

PRODUÇÃO DE ^{67}Ga : PERSPECTIVAS FUTURAS

Martins, P. A.; Silva, J. L.; Ramos, M. P. S.; Fukumori, N. T. O.; Matsuda, M. M. N.; Lima, A. L. V. P.; Damasceno, M. O.; Benvenuti, R. A.; Osso Jr., J. A.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN-CNEN/São Paulo/SP - Brasil
patyosborne@yahoo.com, pamartins@usp.br

INTRODUÇÃO

Nos últimos 40 anos o citrato de ^{67}Ga tem sido utilizado no diagnóstico de vários tipos de tumores malignos e benignos, lesões inflamatórias ou infecciosas, abscessos diversos (abdominal, renal, pulmonar, endocardite, infecções pós-transplantes, policrondite), doença de Hodgkin, linfoma não-Hodgkin, miocardite aguda, sarcoidose cardíaca. A produção de ^{67}Ga no IPEN-CNEN/SP é realizada em ciclotron a partir da reação $^{68}\text{Zn}(p, 2n)^{67}\text{Ga}$. O ^{67}Ga apresenta meia-vida física de 3,26 dias (78 horas) e decai 100% por captura eletrônica para o ^{67}Zn estável. Seu decaimento inclui a emissão de raios γ com energias de 93,3 keV (37%), 184,6 keV (20,4%), 300,2 keV (16,6%) e 888 keV (26%). Na literatura encontram-se descritos vários métodos para a separação do ^{67}Ga dos materiais alvos como precipitação, extração por solventes e cromatografia de troca iônica. No IPEN-CNEN/SP, após a irradiação, o material alvo é totalmente dissolvido em ácido clorídrico concentrado e o ^{67}Ga é separado do Zn e outras impurezas em resina catiônica Dowex 50W-X8. A utilização do ácido clorídrico concentrado gera um ambiente extremamente corrosivo para a cela de processamento. O material alvo deve ser enriquecido isotopicamente para um maior rendimento de produção e para que não ocorram reações nucleares indesejadas, apresentando um custo de produção elevado devendo então ser recuperado, com a necessidade de uma nova eletrodeposição. Este trabalho teve por objetivo o estudo de um novo método de separação química do ^{67}Ga dos alvos de Zn utilizando a técnica de difusão térmica em ácido acético concentrado (HAc) e sua purificação em resina de troca aniônica Dowex 1X8. Estes estudos iniciais utilizaram alvos não-irradiados.

EXPERIMENTAL

A eletrodeposição foi realizada à temperatura ambiente, em cuba acrílica (Figura 1). O anodo consistiu de uma malha retangular de platina acoplado a cuba de eletrodeposição. O zinco foi eletrodepositado sobre o catodo, uma placa de cobre-niquelado retangular (12 x 3 cm). A placa de cobre-niquelado foi centralizada no interior de uma placa de ferro, a cuba acrílica foi posicionada e aparafusada por cima e ambos foram ligados a uma fonte de tensão. O eletrólito utilizado consistiu de uma solução contendo 50 mL de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ 0,45 mol L^{-1} e 100 mL de H_2SO_4 0,2 mol L^{-1} . Ajustou-se a fonte de tensão em corrente contínua de 300 mA por 2:45 horas de processo. O método para obtenção de ^{67}Ga é dividido em duas fases: a primeira fase consiste na difusão do ^{67}Ga na superfície do alvo de Zn através do aquecimento do alvo e sua imersão em HAc. Na segunda fase, a solução contendo ^{67}Ga e impurezas metálicas é purificada em resina de troca aniônica. Para os ensaios de difusão térmica utilizaram-se placas contendo zinco natural eletrodepositado em cobre-niquelado não-irradiadas (Zn/Ni/Cu), placas de cobre-niquelado (Ni/Cu) e placas de cobre (Cu).

