



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO DE ALVOS DE Mo PARA A PRODUÇÃO
DE ^{99}Mo PELA REAÇÃO NUCLEAR $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ E
COMPORTAMENTO DAS IMPUREZAS RADIONUCLÍDICAS DO
PROCESSO**

RENATA CORRÊA NIETO

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador
Dr. João Alberto Osso Jr.**

**São Paulo
1998**

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

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO DE ALVOS DE Mo PARA A PRODUÇÃO
DE ⁹⁹Mo PELA REAÇÃO NUCLEAR ⁹⁸Mo(n,γ)⁹⁹Mo E
COMPORTAMENTO DAS IMPUREZAS RADIONUCLÍDICAS DO
PROCESSO**

RENATA CORRÊA NIETO

**Dissertação apresentada como parte
dos requisitos para obtenção do grau
de Mestre em Ciências na Área de
Tecnologia Nuclear - Aplicações.**

**Orientador:
Dr. João Alberto Osso Jr.**



São Paulo

1998

Aos meus queridos filhos, Pedro Paulo e José Victor

AGRADECIMENTOS

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

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), 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 meu marido, pela paciência e estímulo constantes, tornando a realização deste trabalho mais confortável, muitas vezes assumindo muito bem minha função de mãe.

À minha grande mãe e à minha cunhada-amiga Solange, por incentivarem as minhas atividades acadêmicas e realizarem o papel de mãe na minha ausência.

Ao meu pai, pelas grandes dicas prestadas no seminário, contribuindo efetivamente para a conclusão deste trabalho.

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

Aos meus queridos irmãos, pelo apoio e pela torcida prestados à conclusão deste trabalho.

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

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

À colega Tatiana Lavinias, pela amizade e pelo apoio sempre prestado.

Aos funcionários do TPI e colegas de grupo Ana, Nestor e Adriana, pela produção de todas as amostras de gel fornecidas.

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

Aos funcionários da biblioteca, pelos serviços prestados.

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

**ESTUDO DA ATIVAÇÃO DE ALVOS DE Mo PARA A PRODUÇÃO DE ^{99m}Mo
PELA REAÇÃO NUCLEAR $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ E COMPORTAMENTO DAS
IMPUREZAS RADIONUCLÍDICAS DO PROCESSO**

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 ciclotrons. 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 estuda as impurezas radionuclídicas provenientes da ativação do MoO_3 , do gel de MoZr e do Mo metálico, assim como a pureza radionuclídica do ^{99m}Tc eluido dos geradores preparados das duas maneiras. Os resultados obtidos são comparados também com o ^{99}Mo produzido pela fissão do ^{235}U e com os geradores preparados a partir dele. Os resultados mostraram que, sob todos os aspectos, a melhor maneira de preparar o gerador de $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$ é a irradiação de óxido de MoO_3 e posterior preparo do gel e dos geradores.

STUDY OF THE ACTIVATION OF TARGETS CONTAINING Mo FOR THE PRODUCTION OF ^{99}Mo BY THE $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ NUCLEAR REACTION AND THE BEHAVIOUR OF THE RADIONUCLIDIC IMPURITIES OF THE PROCESS

Renata Corrêa Nieto

ABSTRACT

The most used radioisotope in Nuclear Medicine is $^{99\text{m}}\text{Tc}$, in the ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator form. ^{99}Mo can be produced by several nuclear reactions in Reactors and Cyclotrons. The cyclotron production is not technically and economically viable. The production in the Reactor can be done in two different ways: by the fission of ^{235}U and by the $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ reaction. A project for the production of ^{99}Mo by the activation of Mo and the preparation of gel type generators is under development at the "Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares". In the present work, the radionuclidic impurities produced in the activation of MoO_3 and MoZr gel were evaluated, and these represent the two possible ways of preparing the gel of MoZr . A target of metallic Mo was also studied. The radionuclidic purity of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluted from generators prepared in these ways was also measured and compared with the generators prepared with fission ^{99}Mo . The results showed that, by all the parameters analysed, the best way of preparing the generator of ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ is the irradiation of MoO_3 and further preparation of the gel and the generators.

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	
1.1 Medicina Nuclear	1
1.2 ^{99m}Tc - Histórico	4
1.3 ^{99m}Tc - Principais características físicas	6
1.4 A cinética de crescimento e decaimento do ^{99}Mo para o ^{99m}Tc	8
1.5 Produção de ^{99}Mo	12
1.5.1 Produção em ciclotron	12
1.5.2 Produção em reatores	14
1.5.2.1 ^{99}Mo produzido por fissão	15
1.5.2.2 ^{99}Mo produzido por ativação de nêutrons do Mo	17
1.5.2.3 Escolha do método de produção de ^{99}Mo	19
1.6 Geradores de ^{99m}Tc - ^{99}Mo	20
1.6.1 Geradores cromatográficos de ^{99m}Tc	20
1.6.1.1 Gerador Cromatográfico contendo ^{99}Mo produzido pela fissão do ^{235}U	20
1.6.1.2 Gerador Cromatográfico com ^{99}Mo produzido por uma reação (n, γ) com molibdênio natural/molibdênio enriquecido.....	23
1.6.2 Geradores de sublimação de ^{99m}Tc , contendo ^{99}Mo produzido via reação (n, γ) com molibdênio natural.....	25
1.6.3 Geradores de extração por solvente, contendo ^{99}Mo produzido via reação (n, γ) com molibdênio natural.....	29
1.6.4 Geradores cromatográficos tipo gel com ^{99}Mo produzido via reação (n, γ) com MoO_3	31
2 OBJETIVOS	40
3 MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1 Equipamentos utilizados	42
3.1.1 Detetores de radiação gama.....	42
3.1.1.1 Calibrador de dose Capintec	43
3.1.1.2 Detetor de Ge hiperpuro	44
3.2 Amostras irradiadas	46

3.2.1 MoO ₃	47
3.2.2 Mo metálico.....	47
3.2.3 Gel de MoZr pré-formado	48
3.3 Outros Alvos.....	48
3.3.1 ZrOCl ₂ .8H ₂ O	48
3.3.2 Quartzo	48
3.4 Preparo do gel pré-formado e do gel pós-formado.....	49
3.5 Medida - γ das fases distintas da preparação do gel	50
3.6 Medida- γ dos eluídos dos geradores	50
3.6.1 Preparo dos geradores de ^{99m} Tc - ⁹⁹ Mo	50
3.6.2 ⁹⁹ Mo de fissão	51
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1 Amostras irradiadas dos alvos de MoO ₃ e do Mo metálico.....	52
4.2 Amostras irradiadas dos alvos de MoO ₃ e do Mo metálico no irradiador de Be	54
4.2.1 Experimento 1 - 2MW durante 22 horas e 21 minutos.....	54
4.2.2 Experimento 2 - 2MW durante 24 horas.....	55
4.2.3 Experimento 3 - 2MW durante 6 horas.....	57
4.2.4 Experimento 4 - 2MW durante 6 horas.....	58
4.3 Amostras irradiadas do gel de MoZr.....	58
4.4 Amostras irradiadas de ZrOCl ₂ .8H ₂ O	59
4.3 Amostras irradiadas de cápsulas de quartzo.....	60
4.6 Preparo do gerador tipo gel pós-formado e pré-formado	60
4.7 Medida - γ das fases distintas da preparação do gel.....	63
4.8 Medida- γ dos eluídos dos geradores.....	64
5 CONCLUSÕES	66
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	69

1 INTRODUÇÃO

1.1 Medicina Nuclear

A Medicina Nuclear tem como campo de atuação a aplicação de materiais radioativos no diagnóstico e na terapia de pacientes. Os radioisótopos são escolhidos pelas suas características físicas favoráveis de decaimento, podendo ser utilizados na sua forma química mais simples ou então incorporados a uma variedade de compostos químicos, escolhidos pelas suas propriedades bioquímicas, fisiológicas e metabólicas compatíveis, tornando-se assim os radiofármacos.

O uso de radioisótopos como traçadores para estudar o metabolismo em organismos vivos data por volta de 1923, quando George Charles Hevesey^[1] foi o primeiro a utilizar uma quantidade pequena de radioisótopo (ThB - ^{212}Pb) para estudar a absorção de chumbo pelas plantas. Um ano mais tarde, Blumgart e Weiss^[2] formaram um grupo clínico de aplicação de radioisótopos.

Desde então, técnicas sofisticadas estão sendo desenvolvidas, e atualmente o uso de radioisótopos para diagnóstico e para o tratamento de doenças é muito bem aplicado e divulgado.

O método de diagnóstico com radioisótopos tem duas aplicações diferentes: a de ensaios radiométricos "in vitro" e estudos "in vivo".

As aplicações "in vitro" consistem de testes laboratoriais, em que a quantidade de certas substâncias em amostras biológicas é medida pela ligação competitiva. Esses testes, ou radioimunoensaio, podem ser utilizados para medir, por exemplo, proteínas humanas ou outras, hormônios e drogas, tais como: insulina, hormônios da tireóide, tiroglobina e outras^[3]. Os ensaios podem ser realizados no sangue, na urina e em outros fluidos biológicos. O radioisótopo usualmente empregado em radioimunoensaio é o ^{125}I .

Nos estudos "in vivo", o radioisótopo pode ser injetado, inalado ou administrado oralmente no paciente. Neste caso, o radioisótopo é incorporado na forma farmacológica adequada, que assegura sua administração e localização na região ou órgãos de interesse de estudo^[3]. A detecção é feita por uma câmara - γ , que visualiza os órgãos sob vários ângulos.

Duas técnicas de imagens que envolvem radioisótopos são empregadas em medicina nuclear: a tomografia computadorizada de emissão de pósitron (PECT) e a tomografia computadorizada de emissão de fóton único (SPECT).

Para a técnica PECT, o radioisótopo deve decair via a emissão de pósitrons (β^+), partículas que têm a propriedade de aniquilação com elétrons negativos, emitindo dois fótons que viajam com uma energia de 511 keV em direções opostas, ao longo de um mesmo eixo e que podem ser detectados usando detectores em coincidência. Este tipo de detecção tem a vantagem na maior precisão da localização da fonte de emissão do radioisótopo em qualquer outro órgão, tecido ou sistema do corpo humano.

Para minimizar a dose de radiação dada ao paciente e obter uma resolução boa da imagem, o radioisótopo deve ter uma meia-vida física curta e emitir pósitrons com energia baixa e taxa de emissão alta^[3].

Os radioisótopos mais comumente utilizados em PECT são: ^{11}C ($t_{1/2} = 20,4$ min), ^{13}N ($t_{1/2} = 9,96$ min), ^{15}O ($t_{1/2} = 2,07$ min), ^{18}F ($t_{1/2} = 109,8$ min), ^{30}P ($t_{1/2} = 2,5$ min), ^{68}Ga ($t_{1/2} = 68,1$ min), ^{75}Br ($t_{1/2} = 98,0$ min) e ^{77}Kr ($t_{1/2} = 75,2$ min).

Para a técnica SPECT, o radioisótopo deve decair via processos com produção de fótons, por exemplo, captura eletrônica ou transição isomérica, e não deve emitir radiação corpuscular, como partículas β^- ou elétrons de conversão interna, a fim de diminuir a dose de radiação ao paciente. A energia do raio- γ emitido deve ser entre 100 e 300 keV, considerado o intervalo ideal para a visualização de imagens usando um SPECT. A meia-vida física do radioisótopo deve ser compatível com os estudos fisiológicos de interesse^[3].

Os radioisótopos utilizados em SPECT são: ^{67}Ga ($t_{1/2} = 78,3$ h), ^{77}Br ($t_{1/2} = 57,0$ h), $^{81\text{m}}\text{Kr}$ ($t_{1/2} = 13,0$ s), $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6,02$ h), ^{111}In ($t_{1/2} = 67,9$ h), ^{123}I ($t_{1/2} = 13,0$ h) e ^{201}Tl ($t_{1/2} = 73,0$ h).

Todos os radioisótopos empregados em diagnósticos "in vivo" devem cumprir os seguintes pré-requisitos:

- ◆ atividade específica alta (Ci/g);
- ◆ pureza química alta;
- ◆ pureza radionuclídica alta. A quantidade das impurezas radionuclídicas deve ser tão baixa quanto o permissível, a fim de assegurar uma dose pequena ao paciente e ao pessoal envolvido, além de uma resolução melhor da imagem;
- ◆ pureza radioquímica alta;
- ◆ esterilidade e apirogenicidade.

