

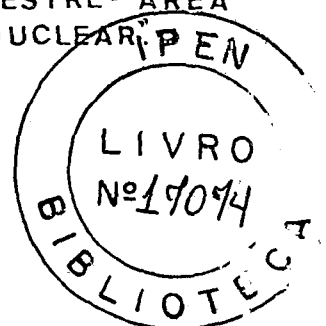
INSTITUTO DE ENERGIA ATÔMICA

SECRETARIA DA CULTURA, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
AUTARQUIA ASSOCIADA A UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

SEPARAÇÃO DE ^{99m}Tc DO ^{99}Mo ADSORVIDO EM ÓXIDO DE ZIRCÔNIO HIDRATADO.

JAIR MENGATTI

DISSERTAÇÃO APRESENTADA
AO INSTITUTO DE ENERGIA
ATÔMICA COMO PARTE DOS
REQUISITOS PARA OBTENÇÃO
DO GRAU DE "MESTRE-ÁREA"
TECNOLOGIA NUCLEAR



ORIENTADOR: DRA. CONSTÂNCIA PAGANO GONÇALVES DA SILVA

SÃO PAULO

1979

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
I. P. E. N.

À
minha família
e a Maria Valdeci

Aos professores e pesquisa
dores Constância Pagano G. da Silva, Rômulo
Ribeiro Pieroni e colegas do CPMR, meus
sinceros agradecimentos, pelo incentivo, su
gestões e colaboração recebidos na execução
deste trabalho.

SUMÁRIO

	página
RESUMO.....	ii
ABSTRACT.....	iii

CAPÍTULO I

INTRODUÇÃO.....	1
I.1. Trocadores Iônicos.....	1
I.2. Óxidos hidratados.....	3
I.3. Princípios de um gerador.....	10
I.4. Características nucleares.....	13
I.5. Métodos de obtenção de ^{99}Mo e separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do ^{99}Mo	15
I.5.1. Separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por eluição da coluna cromatográfica.....	16
I.5.2. Separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por extração com sol- ventes.....	17
I.5.3. Separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por sublimação.....	17
I.6. Técnicas de troca iônica.....	18
I.7. Objetivo.....	19

CAPÍTULO II

PARTE EXPERIMENTAL.....	20
II.1. Equipamentos, reagentes e vidraria.....	20
II.1.1. Equipamentos.....	20
II.1.2. Vidraria.....	20
II.1.3. Reagentes e material.....	21
II.2. Estudo da solubilidade de óxido de zircônio hi- dratado (HZO).....	21
II.2.1. Determinação de zircônio no sobrenadan- te.....	22
II.3. Determinação da capacidade de fixação de molib- dênio em óxido de zircônio hidratado (HZO).....	24
II.3.1. Preparação e condicionamento da coluna de óxido de zircônio hidratado.....	24
II.3.1.1. Modo de operação.....	24
a) Obtenção de ^{99}Mo livre de carregador.....	24
b) Preparação da solução carga.....	24
c) Percolação.....	25
II.3.2. Cálculo da adsorção.....	25
II.3.2.1. Amostragem.....	25
II.3.2.2. Contagens.....	25
II.3.2.3. Cálculo da porcentagem de adsorção.....	25
II.3.2.4. Cálculo da massa do elemen- to adsorvido.....	26

II.4.	Estudo da adsorção de molibdênio-99 livre de carregador em óxido de zircônio hidratado.....	26
II.4.1.	Determinação do rendimento de adsorção de ^{99}Mo em coluna de óxido de zircônio hidratado.....	27
	a) Amostragem.....	27
	b) Contagens.....	27
	c) Rendimento de adsorção.....	27
II.5.	Uso da coluna de óxido de zircônio hidratado para a separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$	27
II.5.1.	Determinação do rendimento de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$	29
	a) Amostragem.....	29
	b) Rendimento.....	29
II.6.	Estudo do pH do eluido e rendimento de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em função do número de eluições.....	37
II.7.	Estudo do perfil das curvas de eluição em função do pH da coluna de óxido de zircônio hidratado antes da eluição.....	38
II.8.	Uso do metiletilcetona (MEK) na eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$..	39
II.9.	Tratamento térmico do óxido de zircônio hidratado e suas consequências na separação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$..	41
II.9.1.	Preparação e condicionamento da coluna de óxido de zircônio calcinado.....	41
II.9.1.1.	Determinação do rendimento de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$	43
	a) Amostragem.....	43
	b) Rendimento.....	43

II.9.2.	Estudo do pH do eluido e rendimento de eluição de ^{99m}Tc em função do número de eluições.....	44
II.9.2.1.	Preparação e condicionamento da coluna de óxido de zircônio calcinado.....	44
II.9.2.2.	Determinação do rendimento de eluição do ^{99m}Tc	44
	a) Amostragem.....	44
	b) Rendimento.....	46
II.10.	Estudo das características do eluido.....	46
II.10.1.	Pureza radioativa.....	47
II.10.1.1.	Presença de ^{99}Mo	47
II.10.2.	Pureza química.....	50
II.10.2.1.	Zircônio.....	50
II.10.3.	Formas químicas do ^{99m}Tc	51
II.10.3.1.	Procedimento.....	52

CAPÍTULO III

III.	DISCUSSÃO E CONCLUSÕES.....	53
IV.	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	59

RESUMO

No presente trabalho descreve-se a preparação do gerador de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$, baseado na adsorção de ^{99}Mo em coluna de óxido de zircônio hidratado, utilizando-se a técnica de troca iônica.

Analisa-se a adsorção do ^{99}Mo em coluna de óxido de zircônio (HZO) e a separação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, gerado pelo decaimento do ^{99}Mo , com solução de NaCl 0,9%.

Estuda-se o rendimento de separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do ^{99}Mo , o pH do eluido, o perfil das curvas de eluição; e também a adsorção de ^{99}Mo em coluna de óxido de zircônio calcinado a 800°C .

Analisa-se a pureza química e radioativa do produto obtido e estuda-se a variação do rendimento de eluição para eluições sucessivas.

ABSTRACT

SEPARATION OF ^{99m}Tc FROM ^{99}Mo ADSORBED ON HYDROUS ZIRCONIUM OXIDE.

