

34.072741

BRU 343206



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE
DE SÃO PAULO

**PURIFICAÇÃO DO MOLIBDÊNIO-99, OBTIDO A PARTIR
DA FISSÃO DO URÂNIO-235, UTILIZANDO-SE A RESINA
CHELEX-100**

TATIANA LAVINAS

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

Orientadora:
Dra. Sônia Ap. Cammarosano Mestnik

São Paulo

1998

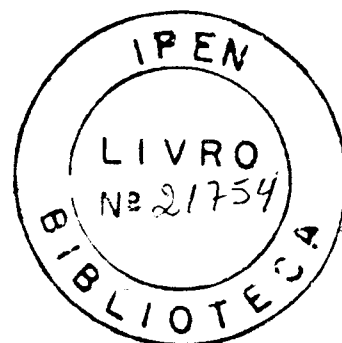
INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**PURIFICAÇÃO DO MOLIBDÊNIO-99, OBTIDO A PARTIR
DA FISSÃO DO URÂNIO-235, UTILIZANDO-SE A RESINA
CHELEX-100**

TATIANA LAVINAS

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

**Orientador:
Dr^a Sônia Ap. Cammarosano Mestnik**



São Paulo

1998

À minha família.

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.

À Dr^a Sônia Ap. Cammarosano Mestnik, pela orientação deste trabalho, pelos conhecimentos transmitidos e pela sincera amizade.

Ao Dr. João Alberto Osso Júnior, pela colaboração inestimável, amizade e apoio sempre presentes.

Ao Dr. Jorge Eduardo de Souza Sarkis e especialmente à Lucilena Rebelo Monteiro pelos experimentos realizados no ICP-MS.

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.

PURIFICAÇÃO DO MOLIBDÊNIO-99, OBTIDO A PARTIR DA FISSÃO DO URÂNIO-235, UTILIZANDO-SE A RESINA CHELEX-100

Tatiana Lavinias

RESUMO

O ^{99}Mo é um radioisótopo importante porque gera o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ o qual é amplamente utilizado em medicina nuclear por causa de suas características nucleares favoráveis: meia-vida curta (6,02 horas), emissão de raios gama de baixa energia (140 keV) e nenhuma emissão corpuscular.

O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é obtido a partir dos geradores ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Para a preparação de geradores cromatográficos ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é interessante que o ^{99}Mo seja produzido via fissão do ^{235}U para a obtenção de altas atividades específicas. Trata-se de um processo complexo devido à diversidade do comportamento químico dos contaminantes oriundos da fissão e também ao envolvimento de altas atividades.

No presente trabalho estudou-se a purificação do ^{99}Mo empregando-se a resina do tipo quelante Chelex-100 (Bio-Rad), pelo fato do molibdênio apresentar nesta, alto coeficiente de distribuição ($K_d=10^4$) em relação aos contaminantes. Isso se deve à complexação do molibdênio com íons tiocianato formando um complexo estável que é retido na Chelex-100 pelos grupos nitrilodiacetato presentes na mesma.

Anteriormente à purificação do ^{99}Mo estudou-se a cinética de formação e a estabilidade do complexo Mo-SCN em diferentes condições. Os estudos espectrofotométricos determinaram que para a formação de um complexo estável o agente redutor mais eficaz foi o KI + Na₂SO₃, a complexação ocorreu mais rapidamente em meio H₂SO₄ 6M e a concentração 6M do complexante (KSCN) garantiu que todo o molibdênio reduzido fosse complexado.

Estudou-se também o comportamento do complexo Mo-SCN na resina Chelex-100, e obtiveram-se resultados satisfatórios uma vez que sua retenção e a eluição do ^{99}Mo

foram, $(99,6 \pm 0,5)\%$ e $(96,8 \pm 2)\%$ respectivamente, os quais confirmam a especificidade da resina no processo.

Quanto à purificação do ^{99}Mo em presença dos principais contaminantes oriundos da fissão do ^{235}U (iodo, rutênio, zircônio e telúrio), obteve-se boa descontaminação, a qual garantiu a pureza do produto. Os teores dos contaminantes presentes na solução final de ^{99}Mo encontraram-se dentro dos limites estabelecidos internacionalmente para uso na preparação de geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Finalmente, verificou-se a influência da radiação gama na capacidade de troca da resina. Submetendo-se esta à doses até 200 kGy, não se observou alteração em sua estrutura, mesmo empregando-se diferentes taxas de dose.

PURIFICATION OF MOLYBDENUM-99, OBTAINED FROM URANIUM-235 FISSION, EMPLOYING THE RESIN CHELEX-100.

Tatiana Lavinás

ABSTRACT

^{99}Mo is an important radioisotope because it generates $^{99\text{m}}\text{Tc}$ which is widely used in nuclear medicine due to its favorable physical properties: short half-life (6.02 hours), γ emission with low energy (140 keV) and no corpuscular emission.

$^{99\text{m}}\text{Tc}$ is obtained by means of the ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators. For the preparation of ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ chromatographic generators, it is interesting that ^{99}Mo is produced from ^{235}U fission that leads to ^{99}Mo with high specific activities.

In the chemical process of separation and purification of ^{99}Mo from other fission products, different ion exchangers are used due to the diversity of the impurities chemical behaviour.

The present work has the purpose of studying the purification of ^{99}Mo employing the chelating resin Chelex-100 (Bio-Rad), due to the high distribution coefficient (10^4) of the molybdenum when compared to the impurities. This fact is based on the complexation of Mo with thiocyanate ions producing a stable complex which is retained by the nitrilodiacetate groups present in the Chelex-100.

Prior to the purification of ^{99}Mo , the formation and stability of the Mo-SCN complex in different conditions were studied. The spectrophotometric studies showed the optimum conditions to obtain a stable complex: KI + Na_2SO_3 solution was the more effective reducing agent; when in 6M sulfuric medium the complexation was faster and 6M potassium thiocyanate (complexing agent) guaranteed that all reduced molybdenum was complexed.

Both the retention of Mo-SCN complex by the Chelex-100 and the elution of ^{99}Mo , showed satisfactory results, $(99.6 \pm 0.5)\%$ and $(96.8 \pm 2)\%$ respectively, which confirm the specificity of this resin in the process.

When the purification was carried out in the presence of fission impurities such as iodine, tellurium, zirconium and ruthenium, a good descontamination was obtained which guaranteed the purity of ^{99}Mo , because the radionuclidic impurities found in the final product were below the permissible limits established for ^{99}Mo fission used to prepare the $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators.

Finally, when the Chelex-100 resin was exposed to gamma radiation doses up to 200 kGy its structure did not suffer alteration, even in different dose rates.

SUMÁRIO

Página

1 INTRODUÇÃO

1.1	Importância do par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em medicina nuclear.....	1
1.2	Geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$	5
1.2.1	Cinética de crescimento e decaimento do gerador ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$	5
1.2.2	Geradores cromatográficos.....	9
1.3	Produção de molibdênio-99.....	11
1.3.1	Produção de ^{99}Mo , por meio da irradiação do ^{98}Mo com neutrons têrmicos.....	11
1.3.2	Produção de ^{99}Mo a partir da fissão do ^{235}U	13
1.3.3	Métodos de separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.....	14
1.3.3.1	Processos nos quais se usa a cromatografia em coluna.....	14
1.3.3.2	Métodos utilizando-se a extração por solventes.....	20
1.3.3.3	Métodos de separação empregando-se a sublimação.....	26
1.3.3.4	Processos de separação envolvendo a técnica de precipitação.....	28
1.4	Metodologia de produção e purificação de ^{99}Mo desenvolvida por Sameh.....	30
1.5	Complexo molibdênio-tiocianato.....	34
1.6	Troca iônica.....	42
1.7	Resinas quelantes.....	52
1.7.1	Resina Chelex-100.....	54
1.8	Provável mecanismo de troca do complexo Mo-SCN na Chelex-100.....	59
2	OBJETIVO.....	60

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1	Reagentes.....	61
3.2	Equipamentos.....	61
3.3	Parte Experimental.....	62
3.3.1	Estudo espectrofotométrico sobre a cinética de formação e estabilidade do complexo Mo-SCN.....	62
3.3.1.1	Influência do agente redutor na formação do complexo.....	62
3.3.1.1.1	Experimentos empregando-se cloreto estânico (SnCl_2) como agente redutor.....	62
3.3.1.1.2	Experimentos utilizando-se como agente redutor KI + Na_2SO_3	63
3.3.1.2	Influência do meio ácido na formação do complexo.....	64
3.3.1.2.1	Influência da concentração de HCl.....	64
3.3.1.2.2	Estudos empregando-se H_2SO_4 em lugar de HCl.....	65
3.3.1.3	Variação da concentração de complexante (KSCN).....	65
3.3.1.4	Cinética e estabilidade do complexo empregando-se solução padrão de molibdênio 0,3mg/ml.....	66
3.3.2	Estudos sobre a retenção do complexo $^{99}\text{Mo-SCN}$ e eluição do ^{99}Mo da resina quelante Chelex-100.....	68
3.3.2.1	Curva de eluição do ^{99}Mo na resina Chelex-100.....	70
3.3.2.2	Influência da temperatura da solução de NaOH 1M, na eluição do ^{99}Mo	71
3.3.3	Influência das impurezas iodo, telúrio, zircônio e rutênio no processo de purificação do molibdênio-99 com resina Chelex-100.....	71
3.3.4	Comportamento do ^{99}Mo e das impurezas iodo, telúrio, zircônio e rutênio, na resina Chelex-100, utilizando-se massas formadas na fissão de 1g de ^{235}U	73
3.3.5	Influência da taxa de dose da radiação gama na estabilidade da resina Chelex-100.....	76

3.3.6	Influência da dose da radiação gama na estabilidade da resina Chelex-100.....	76
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	
4.1	Estudo espectrofotométrico sobre a cinética de formação e estabilidade do complexo Mo-SCN.....	78
4.2	Retenção e eluição do complexo ⁹⁹ Mo-SCN na resina quelante Chelex-100.....	84
4.3	Influência das impurezas iodo, telúrio, zircônio e rutênio no processo de purificação do ⁹⁹ Mo empregando-se a resina Chelex-100.....	86
4.4	Comportamento do ⁹⁹ Mo juntamente com os contaminantes ¹³¹ I, ⁹⁵ Zr e ¹⁰³ Ru, na Chelex-100, utilizando-se massas teoricamente originadas na fissão de 1g de ²³⁵ U.....	91
4.5	Correlação entre os valores práticos dos contaminantes/Mo e os limites teóricos, em kBq do contaminante/MBq de ⁹⁹ Mo.....	95
4.6	Influência da taxa de dose na estabilidade da resina Chelex-100.....	96
4.7	Influência da radiação gama na capacidade de troca da resina.....	97
5	CONCLUSÕES	99
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	102

1. INTRODUÇÃO

1.1. Importância do par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em Medicina Nuclear

A introdução do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é considerada um dos eventos mais importantes na recente história da medicina nuclear. O tecnécio é o elemento de número atômico 43 e não ocorre naturalmente. Sua descoberta deu-se em Palermo, em 1937, por Segre e Perrier, como resultado dos estudos de Segre, sobre a capacidade de produção de radioisótopos do ciclotron da Universidade da Califórnia, em 1936. Ele notou que algumas partes do interior da máquina quando irradiadas com deuterons, em particular o defletor constituído de molibdênio, apresentavam uma forte radioatividade a qual supôs ser proveniente do então desconhecido elemento 43 ^(1.2.3.4.5.6).

Quando retornou à Itália levando os fragmentos do defletor, trabalhou com o professor de mineralogia Carlo Perrier, com o objetivo de promover a separação química do novo elemento e conseqüentemente conhecer sua química. Através de um processo minucioso, Perrier e Segre excluíram a possibilidade da nova substância ser um radioisótopo do zircônio, nióbio, molibdênio, rutênio, ou manganês e identificaram-no como uma substância com propriedades químicas semelhantes as do Rênio ^(4.5.6).

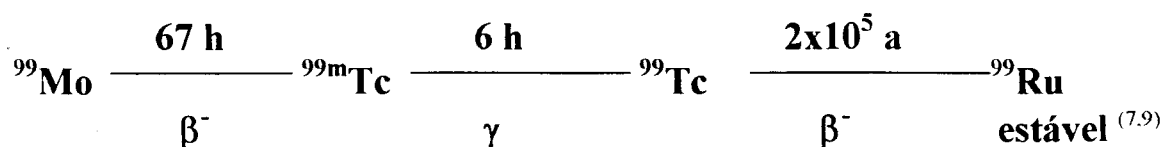
Onze anos depois este elemento foi finalmente nomeado “tecnécio”, por Segre e um colega grego, que significa “artificial”, em grego, nome bastante adequado para o primeiro elemento produzido artificialmente ^(1.6).

Com o intuito de estudar o radionuclídeo de meia-vida curta deste elemento, Segre retornou a Berkeley em 1938 e trabalhou com Seaborg. A descoberta do ^{99m}Tc de $t_{1/2} = 6,02$ horas e sua consequente publicação foi adiada porque naquela época o conceito de estado isomérico ainda era contraditório⁽⁶⁾.

Durante muitos anos após sua descoberta, o tecnécio permaneceu como uma curiosidade científica. No entanto, quando os critérios de seleção de um radioisótopo para utilização “in vivo” foram estabelecidos, observou-se que o ^{99m}Tc apresentava uma combinação rara de propriedades, que o tornaram ideal para imagens de órgãos⁽⁴⁾.

O ^{99m}Tc decai por transição isomérica e sua emissão gama principal tem energia de 140keV, possibilitando penetração adequada nos tecidos e boa colimação. Pode ser detectado eficientemente por meio de um cintilador de NaI, permitindo a visualização de órgãos profundos com boa resolução. Sua meia-vida física (6,02 horas) e praticamente nenhuma emissão beta proporcionam a administração de atividades altas (da ordem de 10^9 Bq) atingindo-se altas taxas de contagem, sem que o paciente seja exposto a doses elevadas de radiação^(2.3.4.7.8).

Uma vantagem adicional do ^{99m}Tc é a sua formação por meio do decaimento do molibdênio-99 ($t_{1/2} = 66$ horas). O fato do ^{99m}Tc ser produzido a partir de seu pai de meia-vida longa, na forma de um sistema gerador ^{99}Mo - ^{99m}Tc , possibilita que este radionuclídeo seja usado a grandes distâncias do local de produção⁽⁴⁾. O esquema abaixo representa o decaimento do ^{99}Mo .



Na década de cinquenta a medicina nuclear mudou muito com a descoberta do gerador $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$, a partir de um processo de separação de produtos de fissão, um grupo⁽¹⁰⁾ do National Laboratory of Brookhaven (BNL) desenvolveu um gerador de ^{132}I , o qual era constituído de uma coluna de alumina onde o ^{132}Te era adsorvido e o ^{132}I era eluído com hidróxido de amônio diluído. O ^{132}I continha traços de um contaminante, o qual foi provado ser $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Este fato demonstrou que o ^{99}Mo , precursor do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, apresentava o mesmo comportamento químico do ^{132}Te no processo de separação dos produtos de fissão. As semelhanças de comportamento entre o par telúrio-iodo e molibdênio-tecnécio proporcionaram o desenvolvimento do gerador $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ por Walter Tucker e Margaret Greene, em 1958 ^(5.6.11).

Os primeiros geradores eram eluídos com ácidos diluídos, originalmente ácido nítrico, mais tarde substituído por ácido clorídrico, no intuito de tornar a solução mais adequada fisiologicamente. No início de 1964 foi verificado que o rendimento de eluição do gerador era tão bom com o emprego de solução salina quanto com ácido. E em 1966, foi desenvolvida uma técnica de eluição a vácuo que reduziu a exposição da coluna, gerando uma solução de pertecnetato estéril e livre de pirogênio. No desenvolvimento do gerador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, apesar de cada etapa parecer simples, o conjunto delas gerou uma ferramenta importantíssima para a obtenção do radioisótopo de meia-vida curta, em qualquer lugar do mundo ^(5.6.11).

O primeiro pesquisador a usar o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, em aplicações médicas, foi o Dr. Claire Shellabarger em estudos de tireóide, em 1960. Posteriormente, Harper e colaboradores empregaram o pertecnetato para monitorar o cérebro e a tireóide e também estudaram o enxofre coloidal marcado com $^{99\text{m}}\text{Tc}$, a soro albumina humana marcada com $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e o ácido dietilenotriamina penta acético marcado com $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ^(5.6.11).

Outra grande contribuição para a medicina nuclear surgiu em 1971 com a publicação do trabalho de Atkins e colaboradores⁽¹²⁾, descrevendo três diferentes métodos para preparação do complexo DTPA-^{99m}Tc. Este foi o primeiro relato do que ficou conhecido como kits para pronta marcação. A química do tecnécio ainda era pouco conhecida, mas já se sabia da capacidade dos ligantes doadores de se coordenarem com o metal, quando este é reduzido a estados de oxidação inferiores a (VII). O cloreto estano reduz o pertecnetato para posterior complexação. O ligante complexa-se com o tecnécio e conduz o produto para o alvo. A liofilização permitiu a estocagem do kit e a sua reconstituição instantânea, após a reação com a adição do pertecnetato. Este conceito não só foi conveniente como introduziu simplicidade e segurança na preparação de radiofármacos⁽⁶⁾.

A partir disto, um grande número de compostos marcados com ^{99m}Tc foram introduzidos em medicina, entre eles, os compostos capazes de monitorar o sistema esquelético, como os polifosfatos, pirofosfatos, e fosfatos orgânicos marcados com ^{99m}Tc. Até hoje o metilenodifosfonato-^{99m}Tc (^{99m}Tc-MDP) continua sendo o radiofármaco de escolha para cintilografia óssea⁽⁶⁾.

Posteriormente, os estudos sobre a química do tecnécio resultaram na obtenção de novos complexos⁽⁶⁾, tais como, os oxocomplexos de tecnécio(V), como o ácido mercaptotioacético-^{99m}Tc, o diaminoditiol ou bis-aminotiol-^{99m}Tc (DADT ou BAT-^{99m}Tc), o mercaptoacetil-triglicina-^{99m}Tc (MAG3-^{99m}Tc), o glucoheptanoato-^{99m}Tc e o ácido 2,3-dimercaptosuccínico-^{99m}Tc (DMSA-^{99m}Tc). Pode-se ainda citar outros produtos importantes, como: o HM-PAO-^{99m}Tc (hexametilpropilenaminoxima), comercialmente chamado Ceretec, complexo este contendo quatro N doadores capaz de avaliar fluxo

sanguíneo cerebral e os complexos de isonitrilas e tecnécio(I) que apresentam grande afinidade pelo tecido cardíaco, como a metoxi-isobutil-isonitrila- ^{99m}Tc (MBI- ^{99m}Tc). Atualmente existem estudos sobre a marcação de peptídeos, hormônios e agentes capazes de se ligar a receptores específicos⁽⁶⁾.

De qualquer maneira o ^{99m}Tc é predominantemente o radionuclídeo mais utilizado nos procedimentos realizados em medicina nuclear^(5,11).

1.2. Geradores de ^{99m}Tc

1.2.1. Cinética de crescimento e decaimento do gerador ^{99}Mo - ^{99m}Tc

Em um sistema onde uma espécie radioativa decai para formar outra, as quantidades (átomos ou unidade de radioatividade) de cada espécie presente em qualquer tempo, são definidas pelas expressões matemáticas apresentadas abaixo^(4,9,13).

A desintegração do pai obedece a simples lei do decaimento radioativo:

$$\frac{dN_1}{dt} = -\lambda_1 N_1 \quad (1)$$

ou

$$(N_1)_t = (N_1)_0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (2)$$

onde: $(N_1)_t$ = número de átomos do pai no tempo t .

λ_1 = constante de decaimento do pai.

O número de átomos radioativos do filho no tempo t é dado por:

$$(N_2)_t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} (N_1)_0 \cdot (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + (N_2)_0 \cdot e^{-\lambda_2 t} \quad (3)$$

onde: $(N_2)_t$ = número de átomos do filho no tempo t .

λ_2 = constante de decaimento do filho.

Convertendo as equações (2) e (3), expressas em número de átomos, para unidades de radioatividade, tem-se:

$$(A_1)_t = (A_1)_0 \cdot e^{-\lambda_1 t} \quad (4)$$

onde: $(A_1)_t$ = radioatividade do pai no tempo t .

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

onde: $(A_2)_t$ = radioatividade do filho no tempo t .

As soluções das equações (4) e (5) dependem dos valores das constantes de decaimento λ_1 e λ_2 do pai e do filho respectivamente.

Se λ_1 for muito menor que λ_2 ($t^{1/2} (1) \gg \gg t^{1/2} (2)$) o sistema apresentará um equilíbrio secular onde a atividade do filho eventualmente cresce igual a atividade do pai⁽⁴⁾.

Se a relação $\lambda_1 : \lambda_2$ for grande, entre 0,01 - 1, o sistema apresentará um equilíbrio transiente, no qual:

- a atividade do filho atinge a um valor superior a atividade do pai.
- a atividade do filho alcança um valor máximo e depois declina.
- o equilíbrio entre as atividades do pai e do filho é alcançado quando a velocidade de decaimento do filho for igual a sua velocidade de formação pelo pai. O filho, então, passa a decair com a meia-vida do pai⁽⁴⁾.

Se λ_1 for maior que λ_2 , nenhum equilíbrio será alcançado e o pai decai rapidamente para formar o filho⁽⁴⁾.

Para o par $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$ os valores de suas constantes de decaimento são tais, que se tem um equilíbrio transiente. No entanto, a atividade do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ nunca excederá a atividade do ^{99}Mo , porque somente 87,5% das desintegrações do ^{99}Mo resultam em $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ⁽⁴⁾.

Substituindo-se λ_1 e λ_2 na equação (5) pelos valores das constantes de decaimento do ^{99}Mo e $^{99\text{m}}\text{Tc}$, respectivamente, e aplicando-se a correção para o decaimento, o crescimento do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ poderá ser calculado⁽⁴⁾:

$$(A_2)_t = 0,963 (A_1)_0 (e^{-0,0105t} - e^{-0,1151t}) + (A_2)_0 \cdot e^{-0,1151t} \quad (6)$$

Assumindo, $(A_2)_0 = 0$ em $t = 0$, e diferenciando-se; poder-se-á calcular o tempo no qual a atividade do filho é máxima, assim:

$$\frac{dA_2}{dt} = 0,963 (A_1)_0 [0,0105 \cdot e^{-0,0105t} - 0,1151 \cdot e^{-0,1151t}] \quad (7)$$

Em $t = t$ máximo, $\frac{dA_2}{dt} = 0$ e

$$t \text{ máx.} = \frac{\ln(0,0105 / 0,1151)}{0,0105 - 0,1151}$$

$$t \text{ máx.} = 22,9 \text{ horas.}$$

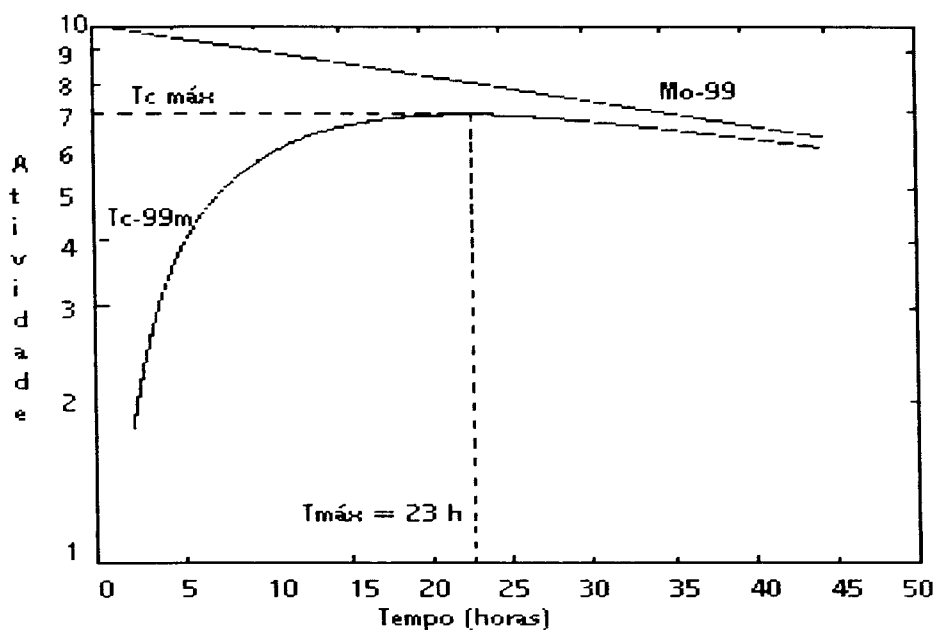


Figura 1. Curva de crescimento - decaimento do sistema ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ⁽⁴⁾.

Conforme apresentado na figura acima, a atividade do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ atinge um valor máximo após 23 horas de crescimento, aproximadamente⁽⁴⁾.

A radioatividade correspondente ao ^{99}Tc é insignificante por causa da sua meia-vida longa ($t_{1/2} = 2,14 \times 10^5$ anos)⁽⁴⁾.

Há vários métodos para separação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de seu pai ^{99}Mo , e em muitos casos a escolha é determinada considerando-se o processo pelo qual o ^{99}Mo foi produzido e a sua qualidade. Os métodos mais usados são a cromatografia^(4.14), sublimação^(4.9) e extração por solvente^(4.15.16), sendo que o mais comum e prático é a cromatografia.

1.2.2. Geradores Cromatográficos

O primeiro gerador desenvolvido foi o cromatográfico, em 1958, pelo grupo de Brookhaven (BNL) ⁽¹⁴⁾, e é ainda o mais comumente utilizado. O método é baseado nos diferentes coeficientes de distribuição dos ânions molibdato e pertecnetato em óxido de alumínio (alumina). A passagem de solução fisiológica pela coluna de alumina, onde estão adsorvidos os íons molibdato/pertecnetato, resultará na eluição do pertecnetato. Este gerador permite uma separação simples, rápida, eficiente e com um risco mínimo de contaminação bacteriana ⁽⁴⁾.

Os geradores cromatográficos rotineiramente utilizados em medicina nuclear devem apresentar os seguintes parâmetros ⁽⁴⁾:

- Perfil de eluição com forma de gaussiana. Quando se utiliza ⁹⁹Mo com baixa atividade específica, os picos decrescem e alargam com o aumento da coluna de alumina. Porém, quando se usa ⁹⁹Mo de fissão, livre de carregador e com alta atividade específica, o tamanho da coluna é minimizado, gerando um melhor perfil de eluição e ^{99m}Tc com alta concentração radioativa.
- Boa eficiência de eluição.
- Alta pureza radionuclídica do ^{99m}Tc, a qual é determinada pela pureza do ⁹⁹Mo.
- Alta pureza radioquímica do ^{99m}Tc. É importante que todo tecnécio encontre-se na forma de pertecnetato. Atualmente é comum os eluidos conterem menos de 1% de espécies de tecnécio reduzido.

- Alta pureza química. As impurezas químicas podem ser provenientes da coluna ou da solução eluente. A impureza mais comumente encontrada é o alumínio (Al^{-3}).

- Pureza biológica. Alguns cuidados devem ser tomados no preparo dos geradores, para a obtenção de um eluido estéril e livre de pirogênio. São eles:

- limpeza e esterilização de todos os componentes do gerador
- preparo dos geradores em local adequado para minimizar a contaminação bacteriana
- esterilização final do gerador carregado com a solução radioativa
- o gerador deve ser eluido assepticamente.

O gerador cromatográfico de ^{99m}Tc pode ser preparado usando-se ^{99}Mo obtido a partir de duas reações: a (n,γ) cujo alvo de irradiação é o ^{98}Mo (natural) ou o molibdênio enriquecido no isótopo ^{98}Mo e a fissão do ^{235}U . Dependendo da origem do ^{99}Mo , o gerador apresentará certas vantagens e desvantagens relativas por exemplo à eficiência de eluição, à concentração da solução de ^{99m}Tc obtida, ao preço, ao modo de operação etc.

