

# PURIFICAÇÃO DE Mo-99, OBTIDO A PARTIR DA FISSÃO DO U-235, UTILIZANDO-SE A RESINA CHELLEX-100. PARTE I: INFLUÊNCIA DO AGENTE REDUTOR E DA CONCENTRAÇÃO DE ÁCIDO NA CINÉTICA DE FORMAÇÃO E NA ESTABILIDADE DO COMPLEXO Mo-SCN.

Tatiana Lavinias; Sonia A. C. Mestnik.

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN-SP  
Caixa Postal 11049  
05422-970, São Paulo/SP, Brasil.

## RESUMO

Anteriormente à purificação do Mo-99 de fissão empregando-se a resina quelante Chellex-100, estudou-se a cinética de formação e a estabilidade do complexo Mo-SCN utilizando-se dois diferentes agentes redutores: cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>) e sulfito de sódio na presença de iodeto de potássio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + KI). Estudou-se também, a influência da concentração dos ácidos clorídrico e sulfúrico na estabilidade do complexo; o qual é responsável pela retenção do Mo-99 em resina Chellex-100, pois apresenta nesta, alto coeficiente de distribuição (10<sup>4</sup>) em relação aos contaminantes (outros produtos de fissão).

## INTRODUÇÃO

O Tc-99m é um dos radioisótopos de grande interesse em medicina nuclear devido as suas propriedades nucleares: meia-vida curta (6,02 horas), emissão de raios gama de baixa energia (140 keV) e nenhuma emissão beta, proporcionando baixas doses de exposição ao paciente e permitindo eventuais repetições de exames em intervalos de tempo menores<sup>(1,2)</sup>. É facilmente colimado pelos aparelhos cintilográficos de uso em medicina nuclear, resultando na obtenção de excelentes imagens. O Tc-99m é empregado na forma química de pertecnetato ou acoplado a compostos orgânicos possibilitando a realização dos mais variados diagnósticos<sup>(1)</sup>. O Tc-99m é formado a partir do Mo-99, decaindo por transição isomérica ao Tc-99. É utilizado amplamente em medicina nuclear sendo obtido a partir de geradores Mo-99/Tc-99m.

Os sistemas geradores de radioisótopos são compostos por dois radionuclídeos, onde o de meia-vida longa (chamado pai) gera por decaimento o outro de meia-vida curta (chamado filho). Os dois encontram-se em equilíbrio transiente, permitindo que o Tc-99m decaia com a meia-vida do pai, Mo-99, tornando possível portanto, a utilização do Tc-99m em locais distantes do centro de produção<sup>(3,4,5,6)</sup>.

O Mo-99 pode ser obtido a partir da irradiação de Mo-98 com neutrons térmicos, por meio de um processo simples, porém gerando rendimentos de Mo-99 muito baixos. Pode ainda ser obtido via fissão do U-235,

com rendimentos de fissão ao redor de 6,1% e com atividades específicas altas, cerca de 1000 vezes maior do que pela reação Mo-98 (n,γ) Mo-99. Este processo apresenta-se preferencial para a produção de geradores Mo-99/Tc-99m<sup>(5,6,7,8)</sup>.

No presente trabalho, a purificação do Mo-99 consiste na formação dos complexos [Mo(SCN)<sub>6</sub>]<sup>2-</sup> e [Mo(SCN)<sub>6</sub>]<sup>3-</sup>, suas retenções em resina quelante Chellex-100 e posterior eluição com solução de hidróxido de sódio. Esses complexos possuem coeficiente de distribuição altos (K<sub>d</sub>=10<sup>4</sup>) nesta resina, em relação aos contaminantes (outros produtos de fissão), o que significa que se consegue um fator de descontaminação grande, sem dificuldades<sup>(8)</sup>.

## PARTE EXPERIMENTAL

**Reagentes.** Solução Padrão de Mo 50μg de Mo/ml de solução aquosa; Solução de tiocianato (SCN<sup>-</sup>) 20% e 6M; Solução Saturada de cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>) em HCl 2M; Ácido Clorídrico 2M, 4M e 6M; Soluções de sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) 1% e 0,1g de Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>/ml; Solução de iodeto de potássio (KI) 8%; Ácido Sulfúrico 2M, 4M e 6M; Solução de hidróxido de sódio (NaOH) 1M; Solução de hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH) 1M; Solução de sulfato de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) 2M. Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico, Merck.

