



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE GÉIS DE MOLIBDÊNIO
FORMADOS COM DIFERENTES CÁTIOS NO PREPARO
DE GERADORES DE ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$**

VANESSA MORAES

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. João Alberto Osso Jr.**

**São Paulo
2005**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares **ipen**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DO DESEMPENHO DE GÊIS DE MOLIBDÊNIO
FORMADOS COM DIFERENTES CÁTIOS NO PREPARO
DE GERADORES DE ^{99}Mo - $^{99\text{M}}\text{Tc}$**

VANESSA MORAES



Tese apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Doutor em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear - Aplicações.

Orientador:

Dr. João Alberto Osso Jr.

São Paulo

2005

Aos meus pais, Altair e Aparecida.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) pelo apoio financeiro.

Ao Dr. João Alberto Osso Junior pela orientação deste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos, pela sincera amizade, pelo apoio prestado nos momentos mais difíceis e por acreditar que este trabalho poderia ser concluído.

Aos funcionários Reator pelos serviços prestados na irradiação das amostras.

Ao Dr. Reginaldo Mucilo aos serviços prestados no departamento de metalurgia do IPEN.

Aos colegas do IPEN que sempre me ajudaram em momentos difíceis, dr. Haroldo Taurian Gasiglia, Regina Ribeiro de Lima Bezerra, Nestor Conceição da Silva, Renato Arthur Benvenuti, Reinaldo Felix de Lima, Jeremias Luiz Correia, Luiz Antonio Villela e Edson Vieira Alves.

Aos meus pais pela paciência e incentivo constantes.

Às minhas irmãs Ana Paula, Luciana e Érika por incentivarem as minhas atividades acadêmicas.

Às minhas amigas Patrícia de Andrade Martins, Renata Corrêa Nieto, Carla Roberta de Barros Rodrigues Dias, Bárbara Szot, pela amizade, pelo apoio e colaboração no desenvolvimento deste trabalho.

A todos os funcionários do Centro de Radiofarmácia por contribuírem, de alguma maneira, para a realização deste trabalho.

Aos funcionários da biblioteca pelos serviços prestados.

A todos aqueles que, de uma maneira ou de outra, ajudaram e acreditaram na realização deste trabalho.

ESTUDO DO DESEMPENHO DE GÉIS DE MOLIBDÊNIO FORMADOS COM DIFERENTES CÁTIOS NO PREPARO DE GERADORES DE ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Vanessa Moraes

RESUMO

O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é o radioisótopo mais utilizado em Medicina Nuclear, devido as suas características nucleares: tempo de meia-vida curto (6,04 h); emissão de radiação gama de baixa energia (140 keV); ausência de emissão β^- ; ser proveniente do decaimento radioativo do ^{99}Mo (sistema de gerador de radioisótopo). O ^{99}Mo pode ser produzido em ciclotron ou reator nuclear pela irradiação do $^{235}\text{U}(n,f) ^{99}\text{Mo}$ ou pela reação $^{98}\text{Mo}(n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$. Existem quatro tipos diferentes de preparo de geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, baseados nas técnicas de separação: cromatografia em coluna usando alumina, utilizando ^{99}Mo de fissão; extração por solvente usando metiletilacetona; sublimação do heptóxido de tecnécio; gerador cromatográfico tipo gel, que contém molibdênio. O IPEN, visando a nacionalização de produção dos geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, desenvolveu o preparo de um gerador tipo gel que utiliza o molibdato de zircônio. Neste trabalho são estudados três tipos de géis: gel de molibdênio com titânio, gel de molibdênio com cério e gel de molibdênio com háfnio e todos são comparados com o gel de molibdênio com zircônio. As variáveis estudadas no preparo dos géis de molibdênio são: relações de massa diferentes entre Mo e o cátion, concentração de NaOH, temperatura e pH final do produto. Após o preparo, os géis são analisados quanto à quantidade de molibdênio e do cátion, estrutura e tamanho das partículas do gel. O gel é irradiado e posteriormente um sistema de gerador é preparado, onde os eluídos são medidos para determinação da eficiência de eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Os resultados mostraram que o gel de molibdênio com titânio possui o melhor comportamento nos itens analisados.

STUDY OF THE PERFORMANCE OF GELS OF MOLYBDENIUM CONTAINING SEVERAL CATIONS FOR THE PREPARATION OF ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Vanessa Moraes

ABSTRACT

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ is the most employed radioisotope in Nuclear Medicine, due to its nuclear characteristics: short half-life (6.04 h); emission of low energy gamma ray (140 keV); no emission of β^- ; generated by the radioactive decay of ^{99}Mo (radioisotope generator system). ^{99}Mo can be produced in cyclotron or nuclear reactor by the irradiation of ^{235}U (n, f) ^{99}Mo or by the ^{98}Mo (n, γ) ^{99}Mo reaction. Four different kinds of generators of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ can be employed, based on the separation techniques: column chromatographic using alumina, with fission ^{99}Mo ; solvent extraction using metiletiketone; sublimation of technetium heptoxide; gel type chromatographic generator, that contains molybdenium. IPEN, aiming the nationalization of the $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators production, developed a gel type generator that uses zirconium molybdate. Three types of gels are studied in the work: molybdenium gel with titanium, molybdenium gel with cerium and molybdenium gel with hafnium, that were compared with the molybdenium gel with zirconium. The variables studied in the gel preparation are: mass relation between Mo and the cation, NaOH concentration, temperature and final pH of the product. After the preparation, the gels are analysed in relation to the amount of Mo and the cation, structure and gel particle size. The gel is irradiated and later a generator system is prepared, and the elutions are analysed in order to measure the $^{99\text{m}}\text{Tc}$ elution efficiency. The results showed that the molybdenium gel with titanium had the best performance in all analysis.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	1
1.1. Generalidades.....	1
1.2. Histórico da Medicina Nuclear.....	1
1.3. Diagnóstico em Medicina Nuclear.....	3
1.3.1. Tomografia Computadorizada por Emissão de Fóton Único (SPECT).....	3
1.3.2. Tomografia Computadorizada por Emissão de Póstron (PECT).....	4
1.4. Tecnécio.....	4
1.4.1. Histórico do Tecnécio.....	4
1.4.2. Propriedades Químicas do Tecnécio.....	5
1.4.3. Propriedades Nucleares do ^{99m}Tc	6
1.5. Produção de Molibdênio.....	10
1.5.1. Produção de ^{99}Mo em Ciclotron.....	10
1.5.2. Produção de ^{99}Mo em Reatores Nucleares.....	11
1.5.2.1. ^{99}Mo Produzido pela Fissão do ^{235}U em Reatores Nucleares.....	12
1.5.2.2. ^{99}Mo Produzido pela Irradiação do ^{98}Mo	13
1.6. Geradores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc	15
1.7. Geradores Cromatográficos Tipo Gel Produzidos pela Reação $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$ com alvo de MoO_3	20
1.7.1. Histórico do Gerador Gel.....	20
1.7.2. Características do Gerador Gel.....	22
2. OBJETIVOS.....	23
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	24
3.1 Preparação dos Géis.....	24
3.2 Caracterização dos Géis.....	29
3.2.1. Determinação da Quantidade de Molibdênio nos Géis.....	29
3.2.1.1. Espectrofotometria de Absorção Atômica para Determinação de Molibdênio nos Géis de Molibdênio com Zircônio e Titânio.....	29
3.2.1.2. Análise por Ativação com Nêutrons para Determinação de Molibdênio nos Géis de Molibdênio com Cério e Háfnio.....	31
3.2.2. Determinação da Quantidade de Cátion nos Géis.....	33

3.2.2.1. Espectrofotometria de UV-Visível para Determinação de Titânio nos Géis de Molibdênio com Titânio.....	33
3.2.2.2. Análise por Ativação com Nêutrons para Determinação de Cério nos Géis de Molibdênio com Cério.....	38
3.2.2.3. Análise por Ativação com Nêutrons para Determinação de Háfnio nos Géis de Molibdênio com Háfnio.....	38
3.3. Determinação do Tamanho das Partículas dos Géis por Peneiramento.....	39
3.4. Determinação da Estrutura dos Géis por Difração de Raios-x.....	41
3.4.1. Histórico dos Raios-x e da Difração de Raios-x.....	42
3.5. Geradores de Radioisótopos.....	46
3.5.1. Irradiação dos Géis.....	46
3.5.2. Preparação e Eluição dos Geradores.....	46
3.5.3. Determinação de ^{99m} Tc nas Eluições.....	46
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	48
4.1. Gel de Molibdênio com Zircônio.....	48
4.1.1. Preparação do Gel.....	48
4.1.2. Determinação da Quantidade de Molibdênio no Gel.....	48
4.1.3. Determinação da Estrutura do Gel.....	49
4.2. Gel de Molibdênio com Titânio.....	49
4.2.1. Preparação dos Géis.....	49
4.2.2. Determinação da Quantidade de Molibdênio nos Géis.....	50
4.2.3. Determinação da Quantidade de Titânio nos Géis.....	51
4.2.4. Determinação da Estrutura dos Géis.....	53
4.2.5. Determinação do Tamanho das Partículas dos Géis.....	56
4.2.6. Preparação dos Geradores.....	63
4.3. Gel de Molibdênio com Cério.....	68
4.3.1. Preparação dos Géis.....	68
4.3.2. Determinação da Quantidade de Molibdênio nos Géis.....	68
4.3.3. Determinação da Quantidade de Cério nos Géis.....	69
4.3.4. Determinação da Estrutura dos Géis.....	70
4.3.5. Determinação do Tamanho das Partículas dos Géis.....	72
4.3.6. Preparação dos Geradores.....	73

4.4. Gel de Molibdênio com Háfnio.....	76
4.4.1. Preparação dos Géis.....	76
4.4.2. Determinação da Quantidade de Molibdênio nos Géis.....	76
4.4.3. Determinação da Quantidade de Háfnio nos Géis.....	77
4.4.4. Determinação da Estrutura dos Géis.....	77
4.4.5. Determinação do Tamanho das Partículas dos Géis.....	78
4.4.6. Preparação dos Geradores.....	79
4.5. Comparação entre os Melhores Géis.....	82
5. CONCLUSÕES.....	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

1. INTRODUÇÃO

1.1. GENERALIDADES

O uso extensivo de radioisótopos na agricultura, na pesquisa e, principalmente, na medicina, só se tornou possível com a produção de radioisótopos artificiais. Isto ocorreu porque os elementos radioativos naturais, geralmente, não são constituintes normais do meio biológico e apresentam meia-vida física longa, o que promove a exposição elevada do organismo à radiação.

Com o desenvolvimento da produção de radioisótopos artificiais, decorrentes da variedade disponível de reatores nucleares e aceleradores de partículas, pôde-se contar com uma gama enorme de radioisótopos.

Os requisitos básicos para os radionuclídeos serem utilizados em Medicina Nuclear são:

- ❖ meia-vida física compatível com os estudos a serem realizados;
- ❖ toxicidade baixa;
- ❖ pureza radionuclídica, radioquímica e química adequadas;
- ❖ atividade específica alta;
- ❖ disponibilidade rápida e preço baixo;
- ❖ possibilidade de marcação para preparação de radiofármacos.¹

1.2. HISTÓRICO DA MEDICINA NUCLEAR

Em 1896, Henry Becquerel descobriu a radioatividade natural e neste mesmo ano, o primeiro tumor foi tratado com raios-X. Em 1898, o casal Pierre e Marie Curie realizou a separação dos radioisótopos naturais do rádio e polônio, o que proporcionou uma série de estudos com a radioatividade.

Em 1919, Rutherford descobriu que um elemento poderia se transformar em outro, o que impulsionou os primeiros estudos com radioatividade em meios biológicos.

O início do desenvolvimento da utilização de radioelementos como traçadores em Química e Física ocorreu em 1913 com Hevesy e no mesmo ano Soddy, propôs o nome “isótopo”. Em 1924, Hevesy aprofundou seus estudos quando utilizou traçadores de chumbo em plantas, mas os primeiros estudos médicos com radioisótopos naturais só aconteceram em 1927, quando Blumgart e Weiss mediram a velocidade do fluxo sanguíneo com ^{222}Ra .

Na década de 30, pôde-se preparar radionuclídeos artificialmente, devido a uma série de descobertas, como: o desenvolvimento do ciclotron, em 1930, por Laurence e Livingston; a descoberta do nêutron por Chadwick, em 1932; o bombardeamento com nêutrons por Enrico Fermi, em 1934; a descoberta do processo Szilar-Chalmers, também em 1934.

Em 1934, Livingston e McMillan identificaram o isótopo ^{15}O , Snell identificou o isótopo ^{18}F , Lauritsen e Crane identificaram o isótopo ^{13}N e produziram o ^{11}C pela reação $^{11}\text{B}(p, n)$.

Em 1935, Hevesy já utilizava um contador Geiger Muller em aplicações com traçadores radioativos e Chievitz e Hevesy estudaram o metabolismo do fósforo com ratos, utilizando o ^{32}P .

Em 1937, Hamilton e Stone começaram a utilizar o sódio radioativo clinicamente e Laurence, Scott e Tuttle utilizaram a radioatividade do elemento químico fósforo para estudos de leucemia.

Em 1938, Herts, Roberts e Evans estudaram a radioatividade do iodo (^{131}I) na fisiologia da tireóide e no mesmo ano, Hahn e Strassmann descobriram a fissão do urânio, enquanto Hamilton estudava a absorção dos nuclídeos de Na, K, Cl, Br e I em pacientes normais. Já em 1939, o mesmo Hamilton e Soley também estudaram o metabolismo do iodo na tireóide e sua utilização em diversos tipos de bócio.

Em 1940, foi identificado o isótopo ^{14}C por Ruben e Kamem, o ^{89}Sr foi utilizado no tratamento de metástases ósseas de câncer de próstata por Pecher e começou a ser estudada a absorção de ^{18}F em dentina, ossos e hidroxiapatita.

Já no primeiro ano da década de 40, Hamilton continuou seus estudos de aplicação de traçadores em Biologia e Medicina, Hertz e Roberts introduziram o iodo na terapia de doença de Graves e na mesma época, Schoenheimer desenvolveu o conceito do estado dinâmico dos constituintes do corpo.

Em 1942, Hamilton e Lawrence utilizaram o radiofósforo e o radioiodo em terapias.

Também em 1942, Fermi e colaboradores construíram o primeiro reator nuclear na Universidade de Chicago, nos Estados Unidos e a operação deste ocorreu no mesmo ano.

Em 1945, Tobias e colaboradores prepararam via ciclotron o ^{11}C e marcaram o ^{11}CO para estudos do metabolismo do CO_2 por inalação em humanos.

No mesmo ano Hahn e Sheppard propuseram a terapia com colóides radioativos

por diversas vias de injeção.

Foi em 1948, que o ^{60}Co foi utilizado pela primeira vez no tratamento de câncer na Universidade do Estado de Ohio, Tubis mediu o funcionamento dos rins com ^{131}I -hipurato e Tucker e colaboradores desenvolveram os geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e ^{90}Sr - ^{90}Y . Em 1950, Berson e Yalow desenvolveram o radioimunoensaio.

Em 1954, foi formada a Sociedade de Medicina Nuclear nos Estados Unidos.

Mas foi em 1960, na Universidade de Chicago que foi utilizado pela primeira vez o gerador de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e no mesmo ano, Larsen estudou a circulação e medidas de perfusão cerebral com ^{133}Xe .

No início da década de 70, começou a utilização dos radioisótopos ^{67}Ga , ^{111}In e ^{123}I para diagnóstico em Medicina Nuclear. Em 1973, o ^{201}Tl passou a ser utilizado para estudos do fluxo de sangue no coração ao invés do ^{40}K .

Em 1986, iniciou-se a utilização de radioterápicos emissores β^- e elétrons de conversão como ^{153}Sm , ^{186}Re e $^{117\text{m}}\text{Sn}$.^{2,3}

1.3. DIAGNÓSTICO EM MEDICINA NUCLEAR

1.3.1. TOMOGRAFIA COMPUTADORIZADA POR EMISSÃO DE FÓTON ÚNICO (SPECT)

Quando há necessidade de se obter imagens tridimensionais e dinâmicas de órgãos ou tecidos de pacientes, utiliza-se a técnica de tomografia computadorizada por emissão de fóton único com traçadores radioativos.^{4,5}

Os radioisótopos utilizados nesta técnica devem possuir as seguintes características:

- ❖ emitir radiação gama com energia entre 100 a 300 keV;
- ❖ decair por captura eletrônica ou transição isomérica;
- ❖ possuir meia-vida física adequada ao estudo fisiológico de interesse;
- ❖ não devem emitir radiação corpuscular para minimizar a dose de radiação para o paciente.

Alguns radioisótopos comumente utilizados em SPECT:⁶

- ❖ $^{81\text{m}}\text{Kr}$ (13,0 s),
- ❖ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (6,0 h),
- ❖ ^{123}I (13,0 h),
- ❖ ^{77}Br (57,0 h),

-
- ❖ ^{111}In (67,9 h),
 - ❖ ^{201}Tl (73,0 h),
 - ❖ ^{67}Ga (78,3 h),
 - ❖ ^{131}I (8,00 d).

1.3.2. TOMOGRAFIA POR EMISSÃO DE PÓSITRONS (PET)

A técnica está baseada na detecção em coincidência de dois fótons de 511 keV, emitidos em direções opostas, depois da aniquilação de um pósitron de um radionuclídeo emissor de pósitrons (β^+) e um elétron do meio. Os dois fótons são detectados por dois detectores conectados em coincidência no mesmo eixo. Os dados coletados em diversos ângulos, ao longo do eixo do corpo do paciente, são utilizados para reconstruir as imagens da distribuição da atividade da área de interesse.^{3,7}

Os radioisótopos utilizados devem ter as seguintes características:

- ❖ emitem pósitrons com energia baixa;
- ❖ taxa de emissão alta;
- ❖ possuem meia-vida física curta.

Os radioisótopos mais utilizados são:⁵

- ❖ ^{15}O (2,07 min),
- ❖ ^{30}P (2,50 min),
- ❖ ^{13}N (9,96 min),
- ❖ ^{11}C (20,40 min),
- ❖ ^{68}Ga (68,10 min),
- ❖ ^{77}Kr (75,20 min),
- ❖ ^{75}Br (98,00 min),
- ❖ ^{18}F (109,80 min).

1.4. TECNÉCIO

1.4.1. HISTÓRICO DO TECNÉCIO

Em 1877, D. I. Mendeleev previa algumas das propriedades do elemento de massa atômica aproximadamente 100, ou seja, o elemento 43, baseado na lei periódica por ele descoberta. Pouco depois, S. Kern anunciava a descoberta do elemento de massa atômica 100 e descrevia algumas das suas propriedades e os seus resultados mais tarde foram confirmados por G. Mallet em 1898.^{8,9,10}

Estes trabalhos foram esquecidos até que, em 1925 W. Noddack e colaboradores anunciaram terem isolado de minérios de platina e columbite o elemento de número atômico 43 e deram o nome de masúrio, da província alemã de Masurland. E assim, pela primeira vez, foi atribuído um nome ao elemento 43, que até então era conhecido por eka-manganês, como também o germânio foi chamado eka-silício antes da sua descoberta definitiva.^{8,9,10}

Os trabalhos de Noddack foram retomados e criticados por Pradant e Von Hevesy, pois eles não conseguiram obter o elemento isolado. Entretanto conseguiram isolar quantidades substanciais do elemento 75, cujo nome, rênio, tornou-se internacionalmente reconhecido. E assim, dos seis elementos que, segundo os trabalhos de Moseley ainda faltavam entre o hidrogênio e o urânio, restavam somente quatro para se descobrir (os elementos de número atômico 43, 61, 85 e 87).^{8,9,10}

Somente em 1937, consegue-se descobrir o primeiro dos quatro elementos ainda desconhecidos, devendo-se essa descoberta a Carlo Perrier e Segré que, bombardearam átomos de molibdênio com dêuterons no ciclotron da Universidade da Califórnia em Bekerley e conseguiram a transmutação daquele no elemento 43. Dessa maneira, foram efetuados os primeiros estudos das propriedades químicas com quantidades inferiores a 10^{-12} gramas do novo elemento.^{8,9,10}

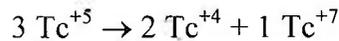
Uma vez que este elemento foi o primeiro a ser obtido artificialmente, foi proposto pelos descobridores, em 1947, o nome de tecnécio e o símbolo Tc, do grego τεχνητιο, que significa artificial, foi aprovado, em 1949, pela Comissão dos Elementos Novos da União Internacional de Química.^{8,9,10}

1.4.2. PROPRIEDADES QUÍMICAS DO TECNÉCIO

Seu comportamento químico é semelhante ao rênio e, numa escala menor, ao manganês. Analogamente ao rênio, apresenta todos os estados de oxidação entre -1 e $+7$.

O estado de oxidação mais estável e característico é o heptavalente, que se forma pela oxidação direta do tecnécio pelo oxigênio e outros oxidantes. Uma outra forma estável é o estado tetravalente. Os estados de oxidação remanescentes são encontrados somente na forma de vários complexos.¹¹

Os compostos de tecnécio em estados de oxidação menores que 4 oxidam facilmente e ele passa para os estados tetra e heptavalentes, enquanto que os compostos penta e hexavalente apresentam a tendência a desproporcionar como se segue:



As formas mais estáveis do tecnécio em solução aquosa são os íons pertecnetato, TcO_4^- e o composto insolúvel TcO_2 . A estrutura do íon pertecnetato é semelhante a do íon permanganato, porém é mais estável e um agente oxidante mais fraco.^{12, 13, 14}

Todos os isótopos do tecnécio são radioativos, como mostra a Tabela 1.

Tabela 1. Isótopos do Tecnécio.¹⁵

Isótopo	Meia-vida	Tipo de decaimento	Método de preparação
⁹² Tc	4,30 min	β^+ , CE	⁹² Mo (p, n)
^{93m} Tc	43,50 min	TI ~ 80%, CE ~20%	⁹² Mo (d, n)
⁹³ Tc	2,75 h	CE 88%, β^+ 12%	⁹² Mo (d, n)
⁹⁴ Tc	53,00 min	β^+ ~ 75%, CE ~ 25%	⁹⁴ Mo (p, n)
^{95m} Tc	60,00 h	CE 96%, TI ~ 3%, β^+ ~ 0,4%	⁹⁵ Mo (p, n)
⁹⁵ Tc	20,00 h	CE	⁹⁵ Mo (p, n)
^{96m} Tc	51,15 min	TI	⁹⁶ Mo (p, n)
⁹⁶ Tc	4,20 h	CE	⁹⁶ Mo (p, n)
^{97m} Tc	91,00 d	TI	⁹⁷ Mo (p, n)
⁹⁷ Tc	2,60 x 10 ⁶ a	CE	filho ⁹⁷ Ru
⁹⁸ Tc	1,50 x 10 ⁶ a	β^-	⁹⁸ Mo (p, n)
^{99m} Tc	6,04 h	TI	filho ⁹⁹ Mo
⁹⁹ Tc	2,12 x 10 ⁵ a	β^-	filho ^{99m} Tc (fissão)
¹⁰⁰ Tc	15,80 s	β^-	¹⁰⁰ Mo (d, n)
¹⁰¹ Tc	14,00 min	β^-	¹⁰⁰ Mo (d, n)
^{102m} Tc	5,00 s	β^-	²³⁵ U (n, f)
¹⁰² Tc	4,50 min	β^-	²³⁵ U (n, f)
¹⁰³ Tc	1,20 min	β^-	²³⁵ U (n, f)
¹⁰⁴ Tc	18,00 min	β^-	²³⁵ U (n, f)
¹⁰⁵ Tc	10,00 min	β^-	²³⁵ U (n, f)
¹⁰⁷ Tc	< 1,50 min	β^-	²³⁵ U (n, f)

* CE Captura Eletrônica

** TI Transição Isomérica

1.4.3. PROPRIEDADES NUCLEARES DO ^{99m}Tc

O ^{99m}Tc é o isótopo mais utilizado em Medicina Nuclear, devido às suas características nucleares:

- ❖ tempo de meia-vida curto (6,04 h);
- ❖ emissão de radiação gama de baixa energia (140 keV);

- ❖ ausência de emissão β^- ;
- ❖ 100% de decaimento por transição isomérica para o ^{99}Tc .

A Figura 1 apresenta o esquema de decaimento do $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

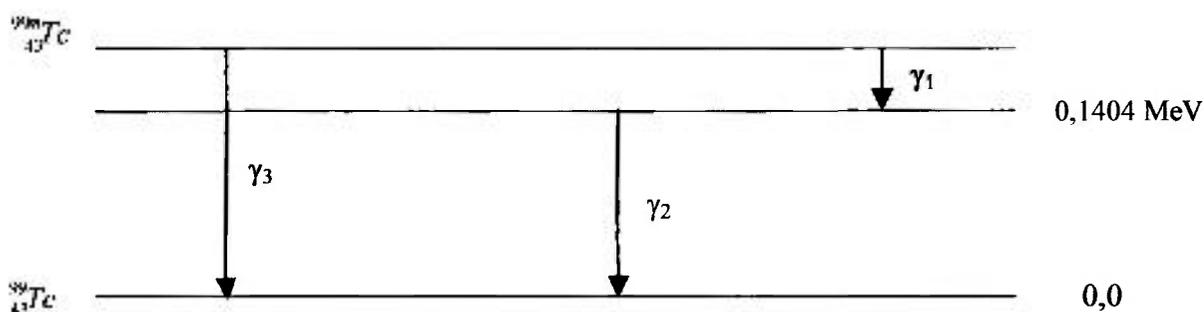


Figura 1. Esquema de decaimento do $^{99\text{m}}\text{Tc}$.¹⁶

No esquema da Figura 1, a energia do fóton de radiação gama que corresponde ao γ_2 é a principal emissão desse radioisótopo e sua energia corresponde a 140 keV com abundância de 87,5%. Esta energia é adequada para diagnósticos em Medicina Nuclear conforme o item 1.3.1.

O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é obtido de maneira relativamente fácil, a partir de geradores de radioisótopos, que é um sistema composto por dois radionuclídeos, sendo um de meia-vida longa (pai), que gera por decaimento radioativo outro de meia-vida curta (filho).

A atividade do sistema decai com a meia-vida do nuclídeo pai e gera o elemento filho, o que possibilita a utilização do radionuclídeo de meia-vida curta em locais distantes de onde é produzido.

No sistema de gerador ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, o ^{99}Mo é retido numa substância inerte como alumina, decai para $^{99\text{m}}\text{Tc}$, que é separado com solução salina sob a forma de pertecnetato de sódio.

A Figura 2 apresenta o esquema de decaimento radioativo do ^{99}Mo para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

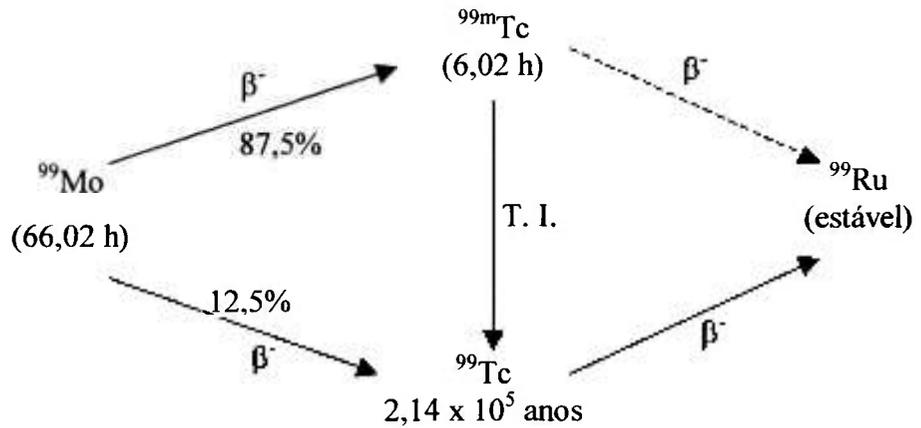


Figura 2. Esquema de decaimento do ^{99}Mo para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$.¹⁶

O tempo necessário para se obter a atividade máxima de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é de 23 horas e esse tempo é chamado tempo de crescimento, o qual é mostrado na curva de crescimento e decaimento do sistema ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ da Figura 3.

