



22 a 27 de abril de 1990

ANAIS - PROCEEDINGS

OBTENÇÃO DE COBRE-64 COM ATIVIDADE ESPECÍFICA ALTA UTILIZANDO O PROCESSO SZILARD-CHALMERS.

Casué Nakanishi
Constância Pagano Gonçalves da Silva

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR - SP
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

SUMÁRIO

O uso de radioisótopos com alta atividade específica é de grande importância nos estudos de distribuição de substâncias radioativas em seres vivos. Nos países que possuem reatores de baixo fluxo de nêutrons, a produção de cobre-64 com alta atividade específica é realizada utilizando-se o processo de ruptura de ligações químicas induzidas por transformações nucleares (n, γ) conhecida como processo de Szilard Chalmers. Neste trabalho, realizaram-se experimentos irradiando o composto bis-[N-benzoil-fenilhidroxilaminato] cobre(II) no Reator Nuclear IEA-R₁, em fluxo de nêutrons térmicos de $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, utilizando-se amostras sem e com tratamento térmico antes e/ou depois da irradiação. Quando se irradiaram amostras sem pré-aquecimento e com recozimento térmico por 6,5 horas obteve-se uma atividade específica em torno de 3.900 MBq/mg Cu, 21 hs após a irradiação. Os resultados obtidos neste trabalho, mostram ser este composto viável à obtenção de cobre-64, com alta atividade específica.

ABSTRACT

The use of radioisotopes of high specific activity is of great importance in studies on distributions of radioactive substances in living beings. In countries where only low thermal neutron flux reactors are available the production of ^{64}Cu of high specific activity is carried out by the Szilard-Chalmers process, which involves the breaking of the chemical bondings of the compounds. In this work experiments were carried out by irradiating the compound (bis-[N-benzoil-phenyl-hydroxylaminato] copper(II) in IEA-R₁ nuclear reactor in a thermal neutron flux of $5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$. Samples without and with thermal treatment before and/or after irradiation were tested. Sample without pre-heating and with thermal annealing were irradiated for 6,5 h and yields of ^{64}Cu of about 3,900 MBq/mg Cu were obtained 21 h after the end of irradiation. The results in this work show the possibility of the preparation of ^{64}Cu of high specific activity with that compound by the Szilard-Chalmers process.

INTRODUÇÃO

A partir dos estudos realizados por Szilard-Chalmers¹, em 1934, nos quais separaram o isótopo radioativo ^{128}I , na forma de iodeto após a indução da reação nuclear $^{127}\text{I} (n, \gamma) ^{128}\text{I}$ no iodeto de etila, separações similares tem sido utilizadas para a preparação de vários outros isótopos radioativos¹ com atividade específica alta.

O uso destes radioisótopos é importante nos estudos de distribuição de substâncias radioativas em seres vivos. Neste caso, o radioisótopo deve ser administrado em quantidades extremamente pequenas para não afetar a fisiologia do animal ou vegetal sob estudo, mas deve possuir atividade suficiente para ser mensurável.

Assim, há cerca de 30 anos o ^{51}Cr com atividade específica alta tem sido obtido por irradiação de cromato de potássio com nêutrons, procedendo-se em seguida a separação do ^{51}Cr (III) de massa de ^{50}Cr (VI) do alvo. Assim, o ^{51}Cr é usado na Medicina Nuclear para aplicações "in vivo" e na hidrologia.

Desta maneira, também o cobre radioativo e outros radioisótopos com atividade específica alta podem ser obtidos rotineiramente, pela ruptura de ligações químicas induzidas por transformações nucleares, utilizando-se o conhecido processo Szilard-Chalmers.

Esta técnica é importante para a produção de radioisótopos em países que possuem somente reatores de baixo fluxo de nêutrons, sendo que alguns deles ainda que dispõem de reatores de alto fluxo, utilizam este processo para a preparação de cobre-64 e cloro-36.

Dentre os radioisótopos de cobre, o cobre-64 por causa de sua meia-vida curta (12,8 horas) é o mais utilizado nos estudos enzimológicos hematológicos e das proteínas séricas do sangue, no estudo da doença de Wilson e na Medicina Experimental Tropical.

Na hidrometalurgia é utilizado nos estudos de minerais e investigações de processo de flotação, sendo também usado na indústria de alimentos.

