

23/12/75

V. 151



**SEPARAÇÃO DO  $^{99m}\text{Tc}$ , A PARTIR DO ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO  
IRRADIADO, POR EXTRAÇÃO COM TRIOCTILAMINA**

**Olga Gonçalves de Carvalho**

<b>DISSERTAÇÃO E TESE - IEA 146 IEA - DT - 146</b>	<b>FEVEREIRO/1979</b>
--	-----------------------

## **CONSELHO DELIBERATIVO**

### **MEMBROS**

Klaus Reinach -- Presidente  
Roberto D'Utra Vaz  
Helcio Modesto da Costa  
Ivano Humbert Marchesi  
Admar Cervellini

### **PARTICIPANTES**

Regina Elisabete Azevedo Beretta  
Flávio Gori

## **SUPERINTENDENTE**

Rômulo Ribeiro Pieroni

**SEPARAÇÃO DO  $^{99m}\text{Tc}$ , A PARTIR DO ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO  
IRRADIADO, POR EXTRAÇÃO COM TRIOCTILAMINA**

**Olga Gonçalves de Carvalho**

**Dissertação para obtenção do Título de "Mestre -  
Área Tecnologia Nuclear" - Orientador Dra. Constância  
Pagano Gonçalves da Silva. Apresentada e defendida em  
11 de agosto de 1978, no Instituto de Energia Atômica.**

**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA  
SÃO PAULO -- BRASIL**

**Série DISSERTAÇÃO E TESE IEA**

**INIS Categories and Descriptors**

**B13**

**Technetium 99**

**Solvent extraction**

**TOA**

---

**Nota: A redação, ortografia e conceitos são de responsabilidade dos autores.**

## SUMÁRIO

	Página
<b>CAPÍTULO I</b>	
<b>I – INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
I.1 – Usos do Tecnécio em Geral .....	1
I.2 – Características do Tecnécio .....	2
I.3 – Métodos de Separação de $^{99m}\text{Tc}$ do $^{99}\text{Mo}$ .....	4
I.4 – Objetivos .....	8
<b>CAPÍTULO II</b>	
<b>II – FUNDAMENTOS TEÓRICOS</b> .....	<b>8</b>
II.1 – Extração com Solvente .....	8
II.2 – Extração com Aminas de Alto Peso Molecular .....	10
<b>CAPÍTULO III</b>	
<b>III – PARTE EXPERIMENTAL</b> .....	<b>12</b>
III.1 – Reagentes .....	12
III.2 – Equipamentos .....	12
III.3 – Preparo das Soluções .....	13
III.3.1 – Soluções de Molibdênio .....	13
III.3.2 – Solução de Trioctilamina .....	13
III.3.3 – Cálculo da Porcentagem de Extração .....	13
III.3.4 – Definição de S .....	13
III.4 – Modo de Operação Adotado nos Experimentos .....	14
III.5 – Experimentos Preliminares .....	14
III.6 – Estudo da Variação da Extração de $^{99m}\text{Tc}$ em Função da Concentração de Ácido Clorídrico .....	15
III.7 – Estudo da Variação da Extração de $^{99m}\text{Tc}$ em Função da Concentração de Ácido Nítrico .....	21
III.8 – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração do $^{99m}\text{Tc}$ em Função da Concentração de Ácido Sulfúrico na Fase Aquosa .....	24
III.9 – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração do $^{99m}\text{Tc}$ e do $^{99}\text{Mo}$ em Função da Massa do Óxido de Molibdênio .....	27
III.10 – Reversão do $^{99m}\text{Tc}$ para a Fase Aquosa .....	33

**CAPÍTULO IV**

**IV – DISCUSSÃO E CONCLUSÃO ..... 34**

**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS ..... 35**

# SEPARAÇÃO DO $^{99m}\text{Tc}$ , A PARTIR DO ÓXIDO DE MOLIBDÊNIO IRRADIADO, POR EXTRAÇÃO COM TRIOCTILAMINA

Olga Gonçalves de Carvalho

## RESUMO

Descreve-se, (nesta trabalho), um método de separação do  $^{99m}\text{Tc}$ , a partir do óxido de molibdênio irradiado, por extração com trioctilamina diluída em 1,2 dicloroetano, 2% v/v.

Inicialmente, fazem-se dois estudos preliminares:

- 1) Estabelecimento do tempo de agitação necessário para atingir o equilíbrio entre as fases orgânica e aquosa.
- 2) Escolha da concentração da solução de TOA - 1,2 dicloroetano para obtenção das melhores condições de separação do  $^{99m}\text{Tc}$ .

Estabelecidos esses dois parâmetros, faz-se o estudo da extração em soluções de ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico de diferentes concentrações. Em seguida estuda-se a variação da porcentagem de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  em função da massa de óxido de molibdênio e a reversão do  $^{99m}\text{Tc}$  para a fase aquosa com soluções de ácido perclórico 1,0 e 0,1N de hidróxido de amônio 1,0 N.

## CAPÍTULO I

### INTRODUÇÃO

#### 1.1 - Usos do Tecnécio em Geral

O primeiro emprego de radioisótopos para exame diagnóstico constituiu na verificação da captação do iodo radioativo pela tireóide.

O  $^{131}\text{I}$  vem sendo usado há mais de trinta anos no diagnóstico e terapia de função tireoideana, sua meia-vida física de 8,05 dias permite o uso em provas prolongadas de tempo sendo de fácil obtenção em reatores nucleares; entretanto, sua energia  $\gamma$  de 364 Kev é muito elevada para eficiente metodologia em cintilografia. Além disso, a utilização do  $^{131}\text{I}$  em diagnóstico acarreta à glândula tireóide a dose de 1500 mrad/ $\mu\text{Ci}$  de  $^{131}\text{I}$ .

O aparecimento em 1957, dos geradores de  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  em Brookhaven National Laboratory fez com que aumentasse o interesse dos médicos no uso do  $^{99m}\text{Tc}$ , na forma de persulfato de sódio,

Aprovada para publicação em Fevereiro/1979.

para estudos da função tireodiana substituindo o uso do  $^{131}\text{I}$ , pois a dose que aquela radioisótopo acarreta na tireoide é de 0,3 mrad/ $\mu\text{Ci}$ .

O  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  é administrado por via endovenosa, na forma de pertecnetato e na dose de 1000  $\mu\text{Ci}$ . A cintilografia é realizada 20 minutos após a administração, o que acrescenta a vantagem de um resultado mais precoce. Imediatamente antes da administração do tecnécio é feita a colheita de sangue para a execução das provas funcionais "in vitro". É necessário salientar que o uso do tecnécio limita-se à realização do estudo topográfico. Por outro lado, havendo diferenças químicas entre o tecnécio e o iodo, os resultados podem não ser absolutamente superponíveis, ou seja, nódulos incapazes de organificar o iodo e produzir hormônios, podem captar quantidades consideráveis de pertecnetato<sup>(30)</sup>.

Em encefalocintilografia utiliza-se o tecnécio na forma de pertecnetato. A via de administração preferencial é a endovenosa, mas a absorção também se dá, com adequado rendimento, por via oral ou intramuscular. A cintilografia pode ser iniciada imediatamente após a administração venosa, devendo ser retardada de meia a duas horas nos casos de administração pelas vias intramuscular ou oral.

Ainda, o  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  incorporado a diversos compostos orgânicos ou inorgânicos é usado em cintilografia do cérebro, fígado, pulmão e esqueleto. Em geral, o uso desses produtos farmacêuticos, baseia-se na habilidade que certos órgãos específicos têm para remover substâncias estranhas do sangue.

Os quelatos de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  para estudo da função renal são de baixo peso molecular, solúveis em água e rapidamente excretados pelas vias renais, obtendo-se assim a imagem dos rins<sup>(39)</sup>.

Para imagens hepáticas usa-se o coloide de enxofre marcado com  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , que é então visualizado, seguindo-se rápida fagocitose pelo sistema retículo endotelial do fígado<sup>(39)</sup>.

O  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  na forma de pertecnetato não se une a agentes quelantes e não se adsorve em partículas coloidais necessárias à cintilografia de ossos, pulmões e rins. Conseqüentemente, na marcação desses compostos deve ser produzido um estado reduzido, menos estável, carregado positivamente para formação de compostos, a saber: ácido 1-hidroxi-1-etilideno-1,1-difosfônico, glucoheptonato, ácido dietileno-triaminopentacético marcado com  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  e outros.

Em soluções aquosas a forma mais estável é a do ânion  $\text{TcO}_4^-$  porém quando o tecnécio está ligado a vários agentes quelantes predominam os estados reduzidos do tecnécio (V, IV, III). O  $\text{TcO}_4^-$  pode ser reduzido usando-se uma série de substâncias redutoras, a saber: cloreto férrico e ácido ascórbico<sup>(16)</sup>, cloreto estanoso, ion ferroso e HCl concentrado<sup>(40)</sup>, ou também pode ser reduzido eletroliticamente.

Propuseram-se quelatos hepáticos e hepatobiliares marcados com  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  como possíveis substitutos para Rosa Bengala- $^{131}\text{I}$ , embora não haja nenhuma vantagem, em particular, com o seu uso<sup>(39)</sup>.

Em 1971, obteve-se a primeira marcação de um complexo de cloreto de estanho tripolifosfato com  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ <sup>(38)</sup>. O metilendifosfonato marcado com  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , por um grupo dirigido por Subramanian<sup>(37)</sup>, parece ser o composto que apresenta a melhor curva de clarificação do sangue com taxas ótimas osso/sangue obtidas uma hora após a administração intravenosa do radiofármaco.

## 1.2 - Características do Tecnécio

O tecnécio é um metal de número atômico 43, ocupa no quadro periódico, o grupo VII B do 5º período. Do ponto de vista químico, o tecnécio comporta-se de modo semelhante ao rênio, e numa escala menor ao manganês<sup>(36)</sup>.

Existem compostos de tecnécio em todos os estados de oxidação desde +7 até -1. As formas mais estáveis em soluções aquosas são o íon pertecnato,  $TcO_4^-$ , e o composto insolúvel  $TcO_2$ . A estrutura do pertecnato é semelhante a do íon permanganato, entretanto é mais estável e um agente oxidante muito fraco<sup>(35)</sup>.

A Tabela I.1 mostra os isótopos do tecnécio.

Tabela I.1  
Isótopos do Tecnécio<sup>(3)</sup>

Isótopo	Meia-vida	Tipo de decaimento	Método de preparação
$^{92}Tc$	4,3 m	$\beta^+$ , CE	$^{92}Mo$ (p,n)
$^{93m}Tc$	43,5 m	TI ~ 80%, CE ~ 20%	$^{92}Mo$ (d,n)
$^{93}Tc$	2,75 h	CE 88%, $\beta^+$ 12%	$^{92}Mo$ (d,n)
$^{94}Tc$	53 m	$\beta^+$ ~ 75%, CE ~ 25%	$^{94}Mo$ (p,n)
$^{95m}Tc$	60 d	CE 96 + %, TI ~ 3%, $\beta^+$ ~ 0,4%	$^{95}Mo$ (p,n)
$^{95}Tc$	20,0 h	CE	$^{95}Mo$ (p,n)
$^{96m}Tc$	51,5 m	TI	$^{96}Mo$ (p,n)
$^{96}Tc$	4,20 d	CE	$^{96}Mo$ (p,n)
$^{97m}Tc$	91 d	TI	$^{97}Mo$ (p,n)
$^{97}Tc$	$2,6 \times 10^6$ a	CE	filho $^{97}Ru$
$^{98}Tc$	$1,5 \times 10^6$ a	$\beta^-$	$^{98}Mo$ (p,n)
$^{99m}Tc$	6,04 h	TI	filho $^{99}Mo$
$^{99}Tc$	$2,12 \times 10^5$ a	$\beta^-$ , não $\gamma$	filho $Tc^{99m}$ ; fissão
$^{100}Tc$	15,8 s	$\beta^-$	$^{100}Mo$ (p,n)
$^{101}Tc$	14,0 m	$\beta^-$	$^{100}Mo$ (d,n)
$^{102}Tc$	5 s	$\beta^-$	$^{235}U$ (n, f)
$^{102}Tc$	4,5 m	$\beta^-$	$^{235}U$ (n, f)
$^{103}Tc$	1,2 m	$\beta^-$	$^{235}U$ (n, f)
$^{104}Tc$	18 m	$\beta^-$	$^{235}U$ (n, f)
$^{105}Tc$	10 m	$\beta^-$	$^{235}U$ (n, f)
$^{107}Tc$	< 1,5 m	$\beta^-$	$^{235}U$ (n, f)

Dentre os radionuclídeos de tecnécio, o  $^{99m}\text{Tc}$ , é o isótopo de maior interesse em Medicina, por suas características nucleares:  $t_{1/2} = 6,04$  horas, emissão  $\gamma$  de 140 KeV, ausência de emissão  $\beta$  e facilidade de obtenção em reatores.