1.2 ^{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 muitas 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 $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. No processo de separação dos produtos de

fissão, o grupo de Brookhaven desenvolveu o gerador de ^{132}Te - ^{132}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 .

1.3 ^{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. Ele tem uma meia-vida física de 6 horas e decai 100% por transição isomérica, para $^{99}\text{Tc}^{[5]}$, conforme a Figura 1.1.

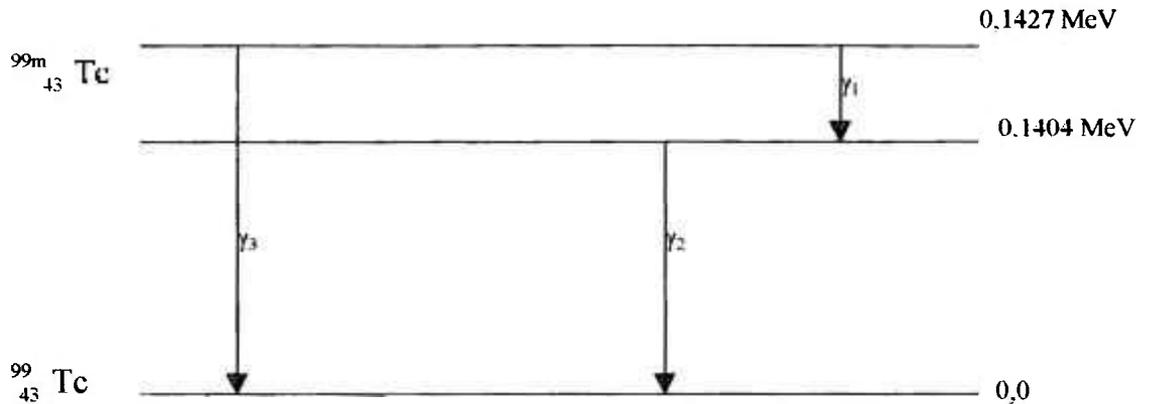


Figura 1.1 - Esquema de decaimento do Tc-99m.

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 a 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.^[9, 10,11]

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

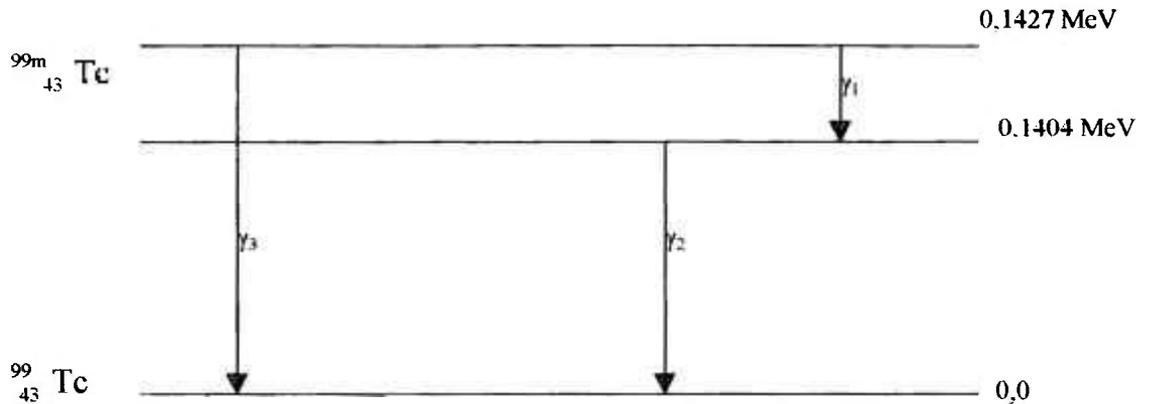


Figura 1.1 - Esquema de decaimento do Tc-99m.

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 a 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.^[9, 10,11]

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

1.4 A cinética de crescimento e decaimento do ^{99}Mo para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Quando uma espécie radioativa (pai) decai para formar outra (filho), certas expressões matemáticas definem a quantidade de cada espécie presente.

O processo de radioatividade do pai obedece a lei do decaimento:

$$(N_1)_t = (N_1)_0 \cdot e^{-\lambda_1 \cdot t}, \text{ onde: [1]}$$

$(N_1)_t$ = número de átomos do pai num tempo t .

$(N_1)_0$ = número de átomos do pai num tempo 0.

λ_1 = constante de decaimento do pai.

O número de átomos do filho radioativo num tempo t é dado por:

$$(N_2)_t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (N_1)_0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + (N_2)_0 \cdot e^{-\lambda_2 t}, \text{ onde: [2]}$$

$(N_2)_t$ = número de átomos do filho num tempo t .

$(N_2)_0$ = número de átomos do filho num tempo 0.

λ_2 = constante de decaimento do filho.

O resultado e a solução das equações dependem dos valores relativos das constantes de decaimento λ_1 e λ_2 , sendo $\lambda = \frac{0,693}{t_{1/2}}$, das espécies do pai e do filho.

Relacionando as equações com a primeira lei do decaimento $A = \lambda N$, obtém-se a equação da atividade:

$$(A_1)_t = (A_1)_0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad \text{onde:} \quad [3]$$

$(A_1)_t$ = atividade do pai num tempo t .

$(A_1)_0$ = atividade do pai num tempo 0.

$$(A_2)_t = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (A_1)_0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + (A_2)_0 \cdot e^{-\lambda_2 t}, \quad \text{onde:} \quad [4]$$

$(A_2)_t$ = atividade do filho num tempo t .

$(A_2)_0$ = atividade do filho num tempo 0.

Assumindo que no instante inicial $(A_2)_0 = 0$

$$(A_2)_t = \frac{\lambda_2}{\lambda_2 - \lambda_1} \cdot (A_1)_0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}), \quad [5]$$

Dessas relações de $(A_1)_t$ e $(A_2)_t$, se a meia-vida do pai for muito maior que a do filho ($\lambda_1 \ll \lambda_2$), o sistema entrará num equilíbrio secular em que a atividade do filho crescerá para igualar-se à atividade do pai.

Se a meia-vida do pai for maior que a do filho ($\lambda_1 < \lambda_2$), o sistema pai-filho entrará num estado de equilíbrio transiente, em que, após atingir o equilíbrio (a taxa de decaimento do filho é igual à sua taxa de formação) o filho decairá com a meia-vida do pai.

Se a meia-vida do pai é menor que a do filho ($\lambda_1 > \lambda_2$), então nenhum equilíbrio será encontrado e o pai decairá rapidamente para o filho.

Para o decaimento do ^{99}Mo para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, a Figura 1.2 comprova que a atividade do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ nunca excederá a atividade do ^{99}Mo , pois apenas 87,5% de desintegrações do ^{99}Mo resultam em $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

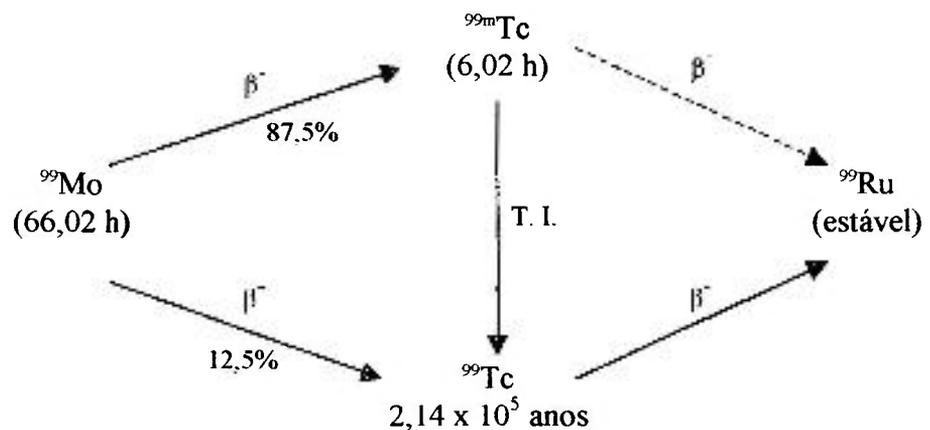


Figura 1.2 - Esquema de decaimento do Mo-99 para o Tc-99m.

A curva de crescimento e decaimento do sistema ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ mostrada na Figura 1.3, estabelece que o tempo máximo de crescimento do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é de aproximadamente 23 horas.

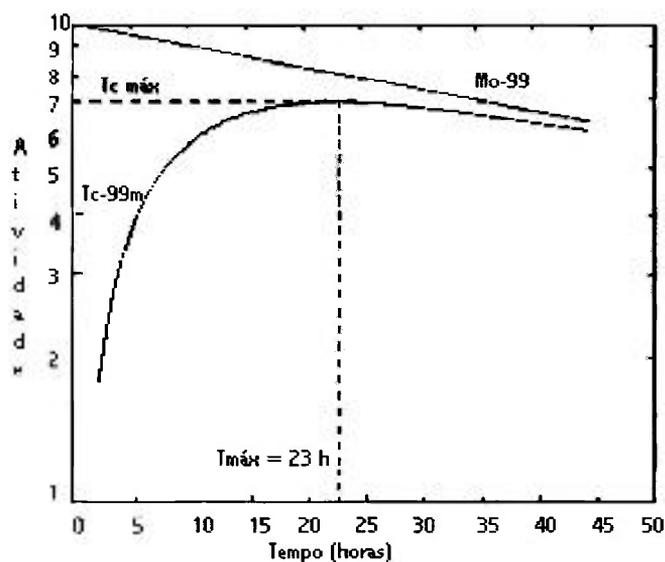


Figura 1.3 - Curva de crescimento e decaimento do Mo-99 : Tc-99m.

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, 1 Ci de ^{99}Mo produziria apenas 4×10^{-8} Ci de ^{99}Tc , de acordo com o esquema de decaimento do ^{99}Mo (Figura 1.2). Assumindo que 87,5% do ^{99}Mo decai para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, então, aproximadamente 0,87 Ci de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ pode ser relacionado com 4×10^{-8} Ci de ^{99}Tc . Em outras palavras, para cada 1 mCi de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, haverá $4,6 \times 10^{-8}$ mCi de ^{99}Tc , valor estimado insignificante quanto ao aspecto dosimétrico.

1.5 Produção do ^{99}Mo

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

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

1.5.1 Produção em ciclotron

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

O ciclotron foi o primeiro acelerador a produzir partículas de alta energia sem necessitar de altas voltagens. Um feixe de partículas carregadas acelerado por um ciclotron 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].

Alguns radioisótopos produzidos em ciclotron e de uso em Medicina Nuclear são mostrados na Tabela 1.1.

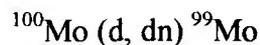
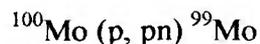
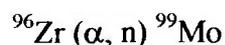
Tabela 1.1 - Radioisótopos produzidos em ciclotron

Radioisótopos	T_{1/2}
¹¹ C	20,4 min
¹³ N	9,96 min
¹⁵ O	122,1 s
¹⁸ F	110 min
⁶⁷ Ga	78,3 h
⁶⁸ Ga	68,3 min
⁷⁵ Br	95,5 min
⁷⁷ Br	57,04 h
⁸¹ Rb	4,58 h
¹¹¹ In	2,83 d
¹²³ I	13 h
²⁰¹ Tl	73,5 h
²¹¹ At	7,21 h

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 ⁹⁹Mo é possível pela irradiação de Mo altamente enriquecido em ¹⁰⁰Mo com prótons ou dêuterons ou pela ativação do Zr.

Essas reações podem ser descritas da seguinte forma:



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

1.5.2 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. A Tabela 1.2 mostra radioisótopos produzidos em reator e utilizados em Medicina Nuclear.

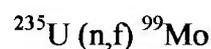
Tabela 1.2 - Radioisótopos produzidos em reatores

Radioisótopos	$T_{1/2}$
${}^{99}\text{Mo} - {}^{99m}\text{Tc}$	66h - 6h
${}^{131}\text{I}$	8,04 d
${}^{51}\text{Cr}$	27,70 d
${}^{32}\text{P}$	14,3 d
${}^{133}\text{Xe}$	5,25 d
${}^{90}\text{Sr} - {}^{90}\text{Y}$	28,5 a - 64,1 h
${}^{153}\text{Sm}$	46,75 h

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]

1.5.2.1 ^{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 1.4.

