



ADSORCIÓN DE Nd, Pm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb y Lu EN HIDROXIAPATITA EN MEDIO TARTRATO DE SODIO

F. Genoveva García Montes de Oca^(1,2), *F. Monroy Guzmán*⁽²⁾

*(1) Universidad Autónoma del Estado de México,
Paseo Colón esq. Paseo Tolloca C.P. 50120, Toluca, Estado de México*

*(2) Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares
Carretera México –Toluca S/N, 52750, Estado de México.
genolibertad@yahoo.com.mx, fmg@nuclear.inin.com*

Resumen

Los lantánidos radiactivos ¹⁵¹Prometio, ¹⁶⁶Holmio, ¹⁶¹Terbio y ¹⁷⁷Lutecio unidos a micelas coloidales, sales o complejos, son usados frecuentemente en medicina nuclear para el tratamiento de diversas enfermedades, entre ellas el cáncer. Para obtener estos radiolantánidos se irradia un elemento que al decaer formará por emisión de partículas β^- a ¹⁵¹Pm, ¹⁶⁶Ho, ¹⁶¹Tb y ¹⁷⁷Lu. Por ejemplo, para este estudio se obtuvo el ¹⁵¹Prometio al irradiar con neutrones térmicos el ¹⁴⁸Neodimio (padre) que al decaer, formó por emisión de partículas β^- al ¹⁵¹Prometio (hijo), y de la misma manera se obtuvieron los pares ¹⁶¹Gadolinio/¹⁶¹Terbio, ¹⁷⁷Terbio/¹⁷⁷Lutecio y ¹⁶⁶Disproσιο/¹⁶⁶Holmio. El objetivo de este trabajo fue determinar la viabilidad de separación de estos pares, utilizando como medio adsorbente hidroxapatita y como eluyente tartrato de sodio, con el fin de poder obtener ¹⁵¹Pm, ¹⁶⁶Ho, ¹⁶¹Tb y ¹⁷⁷Lu libre de su radioisótopo padre. Los estudios de adsorción fueron realizados mediante intercambio iónico. Estos estudios demuestran que los lantánidos padre e hijo (Nd/Pm, Gd/Tb, Dy/Ho e Yb/Lu) se adsorben en la hidroxapatita de manera similar a concentraciones de 0.001 a 1 M. No es viable utilizar este mineral en medio tartrato de sodio para separar dichos pares.

1. INTRODUCCIÓN

La medicina nuclear utiliza como herramienta de diagnóstico y/o terapia a la radiactividad emitida por radioisótopos, que pueden ser introducidos al paciente unidos a moléculas acarreadoras (como DTPA, DOTA, Biotina), conocidos como radiofármacos⁽¹⁾. La

finalidad de los radiofármacos puede ser de diagnóstico, para examinar órganos o de terapia, para tratamiento de enfermedades ⁽²⁻⁴⁾. En particular, enfermedades como el cáncer, es actualmente tratada con radioisótopos emisores de partículas β^- de energías entre 1 y 2 MeV y de vidas medias corta de unas cuantas horas o días. De aquí el interés de estudiar a los lantánidos radiactivos ¹⁴⁹Prometio (Pm), ¹⁶⁶Holmio (Ho), ¹⁷⁷Lutecio (Lu) y ¹⁶¹Terbio (Tb), radioisótopos que poseen las características nucleares antes citadas. Para producir estos radioisótopos libres de acarreador y con altas actividades específicas ⁽⁵⁻⁶⁾, y se irradia un elemento padre que formará un radioisótopo, que al decaer generará el radioisótopo de nuestro interés (radioisótopo hijo). Por ejemplo, para obtener el ¹⁴⁹Pm, se irradia un blanco de ¹⁴⁸Neodimio (Nd) con neutrones térmicos que al decaer, formará por emisión de partículas β^- al ¹⁴⁹Pm y de la misma manera para cada par, ¹⁶¹Gadolinio (Gd)/¹⁶¹Terbio (Tb), ¹⁷⁷Yb (Iterbio)/¹⁷⁷Lu (Lutecio) y ¹⁶⁶Dy (Disproso)/¹⁶⁶Ho (Holmio). El objetivo de este trabajo es determinar la viabilidad de separación de los pares Nd/Pm, Gd/Tb, Yb/Lu y Dy/Ho por el método de intercambio iónico, ⁽⁷⁻¹²⁾ utilizando hidroxapatita como material adsorbente en medio tartrato de sodio ⁽¹³⁾.

