

# CARACTERIZAÇÃO E QUANTIFICAÇÃO DE FASES DE ALUMINA POR DIFRATOMETRIA DE RAIOS X PARA UTILIZAÇÃO COMO MATERIAL ADSORVEDOR EM GERADORES DE TECNÉCIO - $^{99m}\text{Tc}$

Amon S. L. Ribeiro <sup>1</sup>, Rafael H. L. Garcia, Larissa Otubo, Carolina M. de Paula e Michelangelo Durazzo

<sup>1</sup> Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN / CNEN - SP)  
Av. Professor Lineu Prestes 2242  
05508-000 São Paulo, SP  
amon.solano@gmail.com

## RESUMO

O tecnécio- $^{99m}\text{Tc}$  (metaestável) é um radionuclídeo usado em procedimentos de diagnósticos médicos em todo o mundo. É obtido por meio de geradores  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ , um sistema constituído por coluna cromatográfica para separar os produtos de decaimento do molibdênio-99. Nesta coluna podem ser utilizados materiais mesoporosos que atuam como adsorvedores, tais como a alumina. Para esse fim, propriedades como estabilidade química, área superficial específica, porosidade e cristalinidade são fundamentais para uma melhor atuação do gerador. Sendo assim, o desenvolvimento de potenciais materiais adsorvedores se torna essencial. Porém, estes compostos possuem mais de uma estrutura cristalina possível, cada uma com propriedades específicas, sendo imprescindível a caracterização destas estruturas, o que pode ser feito por difração de raios X. A difratometria de raios X é uma técnica que possibilita obter um difratograma, ou seja, um mapeamento dos picos de difração coerentes, onde ocorre uma interferência construtiva dos raios quando interagindo com os elétrons dos planos atômicos do material. Cada difratograma pode ser obtido variando-se o ângulo  $\theta$  (fonte de raios X) conjuntamente com o ângulo  $2\theta$  (detector). Cada estrutura cristalina possui picos de difração em ângulos  $2\theta$  diferentes. Com os padrões de difração, é possível quantificá-los por meio de refinamentos, seguindo o método criado por Rietveld, via computador, onde compara-se o difratograma experimental com um calculado.

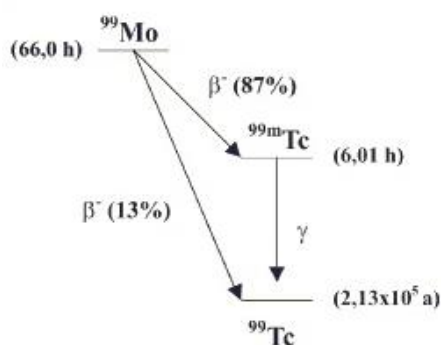
## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1 O gerador $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$

O uso de radioisótopos na medicina certamente é um dos mais importantes usos sociais da tecnologia nuclear. O  $^{99m}\text{Tc}$  (tecnécio 99 metaestável), gerado a partir do decaimento do  $^{99}\text{Mo}$ , é o radionuclídeo mais conveniente para a execução de procedimentos de cintilografia, devido ao seu decaimento por emissão gama bem característica e de fácil detecção, aliada à sua meia-vida de 6 horas, muito apropriada para a realização de exames diagnósticos. O  $^{99m}\text{Tc}$  é produto do decaimento do  $^{99}\text{Mo}$ , obtido por meio de geradores  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ , que fornecem o  $^{99m}\text{Tc}$  conforme o  $^{99}\text{Mo}$  decai.

O gerador  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$  é um sistema composto por uma coluna cromatográfica empacotada com óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), onde é depositado o molibdato ( $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ ), o qual decai a ( $^{99m}\text{TcO}_4^-$ ), conforme se vê na figura 1.

$^{99}\text{Mo}$  e  $^{99m}\text{Tc}$  formam um par radioativo em equilíbrio transiente, já que o tempo de meia-vida físico do  $^{99}\text{Mo}$  é cerca de dez vezes maior que o do  $^{99m}\text{Tc}$ . Esse equilíbrio possibilita a fabricação do sistema gerador de radionuclídeo de  $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ .



**Figura 1. Diagrama do decaimento do  $^{99}\text{Mo}$  a  $^{99\text{m}}\text{Tc}$**

Estes dois elementos (Mo e Tc) apresentam diferentes afinidades pelo  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , possibilitando que o  $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ , juntamente com seu isótopo não isômero ou carreador ( $^{99}\text{TcO}_4^-$ ), sejam extraídos do gerador [1].

A alumina é o adsorvedor mais utilizado para a separação em questão, mas ainda assim, da forma como utilizada atualmente esse material apresenta capacidade limitada para adsorção de íons molibdatos, havendo a necessidade do desenvolvimento de outros materiais com maior capacidade de adsorção.

## 1.2 Obtenção de óxidos mesoporosos através do método template

Dentre os materiais nanoestruturados, os óxidos mesoporosos são uma classe interessante como candidatos a serem aplicados em colunas de geradores  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Estes materiais permitem a difusão de mais espécies, sendo a separação do tipo cinética, que se baseia na diferença de velocidade de difusão das moléculas. A utilização de agregados supramoleculares de surfactantes como agente direcionador de estrutura é a base da obtenção de destes óxidos via síntese template.

Tais agentes direcionadores de estrutura podem formar, de acordo com a concentração, fase de cristal líquido, que leva a formação de um composto com o precursor do óxido. O sólido mesoporoso é obtido pela subsequente remoção do surfactante por extração ou calcinação [2].