Por causa de sua baixa energia (140 KeV), obtém-se boa resolução e eficiência nas detecções com a câmara Anger e colimador de baixa energia. A energia  $\gamma$  é facilmente blindada para a proteção pessoal no seu manuseio. Por outro lado a energia  $\gamma$  relativamente baixa torna difícil a detecção de lesões profundas.

O  $^{99m}\text{Tc}$ , formado a partir do decaimento do  $^{99}\text{Mo}$  apresenta dose baixa de radiação devido a falta de emissão de uma partícula primária, baixa conversão interna dos raios  $\gamma$  de 140 KeV<sup>(19)</sup>.

As Figuras 1.1 apresentam o esquema de decaimento e as propriedades nucleares do  $^{99}\text{Mo}$ .

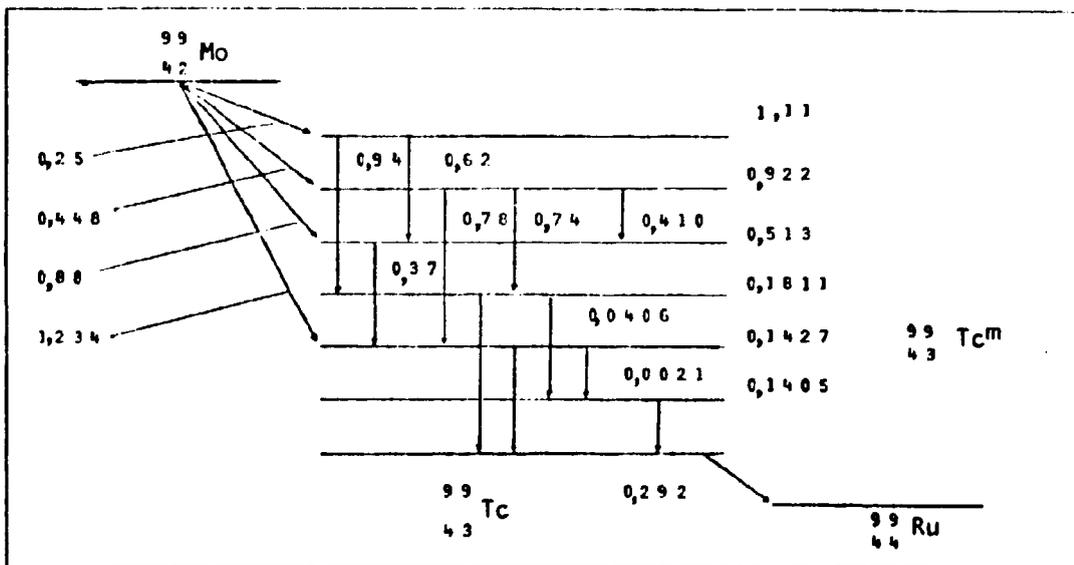


Figura 1.1 – Esquema do decaimento do  $^{99}\text{Mo}$ <sup>(17)</sup>

### 1.3 – Métodos de Separação de $^{99m}\text{Tc}$ do $^{99}\text{Mo}$

O  $^{99m}\text{Tc}$  pode ser separado do  $^{99}\text{Mo}$  por três métodos principais:

- método de eluição de  $^{99m}\text{Tc}$  de geradores
- extração por solvente
- método de sublimação do  $^{99m}\text{Tc}$  de geradores.

#### a) Geradores de Eluição de $^{99m}\text{Tc}$

De modo geral, um gerador de radioisótopos é um sistema composto de dois radionuclídeos, um de meia-vida longa que gera outro de meia-vida mais curta. A atividade do sistema decai com a meia-vida do nuclídeo pai gerando-se o elemento filho, sendo esta a base para utilização de geradores. A grande

1ª Parte: meia vida

$^{99}\text{Mo}$ : 66,7 h

Valor recente:  $65,98 \pm 0,10$  h

$^{99m}\text{Tc}$ : 6,049 h

Valor recente:  $6,006 \pm 0,03$  h

$^{99}\text{Tc}$ :  $2,15 \times 10^5$  a

Valor recente:  $2,14 \times 10^5$  a

2ª Parte: Tipo de decaimento e energia (MeV)

$^{99}\text{Mo}$ :

$\beta^-$ : 0,25 ( 0,3%)  
0,448 (17,0%)  
0,88 ( 1,0%)  
1,234 (82,0%)

$\gamma$ : 0,018 (R-X característico 0,021 do Tc)  
0,041 ( 2,6%) IC (e/ $\gamma$  0,7)  
0,140 ( 2,6%) IC (e/ $\gamma$  0,1)  
0,181 (10,0%) IC (e/ $\gamma$  0,13)  
0,372 ( 1,3%)  
0,41 ( 0,2%)  
0,62 ( 0,1%)  
0,74 (12,4%)  
0,78 ( 4,4%)  
0,94 ( 0,2%)

$^{99m}\text{Tc}$ :

IT (100%)

$\gamma$ : 0,002 ( $\sim$ 99%) IC (e/ $\gamma$  muito grande)  
0,018 (R-X característico 0,021 do Tc, 5,7%)  
0,1405 ( $\sim$ 99%) IC (e/ $\gamma$  0,11)

$^{99}\text{Tc}$ :

$\beta$ : 0,292 (100%)

0,1426 ( $\sim$ 19%) IC (e/ $\gamma$  > 30)

Figura 1.1 – Propriedades Nucleares<sup>(17)</sup>

vantagem deste sistema está no uso de radionuclídeo de meia-vida curta, em locais distantes daquele onde foi produzido.

O número de átomos do elemento filho depois de um certo tempo  $t$  é expresso pela equação (1).

$$N_2^t = \frac{\lambda_1}{\lambda_2 - \lambda_1} N_1^0 (e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}) + N_2^0 e^{-\lambda_2 t} \quad (1)$$

onde:

$N_1^0$  representa o número de átomos do pai no tempo  $t = 0$

$N_2^0$  representa o número de átomos do filho no tempo  $t = 0$ .

$\lambda_1 = \frac{0,693}{T_1}$  representa a constante de decaimento do pai para  $t_{1/2} = T_1$

$\lambda_2 = \frac{0,693}{T_2}$  representa a constante de decaimento do filho para  $t_{1/2} = T_2$

O tempo para que o sistema alcance o equilíbrio radioativo depende da constante do decaimento dos dois isótopos e é calculado segundo a equação:

$$t = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \log_e \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (2)$$

Quando  $t = 0$  o elemento pai é puro, começando então a sua desintegração, produzindo o elemento filho. No equilíbrio a atividade do elemento filho passa por um máximo, a partir do qual a atividade do sistema decairá com a meia-vida do pai. Se o nuclídeo filho é separado do sistema, ele assume suas propriedades nucleares, decaindo com sua meia-vida. Novamente, o pai começa a produzir o elemento filho e um novo equilíbrio é estabelecido, podendo, mais uma vez, separar-se o elemento filho. O sistema é constantemente renovado e o número de separações dependerá somente da meia-vida do pai. Na prática faz-se tantas eluições quanto desejadas, conforme a atividade do sistema é o número de procedimentos desejados.

Na Figura 1.2 tem-se a curva de crescimento do sistema gerador  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$ , onde a linha pontilhada representa o caso onde 100% do pai decai para o filho. No caso do  $^{99}\text{Mo}$ , somente 86% decai para o  $^{99m}\text{Tc}$ , portanto o crescimento do  $^{99m}\text{Tc}$ , será inferior àquele do pai, conforme se observa na linha cheia da Figura 1.2<sup>(19)</sup>.

Na prática, um gerador é constituído por uma coluna de vidro contendo no seu interior um suporte para o radionuclídeo pai usando-se um eluente especial para a separação do filho. Os suportes mais usados para o gerador de  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  são: alumina, óxido de zircônio hidratado, óxido de ferro<sup>(17)</sup>.

A técnica comumente usada para a separação do  $^{99m}\text{Tc}$  de  $^{99}\text{Mo}$ , baseia-se na eluição do pertecnetato pela passagem de uma solução fisiológica através de coluna de alumina que contém íons molibdato e pertecnetato adsorvidos. A atividade específica do  $^{99}\text{Mo}$  determina a quantidade de alumina necessária para se obter a atividade desejada para o sistema; quanto mais baixa for a atividade específica,

mais alumina será necessário. Por outro lado, a quantidade de alumina determina o volume da solução salina para eluir  $\text{TcO}_4^-$  do gerador. Assim, a atividade específica do  $^{99}\text{Mo}$  determina diretamente a concentração específica da solução de pertecnetato<sup>(19)</sup>.

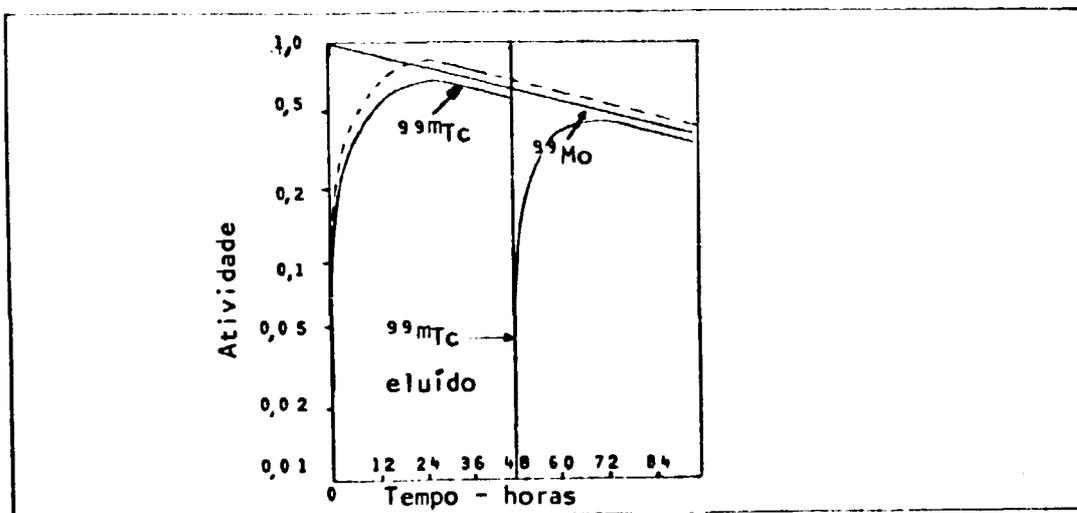


Figura 1.2 - Curva do crescimento-decaimento do sistema gerador  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$

O óxido de zircônio, hidratado com granulometria 50-100 "mesh", pré-tratado com ácido clorídrico, pode ser usado na adsorção de  $^{99}\text{Mo}$ , na forma de íons molibdato<sup>(27)</sup>. O  $^{99m}\text{Tc}$  é eluído com solução de ácido nítrico 1M ou 2M<sup>(26)</sup>. Com este processo a impureza de  $^{99}\text{Mo}$  é inferior a  $10^{-3}\%$ .

A capacidade de óxido de ferro em reter  $^{99}\text{Mo}$  é baixa, da ordem de 0,65 mg de molibdênio por grama de óxido de ferro; sendo necessária uma atividade específica alta de  $^{99}\text{Mo}$ . O  $^{99m}\text{Tc}$  é eluído com ácido nítrico 0,1 N<sup>(7,8)</sup>.

O dióxido de manganês tem uma capacidade de retenção de 5 mg de molibdênio por grama de dióxido de manganês. O  $\text{MnO}_2$ , pré-tratado com solução de ácido nítrico 0,1 M adsorve  $^{99}\text{Mo}$  na forma de molibdato. O  $^{99m}\text{Tc}$  é eluído com solução de  $\text{HNO}_3$  0,1 M ou com uma solução de  $\text{NaCl}$  0,9%<sup>(21)</sup>.

#### b) Extração por Solventes

É possível a separação do  $^{99m}\text{Tc}$  pela técnica de extração por solventes orgânicos, usando-se  $^{99}\text{Mo}$  de baixa atividade específica.

A técnica de extração por solventes para separação do  $^{99m}\text{Tc}$  a partir do molibdênio, oferece algumas vantagens sobre os geradores em coluna. O  $^{99m}\text{Tc}$  produzido por este método é de custo inferior por millicurie, sendo este fator importante para instituições que o usam em grandes quantidades.

Vários solventes<sup>(6)</sup> podem ser utilizados para separação do  $^{99m}\text{Tc}$ , entretanto, a metiletilcetona foi escolhida por Gerlit<sup>(16)</sup>, devido a sua afinidade pelo tecnécio. Dietilcetona e a metilisobutilcetona apresentam menores coeficientes de extração para o tecnécio do que a metiletilcetona<sup>(28)</sup>.

Em nosso trabalho utiliza-se a triocetilamina como agente extrator na separação de  $^{99m}\text{Tc}$  de  $^{99}\text{Mo}$ .

### c) Método de Sublimação do $^{99m}\text{Tc}$ de Geradores

Perrier e Segre<sup>(25)</sup> foram os primeiros a demonstrar que a diferença de volatilidade dos óxidos de molibdênio e tecnécio, poderia ser usada na separação destes elementos. Com este tipo de gerador pode-se usar molibdênio de baixa atividade específica. A maior desvantagem deste sistema gerador está no rendimento baixo para o tecnécio(25%)<sup>(4)</sup>.