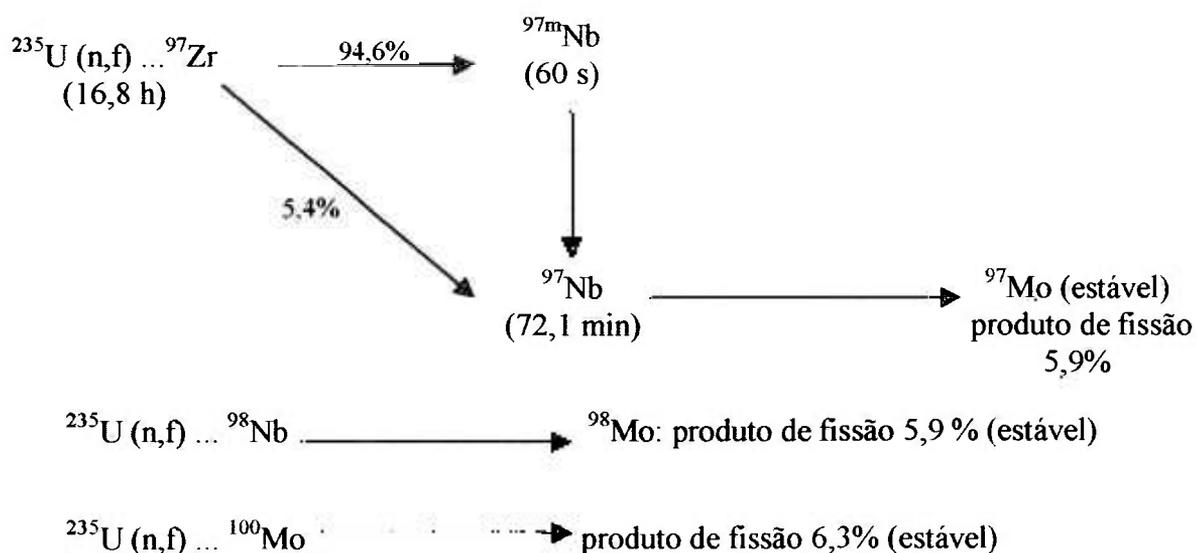


Figura 1.4 - Esquema de outros isótopos de Mo formados por fissão do urânio.

O resultado dessas reações é uma redução na atividade específica de ^{99}Mo . Um período de decaimento pós-irradiação produz uma redução na atividade específica. A forma do alvo pode variar pelo uso do urânio enriquecido em ^{235}U ; o urânio natural contém apenas 0,7 % do isótopo de ^{235}U . A presença do ^{238}U no alvo pode contaminar o produto de ^{99}Mo com ^{239}Pu , altamente tóxico, formado pelas reações mostradas na Figura 1.5.

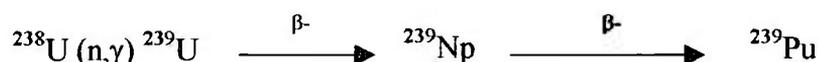


Figura 1.5 - Formação de ^{239}Pu altamente tóxico.

O uso de um alvo enriquecido em ^{235}U reduz ou elimina o risco da contaminação.

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 ^{99m}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]

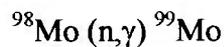
O grupo de Brookhaven foi o primeiro que utilizou alvos com dióxido de urânio e purificou a solução de ^{99}Mo ^[12].

Desde então, vários grupos desenvolveram outros métodos de separação e purificação do ^{99}Mo de fissão ^[13, 14, 15, 16, 17, 18].

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 .

1.5.2.2 ^{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, em que há um fluxo de nêutrons epitérmicos, causando a captura de nêutrons por ressonância, como mostra a Figura 1.6.

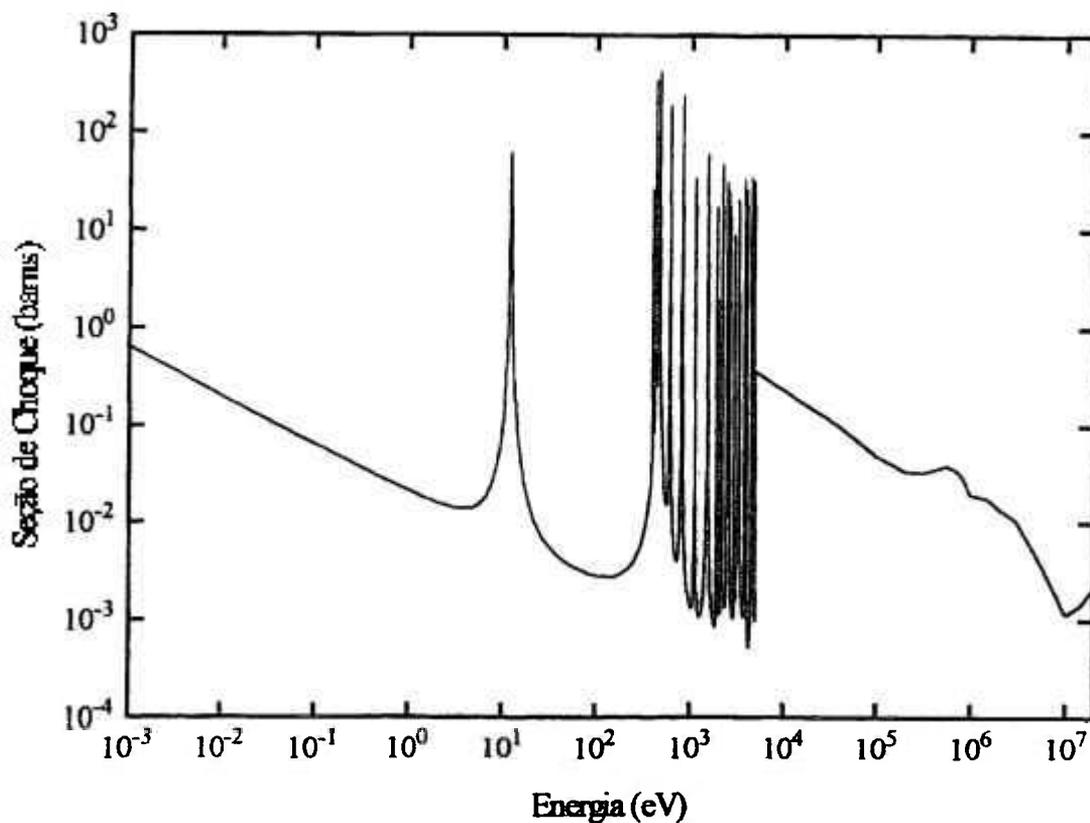


Figura 1.6 Seção de choque (n,γ) do ^{98}Mo .

A irradiação do Mo natural num reator produz ^{99}Mo com baixa atividade específica, entre 4 e 40 GBq/g, o que dificulta o desempenho dos geradores preparados com o Mo irradiado. Nesse caso, os volumes de eluição são maiores e os rendimentos, menores, quando comparados com o ^{99}Mo de fissão. As vantagens são a facilidade 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.^[10, 11]

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 secção 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 ^{99m}Tc durante o processo de separação.

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

Os alvos utilizados freqüentemente são MoO_3 e o Mo metálico, sendo que ambos necessitam de irradiações em fluxo alto.^[19]

Ganiev e Somerville foram os primeiros a irradiar o Mo no reator e a realizar uma série de processamentos diferentes,^[20, 21] visando o preparo de geradores.

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

O critério para a escolha do método de produção do ^{99}Mo deve incluir: economia, recursos e a maneira de utilização. Uma das dificuldades apresentadas com o ^{99}Mo produzido por fissão é o custo alto requerido, sendo que o custo da produção de 1 Ci do ^{99}Mo de fissão pode ser maior que 4 vezes o custo de 1 Ci de ^{99}Mo produzido pela reação (n, γ). Uma infra-estrutura é necessária para gerenciar os problemas de controle de qualidade e rejeitos, além da necessidade de um processamento do urânio irradiado de uma maneira que não comprometa a segurança do meio-ambiente.

A definição do método de produção está intimamente ligada ao tipo de gerador a ser utilizado.

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

- ◆ cromatografia em coluna usando alumina;^[22]
- ◆ extração por solvente usando metiletilcetona;^[23]
- ◆ sublimação do heptaóxido de tecnécio;^[9]
- ◆ eluição de gel contendo Mo: MoZr e MoTi.^[24]

1.6 Geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$

1.6.1 Geradores cromatográficos de $^{99\text{m}}\text{Tc}$

O primeiro gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ foi desenvolvido no laboratório Nacional de Brookhaven, usando uma separação cromatográfica do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do ^{99}Mo .

A técnica é baseada na diferença relativa dos coeficientes de distribuição do óxido de Al para os ânions, molibdato e pertecnetato. A passagem de uma solução salina fisiológica (0,9% de NaCl) através da coluna de alumina que contém os íons molibdato/pertecnetato adsorvidos resulta na eluição do pertecnetato.

1.6.1.1 Gerador cromatográfico contendo ^{99}Mo produzido pela fissão do ^{235}U

Vantagens

- ◆ o uso de geradores de menor volume, por causa da alta atividade específica do ^{99}Mo , permite uma concentração de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ máxima, além de reduzir a massa da blindagem;
- ◆ operação simples e fácil;
- ◆ o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ separado é de eficiência alta (>90%);
- ◆ ótimo perfil de eluição.

Desvantagens

- ◆ 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).

A pureza radionuclídica do ^{99m}Tc depende da qualidade do ^{99}Mo .

Em geradores produzidos com ^{99}Mo via fissão, outros produtos de fissão e elementos transurânicos de emissão alfa são encontrados. Além do ^{99}Mo como contaminante no eluído de ^{99m}Tc , radionuclídeos de emissão- γ são relatados, tais como:

^{131}I , ^{132}I , ^{111}Ag , ^{112}Ag , ^{112}Pd , ^{140}Ba , ^{140}La , ^{95}Zr , ^{95}Nb , ^{103}Ru e ^{137}Cs . [29]

De todos os contaminantes descritos, apenas o ^{137}Cs diminui imediatamente sua concentração após sucessivas eluições.

A ^{111}Ag atinge uma concentração máxima após sucessivas eluições.

O ^{103}Ru , $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$, $^{140}\text{Ba}/^{140}\text{La}$ e ^{131}I aumentam suas concentrações com o aumento da idade do gerador, sendo isso devido ao decaimento do ^{99}Mo e à redução da taxa de produção do ^{99m}Tc .

A ^{112}Ag e o ^{132}I são contaminantes cujas concentrações são influenciadas pelo regime de eluição do usuário. O ^{132}I é derivado do ^{132}Te absorvido na coluna do gerador e a ^{112}Ag é derivada do ^{112}Pd .

O nível de impurezas emissoras- γ contidas em uma amostra de ^{99m}Tc pode ser corretamente medido apenas por espectrometria gama. Outras técnicas são propostas por Richards e O'Brien^[30], que utilizaram uma câmara de ionização para detectar impurezas; em outro método^[31], utilizaram uma câmara de cintilação. A desvantagem desses métodos alternativos é que eles não discriminaram energias- γ altas. Esses métodos são de valor quando a impureza radionuclídica predominante é o ^{99}Mo .

Impurezas emissoras- β podem ser encontradas nos eluídos produzidos via fissão do ^{99}Mo e apenas o ^{89}Sr e ^{90}Sr são proeminentes. Um método para verificação dessas impurezas foi desenvolvido por Sood e Fortman^[33].

Este método envolve a adição de diversos carregadores, os quais são então precipitados e separados em sequência. Esses pesquisadores mostraram que nos eluídos dos geradores encontram-se ^{89}Sr e ^{90}Sr em níveis menores do que o nível considerado permissível.

Impurezas emissoras- α presentes nos eluídos dos geradores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc via fissão são: ^{235}U , ^{238}U e ^{239}Pu . A presença desses radionuclídeos está atribuída aos alvos do urânio e ao produto final na ativação neutrônica, como pode ser observado na Figura 1.7.



Figura 1.7 - Esquema de impurezas presentes nos eluídos dos geradores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc via fissão do urânio.