## 1.3 Óxidos nanoestruturados como potenciais adsorvedores

Materiais de dimensões nanométricas têm atraído bastante atenção de pesquisadores de diversas áreas devido às suas propriedades, que se destacam em relação às dos mesmos materiais na forma de sólido estendido. Devido a seu tamanho extremamente reduzido, possuem alta área específica e conseqüente grande número de sítios reativos. No caso de óxidos de metais nanoestruturados, seus átomos superficiais são insaturados, o que permite que adsorvam fortemente íons metálicos em solução. Dentre os materiais adsorvedores disponíveis, destaque para os óxidos de alumínio e zircônio, sendo bastante promissores para aplicações nos geradores de  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

Óxidos de alumínio são materiais cerâmicos que apresentam uma ampla variedade de aplicações em virtude da diversidade de suas propriedades físicas. As variações nas propriedades dessas cerâmicas dependem, entre outros fatores, de sua estrutura cristalina, já que mesmo em temperatura ambiente pode ser encontrada em estruturas metaestáveis, chamadas de aluminas de transição [3].

## **1.4 Método de Rietveld de refinamento de estruturas**

Rietveld desenvolveu um método para refinamento de estruturas [5], que foi estendido posteriormente para aplicação na análise quantitativa de fases e estudos de microdeformação. O método de Rietveld é baseado na comparação via computador entre um padrão de difração calculado e o observado. O padrão calculado é obtido inicialmente a partir da radiação utilizada na aquisição dos dados, parâmetros da célula unitária e posições atômicas. Esses fatores são suficientes para a definição das posições e intensidade dos picos. Além dessas variáveis, no refinamento são aplicados modelos matemáticos para ajuste de distorções do difratograma. Entre as possibilidades, são refinados fenômenos de alargamento dos picos por função lorentziana e gaussiana, fatores térmicos, funções de radiação de fundo, absorção, deslocamento da amostra e vários outros parâmetros [6][7].

Durante o refinamento, o padrão calculado é repetidamente comparado ao padrão observado, e os parâmetros do modelo são ajustados pelo método dos mínimos quadrados. Uma grande vantagem deste método é a eliminação da necessidade de preparação de amostras padrão para comparação das intensidades dos picos, já que a obtenção de um padrão de difração é feita por modelos matemáticos.

Apesar de bastante utilizada, não é encontrada na literatura uma metodologia estatística para validação dos resultados obtidos na quantificação de fases pelo método de Rietveld. Assim, pesquisadores mais experientes referem-se à técnica de forma bastante reticente [8][9][10]. Como mencionado, o método se baseia na minimização da diferença entre o difratograma experimental e o calculado. Na determinação da estrutura calculada, muitas variáveis podem ser ajustadas, o que pode melhorar o ajuste, mas nem sempre corresponde a um modelo real da estrutura. Assim, a interpretação das diversas variáveis utilizadas para obtenção dos resultados é fundamental para a validação dos resultados.

Para minimizar a quantidade de parâmetros ajustados no refinamento, precauções experimentais como o controle da granulometria dos pós são fundamentais para obtenção de bons resultados de refinamento. Idealmente, a distribuição deve ser unimodal, com tamanho aproximado de 10 $\mu$ m [11].

## **2. OBJETIVOS**

O objetivo desse trabalho é caracterizar por difração de raios X as fases cristalinas da alumina, sintetizadas pelo método template, para utilização como adsorvedores em colunas de geradores de radioisótopos. Os resultados de DRX obtidos serão refinados pelo método de Rietveld e permitirão quantificar as fases presentes no material.

### 3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

#### 3.1 Materiais e reagentes utilizados na síntese da alumina

Isopropóxido de alumínio (marca Merck), ácido cítrico (Vetec), ácido clorídrico (Vetec), surfactante Pluronic F-127 (Sigma) e surfactante Pluronic L64 (Sigma). Todos os reagentes utilizados são de grau P.A..

#### 3.2 Materiais utilizados no preparo da amostra para análise de DRX

Portas amostras circulares de vidro com diferentes profundidades quadradas, suporte para porta amostras e almofariz.

#### 3.3 Síntese de óxidos mesoporosos pelo método template

A síntese para obtenção dos óxidos de  $Al_2O_3$  mesoporosos se baseia na utilização da auto-organização de moléculas de surfactante como template e um precursor do óxido de interesse.

Para tal, foram utilizados os surfactantes em concentrações de 5 a 20%. O surfactante é dissolvido à temperatura ambiente. Sob agitação vigorosa, adicionado-se o sal do alcoóxido precursor, junto com ácido clorídrico e ácido cítrico. A solução é mantida em estufa a 68°C por 48h, para que o solvente seja evaporado lentamente, havendo formação do gel e sua secagem. Após a secagem, o material é calcinado em torno de 500°C por 4 horas, de forma a eliminar o surfactante. Em seguida, o material é tratado em diferentes temperaturas (800 a 1200°C), para estudo da evolução estrutural de morfologia quanto à fase cristalina. A codificação das amostras está descrita na tabela 1.

**Tabela 1: Codificação das amostras.**

Amostra	Surfactante	Concentração surfactante	Temperatura 2º tratamento térmico
F5% 800	F127	5%	800°C
F5% 1200	F127	5%	1200°C
F20% 800	F127	20%	800°C
F20% 1200	F127	20%	1200°C
L5% 800	L64	5%	800°C
L5% 1200	L64	5%	1200°C
L10% 800	L64	10%	800°C
L10% 1200	L64	10%	1200°C

#### 3.4 Caracterização por difração de raios X

Os pós foram analisados em difratômetro Bruker Advance D8, com tubo de cobre na potência de 1200W, com 20 segundos para cada passo de 0,02°, em faixa 2θ de 14° a 90°.