Assim, quando se usa o ^{99}Mo proveniente da fissão do ^{235}U , utilizam-se pequenas colunas de alumina, porque o ^{99}Mo possui alta atividade específica e obtém-se ^{99m}Tc com alta concentração radioativa. É um gerador portátil e de operação simples, cuja eficiência de eluição é alta e o perfil de eluição é excelente. As desvantagens apresentadas são relativas ao alto custo do processamento do ^{99}Mo , à grande quantidade de lixo radioativo gerado e ao processo complexo para a purificação do ^{99}Mo .

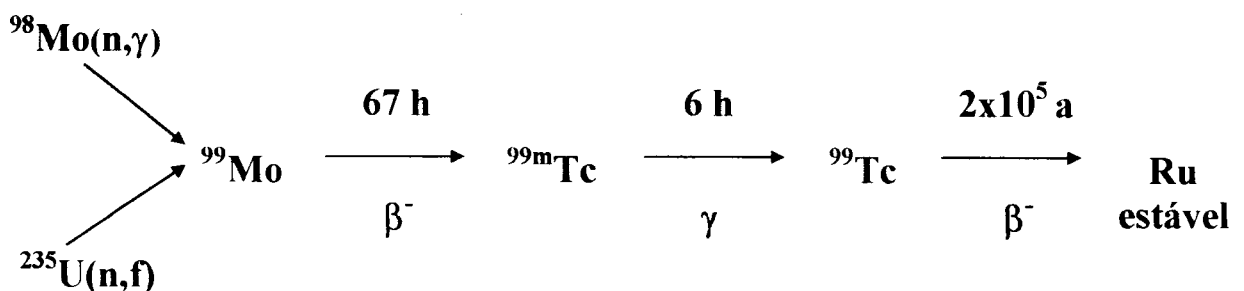
Já, quando se usa ^{99}Mo proveniente da reação (n,γ) , não há problemas com o lixo radioativo, o ^{99}Mo obtido é de baixo custo porque o processo de obtenção é simples, porém

há necessidade de colunas de alumina grandes devido a baixa atividade específica do ^{99}Mo , gerando grandes volumes de eluição e perfis de eluição não ideais.

Se o alvo for enriquecido em ^{98}Mo , haverá uma melhora no perfil de eluição, porém um aumento no custo da produção e necessidade de irradiação em altos fluxos de neutros.

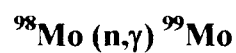
1.3. Produção de Molibdênio-99

Há basicamente dois métodos para a produção de ^{99}Mo , em reatores nucleares, a saber^(2,4,8,17):



1.3.1 Produção de ^{99}Mo , por meio da irradiação do ^{98}Mo com neutrons térmicos.

Baseia-se na irradiação, com neutrons térmicos, de alvos contendo molibdênio natural (composição isotópica natural) ou alvos enriquecidos em molibdênio-98. Em ambos os casos o ^{99}Mo é gerado pela reação nuclear (n,γ) ^(2,4,8).



Trata-se de um processo simples, mas para se obter ^{99}Mo com atividades específicas altas deve-se usar alvo enriquecido e fluxo de neutrons térmicos maior que $10^{13}\text{n/cm}^2\cdot\text{s}$, porque a secção de choque de ativação para o ^{98}Mo é baixa (0,5 barns) e a porcentagem isotópica do ^{98}Mo em molibdênio natural também é pequena, 24,6%^(4,8).

Neste método obtém-se rendimentos de ^{99}Mo muito baixos. Utilizando-se ^{98}Mo enriquecido, o rendimento pode ser melhorado, visto que é proporcional ao fator de enriquecimento e à mudança na secção de choque efetiva devido a diferente geometria do alvo. Sob essas circunstâncias a atividade específica pode ser aumentada de um fator aproximadamente igual a oito⁽⁴⁾.

Durante a irradiação do molibdênio um grande número de outras reações podem ocorrer, gerando impurezas que podem ser transferidas para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ durante o processo de separação⁽⁴⁾.

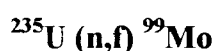
Os materiais alvo mais frequentemente utilizados são o MoO_3 e o molibdênio metálico, ambos são adequados para a irradiação em alto fluxo. Outros compostos de molibdênio podem ser empregados para irradiação em baixo fluxo de neutrons, incluindo-se alguns complexos que através da reação de Szilard-Chalmers⁽⁴⁾, aumentam a atividade específica do ^{99}Mo .

O processamento químico do MoO_3 irradiado é limitado a dissolução em hidróxido de sódio, potássio ou amônio, seguido de acerto de pH para posterior preparação dos geradores ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (cromatográfico e extração por solvente). Quando destinado para a produção de geradores de sublimação nenhum processamento químico é feito após a

irradiação⁽⁴⁾.

1.3.2. Produção de ⁹⁹Mo a partir da fissão do ²³⁵U

O molibdênio-99 também é um produto da fissão do urânio-235. Sendo assim, é produzido pela reação⁽⁴⁾:



Seu rendimento de fissão é ao redor de 6,1%, encontrando-se portanto entre os produtos de fissão de maior rendimento. O ⁹⁹Mo é diluído pelos isótopos estáveis, Mo-97, Mo-98 e Mo-100, gerados na fissão com rendimento de 18,1%. Apesar disto sua atividade específica é 1000 vezes maior que aquela obtida pela reação (n,γ), levando-se em conta o resfriamento e tempo de processamento químico^(4,17).

Comparando-se as duas maneiras de produção citadas pode-se dizer que a complexidade do processo de produção de ⁹⁹Mo via fissão do ²³⁵U é maior. Vários aspectos devem ser considerados, neste caso, como: a seleção da forma química do alvo, as condições de irradiação, a alta dose de radiação, o tratamento dos gases eliminados no processamento químico, a separação e a purificação do ⁹⁹Mo com qualidades aceitáveis para uso médico, o tratamento do lixo radioativo e a infra-estrutura adequada aos regulamentos de segurança⁽¹⁷⁾.

Como material alvo pode-se usar urânio natural ou enriquecido em ²³⁵U, na forma de urânio metálico. Entretanto, quando se usam alvos altamente enriquecidos são necessárias precauções especiais quanto à dissipação do calor nuclear, o qual pode ser

localizado e então muito intenso. Este problema pode ser contornado com segurança utilizando-se ligas de U-Al^(4,8).

Para urânio com baixo enriquecimento em ^{235}U , os alvos mais adequados são os dióxidos. Este material, depois de comprimido e sinterizado na forma cerâmica, é estável e um bom condutor de calor^(4,8).

Existe ainda a possibilidade de produção de ^{99}Mo em ciclotrons através do bombardeamento de molibdênio, natural ou enriquecido em ^{100}Mo , com prótons⁽⁸⁾.

1.3.3. Métodos de Separação do ^{99}Mo dos Produtos de Fissão

1.3.3.1. Processos nos quais se usa a cromatografia em coluna

O primeiro processamento químico para separação de ^{99}Mo dos produtos de fissão foi desenvolvido por Tucker e colaboradores⁽¹⁸⁾ em 1962. Após a irradiação de ligas altamente enriquecidas de U-Al (93% de ^{235}U), estas foram dissolvidas em HNO_3 6M catalisou-se com nitrato de mercúrio e adicionou-se carregador de telúrio. O molibdênio e o telúrio foram separados usando-se coluna de alumina, ficando adsorvidos na mesma, enquanto que o urânio e os outros produtos de fissão foram removidos como efluentes. O ^{99}Mo foi recuperado da coluna pela eluição com NH_4OH 1M. Este método é descrito no Manual de Produção de Radioisótopo de Brookhaven⁽¹⁹⁾.

Richards (1965)⁽²⁰⁾ adicionou a este método uma etapa final de purificação, onde o ^{99}Mo foi reabsorvido em uma resina de troca iônica fortemente aniônica, lavada para remoção de traços de impurezas radioativas e então o ^{99}Mo foi eluído com HCl 1,2M.

A Comissão de Energia Atômica da Austrália (1971) desenvolveu um método semelhante ao de Brookhaven, utilizando-se porém como alvo o dióxido de urânio enriquecido 2% em ^{235}U . Neste caso o eluído da coluna de alumina foi filtrado para remoção de partículas de telúrio, acidificado com HNO_3 e evaporado até a secura para a eliminação de iodo e rutênio, por sublimação. Finalmente o resíduo contendo ^{99}Mo foi dissolvido em HNO_3 1M⁽⁴⁾.

Natsume e colaboradores (1971)⁽²¹⁾ propuseram um processamento para a separação sequencial dos produtos de fissão baseado na técnica de troca iônica. Após irradiação o alvo U_3O_8 de composição isotópica natural foi dissolvido em HNO_3 e HCl. O processo principal envolveu a troca catiônica permitindo a separação de um grupo de nuclídeos e processos secundários (troca catiônica ou aniônica) possibilitaram separações ou purificações posteriores dos produtos de fissão individuais. Este procedimento permitiu a separação e a determinação de elementos desde o zinco até o nióbio, mas falhou na recuperação do molibdênio e do telúrio (mesmo utilizando-se carregador).

El-Garhy e colaboradores (1972)⁽²²⁾ desenvolveram um método que parte da dissolução do alvo de urânio natural em HNO_3 + gotas de HCl, evaporando-se depois as espécies voláteis e procedendo-se a adsorção do par ^{95}Zr - ^{95}Nb em coluna de sílica gel. O efluente contendo molibdênio e outros produtos da fissão foi tratado com fosfato ácido de sódio e a seguir o ^{99}Mo na forma de complexo de fosfomolibdato foi fixado em coluna de

alumina. A eluição do ^{99}Mo como íon molibdato foi feita com NaOH 10%. Após várias reciclagens de adsorção e dessorção na alumina, o produto apresentou-se totalmente livre de contaminantes.

El Bayoumi e colaboradores (1973)⁽²³⁾ também separaram o ^{99}Mo como Tucker. Neste método o alvo de urânio metálico foi dissolvido em HCl, em seguida realizou-se a volatilização do $^{132}\text{TeH}_2$, de isótopos de iodo e de gases provenientes da fissão. Posteriormente fez-se a oxidação do Mo utilizando-se HNO_3 e então este foi separado usando-se coluna de alumina.

Kubota e Amano (1977)⁽²⁴⁾ estudaram detalhadamente a separação quantitativa do ^{99}Mo e ^{132}Te dos produtos de fissão, usando também troca iônica. Igualmente ao processo anterior, o alvo usado foi o U_3O_8 que após irradiação foi dissolvido em HNO_3 seguido de tratamento com HCl concentrado. Os pesquisadores concluíram que o comportamento de troca iônica destes nuclídeos é influenciado pelos parâmetros: tamanho das partículas, dissolução do alvo (U_3O_8), intervalo de tempo entre a dissolução e a separação e a quantidade de íon urânio. Este processamento também foi eficiente para reduzir a contaminação por ^{95}Zr - ^{95}Nb e ^{103}Ru .

Outro processamento proposto para a separação do ^{99}Mo foi o de Levin e colaboradores (1977)⁽²⁵⁾ que também utilizaram a técnica de cromatografia em coluna. Como adsorvente, foi usado Teflon granular revestido com filme de ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico (D2EHPA). A separação do ^{99}Mo livre de carregador foi baseada em estudos de extração do molibdênio com D2EHPA de soluções clorídricas.

Arino e Kramer (1978)⁽²⁶⁾ estabeleceram um processo para a separação e purificação do ^{99}Mo com alta atividade específica. Neste processo o dióxido de urânio foi dissolvido em H_2SO_4 2N, adicionou-se H_2O_2 e em seguida H_2SO_3 para a destruição do H_2O_2 residual. Então a solução foi colocada em uma coluna contendo grãos de carbono revestidos com prata, os quais adsorvem seletivamente o ^{99}Mo . Acima de 80% do ^{99}Mo adsorvido foi recuperado em NaOH 0,2M, obtendo-se ^{99}Mo com alta pureza radionuclídica.

Em 1987, Mestnik e Silva⁽⁸⁾ desenvolveram um método radioquímico para a separação de ^{99}Mo do ^{132}Te obtidos na fissão do ^{235}U , o qual se baseia na complexação do telúrio com tiouréia, em meio ácido. O telúrio forma complexo catiônico com a tiouréia, enquanto que tal não ocorre com o molibdênio nas mesmas condições experimentais. O complexo é então retido em resina catiônica, Dowex-50w-X8, 100-200 mesh. Os resultados mostraram altas retenções de ^{132}Te ($98,7 \pm 0,5\%$), enquanto que ($99,8 \pm 0,05\%$) do ^{99}Mo sai no efluente.

Burck e colaboradores (1989)⁽²⁷⁾, desenvolveram um novo processo para a purificação final do ^{99}Mo de fissão. Este consiste na adsorção de espécies de molibdato em um óxido metálico em meio HNO_3 , seguido de dessorção térmica do óxido de molibdênio (VI) volátil, em temperaturas superiores a 1250°C . Este método pode substituir eficientemente a trabalhosa purificação final do ^{99}Mo ⁽¹⁷⁾, que é feita pela sublimação do $^{99}\text{MoO}_3$ presente no resíduo da evaporação do concentrado de ^{99}Mo . Foram estudados dois trocadores Al_2O_3 e SnO_2 e o último demonstrou ser mais eficiente, pois quando aquecido em temperaturas superiores a 1250°C , este óxido, menos poroso, permitiu alto rendimento (99%) de ^{99}Mo , em 30 minutos. Para os demais produtos de fissão como Te, Ru, Zr e Sn,

que eventualmente podiam estar presentes nesta etapa final, foi verificado que o Sn e o Zr formavam óxidos não voláteis (SnO_2 e ZrO_2) nesta temperatura (1250°C), portanto permaneceram adsorvidos na matriz. O Ru e o Te foram sublimados como RuO_3 e TeO_2 . Obteve-se descontaminação muito pequena para o Te, moderada para o Ru e total para o Zr e o Sn.

O ^{99}Mo separado dos produtos de fissão por meio de sublimação apresentava contaminação de ^{131}I acima dos limites permissíveis para sua utilização em medicina nuclear. Vaidya e colaboradores (1991)⁽²⁸⁾ estudaram, então, a purificação do ^{99}Mo sublimado utilizando-se troca iônica. Como trocador usaram a Chelex-100 (100-200 mesh) em meio H_2SO_4 para remoção do iodo da solução de Mo. Os resultados obtidos foram promissores.

El-Absy e colaboradores (1991)⁽²⁹⁾ desenvolveram um procedimento radioquímico para a purificação de ^{99}Mo , por meio da adsorção do $^{99}\text{Mo(VI)}$ em pequenas colunas contendo carvão ativo impregnado com estanho(IV). O carvão ativo é um adsorvedor universal com estabilidade química suficiente e resistente a altas temperaturas e a altas doses de radiação. Em um único ciclo conseguiu-se 86% de ^{99}Mo recuperado, com pureza radionuclídica superior a 99,6%. Para um produto com pureza maior que 99,98%, foi necessário um novo ciclo.

Dando continuidade, El-Absy e colaboradores (1992)⁽³⁰⁾ estudaram também a separação de molibdato e telurato em carvão ativo, impregnado com estanho(IV). O carvão ativo com Sn(IV) proporciona uma melhor adsorção de Mo(VI) e Te(VI). A separação cromatográfica de ^{99}Mo e telúrio radioativo pode ser realizada com HCl 0,25M ou 2M. O

Te(VI) é separado primeiramente, com HCl 0,25M, enquanto que o Mo(VI) fica retido na coluna. Usando-se HCl 2M ocorre o inverso. A separação foi feita percolando-se HCl 0,1M + Mo e Te no estado de oxidação (VI) pela coluna contendo o carvão ativo impregnado com Sn(IV). Acima de 95% do Te radioativo(VI) foi recuperado após a percolação do eluente HCl 0,25M e posteriormente o Mo-99 foi eluído com HCl 2M. A simplicidade e eficiência deste procedimento para a separação de ^{99}Mo e Te radioativo, permite sua aplicação na purificação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.

Munze e colaboradores (1992)⁽³¹⁾ desenvolveram um processo onde o alvo UAl_x irradiado, foi dissolvido em HNO_3 6N e a separação do ^{99}Mo dos demais produtos de fissão foi realizada por meio de adsorção e dessorção em alumina. Posteriormente a purificação de ^{99}Mo foi feita através de sua volatilização em alta temperatura.

Bernhard e colaboradores (1994)⁽³²⁾, estudaram a separação dos produtos de fissão por meio de troca iônica em alumina. Este material só pode ser utilizado como trocador aniônico na 1ª fase do processo de separação. A dificuldade da separação é caracterizada pelo grande número de elementos e suas diferentes concentrações. Em meio ácido muitos produtos de fissão estão na forma catiônica. Os produtos de fissão que em solução ácida se encontram na forma aniônica são adsorvidos na alumina (Mo, Tc, Te, Sb, I e Ru, e ainda nitrito, nitrato e silicato). Os coeficientes de distribuição das espécies aniônicas atingem um máximo para concentrações de HNO_3 entre 0,1-0,3 mol/L, decrescendo com o aumento da acidez. Este máximo é devido a formação de carga elétrica positiva na superfície da alumina. O Mo apresenta o maior coeficiente de adsorção. Os resultados dos estudos mostraram que 1% dos cátions e 10-99% dos ânions são adsorvidos na alumina num meio ácido ótimo, conseguindo-se boa separação de Sn e Te. O telurato pode ser eluído da

alumina com soluções fortemente alcalinas. A eficiência de separação para o ^{99}Mo , sob estas condições, é 95%. Porém para uso médico o ^{99}Mo obtido deve ser purificado.

Huntter e colaboradores (1994)⁽³³⁾ analisaram a utilização dos silicetos (U_3Si_2) tipo LEU (alvos de baixo enriquecimento em urânio) como alvos para a produção de ^{99}Mo em lugar das ligas de UAl_x de alto enriquecimento. O siliceto de urânio ($\text{LEU} < 20\%$ em ^{235}U) foi dissolvido em peróxido de hidrogênio e o processo para a recuperação do ^{99}Mo foi desenvolvido no Argonne National Laboratory.

Dash e colaboradores (1997)⁽³⁴⁾ estudaram a separação do ^{99}Mo dos contaminantes ^{131}I , ^{132}Te - ^{132}I , em meio HNO_3 , por meio de cromatografia em coluna contendo prata revestida com óxido de manganês (IV). Retem-se seletivamente ^{131}I e ^{132}Te - ^{132}I , passando para o efluente o ^{99}Mo . Neste método conseguiu-se rendimento superior a 80%.

1.3.3.2. Métodos utilizando-se a extração por solventes

Ottinger e colaboradores (1970)⁽³⁵⁾ desenvolveram, em Oak Ridge, um processo para separar o ^{99}Mo do urânio fissionado, no qual extraíram o molibdênio de soluções ácidas, usando o ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico diluído em um solvente orgânico inerte. Após a separação da fase orgânica e a lavagem com HCl 1M, o molibdênio foi separado usando-se uma mistura de HCl 0,1M e H_2O_2 2%, adicionando-se depois nitrato de sódio para destruir qualquer resíduo de H_2O_2 . Repetiu-se a mesma sequência de extração.

Lewis (1971)⁽³⁶⁾ propôs um método de recuperação e purificação do ⁹⁹Mo também baseado na extração com o ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico. As ligas enriquecidas de U-Al, irradiadas, foram dissolvidas em solução alcalina (NaOH 6N). O urânio e os produtos de fissão insolúveis na forma de hidróxidos foram separados por filtração e o ⁹⁹Mo foi extraído com ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico em querosene. O ⁹⁹Mo foi revertido da fase orgânica com peróxido de hidrogênio, acidificado e convertido em molibdato de amônio com solução de NH₄OH.

Ejaz (1975)⁽³⁷⁾ estudou a extração do molibdênio (VI) e urânio (VI) de soluções clorídricas, utilizando soluções de 4-(5-nonil) piridina em xileno. Também foi examinada a separação do molibdênio (VI) do urânio (VI) e de alguns produtos de fissão.

Sivaramakrishnan e colaboradores (1976)⁽³⁸⁾, desenvolveram um processamento onde o ⁹⁹Mo foi separado do urânio e dos produtos de fissão pela precipitação com α -benzoil oxima, após a adição de carregador de molibdênio. O oxinato α -benzóico de ⁹⁹Mo foi então dissolvido em acetato de etila e revertido com solução de NH₄OH 6M. Após repetidos ciclos de extração por solvente e precipitação, o ⁹⁹Mo foi reprecipitado com α -benzoiloxima. A grande desvantagem deste método é a atividade específica baixa resultante da adição de carregador.

Kawakami (1977)⁽³⁹⁾ introduziu uma variação neste processo. Após duas extrações e reversões, carregou uma coluna de alumina com a solução ácida de ⁹⁹Mo e depois da lavagem fez a eluição do ⁹⁹Mo com amônia. Obteve-se o ⁹⁹Mo radionuclidicamente puro.

O ^{99}Mo também pode ser extraído da solução de ácido nítrico e urânio fissionado por acetil acetona em tetracloreto de carbono e posterior reversão com amônia⁽⁴⁰⁾.

Hermann e colaboradores (1979)⁽⁴¹⁾ desenvolveram um método de separação dos produtos de fissão e urânio utilizando a técnica de extração cromatográfica, empregando-se di-(2-etil-hexil) ácido fosfórico (HDEHP) como fase estacionária e HCl em diferentes concentrações como eluente. O alvo de UO_2 (enriquecido 2% em ^{235}U) irradiado foi dissolvido em HNO_3 12N e posteriormente submetido a extração cromatográfica. Utilizou-se como suporte politetrafluoretileno com estrutura espiral especial, com tamanhos de partículas entre 125-160 μm (PTFE-N). Há uma grande dependência do coeficiente de distribuição com a concentração do eluente (HCl). Procedendo-se a eluição com HCl 0,25N obteve-se separação conveniente de ^{144}Ce . Outras terras raras foram separadas aumentando-se a normalidade da solução eluente. Para a separação de Eu a eluição foi feita com HCl 0,7-1N. Para o Mo, a normalidade da solução eluente deve ser maior que 6. O Zr fica fortemente retido no HDEHP. Ainda que se utilize HCl 12N não se consegue separar zircônio (e/ou nióbio). Deve-se utilizar ácido oxálico 8% para se eluir este elemento.

Vanco e colaboradores (1979)⁽⁴²⁾, desenvolveram um método de extração rápida empregando-se os dietilditiocarbamatos de antimônio - $\text{Sb}(\text{DDC})_3$, de zinco - $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ e de sódio - NaDDC para a separação de uma mistura de radionuclídeos, a saber: ^{46}Sc , ^{54}Mn , ^{59}Fe , ^{60}Co , ^{64}Cu , ^{65}Zn , $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$, ^{99}Mo , ^{137}Cs , ^{144}Ce e ^{152}Eu . Para isto propuseram um esquema composto de cinco fases. Na primeira fase o Cu foi seletivamente e quantitativamente (>99%) extraído com $\text{Sb}(\text{DDC})_3$ em clorofórmio. Na segunda o Mo foi seletivamente extraído com $\text{Zn}(\text{DDC})_2$ em clorofórmio. Na terceira, o ferro, o cobalto, o manganês e o zinco foram quantitativamente extraídos com NaDDC em HNO_3 6M. Os

demais radionuclídeos (^{46}Sc , $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$, ^{137}Cs , ^{144}Ce e ^{152}Eu) foram separados posteriormente, através de troca iônica. O ferro, o zinco e o manganês foram reextraídos. E finalmente na última fase separou-se quantitativamente o Zn por troca isotópica com $\text{Zn}(\text{DDC})_2$. Este esquema de separação permitiu extração seletiva e quantitativa de ^{64}Cu , ^{99}Mo , ^{60}Co , ^{59}Fe , ^{54}Mn e ^{65}Zn em apenas 20 minutos.

Ahmad e colaboradores (1982)⁽⁴³⁾ desenvolveram um método rápido e simples para a extração simultânea de ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e ^{131}I empregando-se solução 0,1M de 4(5-nonil-piridina) em benzeno como fase orgânica e HNO_3 2M como fase aquosa. O alvo de UO_2 (2mg de urânio) irradiado, após uma semana de resfriamento, foi dissolvido em HNO_3 concentrado e posteriormente ajustou-se a concentração para HNO_3 1M. A solução foi então colocada em recipiente de vidro onde adicionou-se a solução de 4(5-nonil-piridina) em benzeno e o KSCN 0,1M e após agitação extraiu-se os complexos NPy-metal. Os nuclídeos ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e ^{131}I foram quantitativamente extraídos com alta pureza radioquímica enquanto que os demais produtos de fissão e o urânio permaneceram na fase aquosa. Estes nuclídeos, após retroextração com HNO_3 8M, foram separados uns dos outros através de outras técnicas de extração por solvente.

Lee, Cheng e Ting (1984)⁽⁴⁴⁾ separaram ^{99}Mo de urânio, em solução de ácido sulfúrico, com tri-n-octilamina (TOA) em querosene, baseando-se nas diferentes constantes de estabilidade dos complexos formados entre UO_2 (VI) e MoO_3 (VI) com TOA. O urânio foi revertido da fase orgânica por concentrações apropriadas de cloreto, enquanto que o ^{99}Mo foi separado com solução de hidróxido de amônio ou carbonato de sódio.

Ejaz e colaboradores (1987)⁽⁴⁵⁾ estudaram a obtenção de ⁹⁹Mo livre de carregador por meio de um sistema de extração líquido-líquido utilizando-se como fase orgânica a 4-(5-nonil) piridina em benzeno e como fase aquosa H₂SO₄ 0,1M em solução 0,1-1M de tiocianato de potássio. O Mo(VI) foi extraído com alto coeficiente de distribuição (> 10³). O mecanismo de extração parece ser 2 moléculas de solvente por complexo do metal extraído. A retro-extração do Mo foi facilmente obtida com HNO₃ 1M.

Como continuidade dos estudos anteriores Ejaz e colaboradores (1988)⁽⁴⁶⁾ investigaram a extração de quantidades traços de Mo a partir de uma solução 0,1M de 4(5-nonil-piridina) em benzeno, como fase orgânica, e diferentes soluções de ácidos minerais com ou sem íons tiocianato, como fase aquosa. Ao ácido mineral contendo ⁹⁹Mo adicionou-se tiocianato de potássio e a fase aquosa foi então equilibrada com volume igual ao da fase orgânica. Para se estabelecer a extração seletiva de Mo, foram estudados os coeficientes de distribuição de vários íons metálicos sob diferentes condições. Os metais alcalinos e os alcalinos terrosos, como o Cs e Sr não foram extraídos. A extração de íons metálicos trivalentes como Ce e terras raras (produtos de fissão) foi muito pequena. Os produtos de fissão Zr e Hf foram parcialmente extraídos, porém depois foram totalmente eliminados através de uma retroextração, não afetando a recuperação do Mo, devido ao seu alto coeficiente de distribuição especialmente em ácido sulfúrico. O método apresentado é um sistema de extração simples, aplicado à separação quantitativa e seletiva do Mo, podendo ser utilizado para se isolar ⁹⁹Mo dos produtos de fissão.

Cheng e colaboradores (1989)⁽⁴⁷⁾ desenvolveram um processamento para a separação e purificação de ⁹⁹Mo partindo-se de um alvo de UO₂. Após a dissolução deste em HNO₃ 10N, o ⁹⁹Mo foi extraído com o ácido di-(2-etil-hexil)-fosfórico em querosene e

então, a fase orgânica foi tratada com HNO_3 10N para a remoção do urânio e de alguns produtos de fissão. O ^{99}Mo foi revertido com uma mistura de HNO_3 0,1N e H_2O_2 2%, esta solução foi então aquecida e adicionou-se platina como catalisador, para a decomposição do H_2O_2 residual. Posteriormente o ^{99}Mo foi adsorvido em uma coluna de alumina, eluído com NH_4OH 0,01N e finalmente foi percolado por outra coluna contendo $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{OH}$, para a remoção de ^{239}Pu , ^{90}Sr e também de outros produtos de fissão como $^{95}\text{Zr}/^{95}\text{Nb}$, $^{140}\text{La}/^{140}\text{Ba}$, ^{141}Ce e ^{147}Nd . O ^{99}Mo recuperado foi concentrado e filtrado.