The present work describes the preparation of $^{99}\text{Mo} - ^{99m}\text{Tc}$ generator based on the adsorption of ^{99}Mo on hydrous zirconium oxide column, employing the ionic exchange technique.

The adsorption of ^{99}Mo on hydrous zirconium oxide (HZO) and the separation of ^{99m}Tc , generated by the decay of ^{99}Mo , with saline solution are analysed.

The ^{99m}Tc separation yield, pH of the eluted solution, aspect of the elution curve and the adsorption of ^{99}Mo on hydrous zirconium oxide calcined at 800°C are studied.

The chemical and radioactive purities of the final product are analysed and the variation of the elution yield for successive elutions is studied.

C A P Í T U L O I

I - INTRODUÇÃO

I.1. Trocadores iônicos^(3,4,16,38)

Os primeiros estudos sistemáticos sobre troca iônica foram feitos em materiais inorgânicos de ocorrência natural, a saber: solos, argilas e zeólitos.

Com o advento das resinas sintéticas trocadoras de íons, aumentou bastante o uso delas por apresentarem excelentes qualidades nas preparações analíticas e industriais. Entretanto, as resinas orgânicas mostram duas desvantagens:

- são instáveis termicamente, não podendo ser utilizadas em temperaturas acima de 150°C, sendo que algumas já se decompõem entre 30 e 50°C.

- quando expostas à doses altas de radiação, sofrem mudanças significativas na sua capacidade de adsorção

e seletividade provavelmente pela hidrólise dos grupos funcionais, quebra de cadeias ou mudança no grau de ligação.

Em vista desses problemas surgiu a necessidade de se utilizar substâncias trocadoras que apresentassem boas características, no sentido de superar as desvantagens citadas acima.

Verificou-se que muitos trocadores inorgânicos quando expostos ao calor e à radiação apresentam maior estabilidade do que as resinas orgânicas.

Os trocadores inorgânicos encontram aplicação no campo da energia nuclear, em hidrometalurgia de elementos raros, preparação de materiais de alta pureza, purificação de água e na química em geral. Esses trocadores apresentam as seguintes vantagens sobre as resinas orgânicas: são mais seletivos para certos íons ou grupo de íons, são preparados mais facilmente do que as resinas orgânicas sintéticas e portanto mais baratos, sofrem pouco ou nenhum inchamento quando imersos em soluções aquosas, sua resistência para com os agentes oxidantes fortes possibilita a sorção de íons fortemente oxidantes e, finalmente, por serem sólidos brancos permitem visualizar facilmente as bandas de íons coloridos fixados na coluna.

Por outro lado, os trocadores inorgânicos apresentam relativa estabilidade ao ataque por ácidos e bases e, em geral, sua capacidade de adsorção é muito baixa.

pode-se classificar os trocadores inorgânicos em dois grupos: os naturais e os sintéticos. As substâncias

inorgânicas sintéticas com propriedades de troca iônica podem ser divididas em grupos, a saber:

- a) Óxidos hidratados
- b) Sais ácidos de metais polivalentes
- c) Ferrocianetos insolúveis
- d) Aluminossilicatos insolúveis
- e) Outras substâncias: apatitas sintéticas, sulfetos e sulfatos alcalino-terrosos.

Entre os grupos citados acima, são de particular interesse os óxidos hidratados porque têm uma alta capacidade de troca iônica que não é comum entre os trocadores inorgânicos. Em vista desse fato, serão discutidas a seguir as propriedades de troca aniônica desses compostos colocando-se em destaque o óxido de zircônio que é utilizado no desenvolvimento deste trabalho.

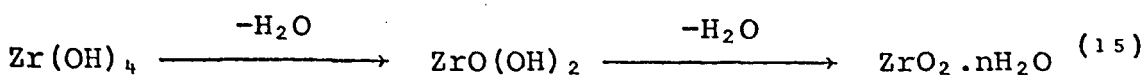
I.2. Óxidos hidratados

Os óxidos hidratados formam uma classe importante de trocadores inorgânicos sintéticos que podem atuar como trocadores catiônicos ou aniônicos^(4, 16, 38). A maioria deles quando recentemente preparados são aparentemente amorfos, porém com o envelhecimento as partículas primárias sofrem reações de condensação intra e inter partículas resultando na ordenação dos precipitados com conseqüente sinal de cristalinidade, que pode ser acelerado por tratamento térmico. Um aumento no grau de ordenação dos óxidos hidratados causa um decréscimo na capacidade de adsorção e um aumento

na estabilidade frente a ácidos e bases ⁽¹⁶⁾.

O óxido de zircônio hidratado pode ser preparado, em forma granular para uso em colunas, pela precipitação, com hidróxido de sódio ou hidróxido de amônio, de soluções levemente concentradas de sais de zircônio ^(2, 12). Nessas condições o zircônio precipita na forma de uma substância gelatinosa que se considerou ser, durante muitos anos, o hidróxido de zircônio. Contudo, estudos posteriores de desidratação dessa substância levaram à conclusão de que não se tratava de um hidróxido, mas de um óxido hidratado, isto é, um óxido com quantidades não estequiométricas de moléculas de água fracamente ligadas ⁽⁷⁾.

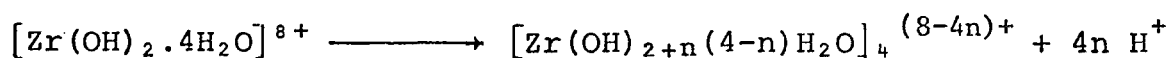
Apesar da estrutura amorfa desse óxido ainda não ter sido definitivamente estabelecida, sua possível estrutura foi primeiramente postulada por Blumental ⁽⁶⁾, e mais recentemente por Clearfield ⁽¹¹⁾. Este último postulou uma estrutura baseada na condensação dos tetrâmeros de $[\text{Zr}_4(\text{OH})_8]^{8+}$ existentes nos sais de zirconila cristalinos; isto envolveria as cadeias poliméricas do precipitado com muitas unidades de Zr-OH, que certamente seriam eliminadas em parte por oxidação durante o processo de secagem na preparação do óxido de zircônio, causando cruzamento nas ligações químicas e formando uma matriz polimérica tridimensional estável. Por envelhecimento forma-se a estrutura $[\text{ZrO}(\text{OH})_2]_4$ ⁽⁴²⁾.