Processamentos químicos foram realizados a fim de reduzir a quantidade de algumas impurezas.

Charlton sugeriu que a concentração do ^{239}Pu não deveria exceder 0,4 pCi/mCi do $^{99\text{m}}\text{Tc}$.^[34]

Sodd e colaboradores mostraram que nas medidas de espectrometria alfa em eletrodeposição dos eluídos dos geradores, o ^{239}Pu poderia ser determinado com uma sensibilidade extremamente baixa de 0,01 pCi/amostra.^[35]

O ^{235}U pode ser detectado pela medida de nêutrons atrasados emitidos, seguindo a irradiação com nêutrons. Nesta técnica, a amostra é irradiada por aproximadamente 1 minuto com nêutrons térmicos, para induzir substâncias físeis para passar por fissão. Depois da retirada do feixe de nêutrons, a amostra é transferida imediatamente para um contador apropriado para medir os nêutrons atrasados provenientes dos fragmentos de fissão. Com um tempo menor do que 1 minuto, o nível mínimo de detecção do ^{235}U é tão baixo quanto $4 \times 10^{-3} \mu\text{g}$ ou 0,01 pCi/amostra.^[36]

1.6.1.2 Gerador cromatográfico com ^{99}Mo produzido por uma reação (n, γ) com molibdênio natural / molibdênio enriquecido

Vantagens

- ◆ processamento simples do ^{99}Mo ;
- ◆ operação simples e portátil;
- ◆ $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é separado com rendimento elevado;

- ◆ custo baixo, pois o ^{99}Mo é de atividade específica baixa.

Desvantagens

- ◆ 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 atividade específica do ^{99}Mo ;
- ◆ material alvo muito caro, no caso do Mo enriquecido há necessidade da recuperação deste alvo;
- ◆ necessidade do reator de alto fluxo.

A qualidade radionuclídica dos eluídos dos geradores produzidos com ^{99}Mo de uma reação (n,γ) é estabelecida pela pureza do molibdênio originário do alvo.

Elementos presentes nos alvos de Mo podem sofrer ativação neutrônica junto com o Mo e eventualmente aparecer como um contaminante radionuclídico na separação do ^{99m}Tc . A impureza mais comum é o ^{99}Mo , que é encontrado nos eluídos pela desorção ou associação com outros fragmentos presentes na coluna de alumina.

Depois que ^{99}Mo decair para um nível insignificante, contaminantes de meia-vida longa são identificadas. Segundo vários pesquisadores, o nível de impurezas varia consideravelmente entre os geradores.

Meinhold e colaboradores descreveram dois tipos distintos de gerador de ^{99}Mo produzido por uma reação (n,γ); um tipo onde a impureza de meia-vida longa era ^{134}Cs e o outro, ^{110m}Ag . [26]

Finck e Mattson mostraram que cada um dos radiocontaminantes coabsorvidos com ^{99}Mo na coluna de alumina mostra uma tendência de ser eluído de acordo com o volume do eluente passado através da coluna. Alguns radionuclídeos (por exemplo: ^{134}Cs) são rapidamente eluídos da coluna e suas concentrações tendem a diminuir com o aumento do volume do eluído. Por outro lado, $^{110\text{m}}\text{Ag}$ obtém uma concentração máxima na eluição depois que um volume grande passou através do gerador.^[27]

Meinhold e colaboradores obtiveram resultados diferentes dos anteriores, pois seus geradores foram lavados antes da eluição; aqueles geradores que foram lavados até um certo limite apresentaram impurezas de ^{134}Cs relativamente altas; para os geradores lavados várias vezes, o ^{134}Cs foi removido e a $^{110\text{m}}\text{Ag}$, acentuada.

Wood e Bowen encontraram como contaminantes o ^{95}Zr e ^{124}Sb nos eluídos de um gerador de ^{99}Mo produzido por uma reação (n,γ) ; eles também mostraram que essas impurezas poderiam ser removidas pela lavagem prévia da coluna com uma solução salina.^[28]

Billinghurst e Hreczuch detectaram produtos de fissão e ^{239}Np nos eluídos dos geradores carregados com ^{99}Mo produzido por uma reação (n,γ) , sugerindo contaminação com ^{235}U .

1.6.2 Geradores de sublimação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, contendo ^{99}Mo produzido via reação (n,γ) com Mo natural

Em 1937, Perrier e Ségre, descobriram o tecnécio e demonstraram que a técnica da sublimação poderia ser utilizada para separar o tecnécio do molibdênio.^[4]

Morgan e Sizeland utilizaram esta técnica para produzir quantidades em nível de traços de ^{99m}Tc do MoO_3 .^[39]

Robson e Boyd analisaram que o MoO_3 de diferentes volatilidades e o heptaóxido de tecnécio podiam ser utilizados para produzir uma fonte de ^{99m}Tc .^[40]

Robson e Lee desenvolveram um gerador de sublimação capaz de armazenar 200g de MoO_3 irradiado com nêutrons e de atividade específica baixa (1 Ci/gMo).

No gerador o alvo de MoO_3 é carregado em um turbo térmico por onde passa uma corrente de oxigênio; a temperatura é elevada para 850°C , na qual o ^{99m}Tc sublima e é arrastado do forno para um condensador através de um fluxo de oxigênio.

O MoO_3 também pode ser volatilizado nesta temperatura, sendo removido da corrente de gás por uma placa porosa, que é mantida na temperatura entre a do forno e do ponto de ebulição do Tc_2O_7 (310°C), e fica posicionado antes do condensador. O ^{99m}Tc na forma de vapor entra no condensador após passar pela placa porosa e condensa na superfície resfriada.

Neste gerador, o rendimento do ^{99m}Tc diminui após repetidas sublimações e aumenta com o aumento da temperatura do forno, além de ser influenciado pela massa do alvo de MoO_3 .^[42, 43, 44, 45, 46]

Vantagens

- ◆ 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 .

Desvantagens

- ◆ 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.

Este método é altamente influenciado pela presença de radionuclídeos produzidos, que apresentam uma pressão de vapor significativa em relação à temperatura do forno.

O contaminante mais facilmente encontrado é o ^{99}Mo , numa taxa de 10^{-3} e 10^{-4} % do total da radioatividade. Se a concentração máxima permitida do ^{99}Mo em ^{99m}Tc é da ordem de 0,1%, então o ^{99m}Tc produzido pela técnica da sublimação demonstra ser aceitável em termos da contaminação do ^{99}Mo entre 44 e 60 horas após a separação.

Outras impurezas encontradas no ^{99m}Tc sublimado são rênio, tungstênio e urânio, devido à presença de algumas impurezas químicas presentes no alvo de MoO_3 .

O rênio é muito semelhante ao tecnécio e é coletado no ^{99m}Tc separado. Como impurezas formadas, têm-se ^{186}Re e ^{188}Re , via reação nuclear, que podem ser determinados por espectroscopia- γ .

Da ativação com nêutrons do tungstênio surge o ^{188}Re , de acordo com a reação da Figura 1.8.

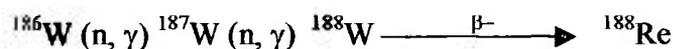


Figura 1.8 - Reação de obtenção do ^{188}Re .

Embora o rendimento de ^{188}W seja pequeno, este representa uma fonte regenerativa e de vida longa do ^{188}Re .

As impurezas do urânio presentes em alvos de MoO_3 surgem quando níveis considerados de produtos de fissão voláteis são detectados. Vlcek e colaboradores relataram a presença de ^{103}Ru , o qual rapidamente diminui em cerca de 10^{-4} % da atividade do ^{99m}Tc . Um outro produto de fissão detectado foi o ^{132}I , pois este é produzido pelo decaimento do ^{132}Te ($t_{1/2} = 77,9$ h), sendo facilmente observado no ciclo de vida total do MoO_3 irradiado.

1.6.3 Geradores de extração por solvente contendo ^{99}Mo produzido via reação (n,γ) com Mo natural

A separação de Tc^{7+} em solução alcalina de Mo^{+6} através da extração com um solvente orgânico, por exemplo o metiletilcetona (MEK), foi primeiramente relatado por Gerlit.

Gerlit relatou que o tecnécio poderia ser extraído por um número variado de álcoois, cetonas e aminas, piridinas e piperidinas.^[47]

Allen demonstrou que o ^{99m}Tc poderia ser eluído por metiletilcetona (MEK) com alta eficiência da coluna de alumina contendo ^{99}Mo .^[48]

Harper e colaboradores modificaram a técnica para purificação dos eluídos dos geradores.^[49]

O grupo de Brookhaven foi um dos primeiros a reconhecer a viabilidade do uso desta técnica para ^{99}Mo produzido via reação (n,γ) .^[50]

Baker descreveu um gerador de extração por solvente aplicado a laboratórios clínicos.^[51]

Tachimori e colaboradores mostraram que o ^{99m}Tc poderia ser recuperado diretamente da fase orgânica pela adsorção na coluna de alumina, seguido da eluição em solução salina.^[52]

Toren e Powell desenvolveram um gerador de extração por solvente, para o qual o carregamento com solução de ^{99}Mo , o ciclo de extração e o descarregamento do extrator foram eletronicamente programados.^[53]

Charles e colaboradores também descreveram um gerador por extração automático com resultados satisfatórios.^[54]

Vantagens

- ◆ 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 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ obtido;
- ◆ pureza radionuclídica alta;
- ◆ eficiência de separação elevada;
- ◆ custo baixo por mCi de $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Desvantagens

- ◆ aparato complicado, necessitando de um pessoal altamente treinado;
- ◆ metiletilcetona (MEK) altamente inflamável;
- ◆ possibilidade da presença de resíduos orgânicos poliméricos na solução de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ que podem causar alterações indesejáveis nas propriedades biológicas do $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

As impurezas mais comumente encontradas são: ^{99}Mo , ^{186}Re e ^{188}Re .

Dependendo da qualidade do alvo de molibdênio utilizado, o nível dessas impurezas fica em torno de 10^{-5} a 10^{-4} %.

Os radiorrênios apresentam concentrações elevadas no início da extração e rapidamente desaparecem até atingir uma situação de equilíbrio.

O ^{99}Mo é encontrado no eluído de $^{99\text{m}}\text{Tc}$; quando na fase de separação do tecnécio, o evaporador com metiletilcetona é contaminado com ^{99}Mo .

Outros contaminantes podem também ser detectados, uma vez que há impurezas presentes no alvo de Mo, tais como: $^{110\text{m}}\text{Ag}$ (3×10^{-9} %), ^{134}Cs (2×10^{-9} %), ^{60}Co (10^{-9} %) e ^{131}I (2×10^{-6} %).

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

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^[25], a China^[25] 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**). O gel preparado com Zr mostra melhor desempenho do que o preparado com Ti, principalmente por ter menor contaminação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído com ^{99}Mo . Quanto à irradiação, duas técnicas podem ser empregadas: a irradiação do Mo na forma de MoO_3 , com posterior preparo do gel (**gel pós-formado**), ou então, o preparo do gel a frio, com posterior irradiação (**gel pré-formado**). A primeira opção é a preferida, pois, ao se irradiar o gel, a dose de radiação será maior devido à ativação do Zr ou do Ti; além disso, o gel é sensível à temperatura e deve ser refrigerado durante a irradiação.^[25]

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.^[57]

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.^[57,58]

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 .^[57]

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.^[58]

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.^[58]

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.^[58]

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. A matriz gel é insolúvel em água e quimicamente inerte a soluções, tal como a solução salina. O gel quimicamente estável apresenta um pH entre 2 - 9 e resiste ao vapor úmido de uma autoclave.^[57]

O gerador de gel de molibdato de zircônio foi primeiramente descrito por Evans e colaboradores^[59] e tem sido patenteado em diversos países.^[60]

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.^[58]

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, mas não há mais informações técnicas.^[59]

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. [61]

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. [62]

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 actínídeos. [63]

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. [60,64]

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. [65]

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, tal 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 $40 - 100^\circ\text{C}$, sendo o perfil de eluição estudado a partir destas variações.^[66]

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.^[67]

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 a 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.^[68]

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 .^[69]

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 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ 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 $^{99\text{m}}\text{Tc}$.^[70]

Vantagens

- ◆ utiliza ^{99}Mo de baixa atividade específica;
- ◆ uso de pequenos geradores devido à alta quantidade de Mo no gel ($> 250 \text{ mg/g}$ 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 $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é separado com alta eficiência entre 70 e 80%;
- ◆ bom perfil de eluição e pequeno volume de eluido ($\approx 10 \text{ mL}$);
- ◆ baixo custo da planta de processamento;
- ◆ baixo custo por mCi de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Desvantagens

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

O contaminante mais comum nos eluídos é o ^{99}Mo , e a farmacopéia estipula que este não deverá exceder 0,1 % da atividade total de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ no tempo de ser injetado.^[57]

Como o ^{99}Mo tem uma meia-vida muito maior que a do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, sua concentração relativa está continuamente aumentando. Entretanto, uma relação de pureza radionuclídica deve conter um tempo de referência. Para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, aplica-se o termo “tempo de espera”.