2. METODOLOGÍA

2.1. Irradiación y Solubilidad de Lantánidos

Los óxidos de neodimio, gadolinio, iterbio y disproso fueron disueltos en HCl 13.178 M y se colocaron dentro un dispositivo para evaporar el ácido y formar los cristales de cloruro de gadolinio, yterbio, neodimio y disproso. Estas sales fueron irradiadas con neutrones térmicos en el reactor TRIGA MARK III con un flujo de 6.12×10^{12} neutrones/seg*cm²: por 20 minutos el cloruro de gadolinio, por 24 minutos el iterbio y durante 3 hrs el neodimio y disproso. El gadolinio se dejó decaer por 30 min, el neodimio por 5 h, el disproso por 8 h y el iterbio por 10 días.

Para solubilizar los cloruros de los lantánidos radiactivos se agregaron: 1 mL de HCl 0.15 M y 1 mL de agua destilada respectivamente, a temperatura ambiente sin agitación. Estas soluciones madre se utilizaron en los estudios de adsorción.

2.2. Determinación del Coeficiente de Distribución y del Factor de Separación

Se pesaron 40 mg de hidroxapatita (HAp) y se adicionaron 10 mL de la concentración en estudio del medio: tartrato de sodio y se dejaron agitar por una semana. Las concentraciones investigadas para este medio fueron las siguientes: 1 M, 0.5 M, 0.1 M, 0.05 M, 0.01M y 0.001 M. Al término de esta semana se adicionaron 100 μ L de la solución madre, se agitaron por una hora, y centrifugaron por 30 min. Después se tomó una alícuota de 4 mL y se determinaron las actividades de los radioisótopos en un detector de GeHp. Los fotopicos utilizados para la determinación de Nd, Pm, Gd, Tb, Dy, Ho, Yb y Lu fueron: 531 KeV (¹⁴⁷Nd), 340 KeV (¹⁵¹Pm), 363.56 KeV (¹⁵⁹Gd), 74.6 KeV (¹⁶¹Tb), 326.4 KeV (¹⁵⁶Dy), 55.6 KeV (¹⁶⁶Ho), 197.97 KeV (¹⁶⁹Yb) y 208KeV (¹⁷⁷Lu). Se realizaron dos estándares: uno con 10 mL de agua destilada y otro con el medio en estudio sin HAp, siguiendo el procedimiento antes mencionado.

La afinidad de los lantánidos en la hidroxiapatita se determinó mediante el coeficiente de distribución K_d , corrigiendo las actividades por decaimiento.

$$K_d = \left[\frac{A_E - A_M}{A_M} \right] * \left(\frac{V}{M} \right)$$

Donde:

K_d = mL/g

A_E = Actividad del estándar

A_M = Actividad de la muestra

M = Masa de la hidroxiapatita (g)

V = Volumen total (mL)

A partir de los valores de K_d se determinan los factores de separación entre los pares padre/hijo:

$$\alpha = \frac{K_{d1}}{K_{d2}}$$

Donde:

K_{d1} : Elemento padre (^{147}Nd , ^{159}Gd , ^{156}Dy o ^{169}Yb)

K_{d2} : Elemento hijo (^{151}Pm , ^{161}Tb , ^{166}Ho o ^{177}Lu)

A través de esta ecuación se determinó la factibilidad de separación de los lantánidos en la hidroxiapatita en medio tartrato de sodio.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Radioisótopos formados por irradiación de cloruros de Nd, Gd, Dy e Yb

Las reacciones nucleares producidas durante la irradiación de los blancos de Nd, Gd, Dy e Yb naturales se muestran en la Tabla 1. De los radioisótopos formados sólo consideramos los siguientes: ^{147}Nd , ^{151}Pm , ^{159}Gd , ^{161}Tb , ^{156}Dy , ^{166}Ho , ^{169}Yb y ^{177}Lu , debido al tiempo de vida media de cada uno. Por ejemplo, el ^{147}Nd tiene un tiempo de vida media de 11 días lo que permite cuantificar la actividad bajo nuestras condiciones experimentales; si utilizamos el ^{151}Nd su tiempo de vida media es de 12.4 minutos por lo que después de 7 vidas medias tendríamos una actividad del 0.8 % y sería imposible cuantificarlo. Por tal motivo se escogen sólo lantánidos cuyos tiempos de vida media no sean muy largos (meses o años) o demasiado cortos (segundos o minutos). Este mismo razonamiento fue aplicado en los pares $^{159}\text{Gd}/^{161}\text{Tb}$, $^{156}\text{Dy}/^{166}\text{Ho}$ y $^{169}\text{Yb}/^{177}\text{Lu}$.

