPÍTULO VIII - DISCUSSÃO

Algumas discussões deste trabalho já foram apresentadas nos Capítulos IV, V, VI, VII, nos quais se descreveram as experiências realizadas bem como os resultados obtidos. Em vista disso, serão discutidos neste capítulo apenas os tópicos que foram considerados de maior relevância no desenrolar desta tese.

A primeira grande dificuldade que se defrontou ao realizar-se a parte experimental deste trabalho foi a purificação da forma α das ftalocianinas metálicas. Na verdade, a literatura é omissa a este respeito e qualquer estudo mais detalhado sobre o assunto é de grande utilidade. Kiryukin e colaboradores (186) desenvolveram tentativas para encontrar um método de preparação de CuPc, H_2Pc e ftalocianina de vanádio (VOPc) em alto grau de pureza. Eles verificaram que a sublimação é o método mais efetivo para a purificação, uma vez que ela elimina grande parte das impurezas inorgânicas, identificadas como metais, seus sais e óxidos; e das impurezas orgânicas voláteis, compreendendo os produtos de decomposição da uréia, ftalonitrila e ftalimida. O método por eles desenvolvido não diz qual a forma obtida, e consiste nas seguintes etapas: tratamento químico com soluções quentes de NaOH e HCl, aquecimento em corrente de gás inerte e duas sublimações a vácuo. Porém, pelos conhecimentos adquiridos, sabe-se tratar da forma β. O método de Linstead e colaboradores (57,67) o mais usado nos trabalhos apresentados na literatura, foi repetido várias vezes neste trabalho, sem sucesso. Acredita-se que muitos trabalhos publicados a respeito da forma α da MPc, tenham sido feitos sem que ela estivesse totalmente pura. Diante deste fato, diversas tentativas foram aplicadas, a fim de que se desenvolvesse um método de purificação da forma α das ftalocianinas metálicas. Após muitas pesquisas, conseguiu-se um bom método, o qual se encontra esquematizado na figura IV.1. Neste estudo, verificou-se que de acordo com Assour (75) e Scanlon (64), deve-se usar como material de parti

da a β-MPc, pois sendo ela obtida através de sublimação, acredita-se que as impurezas que estariam ocluídas no cristal seriam separadas durante o processo de sublimação. Realmente, observou-se que durante a sublimação é liberada uma substância de cor amarela, solúvel em MeOH, cujo espectro no visível persiste no espectro da solução metanólica de cor verde, resultante da etapa final do tratamento de purificação, quando ainda se tinha o composto impuro (vide figuras IV.1 e IV.2). Uma vez que o refluxo final do método de purificação foi feito com metanol, pensou-se que a precipitação da MPc neste solvente misturado com gelo, poderia ajudar a remover impurezas existentes nos cristais, o que realmente ocorreu. O éter etílico, introduzido no processo de purificação, além de facilitar a filtração, também ajudou a eliminar impurezas. Um dos parâmetros indicativos da pureza é a solução incolor obtida após a filtração na última etapa do tratamento, refluxo em metanol. Como para a α-CoPc(b) obteve-se filtrado incolor e para a α-ZnPc(a) um filtrado levemente rosado, seguido de filtrado incolor, após um segundo refluxo, espera-se que estes compostos estejam relativamente puros. O seu grau de pureza pode ser constatado através da concordância entre valores teóricos e experimentais das análises elementares de tais compostos (vide tabela IV.3).

Também trabalhou-se com a α-CoPc(a) que, pela coloração verde do refluxo final com MeOH, e pelos maiores erros relativos encontrados na análise elementar, sabe-se não estar pura. Este composto foi usado para que, através de comparações com os resultados obtidos com a α-CoPc(b), fosse possível verificar a influência da pureza no processo de extração. Realmente, ela pode ser constatada nos mais baixos valores de retenção inicial obtidos para a α-CoPc(a), 4,2%, em comparação com a α-CoPc(b), 7,0%; nos discrepantes rendimentos conseguidos com os diversos métodos a que estes dois tipos de α-CoPc foram submetidas; na maior quanti-

dade de metal presente nas soluções extraídas da α-CoPc(a), tanto nas experiências onde se variou o pH do meio de extração como o tempo de refluxo (vide tabelas VI.5 - VI.9) e finalmente nos mais altos fatores de enriquecimento obtidos com a α-CoPc(b). Com base nestes resultados, pode-se concluir que a pureza da amostra é uma característica muito importante na obtenção de radionuclídeos com alto fator de enriquecimento.

Para que o processo de obtenção de radionuclídeos através de reações Szilard-Chalmers seja efetivo, é necessário que o fator de enriquecimento seja alto e a porcentagem de radionuclídeo extraído a máxima possível. Com a finalidade de conseguirem-se altos rendimentos de extração da forma α e β da CoPc e da ZnPc fez-se um extenso estudo variando-se o sistema de refluxo, além de muitos outros parâmetros, no intuito de selecionar as melhores condições para cada uma dessas ftalocianinas.

Os métodos mais empregados na literatura com a MPc são precipitação (34, 49, 124, 125, 146) e extração líquido-sólido (48, 124, 146 - 150). Usando-se a precipitação obtém-se os mais altos rendimentos de radionuclídeo extraído (vide tabela II.2). Entretanto, o método tem as desvantagens de apresentar problemas inerentes ao processo de dissolução total, tal como o uso de grandes volumes de solvente e o uso de solventes muito fortes como o H_2SO_4 concentrado, que pode provocar a decomposição da MPc, embora, segundo Berezin (65) algumas MPc não são apreciavelmente atacadas pelo H_2SO_4 concentrado. Por estas razões, preferiu-se utilizar um método que envolvesse um solvente mais moderado, onde o composto irradiado fosse levemente solúvel. Escolheu-se, de início, a extração líquido-sólido e adotou-se o método desenvolvido por Collins e colaboradores (50), no qual trata-se a MPc com uma mistura de solvente cristalizante e H_2O. A porcentagem de ^{60}Co extraído da α-CoPc(a), usando-se tanto uma mistura de CCl_4 e H_2O (25%),

bem como uma mistura de Ø-CH_3 e H_2O (26,3%), foi semelhante à de ^{64}Cu extraída da α-CuPc, com uma mistura de benzeno, água e butilamina, (27%) (50). Todavia, com a α-CoPc(b) (11,3% em CCl_4 e H_2O e 7,9% em Ø-CH_3 e H_2O) e com a α-ZnPc(a) (15,6% em CCl_4 e H_2O e 9,9% em Ø-CH_3 e H_2O), amostras de pureza maior, os rendimentos foram muito abaixo dos da literatura (vide tabela II.2, referência 50)

A fim de conseguir maiores porcentagens de extração tentaram-se três sistemas, vários meios de extração, e variaram-se o tempo e/ou a temperatura de refluxo. Após este estudo, conseguiu-se um método mais adequado, para extração da forma α das ftalocianinas metálicas. Ele consiste em refluxar, sob agitação, os cristais de α-CoPc(a) e α-CoPc(b) em solução aquosa de $HClO_4$ a pH=1,6, por 2 horas, e os cristais de α-ZnPc(a) a pH=1,0, por 1 hora. Como já havia sido observado por outros pesquisadores (48, 117, 124) constatou-se que o aquecimento da mistura de extração até a temperatura de refluxo é necessário para se ter um maior rendimento. Também verificou-se que o meio ácido aumenta a quantidade de radionuclídeo extraído, e isto concorda com os resultados da literatura (vide tabela II.2). Portanto, o método de extração líquido-sólido aqui proposto, além de resultar em maiores rendimentos, ~75% para a α-CoPc e 78% para a α-ZnPc, faz uso de solução aquosa de $HClO_4$ a pH=1,6 e 1,0, com molaridades de respectivamente 0,0211M e 0,0694M, que são mais fracas que o solvente H_2SO_4 concentrado ou 1M ou 2M, como foi geralmente usado na literatura (vide tabela II.2). Comparando-se os fatores de enriquecimento obtidos para a α-CoPc e α-ZnPc através do método de extração líquido-sólido, (vide tabelas VI.5-VI.10) com alguns dados da literatura, com exceção da precipitação (vide tabela II.2), nota-se que para a α-CoPc(a), os valores obtidos neste trabalho são da mesma ordem que os apresentados na literatura (48), exceto quando eles

usaram refluxo de 1 hora em H_2SO_4 2N. Contudo, usando-se a α-CoPc(b), conseguiu-se maior fator de enriquecimento. Para a α-ZnPc(a), observa-se que, excetuando-se a extração de 2 horas em xileno, solução amoniacal e piridina, o enriquecimento obtido com o método adotado aqui, deu maior rendimento, mostrando-se muito eficiente.