A resina Chellex-100 utilizada tem como procedência a Bio-Rad.

**Equipamento.** Espectros de absorção: Foram feitos na região do visível utilizando-se um espectrofotômetro UV-VIS Intralab, modelo DMS-80, lâmpada de tungstênio, cela de quartzo, caminho óptico 1cm.

## PROCEDIMENTO

**Experimentos empregando-se cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>) como agente redutor.** Adicionaram-se 10ml de solução padrão de Mo (50µg/ml), 5ml de solução saturada de cloreto estano em HCl 2M (agente redutor) e 5ml de solução de tiocianato 20% (complexante) em um becker tipo pirex. Em seguida fizeram-se as medidas de absorbância fixando-se  $\lambda$  (comprimento de onda) em 460nm e variando-se o intervalo de tempo. Pode-se assim, não só observar a cinética de formação do complexo como também sua estabilidade.

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

**Tabela 1.** Ordem de adição dos reagentes

Solução 1	Solução 2
Sol. Mo(50µg/ml)	Sol. Mo(50µg/ml)
agente redutor SnCl <sub>2</sub>	complexante SCN <sup>-</sup>
complexante SCN <sup>-</sup>	agente redutor SnCl <sub>2</sub>

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

As curvas de absorbância em função do tempo para as solução 1 e 2 são mostradas, respectivamente, nas figuras 1 e 2.

**Estudos utilizando-se como agente redutor sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) + iodeto de potássio (KI).** Adicionaram-se 10ml da solução padrão de Mo(50µg/ml), 10ml de ácido clorídrico 2M, 5ml de solução de tiocianato 20% (complexante), 5ml de solução de iodeto de potássio 8% e 5ml de solução de sulfito de sódio 1% (agente redutor) em um becker tipo pirex e em seguida fizeram-se as medidas da absorbância, conforme citado no item anterior.

Realizaram-se também os testes variando-se a ordem de adição dos reagentes, como mostra a tabela a seguir:

**Tabela 2.** Ordem de adição dos reagentes

SOLUÇÃO 1	SOLUÇÃO 2	SOLUÇÃO 3
Sol.Mo (50µg/ml)	Sol.Mo (50µg/ml)	Sol.Mo (50µg/ml)
HCl 2M	HCl 2M	HCl 2M
SCN <sup>-</sup> 20%	KI 8%	SCN <sup>-</sup> 20%
KI 8%	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%	SCN <sup>-</sup> 20%	ausência de KI

Nestes testes usou-se como referência uma solução padrão contendo: ácido clorídrico 2M, solução de tiocianato 20%, solução de iodeto de sódio 8%, solução de sulfito de sódio 1% e água destilada.

As curvas de absorbância em função do tempo, para as soluções 1 e 2, são mostradas respectivamente nas figuras 3 e 4. Para a solução 3, o espectro foi obtido na região de 400-500nm, conforme é apresentado na figura 5.

**Influência da concentração da solução de HCl na formação do complexo.** Adicionaram-se 10ml de solução padrão de Mo(50µg/ml), 10ml de ácido clorídrico, 5ml de solução de tiocianato 20%, 5ml de solução de iodeto de potássio 8% e 5ml de solução de sulfito de sódio 1%, em um becker pirex, 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 a tabela abaixo:

**Tabela 3.** Diferentes concentrações de ácido clorídrico

SOLUÇÃO 1	SOLUÇÃO 2	SOLUÇÃO 3
Sol. Mo(50µg/ml)	Sol. MO(50µg/ml)	Sol. Mo(50µg/ml)
HCl 2M	HCl 4M	HCl 6M
SCN <sup>-</sup> 20%	SCN <sup>-</sup> 20%	SCN <sup>-</sup> 20%
KI 8%	KI 8%	KI 8%
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 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(50µg/ml), a qual foi substituída por água destilada.

As curvas de absorbância em função do tempo, das soluções 1, 2 e 3, são mostradas respectivamente nas figuras 6, 7 e 8.

