

Síntesis y caracterización de molibdatos de zirconio de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

Contreras Ramírez Aida, Monroy Guzmán Fabiola, Díaz Archundia, Laura V.
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. A.P. 18-1027, México, D.F., C.P. 11801



MX0300181

Resumen

Los molibdatos de zirconio son geles que se utilizan como intercambiadores catiónicos, en la producción de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. Se presenta el método de síntesis y la caracterización de estos geles por: Termogravimetría, espectrometría infrarroja y difracción de rayos X con el objetivo de encontrar, cuales son los factores que influyen en la eficiencia de la producción de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Los resultados muestran que la cantidad de agua molecular contenida en el gel, es posiblemente la causa de las variaciones de las eficiencias del generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Introducción

Los molibdatos de zirconio son geles amorfos que actúan como intercambiadores iónicos, y son utilizados en la producción de generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, o en la separación de ciertos elementos como K^+ o $\text{Cs}^{+ (1,2,3,4)}$. El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ producido a partir de generadores, cuya matriz es un gel de molibdato de zirconio, posee las mismas características de pureza y actividad que las obtenidas por otros métodos tradicionales $^{(5,3)}$. El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es utilizado en la fabricación de alrededor de 53 tipos de radio fármacos, con fines terapéuticos y de diagnóstico; lo que constituye el 65% de todos los estudios de medicina que se practican en el ámbito mundial y alrededor del 80% en México. $^{(6)}$

Los factores que influyen en las propiedades físico químicas de los geles de molibdatos de zirconio, son la relación molar Zr:Mo, con la que se sintetizan los geles, el pH de las soluciones iniciales de zirconio y molibdeno que se utilizan para hacer la síntesis, el pH final del gel y el secado de los geles. Las propiedades de estos geles influyen en la eficiencia de las columnas de intercambio iónico que se utilizan en la producción del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ $^{(4,5)}$.

El presente trabajo pretende investigar la influencia que poseen las propiedades químicas de los geles zirconio-molibdeno, específicamente cuando las relaciones molares Zr:Mo de éstos son variadas, en la eficiencia de los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. De previos estudios realiza-

dos por la P.I.Q. Laura V. Díaz Archundia, dentro del proyecto "Investigación y Desarrollo de un generador de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ a base de geles para aplicaciones médicas", conocemos las variaciones en las eficiencias de estos generadores, cuando sus relaciones molares Zr:Mo $^{(7,8)}$ cambian, de forma que, partiendo de estos resultados, se sintetizaron nuevamente los geles de zirconio molibdeno, bajo las mismas condiciones experimentales presentadas en dicho trabajo; a fin de caracterizar estos materiales y determinar las causas físico-químicas de las variaciones en las eficiencias del generador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Método

Los geles fueron sintetizados bajo las mismas condiciones y relaciones molares Zr:Mo que las realizadas en el estudio de las eficiencias del generador de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ reportadas por la bibliografía antes señalada $^{(7,8)}$.

Los geles se sintetizaron a partir de una solución de Na_2MoO_4 , preparada a su vez por MoO_3 horneado a 650°C durante 1 hora y una solución de NaOH 2M, mezclándolos y agitándolos. El pH de la solución final de Na_2MoO_4 se ajustó a 4.5 con HCl 4M. A esta solución se le adicionó una solución del volumen correspondiente de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ 0.045 M, con un pH mayor que 1, para obtener el gel de la relación molar deseada. El pH final del gel se ajustó a 4.5 con una solución de NaOH 2M. Los geles fueron entonces caracterizados mediante: (1) Termogravimetría, mediante un equipo Thermal analyst 2000 system, modelo TGA 51, marca TA Instruments, en una

atmosfera de N_2 y un flujo de calor de $10^\circ C \text{ min}^{-1}$, (2) Espectrofotometría infrarroja, con un espectrofotómetro Nicolet, modelo Magna-IRTM spectrometer 550, que se operó con 40 barridos en un rango de número de onda (ν) 250 a 3500 cm^{-1} , utilizándose como vehículo para las pastillas KBr "spectra-Tech Inc" y (3) Difracción de rayos X con un equipo marca Siemens D5000, modelo Kristalloflex K760-80, que operó con el programa ININ 1, en un ángulo $2\theta_1 = 2.5$ y $2\theta_2 = 70$, step drive normal, step size 0.04, step time 1 segundo, range time 33 minutos y 20 mA.