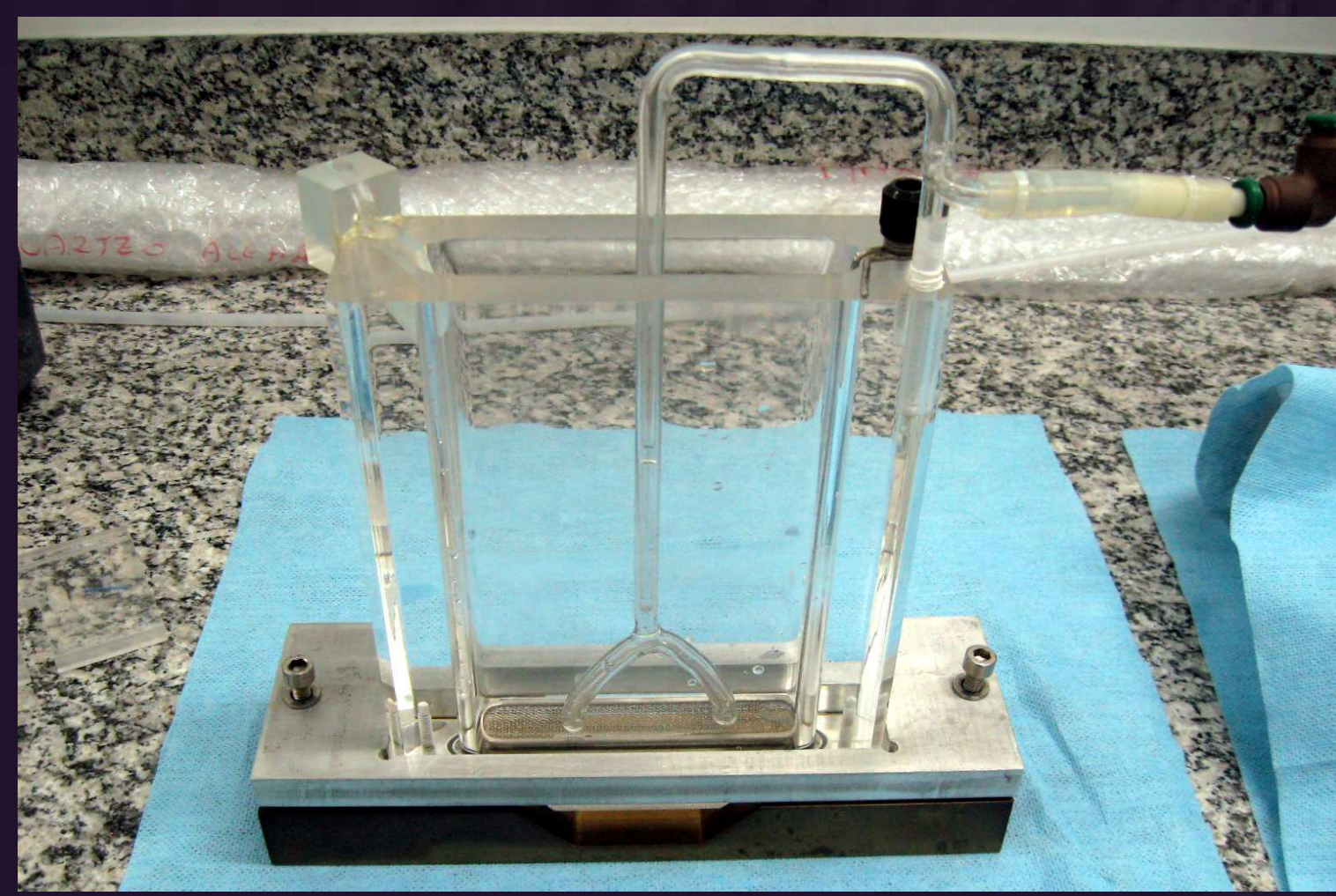


Figura 1. Cubo de Eletrodeposição dos Alvos de Zn



Figura 2. Dissolvedor com placa de Ni/Cu

Os parâmetros avaliados foram temperatura de aquecimento (25 °C, 100 °C e 200 °C), tempo de aquecimento (30, 60 e 120 minutos) e tempo de difusão em 20 mL de ácido acético concentrado (30, 60 e 120 minutos).

As placas foram pesadas, levadas ao aquecimento em estufa, resfriadas e colocadas em contato com HAc em dissolvidor de vidro (Figura 2). O objetivo dos ensaios foi verificar o comportamento das placas e seus íons frente à ação do ácido acético concentrado. As placas foram limpas, secas e pesadas após os ensaios e as amostras foram analisadas por ICP-OES (Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectroscopy, Vista-MPX, Varian Inc., Austrália) para quantificação dos metais.