Por outro lado, a forma β das metaloftalocianinas é a mais estável quimicamente e também mais fácil de ser preparada em alto nível de pureza. Entretanto, a sua extração, tanto em solventes orgânicos como em solventes ácidos ou H_2O, não mostrou qualquer sucesso (vide tabelas V.2, V.3, V.9, V.13). Por este motivo, desenvolveu-se um método de extração, que consiste em triturar a MPc com um composto auxiliar, na presença ou não de solvente cristalizante, CCl_4, por tempo determinado, seguido de extração sob refluxo, ou de lavagens sucessivas com um solvente até remover, se possível, o composto auxiliar. Após diversos estudos, variando-se o tempo de trituração, o composto auxiliar e o uso de refluxo ou lavagens sucessivas, verificou-se que a dissolução do composto auxiliar resultou em maiores porcentagens de radionuclídeo extraído que o refluxo (vide tabela V.26) e que 20 minutos é o tempo ideal de trituração. A trituração com sacarose forneceu os mais altos rendimentos (vide tabela V.29, 73,6% para a β-CoPc(A) e 73,8% para a β-ZnPc(A). Este método também foi aplicado à forma α da CoPc e da ZnPc e, também com esta modificação cristalina, ele mostrou ser bastante eficiente, uma vez que forneceu maiores rendimentos, (vide tabelas V.29, 86,6% para a α-CoPc(a) e 83,9% para a α-ZnPc(a)). Como pode ser visto na tabela VIII.1,o método da trituração, quando comparado ao método da extração líquido-sólido em meio aquoso de $HClO_4$, apresentou maiores rendimentos, tanto para a CoPc como para ZnPc, em ambas as formas α e β. Também, comparando-se este método da trituração com aos da literatura, excetuando o método da precipitação (vide tabela II.2),verifica-se que ele resultou

Tabela VIII.1 - Comparação dos Rendimentos e Fatores de Enriquecimento dos Radionuclídeos ^{60}Co e ^{65}Zn Obtidos Através dos Métodos Desenvolvidos Neste Trabalho.

Ftalocianina Metálica	Método de Extração	Rendimento (%)	Fator de Enriquecimento
α-CoPc(a)	Refluxo (2 h) em $HClO_4$ a pH=1,6	75,5[b]	38,9[a]
	Trituração com sacarose (20 min)		
	Dissolução em H_2O	86,6	171,7
α-CoPc(b)	Refluxo (2 h) em $HClO_4$ a pH=1,6	74,2[b]	181,7
β-CoPc(A)	Refluxo (2 h) em $HClO_4$ a pH=1,6	10,9[a]	-
	Trituração com sacarose (20 min)		
	Dissolução em H_2O	73,6[a]	>147,1
α-ZnPc(A)	Refluxo (1 h) em $HClO_4$ a pH=1,0	78,4	138,6
	Trituração com sacarose (20 min)		
	Dissolução em H_2O	83,9	91,4
β-ZnPc(A)	Trituração com sacarose (20 min)		
	Dissolução em H_2O	73,8[c]	59,2

a) média de duas determinações

b) média de três determinações

c) média de quatro determinações.

em maiores rendimentos, sendo o único que extraiu radionuclídeos da forma β. Além disso, este método de trituração é simples e econômico, pois com exceção da MPc, faz uso de compostos e solventes acessíveis a qualquer laboratório de pesquisa, por menor poder aquisitivo que possuam. Também requer poucos equipamentos, relativamente simples. A única desvantagem que este método apresentou, e que pode ser eliminada, foi a filtração. Usaram-se nestas experiências filtrações à vácuo demasiadamente lentas, chegando a levar 24 horas, com o sistema esquematizado na figura V.19 e com filtros de pequenissima porosidade, para impedir perdas da MPc. O uso de um melhor sistema de extração, com um conjunto de filtros de porosidade decrescente e uma melhor bomba de vácuo, não disponíveis durante o trabalho, podem eliminar este problema.

A importância do método desenvolvido torna-se ainda mais acentuada ao analisarem-se as quantidades de metais nas soluções extraídas e os fatores de enriquecimento obtidos, e compará-los com os valores usando-se o método de extração líquido-sólido. Observa-se que a desmetalização provocada pelo método da trituração é geralmente menor que a do método de extração líquido-sólido(compare tabelas VI.5-VI.7 com VI.12 e VI.10, VI.11 com VI.13). Os fatores de enriquecimento obtidos com o método da trituração com sacarose, em comparação com a extração líquido-sólido, são maiores para a α-CoPc(a), enquanto que para a α-ZnPc(a) são menores.

A lavagem com $HClO_4$ de uma mistura triturada de β-ZnPc(A) e sacarose (77,9% de ^{65}Zn extraído) deu resultado um pouco maior que o obtido quando se usou H_2O (73,8% de ^{65}Zn extraído). Entretanto preferiu-se usar, sempre que possível, a H_2O como solvente, porque além de ser de menor custo, mais facilmente disponível e dar altos rendimentos com a forma α, ela torna mais simples o futuro uso do radionuclídeo.

O método da trituração, além de aumentar a quantidade

de radionuclídeo extraído, aumenta, de um modo geral, a quantidade de espécie pai, pois através dos dados da tabela V.31, observa-se que com exceção da β-ZnPc(A), as retenções após aplicação do método da trituração são maiores. Uma possível explicação é que a trituração gera um pequeno rearranjo cristalino e, consequentemente, alguns átomos de recuo se deslocam, podendo causar a substituição direta em uma molécula contendo um metal não radioativo.Os átomos de recuo, que permanecem em posições favoráveis para combinarem-se com fragmentos moleculares, regeneram o composto pai durante a trituração ou no ato da dissolução. Uma explicação alternativa foi dada por Patil e Nalawade (18), num estudo cinético detalhado do recozimento isotérmico de nitrato de bário irradiado com raios γ. Eles verificaram que,também neste caso, a trituração aumenta a velocidade de recozimento. Segundo eles, este aumento ocorre pois, como já é conhecido, o ato da trituração gera vacâncias e interstícios, produzindo assim um aumento no número de defeitos presentes no cristal. A introdução destes defeitos causa uma força local, resultando em um abaixamento da barreira de energia potencial para o processo de difusão, responsável pela recuperação direta do composto pai, mesmo à temperatura ambiente.

Embora o rendimento seja importante sob o ponto de vista prático, o fator de enriquecimento deve ser alto para que o processo de obtenção de radionuclídeos seja eficiente. Segundo Payne e colaboradores (48), embora as ftalocianinas metálicas tenham alta estabilidade química, os métodos de extração, em todos os casos, produzem uma pequena decomposição que, em vista das pequenas massas dos radioisótopos puros, representam uma significativa diluição com os isótopos estáveis. Contudo, isto é desprezível comparado à decomposição causada pelas irradiações longas, necessárias para a produção de radionuclídeos de meia-vida longa, tais como ^{60}Co e ^{65}Zn. Para radioisótopos de meias-vidas curtas, tais

como ^{64}Cu e ^{72}Ga, apenas tempos curtos de irradiação são requeridos, resultando numa menor decomposição. Em vista disso, comparando-se os dados obtidos para o ^{60}Co e ^{65}Zn (vide tabela VIII.1) com os de ^{64}Cu e ^{72}Ga (tabela II.2), verifica-se que o fator de enriquecimento destes radionuclídeos de meia-vida curta é bem maior que os de meia-vida longa. Concordamos com Payne e colaboradores (48), no que diz respeito ao processo Szilard-Chalmers em MPc não ser tão adequado para obtenção de radionuclídeos a partir da CoPc e ZnPc, uma vez que os radionuclídeos produzidos têm meias-vidas longas e requerem tempos de irradiação relativamente grandes, para adquirirem atividade adequada para se trabalhar. Este processo é mais vantajoso para as metaloftalocianinas que produzem radionuclídeos de meia-vida curta.

As análises das soluções extraídas da α-CoPc(a), α-CoPc(b), β-CoPc(A), α-ZnPc(a) e β-ZnPc(A), feitas por Cromatografia de Troca Iônica seguidas de detecção Ultra-Violeta ou Visível, mostraram que espécies aniônicas não são extraídas destas soluções e que apenas espécies catiônicas, as quais foram identificadas como sendo o Co^{2+} e Zn^{2+}, são extraídas respectivamente da CoPc e ZnPc, nas duas formas polimórficas, em ambos os casos. Estes resultados concordam com os obtidos por Shankar (40) e Venkateswarlu (42), que verificaram que quando complexos de cobalto no estado sólido são bombardeados com nêutrons em um reator, e subsequentemente analisados por métodos químicos usuais, tais como troca iônica, extração com solvente e eletroforese de papel, a maior parte da radioatividade é produzida pelo Co^{2+} ou por espécies que produzem o Co^{2+} durante o processo de dissolução e separação.