Foram utilizadas 3 fendas na óptica do raio X: Divergente, anti-espalhamento e de recepção, com dimensões de 1.0/1.0/0.4 mm, respectivamente. O raio goniômetro é de 250 mm. O aparelho possui um monocromador de grafite e um detector de cintilação.

Para identificação das fases, utilizou-se o software DIFFRAC.EVA v.1.2 [12].

### 3.5 Refinamento pelo método de Rietveld

Com os difratogramas das fases cristalinas adquiridos, os dados são transferidos para softwares de refinamento, como GSAS [7] e TOPAS [13] .

Nestes softwares, é realizada uma série de ajustes quanto à estrutura cristalina, tomando como referência os difratogramas das fases cristalinas puras obtidas. As informações cristalográficas das fases cristalinas puras origina um difratograma calculado que, de acordo com estes ajustes, se aproxima do difratograma experimental (do composto contendo todas as fases).

Há diversos ajustes que podem ser realizados, tais como rugosidade da amostra, erro da altura de posicionamento da amostra, alargamento dos picos devido ao tamanho do cristalito e a microtensões, radiação de fundo etc.

O refinamento prossegue até que a diferença entre o difratograma experimental e o calculado seja a menor possível. Sendo assim, os parâmetros do difratograma calculado fornecem a quantificação de cada fase do composto.

Dentre os resultados adquiridos pelo método, o  $\chi^2$  está relacionado com a qualidade do ajuste do difratograma calculado. É definido pela equação (1):

$$\chi^2 = \frac{\left[ \sum w_i (y_{io} - y_{ic})^2 / \sum w_i y_{io}^2 \right]^{1/2}}{\left[ (N) / (\sum w_i y_{io}^2) \right]^{1/2}} \quad (1)$$

$y_{io}$  = intensidade observada (para cada ponto  $2\theta$  do difratograma).

$y_{ic}$  = intensidade calculada (para cada ponto  $2\theta$  do difratograma).

$w_i$  = fator de ponderação relacionado ao desvio padrão da intensidade e background.

$N$  = número de observações em  $2\theta$  (3800 observações para os difratogramas deste trabalho).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Os difratogramas obtidos, e os principais picos das fases cristalinas identificadas são exibidos nas figuras 2 a 9. Verifica-se uma menor cristalinidade nos compostos submetidos a tratamentos térmicos realizados em temperaturas mais baixas. Em temperaturas mais elevadas, a estrutura demonstra maior ordenação espacial. Este efeito foi observado para ambos os surfactantes.

Em relação às fases cristalinas encontradas em concentrações 5% do surfactante F127, surgiram as fases gama e teta (tratamento a 800°C) e alfa (tratamento a 1200°C) [12]. Ao aumentar a concentração deste surfactante para 20%, no tratamento a 800°C foram mantidas as fase gama e teta, porém, a 1200°C, foram encontradas as fases alfa, gama e teta.

Quanto aos resultados obtidos a partir dos difratogramas do surfactante L64, independente da concentração de surfactante utilizada, foram encontradas as fases cristalinas gama e teta para as amostras tratadas a 800°C e alfa para as amostras tratadas a 1200°C.

Os resultados das fases encontradas, assim como de quantificação das fases, tamanho de cristalito e do parâmetro  $CHI^2$ , que está relacionado à qualidade do ajuste, estão descritos na tabela 2. No caso do software GSAS, utilizou-se a equação 2 para o cálculo do tamanho de cristalito.

$$P = 18000 K \lambda / \pi \cdot LX \quad (2)$$

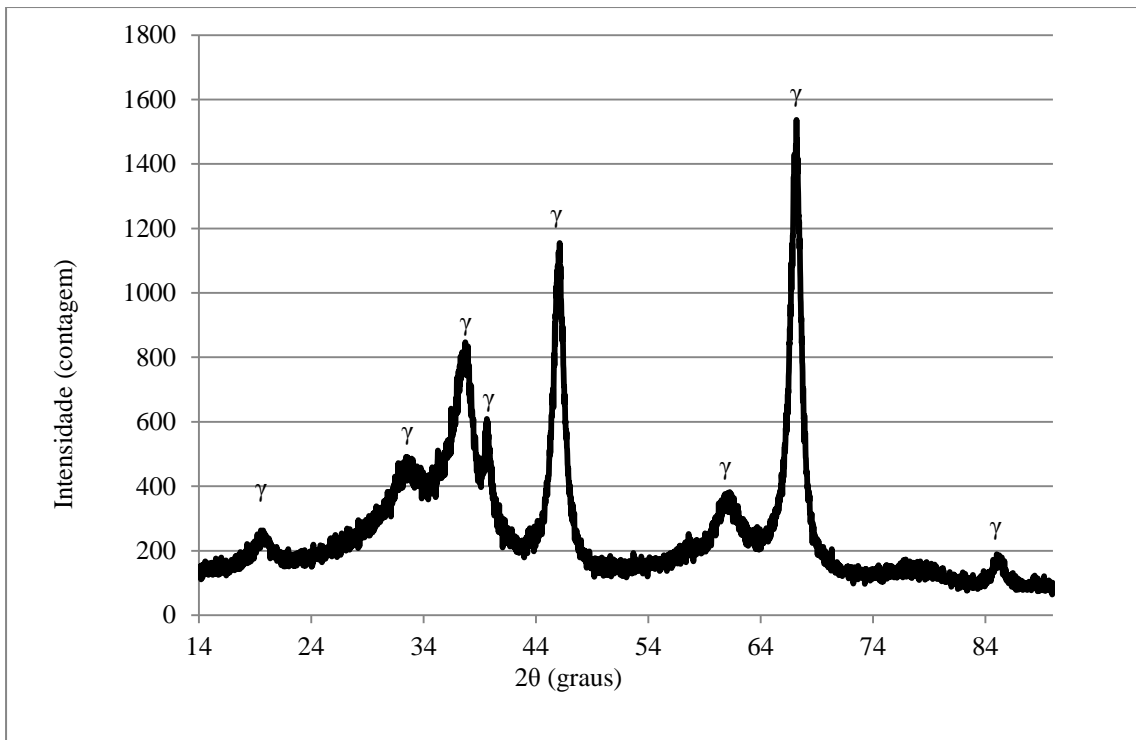
Onde:

P = tamanho do cristalito (Å)

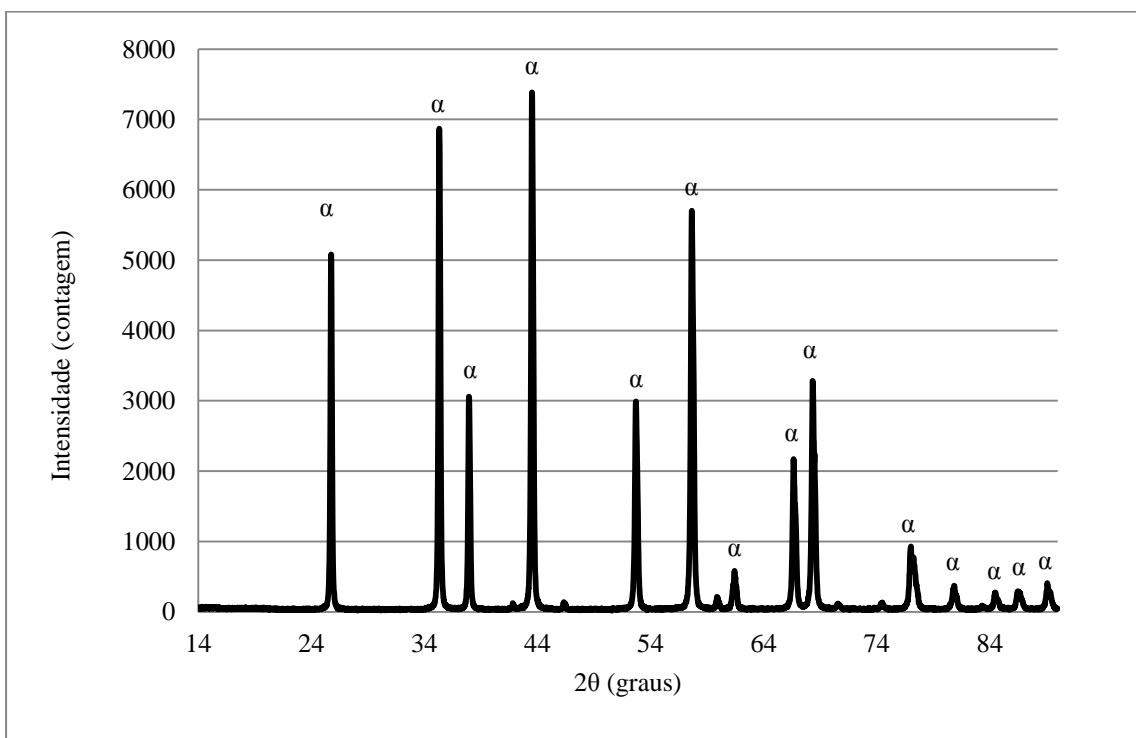
K = constante de Scherrer (aproximado para 1)

$\lambda$  = comprimento de onda (=1,5406 Å)

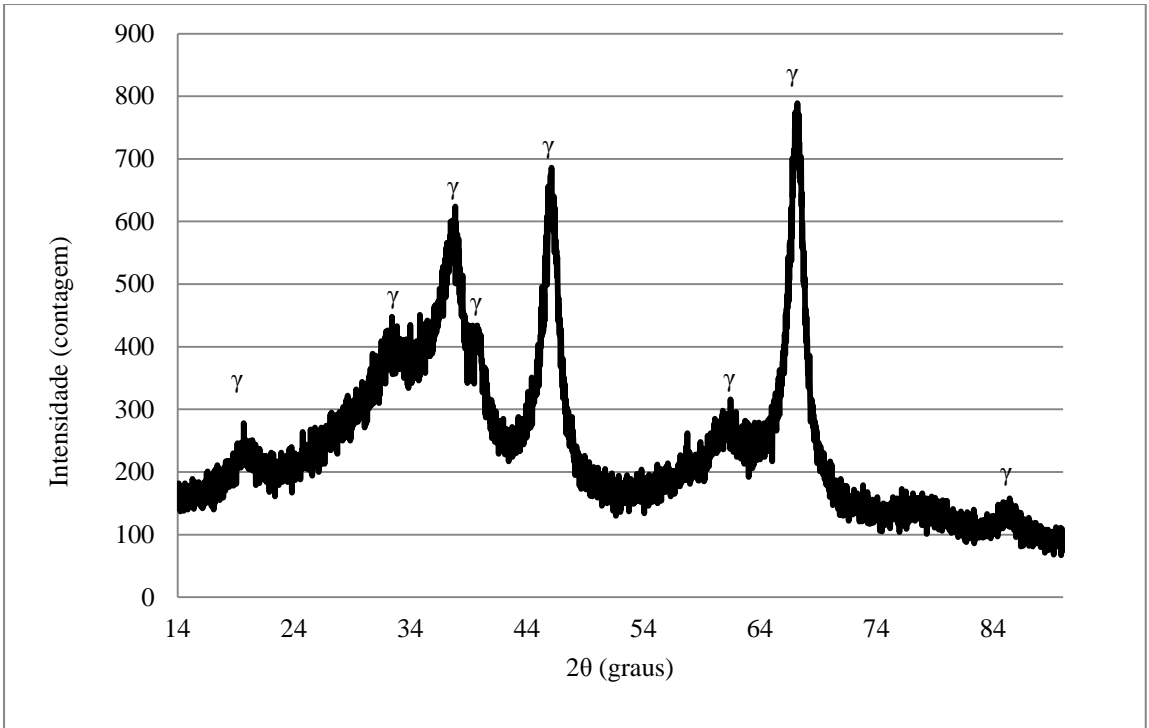
LX = parâmetro de alargamento do cristalito por função Lorentziana