Os estudos de separação química foram realizados em coluna contendo resina aniônica forte Dowex 1X8, 100-200 mesh (Sigma-Aldrich Chemical Company, U.S.A.). Esta fase tem por objetivo purificar o ^{67}Ga obtido por difusão térmica, além de transformá-lo em $^{67}\text{GaCl}_3$, forma química adequada para a marcação de moléculas. A coluna cromatográfica foi preparada nas dimensões de 60 x 20 mm e condicionada com 20 mL de ácido acético concentrado. Foram avaliados dois tipos de carga: Carga A - contendo Cu^{2+} , Ni^{2+} e Zn^{2+} e Carga B - contendo 1 mL de $^{67}\text{GaCl}_3$ (37 MBq, MDS Nordion, CA) em 19 mL de ácido acético concentrado, para um volume final de 20 mL.

Após o carregamento das amostras, a coluna foi lavada com 50 mL de HAc e 50 mL de HCl 0,1 mol L^{-1} . As amostras de ^{67}Ga foram medidas em calibrador de doses (CRC 15R, Capintec, U.S.A.) e os metais foram quantificados em ICP-OES.

A pureza radioquímica foi verificada por cromatografia ascendente em papel utilizando papel Whatman 3MM (1,5 x 8,0 cm) e como fase móvel Piridina:Etanol:Água purificada (1:2:4). Neste sistema cromatográfico, o Fator de Retenção (Rf) para o $^{67}\text{GaCl}_3$ é 0,0 e para os complexos Citrato/Acetato- ^{67}Ga é 0,8. O ensaio foi realizado no $^{67}\text{GaCl}_3$ antes e depois da adição de ácido acético concentrado e na primeira fração coletada na eluição com HCl 0,1 mol L^{-1} . Após o desenvolvimento das fitas cromatográficas, elas foram secas, cortadas em 7 segmentos de 0,5 cm e cada segmento teve sua atividade radioativa determinada em contador gama tipo poço (Cobra II, Packard Bioscience Company, Reino Unido) por 20 segundos, em janela de 200-500 KeV.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As condições de eletrodeposição utilizadas para o preparo de alvos de Zn natural foram as mesmas utilizadas na produção rotineira do *ipen*. Os depósitos de Zn obtidos foram aderentes ao substrato, levemente brilhantes, uniformes e o processo foi reproduzível. A massa obtida foi $0,8 \pm 0,1\text{g}$ (Figura 3).

Todas as placas foram pesadas antes do aquecimento e após o período de difusão para avaliação da perda de massa. As placas de Cu foram as que apresentaram maior perda de massa em todos os experimentos: com o aumento da temperatura e tempo de difusão, aumentou-se também a perda de massa. Nas placas de Ni/Cu, também houve um aumento da perda de massa com o aumento do tempo de difusão e tempo de aquecimento, principalmente nas placas mais antigas e nas que foram reutilizadas. Nas placas cujo revestimento de níquel era recente, a perda de massa foi menor. Nas placas de Zn eletrodepositado verificou-se desprendimento de gás hidrogênio e como para as outras placas, as maiores perdas de massa ocorreram na situação mais extrema de aquecimento a 200 °C.

Na análise química em ICP-OES as concentrações encontradas confirmaram as perdas de massa. O cobre apresentou as maiores concentrações mas somente nos estudos com placas de Cu. Nas placas de Ni/Cu e Zn/Ni/Cu a concentração de cobre foi menor que o limite de detecção. Estes resultados confirmam que a camada de níquel protege o cobre da dissolução. O uso de uma camada de níquel é necessária para prevenir uma difusão intermetálica entre Cu-Zn durante a irradiação e minimizar o ataque e as impurezas químicas durante a dissolução do alvo. A concentração de Ni foi alta em ambas as placas, principalmente em temperaturas e tempos maiores. O mesmo comportamento foi observado nas análises de Zn demonstrando sua difusão em altas temperaturas, podendo ser removido pelo HAc.

Nas Figuras 4 e 5 apresentam-se os perfis de eluição na resina Dowex 1X8 das soluções contendo gálio, zinco, níquel e cobre. Zinco e níquel foram eluídos na fração de HAc, com eficiência de separação de 95% e 99%, respectivamente. Cobre e ^{67}Ga apresentaram o mesmo comportamento e foram eluídos totalmente pelo HCl 0,1 mol L^{-1} . Esta é mais uma evidência da necessidade da camada de níquel sobre o cobre para a eletrodeposição de Zn, pois apresenta o mesmo comportamento do ^{67}Ga em HCl 0,1 mol L^{-1} .

