

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

**Vanessa Moraes e João Alberto Osso Junior**

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
vmoraes@ipen.br

### ABSTRACT

$^{99\text{m}}\text{Tc}$  is the most used radioisotope in Nuclear Medicine, due to nuclear characteristics. It is obtained by the radioactive decay of  $^{99}\text{Mo}$ , generator of radioisotope system. When  $^{99}\text{Mo}$  is produced by the activation in reactor, the most used technique for the preparation of the generators is the gel type generator, which incorporates  $^{99}\text{Mo}$  to the gel that is insoluble, chemically inert to the solutions and with properties of ion exchange. Several countries had already studied this methodology, as is the case of Vietnam, India, China, Australian. This work has the objective of studying the performance and characterization of molybdenum gels with titanium. Four variables in the preparation of the gel were studied: mass ratio between Mo and Ti (1.80 and 2.25), concentration of NaOH (2 and 4 mol/L), final temperature (25 and 50°C) and pH (3.5 and 4.5). The prepared gels were analyzed with relation to the size of its particles, identification of its structure, amount of molybdenum, amount of titanium, profile of elution, pH of the elution, determination of the radioisotopes in the eluate and final radiochemical purity. The final result is a formularization of the gel with the best characteristics for posterior preparation of the generator of  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ - $^{99}\text{Mo}$ .

### 1. INTRODUÇÃO

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.

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  $\beta$  e ser proveniente do decaimento radioativo do  $^{99}\text{Mo}$ , o qual forma um sistema de gerador de radioisótopo. [1]

O  $^{99}\text{Mo}$  pode ser produzido por diversas reações nucleares em reatores nucleares e ciclotrons. A produção em reatores pode ser realizada pela irradiação do  $^{235}\text{U}(n,f)$   $^{99}\text{Mo}$  ou pela reação  $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$   $^{99}\text{Mo}$ .

Quando o  $^{99}\text{Mo}$  utilizado é obtido a partir da irradiação de molibdênio natural, o gerador é preparado pela técnica do gerador cromatográfico tipo gel, que funciona de maneira análoga ao cromatográfico que utiliza coluna de alumina; porém não permite a adsorção química para imobilizar o radioisótopo pai, ao contrário, incorpora o  $^{99}\text{Mo}$  ao gel de molibdênio com titânio, que é insolúvel e quimicamente inerte às soluções, tal como a salina; funcionando, então, como uma coluna de troca iônica. Este gel é predominantemente um trocador catiônico com uma estrutura aberta na qual o íon de pertecnato difunde livremente e dessa maneira, o

eluido apresenta alto rendimento em volumes relativamente pequenos. Esta técnica está sendo estudada em alguns países como o Vietnã, Índia e Austrália, enquanto a China já iniciou um programa de produção rotineira de geradores tipo gel. Dos estudos realizados, dois tipos de gel mostraram bons resultados: o de molibdênio com zircônio e o de molibdênio com titânio. A maioria dos trabalhos mostra estudos que visam a produção rotineira apenas, e não a otimização do preparo e o entendimento do caráter de trocador iônico desses géis. [2]

O objetivo deste trabalho é a preparação e caracterização de géis de molibdênio com titânio e comparação desses géis com o gel de molibdênio com zircônio.

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 Preparo do Gel

Dissolver o  $\text{MoO}_3$  em NaOH e ajustar o pH para 4,0 com  $\text{HNO}_3$ . Diluir o  $\text{TiCl}_3$ , completar o volume com água destilada e ajustar o pH para 1,5 com  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . A solução de molibdênio é aquecida e a solução de titânio é adicionada gota a gota com agitação mecânica. Após a agitação, o pH final é ajustado com NaOH na mesma concentração utilizada inicialmente. A mistura é filtrada e seca. O gel é quebrado com solução salina e seco.

As variáveis estudadas neste gel são: relação de massa (Mo/Ti), concentração de NaOH, temperatura e pH final.

A Tabela 1 apresenta todas as variáveis estudadas no preparo do gel de molibdênio com titânio.