O primeiro estudo visando a obtenção de cobre-64 por processo Szilard-Chalmers foi em 1946 quando Duffield e Calvin² usaram o o-fenilenoaldimina-bis-(salicilato)cobre (II) mas não obtiveram atividade específica alta, apesar do rendimento de separação ter sido de 80%.

Posteriormente, em 1950 Herr e Goth³ estudaram a ftalocianina de cobre e verificaram ser este composto promissor à separação de cobre-64 com alta atividade específica, o qual nos anos seguintes foi estudado exaustivamente, sendo, atualmente, o método adotado rotineiramente na Alemanha, França e Japão.

Para uso médico, a atividade específica do cobre-64 deve ser superior a 740 MBq/mg Cu sendo que nos países citados são obtidos o radiocobre com atividade específica em torno de 1850 MBq/mg Cu.

Recentemente, o uso de quelatos metálicos vem apresentando interesse crescente na produção de radioisótopos de atividade específica alta.

Neste trabalho, realiza-se experimentos preliminares com o bis-(N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato) cobre (II), tendo por objetivo verificar se este quelato é apropriado à obtenção de cobre-64 com atividade específica alta.

A escolha deste composto baseou-se nos resultados obtidos anteriormente, quando se verificou que o mesmo é estável ao aquecimento e à radiação gama e que cerca de 30% de cobre-64 pode ser extraído da amostra irradiada⁴.

PARTE EXPERIMENTAL

Irradiaram-se amostras do complexo bis-(N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato) cobre (II) sintetizado e caracterizado conforme descrito por Nakani shi e Silva³ no Reator Nuclear IEA-R (IPEN-CNEN/SP) em fluxo de nêutrons de 5×10^{12} n/cm, s. por uma hora e também por seis horas e trinta minutos. Separou-se a fração iônica de cobre duas horas e trinta minutos e 21 horas respectivamente após a irradiação, utilizando-se a técnica de extração por solvente e determinou-se a massa de cobre da fase aquosa por espectrofotometria.

Nos experimentos utilizaram-se amostras nas condições seguintes:

- pré-aquecida a 140°C por cinco horas e após ativação neutrônica aquecida a 140°C por uma hora (recozimento térmico).
- não pré-aquecida e com recozimento térmico a 140°C por uma hora.
- não pré-aquecida e sem recozimento térmico.

TRATAMENTO TÉRMICO

Nos experimentos do efeito do pré-aquecimento e do recozimento térmico aqueceram-se as amostras em tubos pyrex mergulhados em um banho de óleo acoplado a um controlador de temperatura (PI-141-79/02 CPIO AIE) cuja estabilidade térmica foi de $0,5^{\circ}\text{C}$.

IRRADIAÇÕES COM NÊUTRONS

Irradiaram-se as amostras no Reator Nuclear IEA-R com fluxo de Nêutrons de 5×10^{12} n.cm²/s. e dose gama de $3,6 \times 10$ Gy/h à temperatura de $30-35^{\circ}\text{C}$.

MEDIDAS DE RADIOATIVIDADE

Mediu-se a radioatividade da fração aquosa, fazendo-se as contagens no fotopico de 511 keV de cobre-64 na câmara de ionização Radioisotope Calibrator CRC-10BC, Carpintec.

SEPARAÇÃO DE COBRE POR EXTRAÇÃO POR SOLVENTE

Dez miligramas do composto de cobre (aquecidas e/ou irradiadas com nêutrons) foram dissolvidas em 25ml de clorofórmio (Merck) e agitada com 25ml de tampão acetato de sódio pH = 5,5, durante um minuto, deixou-se em repouso por quinze minutos até completa separação das fases. Lavou-se a fase orgânica com mais 25 ml de tampão acetato de sódio pH = 5,5, com agitação de um minuto e procedeu-se como anteriormente.

DETERMINAÇÃO ESPECTROFOTOMÉTRICA DE COBRE

Determinou-se a massa de cobre presente na fração aquosa por método espectrofotométrico, utilizando-se como agente complexante o dietilditionar-bamato de sódio adotando-se o procedimento descrito por Jardim⁵.