Resultados y discusión

Las eficiencias promedio y el porcentaje de Mo contenido en los eluatos de los generadores $^{99m}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ reportados en el trabajo de Díaz^(7,8) se presentan en la tabla 1. Se observa que la eficiencia y el porcentaje de Mo en el eluato disminuyen conforme aumenta la relación de Zr en el gel.

Relación molar Zr:Mo	% Eficiencia	% Mo en el eluato
0.5:1	78.9	0.10010
1.0:1	69.1	0.01906
2.3:1	59.8	0.00104

Los resultados obtenidos por termogravimetría se presentan en la figura 1, en donde se observa que los geles presentan un comportamiento similar. Las descomposiciones se dan en el mismo rango de temperatura, aunque muestren diferencias en los % de pérdidas de peso. La primera pérdida de peso tiene lugar a una temperatura entre 65 y $130^\circ C$, en todos los geles, causada por la eliminación de agua en el gel.

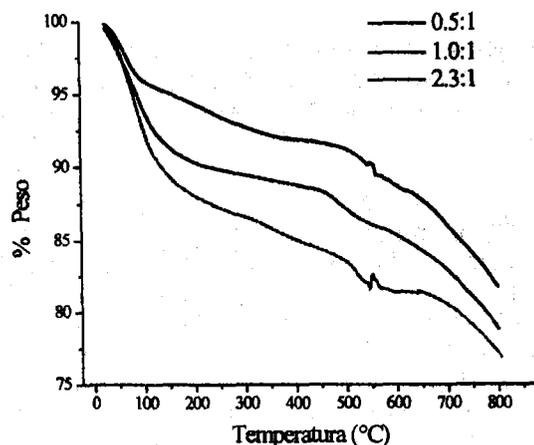


Figura 1. Resultados de termogravimetría de los geles.

Gel	% p 130°C H ₂ O	% p de 130 a 450°C	% p de 450 a 800°C óxidos	Moles de H ₂ O 130°C
0.5:1	4.64	3.65	9.94	0.0328
1.0:1	7.95	3.68	9.47	0.0567
2.3:1	9.76	5.90	7.44	0.0755

La tabla 2 sintetiza el porcentaje de peso que perdieron durante las diferentes etapas de calentamiento los geles. La pérdida de peso es mayor conforme aumenta la proporción de Zr en el gel, en las dos primeras etapas, debido a la pérdida de agua en el gel, mientras que, a temperaturas mayores que 450° este efecto se invierte. La tercera etapa, particularmente arriba de $553^\circ C$, está gobernada por la formación de óxidos de zirconio y molibdeno. Las descomposiciones a óxidos son por lo general exotérmicas y para compuestos de Mo se da alrededor de los $510^\circ C$ ⁽⁹⁾. Estos resultados han sido comprobados mediante el análisis de difracción de rayos-X. La figura 2 presenta los difractogramas de dos geles de relación molar 1:1, sometidos a temperaturas de 200 y $600^\circ C$. El espectro del gel a $200^\circ C$ muestra que es amorfo. El gel horneado a $600^\circ C$ presenta una cristalización bien definida del ZrO_2 , $Zr(MoO_4)_2$ y $ZrMo_2O_8$, los picos característicos de estos tres compuestos se encuentran juntos.

