



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDOS DO EFEITO DA IRRADIAÇÃO EM UM REATOR
NUCLEAR, DE ALVOS CONTENDO M_0 UTILIZADOS PARA O
PREPARO DO GEL DE ^{99}Mo , MATERIAL CONSTITUINTE
DOS GERADORES DE $^{99}Mo - ^{99m}Tc$**

RENATA CORRÊA NIETO

**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
2004**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDOS DO EFEITO DA IRRADIAÇÃO EM UM REATOR
NUCLEAR, DE ALVOS CONTENDO Mo UTILIZADOS PARA O
PREPARO DO GEL DE ^{99}Mo , MATERIAL CONSTITUINTE DOS
GERADORES DE $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$.**

RENATA CORRÊA NIETO



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

2004

ESTUDOS DO EFEITO DA IRRADIAÇÃO EM UM REATOR NUCLEAR, DE ALVOS CONTENDO Mo UTILIZADOS PARA O PREPARO DO GEL DE ^{99}Mo , MATERIAL CONSTITUINTE DOS GERADORES DE $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$.

Renata Corrêa Nieto

RESUMO

O radioisótopo mais utilizado na Medicina Nuclear é o ^{99m}Tc , na forma do gerador $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$. O ^{99}Mo pode ser produzido por diversas reações nucleares em reatores e ciclotron. A produção em um ciclotron não é viável técnica e economicamente. No reator nuclear a produção pode ser feita de duas maneiras: pela fissão do urânio ou pela reação do $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$. No IPEN está sendo desenvolvido um projeto para a produção de ^{99}Mo pela ativação de Mo e preparo de geradores tipo gel MoZr. Existem duas formas de preparo deste gel e posterior preparo dos geradores de $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$: irradiando o MoO_3 e preparando o gel ou, preparando o gel a frio e irradiando-o posteriormente. Este trabalho consiste no estudo dos efeitos da irradiação de diversos alvos contendo Mo para a produção de ^{99}Mo pela reação $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$ e posterior preparo do gel contendo ^{99}Mo para uso como um gerador tipo gel de $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$.

Os géis de molibdato de zircônio, titânio e cério foram estudados e analisados quanto a sua morfologia, estrutura no infravermelho e rendimento de eluição do ^{99m}Tc .

Os melhores resultados foram os obtidos com geradores preparados com o gel de MoZr pós-formado, com estrutura amorfa e melhores rendimentos de eluição. A forma do gel pré-formado induz cristalinidade e pior desempenho dos geradores.

STUDIES OF THE EFFECT OF IRRADIATION IN A NUCLEAR REACTOR, OF TARGETS CONTAINING Mo USED FOR THE GEL OF ^{99}Mo , MATERIAL THAT CONSTITUTES THE $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ GENERATORS.

Renata Corrêa Nieto

ABSTRACT

The most used radioisotope in Nuclear Medicine is $^{99\text{m}}\text{Tc}$, obtained in the $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator form. ^{99}Mo can be produced by several nuclear reactions in Cyclotron and Reactor. The production in Cyclotron is not technically and commercially feasible. The production in Nuclear Reactor can be made in two ways: ^{235}U fission and $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$ reaction. A project aiming the production of ^{99}Mo by activation of Mo is under way at IPEN, producing a gel type MoZr generator. There are two ways of preparing the gel and the generators: by irradiating MoO_3 and preparing the gel or by the preparation of the gel and further irradiation. This work consists in the study of the irradiation effects in several targets containing Mo for the production of ^{99}Mo by the $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$ reaction and further preparation of the gel for use as a gel type $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator.

Three kinds of gel were studied: zirconium, titanium and cerium molybdate, and their morphology, infrared structure and elution yield of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ were analysed.

The best results were achieved with the generators prepared with MoZr post formed gel, with amorphous structure and better elution yields. The pre formed gel induced cristanility and worst performance of the generators.

*Aos meus queridos filhos, Pedro Paulo e José Victor e
meu marido Wagner Nieto.*

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares e, em particular ao Centro de Radiofarmácia, pela oportunidade concedida para a realização deste trabalho.

A Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo - FAPESP, pelo apoio financeiro.

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

Ao Dr. Reginaldo pelos serviços prestados no departamento da Metalurgia e pelos ensinamentos sobre Engenharia dos Materiais.

Ao meu marido, pela paciência e estímulo constantes, tornando a realização deste trabalho mais confortável, muitas vezes assumindo muito bem minha função de mãe.

Aos meus pais, irmãos, cunhada e tios pelas grandes dicas prestadas, contribuindo efetivamente para a conclusão deste trabalho.

À minha irmã Luciana Corrêa, pela amizade, pelo apoio e pela colaboração no desenvolver deste trabalho.

À Dr^a. Constância Pagano Gonçalves da Silva, por tornar possível o desenvolvimento deste trabalho.

À amiga Vanessa Moraes, pela amizade, pelo apoio e pela colaboração no desenvolver deste trabalho.

Aos funcionários do CR e em especial ao grupo Ana, Nestor, Regina, pela produção de todas as amostras de gel fornecidas e colaboração geral.

Aos meus amigos do IPEN pelo incentivo, contribuição na elaboração deste trabalho e carinho sempre presentes.

Aos funcionários da biblioteca e da pós-graduação, pelos serviços prestados.

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

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
1.1 ^{99m}Tc – Histórico.....	1
1.2 ^{99m}Tc - Principais características físicas.....	3
1.3 Produção do ^{99}Mo	6
1.3.1 Produção em ciclotron.....	6
1.3.2 Produção em reatores.....	8
1.3.2.1 ^{99}Mo produzido por fissão.....	8
1.3.2.2 ^{99}Mo produzido por ativação de nêutrons do Mo.....	10
1.3.3 Escolha do método de produção de ^{99}Mo	11
1.4 Geradores cromatográficos tipo gel com ^{99}Mo produzido por uma reação (n, γ) em MoO_3	17
1.4.1 Geradores tipo gel.....	17
1.4.2 Breve Histórico – geradores tipo gel.....	17
1.4.3 Principais características dos geradores tipo gel.....	20
1.5 Justificativa.....	23
2 OBJETIVO	25
3 MATERIAIS E MÉTODOS.....	26
3.1 Preparo dos géis.....	27
3.1.1 Descrição das etapas de preparo do gel de MoZr.....	27
3.1.1.1 Gel de MoZr com MoO_3	27
3.1.1.2 Gel de MoZr com Mo metálico.....	30
3.1.2 Descrição das etapas do preparo do gel de MoTi com MoO_3	32
3.1.3 Descrição das etapas do preparo do gel de MoCe com MoO_3	33
3.2 Detectores de Radiação Gama	36
3.2.1 Calibração do detetor de Ge hiperpuro.....	36
3.2.2 Detector de Ge hiperpuro.....	37
3.3 Determinação das Impurezas Radionuclídicas.....	39
3.3.1 MoO_3	39
3.3.2 Mo metálico.....	41
3.3.3 Gel de MoZr.....	41
3.3.4 Gel de MoTi.....	41

3.3.5 Gel de MoCe.....	41
3.4 Difração de raios – X.....	41
3.4.1 Histórico.....	41
3.4.2 O Fenômeno da Difração de raios-X.....	42
3.5 Medidas realizadas no espectrômetro de infravermelho.....	46
3.5.1 Análise do gel de MoZr.....	48
3.5.1 Análise do gel de MoTi.....	48
3.5.1 Análise do gel de MoCe.....	49
3.6 Determinação da quantidade de cátions.....	49
3.6.1 Desenvolvimento estabelecidos para os géis.....	49
3.7 Preparo dos geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e avaliação de seu desempenho.....	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	53
4.1 Preparo dos géis.....	53
4.1.1 Gel de MoZr.....	53
4.1.1.1 Gel de MoZr com MoO_3	53
4.1.1.2 Gel de MoZr com Mo metálico.....	53
4.1.2 Gel de MoTi com MoO_3	53
4.1.3 Gel de MoCe com MoO_3	55
4.2 Calibração do detector de Ge hiperpuro.....	56
4.3 Deteminação das Impurezas Radionuclídicas.....	58
4.3.1 MoO_3	58
4.3.2 Mo metálico.....	59
4.3.3 Gel de MoZr com MoO_3	59
4.3.4 Gel de MoTi.....	60
4.3.5 Gel de MoCe.....	60
4.4 Difração de Raios-X.....	61
4.5 Infravermelho.....	66
4.5.1 Gel de MoZr.....	66
4.5.2 Gel de MoTi.....	68
4.5.3 Gel de MoCe.....	70
4.6 Determinação da quantidade de cátions.....	72
4.6.1 Gel de MoTi.....	72
4.6.2 Gel de MoZr.....	74
4.7 Avaliação e desempenho dos geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$	75

5 CONCLUSÕES	83
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	84

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Vantagens e desvantagens dos quatro tipos de técnicas de preparo de geradores de ^{99m}Tc	14
TABELA 2	Características dos Géis de MoZr preparados com MoO_3	53
TABELA 3	Características dos Géis de MoZr preparados com Mo metálico.....	53
TABELA 4	Características dos Géis de MoTi preparados com MoO_3	54
TABELA 5	Massa final de lotes de gel de MoTi preparados com TiO_2 e TiCl_3	54
TABELA 6	Características dos Géis de MoCe preparados com MoO_3	55
TABELA 7	Equações para determinação da eficiência (γ) do detector de Ge Hiperpuro em diversos níveis.....	57
TABELA 8	Comparação dos alvos de MoO_3 irradiados.....	58
TABELA 9	Alvo de Mo metálico.....	59
TABELA 10	Impurezas detectadas no gel pré-formado irradiado.....	59
TABELA 11	Impurezas detectadas no gel pré-formado irradiado.....	60
TABELA 12	Impurezas detectadas no gel pré-formado irradiado.....	60
TABELA 13	Comparação dos resultados entre métodos de análise dos teores de Mo e Ti no gel.....	73
TABELA 14	Comparação de resultado entre métodos de análise dos teores de Mo e Zr no gel.....	74
TABELA 15	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel MoZr pré-formado.....	79
TABELA 16	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel MoZr pós-formado.....	79
TABELA 17	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do Mo metálico.....	80
TABELA 18	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pré-formado MoTi – 25 °C.....	80

TABELA 19	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pré-formado MoTi – 50 °C.....	81
TABELA 20	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pós-formado MoTi.....	81
TABELA 21	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pré-formado MoCe.....	81
TABELA 22	Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pós-formado MoCe.....	82

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Esquema de decaimento do Tc-99m.....	3
Figura 2	Esquema de decaimento do Mo.....	4
Figura 3	Curva de crescimento e decaimento do Mo.....	5
Figura 4	Esquema de outros isótopos de Mo formados por fissão do urânio.....	9
Figura 5	Seção de choque (n,γ) do ⁹⁸ Mo.....	11
Figura 6	Cela de produção de geradores de ⁹⁹ Mo- ^{99m} Tc tipo gel, localizada no Centro de Radiofarmácia (CR) do IPEN.....	23
Figura 7	Diagrama de preparação do gel de MoZr.....	29
Figura 8	Diagrama de preparação do gel de Mo metálico.....	31
Figura 9	Diagrama de preparação do gel de MoTi.....	33
Figura 10	Diagrama de preparação do gel de MoCe.....	35
Figura 11	Calibrador de dose Capintec modelo CRC – 10BC.....	37
Figura 12	O detector de Ge Hiperpuro modelo GX1518 da Canberra, acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados via microcomputador contendo o programa GENIE - PC.....	38
Figura 13	Difração de raios X por um cristal e a interferência entre os raios em nível planar.....	43
Figura 14	Difratômetro de raios X localizado no departamento de Eng. Metalúrgica do IPEN/CNEN – SP.....	44
Figura 15	(a) Difratômetro de raios X ; (b) Esquema da parte experimental e funcionamento do equipamento utilizado.....	45
Figura 16	Da esquerda para a direita temos os diversos tipos de pastilhas obtidos, da melhor para a pior. Nota-se que quanto mais opaca a pastilha considera-se a existência de bolhas de ar e umidade..	47
Figura 17	Espectrômetro de infravermelho modelo FTIR – 8201 PC da Shimadzu, utilizado na obtenção dos espectros dos géis.....	48
Figura 18	Coluna de vidro utilizada para o preparo dos geradores ⁹⁹ Mo – ^{99m} Tc contendo o gel de MoTi preparado na forma pós-formado.	51

Figura 19	Alguns exemplos de lotes dos géis preparados durante o desenvolvimento do trabalho.....	56
Figura 20	Curva de Calibração do Detector de Germânio Hiperpuro	57
Figura 21	Espectro de difração de raios-X do gel de MoZr preparado com MoO ₃	61
Figura 22	Espectro de difração de raios-X do gel de MoZr preparado com Mo metálico.....	62
Figura 23	Espectro de difração de raios-X do gel de MoTi preparado a 25°C.....	63
Figura 24	Espectro de difração de raios-X do gel de MoTi preparado a 50°C.....	63
Figura 25	Espectro de difração de raios-X do gel de MoCe preparado a 50°C.....	64
Figura 26	Espectro de difração de raios-X do gel de MoTi preparado a 50°C na forma pós-formado.....	65
Figura 27	Espectro de difração de raios-X do gel de MoCe preparado a 50°C na forma pós-formado.....	65
Figura 28	Espectro de Infravermelho do gel de MoZr pós- formado.....	66
Figura 29	Espectro de Infravermelho de gel de MoZr pré – formado.....	67
Figura 30	Espectro de Infra-vermelho do gel de MoTi pré-formado preparado a 25 °C.....	68
Figura 31	Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoTi pré-formado preparado a 50°C.....	69
Figura 32	Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoTi pós-formado preparado a 50°C.....	69
Figura 33	Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoCe pré-formado preparado a 50°C.....	70
Figura 34	Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoCe pós-formado preparado a 50°C.....	71
Figura 35	Curva de Calibração do Molibdênio.....	72
Figura 36	Curva de Calibração do Titânio.....	72

Figura 37	Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoZr.....	75
Figura 38	Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoTi na forma pré-formado.....	76
Figura 39	Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoTi.....	77
Figura 40	Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoCe.....	77
Figura 41	Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoZr comparado com o gel de Mo metálico...	78

1 INTRODUÇÃO

A partir de 1966, o uso de ^{99m}Tc tornou-se comum e uma variedade de compostos marcados foram desenvolvidos para aplicação na Medicina Nuclear e hoje cerca de 90% dos procedimentos de diagnóstico são realizados com o ^{99m}Tc , cujas características físicas de decaimento são favoráveis para as técnicas de diagnóstico: meia-vida curta ($T_{1/2} = 6,02$ h), decaimento por transição isomérica e emissão de um único raio- γ de 141 keV, energia favorável para o uso com os detectores utilizados na Medicina Nuclear. [1,2,3,4,5]

Uma outra vantagem é a sua disponibilidade na forma de um gerador à classe médica, onde o ^{99}Mo decai com a meia-vida física de 66 horas para o ^{99m}Tc . [1,2,3,4,5]

Por essas características, o ^{99m}Tc pode ser utilizado em distâncias longas do centro produtor.

1.1 ^{99m}Tc - Histórico

O tecnécio, conhecido como elemento 43 da tabela periódica, foi descoberto em Palermo por Segré e Perrier em 1937, que utilizavam o ciclotron da Universidade da Califórnia em Berkeley^[4,5].

Ségré, com a assistência de Carlo Perrier, trabalhando com vários fragmentos metálicos do interior do ciclotron, separou o tecnécio do molibdênio, que era um dos materiais que formavam o defletor do ciclotron. Quando retornou para Berkeley, Segré trabalhou com Seaborg para isolar e medir a meia-vida do ^{99m}Tc . O grupo de Oak Ridge usou muito dessas reações originais para caracterizar o Tc.

Por um processo de eliminação executado minuciosamente, Perrier e Segré eliminaram a possibilidade de a substância ser um radioisótopo de zircônio, nióbio, molibdênio, rutênio ou manganês. Eles descobriram que a substância tinha propriedades químicas similares ao rênio. A identificação do elemento 43 foi possível sob circunstâncias difíceis, que foram agravadas pelo fato de que a placa de Mo irradiada estava contaminada com ^{32}P .

Com o desenvolvimento do reator nuclear, foi possível produzir o elemento 43 pela fissão do urânio. Assim, o elemento 43 recebeu o nome de "tecnécio", por ser produzido artificialmente [5].

Por vários anos, após a descoberta do tecnécio, este permaneceu somente como uma curiosidade científica.

A partir de 1950, o campo de Medicina Nuclear foi modificado com o desenvolvimento do gerador de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. No processo de separação dos produtos de fissão, o grupo de Brookhaven desenvolveu o gerador de $^{132}\text{Te}-^{132}\text{I}$. Este gerador consistia do produto de fissão ^{132}Te adsorvido numa coluna de alumina e o ^{132}I eluído da coluna com hidróxido de amônio diluído. O ^{132}I continha traços de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e, desta forma, o grupo de Brookhaven deduziu que o ^{99}Mo seguia a química do Te [4].

O primeiro gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ foi idealizado por Walter Tucker e Margaret Guine, responsáveis por um programa de isótopos desenvolvido pelo grupo de Tucker. [4]

Vários encontros foram realizados por P. Richards para a discussão da produção de radioisótopos. Nesses encontros tornou-se claro que o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ possuía características físicas ideais para vários procedimentos de diagnóstico, utilizados em Medicina Nuclear. [4]

Com o aumento do interesse médico pelos geradores, o trabalho do grupo de Brookhaven resultou numa grande melhora na pureza do produto de fissão ^{99}Mo e em um melhor arranjo para o gerador. A solução do eluído foi modificada de uma solução de ácido nítrico para uma solução salina fisiológica.

Esses desenvolvimentos resultaram na diminuição no nível de contaminação dos eluídos do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ com ^{99}Mo e outros radionuclídeos para um nível abaixo de 10^{-5} .

Neste período (1960), o grupo de Brookhaven também desenvolveu um número de compostos marcados com tecnécio e técnicas para seu uso, incluindo o enxofre coloidal marcado com $^{99\text{m}}\text{Tc}$, DTPA marcado com $^{99\text{m}}\text{Tc}$, o primeiro conjunto de reativos liofilizados ("kit") instantâneo e a aplicação da cromatografia de gel para o esclarecimento da composição dos radiofármacos marcados com $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [4].

O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ como pertecnetato foi estudado pela primeira vez por Harper e colaboradores como um possível traçador biológico; e este trabalho permitiu sua

subsequente utilização na localização de tumores cerebrais e em imagens da tireóide.

Richards, Harper e Atkins desenvolveram um método para o preparo do enxofre coloidal marcado com ^{99m}Tc , que resultou em um radiofármaco utilizado para mapeamento do fígado, baço e medula óssea.

A partir de 1966, os geradores de ^{99m}Tc passaram a ser produzidos e distribuídos, e nesta época foi desenvolvido um gerador encapsulado e esterilizado por E. R. Squibb e Sons.

Desde então, o ^{99m}Tc tornou-se comum e uma variedade de compostos marcados foram desenvolvidos para aplicação na medicina nuclear e hoje cerca de 90% dos procedimentos de diagnóstico são realizados com o ^{99m}Tc .

1.2 ^{99m}Tc - Principais características físicas

O ^{99m}Tc , por apresentar um decaimento favorável, é um dos radioisótopos mais empregados e considerado "ideal" para a técnica de diagnóstico SPECT (tomografia computadorizada de emissão de fóton único). Ele tem uma meia-vida física de 6 horas e decai 100% por transição isomérica, para ^{99}Tc [5], conforme a Figura 1.

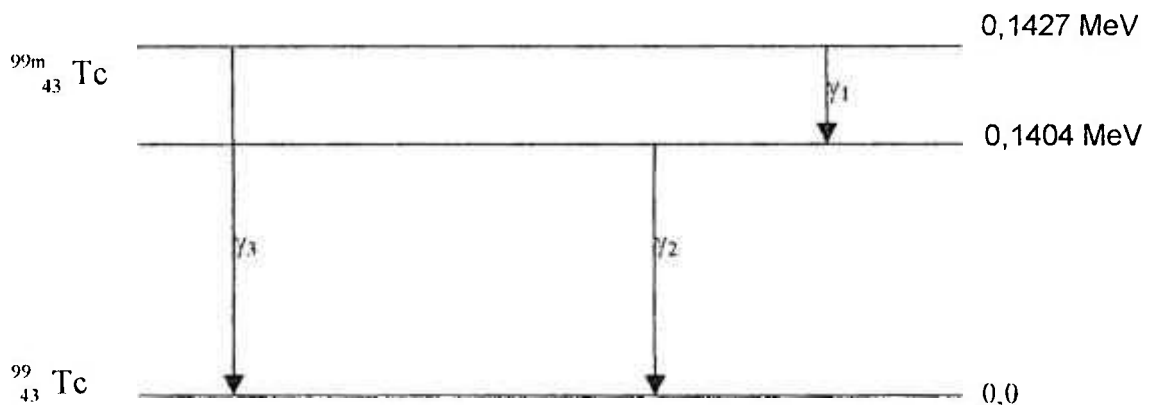


Figura 1 - Esquema de decaimento do Tc-99m.

Neste esquema a energia γ_2 é a principal emissão, cuja energia é de 140 keV (87,5%). Esta energia é ideal para penetração nos tecidos e para o uso nos detectores utilizados na Medicina Nuclear, cuja faixa de operação é entre 100 e 300 keV. [1,2,7,8,9]

Sem a emissão de radiação corpuscular, o que permite à administração de maiores atividades ao paciente com baixa dose de radiação, as imagens são obtidas com uma boa resolução [5].

Além dessas características, o ^{99m}Tc possui a vantagem de ser obtido de maneira relativamente fácil a partir de geradores, pois é um produto de desintegração do ^{99}Mo ($t_{1/2} = 66$ horas). No sistema de gerador, o ^{99}Mo é retido, decai para o ^{99m}Tc , que é então separado sob a forma de pertecnetato de sódio. O médico nuclear pode então marcar uma série de moléculas com o ^{99m}Tc , e essa marcação ocorre pela simples adição do pertecnetato a um conjunto de reativo liofilizado, que já fica a disposição para o médico. [7,8,9]

Por essas características, o ^{99m}Tc pode ser utilizado a distâncias longas do centro produtor.

Para o decaimento do ^{99}Mo para o ^{99m}Tc , a Figura 2 comprova que a atividade do ^{99m}Tc nunca excederá a atividade do ^{99}Mo , pois apenas 87,5% de desintegrações do ^{99}Mo resultam em ^{99m}Tc .

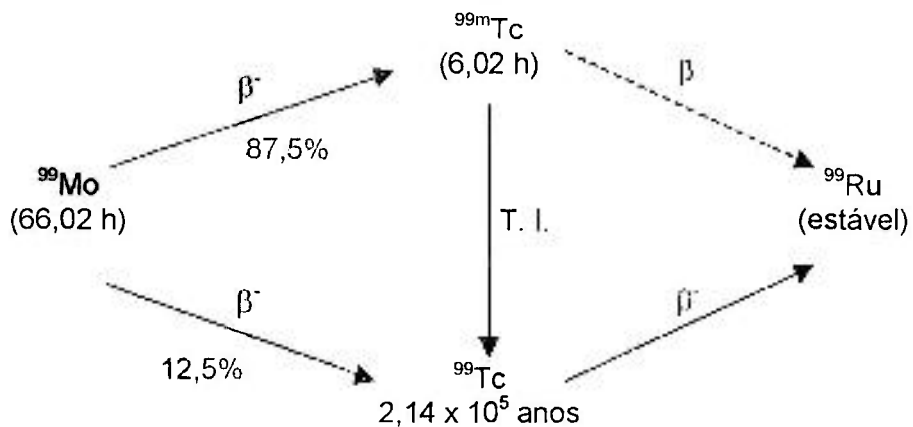


Figura 2 - Esquema de decaimento do Mo-99 para o Tc-99m.

A curva de crescimento e decaimento do sistema ^{99}Mo - ^{99m}Tc mostrada na Figura 3 estabelece que o tempo máximo de crescimento do ^{99m}Tc é de aproximadamente 23 horas.

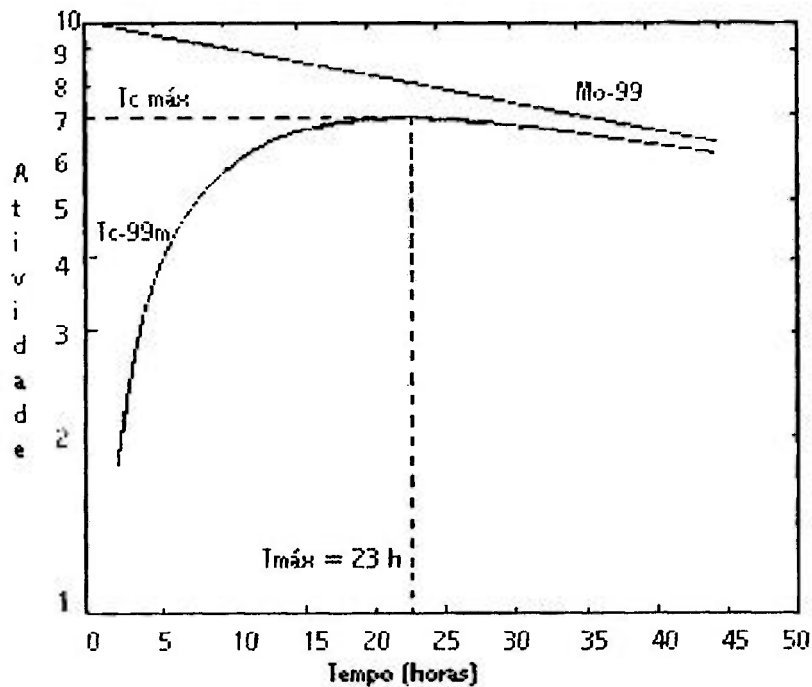


Figura 3 - Curva de crescimento e decaimento do Mo-99 : Tc-99m.