Tabla I. Reacciones nucleares formadas a partir de la irradiación de Nd, Gd, Dy e Yb naturales.

Isótopo natural	Reacción	Vida media isótopo formado			
$^{147}\text{Nd}/^{151}\text{Pm}$					
^{146}Nd	$^{146}\text{Nd}(n,\gamma)^{147}\text{Nd} \rightarrow ^{147}\text{Pm} \rightarrow ^{149}\text{Sm}$	^{147}Nd	^{147}Pm	^{149}Sm	
		11 d	2.2 a	Estable	
^{150}Nd	$^{150}\text{Nd}(n,\gamma)^{151}\text{Nd} \rightarrow ^{151}\text{Pm} \rightarrow ^{151}\text{Sm} \rightarrow ^{151}\text{Eu}$	^{151}Nd	^{151}Pm	^{151}Sm	^{151}Eu
		12.4 m	1.18 d	93 a	Estable
$^{159}\text{Gd}/^{161}\text{Tb}$					
^{158}Gd	$^{158}\text{Gd}(n,\gamma)^{159}\text{Gd} \rightarrow ^{149}\text{Tb}$	^{159}Gd	^{149}Tb		
		18.5 h	Estable		
^{160}Gd	$^{160}\text{Gd}(n,\gamma)^{161}\text{Gd} \rightarrow ^{161}\text{Tb} \rightarrow ^{161}\text{Dy}$	^{161}Gd	^{161}Tb	^{161}Dy	
		3.7 m	17.6 h	Estable	
$^{156}\text{Dy}/^{166}\text{Ho}$					
^{156}Dy	$^{156}\text{Dy}(n,\gamma)^{156}\text{Dy} \rightarrow ^{157}\text{Tb} \rightarrow ^{157}\text{Gd}$	^{156}Dy	^{157}Tb	^{157}Gd	
		8.2 h	71 a	Estable	
^{166}Ho	$^{166}\text{Dy}(n,\gamma)^{166}\text{Dy} \rightarrow ^{166}\text{Ho} \rightarrow ^{166}\text{Er}$	^{166}Dy	^{166}Ho	^{166}Er	
		1.25 m	1.117d	Estable	
$^{169}\text{Yb}/^{177}\text{Lu}$					
^{168}Yb	$^{168}\text{Yb}(n,\gamma)^{169}\text{Yb} \rightarrow ^{169}\text{Tm}$	^{169}Yb	^{169}Tm		
		32 d	Estable		
^{176}Yb	$^{176}\text{Yb}(n,\gamma)^{177}\text{Yb} \rightarrow ^{177}\text{Lu} \rightarrow ^{177}\text{Hf}$	^{177}Yb	^{177}Lu	^{177}Hf	
		1.9 h	6.73 d	Estable	

3.2 Coeficiente de Distribución (Kd) en medio tartrato

El coeficiente de distribución nos permite cuantificar el grado en que la hidroxiapatita adsorbe a cada uno de los lantánidos estudiados.

3.2.1 Gd/Tb

La figura 1 presenta el coeficiente de distribución (Kd) del par Gd/Tb en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio. Se observa que ambos lantánidos se comportan de una manera muy similar. A concentración de 0.01 M de tartrato, la hidroxiapatita adsorbe a ambos elementos más que a cualquier concentración, disminuyendo su adsorción rápidamente hasta 0.1 M, a partir de aquí, el Kd prácticamente no varía con un aumento de la concentración de tartratos. De esta manera tenemos para el Gd un valor de Kd máximo de 520 mL/g y para el

Tb de 480 mL/g a concentración de 0.01 M de tartrato; el valor de menor adsorción es a concentración 1 M de tartrato con un Kd de 30 mL/g para el Tb y 20 mL/g para el Gd aproximadamente.