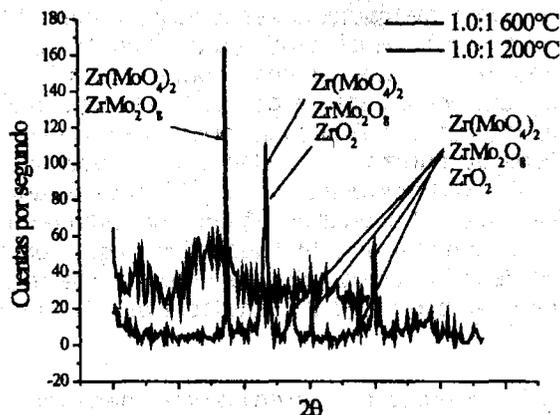


Figura 2. Espectros de difracción de rayos X de geles de diferentes temperaturas

Los espectros infrarrojos obtenidos de todos los geles se presentan en la figura 3. Estos espectros muestran un comportamiento similar desde 4000 hasta aproximadamente 1100 cm^{-1} , zona de las bandas características del agua (1630 y 3400 cm^{-1} ^(10,11)), y de los enlaces Mo - O⁽⁷⁾ (1630 cm^{-1}), excepto el gel 0.5:1 que muestra una banda a 2362 cm^{-1} , que podría suponerse a enlaces Mo-O o Zr-O, de acuerdo a los espectro obtenidos para com-

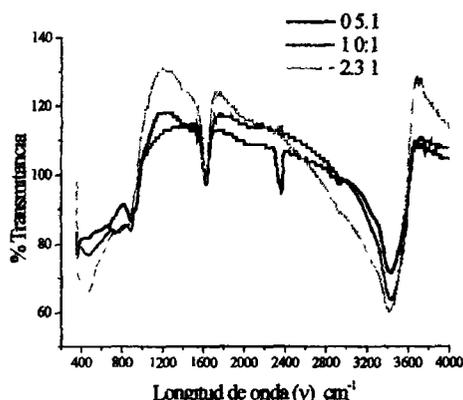


Figura 3. Espectros infrarrojos de los geles sintetizados

puestos puros de MoO_3 , $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4$ mostrados en la Fig.4b.

Las bandas características de cada gel van desde 1100 hasta 400 cm^{-1} , y siendo diferentes entre si, estamos pues en presencia de compuestos con estructuras li-

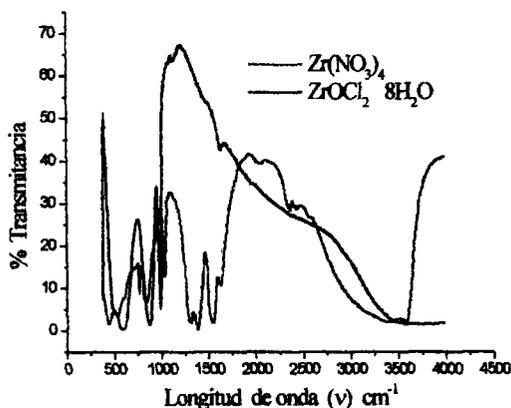


Figura 4a. Espectros infrarrojos de diferentes compuestos de Zr

geramente diferentes. El gel 0.5:1 presenta una única banda visible a 887 cm^{-1} característica de enlaces Mo-O y Mo=O, mientras que el gel 1:1 presenta esta misma banda, más una a 740 cm^{-1} (Mo-O)⁽¹⁰⁾ y otra a 470 cm^{-1} , causada principalmente por los enlaces Zr-O, Zr=O de acuerdo a la Fig. 4a. Por último, el gel 2.3:1 únicamente presenta una banda característica a 425 cm^{-1} (Zr-O, Zr=O). En esta banda se aprecian claramente las diferencias que existen entre el gel de menor concentración de Zr (0.5:1) y el de mayor concentración (2.3:1), siendo evidente la mayor influencia del Zr en el gel 2.3:1.

De acuerdo a los espectros de $\text{Na}_2\text{MoO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}$ (Fig.4b) podríamos sugerir y que los enlaces Mo-O y Mo=O de nuestros geles, pertenece a iones

del tipo MoO_4^{2-} o $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$. Estudios realizados sobre especies de Mo en solución, señalan la presencia $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ a pH entre 5 y 4^(12,13), de acuerdo con esos datos, durante la síntesis de los geles se estaría formando el ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$

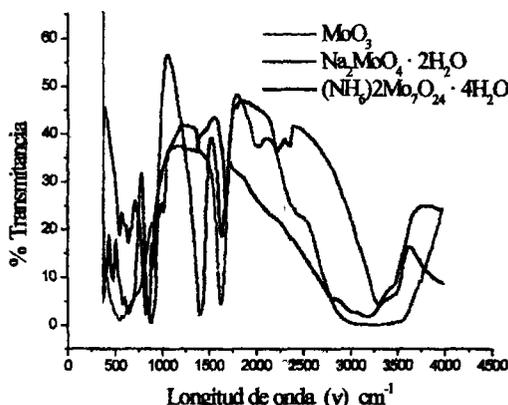
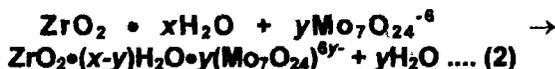


Figura 4b. Espectros infrarrojos de diferentes compuestos de Mo.