A dose de radiação ao paciente devido à formação de ^{99}Tc é insignificante, uma vez que a sua meia-vida longa é de $2,14 \times 10^5$ anos. Por exemplo, $3,7 \times 10^{10}$ Bq (1 Ci) de ^{99}Mo produziria apenas $1,48 \times 10^2$ Bq (4×10^{-8} Ci) de ^{99}Tc , de acordo com o esquema de decaimento do ^{99}Mo (Figura 2). Assumindo que 87,5% do ^{99}Mo decai para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, então, aproximadamente $3,22 \times 10^{10}$ Bq (0,87 Ci) de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ pode ser relacionado com $1,48 \times 10^2$ Bq (4×10^{-8} Ci) de ^{99}Tc . Em outras palavras, para cada $3,7 \times 10^4$ Bq (1 mCi) de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, haverá $17,02 \times 10^{-4}$ Bq ($4,6 \times 10^{-8}$ mCi) de ^{99}Tc , valor estimado insignificante quanto ao aspecto dosimétrico.

O ^{99}Mo pode ser produzido por diversas reações nucleares em reatores e ciclotrons. A produção em ciclotron é possível pela irradiação do molibdênio altamente enriquecido em ^{100}Mo com prótons ou dêuterons [9]. As desvantagens são o alto custo do processo, a seleção de um alvo que suporte o calor gerado nas irradiações e a obtenção do ^{99}Mo com baixa atividade específica. Sua produção é de fácil execução, pois não são formados outros radioisótopos, isto é,

não exige separações químicas complexas e nem há a necessidade de um alvo especial para sua irradiação.

No reator nuclear, a produção pode ser feita de duas formas: pela fissão do ^{235}U ou pela reação do ^{98}Mo (n, γ) ^{99}Mo . No processo de fissão do ^{235}U , obtém-se o ^{99}Mo com alta atividade específica, mas é gerado um número grande de radioisótopos de fissão, o que exige uma separação química complexa do ^{99}Mo e altas doses de radiação^[8,9]. Geralmente é feito um gerador cromatográfico, no qual o ^{99}Mo liga-se fortemente a uma camada de alumina e o ^{99m}Tc é eluído com solução salina. Essa separação se deve a uma grande capacidade de troca iônica da alumina, que libera o ^{99m}Tc na forma de pertecnetato, que combinado com outros compostos químicos proporciona o diagnóstico de diversos órgãos.

O processo da ativação do molibdênio natural ou enriquecido em ^{98}Mo pela reação (n, γ) produz ^{99}Mo com baixa atividade específica, menor quantidade de impurezas, conseqüentemente gera uma quantidade menor de rejeitos^[7]. Neste caso, deve-se usar um outro tipo de gerador, pois o gerador cromatográfico exige a presença de uma grande camada de alumina, prejudicando o perfil de eluição do ^{99m}Tc , que poderia ser melhorado pelo uso de ^{98}Mo enriquecido e irradiação com um fluxo extremamente intenso de nêutrons, porém isto elevaria enormemente o custo do processo.^[1,2,5,6]

1.3 Produção do ^{99}Mo

O ^{99}Mo pode ser produzido por diversas reações nucleares em cíclotrons e reatores nucleares.

Existem vários métodos de separação do ^{99m}Tc do ^{99}Mo , e a escolha desses métodos depende do modo de preparo e das características do ^{99}Mo .

1.3.1 Produção em cíclotron

Aceleradores ou cíclotrons são fontes de feixes de partículas carregadas como prótons, dêuterons, ^3He e alfa.

O cíclotron foi o primeiro acelerador a produzir partículas de alta energia sem necessitar de altas voltagens. Um feixe de partículas carregadas acelerado por um cíclotron gera uma quantidade de calor muito elevada numa

pequena área do alvo. Desta maneira, é preciso que o material alvo tenha um alto ponto de fusão e uma alta condutividade térmica, a fim de não fundir e dissipar o calor gerado [10].

A refrigeração do alvo é realizada com água e é preferível que este seja de material sólido metálico ou um composto de alto ponto de fusão.

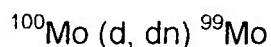
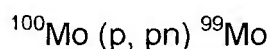
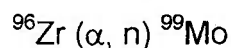
A espessura do alvo também é importante, pois pela reação escolhe-se a melhor faixa de energia para maximizar a produção do radioisótopo de interesse e minimizar a quantidade de impurezas radioativas no processo; esta faixa de energia define a espessura. Também é necessária a irradiação de isótopos separados, ou seja, alvos enriquecidos aumentam o rendimento de produção e diminuem a quantidade de contaminantes.

As vantagens da produção de radioisótopos em ciclotron são a flexibilidade das condições de irradiação, uma produção livre de carregador e produtos deficientes em nêutrons, decaindo em geral por β^+ ou captura eletrônica, que são maneiras ideais de decaimento para o uso em diagnóstico [10].

As desvantagens são o alto custo do processo e a seleção de um alvo que suporte o calor gerado nas irradiações [10].

No ciclotron, a produção de ^{99}Mo é possível pela irradiação de Mo altamente enriquecido em ^{100}Mo com prótons ou dêuterons ou pela ativação do Zr.

Essas reações podem ser descritas da seguinte forma:



A desvantagem deste método de preparo do ^{99}Mo é o seu alto custo e a obtenção de ^{99}Mo com baixa atividade específica e baixa concentração radioativa.

1.3.2 Produção em reatores

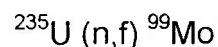
O reator nuclear é visto como uma fonte de feixe de nêutrons para a área de produção de radioisótopos. A grande vantagem do uso de reator nuclear é a facilidade de irradiação, já que não é gerada alta quantidade de calor no alvo.

Em geral, os radioisótopos produzidos são ricos em nêutrons, decaindo por β^- , que é o modo de decaimento adequado para o uso em terapia. Os radioisótopos, em geral não são livres de carregadores.

No reator nuclear, a produção pode ser feita de duas maneiras: pela fissão do urânio ou pela reação $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$.^[10, 11]

1.3.2.1 ^{99}Mo produzido por fissão

Esta produção ocorre de acordo com a reação:



A fissão do ^{235}U produz uma série grande de isótopos e radioisótopos de diferentes elementos, dentre eles, o ^{99}Mo , cujo rendimento de fissão é de 6,1%.

Outros isótopos de molibdênio podem ser formados na fissão do urânio, como é mostrado na Figura 4.

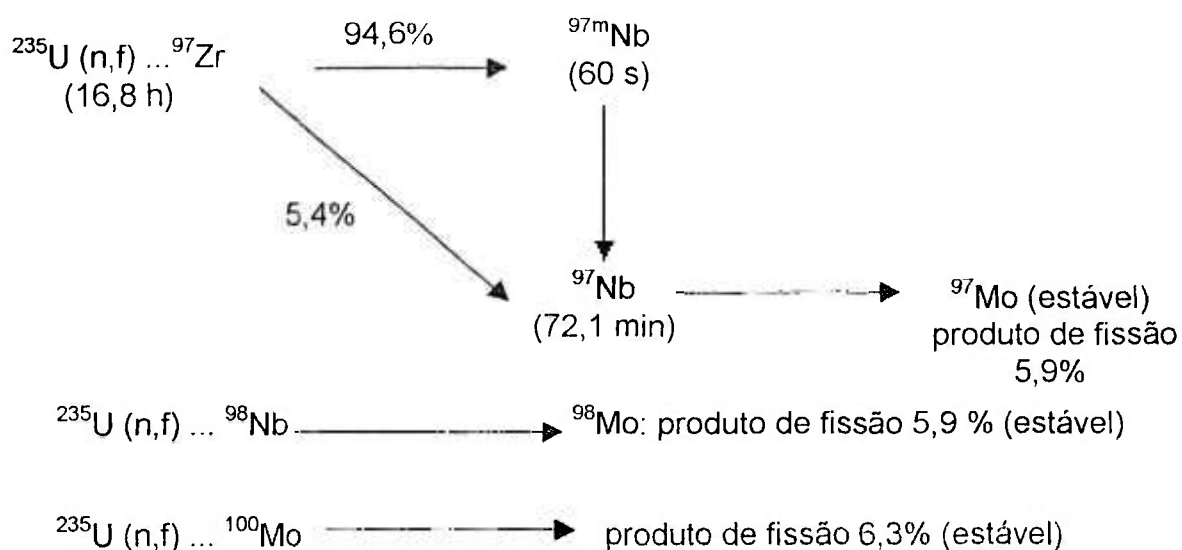


Figura 4 - Esquema de outros isótopos de Mo formados por fissão do urânio.

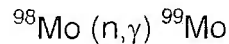
O resultado dessas reações é uma redução na atividade específica de ^{99}Mo .

A grande vantagem desse método é a obtenção do ^{99}Mo com alta atividade específica, de 1×10^3 GBq/g, característica ideal quando do preparo do gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Por outro lado, a grande dificuldade desse processo é o grande número de produtos da fissão do urânio, que torna necessária uma complexa separação química e a purificação do ^{99}Mo ; isso gera uma altíssima dose de radiação de todos os produtos radioativos, elevando o custo do processo, principalmente no tocante ao gerenciamento desses rejeitos tóxicos.^[10, 11]

Das impurezas radionuclídicas presentes após a irradiação as que podem acompanhar o ^{99}Mo são: ^{132}Te , ^{131}I , ^{103}Ru e o ^{95}Zr .

1.3.2.2 ^{99}Mo produzido por ativação de nêutrons do Mo

O ^{99}Mo pode ser produzido pela irradiação do Mo com nêutrons, de acordo com a reação:



A seção de choque na ativação de nêutrons térmicos é de 0,14 barns; entretanto a seção de choque pode ser muito maior, quando há um fluxo de nêutrons epitérmicos, causando a captura de nêutrons por ressonância, como mostra a Figura 5.

A irradiação do Mo natural num reator produz ^{99}Mo com baixa atividade.

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.

Durante a irradiação do Mo, um número de reações nucleares ocorrem, sendo que algumas delas geram impurezas radionuclídicas, que podem ser transferidas para o eluído de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ durante o processo de separação.

Os produtos das reações (n,p) e (n, α) do Mo não afetam significativamente a qualidade do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ separado; devido à escolha cuidadosa do alvo a ser irradiado, pode-se minimizar as impurezas químicas e radionuclídicas do Mo.

As vantagens são as facilidades de irradiação e do preparo do alvo e a baixa quantidade de impurezas, resultando uma dose total de radiação bem inferior a do processo de fissão e, conseqüentemente, uma pequena quantidade de rejeitos.

As desvantagens estão nos valores da secção de choque, que são baixos para os isótopos naturais, o que pode ocasionar uma necessidade de fluxos elevados e o uso de isótopos enriquecidos.^[21,22]

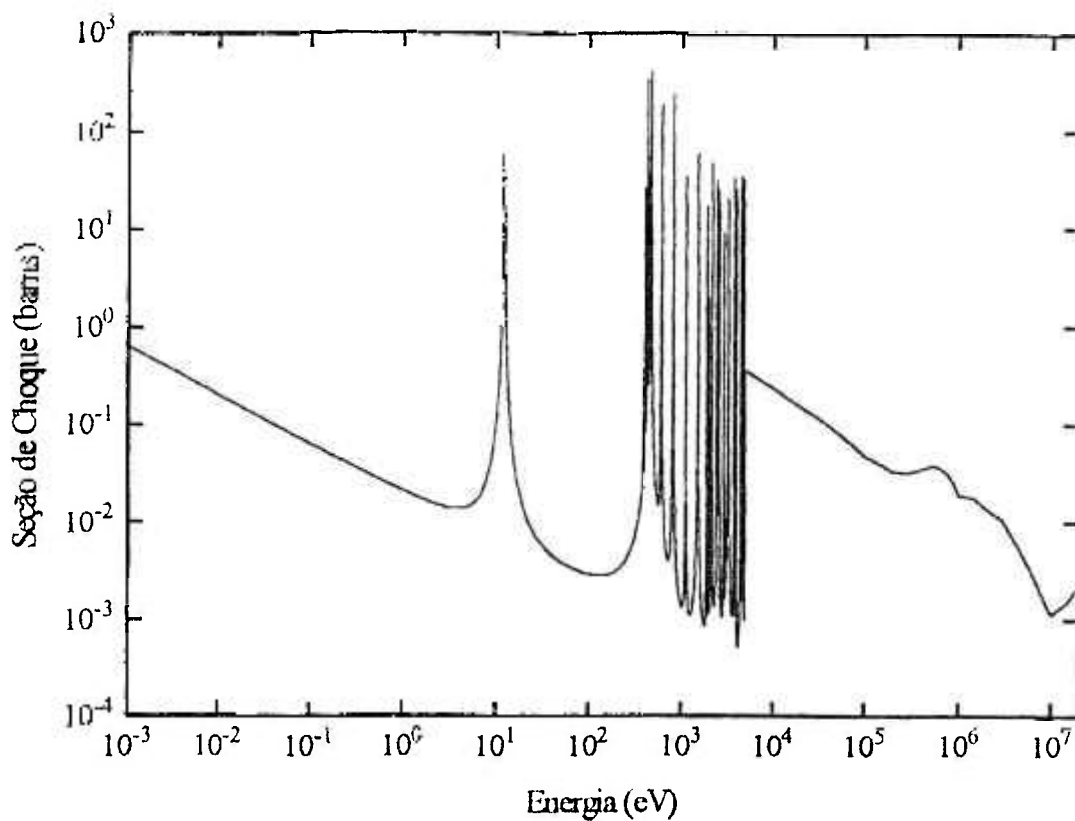


Figura 5 - Seção de choque (n,γ) do ^{98}Mo .

Os alvos utilizados freqüentemente são MoO_3 e o Mo metálico, sendo que ambos necessitam de irradiações em fluxo alto.^[5]

Ganiev e Somerville foram os primeiros a irradiar o Mo no reator e a realizar uma série de processamentos diferentes,^[4,5] visando o preparo de geradores.

1.3.3 Escolha do método de produção de ^{99}Mo

A definição do método de produção está intimamente ligada ao tipo de gerador a ser utilizado. O critério para a escolha do método de produção do ^{99}Mo deve incluir: economia, tipos de recursos e a maneira de utilização.

Atualmente, existem quatro tipos diferentes de preparo de geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, baseados nas técnicas de separação:^[4,5]

- ◇ cromatografia em coluna usando alumina;

- ◇ extração por solvente usando metiletilcetona;
- ◇ sublimação do heptaóxido de tecnécio;
- ◇ eluição de gel contendo Mo: MoZr e MoTi. [24]

A técnica de gerador por sublimação é utilizada apenas com ^{99}Mo de baixa atividade específica. O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é separado com alta concentração radioativa e livre de impurezas químicas e radioquímicas, porém requer aparatos complicados, o que eleva o tempo de separação e a eficiência de separação é menor.

Já a técnica de extração por solvente é utilizada com o ^{99}Mo de baixa atividade específica e o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é eficientemente separado com a concentração radioativa e pureza radionuclídica altas. Esta técnica requer aparatos sofisticados e complicados, além de um pessoal altamente qualificado e treinado. Existem riscos de incêndio devido aos vapores de MEK (metiletilcetona), além da possibilidade de interferência devido à formação de resíduos poliméricos orgânicos.

Para se obter geradores viáveis com baixa atividade específica de ^{99}Mo , pesquisadores desenvolveram um gerador no qual o ^{99}Mo é incorporado a um gel insolúvel, que quando pronto e eluído, apresenta eficiente perfil de eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Quando o ^{99}Mo é produzido pela reação (n, γ) , a técnica de preparo do gerador mais empregada é a eluição de um gel de Mo. Estes geradores são fáceis de operar e livres dos problemas inerentes aos produzidos com ^{99}Mo de fissão. O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é separado com boa eficiência (70 – 80%), pureza radionuclídica alta e perfil de eluição bom (≈ 10 mL), que é um pouco maior do que no gerador cromatográfico com alumina que usa ^{99}Mo de fissão.

Esta técnica está sendo estudada em alguns países como o Vietnã, Índia, Austrália e China [6]. Desta técnica, dois tipos de gel mostraram bons resultados: o de MoZr e o de MoTi. [8,9,10]

O gel preparado com Zr mostra um desempenho melhor, devido a uma contaminação menor do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído com ^{99}Mo [10]. Um outro gel preparado foi com alvo de molibdênio metálico, cujo perfil de eluição dos geradores e a pureza radionuclídica do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ foram bem inferiores do que os obtidos com MoO_3 como alvo. Quanto à irradiação, duas técnicas podem ser empregadas: irradiando MoO_3

e posterior preparo do gel ("gel pós-formado") e preparando-se o gel com MoO_3 a frio e posterior irradiação ("gel pré-formado").^[10, 11, 12, 13, 14]

O gerador cromatográfico tipo gel funciona de maneira análoga ao cromatográfico que utiliza o ^{99}Mo de fissão, mas não permite uma adsorção química para imobilizar o radionuclídeo pai, ao contrário, incorpora o ^{99}Mo produzido pela reação (n, γ) no gel de MoZr insolúvel que funciona como uma coluna de troca iônica.

De maneira diferente do gerador cromatográfico de fissão, o ^{99}Mo é quimicamente combinado na estrutura do gel e não simplesmente retido pelas forças de adsorção instáveis e assim não pode ser eluído da matriz. Em relação ao alvo de trióxido de molibdênio (MoO_3 , sendo 66% de molibdênio) é comprovadamente um alvo estável para o alto fluxo de irradiação.

Avaliando a literatura a maioria dos trabalhos que referenciam o preparo de um gel que contém molibdênio utilizam MoO_3 como material alvo nas irradiações em reator. Além disso, são também relatadas as seguintes composições de gel: molibdato de zircônio (MoZr), molibdato de titânio (MoTi), fosfomolibdato de zircônio, molibdato de zircônio e cério (MoZrCe). Em alguns casos são relatadas as irradiações de gel de molibdênio pré-formado, que ocupa mais volume de irradiação e as altas temperaturas durante a irradiação podem causar mudanças em seu rendimento de eluição, devido a possíveis mudanças na estrutura do gel.^[15]

Comparativamente, a Tabela 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens de cada um dos geradores produzidos mundialmente.

TABELA 1 – Vantagens e desvantagens dos quatro tipos de técnicas de preparo de geradores de ^{99m}Tc .

Geradores cromatográficos		
	Vantagens	Desvantagens
<p>Gerador cromatográfico de ^{99}Mo produzido por fissão</p>	<ul style="list-style-type: none"> ♦ O uso de geradores de menor volume, por causa da alta atividade específica do ^{99}Mo, permite uma concentração de ^{99m}Tc máxima, além de reduzir a massa da blindagem; ♦ Operação simples e fácil; ♦ O ^{99m}Tc separado é de eficiência alta (>90%); ♦ Ótimo perfil de eluição. 	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Custo alto do processamento do ^{99}Mo; ♦ Devem ser elaborados processos de precaução, a fim de evitar a contaminação do ^{99}Mo com produtos de fissão ou transurânicos e, conseqüentemente, do ^{99m}Tc; ♦ Custo alto por mCi de ^{99m}Tc; ♦ Tratamento de rejeitos (problemas ambientais).
	Vantagens	Desvantagens
<p>Gerador cromatográfico de ^{99}Mo produzido por uma reação (n, γ)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Processamento simples do ^{99}Mo; ♦ Operação simples e portátil; ♦ ^{99m}Tc é separado com rendimento elevado; ♦ Custo baixo, pois o ^{99}Mo é de atividade específica baixa. 	<ul style="list-style-type: none"> ♦ Perfil de eluição baixo, resultando num volume grande para os eluídos; o perfil melhora com o Mo enriquecido; ♦ Tamanho grande da coluna de alumina diminui a concentração radioativa do ^{99m}Tc; ♦ Material alvo muito caro, no caso do Mo enriquecido há necessidade da recuperação deste alvo; ♦ Necessidade do reator de alto fluxo.

Geradores sublimação		
	Vantagens	Desvantagens
<p>Gerador sublimação de ^{99}Mo produzido por reação (n, γ)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Utilização de ^{99}Mo com atividade específica baixa; ◆ Não há necessidade de um processamento químico do ^{99}Mo; ◆ Capaz de produzir em escala de até kCi; ◆ Pureza química elevada; ◆ Concentração radioativa bastante alta; ◆ Pureza radionuclídica elevada; ◆ Custo baixo por mCi de ^{99m}Tc. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Equipamento complexo e tempo longo para separar ^{99m}Tc do ^{99}Mo; ◆ Equipamentos adequados para o uso em pequenos laboratórios de medicina nuclear ainda não foram desenvolvidos; ◆ Eficiência baixa da separação entre 25 - 50%, além disso, necessário utilizar ciclos especialmente programados para prevenir a deterioração da eficiência.

Geradores extração por solvente		
	Vantagens	Desvantagens
<p>Gerador extração por solvente de ^{99}Mo produzido por reação (n, γ)</p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Apenas o ^{99}Mo de atividade específica baixa é utilizado; ◆ Capacidade de produção em pequena e grande escala, dependendo da necessidade; ◆ Concentração radioativa alta do ^{99m}Tc obtido; ◆ Pureza radionuclídica alta; ◆ Eficiência de separação elevada; ◆ Custo baixo por mCi de ^{99m}Tc. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Aparatos complicados, necessitando de um pessoal altamente treinado; ◆ metiletilcetona (MEK) altamente inflamável; ◆ Possibilidade da presença de resíduos orgânicos poliméricos na solução de ^{99m}Tc que podem causar alterações indesejáveis nas propriedades biológicas do ^{99m}Tc.

<i>Geradores tipo gel</i>		
	<i>Vantagens</i>	<i>Desvantagens</i>
<p><i>Gerador tipo gel</i></p> <p><i>de</i></p> <p><i>⁹⁹Mo produzido por reação (n, γ)</i></p>	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Utiliza ⁹⁹Mo de baixa atividade específica; ◆ Uso de pequenos geradores devido à alta quantidade de Mo no gel (> 250 mg/g de gel); ◆ O processamento do gel não necessita de um método elaborado; ◆ Alta pureza radionuclídica; ◆ Os rejeitos formados no processamento são considerados triviais; ◆ O processamento do gel não coloca em risco o meio ambiente com as descargas gasosas; ◆ O gerador pode ser apresentado de forma portátil e operação simples como o cromatográfico; ◆ O ^{99m}Tc é separado com alta eficiência entre 70 e 80%; ◆ Bom perfil de eluição e pequeno volume de eluido (≈ 10 mL); ◆ Baixo custo da planta de processamento; ◆ Baixo custo por mCi de ^{99m}Tc. 	<ul style="list-style-type: none"> ◆ Volume de eluição maior; ◆ Necessidade de melhora na eficiência de eluição.

1.4 Geradores cromatográficos tipo gel com ^{99}Mo produzido por uma reação (n, γ) em MoO_3

1.4.1 Geradores tipo gel

Quando o ^{99}Mo é produzido pela ativação de Mo no reator, a técnica mais empregada é a eluição de um gel de Mo. Essa técnica está sendo estudada em alguns países como Vietnã, Índia e Austrália^[15]; a China^[16,17] já iniciou um programa de produção rotineira de geradores tipo gel.

Dos estudos realizados, dois tipos de gel mostraram bons resultados: o de molibdato de zircônio (**MoZr**) e o de molibdato de titânio (**MoTi**).^[24-27]

1.4.2 Breve Histórico – geradores tipo gel.

Um programa de pesquisa realizado na Austrália (1978 - 1988) iniciou este processo, no qual o ^{99}Mo produzido por uma reação (n, γ) é incorporado em um gel de molibdato de zircônio, criando-se um gerador de operação fácil que contém ^{99}Mo de atividade específica baixa, o que possibilitaria o seu emprego em países com infra-estrutura nuclear limitada.^[12]

O gerador cromatográfico tipo gel funciona de uma maneira análoga ao cromatográfico, mas não permite uma adsorção química para imobilizar o radioisótopo pai; ao contrário, incorpora o ^{99}Mo produzido por reação (n, γ) com uma atividade específica muito baixa no gel de MoZr insolúvel (25% Mo pelo peso), que funciona como uma coluna de troca-iônica.^[10,11,12]

Este gerador é de operação simples e é feito em um sistema fechado, a fim de manter a esterilidade e a pureza alta do produto.

O preparo do gel de molibdato de zircônio é possível de ser feito sob várias condições. Geradores com propriedades satisfatórias são encontrados quando a relação de Mo/Zr é mantida estritamente equimolar. O excesso de zircônio reduz a eficiência para liberar íons de pertecnetato, ao passo que um excesso de molibdênio leva a uma elevada contaminação do ^{99m}Tc com o ^{99}Mo .^[12]

O gel é predominantemente um trocador catiônico com uma estrutura aberta a qual o íon de pertecnetato difunde livremente e dessa maneira, o eluído apresenta um rendimento alto num volume relativamente pequeno.^[9,10,11]

Diferentemente do gerador cromatográfico, o ^{99}Mo é quimicamente combinado na estrutura do gel, e não simplesmente retido pelas forças de adsorção instáveis, não podendo ser eluído da matriz.^[9,10,11]

A síntese do gel envolve reações entre uma solução de trióxido de molibdênio irradiado e uma solução de nitrato de zirconila. O molibdato de zircônio precipitado é filtrado e cuidadosamente secado em uma temperatura baixa, formando uma massa de gel amorfa.

A secagem correta apresenta uma coloração amarela brilhante clara no gel e pedaços quebradiços deste. Depois de seco, o gel tem uma aparência opaca.^[11]

A pressão interna que se desenvolve durante a secagem forma um amontoado de gel que se desintegra em contato com a água.