**Estudos empregando-se ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em lugar de ácido clorídrico (HCl).** Seguindo o mesmo procedimento dos estudos, nos quais se usou ácido clorídrico, fizeram-se aqui os testes com ácido sulfúrico, variando-se sua concentração, assim:

**Tabela 4.** Diferentes concentrações de ácido sulfúrico

SOLUÇÃO 1	SOLUÇÃO 2	SOLUÇÃO 3
Sol. Mo(50µg/ml)	Sol. Mo(50µG/ml)	Sol. Mo(50µg/ml)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 4M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M
SCN <sup>-</sup> 20%	SCN <sup>-</sup> 20%	SCN <sup>-</sup> 20%
KI 8%	KI 8%	KI 8%
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> 1%

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

As curvas de absorbância em função do tempo, para as soluções 1, 2 e 3, são apresentadas, respectivamente, nas figuras 9,10 e 11.

**Variação da concentração de complexante(SCN).** 10ml de solução padrão de Mo(50µg/ml), 10ml de ácido sulfúrico 6M, 5ml de solução de tiocianato(SCN), 5ml de solução de iodeto de potássio 8% e 5ml de solução de sulfito de sódio 0,1g/ml, foram misturados em um becker e em seguida foram obtidas as medidas de absorbância em 460nm em função do tempo. Analisou-se a formação do complexo e sua estabilidade. Seguindo este procedimento realizaram-se os testes variando-se a concentração de complexante (solução de tiocianato SCN), obedecendo-se a tabela seguinte:

**Tabela 5.** Diferentes concentrações de complexante

SOLUÇÃO 1	SOLUÇÃO 2
Sol. Mo(50µg/ml)	Sol. Mo(50µg/ml)
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 6M
SCN <sup>-</sup> 20%	SCN <sup>-</sup> 6M
KI 8%	KI 8%
Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.1g/ml)	Na <sub>2</sub> SO <sub>3</sub> (0.1g/ml)

Neste estudo preparou-se a solução referência (branco) com todos os reagentes envolvidos na complexação, exceto a solução padrão de Mo (50µg/ml), que foi substituída por água destilada.

As curvas de absorbância em função do tempo para as soluções 1 e 2, são vistas respectivamente nas figuras 12 e 13.

## RESULTADOS

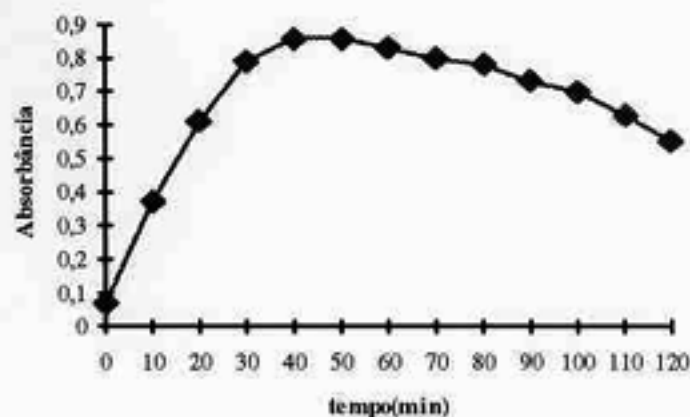


Figura 01: Influência da ordem de adição dos reagentes na formação do complexo (Mo, SnCl<sub>2</sub>, SCN<sup>-</sup>).

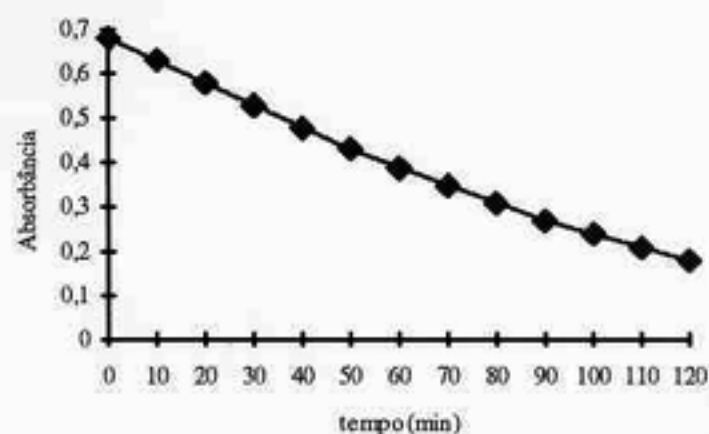


Figura 02: Influência da ordem de adição dos reagentes na formação do complexo (Mo, SCN<sup>-</sup>, SnCl<sub>2</sub>).