Este é definido como um período de tempo após da eluição para o qual a especificação da farmacopéia considera como satisfatório. Um tempo de espera muito longo, significa que o eluido é muito puro.^[57]

O tempo de espera ideal para um gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é aquele que excede três meias-vidas do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ou seja, mais do que 18 h.^[57]

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.^[61]

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.^[61]

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

Devido aos vários dias requeridos para a produção e distribuição de geradores e também por causa do tempo de vida limitado desses geradores, os núclídeos encontrados tornam-se insignificantes durante o período em que são utilizados.^[61]

Filtrados e lavados contêm impurezas solúveis, tais como ^{24}Na , ^{42}K , ^{134}Cs , ^{140}La e ^{188}Re , conjuntamente com metais que formam molibdatos solúveis na diluição ácida. Os níveis de atividade foram na faixa de $1 - 10^{-2} \%$ da atividade do ^{99}Mo no filtrado ou lavado.^[61]

Um residuo escuro, ocasionalmente formado depois da dissolução do óxido de molibdênio, contém ^{59}Fe , ^{99}Mo , ^{95}Zr e ^{51}Cr (em quantidade reduzida) com traços de ^{56}Mn , ^{58}Co , ^{60}Co , $^{92\text{m}}\text{Nb}$, ^{187}W , $^{110\text{m}}\text{Ag}$, ^{113}Sn , ^{65}Zn , ^{124}Sb e ^{182}Ta . Os níveis de atividade dessas impurezas foram na taxa de 10^{-2} a $10^{-4} \%$ da atividade total de ^{99}Mo no residuo em 24 h após a ativação.^[61]

Impurezas no gel incluem ^{187}W e $^{92\text{m}}\text{Nb}$ 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 .^[61]

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.^[61]

O $^{92\text{m}}\text{Nb}$ era esperado nos eluídos pela reação $^{92}\text{Mo} (n, p) ^{92\text{m}}\text{Nb}$ e sua concentração sempre foi abaixo do limite de detecção de $10^{-5} \%$ da atividade total de $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Ocasionalmente, o ^{198}Au foi detectado na primeira eluição em níveis correspondentes ao tempo de espera de 85 h ou mais.^[61]

O ^{187}W e o ^{188}Re foram detectados apenas nas primeiras eluições quando se irradiou MoO_3 com 0,1 % de WO_3 e Re_2O_7 . O limite de detecção dessas impurezas é de $3 \times 10^{-2}\%$ do nível de atividade do $^{99\text{m}}\text{Tc}$.^[61]

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.^[61]

2 OBJETIVOS

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, 7 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 de MoZr .

O objetivo deste trabalho é estudar a ativação de diversos alvos de Mo para a produção de ^{99}Mo pela reação nuclear $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ no reator nuclear IEA-R1 do IPEN-CNEN/SP. Este estudo consistirá na medição do rendimento de produção de ^{99}Mo quando da ativação de diferentes alvos em diferentes posições no reator e potências de operação. Nesse ponto, o importante será o estudo da irradiação de MoO_3 , do Mo metálico e do gel de MoZr previamente preparado, para definição da técnica de irradiação.

Além de se medir a produção de ^{99}Mo , serão avaliadas, qualitativa e quantitativamente, as impurezas radionuclídicas decorrentes da ativação de diferentes alvos. Será estudado também o comportamento dessas impurezas quando da preparação do gel de MoZr e da eluição dos geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ preparados com esse gel, comparando - os com os preparados com o ^{99}Mo de fissão.

O resultado final esperado é a definição das melhores condições de irradiação de um alvo contendo Mo, para que este proporcione o melhor desempenho de um gerador de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do tipo gel.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 Equipamentos utilizados

Todas as irradiações foram realizadas no reator IEA-RI, do IPEN - CNEN/SP, nas potências de 2MW e 5MW, no irradiador EIGRA e no irradiador de Be. Todos os alvos foram colocados em recipientes de alumínio, cujo diâmetro é de aproximadamente 2,1 cm e altura de 7 cm.

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 e um fator de 2,99 para corrigir as medidas do ^{99}Mo .

3.1.1 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. ^[73]

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. ^[73]

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. ^[73] 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 puro. A boa resolução desses detectores é aplicada para medidas qualitativas e quantitativas de raios-X e raios gamas. ^[73]

3.1.1.1. 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.

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.^[72]

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.^[72] 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.^[72]

3.1.1.2. 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 tem 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 tensão com uma amplitude proporcional à energia do fóton original.^[73]

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.

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:

$$dps = \frac{cps}{a_{\gamma} \cdot \epsilon} \quad [6] \quad \text{onde:}$$

dps = atividade de núclídeos 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 6 diferentes posições em relação ao detector. A equação [6] foi utilizada para o cálculo da ε , e uma curva típica de eficiência é mostrada na Figura 3.1.

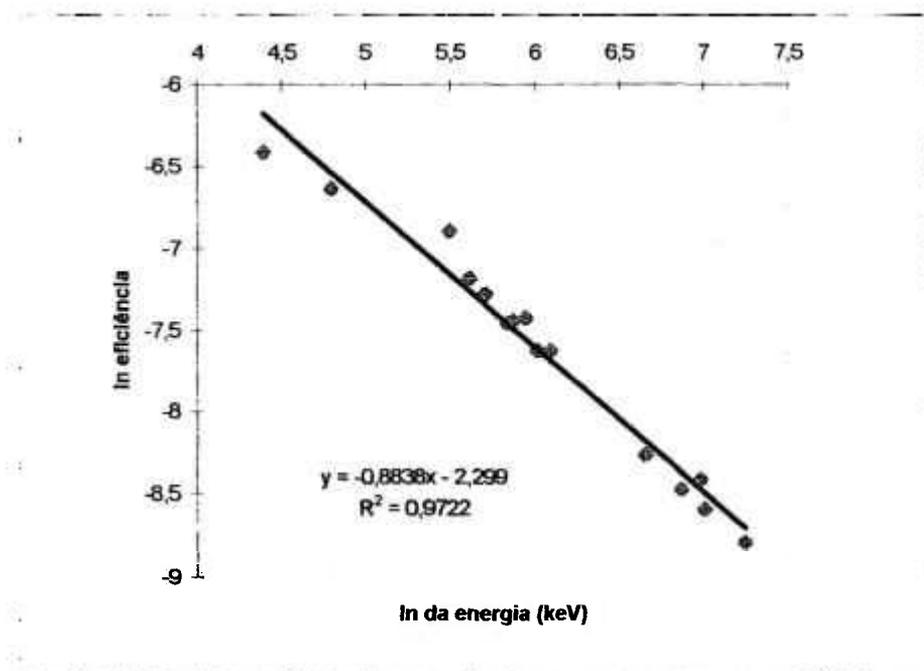


Figura 3.1 Curva de Calibração do Detector de Germânio Hiperpuro .

3.2 Amostras irradiadas

As amostras para medida de produção de ^{99}Mo foram irradiadas no irradiador de Be, com potência de 2MW e tempo de irradiação entre 6 e 24 h. As outras irradiações foram realizadas no irradiador EIGRA em diversas posições.

3.2.1 MoO₃

Recipientes de Al contendo MoO₃ de diferentes fabricantes (*ALDRICH CHEMICAL COMPANY* e *FLUKA CHEMIKA*) foram irradiados com o intuito de se medir a ativação de ⁹⁹Mo e de possíveis impurezas, determinando-se, assim, a pureza química dos óxidos. Essas amostras foram irradiadas diretamente nos recipientes de Al e dentro de cápsulas de quartzo.

O MoO₃ da Fluka tem 99,5 % de pureza, e os principais contaminantes são: Cl (≤ 0,002%), NO₃ (≤ 0,003%), PO₄ (≤ 0,0005%), SiO₂ (≤ 0,001%), SO₄ (≤ 0,005%), Ca (≤ 0,002%), Cd (≤ 0,001%), Co (≤ 0,002%), Cr (≤ 0,0005%), Cu (≤ 0,0005%), Fe (≤ 0,002%), K (≤ 0,005%), Mg (≤ 0,0005%), Mn (≤ 0,0005%), Na (≤ 0,0005%), NH₄⁺ (≤ 0,002%), Ni (≤ 0,002%), Pb (≤ 0,002%), Zn (≤ 0,002%).

O MoO₃ da Aldrich tem 99,5 % de pureza e os principais contaminantes são: metais pesados (≤ 0,005%), Cl⁻ (≤ 0,002%), NH₄⁺ (≤ 0,002%), PO₄³⁻ (≤ 5 ppm), SO₄²⁻ (≤ 0,02%).

3.2.2 Mo metálico

Amostras de Mo metálico foram irradiadas nos recipientes de Al. 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).

3.2.3 Gel de MoZr pré-formado

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

3.3 Outros alvos

3.3.1 $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$

Alvos de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foram irradiados para avaliação da sua ativação e de suas impurezas químicas.

O cloreto de zircônico do fabricante Carlo Erba e tem uma pureza de em torno de 98 %. Os principais contaminantes são: metais pesados (≤ 50 ppm), sulfato (≤ 500 ppm), Fe (≤ 100 ppm), substâncias não precipitadas com NH_4OH ($\leq 1\%$).

3.3.2 Quartzo

Cápsulas de quartzo foram irradiadas com o objetivo de se avaliar a sua ativação e de se entender o seu comportamento como absorvedoras de nêutrons. Sua composição típica é: SiO_2 (99,66%), Al_2O_3 (0,15%), Fe_2O_3 (0,04%) e TiO_2 (0,01%).

3.4 Preparo do gel pré-formado e do gel pós-formado

A preparação do gel de MoZr seguiu, a princípio, os procedimentos adotados na China ^[74], e foi desenvolvida primeiro com MoO₃ não irradiado, depois com quantidades a nível de traçador de ⁹⁹Mo e finalmente com MoO₃ irradiado no reator IEA - R1 do IPEN.

O trabalho de definição da otimização do preparado do gel continua sendo desenvolvido em nível de laboratório no IPEN.

O processo inicia-se com a dissolução do MoO₃ com NaOH 2M (1g/10mL) e o ajuste do pH a 4,0 com HNO₃ 2M. Segue a dissolução do ZrOCl₂.8H₂O com H₂O (1g/14mL). Em seguida, adiciona-se a solução de Zr à de Mo, já aquecida a 50 °C, lentamente. No caso do Mo metálico, a dissolução é feita com H₂O₂ e o ajuste de pH, com NaOH.

A solução é agitada por 10 minutos e novamente ajusta-se o pH a 4,5 com NaOH 2M. Continua-se a agitação por mais 15 minutos e filtra-se a solução.

Após a filtração, seca-se a 105 °C e quebra-se o gel com uma solução salina e H₂O₂.

Assim, o Mo reage com o Zr, na forma de ZrOCl₂.8H₂O em condições ideais de concentração, pH, temperatura e agitação. Este produto pode ser carregado nas colunas de maneira seca ou úmida.

3.5 Medida - γ das fases distintas de preparação do gel

Durante o preparo do gel com MoO_3 e Mo metálico, foram coletadas amostras do filtrado e do gel seco.