A evidência da presença dos grupos hidroxilas

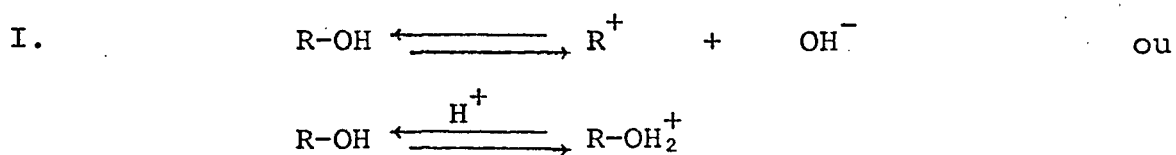
foi mostrado por Clearfield⁽¹³⁾ e os dados de raios-X do hidróxido de zircônio cristalino sugerem uma estrutura análoga a ZrO_2 , isto é, $(ZrO_2)_n$ com H_2O e grupos OH ⁽¹⁰⁾.

Gardner e col.⁽¹⁸⁾ supõem que em precipitação alcalina, forma-se uma estrutura ao acaso, na qual as pontes de hidroxilos ligam os tetrâmeros:

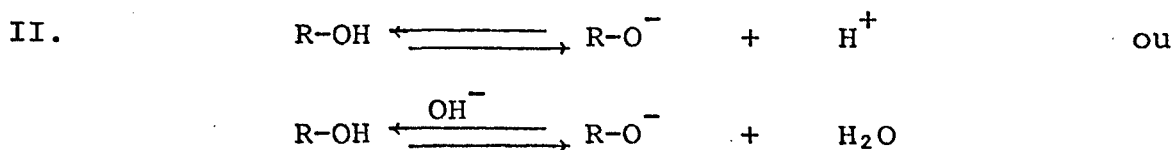


Por causa das reacões anfotéricas dos grupos hidroxilos ligados ao átomo metálico, o óxido de zircônio pode funcionar como trocador catiônico ou aniônico dependendo do pH da solução externa^(4, 29, 38). O mecanismo de troca aniônica do óxido de zircônio hidratado não é bem conhecido, e suas propriedades de troca iônica podem ser representadas pelo equilíbrio^(3, 16):

Em solução ácida



e em solução alcalina



onde R representa o átomo metálico central.

Em condições ácidas quando o adsorvedor funciona como trocador aniônico o esquema I é favorecido; e em condições alcalinas onde o adsorvedor funciona como trocador catiônico é favorecido o esquema II. Perto do ponto isoelétrico do óxido de zircônio hidratado, em torno do pH 7^(20,29), ambas as dissociações podem ocorrer e ambos os tipos de troca podem ocorrer simultaneamente, porém em menor extensão.

É importante citar que a capacidade de adsorção de íons é uma função do pH^(4,20). Quanto menor for o pH maior será a adsorção de ânions e os ânions polivalentes são mais fortemente adsorvidos do que os monovalentes. Os complexos carregados negativamente também são adsorvidos⁽²⁴⁾.

Acima do ponto isoelétrico, a adsorção de cátions aumenta com o aumento do pH e os cátions polivalentes são adsorvidos mais fortemente em pH relativamente menores⁽²⁴⁾.

A adsorção de íons pelo processo de troca iônica é acompanhada pela liberação de uma quantidade equivalente de íons do adsorvedor para a solução.

O tratamento químico prévio do óxido de zircônio hidratado frequentemente aumenta sua capacidade de troca aparente. O efeito desse tratamento não é o de modificar o material trocador iônico, mas simplesmente converter o trocador da forma H^+ e OH^- para respectivamente Na^+ , Cl^- ou NO_3^- . A afinidade do óxido por Na^+ e Cl^- ou NO_3^- é usualmente menor do que para H^+ ou OH^- , por isso o deslocamento dos primeiros íons resulta em um equilíbrio muito mais

favorável⁽¹⁶⁾.

Nancollas e Paterson⁽²⁹⁾ estudaram as propriedades termodinâmicas de troca iônica, em óxido de zircônio hidratado, com os íons SCN^- , Cl^- e NO_3^- e concluíram que o processo de troca é reversível e que em pH constante o processo é verdadeiramente de troca iônica.

Outros pesquisadores^(19, 35), realizaram estudos usando ânions monovalentes e chegaram à conclusão que quando um dos ânions encontra-se em níveis de traços, o coeficiente de distribuição deste será inversamente proporcional à concentração do outro ânion.

Devido às suas propriedades físicas e químicas o óxido de zircônio hidratado pode ser usado satisfatoriamente em separações analíticas envolvendo soluções ácidas ou básicas. Diversos autores^(4, 12, 35) mostraram que o óxido de zircônio hidratado se dissolve em soluções ácidas ($\geq 0,1N$), porém é estável em meio ácido quando aquecido previamente em temperaturas acima de 200°C . O óxido de zircônio hidratado é, normalmente, estável em soluções alcalinas, eletrólitos e solventes orgânicos.

Estudos realizados sobre a influência da temperatura de secagem do óxido de zircônio hidratado^(21, 35) indicaram que sua capacidade de adsorção diminui à medida que a temperatura de secagem aumenta por causa do aumento nos tamanhos dos cristais, com conseqüente diminuição na área superficial efetiva.

Esta perda na capacidade de adsorção é compen

sada pela maior estabilidade frente a ácidos e bases. Por exemplo, soluções de ácido clorídrico e ácido nítrico 2N podem ser usadas, respectivamente em colunas de óxido de zircônio hidratado aquecidas a 200°C e 500°C ⁽²⁰⁾.

Maeck e col. ⁽²⁴⁾ determinaram os coeficientes de distribuição de 60 íons metálicos em óxido de zircônio hidratado, em meio de ácido nítrico numa faixa de pH 1 a 5, e várias separações analíticas e radioquímicas foram apresentadas. Estudos realizados por Amphlet e col. ⁽²⁾ mostraram que em soluções ácidas ou neutras os ânions NO_3^- , Cl^- , I^- , SO_4^{--} e CrO_4^{--} são rápidos e reversivelmente trocados, sendo alcançado o equilíbrio em poucos minutos.