#### 1.4 – Objetivo

Klofutar et alii<sup>(18)</sup>, em 1956 estudaram e estabeleceram os parâmetros que envolvem a separação do Tc (VII) a partir de uma amostra de óxido de molibdênio, por extração com solvente, utilizando a triioctilamina, (TIOA). Baseando-se nesse trabalho, procurou-se estabelecer as melhores condições para a separação do  $^{99m}\text{Tc}$  do par  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  a partir do óxido de molibdênio irradiado, utilizando-se como solvente a trioctilamina diluída em 1,2 dicloroetano.

Estudaram-se os parâmetros seguintes:

- 1) Tipo de ácido (HCl,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ )
- 2) Acidez da fase aquosa
- 3) Massa de  $\text{MoO}_3$  na fase aquosa
- 4) Condições para a reversão do  $^{99m}\text{Tc}$ .

## CAPÍTULO II

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### II.1 – Extração com Solvente

Na análise de uma mistura de substâncias presentes numa solução, torna-se necessário frequentemente isolar o constituinte desejado antes de sua medida quantitativa. Um dos melhores meios para se efetuar esta separação é extrair o constituinte desejado com um solvente orgânico imiscível.

##### II.1.1.– Coeficientes de Partição e Razão de Distribuição

A extração com solventes baseia-se na distribuição de um soluto entre dois líquidos imiscíveis. Em 1872, Berthelot e Jung Fleish mostraram que a razão entre as concentrações do soluto nas fases líquidas em equilíbrio, era uma constante, independente da quantidade do soluto M. Essa relação é denominada coeficiente de partição (p) expresso:

$$p = \frac{(M)_o}{(M)_a}$$

onde: (M)<sub>o</sub> e (M)<sub>a</sub> representam a concentração do soluto nas fases orgânicas e aquosa, respectivamente.

Do ponto de vista termodinâmico há uma falha na conceituação de  $p$ , daí surgindo o termo coeficiente de partição termodinâmico, representado pela relação entre as atividades química do soluto nas fases líquidas:

$$p^T = \frac{\{M\}_o}{\{M\}_a} = \frac{(M)_o}{(M)_a} \times \frac{\gamma_o}{\gamma_a} = p \cdot \frac{\gamma_o}{\gamma_a}$$

onde:  $\{M\}_o$  e  $\{M\}_a$  são as atividades termodinâmicas do soluto nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

$(M)_o$  e  $(M)_a$  são as concentrações do soluto nas fases orgânica e aquosa, respectivamente.

$\gamma_o$  e  $\gamma_a$  os coeficientes de atividade do soluto nas fases orgânica e aquosa.

Em concentrações muito baixas, isto é, soluções bem diluídas, assume-se que  $\gamma_a$  e  $\gamma_o$  sejam iguais a unidade, portanto

$$p^T = \frac{(M)_o}{(M)_a}$$

Esta definição de coeficiente de partição só se aplica à sistemas ideais, ou seja, sistemas onde o soluto se apresenta na mesma forma química em ambas fases. Se, entretanto, ocorrerem fenômenos de associação ou dissociação em uma ou ambas as fases, ou entre soluto e solvente, a distribuição não será mais independente da concentração inicial. Praticamente, usa-se independentemente dos possíveis fenômenos que possam ocorrer entre soluto-solvente, a razão de distribuição  $q$ , como medida de comportamento de extração, definido por:

$$q = \frac{\text{Concentração total do soluto na fase orgânica}}{\text{Concentração total do soluto na fase aquosa}}$$

Normalmente, a razão de distribuição  $q$  é expressa em termos de concentração, conforme a relação citada, a não ser que a medida da quantidade de metal presente nas duas fases seja tal que a atividade termodinâmica possa ser medida diretamente (Ex. potenciometria, etc.).

Deve-se notar, também, que quando se extraem espécies neutras a soma dos coeficientes de atividade pode ser tomada como igual a unidade<sup>(1)</sup>.

A razão de distribuição para uma substância radioativa é dada em função das atividades radioquímicas<sup>\*</sup> das alíquotas das fases, com volumes iguais e no equilíbrio. Como as atividades são proporcionais às massas da substância encontrada distribuída entre as fases, pode-se expressar a razão de distribuição da maneira seguinte:

$$D = \frac{N^\circ \text{ de contagens/unidade de tempo fase orgânica}}{N^\circ \text{ de contagens/unidade de tempo fase aquosa}}$$

(\*) A atividade radioquímica é proporcional ao número de contagens por unidade de tempo.

Uma outra forma de se apresentar os resultados de um sistema de extração por solventes é por meio da porcentagem de extração que é dada pela equação:

$$\% \text{ extração} = \frac{\text{Atividade total na fase orgânica}}{\text{Atividade total nas fases orgânicas + aquosa}} \times 100$$

Muitos fatores devem ser levados em consideração na escolha do sistema de extração e, estes variam de acordo com a escala e finalidade do trabalho. Um sistema pode ser ótimo para microanálise, mas insuficiente para o uso em produção.

Num trabalho de produção, a saúde, os riscos com o fogo, o custo de reagentes e a perda do solvente por volatilização, são fatores que devem ser considerados para se conseguir um método satisfatório. Para fins analíticos, são mais importantes os fatores: separação completa, perda de material em operações de equilíbrio e complexidade do método.

Uma das maiores dificuldades da extração com solventes em análise é a necessidade de se separar quantitativamente as duas fases. Um outro problema é com relação ao solvente, que não deve ser volátil, especialmente se o equilíbrio leva algum tempo para ser alcançado. Os reagentes devem ser ensaiados cuidadosamente quanto à pureza, principalmente quando se trabalha com análise de traços<sup>(11)</sup>.

## 11.2 – Extração com Aminas de Alto Peso Molecular

A utilização de aminas de alto peso molecular nas técnicas de extração tem aumentado nos últimos anos, particularmente, as alquilaminas terciárias, devido ao comportamento que elas apresentam no processo químico de recuperação de actínídeos, particularmente plutônio e abrangendo também a extração de muitos outros sais metálicos<sup>(11)</sup>.

Na extração com aminas de alta massa molecular, verifica-se a formação de um sal de amônio, conforme a reação:



onde:  $\overline{R_3N}_{(a)}$  é uma amina terciária de alto peso molecular insolúvel em água.

$\overline{R_3NH^+ A^-}_{(o)}$  é um sal de amina, constituído por um par iônico de alta constante de associação iônica característica de pares iônicos compostos de íons volumosos num meio não ionizante. Este sal de amina pode sofrer, sob determinadas condições experimentais, uma reação de troca aniônica.



Esta reação ocorre prontamente em soluções ácidas, e às vezes sob certas condições, em soluções neutras, e até mesmo em soluções básicas, desde que o complexo formado seja suficientemente forte para prevenir a hidrólise do cátion-amônio.

Uma amina ainda deve apresentar certos requisitos para ser usada como agente extrator:

- compatibilidade com o diluente.
- habilidade para se associar à espécie a ser extraída.
- separação de fases rápida.
- insolubilidade na fase aquosa.
- estabilidade química suficiente<sup>(1,6,9,10)</sup>.

O diluente deve, também, apresentar algumas características:

- imiscibilidade com a fase aquosa.
- capacidade de dissolver o agente extrator e os complexos de extração.
- apresentar uma inércia química com os elementos da fase aquosa<sup>(14)</sup>.

A extração com aminas, em meio ácido, envolve vários pontos de interesse, a saber:

- a) natureza e coeficientes de atividade do agente extrator e do complexo metálico extraído.
- b) influência do diluente orgânico na distribuição do metal.
- c) composição da fase aquosa é coeficiente de atividade dos complexos do elemento a ser extraído.
- d) ácido livre extraído pela amina.

A estrutura da amina e a natureza do diluente orgânico, são fatores que exercem profunda influência na extração.

No caso das aminas terciárias, o número ideal de átomos de carbono é oito por cadeia e aumentando-se esse número, diminui-se o poder extrator.

O efeito da estrutura da amina é fortemente modificado pela extensão da ramificação dos grupos alquil da amina e também pelo tipo do diluente usado. As aminas terciárias são completamente miscíveis em solventes não polares à temperatura ambiente e levemente solúveis em solvente polar e álcool<sup>(20)</sup>.

Verificou-se que as aminas com cadeias muito ramificadas geralmente interferem no poder de extração, com diluentes alifáticos, devido a efeitos estéricos, mas as aminas ramificadas podem ser mais compatíveis com diluente polar e, portanto, o efeito final da ramificação da cadeia sobre os coeficientes de extração dependerá da natureza do diluente<sup>(1,32)</sup>.

A influência da natureza do diluente sobre a constante de distribuição é determinada por interações diluente – agente extrator e diluente – complexo extraído, portanto não se pode relacionar o efeito do diluente com uma única propriedade.

## CAPÍTULO III

## PARTE EXPERIMENTAL

Nesta parte do trabalho, descrevem-se os reagentes, equipamentos usados, os experimentos preliminares realizados com a finalidade de fixar-se o tempo de agitação para o estabelecimento do equilíbrio entre as fases e a concentração da trioctilamina em 1,2 dicloroetano. Em seguida descrevem-se os experimentos de extração do  $^{99m}\text{Tc}$ , a partir de óxido de molibdênio irradiado, utilizando como fase aquosa soluções dos ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico e os experimentos de reversão para a fase aquosa.

## III.1 – Reagentes

- Trióxido de molibdênio: procedência: Carlo Erba, Itália, pureza 99,5%.
- 1,2 dicloroetano; diluente: procedência: Merck.
- Trioctilamina (TOA); solvente: procedência: Sigma.
- Ácido clorídrico: procedência: Merck.
- Ácido nítrico: procedência: Merck.
- Ácido sulfúrico: procedência: Merck.
- Ácido perclórico: procedência: Merck.
- Água oxigenada: procedência: Baker, 30%.

## III.2 – Equipamentos

- Placa agitadora com aquecimento: marca CORNING.
- Banho de areia.
- Funis de separação cilíndricos.
- Agitador mecânico: marca: JANKE & KUNKEL.
- Hastas de agitação de vidro.
- Espectrômetro com 1024 canais associado a um detector Ge-Li, marca ORTEC, resolução: 3,3 KeV no pico de 1,33 MeV do cobalto-60.
- pHmetro: marca METROHM-HERISAU, modelo E-350 B.
- Cronômetro: marca HANHART.
- Buretas, pipetas e material de vidro em geral.
- Papel de filtro: marca DUREN, MN 640 W.

### III.3 – Preparação de Soluções

#### III.3.1 – Soluções de Molibdênio

Amostras de óxido de molibdênio foram acondicionadas em folhas de alumínio e irradiadas em recipientes de alumínio, em fluxo de nêutrons térmicos de  $10^{13}$  nêutrons/cm<sup>2</sup>/seg., num intervalo de 5 a 8 horas.

Depois de atingido o equilíbrio radioativo (23 horas), as amostras foram dissolvidas em hidróxido de sódio, adicionando-se água oxigenada. Estas soluções foram mantidas por meia hora num banho de areia e depois levadas a volume com ácidos clorídrico, nítrico e sulfúrico em diversas concentrações.

#### III.3.2 – Solução de Trioctilamina

A trioctilamina foi diluída sem qualquer tratamento prévio em 1,2 dicloroetano em diversas concentrações, expressas em porcentagem de volume por volume.

#### III.3.3 – Cálculo da Porcentagem de Extração

Calculou-se a porcentagem de extração de tecnécio e molibdênio para cada experimento, por meio da expressão:

$$E = \frac{(\text{contagens/ml})_o V_o}{(\text{contagens/ml})_a V_a + (\text{contagens/ml})_o V_o} \times 100$$

onde:

$(\text{contagens/ml})_o$  representa a atividade em contagens por 800 segundos de um mililitro da fase orgânica.

$(\text{contagens/ml})_a$  representa a atividade em contagens por 800 segundos de um mililitro da fase aquosa.

$V_o$  = volume da fase orgânica.

$V_a$  = volume da fase aquosa.

#### III.3.4 – Definição de S

Define-se, S, neste trabalho, como sendo o quociente entre a porcentagem de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e a porcentagem do  $^{99}\text{Mo}$ . Pode ser representado da seguinte maneira:

$$S = \frac{E^{99m}\text{Tc}}{E^{99}\text{Mo}}$$

onde:

E  $^{99m}\text{Tc}$  representa a porcentagem de extração do tecnécio.

E  $^{99}\text{Mo}$  representa a porcentagem de extração do molibdênio.