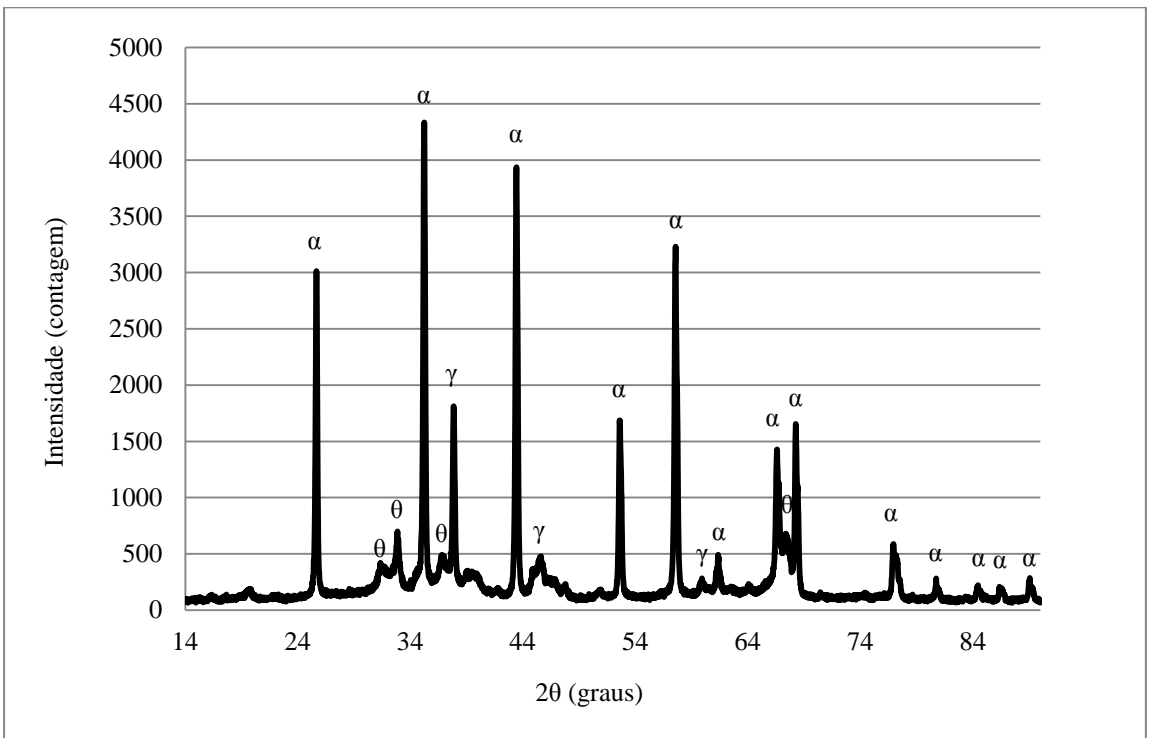
**Figura 2: Difratograma alumina 5% Pluronic F127 tratado a 800°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina gama.**



**Figura 3: Difratograma alumina 5% Pluronic F127 tratado a 1200°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina alfa.**