Singh e col. ⁽³⁵⁾ analisaram o comportamento de vários ânions em óxido de zircônio hidratado e, por meio dos valores do coeficiente de distribuição, observaram que este decresce com o aumento do raio iônico para ânions monovalentes pertencentes ao mesmo grupo da tabela periódica. Os autores observaram também que esse óxido tem uma alta afinidade por SO_4^{--} , CrO_4^{--} e PO_4^{--} . Baseados nos resultados obtidos várias separações analíticas foram propostas.

Yunnikova e col. ⁽⁴⁰⁾ estudaram a adsorção de íons MoO_4^{--} em óxido de zircônio hidratado e concluíram que a adsorção de molibdato depende da concentração deste íon, pH da solução externa, força iônica da solução e natureza do eletrólito suporte.

Estudos posteriores ⁽⁴¹⁾ sobre a adsorção de íons molibdênio (VI) de soluções tampão de acetato em óxido

de zircônio hidratado na forma hidroxilo e sulfato mostraram que ocorre um aumento na adsorção de Mo (VI) na presença do eletrólito.

Tustanowski⁽³⁷⁾ efetuou a separação de cloreto, brometo e iodeto adsorvidos em óxido de zircônio hidratado usando nitrato de potássio como eluente. Traços de bromo adsorvidos em óxido de zircônio hidratado podem ser facilmente eluídos usando-se solução de nitrato de potássio 0,1N⁽²⁰⁾.

O óxido de zircônio hidratado é utilizado na preparação de geradores de radioisótopos. O nuclídeo pai de meia-vida longa que produz o filho de meia-vida curta é fixado em coluna de óxido de zircônio hidratado e pela escolha de um eluente adequado o nuclídeo filho pode ser seletivamente eluído da coluna.

Ramamoorthy e col.⁽³³⁾ realizaram estudos sobre a preparação do gerador $^{113}\text{Sn}-^{113\text{m}}\text{In}$. A diferença nos coeficientes de distribuição do cloro complexos de Sn(IV) e In(III) torna possível uma separação efetiva de $^{113\text{m}}\text{In}$ e ^{113}Sn .

Pinajian⁽³¹⁾ estudou o uso do óxido de zircônio hidratado na preparação do gerador $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ pela adsorção de ^{99}Mo com subsequente eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ usando solução de ácido nítrico 1M e 2M. Esse pesquisador estudou posteriormente o gerador $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ usando o eluente metilacetona para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ⁽³²⁾.

I.3. Princípios de um gerador

Um gerador de radioisótopo é um sistema composto por dois radionuclídeos, um dos quais possui meia-vida longa (chamado pai) que gera, por decaimento, um outro de meia-vida curta (chamado filho). Os dois constituem um par em equilíbrio radioativo. A atividade do sistema decresce com a meia-vida do nuclídeo pai, e o princípio consiste em separar o elemento filho. Um sistema desse tipo permite utilizar um radionuclídeo de meia-vida curta numa localidade afastada de onde esse é produzido.

No caso de duas substâncias com uma relação radioativa, o número de átomos do elemento filho N_2^t depois de um certo tempo t é expresso pela equação (I) ⁽²²⁾:

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

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 $t_{1/2} = T_2$

Os dois radionuclídeos que formam o gerador têm meias-vidas diferentes. Como o pai tem, normalmente, uma

meia-vida longa e o elemento filho uma meia-vida curta, o equilíbrio radioativo se estabelece após um certo tempo, o qual depende das constantes de decaimento dos dois radioisótopos.

O tempo requerido para alcançar este equilíbrio, denominado tempo de equilíbrio, é expresso pela fórmula seguinte:

$$t_e = \frac{1}{\lambda_2 - \lambda_1} \ln \frac{\lambda_2}{\lambda_1} \quad (\text{II})$$

No tempo zero, quando o pai está puro (separado do seu elemento filho), este se desintegra produzindo o filho (Fig. I.1). No equilíbrio, a atividade do filho passa por um máximo. A partir desse tempo, a atividade do sistema decresce com a meia-vida do pai. Se o nuclídeo filho for quimicamente separado (portanto livre da adição contínua de mais filhos produzidos pelo pai), este assumirá suas características nucleares e decairá com sua meia-vida.

No sistema, o elemento pai novamente se desintegra produzindo o filho, o equilíbrio novamente é alcançado e o filho separado. O processo é contínuo, sendo que o número de separações possíveis depende apenas da meia-vida do pai. A frequência com que o filho pode ser separado depende da velocidade com o qual o equilíbrio radioativo é restabelecido, de acordo com a fórmula (II).

Na figura I.1 tem-se a curva de crescimento - decaimento do par $^{99}\text{Mo} - ^{99\text{m}}\text{Tc}$, onde a linha pontilhada representa o caso onde 100% do pai decai para o filho. No ca-