### III.4 – Modo de Operação Adotado nos Experimentos

Nos experimentos usaram-se funis de separação cilíndricos de aproximadamente 30 ml. Às alíquotas variáveis da dissolução de óxido de molibdênio, adicionou-se igual volume de trioctilamina – 1,2 dicloroetano, 2% v/v e agitou-se mecanicamente por meia hora. Após o contato das fases separaram-se as fases orgânica e aquosa que foram filtradas em papel de filtro Dören, MN 640 W. Os volumes das fases orgânica e aquosa foram medidos com bureta.

Para a medida da atividade, retiraram-se alíquotas de um mililitro de cada uma das fases. Mediram-se as atividades num espectrômetro de raio  $\gamma$  associado a um detector Ge-Li; sendo a do  $^{99m}\text{Tc}$  no fotopico de 0,140 MeV e a do  $^{99}\text{Mo}$  no fotopico de 0,740 MeV.

### III.5 – Experimentos Preliminares

#### III.5.1 – Estabelecimento do Tempo da Agitação Necessária para se Atingir o Equilíbrio

Estudou-se a variação da porcentagem de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$  em uma solução de molibdênio em HCl 1,0N, em função do tempo de agitação. Para isso, utilizou-se um volume da solução de óxido de molibdênio, correspondente a 10 mg de óxido e igual volume de trioctilamina – 1,2 dicloroetano 2% v/v. A Tabela III.1 apresenta os resultados dos experimentos.

Tabela III.1

Extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$  em Função do Tempo de Agitação

Tempo de agitação min.	% Extração	
	$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
10	86,0	8,9
20	92,1	8,5
30	90,0	5,6
60	92,1	7,5

#### III.5.2 – Variação da % de Extração do $^{99m}\text{Tc}$ e do $^{99}\text{Mo}$ em Função da Concentração de TOA na Fase Orgânica

Realizou-se o estudo da variação da porcentagem de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$  em solução de HCl 1,0N, em função de diversas concentrações de TOA diluída em 1,2 dicloroetano. Utilizou-se para os experimentos um volume de solução correspondente a 10 mg de óxido de molibdênio e um tempo de agitação de 30 minutos.

A Tabela III.2 mostra os resultados obtidos.

Tabela III.2

Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e de  $^{99}\text{Mo}$  em Função de Diversas Concentrações de TOA em 1,2, Dicloroetano

Concentração (% v/v) TOA/1,2 dicloroetano	% Extração	
	$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
10	96,5	56,8
5,0	93,4	21,4
2,5	91,7	10,2
2,0	90,0	5,6

Os dados da Tabela III.2 estão representados na Figura 3.1.

A Tabela III.3 expressa estes resultados pela relação da porcentagem de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e a porcentagem de extração do  $^{99}\text{Mo}$  em função de diversas concentrações de TOA-1,2 dicloroetano.

Tabela III.3

Relação entre as Porcentagens de Extração  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ , S, em Função da Concentração de TOA-1,2 Dicloroetano

Concentração (% v/v) TOA-1,2 dicloroetano	S
10	1,7
5	4,4
2,5	9,0
2,0	16,1

Os dados da Tabela estão representados na Figura 3.2.

Baseados nesses resultados, prosseguiram-se os experimentos de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  de soluções aquosas em ácido clorídrico, sulfúrico ou nítrico em diversas concentrações. O solvente utilizado foi a trioctilamina - 1,2 dicloroetano 2% v/v e tempo de agitação de 30 minutos.

#### III.6 – Estudo de Variação da Extração de $^{99m}\text{Tc}$ em Função da Concentração de HCl

O procedimento adotado foi aquele descrito em III.4, e o cálculo da porcentagem de extração foi realizado conforme III.3.3.

Utilizaram-se nesses experimentos as condições seguintes:

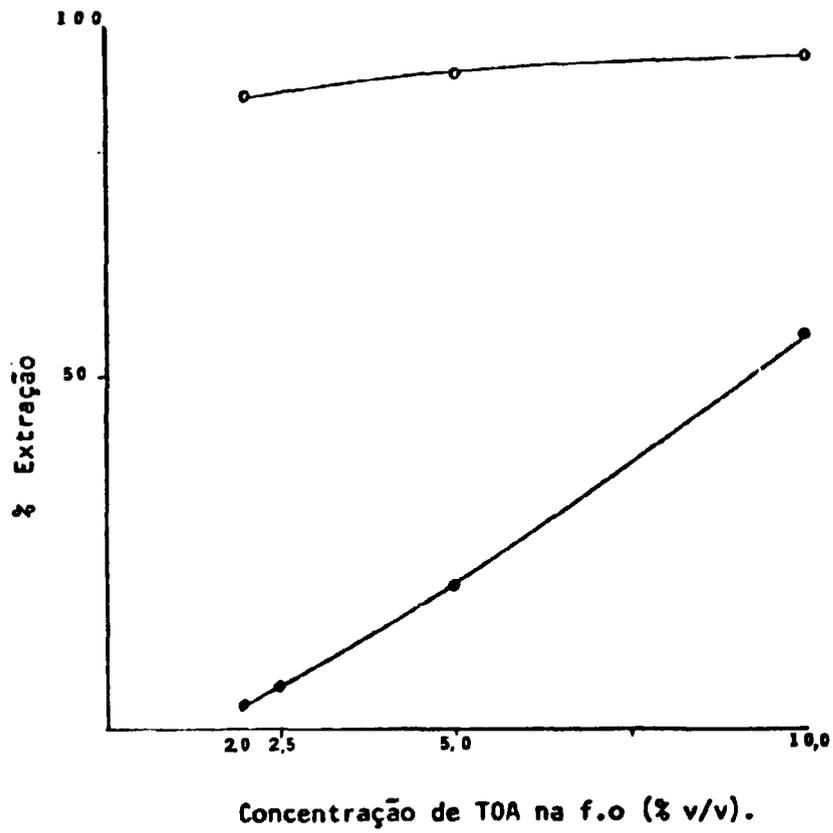


Figura 3.1 - Variação da porcentagem de extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e de  $^{99}\text{Mo}$  em função de diversas concentrações de TOA-1,2 dicloroetano.

○ →  $^{99m}\text{Tc}$

● →  $^{99}\text{Mo}$

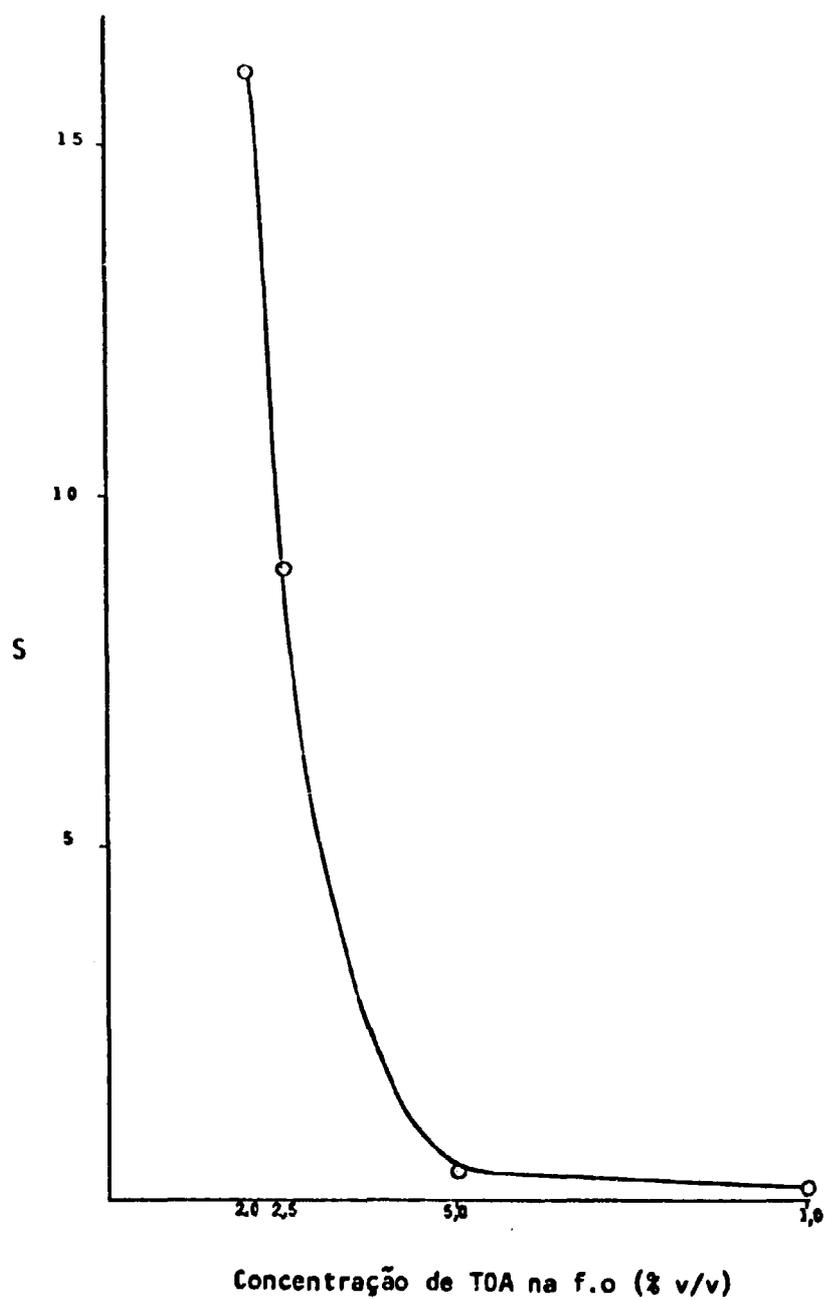


Figura 3.2 - Relação entre as porcentagens de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$ , em função de concentrações de TOA-1,2 dicloroetano.

- Volume da solução de molibdênio: 10 ml
- Massa de óxido de molibdênio: 10 mg
- Volume da solução de trioctilamina: 10 ml
- Tempo de agitação: 30 minutos

Os resultados são apresentados na Tabela III.4.

Tabela III.4

Extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$  em Função da Concentração de HCl

Ácido clorídrico (N)	% Extração	
	$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
1,5	88,6	9,4
1,0	90,0	5,6
0,9	89,5	7,2
0,7	91,3	9,0
0,5	97,0	67,3
0,3	98,5	84,7

Os dados da Tabela III.4 estão representados na Figura III.3.

A Tabela III.5 apresenta os dados em termos de quociente entre a porcentagem de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e a porcentagem de extração do  $^{99}\text{Mo}$  em função da concentração de HCl na fase aquosa.

Tabela III.5

Relação entre as Porcentagens de Extração  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ , S, em Várias Concentrações de HCl

Experimento n <sup>o</sup>	Ácido Clorídrico (N)	S
1	1,5	9,42
2	1,0	16,07
3	0,9	12,43
4	0,7	10,14
5	0,5	1,44
6	0,3	1,16

Os dados da tabela estão representados na Figura 3.4.

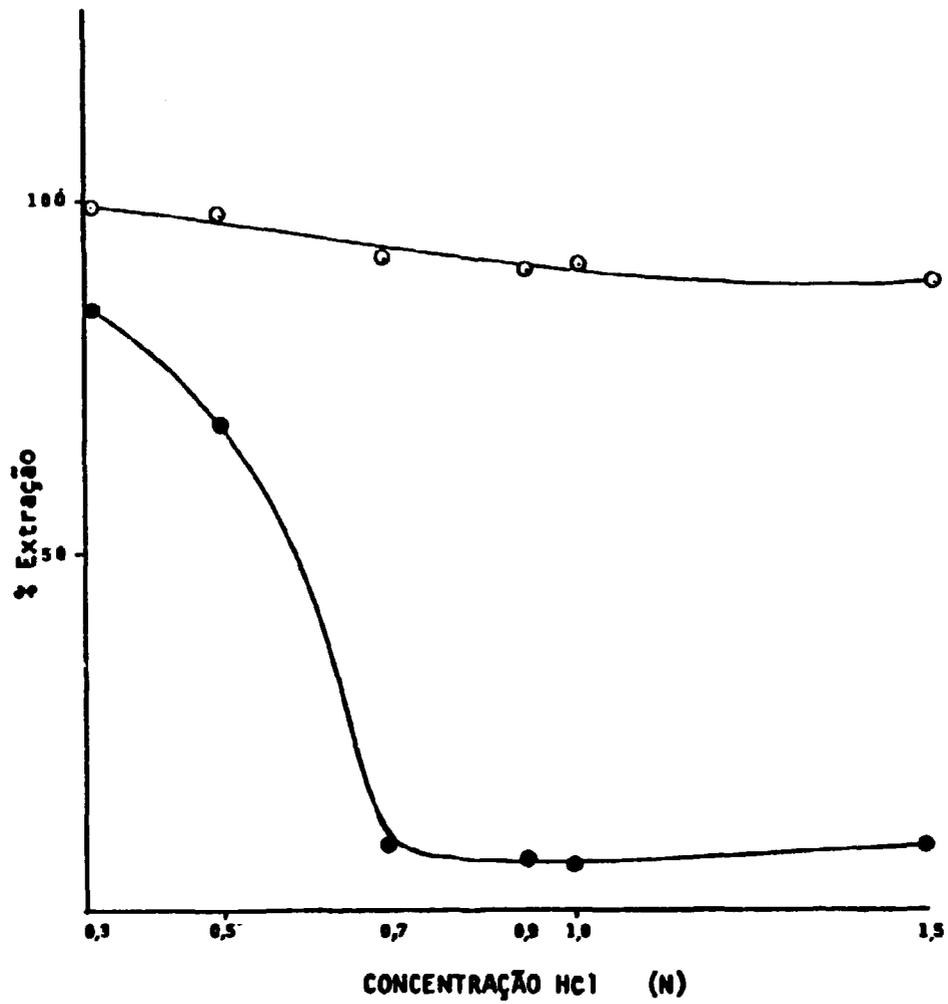


Figura 3.3 - Extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$  em função da concentração de HCl na fase aquosa.  
○ →  $^{99m}\text{Tc}$   
● →  $^{99}\text{Mo}$