Fêz-se a leitura da fase orgânica em 435 nanômetros, utilizando-se o espectrofotometro UV-VIS Perkin-Elmer. Traçou-se a curva padrão e determinou-se a massa de cobre da fração aquosa por interpolação.

MEDIDA DA ATIVIDADE ESPECÍFICA

Determinou-se a atividade específica do radiocobre recuado, na fração aquosa, pela relação entre a atividade de cobre-64 e sua massa.

$$\text{Atividade Específica} = \frac{\text{atividade (MBq)}}{\text{massa (mg Cu)}}$$

Os valores obtidos estão na Tabela 1.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Dos resultados apresentados na Tabela 1, verificou-se que a atividade específica aumentou quando o tempo de irradiação com nêutrons de uma hora passou para seis horas e trinta minutos. O valor obtido de 876, 16 MBq/mg Cu da amostra sem aquecimento e sem recozimento térmico, com o tempo de irradiação de seis horas e trinta minutos, considerando o tempo de espera de 21 horas corresponderia a 2620 MBq/mg Cu se este tempo fosse de duas horas e trinta minutos.

Verificou-se também que o tratamento térmico após a ativação neutrônica (recozimento térmico) melhora o rendimento de obtenção de ⁶⁴Cu. A atividade específica aumentou de um fator aproximadamente de dois e de cinco quando o tempo de irradiação foi de uma hora e de seis horas e trinta minutos, respectivamente.

Quando a amostra foi submetida a um aquecimento de 140°C por cinco horas antes da irradiação neutrônica e de 140°C por uma hora após a ativação, a atividade específica é aproximadamente igual a da amostra quando esta não foi submetida a algum tratamento térmico e aproximadamente diminui para metade, quando comparada com a amostra sem pré-aquecimento térmico e com recozimento térmico a 140°C durante uma hora.

CONCLUSÃO

Dos resultados apresentados na Tabela 1 verifica-se ser viável o uso do bis-(N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato)Cobre (II) para obtenção do Cobre-64 com atividade específica alta para uso médico. A sua aplicabilidade na produção rotineira dependerá de um estudo de otimização do método, quanto ao tratamento da amostra do alvo, do tempo de irradiação e a preparação do radiocobre na forma adequada para uso médico.

TABELA 1 - ATIVIDADE ESPECÍFICA DO ^{64}Cu OBTIDO POR IRRADIAÇÃO DO BIS-(N-BENZ-
ZOIL-N-FENILHIDROXIMANINATO) COBRE (II).

Amostras	Tempo de Irradiação (horas)	Tempo de Espera (horas)	Atividade Específica MBq/mg Cu
Sem pré-aquecimento e sem recozimento térmico	1,0	2,5	1.124,8
Sem pré-aquecimento e com recozimento térmico	1,0	2,5	2.231,1
Pré-aquecida a 140°C (5h) com recozimento térmico	1,0	2,5	1.317,2
Sem pré-aquecimento e sem recozimento térmico	6,5	21,0	876,16
Sem pré-aquecimento e com recozimento térmico	6,5	21,0	3.981,2

Recozimento Térmico em temperatura de 140°C durante 1 hora.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

1. SZILARD, L. & CHALMER, T.A. Chemical separation of radioactive element from its bombarded isotope in the Fermi effect. Nature, 134: 462, 1934.
2. HERR, W. & GOETIE, H. Preparations of practically carrier-free radio-copper ^{64}Cu with high activity from Cu-phthalocyanine. Denver, Colo Rock Flats Plant, sem data (RFP-Trans. 131).
3. DUFFIELD, R.B. & CALVIN, M. Preparation of high specific induced radio-activity by neutron bombardment of metal chelate compounds. J. Am. Chem. Soc., 68: 1129, 1946.
4. NAKANISHI, C. & SILVA, C.P.G. Efeito do pré-aquecimento e da pré-irradiação gama no recozimento térmico do bis(N-benzoil-N-fenilhidroxilaminato) Cobre(II). Sao Paulo, Instituto de Pesquisas Energeticas e Nucleares, outubro/1988 (Publicação IPEN nº 224).
5. JARDIM, G.S. Determinação quantitativa de cobre em solos e em rochas pelo método espectrofotométrico. Parte I. Identificação e dosagem de cobre em solos. Eclét.Quim. 7:5-12, 1982.