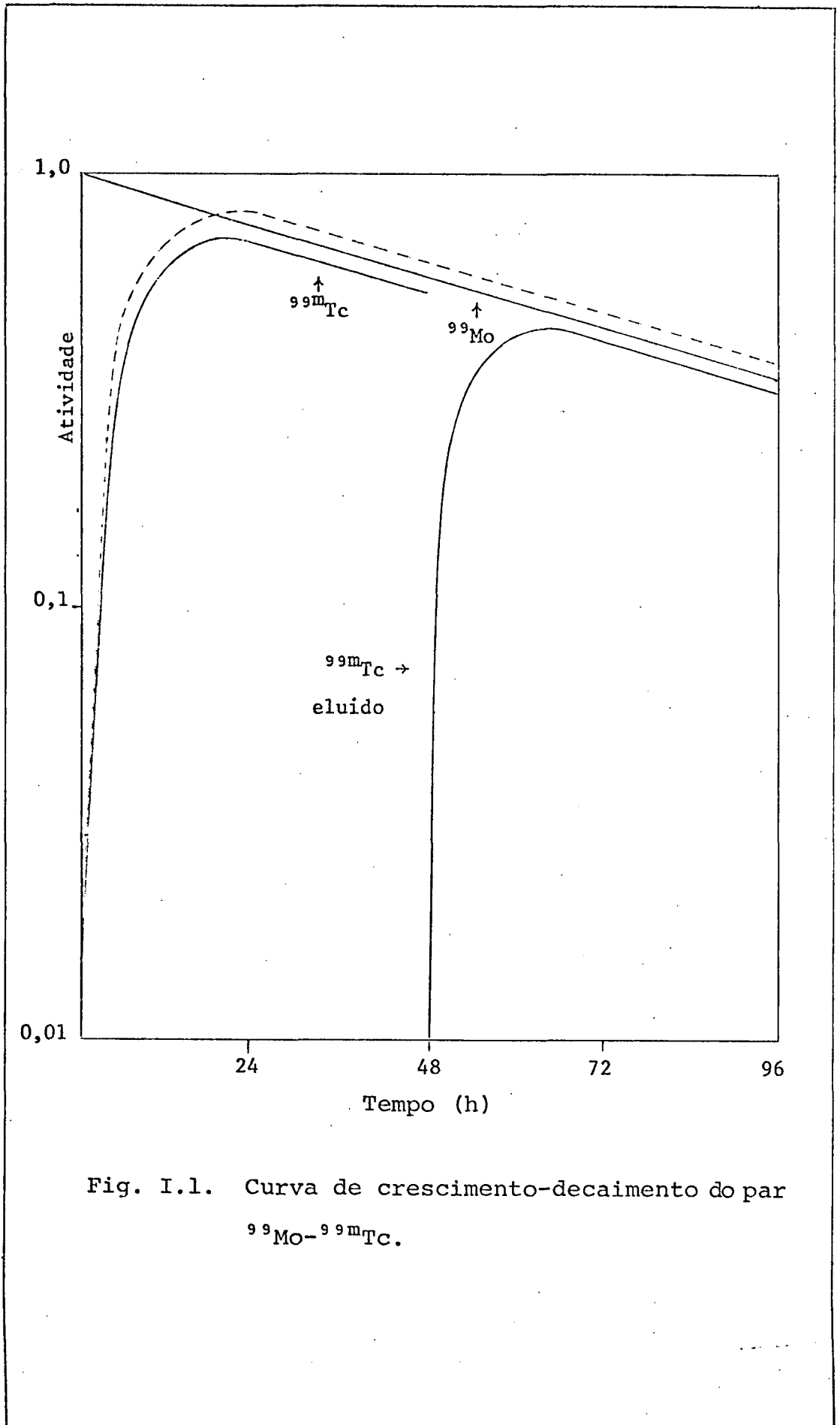
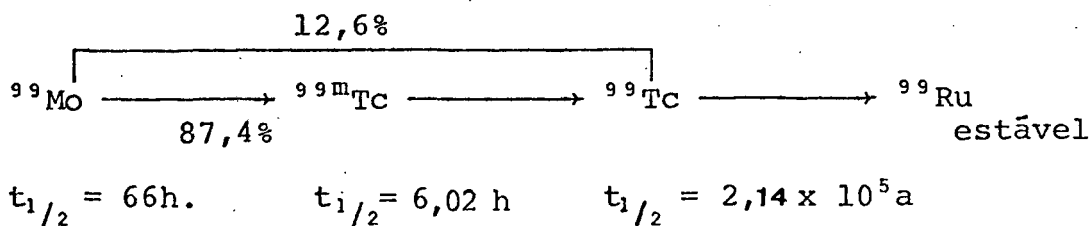


Fig. I.1. Curva de crescimento-decaimento do par $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$.

so do ^{99}Mo somente 87,4% decai para o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ⁽²³⁾, portanto o crescimento do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, será inferior àquele do pai, conforme se observa na linha cheia da figura I.1.