Nair e colaboradores (1992)⁽⁴⁸⁾ estudaram um método para a purificação de ^{99}Mo que consiste primeiramente de uma extração por solvente para remover o urânio e subsequente purificação por troca iônica. A liga de U-Al (U-233) irradiada foi dissolvida em $\text{HNO}_3 + \text{HCl}$ e levada à secura para a volatilização de Ru e I. Adicionou-se HNO_3 1M e o ^{99}Mo foi extraído com α -benzoil oxima dissolvida em acetato de etila. A reversão foi feita com HCl 0,5M + HF 1M e esta solução foi percolada por uma resina aniônica (DOWEX 1x8 - 200 mesh). Após a lavagem o ^{99}Mo foi eluído da coluna com HCl 1M.

Bajo e colaboradores (1993)⁽⁴⁹⁾ desenvolveram uma extração líquido-líquido do Mo(VI) de diferentes soluções ácidas, com zinco dietilditiocarbamato em clorofórmio, pois este extrator permite a separação de nanogramas a miligramas de Mo para cada grama de qualquer outro elemento. A separação pode ser seletiva utilizando-se fase aquosa apropriada e retro-extração do Mo. Esta técnica é mais utilizada para a determinação de Mo em diversos materiais, por meio de análise por ativação com neutrons.

O processo de purificação do ^{99}Mo de fissão desenvolvido por Bourges (1996)⁽⁵⁰⁾ e colaboradores apresenta duas fases originais. Primeiramente os alvos (UAl_x) foram

dissolvidos em meio H_2SO_4 e Hg_2SO_4 a 95°C . Devido às condições de redução deste meio, o iodo e o telúrio mantiveram-se nas formas I^- e $\text{Te}(0)$ respectivamente, permitindo assim, que ambos fossem facilmente removidos, como sólidos, da solução onde o alvo foi dissolvido. O telúrio foi removido por filtração à vácuo após o resfriamento da solução e esta fase promoveu também a eliminação de outros compostos insolúveis como Sr, sulfatos de Ba e Ru elementar. A remoção de iodo foi feita adicionando-se sulfato de prata à solução, para a precipitação de iodo na forma de AgI e posterior filtração. A segunda fase originalmente introduzida foi a purificação do ^{99}Mo por meio de extração com ácido tri-n-butylacetohidroxâmico (TBAH) em xileno adsorvidos em coluna de SiO_2 hidrofóbico (30%). Foram realizados três ciclos de extração: no primeiro a extração foi realizada por meio de ácido sulfúrico e nos outros dois por meio de ácido nítrico. Para a extração quantitativa do Mo é necessário apenas garantir que este esteja no estado de oxidação (VI).

1.3.3.3. Métodos de separação empregando-se a sublimação

Em 1976, Motojima e colaboradores⁽⁵⁰⁾ estudaram um método no qual o UO_2 irradiado foi convertido a U_3O_8 , por aquecimento ao redor de 500°C , em atmosfera de oxigênio. Em seguida o ^{99}Mo , o ^{132}Te e o ^{103}Ru foram separados do U_3O_8 aquecendo-se num intervalo de temperatura de $800\text{-}1200^\circ\text{C}$, sob vácuo. Os autores não conseguiram a separação completa destes nuclídeos e continuaram estudando. Em 1979 Tanase e colaboradores⁽⁵²⁾ estabeleceram um novo método de sublimação, semelhante ao anterior, sendo que neste a sublimação completa do ^{99}Mo , ^{103}Ru e ^{132}Te ocorreu em temperaturas acima de 1200°C , também sob vácuo. O ^{99}Mo foi sublimado entre $1280\text{-}1300^\circ\text{C}$ e foi recuperado com rendimentos acima de 80%.

Rosenbaum e colaboradores (1978)⁽⁵³⁾ desenvolveram um processo para a separação e recuperação de ^{99}Mo através da termocromatografia. O alvo (urânio enriquecido) irradiado foi aquecido em atmosfera oxidante, em temperatura suficientemente alta, para a oxidação dos produtos de fissão. Os produtos de fissão gasosos foram eliminados e os demais sublimados. A atmosfera oxidante circulante conduziu as substâncias sublimadas de uma zona quente para uma zona fria. A temperatura da atmosfera oxidante diminuiu de maneira regular até chegar à zona fria, onde a temperatura era próxima à ambiente e os produtos sublimados e evaporados foram gradualmente condensados e coletados em regiões sucessivas da zona fria. Conforme o decréscimo da temperatura, uns foram separados dos outros, como depósitos. As substâncias separadas, incluindo o $^{99}\text{MoO}_3$, foram posteriormente removidos da zona fria.

Tanase e colaboradores (1981)⁽⁵⁴⁾ verificaram, no entanto, que o produto obtido pelo método baseado na sublimação do ^{99}Mo , à vácuo, e subsequente condensação⁽⁵²⁾, era consideravelmente contaminado por ^{103}Ru e ^{132}Te , necessitando de purificação por meio de outro método, como por exemplo coluna de alumina. Mesmo assim o produto ainda apresentava traços de ^{103}Ru . Os autores, no intuito de eliminar esse problema, desenvolveram um novo método de purificação, no qual o ^{99}Mo foi seletivamente precipitado com α -benzoiloxima, após sublimação. O UO_2 irradiado foi colocado em tubo de quartzo e levado a sublimação. Em aproximadamente 550°C , o UO_2 foi oxidado a U_3O_8 . A temperatura foi aumentada a 1180°C e mantida durante 30 minutos, sendo sublimados o ^{99}Mo , ^{103}Ru e ^{132}Te , sob vácuo. A estes nuclídeos foi adicionado NH_4OH 1M e carregadores. Posteriormente, procedeu-se a purificação do ^{99}Mo , acidificando a solução com H_2SO_4 1M e adicionando-se solução de etanol e α -benzoil-oxima 2% e solução aquosa saturada de Br_2 para a precipitação do ^{99}Mo . Após 5 minutos filtrou-se a solução.

O precipitado foi lavado com H_2SO_4 0,1M contendo α -benzoiloxima e posteriormente dissolvido em NaOH 1M. Esta solução foi novamente submetida ao processo de precipitação. O precipitado desta vez foi levado a ignição, em cadinho de porcelana. O ^{99}Mo resultante foi lentamente dissolvido em NH_4OH 1M ou NaOH 1M e a solução foi filtrada, finalizando-se assim o processo de purificação. Sua duração foi 3 horas, com rendimentos superiores a 90% e pureza radionuclídica igual a 99,99%.

1.3.3.4. Processos de separação envolvendo a técnica de precipitação

Tanase e colaboradores (1976)⁽⁵⁵⁾ promoveram a separação de ^{99}Mo dos produtos de fissão partindo-se do UO_2 irradiado. Após a dissolução do alvo em HNO_3 , adicionou-se sulfeto de potássio e o molibdênio foi coprecipitado com enxofre. O precipitado continha cerca de 80% de ^{99}Mo . O urânio e outros produtos de fissão permaneceram em solução, exceto o ^{132}Te . Após a filtração e a lavagem do precipitado, o ^{99}Mo foi recuperado com NaOH 7M, em ebulição. Este método é recomendado como separação preliminar do ^{99}Mo , pois reduz as quantidades de ^{140}Ba , ^{140}La e ^{131}I , simplificando fases subsequentes. Posteriormente fêz-se a purificação em coluna de alumina.

Pomares e colaboradores (1981)⁽⁵⁶⁾ desenvolveram um método para controlar a liberação de iodo radioativo durante o processo de produção do ^{99}Mo de fissão. O alvo (UAL_x) irradiado foi tratado com uma solução alcalina promovendo sua dissolução. À solução alcalina contendo ^{99}Mo , iodo radioativo e outros produtos da fissão do ^{235}U , adicionou-se prata em quantidade suficiente para reagir com todo iodo presente, promovendo a formação de um precipitado de prata e iodo. O precipitado formado foi

então separado da solução, ficando a solução livre de iodo radioativo.

Blagojevic e colaboradores (1985)⁽⁵⁷⁾ desenvolveram um método para a separação preliminar do ^{99}Mo dos produtos de fissão, a partir do UO_2 irradiado, baseado na reação de precipitação entre molibdênio (VI) e 3-4-ditioltolueno. O complexo insolúvel de molibdênio foi separado dos outros produtos de fissão por filtração e então recuperado através da dissolução em acetona.

Das e colaboradores (1991)⁽⁵⁸⁾ estudaram a separação de ^{99}Mo dos produtos de fissão do ^{233}U , por meio da coprecipitação do Mo com Pd e complexação com α -benzoil oxima. Posteriormente o Mo foi extraído e purificado por meio de cromatografia de troca iônica.

Wu e colaboradores (1995)⁽⁵⁹⁾ desenvolveram um processamento para a obtenção de ^{99}Mo , substituindo os alvos de urânio altamente enriquecidos por alvos com baixo enriquecimento de urânio ($\text{LEU} < 20\%$ em ^{235}U). O alvo irradiado foi dissolvido em HNO_3 e H_2SO_4 e em seguida promoveu-se a neutralização parcial dos ácidos para a recuperação do Mo com α -benzoil oxima. Os resultados indicaram que é possível a utilização de alvos com baixo enriquecimento (LEU) para produção de ^{99}Mo .

Para a produção de ^{99}Mo em escala industrial, com pureza adequada para a preparação dos geradores ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, faz-se necessário uma combinação desses processos.

1.4. Metodologia de Produção e Purificação de ^{99}Mo desenvolvida por Sameh⁽¹⁷⁾

Nesta metodologia, o ^{99}Mo é obtido a partir da fissão do ^{235}U e consiste na digestão alcalina de alvos de U-Al com posterior purificação do ^{99}Mo por troca iônica. Este método é aplicado nos principais centros de produção de radioisótopos, obedecendo-se o seguinte procedimento:

Os alvos utilizados possuem composição química aproximada, UAl_3 , e para se obter o maior rendimento possível dos produtos de fissão, usa-se urânio enriquecido em 90-93% no isótopo 235. Todas as ligas de UAl_3 são irradiadas num mesmo arranjo, expostas a um fluxo de neutrons térmicos de aproximadamente $5 \times 10^{13} - 1 \times 10^{14} \text{ n/cm}^2 \cdot \text{s}$, durante 5 a 10 dias, com resfriamento posterior.

Para minimizar a perda do radionuclídeo de interesse, por decaimento, o alvo deve ser transportado ao local de processamento, após um período mínimo de resfriamento de mais ou menos doze horas.

A primeira fase do processamento químico consiste na digestão alcalina do alvo, usando NaOH 3M ou KOH 6M, onde precipitam ^{235}U não fissionado e as terras raras, sendo eliminados do processo após a filtração. O alumínio e os produtos de fissão são solubilizados juntamente com os metais alcalinos, alcalinos terrosos, e ainda antimônio, iodo, telúrio, estanho e molibdênio. Os produtos de fissão voláteis como o xenônio-133, juntamente com o hidrogênio gerado no processo, deixam a solução, passando por um condensador de refluxo, sendo arrastados por uma corrente de nitrogênio. O hidrogênio é

oxidado a H_2O , via CuO , em $350\text{-}400^\circ\text{C}$. O xenônio é coletado juntamente com o nitrogênio em um tanque de aço inoxidável pré-evacuado, passando por filtros de carbono. Para garantir a segurança do processo, todos os equipamentos usados nesta etapa, extremamente “quente”, são feitos de aço inoxidável.

A solução alcalina contendo o molibdênio passa por uma coluna trocadora, AG1x8 (50-100 mesh), extremamente básica. O molibdênio é retido quantitativamente na coluna, juntamente com parte significativa dos produtos de fissão. Impurezas catiônicas como céscio, estrôncio e bário passam pela coluna juntamente com ânions hidróxialuminatos, telúrio e iodo.

A solução eluída da coluna AG1x8 é transferida para a cela de purificação de molibdênio. Nesta fase, a solução é tratada com soluções de tiocianato de amônio, iodeto de potássio e sulfito de sódio e finalmente acidificada até pH 1-1,5. Sob essas condições, o molibdênio é reduzido, formando com os íons tiocianato, um complexo aniônico (Mo-SCN), muito estável. Nesta forma, o molibdênio é retido quantitativamente em trocador iônico com grupos funcionais nitrilodiacetato, a resina Chelex-100, por apresentar nesta um coeficiente de distribuição de 10^4 . Pode-se dizer, que sob estas condições, todos os produtos de fissão que acompanham o molibdênio têm coeficientes de distribuição de aproximadamente 1 na resina, o que significa que pode-se conseguir, sem dificuldade, um fator de descontaminação por volta de 10^5 . A eluição do molibdênio é feita com NaOH 1M. Para se garantir um produto de alta pureza, este procedimento é repetido em uma segunda coluna contendo também a resina Chelex-100.

Após esta fase de purificação, o molibdênio é primeiramente transferido para um trocador catiônico AG50x8 (100-200 mesh) e depois para uma coluna cromatográfica de Al_2O_3 , evitando-se assim a retenção de produtos corrosivos à coluna metálica contendo a alumina. Esta coluna de alumina é por sua vez útil, para purificar o molibdênio de sais de sódio e de possíveis traços de outros contaminantes. O último passo do processo é a sublimação, onde o molibdênio é aquecido lentamente, até $\pm 700^\circ\text{C}$. Nesta temperatura todas as impurezas orgânicas provenientes dos trocadores iônicos são removidas. Finalmente ocorre a sublimação do óxido de molibdênio, que se inicia quando a temperatura chega a 1150°C . A volatilização do molibdênio se dá em 30 minutos.

A Figura 2 mostra um fluxograma deste processo desenvolvido por Sameh e colaboradores.

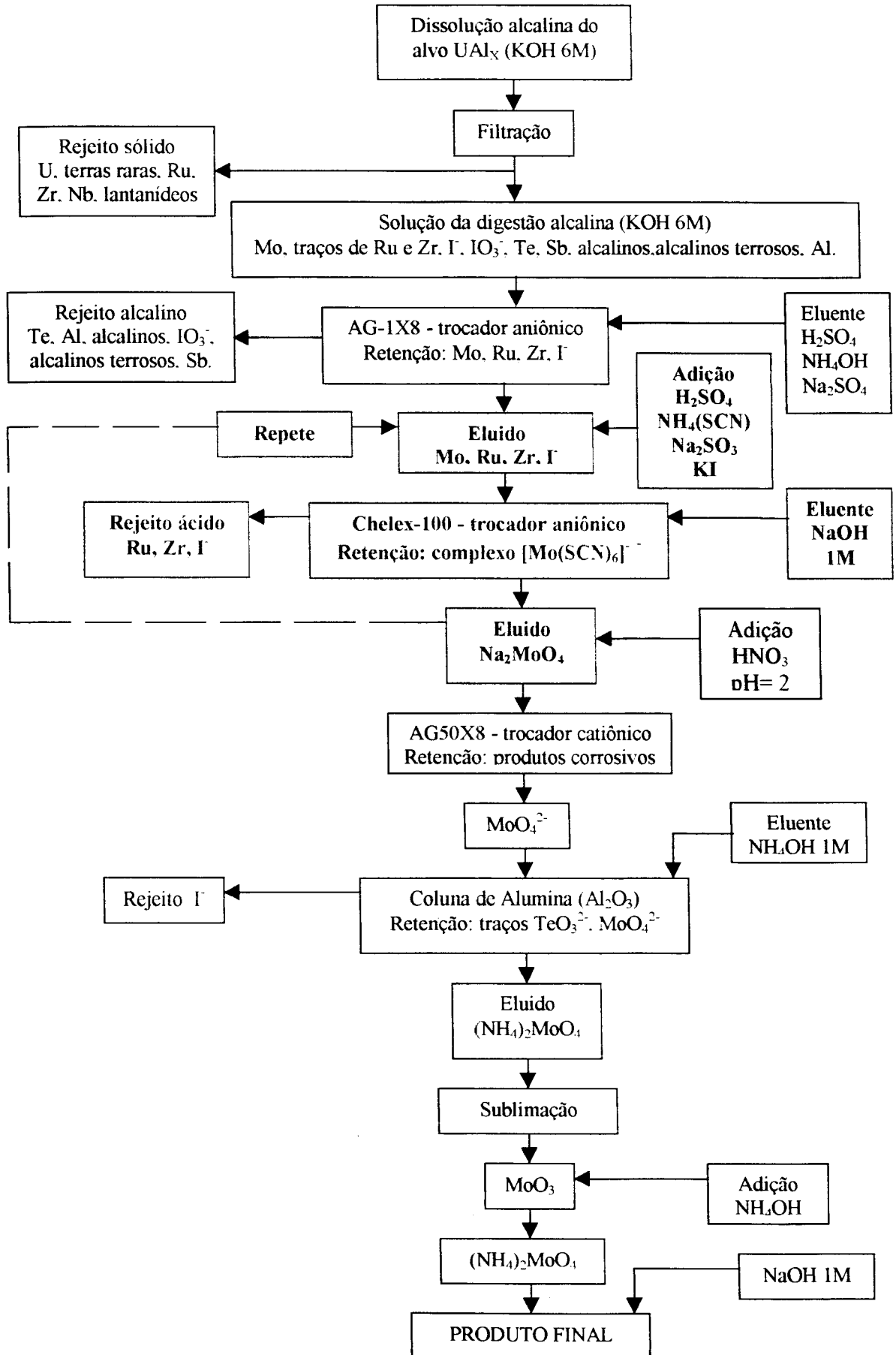


Figura 2. Fluxograma do processo desenvolvido por Sameh e colaboradores⁽¹⁷⁾ para a separação do ⁹⁹Mo dos produtos de fissão.

1.5. Complexo Molibdênio-Tiocianato

O molibdênio é o elemento de número atômico 42, pertencente a família 6B da tabela periódica. Foi descoberto por Carl Wilhelm Scheele em 1778 ^(60,61).

Inicialmente era confundido com o chumbo e portanto o nome molibdênio deriva-se de “chumbo” em grego⁽⁶⁰⁾. Este metal de transição foi isolado em 1781 por Peter Jacob Hjelm, através da redução do óxido de molibdênio (MoO_3) com carvão. A molibdenita (MoS_2 , 60% de Mo) é a principal fonte de Mo e encontra-se essencialmente em Climax, no Colorado. Outras fontes são os minerais wulfenita (PbMoO_4) que contem 20% de Mo, powelita (CaMoO_4) e a molibdita ($\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$). O Mo metálico é obtido através da redução dos óxidos com hidrogênio em temperaturas elevadas, obtendo-se normalmente o metal em pó que é então submetido a compactação metalúrgica ^(60,61).

Apresenta sete isótopos naturais e treze isótopos radioativos, sendo o mais conhecido e utilizado o ^{99}Mo ⁽⁶⁰⁾.

A química do molibdênio é bastante complexa. Este elemento apresenta estados de oxidação que variam de (-II) a (+VI). Nos estados de oxidação mais baixos (-II, -I, 0, +I) forma normalmente compostos organometálicos. Existem poucos compostos com o Mo (II) e são representados pelos haletos. No estado de oxidação (III) os principais compostos formados são os haletos ou oxahaletos e ainda existem os compostos de coordenação. O estado (IV) é mais estável, sendo que os compostos principais são os óxidos e hidróxidos. Para o Mo (V) é possível a formação de haletos, oxahaletos, óxidos, hidróxidos e alguns compostos de coordenação. E no estado de máxima oxidação (VI) formam-se grande

variedade de espécies^(60,61).

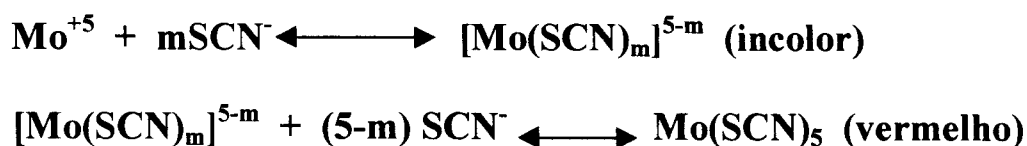
A reação de tiocianato com molibdênio é conhecida desde 1863, quando Braun⁽⁶²⁾ detetou ácido molibídico, adicionando-se pequena quantidade de zinco puro, algumas gotas de solução concentrada de tiocianato de potássio e ácido clorídrico, gota a gota, à solução a ser analisada. Uma coloração vermelha ou laranja aparecia em presença de molibdênio. Desta maneira 0,016mg de MoO_3 podia ser detetado em 5ml de solução. Posteriormente, Braun utilizou SnCl_2 (cloreto estanoso) em meio ácido clorídrico para reduzir o ácido molibídico, e o molibdênio ser então extraído com éter⁽⁶³⁾.

Atualmente, o molibdênio é detetado por meio do composto colorido formado com o tiocianato, e um grande número de modificações ao método têm sido desenvolvidas, no intuito de aumentar a sensibilidade e obter-se resultados reprodutíveis e confiáveis⁽⁶⁴⁾. O molibdênio hexavalente pode ser reduzido não só pelo zinco metálico e SnCl_2 , como também por muitas outras substâncias. Os próprios íons tiocianato têm ação redutora quando em solução fortemente ácida⁽⁶³⁾.

A bibliografia⁽⁶³⁾ reporta estudos cujo objetivo é encontrar as condições ótimas para a determinação fotométrica do molibdênio como complexos de tiocianato. Entretanto, os resultados sobre essas condições são diferentes. Os parâmetros estudados incluem a influência da natureza e concentração do ácido empregado, as concentrações e a sequência de adição dos reagentes e outros fatores, como o valor e a estabilidade da densidade ótica da solução. As muitas conclusões sobre a influência individual dos parâmetros são contraditórias.

O molibdênio é pentavalente nos complexos coloridos de tiocianato empregados em química analítica⁽⁶³⁻⁶⁷⁾, apesar de algumas referências^(17,68,69) indicarem que nestes compostos este se apresenta no estado trivalente ou tetravalente. Sabe-se que a composição do complexo depende das condições de sua formação. Em muitos estudos sobre sua composição, quando em solução, não se considera a possibilidade de formação de compostos polinucleares. Isto pode explicar parcialmente os dados contraditórios sobre o assunto⁽⁶³⁾.

De acordo com Babko⁽⁷⁰⁾, como indicado na referência bibliográfica⁽⁶²⁾, vários complexos podem ser formados entre o molibdênio pentavalente e os íons tiocianato, em meio ácido.



As duas transições ocorrem para concentrações 0,005 e 0,08M de tiocianato, respectivamente. Para concentrações de tiocianato acima de 0,2 – 0,4M uma coloração fracamente vermelha é observada, provavelmente por causa da formação do complexo $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^-$ de coloração menos intensa⁽⁶⁵⁾.

Os compostos molibdênio-tiocianato são formados pela penetração gradual dos íons tiocianato dentro da esfera do complexo. Os compostos de coloração mais intensa são aqueles com razão molar Mo:SCN de 1:5 ($\epsilon_{\text{max}}=15,000$) e 1:6 ($\epsilon_{\text{max}}=12,600$). Quando um grande excesso de íons tiocianato estão presentes o principal complexo em solução é o aniônico com razão molar Mo:SCN de 1:6, cuja constante de instabilidade é:

$$K_{inst} = [Mo(SCN)incol\text{or} \times [SCN^-] / Mo(SCN) \text{ colorido}] \approx 4.5 \times 10^2 \text{ }^{(63)}.$$

Estudos sobre a influência da concentração de molibdênio (V) na formação de seus complexos indicam que em H_2SO_4 2N, o Mo (V), em concentrações de aproximadamente $10^{-2}M$, forma complexos diméricos com os íons tiocianato. Os cátions de molibdênio despolimerizam quando a concentração de molibdênio é reduzida e a acidez da solução é aumentada⁽⁶³⁾.

A natureza prévia da solução de molibdato a ser analisada não afeta significativamente a formação do complexo Mo-SCN. A solução inicial pode ser neutra, básica ou extremamente ácida, conservada por 6 meses, que a subsequente formação dos complexos de tiocianato procedem normalmente^(63,65,66).

Os compostos coloridos de tiocianato de interesse em química analítica são formados a partir do molibdênio (VI), sendo que um dos principais objetivos é reduzir o molibdênio (VI) quantitativamente para molibdênio (V) e estabilizá-lo⁽⁶⁶⁾. Na Figura 3 estão representadas as possíveis reações para o Mo, em solução aquosa, utilizando-se como agente redutor o $SnCl_2$.

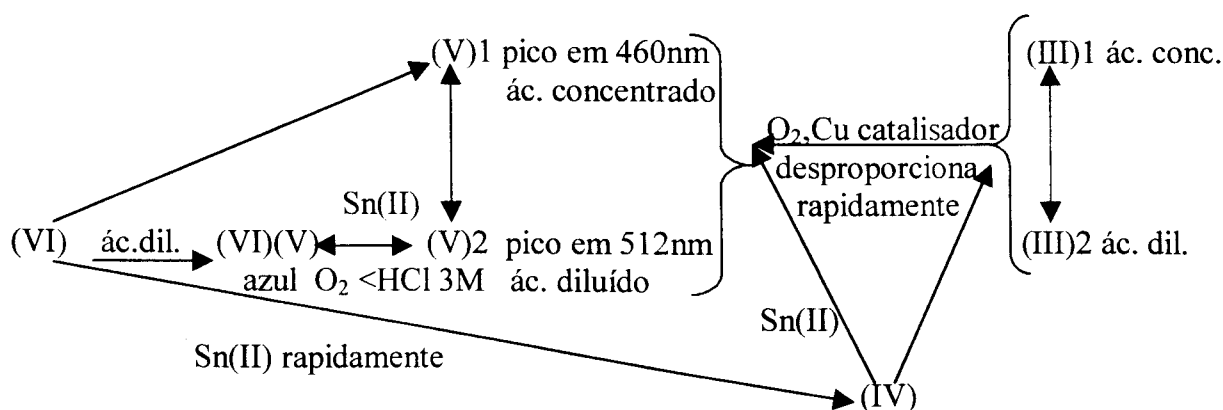


Figura 3. Possíveis reações para o molibdênio em solução aquosa ⁽⁶⁶⁾.

Quando ocorre a formação do complexo Mo (V)-tiocianato é difícil ter certeza se o Mo (VI) foi quantitativamente reduzido a Mo (V). Quando a solução é moderadamente ácida (1 – 4M), um composto azul tende a ser formado durante a redução e neste composto parte do molibdênio é hexavalente e o restante é pentavalente, sendo que o molibdênio só é reduzido ao estado pentavalente muito lentamente e com grande dificuldade. Nestas condições, torna-se difícil a reação do molibdênio (V) com os íons tiocianato, para a formação do composto de coloração característica. Por esta razão o molibdênio deve ser reduzido em solução fortemente ácida, na qual o composto de molibdênio azul não é formado. Após completa redução a molibdênio (V), a solução pode ser diluída com água que o composto de molibdênio azul não será formado ^(65,66).

Em solução aquosa a absorvância dos compostos Mo (V)-tiocianato (na ausência de acetona) se dá em 460nm, em altas concentrações de íons tiocianato ⁽⁶³⁻⁶⁷⁾.

Em meio aquoso e meio acetona/água em presença de ácido clorídrico em concentrações inferiores a 0,25M, o Mo (V) forma primeiramente o composto vermelho, que então é convertido ao composto laranja, o qual é mais estável. O composto vermelho ($8,19 \times 10^{-5}$ M de Mo (V)) em HCl 0,12M, concentração de acetona de 60% e em NH_4SCN 0,6M tem uma absorvância máxima em 512nm ^(63,66).

O potencial redox do sistema Mo(VI)/Mo(V) depende consideravelmente da concentração dos íons tiocianato, de íons hidrogênio e da concentração dos complexos em formação ⁽⁶³⁾.

Muitos métodos são baseados na redução do Mo (VI) para Mo (V) e (III), e na oxidação do Mo (III) para (V) por vários agentes oxidantes ⁽⁶³⁾.