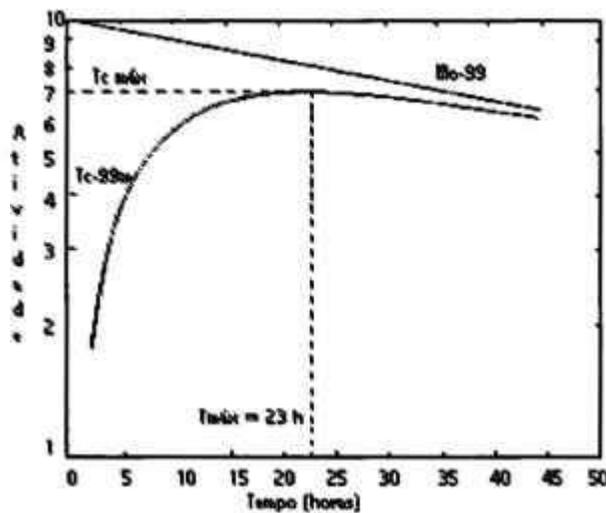


Figura 3. Curva de crescimento e decaimento do ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$.¹⁶

As substâncias marcadas com $^{99\text{m}}\text{Tc}$ são os radiofármacos mais empregados para visualização de vários órgãos e tecidos como; rins, fígado, pulmões, esqueleto, cérebro e outros.

Os principais radiofármacos marcados com $^{99\text{m}}\text{Tc}$ utilizados em Medicina Nuclear são apresentados na Figura 4.

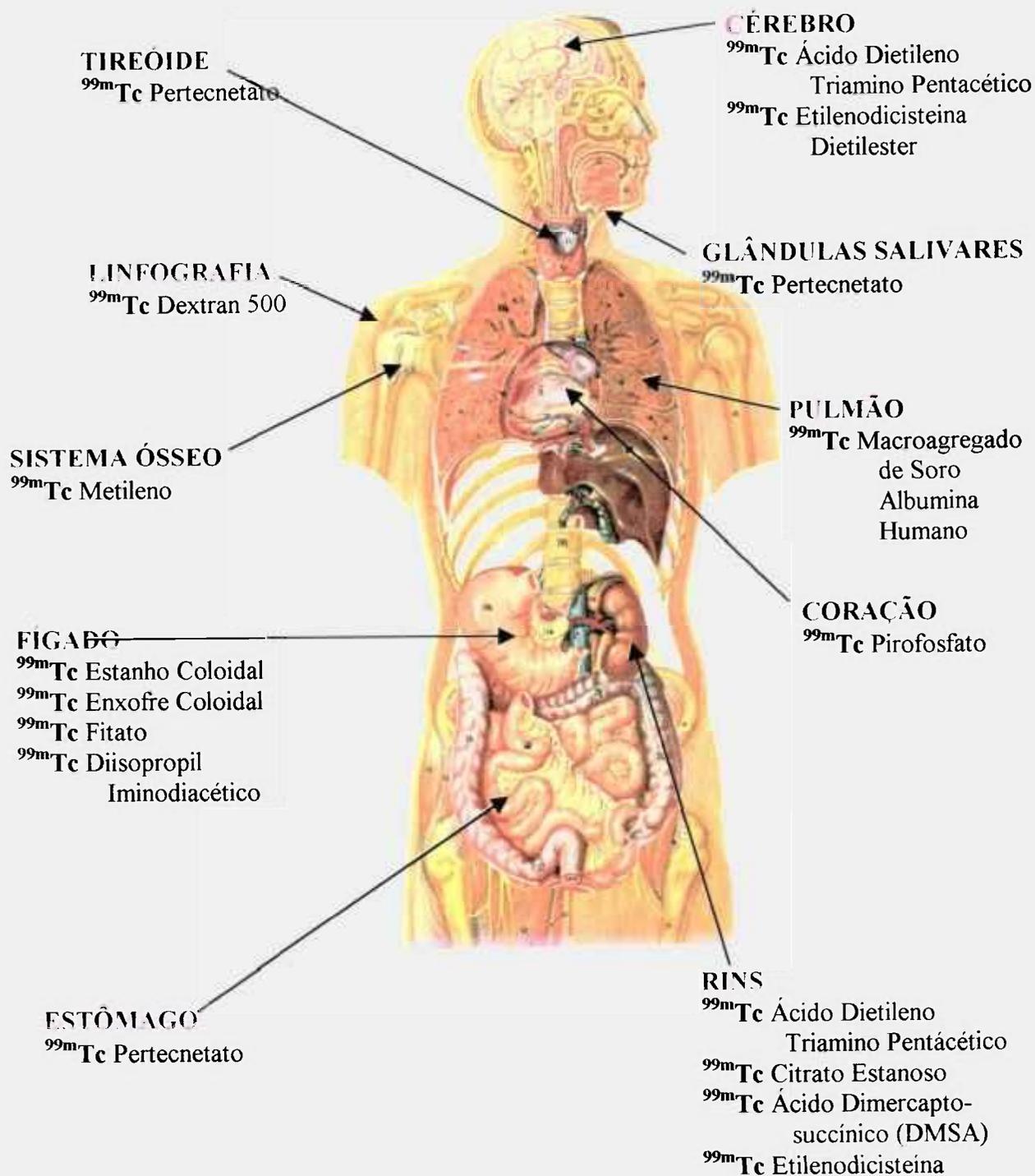


Figura 4. Radiofármacos marcados com ^{99m}Tc e suas aplicações.

1.5. PRODUÇÃO DE MOLIBDÊNIO

O ^{99}Mo pode ser produzido por diversas reações nucleares em aceleradores de partículas ou reatores nucleares.

1.5.1. PRODUÇÃO DE ^{99}Mo EM CICLOTRON

Aceleradores de partículas são sistemas em que feixe de partículas carregadas como prótons, dêuterons, elétrons, ^3He ou alfa são acelerados.

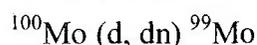
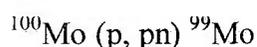
Um acelerador ciclotron consiste num sistema formado por dois eletrodos isolados em forma de "D" (dês) dentro de uma câmara de vácuo, localizados entre os pólos de um grande eletroímã, o qual cria um campo magnético perpendicular a estes eletrodos. Os dois eletrodos estão ligados a uma fonte de tensão alternada de alta frequência responsável pelo campo elétrico entre eles.

Quando partículas carregadas em movimento retilíneo uniforme penetram um campo magnético uniforme e perpendicular à direção de seu movimento, a trajetória das partículas muda para circular, devido às forças que atuam sobre ela. Assim, se o campo elétrico presente nos eletrodos estiver em ressonância com a revolução das partículas, essa é acelerada a cada travessia do intervalo desse eletrodo. A cada nova aceleração, a partícula torna-se mais energética descrevendo uma trajetória circular com raio cada vez maior, enquanto a frequência de revolução permanece constante. Dessa forma, os íons produzidos por uma fonte de íons, no centro da câmara e, sob a ação dos campos elétricos e magnéticos, faz com que os íons tenham uma trajetória em forma de espiral, levando-os para fora do centro dos eletrodos, até o raio de extração. Por meio de linhas de transporte e lentes eletromagnéticas de centralização e focalização de feixe, os íons são conduzidos até o alvo a ser bombardeado.

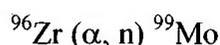
O feixe de partículas carregadas acelerado por um ciclotron gera quantidade de calor elevada numa área do alvo muito pequena. Desta maneira, o alvo deve ser refrigerado, geralmente com água, e o material do alvo deve ter ponto de fusão e condutividade térmica altos, como é o caso dos metais.^{17, 18, 19}

Para maximizar a produção do radioisótopo e minimizar a quantidade de impurezas, deve escolher a reação nuclear mais adequada, a faixa de energia da partícula e conseqüentemente a espessura do alvo, já que a energia define essa espessura.

O ^{99}Mo é preparado pela irradiação do ^{100}Mo altamente enriquecido pelas reações:



Também pode ser obtido pela ativação do zircônio com partículas alfa, segundo a reação:



As vantagens de produção de ^{99}Mo em ciclotron são:

- ❖ Flexibilidade das condições de irradiação, já que se pode utilizar diversos tipos de alvos;
- ❖ Produção de radioisótopo livre de carregador, isto é, sem isótopos estáveis;
- ❖ O radioisótopo produzido é deficiente em nêutrons;
- ❖ O decaimento radioativo do radioisótopo ocorre por β^+ ou CE.

As desvantagens de produção de ^{99}Mo em ciclotron são:

- ❖ O radioisótopo produzido tem atividade específica baixa;
- ❖ A concentração radioativa do radioisótopo é baixa;
- ❖ O custo de produção é alto.²⁰

1.5.2. PRODUÇÃO DE ^{99}Mo EM REATORES NUCLEARES

Reatores nucleares são dispositivos em que se pode iniciar, manter e controlar uma reação nuclear em cadeia, isto é, aquela que estimula a sua própria repetição. Em uma reação de fissão em cadeia, um núcleo de um material físsil absorve um nêutron, fissiona-se e libera nêutrons adicionais. Estes por seu turno, podem ser absorvidos por outros núcleos físséis, liberando mais nêutrons.²¹

O núcleo dos reatores nucleares é formado por:

- ❖ combustível nuclear, onde se processam as fases da reação de fissão nuclear combustível nuclear;
- ❖ um fluido refrigerante;
- ❖ barras metálicas usadas para controlar a operação do reator e
- ❖ um material que ajuda a manter a fissão nuclear, chamado moderador.²²

A Figura 5 mostra o núcleo de um reator nuclear.

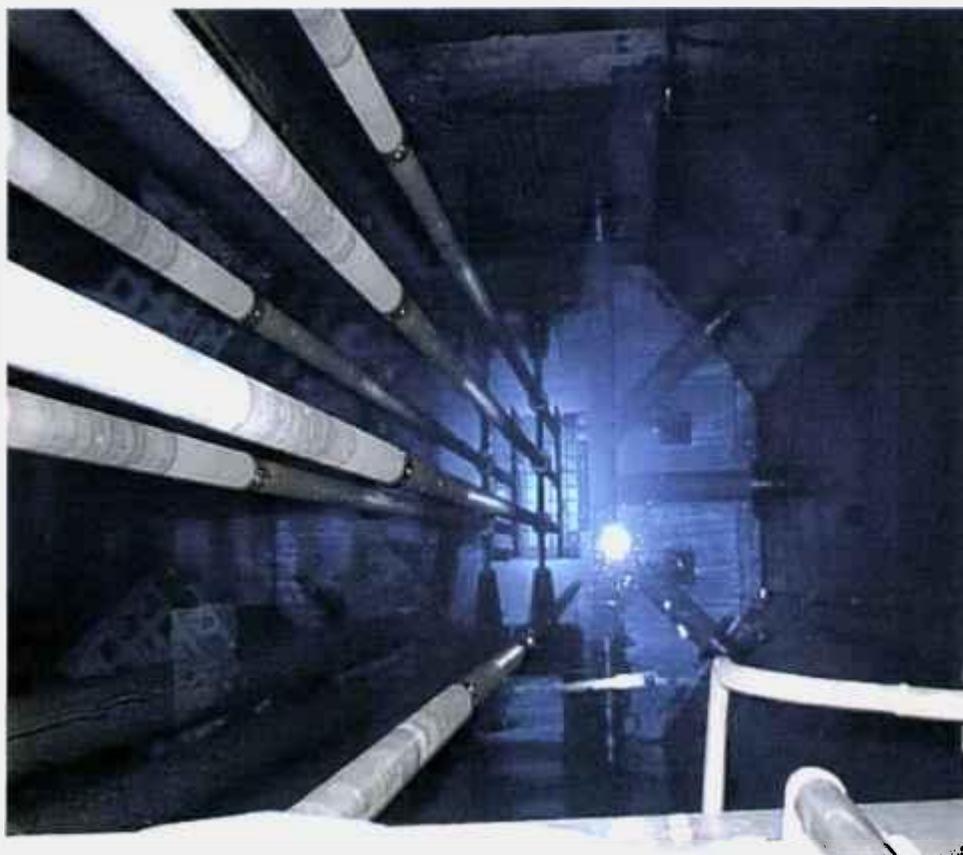
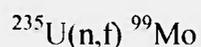


Figura 5. Núcleo de um reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP.

1.5.2.1. ^{99}Mo PRODUZIDO PELA FISSÃO DO ^{235}U EM REATORES NUCLEARES

A fissão do ^{235}U produz uma série de isótopos e radioisótopos de diferentes elementos, dentre eles, o ^{99}Mo pela seguinte reação nuclear:



A Figura 6 apresenta a curva do rendimento de fissão para os isótopos de número de massa entre 70 e 150. Isto inclui o ^{99}Mo , cujo rendimento de fissão é de 6,1%.

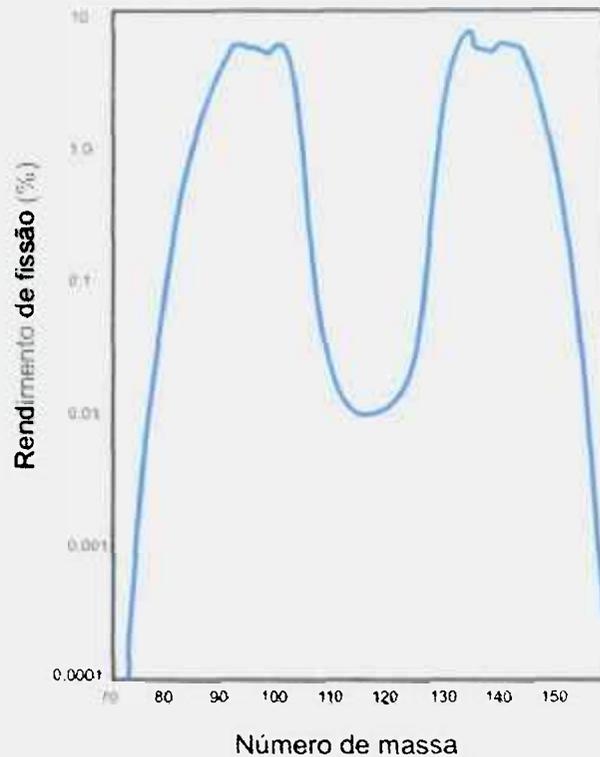


Figura 6. Curva do rendimento de fissão para a fissão do ^{235}U com nêutrons térmicos.

A principal vantagem de se obter ^{99}Mo por fissão é atividade específica alta, cerca de 1×10^5 GBq/g e esta é a característica ideal quando se quer prepara o gerador de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Porém, a grande desvantagem nesse processo é o número de produtos de fissão que é gerado, o que torna necessária uma separação química complexa e posterior purificação do ^{99}Mo . Isto produz doses de radiação altíssimas de todos os produtos radioativos, o que eleva o custo do processo, principalmente no que se refere aos rejeitos tóxicos.^{4, 23}

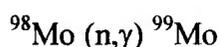
1.5.2.2. ^{99}Mo PRODUZIDO PELA IRRADIAÇÃO DO ^{98}Mo

Os nêutrons de um reator nuclear distribuem-se em uma faixa de energia ampla e podem ser divididos conforme a Tabela 2.

Tabela 2. Tipo de nêutrons e as energia correspondentes.²⁴

Tipo de Nêutron	Energia
Térmicos	0,025 eV (mais provável)
Epitérmicos	0,1 a 1,0 eV
Rápidos	> 0,5 MeV

Quando o alvo de ^{98}Mo é irradiado em reator nuclear com nêutrons térmicos ou de baixa energia pode-se produzir ^{99}Mo pela seguinte reação:²⁵



A seção de choque para os nêutrons térmicos nessa reação é de 0,14 barns, porém ela pode ser muito maior se a reação ocorrer com nêutrons epitérmicos, o que provoca a captura de nêutrons por ressonância.²⁶

A Figura 7 apresenta a relação da seção de choque com a energia desses nêutrons.

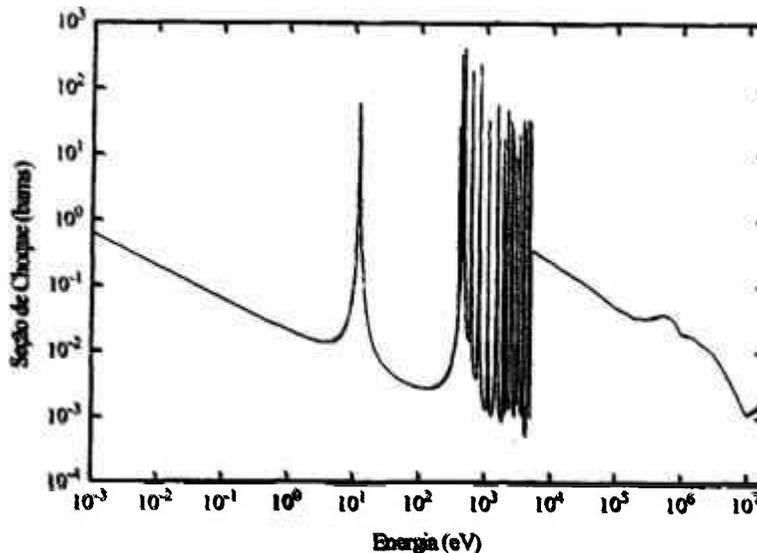


Figura 7. Seção de choque para a reação $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$.

A irradiação do molibdênio natural num reator produz ^{99}Mo com baixa atividade específica, entre 4 e 40 GBq/g, o que dificulta o desempenho dos geradores preparados com o molibdênio irradiado. Neste caso, os volumes de eluição são maiores e os rendimentos, menores, quando comparados com o ^{99}Mo de fissão.

As vantagens são a facilidade de irradiação e do preparo do alvo e a quantidade baixa de impurezas, o que resulta dose total de radiação bem inferior a do processo de

fissão e, conseqüentemente, uma pequena quantidade de rejeitos.

As desvantagens estão nos valores da seção de choque, que são baixos para os isótopos naturais, o que pode ocasionar uma necessidade de fluxos elevados e o uso de isótopos enriquecidos.

O uso de um alvo com ^{98}Mo enriquecido produz um aumento na atividade específica, a qual é proporcional ao fator de enriquecimento e à mudança na seção de choque efetiva.⁴

1.6. GERADORES DE ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Atualmente, existem quatro tipos diferentes de preparo de geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, baseados nas técnicas de separação:

a) Gerador cromatográfico que utiliza coluna de alumina¹⁶

A técnica está baseada na diferença entre o coeficiente de distribuição do molibdato e pertecnetato no óxido de alumínio. O íon molibdato é fixado na alumina e quando percola-se com solução salina, ela retira o pertecnetato, o que resulta na separação dos ânions.

Esta técnica é a mais adequada para separar o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do ^{99}Mo , quando o molibdênio é obtido como um produto de fissão do ^{235}U .

b) Gerador de sublimação¹⁶

Desde a descoberta do tecnécio, por Perrier e Segre, estudou-se a volatilidade do óxido de tecnécio (Tc_2O_7) e eles demonstraram que a técnica de sublimação pode ser utilizada para separar o tecnécio do rênio ou do molibdênio.

Mas são Robson e Boyd que explicam a diferença de volatilidade entre o óxido de molibdênio e o heptóxido de tecnécio e a utilização desta técnica para preparação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ como fonte para a Medicina Nuclear.

c) Gerador de extração por solvente¹⁶

Quando o tecnécio está junto com o molibdênio numa mistura de pH neutro, o tecnécio é extraído por solventes orgânicos como álcoois, cetonas ou aminas, quando o pH é alcalino, o tecnécio é extraído com cetonas, piridinas ou piperidinas e quando o pH é

ácido, o tecnécio é retirado com alguns álcoois.

Allen demonstrou que para separar o ^{99m}Tc do ^{99}Mo , deve-se utilizar metil etil cetona e que a separação possui eficiência alta.

d) Gerador cromatográfico tipo gel ²⁶

Nesta técnica, uma substância amorfa formada por molibdênio e outro cátion funciona como um trocador de íons. Quando o molibdênio é irradiado formando ^{99}Mo , por decaimento radioativo forma-se o ^{99m}Tc que é retirado com solução salina.

A Tabela 3 apresenta as vantagens e desvantagens da utilização dos quatro tipos de geradores para obtenção do ^{99m}Tc .

Tabela 3. Vantagens e Desvantagens dos geradores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc . ²⁶

Geradores Cromatográficos preparados com alumina

	Vantagens	Desvantagens
Geradores cromatográficos de ^{99}Mo produzido por fissão	<ul style="list-style-type: none"> ❖ A operação é simples e fácil; ❖ A atividade específica alta do ^{99}Mo permite que a concentração radioativa do ^{99m}Tc seja máxima e com isso os volumes de eluição são menores; ❖ O ^{99m}Tc separado possui eficiência alta (> 90%); ❖ Ótimo perfil de eluição. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ O processamento do ^{99}Mo possui custo alto; ❖ Devem ser planejados processos para evitar a contaminação do ^{99}Mo e, conseqüentemente do ^{99m}Tc, com produtos de fissão; ❖ Custo alto por MBq de ^{99m}Tc; ❖ O tratamento dos rejeitos radioativos deve ser eficiente para não causar problemas ambientais.

	Vantagens	Desvantagens
Geradores cromatográficos de ^{99}Mo produzido por reação (n,γ)	<ul style="list-style-type: none">❖ O processamento do ^{99}Mo é simples;❖ O gerador é simples e portátil;❖ O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é separado com rendimento elevado;❖ O custo é baixo, já que o ^{99}Mo produzido é de atividade específica baixa.	<ul style="list-style-type: none">❖ O perfil de eluição é baixo, o que resulta na necessidade de grandes volumes de eluído;❖ A coluna de alumina deve ser grande, o que diminui a concentração radioativa do $^{99\text{m}}\text{Tc}$;❖ O material alvo é caro, pois de ser utilizado ^{99}Mo enriquecido;❖ Necessidade de recuperação do alvo enriquecido;❖ Necessidade de um reator de fluxo alto de nêutrons.

Geradores de Extração por Solventes

	Vantagens	Desvantagens
Geradores de extração por solventes de ^{99}Mo produzido por reação (n,γ)	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Utiliza ^{99}Mo de atividade específica baixa; ❖ Capacidade para produzir ^{99}Mo em pequena e grande escala; ❖ Concentração radioativa alta do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ que é obtido; ❖ Pureza radionuclídica elevada; ❖ Eficiência de separação entre ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$ elevada; ❖ Custo baixo por MBq de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Necessidade de pessoal altamente qualificado e treinado, já que o aparato utilizado é complicado; ❖ Metiletilcetona (MEK), que é o solvente utilizado, é altamente inflamável; ❖ Possibilidade da presença de resíduos orgânicos poliméricos na solução de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, que podem causar alterações indesejáveis nas propriedades biológicas do radioisótopo.

Geradores de Sublimação

	Vantagens	Desvantagens
Geradores de sublimação de ^{99}Mo produzido por reação (n,γ)	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Utiliza ^{99}Mo de atividade específica baixa; ❖ Capacidade para produzir ^{99}Mo em grande escala; ❖ Não há necessidade de processamento químico do ^{99}Mo; ❖ Concentração radioativa alta do $^{99\text{m}}\text{Tc}$; ❖ Pureza química e radionuclídica elevadas; ❖ Custo baixo por MBq de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Ainda não foram desenvolvidos equipamentos adequados para uso em laboratório de medicina nuclear pequenos; ❖ O equipamento utilizado é complexo; ❖ É necessário tempo longo para separar o ^{99}Mo do $^{99\text{m}}\text{Tc}$; ❖ A eficiência de separação é baixa, cerca de 25 a 50%.

Geradores Cromatográficos Tipo Gel

	Vantagens	Desvantagens
<p style="text-align: center;">Geradores cromatográficos de ^{99}Mo produzido por reação (n,γ)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ❖ Utiliza ^{99}Mo de atividade específica baixa; ❖ Processamento do gel não necessita de um método elaborado; ❖ Gel preparado possui quantidade alta de molibdênio (>250 mg/g de gel), o que proporciona geradores de tamanhos pequenos; ❖ Gerador pode ser portátil e de operação simples; ❖ Perfil de eluição é bom para volumes pequenos (≈ 10 mL); ❖ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é separado com eficiência alta entre 70 e 80%; ❖ Pureza raionuclídica alta; ❖ Custo relativamente baixo da planta de processamento; ❖ Custo baixo por MBq de $^{99\text{m}}\text{Tc}$; ❖ Rejeitos formados no processo são triviais; ❖ Processamento do gel não coloca em risco o meio ambiente, já que não descarta gases. 	<ul style="list-style-type: none"> ❖ O volume de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é maior; ❖ Há necessidade de melhorar a eficiência de eluição; ❖ Fluxo do reator alto.

1.7. GERADORES CROMATOGRÁFICOS TIPO GEL PRODUZIDOS PELA REAÇÃO ^{98}Mo (n, γ) ^{99}Mo COM ALVO DE MoO_3

1.7.1. HISTÓRICO DO GERADOR GEL

Entre 1978 e 1986, o australiano Boyd estudou o processo de preparação do gel de molibdato de zircônio, a partir da irradiação de ^{98}Mo em reator nuclear pela reação (n, γ). Com o ^{99}Mo obtido por esse tipo de irradiação é de atividade específica baixa, foi montado um gerador de fácil operação para ser utilizado por países com infra-estrutura nuclear limitada.²⁷

Em 1982, Evans e colaboradores prepararam um gel insolúvel de molibdato de zircônio, o qual possui uma estrutura aberta que permite a difusão do íon pertecnetato.²⁸

Em 1983, Narishimhan e colaboradores desenvolveram um gel a partir de oxiclreto de zircônio, mas a utilização dessa substância impedia o uso de aço inoxidável nos equipamentos de produção e além disso, notou-se variações nas condições de precipitação do gel, devido principalmente ao pH alcalino.²⁹

Em 1987, Boyd relatou como o gerador gel de molibdato de zircônio funcionava, qual era a sua aplicabilidade em medicina nuclear, já que possuía a vantagem de ser portátil e de operação simplificada, como os geradores cromatográficos em geral. Além disso verificou que o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído de um gerador gel preparado pela ativação com nêutrons de ^{98}Mo não apresentava contaminantes radioativos e nem impurezas químicas.³⁰

Em 1987, os australianos Evans, Moore, Shying e Sodeau prepararam o gerador tipo gel com molibdato de zircônio e obtiveram rendimentos de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ na eluição de 80-85%.³¹

Moore e colaboradores mostraram que o gel de molibdato de zircônio é suficientemente estável para preparar geradores com atividades entre 4,3 e 13,5 GBq .g⁻¹ de gel.³²

Em 1987, o indiano Vanaja e colaboradores prepararam o gel de molibdato de titânio e obtiveram cerca de 7,5 GBq de ^{99}Mo para preparação do gerador.³³

Em 1988, Aliludim e colaboradores, do Instituto de Pesquisas de Energia Atômica do Japão, relataram a preparação de géis de molibdato de zircônio com variações de pH entre 2,5 e 7,0, temperatura de secagem em torno de 200°C e variação do tempo de secagem entre 1 e 25 horas. Os resultados obtidos com relação à eficiência de eluição para 6 mL de eluído foram de 90% e os níveis de molibdênio e zircônio encontrados no eluído estavam abaixo daqueles permitidos.³⁴

Em 1990, o vietnamita Le Van So apresentou os estudos de preparação dos géis de molibdato de zircônio e molibdato de titânio pré-formados, isto é, preparados antes da irradiação e os parâmetros que podem afetar a eficiência do gerador.³⁵

Em 1994, Le Van So apresentou os estudos relacionados as condições de preparação dos géis de molibdato de titânio e molibdato de zircônio como:

- ❖ tamanho das partículas;
- ❖ quantidade de molibdênio;
- ❖ razão molar, quantidade de água;
- ❖ estrutura propriedades de troca iônica;
- ❖ difusão dos íons e estabilidade térmica;
- ❖ mecânica e radioativa.³⁶

Em 1994, o egípcio El-Absy e colaboradores prepararam um gerador cromatográfico através da irradiação com nêutrons do 12-molibdocerato (IV) e obtiveram 87% de ^{99m}Tc no eluído usando 10 mL de solução salina.³⁷

Em 1994, a americana Rebecca Miller mostrou as facilidades e benefícios da produção do gerador de ^{99}Mo - ^{99m}Tc tipo gel num simpósio que aconteceu em 08 de agosto de 1994 na Universidade de Berkeley.³⁸

Em 1995, os iraquianos Shafiq e Yousif prepararam um gerador tipo gel com molibdato de titânio e estudaram as condições de irradiação, os efeitos das mudanças nas colunas e as purezas radioquímica e radionuclídica do ^{99m}Tc .³⁹

Em 1996, o chinês Maoliang reportou que o gerador tipo gel de molibdato de zircônio foi a primeira escolha para o desenvolvimento desta tecnologia na China.⁴⁰

Em 1997, Boyd comparou a viabilidade econômica da utilização do gerador de ^{99}Mo - ^{99m}Tc tipo gel com o gerador que utiliza o ^{99}Mo obtido pela fissão do ^{235}U .⁴¹

Em 1997, o egípcio El-Absy e colaboradores estudaram a formação do gel de 12-molibdocerato (IV) e as condições para a preparação.⁴²

Em 1998, o indiano Saraswathy e colaboradores prepararam géis de molibdato de zircônio, estudaram o processo de secagem do gel através de um fluxo de ar aquecido⁴³ e através da secagem por microndas com 385 wats de potência.^{44, 45}

Em 1999, Boyd apresentou os resultados obtidos na planta piloto que existe na Austrália e concluiu que o gerador tipo gel pode fornecer o ^{99m}Tc com eficiência próxima do gerador de fissão.⁴⁶

Em 2001, o russo Gurko e colaboradores estudaram o processo de produção do ^{99m}Tc através do gel de zircônio-molibdênio e os estágios para sua preparação.⁴⁷

Em 2001, o brasileiro Silva estudou a ordem de adição dos reagentes, o pH final da solução, a influência da temperatura, a concentração de Mo e Zr na solução e a influência da concentração do NaOH de preparo dos géis de molibdato de zircônio.⁴⁸

Em 2002, o brasileiro Osso e colaboradores prepararam geradores tipo gel de molibdato de zircônio e molibdato de titânio e obtiveram 80% de rendimento de eluição num volume de 10 a 12 mL de solução salina.⁴⁹

Em 2002, a brasileira Nieto e colaboradores prepararam géis de molibdato de titânio, estudaram as condições de preparação e obtiveram ^{99m}Tc com 75% de rendimento.⁵⁰

Em 2004, Gurko e colaboradores estudaram os resíduos radioativos formados pela produção do ^{99}Mo através do gel de zircônio-molibdênio e mostraram que não são formados isótopos radiativos com atividade alta quando MoO_3 foi irradiado.⁵¹

Em 2004, Yishu descreveu detalhadamente todo o processo para preparação do gerador tipo, o qual envolve a preparação do alvo, irradiação do alvo, preparação, filtração, secagem e quebra do gel e calibração da atividade dos geradores.⁵²

Em 2004, Awang e colaboradores mostraram a utilização do policloreto de zircônio como adsorvente no preparo do gerador tipo gel preparado através da irradiação de óxido de molibdênio natural num fluxo de nêutrons de $1,5 \times 10^{12} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$.⁵³

Em 2004, Adang e Mutalib preparam um gerador tipo gel com policloreto de zircônio e obtiveram rendimento alto de ^{99m}Tc . Além disso fizeram a marcação de *kits* de pirofosfato, HMPAO e MIBI com esse ^{99m}Tc eluido e obtiveram pureza radioquímica e biodistribuição desses radiofármacos compatíveis com os radiofármacos preparados com ^{99m}Tc proveniente de geradores de fissão.⁵⁴

1.7.2. CARACTERÍSTICAS DO GERADOR GEL

A preparação do gel consiste em uma reação química entre o óxido de molibdênio (MoO_3) com outras substâncias que contenham elementos tais como zircônio, titânio, cério, háfnio, estanho e outros para formar molibdatos metálicos insolúveis e que precipitem.¹⁶

Para este gel ser aproveitado numa coluna cromatográfica, o processo envolve ainda etapas de filtração, secagem, fragmentação do gel em partículas de tamanho inferior a 1 mm e colocação desse gel na coluna.¹⁶

2. OBJETIVOS

Atualmente, o Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP prepara geradores de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ a partir do ^{99}Mo importado com atividade específica alta, proveniente da fissão do ^{235}U .

