



SINTESIS, CARACTERIZACIÓN E IRRADIACIÓN DE MOLIBDATOS DE TITANIO UTILIZADOS COMO MATRICES DE GENERADORES $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Heriberto Díaz Velázquez^(1,2), Fabiola Monroy Guzmán⁽²⁾

(1) Facultad de Química UAEM, Paseo Colón Esq. Paseo Toluca, Toluca, Estado de México

(2) Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, carretera México-Toluca Km. 36.5, Salazar, Estado de México.

E mail: heriberto072@hotmail.com, fmp@nuclear.inin.mx

RESUMEN

El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es el radioisótopo más utilizado en medicina nuclear, es producido a partir de ^{99}Mo , resultado de la fisión de ^{235}U ; sin embargo, este proceso impone separaciones radioquímicas que generan significativas cantidades de desechos radiactivos de mediana actividad, e infligen elaboradas manipulaciones radioquímicas, por lo que se han realizado intensas investigaciones con el objetivo de suplantar éste proceso por la irradiación de compuestos químicos vía la reacción $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$. En éste trabajo se realiza la síntesis de geles de molibdatos de titanio, que al ser irradiados con neutrones térmicos, actúan como matrices de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. Estos compuestos fueron elaborados a distintas condiciones de síntesis, y caracterizados por diversas técnicas analíticas, con el fin de estudiar el efecto de esas condiciones sobre su eficiencia como generadores, y sobre sus características físicas y químicas. Las mejores propiedades como generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ fueron conseguidas con un gel lavado, que fue elaborado con una solución ácida de TiCl_3 0.35M, y a un pH final de 5.9. En general, el proceso de lavado fue el factor que más influyó con respecto a las diferencias en las características físicas y químicas encontradas en los geles..

1. INTRODUCCIÓN

El $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es el radionúclido más utilizado en medicina nuclear. A escala mundial la producción de este radioisótopo se realiza por medio de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, preparados comercialmente con ^{99}Mo de alta actividad específica. El ^{99}Mo es adsorbido en alúmina (2 mg $^{99}\text{Mo}/\text{g}$ alúmina) y eluido el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ cada 23 horas [1,-4].

Investigaciones realizadas en geles de molibdatos de zirconio, que actúan como matriz de generadores $^{99}\text{Mo}\rightarrow^{99\text{m}}\text{Tc}$, han podido incorporar hasta un 30% en peso del ^{99}Mo , vía la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ [9]. De esta manera, y con el objeto de encontrar nuevas alternativas de producción de generadores $^{99}\text{Mo}\rightarrow^{99\text{m}}\text{Tc}$, fáciles de producir y con altas eficiencias de elución, se propone el desarrollo de un generador a base de geles de molibdatos de titanio, que serán irradiados después de ser sintetizados, dada la corta vida media del único radioisótopo producido por el titanio: ^{51}Ti ($t_{1/2}$ 5.79min).

Se ha observado que las características físicas y químicas de estos geles dependen fuertemente de sus condiciones de preparación [1,2,3,7,9]. Parámetros como el pH de las soluciones iniciales de molibdato y titanio, la relación molar Mo:Ti, el secado del producto final, etc. determinan la eficiencia y la pureza radioquímica del generador. Trabajos realizados previamente por el grupo del departamento de Materiales Radiactivos del ININ [1,5] han sugerido la utilización de relaciones molares 1:1 de Mo y Ti, así como la adición de la solución de titanio a la de molibdeno en el proceso de síntesis [5], debido a que han demostrado proporcionar las mejores características a los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. En este



trabajo se presenta en particular el efecto del lavado de los geles sobre sus propiedades físico-químicas y sobre las características de los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$. Los análisis de los geles fueron realizados por espectroscopía Infrarroja, Análisis Termogravimétrico, Difracción de rayos X, Microscopía electrónica de Barrido (SEM) y Activación Neutrónica.