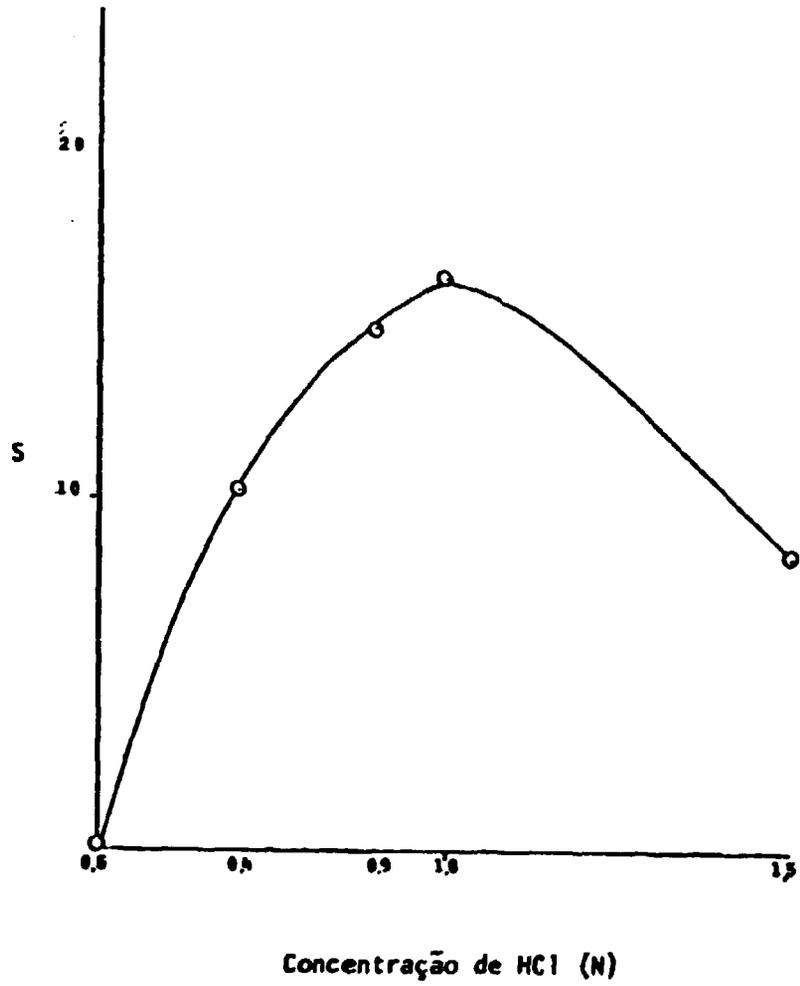


Figura 2.4 - Relação entre as porcentagens de extração do  $^{99}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$ , S, em função da concentração de HCl na fase aquosa.

### III.7 – Estudo da Variação da Extração de $^{99m}\text{Tc}$ em Função da Concentração de $\text{HNO}_3$

O procedimento adotado foi aquele descrito em III.4 e o cálculo da porcentagem de extração foi feito conforme III.3.3.

Fizeram-se os experimentos nas condições seguintes:

- Volume da solução de molibdênio: 10 ml
- Massa de óxido de molibdênio: 10 mg
- Volume da solução de trioctilamina: 10 ml
- Tempo de agitação: 30 minutos

Os resultados estão apresentados na Tabela III.6.

Tabela III.6

Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$  em Função da Concentração de  $\text{HNO}_3$  na Fase Aquosa

Ácido Nítrico (N)	% Extração	
	$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
0,1	95,0	57,6
0,3	86,1	1,1
0,5	82,5	0,7
0,7	79,5	0,6
1,0	77,5	0,3
1,5	67,7	0,4

Os dados da tabela estão representados na Figura 3.5 e a Figura 3.6 mostra o espectro  $\gamma$  das fases orgânica e aquosa ( $\text{HNO}_3$  1,0N).

A Tabela III.7 apresenta a relação entre a porcentagem de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e a porcentagem de extração do  $^{99}\text{Mo}$  em função da concentração de  $\text{HNO}_3$ .

Tabela III.7

Relação entre as Porcentagens de Extração do  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$ , S, em Função da Concentração de  $\text{HNO}_3$  na Fase Aquosa

Experimento nº 3	Ácido	S
	Nítrico (N)	
1	0,1	1,7
2	0,3	78,3
3	0,5	117,9
4	0,7	132,5
5	1,0	258,3
6	1,5	169,2

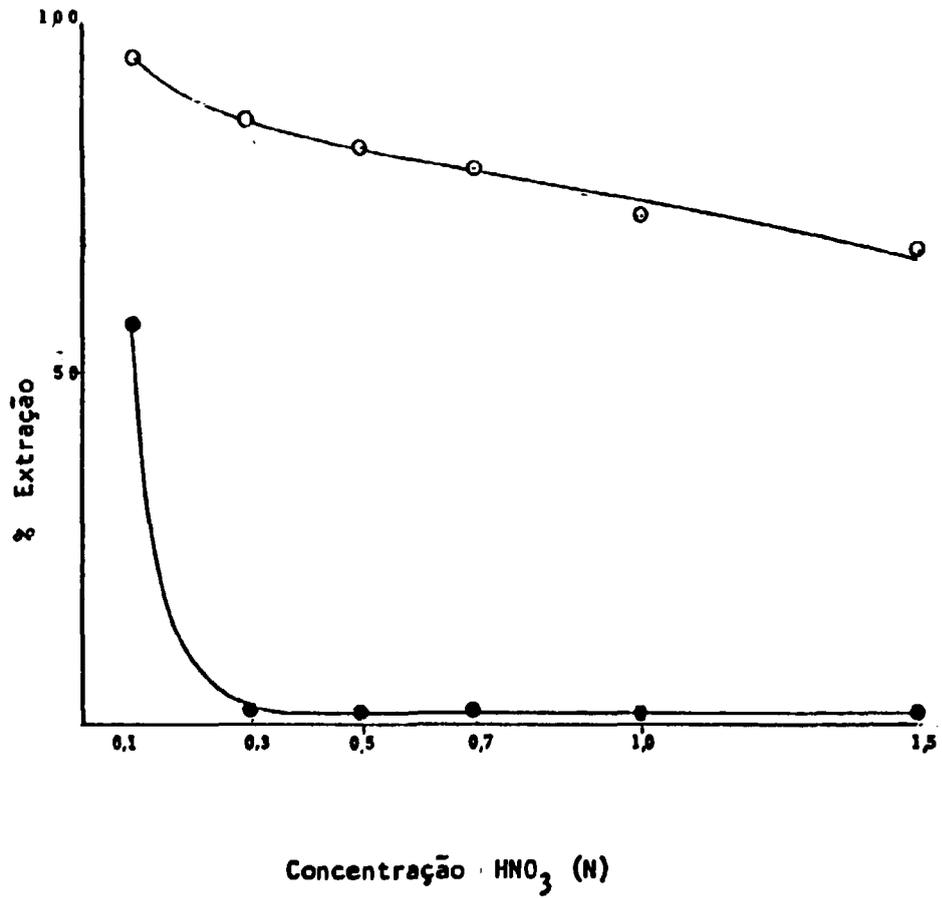


Figura 3.5 - Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$  em função da concentração de  $\text{HNO}_3$  na fase aquosa.  
o  $\rightarrow$   $^{99m}\text{Tc}$   
e  $\rightarrow$   $^{99}\text{Mo}$

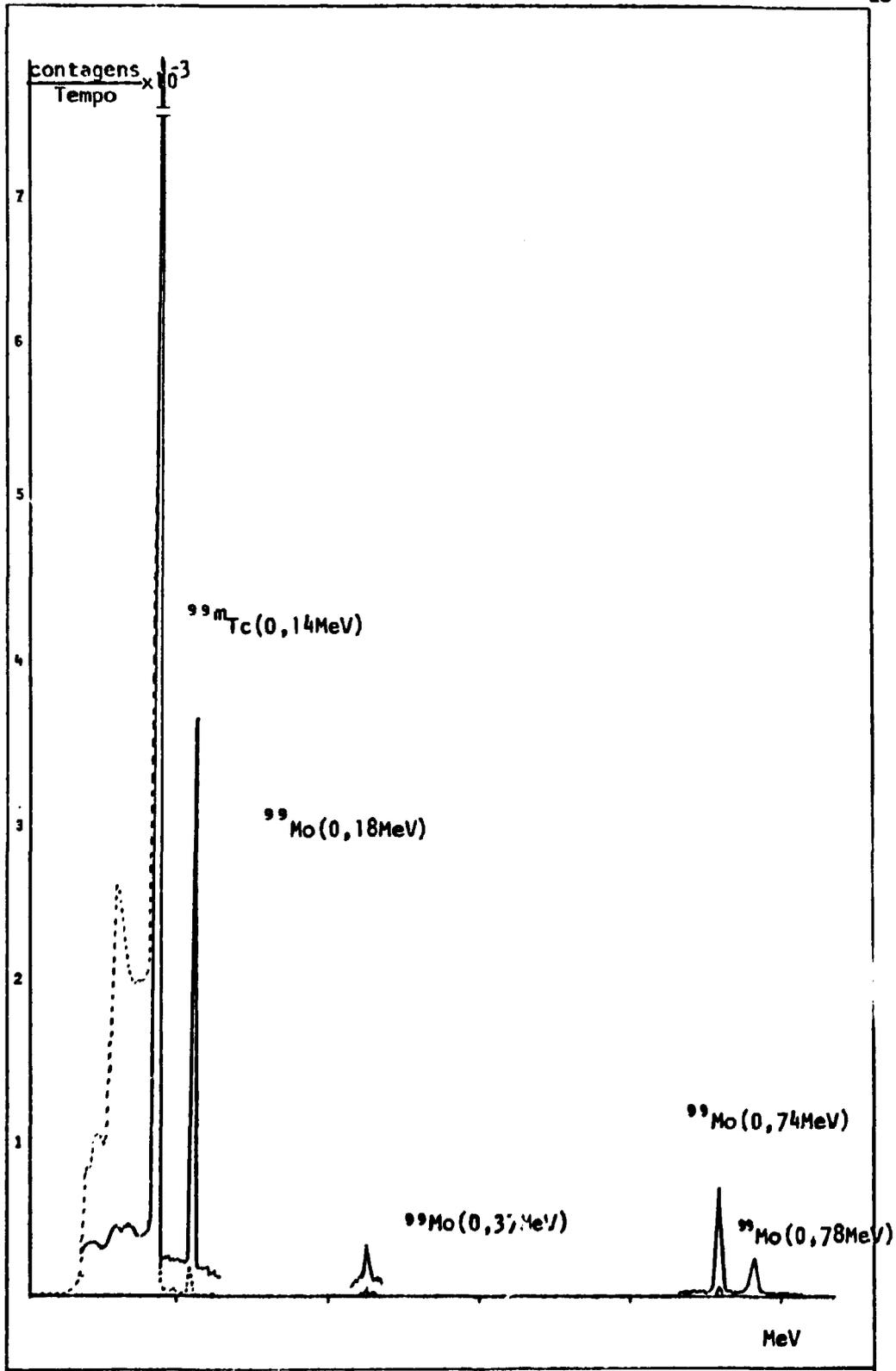


Figura 3.6 - Espectro de raios  $\gamma$  das fases orgânica (—) e aquosa (---), após o equilíbrio. ( $\text{HNO}_3$  - 1,0N).

Os dados da Tabela III.7 estão representados na Figura 3.7.

### III.8 -- Estudo da Variação da Porcentagem de Extração do $^{99m}\text{Tc}$ em Função da Concentração de $\text{H}_2\text{SO}_4$ na Fase Aquosa

O procedimento adotado foi descrito em III.4 e o cálculo da porcentagem de extração foi feito conforme III.3.3.

Utilizaram-se nesses experimentos as condições seguintes:

- Volume da solução de molibdênio: 10 ml
- Volume da solução de trioctilamina: 10 ml
- Massa de óxido de molibdênio: 10 mg
- Tempo de agitação: 30 minutos

A Tabela III.8 mostra os resultados dos experimentos.