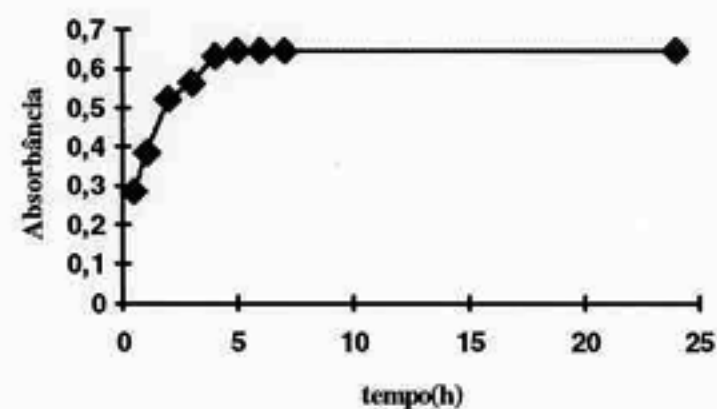


Figura03: Cinética de formação e estabilidade do complexo utilizando-se Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + KI como agente redutor.

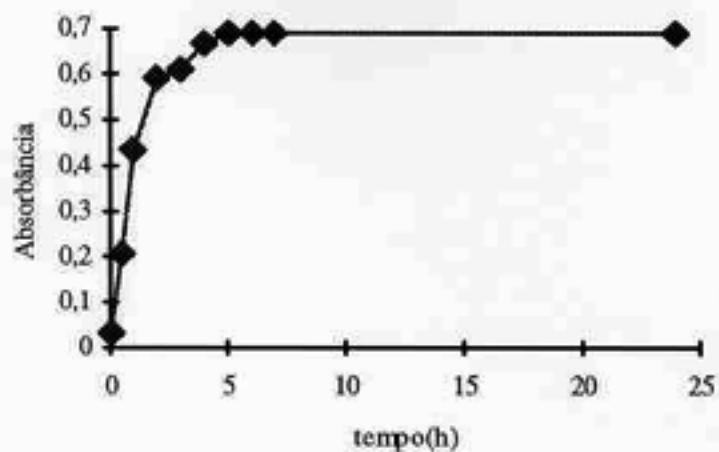


Figura 04: Influência da ordem de adição dos reagentes na formação do complexo (Mo, HCl, KI, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, SCN<sup>-</sup>).

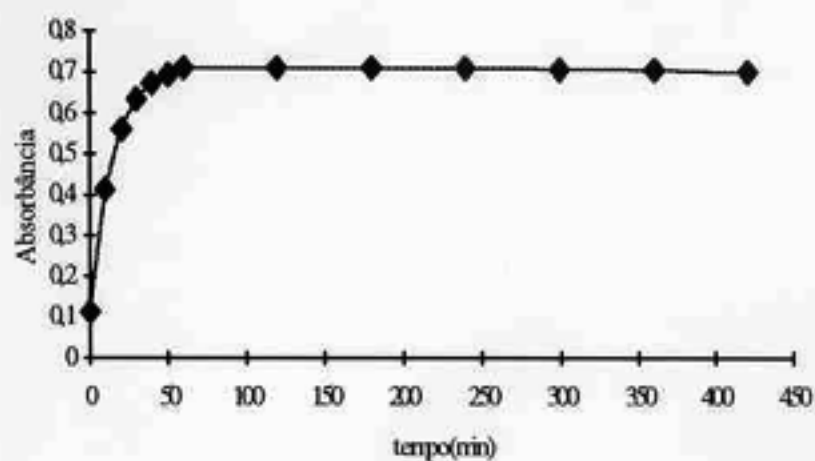


Figura 07: Solução 4M HCl.