**Tabela 1. Variáveis estudadas no preparo do gel de molibdênio com titânio.**

Ensaio	Relação de massa Mo/Ti	NaOH	Temperatura	pH final
Ti-1	1,80	2 mol/L	25°C	3,5
Ti-2	2,25	2 mol/L	25°C	3,5
Ti-3	1,80	4 mol/L	25°C	3,5
Ti-4	2,25	4 mol/L	25°C	3,5
Ti-5	1,80	2 mol/L	50°C	3,5
Ti-6	2,25	2 mol/L	50°C	3,5
Ti-7	1,80	4 mol/L	50°C	3,5
Ti-8	2,25	4 mol/L	50°C	3,5
Ti-9	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

## **2.2. Determinação do tamanho das partículas do gel**

A granulometria é determinada por peneiração com um agitador magnético de peneiras, série 9802, Bertel Indústria Metalúrgica Ltda., o qual mede a distribuição do tamanho das partículas através da medida da massa. 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 do gerador e, se as partículas forem muito maiores que 0,150 mm, haverá caminhos preferenciais para a passagem da salina que é utilizada para a eluição dos geradores.

## **2.3 Determinação da estrutura do gel por difração de raios-X**

A técnica mais utilizada para determinar a estrutura do gel é a difração de raios-X com a radiação alfa CuK, técnica disponível no departamento ME, do IPEN. Esta técnica permite determinar se o gel é amorfo ou cristalino. 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.

## **2.4 Determinação da Quantidade de Molibdênio no Gel**

A técnica utilizada para determinação de molibdênio nas amostras de gel é a espectrofotometria de absorção atômica com o equipamento modelo Z – 5300, da Hitachi, com lâmpada específica para molibdênio e chama de ar/acetileno. Para esta análise, foi preparada uma curva de calibração com padrões de 0, 8, 10, 15 e 20  $\mu\text{g/mL}$ . O gel é dissolvido em HCl e HNO<sub>3</sub> concentrados e diluído para 100 mL, para 25 mL.

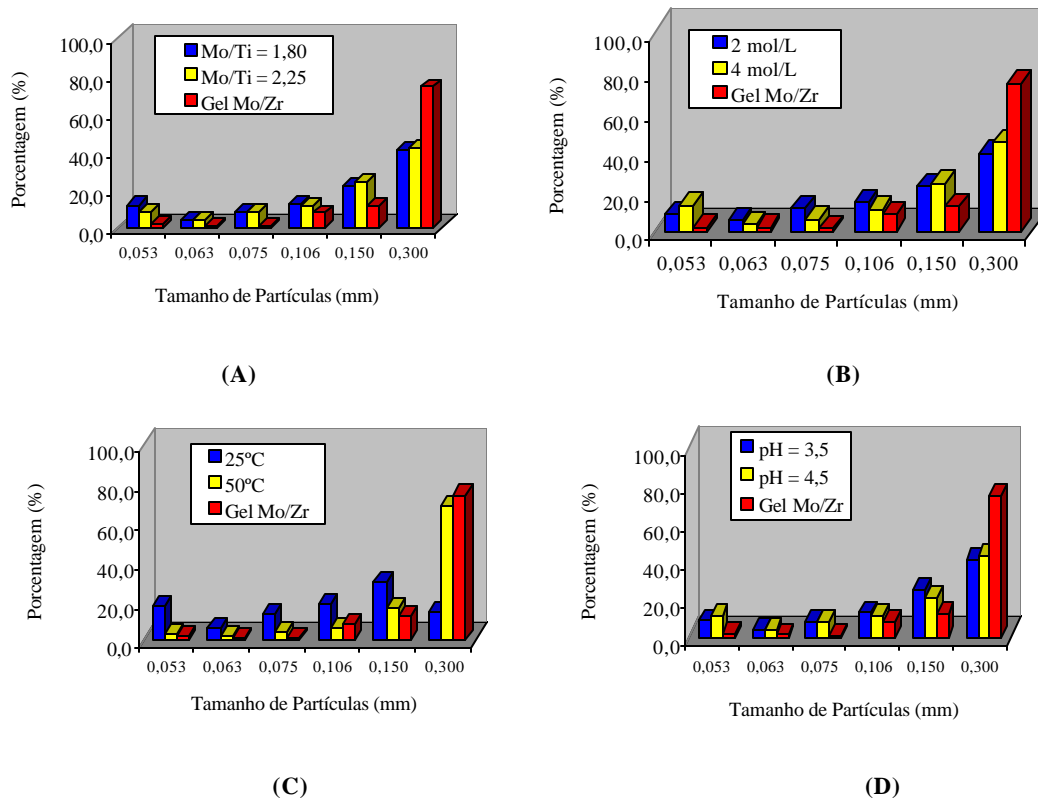
## **2.5 Geradores de molibdênio com titânio**

Os geradores de molibdênio – tecnécio são preparados utilizando-se uma coluna de vidro de 2 cm de diâmetro por 7 cm de comprimento com placa porosa, na qual é colocado um grama de alumina, para reter o molibdênio, e transferidos dois gramas do gel irradiado no Reator IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP durante 1 hora com fluxo de nêutrons de  $1,0 \times 10^{13} \text{ n} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ . Os radioisótopos presentes nas eluições são determinados por espectrometria de radiação gama com um espectrômetro gama, constituído de um detector de Germânio hiperpuro (HP), modelo GX1518, da Canberra, acoplado ao programa GENIE – PC.