Tabela III.8

Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  em Função da Concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ácido Sulfúrico (N)	% Extração	
	$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
10,0	92,8	4,2
9,0	91,7	3,6
7,5	84,5	6,1
6,5	90,6	13,1
5,0	91,4	34,0
2,5	97,8	79,2
1,5	99,5	96,5

Os dados da Tabela III.8 estão representados na Figura 3.8.

A Tabela apresenta os resultados experimentais expressos pela razão de separação entre as porcentagens de extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$ , (S), em função da concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  na fase aquosa.

Tabela III.9

Razão de Separação em Função de Concentrações de  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Ácido Sulfúrico (N)	S
10,0	22,0
9,0	25,5
7,5	13,9
6,5	6,9
5,0	2,7
2,5	1,2
1,5	1,0

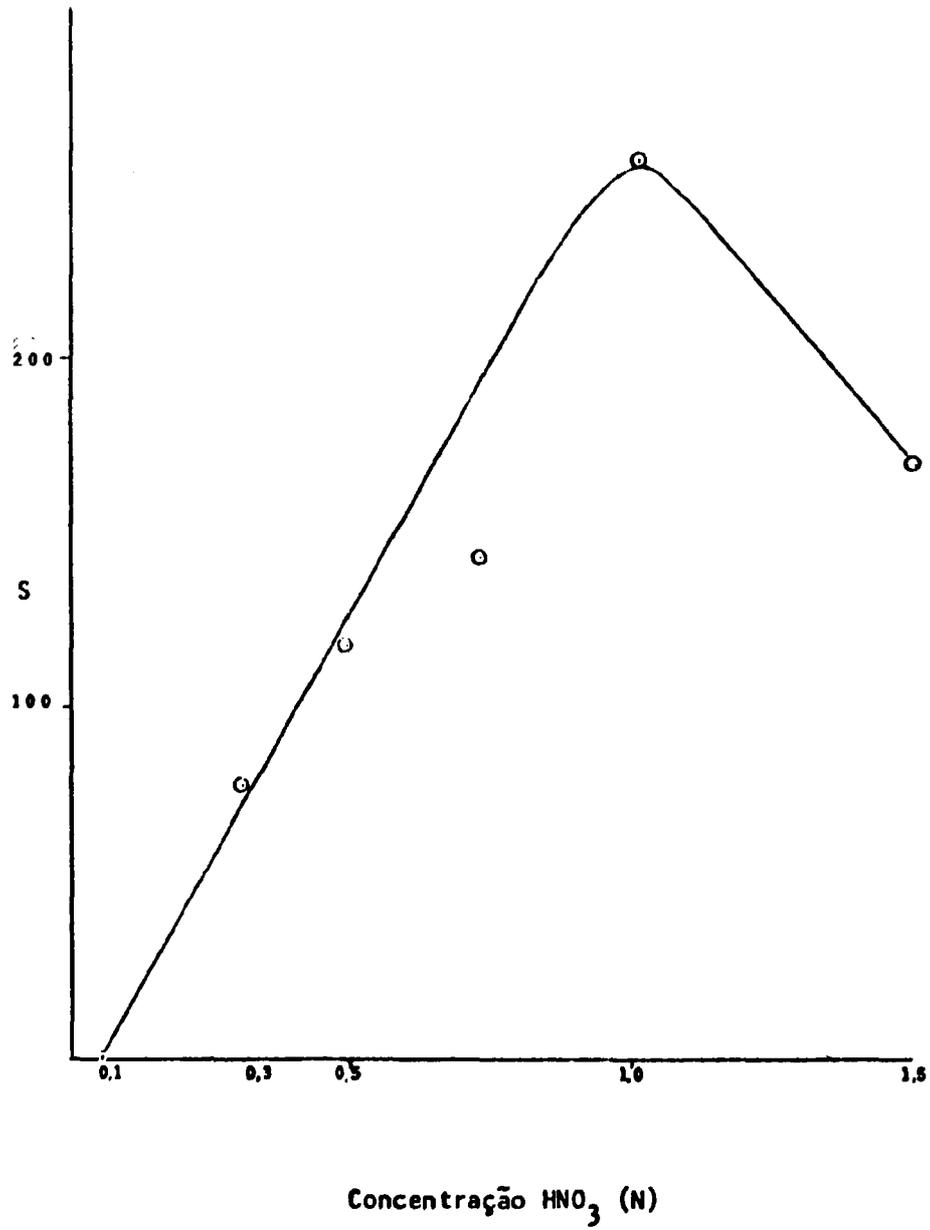


Figura 3.7 - Relação entre as porcentagens de extração do  $^{99m}\text{Tc}$ , e do  $^{99}\text{Mo}$ , S, em função da concentração de  $\text{HNO}_3$  na fase aquosa.

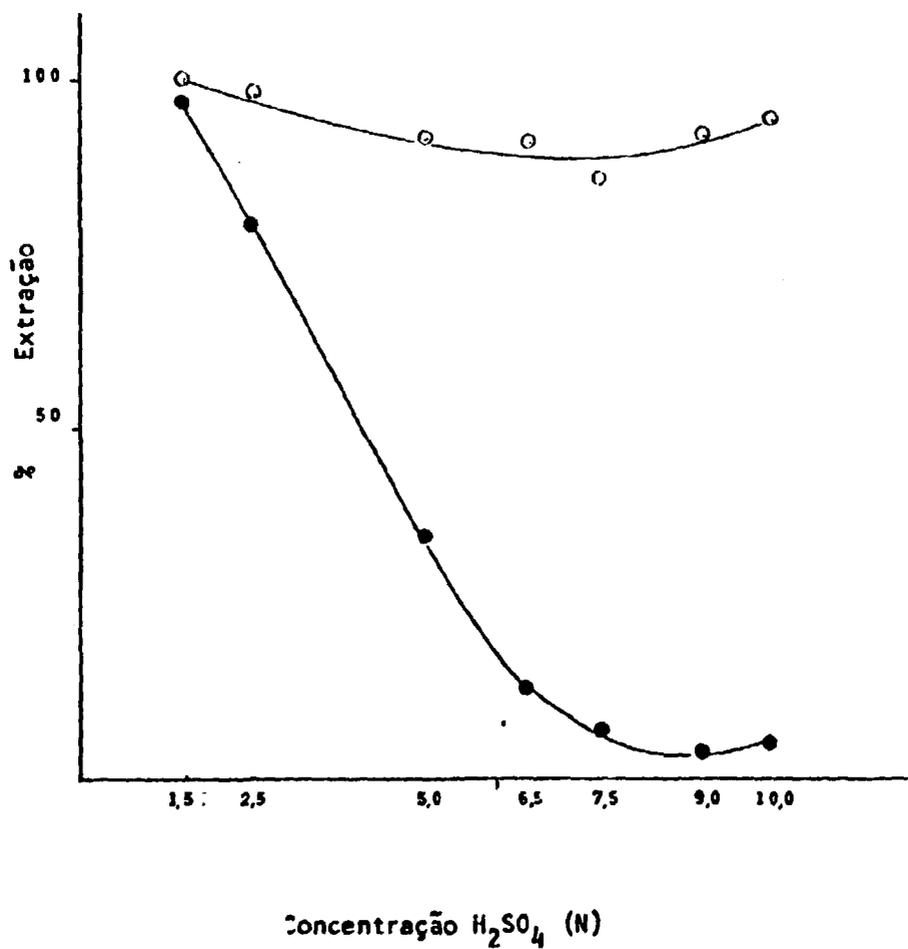


Figura 3.8 - Extração de  $^{99m}Tc$  e  $^{99}Mo$  em função da concentração de  $H_2SO_4$ , na fase aquosa.  
o  $\rightarrow$   $^{99m}Tc$   
e  $\rightarrow$   $^{99}Mo$

Os dados da Tabela III.9 estão representados na Figura 3.9.

### III.9 – Estudo da Variação da Porcentagem de Extração do $^{99m}\text{Tc}$ e do $^{99}\text{Mo}$ em Função da Massa de Molibdênio

Para estes experimentos, a solução contendo molibdênio foi preparada por dissolução de 200 mg de óxido de molibdênio em 200 ml dos respectivos ácidos, ou seja, HCl, HNO<sub>3</sub> e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, conforme descrito em III.3.1 e tomaram-se alíquotas correspondentes às massas de 10, 15, 20, 25 e 30 mg de óxido. A relação entre volumes das fases orgânicas e aquosa foi de 1:1.

#### III.9.1 – Meio Clorídrico

Neste meio, o estudo foi realizado nas condições seguintes:

- Concentração de HCl: 1,0 N
- Tempo de agitação: 30 minutos
- TOA – 1,2 dicloroetano: 2% v/v

Os resultados estão apresentados nas Tabela III.10.

Tabela III.10

Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  em Função da Massa de Óxido de Molibdênio em Solução HCl 1,0N

Massa de MoO <sub>3</sub> (mg)	Massa de Mo (mg)	% Extração	
		$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
10	6,7	90,0	5,8
15	10,0	90,8	4,9
20	13,4	91,0	2,5
25	16,8	91,2	5,0
30	20,1	90,7	4,4

Os dados da Tabela III.10 estão representados na Figura 3.10.

#### III.9.2 – Meio Nítrico

Este estudo foi realizado nas seguintes condições:

- Concentração de HNO<sub>3</sub>: 1,0 N
- Tempo de agitação: 30 minutos
- TOA – 1,2 dicloroetano: 2% v/v

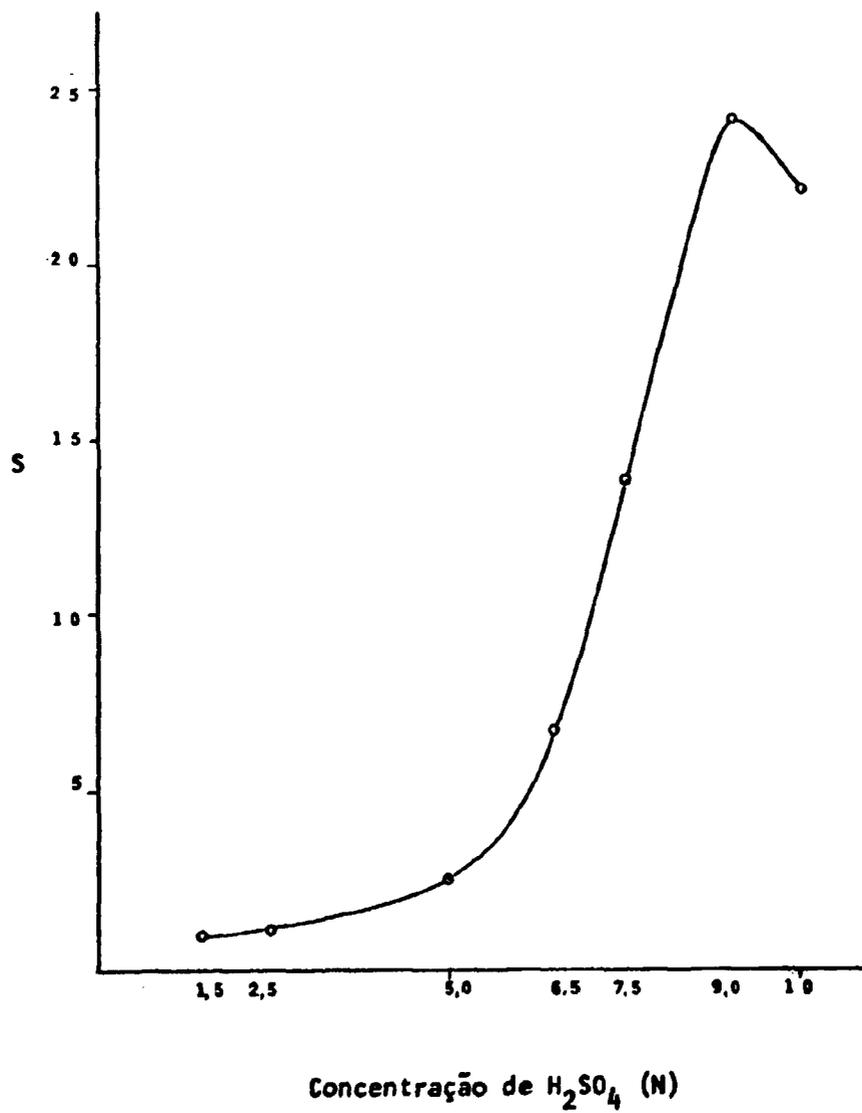


Figura 3.9 - Relação entre as porcentagens de extração do <sup>99m</sup>Tc, e do <sup>99</sup>Mo, S, em função da concentração de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> na fase aquosa.