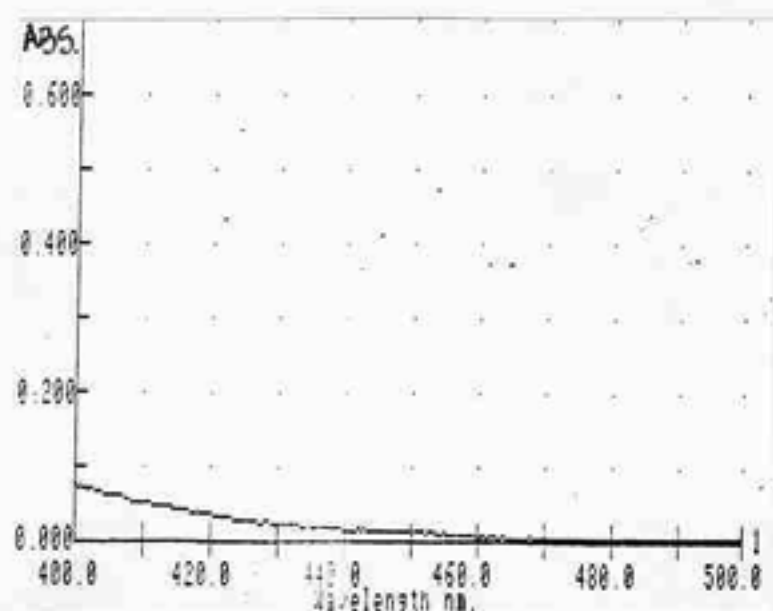


Figura 05: Espectro da solução (Mo, Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>, SCN<sup>-</sup> em meio HCl) na região de 400 a 500nm.

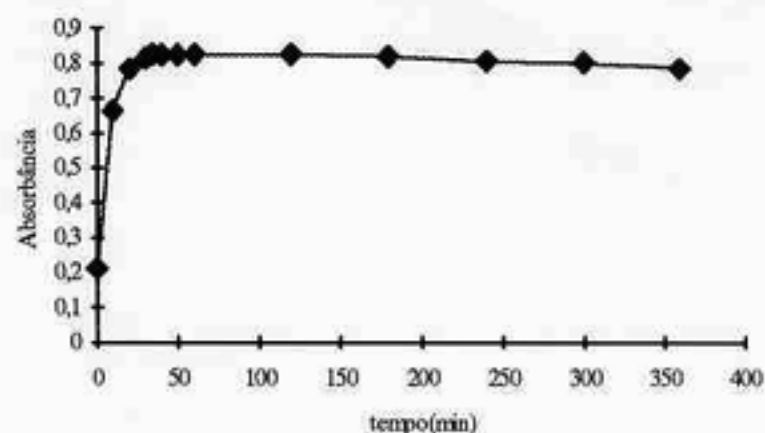


Figura 08: Solução 6M HCl.

Influência da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na cinética de formação do complexo.

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

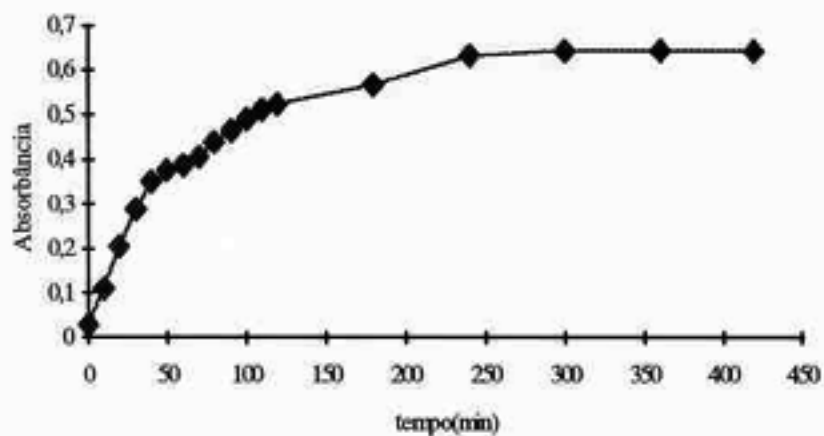


Figura 06: Solução 2M HCl.