Ao contrário das soluções de Mo (III), as de Mo (V) são praticamente estáveis em ar atmosférico, não havendo necessidade de mantê-las fora do contato com o ar atmosférico, sendo suas determinações, portanto, simplificadas. Porém qualquer experimento com soluções de Mo (III) deve ser feito numa atmosfera ausente de oxigênio ou sob condições experimentais especiais⁽⁶³⁾.

De acordo com alguns estudos, a principal razão da instabilidade das soluções de compostos de tiocianato e molibdênio (V) é a excessiva acidez, que causa a decomposição destes compostos com desprendimento de H_2S ⁽⁶³⁾.

O cloreto estanoso é o agente redutor mais comumente usado no método tiocianato. Acredita-se que em soluções ácidas, o estanho (II) reduz o Mo (VI) rapidamente para Mo (IV), que rapidamente se desproporciona em Mo (V) e Mo (III). Somente o Mo (V) gera o complexo colorido com tiocianato. Apenas metade da intensidade da cor é obtida, porém se todo o Mo(VI) fosse reduzido para o estado (V), o produto formado seria duas vezes ou mais colorido. Na prática, é encontrado, uma coloração $2/3$ mais intensa, ou mais, que a coloração teórica esperada, especialmente se uma quantidade muito pequena de molibdênio está envolvida e traços de ferro estão presentes. É provável que o aumento na intensidade da cor seja causado pela formação de complexos polinucleares onde o molibdênio e o ferro (ou cobre) estão presentes em quantidades equimolares⁽⁶⁵⁾.

A utilização de um agente redutor que possa converter o molibdênio inteiramente para a forma pentavalente é mais interessante que o cloreto estanoso. Um agente redutor com $1e^-$, como por exemplo o cloreto cuproso; porém após a redução inicial do molibdênio, uma pequena quantidade de cloreto estanoso deve ser adicionada para reduzir

o Cu (II) e evitar o aparecimento de coloração com os íons tiocianato⁽⁶⁵⁾.

Muitos outros agentes redutores são sugeridos no intuito de aumentar a estabilidade das soluções e a reprodutibilidade da cor, fazendo com que a determinação de molibdênio seja mais confiável. Como por exemplo, tiouréia, iodeto de potássio na presença de sulfito, ácido ascórbico e acetona, sulfato de hidrazina, cloreto de titânio, sal de Mohr na presença de pirofosfato, entre outros⁽⁶³⁾.

Na determinação fotométrica de molibdênio como composto de tiocianato, o iodeto de potássio (em excesso) na presença de sulfito de sódio tem sido empregado, com sucesso, como agente redutor, pois este previne que o molibdênio seja reduzido a valências inferiores a cinco (V). A coloração das soluções obtidas é mais estável e desenvolve-se mais rapidamente que quando o cloreto estânico é usado; a sensibilidade do método permanece a mesma. As soluções obedecem a lei de Beer numa faixa de 0,2 a 20mg/ml de Mo⁽⁶³⁾.

A concentração de iodeto de potássio necessária para a redução do Mo, depende da quantidade de íons de ferro presente. Se a quantidade de ferro for 100 vezes a do molibdênio não ocorrerá interferência deste na redução do molibdênio pelo iodeto de potássio⁽⁶³⁾.

Estudou-se a influência da concentração de HCl e H₂SO₄, e o excesso de agente redutor na coloração dos compostos de tiocianato, empregando-se SnCl₂, iodeto de potássio na presença de sulfito de sódio, tiouréia ou ácido ascórbico para a redução do molibdênio (VI) e posterior determinação fotométrica. Foi observado que a coloração

destes compostos é mais estável em ácido sulfúrico que em ácido clorídrico. Dos agentes redutores estudados, o ácido ascórbico e o iodeto de potássio em presença de sulfito de sódio provaram ser os melhores, garantindo o máximo de desenvolvimento e estabilidade da cor. As condições ótimas para uma concentração final de tiocianato de amônio 0,3M são as seguintes: sol. 0,5 – 8% de ácido ascórbico e sol. 3 – 7N de H_2SO_4 , $\epsilon_{max}=12,700$ ou sol. 0,5 – 8% de iodeto de potássio e sol. 2,5 – 7N de H_2SO_4 , $\epsilon_{max}=12,800$ ⁽⁶³⁾.

A estabilidade da cor dos compostos molibdênio (V)-tiocianato depende de muitos fatores ainda não suficientemente esclarecidos; estes incluem não somente a natureza do agente redutor, mas também provavelmente o grau de polimerização dos compostos de molibdênio (V) em solução, o que é difícil de controlar⁽⁶³⁾.

Um grande número de modificações para a determinação de molibdênio através do método tiocianato são conhecidas. Estas têm sido desenvolvidas no intuito de se aumentar a sensibilidade e obter-se resultados reprodutíveis e confiáveis⁽⁶¹⁾. O método tiocianato somente dará resultados satisfatórios se tanto os padrões como as amostras forem preparados sob condições idênticas, evitando-se assim a influência de efeitos secundários⁽⁶³⁾.

1.6. Troca Iônica

A troca iônica foi descoberta em 1850 por Way e Thompson quando estes químicos, especializados em solo, verificaram a capacidade deste em remover íons NH_4^+ de soluções que o atravessavam, substituindo-os por uma quantidade equivalente de íons Ca^{2+} . A partir destas observações, várias tentativas foram realizadas no sentido de se produzir trocadores inorgânicos mais apropriados. As principais dificuldades encontradas eram, principalmente, relativas ao acesso da substância a ser trocada junto ao material utilizado como suporte, refletindo em uma baixa capacidade de troca e dificuldades na regeneração deste, para ser novamente utilizado⁽⁷¹⁾.

Em 1907, apesar das dificuldades; obteve-se a recompensa dos esforços com a utilização do processo de troca iônica para suavizar a dureza da água^(71,72).

Em 1917, a literatura registrou uma das primeiras tentativas do emprego da troca iônica para resolver problemas analíticos em investigações bioquímicas, descrevendo a utilização deste método para a determinação do teor de amônio na urina, em trabalho desenvolvido por Folin e Bell⁽⁷¹⁾.

Somente por volta de 1935, começaram a ser produzidas resinas de troca iônica orgânicas, muito mais eficientes, passando a constituir um instrumento químico de valor extraordinário em processos analíticos⁽⁷¹⁾.

Várias substâncias naturais e artificiais apresentam propriedades trocadoras de íons. Um trocador iônico pode ser definido como um material que contém um “esqueleto” ou

“matriz”, na qual são fortemente fixados íons de carga positiva ou negativa. Para preservar a neutralidade elétrica, este sólido deve conter íons móveis ou deslocáveis de carga oposta. Quando os íons fixos da matriz são negativos, os íons deslocáveis ou trocáveis devem ser positivos, neste caso o trocador é catiônico. No caso oposto, quando os íons fixos são positivos, os íons trocáveis são negativos, tem-se portanto, um trocador aniônico⁽⁷²⁾.

São conhecidos dois tipos de trocadores de íons: os inorgânicos e os orgânicos. Os trocadores inorgânicos podem ser naturais, em geral aluminossilicatos cristalinos como os zeólitos (chalazita, natrolita, etc.) ou podem ser sintéticos. As desvantagens desses materiais são: o fato de não incharem muito, a pouca mobilidade dos íons trocáveis e geralmente sofrem decomposição por ataque de ácidos e de bases⁽⁷²⁾.

Certas substâncias, como a lã, o cabelo, o couro (proteínas), a celulose e o agar (polissacarídeo) possuem propriedades trocadoras de capacidade muito baixa. As proteínas são constituídas de aminoácidos, que são compostos anfóteros e, portanto, podem se comportar como cátions ou ânions, dependendo do pH a que estão expostos. A celulose, bem como o agar, possuem propriedades trocadoras e mediante tratamento químico simples, em geral, sulfonação, podem se transformar em materiais trocadores catiônicos. Todavia, com tal processamento, os produtos obtidos são heterogêneos e de pouco valor prático⁽⁷¹⁾.

Adams e Holmes desenvolveram resinas orgânicas sintéticas com propriedades trocadoras e bastante insolúveis. Estas resinas foram obtidas por condensação de fenóis poliidrícos com formaldeídos. O trabalho destas pesquisas deu início a uma fase tecnológica de grande amplitude, possibilitando a produção de matrizes, de vários graus de porosidade, trocadoras de cátions e de ânions⁽⁷¹⁾.

O passo seguinte foi a aplicação da moderna química dos polímeros de alto peso molecular para conseguir trocadores de íons mais eficientes. Nas resinas antigas a estrutura era problemática, devido a uma série de reações consecutivas. A primeira resina polimerizada do tipo cruzada foi conseguida em 1944, por d'Alelio. Era uma resina carboxílica, cujo agente de cruzamento era do tipo etileno-dimetacrilato e ácido vinílico. No mesmo ano d'Álelio introduziu a resina de maior sucesso, polimerizando estireno com divinilbenzeno (DVB) e sulfonando, depois, com ácido sulfúrico concentrado⁽⁷²⁾.

Em 1945, a Dow Chemical Co. comercializou a resina de d'Alelio, com a marca registrada "Dowex-50", uma resina catiônica do tipo "forte". E somente em 1948 apareceu a primeira resina aniônica bem sucedida, da Rohm & Haas Co., com a marca registrada Amberlite IRA-400, contendo grupos de amônio quaternário, portanto, uma resina aniônica do tipo "forte"⁽⁷²⁾.

As resinas modernas são as mais importantes e mais utilizadas⁽⁷²⁾. Elas contém uma matriz hidrofóbica tridimensional, que é uma cadeia de hidrocarbonetos altamente polimerizados, com ligações cruzadas, com grupos iônicos fixos (componentes hidrofílicos), como:

$-\text{SO}_3^-$, $-\text{COO}^-$, $-\text{PO}_3^{2-}$, AsO_3^{2-} em resinas catiônicas e

$-\text{NH}_3^+$, $-\text{NH}_2^+$, $-\text{N}^+$, $-\text{S}^+$ em resinas aniônicas

A estrutura fundamental da resina pode ser vista como um íon grande, permeável, insolúvel, que não difunde. Esta estrutura está associada a um íon oposto, de carga oposta,

menor, de livre ação para migrar para dentro e para fora da estrutura cruzada da resina, sob condições de troca iônica⁽⁷²⁾.

As resinas tornam-se insolúveis pela introdução de ligações cruzadas entre as cadeias de hidrocarbonetos. A matriz da resina é elástica, podendo se expandir e inchar na presença de solvente. O grau de ligações cruzadas determina a largura da rede da matriz e, portanto, a habilidade da resina em inchar e a mobilidade dos íons trocáveis⁽⁷²⁾.

A capacidade da resina é determinada pelo número de grupos iônicos fixos. A capacidade é dependente do pH por causa da neutralização das cargas desses grupos. Grupos fracamente ácidos, como -COO^- somente se ionizam em pH alto, enquanto que os grupos fracamente básicos como -NH_3^+ somente tornam-se ionizados em pH baixo. Os grupos fortemente ácidos e básicos permanecem ionizados em qualquer pH. A natureza desses grupos afeta também a seletividade da resina, porque íons que tendem a formar pares de íons ou complexos com esses grupos são preferidos⁽⁷²⁾.

Na cromatografia por troca iônica a fase estacionária é altamente carregada, sendo que solutos com cargas de sinais contrários a esta, são seletivamente adsorvidos da fase móvel. Os solutos adsorvidos podem ser subsequentemente eluídos, por deslocamentos com outros íons, com o mesmo tipo de carga, porém com maior força de interação com a fase estacionária⁽⁷¹⁾.

Os diferentes graus de afinidade eletrostática entre o trocador e os íons da fase móvel regem este tipo de cromatografia. A separação de materiais por cromatografia de troca iônica está baseada na adsorção reversível e diferencial dos íons da fase móvel pelo grupo trocador da

matriz. A diferença de afinidade entre os íons da fase móvel e a matriz é devido a diferenças de carga, sendo possível controlá-la utilizando fatores como pH e a força iônica⁽⁷¹⁾.

A cromatografia de troca iônica é na maioria dos casos, aplicada para íons pequenos, mas pode também ser aplicada no caso de exclusão de macromoléculas e em processos chamados não cromatográficos. As reações de troca iônica são reversíveis e se dão de modo equivalente e de um modo geral a capacidade total de troca é a mesma para os íons pequenos (caso geral dos íons inorgânicos). Para íons grandes a capacidade de uma resina pode ser diferente, esta propriedade é usada na separação de ânions de ácidos de alto peso molecular de ânions menores⁽⁷²⁾.

A seletividade da resina por um íon é comandada por diversos fatores. Uma resina prefere um íon de maior valência, por ser mais atraído eletrostaticamente, e essa preferência aumenta com a diluição da solução. De um modo geral pode-se afirmar que quanto menor o íon hidratado maior a afinidade para com a resina. O coeficiente de seletividade para um mesmo íon cresce com o aumento do grau de ligações cruzadas da resina. O trocador iônico prefere também os íons que menos se associam com os co-íons (íons de carga oposta aos íons trocáveis e que se encontram no trocador)⁽⁷²⁾.

Uma das teorias mais aceitas para prever um fenômeno de troca iônica é a teoria de equilíbrio da membrana de Donnan, conhecida desde 1911. Esta teoria previu uma distribuição desigual de um eletrólito capaz de se difundir em duas fases aquosas, separadas por uma membrana semipermeável, se uma das fases contém uma espécie iônica que não se difunde através da membrana⁽⁷²⁾.

Embora no caso de troca iônica com resinas, não haja membrana, a superfície de um grão de resina pode ser considerada como uma membrana e os pontos fixos de troca serem considerados como os íons que não se difundem. A resina pode ser vista como uma solução eletrolítica e quase todos os pontos de troca estão no seu interior. A resina possui uma alta concentração iônica, fixada em sua rede polimérica, dificultando a difusão de eletrólitos livres para dentro do grão, quando mergulhada em soluções de concentrações iônicas consideravelmente mais baixas que a do eletrólito interno⁽⁷²⁾.

Apesar de, o tratamento de Donnan ser válido só para sistemas ideais, ele seria válido para resinas quando em soluções externas diluídas e para resinas de baixa capacidade de troca (pequena % de DVB e grande inchamento). De qualquer modo deve-se fazer a ressalva de que o equilíbrio associado com as resinas de troca iônica e com vários íons são consideravelmente mais complicados do que o equilíbrio da membrana de Donnan⁽⁷²⁾.

O equilíbrio de troca iônica pode ser determinado mediante a aplicação da lei da ação das massas⁽⁷²⁾. Supondo uma resina que contenha o íon trocável B em contato com uma solução que contenha o íon A com igual carga, estabelecer-se-á o equilíbrio:



e a constante de equilíbrio ou o coeficiente de seletividade (que é uma medida direta da preferência do trocador por um íon em relação ao outro, podendo ainda ser chamado de relação estequiométrica de equilíbrio) é dada por

$$K = \frac{aB \ aAR}{aA \ aBR} \quad (8)$$

onde a_A e a_B são as atividades dos íons A e B na solução e a_{AR} e a_{BR} , as atividades dos íons na fase da resina. Os dois últimos termos podem ser substituídos pelo produto dos coeficientes de atividade e dos termos das frações molares. Então,

$$K = \frac{a_B x_{AR} f_{AR}}{a_A x_{BR} f_{BR}} \quad (9)$$

x_{AR} e x_{BR} representam as frações molares da resina nas formas AR e BR, respectivamente, e f_{AR} e f_{BR} , representam os coeficientes de atividade. A equação (9) pode ser escrita na forma

$$\frac{a_B x_{AR}}{a_A x_{BR}} = K \frac{f_{BR}}{f_{AR}} = K_p \quad (10)$$

onde K_p é o chamado coeficiente de equilíbrio prático ou aparente. A relação de atividade f_{BR}/f_{AR} não é diretamente mensurável e, portanto, o valor de K não pode ser conhecido. Porém, K_p pode ser determinado experimentalmente por meio da medida das concentrações de íons em uma resina e as atividades correspondentes na solução em equilíbrio com a resina. K_p não se mantém completamente constante quando as concentrações dos íons na resina ou as atividades dos íons na solução variam, principalmente quando os íons apresentam cargas diferentes. Entretanto, se um dos íons se encontrar em grande excesso tanto na solução como na resina, K_p torna-se relativamente constante e independe das variações de concentração do outro íon. Em outras palavras, quando $a_B \gg a_A$, $x_{BR} \gg x_{AR}$ e a_B é fixado, a equação (10) modifica-se:

$$\frac{x_{AR}}{a_A} = \frac{x_{BR} K_p}{a_B} = K_d \quad (11)$$

em que K_d é o coeficiente de distribuição ou partição, sendo uma medida direta da extensão de troca pela qual o íon é removido da solução pelo trocador. Os valores de K_d expressam a

tendência de uma dada resina em fixar um íon A em troca ao íon B. Quando K_d é grande, isto significa que a resina possui uma preferência pelo íon A; quando, pelo contrário, K_d é pequeno, a resina tende a fixar o íon B⁽⁷²⁾.

A capacidade dos modernos polímeros trocadores de íons é tal, que a troca iônica se dá inteiramente no interior do grão da resina, isto é, a troca é um fenômeno de difusão. Distinguem-se cinco estágios, quando ocorre a troca de um íon fixado na resina por outro da solução externa⁽⁷²⁾:

1. difusão do meio da solução até a superfície da resina
2. difusão através da resina até os pontos de troca (grupos funcionais)
3. reação de troca (processo químico)
4. difusão do íon trocado da resina até a superfície
5. difusão da superfície da resina para o interior da solução

A velocidade de reação de troca global que é governada pelas leis de difusão, depende dos seguintes fatores: concentração da solução eletrolítica externa, tamanho dos grãos da resina, coeficientes de atividades individuais dos íons na fase solução e na fase resina, portanto, do grau de cruzamento da resina e também da temperatura. De um modo geral as velocidades de troca iônica são altas, quando as soluções externas são concentradas, os grãos da resina são pequenos, os íons hidratados são pequenos e usando-se resinas levemente cruzadas em soluções aquecidas⁽⁷²⁾.

As velocidades de troca têm grande influência na eficiência das separações de íons em colunas, determinando a inclinação das curvas de BT (break-through) e os picos de eluição⁽⁷²⁾.

A maior parte dos processos de troca iônica em laboratório são desenvolvidos em colunas. A grande vantagem da operação em coluna é que se pode conseguir um grande número de equilíbrios consecutivos. Quando o eletrólito é percolado na coluna, os íons trocáveis encontram milhões de pontos de troca em cada centímetro da coluna, estabelecendo-se múltiplos equilíbrios⁽⁷²⁾.

Considera-se uma coluna contendo resina catiônica forte na forma sódio, R-Na, e como influente (solução carga) uma solução ácida de concentração C_0 . Depois de um certo volume de ácido ter sido percolado pela coluna, o topo da resina fica totalmente na forma R-H, sendo a concentração de H^+ nesta parte da coluna igual a concentração do ácido influente, $C_H^+ = C_0$. A parte inferior da coluna ainda está na forma R-Na e o efluente está saindo com os íons Na^+ e não H^+ . Na zona intermediária da coluna tem-se H^+ e Na^+ na resina e na solução externa, sendo que a concentração de H^+ na solução varia ao longo da coluna, de $C_H^- = C_0$ a $C_H^+ = 0$. Como a troca é equivalente, o efluente não contém mais H^+ , e está saindo com uma concentração equivalente em Na^+ ⁽⁷²⁾.

Continuando a entrada da solução de carga, a coluna ficará saturada em H^+ e este aparecerá no efluente. A primeira detecção de íons H^+ no efluente indica o ponto de breakthrough (ponto BT) para o hidrogênio. A partir desse ponto a concentração de H^+ no efluente cresce continuamente até atingir a concentração do influente, onde $C_H^+ \text{ influente} = C_H^+ \text{ efluente}$, enquanto a concentração de Na^+ decresce continuamente até zero. Diz-se então que a coluna está totalmente saturada em H^+ ou “regenerada” na forma hidrogênio⁽⁷²⁾.

Pode-se aumentar a capacidade de BT usando-se resinas cujos grãos são pequenos e com baixo grau de ligações cruzadas, operando-se em temperaturas elevadas ou diminuindo-se

o fluxo dentro da coluna. Porém, existem desvantagens, já que as resinas com partículas de pequeno diâmetro criam resistência a altos fluxos de eluição. O baixo grau de ligações cruzadas produz mudanças acentuadas no inchamento da resina, favorecendo a formação de canais. Os efeitos de dimensões de coluna (altura x diâmetro) são importantes, visto que para uma mesma quantidade de resina a capacidade de BT aumenta com o aumento do comprimento ou diminuição do diâmetro da coluna. A relação entre a altura e o diâmetro da coluna afeta a troca, uma relação alta melhora a troca, mas se o diâmetro for muito pequeno provocará má distribuição do fluxo devido a efeitos de parede⁽⁷²⁾.

O processo de remoção dos íons adsorvidos é conhecido como eluição; a solução empregada é o eluente e a solução resultante da eluição é o eluato ou eluido. A eluição da coluna cromatográfica pode ser feita usando o próprio tampão utilizado no preparo da coluna. Neste caso, a cromatografia é chamada de equilíbrio⁽⁷³⁾.

Outra possibilidade de eluição de uma coluna cromatográfica é por mudanças em fases discretas de pH ou de força iônica, ou ainda, de uma combinação destes fatores. A mudança de pH do tampão eluente em direção ao ponto isoelétrico de uma das substâncias, causa a diminuição da carga líquida, sendo mais facilmente eluída do trocador⁽⁷¹⁾.

A força iônica pode ser variada para se obter a eluição mais lenta ou a eluição mais rápida de substâncias. Diminuindo-se a força iônica, a competição pelos grupos carregados do trocador é mínima e as substâncias são ligadas fortemente a ele. Aumentando-se a força iônica aumenta-se a competição e reduz-se a interação entre o grupo trocador e a substância, que assim é eluída⁽⁷¹⁾.

Se uma solução de eluente apropriado passar através de uma coluna carregada por um íon B, o curso da reação pode ser acompanhado pela análise contínua da solução efluente. Plotando-se a concentração de B, em sucessivas alíquotas do eluato, contra o volume do eluato, obtém-se uma curva de eluição, onde praticamente todo B está contido em um certo volume do líquido e também que a concentração de B passa por um máximo⁽⁷³⁾.

Se a coluna de troca iônica estiver carregada por diversos íons de carga elétrica semelhantes, as curvas de eluição de cada íon podem ser obtidas mediante o uso de eluentes apropriados. Quando as curvas estiverem suficientemente afastadas a separação quantitativa é possível. Consegue-se separação incompleta quando as curvas de eluição se sobrepõem. Nos casos ideais, as curvas se aproximam de uma distribuição gaussiana (normal), e um afastamento significativo em relação a esta distribuição pode indicar técnica defeituosa ou condições ruins de operação da coluna, ou ambas as coisas⁽⁷³⁾.

1.7. Resinas Quelantes

Quando se deseja aumentar a eficiência de separações químicas empregando-se resinas trocadoras de íons, o uso de agentes complexantes, em solução, é bem fundamentado. Uma outra aplicação da complexação ou da formação de complexos, também se faz pelo uso de resinas quelantes, que são trocadores de íons nos quais vários grupos quelantes (dimetilgloxima e ácido iminodiacético) foram incorporados e ligados a matriz.⁽⁷³⁾

Para que um agente quelante seja incorporado, como grupo funcional, a uma resina de troca iônica, são necessárias as propriedades seguintes⁽⁷³⁾:

1. O agente quelante deve formar isoladamente ou com uma substância de reticulação, uma resina gelificada com estabilidade suficiente para incorporar-se em uma matriz polimérica.
2. O grupo quelante deve ter bastante estabilidade química, para que durante a síntese da resina a sua estrutura funcional não se altere pela polimerização ou por qualquer outra reação.
3. A estrutura estérica do grupo quelante deve ser compacta, para que a formação dos anéis do quelato com os cátions não seja impedida pela matriz da resina.
4. A disposição particular dos grupos ligantes deve ser preservada na resina. Isto é especialmente necessário, pois os agentes complexantes que formam complexos suficientemente estáveis são, em geral, pelo menos tridentados.

As resinas quelantes combinam dois processos analíticos: troca iônica e reações de complexação. A combinação desses dois processos em um único sistema diferencia as resinas quelantes dos outros trocadores iônicos, fazendo com que elas apresentem três propriedades distintas⁽⁷⁴⁾:

1. Alta seletividade
2. Energia de ligação muito maior do que a dos trocadores iônicos comuns
3. Cinética: o processo de troca não é apenas controlado pelo mecanismo de difusão, mas também pela reação química (complexação).

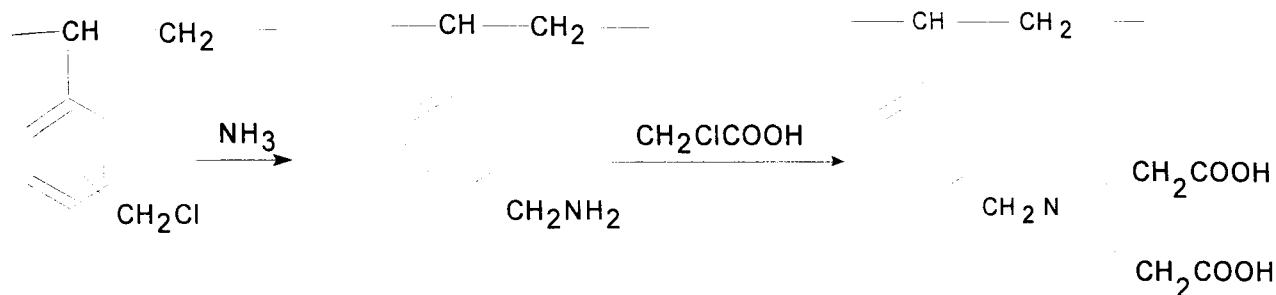
A afinidade de um íon metálico para uma certa resina quelante depende principalmente da natureza do grupo quelante, e o comportamento seletivo da resina está baseado, em grande parte, nas diferentes estabilidades dos complexos metálicos formados na resina, em diversas condições de pH⁽⁷³⁾.

O processo de troca é em geral mais lento, e a velocidade é aparentemente controlada pelo mecanismo de difusão na partícula^(73,74).

1.7.1. Resina Chelex-100

Embora tenham sido sintetizadas resinas quelantes com vários átomos doadores ligantes, as que formam, sem dúvida, o maior grupo são as resinas com o ácido iminodiacético (átomos doadores: N e O). Existem resinas baseadas no ácido iminodiacético em matriz de estireno divinilbenzeno, comercialmente conhecidas como Resina Quelante Dowex A-1 e Chelex-100, cujas propriedades químicas e físicas foram muito investigadas⁽⁷³⁾.

O material inicial para a síntese destas resinas quelantes é o estireno divinilbenzeno clorometilado, que sofre uma reação de aminação e depois é tratado pelo ácido monocloroacético^(73,74):



A Chelex-100 é uma resina trocadora iônica quelante, que apresenta grande preferência por cobre, ferro e outros metais pesados, e ainda por alguns cátions como sódio, potássio e cálcio. Adicionados a estes fatos, a Chelex 100 é também muito mais seletiva para os alcalinos terrosos, do que para os alcalinos. Esta maior seletividade para íons bivalentes que para monovalentes é da ordem de 5000:1, e esta resina tem uma forte atração por metais de transição, por exemplo o molibdênio, mesmo em soluções salinas altamente concentradas. Sendo uma resina de grau analítico, tem sido exaustivamente estudada quanto ao tamanho das partículas e à purificação, no intuito de torná-la adequada à técnicas analíticas precisas e reprodutíveis^(74,75).

Esta resina é classificada como uma resina catiônica fracamente ácida, em virtude dos grupos carboxílicos, mas difere dos trocadores comuns, por causa de sua alta seletividade por íons metálicos e a energia de ligação ser muito maior. A resina Chelex-100 é regenerada eficientemente em ácido diluído e trabalha em solução básica, neutra ou fracamente ácida, com pH igual a 4 ou superior. Em pH muito baixo, a resina age como um trocador aniônico. A figura a seguir, mostra as formas zwitteriônicas da Chelex 100 em função do pH⁽⁷⁵⁾.