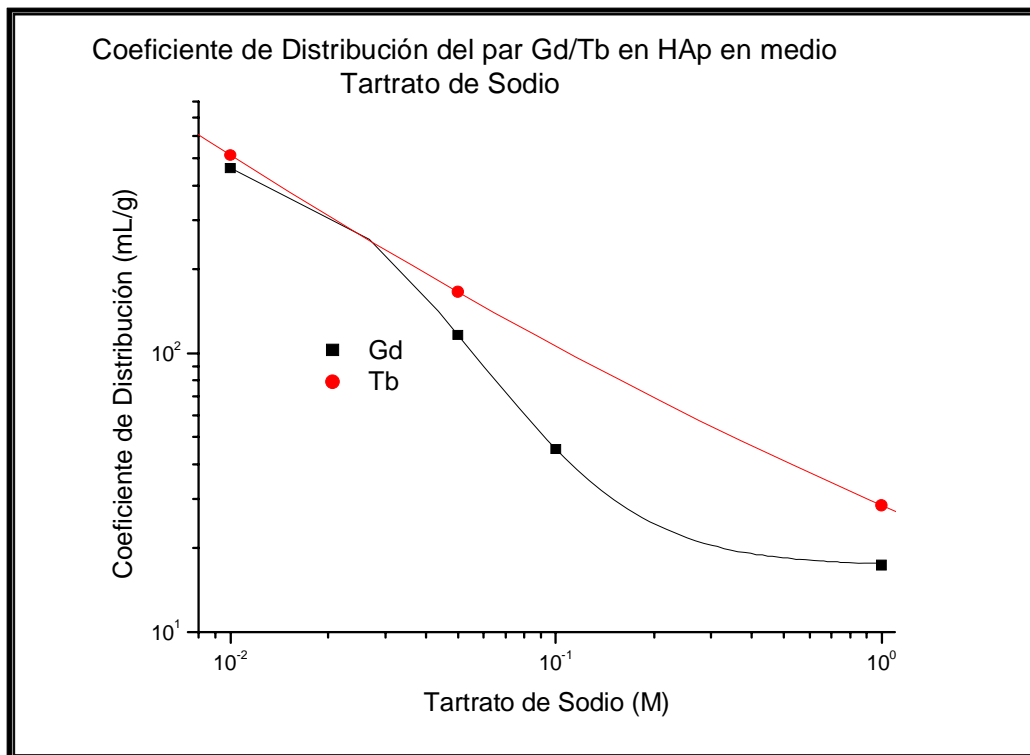


Figura 1. Constantes de distribución del par Gd/Tb en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio.

3.2.2 Nd/Pm

La figura 2 presenta el Kd del par Nd/Pm en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio. Haciendo una comparación entre la figura 1 y la figura 2, podemos observar que los lantánidos padre-hijo, tienden a presentar un comportamiento similar dificultando su separación en este medio.

La adsorción de la hidroxiapatita por los lantánidos Nd y Pm, presenta el mismo comportamiento con respecto al par Gd/Tb, la diferencia estriba en los valores de Kd. De esta manera tenemos un valor máximo de adsorción de 10^6 mL/g para el Nd y 5×10^5 mL/g para el Pm a 0.01 M de tartrato, disminuyendo drásticamente dicha adsorción a

concentración de 0.05 M y permaneciendo posteriormente constante con un valor de Kd de 100 mL/g hasta 1 M de tartrato.