Além disso, o IPEN visa a nacionalização do preparo dos geradores de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$, através da preparação de geradores tipo gel de molibdênio com zircônio.

Os trabalhos existentes em literatura mostram o preparo de géis de molibdênio com a seguinte composição: molibdato de zircônio (MoZr), molibdato de titânio (MoTi), fosfomolibdato de zircônio e molibdato de zircônio e cério (MoZrCe).

A proposta deste trabalho é:

- ❖ preparar géis pré-formados de molibdênio com titânio, cério e háfnio;
- ❖ otimizar a sua preparação;
- ❖ caracterizá-los;
- ❖ preparar os geradores de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ com estes géis;
- ❖ comparar estes resultados com o gerador tipo gel de molibdênio com zircônio.

A maioria dos trabalhos mostram estudos que visam a produção rotineira apenas, e não o estudo da otimização do seu preparo e do entendimento do caráter de trocador iônico que estes géis possuem.

Outro ponto de originalidade neste estudo é a preparação do gel de molibdênio com háfnio, cujo gel apresenta semelhanças químicas com o gel de molibdênio com zircônio.

3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

3.1. PREPARAÇÃO DOS GÉIS

Materiais

- ❖ Óxido de molibdênio (MoO_3) de grau analítico Fluka;
- ❖ Oxidocloreto de zircônio octaidratado ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico Carlo Erba;
- ❖ Cloreto de titânio III (TiCl_3) de grau analítico Merck;
- ❖ Sulfato de cério tetraidratado ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$) de grau analítico Merck;
- ❖ Oxidocloreto de háfnio octaidratado ($\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$) de grau analítico Riedel-de Haën;
- ❖ Hidróxido de sódio (NaOH) de grau analítico Merck;
- ❖ Ácido nítrico (HNO_3) de grau analítico Merck;
- ❖ Carbonato de sódio (Na_2CO_3) de grau analítico Merck;
- ❖ Água destilada.

Primeiramente, o óxido de molibdênio (MoO_3) é dissolvido em NaOH (2 ou 4 mol/L), o pH é ajustado para 4,0 com HNO_3 1 mol/L, a solução é agitada e aquecida (25 ou 50°C).

Separadamente as soluções dos cátions são preparadas:

- ❖ $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em água destilada;
- ❖ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em H_2SO_4 0,1 mol/L;
- ❖ TiCl_3 diluído com água destilada e
- ❖ $\text{HfOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ é dissolvido em água destilada.

Logo após, o pH da solução do cátion é acertado para 1,5 com Na_2CO_3 3 mol/L e cada uma das soluções, separadamente, é adicionada à solução de molibdênio, gota a gota.

A mistura é agitada, o pH final é ajustado (3,5 ou 4,5) com NaOH na mesma concentração utilizada inicialmente.

A mistura permanece em agitação até ser filtrada e, então, o gel é encaminhado para a secagem. Decorrido este período, o gel é quebrado com solução salina por três vezes para retirar os pós mais finos e é levado para a secagem novamente.

As Figuras 8, 9, 10 e 11 apresentam os diagramas de preparação dos géis de molibdênio com zircônio, titânio, cério e háfnio.

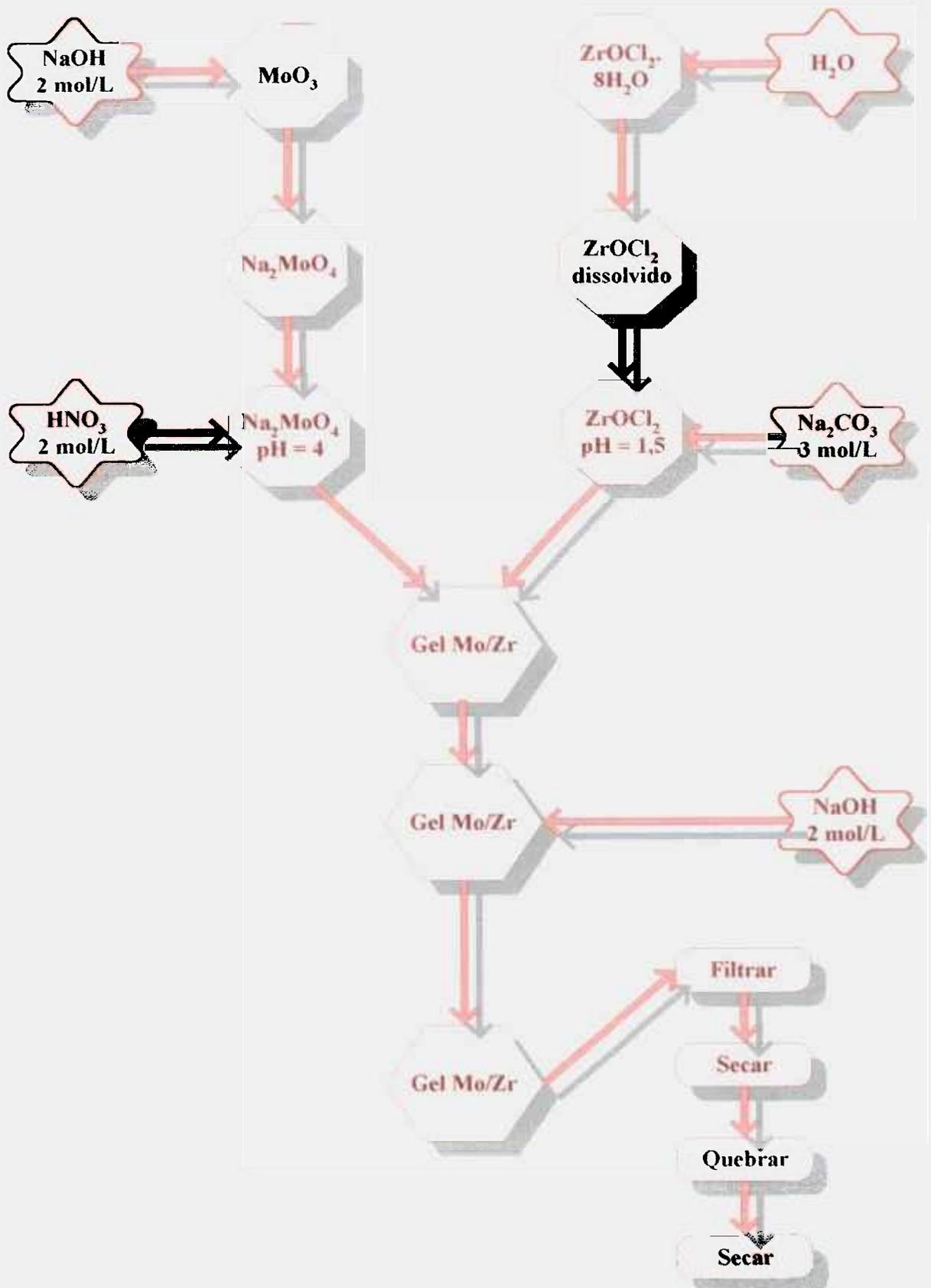


Figura 8. Diagrama de preparação do gel de molibdênio com zircônio.

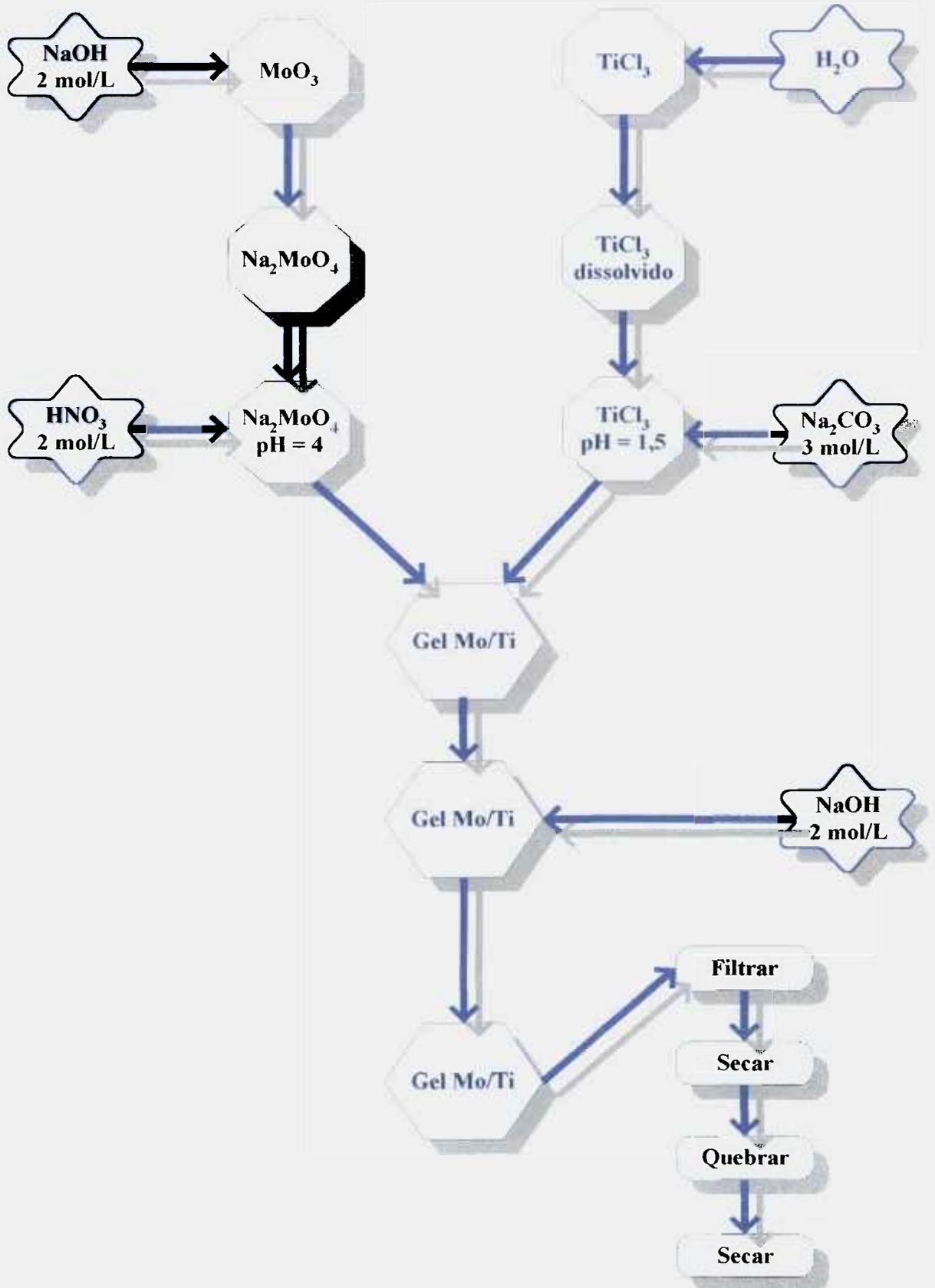


Figura 9. Diagrama de preparação do gel de molibdênio com titânio.

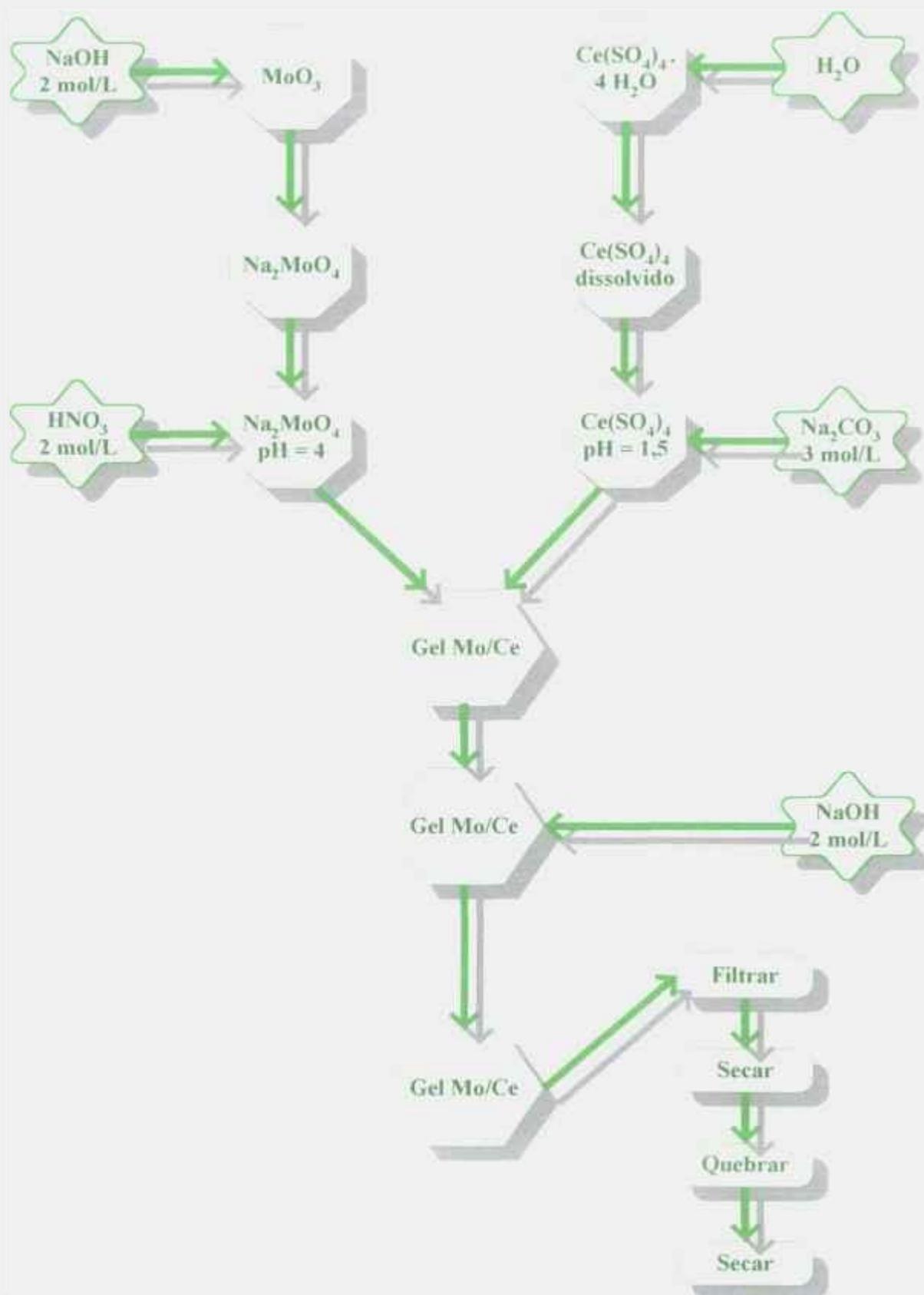


Figura 10. Diagrama de preparação do gel de molibdênio com cério.

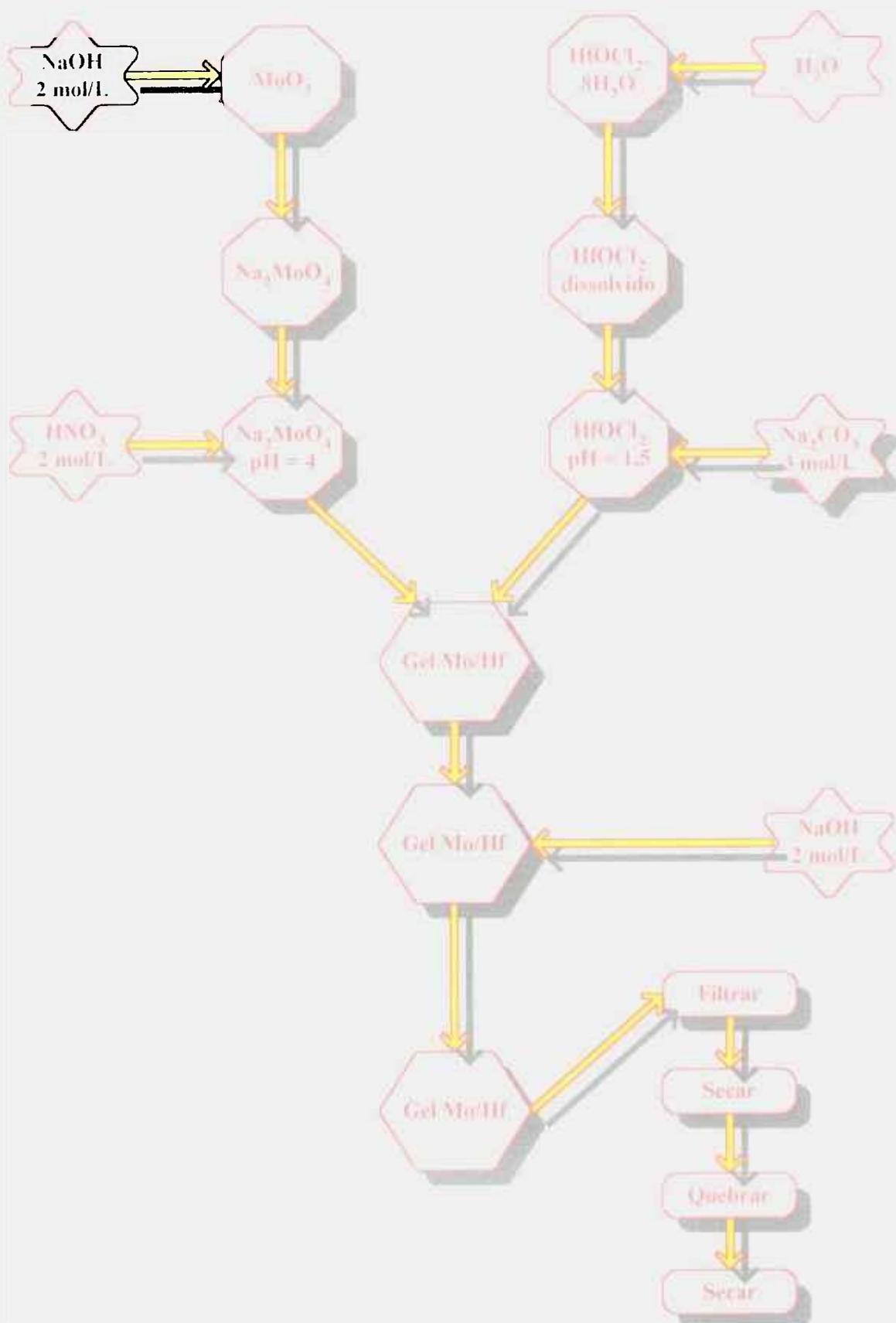


Figura 11. Diagrama de preparação do gel de molibdênio com háfnio.

3.2. CARACTERIZAÇÃO DOS GÉIS

3.2.1. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOLIBDÊNIO NOS GÉIS

3.2.1.1. ESPECTROFOTOMETRIA DE ABSORÇÃO ATÔMICA PARA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO NOS GÉIS MOLIBDÊNIO COM ZIRCÔNIO E TITÂNIO

Equipamentos e materiais

- ❖ Padrão de molibdênio adquirido da Spex Certiprep;
- ❖ Espectrofotômetro de absorção atômica modelo Z – 5300 da marca Hitachi, com lâmpada específica para molibdênio e chama de ar/acetileno, acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados via microcomputador do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

A Figura 12 apresenta a fotografia do espectrofotômetro de absorção atômica do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.



Figura 12. Espectrofotômetro de absorção atômica do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

A espectrometria de absorção atômica (AAS) revolucionou a determinação de elementos metálicos durante as décadas de 1950 e 1960. Esta técnica, que consiste na introdução de uma solução da amostra num atomizador, através de um sistema de nebulização, foi desenvolvida e proposta no início dos anos 50 por Alan Walsh, que publicou os resultados de seu trabalho na revista *Spectrochimica Acta*, em 1955, sob o título: “The application of atomic absorption spectra to chemical analysis”.⁵⁵

No princípio, houve certa descrença entre os espectroscopistas da época que, até então, só utilizavam o espectro de emissão atômica para as análises químicas. Entretanto, a utilização do espectro de absorção atômica, uma nova técnica que prometia ser tão promissora, segundo o seu criador, chamou a atenção do russo Boris V. L'vov, que não só confirmou a validade dos experimentos realizados por Walsh, mas acreditou na potencialidade da técnica e dedicou-se com afinco na sua utilização e aperfeiçoamento.⁵⁶

A espectroscopia atômica é uma das principais ferramenta da química analítica, devido à sua alta sensibilidade, capacidade de distinguir um elemento do outro numa amostra complexa, capacidade de executar análises multielementares simultaneamente e a facilidade com que várias amostras podem ser analisadas automaticamente.⁵⁷

Uma amostra líquida é aspirada para a chama, dessa maneira o líquido evapora e o sólido remanescente é atomizado, isto é, quebrado em átomos. Para criar as frequências específicas da luz que são absorvidas pelos átomos do elemento analisado, são utilizadas lâmpadas de cátodo oco de cada elemento. Quando o cátodo é bombardeado com os íons energéticos de Ne^+ e Ar^+ , os átomos excitados do elemento analisado evaporam e emitem luz com a mesma frequência com que são absorvidos pelos átomos que estão na chama.⁵⁷

A combinação combustível-oxidante mais comum é acetileno ar, que produz uma chama com temperatura de 2400 – 2700 K, que é temperatura suficiente para decompor em átomos na fase gasosa a maioria dos compostos.⁵⁷

A Figura 13 apresenta o esquema simplificado de um equipamento de espectrometria de absorção atômica.

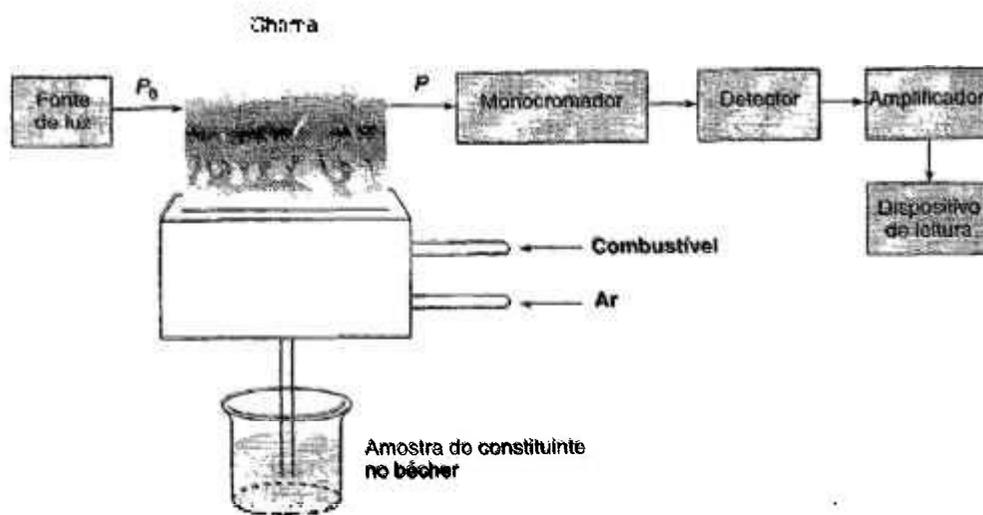


Figura 13. Esquema de um equipamento de espectrometria de absorção atômica.

Para esta análise, é preparada uma curva de calibração com padrões de molibdênio nas concentrações de 0, 8, 10, 15 e 20 $\mu\text{g/mL}$.

Depois de preparado, o gel permanece em estufa na temperatura de 60°C para manter-se seco. Para preparação das amostras, retira-se cerca de 0,1 gramas de cada gel, que é dissolvido em 5 mL de ácido clorídrico concentrado e posteriormente diluído para 100 mL.

Os padrões e as amostras são aspiradas pelo espectrofotômetro, que envia os dados da leitura ao programa de computador que produz a curva de calibração com os dados da absorbância x concentração.

3.2.1.2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA DETERMINAÇÃO DE MOLIBDÊNIO NOS GÉIS DE MOLIBDÊNIO COM CÉRIO E HÁFNIO

Equipamentos e materiais

- ❖ Recipientes de alumínio (“coelhos”);
- ❖ Óxido de molibdênio (MoO_3) de grau analítico Fluka;
- ❖ Reator nuclear IEA – R1 do IPEN-CNEN/SP, ilustrado na Figura 5;
- ❖ Espectrômetro de radiação gama, o qual é constituído de um detector de Germânio hiperpuro (HP), modelo GX1518, da Canberra, acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados via microcomputador pelo programa GENIE – PC do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

A Figura 14 apresenta o espectrômetro de radiação gama do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.



Figura 14. Espectrômetro de radiação gama do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

A análise por ativação com nêutrons consiste na interação de um material com nêutrons e a posterior medição da radioatividade induzida. Geralmente, a irradiação é realizada com nêutrons térmicos gerados por um reator nuclear e a radioatividade de cada radionuclídeo produzido é medida por espectrometria de radiação gama. É uma técnica analítica sensível e com boa precisão e exatidão.⁵⁸

Um dos métodos de análises por ativação é a análise comparativa, onde tanto a amostra quanto do padrão do elemento a ser determinado são irradiados sob o mesmo fluxo de nêutrons e radioatividade induzida é medida a com a mesma eficiência do detector e dessa maneira, pode-se comparar a atividade do radionuclídeo produzido com a massa conhecida que é irradiada.⁵⁹

A Equação 1 mostra a fórmula para comparar as atividades e as massas do padrão do elemento a ser determinado com sua amostra.

$$\frac{A_a}{A_p} = \frac{m_a}{m_p} \quad (1)$$

Onde:

A_a = atividade da amostra corrigida para o mesmo tempo que A_p ;

A_p = atividade do padrão corrigida para o mesmo tempo que A_a ;

m_a = massa da amostra;

m_p = massa do padrão.