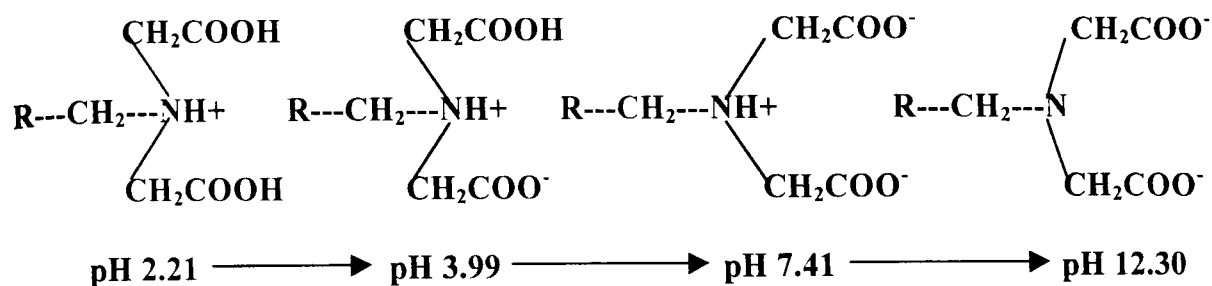


Figura 4. Mudanças na estrutura da Chelex-100 com o aumento do pH ⁽⁷⁵⁾.

A seletividade da Chelex 100 por metais é correspondente à seletividade do ácido iminodiacético. Uma lista com os fatores de seletividade para os diferentes cátions bivalentes é apresentada a seguir, lembrando que o fator de seletividade é uma medida quantitativa da afinidade da resina por um cátion em particular, quando comparado com a afinidade por um cátion de referência, que neste caso é o Zn^{+2} ⁽⁷⁵⁾.

Hg^{+2}	1060	Zn^{+2}	1,000	Ba^{+2}	0,016
Cu^{+2}	126	Co^{+2}	0,615	Ca^{+2}	0,013
UO^{+2}	5,70	Cd^{+2}	0,390	Sr^{+2}	0,013
Ni^{+2}	4,40	Fe^{+2}	0,130	Mg^{+2}	0,009
Pt^{+2}	3,86	Mn^{+2}	0,024	Na^{+2}	0,0000001

Os valores de seletividade para qualquer sistema em particular dependerá do pH, da força iônica e da presença de outras espécies capazes de formar complexos ⁽⁷⁵⁾.

A quantidade de cátions absorvidos por esta resina, é função do pH: muito pequena para $\text{pH} < 2$; maior, para pH entre 2 - 4, atingindo um máximo quando o pH for superior a 4. Quaisquer metais removidos da solução, substituem um número equivalente de íons, originalmente da resina. Geralmente os metais alcalinos são aconselháveis, pois esses íons

fracamente presos, permitem que outros íons sejam rapidamente absorvidos. A capacidade da resina na forma sódio é 0,4 meq/ml⁽⁷⁵⁾.

Os agentes eluentes mais efetivos são os ácidos. As soluções concentradas de sal são também utilizadas para uma eluição seletiva, mas são geralmente ineficientes na remoção de metais fortemente absorvidos. Os agentes complexantes são também utilizados como eluentes⁽⁷⁵⁾.

A regeneração da resina à forma de sal consiste em um processo de duas etapas. A resina é primeiramente convertida para a forma hidrogênio, usando-se um ácido, e posteriormente, convertida à forma iônica desejada, usando-se o hidróxido do cátion de interesse. Em alguns casos, especialmente com metais que são fortemente complexados, como o ferro; a regeneração total da resina somente é conseguida, com o uso de ácidos em 80 - 100°C⁽⁷⁵⁾.

A capacidade da Chelex 100 altera-se quando sua forma iônica ou quando o meio externo é alterado. A resina aumenta de volume (incha) a 100% quando passa da forma hidrogênio para a forma de sal monovalente. Portanto, precauções devem ser tomadas, no condicionamento da resina, usando-se condições adequadas. A capacidade da resina em diferentes formas iônicas (em água) é: Na⁺ 1,00; H⁺ 0,45; Cu⁺² 0,60; Fe⁺² 0,45; Zn⁺² 0,55; Ca⁺² 0,53; K⁺ 0,45; Li⁺ 0,98; Ag⁺ 0,70; Cr⁺³ 0,53. A capacidade da resina na forma sódio, em vários solventes é, em água 1,00; acetona 0,47; metanol 0,70; etanol 0,45; isopropanol 0,48; acetato de etila 0,96 (a resina apresenta apreciável capacidade em solventes orgânicos)⁽⁷⁵⁾.

As separações entre espécies similares, a regeneração eficiente e a conversão requerem baixos fluxos (vazões), geralmente menores do que 4ml/min.cm^2 ⁽⁷⁵⁾.

A Chelex-100 na forma hidrogênio, apresenta pH entre 2-3 e na forma sódio aproximadamente 11, podendo ser lentamente diminuído lavando-se com água. No entanto, o procedimento mais satisfatório para o ajuste do pH é a utilização de um tampão ⁽⁷⁵⁾.

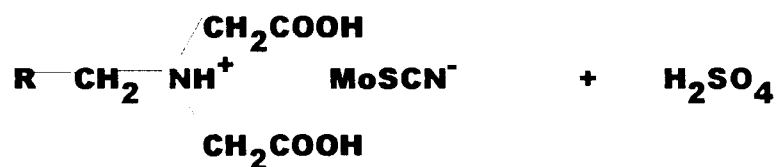
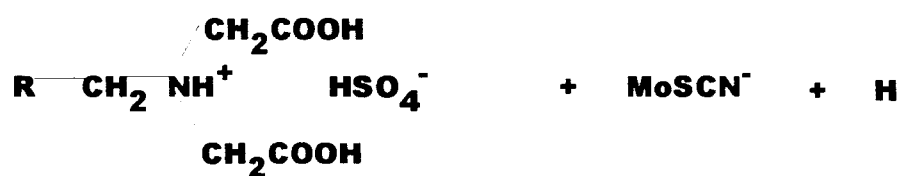
A resina pode ser armazenada na forma de sal, como por exemplo, sódio ou amônio e se mantida na forma hidrogênio mais do que algumas horas, tende a perder sua capacidade quelante. Se tal perda ocorrer, a resina pode ser regenerada através do aquecimento da mesma, à 60°C, em meio alcalino 30-50%, durante 24 horas ⁽⁷⁵⁾.

A Chelex-100 é um instrumento indispensável a pesquisadores que trabalham com cobre, ferro e outros metais pesados, como cálcio e magnésio. A grande afinidade da resina por estes íons, torna-a especificamente capaz, na remoção, concentração ou na análise de traços destes em solução, mesmo quando grandes quantidades de sódio e potássio estão presentes. Portanto, esta resina apresenta diversas aplicações: na análise de metais traços em água natural, reagentes, fluidos bioquímicos e fisiológicos; na remoção de metais traços de reagentes, fluidos fisiológicos e bioquímicos, meios de cultura, sistemas enzimáticos e solo; na recuperação de metais de processos em série e na cromatografia de metais com comportamentos muito semelhantes. É também um instrumento poderoso na preparação de tampões altamente puros ⁽⁷⁵⁾.

1.7.1.1. Provável mecanismo de Troca do complexo Mo-SCN na Chelex-100

De acordo com o exposto no item 1.7.1, a resina Chelex-100 em pH ácido comporta-se como um trocador aniônico⁽⁷⁵⁾. Sendo o complexo Mo-SCN, aniônico, então este ficará retido na resina quelante Chelex-100.

Segundo Sanches e colaboradores⁽⁷⁶⁾ este mecanismo de troca provavelmente é o seguinte:



2. OBJETIVO

O trabalho em questão é parte de um processo químico, baseado na metodologia desenvolvida por Sameh⁽¹⁷⁾, que visa a produção de ⁹⁹Mo a partir da fissão do ²³⁵U. O objetivo consiste na purificação do ⁹⁹Mo empregando-se a resina do tipo quelante Chelex-100 (Bio Rad), pelo fato do molibdênio apresentar nesta, alto coeficiente de distribuição (10^4) em relação aos contaminantes. Isso deve-se a complexação do molibdênio com íons tiocianato formando um complexo estável, que é retido na resina Chelex-100, devido aos grupos nitrilodiacetato presentes na mesma.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Reagentes

Na_2MoO_4 ; KSCN ; SnCl_2 ; HCl ; Na_2SO_3 ; KI ; H_2SO_4 ; NaOH ; NH_4OH ; Na_2SO_4 .

Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, procedentes da Merck. A resina Chelex-100 utilizada tem como procedência a Bio-Rad. E os traçadores ^{99}Mo e ^{131}I tem como procedência a Nordion, Canadá.

3.2. Equipamentos

Espectrofotômetro UV-VIS Intralab, modelo DMS-80, lâmpada de tungstênio, cela de quartzo, caminho óptico 1cm.

Espectrômetros de raios γ providos de dois detetores de Ge hiperpuro, Ortec e Canberra acoplados ao microcomputador e gerenciados pelos programas Maestro II e Geniepc, respectivamente.

Irradiador gama (^{60}Co), tipo panorâmico e Gammacell.

3.3. Parte Experimental

3.3.1. Estudo espectrofotométrico sobre a cinética de formação e estabilidade do complexo Mo-SCN.

3.3.1.1. Influência do agente redutor na formação do complexo.

3.3.1.1.1. Experimentos empregando-se cloreto estano (SnCl₂) como agente redutor

Adicionaram-se 10ml de solução padrão de Mo (Na₂MoO₄ - 50µg/ml), 5ml de solução saturada de SnCl₂ em HCl 2M (agente redutor) e 5ml de solução (20%) de KSCN (complexante) em um becker tipo pirex, agitou-se e em seguida fizeram-se medidas de absorbância no decorrer do tempo, fixando-se λ em 460nm, que corresponde à absorbância máxima do complexo⁽⁶³⁻⁶⁷⁾.

Obedecendo-se este procedimento, realizaram-se testes para verificar se a ordem de adição dos reagentes influenciava na formação do complexo, conforme apresenta-se a seguir:

⇒ **Solução 1:** Sol. Mo(50µg/ml) + SnCl₂ + SCN⁻.

⇒ **Solução 2:** Sol. Mo(50µg/ml) + SCN⁻ + SnCl₂.

Nos testes realizados com ambas as soluções, utilizou-se como referência uma solução padrão (branco) contendo: - solução saturada de SnCl_2 em HCl 2M; solução de KSCN 20% e água destilada.

As curvas de absorbância em função do tempo, para as soluções 1 e 2, são mostradas na figura 5, pág 78.

3.3.1.1.2. Experimentos utilizando-se como agente redutor $\text{KI} + \text{Na}_2\text{SO}_3$.

Adicionaram-se 10ml da solução padrão de Mo (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$), 10ml de HCl 2M, 5ml de solução KSCN 20%, 5ml de solução KI 8% e 5ml de solução de Na_2SO_3 1% em um becker tipo pirex, agitou-se e em seguida fizeram-se as medidas espectrofotométricas, conforme citado no item anterior.

Realizaram-se também os testes variando-se a ordem de adição dos reagentes.

⇒ **SOLUÇÃO 1:** Sol.Mo (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) + HCl 2M + SCN^- 20% + KI 8% + Na_2SO_3 1%.

⇒ **SOLUÇÃO 2:** Sol.Mo (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) + HCl 2M + KI 8% + Na_2SO_3 1% + SCN^- 20%.

⇒ **SOLUÇÃO 3:** Sol.Mo (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) + HCl 2M + SCN^- 20% + Na_2SO_3 1% (ausência de KI).

Nestes testes, usou-se como referência uma solução padrão contendo: HCl 2M, solução KSCN 20%, solução KI 8%, solução de Na_2SO_3 1% e água destilada.

As curvas de absorvância em função do tempo, para as soluções 1 e 2, são mostradas na figura 6, pág. 79. Para a solução 3, o espectro foi obtido na região de 400-500nm, uma hora após a adição dos reagentes, conforme é apresentado na figura 7, pág. 80.

3.3.1.2. Influência do meio ácido na formação do complexo.

3.3.1.2.1. Influência da concentração de HCl.

Adicionaram-se 10ml de solução padrão de Mo(50 μ g/ml), 10ml de HCl (2, 4 e 6M), 5ml de solução de KSCN 20%, 5ml de solução de KI 8% e 5ml de solução de Na₂SO₃ 1%, em um becker pirex, agitou-se e em seguida obtiveram-se os espectros do mesmo modo explicado anteriormente. Realizaram-se então os testes variando-se a concentração de ácido, de acordo com o exposto a seguir:

⇒ **SOLUÇÃO 1:** Sol. Mo(50 μ g/ml) + HCl 2M + SCN⁻ 20% + KI 8% + Na₂SO₃ 1%.

⇒ **SOLUÇÃO 2:** Sol. Mo(50 μ g/ml) + HCl 4M + SCN⁻ 20% + KI 8% + Na₂SO₃ 1%.

⇒ **SOLUÇÃO 3:** Sol. Mo(50 μ g/ml) + HCl 6M + SCN⁻ 20% + KI 8% + Na₂SO₃ 1%.

Nas medidas espectrofotométricas, utilizou-se como referência uma solução padrão contendo todos os reagentes necessários para a complexação, com exceção da solução padrão de Mo(50 μ g/ml), a qual foi substituída por água destilada.

As curvas de absorvância em função do tempo, das soluções 1, 2 e 3, são mostradas na figura 8, pág. 80.

3.3.1.2.2. Estudos empregando-se H₂SO₄ em lugar de HCl.

Obedecendo-se o mesmo procedimento dos estudos anteriores, nos quais se usou HCl, fizeram-se aqui os testes com H₂SO₄, variando-se sua concentração, como segue:

⇒ **SOLUÇÃO 1:** Sol. Mo(50µg/ml) + H₂SO₄ 2M + SCN⁻ 20% + KI 8% + Na₂SO₃ 1%.

⇒ **SOLUÇÃO 2:** Sol. Mo(50µg/ml) + H₂SO₄ 4M + SCN⁻ 20% + KI 8% + Na₂SO₃ 1%.

⇒ **SOLUÇÃO 3:** Sol. Mo(50µg/ml) + H₂SO₄ 6M + SCN⁻ 20% + KI 8% + Na₂SO₃ 1%.

Como referência, usou-se uma solução padrão contendo os reagentes necessários para a complexação, com exceção da solução padrão de Mo(50µg/ml), a qual foi substituída por água destilada.

Os espectros de absorção para as soluções 1, 2 e 3, são apresentados na figura 9, pág. 81.

3.3.1.3. Variação da concentração de complexante (KSCN).

Foram misturados em um becker, 10ml de solução padrão de Mo(50µg/ml), 10ml de H₂SO₄ 6M, 5ml de solução de KSCN (20% e 6M), 5ml de solução de KI 8% e 5ml de

solução de Na_2SO_3 0,1g/ml e em seguida foram realizadas as medidas de absorvância em 460nm em função do tempo. Assim:

⇒ **SOLUÇÃO 1:** Sol. Mo(50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) + H_2SO_4 6M + SCN^- 20% + KI 8% + Na_2SO_3 (0.1g/ml).

⇒ **SOLUÇÃO 2:** Sol. Mo(50 $\mu\text{g}/\text{ml}$) + H_2SO_4 6M + SCN^- 6M + KI 8% + Na_2SO_3 (0.1g/ml).

Neste estudo, preparou-se também a solução referência com todos os reagentes envolvidos na complexação, exceto a solução padrão de Mo (50 $\mu\text{g}/\text{ml}$), que foi substituída por água destilada.

Os espectros para as soluções 1 e 2 são apresentados na figura 10, pág. 82.

3.3.1.4. Cinética e estabilidade do complexo empregando-se solução padrão de molibdênio 0,3mg/ml.

Realizaram-se estudos espectrofotométricos sobre a formação do complexo Mo- SCN^- empregando-se solução padrão de molibdênio (Na_2MoO_4) 0,3mg/ml, em três condições diferentes, porque esta foi a concentração utilizada nos experimentos de retenção e eluição do complexo da resina Chelex-100, bem como no estudo sobre a influência das impurezas iodo, telúrio, rutênio e zircônio no processo de purificação do molibdênio. O objetivo foi verificar se o comportamento era o mesmo dos estudos preliminares quando se empregou solução padrão de Mo, 50 $\mu\text{g}/\text{ml}$.

Na primeira (solução 1), foram misturados em um becker, 10ml da solução Na_2MoO_4 (0,3mg/ml), 10ml de H_2SO_4 6M, 5ml da solução KSCN 6M, 5ml da solução KI 8% e 5ml de solução de Na_2SO_3 (0,1g/ml). Como solução referência usou-se uma solução cuja preparação foi semelhante a anterior, porém em lugar da solução padrão de Mo utilizou-se água destilada.

Na segunda (solução 2), misturou-se em um becker, 1ml de solução Na_2MoO_4 (0,3mg/ml), 24ml de H_2SO_4 6M, 2,5ml da solução de KSCN 6M, 2ml da solução de KI 8% e 5ml da solução de Na_2SO_3 (0,1g/ml). A solução referência foi preparada igualmente, em lugar de Mo substituiu-se por água destilada.

E na terceira solução (3), foram misturados 30ml da solução simulada à proveniente da coluna AG1x8, (fluxograma pág. 33), ou seja, Na_2SO_4 2M + NH_4OH 1M, 1ml de solução padrão de Mo (0,3mg/ml), 24ml de H_2SO_4 6M, 2,5ml de solução KSCN 6M, 2ml da solução de KI 8% e 5ml de solução Na_2SO_3 (0,1g/ml). Para preparar a solução referência procedeu-se como anteriormente.

Com as três soluções acima descritas verificou-se a cinética de formação e a estabilidade do complexo, realizando-se as medidas da absorbância no decorrer do tempo, após ter observado se o comprimento de onda correspondente à absorbância máxima do complexo Mo-SCN ocorria em 460nm.

As curvas de absorbância em função do tempo, para as condições 1, 2 e 3 são apresentadas na figura 11, pág. 84.

3.3.2. Estudos sobre a retenção do complexo $^{99}\text{Mo-SCN}$ e eluição do ^{99}Mo da resina quelante Chelex-100.

Utilizaram-se colunas de vidro de diâmetro interno 1,4 cm, contendo 6 gramas de resina Chelex-100.

Na parte inferior da coluna foi colocada uma camada de lã de vidro para evitar a perda da resina através do fluxo da solução. Colocou-se também uma camada na parte superior para evitar o espalhamento das partículas de resina pelas paredes da coluna. A lã de vidro foi previamente tratada com ácido, conforme descrito a seguir.

- **Tratamento da lã de vidro para eliminar Fe**

Adicionou-se a lã de vidro à uma solução contendo 400ml de HCl concentrado + 800ml de H₂O destilada.

Após agitação e repouso decantou-se e lavou-se com água destilada até pH neutro e secou-se em estufa.

- **Acondicionamento da resina Chelex-100**

50ml de solução 2M de H₂SO₄ + 2,5ml de solução 6M de KSCN + 5ml de solução 0,1g/ml de Na₂SO₃ foram misturados e percolados pela resina numa vazão igual a 70 gotas por minuto.

- **Preparação da solução contendo o traçador**

Em 1ml de solução de Na_2MoO_4 , cuja concentração era $100\mu\text{g}$ de Mo/ml, adicionou-se o traçador, ^{99}Mo .

- **Solução simulada àquela proveniente da coluna AG1X8**

Durante este estudo, para que o meio de complexação fosse semelhante aquele obtido durante o processo básico⁽¹⁷⁾, simulou-se a solução efluente da coluna AG1x8, (ver fluxograma pág. 33), da seguinte maneira: 71gramas de Na_2SO_4 foram dissolvidos em 250ml de H_2O destilada + 250ml de solução 1M de NH_4OH .

- **Complexação**

Num becker contendo 30ml da solução oriunda da AG1X8(simulada) adicionou-se 1ml da solução de Na_2MoO_4 contendo o traçador, 24ml de H_2SO_4 6M, 2,5ml de KSCN 6M, 2ml de KI 8% e 5ml de Na_2SO_3 (0,1g/ml), agitou-se. Após aproximadamente 45 minutos fez-se a percolação desta solução, denominada solução carga, pela resina Chelex-100.

Antes da percolação retirou-se 1ml da solução carga para a contagem da atividade na região correspondente à 739,7 keV, relativa ao ^{99}Mo .

Após a percolação, também foi retirado 1ml do efluente, para as contagens, com a finalidade de calcular-se a porcentagem de ^{99}Mo retido na resina Chelex-100.

- **Solução de lavagem**

Adicionaram-se, ao becker onde fez-se a complexação, 50ml de solução 2M de H_2SO_4 , 2,5ml de solução de KSCN e 5ml de solução de Na_2SO_3 , nas mesmas concentrações usadas na complexação, agitou-se e em seguida percolou-se esta solução pela resina. Após a percolação desta solução de lavagem, retirou-se 1ml do efluente para a contagem.

- **Eluição**

Empregaram-se 60ml de solução 1M de NaOH para quebrar o complexo $^{99}Mo-SCN$, e eluir todo o ^{99}Mo da coluna. Foi coletado 1ml do eluido para as contagens, e após, calculou-se o ^{99}Mo eluido.

OBS.: As soluções carga, lavagem e eluente foram percoladas pela coluna, com vazão aproximadamente igual a 70 gotas por minuto, por gravidade.

3.3.2.1. Curva de eluição do ^{99}Mo na resina Chelex-100.

Neste estudo, o procedimento empregado segue o descrito no item anterior, com exceção da solução contendo o traçador. Utilizou-se aqui uma solução de Na_2MoO_4 0,3mg/ml. Percolaram-se 60ml de NaOH 1M e o eluido foi coletado em frações de 10ml, para a construção da curva de eluição, que é apresentada na Fig. 12, pág. 85.

3.3.2.2. Influência da temperatura da solução de NaOH 1M, na eluição do ^{99}Mo .

Com o objetivo de otimizar a eluição do molibdênio, procederam-se estes estudos utilizando-se como eluente, NaOH 1M, em temperaturas ao redor de 50 - 60°C e 80°C⁽⁷⁷⁾. Os resultados foram comparados com os obtidos anteriormente, quando se estudou o comportamento do complexo Mo-SCN isoladamente na resina Chelex-100, empregando-se o mesmo eluente, porém em temperatura ambiente (aproximadamente 25° C).

OBS.: Estes experimentos foram realizados sem as impurezas.

3.3.3. Influência das impurezas Iodo, Telúrio, Zircônio e Rutênio no processo de purificação do Molibdênio-99 com resina Chelex-100.

Baseando-se no apresentado em 3.3.2, foram realizados estudos sobre o comportamento de cada impureza na resina, na ausência de ^{99}Mo e posteriormente em presença deste radionuclídeo. Estudou-se também a influência de todas as impurezas, juntas, na fase de purificação do molibdênio empregando-se a resina Chelex-100.

- **Irradiação das amostras para obtenção dos traçadores $^{123\text{m}}\text{Te}$, ^{95}Zr e ^{103}Ru .**

O $^{123\text{m}}\text{Te}$ foi obtido a partir da irradiação de 50mg de TeO_2 , no Reator IEA-R1, acondicionados em recipientes de polietileno e estes dentro de cápsulas de alumínio. O fluxo utilizado foi $1 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, durante 8 horas.

Para o ^{103}Ru e ^{95}Zr , usaram-se massas de 25mg de RuCl_3 e 1g de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, acondicionadas diretamente nas cápsulas padrão de alumínio, e irradiadas no Reator IEA-R1, sob um fluxo de $1 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, durante 8 horas.

- **Preparação das soluções contendo os traçadores.**

Molibdênio: Adicionou-se o traçador, ^{99}Mo , a 1ml de sol. de Na_2MoO_4 0,3mg /ml.

Iodo: À solução simulada como proveniente da coluna AG1x8, adicionou-se o traçador ^{131}I . Sua meia-vida é 8 dias e seu pico característico aparece na região cuja $E_\gamma = 364,5 \text{ keV}$.

Telúrio: 50mg de $^{123\text{m}}\text{TeO}_2$ foram dissolvidos em 2ml de NaOH 1M. Utilizou-se uma alíquota de aproximadamente 0,05ml, contendo 2mg de telúrio. A meia-vida do $^{123\text{m}}\text{Te}$ é 119,7 dias e seu pico característico aparece na região cuja $E_\gamma = 159 \text{ keV}$.

Zircônio: 1g de $^{95}\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ foram dissolvidos em 3ml de H_2O destilada. Utilizou-se uma alíquota de aproximadamente 0,05ml, contendo 14mg de zircônio. A meia-vida do ^{95}Zr é de 65 dias e seu pico característico aparece na região cuja $E_\gamma = 756,7 \text{ keV}$.

Rutênio: 25mg de $^{103}\text{RuCl}_3$ foram solubilizados em 3ml de HCl concentrado sob aquecimento. Utilizou-se uma alíquota de aproximadamente 0,03ml, contendo 0,3mg de rutênio. A meia-vida do ^{103}Ru é de 39,6 dias e seu pico característico aparece na região cuja $E_\gamma = 497 \text{ keV}$.

3.3.4. Comportamento do ^{99}Mo e das impurezas Iodo, Telúrio, Zircônio e Rutênio, na resina Chelex-100, utilizando-se massas formadas na fissão de 1g de ^{235}U .

Para a realização dos experimentos, considerou-se a fissão de 1g de ^{235}U , $t_i = 120$ horas e $t_e = 24$ horas, onde $t_i =$ tempo de irradiação e $t_e =$ tempo de espera, e de acordo com o programa Origen 2 versão 2.1⁽⁷⁸⁾, formam-se as seguintes massas dos elementos:

- **Molibdênio** = 6,86mg.
- **Zircônio** = 33,48mg.
- **Rutênio** = 8,44mg.
- **Telúrio** = 10,96mg.
- **Iodo** = 14,1mg.

O zircônio e o rutênio são praticamente insolúveis em solução alcalina⁽⁷⁹⁾, e portanto na primeira fase do processo onde ocorre a digestão alcalina do alvo em NaOH (3-6M), estes ficam concentrados na forma de um resíduo. Durante a filtração estes passam em pequena quantidade, para a solução alcalina, onde encontra-se o Mo e os demais produtos de fissão solúveis. Esta solução é então submetida ao processo de purificação do ^{99}Mo . Segundo Sameh⁽¹⁷⁾, isto significa que mais de 95% dos produtos de fissão insolúveis como o zircônio, rutênio e os lantanídeos podem estar contidos no precipitado inicial.

A partir destas considerações, sugere-se que para os contaminantes zircônio e rutênio, ambos insolúveis em solução alcalina, apenas 5% destes chegam à fase de purificação, que tem como primeira etapa a resina aniônica AG1x8, pág. 33.

Portanto, após a digestão alcalina ter-se-iam na solução resultante 1,7mg de Zr e 0,42mg de Ru.

Para o Mo, Te e I espera-se que as respectivas massas formadas na fissão de 1g de ^{235}U sejam totalmente dissolvidas na solução alcalina, por causa de suas solubilidades na mesma. Estas massas são: 6,8mg de Mo, 10,96mg de Te e 14,1mg de I.

Considerando-se a metodologia desenvolvida por Sameh⁽¹⁷⁾, na primeira fase do processo, onde se utiliza a resina catiônica AG1x8 são retidos o Mo, Ru, Zr e I^- , sendo que no efluente são eliminados o Te, Al, alcalinos, alcalinos terrosos, antimônio e IO_3^- (iodatos). Chegam à fase da resina Chelex-100 (fase de purificação) o Mo, Ru, Zr e o I^- .