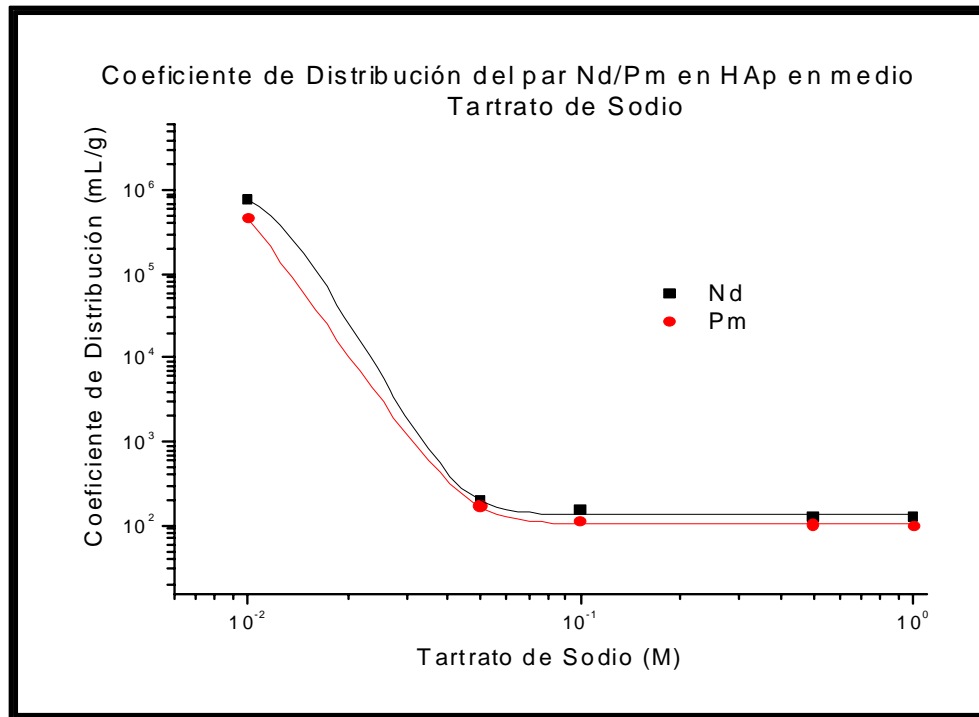


Figura 2. Constantes de distribución del par Nd/Pm en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio.

3.2.3 Dy/Ho

La figura 3 presenta el Kd del par Dy/Ho en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio. Esta figura muestra las afinidades del Dy y del Ho por el mineral y se observa cómo éste, tiende a absorberlos con mayor fuerza a concentraciones menores a 10^{-2} M observando un comportamiento muy similar a los pares anteriores. El Ho presenta un punto máximo de adsorción a una concentración de 0.01 M de tartrato con un valor de Kd de 3×10^6 mL/g y un punto mínimo en 0.5 M de tartrato con valor de 11 mL/g. El Dy muestra un máximo de adsorción a la misma concentración que lo presenta el Ho, es decir a concentración de 0.01 M, con un coeficiente de adsorción de 3×10^5 mL/g, disminuyendo de una manera importante hasta un mínimo de 10 mL/g en 0.5 M.

Tanto el par Dy/Ho como el Nd/Pm presentan una fuerte adsorción a 10^{-2} M de tartrato, disminuyendo dicha adsorción drásticamente, es así que para la concentración de 0.05 M tenemos un Kd, relativamente pequeño de 100 mL/g aproximadamente para ambos casos.

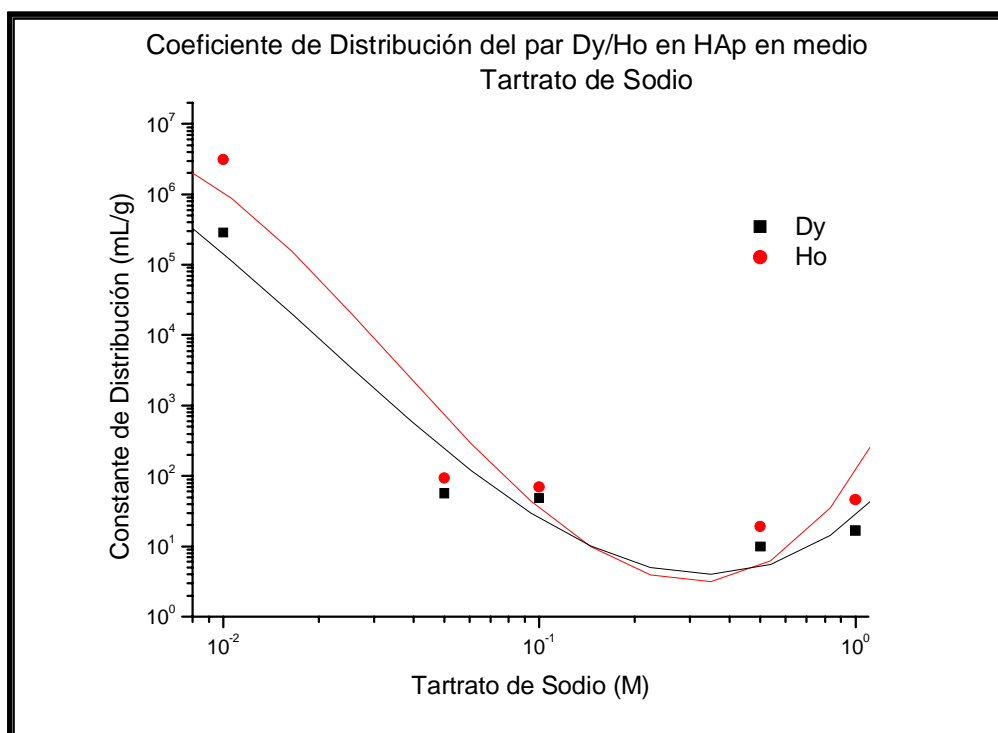


Figura 3. Constantes de distribución del par Dy/Ho en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio.