Para determinar molibdênio nos géis de molibdênio com cério e molibdênio com háfnio são medidas as massas dos géis e do padrão de molibdênio (MoO_3), que são colocados dentro do recipiente de alumínio e levados para a irradiação no reator nuclear por um período de 15 minutos num fluxo de nêutrons de $5 \times 10^{11} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Após o tempo de decaimento, o padrão e as amostras são medidas no espectrômetro de radiação gama no fotopico de energia de 741 keV que corresponde ao ^{99}Mo e os dados adquiridos são tratados pelo programa de computador.

3.2.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DO CÁTION NOS GÉIS

3.2.2.1. ESPECTROFOTOMETRIA DE UV-VISÍVEL PARA DETERMINAÇÃO DE TITÂNIO NOS GÉIS DE MOLIBDÊNIO COM TITÂNIO

Equipamentos e materiais

- ❖ Cubetas de plástico de 1cm de caminho óptico;
- ❖ Padrão de titânio adquirido da Spex Certiprep;
- ❖ Espectrofotômetro de UV – Visível modelo U-2010 da Hitachi, acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados via microcomputador do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

A Figura 15 apresenta o espectrofotômetro de UV – Visível modelo U-2010 da Hitachi, do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.



Figura 15. Espectrofotômetro UV – Visível modelo U-2010 da Hitachi do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

A análise colorimétrica é utilizada para identificar uma substância ou encontrar os elementos que a compõe. É uma técnica de determinação quantitativa, que compara a densidade de cor da amostra com a do padrão.

A cor é provocada pela formação de um composto corado, que resulta da adição de um reagente apropriado, ou pode ser intrínseca ao constituinte analisado. A intensidade da cor pode ser comparada com o que se obtém pelo tratamento idêntico de uma quantidade conhecida de substância, chamada de padrão.

Na colorimetria visual, geralmente utiliza-se como fonte de luz a luz natural ou artificial de luz branca.

A luz pode ser definida como uma forma de onda eletromagnética que atravessa o vácuo a uma velocidade de $3 \cdot 10^8$ m/s e ela é classificada conforme o comprimento de onda.⁵⁷

A Figura 16 apresenta o espectro eletromagnético da luz com os seus comprimentos de onda.

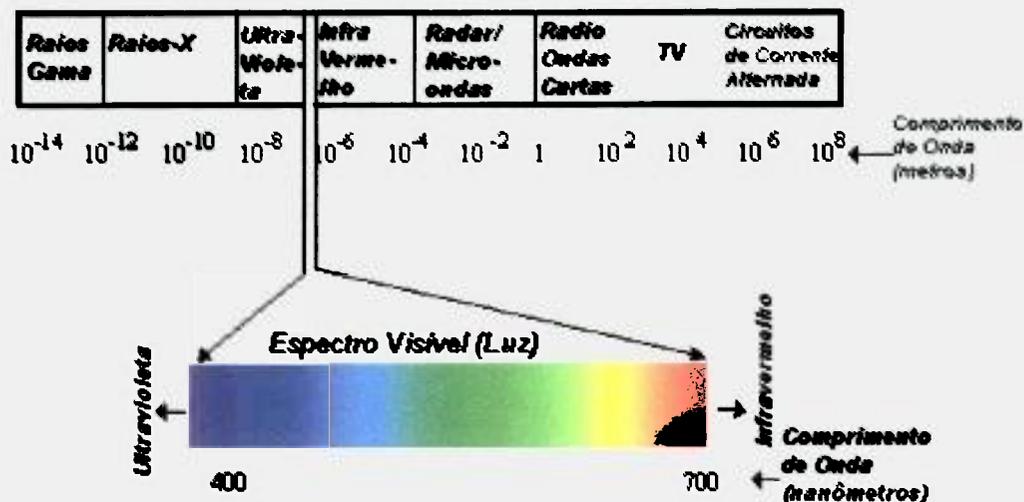


Figura 16. Espectro eletromagnético.⁶⁰

O método da absorção óptica é o mais utilizado para determinar a concentração de uma amostra desconhecida. Este método determina em qual região do espectro UV-visível até infravermelho próximo (190 a 1100 nm), que a amostra absorve radiação e em qual intensidade.⁶¹

Quando a luz incide sobre um meio homogêneo, uma parcela da luz incidente é refletida, uma outra parcela é absorvida e o restante é transmitido.⁶¹

A investigação da absorção da luz em função da espessura do meio é atribuído à Lambert, embora ele tenha, na realidade, generalizado os conceitos desenvolvidos por Bouguer. Posteriormente, Beer efetuou experiências semelhantes com soluções de concentrações diferentes e publicou seus resultados pouco antes de Bernard.⁶¹

As duas leis separadas que regem a absorção são conhecidas como lei de Lambert e Lei de Beer e na forma combinada são conhecidas como lei de Lambert-Beer e é apresentada na Equação 2.

$$\log \frac{I_0}{I_t} = a.c.l \quad (2)$$

Onde:

I_0 = intensidade da luz incidente;

I_t = intensidade da luz transmitida;

a = coeficiente de absorção;

c = concentração da substancia em absorção;

l = comprimento do caminho ótico da luz na cubeta.

Um espectrofotômetro ótico é um instrumento que dispõe de um sistema ótico que pode provocar a dispersão da radiação eletromagnética incidente, e com o qual podem ser realizadas medidas da radiação transmitida num certo comprimento de onda espectral.⁵⁷

A Figura 17 apresenta o esquema de um espectrofotômetro de ultravioleta-visível.

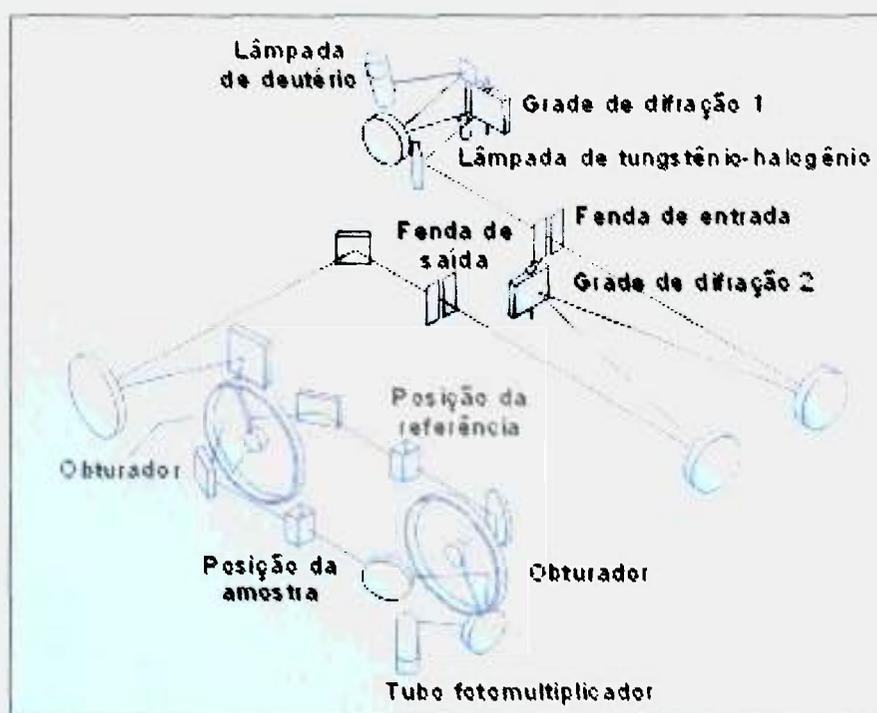


Figura 17. Espectrofotômetro de ultravioleta-visível.⁵⁷

A luz proveniente de uma fonte contínua passa por um monocromador que seleciona uma faixa estreita de comprimentos de onda incidente e essa luz monocromática passa pela amostra.⁶²

Uma amostra líquida é colocada numa célula chamada de cubeta que possui faces planas e geralmente possuem largura de 1,0 cm.⁶²

Na análise química por absorção, nunca se mede a intensidade absoluta do feixe de radiação. Ao invés disso, sempre é realizada a comparação entre dois feixes, um proveniente da passagem da radiação através do solvente puro e outro da solução-amostra.⁶²

Dois sistemas de feixe podem ser utilizados: feixe simples e feixe duplo, como mostram as Figuras 18 e 19.

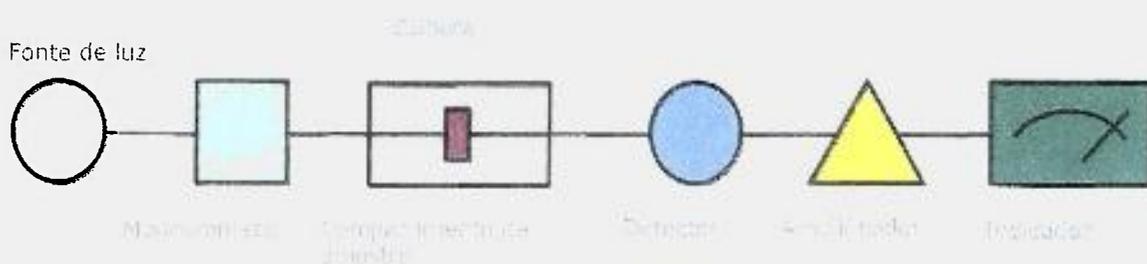


Figura 18. Espectrofotômetro com sistema de feixe simples.⁶²

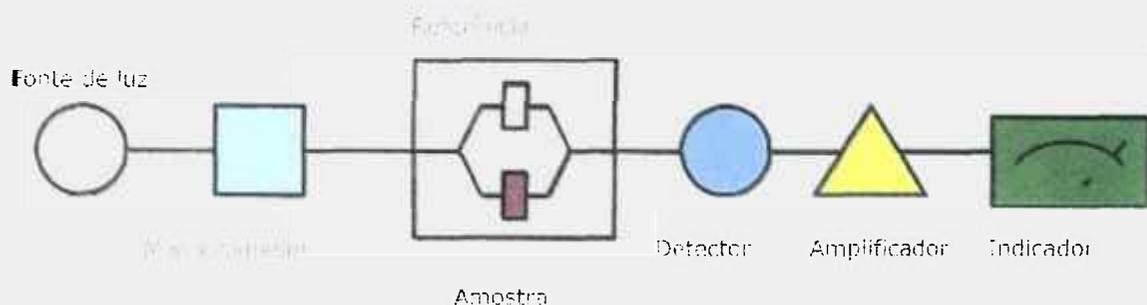


Figura 19. Espectrofotômetro com sistema de feixe duplo.⁶²

Para a análise do titânio, é preparada uma curva de calibração com padrões de titânio nas concentrações de 0, 8, 10, 15 e 20 $\mu\text{g/mL}$.

Para determinar titânio nos géis de molibdênio com titânio, são medidas as massas dos géis que são dissolvidas em ácido clorídrico concentrado e logo após são diluídas para 100 ml.

Colocam-se 2 mL da solução diluída das amostras em um balão volumétrico de 50 mL, adicionam-se 2 mL H_2O_2 3% e completa-se com H_2SO_4 5%.

Os padrões e as amostras são colocados nas cubetas de plástico e levados para a leitura no espectrofotômetro no comprimento de onda de 392 nm, que envia os dados ao programa de computador que produz a curva de calibração da absorbância x concentração.

3.2.2.2. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA DETERMINAÇÃO DE CÉRIO NOS GÉIS DE MOLIBDÊNIO COM CÉRIO

Equipamentos e materiais

- ❖ Óxido de cério de grau analítico da marca Merck.
- ❖ Os demais equipamentos e materiais utilizados estão listados no item 3.2.1.2.

O procedimento para determinação de cério nos géis de molibdênio com cério é o mesmo realizado para determinação de molibdênio nos géis de molibdênio com cério e molibdênio com háfnio apresentados no item 3.2.1.2.

As medidas no espectrômetro de radiação gama são realizadas no fotopico de energia de 145,45 keV que corresponde ao ^{141}Ce .

3.2.2.3. ANÁLISE POR ATIVAÇÃO COM NÊUTRONS PARA DETERMINAÇÃO DE HÁFNIO NOS GÉIS DE MOLIBDÊNIO COM HÁFNIO

Equipamentos e materiais

- ❖ Óxido de háfnio (HfO_2) de grau analítico da marca Alfa Aesar;
- ❖ Os demais equipamentos e materiais utilizados estão listados no item 3.2.1.2.

O procedimento para determinação de háfnio nos géis de molibdênio com háfnio é o mesmo realizado para determinação de cério nos géis de molibdênio com cério e molibdênio com háfnio apresentados no item 3.2.1.2.

As medidas no espectrômetro de radiação gama são realizadas no fotopico de energia de 133,05 keV que corresponde ao ^{181}Hf .

3.3. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DOS GÉIS POR PENEIRAMENTO

Equipamentos e materiais

- ❖ Estufa com controlador de temperatura microprocessado modelo Orion 515 da marca Fanen, apresentada na Figura 20.



Figura 20. Estufa utilizada para secagem dos géis.

- ❖ Balança analítica conectada a impressora modelo M-220 da marca Denver Instrument Company utilizada no item 3.2.1.1.;
- ❖ Agitador mecânico de peneiras com dispositivo para fixação de até seis peneiras, inclusive tampa e fundo, série 9802, Bertel Indústria Metalúrgica Ltda, apresentado na Figura 21.



Figura 21. Agitador mecânico de peneiras.

A análise granulométrica envolve diversas técnicas para determinação do tamanho de partículas como peneiramento, difração laser, difração Fraunhofer ou mesmo microscopia eletrônica, porém o mais adequado para determinar o tamanho de partículas entre 0,053 e 0,300 mm é a técnica de peneiramento.

Depois de sintetizado, o gel permanece em estufa na temperatura de 60°C para manter-se seco. Quando a análise é realizada, retira-se cerca de 3 gramas de cada gel, o qual é colocado no sistema de peneiras.

A Tabela 4 apresenta o número e a abertura das malhas das peneiras utilizadas no peneiramento.

Tabela 4. Abertura da malha das peneiras utilizadas na análise granulométrica por peneiramento.

Número da Peneira (ABNT/ASTM)	Abertura da Malha (mm)
50	0,300
100	0,150
170	0,106
200	0,075
230	0,063
fundo	0,053

O agitador permanece ligado por 15 minutos a 3,5 Hz e as massas que ficam em cada uma das seis peneiras são novamente medidas.

O gel mais adequado para a preparação dos geradores de molibdênio–tecnécio deve possuir partículas de tamanho entre 0,106 e 0,150 mm; já que, se as partículas forem muito menores que 0,106 mm, o pó passará pela placa porosa que é colocada na parte inferior da coluna cromatográfica do gerador e, se as partículas forem muito maiores que 0,150 mm, haverá caminhos preferenciais para a passagem da solução salina que é utilizada para a eluição dos geradores.

3.4. DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS GÉIS POR DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Equipamentos e materiais

- ❖ Almofariz com pistilo;
- ❖ Placas de vidro;
- ❖ Silicone;
- ❖ Difratorômetro de raios-x Bruker-ACS modelo D8 Advance com fonte de cobre de tensão de 40 kV, intensidade de corrente elétrica de 20 mA, feixe monocromador e fixo, placa de vidro, filtro $K\alpha$ e janela com feixe de 1 mm do Departamento de Engenharia Metalúrgica (ME) do IPEN-CNEN/SP.

Após a secagem, é retirada uma determinada quantidade do gel, o qual é pulverizado no almofariz com pistilo. Logo após, a amostra é colocada em placas de vidro previamente limpas, na qual o pó é fixado com silicone e levadas para análise no difratorômetro de raios-x.

As Figuras 22 e 23 apresentam fotografias do difratorômetro de raios-x Bruker-ACS modelo D8 Advance do Departamento de Engenharia Metalúrgica (ME) do IPEN-CNEN/SP.

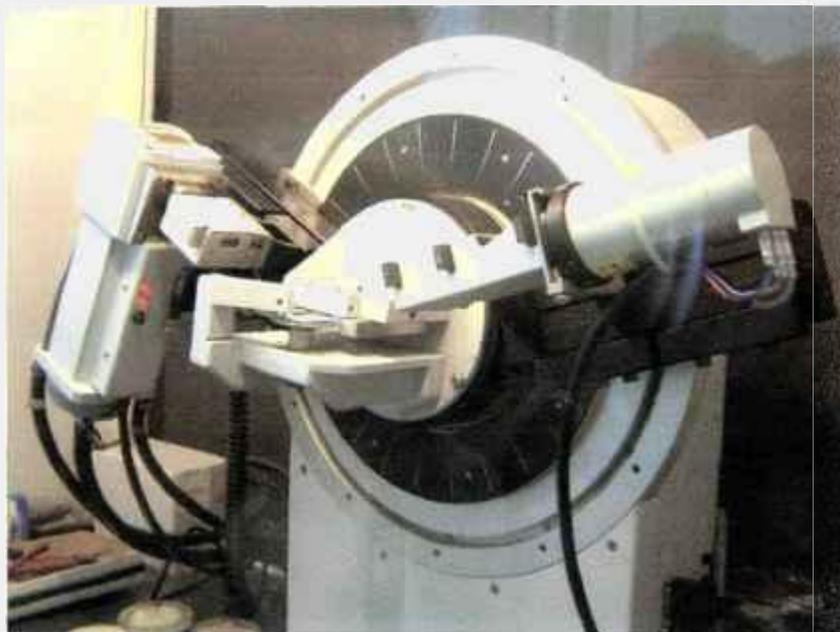


Figura 22. Difratorômetro de raios-x do Departamento de Engenharia Metalúrgica (ME) do IPEN-CNEN/SP visto de perto.



Figura 23. Difratorômetro de raios-x do Departamento de Engenharia Metalúrgica (ME) do IPEN-CNEN/SP, visto de longe.

3.4.1.1. HISTÓRICO DOS RAIOS-X E DA DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Röntgen descobriu os raios-x, quando ele estudava o fluxo de elétrons gerado por um tubo de vidro envolto em papel preto ligado

à uma bomba de vácuo, onde era aplicada uma diferença de potencial entre dois terminais opostos que geravam uma corrente elétrica.⁶³

Röntgen observou que um papel pintado com platino-cianeto de bário, que estava próximo ao este tubo blindado, emitia fluorescência; e percebeu a sombra de um fio metálico sobre esse papel fluorescente. Ele pensou que essa radiação que atingiu o papel fosse uma forma de luz visível, mas não era possível; já que o tubo de vidro estava blindado com papel preto.⁶³

Essa radiação passou a ser estudada exaustivamente e suas principais propriedades foram descobertas:

- ❖ Propagação em linha reta;
- ❖ Capacidade de penetração alta;
- ❖ Indiferença à campos magnéticos;
- ❖ Capacidade de impressionar chapas fotográficas.

A descoberta de Röntgen espalhou-se muito rapidamente, e sua principal aplicação, a radiografia, passou a ser utilizada pelos hospitais e indústrias do mundo todo.⁶⁴

Os raios-x podem ser produzidos de duas maneiras:

- ❖ quando uma partícula de energia cinética alta é rapidamente desacelerada e a energia cinética do movimento é convertida direta ou indiretamente para radiação.
- ❖ quando um elétron de energia alta, gerado no cátodo, colide com um alvo metálico, induz um elétron da camada K de um átomo do material a deixar um lugar vago nessa camada e sair na forma de fotoelétron. Para ocupar esse espaço, outro elétron de uma camada mais externa passa à camada K e libera energia na forma de um fóton de raios-x.^{63, 64}

Em 1912, Max Von Laue estudava o modelo teórico de Paul. P. Ewald para os cristais, os quais se comportavam como pequenos osciladores espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias na ordem de 10^{-8} cm (0,1 nm). Laue já tinha conhecimento do comprimento de onda dos raios-x e eles eram da mesma ordem que as distâncias dos planos atômicos dos cristais, então, ele chegou a conclusão que um cristal serviria como uma grade ideal para a difração de raios-x.^{63, 64}

Laue formulou a teoria de difração de raios-x para estruturas tridimensionais, isto é, cristalinas.

O fenômeno da difração ocorre quando a radiação passa através de uma abertura de tamanho similar ao comprimento de onda dessa radiação; e como resultado, uma parte da radiação é defletida ligeiramente e a outra parte aparece como uma sombra. Os raios-x

são difratados por um cristal porque os elétrons dos seus átomos absorvem a radiação e então, eles servem como fontes secundárias que reemitem em todas as direções. As ondas reemitidas reforçam-se mutuamente em algumas direções e se cancelam em outras.^{65, 66}

O fenômeno da difração envolve a interferência construtiva e destrutiva do espalhamento da radiação, o que é chamado de espalhamento coerente e incoerente.

No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente e no espalhamento incoerente, a onda espalhada não tem direção definida.

As Figuras 24 e 25 apresentam interferências construtivas e destrutivas de ondas.⁶⁷



Figura 24. Ondas com interferência construtiva.

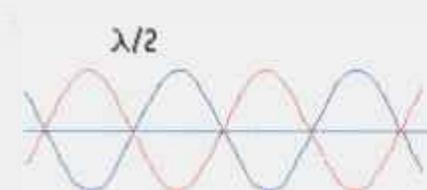


Figura 25. Ondas com interferência destrutiva.

Observa-se que para que haja uma interferência construtiva das ondas espalhadas, é necessário que seja obedecida a Lei de Bragg, a qual é apresentada na Equação 3.

$$\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta \quad (3)$$

Onde:

λ = comprimento de onda;

d = distância entre os planos do cristal;

θ = ângulo de espalhamento.

A Figura 26 apresenta o esquema de interferência entre os raios a nível planar.

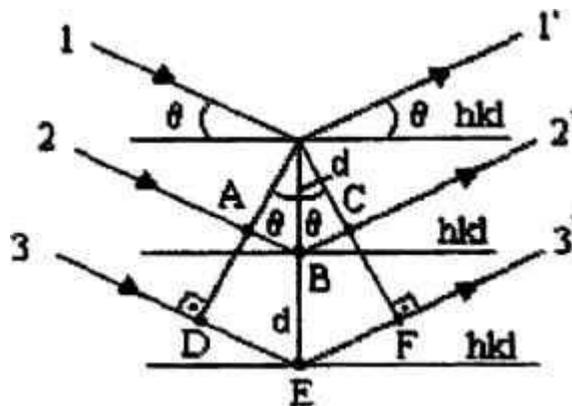


Figura 26. Interferência entre raios a nível planar.

Um feixe de raios X incide sobre um conjunto de planos cristalinos, cuja distância interplanar é d . O ângulo de incidência é θ . Os feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Isto é, se a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá superposição construtiva e um feixe de raios x será observado; caso contrário, haverá superposição destrutiva, isto é, não se observará qualquer sinal de raios-x.

As linhas horizontais representam os planos cristalinos e as setas representam os raios-x incidentes e espalhados coerentemente no cristal. Quando a condição $\lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$ é obedecida, há um pico de intensidade, responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue.⁶³

3.5. GERADORES DE RADIOISÓTOPOS

3.5.1. IRRADIAÇÃO DOS GÉIS

Equipamentos e materiais

- ❖ Os equipamentos e materiais utilizados estão listados no item 3.2.1.2.

Os géis preparados com molibdênio e os diferentes cátions são irradiados no reator nuclear com fluxo de nêutrons de $1,0 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ por uma hora.

3.5.2. PREPARAÇÃO E ELUIÇÃO DOS GERADORES

Equipamentos e materiais

- ❖ Colunas de vidro de 2 cm de diâmetro por 7 cm de comprimento com placa porosa na parte inferior;
- ❖ Alumina (Al_2O_3);
- ❖ Agulhas, superior e inferior, para eluição;
- ❖ Géis irradiados;
- ❖ Frascos de solução salina com 6 mL;
- ❖ Frascos de vácuo.

Gerador de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é um sistema formado por esses dois radioisótopos, onde o molibdênio, por decaimento radioativo, produz o tecnécio, que deve ser separado do molibdênio.

O processo de eluição consiste em passar 6 mL de solução salina pelo gel irradiado e pela alumina que estão dentro da coluna de vidro para retirar somente o tecnécio. No total são realizadas quatro eluições, isto é, 4 x 6 mL de solução salina em cada ensaio.

3.5.3. DETERMINAÇÃO DE $^{99\text{m}}\text{Tc}$ NAS ELUIÇÕES

Equipamentos e materiais

- ❖ Espectrômetro de radiação gama, o qual é constituído de um detector de Germânio hiperpuro (HP), modelo GX1518, da Canberra, acoplado a um sistema de aquisição e

tratamento de dados via microcomputador pelo programa GENIE – PC do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

As soluções de eluição do gerador preparado no item 3.3.2 são medidas no espectrômetro de radiação gama no fotopico de energia de 140,5 keV que corresponde ao ^{99m}Tc .

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. GEL DE MOLIBDÊNIO COM ZIRCÔNIO

A Tabela 5 apresenta a formulação básica do gel de molibdênio com zircônio, o qual é comparado com os outros géis preparados com titânio e cério.

4.1.1. PREPARAÇÃO DO GEL

A Tabela 5 apresenta a formulação do gel de molibdênio com zircônio.

Tabela 5. Formulação do gel de molibdênio com zircônio.

Ensaio	Relação de massa Mo/Zr	NaOH	Temperatura	pH final
Zr	3,29	2 mol/L	50°C	4,5

4.1.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOLIBDÊNIO NO GEL

A determinação de molibdênio no gel de molibdênio com zircônio é realizada por espectrofotometria de absorção atômica.

Para calibração do equipamento, prepara-se a curva de calibração, a qual é apresentada na Figura 27.

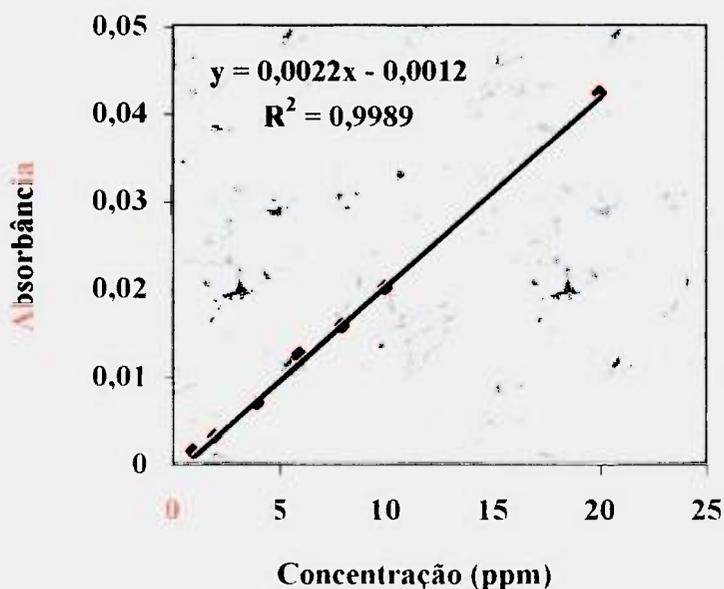


Figura 27. Curva de calibração preparada no espectrofotômetro de absorção atômica para determinação de molibdênio no gel de molibdênio com zircônio.

Nota-se pelo coeficiente de correlação que a curva de calibração é adequada para determinação de molibdênio, já que o valor de R^2 é muito próximo de 1.

A Tabela 6 apresenta a porcentagem de molibdênio no gel de molibdênio com zircônio.

Tabela 6. Porcentagem de molibdênio nos géis de molibdênio com zircônio.

Ensaio	Relação Mo/Zr	NaOH	Temperatura	pH final	% Mo
Mo/Zr	3,29	2 mol/L	50°C	4,5	25,8

4.1.3. DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DO GEL

A Figura 28 apresenta o espectro de difração de raios-x do gel de molibdênio com zircônio.

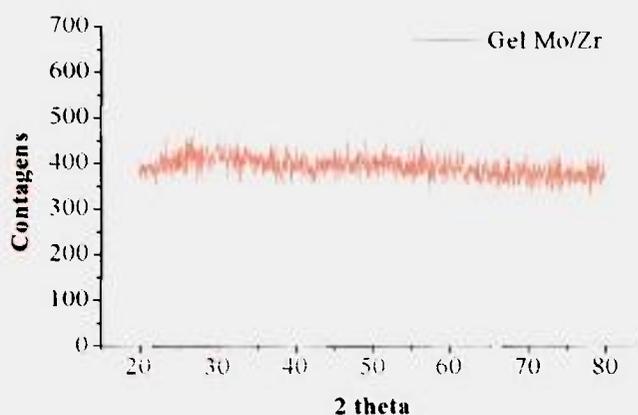


Figura 28. Difratograma de Raios-X do gel de molibdênio com zircônio.