Dados experimentais⁽⁸⁰⁾ mostraram que 98% de Zr e Te são separados do Mo na fase da resina AG1x8, chegando à fase da resina Chelex-100 apenas 2%. Nestes estudos, observou-se uma recuperação de 98% para o molibdênio. Diante destas informações, sugere-se que, se eventualmente ocorrerem problemas no processo, os contaminantes podem estar chegando na fase da resina Chelex-100 numa porcentagem ao redor de 5%, então encontrar-se-iam as seguintes massas para os mesmos:

- **Zr** - 0,085 mg = 85 μg
- **Ru** - 0,021 mg = 21 μg
- **Te** - 0,547 mg = 547 μg
- **I** - 0,705 mg = 705 μg
- **Mo** = 6,72 mg.

Estes estudos foram realizados conforme procedimento experimental apresentado nos estudos anteriores (pág. 71, item 3.3.3.), variando-se as massas, os tempos de irradiação, a preparação das soluções contendo os traçadores e também a temperatura da solução eluente, NaOH 1M (T= 80°C).

- **Irradiação das amostras para obtenção dos traçadores ^{95}Zr e ^{103}Ru .**

O ^{103}Ru e o ^{95}Zr foram obtidos a partir da irradiação de 50mg de RuCl_3 e 850mg de $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ respectivamente, acondicionados diretamente nas cápsulas padrão de alumínio e irradiados no Reator IEA-R1 sob o fluxo de $1 \times 10^{13} \text{ n. cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$, durante 64 horas.

- **Preparação das soluções contendo os traçadores**

Molibdênio: Adicionou-se o traçador ^{99}Mo , a 1ml de sol. de Na_2MoO_4 (6,7mg/ml).

Iodo: À solução simulada como proveniente da coluna AG1x8 (pág. 69, item 3.3.2.), adicionou-se 0,1ml de solução NaI 7mg/ml e o traçador ^{131}I .

Zircônio: Utilizou-se como traçador, o ^{95}Zr , (850mg de $^{95}\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ diluído em 100ml de água destilada). Retirou-se uma alíquota de 0,1ml para a realização dos experimentos.

Rutênio: Utilizou-se como traçador, o ^{103}Ru , (25mg de $^{103}\text{RuCl}_3$ diluídos em 100ml de HCl concentrado). Desta solução retirou-se uma alíquota de 0,1ml.

Telúrio: Não foi empregado nestes estudos pois a massa sugerida acima gera um precipitado preto, que inviabiliza a realização dos experimentos⁽⁸¹⁾.

3.3.5. Influência da taxa de dose da radiação gama na estabilidade da resina Chelex-100.

Seis gramas de resina Chelex-100 seca, foram acondicionados em recipiente plástico e irradiados em fonte gama de ^{60}Co , tipo panorâmica, cuja dose era 40 kGy. As amostras foram posicionadas em três diferentes distâncias em relação à fonte, a saber: 10cm (taxa de dose= 0,734kGy/hora), 30cm (taxa de dose= 0,243kGy/hora) e 60cm (taxa de dose = 0,073kGy/hora).

As resinas irradiadas foram então empregadas nos experimentos conforme descrito em 3.3.2.,pág. 68. A concentração da solução de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ foi 0,3mg Mo/ml e o eluente foi solução 1M NaOH, a 80°C.

OBS.: Estes experimentos foram realizados sem a presença das impurezas.

3.3.6. Influência da dose da radiação gama na estabilidade da resina Chelex-100.

Seis gramas de resina Chelex-100 seca, acondicionados em recipiente plástico, foram irradiados em fonte de ^{60}Co , Gammacell, submetidos a diferentes doses, a saber: 20 kGy, 40 kGy (taxa de dose= 8,18 kGy/h); 60 kGy, 80 kGy, 100 kGy, 120 kGy (taxa de dose= 8,09 kGy/h); 150 kGy, 200 kGy (taxa de dose= 8 kGy/h).

Após a irradiação, essas resinas foram empregadas em experimentos conforme descrito no item 3.3.2, pág. 68, sendo que a concentração da solução de $\text{Na}_2^{99}\text{MoO}_4$ foi 0,3mg Mo/ml, e o eluente foi também solução 1M NaOH, a 80°C.

OBS.: Estes experimentos foram realizados na ausência de impurezas.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. Estudo espectrofotométrico sobre a cinética de formação e estabilidade do complexo Mo-SCN.

Considerando-se o estudo sobre a cinética de formação do complexo (item 3.3.1.1.1., pág. 62) e o uso do cloreto estanoso (SnCl_2) como agente redutor, observa-se pela Figura 5, que no caso da solução 1 a complexação não é imediata. A absorbância aumentou no decorrer do tempo, após a adição dos reagentes. Após 40 minutos chegou a um valor máximo e permaneceu estável por aproximadamente 10 minutos, em seguida decrescendo gradativamente. Entretanto a mesma figura, mostra que para a solução 2, a cinética é completamente diferente, pois observa-se que a absorção máxima ocorre logo após a adição dos reagentes, decrescendo no decorrer do tempo, demonstrando que a espécie química formada é instável.

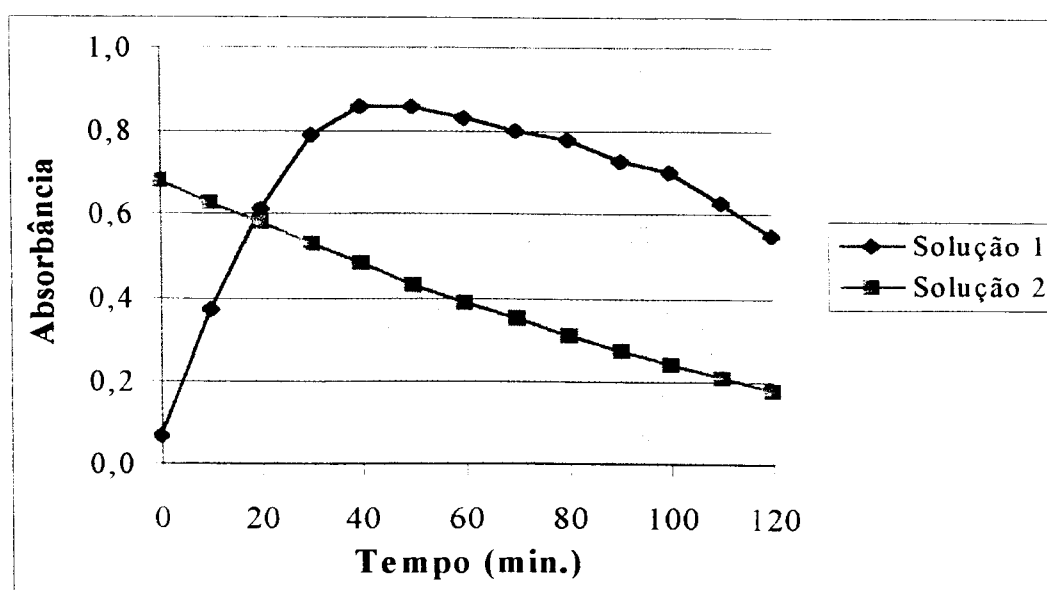


Figura 5. Influência da ordem de adição dos reagentes (sol.1: redutor + complexante; sol.2: complexante + redutor) na formação do complexo Mo-SCN. Uso de SnCl_2 como agente redutor.

Analisando-se a Figura 6 observou-se que a ordem de adição dos reagentes, em meio HCl e empregando-se KI + Na₂SO₃ como agentes redutores, praticamente não altera a cinética de formação do complexo, nem sua estabilidade⁽⁶⁷⁾. Para ambas as situações, verificou-se que a absorbância máxima do complexo ocorreu aproximadamente 5 horas após a adição dos reagentes, permanecendo praticamente constante por mais de 20 horas.

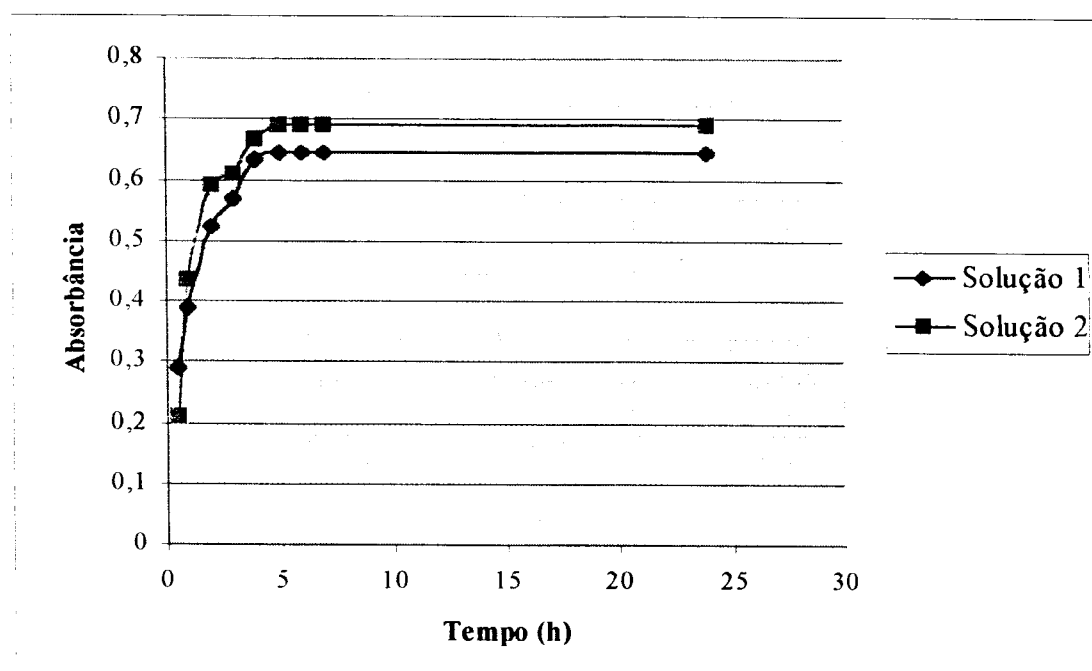


Figura 6. Influência da ordem de adição dos reagentes (sol.1: complexante + redutor; sol.2: redutor + complexante) na formação do complexo. Emprego de KI + Na₂SO₃ como agente redutor.

Ainda sobre os estudos nos quais se usou iodeto de potássio + sulfito de sódio como agentes redutores, verificou-se pela figura 7, que a ausência de iodeto de potássio(KI) impossibilita a formação do complexo. Este fato nos levou a crer que, a presença de iodeto de potássio torna o meio de redução mais eficaz, levando à redução do molibdênio e a consequente formação do complexo Mo-SCN, de acordo com Busev⁽⁶³⁾.

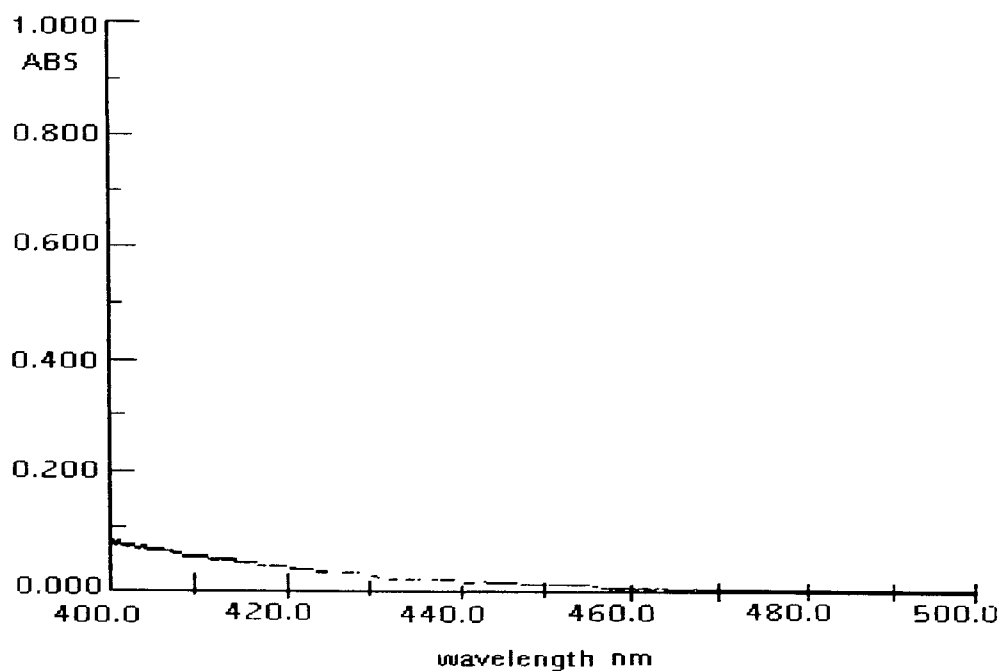


Figura 7. Espectro da solução (Mo, Na₂SO₃, SCN⁻, HCl, ausência de KI) na região de 400 a 500nm, uma hora após a adição dos reagentes.

Nota-se pela Figura 8, que a concentração de ácido clorídrico influencia na cinética de formação e na estabilidade do complexo, o que é confirmado pela literatura⁽⁶³⁾.

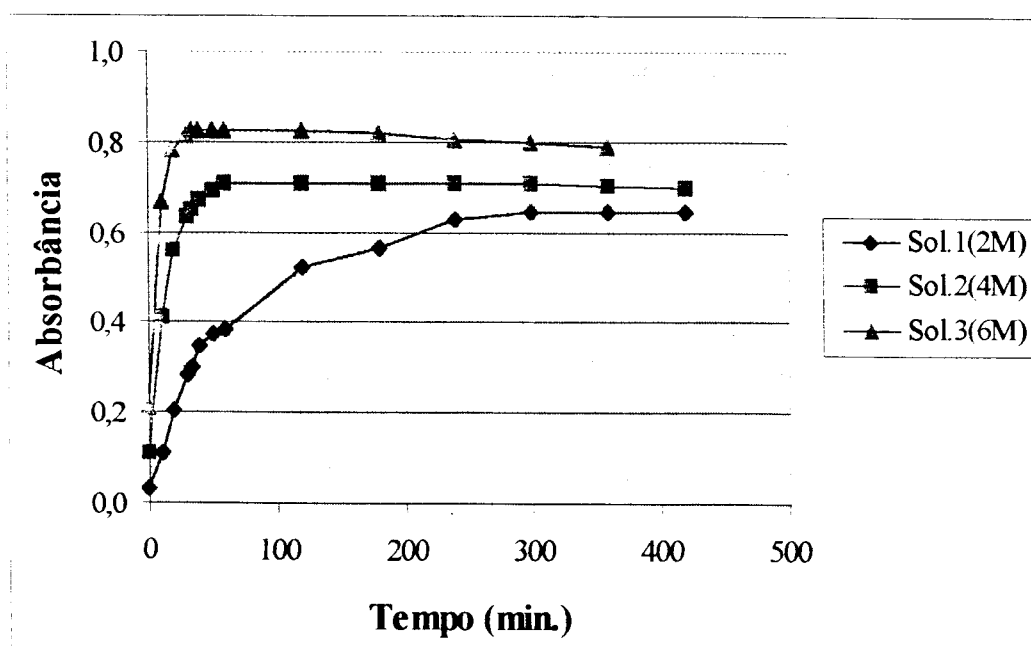


Figura 8. Influência da concentração de HCl na cinética de formação do complexo.

Para a concentração 2M em HCl, e partindo-se da solução 1 (item 3.3.1.2.1., pág. 64), a absorvância máxima do complexo ocorreu 5 horas após a adição dos reagentes, permanecendo estável por 150 minutos. Para a solução 2, cuja concentração de HCl foi 4M, observou-se a absorvância máxima aproximadamente 60 minutos após a adição dos reagentes, permanecendo estável por 6 horas. Finalmente, quando se usou HCl 6M a absorvância máxima do complexo foi observada 30 minutos após a adição dos reagentes, mantendo-se estável durante 5 horas.

Sobre os testes nos quais utilizou-se ácido sulfúrico em diferentes concentrações (Fig. 9), verificou-se que o complexo se formava mais rapidamente para a concentração 6M e o produto formado era mais estável quando comparado com o uso de ácido clorídrico, resultado este também concordante com Busev⁽⁶³⁾.

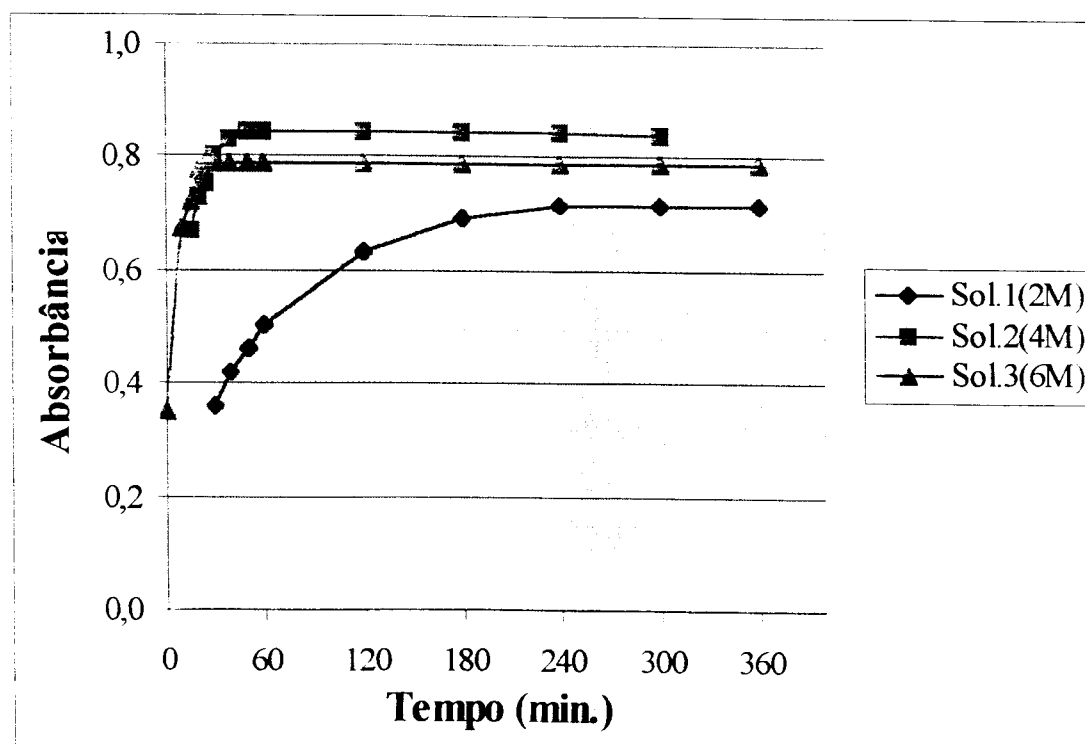


Figura 9. Influência da concentração de H_2SO_4 na cinética de formação do complexo.

A Figura 9 mostra que partindo-se da solução 1 na qual se usa sol. 2M de H_2SO_4 , obtém-se a absorbância máxima 4 horas após a adição dos reagentes, mantendo-se estável por pelo menos 2 horas. Já, para a solução 2 (H_2SO_4 4M), a estabilidade foi atingida 50 minutos após a adição dos reagentes, mantendo-se constante durante pelo menos 4 horas. Completando-se o estudo, quando se usou o H_2SO_4 6M, verificou-se a estabilidade em 25 minutos após a adição dos reagentes, permanecendo constante ao redor de 6 horas.

Analisando-se a Figura 10, notou-se que para a concentração 6M de complexante (SCN^-), solução 2 (item 3.3.1.3., pág. 65), atingiu-se um valor maior para a absorbância máxima, o que indica um aumento na concentração do complexo formado; provavelmente, todo o molibdênio tenha se reduzido a Mo(V) e se complexado. Quando se usou concentração menor de complexante, 20%, observou-se uma diminuição da absorbância. A estabilidade do complexo, nos dois casos, não apresentou mudança relevante.

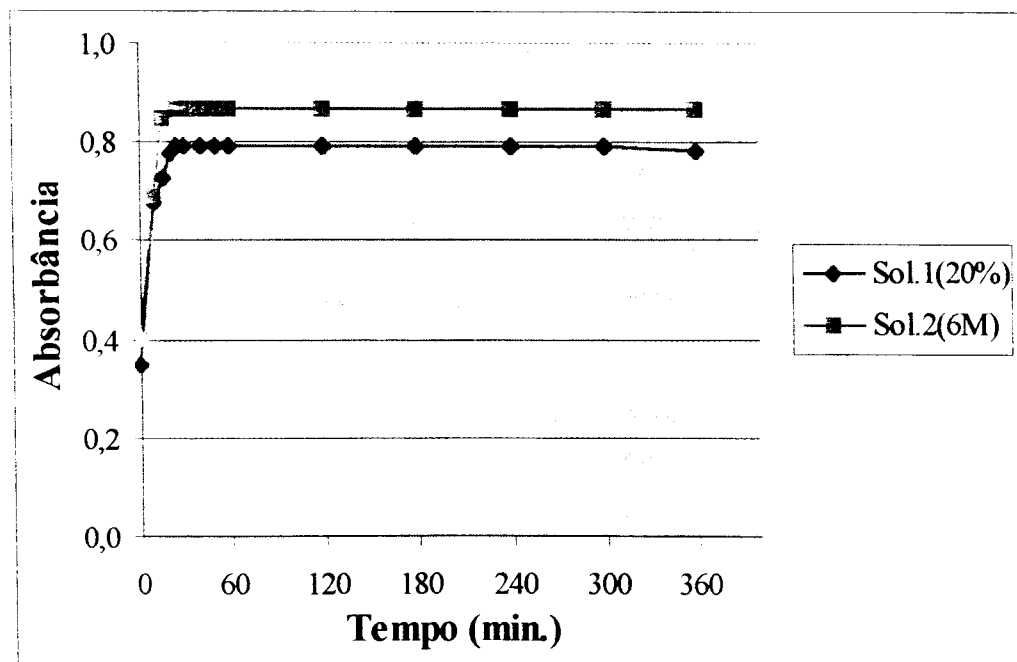


Figura 10. Influência da concentração de complexante (SCN^-) na cinética de formação do complexo.

Com relação ao estudo espectrofotométrico do complexo empregando-se padrão 0,3 mg/ml, observou-se nas três situações estudadas (soluções 1, 2 e 3 conforme exposto abaixo), que o comprimento de onda relativo à absorbância máxima do complexo ocorria em 460nm, igualmente aos experimentos anteriores e ao exposto na literatura⁽⁶³⁾. Logo, estudou-se a cinética de formação do complexo, fixando-se o comprimento de onda em 460nm.

Para a solução 1, cuja preparação obedeceu o mesmo procedimento da solução 2, (item 3.3.1.3., pág. 65), 10ml da solução Na_2MoO_4 (0,3mg/ml), 10ml de H_2SO_4 6M, 5ml da solução KSCN 6M, 5ml da solução KI 8%, 5ml de solução de Na_2SO_3 (0,1g/ml), verificou-se pela Figura 11, que após 30 minutos obtém-se a absorbância máxima, a qual manteve-se estável por 4 horas e meia.

Para a solução 2, cuja preparação foi a mesma citada nos estudos sobre a retenção do complexo, (item 3.3.2., pág. 69), 1ml de solução Na_2MoO_4 (0,3mg/ml), 24ml de H_2SO_4 6M, 2,5ml da solução de KSCN 6M, 2ml da solução de KI 8%, 5ml da solução de Na_2SO_3 (0,1g/ml), observou-se uma diminuição na absorbância máxima, já que foi utilizado apenas 1ml da solução padrão de Mo. Verificou-se ainda que a absorbância máxima ocorreu 40 minutos após a adição dos reagentes, permanecendo estável por pelo menos 2 horas e meia.

E para a terceira solução, onde a complexação foi realizada com solução simulada àquela proveniente da coluna AG1x8, (item 3.3.2., pág. 68), 30ml da solução simulada à proveniente da coluna AG1x8, ou seja, Na_2SO_4 2M + NH_4OH 1M, 1ml de solução padrão de Mo (0,3mg/ml), 24ml de H_2SO_4 6M, 2,5ml de solução KSCN 6M, 2ml da solução de KI 8% e 5ml de solução Na_2SO_3 (0,1g/ml), verificou-se pela Figura 11, que também após 40

minutos ocorreu a absorbância máxima a qual, permaneceu estável durante pelo menos 2 horas e meia.

Apesar da diferença dos valores da absorbância máxima, relacionados com a concentração do complexo formado, pode-se observar uma grande semelhança na cinética de formação e estabilidade do complexo Mo-SCN obtido a partir das três soluções estudadas.

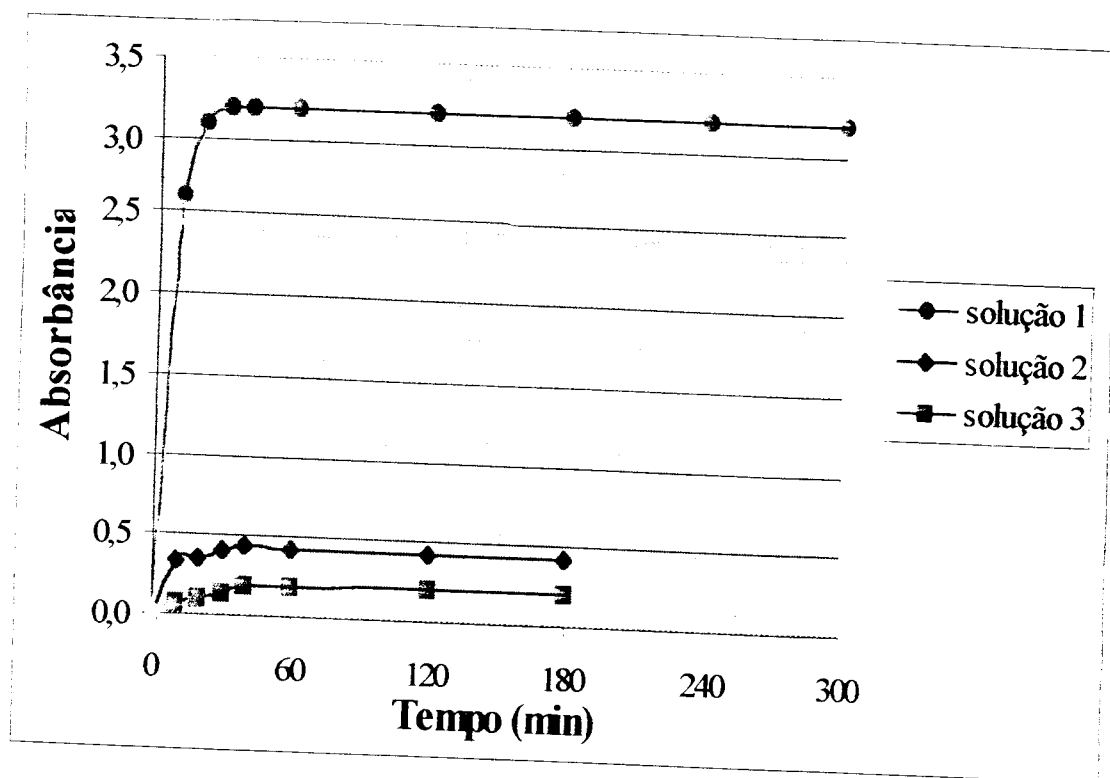


Figura 11. Cinética de formação do complexo Mo-SCN, utilizando-se solução padrão de molibdênio 0,3mg/ml, em 3 condições diferentes.

4.2. Retenção e Eluição do complexo $^{99}\text{Mo-SCN}$ da resina quelante Chelex-100.

A retenção média obtida em 10 experimentos foi $(99,6 \pm 0,54)\%$, valor este que expressa a grande afinidade do complexo pela resina.

As soluções carga, ao serem percoladas pelas colunas contendo a resina Chelex-100, promoveram a formação de um anel laranja-avermelhado na parte superior, característico do complexo Mo-SCN, indicando suas retenções. Após a lavagem (item 3.3.2., pág. 70) o halo permaneceu sem alteração. Porém, ao se percolar NaOH 1M, observou-se que o anel laranja-avermelhado característico desapareceu e a resina voltou a ficar completamente branca, indicando assim que houve quebra do complexo e que o molibdênio foi eluído. Isto ficou confirmado pelos resultados obtidos em 6 experimentos, onde $(96,8 \pm 2)\%$ do ^{99}Mo envolvido no processo foi recuperado.