Relativamente poucos estudos foram feitos até hoje a respeito da obtenção de radionuclídeos a partir da MPc, usando-se a técnica de extração líquido-sólido. Entre os poucos artigos publicados a este respeito apenas Collins e colaboradores deram uma

possível explicação para o mecanismo de extração. Eles obtiveram rendimentos razoáveis e fatores de enriquecimento elevados de ^{64}Cu e ^{65}Zn ao aquecerem, respectivamente, a α-CuPc e a α-ZnPc em um solvente orgânico cristalizante. Os átomos radioativos foram transferidos para a solução aquosa através de uma extração simultânea, ou subsequente ao aquecimento. Uma vez que uma fração desprezível do alvo irradiado é solúvel no solvente cristalizante, o mecanismo de extração foi sugerido (50) como sendo uma consequência direta da transformação de fase α → β, que ocorre nestes solventes.

Todavia, um estudo posterior feito por Collins e colaboradores (150) mostrou que a cinética do processo de extração é inconsistente com este mecanismo, uma vez que se verificou que a velocidade de extração do ^{64}Cu da α-CuPc irradiada, usando a n-butilamina como solvente de cristalização, é muito mais rápida que a transformação α → β, no mesmo solvente. Esta informação, além do fato de que, para algumas ftalocianinas metálicas bons rendimentos de extração serem obtidos na ausência de solventes orgânicos que promovem a transição de fase, indicam que a liberação do radionuclídeo na solução extratante não é um resultado da transição de fase.

A extração de radiometal foi interpretada (150) como sendo devida ao crescimento da fase α (81, 88), antes do aparecimento da fase β. Assim, a redistribuição das moléculas ocorre à medida que cristais pequenos dissolvem-se para produzir cristais maiores, o que é referido algumas vezes como amadurecimento Ostwald (87). Durante este processo, pode ocorrer a rejeição e, subsequentemente a liberação dos átomos de recuo na solução extratante. Contudo, foi verificado mais tarde, por Jardim e colaboradores (187), que o aquecimento em CCl_4 dos cristais de β-MPc, finamente divididos, resultou em baixíssimas porcentagens de radionuclídeo extraído. Isto significa que os pequenos cristais β não sofreram crescimento

adequado, no período em que os mesmos permaneceram no solvente de cristalização. Portanto, o mecanismo proposto (150), que se baseia no amadurecimento Ostwald, não é correto.

Outro mecanismo possível, também proposto por Collins e colaboradores (150), baseia-se na inserção das moléculas do solvente dentro da matriz do cristal, podendo formar um complexo em estado sólido (82, 188), gerando assim uma reorganização estrutural que pode facilitar a extração do radiometal a partir do novo retículo ftalocianina-solvente. Este mecanismo não implica em crescimento dos cristais, porém requer a formação de uma quantidade considerável de uma nova fase CuPc-solvente-complexo.

Durante o desenvolvimento deste trabalho, várias experiências de extração foram realizadas na tentativa de se elucidar o mecanismo de extração. Verificou-se que a extração não é causada pela formação de complexos do tipo $[M^{+n}(NH_3)_x]^{n-x}$ ou $[M^{+n}Cl_x]^{n-x}$ ou $[M^{+n}(EDTA)]^{+n}$, pois as quantidades de radionuclídeo extraído com estes solventes, contendo NH_4OH, HCl ou EDTA, os quais formam complexo com o metal, foram menores que as obtidas com outros tipos de solventes.

A proposição de um mecanismo que elucide o processo de extração em ftalocianinas metálicas é realmente uma tarefa dificílima, visto que ainda não se têm informações suficientes que garantam um bom grau de confiança nas proposições feitas. Contudo, considerando-se alguns dados disponíveis na literatura e os resultados apresentados neste trabalho, podem-se sugerir algumas hipóteses razoáveis.

Possivelmente, o mecanismo de extração está baseado em uma propriedade das ftalocianinas metálicas, que é a estrutura cristalina. Assim sendo, propomos que a extração ocorra devido à penetração do solvente no interior da rede cristalina, com consequente arraste dos átomos de recuo, principalmente daqueles que

estão situados ao longo dos canais paralelos ao eixo de empacotamento das ftalocianinas metálicas (vide figuras II.3 e II.4). Esta proposição pode explicar os maiores rendimentos obtidos para a forma α em relação à β e o aumento de extração com o uso do meio ácido.

Considerando-se a distância entre moléculas planares, ao longo do eixo b, verifica-se que ela é de 3,77Å (108) para a α-CoPc é de 4,77Å (100,106,107) para a β-CoPc e de 3,82Å (110) ou 3,78Å (88) para a α-ZnPc e de 4,85Å (109,110) ou 4,87Å (75, 101) ou 4,72Å (10) para a β-ZnPc. Portanto, a distância entre moléculas planares é maior para a forma β que para a α,tanto para a CoPc como para a ZnPc. Comparando-se as distâncias intermoleculares com o tamanho dos átomos de cobalto e zinco, que possuem raio atômico de respectivamente 1,26Å (122) e 1,31Å (10,122) pode-se admitir, de acordo com Yoshihara e Ebihara (115), que a população dos átomos de recuo de Co e Zn nas posições intermoleculares são menores nos cristais α que nos cristais β, ou seja, é mais difícil para o radiocobalto e radiozinco penetrarem nas posições entre moléculas planares da MPc nos cristais α que nos cristais β. Portanto, os átomos de recuo nos cristais α, provavelmente ficam mais concentradas nos canais da MPc, sendo mais facilmente extraídos pelo solvente que nos cristais β. Isto é uma possível explicação para as grandes diferenças nos rendimentos obtidos com as formas α e β.

Outra possibilidade que reforça e complementa a proposição acima, e também explica as diferenças observadas com as formas α e β é que, segundo Yoshihara e Ebihara (115), a energia molecular de ligação dos cristais β é maior que dos cristais α por (2,46 kcal/mol). Assim, forças reticulares mais fortes podem ser produzidas na vizinhança dos átomos de recuo nos cristais β que nos cristais α. Além disso, devido à diferença de orientação do

polimorfismo α e β da MPc com respeito ao eixo cristalográfico, observa-se que na fase β existem átomos de nitrogênio de moléculas vizinhas presentes em posições octaédricas, isto é, acima e abaixo do átomo metálico (vide figura II.4). Isto sugere, segundo Srivastava (112), uma maior contribuição orbital, por parte dos cristais β, devida à interação do metal com os nitrogênios axiais. Nos cristais β, os átomos de recuo situados nas posições intermoleculares talvez possam sentir forças de atração mais fortes que as exercidas nos cristais α e, consequentemente, têm menor probabilidade de serem extraídos pelo solvente, uma vez que os átomos de recuo estão possivelmente mais concentrados nas posições intermoleculares. Isto explicaria os baixíssimos rendimentos de radionuclídeos extraídos da forma β.

A maior extração obtida em meio ácido em relação à outros solventes, tais como H_2O, CCl_4 ou Ø-CH_3, pode ser devido ao fato de que o $HClO_4$, sendo um ácido mais forte, é capaz de anular algumas forças de ligação exercidas sobre os átomos de recuo, os quais se tornariam livres e possíveis de serem extraídos. Esta idéia é consistente com o fato da energia de ligação intermolecular se originar de forças de Van der Waals (75), que, como sabemos são fracas.

A experiência descrita no Capítulo V, na secção 2.5.4, na qual elevou-se a temperatura de extração da MPc de 5 em 5°C, em intervalos de tempos iguais, a partir de 30°C até 100°C, mostrou que, com exceção do primeiro intervalo, há um aumento linear da porcentagem de radionuclídeo extraído, com a temperatura. Isto implica em que o mecanismo de extração ocorre em etapas e apoia o mecanismo por nós proposto, pois aumentando-se a temperatura, aumenta-se a mobilidade das espécies de recuo. Com isto, provavelmente torna-se mais fácil para o solvente penetrar no interior do retículo cristalino e extrair o radionuclídeo.

As explicações acima descritas seriam aplicadas para justificar o mecanismo de extração líquido-sólido. Entretanto, o mecanismo para a extração,que envolve a trituração da MPc com composto auxiliar, também se relaciona com a estrutura cristalina. Sendo este método o único que produziu extração da forma β, e considerando-se que a população dos átomos de recuo e as forças de ligações moleculares nas intercamadas das ftalocianinas metálicas são maiores para a forma β que para a α, pensou-se que a trituração, além de causar mudanças no tamanho das partículas e gerar vacâncias e interstícios, provoca uma reorganização estrutural nos cristais da MPc. Durante este processo, os átomos de recuo que estivessem nas posições intermoleculares seriam liberados. Estes átomos de recuo ficariam adsorvidos na superfície do composto auxiliar e seriam facilmente eliminados ao ser usado um solvente que solubilizasse o composto auxiliar.

A idéia da reorganização cristalina encontra apoio nos trabalhos de Bansho e colaboradores (189), que verificaram que geralmente a β-CuPc transforma-se em α-CuPc quando submetida à trituração e que a α-CuPc pode ser transformada parcialmente em β-CuPc por absorção da energia de trituração. Também tem o apoio dos trabalhos de Kawashima e colaboradores (84) que verificaram que a transformação α → β é acelerada pela presença de óxidos metálicos,tais como alumina, magnésia e óxido de zinco, quando a α-CuPc é deixada em solvente cristalizante. Eles observaram que a velocidade de transformação aumenta na ordem alumina > magnésia > óxido de zinco. A área específica destes óxidos aumenta também nesta ordem e foi verificado um efeito notável de aceleração de formação de β-CuPc com alumina, que possui área bem maior que os outros óxidos. Uma vez que se considera que o núcleo de cristal de β-CuPc, formado no solvente cristalizante, é adsorvido na superfície da alumina, consequentemente a velocidade de transforma

ção depende da área superficial específica dos óxidos.