3.6 Medida- γ dos eluídos dos geradores

3.6.1 Preparo dos geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$

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, foram colocados 1,0 g de Al_2O_3 (para retenção de Mo e ajuste de pH) e, depois, 3 a 6 g do gel de MoZr pré-formado ou pós-formado. Após o crescimento do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, a eluição foi feita 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 $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

3.6.2 ^{99}Mo de fissão

Da produção rotineira, foram tomadas amostras do eluído dos geradores produzidos no IPEN - SP.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Amostras irradiadas dos alvos de MoO₃ e do Mo metálico

A Tabela 4.1 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 4.1 - 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 energia próximas às de ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$, que têm atividade muito alta, elevando a linha de base do espectro. Além disso, algumas impurezas presentes não constam do certificado como Sb e Zr.

A Tabela 4.2 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 4.2 - Alvo de Mo metálico

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

4.2 Amostras irradiadas de Mo metálico e MoO₃ no irradiador de Be

4.2.1 Experimento 1 - 2MW durante 22 horas e 21 minutos

A Tabela 4.3 e a Figura 4.1 mostram os resultados da ativação de MoO₃ no irradiador de Be, extrapolando para uma irradiação de 120h e potência de 5MW. Esse irradiador possui 2 canais; em cada canal, foi colocado um irradiador com capacidade de 8 recipientes de Al. Em um dos canais, foram irradiados recipientes contendo MoO₃ e, no outro, contendo cápsulas de quartzo com a mesma massa de MoO₃ (2g). Ficou claro que há uma queda na ativação quando se usam cápsulas de quartzo e que a ativação é maior nas posições centrais do irradiador.

Os resultados da ativação de Mo mostraram que, ao se irradiar MoO₃ por 120 horas no irradiador de Be posicionado no núcleo do reator, com potência de 5MW, alcança-se a atividade específica média de 1,03 Ci ⁹⁹Mo/g Mo, utilizando as posições de 3 a 7 do irradiador. Esse número é reduzido a 0,35 Ci ⁹⁹Mo/g Mo quando se irradia o gel de MoZr pré-formado nas mesmas condições.

Tabela 4.3 - Ativação do Mo no irradiador de Berílio nos canais 1 e 2, utilizando 2 gramas de MoO₃.

Posição	Canal 1 (mCi ⁹⁹ Mo/g Mo) com quartzo	Canal 2 (mCi ⁹⁹ Mo/g Mo) sem quartzo
1	280,29	275,06
2	615,53	589,94
3	757,31	901,47
4	1005,31	1120,12
5	1083,56	1201,70
6	974,07	1081,68
7	806,62	830,33
8	446,20	442,43

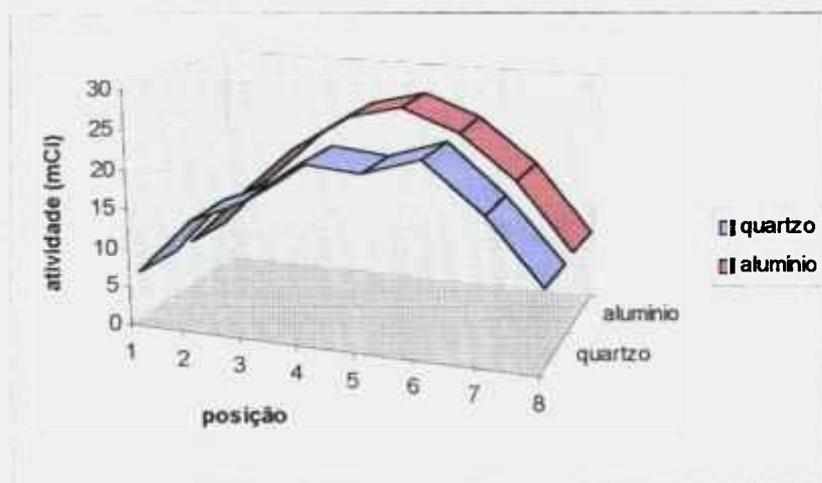


Figura 4.1 - Ativação de Mo em alvos de MoO_3 irradiados em Al e quartzo

Nos experimentos seguintes, optou-se pela irradiação do MoO_3 diretamente nos recipientes de Al.

4.2.2 Experimento 2 - 2MW durante 24 horas

O experimento 2 foi realizado com 12 alvos contendo 30 gramas de MoO_3 . Os resultados são mostrados na Figura 4.2 e Tabela 4.4, extrapolando para uma irradiação de 120 h e 5MW.

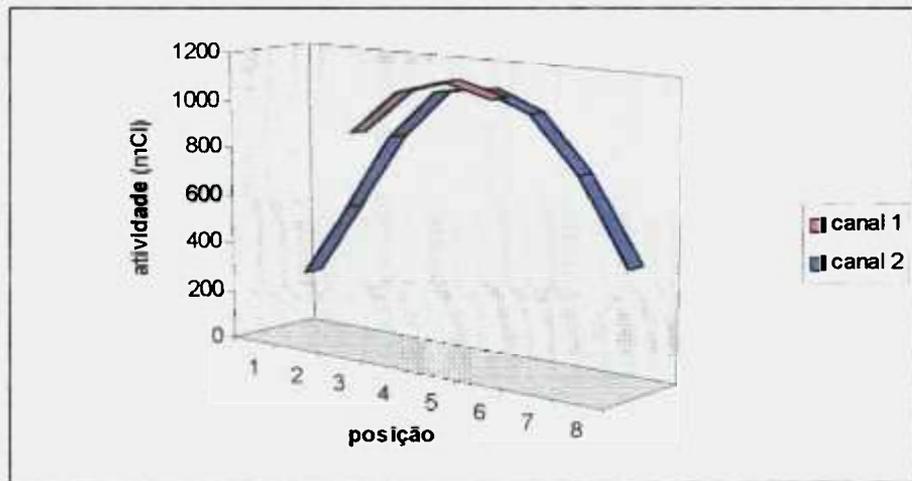


Figura 4.2 Ativação de Mo no irradiador de Be para 30 gramas de MoO₃

Tabela 4.4 -Ativação do Mo no irradiador de Berílio nos canais 1 e 2, utilizando 30 gramas de MoO₃.

Posição	Canal 1 (mCi ⁹⁹ Mo/g Mo)	Canal 2 (mCi ⁹⁹ Mo/g Mo)
1	---	235,73
2	---	545,59
3	908,52	869,04
4	1091,27	1067,47
5	1154,70	1095,21
6	1103,17	1023,81
7	---	797,65
8	---	460,29

O valor médio da ativação, considerando as posições de 3 a 7 nos dois canais, foi de 1,01 Ci ⁹⁹Mo/g Mo, muito próximo do experimento 1.

4.2.3 Experimento 3 - 2MW durante 6 horas

Nesse experimento foram irradiadas amostras de MoO_3 em pó, fundido e Mo metálico. Até este ponto, os alvos de MoO_3 foram irradiados na forma de pó. Para melhorar a manipulação e aumentar a quantidade de material no recipiente, o MoO_3 em pó foi fundido a $800\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos. As irradiações foram realizadas nas posições centrais de ambos os canais. Os resultados são mostrados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 Ativação do Mo no irradiador de Berílio nos canais 1 e 2, utilizando diferentes tipos de amostras.

Posições	Canal 1 (mCi $^{99}\text{Mo/g Mo}$)	Massa no Canal 1 (g)	Canal 2 (mCi $^{99}\text{Mo/g Mo}$)	Massa no Canal 2 (g)
4	795,5	30,95 (pó)	652,05	48,44 (fundido)
5	738,0	1,00 (metálico)	719,22	48,74 (fundido)
6	865,0	30,95 (pó)	768,80	28,59 (fundido)

O valor médio de ativação do MoO_3 nos 2 canais foi de $0,76\text{ Ci }^{99}\text{Mo/g Mo}$, mostrando uma queda de cerca de 24% em relação aos 2 primeiros experimentos. Uma das causas foi o aumento de massa irradiada, principalmente no alvo fundido, causando uma queda no fluxo de nêutrons no interior do alvo. Outro fator é uma possível mudança na configuração do reator, porque agora a posição de maior ativação foi a 6 e não a 5 como anteriormente.

A ativação do Mo metálico foi de $0,74\text{ Ci }^{99}\text{Mo/g Mo}$, mostrando que a densidade maior de Mo metálico ($10,2\text{ g/cm}^3$) em relação ao MoO_3 ($4,692\text{ g/cm}^3$) provoca uma queda maior do fluxo de nêutrons, que compensa o aumento da quantidade do Mo (100% Mo metálico, 66,7% MoO_3).

4.2.4 Experimento 4 - 2MW durante 6 horas

Nesse experimento, as amostras foram irradiadas somente no canal 1, seguindo as mesmas condições do experimento 3 e os resultados apresentados na Tabela 4.6.

Tabela 4.6 Ativação do Mo no canal 1 do irradiador de Berílio em diferentes posições.

Posição	Canal 1 (mCi $^{99}\text{Mo}/\text{g Mo}$)	Tipo de Amostra (em gramas)
3	493,95	44,14 fundido
4	912,50	25,82 pó
5	734,77	20,00 metálico
6	898,75	25,82 pó

O valor médio da ativação do MoO_3 foi de 0,75 Ci $^{99}\text{Mo}/\text{g Mo}$, similar ao experimento 3. Se for desprezada a posição 3, a ativação atinge 0,90 Ci $^{99}\text{Mo}/\text{g Mo}$ o que demonstra que a configuração do reator mudou. A ativação do Mo metálico foi de 0,73 Ci $^{99}\text{Mo}/\text{g Mo}$, similar ao experimento 3.

4.3 Amostras irradiadas do gel de MoZr

Os resultados da análise do gel irradiado estão relacionados na Tabela 4.7. A impureza de ^{181}Hf é proveniente da ativação do Hf, que está presente no ZrOCl_2 comercial, apresentado na Tabela 4.8.

Tabela 4.7 - Impurezas detectadas no gel pré-formado irradiado

E γ (keV)	Isótopo	MoZr		Reação	$\mu\text{Ci/mCi } ^{99}\text{Mo}$
		$t_{1/2}$			
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	^{99m}Tc	6 h		$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}\text{Tc}$	—

4.4 Amostras irradiadas de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$

Os resultados das análises da irradiação do $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ estão mostrados na Tabela 4.8. Observa-se que, além dos produtos da ativação do Zr, estão presentes produtos da ativação de Hf, impureza química sempre presente junto aos compostos de Zr.

As análises do gel por ativação neutrônica mostraram que a única impureza presente é o Hf, com percentual de em média 0,62 %. Esta impureza, que não é descrita em literatura, aparece como impureza inicialmente no reagente $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ usada na preparação do gel de MoZr. Durante a eluição dos geradores preparados com o gel pós-formado, não foi detectada a presença de Hf. A mesma discussão do item 4.1 em relação às impurezas químicas é válida aqui também.

 Tabela 4.8 - Impurezas radionuclídicas detectadas no $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8 \text{H}_2\text{O}$ irradiado

E γ (keV)	Isótopo	$\text{ZrOCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (8g)		Reação
		$t_{1/2}$		
482	^{181}Hf	42,5 d		$^{180}\text{Hf}(n,\gamma)^{181}\text{Hf}$
344	^{175}Hf	70 d		$^{174}\text{Hf}(n,\gamma)^{175}\text{Hf}$
757	^{95}Zr	64 d		$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr}$
767	^{95}Nb	34,97 d		$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr} \xrightarrow{\beta^-} ^{95}\text{Nb}$

4.5 Amostras irradiadas de cápsulas de quartzo

O quartzo foi irradiado durante 1 hora, de acordo com as condições citadas anteriormente. Para ser medido no detetor de Ge, foi quebrado em pedaços pequenos, até se obter um tempo morto de aproximadamente 5%. Os pequenos pedaços foram analisados durante várias semanas em intervalos de tempo diferentes. Em todas as contagens, as impurezas observadas foram as que estão relacionadas na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 - Impurezas radionuclídicas presentes no quartzo irradiado

E γ (keV)	quartzo - puro (1 h)		Reação
	Isótopo	t _{1/2}	
343	²³³ Pa	27,0 d	família radioativa
482	¹⁸¹ Hf	42,5 d	¹⁸⁰ Hf(n, γ) ¹⁸¹ Hf
564	¹²² Sb	2,7 d	¹²¹ Sb(n, γ) ¹²² Sb
603	¹²⁴ Sb	60,2 d	¹²³ Sb(n, γ) ¹²⁴ Sb
610	¹⁰³ Ru	39,35 d	¹⁰² Ru(n, γ) ¹⁰³ Ru

A presença dessas impurezas é responsável pela diminuição do fluxo de nêutrons e, conseqüentemente, pela queda da ativação do ⁹⁹Mo quando MoO₃ foi irradiado em cápsulas de quartzo.