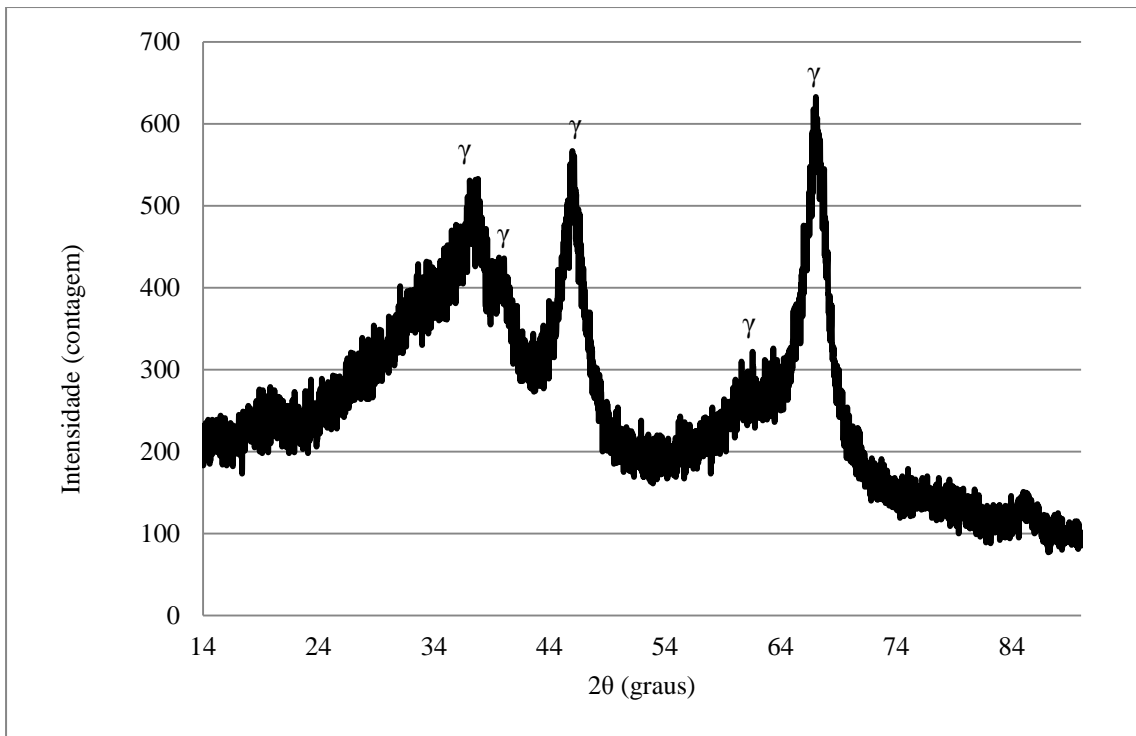


**Figura 4: Difratoograma alumina 20% Pluronic F127 tratado a 800°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina gama.**

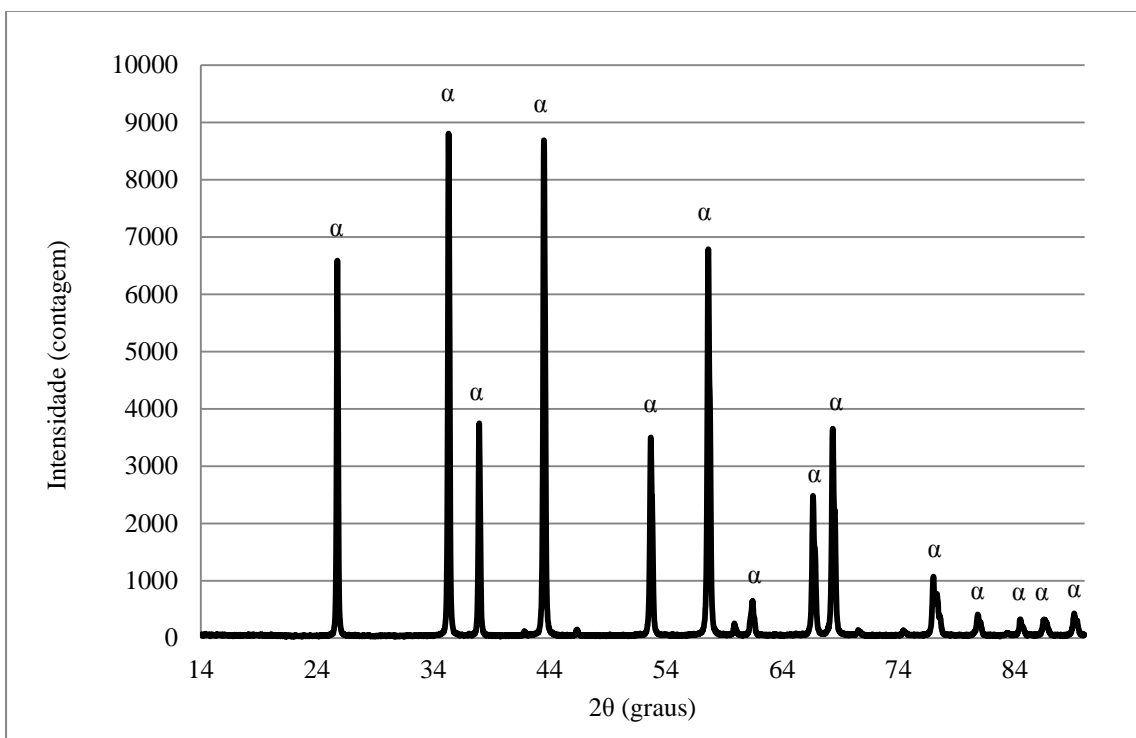


**Figura 5: Difratoograma alumina 20% Pluronic F127 tratado a 1200°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina alfa, gama e teta.**