A hipótese de adsorção da MPc na superfície do composto auxiliar de trituração é apoiada pelo trabalho de Kawashima e Meguro (190) que verificaram que a transição calcita-argonita não ocorre quando o carbonato de cálcio (calcita) é triturado com a α-CuPc. Isto acontece, porque a α-CuPc é adsorvida na superfície do $CaCO_3$ e provoca deslizamento ao triturar o $CaCO_3$.

Com base nos trabalhos citados acima, imaginou-se que, na trituração, os átomos de recuo liberados seriam adsorvidos no composto auxiliar e como uma consequência disto, quanto maior a área do composto, maior o rendimento de extração. Tentou-se fazer medidas de área de superfície específica, usando-se o método B.E.T. (191), a partir de adsorção de gás nitrogênio à temperatura do N_2 líquido. Conseguiu-se medir a área superficial da alumina, que é de 206 m^2/g. Os demais compostos, sacarose, NH_4OH, NaOH têm áreas superficiais muito pequenas, de modo que suas medidas não foram possíveis por estarem abaixo do limite de detecção do aparelho. Entretanto uma análise grosseira ao microscópio mostrou que a ordem crescente de área de superfície destes compostos é alumina > NH_4Cl > NaCl > sacarose. Analisando-se a tabela VIII.2, verifica-se que, excetuando-se a trituração feita com sacarose e com β-CoPc(A) e NH_4Cl, a porcentagem de radionuclídeo aumenta na mesma ordem, tanto para a α e β-CoPc como para a α e β-ZnPc. O notável aumento obtido com sacarose talvez se deva a um possível maior poder de trituração e maior facilidade em provocar quebras de ligação, contribuindo assim para a reorganização estrutural.

Possivelmente, o CCl_4 presente na trituração da MPc com o composto auxiliar, em vez de impedir a transformação α → β, como previsto na literatura (63), sendo um solvente cristalizante, poderia acelerar esta transformação, uma vez que ele aumenta ligeiramente o rendimento de extração.

Tabela VIII.2 - Porcentagem de Radionuclídeo Extraído das Ftalocianinas Metálicas pelo Método da Trituração Acoplado a Dissolução.

Composto Auxiliar \ Ftalocianina Metálica	Porcentagem Extraída (%)			
	α-CoPc(a)	β-CoPc(A)	α-ZnPc(a)	β-ZnPc(A)
Alumina Neutra	-	-	88,1	71,6
NH_4OH	79,2	40,6	60,7[a]	66,1[a]
NaOH	78,7	52,7[a]	59,9[a]	57,2
Sacarose	86,6	73,6[a]	83,9	73,8[b]

a) média de duas determinações

b) média de quatro determinações

Todos os esforços feitos durante a realização deste trabalho tiveram um grande êxito, uma vez que se conseguiu desenvolver um método de extração de radionuclídeos que permite obter altos rendimentos de ambas as formas cristalinas das MPc. Também foi possível propor um mecanismo razoável para o processo de extração.

Espera-se que a contribuição dada por este trabalho tenha sido extremamente valiosa, pois, além de ter possibilitado uma ampliação dos conhecimentos do processo de extração dos radionuclídeos, abriu novos horizontes para diversos tipos de pesquisas neste campo. Entre elas, pode-se citar a trituração com outros tipos de monossacarídeos, bem como um estudo do método da trituração acoplado a medidas de áreas superficiais específicas dos compostos envolvidos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti e E. Segrê "Artificial Radioactivity Produced by Neutron Bombardment", Proc. Roy. Soc. (London) A146, 483 (1934).

2. L. Szilard e T.A. Chalmers, "Chemical Separation of the Radioactive Element from its Bombarded Isotope in the Fermi Effect", Nature 134, 462 (1934).

3. E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti e E. Segrê, "Artificial Radioactivity Produced by Neutron Bombardment II", Proc. Roy. Soc. (London) A149, 522 (1935).

4. G. Harbottle e M. Hillman, "Szilard-Chalmer Processes for Isotope Production" em "Radioisotope Production and Quality Control", I.A.E.A., Vienna, 1971, p. 617.

5. G. Harbottle e N. Sutin "The Szilard-Chalmers Reaction in Solids" em "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol. I, H.J. Emeléus e A.G. Sharpe, ed., Academic Press, New York, 1959, p. 267.

6. G. Stöcklin, "Chimie des Atomes Chauds. Réactions Chimiques Consécutives Aux Transformations Nucléaires", traduzido por J. Vernois e R. Muxart, Masson et C^{ie}, Paris, 1972.

7. K. S. Venkateswarlu e V. Ramshesh, "Chemical Consequences of Nuclear Transformations in Solids", Indian J. Chem. Educ. 1 (1972).

8. An. N. Nesmeyanov, "Radiochemistry", traduzido por Artavaz Beknazarov, Mir Publishers, Moscow, 1974.

9. C. H. Collins, F. M. Lanças, J. C. de Andrade e K. E. Collins, "Consequências Químicas das Transformações Nucleares, Parte I", Quim. Nova 2,4 (1979).

10. D. J. Apers e P. C. Capron, "Chemical Consequences of Nuclear Recoil in Solids: Isotopic, Steric and Annealing Effects in Cobalt, Copper and Zinc Phthalocyanines" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. I, I.A.E.A., Vienna, 1961, p. 429.

1. E. Fermi, E. Amaldi, O. D'Agostino, F. Rasetti e E. Segrẽ "Artificial Radioactivity Produced by Neutron Bombardment", Proc. Roy. Soc. (London) A146, 483 (1934).

2. L. Szilard e T.A. Chalmers, "Chemical Separation of the Radioactive Element from its Bombarded Isotope in the Fermi Effect", Nature 134, 462 (1934).

3. E. Amaldi, O. D'Agostino, E. Fermi, B. Pontecorvo, F. Rasetti e E. Segrẽ, "Artificial Radioactivity Produced by Neutron Bombardment II", Proc. Roy. Soc. (London) A149, 522 (1935).

4. G. Harbottle e M. Hillman, "Szilard-Chalmer Processes for Isotope Production" em "Radioisotope Production and Quality Control", I.A.E.A., Vienna, 1971, p. 617.

5. G. Harbottle e N. Sutin "The Szilard-Chalmers Reaction in Solids" em "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol. I, H.J. Emelẽus e A.G. Sharpe, ed., Academic Press, New York, 1959, p. 267.

6. G. Stöcklin, "Chimie des Atomes Chauds. Rẽactions Chimiques Consécutives Aux Transformations Nucléaires", traduzido por J. Vernois e R. Muxart, Masson et C^{ie}, Paris, 1972.

7. K. S. Venkateswarlu e V. Ramshesh, "Chemical Consequences of Nuclear Transformations in Solids", Indian J. Chem. Educ. 1 (1972).

8. An. N. Nesmeyanov, "Radiochemistry", traduzido por Artavaz Beknazarov, Mir Publishers, Moscow, 1974.

9. C. H. Collins, F. M. Lanças, J. C. de Andrade e K. E. Collins, "Consequências Químicas das Transformações Nucleares, Parte I", Quim. Nova 2,4 (1979).

10. D. J. Apers e P. C. Capron, "Chemical Consequences of Nuclear Recoil in Solids: Isotopic, Steric and Annealing Effects in Cobalt, Copper and Zinc Phthalocyanines" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. I, I.A.E.A., Vienna, 1961, p. 429.

11. H. C. Schweinler, "Distribution in Kinetic Energy of Daughter Nuclei" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations" , vol. I, I.A.E.A., Vienna, 1961, p. 63.

12. B. Mahieu, D.J. Apers e P.C. Capron, "Les Conséquences Chimiques des Réactions Nucléaires Induites par Neutrons Lents, 1a. Parte. Le Recul du Noyau", Rev. Quest. Sci. 143 , 223 (1972).

13. A. L. P. Valente, "Estudo, por Eletroforese, do Comportamento das Espécies de Recuo e Dopagem no $K_3|Co(CN)_6|$" Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.

14. N. B. Hannay, "Solid State Chemistry", Prentice-Hall, Englewood Cliffs, 1967, p. 42-60.

15. B. Mahieu, D.J. Apers e P.C. Capron, "Les Conséquences Chimiques des Réactions Nucléaires Induites par Neutrons Lents, 2a. parte.Les Réactions de Recombinaison", Rev. Quest. Sci. 143, 335 (1972).