4.6 Eluição do gerador tipo gel pós-formado e gel pré-formado

As Figuras 4.3, 4.4 e 4.5 mostram as curvas de eluição típicas obtidas com o gerador de ^{99m}Tc preparado com o gel pós-formado a partir do MoO₃ irradiado, pré-formado 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 - MoO₃

(Figura 4.3) 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 4.5) e com o gerador pré-formado (Figura 4.4), essa percentagem cai ainda mais para cerca de 33%. Isto demonstra o melhor desempenho de eluição do gerador preparado com o gel pós-formado, preparado com MoO_3 irradiado.

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.



Figura 4.3 - Curva de eluição de % ^{99m}Tc x volume para o gel pós-formado - MoO_3

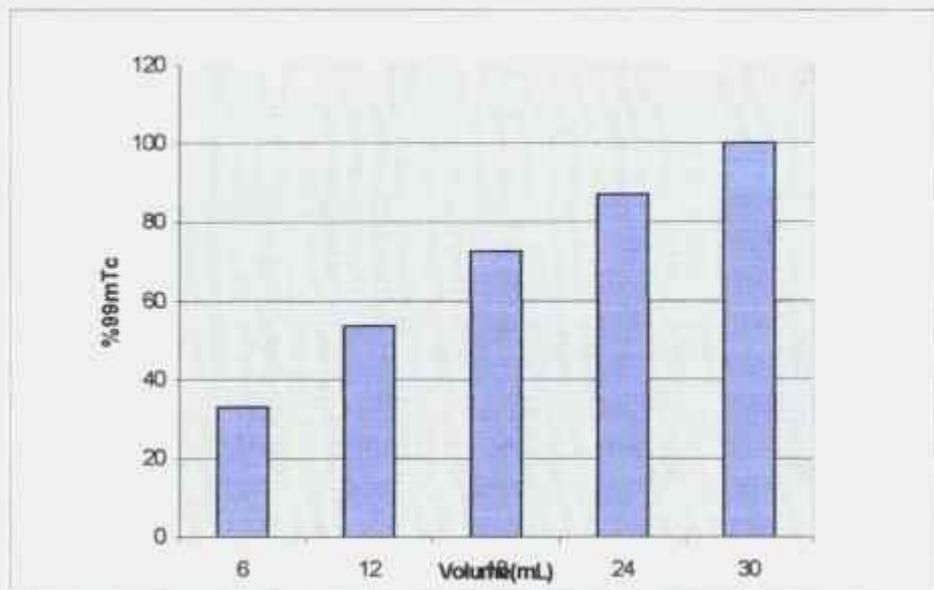


Figura 4.4 - Curva de eluição de % ^{99m}Tc x volume para o gel pré-formado - MO₃

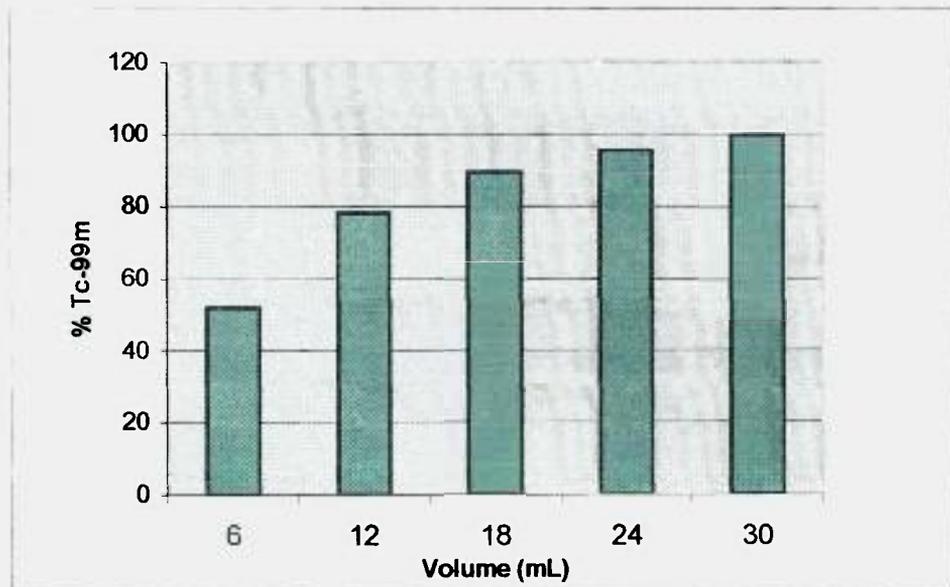


Figura 4.5 - Curva de eluição de % ^{99m}Tc x volume para o gel pós-formado - Mo metálico.

4.7 Medida - γ das fases distintas de preparação do gel

A Tabela 4.10 mostra a as impurezas presentes nos filtrados da preparação do gel com MoO_3 e Mo metálico. O Mo metálico apresenta menos impurezas, devido ao seu grau de pureza e ao número menor de experimentos realizados com este tipo de alvo.

Tabela 4.10 - Impurezas radionuclídicas encontradas no filtrado de MoO_3 e Mo metálico

Filtrado de MoO_3			
E_γ (keV)	Isótopo	$t_{1/2}$	Reação
141	^{99m}Tc	6 h	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}\text{Tc}$
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$
564	^{122}Sb	2,7 d	$^{121}\text{Sb}(n,\gamma)^{122}\text{Sb}$
605	^{134}Cs	2,05 a	$^{133}\text{Cs}(n,\gamma)^{134}\text{Cs}$
767	^{95}Nb	34,97 d	$^{94}\text{Zr}(n,\gamma)^{95}\text{Zr} \xrightarrow{\beta^-} ^{95}\text{Nb}$
934	^{92m}Nb	10,16 d	$^{92}\text{Mo}(n,p)^{92m}\text{Nb}$
1115	^{65}Zn	244 d	$^{64}\text{Zn}(n,\gamma)^{65}\text{Zn}$
1174	^{60}Co	5,26 a	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$
Filtrado de Mo metálico			
E_γ (keV)	Isótopo	$t_{1/2}$	Reação
141	^{99m}Tc	6 h	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}\text{Tc}$
740	^{99}Mo	66 h	$^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$
934	^{92m}Nb	10,16 d	$^{92}\text{Mo}(n,p)^{92m}\text{Nb}$
1174	^{60}Co	5,26 a	$^{59}\text{Co}(n,\gamma)^{60}\text{Co}$

Nestes experimentos, mais contaminantes foram encontrados devido à ativação das impurezas químicas dos alvos. Isto é devido à quantidade menor de ^{99}Mo e ^{99m}Tc presentes

As medidas gamas dos géis preparados com MoO_3 e Mo metálico irradiados mostraram as presenças apenas de ^{99}Mo , ^{99m}Tc e ^{92m}Nb .

Comparando com a referência 61 em comum foram encontrados ^{134}Cs , ^{65}Zn e ^{60}Co nos filtrados e ^{92m}Nb no gel.

4.8 Medida- γ dos eluídos dos geradores

As Tabelas 4.11, 4.12 e 4.13 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- 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 - Mo metálico apresentou apenas a impureza de ^{99}Mo , mas acima do nível permissível ($10^{-1} \% = 10^{-3} \text{ mCi } ^{99}\text{Mo}/ \text{mCi } ^{99m}\text{Tc}$).^[14]

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 4.11 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pré-formado

E_γ (keV)	Isótopo	Eluído - gel pré-formado		$\mu\text{Ci}/\text{mCi } ^{99m}\text{Tc}$
		$t_{1/2}$	Reação	
141	^{99m}Tc	6 h	$^{99}\text{Mo} \xrightarrow{\beta^-} ^{99m}\text{Tc}$	---
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 4.12 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gel pós-formado - MoO₃

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

Tabela 4.13 - 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

A pureza radionuclídica do eluído de ^{99m}Tc produzido no gerador de ⁹⁹Mo de fissão está mostrada na Tabela 4.14. As impurezas presentes são ⁹⁹Mo e ¹⁰³Ru (produto de fissão) e estão abaixo do limite permissível.

Tabela 4.14 - Impurezas radionuclídicas encontradas no eluído do gerador de ^{99m}Tc produzido pelo ⁹⁹Mo de fissão

Gerador de ^{99m} Tc				
E γ (keV)	Isótopo	t _{1/2}	$\mu\text{Ci/mCi } ^{99\text{m}}\text{Tc}$	
141	^{99m} Tc	6 h	---	
740	⁹⁹ Mo	66 h	3,52 x 10 ⁻⁴	
497	¹⁰³ Ru	40 d	3,73 x 10 ⁻⁵	

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.

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.

A eliminação do uso do quartzo nas irradiações dos alvos aumentou consideravelmente a atividade específica do ^{99}Mo .

O perfil de eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ dos geradores tipo gel pós-formado é aquele esperado, sendo o volume de eluição maior do que o obtido quando da eluição de um gerador preparado com ^{99}Mo produzido pela fissão do ^{235}U .

Observou-se também pelos resultados a boa qualidade do gerador preparado com o gel de MoZr pós-formado quando comparado com o preparado com o ^{99}Mo de fissão.

Apesar de várias outras etapas de caracterização serem necessárias para a confiabilidade do processo, os resultados obtidos mostraram a reprodutibilidade do processo de preparação do gel de MoZr e a boa qualidade do gel produzido.

Como estimativa de produção, a Tabela 5.1 mostra uma produção típica de geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do IPEN.

Tabela 5.1 Produção de Geradores de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do IPEN.

Atividade (mCi)	Nº de Geradores
250	10
500	37
750	31
1000	41
1250	18
1500	40
2000	11

A atividade total é de 190 Ci, com 188 geradores. Considerando os geradores de até 1000 mCi, a atividade seria de 85,75Ci (45% do total) e o número de geradores 119 (64%). Com atividade específica de 1 Ci de ^{99}Mo / g de Mo e uma correção de 100% na atividade (perdas e decaimento), seriam necessário produzir 176 Ci de ^{99}Mo que equivale a 176 g de Mo (264 g de MoO_3). Esta massa equivale a 9 recipientes de alumínio com 30 g de MoO_3 em pó em cada.

Se a atividade específica cair para 0,74 Ci de ^{99}Mo / g de Mo, a massa total seria de 360 g de MoO_3 . Esta massa equivale a 7 recipientes de alumínio com 50 g de MoO_3 fundido em cada.

Estes números provam a viabilidade da produção de ^{99}Mo e do gerador tipo gel, mesmo nas piores condições.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - 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.
- 2 - 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.
- 3 - OSSO, J., A., Jr, *⁷⁷Br Isotope Production for Medical Use*, Tese de Doutorado, 1986, University of Manchester.
- 4 - 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.
- 5 - 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.
- 6 - 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.