2. MATERIALES Y MÉTODO

2.1 Síntesis de Molibdatos de Titanio

Se prepararon soluciones de molibdatos de amonio sinterizando 1g de trióxido de molibdeno (MoO_3) a 650°C a una velocidad de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ durante una hora, y disolviendo este en 6.9 ml de NH_4OH 2M. Se obtuvieron soluciones de TiCl_3 de concentración 0.7 M y 0.35 M diluyendo en agua y en HCl 6N. La síntesis de los geles se efectuó ajustando el pH de la solución de molibdatos de amonio a 4.5, y adicionándole la solución de tricloruro de titanio con agitación constante, utilizando relaciones molares de Ti y Mo 1:1. Posteriormente los geles fueron ajustados a diversos valores de pH con NH_4OH 7M. El producto obtenido se colocó en cajas Petri y se secó en una lámpara infrarroja por 24 h, y en una estufa a 40°C por 24 h. El sólido resultante se dividió en dos porciones iguales, una de ellas se conservó sin cambios y la otra fue lavada con 200mL de agua destilada utilizando papel filtro Whatman #1. En la tabla I se detallan las condiciones de síntesis utilizadas para cada gel.

Tabla I. Condiciones de síntesis de los geles de molibdatos de titanio

Gel	Ti:Mo	$[\text{TiCl}_3]/$ diluyente	pH molibdatos	pH gel	Gel lavado	Geles irradiados
1	1:1	0.35/HCl	4.5	5.9	1L	1,1L
2	1:1	0.35/HCl	4.5	8.5	2L	2, 2L
3	1:1	0.35/HCl	4.5	1	3L	3, 3L
4	1:1	0.35/HCl	4.5	9.0	4L	4, 4L
5	1:1	0.35/ H_2O	4.5	9.0	5L	5, 5L
6	1:1	0.35/ H_2O	4.5	5.4	6L	6, 6L
7	1:1	0.35/ H_2O	4.5	9	7L	7
8	1:1	0.35/HCl	4.5	1	No lavado	No irradiado
9	1:1	0.7	4.5	8.7	9L	9

La forma en la que fueron irradiados los geles de molibdatos de titanio, así como las técnicas para la cuantificación y determinación de las características de estos compuestos como matrices de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ fueron descritas en previos trabajos [8].



2.2 Caracterización de los geles de Molibdatos de Titanio

Tanto los geles lavados como los no lavados fueron caracterizados mediante: (1) Microscopía electrónica de barrido de alto vacío (SEM) utilizando un equipo marca Philips XL30 y un sistema analizador EDEX, a una distancia de trabajo de 10 ± 10^{-6} mbars y magnificaciones a 500 y 1000X, para conocer su comportamiento microscópico, así como los elementos presentes en las muestras [9]. (2) Difracción de rayos X, con un equipo marca Siemens modelo D5000, operando con el programa ININ 1 a $2\theta_1$ de 2.5 y $2\theta_2$ de 70, sd 0.02, st 1s, rt 58min, utilizando la técnica de polvos, para conocer el tipo de estructura de los componentes de la muestra. (3) Espectrometría Infrarroja, llevándose a cabo dentro de un espectrofotómetro Nicolote, modelo Magna-IRTM spectrometer 550 con transformada de Fourier, en un intervalo de $390-4000\text{cm}^{-1}$ con 40 barridos, utilizando la técnica de pastilla de KBr, con el objetivo de determinar la procedencia de los grupos de átomos existentes en las muestras. (4) Análisis Termogravimétrico (TGA), llevándose a cabo en un equipo Thermal Analyst 2000 System, modelo TG 51, marca TA Instruments, en una atmósfera de nitrógeno, con un flujo de 50mL/min, y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, entre 20 y 850°C , esto para conocer la estabilidad térmica de los geles, así como el número posible de componentes dentro de estos. (5) Activación Neutrónica, para conocer cual fue el porcentaje de titanio y molibdeno en los geles sintetizados. Se llevó a cabo irradiando en el Reactor Triga Mark III del ININ un peso conocido de muestra junto con el de un estándar de composición de Ti y/o Mo conocida, y determinando la actividad de estos en un detector de Germanio Hiperpuro; la relación entre las actividades de la muestra y el estándar es igual a la existente entre el Mo o Ti presentes en el estándar y los presentes en la muestra [9,20].