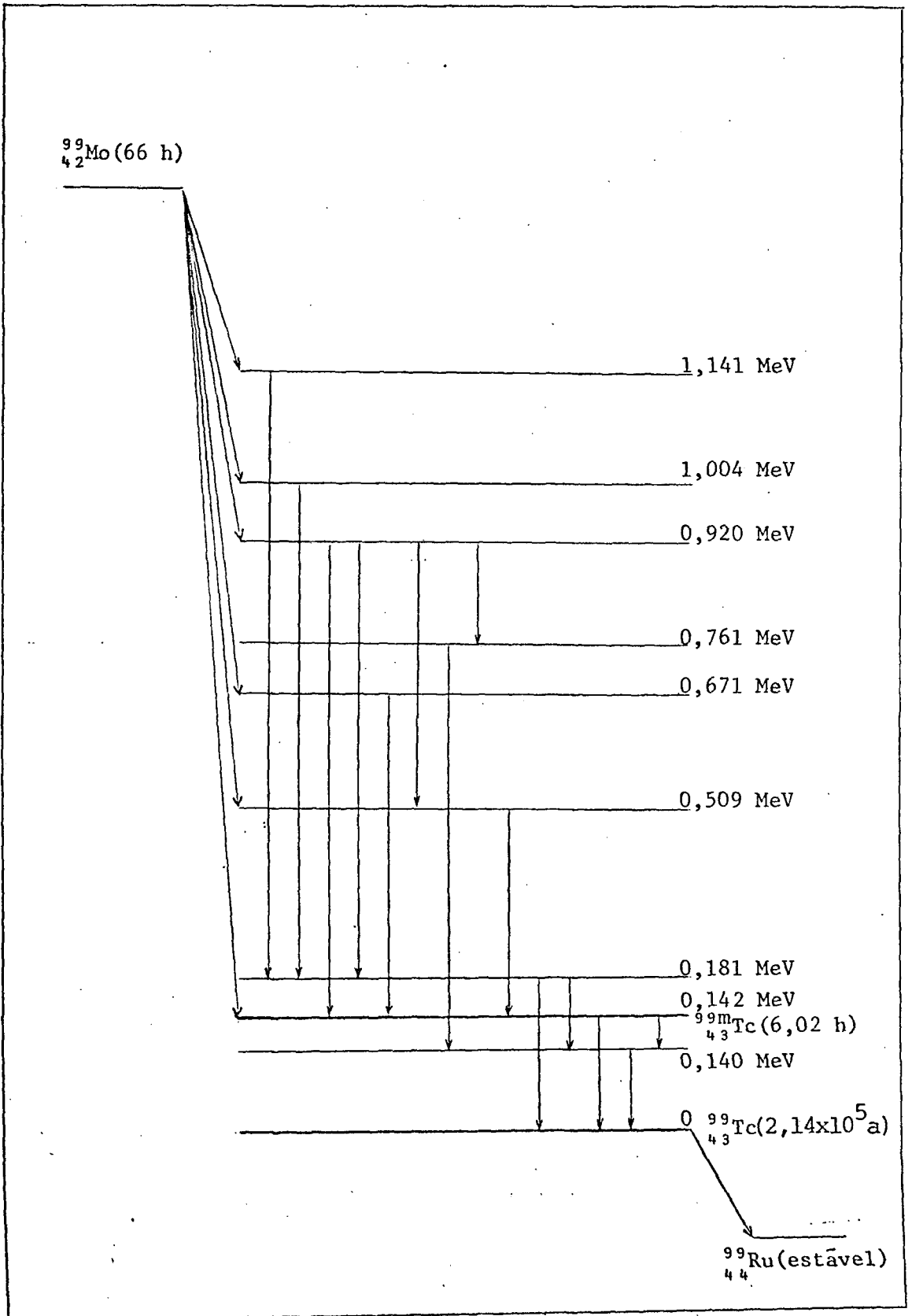


Quando a meia-vida do nuclídeo filho for muito curta em relação à meia-vida do pai, alcança-se 50% do equilíbrio no final de uma meia-vida do filho, 75% no final de duas meias-vidas e 99% no final de seis meias - vidas. Conseqüentemente, um gerador com um filho de meia-vida curta pode ser utilizado com freqüência, e tem-se então um sistema que permite a estocagem de um radioisótopo por um tempo mais longo do que sua própria meia-vida.

I.4. Características nucleares

O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é produto de decaimento do ^{99}Mo , por emissão de partícula β^- . A figura I.2 mostra um esquema de decaimento do par $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ ⁽²³⁾, onde se considerou as transições γ cujas intensidades excedem a 0,01%.

Fig. I.2. Esquema de decaimento radioativo de $^{99}_{42}\text{Mo}$ - $^{99\text{m}}_{43}\text{Tc}$
(simplificado)



I.5. Métodos de obtenção de ^{99}Mo e separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do ^{99}Mo

O molibdênio-99 pode ser produzido pela fissão do urânio-235 [$^{235}\text{U} (n, f) ^{99}\text{Mo}$] ou pela irradiação de molibdênio-98 com neutrons térmicos [$^{98}\text{Mo} (n, \gamma) ^{99}\text{Mo}$] (22).

A fissão de urânio-235 produz molibdênio - 99 de atividade específica elevada, entretanto, requer um processamento mais elaborado para evitar a contaminação por outros produtos de fissão. Por outro lado, o processamento químico do alvo ativado pela reação (n, γ) é mais simples, porém, de atividade específica baixa. Pode-se obter ^{99}Mo de atividade específica maior, pela reação (n, γ), usando-se alvos enriquecidos isotopicamente em ^{99}Mo ou irradiando-se em fluxos altos de nêutrons térmicos.

Desde que a atividade específica de ^{99}Mo determina a quantidade de adsorvedor necessário para reter uma dada atividade sobre a coluna; um produto de atividade específica baixa requer mais adsorvedor. A quantidade de adsorvedor determina o volume de eluente necessário para eluir $^{99\text{m}}\text{Tc}$, como íon pertecnetato, do gerador; quanto mais adsorvedor, mais eluente é necessário. Então, a atividade específica de ^{99}Mo determina diretamente a concentração radioativa de pertecnetato.

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

- eluição da coluna cromatográfica
- extração por solventes

- sublimação.

I.5.1. Separação de ^{99m}Tc por eluição da coluna cromatográfica

Na prática, um gerador é constituído por uma coluna de vidro contendo no seu interior um suporte onde ocorre a adsorção do radioisótopo pai. A separação do filho se faz pela passagem de um eluente específico pela coluna.

Os suportes mais usados para o gerador ^{99}Mo - ^{99m}Tc são: alumina, óxido de zircônio hidratado, óxido de ferro. A técnica comumente usada para a separação do ^{99m}Tc de ^{99}Mo , baseia-se na eluição do primeiro pela passagem de solução fisiológica através da coluna de alumina que contém íons molibdato e pertecnetato adsorvidos.

O óxido de zircônio hidratado de granulometria de 50 a 100 mesh, previamente equilibrado com solução ácida (HCl 0,01M) também pode ser usado na adsorção de íons molibdato. O eluente para o ^{99m}Tc é o metiletilcetona (contendo 5% v/v HCl 0,01M), posteriormente removido por evaporação⁽³²⁾.

O dióxido de manganês previamente tratado com solução de ácido nítrico 0,1M adsorve ^{99}Mo na forma de molibdato. O ^{99m}Tc é eluído com solução de HNO_3 0,1M ou com uma solução de NaCl 0,9%. A condição limitante para o uso deste suporte é a sua capacidade de adsorção baixa, isto é, não deve ser carregado com mais de 100 μeq das espécies adsorvidas por grama de MnO_2 seco⁽²⁸⁾.

A capacidade do óxido de ferro em reter ^{99}Mo é baixa, da ordem de 0,65mg de molibdênio por grama de óxido de ferro. O $^{99\text{m}}\text{Tc}$ é eluído com ácido nítrico 0,1N ⁽⁹⁾.

1.5.2. Separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por extração com solventes

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

Vários solventes podem ser utilizados na separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do ^{99}Mo , sendo o metiletilcetona (MEK), introduzido por Gerlit ⁽¹⁷⁾, o mais empregado.

Este autor verificou, em solução alcalina, uma eficiência de extração alta para o íon pertecnetato e baixa para o íon molibdato. Observou ainda que os solventes dietilcetona, piridina e metilisobutilcetona podem ser empregados na extração do íon pertecnetato, porém, apresentam coeficientes de extração menores do que aquele verificado para a metiletilcetona.

A operação do gerador de extração por solventes apresenta-se mais laboriosa em relação à operação dos geradores cromatográficos ⁽²²⁾. A extração por solventes apresenta ainda, a desvantagem de ser necessária a eliminação do solvente para se obter o íon pertecnetato em solução fisiológica.

1.5.3. Separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por sublimação

Perrier e Segre ⁽³⁰⁾ foram os primeiros a de-

monstrar que a diferença de volatilidade dos óxidos de molibdênio e tecnécio poderia ser usada na separação destes elementos. As vantagens deste gerador incluem a facilidade em se obter pertecnetato de atividade específica alta usando-se molibdênio de atividade específica baixa. A maior desvantagem deste sistema gerador está no rendimento baixo de separação de tecnécio-99m, 25%⁽⁸⁾.