16. A. L. G. Rees, "Chemistry of the Defect Solid State", John Wiley and Sons, New York, 1954, p. 1-20.

17. J. M. Thomas e J. O. Williams, "Structural Imperfections in Organic Molecular Crystals" em "Surface and Defect Properties of Solids", vol. 1, M.W. Roberts e J.M. Thomas, ed., The Chemical Society London, 1972, p. 129.

18. S. F. Patil, C.G. Nalawade, "Kinetics of the Isothermal Annealing of Radiation Damage in Barium Nitrate Crystals", Radiochem. Radioanal. Lett. 45, 133 (1980).

19. W. F. Libby, "Reactions of High Energy Atoms Produced by Slow Neutron Capture", J. Am. Chem. Soc. 62, 1930 (1940).

20. F. M. Lanças, "Efeitos Químicos das Transformações Nucleares em $K_3[Cr(CNS)_6].4H_2O$", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1978.

21. C. H. Collins, F. M. Lanças, J. C. de Andrade e K. E. Collins, "Consequências Químicas das Transformações Nucleares, Parte II", Quim. Nova 2, 148 (1979).

22. J. C. de Andrade, "Efeitos Térmicos e Radiolíticos em Cristais de K_2CrO_4 Dopados com ^{51}Cr", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.

23. G. Harbottle e N. Sutin, "The Szilard-Chalmers Reaction in Solids, Part I. Chemical Effects of Nuclear Recoil", J. Phys. Chem. 62, 1344 (1958).

24. F. Seitz e J. S. Koehler, "Solid States Physics", vol. II, F. Seitz e B. Turnbull, ed.,Academic Press, New York, 1956, p. 305.

25. H. Müller, "Chemical Effects of (n,γ) Nuclear Transformations in Mixed Crystals of the Type K_2ReBr_6-K_2SnCl_6" em"Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. II, I.A.E.A., Vienna, 1965, p. 359.

26. H. Müller, "Chemische Folgen von Kernprozessen in Mischkristallen, I. Chemische Folgen des $^{185}Re(n,\gamma)^{186}Re$-Kernprozesses in K_2ReBr_6-K_2SnCl_6 - Mischkristallen", J. Inorg. Nucl. Chem. 27, 1745 (1965).

27. G. H. Vineyard, "General Introduction", Disc. Farady Soc. 31, 7 (1961).

28. K. Yoshihara, A. Fujita e T. Shiokawa, "Appearance Energies of Indium Complex Compounds Determined by the $^{115}In(\gamma,\gamma')^{115m}In$ Reaction", J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 1733 (1977).

29. G.W.A. Newton, "Chemical Effects of Nuclear Transformations" em "Radiochemistry", vol. 1, G.W.A. Newton, ed., The Chemical Society, London, 1972, p. 1.

30. R. F. C. Claridge e A. G. Maddock, "Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture,Part 9. Photochemical Annealing in Neutron-Irradiated Phosphates", Trans. Faraday Soc. 57, 1392 (1961).

31. A. G. Maddock, "The Chemical Effects of Nuclear Transformations" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, I.A.E.A., Vienna, 1961, p. 3.

32. A. G. Maddock, A. B. J. B. Todesco e D. Blaxell, "The Mechanism of Thermal Annealing in some Neutron-Irradiated Cobalt Complexes" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations" vol. II, I.A.E.A., Vienna, 1965, p. 337.

33. N. Getoff, "The Effect of the Ammonium Group in the Different Annealing Processes" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. II, I.A.E.A., Vienna, 1965, p. 279.

34. E. Merz, "Nuclear Recoil and Radiation Effects on Metal Phthalocyanines",Nukleonik 8, 248 (1966).

35. J. C. Machado, R. M. Machado e J. I. Vargas, "The Thermal and Radiation Annealing Reactions of Recoil Damage in Solid Cobalt (III) and Chromium (III) Tris-Acetylacetonates", em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. II , I.A.E.A., Vienna, 1965, p. 195.

36. T. Andersen e A. G. Maddock, "Chemical Effects of Radiative Thermal Neutron Capture. XII. Annealing by Compression", Trans. Farady Soc. 59, 1641 (1963).

37. N. Getoff, "Ultrasonic Effect on Neutron-Irradiated Inorganic Solid Compounds", Nature 199, 593 (1963).

38. J. Shankar, K. S. Venkateswarlu e M. Lal, "Recoil Effects of ^{60}Co in (n,γ) Reactions in Tris-Acetylacetone Co(III) Diluted with Aluminium Acetylacetonate" em "Chemical Effects of Nuclear Transformations", vol. 1, I.A.E.A., Vienna, 1961, p. 417.

39. K. E. Collins e G. Harbottle, "Annealing of Recoil Bromine-82 in Hexabromoethane.Part I. Influence of Low Concentrations of Crystal Defects",Radiochim. Acta 3, 21 (1964).

40. J. Shankar, "Hot Atom Chemistry: Annealing of Recoil Damage and Solid State Isotopic Exchange in Cobalt Complexes", Indian Atomic Energy Report BARC-348, 1968.

41. J. Shankar, A. Nath e V. G. Thomas, "The Effect of Pre-Heating on Thermal Annealing in Neutron Irradiated Tris-Acetylacetone Co(III)", J. Inorg. Nucl. Chem. 30, 1361 (1968).

42. K. S. Venkateswarlu, "Hot Atom Chemistry: Chemical Consequences of Nuclear Transformations in Cobalt(III) Complexes", em "Proceedings of the Chemistry Symposium", vol. I, Department of Atomic Energy, Goverment of India, New Delhi, 1969, p. 54.

43. A. G. Maddock, "Chemical Annealing Reactions in Solids" em "Physical Chemistry, an Advanced Treatise", vol. II, H. Eyring, ed., Academic Press, New York, 1975, p. 473.

44. F. M. Lanças, "Estudos sobre o Recozimento do $K_3Cr(CNS)_6.4H_2O$ Dopado com $^{51}Cr(III)$", Tese de Doutorado, Universidade Estadual de Campinas, 1981.

45. J. F. Manfredi, "Produção de Cromo-51, Livre de Carregador, a Partir de Irradiação de Vanádio", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1980.

46. E. Broda e T. Schöfeld, "The Technical Applications of Radioactivity", vol. 1, Pergamon Press, London, 1966, p. 58.

47. K. Endo e M. Sakanoue, "Preparation of Thorium Phthalocyanine and Study of its Hot Atom Chemistry by Sublimation Method", Radiochem. Radioanal. Lett. 9, 255 (1972).

48. P. R. Payne, P. Scargill e G. B. Cook, "The Szilard-Chalmers Reaction in Metal Phthalocyanines Irradiated in a Nuclear Reactor" em "Radioisotopes in Scientific Research", vol. II, 1958, p. 154.

49. G. B. Cook, "Szilard-Chalmers Reaction in Metal Phthalocyanines -II", J. Inorg. Nucl. Chem. 14, 301 (1960).

50. K. E. Collins, J. C. Catral, W. T. Toh, S. D. Detera e P. A. Kapauan, "A Novel Preparation of High Specific Activity Radionuclides", Radiochem. Radioanal. Lett. 11, 303 (1972).

51. E. Lederer e M. Lederer, "Chromatography", 2a. ed., Elsevier Publishing Co., London, 1957, p. 529.

52. A. Braun e J. Tcherniac, "Über die Produkte der Eiwirkung von Acetanhydrid auf Phthalamid", Ber. Deut. Chem. Ges. 40, 2709 (1907).

53. H. de Diesbach e E. von der Weid, "Quelques sels Complexes des o-dinitriles avec le Cuivre et la Pyridine",Hev. Chim. Acta 10, 886 (1927).

54. K. Kasuga e M. Tsutsiu, "Some New Developments in the Chemistry of Metallophthalocyanines", Coord. Chem. Rev. 32, 67 (1980).

55. S. Gaspard, "Equilibres Acido-Basiques de Phthalocyanines en Solution Acide Concentrée: Etude Spectroscopique et Influence de la Protonation sur des Proprietes Catalytiques", Tese de Doutorado, Université de Paris, 1978.

56. A. G. Dandridge, H. A. Drescher e J. Thomas, patente ao Scottish Dyes Ltd., British pat. nº 322, 169 (nov. 18, 1929), citado em 63.

57. C. E. Dent e R. P. Linstead, "Phthalocyanines. Part IV. Copper Phthalocyanine ",J. Chem. Soc. 1027 (1934).

58. R. P. Linstead, "Phthalocyanines. Part I. A New Type of Synthetic Colouring",J. Chem. Soc. 1016 (1934).

59. C. E. Dent., R. P. Linstead e A. R. Lowe, "Phthalocyanines. Part VI. Structure of Phthalocyanines", J. Chem. Soc. 1033 (1934).

60. G. T. Byrne, R. P. Linstead e A. R. Lowe, "Phthalocyanines. Part II. The Preparation of Phthalocyanine and some Metallic Derivatives from o-Cyanobenzamide and Phthalimide", J. Chem. Soc. 1017 (1934).