Pela Figura 28, pode-se observar que o gel de molibdênio com zircônio possui estrutura amorfa, já que o difratograma de raios-x não apresenta picos de semi-cristalinidade.

4.2. GEL DE MOLIBDÊNIO COM TITÂNIO

4.2.1. PREPARAÇÃO DOS GÉIS

A Tabela 7 apresenta os tipos de géis preparados e as variáveis estudadas no preparo do gel de molibdênio com titânio.

Tabela 7. Variáveis estudadas no preparo dos géis de molibdênio com titânio.

Ensaio	Relação de massa Mo/Ti	NaOH	Temperatura	pH final
Ti-01	1,80	2 mol/L	25°C	3,5
Ti-02	2,25	2 mol/L	25°C	3,5
Ti-03	1,80	4 mol/L	25°C	3,5
Ti-04	2,25	4 mol/L	25°C	3,5
Ti-05	1,80	2 mol/L	50°C	3,5
Ti-06	2,25	2 mol/L	50°C	3,5
Ti-07	1,80	4 mol/L	50°C	3,5
Ti-08	2,25	4 mol/L	50°C	3,5
Ti-09	1,80	2 mol/L	25°C	4,5
Ti-10	2,25	2 mol/L	25°C	4,5
Ti-11	1,80	4 mol/L	25°C	4,5
Ti-12	2,25	4 mol/L	25°C	4,5
Ti-13	1,80	2 mol/L	50°C	4,5
Ti-14	2,25	2 mol/L	50°C	4,5
Ti-15	1,80	4 mol/L	50°C	4,5
Ti-16	2,25	4 mol/L	50°C	4,5

4.2.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOLIBDÊNIO NOS GÉIS

A determinação de molibdênio no gel de molibdênio com titânio é realizada por espectrofotometria de absorção atômica. A curva de calibração para esta análise é apresentada na Figura 29.

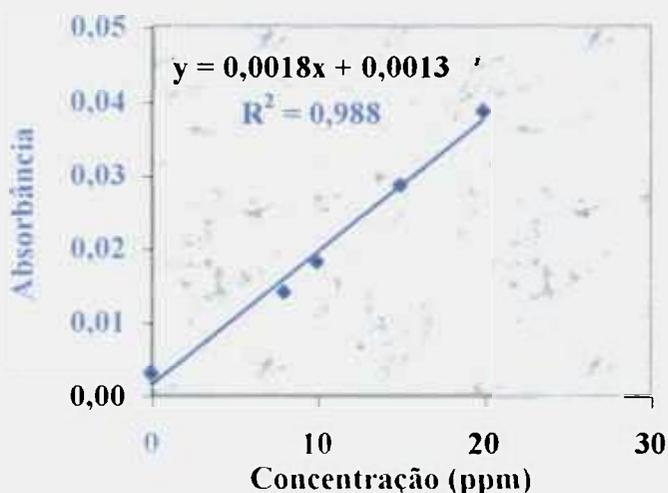


Figura 29. Curva de calibração preparada no espectrofotômetro de absorção atômica para determinação de molibdênio no gel de molibdênio com titânio.

A Tabela 8 apresenta as porcentagens de molibdênio nos géis de molibdênio com titânio.

Tabela 8. Porcentagem de molibdênio nos géis de molibdênio com titânio.

Ensaio	Relação Mo/Ti	NaOH	Temperatura	pH final	% Mo
Ti-01	1,80	2 mol/L	25°C	3,5	23,6
Ti-02	2,25	2 mol/L	25°C	3,5	28,3
Ti-03	1,80	4 mol/L	25°C	3,5	25,2
Ti-04	2,25	4 mol/L	25°C	3,5	28,5
Ti-05	1,80	2 mol/L	50°C	3,5	24,7
Ti-06	2,25	2 mol/L	50°C	3,5	28,1
Ti-07	1,80	4 mol/L	50°C	3,5	26,8
Ti-08	2,25	4 mol/L	50°C	3,5	28,4
Ti-09	1,80	2 mol/L	25°C	4,5	31,0
Ti-10	2,25	2 mol/L	25°C	4,5	32,0
Ti-11	1,80	4 mol/L	25°C	4,5	25,9
Ti-12	2,25	4 mol/L	25°C	4,5	30,0
Ti-13	1,80	2 mol/L	50°C	4,5	28,1
Ti-14	2,25	2 mol/L	50°C	4,5	28,7
Ti-15	1,80	4 mol/L	50°C	4,5	23,4
Ti-16	2,25	4 mol/L	50°C	4,5	28,0
Mo/Zr	0,40	2 mol/L	50°C	4,5	25,8

A porcentagem de molibdênio para a formulação básica do gel de molibdênio com zircônio é de 25,8%. Observa-se pela Tabela 8 que os géis de molibdênio com titânio 02, 04, 06, 07, 08, 09, 10, 11, 12, 13, 14 e 16 possuem maior porcentagem de molibdênio que o gel de molibdênio com zircônio.

Pode-se observar que a maioria dos géis com maior porcentagem de molibdênio são os aqueles com maior relação de massa (Ti-02, 04, 06, 08, 10, 12, 14 e 16) e é esperado que os géis preparados com maior relação de massa, apresentem maior porcentagem de molibdênio.

Quanto maior a porcentagem de molibdênio no gel, maior a quantidade de ^{99}Mo formado durante a irradiação e conseqüentemente maior a quantidade de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído.

4.2.3. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE TITÂNIO NOS GÉIS

A determinação de titânio no gel de molibdênio com titânio é realizada por espectrofotometria de UV - VIS. A curva de calibração para esta análise é apresentada na Figura 30.

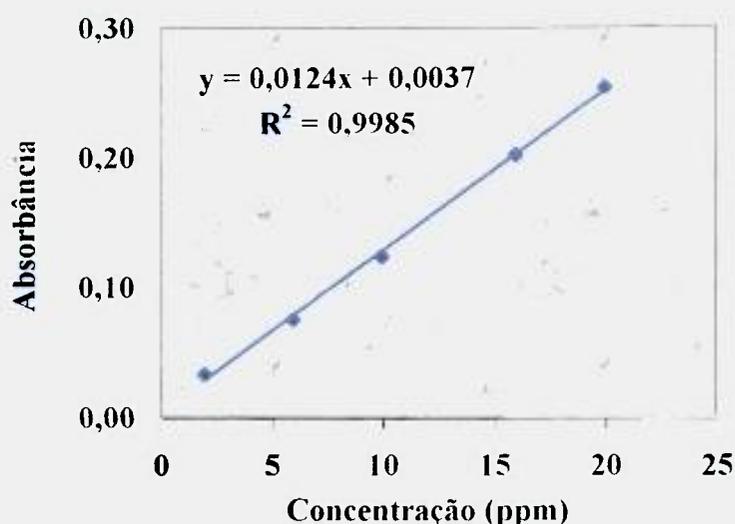


Figura 30. Curva de calibração preparada no espectrofotômetro de UV - VIS para determinação de titânio no gel de molibdênio com titânio.

A Tabela 9 apresenta as porcentagens de titânio nos géis de molibdênio com titânio.

Tabela 9. Porcentagem de titânio nos géis de molibdênio com titânio.

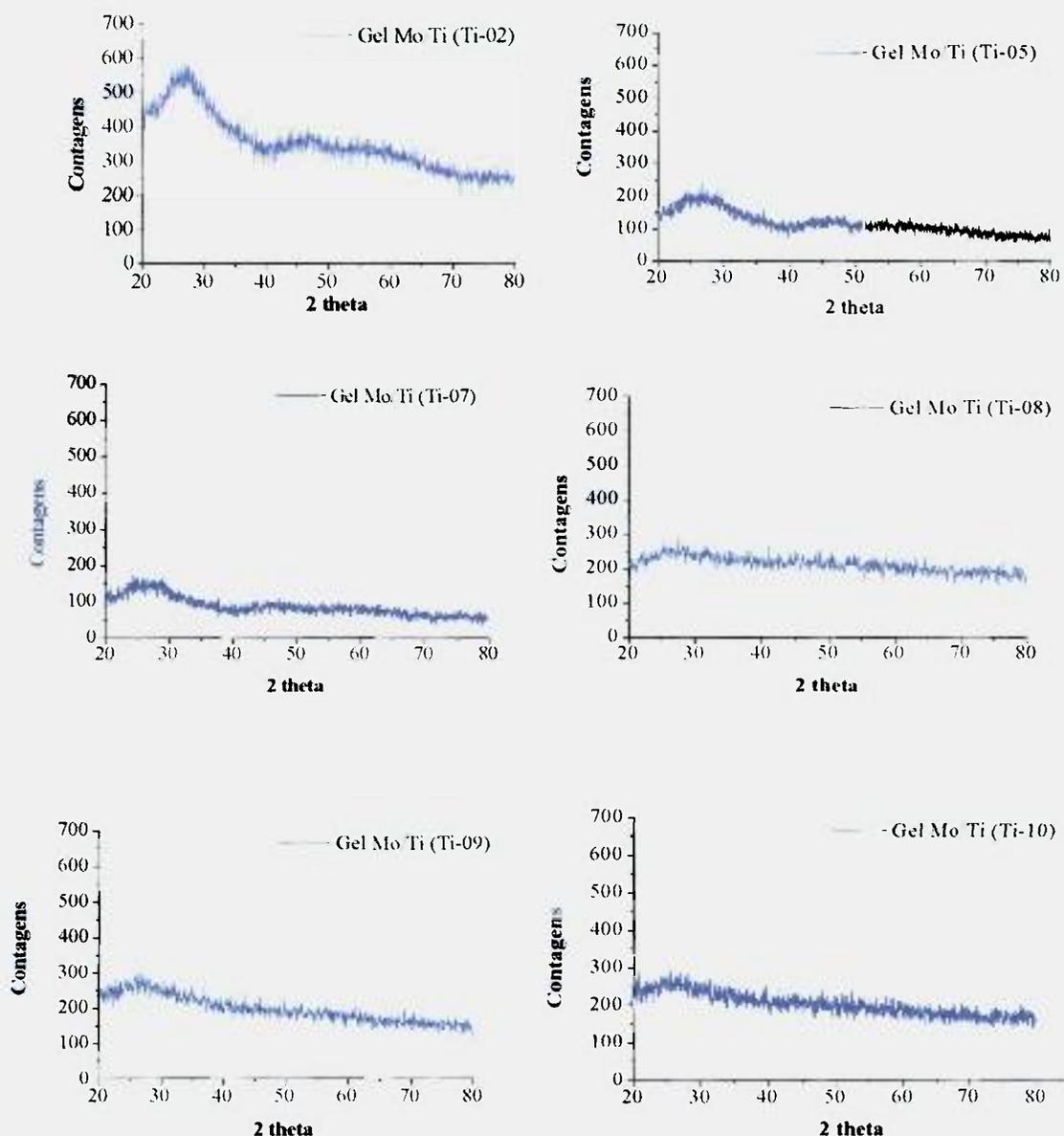
Ensaio	Relação Mo/Ti	NaOH	Temperatura	pH final	% Ti
Ti-01	1,80	2 mol/L	25°C	3,5	32,5
Ti-02	2,25	2 mol/L	25°C	3,5	14,6
Ti-03	1,80	4 mol/L	25°C	3,5	30,1
Ti-04	2,25	4 mol/L	25°C	3,5	29,7
Ti-05	1,80	2 mol/L	50°C	3,5	32,4
Ti-06	2,25	2 mol/L	50°C	3,5	27,4
Ti-07	1,80	4 mol/L	50°C	3,5	29,5
Ti-08	2,25	4 mol/L	50°C	3,5	31,1
Ti-09	1,80	2 mol/L	25°C	4,5	33,5
Ti-10	2,25	2 mol/L	25°C	4,5	32,3
Ti-11	1,80	4 mol/L	25°C	4,5	31,2
Ti-12	2,25	4 mol/L	25°C	4,5	28,5
Ti-13	1,80	2 mol/L	50°C	4,5	31,3
Ti-14	2,25	2 mol/L	50°C	4,5	29,6
Ti-15	1,80	4 mol/L	50°C	4,5	30,0
Ti-16	2,25	4 mol/L	50°C	4,5	30,8

Quanto menor a porcentagem de titânio no gel, maior a quantidade de molibdênio, o que irá proporcionar maior a quantidade de ^{99}Mo formado durante a irradiação e consequentemente maior a quantidade de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído.

4.2.4. DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS GÉIS

O gel mais adequado para a preparação dos geradores de molibdênio-tecnécio deve possuir estrutura amorfa, já que este tipo de estrutura proporciona maior capacidade de troca iônica, isto é, capacidade de retirar o tecnécio, que foi produzido pelo decaimento radioativo do molibdênio, quando se elui o gerador.

A Figura 31 apresenta os difratogramas de raios-x para os géis de molibdênio com com titânio que possuem estrutura amorfa.



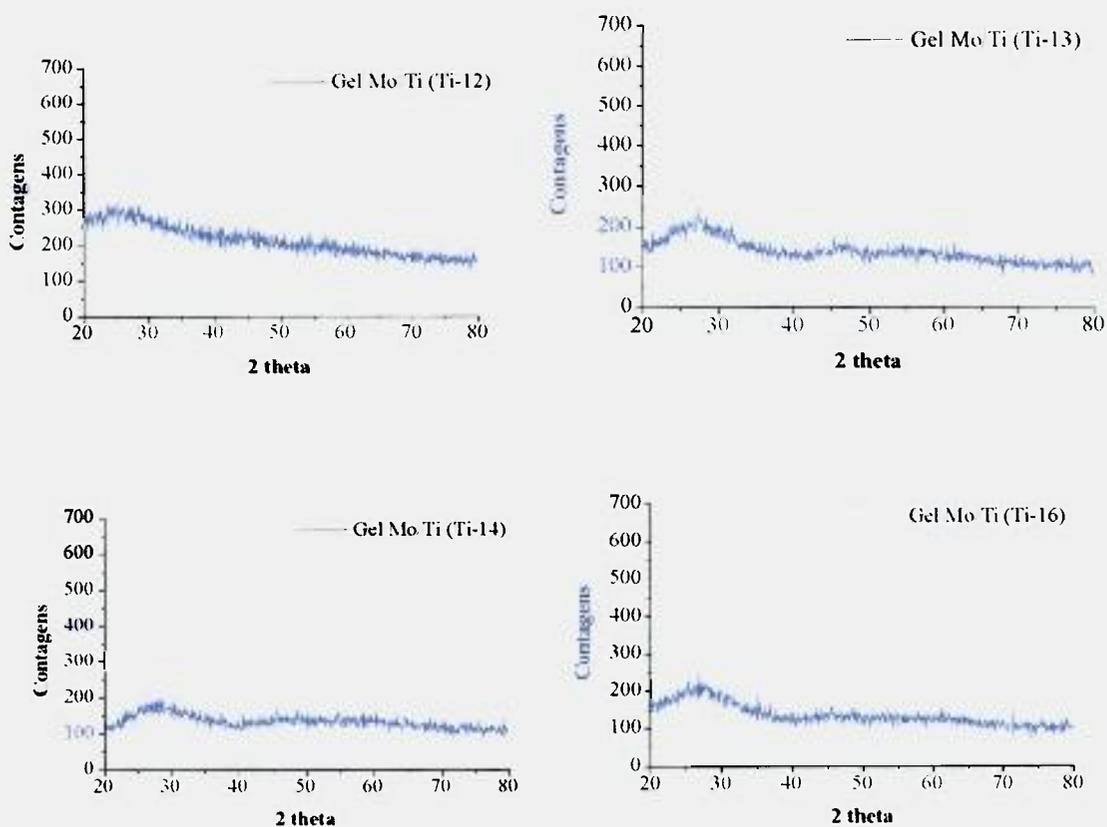
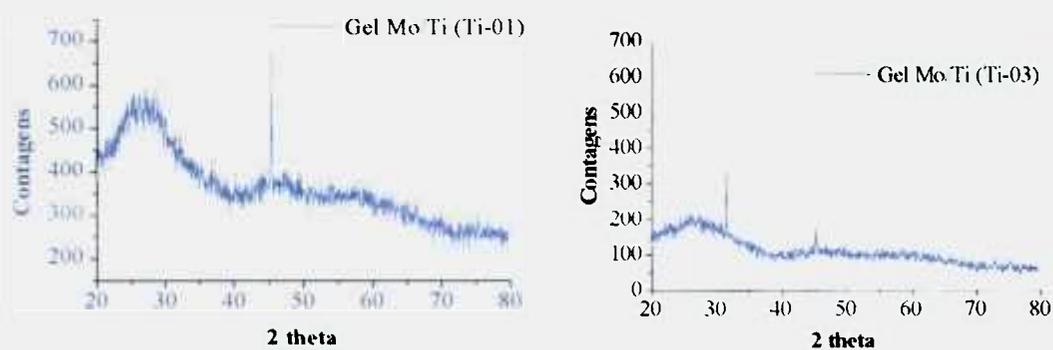


Figura 31. Difratoformas de Raios-x do gel de molibdênio com titânio para os ensaios que são amorfos.

Pode-se observar pelos difratogramas da Figura 31, que os géis de molibdênio com titânio dos ensaios 02, 05, 07, 08, 09, 10, 12, 13, 14 e 16 possuem estrutura amorfa, já que não apresenta picos de semi-cristalinidade.

A Figura 32 apresenta os difratogramas de raios-x para os géis de molibdênio com com titânio que possuem estrutura semi-cristalina.



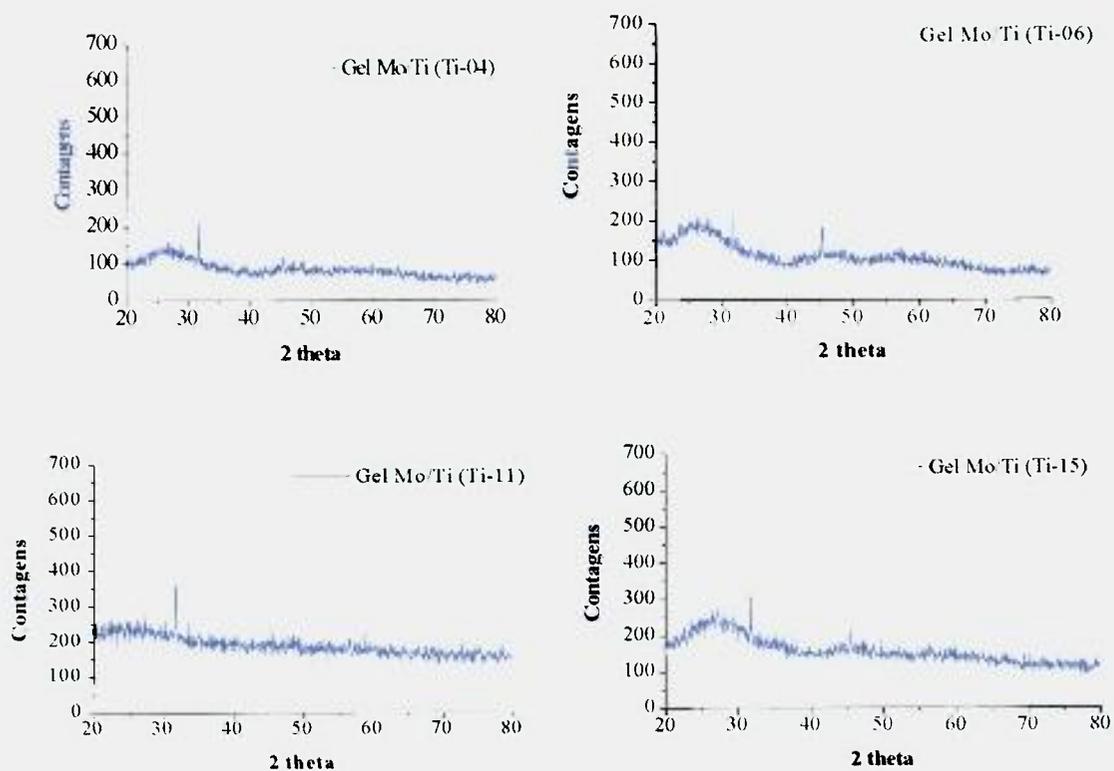


Figura 32. Difratomogramas de Raios-x do gel de molibdênio com titânio para os ensaios que são cristalinos.

Ao analisar a Figura 32, nota-se que os ensaios Ti-01, 03, 04, 06, 11 e 15 possuem estrutura semi-cristalina, devido à picos de cristalinidade observados nos respectivos difratogramas.

A Tabela 10 resume de maneira simplificada qual é a estrutura de todos os géis de molibdênio com titânio.

Tabela 10. Estrutura dos géis de molibdênio com titânio.

Ensaio	Relação de massa Mo/Ti	NaOH	Temperatura	pH final	Estrutura
Ti-01	1,80	2 mol/L	25°C	3,5	Cristalina
Ti-02	2,25	2 mol/L	25°C	3,5	Amorfa
Ti-03	1,80	4 mol/L	25°C	3,5	Cristalina
Ti-04	2,25	4 mol/L	25°C	3,5	Cristalina
Ti-05	1,80	2 mol/L	50°C	3,5	Amorfa
Ti-06	2,25	2 mol/L	50°C	3,5	Cristalina
Ti-07	1,80	4 mol/L	50°C	3,5	Amorfa
Ti-08	2,25	4 mol/L	50°C	3,5	Amorfa
Ti-09	1,80	2 mol/L	25°C	4,5	Amorfa
Ti-10	2,25	2 mol/L	25°C	4,5	Amorfa
Ti-11	1,80	4 mol/L	25°C	4,5	Cristalina
Ti-12	2,25	4 mol/L	25°C	4,5	Amorfa
Ti-13	1,80	2 mol/L	50°C	4,5	Amorfa
Ti-14	2,25	2 mol/L	50°C	4,5	Amorfa
Ti-15	1,80	4 mol/L	50°C	4,5	Cristalina
Ti-16	2,25	4 mol/L	50°C	4,5	Amorfa

4.2.5. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DOS GÉIS

As Figuras 33 e 34 apresentam as medidas do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com relação de massa 1,80 e 2,25, respectivamente e a Figura 36 apresenta a comparação das médias do tamanho de partículas desses géis comparados com o gel de molibdênio com zircônio.

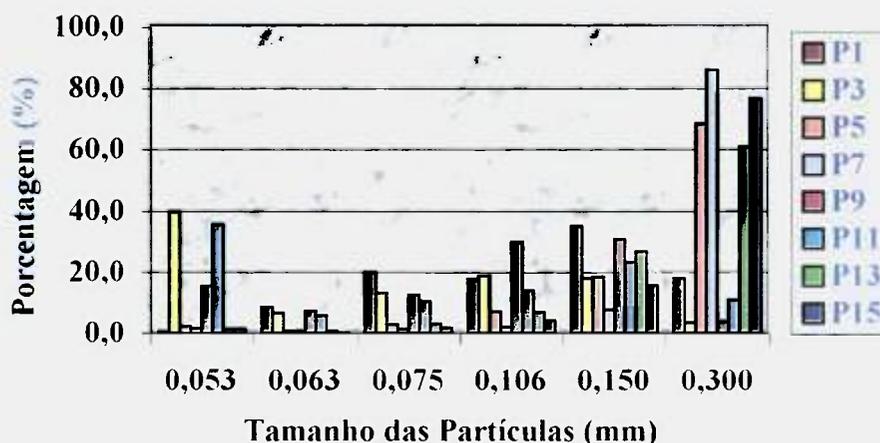


Figura 33. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com relação de massa de Mo/Ti de 1,80.

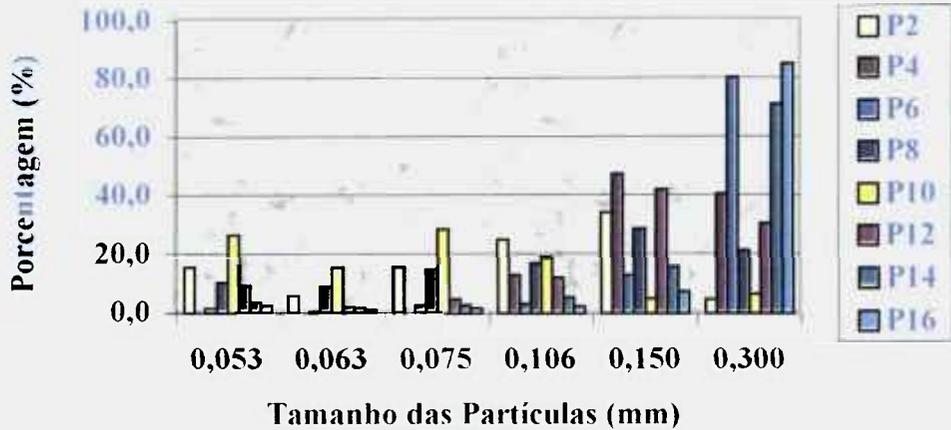


Figura 34. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com relação de massa de Mo/Ti de 2,25.

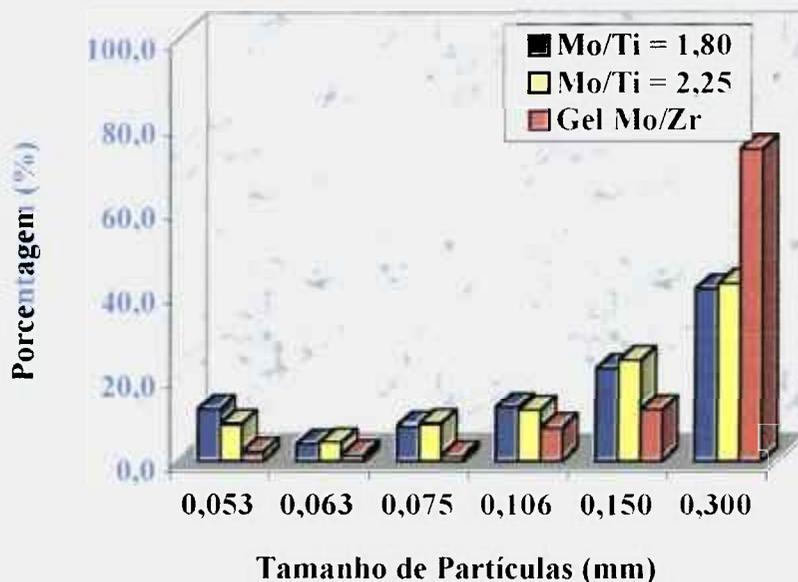


Figura 35. Comparação da média do tamanho de partícula dos géis de molibdênio com titânio preparados com relação de massa de Mo/Ti de 1,80 e 2,25 com o gel de molibdênio com zircônio.

Pela Figura 35, que apresenta a média do tamanho de partículas, pode-se observar que os géis preparados com relação de massa 2,25 apresentam as maiores porcentagens de partículas de 0,106 e 0,150 mm. Esta observação é confirmada, quando se observa a Figura 35, já que os géis Ti 04 e 12 mostram porcentagens acima de 40% no tamanho de partícula de 0,150 mm e o gel Ti 02 apresenta porcentagem muito próxima de 40 % no mesmo tamanho de partícula.

As Figuras 36 e 37 apresentam as medidas do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com NaOH 2 e 4 mol/L, respectivamente e a Figura 39 apresenta a comparação das médias do tamanho de partículas desses géis comparados com o gel de molibdênio com zircônio.

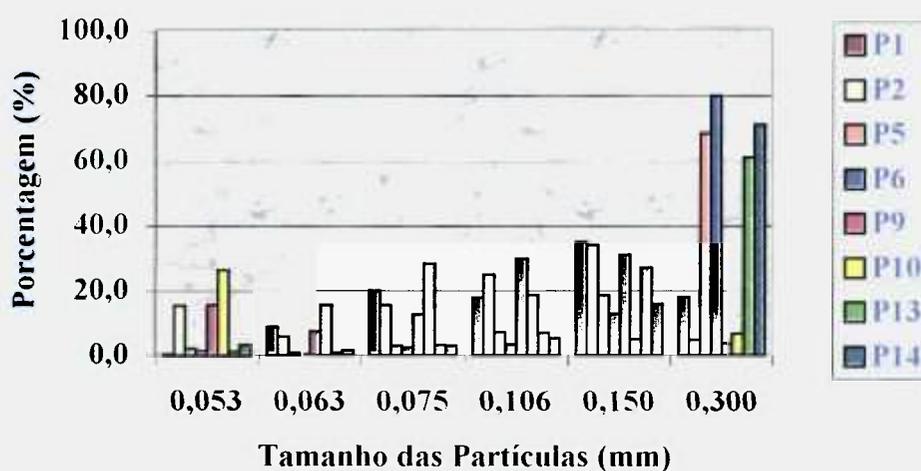


Figura 36. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com NaOH 2 mol/L.