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Características de Generadores

Las características de los geles sintetizados como matrices de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ estuvieron en función de los pH's finales, de la concentración y tipo de diluyente usado en la preparación de las soluciones de titanio y del lavado que en cada porción de gel se realizó. Tales características se dividen en: eficiencia de elución, % de ^{99}Mo (pureza radionúclida), % de $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ (pureza radioquímica), pureza química, referente la contenido de Al y Ti en los eluatos, y pH de éstos. La tabla II muestra las características de los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ construidos con geles de titanio ^{99}Mo -molibdatos, previamente reportadas [8]. Se concluyó que las condiciones de pH final de cada gel, así como la solución de titanio utilizada en la síntesis de molibdatos de titanio, influyen de manera importante en la eficiencia de los generadores $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$, así como en la pureza radioquímica, radionúclida y química de los eluatos de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Los geles sintetizados en medios ácidos y con soluciones de TiCl_3 0.35M, producen las mejores eficiencias de elución. El lavado de los geles aumenta la eficiencia hasta un 94 %, los valores de pureza radioquímica (~ 96 %), la pureza radionúclida (~ 0), el pH de los eluatos (~6.5). En los geles lavados y no lavados se obtuvieron altas purezas químicas, es decir, niveles de aluminio y titanio menores a 10 y 50 ppm respectivamente. El gel con las mejores características como generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ fue el 1L, sintetizado con una solución 0.35M de TiCl_3 en HCl 6N a un pH final de 5.9 [8].

Tabla II. Características de los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ a base de matrices de geles de molibdatos de titanio [8]

gel	Vol. eluc. (mL)	Eficiencia (%)	% ^{99}Mo	% $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$	Al^{3+}	pH eluatos	Tl^{3+}
1	5,9	90	0,0046	74,82	>10ppm	4,4	<50ppm
2	6,15	72,8	0,0028	47,02	<10ppm	4,4	<50ppm
3	6,3	94,8	0	89,53	<10ppm	4,8	<50ppm
4	5,9	64,7	0,0182	76,15	>10ppm	4,4	<50ppm
5	5,9	69,2	0,0006	94,56	<10ppm	4,4	<50ppm
6	5,9	80,2	0,02662	95,57	<10ppm	4,6	<50ppm
7	4	62,1	0,04196	96,36	<10ppm	4,5	<50ppm
9	4,4	88,5	0,0008	52,10	<10ppm	4,7	<50ppm
1L	3,7	95,36	0	94,15	<10ppm	5,9	<50ppm
2L	4,1	94,31	0,0167	94,89	<10ppm	5,7	<50ppm
3L	4,1	95,66	0,013	92,54	<10ppm	5,5	<50ppm
4L	4,09	94,62	0,009	76,51	<10ppm	6	<50ppm
5L	4	93,49	0,021	67,09	<10ppm	6,5	<50ppm
6L	3.9	92.65	0	96.35	<10ppm	6,3	<50ppm

3.2 Caracterización de los geles de molibdatos de titanio

A.) Termografía

Los termogramas mostrados en la figura 1 presentan el comportamiento de los geles no lavados y lavados. Una importante disminución de la masa, que se debe a la descomposición del cloruro de amonio presente en los geles no lavados, se origina a 150°C , con la previa pérdida del agua remanente de la síntesis [6]. Se observa claramente que los geles lavados no presentan ésta descomposición, lo que indica la pérdida total de NH_4Cl . Ambos tipos de geles adquieren estabilidad prácticamente a las mismas temperaturas, lo cual significa que, a excepción del NH_4Cl , los geles lavados y no lavados están formados por los mismos constituyentes. Esta estabilidad se pierde a aproximadamente 700°C , donde ambos tipos de geles sufren una descomposición, debida a la formación de los óxidos de molibdeno [6]. La pérdida de peso en la primera descomposición de los geles no lavados es aproximadamente del 80%, las muestras de este tipo contienen en su mayor parte NH_4OH .