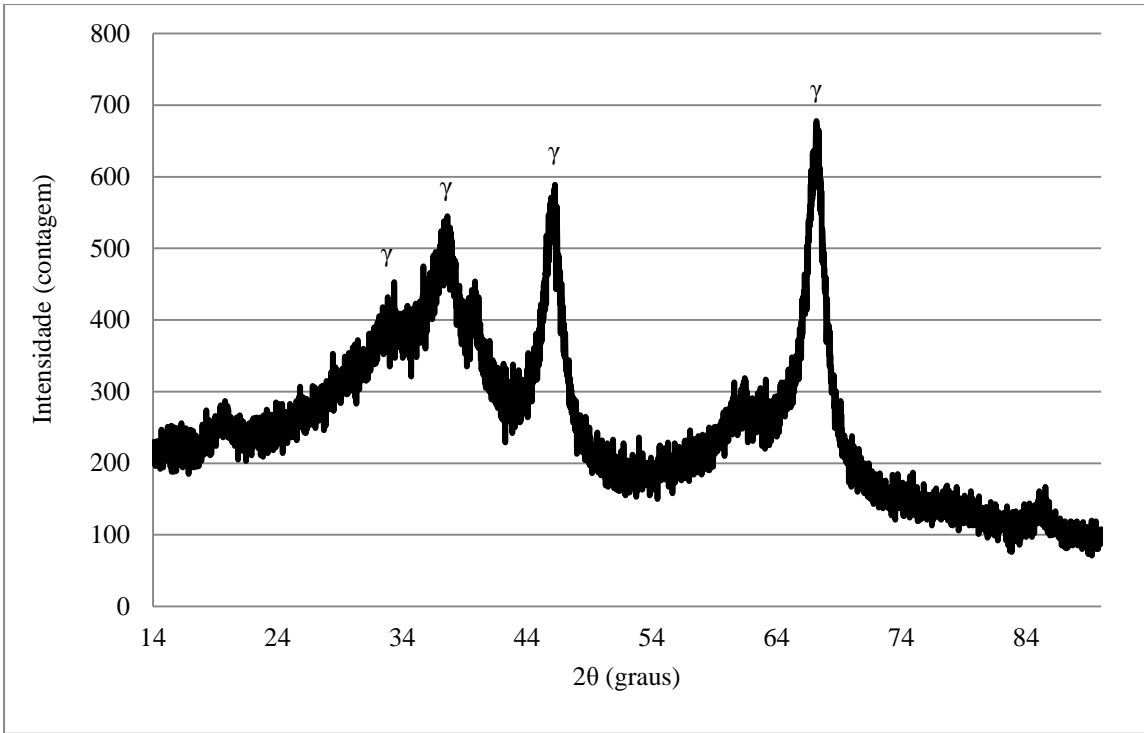




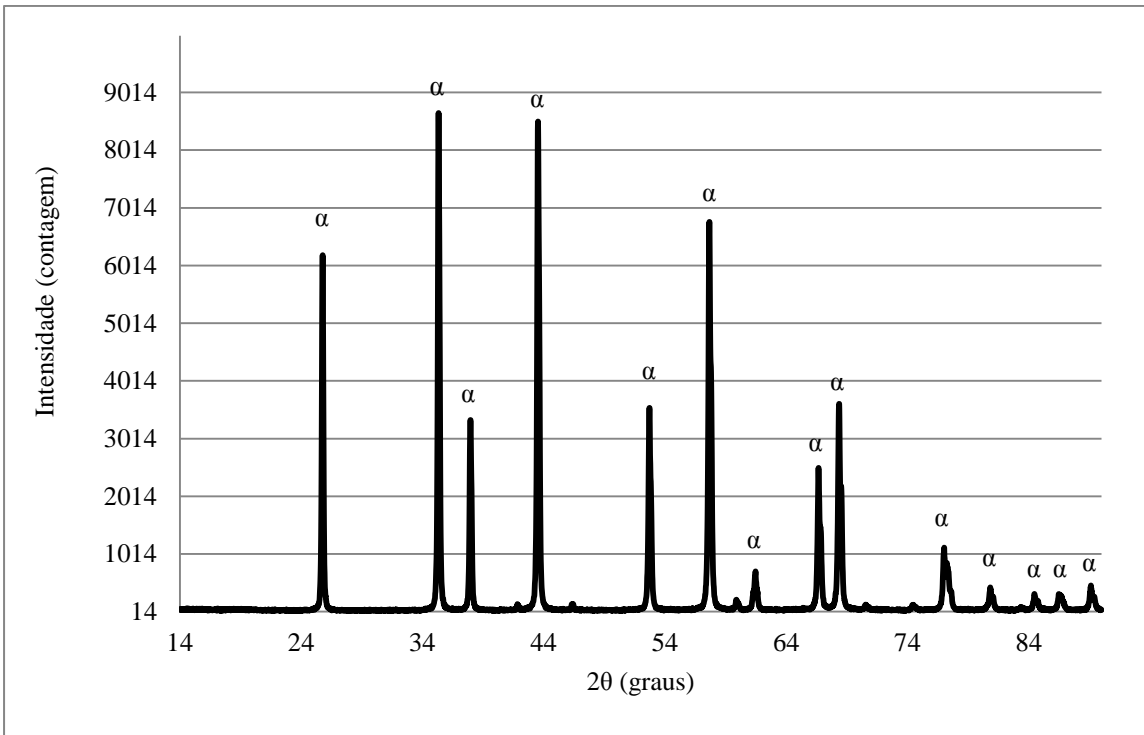
**Figura 6: Difratoograma alumina 5% Pluronic L64 tratado a 800°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina gama.**



**Figura 7: Difratoograma alumina 5% Pluronic L64 tratado a 1200°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina alfa.**



**Figura 8: Difratoograma alumina 10% Pluronic L64 tratado a 800°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina gama.**



**Figura 9: Difratoograma alumina 10% Pluronic L64 tratado a 1200°C, destacando-se os principais picos da fase cristalina alfa.**