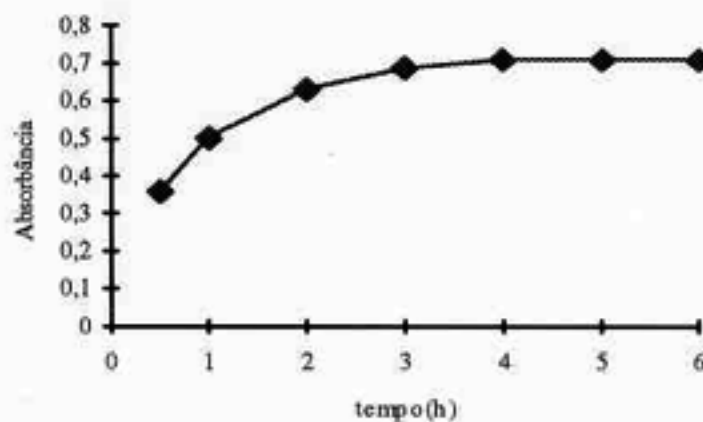


Figura 09: Solução 2M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

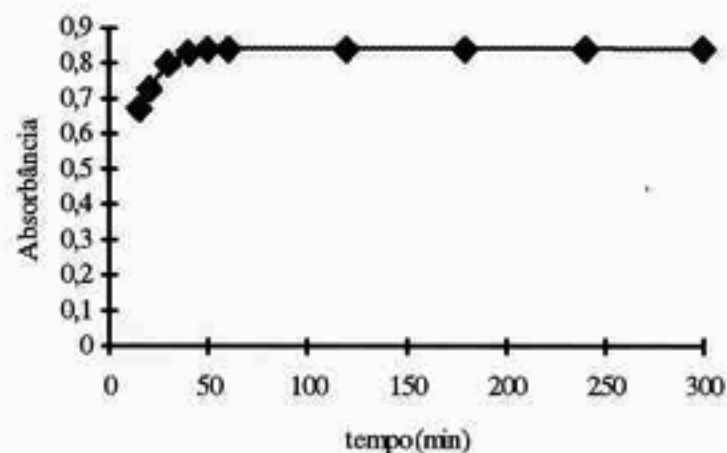


Figura 10: Solução 4M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

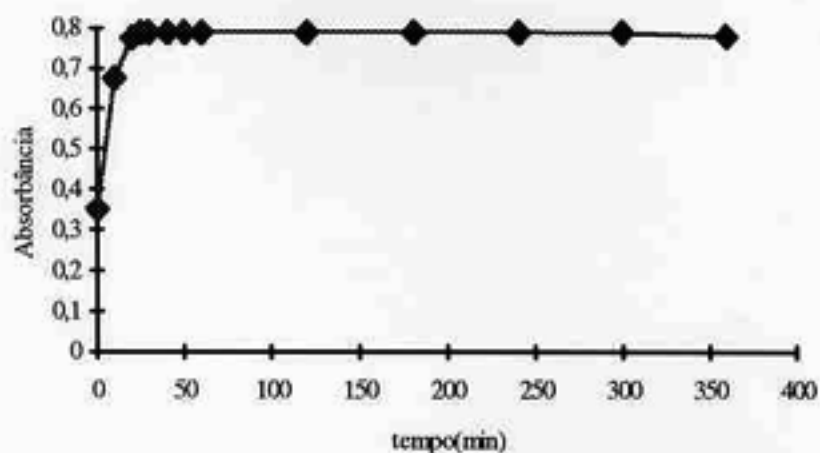


Figura 11: Solução 6M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Influência da concentração de complexante (SCN<sup>-</sup>) na cinética de formação do complexo.

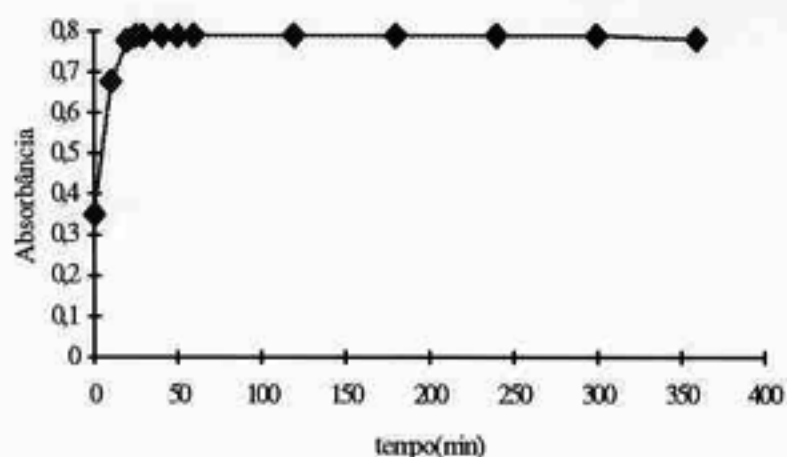


Figura 12: Solução 20% de SCN<sup>-</sup>.