I.6. Técnicas de troca iônica⁽¹⁾

As operações de troca iônica podem ser descontínuas, quando realizadas em copo (batch) ou contínuas, quando em coluna. As operações contínuas têm a vantagem de apresentar um grande número de equilíbrios consecutivos, enquanto que as descontínuas são limitadas pelos coeficientes de partição dos íons entre a fase aquosa e o trocador.

Nas operações em coluna, a solução contendo os íons a serem adsorvidos pelo trocador chama-se solução influente ou simplesmente influente. Esta solução depois de ser percolada e recolhida na parte inferior da coluna recebe o nome de solução efluente ou simplesmente, efluente.

Para retirar do trocador os íons adsorvidos, operação que em troca iônica chama-se eluição, emprega-se uma solução apropriada para cada caso. Esta é a solução eluente ou eluente, que ao ser recolhida recebe o nome de eluído. O ciclo completo de uma operação de troca iônica em coluna consiste de: carga, lavagem e eluição.

1.7. OBJETIVO

Atualmente, no Brasil, o gerador de $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ é um produto importado de alto custo. Em vista da demanda crescente do tecnécio-99m na medicina nuclear, estudou-se a preparação desse gerador, visando uma possível produção do gerador no Instituto de Energia Atômica.

No presente trabalho, descreve-se a preparação do gerador de $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$, baseada na adsorção de ^{99}Mo em coluna de óxido de zircônio hidratado, utilizando-se a técnica de troca iônica. Em virtude das aplicações médicas a que se destina o $^{99\text{m}}\text{Tc}$, este foi eluido usando-se solução fisiológica (NaCl 0,9%).

Após o estabelecimento das melhores condições de fixação do ^{99}Mo e de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$, analisa-se a pureza química e radioativa do eluido, para verificar se o produto final preenche os requisitos ao fim a que se destina.

C A P Í T U L O I I

II. PARTE EXPERIMENTAL

II.1. Equipamentos, Reagentes e Vidraria

II.1.1. Equipamentos:

Espectrofotômetro UV-VIS, modelo Coleman 139, PERKINS ELMER.

Espectrômetro de raios gama, provido de detector Ge-Li acoplado a um analisador multicanal de 1024 canais, ORTEC.

Medidor de pH METROHM HERISAU, Modelo E350B.

Centrifugador Excelsa, modelo 205 N, FANEM Ltda.

Forno elétrico, INDÚSTRIA FORLABO LTDA., capacidade 1200°C com temperatura controlada.

II.1.2. Vidraria

Todo material utilizado foi em vidro "Pyrex".

II.1.3. Reagentes e material

1. Ácido clorídrico, analítico, Merck, procedência alemã.
2. Álcool metílico, analítico, Merck, nacional.
3. Ácido nítrico, analítico, Carlo Erba, nacional.
4. Hidróxido de amônio, analítico, Carlo Erba, nacional.
5. Cloreto de sódio, analítico, Merck, procedência alemã.
6. Alizarina-S, analítico, Merck, procedência alemã.
7. Óxido de zircônio hidratado, Bio-Rad, 50-100 "mesh", procedência norte-americana.
8. Molibdato de sódio, analítico, Merck, procedência alemã.
9. Metiletilcetona, analítico, Carlo Erba, procedência italiana.
10. Solução de ^{99}Mo livre de carregador, obtido pela elução com hidróxido de amônio 1N de um gerador de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de procedência Mallinkrodt, Inc..

II.2. Estudo da solubilidade de óxido de zircônio hidratado (HZO)

Efetuarão-se os ensaios usando a técnica de operação em "copo", utilizando-se 50 ml de soluções diluídas (10^{-3} a 5N) de ácido nítrico ou de hidróxido de amônio com 500 mg de óxido de zircônio hidratado (HZO). Agitou-se intermitentemente essa solução durante 24 horas. Separou-se o

trocador por centrifugação a 2500 rpm durante cinco minutos. Determinou-se a massa de zircônio no sobrenadante por espectrofotometria, usando alizarina-S como agente complexante.