**Tabela 2: Resultados dos refinamentos pelo método de Rietveld, a partir dos dois softwares utilizados.**

Amostra	Fases cristalinas encontradas	% massa		Tamanho médio cristalito (Å)		Chi <sup>2</sup>	
		GSAS	TOPAS	GSAS	TOPAS	GSAS	TOPAS
F5% 800	$\gamma, \theta$	$\gamma$ 22 $\theta$ 78	$\gamma$ 76 $\theta$ 24	$\gamma$ 96 $\theta$ 51	$\gamma$ 87 $\theta$ 33	5,91	1,70
F5% 1200	$\alpha$	$\alpha$ 100	$\alpha$ 100	$\alpha$ 1290	$\alpha$ 1075	2,02	1,76
F20% 800	$\gamma, \theta$	$\gamma$ 10 $\theta$ 90	$\gamma$ 71 $\theta$ 29	$\gamma$ 93 $\theta$ 31	$\gamma$ 62 $\theta$ 21	8,03	1,38
F20% 1200	$\alpha, \theta, \gamma$	$\alpha$ 67 $\theta$ 22 $\gamma$ 11	$\alpha$ 68 $\theta$ 12 $\gamma$ 20	$\gamma$ 90 $\theta$ 150 $\alpha$ 1192	$\gamma$ 122 $\theta$ 113 $\alpha$ 1001	4,34	3,01
L5% 800	$\gamma, \theta$	$\gamma$ 40 $\theta$ 60	$\gamma$ 66 $\theta$ 34	$\gamma$ 38 $\theta$ 31	$\gamma$ 42 $\theta$ 22	9,56	1,05
L5% 1200	$\alpha$	$\alpha$ 100	$\alpha$ 100	$\alpha$ 1787	$\alpha$ 1424	2,64	1,78
L10% 800	$\gamma, \theta$	$\gamma$ 62 $\theta$ 38	$\gamma$ 70 $\theta$ 30	$\gamma$ 51 $\theta$ 19	$\gamma$ 54 $\theta$ 27	4,03	1,18
L10% 1200	$\alpha$	$\alpha$ 100	$\alpha$ 100	$\alpha$ 1523	$\alpha$ 1289	2,80	1,52

## 5. CONCLUSÕES

A análise de DRX permitiu a identificação das fases cristalinas das amostras de alumina coletadas de forma objetiva. Com os difratogramas dispostos, pode-se notar a evolução cristalina das estruturas, em função da temperatura de tratamento e concentração do surfactante. Os resultados sugerem que ambos surfactantes aplicados aparentam desenvolver diferentes proporções das fases gama e teta com cristalinidade reduzida, em tratamentos térmicos de até 800°C. Para as amostras tratadas a 1200°, estabilizou-se unicamente a fase alfa da alumina, com exceção da amostra com 20% do surfactante pluronic F127.

Em relação aos programas utilizados, apesar da discrepância do valor de Chi<sup>2</sup> obtidos, verifica-se que os resultados de quantificação e tamanho de cristalito são coerentes. Vale ressaltar que as fases gama e teta da alumina apresentam estruturas cristalográficas e difratogramas semelhantes, o que, alinhado à baixa cristalinidade das amostras, dificultou uma quantificação acurada.

Na busca de um material com a estrutura cristalina desejável, os resultados indicam que um balanceamento entre as variáveis concentração de surfactante e temperatura pode proporcionar melhor atuação adsorvedora nas colunas do gerador <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc.

Após este estudo de evolução morfológica, as fases cristalinas obtidas serão verificadas quanto à adsorção, com o intuito de saber quais irão promover o melhor desempenho no gerador de Tc. As concentrações e o tipo de surfactante serão escolhidos de modo a assegurar a(s) fase(s) cristalina mais adequada(s) para estes fins. Por fim, a quantificação desta(s) fase(s) irá garantir o rendimento da coluna no gerador.

## REFERÊNCIAS

- [1] F. L. N. Marques ; M. R. Y. Okamoto; C. A. Buchpiguel, “Alguns aspectos sobre geradores e radiofármacos de Tecnécio-99m e seus controles de qualidade”, *Radiol Bras* **vol.34** no.4 São Paulo July/Aug. 2001.
- [2] YANG P., ZHAO D., MARGOLESE D.I., CHMELKA B.F., STUCKY G.D., “Block Copolymer Templating Syntheses of Mesoporous Metal Oxides with Large Ordering Lengths and Semicrystalline Framework”, *Chem. Mater.*, **v. 11**. P. 2813-2826, 1999.
- [3] BUSCA G., “The surface of transitional aluminas: A critical review”, *Catalysis Today*, **v.226**. P. 2-13, 2014.
- [4] HUANG C., TANG Z., ZHANG Z., “Differences between Zirconium Hydroxide ( $Zr(OH)_4 \cdot nH_2O$ ) and Hydrous Zirconia ( $ZrO_2 \cdot nH_2O$ )”, *J. Am. Ceram. Soc.*, **v. 84**, p. 1637-38, 2001.
- [5] A. F. Padilha, *Materiais de engenharia*. Hemus, (1997).
- [6] H. M. Rietveld, “A profile refinement method for nuclear and magnetic structures,” *J. Appl. Crystallogr.*, **vol. 2**, no. 2, pp. 65–71, Jun. (1969).
- [7] A. C. Larson and R. B. Von Dreele, “General Structure Analysis System (GSAS),” *Gen. Struct. Anal. Syst. LANSCE MS-H805 Los Alamos N. M.*, (1994).
- [8] L. B. McCusker, R. B. Von Dreele, D. E. Cox, D. Louër, and P. Scardi, “Rietveld refinement guidelines,” *J. Appl. Crystallogr.*, **vol. 32**, no. 1, pp. 36–50, Feb. (1999).
- [9] H. G. Scott, “The estimation of standard deviations in powder diffraction Rietveld refinements,” *J. Appl. Crystallogr.*, **vol. 16**, no. 2, pp. 159–163, Apr. (1983).
- [10] B. H. Toby, “R factors in Rietveld analysis: How good is good enough?,” *Powder Diffr.*, **vol. 21**, no. 01, pp. 67–70, (2006).
- [11] R. Snellings, L. Machiels, G. Mertens, and J. Elsen, “Rietveld refinement strategy for quantitative phase analysis of partially amorphous zeolitized tuffaceous rocks,” *Geol. Belg.*, **vol. 13**, no. 3, pp. 183–196, (2010).
- [12] DIFFRAC.EVA v.1.2, Software for phase identification and quantitative phase analysis, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. (2011).
- [13] TOPAS v 4.2, Total Pattern Analysis Solution Software, Bruker AXS, Karlsruhe, Germany, (2009).