3.2.4 Yb/Lu

La figura 4 presenta el K_d del par Yb/Lu en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio. Como se puede observar en esta figura, ambos lantánidos tienen un comportamiento similar a los pares anteriores, es decir, presentan una adsorción fuerte a concentraciones menores a 0.05 M y se adsorben en menor grado a concentración 1 M de tartrato de sodio.

El punto donde se presenta una mayor adsorción de ambos lantánidos, es a concentración 0.001 M con un valor de K_d de 4×10^5 mL/g para el Lu y 10^5 mL/g para el Yb, disminuyendo de manera importante la adsorción en 10^{-3} M, con valores aproximados de K_d para el Yb de 8×10^3 mL/g y para el Lu 6×10^3 mL/g, posteriormente se observa que a partir de la concentración de 0.05 M la adsorción tiende a disminuir lentamente hasta llegar a un punto de adsorción a 1 M en medio tartrato de sodio con un valor de K_d de 10^2 mL/g para ambos lantánidos.

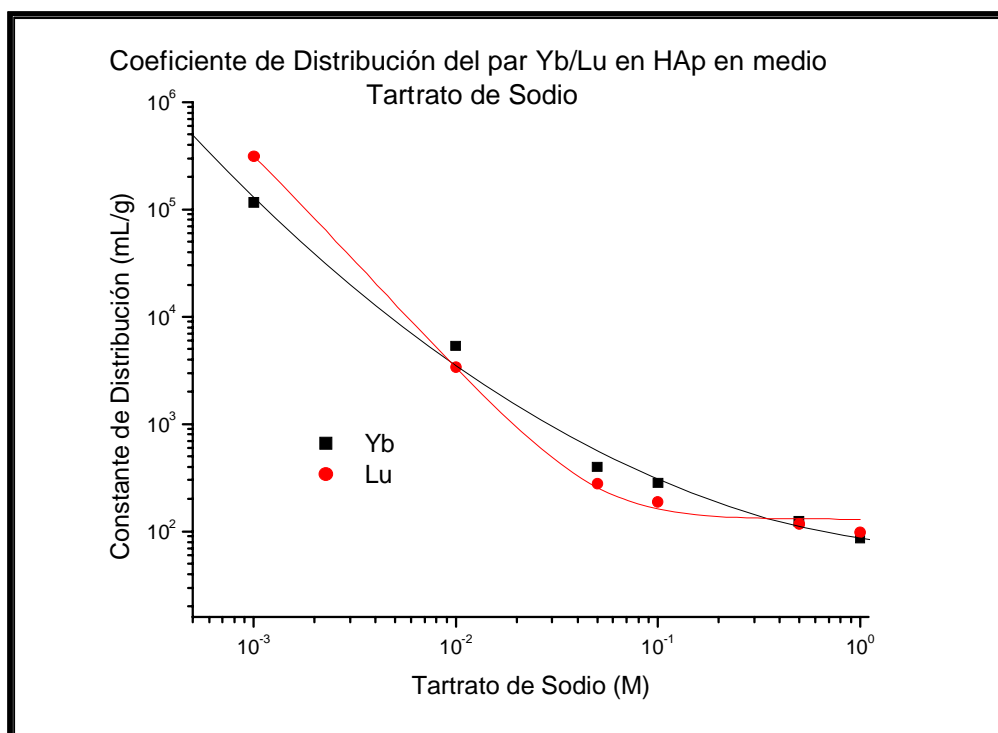


Figura 4. Constantes de distribución del par Yb/Lu en hidroxiapatita en medio tartrato de sodio.

Por último, se observa que de manera general, los lantánidos se adsorben aproximadamente de la misma forma en la hidroxiapatita ante cualquier concentración de tartrato de sodio. Cabe señalar que el Tb y el Ho se adsorben un poco más que el Gd y el Dy respectivamente, en el caso del par Nd/Pm el Nd se adsorbe ligeramente más que el Pm. Para el caso del par Yb/Lu, se observa en la figura 4 una adsorción preferente por el Lu en 10^{-3} M, posteriormente el que se adsorbe más es el Yb en concentraciones 10^{-2} , 0.05 y 0.1 M, por último, a concentraciones de 0.5 y 1 M ambos lantánidos se fijan a la hidroxiapatita de la misma manera.