Quando se analisam os resultados acima apresentados pode-se observar que o método aqui empregado, para a purificação do ^{99}Mo , é reprodutível, e portanto, confirmou a grande especificidade da resina no processo.

4.2.2. Curva de Eluição do ^{99}Mo da resina Chelex-100

Com relação a curva de eluição do ^{99}Mo da resina Chelex-100, verificou-se pela Figura 12, que 40ml de NaOH 1M são suficientes para destruir o complexo Mo-SCN e eluir praticamente todo o ^{99}Mo da resina. Pode-se então considerar adequado, o volume de 60ml, utilizado nos demais experimentos.

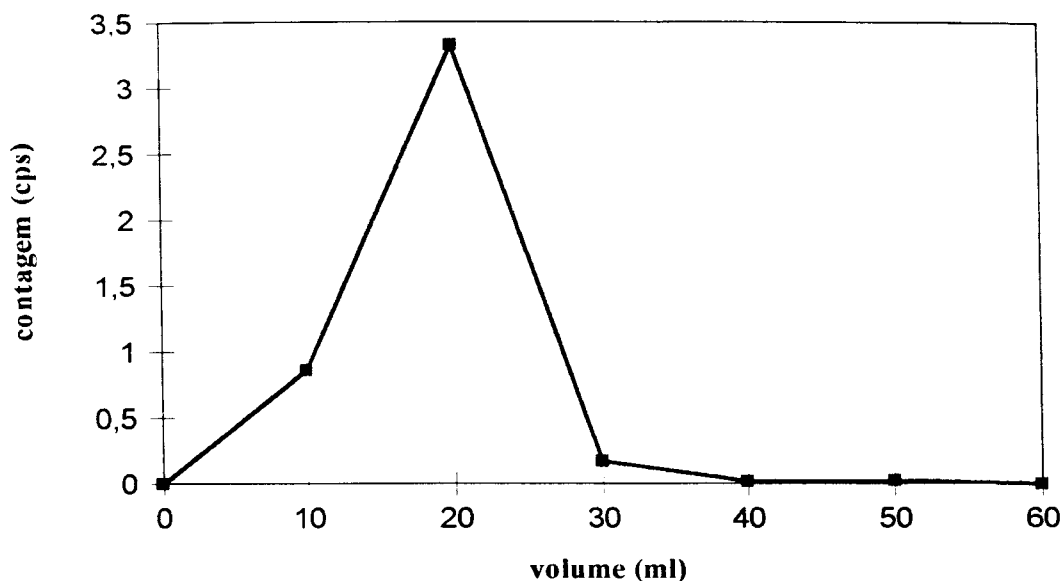


Figura 12. Curva de Eluição do ^{99}Mo da resina Chelex-100.

Empregando-se solução de NaOH 1M em temperatura ambiente, eluiu-se ($96,8 \pm 2,1$)% do ^{99}Mo retido na coluna, quando se usou a solução no intervalo de 50-60°C a eluição média obtida foi ($95,8 \pm 2,6$)% e para a solução aquecida a 80°C obteve-se uma eluição média de ($99,6 \pm 0,3$)%. Portanto comparando-se os resultados: quando em temperaturas ambiente e entre 50-60°C, não houve alteração significativa na eluição, porém na temperatura de 80°C verificou-se uma otimização na eluição do ^{99}Mo .

4.3. Influência das impurezas Iodo, Telúrio, Zircônio e Rutênio no processo de purificação do Molibdênio-99 empregando-se a resina Chelex-100.

Quanto ao comportamento do ^{131}I , em resina quelante Chelex-100, na ausência de molibdênio-99, verificou-se por meio dos resultados apresentados na tabela 1, que ($84,4 \pm 1,4$)% saiu no efluente da solução de carga. Eliminou-se o restante, no passo

seguinte, quando a resina foi lavada, atingindo-se a eluição total do ^{131}I igual a $(99,4 \pm 0,8)\%$.

Verificou-se ainda pela Tabela 1, que $(43,6 \pm 2,5)\%$ do telúrio saiu no efluente da solução de carga, outra pequena parte saiu no efluente da lavagem e $(49,4 \pm 2,7)\%$ saiu durante a eluição, totalizando uma eluição média igual a $(99,2 \pm 0,8)\%$.

Tabela 1. Comportamento das impurezas iodo, telúrio, rutênio e zircônio na resina Chelex-100.

Contaminantes	Efluente da carga %	Efluente da lavagem %	Efluente da eluição %	Efluente Total %
Iodo-131	$(84,4 \pm 1,4)$	$(14,5 \pm 1,6)$	$(0,43 \pm 0,96)$	$(99,4 \pm 0,8)$
Telúrio-123m	$(43,6 \pm 2,5)$	$(6,1 \pm 2,1)$	$(49,4 \pm 2,7)$	$(99,2 \pm 0,8)$
Rutênio-103	$(84,9 \pm 0,8)$	$(8,1 \pm 0,1)$	$(1,8 \pm 0,1)$	$(95 \pm 0,5)$
Zircônio-95	$(90,2 \pm 0,4)$	$(7,3 \pm 0,4)$	$(0,6 \pm 0,5)$	$(98 \pm 0,1)$

No estudo do comportamento do rutênio na resina Chelex-100, observou-se que mais de 90% do ^{103}Ru foi eliminado nos efluentes da solução carga e da lavagem, atingindo-se eluição média igual a $(95 \pm 0,5)\%$.

Quanto ao comportamento do zircônio sozinho na resina Chelex-100, verificou-se também pela Tabela 1 que acima de 95% deste nuclídeo foi eliminado nos efluentes da solução carga e da lavagem, conseguindo-se uma eluição total de $(98 \pm 0,1)\%$.

Portanto, nas condições experimentais estudadas notou-se que estes elementos não apresentam afinidade pela resina, sendo então eliminados.

Observou-se pela Tabela 2, que o comportamento do ^{131}I , em presença do ^{99}Mo , na resina Chelex-100 foi aproximadamente o mesmo obtido no estudo anterior, alcançando-se uma eluição total média igual a $(99,1 \pm 0,8)\%$. Quanto ao ^{99}Mo , verificou-se que a presença do ^{131}I não interfere, de maneira significativa, em sua complexação com os íons tiocianato, nem em sua retenção na resina quelante Chelex-100. Obteve-se a retenção média de $(96,2 \pm 1,1)\%$ e a eluição média igual a $(93,9 \pm 1,7)\%$, valores estes, que apesar de estarem abaixo daqueles obtidos, quando se estudou a retenção e a eluição do complexo Mo-SCN na ausência de qualquer contaminante, podem ser considerados significativos para o processo.

Tabela 2. Comportamento de cada contaminante, separadamente, na Chelex-100 e sua influência na retenção e recuperação do ^{99}Mo .

Coluna	Contaminante no efluente da carga + lavagem (rejeito) %	Retenção do ^{99}Mo na Chelex-100 %	% de ^{99}Mo no eluido final	% do contaminante no eluido final de ^{99}Mo
1	$^{131}\text{I} = (99,1 \pm 0,8)$	$(96,2 \pm 1,1)$	$(93,9 \pm 1,7)$	$^{131}\text{I} = (0,45 \pm 0,2)$
2	$^{123\text{m}}\text{Te} = (16,4 \pm 1,7)$	$(98,2 \pm 1)$	$(95,1 \pm 2,6)$	$^{123\text{m}}\text{Te} = (29 \pm 1,5)$
3	$^{103}\text{Ru} = (97 \pm 0,6)$	$(99 \pm 0,2)$	$(88,4 \pm 1,5)$	$^{103}\text{Ru} = (2,2 \pm 0,6)$
4	$^{95}\text{Zr} = (80,3 \pm 0,7)$	$(97,7 \pm 0,1)$	$(91 \pm 0,6)$	$^{95}\text{Zr} = (14,3 \pm 0,4)$

Observou-se também nesta Tabela 2, nos estudos empregando-se o $^{123\text{m}}\text{Te}$, como traçador, que a separação deste foi de apenas $(16,4 \pm 1,7)\%$, permanecendo $(29 \pm 1,5)\%$ no eluido final, juntamente com o ^{99}Mo recuperado. Acredita-se que estes valores obtidos foram decorrentes do fato de o telúrio não estar livre de carregador e apesar de ter-se empregado uma massa muito pequena, observou-se a formação de um pequeno precipitado preto, característico da reação de telúrio com iodeto de potássio (KI), formando $[\text{TeI}_6]^{2-}$.

Posteriormente este é reduzido pelo sulfito de sódio (Na_2SO_3) a telúrio elementar. Esta reação é característica para a determinação de telúrio⁽⁸¹⁾, e portanto, dependendo da massa de telúrio presente, este interferirá na formação do complexo Mo-SCN, pois os agentes redutores presentes também são consumidos na reação com telúrio. Porém, considerando-se a metodologia empregada neste trabalho (ver fluxograma pág. 33), tal precipitado não deverá ocorrer no processo básico de produção, porque o telúrio presente é originado na fissão e portanto livre de carregador. É eliminado na primeira fase do processo onde se utiliza a resina aniônica AG1x8. De acordo com as dificuldades expostas acima ficou inviabilizado o emprego do $^{123\text{m}}\text{Te}$ nos experimentos nos quais se estudou todos os contaminantes juntamente com o ^{99}Mo .

Ainda pela Tabela 2 verificou-se que, a retenção do complexo Mo-SCN em presença de Ru não foi alterada, sendo esta $(99 \pm 0,2)\%$. Conseguiu-se boa separação deste contaminante, igual a $(97 \pm 0,6)\%$, permanecendo junto ao Mo recuperado uma pequena fração, igual a $(2,2 \pm 0,6)\%$. Quanto a eluição do ^{99}Mo , $(88,4 \pm 1,5)\%$ deste foi recuperado.

Analisando-se os demais resultados desta Tabela 2, constatou-se que a presença do ^{95}Zr , não altera significativamente a retenção do complexo Mo-SCN, a qual foi $(97,7 \pm 0,1)\%$. Quanto à separação deste contaminante, esta caiu para $(80,3 \pm 0,7)\%$ e $(14,3 \pm 0,4)\%$ dele manteve-se junto ao ^{99}Mo eluído da resina. A recuperação do ^{99}Mo foi $(91 \pm 0,6)\%$, considerada satisfatória.

Constatou-se por meio da Tabela 3, que realizando-se o processo de purificação do ^{99}Mo na presença dos contaminantes ^{131}I , ^{103}Ru , e ^{95}Zr , juntos, a retenção do complexo molibdênio-tiocianato não é alterada, mantendo-se em $(99,1 \pm 0,4)\%$.

Tabela 3. Comportamento dos Contaminantes ^{131}I , ^{103}Ru , ^{95}Zr , juntos, na resina Chelex-100 em presença do ^{99}Mo .

Radioisótopos	% dos radioisótopos nos efluentes (rejeito)	Retenção na Chelex-100 %	% dos radioisótopos no eluido final
Molibdênio-99	$(0,9 \pm 0,4)$	$(99,1 \pm 0,4)$	$(85,3 \pm 0,9)$
Iodo-131	$(94,7 \pm 0,3)$	$(5,2 \pm 0,2)$	$(5,1 \pm 0,2)$
Rutênio-103	$(90,7 \pm 0,2)$	$(9,2 \pm 0,2)$	$(4,2 \pm 0,1)$
Zircônio-95	$(90,5 \pm 0,4)$	$(9,5 \pm 0,4)$	$(1,4 \pm 0,1)$

Para a impureza iodo, atingiu-se $(94,7 \pm 0,3)\%$ de separação, ficando esta no rejeito inicial, e passando $(5,1 \pm 0,2)\%$ para o eluido final, juntamente com o ^{99}Mo recuperado. Já para o rutênio, separou-se $(90,7 \pm 0,2)\%$ no rejeito inicial, permanecendo no eluido final $(4,2 \pm 0,1)\%$. Para a impureza zircônio $(90,5 \pm 0,4)\%$ foi para o efluente (rejeito), mantendo-se apenas $(1,4 \pm 0,1)\%$ junto ao ^{99}Mo recuperado.

Ainda nesta Tabela 3 pode-se verificar que a porcentagem de ^{99}Mo recuperado diminuiu, quando comparada com os valores obtidos, quando se estudou o comportamento do complexo Mo-SCN, isoladamente na Chelex-100, variando de $(96,8 \pm 2)\%$ (item 4.2., pág. 84) para $(85,3 \pm 0,9)\%$. Esta diferença pode ser atribuída às massas dos carregadores presentes e também ao fato da eluição ter sido realizada com NaOH em temperatura ambiente. A influência dos contaminantes nos resultados de recuperação do ^{99}Mo era esperada, sendo estes valores compatíveis com os rendimentos práticos obtidos no processo desenvolvido por Sameh⁽¹⁷⁾, acima de 80%.

Os valores de retenção e de recuperação do ^{99}Mo bem como os níveis de descontaminação atingidos foram satisfatórios e justificam o emprego da Chelex-100 no processo.

A Figura 13 ilustra as porcentagens dos contaminantes que permanecem junto ao ^{99}Mo recuperado após a purificação na resina Chelex-100 e evidencia a boa descontaminação obtida, mesmo utilizando-se massas aleatórias dos carregadores para os contaminantes.

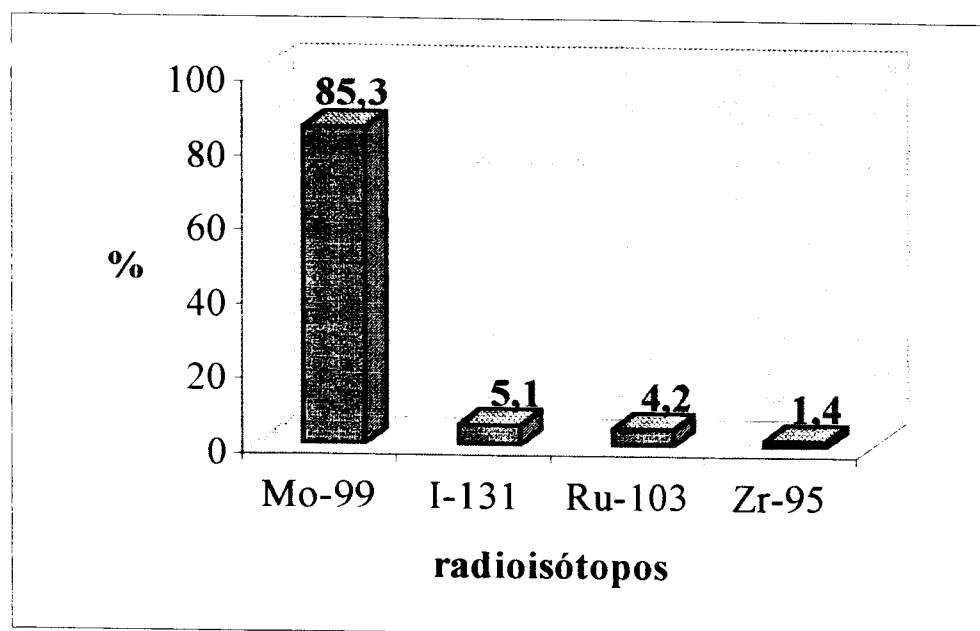


Figura 13. Porcentagem dos contaminantes no eluído final de ^{99}Mo . Experimentos empregando-se massas aleatórias dos contaminantes (estudos preliminares).

4.4. Comportamento do ^{99}Mo juntamente com os contaminantes ^{131}I , ^{95}Zr e ^{103}Ru , na Chelex-100, utilizando-se massas teoricamente originadas na fissão de 1g de ^{235}U .

Comparando-se os resultados da Tabela 4 com aqueles apresentados na Tabela 3, notou-se um decréscimo nos valores de retenção e de recuperação do ^{99}Mo , bem como um aumento nos níveis dos contaminantes ^{103}Ru e ^{95}Zr na solução final de ^{99}Mo . Porém,

ocorreu descontaminação quase completa de ^{131}I , logo no primeiro efluente rejeitado. Observa-se também, desvios-padrão altos, da ordem de 8% dos valores médios.

Tabela 4. Comportamento do ^{99}Mo juntamente com os contaminantes ^{131}I , ^{95}Zr e ^{103}Ru , na Chelex-100, utilizando-se massas teoricamente originadas na fissão de 1g de ^{235}U . Meio aquoso proveniente de destilador de aço inoxidável.

Radioisótopos	% dos radioisótopos nos efluentes (rejeito)	Retenção na Chelex-100 %	% dos radioisótopos no eluido final
Molibdênio-99	(12,6 ± 5,8)	(87,4 ± 5,8)	(82,8 ± 8)
Iodo-131	(97,2 ± 2,7)	(3 ± 2,3)	0
Rutênio-103	(82,5 ± 3,3)	(17,5 ± 3,3)	(11,8 ± 1,5)
Zircônio-95	(88,1 ± 6,8)	(11,9 ± 6,8)	(6,2 ± 1,1)

Esta discrepância nos valores pode ser explicada, considerando-se que nesta fase da parte experimental, passou-se a utilizar água destilada oriunda de um destilador de aço inoxidável, a qual até então, era proveniente de um destilador de quartzo. Como consequência, fez-se necessário uma análise qualitativa desta água, onde verificou-se a presença de contaminantes químicos, tais como Fe, Cu, Mn, Ni, Zr, Zn, Al, Mg entre outros, que provavelmente estão interferindo na complexação do Mo com o tiocianato e na retenção e recuperação do ^{99}Mo da resina Chelex-100⁽⁶³⁾.

Nestes experimentos observou-se um aumento na intensidade da cor do complexo passando de laranja-avermelhado para vermelho. A princípio este fato parecia não ter grande importância uma vez que estava sendo utilizada uma maior concentração de Mo (6,7mg/ml), e portanto, esta poderia estar ocasionando um aumento na intensidade da coloração. Porém analisando-se os resultados de retenção do complexo (Tabela 4) e o uso da concentração maior de Mo, e considerando-se que os interferentes químicos consomem

o complexante, supôs-se, comparando-se com a literatura⁽⁶⁵⁾, a formação paralela de um complexo Mo-SCN neutro, cuja razão molar é 1:5 e de coloração vermelha. Provavelmente por este motivo houve a queda na retenção^(75.76).

Todos estes fatores foram posteriormente estudados e analisados, objetivando-se a otimização do método. Sendo assim esses experimentos foram repetidos, utilizando-se água bidestilada, para garantir a ausência dos interferentes químicos, que influenciam na complexação do Mo com os íons tiocianato e portanto na purificação do molibdênio.

Verificou-se então pela Tabela 5, que ao realizar o processo de purificação do ⁹⁹Mo utilizando-se massas teoricamente originadas na fissão de 1g de ²³⁵U e em meio aquoso praticamente isento de contaminantes químicos, a retenção do complexo ⁹⁹Mo-SCN atingiu $(93,9 \pm 0,5)\%$ e a recuperação do ⁹⁹Mo foi $(91,9 \pm 0,3)\%$, consideradas satisfatórias. Para a impureza iodo obteve-se total descontaminação $(99,5 \pm 0,8)\%$, ficando esta no primeiro recipiente de rejeitos do processo. Já para o rutênio, separou-se $(99,9 \pm 0,2)\%$ no rejeito, permanecendo no eluido final $(0,03 \pm 0,08)\%$. Para a impureza zircônio $(98,6 \pm 1,1)\%$ foi para o efluente (rejeito), ficando junto ao ⁹⁹Mo recuperado apenas $(1,2 \pm 0,2)\%$. Verificou-se neste estudo, uma recuperação melhor do ⁹⁹Mo e teor menor de contaminantes no eluido final, portanto melhor descontaminação do ⁹⁹Mo. Isto deve-se, provavelmente, às massas dos contaminantes aqui utilizadas, as quais são consideravelmente menores que as utilizadas no estudo apresentado na Tabela 3 pág. 90 e também, a eluição ter sido realizada com a solução de NaOH 1M em $T \cong 80^\circ\text{C}$.

Tabela 5. Comportamento do ^{99}Mo e das impurezas ^{131}I , ^{95}Zr e ^{103}Ru , na resina Chelex-100, utilizando-se as massas supostamente formadas na fissão de 1g de ^{235}U . Soluções preparadas com H_2O bidestilada.

Radioisótopos	% do radioisótopo nos efluentes (rejeito)	Retenção na Chelex-100 %	% do radioisótopo no eluido final
Molibdênio-99	(6,1 ± 0,5)	(93,9 ± 0,5)	(91,9 ± 0,3)
Iodo-131	(99,5 ± 0,8)	(0,5 ± 0,8)	0
Rutênio-103	(99,9 ± 0,2)	(0,1 ± 0,2)	(0,03 ± 0,08)
Zircônio-95	(98,6 ± 1,1)	(1,4 ± 1,1)	(1,2 ± 0,2)

Também comprovou-se com estes resultados, que a presença de contaminantes químicos no meio aquoso, conforme ocorreu nos experimentos anteriores (Tabela 4, pág. 92), prejudica consideravelmente a purificação do ^{99}Mo na Chelex-100, podendo até mesmo inviabilizar o processo de produção.

A figura 14 ilustra as porcentagens dos contaminantes que permanecem junto ao ^{99}Mo recuperado, após a purificação usando a resina Chelex-100 e evidencia a excelente descontaminação obtida, quando utilizaram-se as massas calculadas a partir da fissão de 1g de ^{235}U , (item 3.3.4., pág. 73).

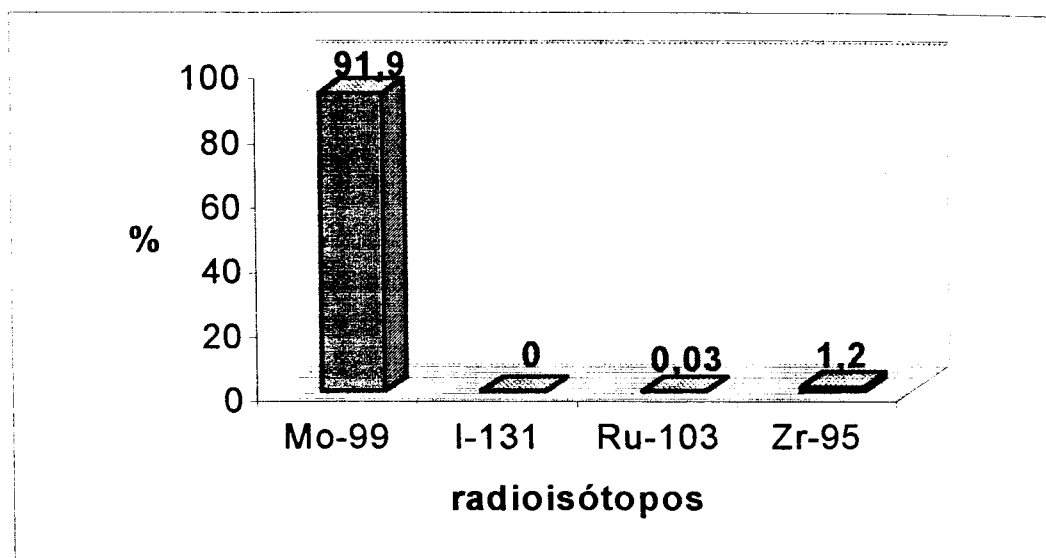


Figura 14. Porcentagem dos contaminantes no eluido final de ^{99}Mo . Experimentos empregando-se massas de contaminantes originadas na fissão de 1g de ^{235}U .

4.5. Correlação entre os valores práticos dos contaminantes/Mo e os limites Teóricos^(8,82,83), em kBq do Contaminante/MBq de ^{99}Mo .

Analisando as tabelas 6 e 7, pode-se constatar que os teores dos contaminantes em relação ao ^{99}Mo recuperado no processo, nos dois estudos, encontram-se dentro dos limites estabelecidos pela literatura^(8,82,83), para posterior utilização deste molibdênio na preparação de geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Tabela 6. Correlação entre os valores práticos dos contaminantes/Mo e os limites teóricos^(8,82,83), em kBq do contaminante/MBq de ^{99}Mo , relativos à Tabela 3.

Contaminante	Valores obtidos (kBq)/ ^{99}Mo (MBq)	Limites Teóricos (kBq)/ ^{99}Mo (MBq)
^{131}I	34×10^{-3}	5×10^{-2}
^{103}Ru	7×10^{-3}	5×10^{-2}
^{95}Zr - ^{95}Nb	1×10^{-3}	6×10^{-3}

Tabela 7. Correlação entre os valores práticos dos contaminantes/Mo e os limites teóricos^(8,82,83), em kBq do contaminante/MBq de ⁹⁹Mo, relativos à Tabela 5.

Contaminante	Valores obtidos (kBq)/ ⁹⁹ Mo(MBq)	Limites Teóricos (kBq)/ ⁹⁹ Mo(MBq)
¹³¹ I	0	5×10^{-2}
¹⁰³ Ru	$0,1 \times 10^{-3}$	5×10^{-2}
⁹⁵ Zr - ⁹⁵ Nb	$2,7 \times 10^{-3}$	6×10^{-3}

4.6. Influência da taxa de dose da radiação gama na estabilidade da resina Chelex-100.

Quando se usou a resina irradiada a 10cm da fonte de ⁶⁰Co, (taxa de dose= 0,734kGy/h), os resultados médios de retenção e de eluição do complexo ⁹⁹Mo-SCN foram respectivamente: 100% e (95,6 ± 1,3)%. Empregando-se a resina que foi irradiada a 60cm da fonte (taxa de dose = 0,073kGy/h), a retenção média do complexo foi (99,1 ± 0,5)% e a eluição média foi (98,8 ± 2)%, enquanto que, para a resina a 30cm (taxa de dose= 0,243kGy/h), os valores de retenção e de eluição diminuíram para (88,6 ± 3,06)% e (87,2 ± 2,8)%, respectivamente.

Analisando-se estes resultados, pode-se verificar que as resinas irradiadas a 10cm e 60cm da fonte não sofreram possíveis efeitos da radiação gama, os quais poderiam ocasionar a degradação das mesmas, alterando conseqüentemente durante seu uso, os resultados de retenção e de eluição do ⁹⁹Mo.

O mesmo não aconteceu com a amostra que foi irradiada à distância de 30cm da fonte. Os resultados aqui obtidos, foram duvidosos, uma vez que a posição na qual a resina foi irradiada era intermediária às outras duas. Coincidentemente, este estudo foi realizado com a água destilada proveniente do destilador de aço inoxidável, logo estes resultados inesperados podem também ser consequentes da presença de interferentes químicos no meio aquoso.

A Figura 15 ilustra os resultados de retenção e de eluição do ^{99}Mo da resina Chelex-100 submetida às taxas de doses: 0,734, 0,243 e 0,073 kGy/h.

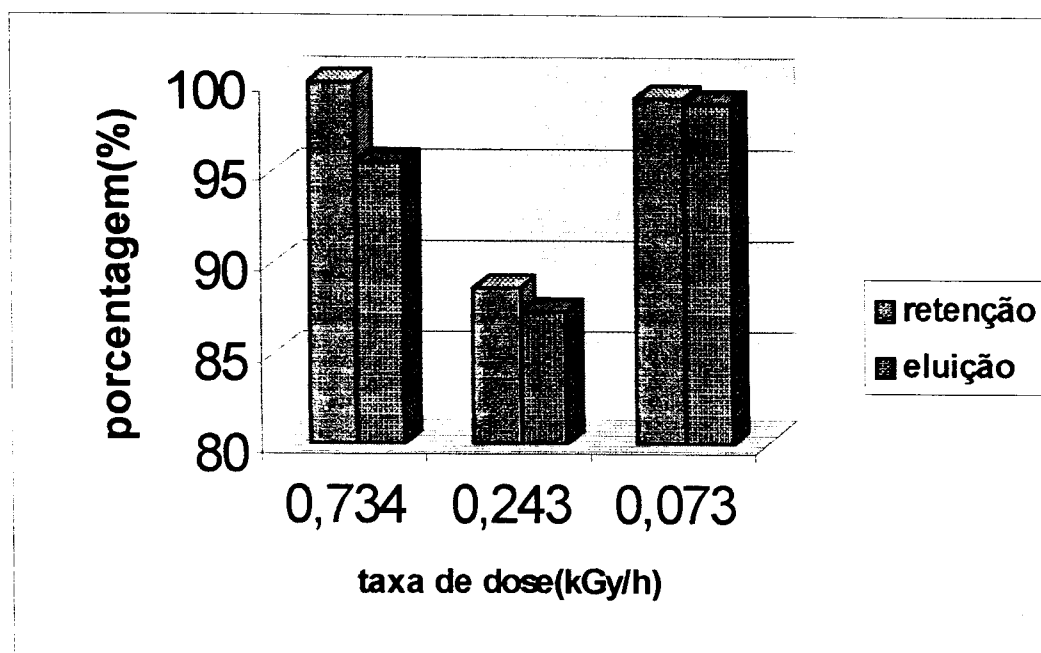


Figura 15. Influência da taxa de dose da radiação gama na estabilidade da resina Chelex-100.