Considerando los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los geles, en este trabajo, como en las eficiencias de elución reportadas por Díaz^(7,8), sugerimos la formación de geles a partir de las reacciones⁽¹⁴⁾ 1 y 2. En donde el desplazamiento de agua molecular del gel, rige su comportamiento físico-químico, como bien lo señalan los resultados de termogravimetría (ver Tabla Fig. 1). Si consideramos que el $\text{ZrO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ contiene dos moléculas de agua, el gel 0.5:1 ($\text{Zr}:\text{Mo}$) no contiene agua en su molécula, y prácticamente todo el Mo ha reaccionando, siendo su eficiencia mayor en el generador (Tabla 1), pero también pudiendo eliminar más fácilmente Mo en los eluatos, por esta misma razón. En el caso del gel 2.3:1, el reactivo limitante es el Mo, por lo que la eficiencia en la elución es menor, pero también menor el Mo encontrado en los eluatos, dado que prácticamente todo el Mo está sujeto a la molécula del gel. Esta hipótesis se sustenta principalmente en el hecho que geles con una mayor proporción de Zr eliminan una mayor cantidad de agua, como lo muestran los análisis de termogravimetría, mientras que una menor presencia de Mo causa una baja de la eficiencia de elución.



Bibliografía

1. Pekárek, V., Vesely, V. *Talanta* 19, 1245-1283, 1972
2. Boyd, R. E. *Applied Radiation and Isotopes*, 48(8), 1027-1033, 1997.

3. Dadochov, M. S., How, R. F. And Lambrecht, R. M. *Radiochim. Acta.*, 86, 51-60 (1999).
4. Evans J V., P. W. Moore, M. E. Shying and J. M Sodeau. *Appl. Radiat. Isot.*, 38(1), 19-23, 1987.
5. Moore P W M. E Shying, J. M. Sodeau, J. V. Evans, D.J Magdalena, K. H Farrington. 1987. *Appl Radiat Isot.* 38(1), 25-29
- 6 Ferro F. G., Tendilla P. J., Paredes G. L. *Aplicaciones médicas de los radiofármacos .Boletín médico familiar 1998, enero 5. UNAM.*
7. Díaz Archundia Laura V. *Evaluación de la influencia del pH en la eficiencia del generador ^{99}Mo - ^{99m}Tc a base de molibdatos de zirconio, reporte de residencia Enero 2002 Instituto Tecnológico de Toluca*
- 8 Monroy-Guzmán F., Díaz, L.V., Ferro, G., Alanís, J. *Effect of Zr:Mo ratio on ^{99m}Tc generators performance based on zirconium molybdate gels. 4th Internacional Conference on isotopes, 10-14 march 2002, Cape Town, South Africa*
9. Wendlendt Wesley Wm *Thermal methods of analysis. Chemical analysis vol.19, USA, 1964*
10. Pecsok, Shields. 1977. *Métodos modernos de análisis químicos. Ed. Limusa. México.*
11. Mansel Davies. 1963. *Infra-red Spectroscopy and molecular structure an outline of the principles. Ed Elsevier Publishing Company. N Y.*
12. Himeno, S., Niiya, H. And Ueda, T *Raman Studies on the Identification of isopolymolybdates in aqueous solution. Bull. Che. Soc. Jpn., 70, 631-637 (1997).*
13. Monroy Guzmán Fabiola. 2002. *Información personal aún no publicada.*
14. Himeno, S , Niiya, H. And Ueda, T *Raman Studies on the Identification of isopolymolybdates in aqueous solution. Bull. Che. Soc. Jpn., 70, 631-637 (1997).*
15. Blumenthal, W.B. *The chemical behavior of Zirconium. D. Van Nostrand Company, Inc., USA, 1958.*