3.3 Factor de Separación

Se considera viable una separación cuando el factor de separación (α) es mayor ó menor a 1. Siguiendo con esta regla, se determinaron los valores de alfa para cada uno de los pares en estudio, y con el coeficiente de distribución se determinó si es viable o no dicha separación. Cabe mencionar que un valor del factor de separación mucho mayor o menor a

1, y un K_d menor a 100 indican que la separación es viable, si alguno de estos no se cumple, la separación no se puede llevar a cabo por desde el punto de vista práctico.

La figura 5 presenta los factores de separación correspondientes a los pares Nd/Pm, Gd/Tb, Dy/Ho e Yb/Lu en función de la concentración de tartrato de sodio.

3.3.1 Nd/Pm

A concentración de 0.01 M, este par presenta un factor de separación de 1.5, que de acuerdo a la regla anterior sería posible la separación, pero analizando su coeficiente de distribución (aproximadamente 10^6 mL/g) se determina que no es viable debido a que se necesitaría un volumen de tartrato bastante grande, debido a que ambos elementos están fuertemente adsorbidos en el mineral. Con respecto a las concentraciones de 0.05 M a 1 M el valor de alfa es cercano a 1, determinando con ello que la separación es casi imposible, pues ambos lantánidos se adsorben de la misma manera al mineral.

3.3.2 Gd/Tb

Los factores de separación varían conforme aumenta la concentración, y son: 1 a concentración de 0.01 M, 0.3 a 0.05 M, 0.1 a 0.1 M, 0.4 a 0.5 M y 0.7 a 1 M; con estos valores se determina que la concentración más viable para separar el Gd del Tb es utilizando tartrato de sodio 0.5 M.

3.3.3 Dy/Ho

A concentración de 10^{-2} M se tiene un valor aproximado de alfa de 0.2, en 0.05 M de 0.4, en 0.1 M de 0.8, en 0.5 M de 0.9 y en 1 M de 0.2. Por lo tanto, las concentraciones con las cuales se podría trabajar para lograr nuestro objetivo son 2: 10^{-2} M y 1 M, pero al analizar sus coeficientes de distribución, éstos son 3×10^5 mL/g para Dy, y 3×10^6 mL/g para Ho en la primera concentración; para la segunda tenemos valores de 20 mL/g para el Dy y 60 mL/g para el Ho. Concluyendo que con valores de K_d tan similares, serían muy difícil obtener de manera independiente a cada lantánido.

3.3.4 Yb/Lu

Para el par Yb/Lu, la figura 5 muestra un factor de separación de 2 a 0.05 M, que es el valor de alfa más alto obtenido y por tanto más viable para efectuar la separación del Yb y el Lu. Sin embargo los valores de K_d (ver Fig. 4) de ambos elementos son del orden de 10^6 mL/g, lo que representa un consumo de eluyente excesivo en una separación práctica de por lo que consideramos inviable la separación de Yb y Lu en HAP en este medio.

A las demás concentraciones estudiadas, los valores aproximados de alfa son: 0.9 a 0.01 M, 1.8 a 0.1 M, 0.8 a 0.5 M y 0.6 a 1 M de tartrato.