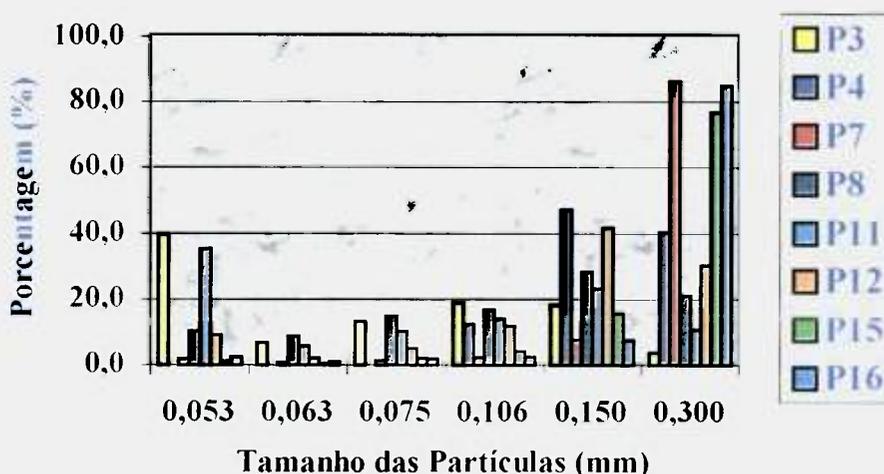


Figura 37. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com NaOH 4 mol/L.

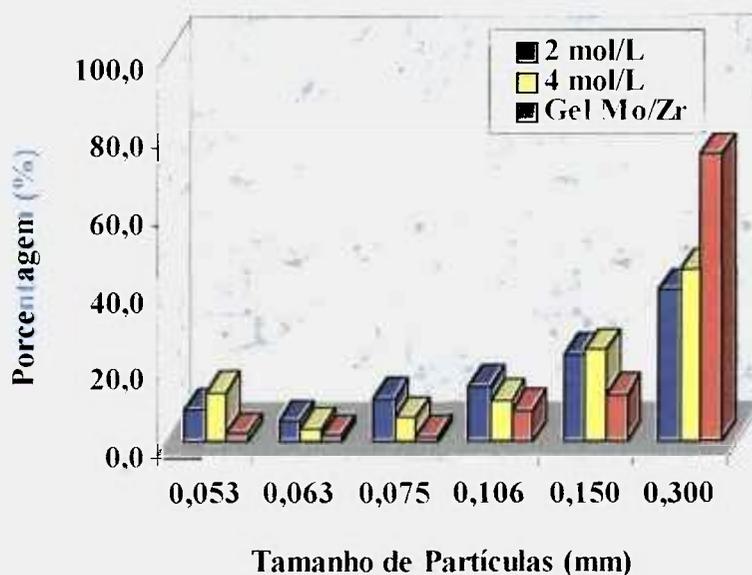


Figura 38. Comparação da média do tamanho de partícula dos géis de molibdênio com titânio preparados com 2 mol/L e 4 mol/L de hidróxido de sódio com o gel de molibdênio com zircônio.

Pela Figura 38, que apresenta a média do tamanho de partículas, pode-se observar que os géis preparados com NaOH 2 mol/L apresentam as maiores porcentagens de partículas de 0,106 mm, já os géis preparados com NaOH 4 mol/L apresentam as maiores porcentagens de partículas de 0,150 mm.

Quando se utiliza NaOH em menor concentração, utiliza-se volumes maiores para ajustar o pH, o que proporciona um gel mais adequado, já que as soluções estão mais diluídas.

As Figuras 39 e 40 apresentam as medidas do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados à 25 e 50°C, respectivamente e a Figura 42 apresenta a comparação das médias do tamanho de partículas desses géis comparados com o gel de molibdênio com zircônio.

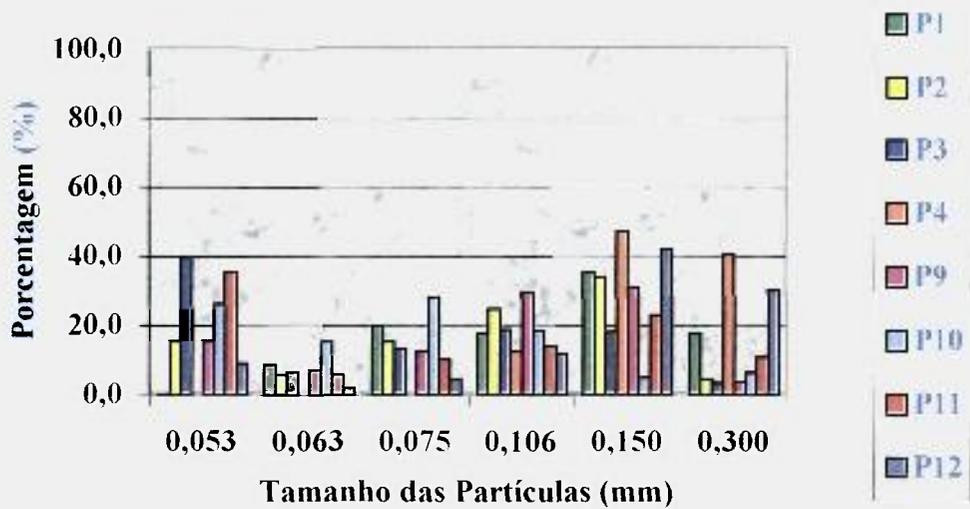


Figura 39. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados a 25°C.

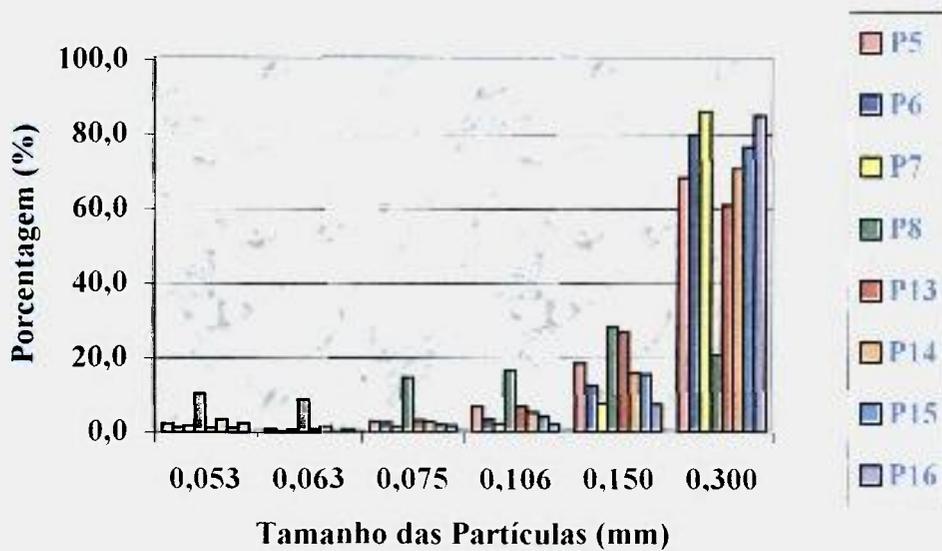


Figura 40. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados a 50°C.

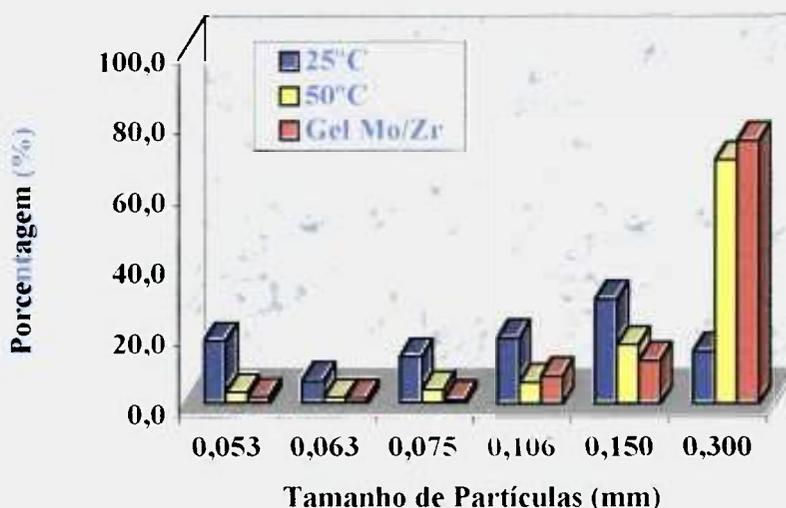


Figura 41. Comparação da média do tamanho de partícula dos géis de molibdênio com titânio preparados a 25°C e 50°C com o gel de molibdênio com zircônio.

Pela Figura 41, que apresenta a média do tamanho de partículas, pode-se observar que os géis preparados a 25°C apresentam as maiores porcentagens de partículas tanto em 0,106 como em 0,150 mm. Esta observação é confirmada, quando se observa a Figura 40, já que os géis Ti 04 e 12 mostram porcentagens acima de 40% no tamanho de partícula de 0,150 mm.

Quanto maior a temperatura, maior será a aglomeração das partículas, o que explica os resultados obtidos.

As Figuras 42 e 43 apresentam as medidas do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com pH final de 3,5 e 4,5, respectivamente e a Figura 45 apresenta a comparação das médias do tamanho de partículas desses géis comparados com o gel de molibdênio com zircônio.

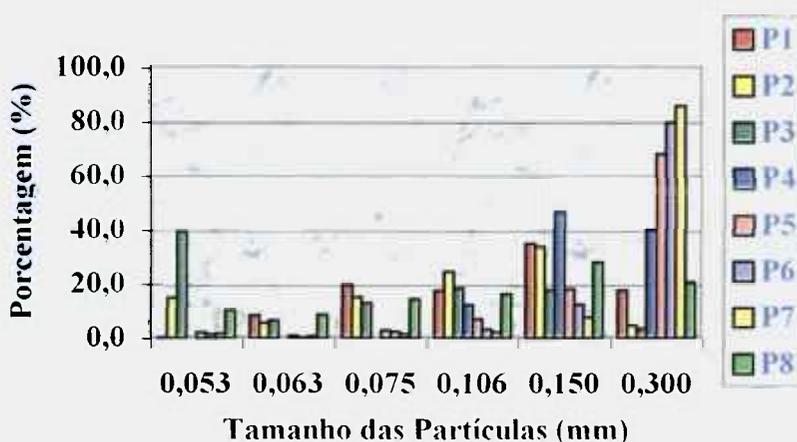


Figura 42. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com pH final de 3,5.

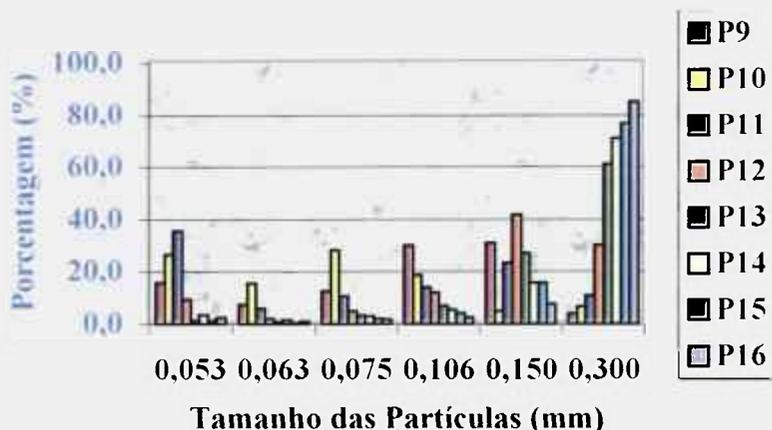


Figura 43. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com titânio preparados com pH final de 3,5.

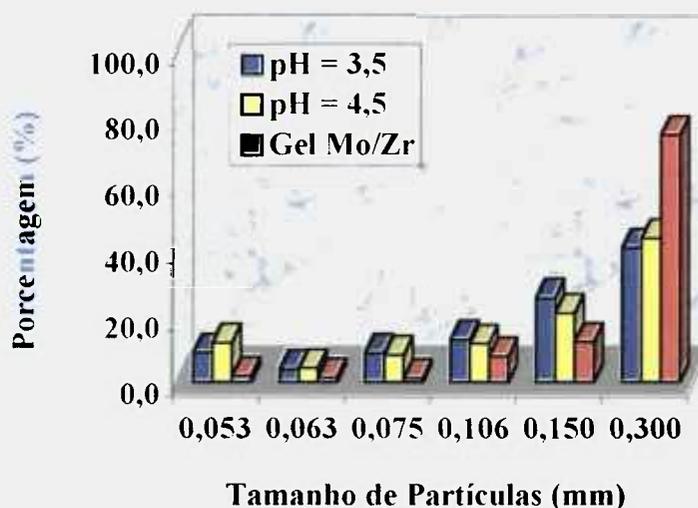


Figura 44. Comparação da média do tamanho de partícula dos géis de molibdênio com titânio preparados com pH 3,5 e 4,5 com o gel de molibdênio com zircônio.

Pela Figura 44, que apresenta a média do tamanho de partículas, pode-se observar que os géis preparados com pH final de 3,5 apresentam as maiores porcentagens de partículas tanto no tamanho de 0,106 mm como no de 0,150 mm. Esta observação é confirmada, quando se observa a Figura 43, já que o gel Ti-04 mostra porcentagem próxima de 50% no tamanho de partícula de 0,150 mm e os géis Ti-01 e 02 mostram porcentagens próximas de 40% no mesmo tamanho de partícula. Porém quando se observa a Figura 44, nota-se que o gel Ti-12, preparado com pH final de 4,5 apresenta cerca de 40% de suas partículas no tamanho de 0,150 mm.

4.2.6. PREPARAÇÃO DOS GERADORES

O gerador de molibdênio–tecnécio mais adequado é aquele que possui maior porcentagem de tecnécio na primeira eluição, isto é, maior concentração radioativa de tecnécio.

A Figura 45 apresenta a comparação das médias das porcentagens de ^{99m}Tc nas eluições dos geradores preparados com os géis de molibdênio com titânio com relação de massa de 1,80 e 2,25 com o gel de molibdênio com zircônio.

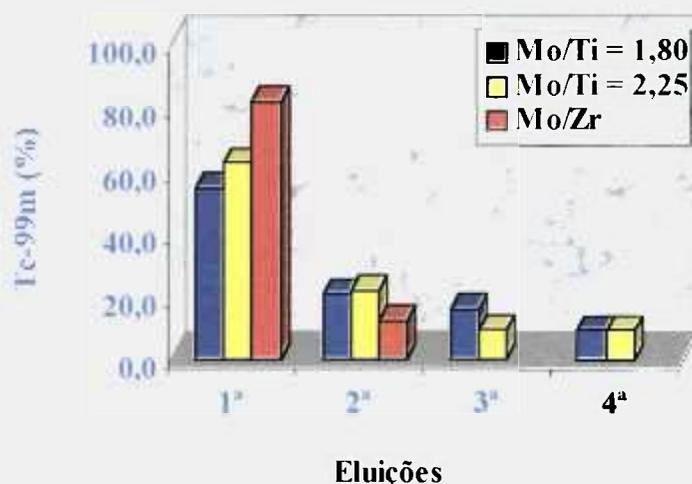


Figura 45. Comparação da média das porcentagens de eluição dos géis de molibdênio com titânio preparados com relação de massa de 1,80 e 2,25 com o gel de molibdênio com zircônio.

Pode-se observar pela Figura 45 que o gel de molibdênio com zircônio possui maior porcentagem de ^{99m}Tc na 1ª eluição, comparado com os géis de molibdênio com titânio preparados com relação de massa de 1,80 ou 2,25.

Quando se comparam os géis de molibdênio com titânio, nota-se que os géis com maior relação de massa e partículas de tamanho entre 0,106 e 0,150 mm possuem maior porcentagem de eluição.

A Figura 46 apresenta a comparação das médias das porcentagens de ^{99m}Tc nas eluições dos geradores preparados com os géis de molibdênio com titânio quando se utiliza NaOH 2 e 4 mol/L com o gel de molibdênio com zircônio.

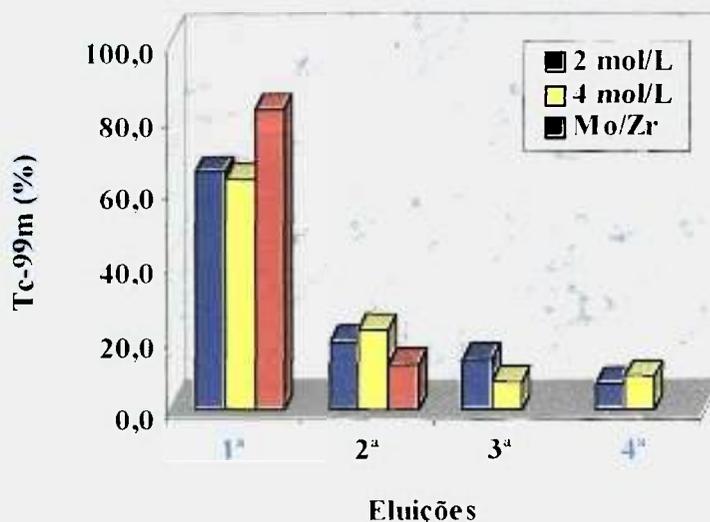


Figura 46. Comparação da média das porcentagens de eluição dos géis de molibdênio com titânio preparados com 2 mol/l e 4 mol/L de hidróxido de sódio com o gel de molibdênio com zircônio.

Pode-se observar pela Figura 46 que o gel de molibdênio com zircônio possui maior porcentagem de ^{99m}Tc na 1ª eluição, comparado com os géis de molibdênio com titânio preparados com NaOH 2 ou 4 mol/L.

Quando se comparam os géis de molibdênio com titânio, nota-se que a porcentagem de eluição é muito próxima entre os géis preparados com NaOH 2 ou 4 mol/L.

A Figura 47 apresenta a comparação das médias das porcentagens de ^{99m}Tc nas eluições dos geradores preparados com os géis de molibdênio com titânio nas temperaturas de 25 e 50°C com o gel de molibdênio com zircônio.

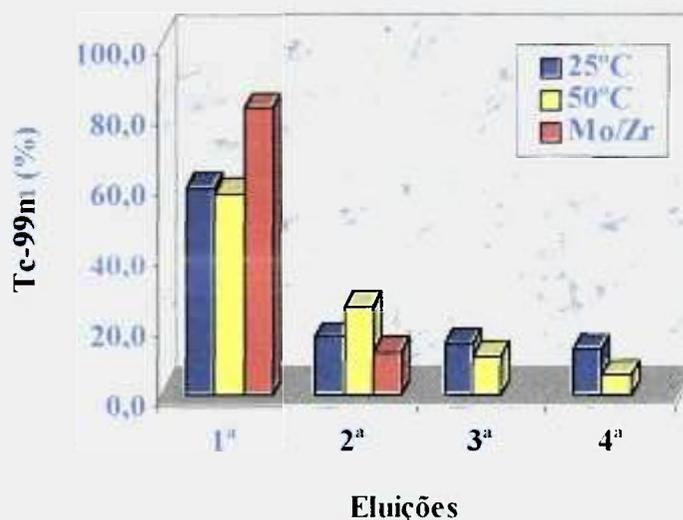


Figura 47. Comparação da média das porcentagens de eluição dos géis de molibdênio com titânio preparados a 25°C e 50°C com o gel de molibdênio com zircônio.

Pode-se observar pela Figura 47 que o gel de molibdênio com zircônio possui maior porcentagem de ^{99m}Tc na 1ª eluição, comparado com os géis de molibdênio com titânio preparados a 25 ou 50°C.

Quando se comparam os géis de molibdênio com titânio, nota-se que a porcentagem de eluição é muito próxima entre os géis preparados a 25 e 50°C.

A Figura 48 apresenta a comparação das médias das porcentagens de ^{99m}Tc nas eluições dos geradores preparados com os géis de molibdênio com titânio com pH final de 3,5 e 4,5 com o gel de molibdênio com zircônio.

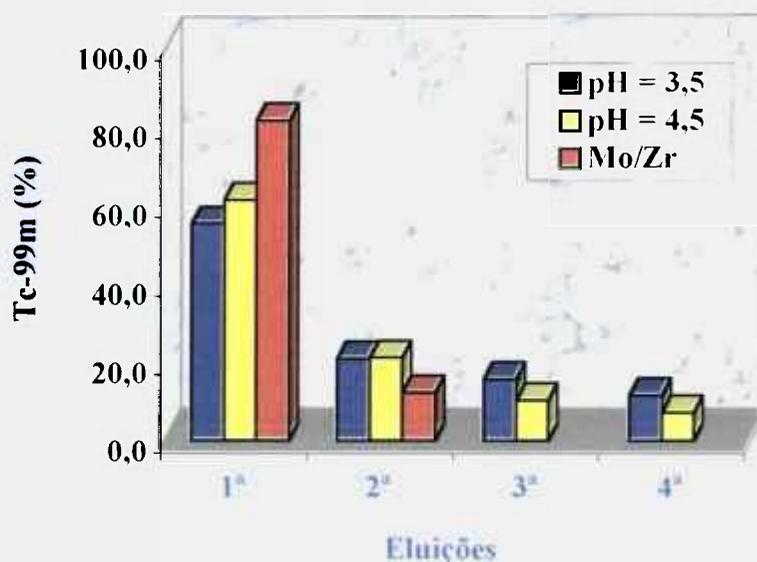


Figura 48. Comparação da média das porcentagens de eluição dos géis de molibdênio com titânio preparados com pH final de 3,5 e 4,5 com o gel de molibdênio com zircônio.

Pode-se observar pela Figura 48 que o gel de molibdênio com zircônio possui maior porcentagem de ^{99m}Tc na 1ª eluição, comparado com os géis de molibdênio com titânio preparados com pH final de 3,5 e 4,5.

Quando se compara os géis de molibdênio com titânio, nota-se que os géis preparados com pH final de 4,5 possuem maior porcentagem de eluição.

A Figura 49 apresenta as porcentagens de ^{99m}Tc nas quatro eluições que foram realizadas para todos os géis de molibdênio com titânio que foram preparados.

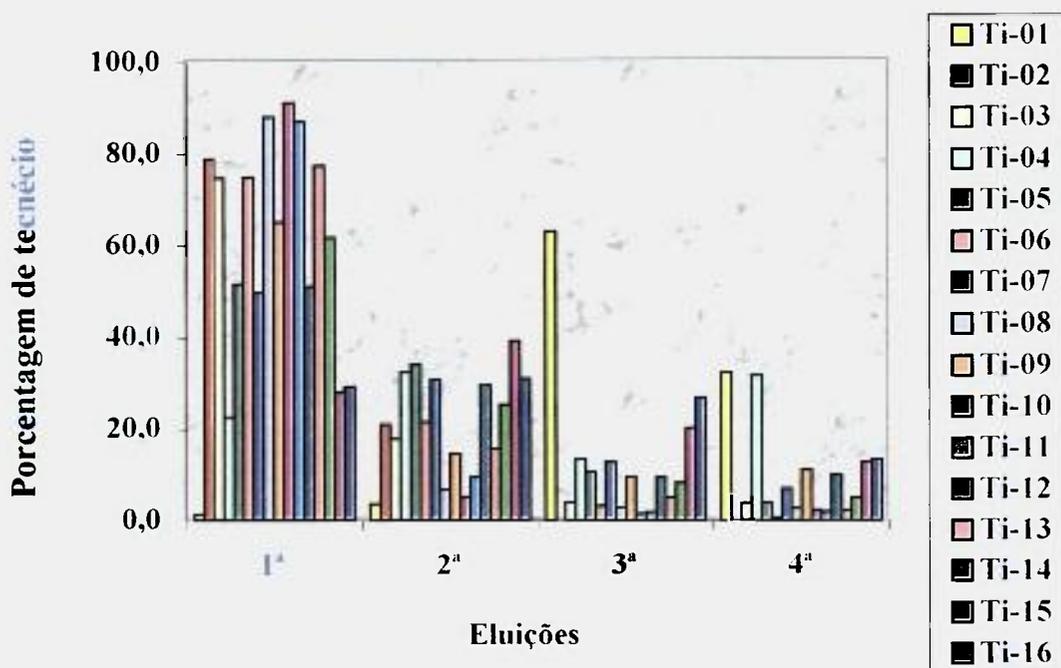


Figura 49. Gráfico das porcentagens de eluição do ^{99m}Tc dos geradores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc preparados com os géis de molibdênio com titânio.

Pela Figura 49, nota-se que os géis Ti-08, 10 e 11 possuem mais de 80% de ^{99m}Tc na primeira eluição e os géis Ti-02 e 06 possuem cerca de 80% de ^{99m}Tc na primeira eluição.

A Figura 50 apresenta todos os parâmetros para caracterização do gel de molibdênio com titânio que foram estudados.

A Tabela 11 apresenta todas as características que foram estudadas para os géis de molibdênio com titânio e quais são os géis com as melhores características comparada com os géis de molibdênio com zircônio.

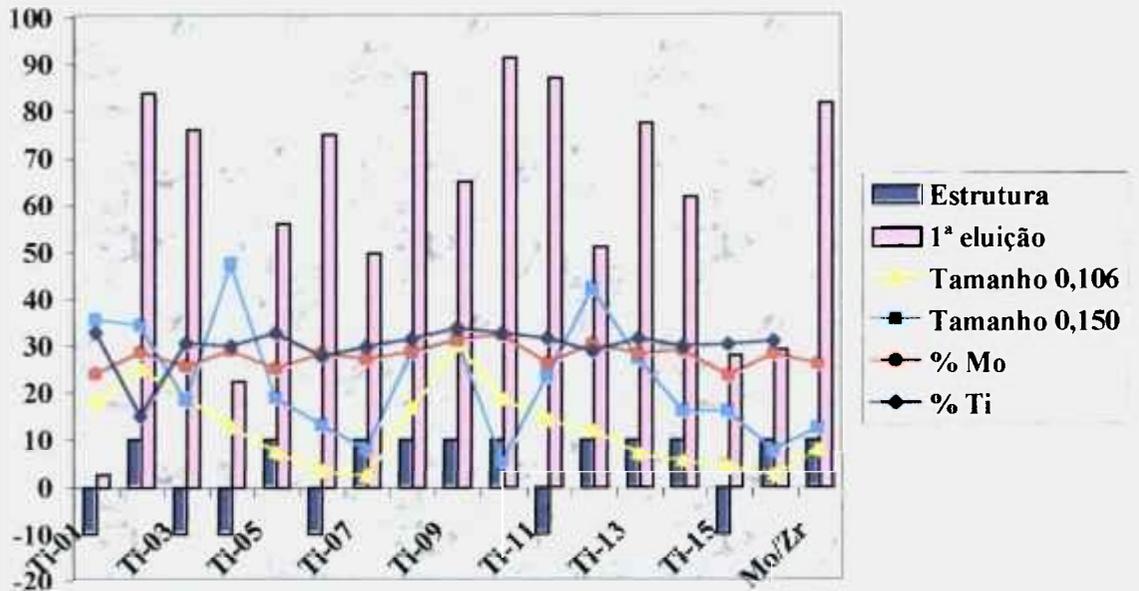


Figura 50. Gráfico dos todos os parâmetros estudados para o gel de molibdênio com titânio.

Tabela 11. Géis de molibdênio com titânio com as melhores características comparada com os géis de molibdênio com zircônio.

Ensaio	Maior % Mo	Estrutura Amorfa	Granulometria	Eluição
Ti-01			X	
Ti-02	X	X	X	X
Ti-03			X	
Ti-04	X		X	
Ti-05		X		
Ti-06	X			
Ti-07	X	X		
Ti-08	X	X	X	X
Ti-09		X	X	
Ti-10	X	X		X
Ti-11			X	X
Ti-12	X	X	X	
Ti-13	X	X		
Ti-14	X	X		
Ti-15				
Ti-16	X	X		

Como pode ser observado na Figura 50 e na Tabela 11, os géis Ti-02 e Ti-08 são os que possuem as melhores características com relação à granulometria, tipo de estrutura, teor de molibdênio e teor de tecnécio nas eluições.