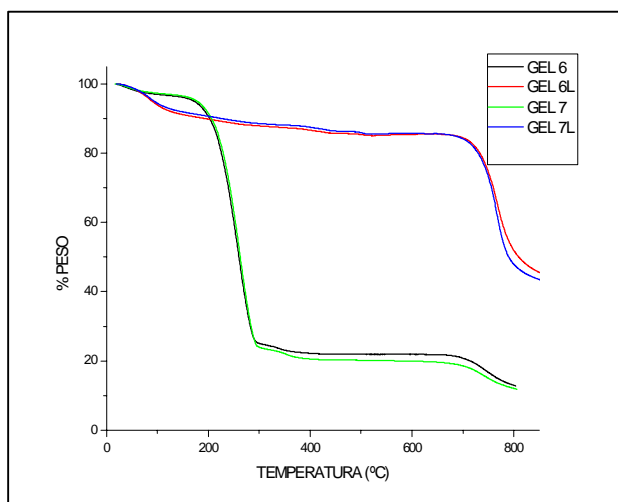


Figura 1. Termogramas de geles lavados y no lavados

B.) Espectroscopía Infrarroja

Espectros infrarrojos típicos de geles lavados y no lavados se muestra en la figura 2. En los geles no lavados se presentan principalmente las bandas del ión amonio ($3000-3400, 1650-1550, 1400-1000, 950-590\text{cm}^{-1}$) [7], de los óxidos de titanio ($3436, 2360, 2340, 1630, 677, 567, 352\text{cm}^{-1}$) y de molibdeno ($935, 660, 935, 660, 375, 300\text{cm}^{-1}$) [7, 8], y del ion molibdato, MoO_4^{2-} ($820-850, 890-920, 485-250\text{cm}^{-1}$) [8]. Los geles lavados presentaron las bandas de absorción del agua ($3200-3550, 1600-1630\text{cm}^{-1}$), algunas del TiO_2 ($2340, 2360\text{cm}^{-1}$) y absorciones fuertes en la región del grupo molibdato, MoO_4^{2-} (890cm^{-1}). Las fuertes bandas de absorción en la región de 500cm^{-1} muestran la formación de especies poliméricas de molibdatos.

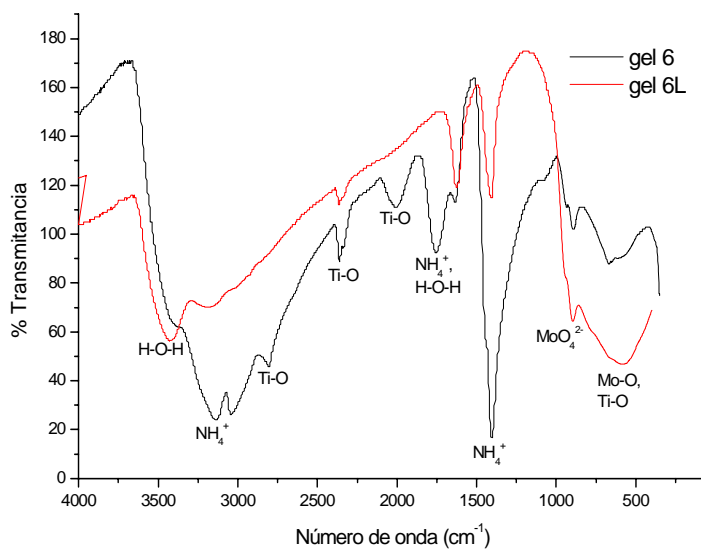


Figura 2. Espectros de IR de geles lavados y no lavados

C.) La Difracción de Rayos-X

La presencia de estructuras cristalinas en los componentes de las muestras fue determinada mediante difracción de rayos X [10]. La figura 3 muestra los difractogramas de geles lavados y no lavados. El NH_4Cl es el único compuesto con estructuras cristalinas presente en los geles no lavados. En los geles lavados no existen compuestos cristalinos, se trata por tanto de compuestos amorfos. El proceso de lavado elimina el contenido salino de los geles [11].