61. R. P. Linstead e A.R. Lowe, "Phthalocyanines. Part III. Preliminary Experiments on the Preparation of Phthalocyanines from Phthalonitrile", J. Chem. Soc. 1022 (1934).

62. R. P. Linstead e A. R. Lowe, "Phthalocyanines, Part V. The Molecular Weight of Magnesium Phthalocyanine", J. Chem. Soc. 1031 (1934).

63. F. H. Moser e A. L. Thomas, "Phthalocyanine Compounds", Reinhold Publishing Corp., New York, 1963.

64. M. D. Scanlon, "The Hot Atom Chemistry of Cobalt Phthalocyanine", Tese de Mestrado, State University of New York at Buffalo, 1971.

65. B. D. Berezin, "Coordination Compounds of Porphyrins and Phthalocyanines", traduzido por V.G. Vopian, John Wiley e Sons, 1981.

66. A. B. P. Lever, "The Phthalocyanines" em "Advances in Inorganic Chemistry and Radiochemistry", vol. 7, H. J. Emeléns e A. G. Sharpe, ed., Academic Press, New York, 1965.

67. P. A. Barrett, C. E. Dent e R. P. Linstead, "Phthalocyanines. Part VII. Phthalocyanine as a Co-ordinating Group. A General Investigation of Metallic Derivatives", J. Chem. Soc. 1719 (1936).

68. F. Steinbach e H. H. Schmidt, "Metal Phthalocyanines Used as Catalyst in Gas Phase Reactions IX. Oxidation and Decomposition of 2-Propanthiol Vapor Catalyzed by Crystalline Monomeric β-Metal Phthalocyanines of the First Transition Period", J. Catal. 52, 302 (1978).

69. M. Calvin, E. G. Cockbain e M. Polanyi, "Activation of Hidrogen by Phthalocyanine and Copper Phthalocyanine, Part I", Trans. Faraday Soc. 32, 1436 (1936).

70. D. D. Eley, "Phthalocyanines as Semiconductors", Nature 162, 819 (1948).

71. D. D. Eley, C. D. Parfitt, M.J. Perry e D. H. Taysum, "The Semiconductivity of Organic Substances, Part 1", Trans. Faraday Soc. 49, 79 (1953).

72. D. D. Eley e G. D. Parfitt, "The Semiconductivity of Organic Substances Part 2", Trans. Faraday Soc. 51, 1529 (1955).

73. A. T. Vartanyan, "Semiconductor Properties of Organic Dyes. I. Phthalocyanines", Zhur. Fiz. Khim. 22, 769 (1948); C. A. 43:1272g (1949).

74. J. M. Assour, "On the Polymorphic Modifications of Phthalocyanines", J. Phys. Chem. 69, 2295 (1965).

75. J. M. Assour, "ESR of Cobalt Phthalocyanine", Tese de Doutorado, Polytechnic Institute of Brooklyn, 1965.

76. J. H. Sharp e M. Lardon, "Spectroscopic Characterization of a New Polymorph of Metal-Free Phthalocyanine", J. Phys. Chem. 72, 3230 (1968).

77. M. H. Yang, H. Kudo e K. Yoshihara, "Intercomparison of the Hot Atom Effects among α,β,γ and δ Crystals of Copper Phthalocyanine", Radiochim. Acta 14, 52 (1970).

78. B. Honigmann e D. Horn, "α: β Transformation of Copper Phtalocyanine in Organic Suspensions", em "Particle Growth in Suspensions" , A. L. Smith, ed., Academic Press, London , 1973, p. 283.

79. D. Horn e B. Honigmann, "Polymorphie des Kupferphthalocyanins", FATIPEC Congr. 12, 181 (1974).

80. J. H. Sharp e M. Abkowitz, "Dimeric Structure of a Copper Phthalocyanine Polymorph", J. Phys. Chem. 77, 477 (1973).

81. E. Suito e N. Uyeda, "Transformation and Growth of Copper-Phthalocyanine Crystal in Organic Suspension", Kolloid-Z. 193, 97 (1963).

82. T. Kobayashi, N. Uyeda e E. Suito. "The n-Donor Complex Formation and Polymorphic Transformation of Zinc Phthalocyanine in Organic Suspension Media", J. Phys. Chem. 72, 2446 (1968)

83. M. Ashida, N. Uyeda e E. Suito, "Thermal Transformation of Vacuum - Condensed Thin Films of Copper- Phthalocyanine", J. Cryst. Growth 8, 45 (1971).

84. N. Kawashima, T. Suzuki e K. Meguro, "The Effect of Metal Oxides on the Transformation of Copper Phthalocyanine Crystals in Organic Solvents", Bull. Chem. Soc. Jpn. 49, 2029 (1976).

85. J. H. Sharp e R. L. Miller, "Kinetics of the Thermal $\alpha \rightarrow \beta$ Polymorphic Conversion in Metal-Free Phthalocyanine", J. Phys. Chem. 72, 3335 (1968).

86. M. Sakaguchi, M. Ohta e T. Nozawa, "The Phase Transition Phenomenon in Metal Phthalocyanine Crystals",J. Eletrochem. Soc. 127, 1832 (1980).

87. H. A. Laitinen e W. E. Harris, "Chemical Analysis", 2a. ed., Mc Graw-Hill Book Co, New York, 1975, p. 154.

88. F. Iwatsu, T. Kobayashi e N. Uyeda, "Solvent Effects on Crystal Growth and Transformation of Zinc Phthalocyanine", J. Phys Chem. 84, 3223 (1980).

89. A. A. Ebert,Jr.e H. B. Gottlieb, "Infrared Spectra of Organic Compounds Exhibiting Polymorphism", J. Am. Chem. Soc. 74, 2806 (1952).

90. J. S. Anderson, E. F. Bradbrook, A. H. Cook e R. P. Linstead, "Phthalocyanines and Associated Compounds.Part XIII. Absorption Spectra", J. Chem. Soc. 1151 (1938).

91. P. A. Barrett,D. A. Frye e R. P. Linstead, "Phthalocyanines and Associated Compounds,Part XIV. Further Investigations of Metallic Derivatives", J. Chem. Soc. 1157 (1938).

92. P. A. Barrett,E. F. Bradbrook, C.E. Dent e R. P. Linstead, "Phthalocyanines and Related Compounds,Part XVI. The Halogenation of Phthalocyanines", J. Chem. Soc.1820 (1939).

93. J. M. Robertson, "An X-Ray Study of the Structure of the Phthalocyanines. Part I. The Metal-free, Nickel, Copper, and Platinum Compounds", J. Chem. Soc. 615 (1936).

94. J. M. Robertson, "An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part II. Quantitative Structure Determination of the Metal-free Compound", J. Chem. Soc. 1195 (1936).

95. J. M. Robertson e I. Woodward, "An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part III. Quantitative Structure Determination of Nickel Phthalocyanine", J. Chem. Soc. 219 (1937).

96. J. M. Robertson e I. Woodward, "An X-Ray Study of the Phthalocyanines. Part IV. Direct Quantitative Analysis of the Platinum Compound", J. Chem. Soc. 36 (1940).

97. C. Ercolani, "Synthesis and Structure of Chromium (II) Phthalocyanine (β-form)",Ric. Sci. 36, 957 (1966); C. A. 66:81976 (1967).

98. C. J. Brown, "Crystal Structure of β-Copper Phthalocyanine", J. Chem. Soc. A, 2488 (1968).

99. M. T. Robinson e G. E. Klein, "Unit Cell Constants of α-Copper Phthalocyanine", J. Am. Chem. Soc. 74, 6294 (1952).

100. R. P. Linstead e J. M. Robertson, "The Stereochemistry of Metallic Phthalocyanines", J. Chem. Soc. 1736 (1936).

101. J. M. Assour e W. K. Kahn, "Electron Spin Resonance of α- and β-Cobalt Phthalocyanine", J. Am. Chem. Soc. 87, 207 (1965).

102. E. B. Fleischer, "The Structure of Porphyrins and Metalloporphyrins", Acc. Chem. Res. 3, 105(1970).

103. J. C. Buchholz e G. A. Somorjai, "The Surface Structures of Phthalocyanine Monolayers and Vapor - Grown Films: A Low-Energy Electron Diffraction Study", J. Chem. Phys. 66, 573 (1977).

104. M. Ashida, N. Uyeda e E. Suito, "Unit Cell Metastable - form Constants of Various Phthalocyanines", Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 2616 (1966).

105. M. Ashida, "The Orientation Overgrowth of Metal-phthalocyanines on the Surface of Single Crystals I. Vacuum-condensed Films on Muscovite", Bull. Chem. Soc. Jpn. 39, 2625 (1966).

106. R. Mason, G. A. Williams e P. E. Fielding, "Structural Chemistry of Phthalocyaninato-cobalt (II) and manganese (II), J. Chem. Soc., Dalton Trans. 4, 676 (1979).