Uma alteração na síntese do gel é a substituição de 5% molar de Zr com Ce(IV), que se mostra útil contra as perdas de eficiência da eluição provocada pela radiólise.^[11, 13, 14]

O gerador de gel de molibdato de zircônio foi primeiramente descrito por Evans e colaboradores^[10] e tem sido patenteado em diversos países.^[16,17]

Evans e Matthews, desenvolveram, em 1982, na Comissão de Energia Atômica da Austrália, um gerador utilizando um gel de MoZr insolúvel preparado com uma estrutura aberta, que permite uma difusão livre dos íons de pertecnetato.^[10,23,24,25,26]

Narasimhan e colaboradores, em 1983, desenvolveram um gel a partir de oxiclreto de zircônio, que impedia o uso de aço inoxidável na planta de produção. Eles notaram que as características do gel foram afetadas por variações leves nas condições de precipitação, tal como a alcalinidade.^[15]

Boyd e colaboradores, em 1984, participaram de uma conferência onde os principais geradores radionuclídicos foram discutidos; e o gerador tipo gel de MoZr foi também relatado como um sistema novo proposto para aplicação em medicina nuclear.^[12]

Boyd, em 1986, publicou um relatório comparando o gerador tipo gel desenvolvido em Lucas Heights com os outros geradores. Concluiu que o gerador gel tem a vantagem de ser portátil e de operação simplificada, como acontece com o gerador cromatográfico em geral.^[12]

Moore e pesquisadores da Comissão de Energia Atômica da Austrália, em 1986, produziram geradores tipo gel de ^{99m}Tc a partir de ^{99}Mo ativado via reação (n, γ) com uma operação simplificada, sem ocorrência da contaminação por produtos de fissão ou actinídeos. [11]

Boyd, em 1987, analisou o gerador tipo gel preparado a partir da ativação neutrônica do ^{99}Mo e operado a partir de uma técnica simples de eluição e verificou que o ^{99m}Tc separado não apresenta contaminantes radioativos e nem impurezas químicas. [12]

Aliludin e colaboradores, em 1988, no Instituto de Pesquisas de Energia Atômica do Japão, relataram um gel de MoZr com excelentes características. Neste trabalho, o gel MoZr foi preparado sob condições diversas, tais como: pH entre 2,5 - 7,0, temperatura de secagem em torno de 200°C, tempo de secagem de 1h a 25 h. O gerador foi preparado como um molibdato de zircônio amorfo, contendo traços de ^{99}Mo . A eficiência de eluição foi em torno de 90% para 6 mL do eluído. As impurezas radionuclídicas encontradas nos eluídos foram zircônio e molibdênio abaixo do nível permitido. [23]

Melichar e colaboradores, em 1990 na Checoslováquia, desenvolveram um gerador com matriz tipo gel para obtenção do ^{99m}Tc . Este gerador é afetado por condições de preparo do molibdato de zircônio, tais como pela densidade do fluxo de nêutrons ($0,7 - 2,2 \times 10^{13} \text{ n/cm}^2\text{s}$), pelo tempo de irradiação e pela temperatura da água durante a irradiação. A secagem ocorreu numa temperatura em torno de 40 - 100°C, sendo o perfil de eluição estudado a partir destas variações. [24,25,26]

Neste mesmo ano e com o mesmo grupo, Melichar estudou a composição do gel de molibdato de zircônio com difração de raios -X e com infravermelho. [26]

Em 1994, o mesmo grupo da Checoslováquia, comandado por Melichar, desenvolveu uma matriz de Ti - Mo para o mesmo gerador, entretanto, o grupo percebeu que este alvo era muito sensível à radiação e temperaturas elevadas. Temperaturas muito altas resultaram na destruição da estrutura zeolita da matriz e na aparição de íons Mo^{+5} na matriz, causando uma diminuição significativa no rendimento do gerador. [26]

Em 1995, Saraswathy e colaboradores do Departamento de Energia Atômica, em Mumbai, na Índia, passaram a desenvolver um gerador baseado em uma coluna matriz de molibdato de zircônio, estudando dois métodos de secagem diferentes para o gel de MoZr: microondas e ar quente.^[27]

Em 1996, o grupo de El - Kolaly, do Departamento de Energia Atômica do Cairo, desenvolveram um gerador tipo gel, utilizando molibdêniofosfato de zircônio, no qual o ^{99m}Tc pode ser facilmente eluído com água destilada ou salina. O gel foi preparado via reação química entre o cloreto de zirconila e o fosfato de molibdênio - ^{99}Mo . O fosfato de molibdênio - ^{32}P foi utilizado para determinar a quantidade de fósforo contida no gel e no eluído de ^{99m}Tc .^[28]

1.4.3 Principais características dos geradores tipo gel.

De acordo com as principais vantagens e desvantagens dos geradores tipo gel:

Vantagens

- ◇ utiliza ^{99}Mo de baixa atividade específica;
- ◇ uso de pequenos geradores devido à alta quantidade de Mo no gel (> 250 mg/g de gel);
- ◇ o processamento do gel não necessita de um método elaborado;
- ◇ alta pureza radionuclídica;
- ◇ os rejeitos formados no processamento são considerados triviais;
- ◇ o processamento do gel não coloca em risco o meio ambiente com as descargas gasosas;
- ◇ o gerador pode ser apresentado de forma portátil e operação simples como o cromatográfico;
- ◇ o ^{99m}Tc é separado com alta eficiência entre 70 e 80%;
- ◇ bom perfil de eluição e pequeno volume de eluído (≈ 10 mL);
- ◇ baixo custo da planta de processamento;

- ◇ baixo custo por mCi de ^{99m}Tc .

Desvantagens

- ◇ volume de eluição maior;
- ◇ necessidade de melhora na eficiência de eluição.

A estabilidade química do gel é demonstrada pelo nível constantemente baixo de ^{99}Mo encontrado nos eluídos tanto para os geradores pequenos como para os grandes.

Os níveis elevados são explicados pela presença de partículas finas de gel nos eluídos. Uma adição de óxido de zircônio ou óxido de alumínio no gerador tanto reduz os níveis de ^{99}Mo dissolvido como também elimina o ^{99}Mo pela contaminação dos particulados.^[11]

Além do ^{99}Mo , outras impurezas podem ocorrer como resultado de reações secundárias envolvendo isótopos de molibdênio, ativação de impurezas no óxido de molibdênio e decaimento radiativo dos filhos no gel.^[11]

Vários radionuclídeos já foram detectados a partir do filtrado até o preparo do gel, bem como no próprio gel e nos eluídos.

Impurezas no gel preparados com MoZr incluem ^{187}W e ^{92m}Nb com cerca de 10^{-1} % da atividade total de ^{99}Mo com traços de ^{51}Cr , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{65}Zn , ^{113}Sn , ^{124}Sb e ^{140}La , com cerca de 10^{-4} a 10^{-6} % da atividade total de ^{99}Mo .^[11]

O tungstênio, que é quimicamente similar ao molibdênio, é fixado no gel, enquanto que o rênio, que se comporta similarmente ao tecnécio, é rapidamente removido por lavagem.^[11]

O ^{92m}Nb pode aparecer nos eluídos pela reação $^{92}\text{Mo} (n, p) ^{92m}\text{Nb}$ e sua concentração deve ser abaixo do limite de detecção de 10^{-5} % da atividade total de ^{99m}Tc .

Contagens mais longas detectaram traços de radionuclídeos de meia-vida longa, tais como: ^{59}Fe , ^{58}Ni , ^{60}Co e ^{134}Cs , sendo as atividades muito baixas.^[11]

Impurezas no gel preparados com MoTi incluem ^{175}Hf , ^{95}Zr , ^{95}Nb e ^{181}Hf com cerca de 10^{-1} % da atividade total de ^{99}Mo e os preparados com MoCe incluem $^{137\text{m}}\text{Ce}$, ^{139}Ce , ^{143}Ce .^[13,14]

A formação do gel, atualmente pode consistir na reação química do molibdênio com outros elementos, tais como zircônio, titânio, estanho, cério para formar molibdatos metálicos precipitados e seu aproveitamento como carregamento de coluna cromatográfica envolve etapas de filtração, secagem e fragmentação espontânea em partículas com tamanho inferior a 1 mm, carregamento das colunas e eluição .

Dos estudos realizados, três tipos de gel mostraram bons resultados, o molibdato de Zircônio (MoZr), o molibdato de Titânio (MoTi) e o molibdato de Cério (MoCe). O gel preparado com o Zr mostra melhor desempenho do que o preparado com titânio e o cério, principalmente por ter menos contaminação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluido com ^{99}Mo ^[10-18].

Por razões técnicas e econômicas o sistema de gerador tipo gel de molibdato de zircônio é a primeira escolha desenvolvida para produzir o gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ para uso na medicina nuclear em larga escala na China ^[17-29].

O teor de ^{99}Mo no eluido depende fundamentalmente da razão molar Zr : Mo e do pH da solução durante o preparo do gel. Geralmente é de 0,001 a 0,006% quando o pH da mistura é de 2 a 7, (quando a razão molar Zr: Mo é 1,0 - 1,1). Se for de 4 a 5 é melhor esse teor se mantém por volta de 0,002%, nestas condições se lavarmos bem o gel com água destilada ou solução salina para remover ácidos livres, sais solúveis e partículas superfinais após o gel seco e granulado e colocar cerca de 1 a 2 g de Al_2O_3 no fundo da coluna pode aumentar o pH do eluido de 3 para aproximadamente 6 e absorver o ^{99}Mo livre diminuindo para menos que 0,0002% a razão molar no eluido.^[4]

A etapa de secagem demanda um tempo maior no preparo do gel.

A temperatura de secagem do gel deve ser controlada abaixo de 110 °C, se for controlada entre 80 °C e 100 °C melhora a eficiência e o perfil de eluição ^[4].

Este trabalho está sendo desenvolvido no IPEN para a produção desses geradores tipo gel que faz parte da política de nacionalização da produção de radioisótopos, conforme pode ser visto na Figura 6.

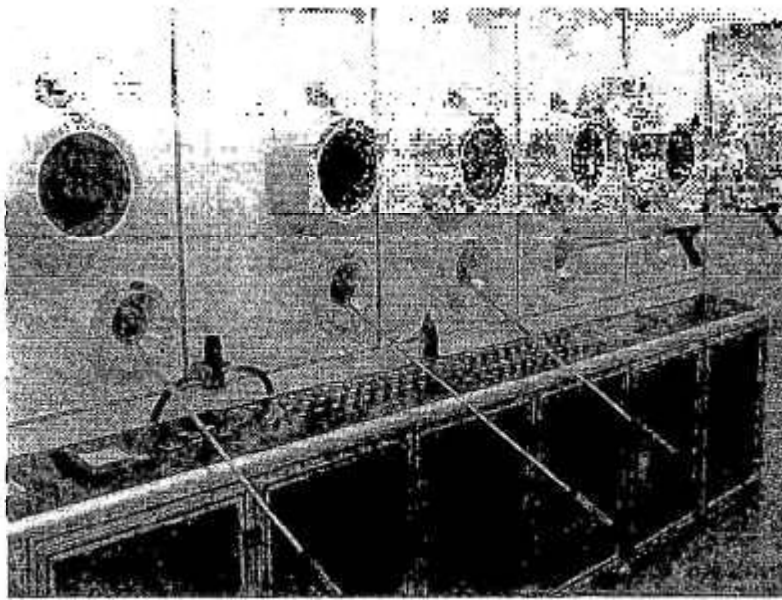


Figura 6. Cella de produção de geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ tipo gel, localizada no Centro de Radiofarmácia (CR) do IPEN.

1.5 Justificativa

Quando o ^{99}Mo é produzido pela ativação de Mo no reator, a técnica mais empregada é a eluição de um gel de Mo. O gel é predominantemente um trocador catiônico com uma estrutura aberta a qual o íon de pertecnetato difunde livremente e dessa maneira, o eluído apresenta um rendimento alto num volume relativamente pequeno.^[1-3]

Este gerador é de operação simples e é feito em um sistema fechado, a fim de manter a esterilidade e a pureza alta do produto.

Um programa de pesquisa realizado na Austrália (1978 - 1988) iniciou este processo novo, no qual o ^{99}Mo produzido por uma reação (n, γ) é incorporado com um gel de molibdato de zircônio, criando-se um gerador de operação fácil que contém ^{99}Mo de atividade específica baixa, o que possibilitaria o seu emprego em países com infra-estrutura nuclear limitada.

Em resumo, todos os trabalhos que referenciam o preparo de um gel contendo molibdênio utilizam MoO_3 como material alvo nas irradiações em reator. Em nenhum trabalho de literatura foi estudado o efeito da irradiação nos alvos contendo Mo, este estudo é importante para a definição de uma melhor condição de produção, assim como para o entendimento dos resultados que mostram, em

literatura que a técnica de preparo do gel pré - formado resulta em geradores de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ como pior desempenho do que o pós - formado.

No preparo dos geradores tipo gel a partir do ^{99}Mo produzido pela reação $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$, duas técnicas de irradiação podem ser empregadas: a irradiação do Mo na forma de MoO_3 , com posterior preparo do gel (**gel pós-formado**), ou então, no preparo do gel a frio, com posterior irradiação (**gel pré-formado**). A primeira opção é a preferida em literatura, pois, ao se irradiar o gel, a dose de radiação será maior devido à ativação do Zr ou do Ti ou do Ce; além disso, o gel é sensível à temperatura e deve ser refrigerado durante a irradiação.

2. OBJETIVO

O Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN) iniciou as atividades de produção de radioisótopos para uso na Medicina Nuclear em fins de 1959, distribuindo a primeira partida de ^{131}I para diagnóstico da função tireoidiana.

A partir de 1981, o IPEN começou a produzir geradores de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ valendo-se de ^{99}Mo de fissão importado e da técnica de cromatografia em coluna de alumina. Atualmente, sete tipos de geradores são oferecidos à classe médica, com atividades de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de 9,25, 18,5, 27,75, 37, 46,25, 55,50 e 74 GBq.

Dentro da política de nacionalização da produção de radioisótopos — que será viabilizada pelo aumento da potência do reator IEA - R1 de 2 para 5 MW, com operação contínua — optou-se por desenvolver um projeto de produção de ^{99}Mo a partir da irradiação do MoO_3 e do preparo dos geradores pela técnica de eluição de um gel.

O objetivo deste trabalho é o estudo dos efeitos da irradiação de diversos alvos contendo Mo para a produção de ^{99}Mo pela reação $^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$ e posterior preparo do gel contendo ^{99}Mo para uso como um gerador tipo gel de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Os alvos a serem estudados serão: molibdênio metálico em pó, trióxido de molibdênio (MoO_3) em pó, e os géis de: molibdato de zircônio (MoZr), molibdato de titânio (MoTi) e molibdato de cério (MoCe).

Em nenhum trabalho de literatura foi estudado o efeito da irradiação nos alvos que contém molibdênio.

Este estudo é importante para a definição de uma melhor condição de produção, assim como para o entendimento dos resultados que mostram, em literatura que a técnica de preparo do gel pré - formado resulta em geradores de $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ como pior desempenho do que o pós - formado.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Equipamentos

Todas as irradiações foram realizadas no reator IEA-R1, do IPEN - CNEN/SP, na potência de 2MW e no irradiador EIGRA.

As análises de espectroscopia- γ foram realizadas no detector de Germânio hiperpuro (HP), modelo GX1518 da Canberra, acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados via microcomputador contendo o programa GENIE - PC.

Para as medidas das atividades, foi também utilizado um calibrador de dose, modelo CRC - 10BC da Capintec, nas posições de ^{99m}Tc e Mo_{assay} ; nessa última, usou-se uma blindagem de chumbo para eliminar as contagens de ^{99m}Tc .

Para as medidas no infravermelho usou-se um espectrômetro modelo FTIR - 8201 PC da Shimadzu e a técnica do disco prensado que consiste numa mistura por moagem com KBr e o gel e esta é prensada formando discos transparentes em moldes especiais, denominados pastilhas sob pressão de 700 - 1050 kg / cm².

Para a difração de raios-X, utilizou-se o equipamento do departamento de Engenharia Metalúrgica (ME) do IPEN/CNEN - SP, o qual possui uma fonte de Cu, cuja energia é de 40 KV e a intensidade de corrente elétrica igual a 20 mA, feixe monocromador e fixo, placa de vidro (amorfo), além do filtro $K\alpha$ e uma janela com feixe de 1 mm (1 - 1 - Ni - 0,1).

Todas as etapas analíticas e de preparação do gel e gerador foram realizadas nos laboratórios do Centro de Radiofarmácia do IPEN-CNEN/SP.

Reagentes

Os reagentes utilizados para o preparo dos géis foram:

- ◆ Trióxido de molibdênio, (MoO_3), Fluka;
- ◆ Oxidocloreto de zircônio octa-hidratado, ($\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$), Carlo Erba;
- ◆ Óxido de titânio (TiO_2), da Merck e cloreto de titânio (TiCl_3) da Merck;

- ◇ Hidróxido de sódio em lentilhas PA, (NaOH), Merck;
- ◇ Ácido clorídrico PA, (HCl), Merck;
- ◇ Ácido nítrico PA, (HNO₃), Merck;
- ◇ Ácido sulfúrico PA, (H₂SO₄), Merck;
- ◇ Ácido ascórbico PA, Merck;
- ◇ Peróxido de hidrogênio 30 %, (H₂O₂), Merck;
- ◇ *Xylenol orange*, (C₃₁ H₂₈ N₂ Na₄ O₁₃ S), Riedel - de Haen;
- ◇ Tiocianato de Potássio PA, (KCSN), Merck;
- ◇ Solução parenteral de cloreto de sódio, (NaCl, 0,9%), Sanobiol;
- ◇ Carbonato de sódio, (Na₂CO₃), Carlo Erba;
- ◇ Óxido de alumínio, (Al₂O₃), Merck;
- ◇ Sulfato de Cério, (CeSO₄)₂, Merck;
- ◇ A água utilizada como solvente, foi apenas destilada.

3.1 PREPARO DOS GÉIS

O método estabelecido para a preparação dos géis de molibdato de zircônio (MoZr), molibdato de titânio (MoTi) e molibdato de cério (MoCe) com MoO₃ são os citados a seguir.

3.1.1 Descrição das etapas de preparo do gel de MoZr

3.1.1.1 Gel de MoZr com MoO₃

- ◇ Dissolver o MoO₃ com NaOH 2M e ajustar para pH 4,0 com HNO₃ 2M;
- ◇ Dissolver o ZrOCl₂.8H₂O com H₂O destilada e elevar para pH ≥ 1,5 com Na₂CO₃ 3M;
- ◇ Adicionar à solução de MoO₃ a solução de Zr;

- ◇ Aquecer a solução de Zr a 25 e 50°C com agitação;
- ◇ Ajustar o pH final a $4,5 \pm 0,2$ com NaOH 2M;
- ◇ Filtrar;
- ◇ Secar a quente;
- ◇ Quebrar com solução salina a frio;
- ◇ Secar a quente.

Na Figura 7 é apresentado um esquema das etapas para o preparo do gel de MoZr.

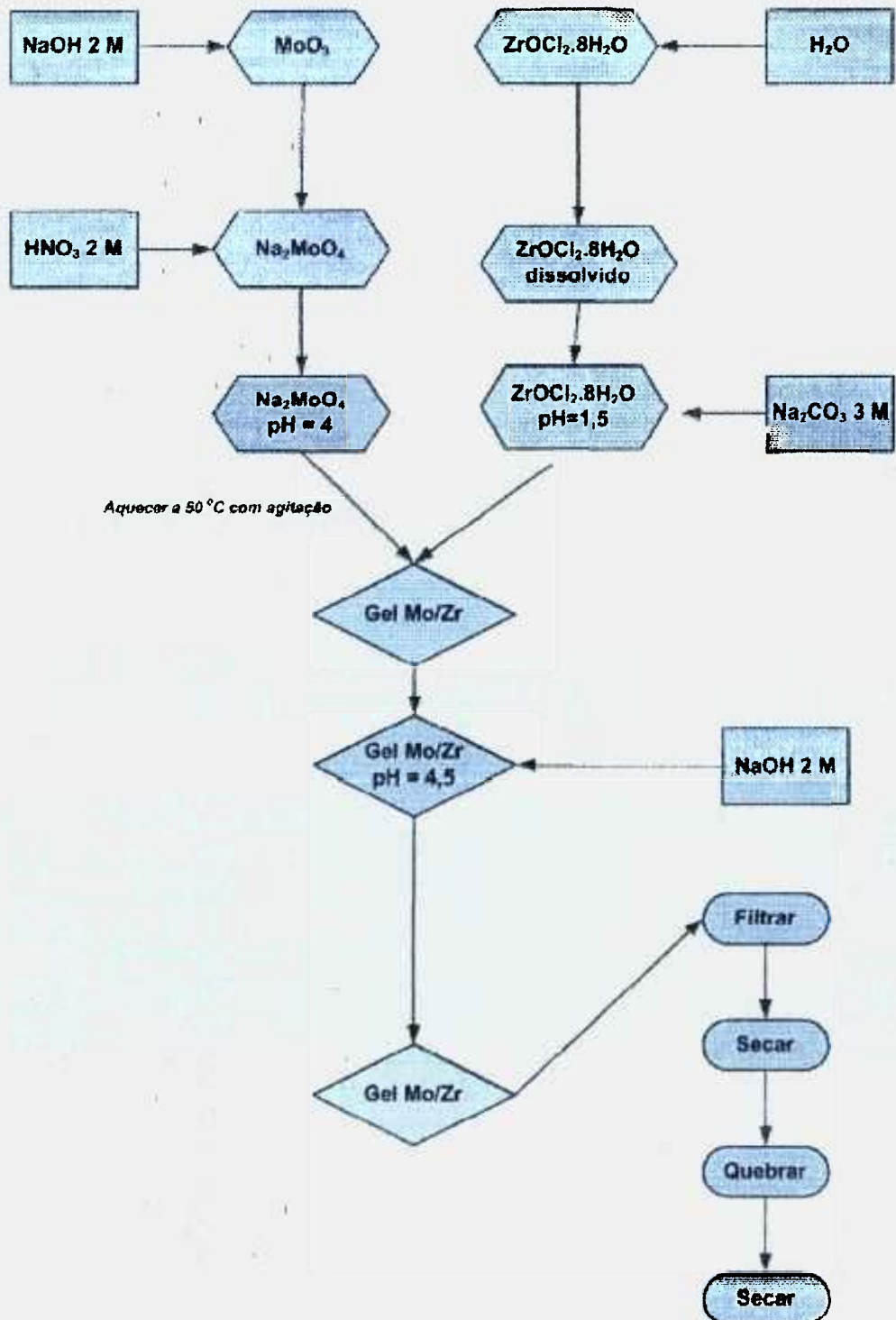


Figura 7 - Diagrama de preparação do gel de MoZr.

3.1.1.2 Gel de MoZr com Mo metálico

- ◇ Dissolver o Mo metálico com H_2O_2 30% e ajustar a pH 4,0 com NaOH 2M.
- ◇ Dissolver o $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ com H_2O destilada e elevar a pH $\geq 1,5$ com Na_2CO_3 3M.
- ◇ Aquecer a solução de Mo metálico a 50°C com agitação.
- ◇ Adicionar à solução de Mo metálico a solução de Zr;
- ◇ Ajustar o pH final a $4,5 \pm 0,2$ com NaOH 2M;
- ◇ Filtrar;
- ◇ Secar a quente;
- ◇ Quebrar com solução salina a frio;
- ◇ Secar a quente.

Na Figura 8 é apresentado um esquema das etapas para o preparo do gel de Mo metálico.

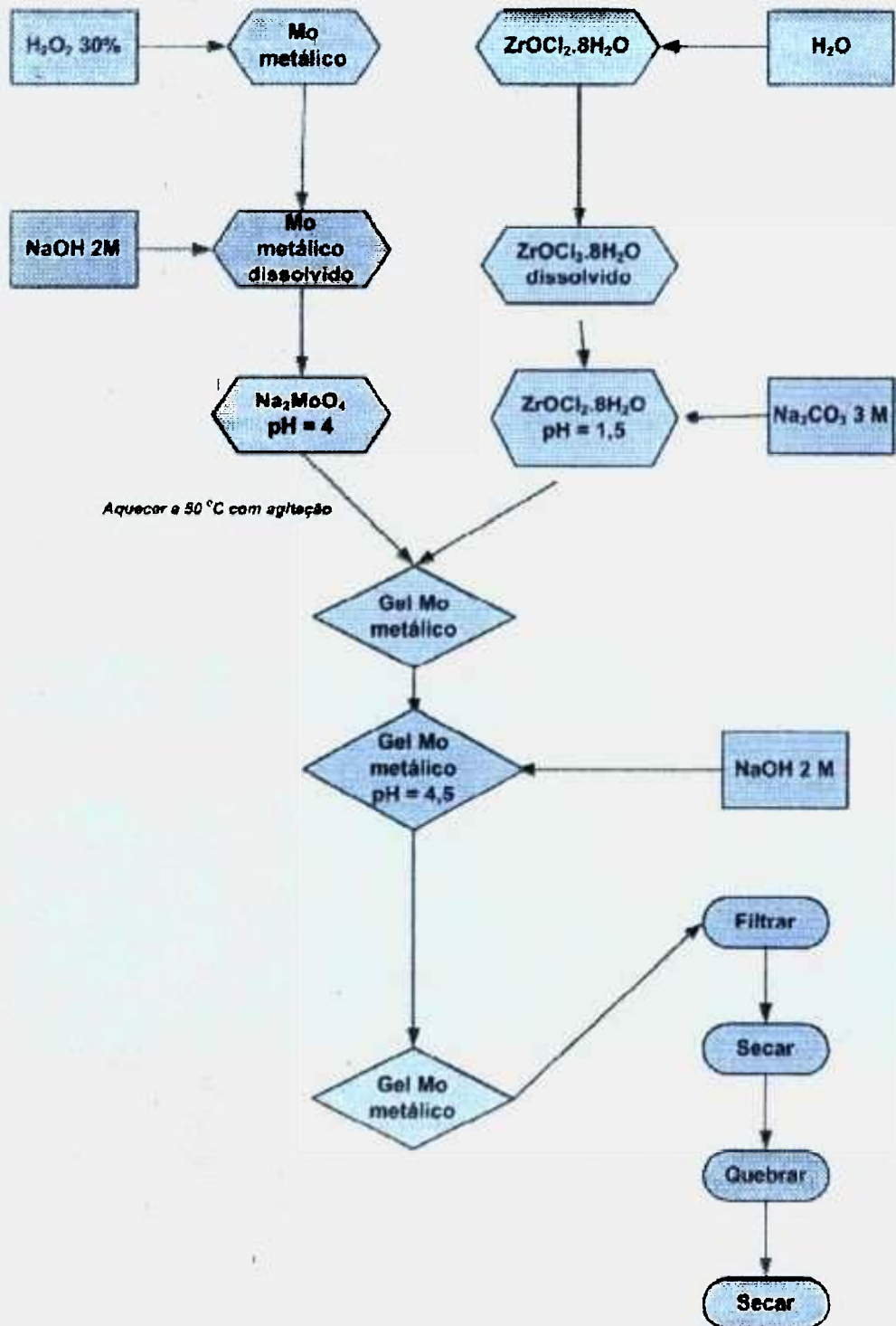


Figura 8 - Diagrama de preparação do gel de Mo metálico.