# **3. RESULTADOS E DISCUSSÃO**

## **3.1 Medida do Tamanho das Partículas do gel**

A Figura 1 apresenta as medidas do tamanho das partículas em todos os géis de molibdênio com titânio.

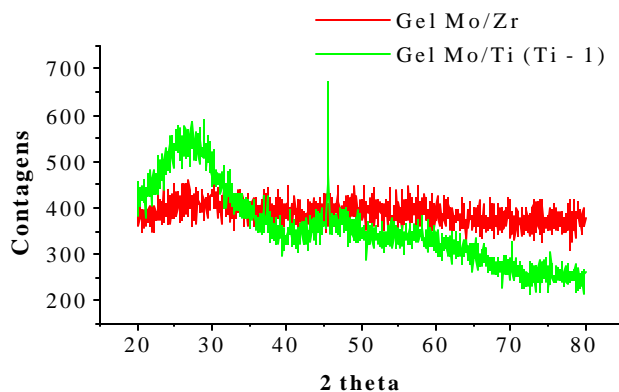


**Figura 1. Comparação do tamanho das partículas do gel de molibdênio com titânio preparados com relação de massa 1,80 e 2,25 (A), 2 e 4 mol/L de NaOH (B), 25 e 50°C (C) e pH 3,5 e 4,5 (D) com o gel de molibdênio com zircônio.**

Como pode ser observado pela Figura 1, os géis de molibdênio com titânio possuem partículas com tamanhos mais adequados que os géis de molibdênio com zircônio. Já que a maioria das suas partículas estão entre 0,105 e 0,160 mm. Quando se compara os géis de molibdênio com titânio, os mais adequados são aqueles com maior relação de massa (A), menor concentração de NaOH (B), menor temperatura (C) e menor pH (D).

### 3.2 Determinação da estrutura do gel

O gel mais adequado para preparação dos geradores não deve possuir picos de cristalinidade, isto é, deve ter estrutura amorfa, a qual possibilitará a este gel maior capacidade de troca iônica. A Figura 2 apresenta a difração de raios-x para o gel de molibdênio com zircônio e o gel de molibdênio com titânio (Ti – 1), como exemplo, o qual possui picos de cristalinidade.



**Figura 2. Difração de Raios-X para os géis de molibdênio com titânio e molibdênio com zircônio.**

Os géis de molibdênio com titânio que possuem estrutura amorfa são: 2, 5, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 e 16. Como estes géis comportam-se como trocadores iônicos, espera-se maior percentagem de tecnécio no perfil de eluição.

### 3.3 Determinação da Quantidade de Molibdênio no Gel

A Tabela 2 apresenta as percentagens de molibdênio nos géis de molibdênio com titânio.

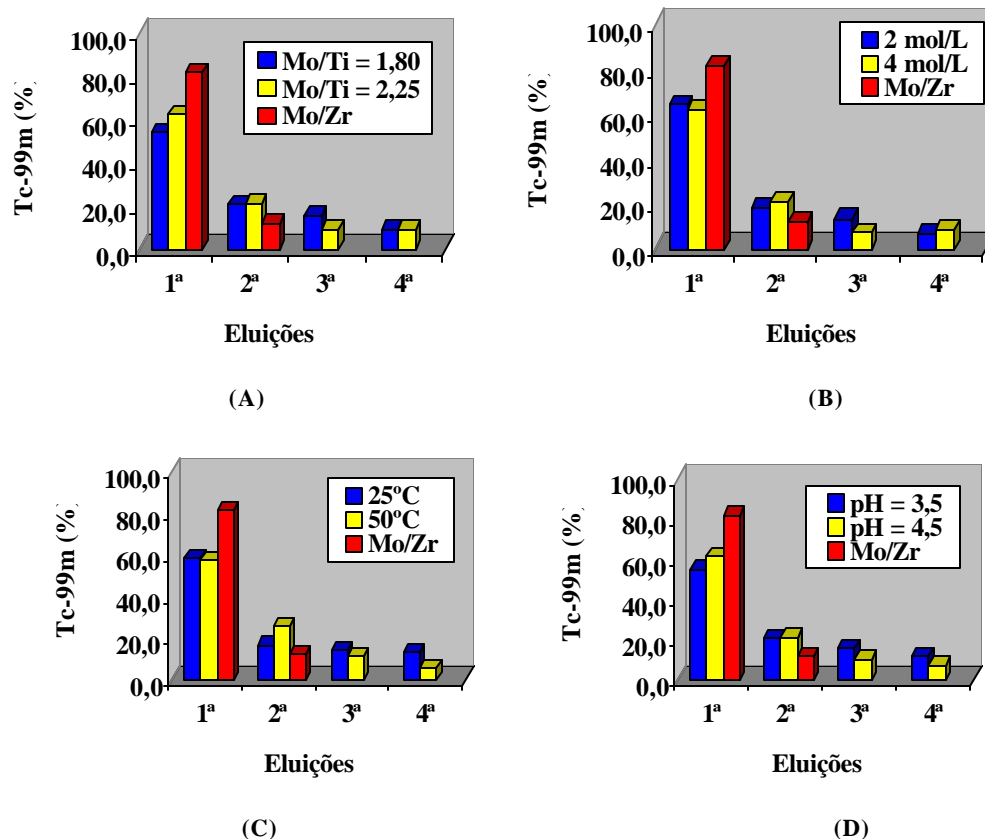
**Tabela 2. Percentagem de molibdênio nos géis de molibdênio com titânio.**