107. G. A. Williams, B. N. Figgis, R. Mason, S. A. Mason e P. E. Fielding, "Structure of Phthalocyaninato-cobalt (II) at 4,3K: A Neutron-diffraction Study". J. Chem. Soc., Dalton Trans. 9, 1688 (1980).

108. C. Ercolani, C. Neri e P. Porta, "Synthesis and X-Ray Data of a Stable in Air Crystalline Modification of Chromium (II) Phthalocyanine (Cr-α-Pc)", Inorg. Chim. Acta 1, 415 (1967)

109. W. R. Scheidt e W. Dow, "Molecular Stereochemistry of Phthalocyanatozinc (II)", J. Am. Chem. Soc. 99, 1101 (1977).

110. T. Kobayashi, Y. Fujiyoshi, F. Iwatsu e N. Uyeda, "High-Resolution TEM Images of Zinc Phthalocyanine Polymorphs in Thin Films", Acta Cryst. A 37, 692 (1981).

111. N. Uyeda, M. Ashida e E. Suito, "Orientation Overgrowth of Condensed Polycyclic Aromatic Compounds Vacuum-Evaporated onto Cleaved Face of Mica", J. Appl. Phys. 36, 1453 (1965).

112. T. S. Srivastava, J. L. Przybylinski e A. Nath, "Mossbauer Study of the Intermolecular Interactions in the α and β Polymorphs of Iron and Cobalt Phthalocyanines", Inorg. Chem. 13, 1562 (1974).

113. "Heliogen-Pigmente", Boletim de Badische Anilin e Soda Fabrik AG, Ludwigshafen am Rhein, RFA , 1966.

114. V. B. Honigmann, H. V. Lennē e R. Schrödel, "Beziehungen zwischen den Strukturen der Modifikationen des Platin- und Kupferphthalocyanins und einiger Chlorderivate" , Z. Kristallogr. 122, 185 (1965).

115. K. Yoshihara e H. Ebihara, "Crystal-Structure Effects in Hot-Atom Chemistry of Copper Phthalocyanine", J. Chem. Phys. 45, 396 (1966).

116. M. Kalliat e A. Nath, "Isotopic Exchange in Solid Cobalt Phthalocyanine-I Thermal Treatment and Charge Transfer Interactions", J. Inorg. Nucl. Chem. 43, 271 (1981).

117. A. Schwartz, R. Rafaeloff e E. Yellin, "The Szilard-Chalmers Reaction on Gallium Phthalocyanine in High Neutron Flux", Int. J. Appl. Radiat. Isotopes 20, 853 (1969).

118. W. Herr, "Isolation of the Radioisotopes of Zinc, Gallium, Indium, Vanadium, Molybdenum, Palladium, Osmium, Iridium and Platinum in a Practically Carrier-free State After the (n,γ) Recoil Process from the Metal Phthalocyanine Complexes", Z. Naturforsch 7b, 201 (1952); C.A.47: 1503i (1953).

119. 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., Amsterdan, 1979, p. 243.

120. I. S. Kirin e A. F. Ivanchenko, "Szilard-Chalmers Reaction on Cobaltous Phthalocyanine", Soviet Radiochemistry 9, 339 (1967).

121. D. C. Atkins, Jr. e C. S. Garner, "Isotopic Exchange Reactions of Zinc Chelate Complexes", J. Am. Chem. Soc. 74, 3527 (1952).

122. K. Endo e M. Sakanoue, "Chemical Effects Associated with Neutron Capture in Cobalt Phthalocyanine", Radiochim. Acta 17, 7 (1972).

123. A. Nath e J. Shankar, "Possibility of Preparation of High Specific Activity Cobalt-60 Source for Radiotherapeutic Use", Current Sci.(India) 24, 267 (1955); C.A. 50: 11842a (1956).

124. H. Ebihara, "Production of Copper-64 in High Specific Activity by the Szilard-Chalmers Process with Copper-Phthalocyanine", Radiochim. Acta 6, 120 (1966).

125. S. Baba e T. Moki, "Preparation of ^{99}Mo by the Use of the Szilard-Chalmers Effect with Oxymolybdenum Phthalocyanine", Radiochim. Acta 29, 135 (1981).

126. W. Herr, "A New Chemical Separation Method for Nuclear Isomers Using Cyclic Complex Compounds",Z. Naturforsch. 9a, 180 (1954); C.A. 48: 8671f (1954).

127. K. Yoshihara e M. H. Yang, "Dependence of the Inicial Retention on Recoil Energy in Zinc Phthalocyanine", Inorg. Nucl. Chem. Lett. 5, 389 (1969).

128. N. Ikeda e O. Kujirai, "Hot-Atom Chemistry of ^{65}Zn and ^{69m}Zn in the Mixed Crystals of Zinc Phthalocyanine and Metal-Free Phthalocyanine", Radiochem. Radioanal. Lett. 23, 125 (1975).

129. T. Muto e H. Ebihara, "Isotope Effect of Iron Recoil Atoms in Ferrous Phthalocyanine", Radiochim. Acta 23, 85 (1976).

130. D. J. Apers, F. G. Dejehet.B. S. van Outryve D'Ydewalle e P. C. Capron,"Chemical Effects of Nuclear Recoil: Metal Phthalocyanines", J. Inorg. Nucl. Chem. 24, 927 (1962).

131. H. Kudo, Tese de Doutorado, Tohoku University, 1971, citado em 132.

132. A. G. Maddock, "The Chemical Effects of Nuclear Transformations in Solids" em "Inorganic Chemistry", Series Two, Vol. 8, "Radiochemistry", A. G. Maddock, ed.,Butterworths,London, 1975, p. 273.

133. K. Yoshihara e M. H. Yang, "The Szilard-Chalmers Process in Metal Phthalocyanines and its Relation to Crystal Morphology", Radiochem. Radioanal. Lett. 1, 37 (1969).

134. K. Yoshihara e M. H. Yang, "A Study of the Relationship between the Initial Recoil Reactions and their Memory Effects on the Post-Annealing Reactions Using α- and β-Zinc Phthalocyanines", Radiochim. Acta 9, 168 (1968).

135. M. H. Yang, "Recoil Atom Behavior in α- and β-Zinc Phthalocyanines, Radiochim. Acta, 12, 167 (1969).

136. M. H. Yang, K. Yoshihara e N. Shibata, "Study of the Relationship between the Behavior of Recoil Atoms and Crystal Morphology", Radiochim. Acta 14, 16 (1970).

137. H. Kudo, "The Effects of the Crystal-structural Transformation on the Chemical Behavior of ^{64}Cu Recoil Atoms in α-Copper-Phthalocyanine", Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 389 (1972).

138. M. D. Scanlon e K. E. Collins, "Annealing Reactions in Cobalt Phthalocyanine: Influence of External Atmospheres", Radiochim. Acta 15, 141 (1971).

139. H. Kudo, "The Chemical Behavior of ^{64}Cu Recoil Atoms in the Mixed System of Copper Phthalocyanine and Metal-free Phthalocyanine", Bull. Chem. Soc. Jpn. 45, 392 (1972).

140. J. Shankar, A. Nath e M. H. Rao, "Recoil Effects Ensuing from $^{59}Co(n,\gamma)^{60}Co$ and $^{59}Co\ (\gamma,n)^{58}Co$ Reactions in Open Type Cobalt Complexes-II", Radiochim. Acta 3, 26 (1964).

141. A. Nath, K. A. Rao e V. G. Thomas, "Oxygen-Effect in Thermal Annealing of Recoil Damage in Cobalt Chelates", Indian J. Chem. 2, 331 (1964).

142. A. Nath, K. A. Rao e V. G. Thomas, "Oxygen - Effect in Annealing of Recoil Damage in Cobalt Chelates - This-Acetylacetone Co(III) and Bis-Salicylaldehyde Triethylenetetramine Co(III) Cloride", Radiochim. Acta 3, 134 (1964).

143. S. Sarup e A. Nath, "Annealing Behaviour of Low-Temperature Neutron-Irradiated Tris-Acetylacetone Cobalt(III) in Electron-Accepting (Oxygen) and Inert (Nitrogen) Ambients" J. Inorg. Nucl. Chem. 29, 299 (1967).

144. K. A. Rao e A. Nath, "Influence of Electron-Accepting and Donating Ambient Atmospheres on the Thermal Annealing of Recoil Damage in Cobalt Chelates-bis-Salicylaldehyde-Triethylenetetramine Co(III) Chloride, Hydrate", Radiochim. Acta 5, 162 (1966).

145. S. E. Harrison e K. H. Ludewig, "Conductivity and Crystal Phase Change in Phthalocyanines", J. Chem. Phys. 45, 343 (1966).

146. R. I. M. Battaglin, "Separação de Cobre-64 a Partir de Ftalocianina de Cobre", Tese de Mestrado, Instituto de Energia Atômica, 1979.

147. F. W. Felix, D. Pirrwitz e E. Szabó De Bucs, "Production of Short-Lived Radionuclides at the Hahn-Meitner Institute in West Berlin" em "Production Short Lived Radioisotopes", vol. I, I.A.E.A., Vienna, 1963, p. 105.