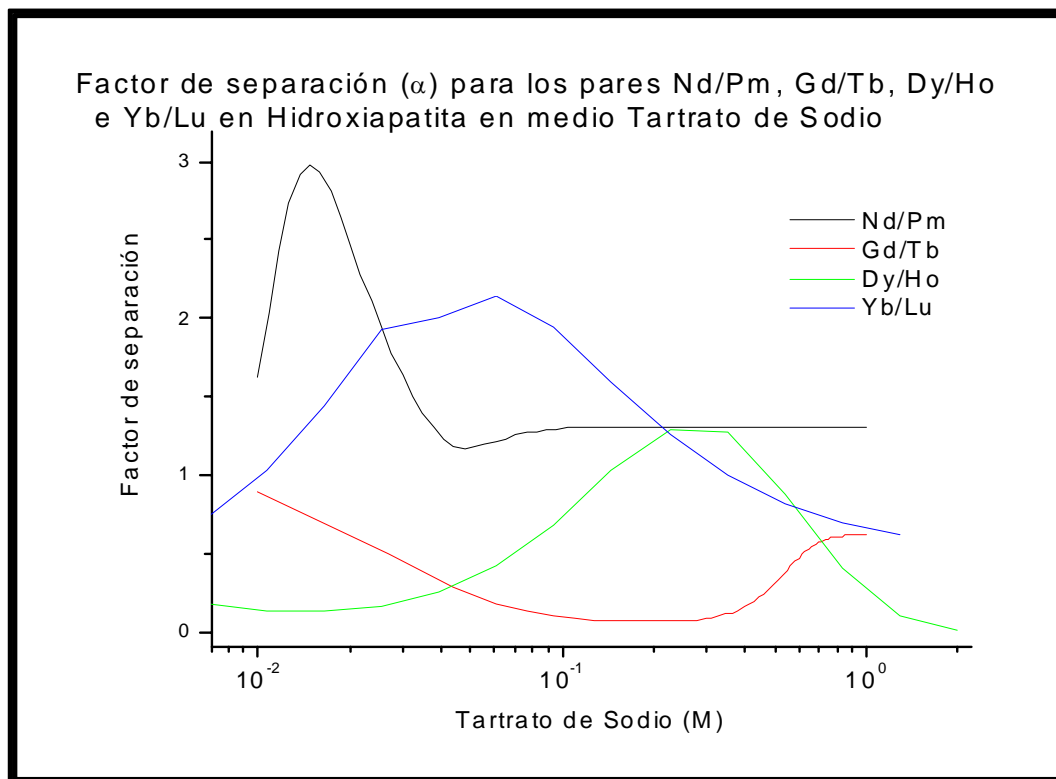


Figura 5. Factor de Separación (α) de los pares Nd/Pm, Gd/Tb, Dy/Ho e Yb/Lu

4. CONCLUSIONES

La hidroxiapatita adsorbe fuertemente a los lantánidos Nd, Pm, Gd, Tb, Dy y Ho a concentraciones menores a 10^{-2} M, y para el caso del Yb y Lu es a concentración de 10^{-3} M.

La única separación viable en hidroxiapatita en tartrato de sodio es el par Gd/Tb, se sugiere utilizar tartrato de sodio a 0.1 M

La hidroxiapatita adsorbe casi de la misma manera a los lantánidos padres que a los hijos, en todas las concentraciones estudiadas.

5. AGRADECIMIENTOS

A la Dra. Fabiola Monroy G. por permitirme ser parte de este proyecto de investigación, que se realiza en el Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y es posible gracias al financiamiento de CONACyT (proyecto SALUD-CONACYT-001).

6. BIBLIOGRAFÍA

1. Monroy Guzmán F. "La energía nuclear al servicio del ser humano". *Revista Ciencia*. Vol. 55 Núm. 2, p. 4-5. (2004)
2. Ferro-Flores G., Tendilla J.I., Gutiérrez L. "Radiofármacos para el sector Salud". *Revista Ciencia* p. 26-30. (1996)
3. Neves M., et al. "Radiolanthanides for bone therapy". *Congress Alasbim* (1999)
4. <http://www.monografias.com/trabajos16/radiactividad/radiactividad.shtml>
5. Horwitz E.P. et al. "The Extraction Chromatography of Californium, Einsteinium and Fermium with di(2-ethylhexyl)orthophosphoric acid". *Inorganic Nuclear Chemistry* **31**. 1149-1166.
6. Larihi S. Wierczinski B. "Production of ^{166}Ho through ^{164}Dy , ^{165}Dy , ^{166}Dy , ^{166}Ho and separation of ^{166}Ho ". *Applied Radiation and Isotopes* (2004).
7. Ketring R., Ehrhardt G.J. et al. "Production and Supply of High Specific Activity Radioisotopes for Radiotherapy Applications". *Journal Alasbim* **5**, 19. (2003).
8. Cotton A. *Química Inorgánica Avanzada* Ed. LIMUSA México. (2001).
9. G. S. Alexandre. "Adsorption, Preconcentration and Separation of cations on silica gel chemically modified with the herbicide 2,4-dichlorophenoxyacetic acid". *Analytica Chimica Acta* **432**, p. 201-211 (2001)
10. Pin C. "Sequential Separation of light rare-earth elements, thorium and uranium by miniaturized extraction chromatography: Application to isotopic analyses of silicate rocks". *Analytica Chimica Acta* **339** p. 19-89 (1997)
11. Dadachova E. et al. "Separation of carrier-free ^{166}Ho from ^{203}Dy targets by partition chromatography and electrophoresis". *Radioanalytical and Nuclear Chemistry*. **199**, p. 115-123 (1995)
12. Dadachova E. et al. "Separation of carrier-free Holmium-166 from neutron-irradiated Dysprosium targets". *Analytica Chemistry*. **66**, p. 4272-4277.
13. Matthew A. K., et al. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*. Mineralogical Society of America Vol 48. Washington DC (2002)