Os géis de molibdênio com titânio preparados com relação de massa maior e pH menor apresentam as melhores características quando comparados com o gel de molibdênio com zircônio, já que estas características estão relacionadas com a composição química do gel, isto é, a sua formulação química.

Pode-se observar que a concentração de NaOH e a temperatura não influenciam no preparo dos géis, já que estas variáveis estão relacionadas com as características físicas do gel e não com a sua composição química.

4.3. GEL DE MOLIBDÊNIO COM CÉRIO

4.3.1. PREPARAÇÃO DOS GÉIS

A Tabela 12 apresenta todas as variáveis estudadas no preparo do gel de molibdênio com cério.

Tabela 12. Variáveis estudadas no preparo do gel de molibdênio com cério.

Ensaio	NaOH	Relação Mo/Ce	pH final	Temperatura
Ce-01	2 mol/L	0,31	3,5	50°C
Ce-02	4 mol/L	0,31	3,5	50°C
Ce-03	2 mol/L	0,38	3,5	50°C
Ce-04	4 mol/L	0,38	3,5	50°C
Ce-05	2 mol/L	0,31	4,5	50°C
Ce-06	4 mol/L	0,31	4,5	50°C
Ce-07	2 mol/L	0,38	4,5	50°C
Ce-08	4 mol/L	0,38	4,5	50°C
Ce-09	2 mol/L	0,38	3,5	25°C
Ce-10	2 mol/L	0,38	4,5	25°C

4.3.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOLIBDÊNIO NOS GÉIS

A porcentagem de molibdênio no gel de molibdênio com cério é determinada por análise com ativação com nêutrons e os resultados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13. Porcentagem de molibdênio nos géis de molibdênio com cério.

Ensaio	NaOH	Relação Mo/Ce	Temperatura	pH final	% de Mo
Ce-01	2 mol/L	0,31	50°C	3,5	7,8 ± 7,5
Ce-02	4 mol/L	0,31	50°C	3,5	8,4 ± 5,9
Ce-03	2 mol/L	0,38	50°C	3,5	9,2 ± 5,8
Ce-04	4 mol/L	0,38	50°C	3,5	20,6 ± 2,5
Ce-05	2 mol/L	0,31	50°C	4,5	9,8 ± 4,8
Ce-06	4 mol/L	0,31	50°C	4,5	11,1 ± 5,6
Ce-07	2 mol/L	0,38	50°C	4,5	13,9 ± 7,4
Ce-08	4 mol/L	0,38	50°C	4,5	6,9 ± 20,2
Ce-09	2 mol/L	0,38	25°C	3,5	8,4 ± 16,2
Ce-10	2 mol/L	0,38	25°C	4,5	11,2 ± 19,0
Mo/Zr	2 mol/L	0,40	50°C	4,5	25,8

Como pode ser observado na Tabela 13, o gel Ce-04 é o que possui maior quantidade de molibdênio, porém ainda assim a quantidade é muito pequena quando comparado com a quantidade de molibdênio no gel de molibdênio com zircônio.

4.3.3. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CÉRIO NOS GÉIS

A porcentagem de cério no gel de molibdênio com cério é realizada por análise com ativação com nêutrons e os resultados são apresentados na Tabela 14.

Tabela 14. Porcentagem de cério nos géis de molibdênio com cério.

Ensaio	NaOH	Relação Mo/Ce	Temperatura	pH final	% de Ce
Ce-01	2 mol/L	0,31	50°C	3,5	42,5 ± 3,3
Ce-02	4 mol/L	0,31	50°C	3,5	41,8 ± 3,3
Ce-03	2 mol/L	0,38	50°C	3,5	41,4 ± 3,2
Ce-04	4 mol/L	0,38	50°C	3,5	42,3 ± 3,3
Ce-05	2 mol/L	0,31	50°C	4,5	44,5 ± 3,5
Ce-06	4 mol/L	0,31	50°C	4,5	43,0 ± 3,4
Ce-07	2 mol/L	0,38	50°C	4,5	39,2 ± 3,1
Ce-08	4 mol/L	0,38	50°C	4,5	37,4 ± 2,9
Ce-09	2 mol/L	0,38	3,5	25°C	37,3 ± 2,9
Ce-10	2 mol/L	0,38	4,5	25°C	36,9 ± 2,9

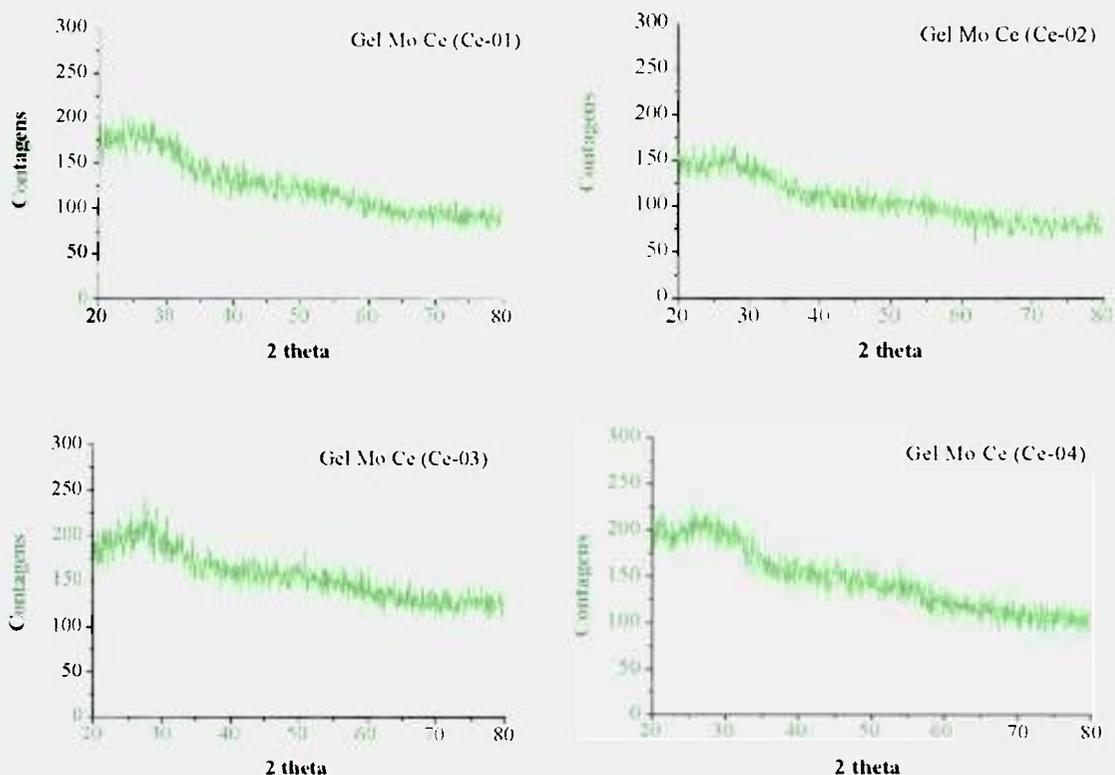
Pela Tabela 14 pode-se observar que os ensaios de 01 até 07 possuem as maiores porcentagens de cério no gel, apesar de todos apresentarem porcentagens altas de cério quando comparado com a porcentagem de molibdênio.

Devido a quantidade alta de cério nos géis de molibdênio com cério quando comparado com a quantidade de molibdênio, pode-se concluir que não haverá molibdênio suficiente para ativação e formação de ^{99}Mo e conseqüentemente a quantidade de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ na eluição será baixa.

4.3.4. DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS GÉIS

O gel adequado para preparação dos geradores deve ter estrutura amorfa, isto é, não conter picos de cristalinidade.

A Figura 51 apresenta os difratogramas de raios-x para os géis de molibdênio com cério que são amorfos.



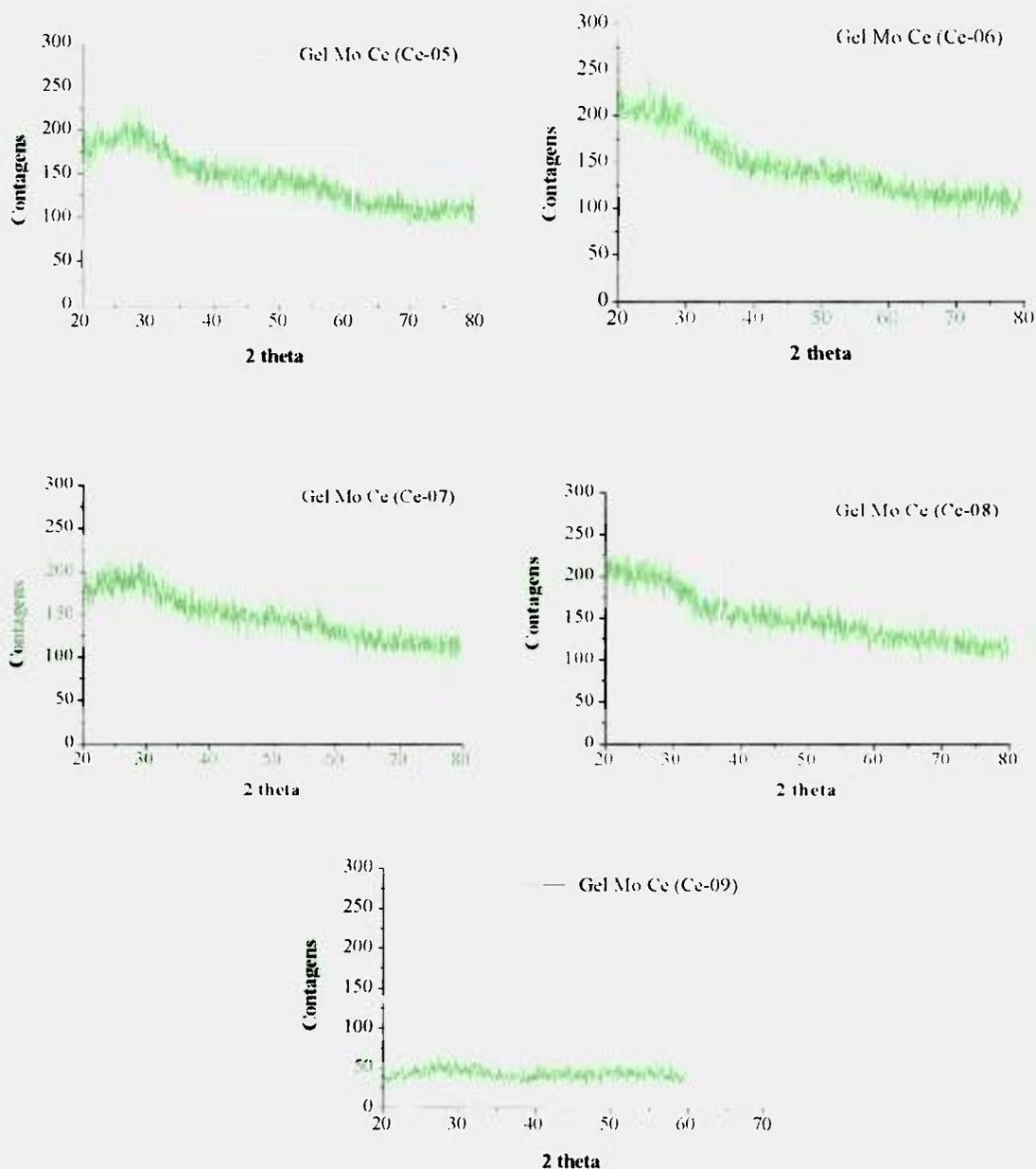


Figura 51. Difratogramas de Raios-x do gel de molibdênio com cério para os ensaios que são amorfos.

Pode-se observar pelos difratogramas da Figura 51, que os géis de molibdênio com cério dos ensaios Ce-01 até Ce-09 possuem estrutura amorfa, já que não apresenta picos de semi-cristalinidade.

A Figura 52 apresenta o difratograma de raios-x para o gel de molibdênio com cério que não é amorfo.

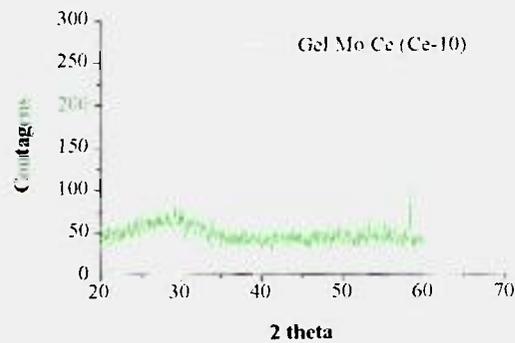


Figura 52. Difratograma de Raios-x do gel de molibdênio com cério, ensaio Ce-10.

Pelo difratograma da Figura 52, pode-se observar que o gel Ce-10 possui estrutura semi-cristalina, devido ao pico de cristalinidade apresentado nas proximidades de 59 graus.

A Tabela 15 apresenta a estrutura dos géis de molibdênio com cério.

Tabela 15. Estrutura do gel de molibdênio com cério.

Ensaio	NaOH	Relação Mo/Ce	pH final	Temperatura	Estrutura
Ce-01	2 mol/L	0,31	3,5	50°C	Amorfa
Ce-02	4 mol/L	0,31	3,5	50°C	Amorfa
Ce-03	2 mol/L	0,38	3,5	50°C	Amorfa
Ce-04	4 mol/L	0,38	3,5	50°C	Amorfa
Ce-05	2 mol/L	0,31	4,5	50°C	Amorfa
Ce-06	4 mol/L	0,31	4,5	50°C	Amorfa
Ce-07	2 mol/L	0,38	4,5	50°C	Amorfa
Ce-08	4 mol/L	0,38	4,5	50°C	Amorfa
Ce-09	2 mol/L	0,38	3,5	25°C	Amorfa
Ce-10	2 mol/L	0,38	4,5	25°C	Cristalino

Pode-se notar pela Tabela 15, que apenas o gel de molibdênio com cério do ensaio Ce-10 possui estrutura cristalina e sendo assim, todos os demais géis de molibdênio com cério possuem estrutura amorfa, isto é, são adequados para o preparo dos geradores de molibdênio-technécio.

4.3.5. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DOS GÉIS

A Figura 53 mostra a distribuição do tamanho de partículas nos géis de molibdênio com cério.

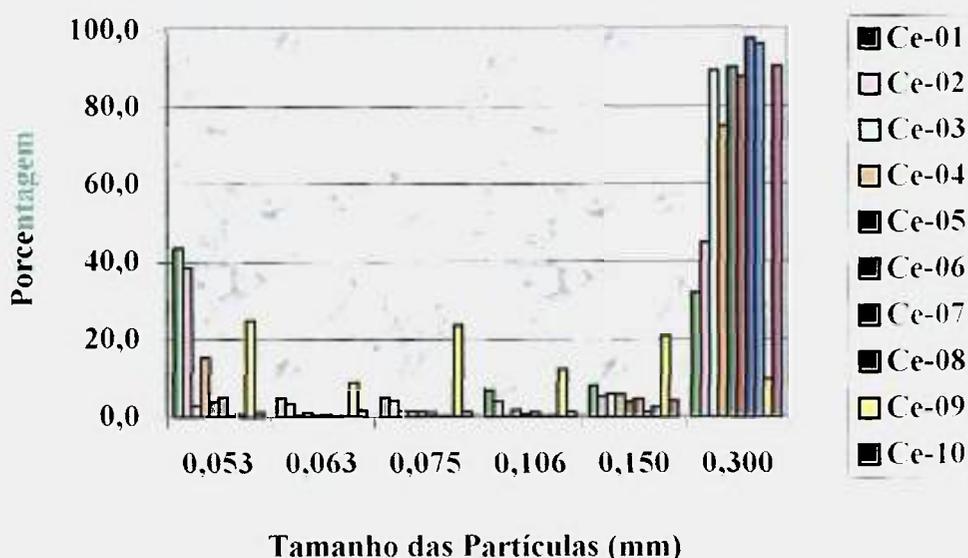


Figura 53. Gráfico do tamanho das partículas dos géis de molibdênio com cério.

Pode-se notar pelo gráfico da Figura 53 que os géis de molibdênio com cério dos ensaios Ce 03, 05, 06, 07, 08 e 10 possuem mais de 80% de suas partículas com tamanho de 0,300 mm e o ensaio Ce-04 mais de 75% das partículas também possuem este tamanho e a consequência para esta observação é que haverá caminhos preferenciais para a passagem da solução salina, quando ocorrer a eluição do ^{99m}Tc . Para o ensaio Ce-01, mais de 40% de suas partículas estão com tamanho de 0,053 mm, isto é, estão muito pequenas para a preparação dos geradores de molibdênio-tecnécio e o gel poderá passar pela placa porosa contaminando o eluido de ^{99m}Tc . O gel do ensaio Ce-09 possui cerca de 10 % de partículas do tamanho de 0,106 mm e 20% no tamanho de 0,300mm e é o único com quantidade suficiente de partículas no tamanho adequado para preparação do gerador de molibdênio-tecnécio.

4.3.6. PREPARAÇÃO DOS GERADORES

A Figura 54 apresenta a porcentagem de eluição dos geradores preparados com os géis de molibdênio com cério e molibdênio com zircônio.

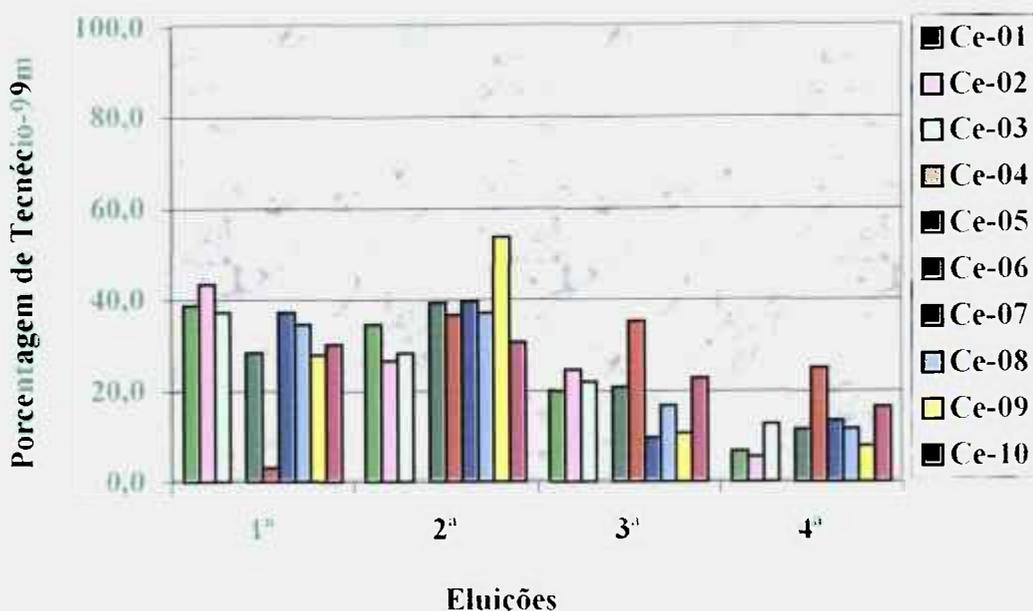


Figura 54. Gráfico das porcentagens de eluição do ^{99m}Tc dos geradores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc preparados com géis de molibdênio com cério.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 54, somente o ensaio Ce-02 possui mais de 40% de ^{99m}Tc na primeira eluição e todas as demais porcentagens de ^{99m}Tc são relativamente baixas quando comparadas com a porcentagem de eluição do ^{99m}Tc do gel de molibdênio com zircônio, que é de 81,7% na primeira eluição.

A Figura 55 apresenta todos os parâmetros para caracterização do gel de molibdênio com cério que foram estudados.

A Tabela 16 apresenta todas as características que foram estudadas para os géis de molibdênio com cério e quais são os géis com as melhores características comparada com os géis de molibdênio com zircônio.

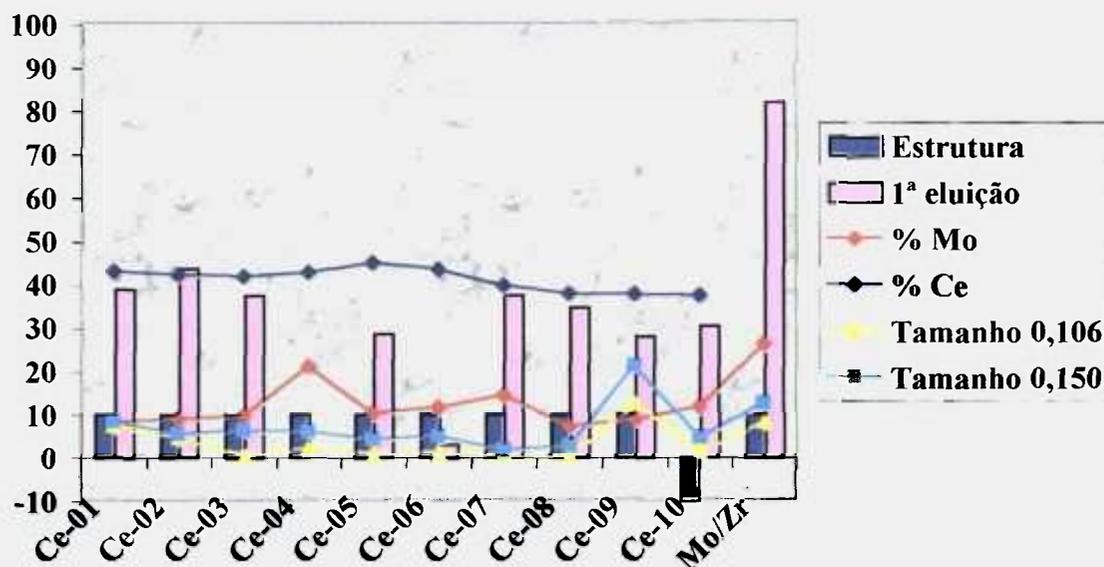


Figura 55. Gráfico dos todos os parâmetros estudados para o gel de molibdênio com cério.

Tabela 16. Géis de molibdênio com cério com as melhores características comparada com os géis de molibdênio com zircônio.

Ensaio	Maior % Mo	Estrutura Amorfa	Granulometria	Eluição
Ce-01		X		
Ce-02		X		
Ce-03		X		
Ce-04		X		
Ce-05	X	X		
Ce-06	X	X		
Ce-07		X		
Ce-08		X		
Ce-09		X	X	
Ce-10				

Como pode ser observado na Figura 55 e na Tabela 16, os géis de molibdênio com cério não são adequados para preparação dos geradores de molibdênio-tecnécio, apesar da maioria dos géis possuírem estrutura adequada, o tamanho das partículas não está adequado para a preparação dos geradores, isto é, o tamanho não está entre 0,106 e 0,150 mm, o que comprometeu a eluição do ^{99m}Tc .

4.4. GEL DE MOLIBDÊNIO COM HÁFNIO

4.4.1. PREPARAÇÃO DOS GÉIS

A Tabela 17 apresenta todas as variáveis estudadas no preparo do gel de molibdênio com háfnio. Outras preparações não foram realizadas, devido à falta de matéria-prima.

Tabela 17. Variáveis estudadas no preparo do gel de molibdênio com háfnio.

Ensaio	[NaOH]	Temperatura	pH final
Hf - 3	2 mol/L	50°C	3,5
Hf - 5	2 mol/L	25°C	4,5
Hf - 7	2 mol/L	50°C	4,5
Hf - 8	4 mol/L	50°C	4,5

A relação de massa entre Mo/Hf no preparo de todos os géis foi de 0,24.

4.4.2. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE MOLIBDÊNIO NOS GÉIS

A porcentagem de molibdênio no gel de molibdênio com háfnio é realizada por espectrometria gama e os resultados são apresentados na Tabela 18.

Tabela 18. Porcentagem de molibdênio nos géis de molibdênio com háfnio.

Ensaio	[NaOH]	Temperatura	pH final	% Mo
Hf - 3	2 mol/L	50°C	3,5	14,2
Hf - 5	2 mol/L	25°C	4,5	11,9
Hf - 7	2 mol/L	50°C	4,5	13,8
Hf - 8	4 mol/L	50°C	4,5	12,7
Mo/Zr	2 mol/L	50°C	4,5	25,8

Como por ser observado pela Tabela 18, a porcentagem de molibdênio nos géis de molibdênio com háfnio são menores que as do gel de molibdênio com zircônio. Esta observação já era esperada, já que a massa atômica do átomo de háfnio é maior.

Na composição química do gel, a relação entre os átomos de molibdênio e zircônio neste gel e a relação de átomos de molibdênio e háfnio neste outro gel deve ser a mesma, como proposto pelos chineses.⁴⁷

4.4.3. DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE HÁFNIO NOS GÉIS

A porcentagem de háfnio no gel de molibdênio com háfnio é determinada por espectrometria gama e os resultados são apresentados na Tabela 19.

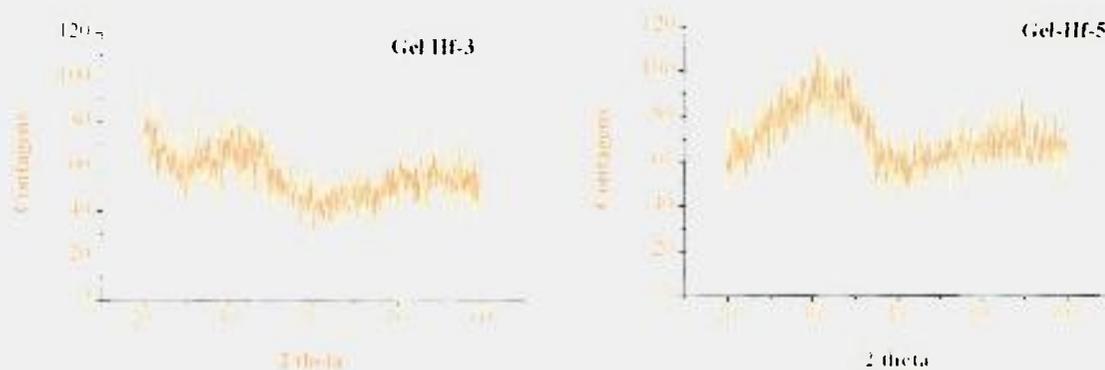
Tabela 19. Porcentagem de háfnio nos géis de molibdênio com háfnio.

Ensaio	[NaOH]	Temperatura	pH final	% Hf
Hf - 3	2 mol/L	50°C	3,5	76,4
Hf - 5	2 mol/L	25°C	4,5	64,6
Hf - 7	2 mol/L	50°C	4,5	72,1
Hf - 8	4 mol/L	50°C	4,5	54,9

Como por ser observado pela Tabela 19, a porcentagem de háfnio nos géis de molibdênio com háfnio são altas, conforme explicado no item 4.5.2.

4.4.4. DETERMINAÇÃO DA ESTRUTURA DOS GÉIS

A Figura 56 apresenta os difratogramas de raios-x para os géis de molibdênio com háfnio.



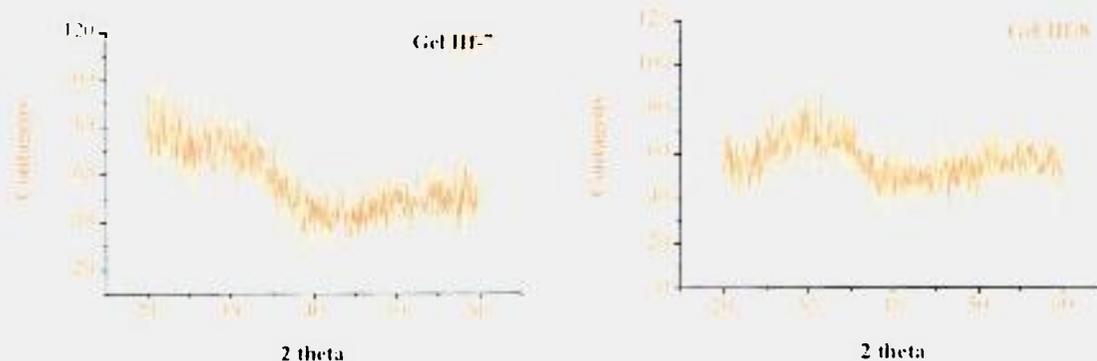


Figura 56. Difratomogramas de raios-x para os géis de molibdênio com háfnio para os ensaios que são amorfos.

Pode-se observar pelos difratogramas da Figura 56, que todos os géis de molibdênio com háfnio possuem estrutura amorfa, já que não apresentam picos de semicristalinidade.

A Tabela 20 apresenta a estrutura dos géis de molibdênio com háfnio.

Tabela 20. Estrutura do gel de molibdênio com háfnio.