3.1.2 Descrição das etapas do preparo do gel de MoTi com MoO₃

- ◇ Dissolver o MoO₃ com NaOH 2M e ajustar para pH 4,0 com HNO₃ 2M;
- ◇ Dissolver o TiCl₃ com H₂O destilada e elevar para pH ≥ 1,5 com Na₂CO₃ 3M;
- ◇ Adicionar à solução de MoO₃ a solução de Ti;
- ◇ Aquecer a solução de Mo a 25 e 50°C com agitação;
- ◇ Ajustar o pH final a 4,5 ± 0,2 com NaOH 2M;
- ◇ Filtrar;
- ◇ Secar a quente;
- ◇ Quebrar com solução salina a frio;
- ◇ Secar a quente.

Na Figura 9 é apresentado um esquema das etapas para o preparo do gel de MoTi.

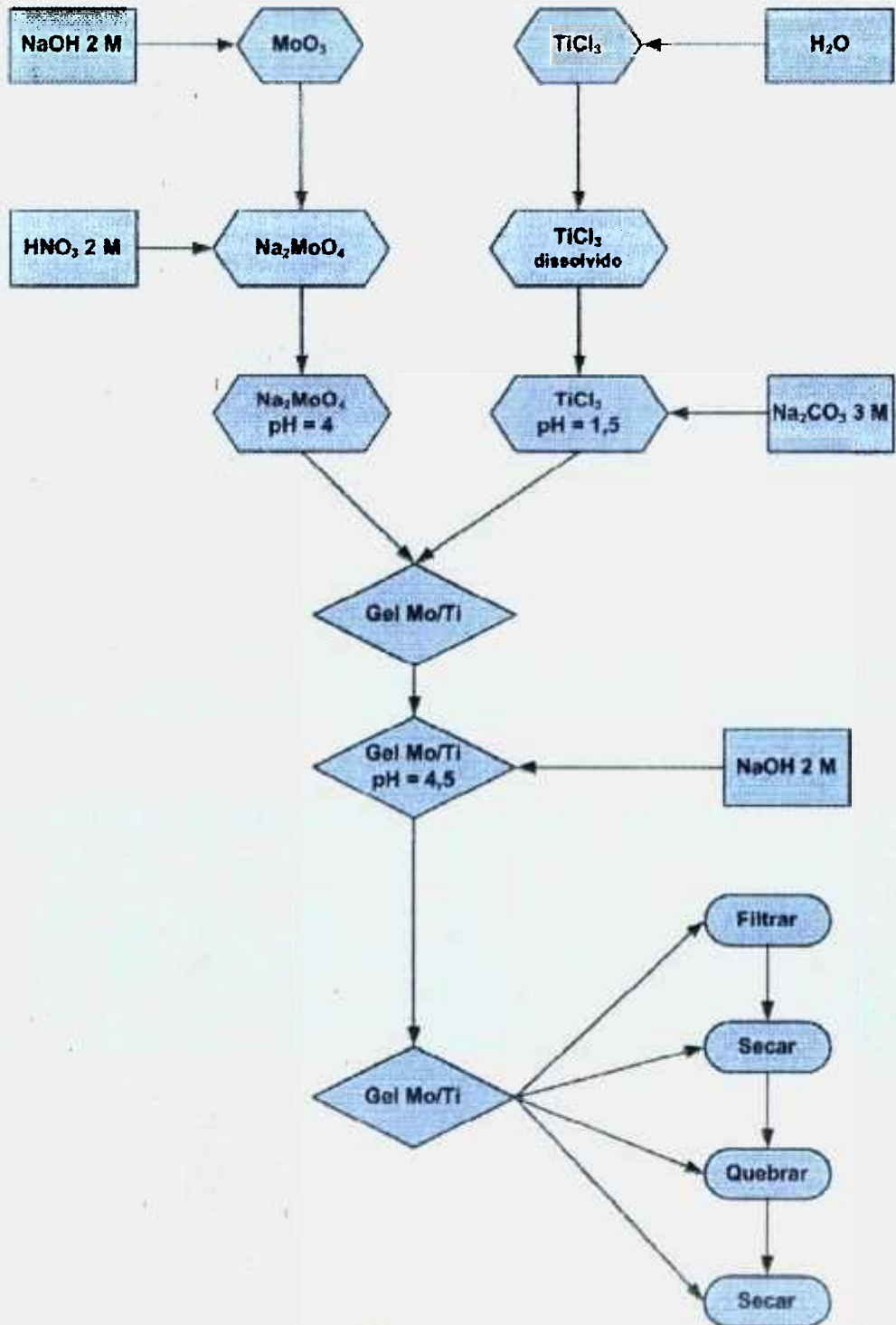


Figura 9 - Diagrama de preparação do gel de MoTi.

3.1.3 Descrição das etapas do preparo do gel de MoCe com MoO₃

- ◇ Dissolver o MoO₃ com NaOH 2M e ajustar para pH 4,0 com HNO₃ 2M;
- ◇ Dissolver o Ce(SO₄)₂ com H₂SO₄ 0,1M destilada e elevar para pH ≥ 1,5 com Na₂CO₃ 3M;
- ◇ Adicionar à solução de MoO₃ a solução de Ce;
- ◇ Aquecer a solução de Mo a 50°C com agitação;
- ◇ Ajustar o pH final a 4,5 ± 0,2 com NaOH 2M;
- ◇ Filtrar;
- ◇ Secar a quente;
- ◇ Quebrar com solução salina a frio;
- ◇ Secar a quente.

Na Figura 10 é apresentado um esquema das etapas para o preparo do gel de MoCe.

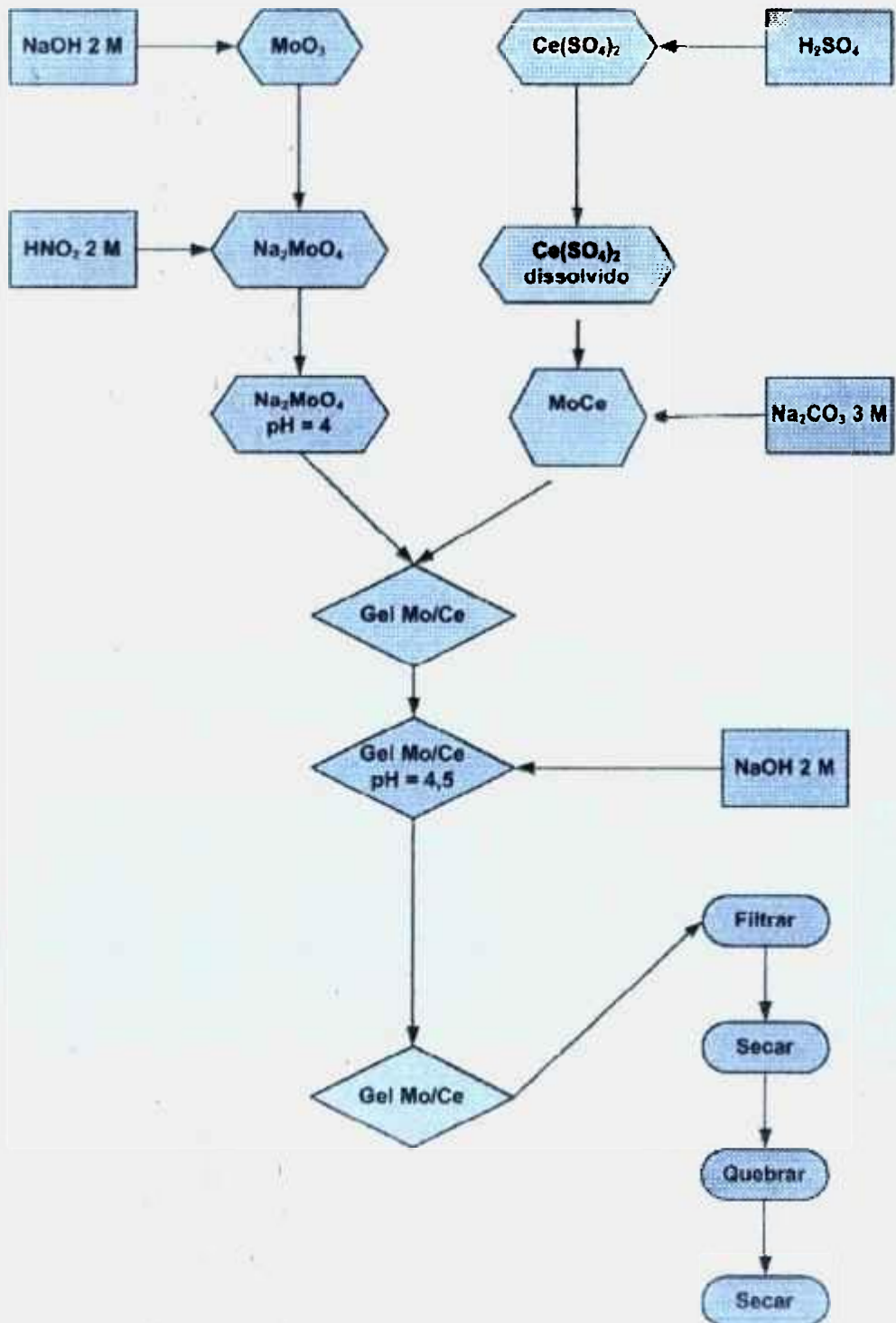


Figura 10 - Diagrama de preparação do gel de MoCe.

3.2 DETECTORES DE RADIAÇÃO GAMA

A escolha do tipo de detector aplicado depende da faixa de energia gama de interesse, da resolução e da eficiência requeridas. O detector deve ter material suficiente para absorver uma fração grande de energia de raios gamas.^[30]

Os tipos de detectores mais empregados são:

- ◆ Detectores a gás;
- ◆ Detectores de cintilação;
- ◆ Detectores semicondutores.

Os detectores a gás são utilizados para raios-X e raios gama de energia baixa. Estes incluem as câmaras de ionização, os contadores proporcionais e os contadores Geiger-Müller.^[30]

Os detectores de cintilação são utilizados conjuntamente com um tubo fotomultiplicador para converter a cintilação do pulso de luz em um pulso elétrico. Estes incluem os cintiladores de cristal sólido como CsI e o NaI, os plásticos e líquidos.^[30] São características deste tipo de detector a boa eficiência e baixa resolução.

Os detectores semicondutores são feitos de cristais simples de germânio ou silício muito puros. A boa resolução desses detectores é aplicada para medidas qualitativas e quantitativas de raios-X e raios gamas.^[30]

3.2.1 Calibrador de dose Capintec

O CRC - 10BC é um calibrador de radioisótopo que fornece um método de medida de atividade de amostras de radioisótopos muito rápida, precisa e conveniente. Quando uma amostra de um conhecido radioisótopo é colocada na câmara de ionização na forma de poço, a atividade da amostra é medida com precisão, conforme pode ser visto na Figura 11.



Figura 11 – Um exemplo de calibrador de dose.

Uma câmara de ionização consiste de dois ou mais eletrodos. Os eletrodos confinam um volume de gás e coletam a carga (íons) produzida pela radiação dentro do volume. As câmaras de ionização podem então ser utilizadas para medir campos de radiação se a relação entre o campo da radiação e a carga for conhecida.^[31]

A radiação entra na câmara através da parede e interage com o gás na câmara ou com a própria parede da câmara. Através, então, de uma série de interações com o gás ou as paredes, o fóton transfere sua energia para um ou mais elétrons. O elétron é desacelerado através de colisões com o gás argônio. As colisões arrancam os elétrons das moléculas, produzindo íons positivos. Esses íons movem-se em direção ao eletrodo negativo e o elétron em direção ao eletrodo positivo, desta forma, produzindo-se uma corrente.^[31] O circuito elétrico mede então a corrente ou a carga total produzida durante o período de interesse.

O número de íons produzidos na câmara é diretamente relacionado à energia depositada na câmara pela radiação.^[31]

3.2.2 Detector de Ge hiperpuro

Um semicondutor é um material que pode agir como um isolador ou um condutor. Em eletrônica, o termo "estado sólido" é frequentemente utilizado como semicondutor.

Os detectores semicondutores têm uma estrutura diodo P-I-N na qual a região intrínseca é criada pela depleção das cargas carregadas quando uma reversão é aplicada através do diodo. Quando fótons interagem dentro da região de depleção, cargas carregadas, como elétrons, são liberadas e removidas para seus respectivos eletrodos pelo campo elétrico. A carga resultante é integrada por pré-amplificador sensível à carga e convertida para um pulso de voltagem com uma amplitude proporcional à energia do fóton original. [31]

Uma vez que a camada de depleção é inversamente proporcional à concentração média de impurezas elétricas e que a eficiência de contagem é também dependente da pureza do material, volumes grandes de material muito puro são necessários para assegurar altas eficiências de contagem para altas energias de fótons.

No passado, era difícil a obtenção de cristais de Ge de alta pureza. Por isto, uma impureza tipo N, como Li, era adicionada ao Ge, por difusão, para aumentar o volume de depleção. Atualmente, não há mais necessidade de uso de detectores tipo Ge (Li).

O detector de Ge hiperpuro foi utilizado para análises qualitativas e quantitativas, conforme pode ser visto na Figura 12.



Figura 12 – O detector de Ge Hiperpuro modelo GX1518 da Canberra, acoplado a um sistema de aquisição e tratamento de dados via microcomputador contendo o programa GENIE - PC.

Para as análises qualitativas, foi feita a calibração de energia- γ com fontes calibradas de ^{60}Co , ^{137}Cs e ^{152}Eu .

Para as análises quantitativas, foi utilizada a Equação 1:

$$dps = \frac{cps}{a_{\gamma} \cdot \varepsilon} \quad [1]$$

Onde:

- ◇ dps = atividade de nuclídeos em desintegrações por segundo;
- ◇ cps = área do pico de interesse dividida pelo tempo de contagem, em segundo;
- ◇ a_{γ} = abundância gama do pico de energia de interesse;
- ◇ ε = eficiência do detector na energia gama de interesse;

Curvas de eficiência do detector de Ge foram feitas contando fontes calibradas de ^{152}Eu , ^{137}Cs e ^{60}Co em diversas geometrias em relação ao detector.

A Equação 1 foi utilizada para o cálculo da eficiência do detector ε na energia gama de interesse.

3.3 DETERMINAÇÃO DAS IMPUREZAS RADIONUCLÍDICAS

3.3.1 MoO_3

Recipientes de alumínio contendo MoO_3 de diferentes fabricantes (**ALDRICH CHEMICAL COMPANY** e **FLUKA CHEMIKA**) foram irradiados com o intuito de se medir a ativação de ^{99}Mo e de possíveis impurezas, determinando-se, assim, a pureza química dos óxidos.

O MoO_3 da Fluka tem 99,5 % de pureza e segundo o seu fabricante, os principais contaminantes são:

- ◇ Cl ($\leq 0,002\%$);

- ◇ NO_3 ($\leq 0,003\%$);
- ◇ PO_4 ($\leq 0,0005\%$);
- ◇ SiO_2 ($\leq 0,001\%$);
- ◇ SO_4 ($\leq 0,005\%$);
- ◇ Ca ($\leq 0,002\%$);
- ◇ Cd ($\leq 0,001\%$);
- ◇ Co ($\leq 0,002\%$);
- ◇ Cr ($\leq 0,0005\%$);
- ◇ Cu ($\leq 0,0005\%$);
- ◇ Fe ($\leq 0,002\%$);
- ◇ K ($\leq 0,005\%$);
- ◇ Mg ($\leq 0,0005\%$);
- ◇ Mn ($\leq 0,0005\%$);
- ◇ Na ($\leq 0,0005\%$);
- ◇ NH_4^+ ($\leq 0,002\%$);
- ◇ Ni ($\leq 0,002\%$);
- ◇ Pb ($\leq 0,002\%$);
- ◇ Zn ($\leq 0,002\%$).

O MoO_3 da Aldrich tem 99,5 % de pureza e segundo o seu fabricante, os principais contaminantes são:

- ◇ metais pesados ($\leq 0,005\%$);
- ◇ Cl^- ($\leq 0,002\%$);
- ◇ NH_4^+ ($\leq 0,002\%$);
- ◇ PO_4^{3-} (≤ 5 ppm);
- ◇ SO_4^{2-} ($\leq 0,02\%$).

3.3.2 Mo metálico

A amostra de Mo metálico foi irradiada no recipiente de alumínio. O Mo metálico foi adquirido da Aldrich com pureza de 99,0% e impurezas de W (300 ppm), Fe (50 ppm), Ta (16 ppm), Zr (7 ppm) e Ca (1 ppm).

3.3.3 Gel de MoZr

Recipientes de alumínio contendo o gel de MoZr foram irradiados para se medir a ativação de ^{99}Mo , das impurezas químicas e para a posterior comparação com a irradiação de MoO_3 e do Mo metálico.

3.3.4 Gel de MoTi

Recipientes de alumínio contendo o gel de MoTi foram irradiados para se medir a ativação de ^{99}Mo e das impurezas químicas.

3.3.5 Gel de MoCe

Recipientes de alumínio contendo o gel de MoCe foram irradiados para se medir a ativação de ^{99}Mo e das impurezas químicas.

3.4 DIFRAÇÃO DE RAIOS - X

Com esta técnica foi avaliada a estrutura do gel. A estrutura do gel para permitir o seu caráter de trocador iônico deve ser amorfa.

Se a estrutura for cristalina, isto conferirá uma maior rigidez e um menor caráter de troca iônica, diminuindo o rendimento de eluição do ^{99m}Tc .

As amostras analisadas foram de gel de MoZr preparado com MoO_3 e Mo metálico, do gel de MoTi e MoCe na forma pré-formado e pós-formado.

3.4.1 Histórico

Os raios X foram descobertos em 1895 por Roentgen na Universidade de Wurzburg na Alemanha. Embora sua natureza não fosse bem conhecida, devido à sua alta penetração, foram quase que imediatamente utilizados para estudar a

estrutura interna dos objetos opacos. Vários estudos da época permitiram concluir que os raios X:^[32, 33]

- Propagam-se em linhas retas;
- Têm ação sobre as emulsões fotográficas;
- Não são afetados por campos elétricos e magnéticos;
- Possuem velocidade de propagação característica;

Roentgen supôs que era algo diferente de todas as radiações conhecidas, chegando a sugerir que fossem ondas eletromagnéticas longitudinais.^[32,33, 34]

Em 1912 von Laue, utilizando a teoria eletromagnética da luz, previu teoricamente que os raios X podiam ser difratados pelos cristais. Dos experimentos de Roentgen, Laue sabia que o comprimento de onda dos raios X era da ordem de 10^{-8} cm. Logo, um cristal serviria como uma grade ideal para a difração de raios X. Experimentos foram realizados para detectar o fenômeno, e em 1912 Laue conseguiu obter o primeiro diagrama de difração, utilizando o sulfato de cobre.^[33, 34]

Os Bragg determinaram experimentalmente o reticulado cristalino do NaCl, KCl, KBr e KI por difração de raios X, possibilitando-se conhecer a estrutura cristalina de metais e detalhes do reticulado cristalino.

3.4.2 O Fenômeno da Difração de raios X

O espalhamento e a conseqüente difração de raios X é um processo que pode ser analisado em diferentes níveis. Esse espalhamento pode ser coerente ou incoerente. No espalhamento coerente, a onda espalhada tem direção definida, mesma fase e mesma energia em relação à onda incidente.

No incoerente, a onda espalhada não tem direção definida, ou seja, ela não mantém a fase nem a energia, é o denominado efeito Compton.^[33,34] A colisão é inelástica, e a energia referente à diferença entre a onda incidente e a onda espalhada traduz-se em ganho de temperatura.

Pela lei de Bragg, conhecida pela equação 2:

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad [2],$$

Onde:

$n = 1, 2, 3, 4$, diferentes níveis.

θ = ângulo formado entre os diferentes planos cristalinos.

d = espaçamento existente entre o conjunto de planos cristalinos.

Esta deve ser aplicada em nível atômico, pois só assim ela poderá novamente ser aplicada em planos cristalinos. A Figura 13 mostra um feixe monocromático de raios X, com comprimento de onda λ , incidindo em um ângulo θ em um conjunto de planos cristalinos com espaçamento d .

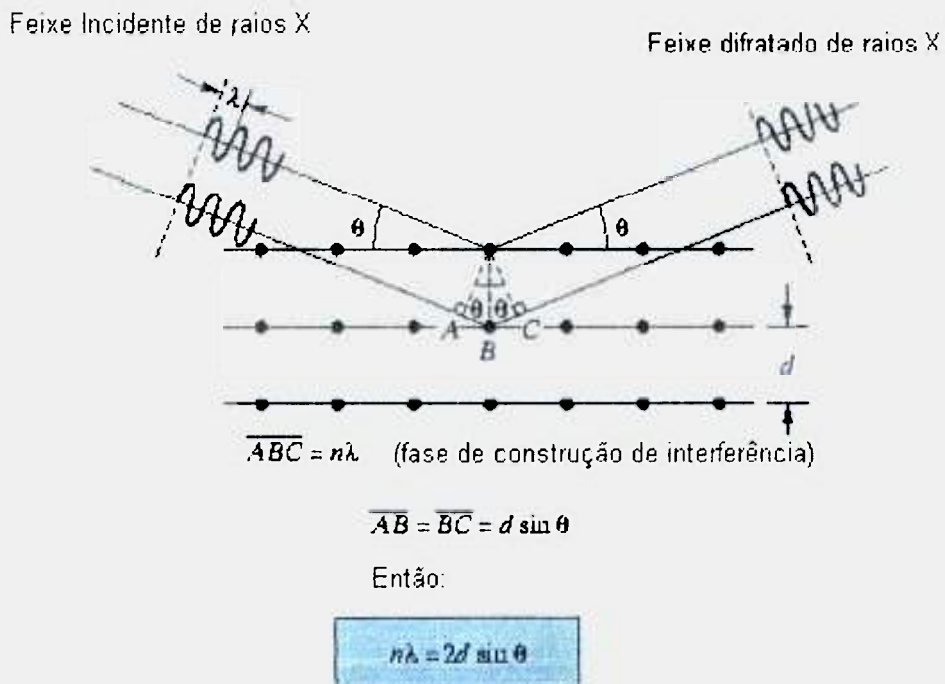


Figura 13 – Difração de raios X por um cristal e a interferência entre os raios em nível planar.

A formação desses picos de difração se deve justamente à lei de Bragg quando vista em nível de planos cristalinos. Pela figura 13, as linhas horizontais representam os planos cristalinos, e as linhas inclinadas representam os raios X incidentes no cristal. Quando a condição estabelecida na equação 2 é obedecida, há um pico de intensidade, responsável pelos pontos mais claros no padrão de Laue. Nesses pontos ocorre difração – interferência construtiva – que são determinadas pela geometria do reticulado, assim a lei de Bragg pode ser

satisfeita para um determinado plano de átomos e, outrossim, a interferência ser destrutiva e a difração não irá ocorrer.^[32,33]

A difração de raios X é usualmente empregada para análises de superfície, pois se pode atingir o substrato de forma simples e com grande penetração, além de ser um processo mais comum e mais barato para determinação do tamanho do grão. Conhecendo-se a composição química da amostra, pode-se prever possíveis fases presentes e comparar seus difratogramas-padrão com o difratograma obtido.

A determinação de características das fases identificadas permite verificar: parâmetros de rede, posição e taxa de ocupação dos elementos da amostra, orientação preferencial; tamanho do grão e presença de defeitos cristalinos podendo classificar as amostras em: sólido amorfo, semi-cristalino ou cristalino.^[34]

A Figura 14 mostra o equipamento do difratômetro utilizado para verificação das estruturas dos géis. Neste equipamento a amostra deve ter uma superfície plana, e no caso de pós deve-se utilizar um aglomerante amorfo, por exemplo, graxa de silicone, para verificar se o material apresenta-se como sólido amorfo ou semicristalino.



Figura 14 – Difratômetro de raios X localizado no departamento de Eng. Metalúrgica do IPEN/CNEN – SP.

Neste equipamento o feixe de raios X é gerado por uma fonte de Cu, passa por um colimador e incide na amostra, a qual está sobre um suporte, conforme mostra a Figura 15.

A amostra sofre movimento de rotação em torno de um eixo, perpendicular ao plano. O feixe difratado passa por dois outros colimadores e incide no detector, o qual está localizado em um suporte.

Os suportes são acoplados mecanicamente de modo que o movimento de 2 vezes graus do detector é acompanhado pela rotação sofrida pela amostra. Este acoplamento assegura que o ângulo de incidência e o de reflexão serão iguais à metade do ângulo de difração, estabelecido pela Lei de Bragg.

A área iluminada pelo feixe tem em geral um diâmetro de aproximadamente 9 mm. A espessura da amostra, determinada pela penetração do feixe, é muito pequena. O tempo de contagem é de 30 minutos ou mais, pois o equipamento é pouco sensível para elementos leves.