148. K. E. Collins, "On the Preparation of High Specific Activity Radionuclides by the Utilization of Solvent-Assisted Solid-State Phase Transformations", Relatório ao Phillipine Atomic Research Center, 1971.

149. P. Conte, J. Lemaire e M. Plissonnier, "Nouvelle Preparation de ^{64}Cu de Haute Activite Specifique Par Traitement de Phthalocyanine de Cuivre Irradiee", Radiochem. Radioanal. Lett. 39, 61 (1979).

150. K. E. Collins, O. T. de Jesus, J. C. Catral, "Extraction of High Specific Activity Radionuclides From Reactor - Irradiated α-Phthalocyanine Targets", Radiochem. Radioanal. Lett. 41, 129 (1979).

151. A. Nath e J. Shankar, "Szilard-Chalmers Reaction with Cobalt Phthalocyanine", Current Sci. (India) 22, 372 (1953); C.A. 48: 8671e (1954).

152. K. E. Collins, G. D. Robinson, Jr. e C. H. Collins, "Recoil and Charging Contributions to Organic Incorporation of Radiobromine Atoms Following Neutron Activation", J. Phys Chem. 76, 3331 (1972).

153. I. Smith em "Chromatographic and Eletrophoretic Techniques", ed. I. Smith, William Heinemann Medical Books, London, 1960, p. 26.

154. J. F. Boas, P. E. Fielding e A. G. MacKay, "Thermal Stability and Radiation Damage in the Phthalocyanines", Aust. J. Chem. 27, 7 (1974).

155. F. Cariati, D. Galizzioli, F. Morazzoni e C. Buseto, "New Adducts of Phthalocyaninatocobalt (II) with Pyridine and 4-Methylpyridine and their Vibrational, Magnetic and Electronic Properties. Part I. Reactivity towards Oxygen", J. Chem. Soc. Dalton Trans. 556 (1975).

157. B. D. Berezin, "Metal Phthalocyanines in Solution. VI. Effect of the Nature of the Central Ion. On the Stability of the Phthalocyanine Macroring in Sulphuric Acid Solutions", Russ J. Phys. Chem. 36, 258 (1962).

158. K. E. Collins, "Lectures on Hot Atom Chemistry", Bandung Atomic, Research Center, Bandung, Indonesia, 1971.

159. M. D. Yang.,comunicação pessoal à C. H. Collins, 1972.

160. T. Kobayashi, F. Kurokawa, N. Uyeda e E. Suito, "The Metal-Ligand Vibrations in the Infrared Spectra of Various Metal Phthalocyanines",Spectrochim. Acta 26A, 1305 (1970)

161. F. Cariati, F. Morazzoni e C. Busetto, "New Adducts of Phthalocyaninatocobalt (II) with 3-Methylpyridine and Pyridazine and their Vibrational, Magnetic and Electronic Properties. Part II. High-spin Adducts", J. Chem. Soc. Dalton Trans. 496 (1976).

162. V. M. Andrade e J. M. Lima, "Utilization of the Triga Reactor of the IPR-UFMG (Brazil), During Seven Years of Operation", I.P.R.- Nota DR-10, Belo Horizonte, 1968.

163. R. T. Overman e A. M. Clark, "Radioisotope Techniques", McGraw-Hill Book Company, New York, 1960, p. 393.

164. G. Friedlander, J. W. Kennedy e J. M. Miller, "Nuclear and Radiochemistry", 2a. ed., John Wiley and Sons, New York, 1964, p. 7.

165. F. W. Walker, G. J. Kirowac e F. M. Rourke, "Chart of the Nuclides", 12a. ed., General Electric Company, San Jose, 1977.

166. B. G. Harvey, "Química Nuclear", traduzido por F. W. Lima, Edgard Blücher, São Paulo, 1969.

167. C. M. Lederer, J. M. Hollander e I. Perlman, "Table of Isotopes", 6a. ed., John Wiley and Sons, New York, 1967.

168. C. M. Lederer, V. S. Shirley, E. Browne, J. M. Dairiki, R. E. Doebler, A. A. S. Eldin, L. J. Jardine, J. K. Tuli e A. B. Buyrn, "Table of Isotopes", 7a. ed., John Wiley and Sons, New York, 1978.

169. L. F. L. Guimarães, "Desenvolvimento de um Procedimento para a Separação de ^{57}Co e ^{58}Co, na Forma Livre de Carregador, a Partir de Alvos de Níquel Irradiados", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1979.

170. G. F. Knoll, "Radiation Detection and Measurement", John Wiley and Sons, New York, 1979.

171. N. R. Johnson, E. Eichler e O.D. O'Kelley, "Nuclear Chemistry", Vol. II de "Technique of Inorganic Chemistry", Interscience Publischer, New York, 1963, p. 109.

172. R. C. Weast, editor, "CRC Handbook of Chemistry and Physics", 58a. ed., West Palm Beach, FL., 1977-1978, p. D-135.

173. C. N. Reilly e R. W. Schmid, "Chelometric Titrations with Potentiometric End Point Detection. Mercury as pM Indicator Electrode", Anal. Chem. 30, 947 (1958).

174. I. C. S. F. Jardim, C. H. Collins e K. E. Collins, "Extração de Cobalto-60 da α-Ftalocianina de Cobalto", Ciênc. Cult., supl. 29, 418 (1977).

175. I. C. S. F. Jardim, C. H. Collins e K. E. Collins, "Extraction of Cobalt-60 from Irradiated Cobalt Phthalocyanine", 9º. Simpósio International de Química dos Átomos Quentes, setembro de 1977, Blacksburg, VA., E.U.A., nº 55.

176. I. C. S. F. Jardim, C. H. Collins e K. E. Collins, "Extração do ^{60}Co da α-Ftalocianina de Cobalto", Ciênc. Cult., supl. 30, 312 (1978).

177. I. C. S. F. Jardim, C. H. Collins e K. E. Collins, "Extração de ^{65}Zn da α-Ftalocianina de Zinco", Ciênc. Cult., supl. 33, 333 (1981).

178. J. J. Schleiffer e K. E. Collins, Strasbourg, France, comunicação pessoal (1980).

179. K. E. Collins, C. H. Collins, I. C. S. F. Jardim, L. F. L. Guimarães e J. J. Schleiffer, "Extração de Radionuclídeos das Ftalocianinas na Forma β", Ciênc. Cult., supl. 32, 430 (1980).

180. D. J. Malcolm-Lawes, "Introduction to Radiochemistry", The Mac Millan Press, London, 1979.

181. A. C. Wahl e N. A. Bonner, ed., "Radioactivity Applied to Chemistry", John Wiley and Sons, New York, 1951, p. 260.

182. M. Zimmermann, ed., "Photometric Metal and Water Analyses", Wissenschaftliche Verlagsgesellschaft M. B. H., Stuttgart, 1962, p. C-9,61.

183. "Chromatography, Electrophoresis, Immunochemistry and Membrane Filtration", Catálogo, Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, 1977.

184. "Chromatography, Electrophoresis, Immunochemistry and HPLC", Bio-Rad Laboratories, Richmond, CA, 1981.

185. M. C. Silva, "A Química dos Átomos Quentes em Cromato de Zinco", Tese de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas, 1978.

186. I. A. Kiryukhin, K. N. Lobanova, Yu. A. Popov, Yu. Kh. Shaulov e V. A. Benderskii, "The Preparation of Highly Pure Phthalocyanines", Russ. J. Phys. Chem. 50, 380 (1976).

187. K. E. Collins, I. C. S. F. Jardim e C. H. Collins, "Extraction of Radiometal Nuclides From Reactor Irradiated Metal Phthalocyanines: Evaluation of the Ostwald - Ripening Mechanism", Radiochem. Radioanal. Lett. 52, 193 (1982).

188. T. Kobayashi, T. Ashida, N. Uyeda, E. Suito e M. Kakudo, "The Crystal Structure of the 2:3 Complex of Zinc Phthalocyanine and n-Hexylamine", Bull. Chem. Soc. Jpn. 44, 2095 (1971).

189. Y. Bansho, S. Suzuki, I. Saito e T. Sekiguchi, "Phthalocyanine Pigments. IX. Transition of Crystal Forms of Copper Phthalocyanine Owing to Mechanical Pressure and Grinding" Kogyo Kagaku Zasshi, 67, 168 (1964); C.A. 61: 2550g (1964).

190. N. Kawashima e K. Meguro, "Dry Grinding on a Pigment Mixture. I. The Effect of α-Copper Phthalocyanine as a Lubrificant on the Mechanochemical Transformation of Calcium Carbonate", Bull. Chem. Soc. Jpn. 48, 1857 (1975).

191. R. Ciola, "Propriedades Físico-Químicas dos Catalisadores" em "Fundamentos da Catálise", 1a. ed., editora Moderna, São Paulo, 1981, p. 73.