Ensaio	[NaOH]	Temperatura	pH final	Estrutura
Hf - 3	2 mol/L	50°C	3,5	Amorfa
Hf - 5	2 mol/L	25°C	4,5	Amorfa
Hf - 7	2 mol/L	50°C	4,5	Amorfa
Hf - 8	4 mol/L	50°C	4,5	Amorfa

Pode-se notar pela Tabela 20, que todos os géis de molibdênio com háfnio possuem estrutura amorfa, isto é, são adequados para o preparo dos geradores de molibdênio – tecnécio.

4.4.5. DETERMINAÇÃO DO TAMANHO DAS PARTÍCULAS DOS GÉIS

A Figura 57 mostra a distribuição do tamanho de partículas do gel de molibdênio com háfnio.

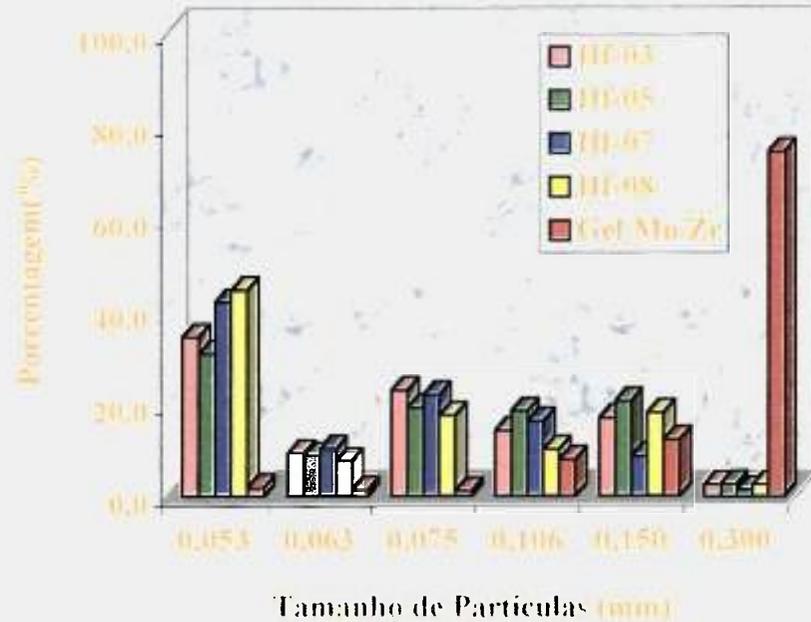


Figura 57. Comparação do tamanho de partícula dos géis de molibdênio com háfnio com o gel de molibdênio com zircônio.

Como pode ser observado pela Figura 57, somando-se as porcentagens das partículas com 0,106 e 0,150 mm, todos os géis de molibdênio com háfnio possuem porcentagens maiores que o gel de molibdênio com zircônio. Porém, nota-se que as porcentagens de partículas com tamanho de 0,053 mm são altas para todos os géis de molibdênio com háfnio, o que pode possibilitar a passagem desses géis pela placa porosa da coluna de eluição, já que essas partículas são muito finas.

Quando se comparam os géis de molibdênio com háfnio, o mais adequado com relação ao tamanho das partículas parece ser o gel Hf-05, já que suas porcentagens são maiores para as partículas de 0,106mm e 0,150mm.

4.4.6. PREPARAÇÃO DOS GERADORES

A Figura 58 apresenta a porcentagem de eluição dos geradores preparados com os géis de molibdênio com háfnio e molibdênio com zircônio.

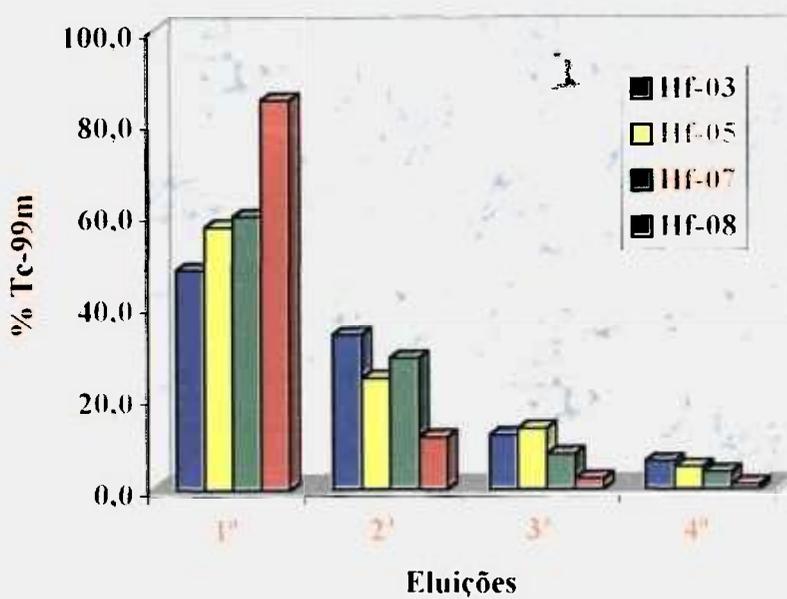


Figura 58. Gráfico das porcentagens de eluição do ^{99m}Tc dos geradores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc preparados com géis de molibdênio com háfnio.

Como pode ser observado no gráfico da Figura 58, somente o ensaio Hf-08 possui mais de 85% de ^{99m}Tc na primeira eluição e todas as demais porcentagens de ^{99m}Tc são relativamente baixas quando comparadas com a porcentagem de eluição do ^{99m}Tc do gel de molibdênio com zircônio, que é de 81,7% na primeira eluição.

A Figura 59 apresenta todos os parâmetros para caracterização do gel de molibdênio com háfnio que foram estudados.

A Tabela 21 apresenta todas as características que foram estudadas para os géis de molibdênio com titânio e quais são os géis com as melhores características comparada com os géis de molibdênio com zircônio.

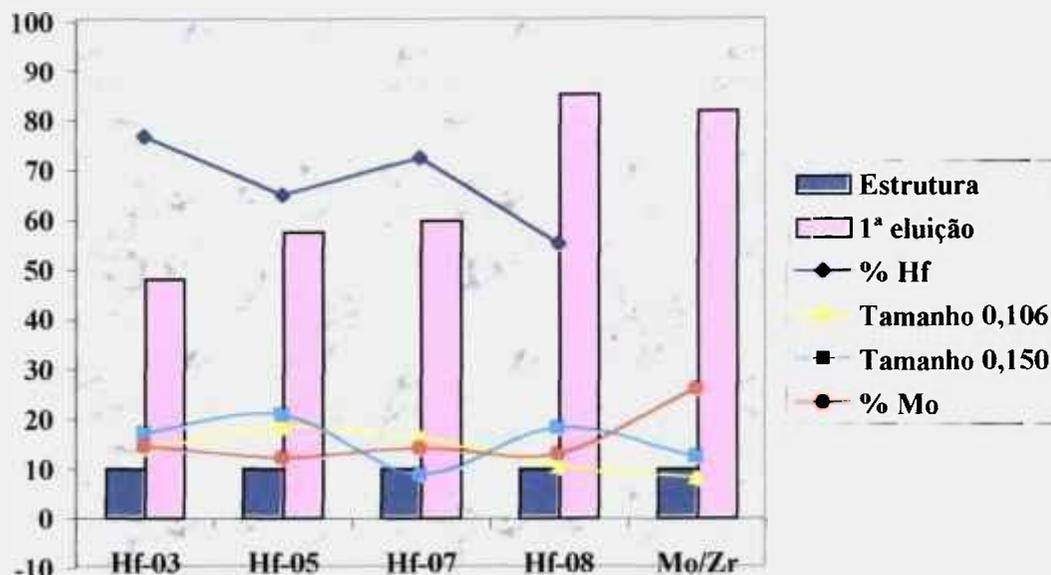


Figura 59. Gráfico dos todos os parâmetros estudados para o gel de molibdênio com háfnio.

Tabela 21. Géis de molibdênio com háfnio com as melhores características comparada com os géis de molibdênio com zircônio.

Ensaio	Granulometria	Estrutura Amorfa	Maior % Mo	Eluição
Hf-03	X	X	X	
Hf-05	X	X	X	
Hf-07	X	X	X	
Hf-08	X	X	X	X

Como pode ser observado na Figura 59 e na Tabela 21, o gel Hf-08 é o que possui as melhores características com relação à granulometria, tipo de estrutura, teor de molibdênio e teor de tecnécio nas eluições. Portanto podemos concluir que o gel de molibdênio com háfnio preparado com maior concentração de NaOH, maior pH e maior temperatura é o mais adequado para a preparação dos géis de molibdênio.

4.5. COMPARAÇÃO ENTRE OS MELHORES GÉIS

A Tabela 22 apresenta os géis com variáveis adequadas para o preparo dos geradores de molibdênio-tecnécio. Nesta comparação, não foram considerados os géis de molibdênio com cério, já que o desempenho desses géis foram ruins.

Tabela 22. Géis adequados para o preparo dos geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Ensaio	Relação Mo/cation	NaOH	Temperatura	pH final
Zr	3,29	2 mol/L	50°C	4,5
Ti-02	2,25	2 mol/L	25°C	3,5
Ti-08	2,25	4 mol/L	50°C	3,5
Hf-08	0,24	4 mol/L	50°C	4,5

As Figuras 60, 61 e 62 mostram a comparação dos resultados obtidos na caracterização dos géis mais adequados.

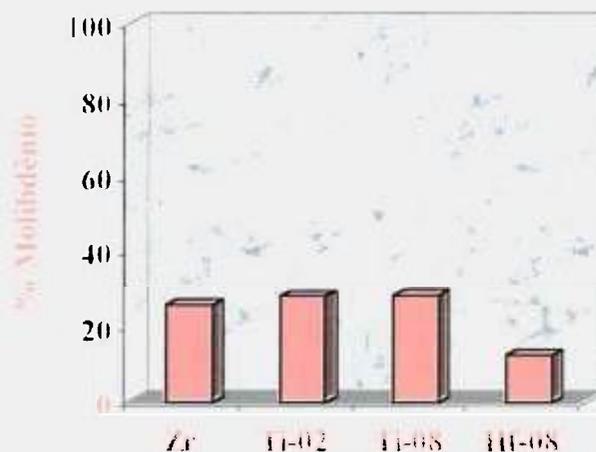


Figura 60. Comparação das porcentagens de molibdênio nos géis preparados com zircônio, titânio e háfnio.

Como pode ser observado na Figura 57, as porcentagens de molibdênio nos géis de molibdênio com zircônio e nos dois géis de molibdênio com titânio são semelhantes, o que já não é observado no gel de molibdênio com háfnio, já que a porcentagem de molibdênio é muito menor.

Se for considerada a ativação do molibdênio durante a irradiação, a totalidade de ^{99}Mo produzida será similar nos géis de molibdênio com zircônio e molibdênio com titânio e será menor no gel de molibdênio com háfnio.

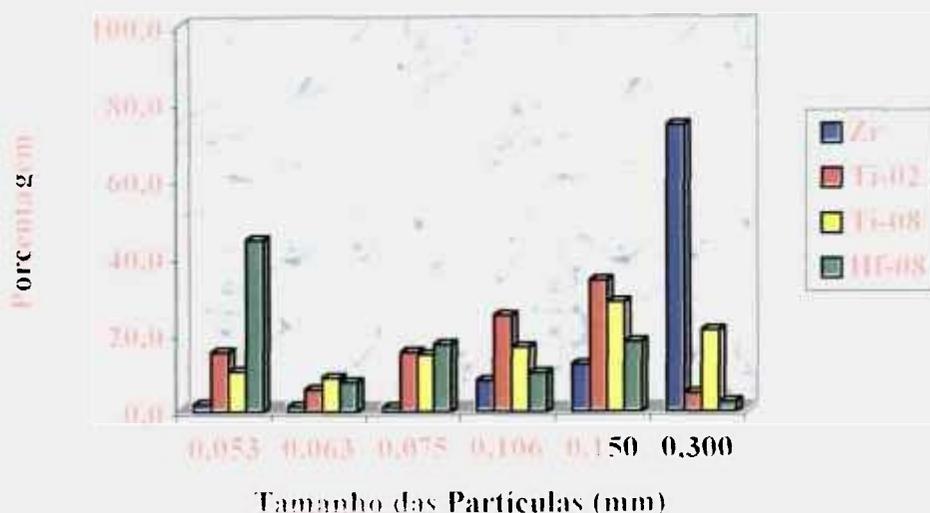


Figura 61. Comparação do tamanho das partículas dos géis preparados com zircônio, titânio e háfnio.

Como pode ser observado na Figura 58, ambos os géis de molibdênio com titânio possuem tamanhos de partículas mais adequados para o preparo dos geradores de ^{99m}Tc .

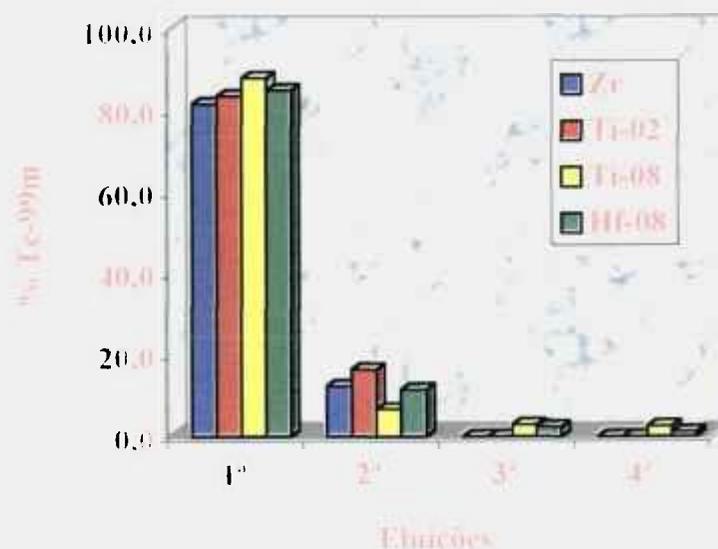


Figura 62. Comparação da porcentagem de ^{99m}Tc nas eluições dos geradores preparados com géis de molibdênio com zircônio, titânio e háfnio.

A Figura 59 mostra que os rendimentos de eluição são altos e similares para todos os géis comparados, o que proporciona géis com desempenho bom.

5. CONCLUSÕES

O projeto de nacionalização de produção de geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em desenvolvimento no Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP propõe a preparação do gel de molibdênio com zircônio pós-formado, isto é, irradiação do óxido de molibdênio e posterior preparação do gel.

Este projeto gerou uma série de outros projetos de pesquisa, entre eles este do presente trabalho. O resultado aplicado esperado seria o de otimizar o processo de preparo de um gerador tipo gel, buscando alternativas de composição química do gel de molibdênio.

Os resultados obtidos mostraram um desempenho bom dos géis de molibdênio com titânio e molibdênio com háfnio, até melhores em alguns aspectos quando comparados com o gel de molibdênio com zircônio, padrão de produção. Este comportamento era o esperado pelo fato de Ti, Zr e Hf pertencerem ao mesmo grupo IVB da tabela periódica. Já os resultados dos experimentos com o cério, um lantanídeo, foram ruins, o que mostra pouca similaridade química com o zircônio neste processo.

As variáveis de preparação do gel que afetaram mais a incorporação do molibdênio no gel foram a relação de massa (Mo/cátion) e o pH final de preparo. Já a concentração de NaOH e a temperatura de reação afetaram mais as características físicas do gel.

O gel de molibdênio com titânio mostrou ser uma alternativa atraente quando comparada com o gel de molibdênio com zircônio, principalmente se for pensada na técnica de gel pré-formado e irradiado, porque os produtos de ativação do titânio possuem meia-vida curta e não contribuem para a dose total de irradiação.

Do ponto de vista de originalidade, este é o primeiro trabalho que utiliza o háfnio no preparo de gel com molibdênio, e seus resultados foram similares aos obtidos com o zircônio, com a vantagem de que os produtos de ativação do háfnio possuem meia-vida menor do que os do zircônio.

6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. TUBIS, M. & WOLF, W. **Radiopharmacy**. New York, USA.: John Wiley & Sons, p. 263-5, 1976.
2. HELLUS, F. **Radionuclides Production**. Boca Raton, U.S.A.: CRC Press, 1983.
3. STOCKLIN, G. QAIM, S. M. E ROSCH, F. The Impact of Radioactivity on Medicine. *Rad. Acta*; v. 70/71, p. 249-272, 1995.
4. SAHA, G. B. **Fundamentals of Nuclear Pharmacy**. Cleveland, U.S.A.: Springer, 1998.
5. WEINER, R. E. E THAKUR, M. L. Metallic Radionuclides: Applications in Diagnostic and Therapeutic Nuclear Medicine. *Rad. Acta*, v. 70/71, p. 273-287, 1995.
6. OSSO, JR. J. A. **⁷⁷Br Isotope Production for Medical Use**. 1986. Tese (Doutorado) - University of Manchester, Manchester.
7. LENTLE, B. C. & HOOPER, R. The Second Insight: Radionuclide Diagnosis. *Radiat. Phys. Chem.*, v. 24, n. 3/4, p. 373 - 383, 1984.
8. PERRIER, C.; SEGRE, E. Radioactive Isotopes of Element 43. *Nature*, v.140, p. 193, 1937.
9. www.britannica.com/nobel/micro/584_98.html acessado em 17/05/2005.
10. www.britannica.com/nobel/micro/535_69.html acessado em 17/05/2005.
11. NOSCO, D. L. & BEATY-NOSCO, J. A. Chemistry of technetium radiopharmaceutical 1: Chemistry behind the development of technetium-99m compounds to determine kidney function. *Coordination Chemistry Review*. v. 184, p. 91-123, 1999.
12. IMOTO, S. T. **Estudo da separação do par ⁹⁹Mo-^{99m}Tc em óxido de alumínio**. 1979. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
13. CARVALHO, O. G. **Separação do ^{99m}Tc, a partir do óxido de molibdênio Irradiado, por extração com trioctilamina**. 1978. Dissertação (Mestrado) - Instituto de Energia Atômica, São Paulo.
14. CARVALHO, O. G. **Estudos das condições de marcação da Gentamicina com ^{99m}Tc. Complexação com Re. Estabelecimento dos parâmetros farmacocinéticos com o auxílio da análise compartimental**. 1987. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.

-
15. ANDERS, E. **The Radiochemistry of Technetium**. National Reserarch Council; 1960.
 16. BOYD, R. E. Molybdenum - 99: Techenetium - 99m Generator. *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
 17. www.ipen.br/cac.info.html acessado em 31/05/2005.
 18. geocities.yahoo.com.br/ciencia2000_br/ace.html acessado em 31/05/2005.
 19. omnis.if.ufrj.br/~atomica/acelera.html acessado em 31/05/2005.
 20. EVANS, J. V., MOORE, P. W., SHYING, M. E., & SODEAU, J. M. Zirconium Molybdate Gel as Generator for Techenetium-99m – I. The Concept and its Evaluation. *Appl. Radioat. Isot.*, v. 38, p. 19-23, 1987.
 21. www.inb.gov.br/faq.asp acessado em 31/05/2005.
 22. www.rossetti.eti.br/dicuser/detalhe.asp?vini=14&vfim=14&vcodigo=1710 acessado em 31/05/2005.
 23. MOORE, P. W., SHYING, M. E., SODEAU, J. M., EVANS, J. V., MADDALENA, D. J. & FARRINGTON, K. H. Zirconium molybdate Gel as a Generator for Techenetium-99m – II. High Activity Generators. *Appl. Radioat. Isot.*, v. 38, p. 25-29, 1987.
 24. EHMANN, WW. D.; VANCE, D. E. **Radiochemistry and nuclear methods of analysis**, 1 ed. New York, N.Y.: John Wiley, 1991.
 25. www.ipen.br/cen/ensino/apostila-ipn0008.pdf acessado em 02/06/2005.
 26. NIETO, R. C. **Estudos do efeito da irradiação em um reator nuclear, de alvos contendo Mo utilizados para o preparo do gel de ⁹⁹Mo, material constituinte dos geradores de ⁹⁹Mo-^{99m}Tc**. 2004. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
 27. BOYD, R. E. Technetium generators: status and prospects. *J. Nucl. Spectrum. Aust.*, v. 2(1), p. 18-20, 1986.
 28. EVANS, J. V., MOORE, P. W., SHYING, M. E. & SODEAU, J. M. A new generator for technetium-99m. In: **WORD FEDERATION OF NUCLEAR MEDICINE AND BIOLOGY**, Paris, France, v. 11, 1982.
 29. NARASIMHAN D.V.S., VANAJA K.P., MANI R.S. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 85, n. 3, p. 163-172, 1984.

-
30. BOYD, R. E. Technetium generators: Status and prospects. *Radiochimica Acta*, v. 41, p. 59-63, 1987.
31. EVANS, J. V., MOORE, P. W., SHYING, M. E. & SODEAU, J. M. Zirconium molybdate gel as a generator for technetium-99m – I. Concept and its evaluation. *Appl. Radiat. Isot.* v. 38, n. 1, p. 19-23, 1987.
32. MOORE, P. W., SHYING, M. E., SODEAU, J. M., EVANS, J. V., MADDALENA, D. J. & FARRINGTON, K. H. Zirconium molybdate gel as a generator for technetium-99m – II. Activity generators. *Appl. Radiat. Isot.* v. 38, n. 1, p. 25-29, 1987.
33. VANAJA, P., RAMANOORTHY, N., IYVER, S. P. & MANI, R. S. Development of a new ^{99m}Tc generator using neutron irradiated titanium molybdate as column matrix. *Radiochimica Acta*, v. 42, p. 49-52, 1987.
34. ALILUDIN, Z., OHKUBO, M., KUSHITA, K. Preparation of zirconium molybdate gel for sup 9 sup 9 m Tc gel generator. *JAERI – M – 88-167*, p. 23, 1988.
35. SO, L. V. Preparation of gel type chromatographic ^{99m}Tc generators using titanium-molybdate and zirconium-molybdate columns containing (n, γ) ^{99}Mo . *IAEA's Research Co-ordination Meeting*, Bombay, India, 26-30 March, 1990.
36. SO, L. V. Development of alternative technologies for gel-type chromatographic Tc-99m generator. *IAEA's Research Co-ordination Meeting*, Vienna, Austria, 3-6 May, 1994.
37. EL-ABSY, M. A., EL-NAGGAR, M. & AUDAH, A. I. Technetium-99m generators based on neutron irradiated 12 molybdocerato as column matrix. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles*, v. 183, n. 2, p. 339-350, 1994.
38. www-mcnair.berkeley.edu/94CASumposium/Rebecca_Miller.html acessado em 22/12/2003.
39. SHAFIQ, Y. F. & YOUSIF, Z. M. Characteristics and behavior of a ^{99}Mo - ^{99m}Tc generator using irradiated titanium molybdate as column matrix. *J. Radioanal. Nucl. Chem., Letters.*, v. 199, n. 3, p. 173-181, 1995.
40. MAOLIANG, L. *Production technetium-99m with gel techniques*. INT/0/048-194, Department of Technical Co-operation, 1996.
41. BOYD, R. E. The gel generator: a viable alternative source of ^{99m}Tc for nuclear medicine. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 48, n. 8, p. 1027-1033, 1997.

-
42. EL-ABSY, M. A., EL-ENEIN, M. A., RAIEH, M. & ALY, H. F. Isotope exchange between 12-jmolybdocerate(IV) and sodium molybdate-⁹⁹Mo in aqueous media. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 218, n. 2, p. 157-168, 1997.
43. SARAWASTHY, P., SARKAR, S. K., PATEL, R. R., ARORA, S. S., & NARASIMHAN, D. V. S. ^{99m}Tc gel generators based on zirconium molybdate-⁹⁹Mo: I. Process standardisation for production. *Radiochim. Acta*, v. 83, p. 97-102, 1998.
44. SARAWASTHY, P., SARKAR, S. K., RAMAMOORTHY, N. ARJUN, G. & PATEL, R. R. ^{99m}Tc gel generators based on zirconium molybdate-⁹⁹Mo: II. Evaluation of preparation and performance. *Radiochim. Acta*, v. 83, p. 103-107, 1998.
45. SARAWASTHY, P., SARKAR, S. K., NARASIMHAN, D. V. S., PATEL, R. R. & RAMAMOORTHY, N. Microwave oven drying of zirconium molybdate-⁹⁹Mo for use in ^{99m}Tc gel generators. *Applied radiation and isotopes*, v. 50, p. 277-281, 1999.
46. BOYD, R. E. The gel generator option. IN: PRODUCTION TECHNOLOGIES FOR MOLYBDENUM-99 AND TECHNETIUM-99M. p. 147-155, 1999, Vienna. **Proceeding...**Vienna: IAEA, 1999. (IAEA-TECDOC-1065)
47. GURKO, O. B., RAVKOVA, E. I. & SAVUSHKIN, I. A. Simulation of the technological process for producing ^{99m}Tc in a centralized zirconium-molybdenum gel-generator. *Atomic Energy*, v. 90, n. 5, p. 390-395, 2001.
48. SILVA, N. C. **Estudo e otimização das condições de preparo do gel de molibdato de zircônio usado nos geradores de ⁹⁹Mo-^{99m}Tc.** 2001. Tese (Doutorado) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
49. OSSO, J. A. JR., SILVA, N.C., LIMA, A. L. V. P., LANDINI, L. NIETO, R. C. E MORAES, V. Development of ⁹⁹Mo-^{99m}Tc gel type generators at IPEN-CNEN/SP. *World Journal of Nuclear Medicine*, nº17, 2002.
50. NIETO, R. C. & OSSO JUNIOR, J. A. J. Titanium molybdate gel as a generator for technetium-^{99m}: preparation and perspectives. *World Journal of Nuclear Medicine*, v. 1 (suppl.2), p. 315-316, 2002.
51. GURKO, O. B., RAVKOVA, E. I. & SAVUSHKIN, I. A. Analysis of radioactive wastes formed as a result of the production of ^{99m}Tc on the basis of irradiated molybdenum trioxide using a centralized generator as a base. *Atomic Energy*, v. 96, n. 3 p. 191-195, 2004.
52. YISHU, L.: The Performance of Gel Technetium -^{99m} Generator. *Proceeding of the FNCA 2002 Workshop on Utilization of Research Reactor*, p. 55-59, Indonésia; January 13-17, 2003.

-
53. AWAMG, W. A. W., HASHIM, Z. M., KASSIM, S. The Utilization and Performance of Poly Zirconium Chloride (PZC) as Chromatographic Column for ^{99m}Tc Generator. *Proceeding of the FNCA 2002 Workshop on Utilization of Research Reactor*, p. 62-65, Indonésia; January 13-17, 2003.
54. ADANG, H. G. e MUTALIB, A. A Comparative Study on the Labelling of Radiopharmaceutical Kits with ^{99m}Tc Obtained from F.P. $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ Generator and PZC – Based $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ Generator. *Proceeding of the FNCA 2002 Workshop on Utilization of Research Reactor*, p. 66-74, Indonésia; January 13-17, 2003.
55. WALSH, A The application of atômica absorption spectra to chemical analysis. *Spectrochemica Acta*. v. 7, p. 108, 1955. Section B.
56. L'VOV, B. V. *Spectrochim. Acta*. v. 17, p. 761, 1961. Part B.
57. HARRIS, D. C. *Análise Química Quantitativa*. 5 ed. Rio de Janeiro, R. J.: Livros Técnicos e Científicos, p. 527 – 549, 2001.
58. GRENBERG, R. R.; FLEMING, R. F.; ZEISLER, R. High sensivity neutron activation analysis of environmental and biological standard reference materials. *Environm. International*, n.10, p. 129-136, 1984.
59. KELLER, C. *Radiochemistry*. Chichester. Ellis Horwood, 1988.
60. <http://geocities.yahoo.com.br/neurokidsbr/Images/electro.gif> acessado em 14/07/2005.
61. VOGEL, A I. *Análise Química Quantitativa*. 5. ed. Rio de Janeiro, R. J.: Guanabara Koogan, 1992.
62. www.micronal.com.br/artigostecnicos/glossario.pdf acessado em 13/07/2005.
63. BLEICHER, L & SASAKI, J. M. *Introdução à difração de raios-x em cristais*. Apostila da Universidade Federal do Ceará, 2000.
64. MARTINS, R. A. A descoberta dos raios-X: o primeiro comunicado de Roentgen. *Revista de Ensino de Física*, v. 20; p. 373-391, 1998.
65. GLUSKER, J. P., LEWIS, M. & ROSSI, M. *Crystal Structure Analysis for Chemists and Biologists*. VCH Publishers, 1994.
66. www.quiprocura.net/difracao.html acessado em 05/04/2005.
67. www.seara.ufc.br/especiais/fisica/raiosx/raiosx-5.htm acessado em 05/04/2005.