- 7 - *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.
- 8 - 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.
- 9 - CARVALHO, O.G, *Separação do ^{99m}Tc, a partir do óxido de molibdênio irradiado, por extração com triocilama*, São Paulo:1979. Tese Mestrado- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- 10 - 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.
- 11 - G. STÖCKLIN, S. M. QAIM AND F. RÖSCH, The Impact of Radioactivity on Medicine, *Radiochimica Acta*, v.70/71, p.249 - 272 ,1995.
- 12 - STANG, JR., L.G. (coordenator), in: *Manual of Isotope Production Processes in Use at Brookhaven National Laboratory* BNL 864 (T-347), Aug., 1964 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 13 - 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.
- 14 - KAWAKAMI, Y.: Large Scale Production of ^{99}Mo , 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.
- 15 - 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.
- 16 - TANASE, M., KASE, T., SHIKATA, E.: Separation of Molybdenum – 99 from Neutron – Irradiated Uranium – 235 with Sulfur as Collector, *J. Nucl. Sci. Tech.*, v. 13(10), p. 591 – 595, 1976 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 17 - ARINO, H., KRAMER, H. H.: Separation and Purification of Radiomolybdenum from a Fission Product Mixture Using Silver – Coated Carbon Granules. *Int., J. Appl. Radiat. Isot.*, v.29, p. 97 – 102, 1978, apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 18 - BARNES, R. K.: Comunicação pessoal apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 19 - *Radioisotope Production and Quality Control*. IAEA, Vienna, Technical Report Series, n. 128, 1971 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 20 - GANIEV, U., ARTYKBAEV, T., TSYGANOV, G.A.: Kinetics and Products of the Dissolution of Molybdenum and Tungsten in Hydrogen Peroxid. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, v. 18 (3), p. 370, 1973 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 21 - SOMERVILLE, S. J.: *Mediphysics Inc., Emeryville, California*. Private communication apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 22 - SEPP SEIFERT, GERHARD WAGNER, ARMIN ECKARDT, Highly Concentrated [^{99m}Tc] Pertechnetate Solutions from (n, γ) $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ Generators for Nuclear Medical use; *Appl. Radiat. Isot.*, v. 45 (5), p. 577 - 579, 1994.
- 23 - E. TASKAEV, M. TASKAEVA, P. NIKOLOV; Extraction Generator for ^{99m}Tc Sodium Pertechnetate Production, *Appl. Radiat. Isot.*, v. 46 (1), p. 13-16, 1995.
- 24 - Y. F. SHAFIQ, Z. M. YOUSIF, Characteristics and Behavior of a $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ Generator using irradiated Titanium Molybdate as column matrix; *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, v. 199 (3), p. 173-181, 1995.

- 25 - *Development of Alternative technologies for Gel-Type Chromatographic Tc-99m Generator*, IAEA'S RESEARCH CO-ORDINATION MEETING, 3-6 May, Vienna, Austria, 1994.
- 26 - MEINHOLD, H., HERZBERG, B., KAUL, A., ROEDLER, H. D.: Radioactive Impurities of Nuclide Generators and Estimation of Resulting Absorbed Dose in Man, in: *Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*. PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON NEW DEVELOPMENTS IN RADIOPHARMACEUTICALS AND LABELLED COMPOUNDS, Copenhagen 1973, STI/PUB, v. 344 (1), p. 39 – 51, IAEA, Vienna, 1973 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 27 - FINCK, R., MATTSON, S.: Long – Lived Radionuclide Impurities in Eluates from Molybdenum – Technetium Generators and the Associated Absorbed Dose, Pat., *Int. J. Nucl. Med. Biol.*, v. 3, p. 89, 1976 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 28 - WOOD, D. E., BOWEN, B. M.: ^{95}Sr and ^{124}Sb in ^{99}Mo – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generators. *J. Nucl. Med.*, v. 12(6), p. 307, 1971 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 29 - BILLINGHURST, M. W., HRECZUCH, F. W.: Contamination from ^{131}I , ^{103}Ru and ^{238}Np in the Eluate of ^{99}Mo – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generators Loaded with (n, γ) – Produced ^{99}Mo . *J. Nucl. Med.*, v. 17(9), p. 840, 1976 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 30 - RICHARDS, P., O'BRIEN, M. J.: Rapid Determination of ^{99}Mo in Separated $^{99\text{m}}\text{Tc}$. *J. Nucl. Med.*, v. 10(7), p. 517, 1969 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 31 - WILKINS, H. B., MACEY, D. J.: Gamma Camera Assay of Molybdenum Breakthrough. *Phys. Med. Biol.*, v. 25(1), p. 141, 1980 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 32 - HETHERINGTON, E. L. R., WOOD, N. R.: SPECT – A Fortran Program for the Analysis of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ and other Gamma Spectra in a Radioisotope Quality Control Environment. *AAEC/E319*, 1974 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 33 - SODD, V. J., FORTMAN, D. L.: Analysis of the ^{89}Sr and ^{90}Sr content in Eluates of Fission Produced ^{99}Mo – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generators. *Health Physics*, v. 30, p. 179, 1976 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 34 - CHARLTON, J. C., in: *Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*. Proceedings of the Symposium on New Developments in Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds, Copenhagen 1973, STI/PUB 344, v.1, p.51, IAEA, Vienna, 1973 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 35 - SOOD, V. J., GRANT, R. J., MONTGOMERY, D. M.: An Investigation of the Plutonium Content in Fission Product ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generators. *Health Physics*, v. 29, p. 425, 1975 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 36 - BINNEY, S. E., SCHERPELZ, R. I.: A Review of the Delayed Fission Neutron Technique. *Nucl. Instrum. Methods*, v. 154, p. 413, 1978 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 37 - VESELY, P., CIFKA, J.: Some Chemical and Analytical Problems Connected with Technetium - 99m Generators, in: *Radiopharmaceuticals from Generator - Produced Radionuclides*. PROCEEDINGS OF A PANEL ON PREPARATION AND CONTROL OF RADIOPHARMACEUTICALS FROM GENERATOR - PRODUCED RADIONUCLIDES, Vienna 1970, p. 71 - 82, IAEA, Vienna, 1971 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 38 - WEINSTEIN, M. B., SMOAK III, W. M.: Technical Difficulties in $^{99\text{m}}\text{Tc}$ - Labelling of Erythrocytes. *J. Nucl. Med.*, v. 11(1), p. 41, 1970 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 39 - MORGAN, F., SIZELAND, M. L.: Tracer Experiments on Technetium. *AERE*, Harwell, Report AERE C/M96, 1950 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 40 - ROBSON, J., BOYD, R. E.: The Production of Technetium – 99m , in: *Radioisotope Production*. REPORT OF A STUDY GROUP MEETING ON RADIOISOTOPE PRODUCTION, Australia 1968, IAEA – 110, p. 187 – 189, Vienna, 1969 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 41 - ROBSON, J.: *Process for the Production of Technetium – 99m from Neutron Irradiated Molybdenum Trioxide*. US. Pat. 3, 833, 469. Sep. 3, 1974 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 42 - VLCEK, J., RUSEK, V., MACHAN, V., ROHACEK, J., SMEJKAL, Z., KOKTA, L., VITKOVA, J.: Thermal Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide at Temperatures below 650 °C. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, v. 20(1), p. 15 – 22, 1974 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 43 - VLECK, J., MACHAN, V., RUSEK, V., KOKTA, L., ROHACEK, J., SMEJKAL, Z., VITKOKA, J.: Thermal Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide from II. Diffusion Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide from the Standpoint of its Possible Use in Technetium Generator. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, v. 20(1), p. 33 – 40, 1974 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 44 - MACHAN, V., VLCEK, J., KOKTA, L., RUSEK, V., SMEJKAL, Z., ROHACEK, J., VITKOVA, J.: Thermal Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide III. Diffusion Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide from the Standpoint of its Possible Use in Technetium Generator. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, v. 20(1), p. 33 – 40, 1974 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 45 - VLCEK, J., RUSEK, V., VANICKOKA, V., VITKOKA, J., SMEJKAL, Z., ROHACEK, J., KOKTA, L., MACHAN, V.: Thermal Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide IV. Diffusion of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide. Application for Greater Amounts of MoO_3 . *Radiochem. Radioanal. Lett.*, v. 25(3), p. 173, 1976 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 46 - VLCEK, J., RUSEK, V., VANICKOVA, V.: Thermal Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide V. Thermal Separation of ^{99m}Tc from Molybdenum Trioxide Using a Carrier-Gas. *Radiochem. Radioanal. Lett.*, v. 25(3), p. 179, 1973 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 47 - CHARLTON, J. C., LYONS, D.: *Technetium – 99m Generators*. Aust. Pat. 464043 B, Jul. 29, 1975 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 48 - ALLEN, J. F.: An Improved Technetium – 99m Generator for Medical Applications. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v. 16, p. 334, 1965 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 49 - HARPER, P. V., LATHROP, K. A., JIMINEX, F., FINK, R., GOTTSCHALK, A.: Technetium – 99m as a Scanning Agent, *Radiology*, v. 85, p. 101, 1965 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 50 - RICHARDS, P.: The Technetium – 99m Generator, in: *Radioactive Pharmaceuticals*, PROCEEDINGS OF A SYMPOSIUM HELD AT THE OAK RIDGE INSTITUTE OF NUCLEAR STUDIES, 1965, publicado pela USAEC/Division of Technical Information, p. 323 – 334, 1966 apud BOYD, R. E.: Molybdenum-99: Technetium-99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 51 - BAKER, R. J.: A system for the Routine Production of Concentrated Technetium – 99m by Solvent Extraction of Molybdenum – 99. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v. 22, p. 483, 1971 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 52 - TACHIMORI, S., AMANO, H., NAKAMURA, H.: Preparation of Tc – 99m by Direct Adsorption from Organic Solution. *J. Nucl. Sci. Technol.*, v. 8(7), p. 357, 1971 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.

- 53 - TOREN, D. M., POWELL, M. R.: Automatic Production of ^{99m}Tc for Pharmaceutical Use. *J. Nucl. Med.*, v. 11(6), p. 368, 1970 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 54 - CHARLIER, R., FALLAIS, C., CONSTANT, R.: Appareil Automatique Pour l'Extraction Liquide – Liquide du Technetium 99m. *Repport IRE* – 3/1973 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 55 - GERLIT, J.B.: *Some Chemical Propertiers of Technetium*. PROCEEDINGS INTERNATIONAL CONFERENCE ON PEACEFUL USES OF ATOMIC ENERGY, v.7, p.145, 1956 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 56 - HUNTER, Jr., W. W.: *Discussion in Radiopharmaceuticals and Labelled Compounds*. PROCEEDINGS OF THE SYMPOSIUM ON NEW DEVELOPMENTS IN RADIOPHARMACEUTICALS AND LABELLED COMPOUNDS, Copenhagen 1973, STI/PUB/344, v. 1, p.148, IAEA, Vienna, 1973 apud BOYD, R. E.: Molybdenum - 99: Technetium - 99m Generator, *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
- 57 - BOYD, R. E.: The Gel Generator: a Viable Alternative Source of ^{99m}Tc for Nuclear Medicine. *Appl. Radiat. Isot.*, v. 48, p.1027 – 1033, 1997.

- 58 - 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.
- 59 - EVANS, J. V., MOORE, P. W., SHYING, M. E., SODEAU, J. M.: A New Generator for Thechenetium-99m. *World Fed. Of Nucl. Med. and Biol.*, v. 11, p. 1592, 1982 apud 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.
- 60 - EVANS, J. V., MATHEWS, R. W. Aust. Pat. 515808 apud 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.
- 61 - 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.
- 62 - BOYD, R. E.: Technetium generators: status and prospects. *J. Nucl. Spectrum. Aust.*, v. 2(1), p. 18-20, 1986.

- 63 - MOORE, P. W.: The gel generator: progress and priorities. *J. News. Aust. Nucl. Med.* v. 17(3), p. 9 – 11, 1986.
- 64 - BOYD, R. E.: The gel generator project: the prospectus of a development program in which the gel generator is assessed as a suitable source of technetium-99m in clinical nuclear medicine. *INIS-mf-11036*, 1989.
- 65 - 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.
- 66 - 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.
- 67 - MELICHAR, F., SVOBODA, K.: Inorganic sorbents in sup 9 sup 9 sup m Tc generator. *Jardena Energie*, v. 36(11), p. 415 - 421, 1990.
- 68 - 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.
- 69 - 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.

- 70 - EL-KOLAY, M. T., TALAAT, H., BOTROS, N.: A modified ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator on zirconium molybdo-phosphate - ^{99}Mo gel. Vol. 3. PROCEEDINGS OF THE SIXTH CONFERENCE OF NUCLEAR SCIENCES AND APPLICATIONS, Egito, 1996, v. 1-4, p. 124.
- 71 - YANG, Y., LI, X., WANG, J., ZAI, S.: The measurements of the washing efficiency of ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ gel generator. *Nucl. Pow. Eng.*, v. 13(3), p. 78-80, 85, 1992.
- 72 - MANUAL TÉCNICO. *Radioisotope Calibrator*, Owner's Manual, Capintec, Inc. U.S. Pat. 3, 748, 476 , May - 1980.
- 73 - MANUAL TÉCNICO. Instruments Catalog Canberra Nuclear. p. 2 - 12.
- 74 - *Development of Alternative Technologies for Gel type Chromatographic Tc-99m Generator*, IAEA's research Co-ordination Meeting, 3-6 May, Viena, Austria, 1994.