4.7. Influência da dose da radiação gama na capacidade de troca da resina Chelex-100

A radiação gama pode alterar a estrutura da resina^(76,84), não somente pela sua ação direta, como também por meio dos radicais livres gerados na radiólise, uma vez que durante o processo de purificação do ⁹⁹Mo a resina Chelex-100 encontra-se em meio aquoso.

Este estudo foi realizado com o intuito de verificar se ocorria variação na capacidade de troca da resina Chelex-100, quando submetida à radiação gama. Analisou-se o comportamento das resinas por meio dos valores de retenção do ⁹⁹Mo. Estas foram irradiadas com diferentes doses até 200kGy. Entretanto, se existisse rotineiramente uma linha de produção de ⁹⁹Mo, poderíamos usar doses próximas às reais, as quais seriam detectadas no processo. Considera-se assim, um estudo preliminar.

Pode-se observar pela Figura 16, que quando a resina é submetida à doses de radiação gama até 200kGy, esta mantém-se estável, não alterando sua capacidade de reter o complexo Mo-SCN. Estes resultados são concordantes com os obtidos por Sanches e colaboradores⁽⁷⁶⁾.

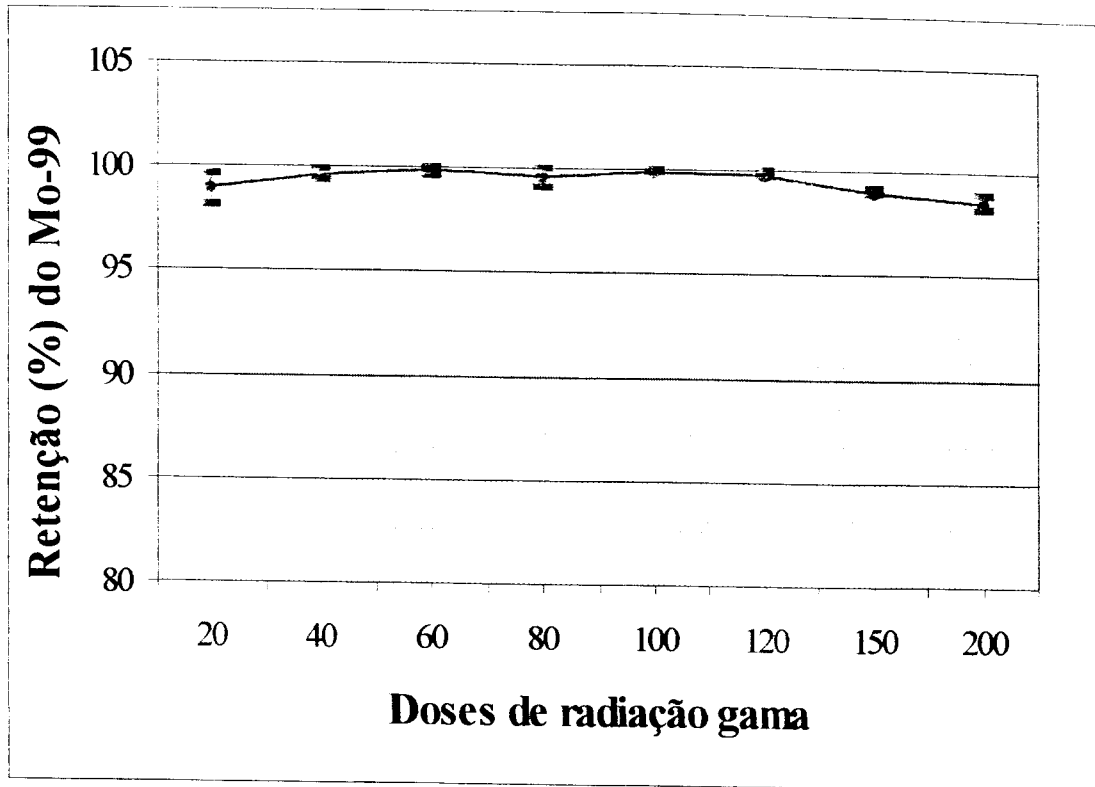


Figura 16. Estabilidade da resina Chelex-100 frente à radiação gama.

5. CONCLUSÕES

Como conclusão dos estudos espectrofotométricos objetivando-se a formação de um complexo estável, obteve-se que o emprego de cloreto estanoso como agente redutor do molibdênio não é tão eficaz, quanto a utilização de iodeto de potássio juntamente com sulfito de sódio. Estabeleceu-se portanto este último, como o agente redutor do molibdênio para a posterior complexação com íons tiocianato.

Sobre os estudos espectrofotométricos preliminares (sol. Mo 50µg/ml) pode-se concluir também que a complexação do Mo com SCN^- , ocorre mais rapidamente (25 minutos após a adição dos reagentes) em meio ácido sulfúrico 6M, produzindo uma espécie estável o suficiente, para a realização da fase posterior do processo de purificação do ^{99}Mo , em resina Chelex-100. Ainda sobre as condições ideais de complexação, concluiu-se que a concentração 6M para o complexante (SCN^-) garante que todo o Mo reduzido seja complexado.

Considerando-se ainda os experimentos espectrofotométricos, nos quais estudou-se a formação do complexo Mo-SCN empregando-se a mesma concentração de Mo usada no processo de purificação (0,3mg Mo/ml), concluiu-se que a fase de purificação deve ser iniciada pelo menos 40 minutos após a adição dos reagentes, para que ocorra a complexação. Isto foi verificado por meio da medida da absorbância máxima da solução nesse intervalo de tempo (Fig. 11, pág. 84).

Com relação ao comportamento do complexo $^{99}\text{Mo-SCN}$ na Chelex-100, os valores de retenção e eluição confirmaram a grande especificidade desta resina no processo de purificação do ^{99}Mo de fissão.

A temperatura da solução eluente (NaOH, 1M) em 80°C, promoveu uma melhor eluição do ^{99}Mo da coluna.

Quando se estudou a purificação do ^{99}Mo em presença dos principais contaminantes oriundos da fissão do ^{235}U (iodo, rutênio, zircônio e telúrio) obteve-se por meio do presente método, boa descontaminação, garantindo a pureza do ^{99}Mo , conforme é visto nas Tabelas 3 e 5 (págs. 90 e 94). Pode-se ainda concluir, que os teores dos contaminantes encontrados na solução final de ^{99}Mo , encontram-se dentro dos limites estabelecidos para seu uso na preparação de geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (Tabelas 6 e 7, págs. 95 e 96).

Devido a inesperados problemas experimentais ocorridos durante os estudos sobre a descontaminação, concluiu-se que a presença de impurezas químicas no meio aquoso, tais como metais, influencia na complexação do Mo com os íons tiocianato e portanto na purificação deste na Chelex-100.

Quanto à estabilidade da resina Chelex-100 frente à radiação gama, concluiu-se que esta não sofre degradação quando submetida à doses até 200 kGy e portanto sua capacidade de reter o complexo $^{99}\text{Mo-SCN}$, não se altera, mesmo em diferentes taxas de dose.

Como conclusão geral do trabalho tem-se que o método proposto, no qual se emprega a resina Chelex-100 para a purificação do ^{99}Mo de fissão, possibilita uma boa descontaminação do ^{99}Mo , pois os teores das impurezas radioativas principais (^{131}I , ^{106}Ru e ^{95}Zr) encontram-se dentro dos limites estabelecidos internacionalmente^(8,82,83), para uso na preparação de geradores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. KENNA, B. T. The search for technetium in nature. *J. Chem. Educ.*, v.39, p. 436-442, 1962.
2. SUBRAMANIAN, G.; ME AFEE, J. G. Radioisotope Generators. In: TUBIS, M.; WOLF, W.; eds. *Radiopharmacy* New York, Y. K., p. 255-277, 1976.
3. JEFFRIES, J. F. Nonisotopic labelling. In: COLOMBETTI, L. G.; ed. *Principles of Radiopharmacology* Boca Raton, Fl., CRC, v.1, p.27-43, 1979.
4. BOYD, R.E. Molybdenum-99: Technetium-99m Generator. *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
5. ECKELMAN, W. C. Radiolabeling with technetium-99m to study high-capacity and low-capacity biochemical systems. *Eur. J. of Nucl. Med.*, v.22, n.3, p.249-263, 1995.
6. JONES, A. G. Technetium in Nuclear Medicine *Radiochim. Acta*, v.70/71, p.289-297, 1995.
7. LEGRAND, J.; PEROLAT, J. P.; LAGOUTINE, F.; LE GALLIC, Y. *Table de radionucléides Saclay*, Commissariat a L'Energie Atomique, 1975.
8. MESTNIK, S. A. C.; SILVA, C. P. G. Separation of ^{99}Mo from ^{132}Te using thiourea as complexing agent. Application to the separation of ^{99}Mo from fission products. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem., Articles*, v.172, n.1, p.87-95, 1993.

9. LEBOWITZ, E.; RICHARDS, P. Radionuclide Generator Systems. *Semin. Nucl. Med.*, v.4, n.3, p. 257-268, 1974.
10. STANG J., L. G.; TUCKER, W. D.; BANKS J., H. O.; DOERING, R. F.; MILLS, T. H. Production of iodine-132. *Nucleonics*, v.12, p.12-24, 1954 apud JONES, A. G. Technetium in Nuclear Medicine *Radiochim. Acta*, v.70/71, p.289-297, 1995.
11. RICHARDS, P.; TUCKER, W. D.; SRIVASTAVA, S. C. Technetium-99m. An historical perspective. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v.33, p. 793-794, 1982.
12. ATKINS, H. L.; CARDINALE, K. G.; ECKELMAN, W. C.; HAUSER, W.; KLOPPER, J. F.; RICHARDS, P. Evaluation of ^{99m}Tc -DTPA prepared by three different methods. *Radiology*, v.98, p.674-677, 1971 apud JONES, A. G. Technetium in Nuclear Medicine *Radiochim. Acta*, v.70/71, p.289-297, 1995.
13. LAMBRECHT, R. M. Radionuclide generators. *Radiochim. Acta*, v.31, p. 9-20, 1983.
14. TUCKER, D.; GREENE, M. W.; WEISS, A. J.; MURRENHOF, A. Methods of preparation of some carrier-free radioisotopes involving sorption on alumina. *BNL-3746*, 1958 apud BOYD, R. E. Molybdenum-99: Technetium-99m Generator. *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
15. GERLIT, J. B. Some chemical properties of technetium. *Proceedings International Conference on the Peaceful Uses of Atomic Energy*, v.7, p.145, 1956 apud LEBOWITZ, E.; RICHARDS, P. Radionuclide Generator Systems *Semin. Nucl. Med.*, v.4, n.3, p. 257-268, 1974.
16. HARPER, P. V.; LATHROP, K. A.; JIMINEZ, F. Technetium-99m as a scanning agent. *Radiology*, v.85, p.101, 1965 apud LEBOWITZ, E.; RICHARDS, P. Radionuclide Generator Systems *Semin. Nucl. Med.*, v.4, n.3, p. 257-268, 1974.

17. SAMEH, A. ALI; ACHE, H. J. Production Techniques of Fission Molybdenum-99. *Radiochim. Acta*, v.41, p.65-72, 1987.
18. TUCKER, W. D.; GREENE, M. W.; MURRENHOF, A. Production of carrier-free tellurium-132, iodine-132, molybdenum-99 and technetium-99m from neutron-irradiated uranium by fractional sorption on aluminum oxide. *Atompraxis*, v.8, p.163, 1962 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ⁹⁹Mo do ¹³²Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ⁹⁹Mo dos produtos de fissão*. São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
19. STANG J., L. G. Production of molybdenum-99. *Manual of isotope production process in use at Brookhaven National Laboratory*. Upton, N.Y., p.40-43, 1964. (BNL-864(t-347)).
20. RICHARDS, P. The technetium-99m generator In: *Radioactive Pharmaceuticals* Proceedings of a Symposium held at the Oak Ridge Institute of Nuclear Studies, 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.
21. NATSUME, H.; UMEZAWA, H.; SUZUKI, T.; ICHIKAWA, F.; SATO, T. Systematic radiochemical analysis of fission products. *J. Radioanal. Chem.*, v.7, p.189-202, 1971 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ⁹⁹Mo do ¹³²Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ⁹⁹Mo dos produtos de fissão*. São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
22. EL-GARHY, M.; SHEKATA, M.; EL-BAYOUMI, S. Selective separation of ⁹⁹Mo from fission products in chloride media on activated alumina. *J. Radioanal. Chem.*, v.10, p. 35-40, 1972 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ⁹⁹Mo do ¹³²Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ⁹⁹Mo dos produtos de fissão*. São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

23. EL-BAYOUMI, S.; HLADIK, O.; MUNZE, R. Absorption behaviour of ^{99}Mo and U on alumina in nitric acid. *Isotopenpraxis*, v.9, n.4, p.131-132, 1973 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
24. KUBOTA, M.; AMANO, H. Sequential cation-exchange separation of ^{99}Mo and ^{132}Te from neutron irradiated U_3O_8 . *J. Nucl. Sci. Technol.*, v.14, n.5, p.376-380, 1977 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
25. LEVIN, V. I.; KOZYREVA-ALEXANDROVA, L. S.; SOKOLOVA, T. N.; TITKOVA, T. D.; VOLKOVA, N. M.; ZALESSKY, V. G.; MURAVIEVA, L. P. The production of carrier-free ^{99}Mo . *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v.28, n.6, p.601-602, 1977 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
26. 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.
27. BURCK, J.; SAMEH, A. ALI.; ACHE, H. J. Thermal desorption of molybdenum (VI)- oxide from loaded metal oxide ion exchangers. *Radiochim. Acta*, v.46, n.3, p.151-158, 1989.

28. VAIDYA, N. D.; UNNI, P. R.; MATHAKAR, A. R.; SUBRAMANIAN, M. Studies on the decontamination of fission produced ^{99}Mo from ^{131}I using Chelex-100 chelating ion exchange resin. *International Symposium on radiochemistry and radiation chemistry*. Bombay (India), Feb. 4-7, 1991 apud *INIS Compact Disc*, AN:23-021269, 1990-1992.
29. EL-ABSY, M. A. Separation of fission ^{99}Mo on charcoal columns impregnated with tin(IV) chloride for use in preparation of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generators. *Radiochim. Acta*, v.55, n.1, p.23-27, 1991.
30. EL-ABSY, M. A.; ALY, H. F. Separation studies of molybdate and tellurate ions on charcoal impregnated with tin(IV) chloride. *Radiochim. Acta*, v. 57, p.213-217, 1992.
31. MUNZE, R.; HLADIK, O.; BERNHARD, G.; BOESSERT, W. Large scale fission product separation for nuclear medicine. In: Marten, H.; Seeliger, D. *Proceedings of the XVIII international symposium on nuclear physics. Physics and chemistry of fission*. Nova Science, p.337-340, 1992 apud *INIS Compact Disc*, AN: 24-019647, 1993-1996.
32. BERNHARD, G. Separation of radionuclides from a fission product solution by ion exchange on alumina. *J. of Radioanal. and Nucl. Chem., Articles*, v.177, n.2, p.321-325, 1994.
33. HUTTER, J. C.; SRINIVASAN, B.; VICEK, M.; VADERGRIFT, G. F. Production of Mo-99 using low-enriched uranium silicide. *International meeting on reduced enrichment for research and test reactors*. Williamsburg, V.A. (U.S.A.), Sep. 18-22, 1994 apud *INIS Compact Disc*, AN: 26-019614, 1993-1996.
34. DASH, A.; DEODHAR, A. S.; JADHAV, A. V. Separation of trace impurities of ^{131}I and ^{132}Te - ^{132}I from ^{99}Mo . *NUCAR 97: Nuclear and Radiochemistry Symposium*. Calcutta (India), Jan. 21-24, 1997 apud *INIS Compact Disc*, AN: 28-054548, 1997-1998.

35. OTTINGER, C. L. Short-lived fission products program In: CONF 700646, *Radioisotope production technology development meeting*, ORNL, p.34-43, 1970 apud BOYD, R. E. Molybdenum-99: Technetium-99m generators. *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
36. LEWIS, R. E. Production of high specific activity molybdenum-99 for preparation of technetium-99m generators. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v.22, p.603-605, 1971 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
37. EJAZ, M. Separation of molybdenum (VI) from uranium (VI) and fission products. *Radiochim. Acta.*, v.22, p.51-52, 1975 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
38. SIVARAMAKRISHNAN, C. K.; JADHAV, A. V.; RAGHURAMAN, K.; RAMAN, S.; NAIR, P. S.; RAMANISH, M. V. *BARC-847*, 1976 apud SAMEH, A. ALI.; HANS, J. ACHE Production techniques of fission molybdenum-99. *Radiochim. Acta*, v.41, p.65-72, 1987.
39. KAWAKAMI, Y. Large scale production of ^{99}Mo . *Isotope News*, p.6-7, 1977 apud BOYD, R. E. Molybdenum-99: Technetium-99m generator. *Radiochim. Acta*, v.30, p.123-145, 1982.
40. HEYNE, W. Spaltnmolybdanabtrennung durch extraktion mit acetylaceton. *Isotopenpraxis*, v.10, p.343, 1977 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.

41. HERMANN, A.; SUHR, B.; LIEBSCHER, B. Extraction chromatographic separation of uranium and fission products in the system di-(2-ethylhexyl) phosphoric acid - hydrochloric acid. I. Principles of the separation scheme and general considerations concerning extraction chromatographic separations. *J. of Radioanal. Chem.*, v.51, n.2, p.253-266, 1979.
42. VANCO, D.; FOJTIK, M.; SZLAUROVA, M.; GALAN, P. Rapid separations of corrosion and fission products. I. Selective liquid-liquid extractions with metal diethyldithiocarbamates. *J. of Radioanal. Chem.*, v.51, n.2, p.191-196, 1979.
43. AHMAD, S.; MANNAN, A.; AHMAD, I.; QURESHI, I. H. Radioanalytical separation of ^{99}Mo , $^{99\text{m}}\text{Tc}$ and ^{131}I from irradiated uranium. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v.33, p.469-472, 1982.
44. LEE, T. W.; CHENG, W. L.; TING, G. Solvent extraction study on the separation of Mo-99 and U in sulfuric acid solution by tri-n-octylamine in kerosene. *Solvent Extr. Ion Exch.*, v.2, n.3, p.435-450, 1984 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
45. EJAZ, M.; MAMMOON, A. M. Studies on the recovery of ^{99}Mo from uranium fission products. *Trans. Am. Nucl. Soc.*, v.54, p.97-98, 1987 apud *INIS Compact Disc*, AN:19-052137, 1987-1989.
46. EJAZ, M.; MAMMOON, A. M.; QURESHI, M. A. Equilibrium distribution behaviour of molybdeyl thiocyanates between 5-(4-Pyridyl) nonane in benzene and aqueous phases. *Appl. Radiat. Isot.*, v.39, n.1, p.71-76, 1988.
47. CHENG, W. L.; LEE, C. S.; CHEN, C. C.; TING, G. Process study on the separation of ^{99}Mo from irradiated natural uranium dioxide. *Radiochim. Acta*, v.47, p.69-76, 1989.

48. NAIR, A. G. C.; DAS, S. K.; DESHMUKH, S. M.; PRAKASH, S. Carrier-free separation of ^{99}Mo from ^{233}U fission products. *Radiochim. Acta*, v.57, p.29-31, 1992.
49. BAJO, S.; TOBLER, L.; WYTTENBACH, A. General method for the liquid-liquid extraction of molybdenum and its application to neutron activation analysis. *Fresenius' J. of Anal. Chem.*, v.347, n.8-9, p.344-350, 1993 apud *INIS Compact Disc*, AN: 25-016995, 1993-1996.
50. BOURGES, J.; MADIC, C.; KOEHLI, G.; NGUYEN, T. H.; BALTES, D.; LANDESMAN, C. On the french project developed in the 1980s for the production of ^{99}Mo from the fission of ^{235}U . *Nuclear Technology*, v.113, p.204-220, 1996.
51. MOTOJIMA, K.; TANASE, M.; SUZUKI, K. Preliminary study on sublimation separation of ^{99}Mo from neutron-irradiated UO_2 . *Int. J. Appl. Isot.*, v.27, p.495-498, 1976 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
52. TANASE, M.; ISSHIKI, M.; SHINOOKA, K. Dissolution and solidification of aluminum capsule in production of Mo-99 by sublimation from neutron irradiated UO_2 . *J. Nucl. Sci. Technol.*, v.17, n.1, p.83-85, 1980 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
53. ROSENBAUM, H. S.; PACKARD, D. R.; LEVIN, H. A. Process for separating and recovering fission molybdenum. *FR patent document 2381110/A*, 1978 apud *INIS Compact Disc*, AN: 11-499167, 1980-1983.
54. TANASE, M.; MOTOJIMA, K. Purification of ^{99}Mo sublimated from neutron-irradiated UO_2 . *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v.32, p.353-354, 1981.

55. TANASE, M.; KASE, T.; SHIKATA, E. Separation of molybdenum-99 from neutron-irradiated uranium-235 with sulfur as collector. *J. Nucl. Sci. Technol.*, v.13, n.10, p.591-595, 1976 apud MESTNIK, S. A. C. *Separação de ^{99}Mo do ^{132}Te usando tiouréia como agente complexante. Aplicação à separação do ^{99}Mo dos produtos de fissão.* São Paulo, 1987. Tese (doutoramento) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
56. POMARES, R. J.; RUIZ, C. P.; SIMPSON, D. H. Method for enhanced control of radioiodine in the production of fission product Mo-99. *US patent document 4,284,472/A*, 1981 apud *INIS Compact Disc*, AN: 13-669188, 1980-1983.
57. BLAGOJEVIC, N.; BOYD, R. E.; HETHERINGTON, E. L. The extraction of fission product molybdenum-99 by dithiol precipitation. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, v. 36, n.1, p.85-86, 1985.
58. DAS, S. K.; NAIR, A. G. C.; DESHMUKH, S. M.; SATYA-PRAKASH Carrier free separation of ^{99}Mo from fission products. *International Symposium on radiochemistry and radiation chemistry.* Bombay (India), Feb. 4-7, 1991 apud *INIS Compact Disc*, AN: 23-021268, 1990-1992.
59. WU, D.; LANDSBERGER, S.; BUCHHOLZ, B. Processing of LEU targets for ^{99}Mo production - testing and modification of the Cintichem process. *International meeting on reduced enrichment for research and test reactors.* Paris (France), Sep. 18-21, 1995 apud *INIS Compact Disc*, AN: 27-030753, 1993-1996.
60. BAILAR J., J. C.; EMELÉUS, H. J.; SIR RONALD NYHOLM; TROTMAN-DICKENSON, A F. eds. *Comprehensive Inorganic Chemistry* Pergamon, v.3, p.700-742, 1973.
61. ELWELL, W.T.; WOOD, D. F. *Analytical Chemistry of Molybdenum and Tungsten.* Pergamon, p.1-38, 1971.

62. BRAUN, C. D. *Z. Analyt. Chem.*, v.2, p.36, 1863 apud BUSEV, A I. *Analytical Chemistry of Molybdenum*. S. Monson, Jerusalem, p.15-164, 1964.
63. BUSEV, A I. *Analytical Chemistry of Molybdenum*. S. Monson, Jerusalem, p.15-164, 1964.
64. BASAK, A C.; GHOSH, K. C.; PAUL, R.A; BHATTACHARJEE, S.; PANDEY, L. P. A review on thiocyanate methods for the estimation of molybdenum by molecular absorption spectroscopy. *Talanta*, v.42, p.497-506, 1995.
65. SANDELL, N. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3. ed., Interscience, p.640-664, 1959.
66. CROUTHAMEL, C. E.; JOHNSON, C. E. Thiocyanate spectrophotometric determination of molybdenum and tungsten. *Anal. Chem.*, v.26, p.1284-1291, 1954.
67. HOPE, R. P. Colorimetric determination of molybdenum in scheelite ores and concentrates. *Anal. Chem.*, v.29, n.7, p.1053-1055, 1957.
68. FEIGL, F. *Qualitative Analyse mit hilfe von tupfelreaktioneu* S-260-Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, m.b.h., 1931 apud BUSEV, A I. *Analytical Chemistry of Molybdenum*. S. Monson, Jerusalem, p.15, 1964.
69. HOPKINS, B. S. *Chemistry of rare elements* Heath and Co., N. Y., p.260, 1923 apud BUSEV, A I. *Analytical Chemistry of Molybdenum*. S. Monson, Jerusalem, p.15, 1964.
70. BABKO, A. K. *J. Gen. Chem. (USSR)*, v.17, p.642, 1947 apud SANDELL, N. B. *Colorimetric determination of traces of metals*. 3. ed., Interscience, p.640-664, 1959.

71. COLLINS, C. H.; BRAGA, G. L.; BONATO, P. S. *Introdução a métodos cromatográficos*. 6. ed., UNICAMP, p.73-93, 1995.
72. ABRÃO, A. *Operações de troca iônica*. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. (Apostila da disciplina QFL-754, do curso de Pós graduação do Instituto de Química da USP).
73. JEFFERY, G. H.; BASSET, J.; MENDHAM, J.; DENNEY, R. C. *Vogel Análise Química Quantitativa*. 5. ed., Guanabara Koogan. p.161-169, 1992.
74. SCHMUCKLER, G. Chelating Resin - their analytical properties and applications. *Talanta*, v. 12, p. 281-290, 1965.
75. BIO RAD Laboratories, *Separating Metals using Chelex-100 Chelating Resin*. Product Information, n° 2020. March, 1976.
76. SÁNCHEZ, V.; MILLÁN, S.; FUCUGAUCHI, L. A. Purificación de Mo-99 por intercambio iónico III. *XXI Congreso de Química Pura y Aplicada*, Oaxaca, Oax, Sep. 1986.
77. MARQUÉS, R. O. ; CRISTINI, P. R. ; MARZIALE, D. P. ; FURNARI, E. S. ; FERNANDEZ, H. O. Instalation para produccion de ⁹⁹Mo partiendo de produtos de fision. *XV Reunión Cientif. A.A.T.N.*; S.C. Bariloche, Argentina, Nov. 1987.
- 78- *Código de Computador Origen 2 versão 2.1* (8-1-91); Oak Ridge National Laboratory.
79. HODGMAN, C, D. ; *Handbook of Chemistry and Physics* 38. ed., Chemical Rubber, Cleveland, Ohio, 1956.
80. FERNANDES, L. ; MORAES, V.; Aplicação da Técnica de Troca Iônica no Processo de Purificação do ⁹⁹Mo *Anais IV CGEN*, 1994.

81. VOGEL, A. I. *Química Analítica Qualitativa*; Mestre Jou, São Paulo, 5. ed., p. 569 - 573, 1981.
82. *Atomic Energy of Canada Limited*, Radiochemical Company, Isotopic Division, 413 March Road, P.O.Box 13500, Kanata, Ontario, Canada K2K 1X8, 1996.
83. *Atomic Energy Corporation of South Africa Limited*, P.O.Box 582, Pretoria 0001, South Africa, 1996.
84. Pillay, K. K. S. A review of the radiation stability of ion exchange materials *J. of Radioanal. and Nucl. Chem., Articles*, v.102, n.1, p.247-268, 1986.