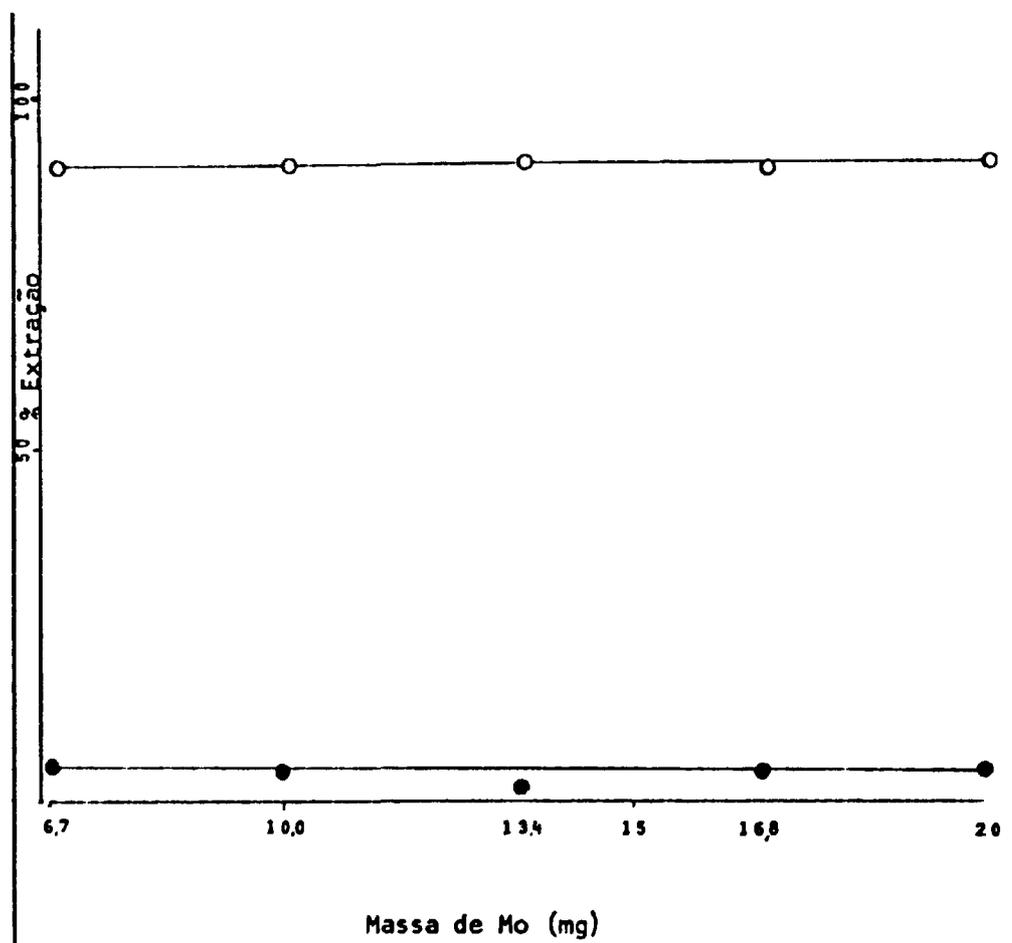


Figura 3.10 - Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  em função da massa de molibdênio em meio de HCl 1,0N.  
o  $\rightarrow$   $^{99m}\text{Tc}$   
●  $\rightarrow$   $^{99}\text{Mo}$

A Tabela III.11 mostra os resultados obtidos:

Tabela III.11

Extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  em Função da Variação da Massa de Óxido de Molibdênio, para uma Solução 1,0N em  $\text{HNO}_3$

Massa de $\text{MoO}_3$ (mg)	Massa de Mo (mg)	% Extração	
		$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
10	6,7	77,3	0,3
15	10,0	75,2	0,2
20	13,4	76,0	0,7
25	16,8	75,6	0,7
30	20,1	76,0	0,5

Os dados da Tabela III.11 estão representados na Figura 3.11.

### III.9.3 – Meio Sulfúrico

Este estudo foi realizado nas condições seguintes:

- Concentração de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ : 9,0 N
- Tempo de agitação: 30 minutos
- IOA – 1,2 dicloroetano: 2 % v/v

Apresentam-se os seguintes resultados:

Tabela III.12

Extração do  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  em Função da Variação da Massa de Óxido de Molibdênio, para uma Solução 9,0N em  $\text{H}_2\text{SO}_4$

Massa de $\text{MoO}_3$ (mg)	Massa de Mo (mg)	% Extração	
		$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$
10	6,7	91,7	3,6
15	10,0	92,4	6,6
20	13,4	92,4	7,4
25	16,8	92,0	6,3
30	20,1	91,5	4,0

Os dados da Tabela III.12 estão representados na Figura 3.12.

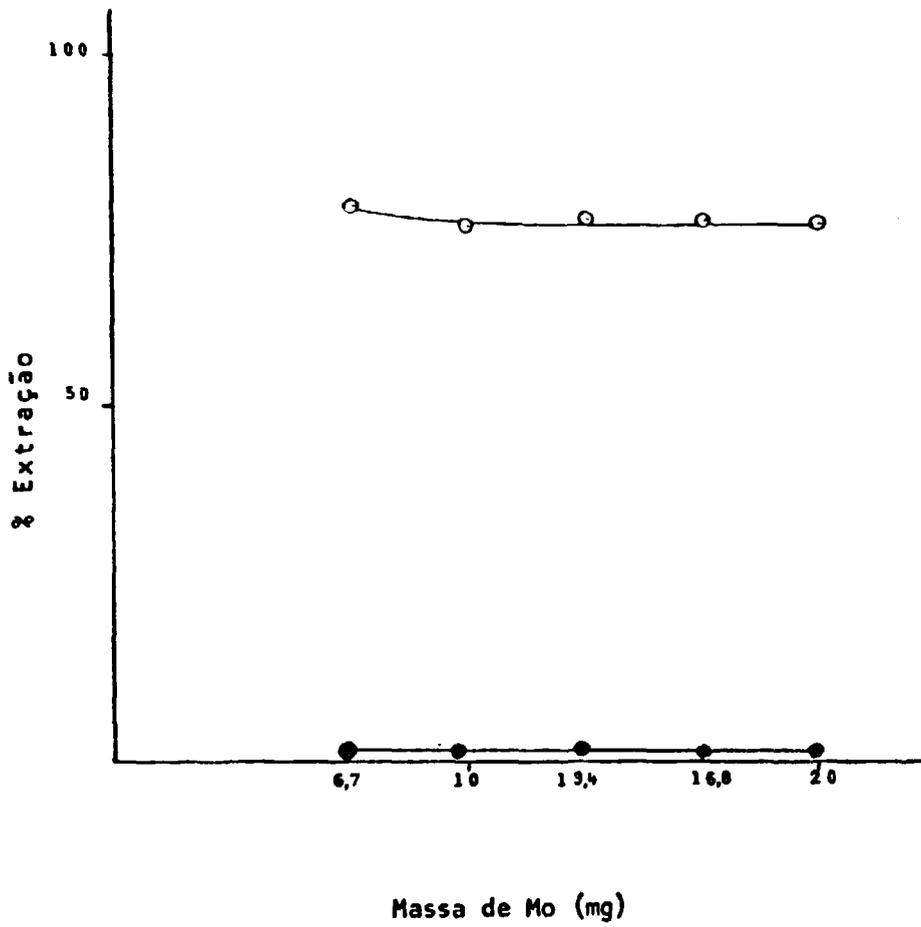


Figura 3.11 - Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  em função da massa de molibdênio em meio de  $\text{HNO}_3$  1,0N.  
o  $\rightarrow$   $^{99m}\text{Tc}$   
●  $\rightarrow$   $^{99}\text{Mo}$

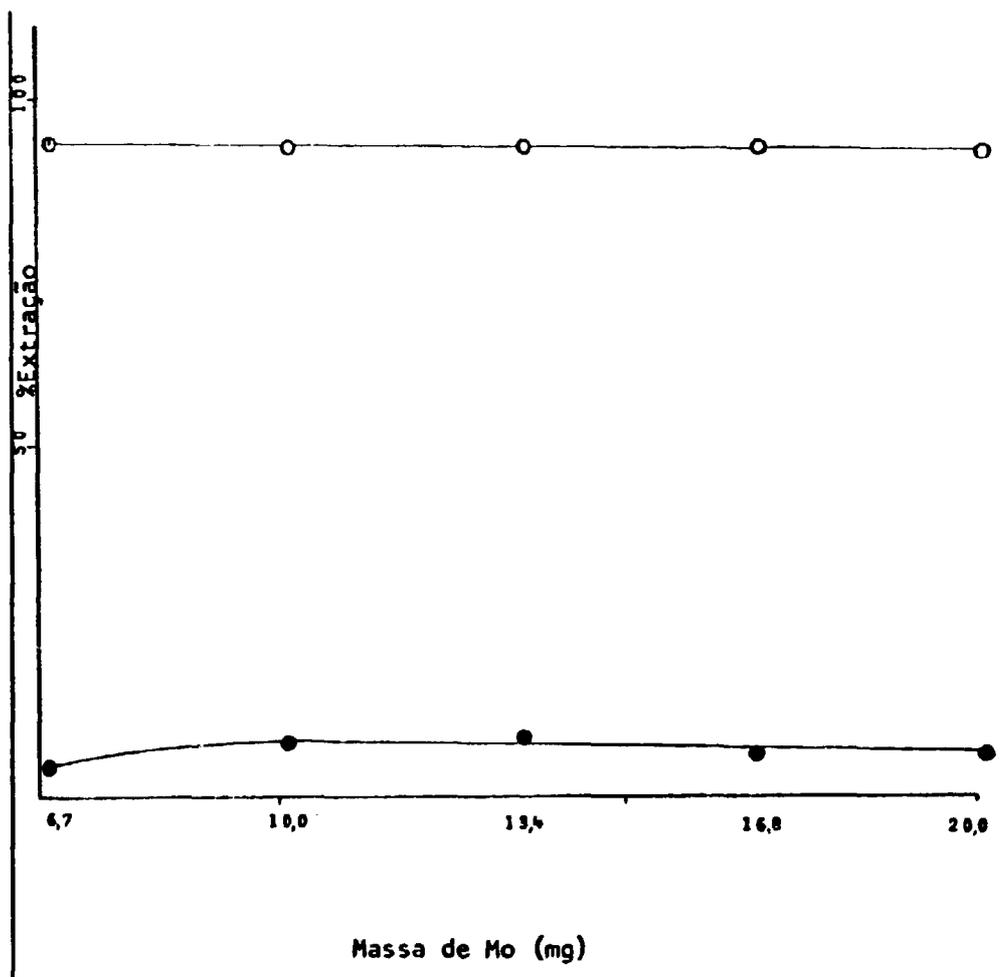


Figura 3.12 - Extração de  $^{99m}\text{Tc}$  e  $^{99}\text{Mo}$  em função da massa de molibdênio em meio de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9N.  
o  $\rightarrow$   $^{99m}\text{Tc}$   
●  $\rightarrow$   $^{99}\text{Mo}$

### III.10 – Reversão do $^{99m}\text{Tc}$ para Fase Aquosa

Conforme descrito em III.4, após a agitação das soluções aquosas com igual volume de TOA – 1,2 dicloroetano, separaram-se as fases orgânicas e aquosa que foram filtradas em papel de filtro. Depois de retirar-se um mililitro da fase orgânica para medida da atividade, ela foi agitada com um mililitro de água, por cinco minutos, esgotando-se as fases. Tomou-se a fase orgânica, mediu-se o volume e agitou-se com igual volume de solução de  $\text{HClO}_4$  0,1 e 1,0 N, ou solução de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1,0 N, por trinta minutos. Após a agitação, separaram-se as fases e filtrou-se em papel de filtro. Retirou-se uma alíquota de um mililitro da fase aquosa e fez-se a medida da atividade gama nos fotopicos de 0,140 MeV do  $^{99m}\text{Tc}$  e 0,740 MeV do  $^{99}\text{Mo}$ .

Este procedimento foi igual para todos os experimentos de reversão, isto é, utilizando-se soluções de ácido perclórico 1N e 0,1N e solução de hidróxido de amônio 1N.

Calculou-se a porcentagem de reversão pela fórmula:

$$\% \text{ reversão} = \frac{(\text{cont./ml})_a V_a}{(\text{cont./ml})_o \bar{V}_o} \times 100$$

onde:

$(\text{cont./ml})_a V_a$  representa a radioatividade em contagens por 800 segundos de um mililitro da fase aquosa de reversão.

$(\text{cont./ml})_o \bar{V}_o$  representa a radioatividade em contagens por 800 segundos de um mililitro da fase orgânica antes da reversão = contagem do sistema de reversão.

Os resultados mostrados na Tabela III.13 referem-se às porcentagens de reversão obtidas com  $\text{HClO}_4$  1 e 0,1 N e  $\text{NH}_4\text{OH}$  1N, sendo que cada resultado representa a média de dois experimentos.