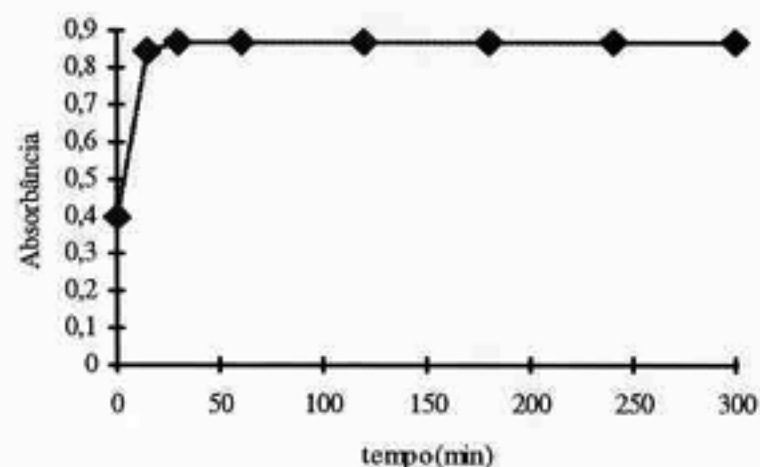


Figura 13: Solução 6M de SCN<sup>-</sup>.

## DISCUSSÃO

Considerando-se o estudo sobre a cinética de formação do complexo; quando se usou cloreto estano (SnCl<sub>2</sub>) como agente redutor, observa-se pela figura 1, que com a solução 1 a complexação não é imediata. A absorbância aumentou com o 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.

A figura 2, entretanto, mostra que para a solução 2, a cinética é completamente diferente, pois observa-se que a absorção máxima do complexo ocorre logo após a adição dos reagentes, decrescendo no decorrer do tempo, demonstrando que a espécie química formada é instável.

Analisando-se as figuras 3 e 4 observou-se que a ordem de adição dos reagentes (em meio HCl e Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>+KI como agentes redutores) praticamente não altera a cinética de formação do complexo, nem sua estabilidade. 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 24 horas.

Ainda sobre os estudos nos quais se usou sulfito de sódio (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>) como agente redutor, verifica-se pela figura 5, que a ausência de iodeto de potássio (KI) impossibilitou a formação do complexo. Este fato nos levou a crer que a presença de iodeto de potássio torna o meio de redução mais enérgico levando à redução do molibdênio e conseqüente formação do complexo Mo-SCN, conforme referência bibliográfica.<sup>(9)</sup>

De acordo com as figuras 6, 7 e 8 nota-se que a concentração de ácido clorídrico influencia na cinética de formação e na estabilidade do complexo, o que é confirmado pela referência.<sup>(9)</sup>

Para a concentração 2M de HCl, conforme mostra a figura 6, a absorbância máxima do complexo ocorreu 5 horas após a adição dos reagentes, permanecendo estável por mais 150 minutos. Para a solução 2, cuja concentração de HCl foi 4M, observou-se pela figura 7, que a absorbância máxima do complexo ocorreu aproximadamente 60 minutos após a adição dos reagentes, permanecendo estável por mais 6 horas. Finalmente, quando se usou HCl 6M a absorbância máxima do complexo foi observada 30 minutos após a adição dos reagentes, permanecendo estável durante 5 horas.