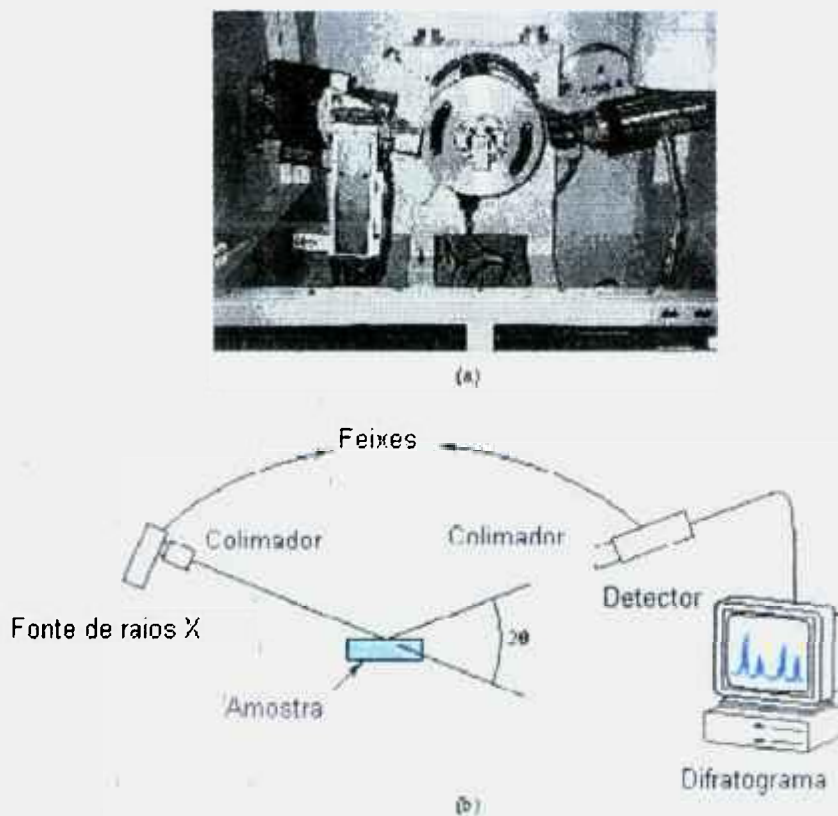


Figura 15 – (a) Difratômetro de raios X ; (b) Esquema da parte experimental e funcionamento do equipamento utilizado.

3.5 MEDIDAS REALIZADAS NO ESPECTRÔMETRO DE INFRAVERMELHO

Numa experiência de espectrometria de infravermelho costuma-se utilizar um equipamento que consta de uma fonte de luz branca, que contém todas as frequências com a qual se irradia a amostra. Somente os fótons com as energias que correspondem a frequências de vibração dos modos normais das moléculas da amostra serão absorvidos. Essas bandas de absorção que aparecem no espectro infravermelho de uma dada substância indicam quais são as várias frequências de vibração das moléculas em questão.

Os comprimentos de onda utilizados na região do infravermelho são da ordem de alguns micra ($1 \text{ micron} = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ cm}$), assim a região do infravermelho coberta pelos espectrômetros de IV é tipicamente de 200 a 4000 cm^{-1} .

O espectro de infravermelho pode ser registrado tanto na forma de transmitância, como de absorbância, sendo esta última a mais comumente utilizada para a finalidade de determinação quantitativa.

A frequência é determinada pelas massas dos átomos envolvidos na vibração e pela força da ligação química que os une. No caso da molécula de água as frequências vibracionais são altas, pois os átomos envolvidos são leves (H e O) e a ligação química entre os mesmos é forte. Pela razão da água ser considerada altamente polar, verifica-se que o seu momento dipolar durante o movimento vibracional forma uma enorme variação do momento de dipolo elétrico com a variação da distância O-H, ou seja, quanto maior for essa grandeza mais intensa será a respectiva banda de absorção no infravermelho.^[35]

No caso das amostras dos géis de MoZr, MoTi e MoCe verificou-se a presença de moléculas de água, ocasionando a presença de regiões de interferência, o que foi diminuído no momento de confecção das pastilhas de KBr, consistindo no achatamento da amostra numa pressão próxima a 1000 kg/cm^2 e expurgando-se o vapor de água normalmente presente na atmosfera com nitrogênio.

O nitrogênio como molécula N_2 é transparente ao infravermelho, não dando origem a banda de absorção.

O procedimento no preparo das pastilhas de brometo de potássio (KBr) consiste:

- ◆ Secagem a vácuo do KBr, durante 1 hora;
- ◆ Pesagem de cerca de 100 mg de KBr e cerca de 5 - 10 mg da amostra;
- ◆ No porta amostra, retiram-se as bolhas de ar da pastilha e do sistema com o auxílio de uma bomba de vácuo, durante 1 hora.
- ◆ Em seguida, essa pastilha sofre uma pressão de cerca de 700 – 1050 kg/cm², durante 40 minutos.

O procedimento encerra-se se colocando as pastilhas prontas em suportes protegidos da umidade do ar, conforme pode ser visto na Figura 16.

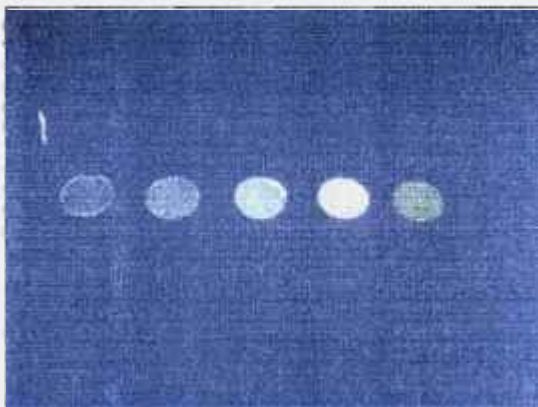


Figura 16 – Diversos tipos de pastilhas obtidos, da esquerda para a direita da melhor para a pior.

Nota-se que quanto mais opaca a pastilha considera-se a existência de bolhas de ar e umidade.

O equipamento utilizado foi um espectrômetro modelo FTIR – 8201 PC da Shimadzu, conforme mostra a Figura 17, equipamento de transformada de Fourier (FTIR), que aproveita melhor a energia da fonte possibilitando obter-se um espectro em um tempo muito menor. Isso é possível porque num equipamento FTIR não se tem fendas e a todo o tempo todas as frequências chegam à amostra.^[35]

A radiação ao atravessar o divisor de feixe é 50% transmitida e 50% refletida. Após atingir os espelhos e atravessar novamente o separador de feixe há a recombinação da radiação que então atinge o detector.

Essa recombinação produz um fenômeno chamado de interferência que depende da diferença de caminho ótico percorrido pelos dois feixes recombinantes.^[35]

Ao colocar-se uma amostra no caminho ótico, várias frequências serão subtraídas e os interferogramas sem amostra e com amostra serão diferentes.

A operação de transformada de Fourier recupera então a informação das frequências subtraídas gerando assim o espectro de absorção.



Figura 17 – Espectrômetro de infravermelho modelo FTIR – 8201 PC da Shimadzu, utilizado na obtenção dos espectros dos géis.

3.5.1 Análise do gel de MoZr

Foram preparadas as pastilhas com o gel de MoZr preparado com MoO_3 e realizada as suas análises.

3.5.2 Análise do gel de MoTi

Foram preparadas as pastilhas com o gel de MoTi preparado a 25 e 50°C e realizada as suas análises.

3.5.3 Análise do gel de MoCe

Foram preparadas as pastilhas com o gel de MoCe preparado a 50°C e realizada as suas análises.

3.6 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CÁTIONS

A quantificação de molibdênio (Mo), titânio (Ti) e zircônio (Zr) foi realizada por Espectrometria de Ultra Violeta-Visível e para o cério (Ce) foi realizada análise por ativação neutrônica.

Para o gel seco dissolveu-se 0,2 g do gel com uma mistura de ácidos inorgânicos (HCl ou HNO₃), transferiu-se para um balão volumétrico de 100 mL e ajustou-se o volume com H₂O destilada. Tomou-se 1 mL para a análise.

3.6.1 Desenvolvimentos estabelecidos para os géis

Desenvolvimento de método para determinação de molibdênio por UV-VIS

As amostras foram preparadas colocando-se o volume adequado da solução contendo Mo em um balão volumétrico, adicionando-se solução ácido sulfúrico (H₂SO₄), solução de tiocianato de potássio (KSCN) e solução de ácido ascórbico (C₆H₈O₆). Ajustou-se o volume com água destilada e decorrido o tempo necessário para estabilização do complexo, mediu-se a absorbância em 410 nm.

Com as medidas de absorbância e a equação da curva de calibração obtida, determinaram-se as concentrações de Mo em cada uma das amostras para o gel de MoZr.

Desenvolvimento de método para determinação de titânio por UV-VIS

As amostras foram preparadas colocando-se o volume adequado da solução contendo Ti em um balão volumétrico, adicionando-se solução ácido sulfosalicílico e a solução de cupferron. Ajustou-se o volume com água destilada e

decorrido o tempo necessário para estabilização do complexo, mediu-se a absorvância em 370 nm.

O gel foi dissolvido em meio ácido concentrado e foram realizadas as diluições necessárias.

Com as medidas de absorvância e a equação da curva de calibração obtida, determinaram-se as concentrações de Ti em cada uma das amostras para o gel de MoTi.

Desenvolvimento de método para determinação de zircônio por UV-VIS

Em solução de H_2SO_4 0,15-0,25N, o "xylenol orange" reage com os íons de zircônio para formar um complexo de coloração vermelha na proporção molar de 1:1.

A absorção máxima de luz do complexo se dá na região de 535 nm. A lei de Beer é obedecida para valores de 5-70 μ g de Zr em 50ml de solução.

A constante de estabilidade do complexo, calculada a partir de dados espectrofotométricos, é $4,0 \times 10^7$. Os íons F^- , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , citratos e tartaratos interferem na formação do complexo do Zr com o reagente, é recomendado que se use ácido ascórbico para redução do Fe^{3+} para evitar a interferência deste.

O Bi^{3+} deve ser mascarado por uma solução de NaCl.

As análises das amostras e os cálculos de rendimento foram feitos conforme procedimento para determinação de Mo por este método.

Desenvolvimento de método para determinação de cério por Análise por ativação neutrônica

Foi realizada a determinação quantitativa de Ce por este método. Amostras de 50 mg de lotes do gel foram tomadas para análise. As amostras foram irradiadas por 15 minutos, no reator IEA-R1m do IPEN, juntamente com 10 mg de $Ce(SO_4)_2 \cdot 4H_2O$, como padrão. As amostras e padrão foram medidos no detector de germânio hiperpuro.

3.7 PREPARO DOS GERADORES DE ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ E AVALIAÇÃO DE SEU DESEMPENHO.

Os geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ foram preparados usando-se colunas de vidro similares às do gerador de ^{99}Mo de fissão, o qual contém uma placa de vidro porosa.

Inicialmente, foi colocado 1,0 g de alumina Al_2O_3 (para retenção de Mo e ajuste de pH) e, depois, cerca de 3 a 6 g do gel de MoZr, ou de MoTi ou de MoCe na forma pré-formado e pós-formado, conforme pode ser mostrado na figura 18.

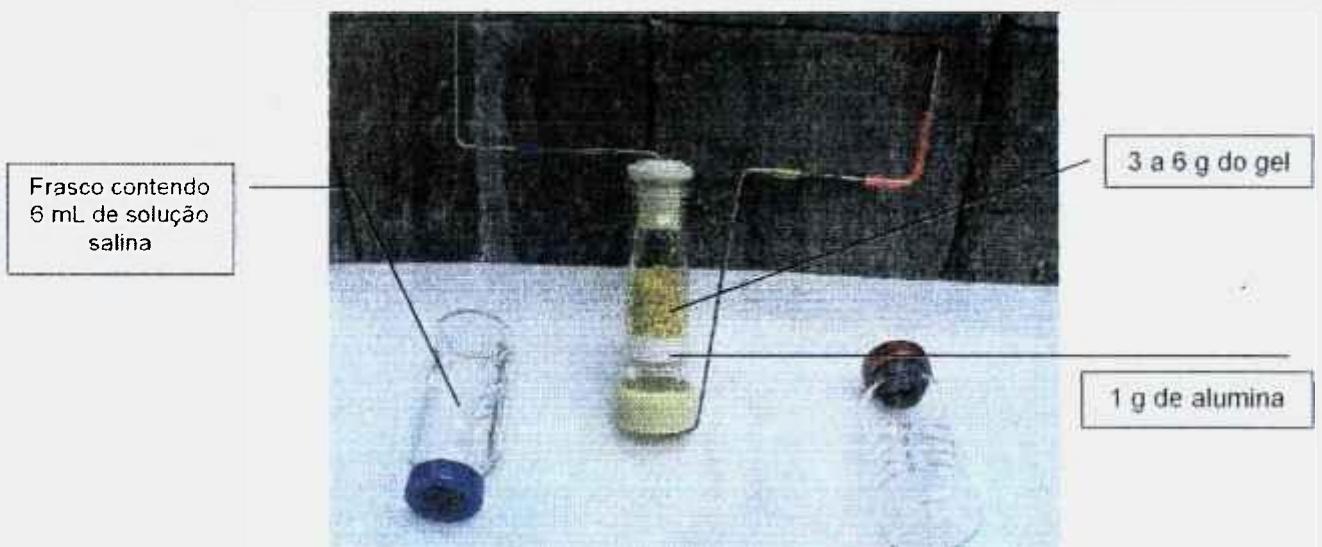


Figura 18 – Coluna de vidro utilizada para o preparo dos geradores ^{99}Mo – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ contendo o gel de MoTi preparado na forma pós-formado.

Após o crescimento do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, a eluição foi realizada com frascos contendo solução salina. O eluído contendo o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ foi recolhido em frascos previamente evacuados. Os eluídos foram submetidos à medida da atividade total de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e ^{99}Mo no calibrador de dose e à espectroscopia- γ . Com estes dados, foram construídas as curvas de eluição dos geradores.

Foram calculadas as eficiências de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, que relaciona a quantidade teórica de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ presente no gerador, calculada a partir da quantidade de ^{99}Mo , e a quantidade eluída de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, e também foi realizada a determinação do pH, cujo valor esperado para os eluídos é entre 5 e 6.

Os eluídos foram submetidos a espectroscopia - γ para a avaliação da pureza radionuclídica.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Preparo dos géis

4.1.1 Gel de MoZr

4.1.1.1 Gel de MoZr com MoO₃

De acordo com o procedimento experimental apresentado no item 3.1.1.1, foram preparados géis de MoZr com MoO₃ na sua forma pré-formado e pós-formado com as características descritas na Tabela 2.

TABELA 2 – Características dos Géis de MoZr preparados com MoO₃.

Relação entre as massas de Mo/Zr	NaOH (mol/L)	Temperatura de reação (°C)	pH final
0,40	2	50	4,50

4.1.1.2 Gel de MoZr com Mo metálico

De acordo com o procedimento experimental apresentado no item 3.1.1.2, foi preparada uma única amostra do gel de MoZr com Mo metálico com as características descritas na Tabela 3.

TABELA 3 - Características dos Géis de MoZr preparados com Mo metálico.

Relação entre as massas de Mo/Zr	NaOH (mol/L)	Temperatura de reação (°C)	pH final
0,4	2	50	4,50

4.1.2 Gel de MoTi com MoO₃

De acordo com o procedimento experimental apresentado no item 3.1.2, foram preparados géis de MoTi com MoO₃ na forma pré-formado e pós-formado com as características descritas na Tabela 4.

TABELA 4 - Características dos Géis de MoTi preparados com MoO₃.

Relação entre as massas de Mo/Ti	NaOH (mol/L)	Temperatura de reação (°C)	pH final
1,80	2	25	4,50
1,80	2	50	3,50

O gel de MoTi foi preparado a partir de TiO₂ e TiCl₃. Para o TiO₂ foi necessária uma dissolução mais complexa, envolvendo H₂SO₄ concentrado, (NH₄)SO₄ e aquecimento.

No final da dissolução, a solução de Ti estava em pH extremamente ácido (pH=0), necessitando de cerca de 200 mL de NaOH 4M para ajuste de pH.

Para o TiCl₃, foi necessário apenas uma diluição com H₂O e acerto de pH (pH_{inicial} = 0,9) com Na₂CO₃ 3M.

Portanto, a solução inicial de Ti foi mais concentrada quando se usou o TiCl₃ em comparação com o TiO₂.

Foi preparado apenas um lote partindo do TiO₂ e sete partindo do TiCl₃, sendo estes distribuídos em: 3 lotes a 25°C e 4 lotes a 50°C.

Todos os experimentos foram realizados com 6 g de MoO₃. A massa final do gel em cada lote pode ser observada na Tabela 5.

TABELA 5- Massa final de lotes de gel de MoTi preparados com TiO₂ e TiCl₃.

Lote	Composto de Ti	Temperatura de reação	Massa final (g)	Média
1	TiCl ₃	25	16,05	
2	TiCl ₃	25	14,23	14,82
3	TiCl ₃	25	14,18	
4	TiCl ₃	50	10,96	
5	TiCl ₃	50	12,10	12,20
6	TiCl ₃	50	13,53	
7	TiCl ₃	50	----	----
8	TiO ₂	50	----	----

Para um dos experimentos com TiCl_3 (lote 7) e para o experimento com TiO_2 (lote 8), as massas finais não foram analisadas. Seguindo a mesma fórmula sugerida pelos chineses para o MoZr, têm-se que a fórmula estequiométrica do gel de MoTi seria $\text{MoTiNa}_2\text{O}_6$. Baseando-se nesta fórmula, o balanço de massa seria + 20,0 % para 25 °C e + 2,3 % para 50 °C.

Os resultados sugerem que o gel preparado a 50 °C está mais próximo da formulação teórica do gel.

As dificuldades maiores foram na dissolução do TiO_2 , optando-se no uso de TiCl_3 para o preparo do gel.

4.1.3 Gel de MoCe com MoO_3

De acordo com o procedimento experimental apresentado no item 3.1.3, foram preparados géis de MoCe com MoO_3 na forma pré-formado e pós-formado com as características descritas na Tabela 6.

TABELA 6 - Características dos Géis de MoCe preparados com MoO_3 .

Relação entre as massas de Mo/Ce	NaOH (mol/L)	Temperatura de reação (°C)	pH final
0,21	4	50	4,50

A Figura 19 mostra os tipos de géis descritos nos itens anteriores.



Figura 19 – Alguns exemplos de lotes dos géis preparados durante o desenvolvimento do trabalho.

4.2 Calibração do detector de Ge hiperpuro

Conforme já mencionado no item 3.2, o estudo realizado na calibração do detector de Ge hiperpuro resultou na curva de calibração mostrada na Figura 20.

De acordo com o procedimento experimental apresentado neste item foi possível determinar as equações para os diversos níveis do detector, conforme a Tabela 7.

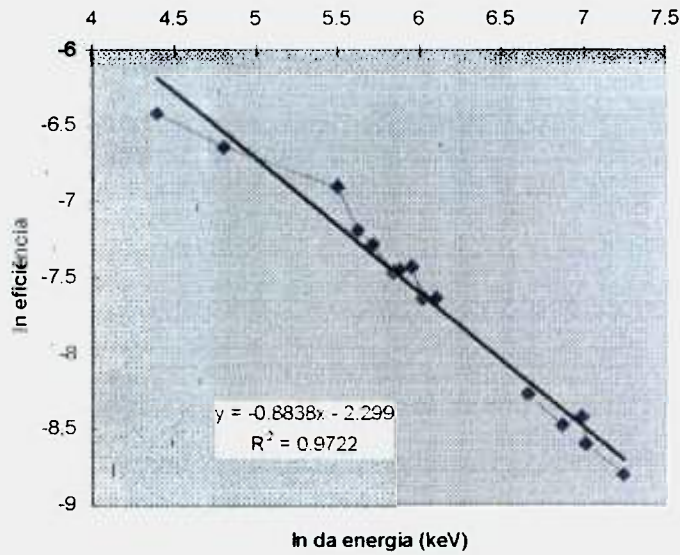


Figura 20 - Curva de Calibração do Detector de Germânio Hiperpuro .

TABELA 7 – Equações para determinação da eficiência (ϵ) do detector de Ge Hiperpuro em diversos níveis.

Níveis de Detecção	Equações
1	$\ln(\epsilon) = 3,2121 - 1,0365 \cdot \ln(E)$
2	$\ln(\epsilon) = (0,1200 \pm 0,1300) - (0,8870 \pm 0,0180) \cdot \ln(E)$
3	$\ln(\epsilon) = -(0,4100 \pm 0,1400) - (0,9250 \pm 0,0200) \cdot \ln(E)$
4	$\ln(\epsilon) = -(1,1500 \pm 0,2400) - (0,9000 \pm 0,0300) \cdot \ln(E)$
5	$\ln(\epsilon) = -(0,9800 \pm 0,0190) - (1,0130 \pm 0,0290) \cdot \ln(E)$
6	$\ln(\epsilon) = -(1,8400 \pm 0,1200) - (0,9320 \pm 0,0190) \cdot \ln(E)$

ϵ = eficiência

E = energia em keV

4.3 Determinação das Impurezas Radionuclídicas

4.3.1 MoO₃

De acordo com o procedimento descrito no item 3.3.1, a Tabela 8 mostra os dados obtidos na espectroscopia- γ de amostras dos alvos de MoO₃ irradiados. As impurezas radionuclídicas detectadas nas amostras do MoO₃ **ALDRICH** irradiado foram: ¹²⁴Sb, ¹²²Sb, ^{92m}Nb e ⁹⁵Nb; o MoO₃ **FLUKA** irradiado apresentou somente as impurezas de ^{92m}Nb e ⁹⁵Nb em uma proporção menor.

TABELA 8 - Comparação dos alvos de MoO₃ irradiados.

MoO ₃ - Aldrich				
E γ (keV)	Isótopo	t _{1/2}	Reação	μ Ci/mCi ⁹⁹ Mo
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n, γ) ⁹⁹ Mo	---
603	¹²⁴ Sb	60,2 h	¹²³ Sb(n, γ) ¹²⁴ Sb	0,56
1691	¹²² Sb	2,7 d	¹²¹ Sb(n, γ) ¹²² Sb	2,36
934	^{92m} Nb	10,16 d	⁹² Mo(n,p) ^{92m} Nb	16,13
766	⁹⁵ Nb	34,97 d	⁹⁴ Zr(n, γ) ⁹⁵ Zr $\xrightarrow{\beta^-}$ ⁹⁵ Nb	2,90
MoO ₃ - Fluka				
E γ (keV)	Isótopo	t _{1/2}	Reação	μ Ci/mCi ⁹⁹ Mo
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n, γ) ⁹⁹ Mo	---
934	^{92m} Nb	10,16 d	⁹² Mo(n,p) ^{92m} Nb	16,26
767	⁹⁵ Nb	34,97 d	⁹⁴ Zr(n, γ) ⁹⁵ Zr $\xrightarrow{\beta^-}$ ⁹⁵ Nb	0,31

Em relação aos alvos de MoO₃, estimou-se a relação de atividade das impurezas em relação à atividade de ⁹⁹Mo.

Os resultados mostram claramente que o alvo MoO₃ **FLUKA**, além de não apresentar impurezas de Sb, também apresenta uma relação menor entre as atividades, mostrando-se mais puro quimicamente para uso no preparo do gel. Assim, nos demais experimentos, utilizou-se esse alvo de MoO₃.

Uma análise interessante é a ausência de contaminantes provenientes de todas as impurezas químicas certificadas pelo fabricante.

Isto é devido ao fato de que alguns radioisótopos têm meia-vida curta, outros têm radiação gama com energias próximas às de ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$, que têm atividade muito alta, elevando a linha de base do espectro.

Ao passo que, algumas impurezas presentes não constam do certificado como Sb e Zr.

4.3.2 Mo metálico

Como já mencionado no procedimento experimental no item 3.3.2, a Tabela 9 mostra o resultado da ativação do Mo metálico, que mostra apenas a impureza do $^{92\text{m}}\text{Nb}$, também proveniente da ativação do Mo.

Os produtos da ativação das impurezas químicas não estão presentes devido ao tempo curto de irradiação e a predominante presença de ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

TABELA 9 - Alvo de Mo metálico.

Mo metálico				
E_{γ} (keV)	Isótopo	$t_{1/2}$	Reação	mCi/mCi ^{99}Mo
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	---
934	$^{92\text{m}}\text{Nb}$	10,16 d	$^{92}\text{Mo}(n,p)^{92\text{m}}\text{Nb}$	$1,27 \times 10^{-3}$

4.3.3 Gel de MoZr com MoO_3

Os resultados da análise do gel irradiado estão relacionados na Tabela 10. A impureza de ^{181}Hf é proveniente da ativação do Hf, que está presente no ZrOCl_2 comercial.

TABELA 10 - Impurezas detectadas no gel pré-formado irradiado.

MoZr				
E_{γ} (keV)	Isótopo	$t_{1/2}$	Reação	$\mu\text{Ci}/\text{mCi } ^{99}\text{Mo}$
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	---
757	^{95}Zr	64 h	$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$	0,27
482	^{181}Hf	42,5 h	$^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$	1,58
141	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6 h	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99\text{m}}\text{Tc}$	---

4.3.4 Gel de MoTi

Os resultados da análise do gel de MoTi irradiado estão relacionados na Tabela 11.

TABELA 11 - Impurezas detectadas no gel pré-formado irradiado.

E_{γ} (keV)	Isótopo	$t_{1/2}$	Reação	$\mu\text{Ci/mCi } ^{99}\text{Mo}$
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	---
141	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6 h	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99\text{m}}\text{Tc}$	---

Os únicos radionuclídeos identificados foram ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$, isto porque a ativação do Ti produz radioisótopos de meia-vida curta: ^{51}Ti (5,8 min) e ^{52}Ti (1,7 min). Provavelmente o TiCl_3 não contém contaminantes químicos que possam ser carregados no preparo do gel e posteriormente ativados pela irradiação. Esta é uma vantagem sobre o gel de MoZr.

4.3.5 Gel de MoCe

Os resultados da análise do gel de MoCe irradiado estão relacionados na Tabela 12. A impureza de ^{139}Ce é proveniente da ativação do Ce, que está presente no $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ comercial.