Gel	Ti-1	Ti-2	Ti-3	Ti-4	Ti-5	Ti-6	Ti-7	Ti-8	Ti-9	Ti-10	Ti-11	Ti-12	Ti-13	Ti-14	Ti-15	Ti-16
%Mo	23,6	28,3	25,2	28,5	24,7	28,1	26,8	28,4	31,0	32,0	25,9	30,0	28,1	28,7	23,4	28,0

A percentagem de molibdênio para a formulação básica do gel de molibdênio com zircônio é de 25,8%. Observa-se pela Tabela 2 que os géis de molibdênio com titânio 2, 4, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 13, 14 e 16 possuem maior percentagem de molibdênio que o gel de molibdênio com zircônio.

### 3.4 Geradores de molibdênio com titânio

A Figura 3 apresenta a percentagem de eluição dos geradores preparados com os géis de molibdênio com titânio e molibdênio com zircônio.



**Figura 2. Comparação da média das porcentagens de eluição dos géis de molibdênio com titânio preparados com massa 1,80 e 2,25 (A), 2 e 4 mol/L de NaOH (B), 25 e 50°C (C) e pH 3,5 e 4,5 (D) com o gel de molibdênio com zircônio.**

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. Como pode ser observado pela Figura 2, os géis de molibdênio com zircônio possuem maior porcentagem de tecnécio quando comparado com a média das porcentagens dos géis de molibdênio com titânio.

Quando se compara os géis de molibdênio com titânio, os mais adequados são aqueles com maior relação de massa (A), menor concentração de NaOH (B), menor temperatura (C) e maior pH (D).

#### 4. CONCLUSÕES

A Tabela 3 apresenta todas as características que foram estudadas para os géis de molibdênio com titânio e quais são os géis com as melhores características quando comparado com os géis de molibdênio com zircônio.

**Tabela 3. Géis de molibdênio com titânio com as melhores características comparada com os géis de molibdênio com zircônio.**

Ensaio	Granulometria	Estrutura Amorfa	% de Mo	Eluição
Ti-1	X			
Ti-2	X	X	X	X
Ti-3	X			
Ti-4	X		X	
Ti-5		X		
Ti-6			X	
Ti-7		X	X	
Ti-8	X	X	X	X
Ti-9	X	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 Tabela 3, os géis 2 e 8 são os que possuem as melhores características com relação à granulometria, tipo de estrutura, teor de molibdênio e teor de tecnécio nas eluições.

Estes géis foram preparados com maior relação de massa (2.25), menores valores de pH (3,5) e nota-se que tanto a concentração de NaOH como a temperatura não influenciam no preparo do melhor gel.

Portanto podemos concluir que estes géis são os mais adequados para a preparação dos geradores de  $^{99m}\text{Tc}$ - $^{99}\text{Mo}$ .

### AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, que forneceu uma bolsa de doutorado.

### REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Shafiq Y. F. and Yousif Z. M., "Characteristics and Behavior of a  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  Generator using irradiated Titanium Molybdate as column matrix"; *J. Radioanal. Nucl. Chem*, v. 199 (3), p. 173-181, 1995.
2. *Development of Alternative Technologies for Gel-Type Chromatographic Tc- $^{99m}$  Generator*; IAEA's Research Co-ordination Meeting, 3 - 6 May, Vienna, Austria, 1994.