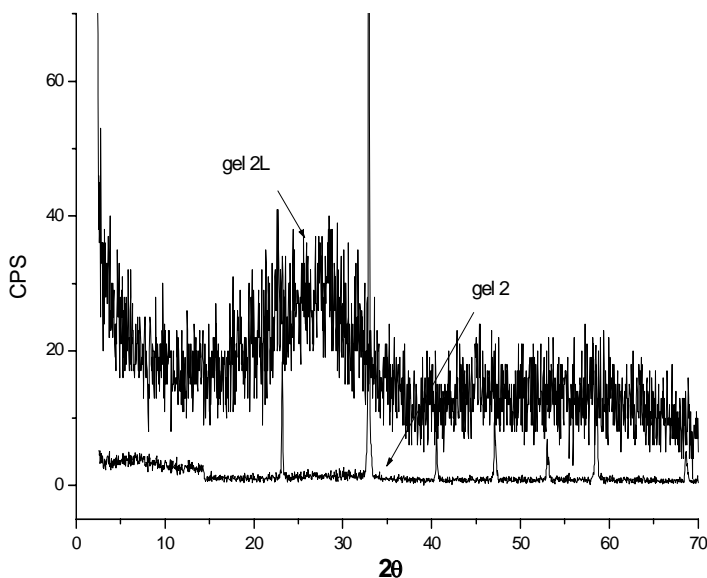


Figura 3. Difractogramas del gel 9L y 9

D.) Microscopía Electrónica de Barrido

Las micrografías electrónicas de los geles lavados y no lavados (figura 4) muestran una morfología amorfa en ambos geles. En las muestras no lavadas es posible observar la presencia de una fase oscura con incrustaciones de una fase blanquizca. En los geles lavados, la fase blanquizca desaparece. Los análisis elementales (EDAX) identificaron a los elementos responsables de la fase blanquizca: Mo, Ti, N, O y Cl y de la fase oscura: N y Cl, estos últimos debidos al NH_4Cl .

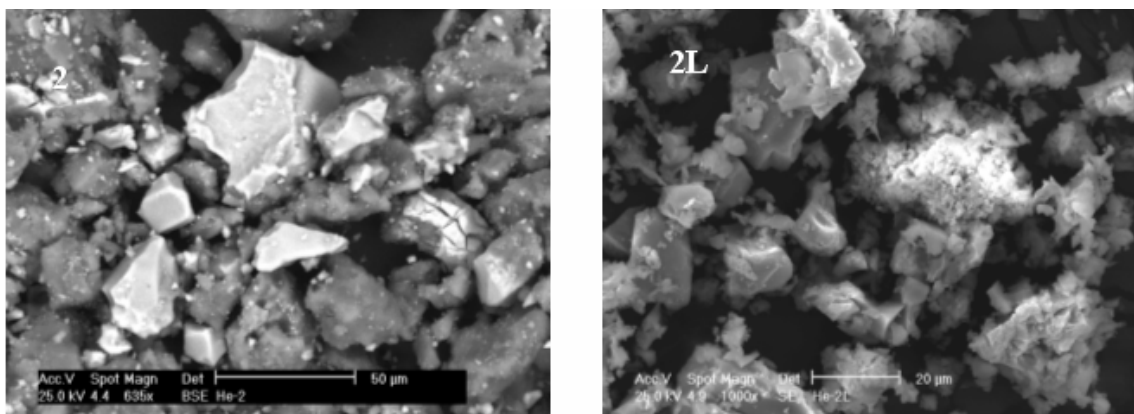


Figura 4. Micrografías del gel 2 y 2L



E.) Activación Neutrónica

Los datos de activación neutrónica del porcentaje de Ti y Mo en los geles sintetizados, se muestran en la tabla III. Los porcentaje de Ti de los geles 1 al 4, no parecen tener grandes diferencias con respecto a sus respectivas porciones lavadas (geles 1L a 4L); sin embargo, de los geles 5 al 9, estos valores son claramente superiores a los de sus porciones lavadas (5L a 9L), lo que manifiesta el fuerte efecto que el tipo de solución de $TiCl_3$ tiene sobre el contenido de Ti en los geles. El porcentaje más alto de titanio lo presenta el gel 9, quien fue sintetizado con Ti^{+3} 0.7M. Algunos geles presenta hasta un 40% de Mo en su estructura. Los geles lavados muestran una considerable pérdida de molibdeno por el proceso de lavado pero los generadores construidos con estos geles poseen altas eficiencias de elución. Los geles titanio molibdatos están constituidos por un porcentaje promedio de Mo de 30 % [13].

Tabla III. Porcentajes de Ti y Mo de algunos geles, obtenidos por Activación Neutrónica

Gel	%Ti	% Mo
1	19.6	43.35
2	15.75	32.6
3	19.9	39.05
4	17.2	35.75
5	27.15	31.85
6	28.25	49.6
7	28.35	35.85
8	25.05	40.25
9	33.35	27.37
1L	18.75	47.67
2L	20.56	25.33
4L	16.23	44.01
6L	18.62	30.47
7L	15.23	31.52
9L	20.25	13.07