TABELA 12 - Impurezas detectadas no gel pré-formado irradiado.

E_{γ} (keV)	Isótopo	$t_{1/2}$	Reação	$\mu\text{Ci/mCi } ^{99}\text{Mo}$
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	---
141	$^{99\text{m}}\text{Tc}$	6 h	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99\text{m}}\text{Tc}$	---
166	^{139}Ce	140 d	$^{138}\text{Ce}(n,\gamma)^{139}\text{Ce}$	3,40

Os principais radioisótopos produzidos via reação (n, γ) na irradiação de uma alvo de MoCe são: ^{99}Mo e seus filhos $^{99\text{m}}\text{Tc}$, $^{137\text{m}}\text{Ce}$ (39 h), ^{139}Ce (140 d), ^{141}Ce (32,5 d), ^{143}Ce (33 h) e seu filho ^{143}Pr (13,8 d) [13]. O filho do ^{143}Ce é um emissor β^- e não pode ser identificado.

Os únicos radionuclídeos identificados foram ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e ^{139}Ce , isto porque a ativação do Ce produz radioisótopos de meia-vida curta: ^{143}Ce (33 h) e $^{137\text{m}}\text{Ce}$ (39 h). Provavelmente o $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ não contém contaminantes químicos que possam ser carregados no preparo do gel e posteriormente ativados pela irradiação. Esta é uma vantagem sobre o gel de MoZr que apresenta uma quantidade maior de impurezas, e se comparado com o gel de MoTi apresenta um pior desempenho.

4.4 Difração de Raios-X

As Figuras 21, 22, 23, 24 e 25 mostram a difração de raios-X dos géis de MoZr (MoO_3), MoZr (metálico), MoTi preparado a 50°C relação Mo/Ti=1,8 e concentração de NaOH= 2M; MoTi preparado a 25°C relação Mo/Ti=1,8 e concentração de NaOH= 2M e 2 preparações de MoCe preparados a 50°C e concentração de NaOH= 2M, respectivamente. Todos esses géis foram preparados na forma de gel pré-formado e pós-formado.

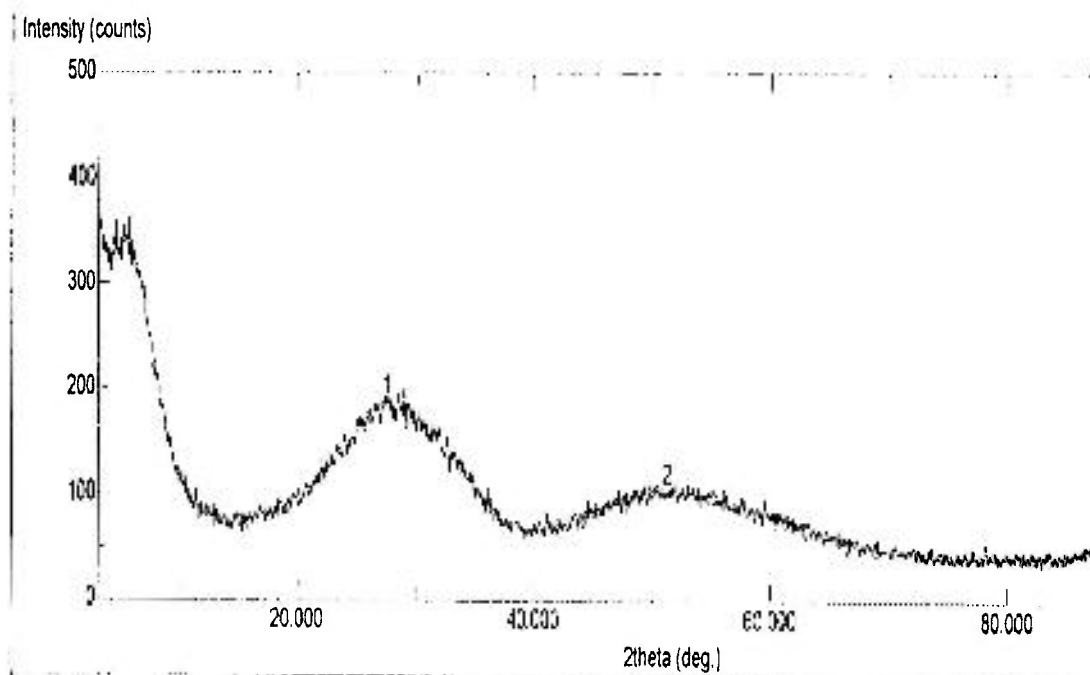


Figura 21. Espectro de difração de raios-X do gel de MoZr preparado com MoO_3 .

A Figura 21 mostra um difratograma característico como amorfo o que confere uma estrutura cristalina de caráter de troca-iônica o que resultou em um gerador de perfil de rendimento melhor se comparado com os demais.

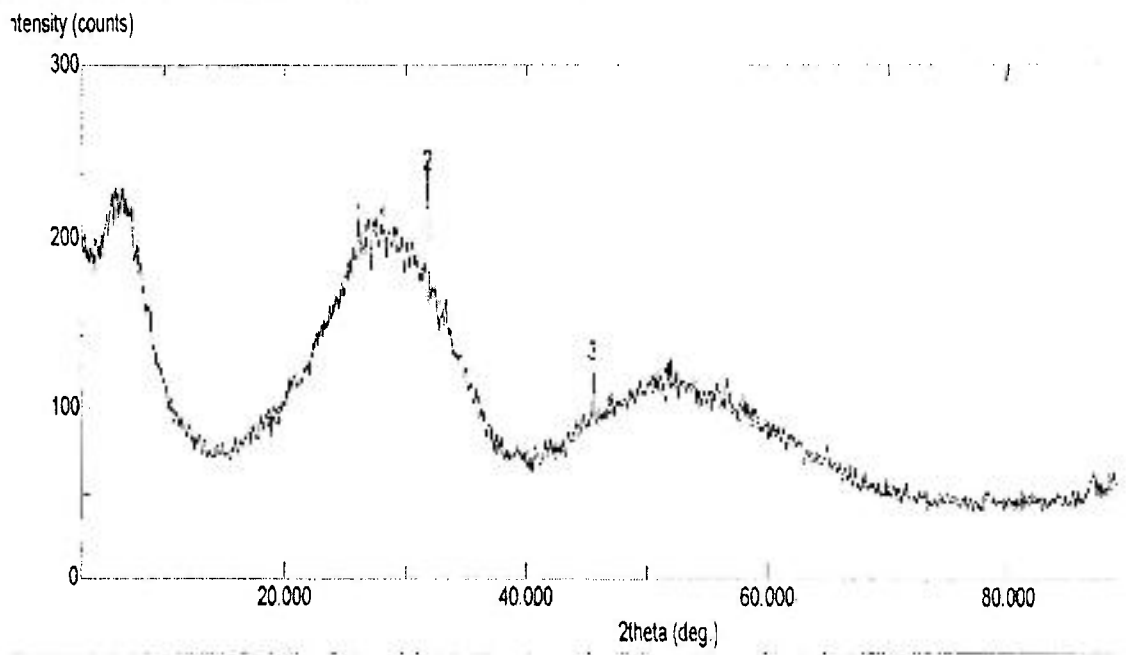


Figura 22. Espectro de difração de raios-X do gel de MoZr preparado com Mo metálico.

A Figura 22 mostra um difratograma característico como cristalino o que confere uma estrutura cristalina rígida e de caráter de troca-iônica inferior o que resultou em um gerador de perfil de rendimento pior se comparado com os demais.

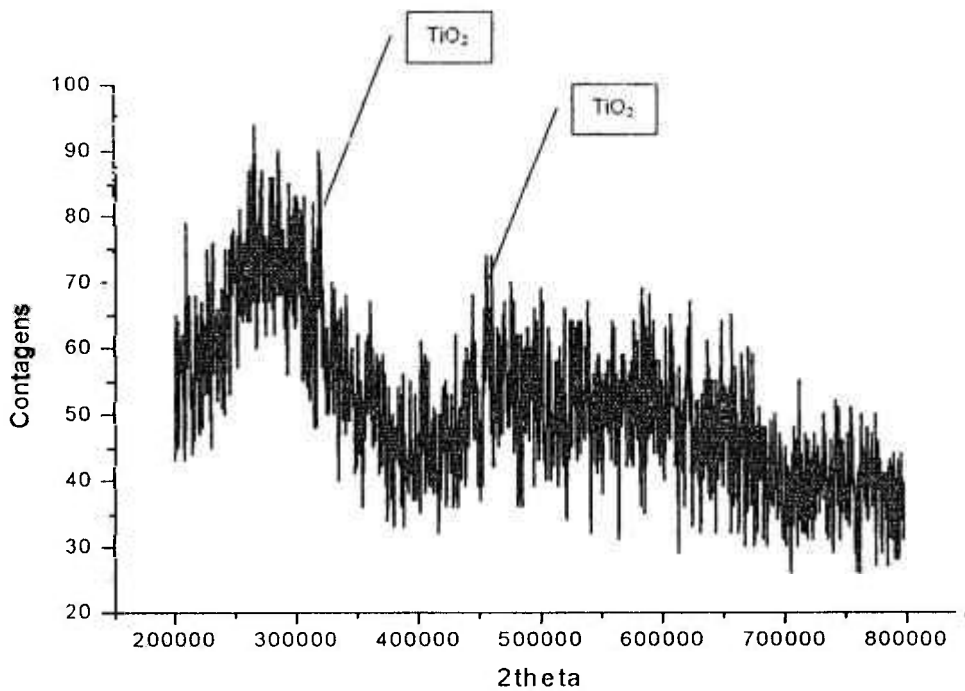


Figura 23. Espectro de difração de raios-X do gel de MoTi preparado a 25°C.

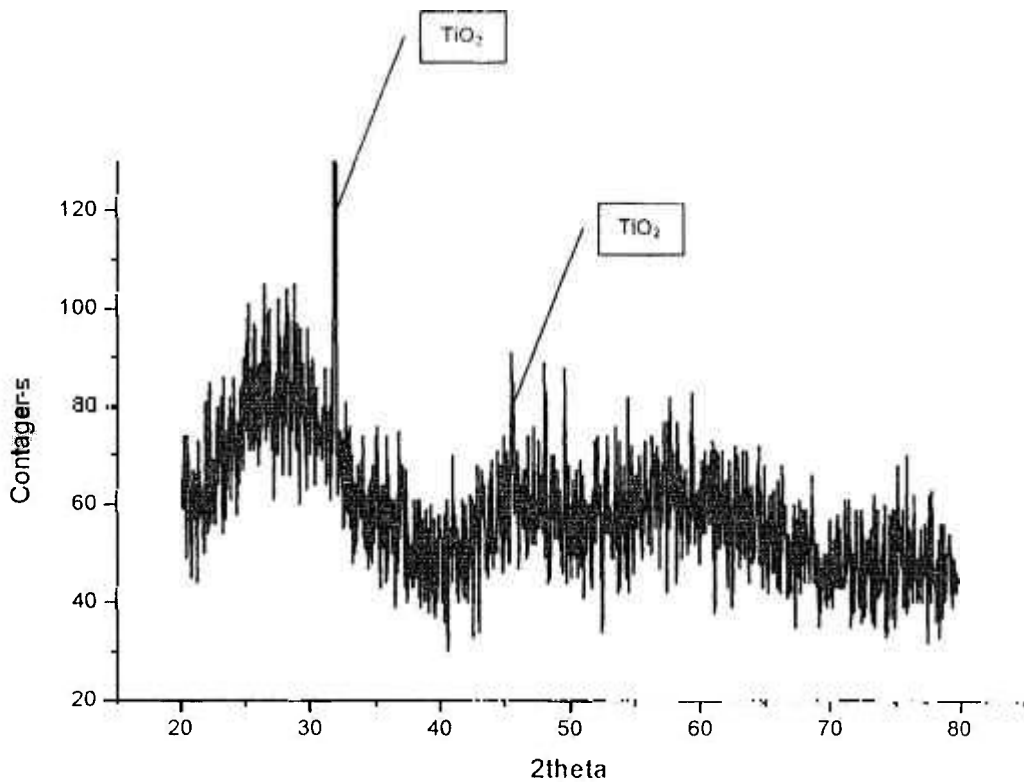


Figura 24. Espectro de difração de raios-X do gel de MoTi preparado a 50°C.

Nas Figuras 23 e 24 os difratogramas apresentam uma estrutura semicristalina, com uma estrutura cristalina local do titânio (TiO_2) que forma no gel proveniente em $0,32 \text{ \AA}$ e $0,45 \text{ \AA}$. Quando o gel de MoTi é preparado a $50 \text{ }^\circ\text{C}$ apresenta contagens maiores do pico de TiO_2 , o que explica um perfil de eluição pior se comparado com o gel de MoTi preparado a $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

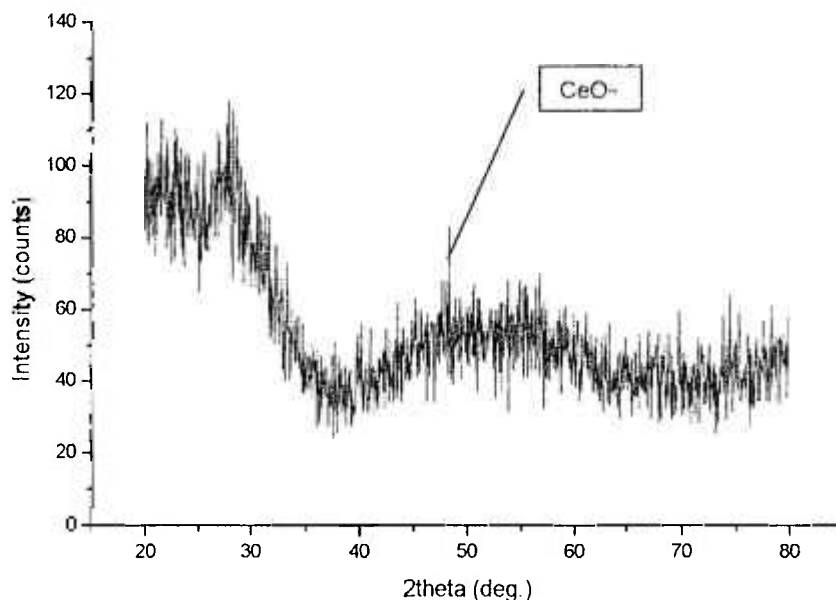


Figura 25. Espectro de difração de raios-X do gel de MoCe preparado a 50°C .

Pelos espectros obtidos nota-se que o menor grau de cristalinidade apresenta-se no gel de MoZr, devido a menor quantidade de picos em relação aos géis de MoTi e MoCe; o que explica o melhor desempenho de eluição de geradores preparados com MoZr quando comparados com os demais.

As preparações de MoTi seguiram duas formulações diferentes variando a temperatura. A razão para tanto foi a de conseguir uma formulação que apresentasse um resultado melhor na difração de Raios-x, ao passo que mostrou um grau de cristalinidade elevado, considerado como um difratograma de estrutura semicristalina.

As preparações de MoCe seguiram apenas uma formulação, que mostrou resultados satisfatórios quanto ao grau de cristalinidade.

A Figura 25 apresenta um difratograma semicristalino o que representa um gel de característica de troca-iônica razoável, o que é demonstrado no perfil de eluição desse gel.

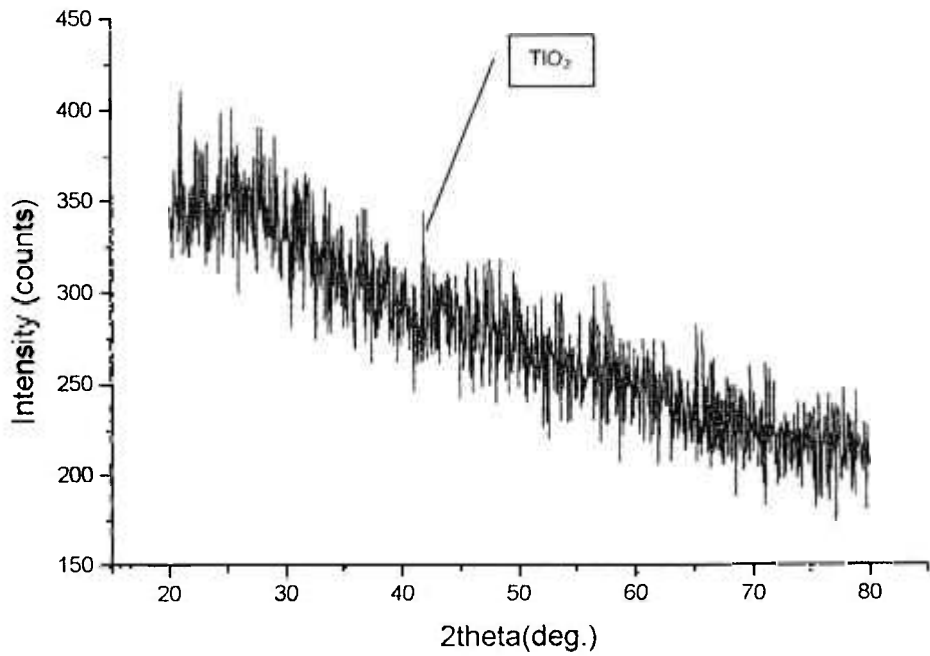


Figura 26. Espectro de difração de raios-X do gel de MoTi preparado a 50°C na forma pós-formado.

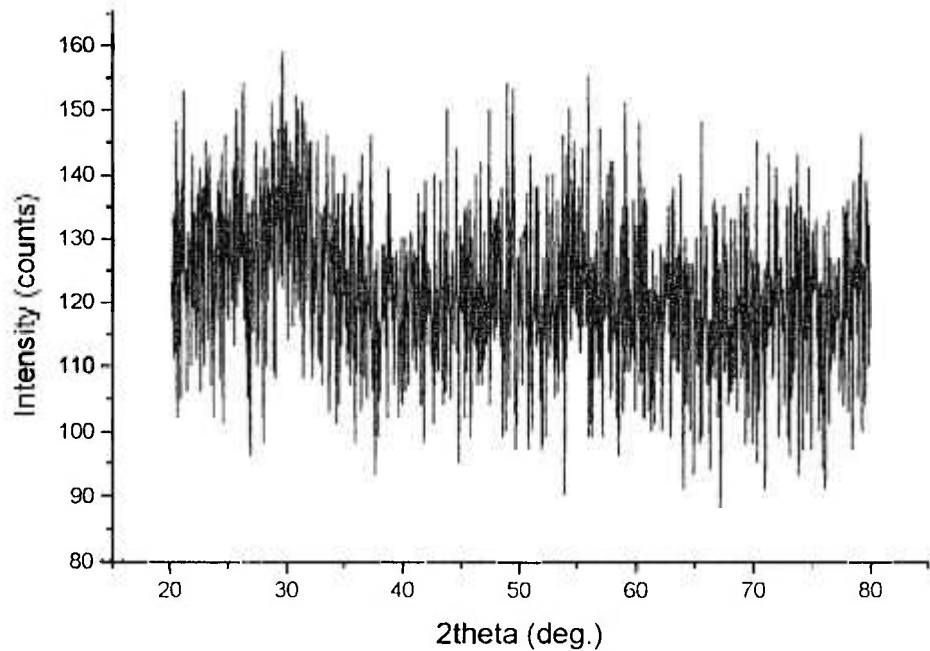


Figura 27. Espectro de difração de raios-X do gel de MoCe preparado a 50°C na forma pós-formado.

Nas Figuras 26 e 27 estão representados os espectros de difração dos géis pós-formados de molibdato de titânio e cério. A estrutura semicristalina prevalece para o gel de MoTi pós-formado confirmando o pior perfil de eluição em relação aos outros geradores.

O gel de MoCe pós-formado na Figura 27 apresenta uma estrutura praticamente amorfa, demonstrando um perfil de eluição melhor se comparado com o gerador de gel de MoTi.

4.5 Infravermelho

4.5.1 Gel de MoZr

De acordo com o item 3.5.1, foram analisadas por espectroscopia no infravermelho as amostras do gel de MoZr preparado a partir de MoO_3 . A Figuras 28 e 29 mostram os espectros obtidos.

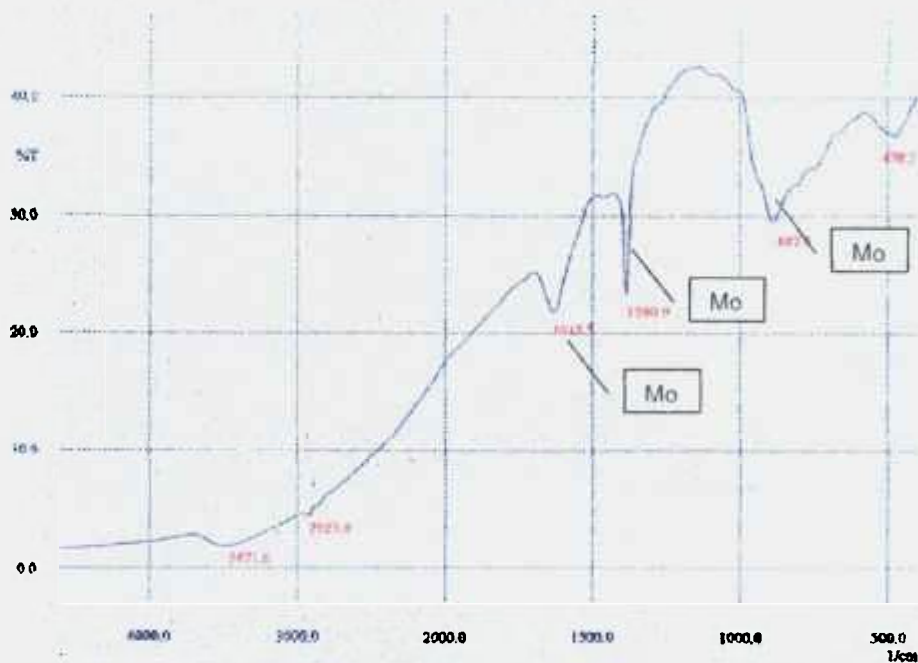


Figura 28 - Espectro de Infravermelho do gel de MoZr pós-formado.

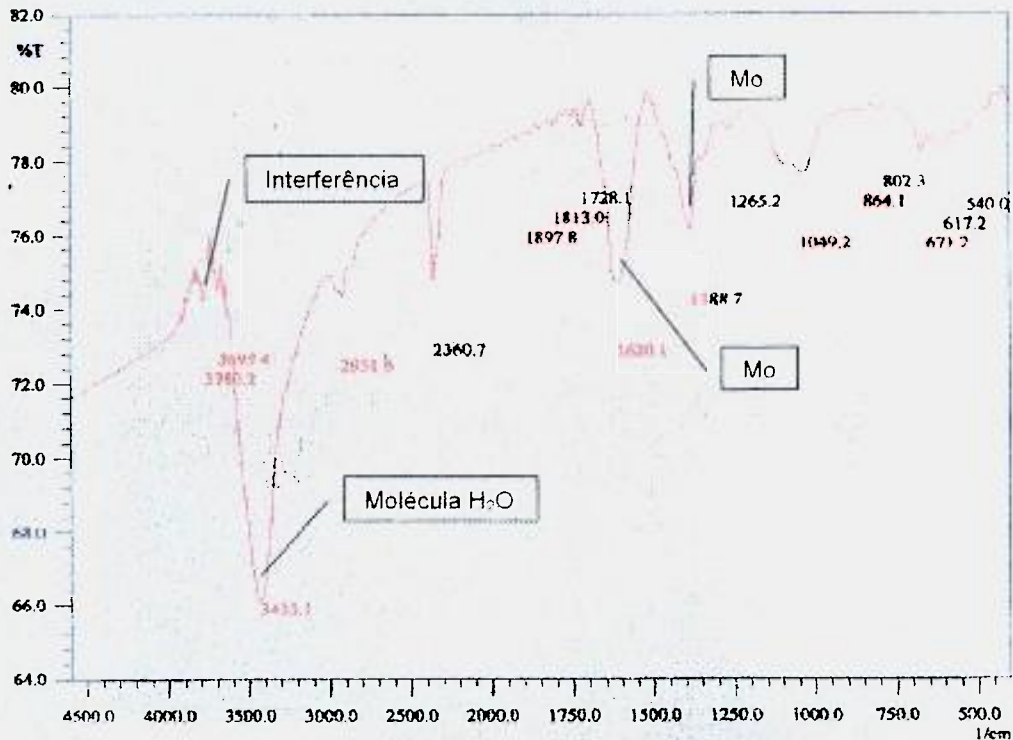


Figura 29 - Espectro de Infravermelho de gel de MoZr pré – formado.

Se comparado com espectros de infravermelho teóricos na região de $500 - 4500 \text{ cm}^{-1}$, para o MoZr, os picos de 1620 cm^{-1} , $1388,7 \text{ cm}^{-1}$ e $802,3 \text{ cm}^{-1}$ são característicos para o complexo de molibdato de zircônio, alguns considerados interferências da umidade e a presença de moléculas de H_2O em $3433,1 \text{ cm}^{-1}$. Por ser um gel de caráter de troca-iônica ideal, como foi descrito na análise realizada pela difração de raios-X e ser amorfo, os picos apresentados são explicados pela presença da água.

Esta molécula ao ser considerada altamente polar, verifica-se que o seu momento dipolar durante o movimento vibracional forma uma enorme variação do momento de dipolo elétrico com a variação da distância O-H, ou seja, quanto maior for essa grandeza mais intensa será a respectiva banda de absorção no infravermelho.^[35], como pode ser visto nas Figuras 28 e 29.

4.5.2 Gel de MoTi

De acordo com o item 3.5.2, foram analisadas por espectroscopia no infravermelho as amostras dos géis de MoTi na forma pré-formado preparados a 25°C e a 50°C, como é mostrado nas Figuras 30 e 31, respectivamente. Na Figura 32 está apresentado o gel de MoTi na forma pós-formado preparado a 50°C.