O sistema cromatográfico utilizado para o controle de Pureza Radioquímica, foi eficiente para a separação do $^{67}\text{GaAc}_3$ do $^{67}\text{GaCl}_3$. Os resultados obtidos mostram que o $^{67}\text{Ga}^{+3}$ forma facilmente as espécies cloreto e acetato, de acordo com o excesso de uma ou outra espécie química. A pureza radioquímica encontrada para o $^{67}\text{GaCl}_3$ foi superior a 98% para o ensaio no produto inicial e na fração de HCl 0,1 mol L^{-1} . Para a forma $^{67}\text{GaAc}_3$ com adição de ácido acético concentrado ao $^{67}\text{GaCl}_3$, a pureza radioquímica encontrada foi superior a 96%.



Figura 3. Zn Eletrodepositado em Placa Ni/Cu

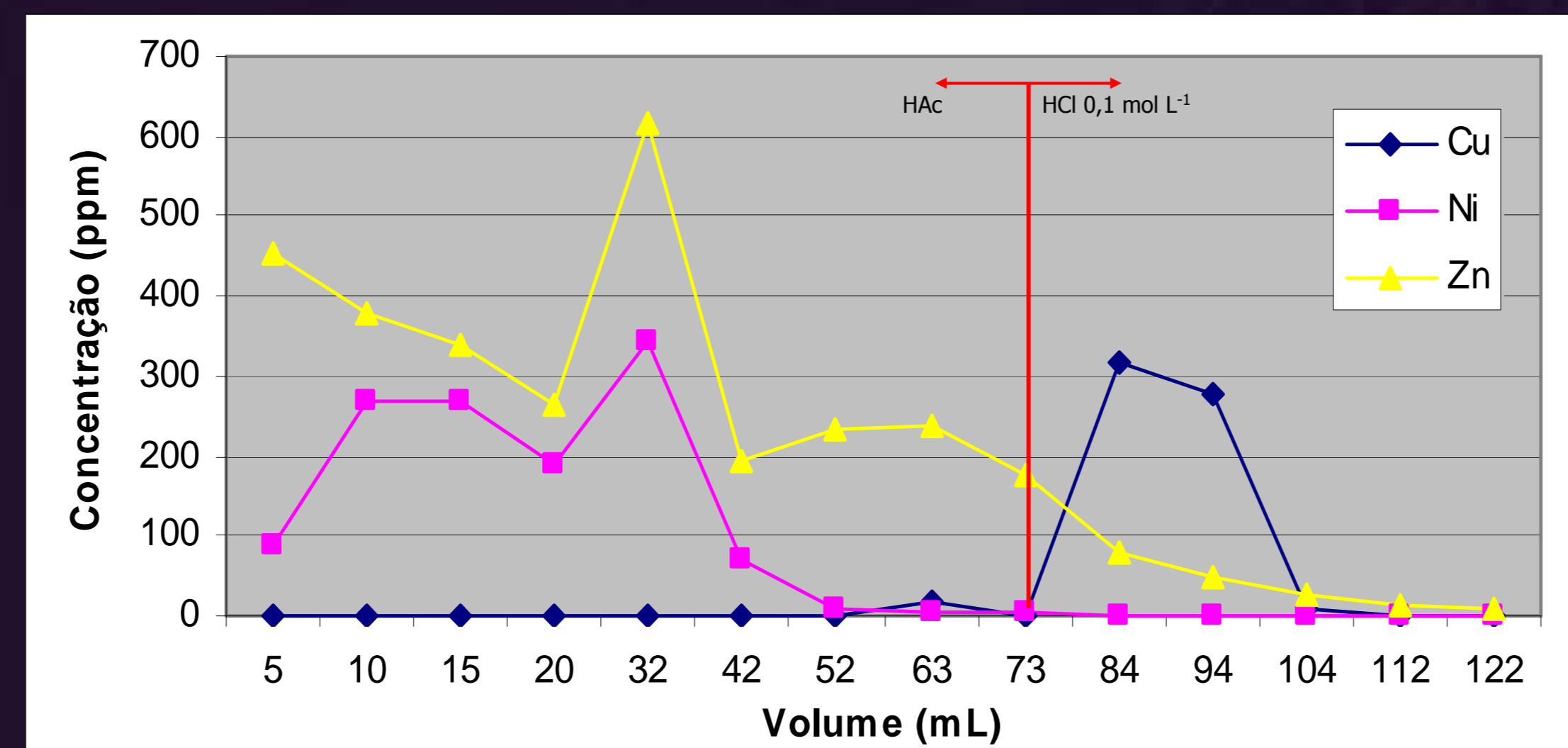


Figura 4. Separação Química de Zn, Ni e Cu em Resina Dowex 1X8