Sobre os testes, nos quais utilizou-se ácido sulfúrico em diferentes concentrações, observou-se que o complexo formado era mais estável do que quando se usou ácido clorídrico, resultado este também concordante com Busev.<sup>(9)</sup> Pela figura 9, verificou-se que com a concentração 2M de ácido sulfúrico a absorbância máxima foi observada em aproximadamente 4 horas após a adição dos reagentes, permanecendo estável por mais 2 horas. Já a figura 10 (ácido sulfúrico 4M), mostrou que a estabilidade foi atingida 50 minutos após a adição dos reagentes, mantendo-se contante por mais 4 horas. Completando-se o estudo, com o ácido sulfúrico 6M, verificou-se a estabilidade em 25 minutos após a adição dos reagentes, mantendo-se por pelo menos 6 horas.

Analisando-se ainda as figuras 13 e 12 notou-se que para uma concentração de complexante (SCN<sup>-</sup>) igual a 6M, conseguiu-se um maior valor da absorbância máxima, indicando um aumento na concentração do complexo formado, garantindo-se assim que, provavelmente, todo o molibdênio reduzido tenha sido complexado. Quando se usou uma menor concentração de complexante, 20%, observou-se um menor valor da absorbância máxima. A estabilidade do complexo, nos dois casos, não apresentou mudança relevante.

## 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 sulfito de sódio juntamente com iodeto de potássio. Estabeleceu-se portanto, este último, como o agente redutor do molibdênio para a posterior complexação com ions tiocianato.

Pode-se concluir também que a complexação do Mo com SCN<sup>-</sup>, ocorre mais rapidamente (25 minutos após a adição dos reagentes) em meio de ácido sulfúrico 6M, produzindo uma espécie estável, o suficiente, para a realização da fase posterior do processo de purificação do <sup>99</sup>Mo, em resina Chellex-100. Ainda sobre as condições ideais de complexação, concluiu-se que a concentração igual a 6M para o complexante (SCN<sup>-</sup>) garante que todo o Mo reduzido seja complexado.

## AGRADECIMENTOS

Agradecemos ao CNPq pelo apoio através de bolsa de mestrado.

## REFERÊNCIAS

- [1] Jeffries, J. F.; **Nonisotopic labelling**. In: Colombetti, L. G.; ed. Principles of radiofarmacology. Boca Raton, Fl., CRC, 1979. v-1, pg-27-43.
- [2] Kenna, B. T. **The search for technetium in nature**. J. Chem. Educ., 39: 436-42, 1962.
- [3] Lebowitz, E., Richards, P. **Radionuclides Generator Systems**. Semin. Nucl. Med., 4(3): 257-68, 1974.
- [4] Legrand, J.; Perolat, J. P.; Lagoutine, F.; Le Gallic, Y. **Table de radionucléides**. Saclay, Commissariat a L' Energie Atomique, 1975.
- [5] Mestnik, S. A. C. **Separação de <sup>99</sup>Mo do <sup>132</sup>Te usando Tioureta como agente complexante**. Aplicação à Separação do <sup>99</sup>Mo dos produtos de fissão (Tese de Doutorado, Pub. - IPEN - 248), 1989.
- [6] Subramanian, G.; Me Afee, J. G. **Radioisotope Generators**. In: Tubis, M. Worf, W.; eds. Radiofarmacy. New York, YK, John Wiley cap.11, pg.255-77, 1976.
- [7] Salinas, F.; Berzas Nevado J. J.; Acedo Valenzuela, M. I. **Extractive-Spectrophotometric determination of Molybdenum as an ion-association complex with thiocyanate and adogen**. Talanta, v-32, n°1, pg.63-65, 1985.

[8] Sameh, A. Ali.; Hans, S. Ache. **Production Techniques of Fission Mo-99**. Nuclear Research Center Karlsruhe, Institute of Radiochemistry, Karlsruhe, FRG, Radiochemies Acta 41: 65-72, 1987.

[9] Busev, A.I. **Analytical Chemistry of Molibdenum**. S. Monson, Jerusalem, 1964.

## ABSTRACT

Before the purification of Mo-99 produced from U-235 fission using the Chellex-100 chelating resin, the formation and stability of the Mo-SCN complex was studied using two different reducing agents: SnCl<sub>2</sub> and sulphite in the presence of potassium iodide (Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> + KI). The influence of the acid solution concentration (HCl and H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) in the stability of the thiocyanate complex was studied too. This complex is responsible for the retention of Mo-99 on Chellex-100, due to its high distribution coefficient (K=10<sup>4</sup>) when compared to the impurities (other fission products).