Tabela III.13

Porcentagem de Reversão do  $^{99m}\text{Tc}$  e do  $^{99}\text{Mo}$

Solução de reversão	Fase aquosa de extração	% de reversão		Fator de Separação
		$^{99m}\text{Tc}$	$^{99}\text{Mo}$	
$\text{HClO}_4$ 1N	$\text{HNO}_3$ 1N	72,8	6,7	10,8
	$\text{HCl}$ 1N	77,1	22,1	3,5
	$\text{H}_2\text{SO}_4$ 9N	79,3	89,7	0,9
$\text{HClO}_4$ 0,1N	$\text{HNO}_3$ 1N	31,5	8,9	3,5
$\text{NH}_4\text{OH}$ 1N	$\text{HNO}_3$ 1N	2,8	5,1	0,5

## CAPÍTULO IV

## DISCUSSÃO E CONCLUSÃO

Na extração com aminas de alto peso molecular, a estrutura da amina e a natureza do diluente orgânico são fatores que modificam o poder de extração destas aminas. Entretanto, baseados no trabalho de Klofuter et alii<sup>(18)</sup>, usou-se, nesta dissertação, a trioctilamina diluída em 1,2 dicloroetano, ou seja uma amina terciária de cadeia longa.

Na determinação das melhores condições para as variáveis de extração verificou-se que 20 minutos são suficientes para se atingir o equilíbrio entre as fases. Contudo, para se trabalhar com uma margem de segurança, estabeleceu-se 30 minutos para todos os experimentos.

Em relação à concentração do agente extrator na fase orgânica observou-se que os melhores resultados foram conseguidos com uma solução de TOA - 1,2 dicloroetano 2% v/v, com um fator de separação  $^{99m}\text{Tc} - ^{99}\text{Mo}$  igual a 16,1. Este resultado refere-se a um único contacto entre as fases em relação volumétrica unitária.

Obtiveram-se os melhores resultados de extração com fases aquosas em soluções de  $\text{HNO}_3$  1N, com relação volumétrica entre as fases aquosa e orgânica 1:1 e um único estágio de equilíbrio. Nessas condições o fator de separação  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  foi de 258 enquanto que para fases aquosa em  $\text{H}_2\text{SO}_4$  9N e HCl 1N, nas mesmas condições, os resultados foram 25 e 16, respectivamente.

Os experimentos sobre a influência da massa de molibdênio na fase aquosa de extração mostraram que para um estágio, com volumes iguais de fase aquosa e fase orgânica, não há qualquer variação nos resultados quando a massa total de molibdênio situa-se entre 6,7 mg e 20,1 mg, independente do tipo de ácido da fase aquosa.

Os experimentos de reversão mostraram que se conseguem os melhores resultados com soluções de  $\text{HClO}_4$  1N, para contatos com iguais volumes entre as fases. Soluções de  $\text{HClO}_4$  0,1N e de  $\text{NH}_4\text{OH}$  1N além de apresentarem valores muito baixos, respectivamente 31,5%  $^{99m}\text{Tc}$ , 8,9%  $^{99}\text{Mo}$  e 2,6%  $^{99m}\text{Tc}$ , 5,1%  $^{99}\text{Mo}$ , também são ineficientes quanto à descontaminação de  $^{99}\text{Mo}$ . Apesar dos resultados com  $\text{HClO}_4$  1N não terem sido perfeitamente adequados com relação à pureza do  $^{99m}\text{Tc}$ , provavelmente um estudo de variação da relação de fases, solucionará esse problema, conduzindo a um produto que possa ser utilizado em medicina.

Do estudo realizado conclui-se que a separação de  $^{99m}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  por extração e sua reversão com  $\text{HClO}_4$  1N, conduz a resultados adequados à aplicação do método como procedimento de rotina para a obtenção de  $^{99m}\text{Tc}$  onde não é exigida alta pureza.

## ABSTRACT

A separation method of  $^{99m}\text{Tc}$ , from irradiated molybdenum oxide, by extraction with trioctylamine in 1,2 dichloroethane, 2% v/v is studied.

Two preliminary studies are done:

- 1) Establishment of the shaking time necessary to reach the equilibrium between the organic and the aqueous phase;

- 2) Choice of the concentration of solution of TOA in 1,2 dichloroethane to obtain the best separation conditions of  $^{99m}\text{Tc}$ .

After establishing these two parameters, the study of extraction in solutions of hydrochloric nitric and sulfuric acids in different concentrations is done, followed by the study of the variation of extraction percentage of  $^{99m}\text{Tc}$  in relation to the molybdenum oxide mass and the back-extraction of  $^{99m}\text{Tc}$  to the aqueous phase with solutions of perchloric acid 1,0 and 0,1 N and ammonium hydroxide 1,0 N.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS\*

1. ABRÃO, A. *Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como complexante*. São Paulo, 1971. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
2. ALMEIDA, I. G. *Extração de lantanídeos pelo difenil ácido fosfórico*. Rio de Janeiro, Instituto de Engenharia Nuclear, nov. 1972. (DA-RC-03).
3. ANDERS, E. *The radiochemistry of technetium*. Washington, D. C., National Research Council, 1960. p.2 (NAS-NRC. Nuclear science series, 3021).
4. BOYD, R. E. Recent developments in generators of  $^{99m}\text{Tc}$ . In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Symposium on new developments in radiopharmaceuticals and labelled compounds, Copenhagen, 1973*. sem local, editor, data apud LEBOWITZ, E. & RICHARDS, P. Radionuclide generator systems. *Semin. nuc. Med.*, 4(3):261, Jul. 1974.
5. BOYD, R. E. & LARSON, A. V. Solvent extraction of heptavalent technetium. *J. phys. Chem. (Washington)*. 64:988-96, 1960.
6. BROWN, K. B. *Chemical Technology Division, Chemical Development, Section C: progress report for April - June 1962*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Aug. 1962. (ORNL-TM-265).
7. BULBULIAN, S. & SORANTIN, M. Technetium-99m generator using  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  as absorbent for molybdenum-99. *Kerntechnik*, 8:118-9, 1966.
8. BULBULIAN, S. & SORANTIN, M. Technetium-99m, its application and production. *Rev. Soc. Quim. Mex.*, 10:21, 1966 apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotope production and quality control*. Vienna, 1971. p.105. (Technical reports series, 128).
9. COLEMAN, C. F.; BLAKE JR., C. A.; BROWN, K. B. Analytical potential of separations by liquid ion exchange. *Talanta*, 9:297-323, 1962.
10. COLEMAN, C. F.; BROWN, K. B.; CROUSE, D. J. Solvent extraction with alkyl amines. *Ind. Engng Chem.*, 50(12):1756-62, Dec. 1958.
11. DE, A. K.; KHOPKAR, S. M.; CHALMERS, R. A. *Solvent extractions of metals*. London, Van Nostrand, 1970.

(\*) As referências bibliográficas relativas a documentos localizados pelo IEA foram revistas e enquadradas na NB-66 de ABNT.

12. EL GARHY, M.; EL BAYOUMY, S.; EL ALFY, S. Technetium-99m generator using saline solution. *Radiochim. Acta*, 7:163-4, 1967.
13. FLOH, B. *Estudo de complexação dos nitratos de nitrosilrutênio com tiouréia. Aplicação à descontaminação de Ru na extração de TBP-varsol nos esquemas do tratamento químico do combustível irradiado.* São Paulo, 1977. (Tese de doutoramento, Instituto de Energia Atômica).
14. FLOH, B. *Separação de urânio, molibdênio e vanádio, em meio sulfúrico, por extração com alamina 336.* São Paulo, 1970. (Dissertação de mestrado, Escola Politécnica da Universidade de São Paulo).
15. GERLIT, J. B. Some chemical properties of technetium. In: UNITED NATIONS. *Peaceful uses of atomic energy: proceedings of the international conference on... held in Geneva, 8 August – 20 August, 1955, v.7: nuclear chemistry and effects of irradiation.* New York, N. Y., 1956. p.145-51.
16. HARPER, P. V.; LATHROP, K.; GOTTSCHALK, A. In: RADIOACTIVE pharmaceuticals. sem local, U.S. Atomic Energy Commission, 1966. p.335 apud ECKELMAN, W. C. & LEVENSON, S. M. Radiopharmaceuticals labelled with technetium. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 28(1/2):70, Jan./Feb. 1977.
17. INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotope production and quality control.* Vienna, 1971. p.659. (Technical reports series, 128).
18. KLOFUTUR, C. et alii. Separation of Tc(VII) from irradiated  $M_o_2O_3$  sample by solvent extraction with tri-iso-octylamine. *Z. analyt. Chem.*, 214:27-33, 1967.
19. LEBOWITZ, E. & RICHARDS, P. Radionuclide generator systems. *Semin. nucl. Med.*, 4(3):267-68, Jul. 1974.
20. MARCUS, Y. & KERTES, A. S. *Ion exchange and solvent extraction of metal complexes.* London, Wiley, 1969.
21. MELONI, S. & BRANDONE, A. A new technetium 99m generator using manganese dioxide. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 19:164-9, 1968.
22. MIKHEEV, N. B.; EL-GARHY, M.; MOUSTAFA, Z. Generator for production of  $^{99m}Tc$  from irradiated molybdenum. *Atompraxis*, 10:263, 1964, apud INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. *Radioisotope production and quality control.* Vienna, 1971. p.704. (Technical reports series, 128).
23. MOORE, F. L. *Liquid-liquid extraction with high-molecular weight amines.* Washington, D. C., National Research Council, 1960. (NAS-NRC. Nuclear science series, 3101).
24. NASTASI, M. J. C. *Estudo de extração com solvente dos elementos lantanídeos, escândio, urânio e tório usando a tetraciclina como agente complexante.* São Paulo, 1974. (Tese de doutoramento, Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
25. PFERRIER, C. & SEGRE, E. Chemical properties of element 43. *J. Chem. Phys.*, 5:712, 1937 apud LEBOWITZ, E. & RICHARDS, P. Radionuclide generator systems. *Semin. nucl. Med.*, 4(3):261, Jul. 1974.
26. PINAJIAN, J. J. *The evaluation of hydrous zirconium oxide/nitric acid system for use in a  $^{99}Mo-^{99m}Tc$  generator.* Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Apr. 1966. (ORNL-TM-1488)

27. PINAJIAN, J. J. A technetium-99m generator using hydrous zirconium oxide. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 17:664-6, 1968.
28. RICHARDS, P. *Sup <sup>99m</sup>Tc: an inexpensive route to a versatile radioisotope*. Upton, N. Y., Brookhaven National Lab., Apr. 1969. (BNL-13564).
29. RICHARDS, P. & STEIGMAN, J. In: SUBRAMANIAN, G.; editor *Radiopharmaceuticals*. New York, N. Y., Society of Nuclear Medicine, 1975. p.23 apud ECKELMAN, W. C. & LEVENSON, S. M. Radiopharmaceuticals labelled with technetium. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 28(1/2):68, Jan./Feb. 1977.
30. ROCHA, A. F. G. *Medicina nuclear*. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1976.
31. ROZEN, A. M. *Solvent extraction chemistry: proceedings of the international conference on ... Gothenburg, 1966*. Amsterdam, North-Holland, 1967. p.195.
32. SCHNEIDER, R. A. & HARMON, K. M., editores *Analytical technical manual*. Richland, Wash., General Electric Co., Feb. 1961. (HW-53368).
33. SMITH, E. L. & PAGE, J. E. *J. Soc. Chem. Ind. (London)*, 67:48, 1948 apud ABRÃO, A. *Estudo do comportamento de extração de vários elementos por aminas de cadeias longas na presença de tiouréia como agente complexante*. São Paulo, 1971. p.1. (Tese de doutoramento Instituto de Química, Universidade de São Paulo).
34. STARY, J. *The solvent extraction of metal chelates*. Oxford, Pergamon, 1964.
35. STEIGMAN, J. & RICHARDS, P. Chemistry of technetium 99m. *Semin. nucl. Med.*, 4(3):269-79, Jul. 1974.
36. STEMPLE, R. M. *Two medical diagnostic isotopes: Ga-68 and Tc-99m: a bibliography*. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Feb. 1968. (ORNL-TM-2091).
37. SUBRAMANIAN, G. *Meeting on radiopharmaceuticals*. New York, N. Y., Society of Nuclear Medicine, 1974 apud ROCHA, A. F. G. *Medicina nuclear*. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1976. p.372.
38. SUBRAMANIAN, G. & McAFEE, J. G. A new complex of Tc-99m for skeletal imaging. *Radiology*, 99:192, 1971 apud ROCHA, A. F. G. *Medicina nuclear*. Rio de Janeiro, Guanabara Koogan, 1976. p.372.
39. WELCH, M. J., editor *Radiopharmaceuticals and other compounds labelled with short-lived radionuclides*. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 28(1/2), Jan./Feb. 1977. Número especial.
40. WILLIAMS, M. J. & DEEGAN, T. The processes involved in the binding of technetium-99m to human serum albumin. *Int. J. appl. Radiat. Isotopes*, 22:767-74, 1971.



**INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA**  
**Caixa Postal, 11049 – Pinheiros**  
**CEP 06508**  
**G1000 – São Paulo – SP**

**Telefone: 211-6011**  
**Endereço Telegráfico – IEATOMICA**  
**Telex – 011-23592 IENA BR**