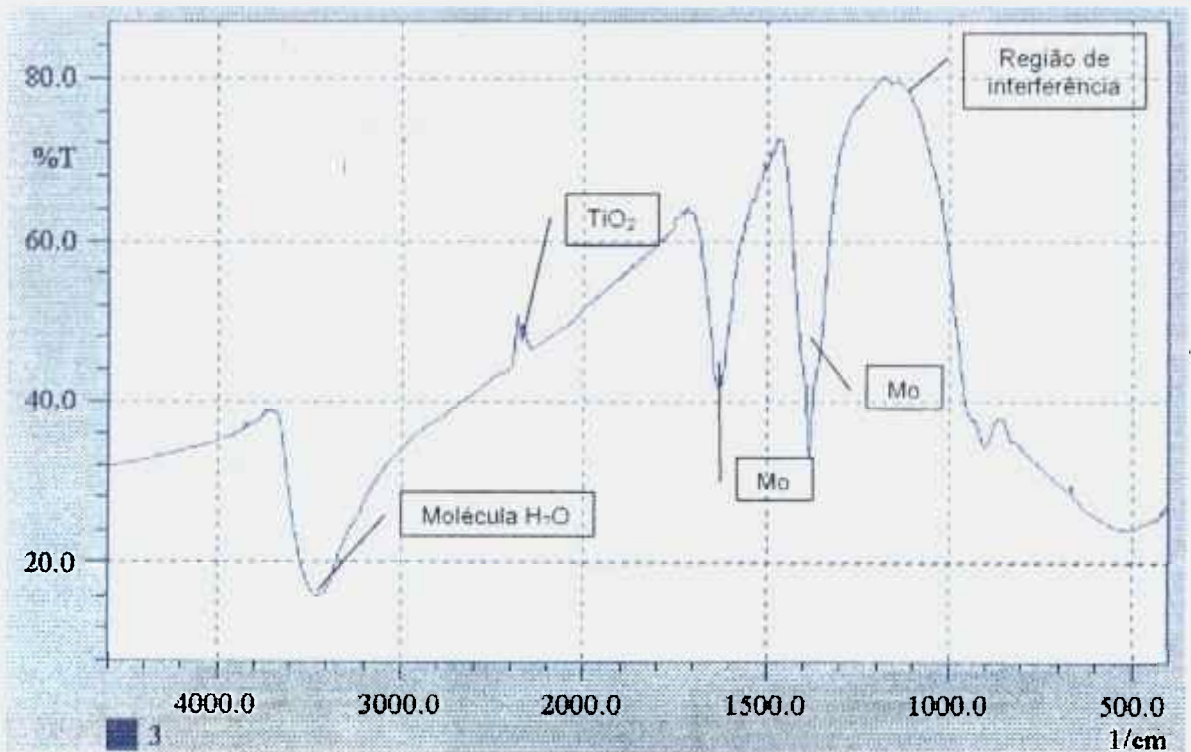


Figura 30 - Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoTi pré-formado preparado a 25°C.

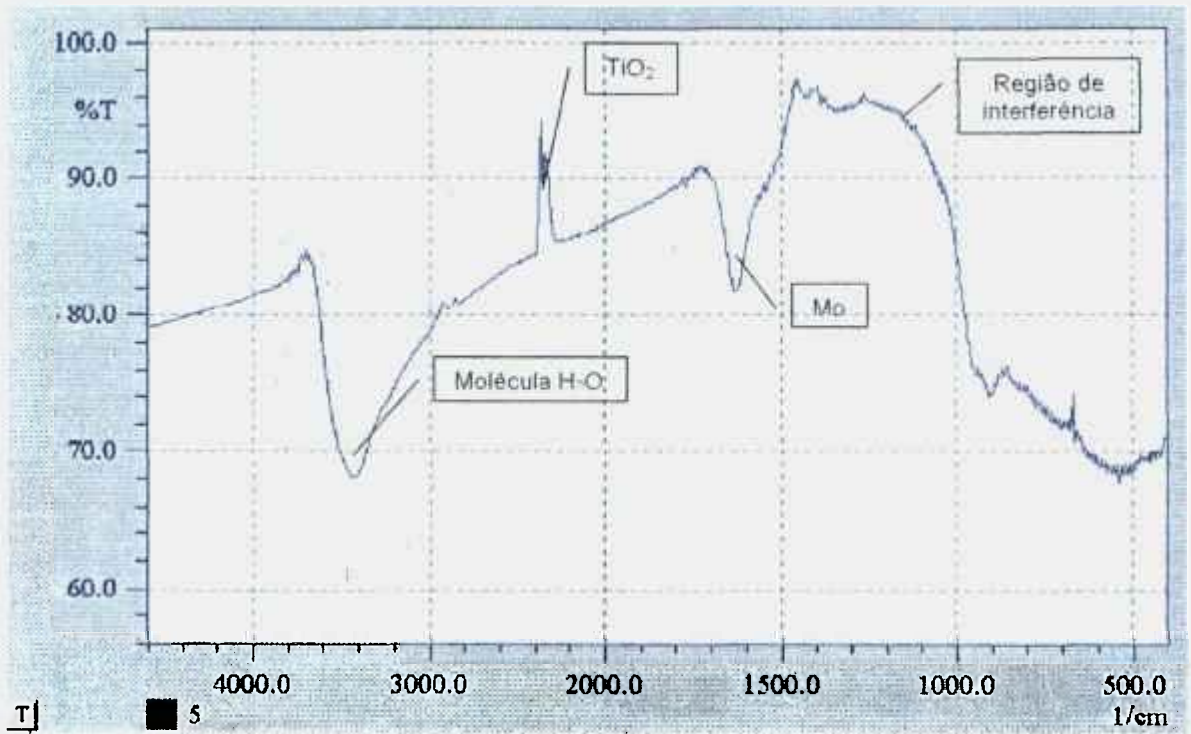


Figura 31 - Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoTi pré-formado preparado a 50°C.

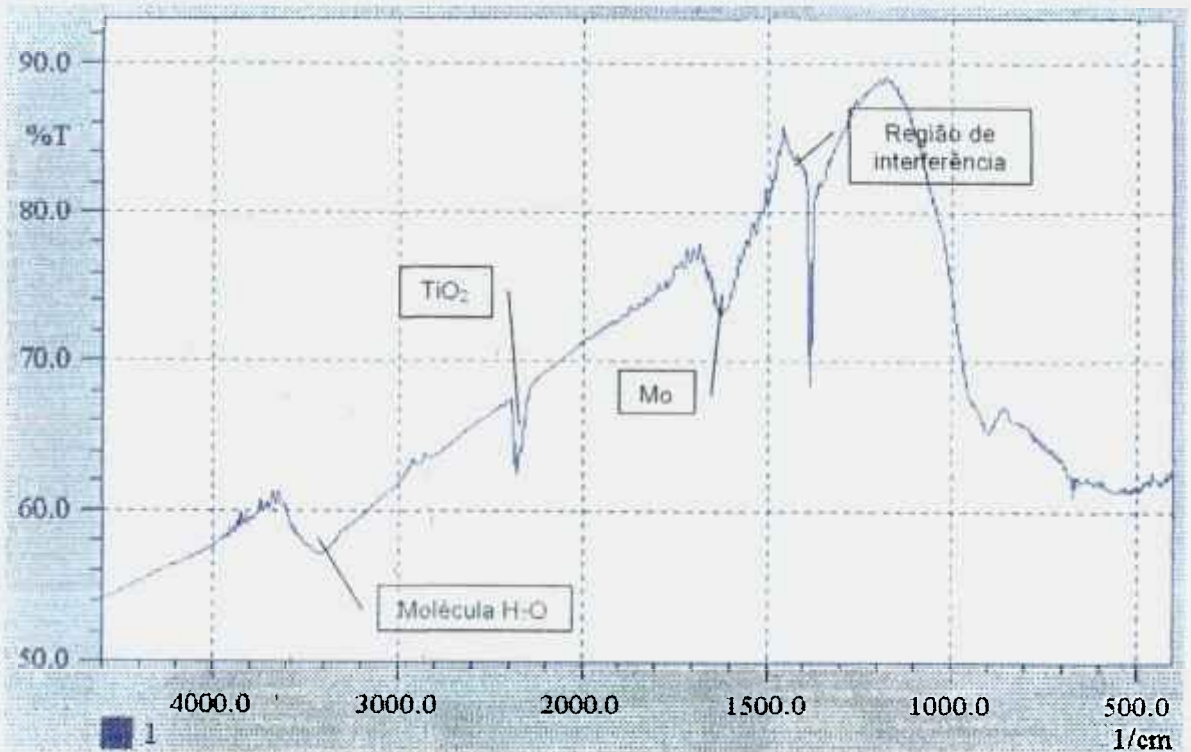


Figura 32 - Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoTi pós-formado preparado a 50°C.

Nota-se que o gel de MoTi na forma pré-formado preparado a 25°C, conforme a Figura 30 apresenta o melhor espectro, o que também será evidenciado na determinação da quantidade de cátions apresentando uma quantidade de Mo maior do que o gel de MoZr.

Pela análise por difração de raios-X o gel de MoTi preparado a 25°C apresentou uma estrutura semicristalina com picos de TiO_2 , recorrendo a um gel de troca-iônica menor. Também evidenciados no espectro de infravermelho os picos de TiO_2 , o que explica um perfil de eluição do gel de MoTi na forma pré e pós-formado pior do que o de MoZr, mas em condições melhores se comparado com o gel de MoCe.

4.5.3 Gel de MoCe

De acordo com o item 3.5.2, foram analisadas por espectroscopia no infravermelho as amostras dos géis de MoCe na forma pré-formado e pós-formado preparados a 50°C, como é mostrado respectivamente nas Figuras 33 e 34.

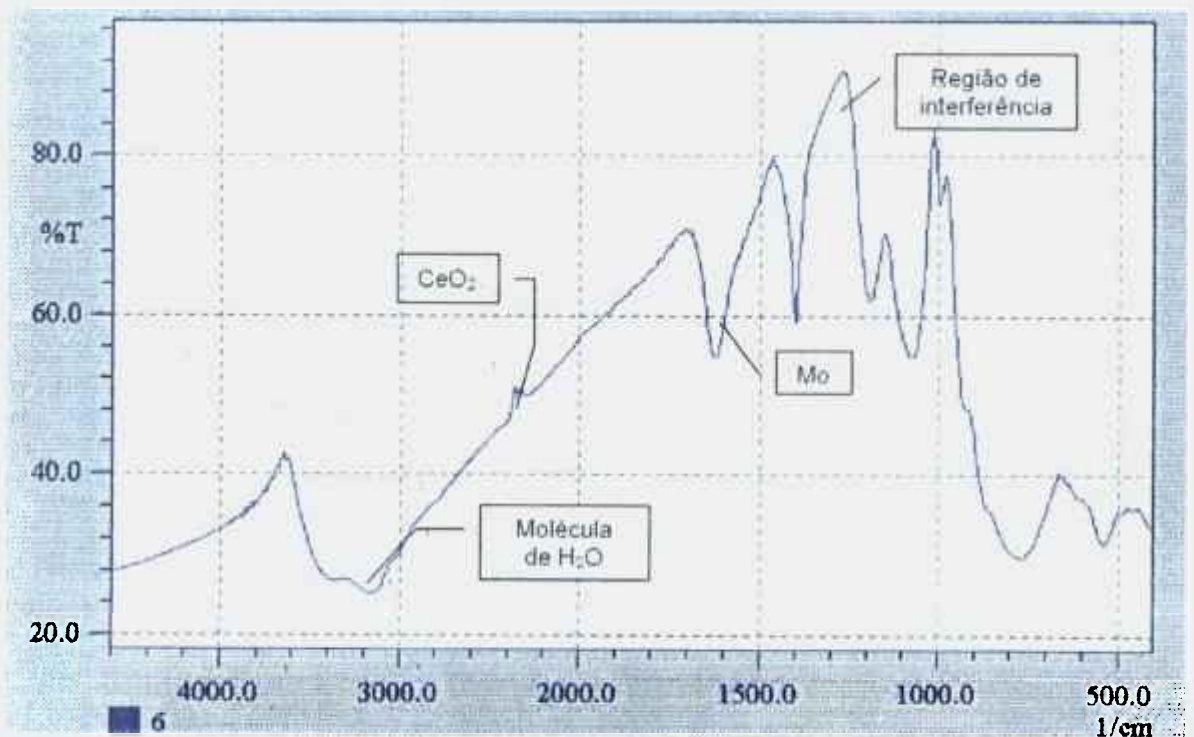


Figura 33 - Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoCe pré-formado preparado a 50°C.

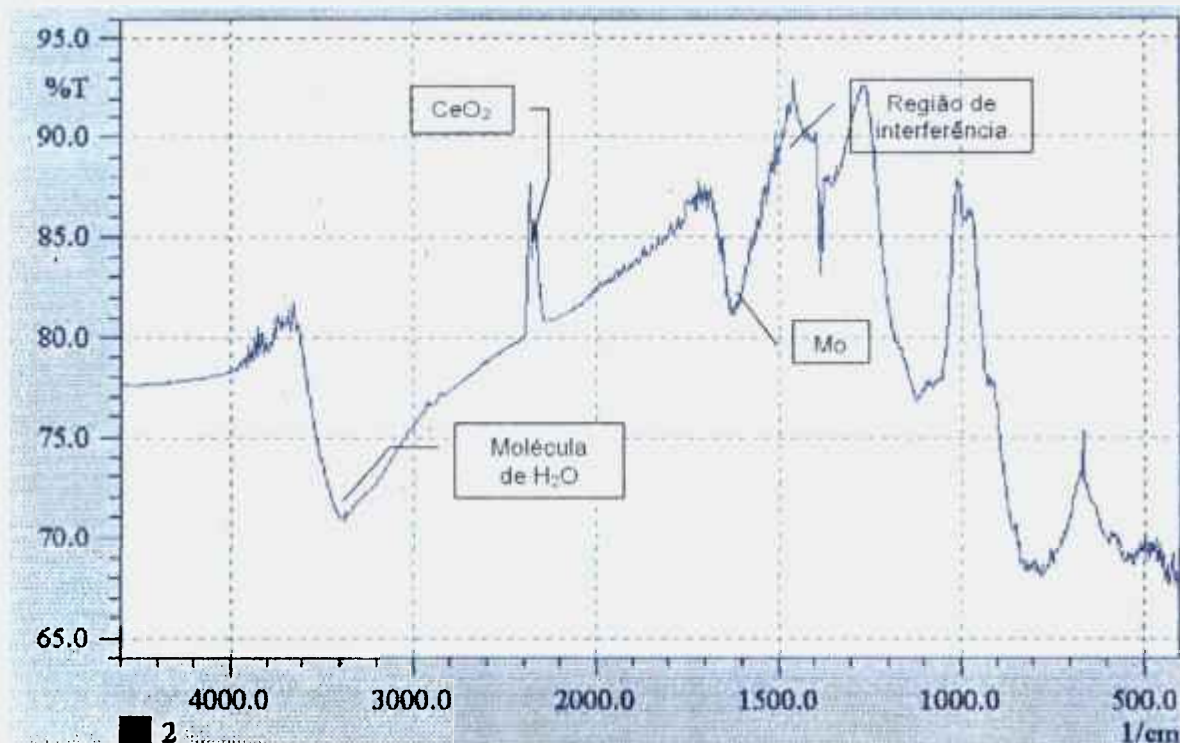


Figura 34 - Espectro de Infra-Vermelho do gel de MoCe pós-formado preparado a 50°C.

Pelas Figuras 33 e 34 nota-se a presença do pico característico do CeO_2 , como também foi observado na análise por difração de raios-X, o que confirma uma estrutura semicristalina do gel de MoCe na sua forma pré-formado e pós-formado, confirmando um perfil de eluição menor quando comparado com o gel de MoZr.

O espectro da Figura 33 apresenta uma quantidade significativa de grupos OH^- considerados interferentes na constituição do gel ^[14]. Por outro lado, o perfil de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do gel de MoCe não é seriamente afetado pelo aumento de temperatura na fase da secagem, e diminuição da quantidade de moléculas de água contidas na matriz do gel, como é o caso dos geradores baseados em molibdato de zircônio e molibdato de titânio.

A região de interferência representativa nestes espectros deve-se ao fato da presença de moléculas de água no equipamento e no ambiente do laboratório, apesar de expurgar grande parte com nitrogênio e durante a compactação das pastilhas.

4.6 Determinação da quantidade de cátions

4.6.1 Gel de MoTi

Para desenvolver este método, fez-se necessária a construção de curva de calibração de Mo e Ti, nas quais usaram-se valores de concentração conhecidos e analisou-se a absorbância obtida pelo espectro, como mostram as Figuras 35 e 36.

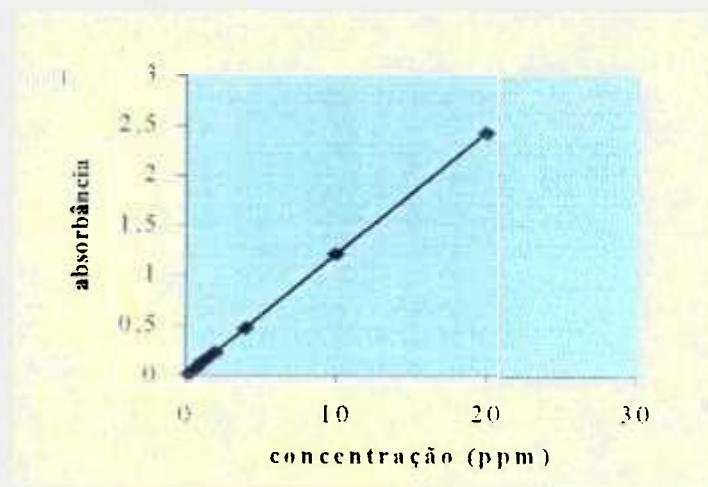


Figura 35 - Curva de Calibração do Molibdênio

Equação da curva de calibração: $y = 0,1218x - 0,0075$ e $R^2 = 1$

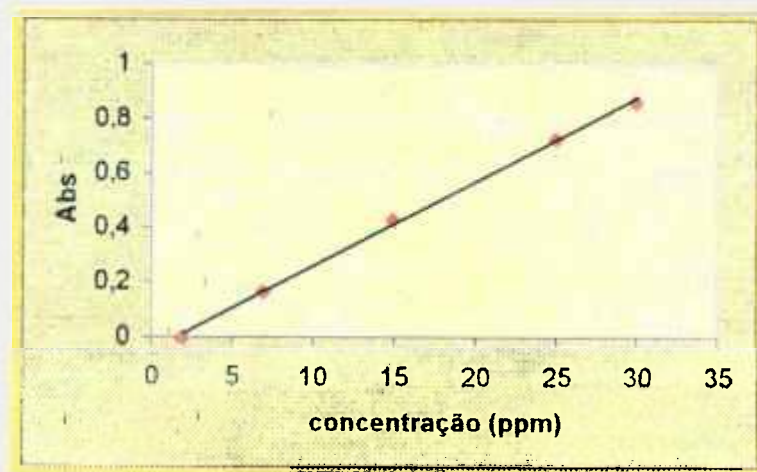


Figura 36 - Curva de Calibração do Titânio

Equação da curva de calibração: $y = 0,0309x - 0,0996$ e $R^2 = 0,9988$

Para avaliar a praticabilidade dos métodos analíticos desenvolvidos para determinação de Mo e Ti nas várias etapas do gel por espectrofotometria de UV-VIS, analisou-se os teores de Mo e Ti no gel em vários lotes de gel, e compararam-se os resultados, mostrados na Tabela 13, que mostram uma boa aproximação para os dois métodos, permitindo assim que essas análises sejam feitas por espectrofotometria UV-VIS, que proporciona resultados mais rápidos, e, usando recursos de fácil acesso. Além disso, podem-se fazer determinações em todas as etapas do processo, no estado sólido ou líquido com boa segurança.

TABELA 13: Comparação dos resultados entre métodos de análise dos teores de Mo e Ti no gel

Relação entre as massas de Mo/Zr	NaOH (mol/L)	Temperatura de reação (°C)	pH final	% Mo
0,40	2	50	4,50	37,4
0,40	2	50	4,50	27,8
0,40	2	50	4,50	28,8
0,40	2	50	4,50	32,3

Valor médio = $31,6 \pm 3,3$

Relação entre as massas de Mo/Ti	NaOH (mol/L)	Temperatura de reação (°C)	pH final	% Ti
1,80	2	25	4,50	12,8
1,80	2	50	3,50	12,3
1,80	2	25	4,50	10,6
1,80	2	50	3,50	12,7

Valor médio = $12,1 \pm 0,8$

Relação entre as massas de Mo/Ti	NaOH (mol/L)	Temperatura de reação (°C)	pH final	% Mo
1,80	2	25	4,50	44,9
1,80	2	50	3,50	43,5
1,80	2	25	4,50	44,6
1,80	2	50	3,50	43,8

Valor médio = $44,2 \pm 0,6$

Observando-se os valores referentes aos teores de Mo do gel, tem-se uma boa indicação de melhor resultado para o gel preparado a partir de soluções mais concentradas em Mo, principalmente por apresentar o maior teor de Mo incorporado. Os valores obtidos para os géis de MoTi são superiores aqueles para MoZr, como mostra a Tabela 13, como era esperado.

4.6.2 Gel de MoZr

Os valores obtidos neste experimento confirmam o preparo do gel à temperatura de 50°C. Utilizou-se solução de NaOH de concentração 4 molar, concentração das soluções de Mo e Zr (mg/mL): 80,54 e 10,07, respectivamente e pH = 4,5.

Estas variáveis quando estudadas individualmente, conferiram bons resultados nas características finais de cada estudo.

Para este experimento, adotou-se a razão molar Mo:Zr = 1,0.

O teor médio de Mo no gel indica que esta formulação confere um bom rendimento de produção, sem prejuízo da qualidade do produto, conforme pode ser verificado na Tabela 14. As partículas estão distribuídas em tamanhos esperados para um gel de boa qualidade.

TABELA 14: Comparação de resultado entre métodos de análise dos teores de Mo e Zr no gel

Amostra do gel MoZr	% Mo	% Zr
1	27,24	33,90
2	28,88	32,72
3	28,92	35,80

Observando-se os valores das análises, tem-se a indicação de melhor resultado para o gel preparado à 50°C, por apresentar um elevado teor de Mo incorporado.

Outro fator que pode explicar este índice são os valores referentes à distribuição granulométrica que apresenta uma maior massa na região de

interesse e a maior parte das partículas está distribuída entre 0,106 e 0,300 mm, que é o tamanho adequado para a preparação do gerador tipo gel.

4.7 Avaliação e desempenho dos geradores de ^{99m}Mo - ^{99m}Tc

A Figura 37 mostra as curvas de eluição típicas obtidas com o gerador de ^{99m}Tc preparado com o gel pós-formado e pré-formado, a partir do MoO_3 respectivamente. Comparando-se a eluição dos géis, observa-se que o gerador preparado com o gel pós-formado - MoO_3 apresenta, em 6 mL, já com o gerador pré-formado de MoZr essa percentagem cai ainda mais, para cerca de 33%. Isto demonstra o melhor desempenho de eluição do gerador preparado com o gel de MoZr pós-formado, preparado com MoO_3 irradiado.

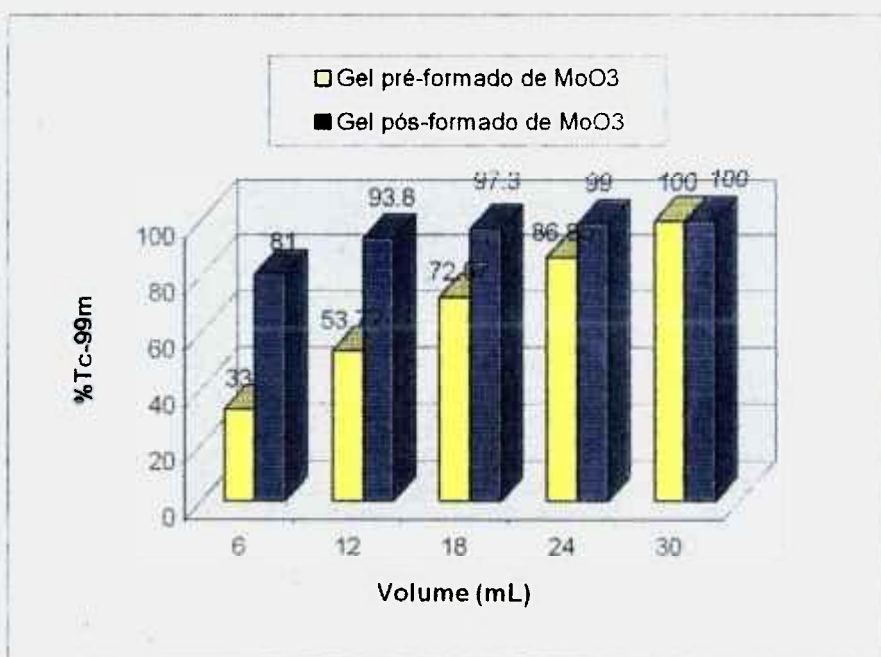


Figura 37. Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoZr .

Em relação aos geradores tipo gel de MoTi preparados com TiCl_3 a 25°C , a Figura 38 mostra numa comparação a eluição dos 3 lotes de géis, notando-se que para um volume de 10mL, a percentagem de eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ foi em torno de 75%; Se compararmos com os geradores de MoZr citados anteriormente (Figura.37), esse rendimento é bem menor que o do pós-formado com MoO_3 , mas superior ao do gel pré-formado com MoO_3 . Desses eluídos também foram medidos o pH que ficou em torno de 4,0 – 5,0, valores considerados dentro da faixa de aceitação.

A Figura 39 mostra as curvas de eluição obtidas com o gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ preparados com o gel pré-formado e pós-formado, a partir de TiCl_3 . Comparando-se a eluição dos géis, observa-se que o gerador preparado com o gel pós-formado de MoTi apresenta em 6 mL uma percentagem de eluição em torno de 65% e cai para 50% com o gel pré-formado a 25°C .