4. CONCLUSIONES

Según lo muestran los resultados, las características físicas y químicas de los geles de molibdatos de titanio sintetizados a base de $TiCl_3$ dependen fuertemente del proceso de lavado, el cual contribuye a un cambio en la morfología, estructura y composición con respecto a los geles no lavados. Entre ambos tipos de geles se muestran profundas diferencias en cuanto a composición, tamaño, forma y textura de las partículas; esto debido principalmente a la eliminación casi completa del cloruro de amonio proveniente de la reacción ácido base llevada a cabo en la síntesis; sin embargo, según los



resultados del análisis termogravimétrico, a excepción del NH_4Cl , las especies formadas son esencialmente las mismas, debido a que tienen las mismas temperaturas de descomposición. Se observó, por Difracción de rayos X, que los geles no lavados tienen una fase cristalina, la del cloruro de amonio, y en los geles lavados no existe cristalinidad, lo que manifiesta un total amorfismo en las muestras lavadas; este amorfismo se manifiesta en las micrografías tomadas por SEM, en las que se muestra una mayor cantidad de poros en los geles lavados, así como superficies más lisas y partículas más pequeñas que en los geles no lavados. Según los análisis por activación neutrónica, es posible acumular una mayor cantidad de molibdeno en geles lavados, lo que abre la posibilidad de utilizar reactores de baja potencia para la obtención de altas actividades específicas.

REFERENCIAS

- Díaz, A. L. V., *Evaluación de la Influencia del pH en la Eficiencia del Generador $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ a base de Molibdatos de Zirconio*, tesis de licenciatura, ITT-ININ, 2003.
- Cortes R. O., *Generador $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ a Base de Geles de Molibdatos de Titanio*, tesis de licenciatura, UNAM-ININ, 2004.
- Jimenez M. Thania, *Compuestos de Magnesio-Molibdeno Como Matrices de Generadores de ^{99m}Tc* , tesis de licenciatura, UAEM, 2005.
- Evans, J.V. and Shying, M.E. Zirconium molybdate gel as a generator for technetium-99m. Australian Atomic energy commission, AAEC/E599, 1984.
- Effect of Zr:Mo ratio on ^{99m}Tc generator performance based on zirconium molybdate gels. F. Monroy-Guzmán, L. V. Díaz Archundia and A. Contreras Ramírez. *Applied Radiation and Isotopes*. 59(1), 27-34, 2003.
- Influencia de la concentración de Ti y de la relación molar Ti:Mo, en la eficiencia del generador $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$, a base de geles de molibdatos de titanio. O. Cortés Romero, F. Monroy-Guzmán, T. Martínez Castillo. *XIV Congreso Anual de la SNM*. 10-13 de septiembre, 2003, Guadalajara, Jalisco. Memorias en CD.
- Titanium molybdate gel as $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ generator matrix. F. Monroy-Guzmán, O. Cortés Romero, L. Longoria, T. Martínez Castillo. *Synthesis and Applications of Isotopically Labelled Compounds*. Vol 8. Ed. D.C. Dean, C.N. Filer and K.E. McCarthy. Wiley, England, 2004, pag. 321-324.
- Síntesis e irradiación de molibdatos de titanio utilizados como matrices de los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. H. Díaz Velásquez, F. Monroy-Guzmán, XVI Congreso Anual de la SNM, 10-13 de julio, 2005, Oaxaca, Oaxaca. Memorias en CD.
- Determinación de Mo en geles Ti-Mo y Zr-Mo mediante activación neutrónica. Issiel Ortega Alvarez, F. Monroy Guzmán, L. Díaz Archundia, O. Cortés Romero. *XXXIX Congreso Mexicano de Química*, Memorias sección Química Nuclear. C.D. Mérida, octubre 2004.



- Vanaja, P., Ramamoorth, N., Saraswathy, P. I. And Mani, R. S., *radiochim. Acta*, 1987, 42, 49-52.
- El Absy, M. A., El Nagar, M. and Audah, A. *I. J. radioanal. Nucl. Chem., Articles*, 183(2), 339-3350, 1994.
- Veseley, V. and Pekarek, V. *Talanta, radioanal. Nucl. Chem.* 19, 219-262, 1972.
- Duval, C., *Inorganic Thermogravimetric Analysis*, Elsevier Publishing Company, USA, 1963.
- C. N. R., Rao, *Chemical Applications of Infrared Spectroscopy*, Academic press, USA, 1963.
- Kasuo, N., *Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds*, John Wiley and Sons, 3a edición, USA, 1978.
- Yacmán, M. J., *Microscopía Electrónica: Una Visión del Microcosmos*, CONACYT, México, 1995.
- Castellanos, R. M. A., *Difracción de Rayos X: Método de Polvos*, Cuadernos de Posgrado No. 29, UNAM, 1990.
- Cullity, B. D., *Elements of X-Ray Diffraction*, Addison-Wesley Publishing Company, USA, 1956.