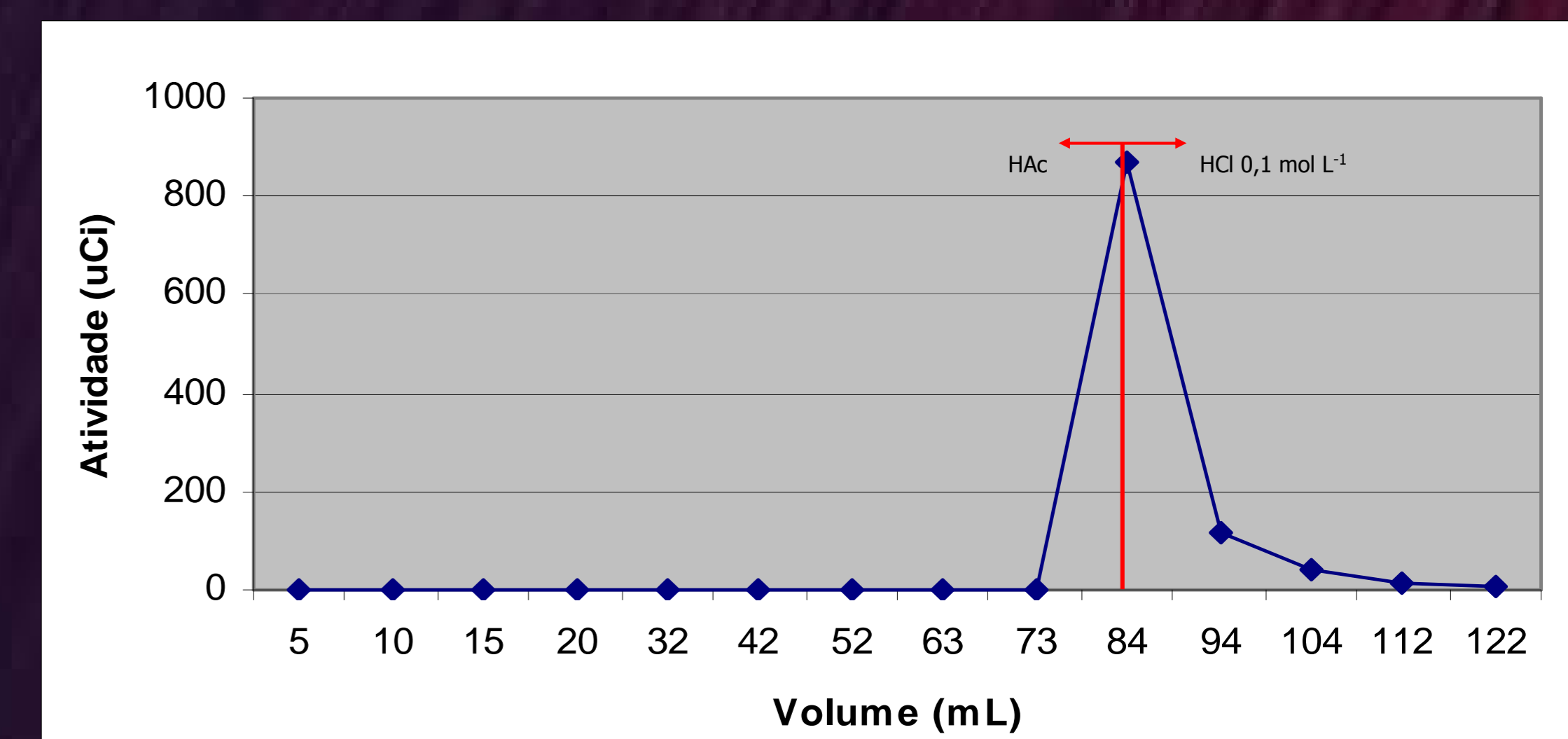


Figura 5. Separação Química de ^{67}Ga em Resina Dowex 1X8

CONCLUSÕES

O presente trabalho demonstrou que a difusão térmica é um método simples, não-destrutivo, não-agressivo e que aliado a cromatografia de troca em resina aniônica se mostra capaz para separação e produção de $^{67}\text{GaCl}_3$ com alta qualidade. A nova metodologia também é passível de automação em celas de processamento e permite a recuperação direta do ^{68}Zn .

Os resultados também demonstraram que o cobre é prontamente dissolvido em HAc, devendo os alvos de zinco serem preparados em placas de cobre niquelado para prevenção do ataque químico durante a irradiação e a difusão. Os experimentos futuros serão realizados a partir de alvos de Zn irradiados.