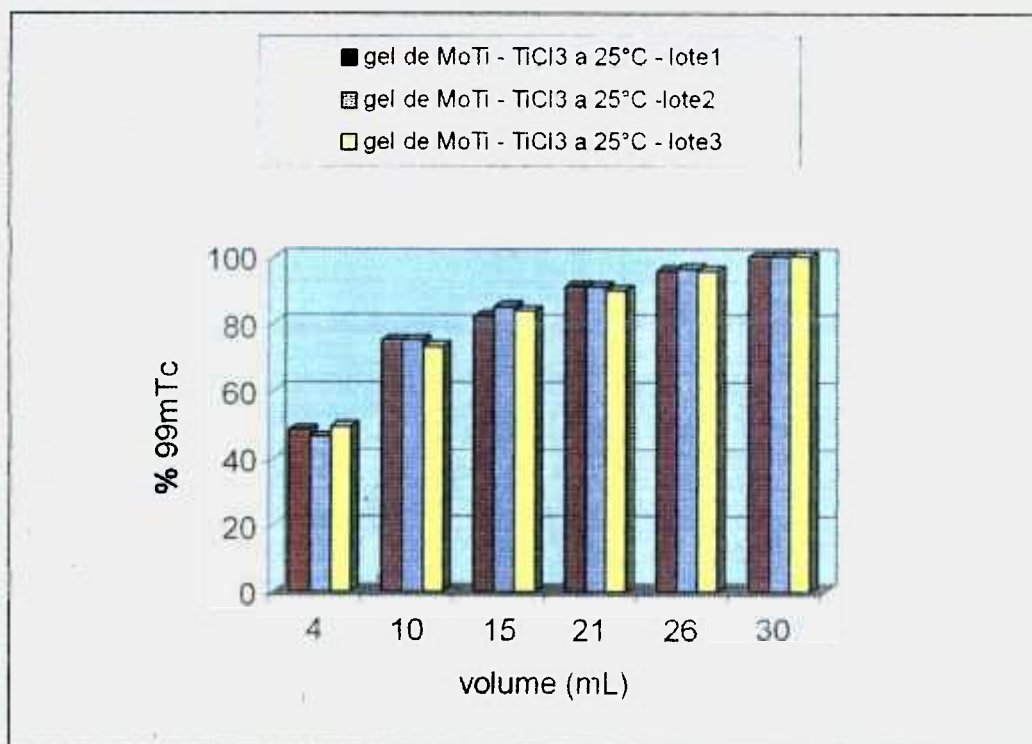


Figura 38. Curva de eluição de % de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em função do volume para o gerador de gel de MoTi na forma pré-formado.

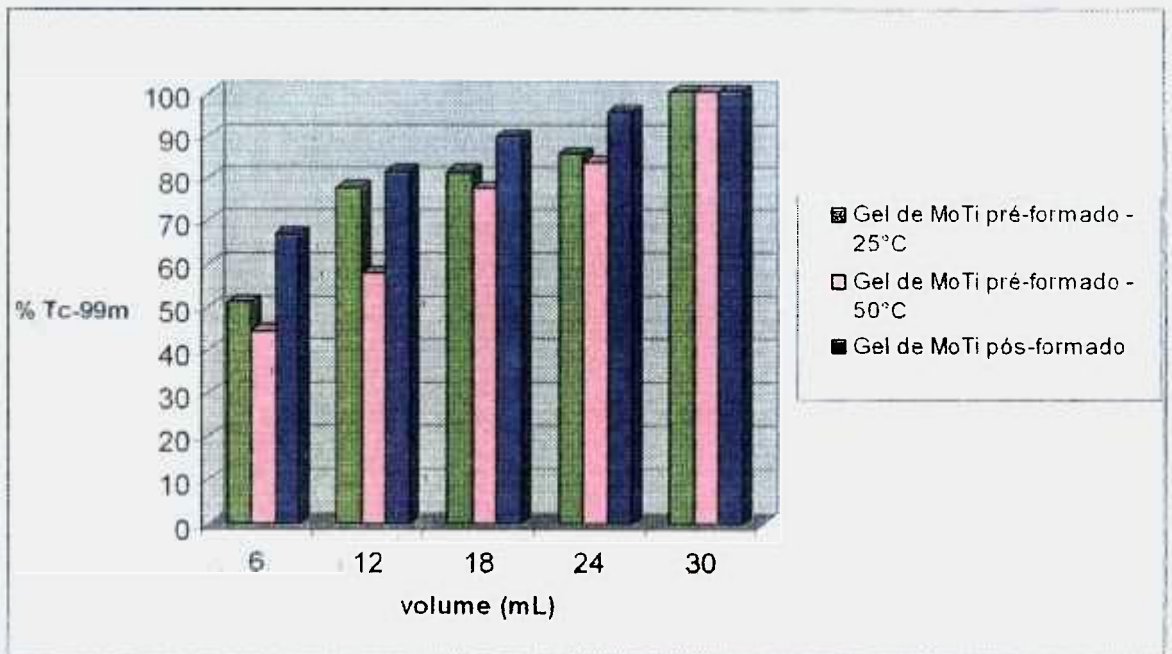


Figura 39. Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoTi.

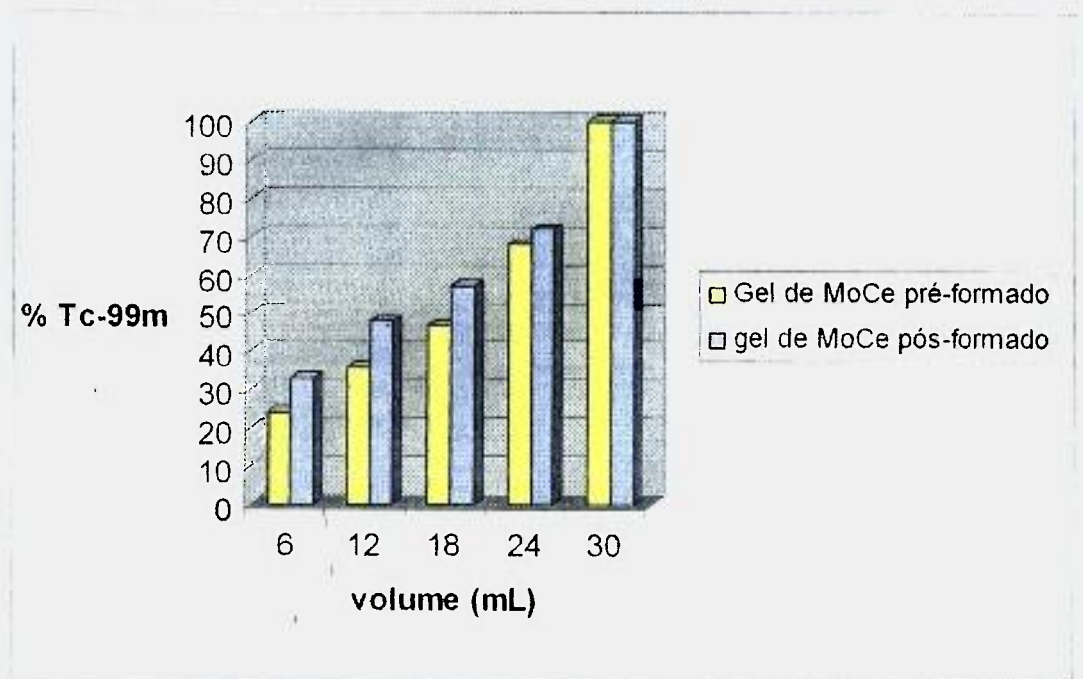


Figura 40. Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoCe.

A Figura 40 mostra a curva de eluição para o gel de MoCe na forma pré-formado e pós-formado que apresenta um perfil de eluição inferior aos géis de MoZr e MoTi.

A Figura 41 mostra as curvas de eluição típicas obtidas com o gerador de ^{99m}Tc preparado com o gel pós-formado e pré-formado, a partir do MoO_3 e pós-formado a partir do Mo metálico irradiado, respectivamente. Comparando-se a eluição dos géis, observa-se que o gerador preparado com o gel pós-formado de MoO_3 apresenta, em 6 mL, uma percentagem de eluição de ^{99m}Tc em torno de 80%, que cai a 52% com o gel pós-formado - Mo metálico.

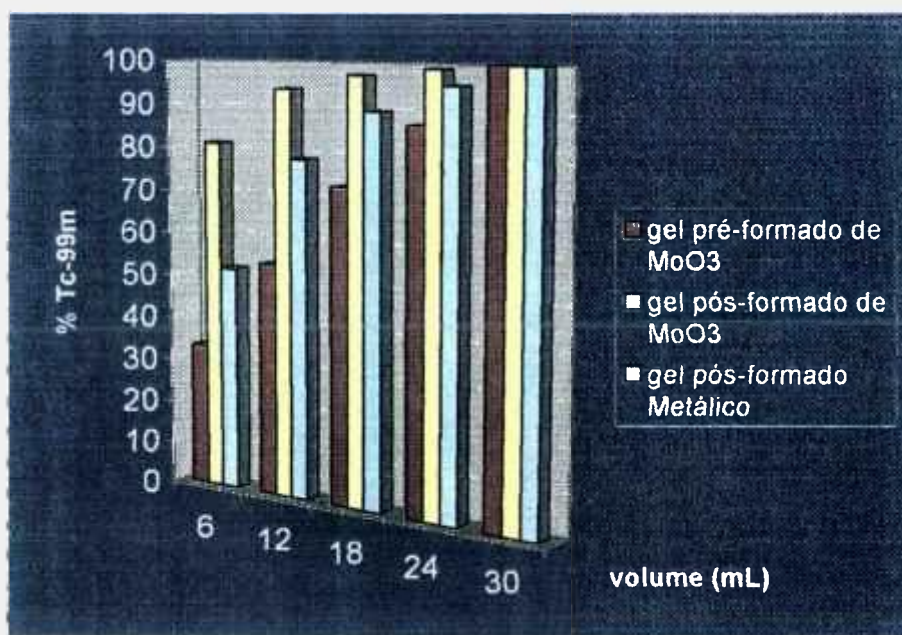


Figura 41. Curva de eluição de % de ^{99m}Tc em função do volume para o gerador de gel de MoZr comparado com o gel de Mo metálico.

Considerando a quantidade total de ^{99}Mo presente no gerador, a eficiência de eluição é maior que 75 % para os geradores com o gel pré-formado, e maiores que 85% para o pós-formado - MoO_3 , caindo para 63% para o pós-

formado - Mo metálico. Estes resultados são superiores aos obtidos na produção rotineira da China, com exceção do último.

As Tabelas 15, 16 e 17 mostram o resultado da análise da pureza radionuclídica do ^{99m}Tc eluído de geradores preparados com o gel pré-formado e pós-formado com MoO_3 e pós-formado com Mo metálico, respectivamente. Comparando-se os resultados, pode-se notar que o eluído do gel pós-formado com MoO_3 tem como impurezas radionuclídicas o ^{99}Mo e o ^{92m}Nb , esse último proveniente da ativação do ^{92}Mo pela reação (n, p).

O eluído do gel pós-formado com Mo metálico apresentou apenas a impureza de ^{99}Mo , mas acima do nível permissível ($10^{-1} \% = 10^{-3} \text{ mCi } ^{99}\text{Mo}/ \text{mCi } ^{99m}\text{Tc}$).

O gel pré-formado apresentou uma série de impurezas radionuclídicas, que envolveram, dentre outras, ^{175}Hf , ^{95}Zr , ^{95}Nb e ^{181}Hf . Essas impurezas são provenientes da ativação do Mo, Zr e impurezas químicas dos compostos usados. Destes contaminantes, apenas o ^{99}Mo está acima do nível permissível.

O melhor comportamento foi o do gerador preparado com o gel pós-formado preparado a partir do MoO_3 irradiado.

Tabela 15 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel MoZr pré-formado.

E _γ (keV)	Isótopo	Eluído - gel pré-formado		μCi/mCi ^{99m}Tc
		t _{1/2}	Reação	
141	^{99m}Tc	6 h	$^{90}\text{Mo} \xrightarrow{\beta} ^{99m}\text{Tc}$	---
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	$2,12 \times 10^{-3}$
344	^{175}Hf	70 d	$^{174}\text{Hf}(n,\gamma)^{175}\text{Hf}$	$5,19 \times 10^{-5}$
757	^{95}Zr	64 d	$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$	$7,80 \times 10^{-5}$
767	^{95}Nb	34,97 d	$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr} \xrightarrow{\beta} ^{95}\text{Nb}$	$7,43 \times 10^{-5}$
482	^{181}Hf	42,5 d	$^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$	$5,95 \times 10^{-4}$

Tabela 16 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel MoZr pós-formado.

E _γ (keV)	Isótopo	Eluído - gel pós-formado		μCi/mCi ^{99m}Tc
		t _{1/2}	Reação	
141	^{99m}Tc	6 h	$^{90}\text{Mo} \xrightarrow{\beta} ^{99m}\text{Tc}$	---
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$	$4,52 \times 10^{-4}$
757	^{92m}Nb	10,16 d	$^{92}\text{Mo}(n,p)^{92m}\text{Nb}$	$7,37 \times 10^{-7}$

Tabela 17 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do Mo metálico.

Eluído - Mo metálico				
E _γ (keV)	Isótopo	t _{1/2}	Reação	mCi/mCi ^{99m} Tc
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n,γ) ⁹⁹ Mo	5,44 x 10 ⁻³

As Tabelas 18, 19 e 20 mostram os resultados das análises da pureza radionuclídica do ^{99m}Tc eluído de geradores preparados com o gel de MoTi pré-formado com TiCl₃ a 25 °C e 50 °C e o pós-formado.

A impureza encontrada foi o ⁹⁹Mo. Outros possíveis contaminantes, como ⁵¹Ti (T_{1/2} = 5,8 min), ⁵²Ti (T_{1/2} = 1,7 min) e ⁵²V (T_{1/2} = 3,75 min), são radioisótopos de meia-vida muito curta e, portanto não foram detectados.

O gel MoTi de melhor perfil de eluição é o gel preparado na forma pós-formado.

Tabela 18 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pré-formado MoTi – 25 °C.

Eluído - gel pré-formado - lote1				
E _γ (keV)	Isótopo	t _{1/2}	Reação	μCi/μCi ^{99m} Tc
141	^{99m} Tc	6 h	⁹⁹ Mo - β ⁻ → ^{99m} Tc	---
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n,γ) ⁹⁹ Mo	1,13 x 10 ⁻²

Eluído - gel pré-formado - lote2				
E _γ (keV)	Isótopo	t _{1/2}	Reação	μCi/μCi ^{99m} Tc
141	^{99m} Tc	6 h	⁹⁹ Mo - β ⁻ → ^{99m} Tc	---
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n,γ) ⁹⁹ Mo	8,15 x 10 ⁻³

Eluído - gel pré-formado - lote3				
E _γ (keV)	Isótopo	t _{1/2}	Reação	μCi/μCi ^{99m} Tc
141	^{99m} Tc	6 h	⁹⁹ Mo - β ⁻ → ^{99m} Tc	---
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n,γ) ⁹⁹ Mo	6,07 x 10 ⁻³

Tabela 19 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pré-formado MoTi – 50 °C.

E _γ (keV)	Isótopo	Eluído - gel pré-formado		
		t _{1/2}	Reação	μCi/μCi ^{99m} Tc
141	^{99m} Tc	6 h	⁹⁹ Mo → ^{99m} Tc	---
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n,γ) ⁹⁹ Mo	2,09 x 10 ⁻²

Tabela 20 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pós-formado MoTi.

E _γ (keV)	Isótopo	Eluído - gel pré-formado - lote 1		
		t _{1/2}	Reação	μCi/μCi ^{99m} Tc
141	^{99m} Tc	6 h	⁹⁹ Mo → ^{99m} Tc	---
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n,γ) ⁹⁹ Mo	5,66 x 10 ⁻⁴

As Tabelas 21 e 22 mostram os resultados da análise da pureza radionuclídica do ^{99m}Tc eluído de geradores preparados com o gel de MoCe pré-formado e pós-formado, respectivamente. A impureza encontrada foi o ⁹⁹Mo.

Tabela 21 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pré-formado MoCe.

E _γ (keV)	Isótopo	Eluído - gel pré-formado - MoCe		
		t _{1/2}	Reação	μCi/μCi ^{99m} Tc
141	^{99m} Tc	6 h	⁹⁹ Mo → ^{99m} Tc	---
740	⁹⁹ Mo	66 h	⁹⁸ Mo(n,γ) ⁹⁹ Mo	11,02 x 10 ⁻³

Tabela 22 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pós-formado MoCe.

E γ (keV)	Isótopo	Eluído - gel pós-formado		$\mu\text{Ci}/\mu\text{Ci } ^{99m}\text{Tc}$
		t _{1/2}	Reação	
141	^{99m} Tc	6 h	⁹⁹ Mo $\xrightarrow{\beta}$ ^{99m} Tc	---

O nível de contaminação nos três lotes do gel de MoTi preparado a 25 °C e a 50 °C e para o gel de MoCe na forma pré-formado foram acima do valor permissível, que é de $1 \times 10^{-3} \mu\text{Ci } ^{99}\text{Mo}/\mu\text{Ci } ^{99m}\text{Tc}$.

O eluído do gel de MoCe pós-formado não apresentou nenhuma impureza radionuclídica, sendo uma vantagem em relação ao gel de MoZr.

Este resultado sugere que pequenas partículas de Mo foram retidas na camada de alumina que constitui o gerador.^[13,14]

O gerador de MoCe, segundo El-Absy^[13], apresenta uma alta quantidade de Mo se comparado com outros geradores tipo gel, o que permite preparar geradores menores.

5. CONCLUSÕES

O presente estudo, parte do projeto de produção de ^{99}Mo pela ativação de Mo e preparo dos geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ com o gel de MoZr, mostrou que, das duas técnicas de preparo do gel (pré-formado e pós-formado), a preferida é a do gel pós-formado, a partir da irradiação de MoO_3 . Isso porque, além de esta produzir mais ^{99}Mo , resulta menos impurezas radionuclídicas no processo de ativação; além disso, há menor número de contaminantes no produto final, e melhor rendimento de eluição.

Os resultados obtidos com o Mo metálico praticamente eliminam a possibilidade de seu uso. Não houve melhora considerável na ativação, sendo que o perfil de eluição dos geradores e a pureza radionuclídica do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ foram bem inferiores do que os obtidos com o MoO_3 como alvo.

Uma desvantagem do gel pré-formado é o pior perfil de eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, devido ao aquecimento e aos possíveis danos radiolíticos na estrutura do gel durante a irradiação.

Pela técnica de difração de raios-X observou-se a estrutura dos géis e pode-se comprovar que numa estrutura amorfa os géis apresentam um perfil de eluição melhor. Neste caso, o gel de MoZr se destacou quando comparado com os géis de MoTi e MoCe.

Pela técnica de espectrometria por infravermelho observou-se a presença dos elementos característicos dos géis, o que favoreceu na discussão dos géis apresentados em uma estrutura semicristalina.

Apesar de várias outras etapas de caracterização serem necessárias para a confiabilidade do processo, os resultados obtidos até o presente momento mostram a reprodutibilidade do processo de preparação do gel de MoZr e a boa qualidade do gel produzido. Além disto, comprovaram a escolha deste tipo de gel e do método de preparo (pós-formado).

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - REPRIER, C., SEGRE, E.: Radioactive Isotopes of Elemento 43, *Nature*, v.140, p.193, 1937 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 2 - PERRIER, C., SEGRE, E.: Some Chemical Properties of Element 43, *J. Chem. Phys.*, v.5, p.712, 1937 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 3 - DILLMAN, L. T., VON DER LAGE, F., C.: Radionuclide Decay Schemes and Nuclear Parameters for Use in Radiation Dose Estimation. NM/MIRD Pamphlet, n.10, 1975 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 4 - *A Handbook of Radioactivity Measurements Procedures*. NCRP Report, n.58, 1978, apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 5 - LEDERER, C. M., SHIRLEY, V.S.: *Table of Isotopes*, 7. Ed, 1978, apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 6 - CARVALHO, O.G, *Separação do ^{99m}Tc, a partir do óxido de molibdênio irradiado, por extração com trioctilama*, São Paulo:1979. Tese Mestrado- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 7- OTTINGER, C. L.: Short – Lived Fission Products Program, in: CONF 700646, RADIOISOTOPE PRODUCTION TECHNOLOGY DEVELOPMENT MEETING, June, 1970, p. 34 – 43 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 8 - KAWAKAMI, Y.: Large Scale Production of ⁹⁹Mo, in: *Isotope News*, p. 6-7, Out., 1977 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

-
- 9 - SIVARAMAKRISHNAN, C.K., JADHAV, A. V., RAGHURAMAN, K., RAMAN, S., NAIR, P.S., RAMANISH, M. V.: **Preparation of High Purity Fission Produced Molybdenum – 99**, BARC – 847, 1976 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, **Radiochim. Acta**, v.30, p.123-145, 1982.
- 10 - EVANS, J. V., MOORE, P. W., SHYING, M. E., SODEAU, J. M.: Zirconium Molybdate Gel as a Generator for Technetium-99m – I. The Concept and its Evaluation. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 38, p.19 - 23, 1987.
- 11 - 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. High Activity Generators. **Appl. Radiat. Isot.**, v. 38, p.25 - 29, 1987.
- 12 - BOYD, R. E.: Technetium generators: status and prospects. **J. Nucl. Spectrum. Aust.**, v. 2(1), p. 18-20, 1986.
- 13- EL-ABSY, M. A., EL-NAGGAR, I., M., AUDAH, A., I.: Technetium-99m Generators based on neutron irradiated 12-molybdocerate as column matriz. **J. Radioanalytical and Nucl. Chemistry**, v. 183 (2), p. 339-350, 1994.
- 14 - EL-ABSY, M. A., EL-NAGGAR, I., M., AUDAH, A., I.: Isotope exchange between 12-molybdocerate (IV) and sodium molybdate – ⁹⁹Mo in aqueous media. **J. Radioanalytical and Nucl. Chemistry**, v. 218 (2), p. 157 - 168, 1997.
- 15 - NARASIMHAN D.V.S., VANAJA K.P., MANI R.S., **J. Radioanal. Nucl. Chem.**, 85, 345-355 (1984).
- 16 - LE VAN SO, **IAEA's Research Co-ordination Meeting**, Vienna, Austria, May 1994.

-
- 17 - MAOLIANG L., **12 KAIF/KNS annual conference**, Seoul, Korea, April 1997.
- 18 - HEVESEY G., **Biochemistry**, v.17, p.439, 1923 apud OSSO, J., A., Jr, **⁷⁷Br Isotope Production for Medical Use**, Tese de Doutorado, 1986, University of Manchester.
- 19 - BLUMGART H. L. AND WEISS S., **J. Clin. Invest.**, v.4, p.399, 1927 apud tese de doutorado, **⁷⁷Br Isotope Production for Medical Use**, OSSO, J., A., Jr., 1986, University of Manchester.
- 20 - OSSO, J., A., Jr, **⁷⁷Br Isotope Production for Medical Use**, Tese de Doutorado, 1986, University of Manchester.
- 21 - OSSO, J,A,Jr, **Produção de ¹¹¹In para diagnóstico em Medicina Nuclear**, . Rio de Janeiro: 1982. Tese de Mestrado - Universidade Federal do Rio de Janeiro.
- 22 - G. STÖCKLIN, S. M. QAIM AND F. RÖSCH, The Impact of Radioactivity on Medicine, **Radiochimica Acta**, v.70/71, p.249 - 272 ,1995.
- 23 - 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.
- 24 - MELICHAR, F., STOJNOV, Z.: Study of the profile of the sup 9 sup 9 m Tc gel generator. **Isotopenpraxis**, v. 26(11), p. 540 - 546, 1990.

-
- 25 - MELICHAR, F., SVOBODA, K.: Inorganic sorbents in sup 9 sup 9 sup m Tc generator. *Jardena Energie*, v. 36(11), p. 415 - 421, 1990.
- 26 - MELICHAR, F., SVIHLA, P., POSTA, S., FISER, M.: Elution efficiency of gel generator with Ti-Mo and Zr-Mo matrix. *INIS - UJV--10290-B,CH*, p. 23, 1994.
- 27 - SARASWATHY, P., SARKAR, S. K., PATEL, R. R., ARORA, S. S., ARJUN, G., NARASIMHAN, D. V. S., RAMAMOORTHY, N.: Evaluation of preparation and performance of gel column ^{99m}Tc generators based on zirconium molybdate - ⁹⁹Mo. *SYMPOSIUM LABELLED LISBON*, March, 1998, Portugal.
- 28 - EL-KOLAY, M. T., TALAAT, H., BOTROS, N.: A modified sup 9 sup 9 Mo - sup 9 sup 9 Tc generator on zirconium molybdo-phosphate - sup 9 sup 9 Mo gel. Vol. 3. *PROCEEDINGS OF THE SIXTH CONFERENCE OF NUCLEAR SCIENCES AND APPLICATIONS*, Egito, 1996, v. 1-4, p. 124.
- 29 - YANG, Y., LI, X., WANG, J., ZAI, S.: The measurements of the washing efficiency of sup 9 sup 9 sup m Tc gel generator. *Nucl. Pow. Eng.*, v. 13(3), p. 78-80, 85, 1992.
- 30 - MANUAL TÉCNICO. *Radioisotope Calibrator*, Owner's Manual, Capintec, Inc. U.S. Pat. 3, 748, 476 , May - 1980.
- 31 - MANUAL TÉCNICO. Instruments Catalog Canberra Nuclear. p. 2 - 12.

- 32 – Martins, R.A. A Descoberta dos Raios X: O primeiro comunicado de Roentgen. *Revista Brasileira de Ensino da Física*, **20**, 373-391, 1998.
- 33 – Padilha, A. F., Filho, F. A. *Técnicas de Análise Microestrutural*, Hemus Editora Ltda, 1985.
- 34 – Cullity, B. D. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, Inc., 1956.
- 35 - MANUAL TÉCNICO. Princípios e Aplicações Analíticas da Espectroscopia no Infravermelho e Infravermelho próximo. p. 1 - 89.