II.2.1. Determinação de zircônio no sobrenadante⁽³⁴⁾

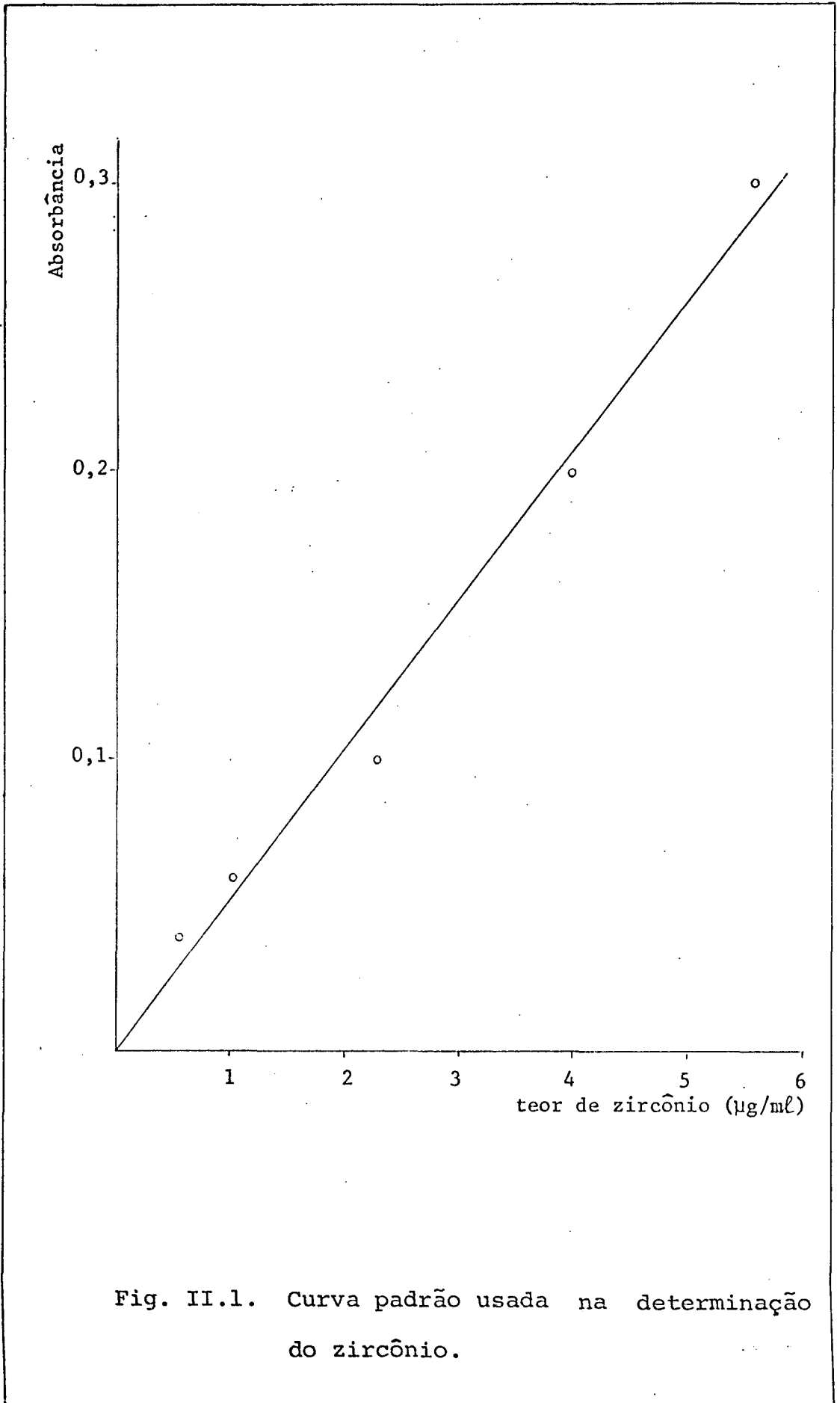
Transferiram-se alíquotas de um mililitro do sobrenadante para um balão volumétrico de 100 ml. Adicionou-se ácido clorídrico de concentração tal que no final da diluição, a solução fosse 0,2 a 0,25N em HCl. Colocaram-se quatro mililitros de solução aquosa de alizarina-S 0,05% e completou-se o volume com água destilada sob agitação e deixou-se num ambiente cuja variação de temperatura não excedesse a 2°C por 1,5 horas. Leu-se a absorbância dessa solução em 525 nm contra um branco preparado nas mesmas condições. Determinou-se a quantidade de zircônio nessa solução por extrapolação da curva padrão mostrada na figura II.1, e calculou-se a concentração de zircônio no sobrenadante.

Na tabela II.1 encontram-se os resultados obtidos nos experimentos da solubilidade do óxido de zircônio hidratado.

Tabela II.1. Teor de zircônio no sobrenadante (mg Zr/ml)

conc. (N) reagente	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	1	2	3	4	5
HNO ₃	*	*	*	0,19	0,38	0,48	0,60	0,81
NH ₄ OH	*	*	*	*	*	*	*	*

(*) - resultados abaixo do limite de detecção (0,013µg Zr/ml).



II.3. Determinação da capacidade de fixação de molibdênio em óxido de zircônio hidratado (HZO)

Determinou-se a fixação de molibdênio em óxido de zircônio hidratado pela técnica de operação em coluna.

II.3.1. Preparação e condicionamento da coluna de óxido de zircônio hidratado

Utilizaram-se colunas de vidro de 0,8 cm de diâmetro e 3,5 cm de altura contendo dois gramas de óxido de zircônio hidratado. Condicionaram-se estas colunas com 350 ml de ácido nítrico 0,01N com uma vazão de 2 ml/min.

II.3.1.1. Modo de operação

a) Obtenção de ^{99}Mo livre de carregador.

O ^{99}Mo livre de carregador foi obtido de geradores comerciais de ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (fissão), constituídos por uma coluna de vidro contendo óxido de alumínio como adsorvedor do ^{99}Mo , procedência Mallinkrodt, USA; do seguinte modo:

- 1) eluição de ^{99}Mo da coluna de alumina com hidróxido de amônio 1N
- 2) eliminação de amônia por aquecimento
- 3) centrifugação
- 4) recuperação do sobrenadante e armazenagem em pH neutro.

b) Preparação da solução carga: a solução carga de molibdato foi preparada a partir do sal sódico, numa

concentração de 17 mg/ml pela dissolução em água destilada e ajustada em pH 2 com solução de ácido nítrico. Adicionou-se traçador de ^{99}Mo à solução de molibdato e completou-se até o volume de 50 ml com solução de ácido nítrico 0,01N.

c) Percolação: a solução carga foi percolada pela coluna de HZO com uma vazão de 0,8 a 1,0 ml/min.. Após a passagem da solução, a coluna foi lavada com 125 ml de água destilada acidulada com ácido nítrico (pH 2).

II.3.2. Cálculo da adsorção

II.3.2.1. Amostragem: tomaram-se alíquotas de um mililitro correspondente às frações seguintes: influente, efluente e solução de lavagem.

II.3.2.2. Contagens: efetuaram-se as contagens de ^{99}Mo com um detector Ge-Li acoplado a um analisador de 1024 canais, Ortec.

Deixou-se a amostra decaindo durante três dias a fim de que o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ($t_{1/2} = 6,02 \text{ h}^{(23)}$) livre não interferisse na análise do ^{99}Mo ($t_{1/2} = 66 \text{ h}$). Efetuaram-se as contagens no fotopico de 0,140 MeV relativo ao $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em equilíbrio com o ^{99}Mo e fizeram-se as correções relativas ao volume de cada fração.

II.3.2.3. Cálculo da porcentagem de adsorção

$$\% \text{ adsorção} = \frac{\text{atividade adsorvida}}{\text{atividade percolada}} \cdot 100$$

II.3.2.4. Cálculo da massa do elemento adsorvido

$$\text{massa} = \frac{\text{massa total do elemento} \cdot \% \text{ adsorção}}{100}$$

Na tabela II.2 encontram-se os resultados obtidos em três experimentos.

Tabela II.2. Massa de molibdênio adsorvido por grama de óxido de zircônio hidratado.

Vazão de carga: 1 ml/min.

Exp. nº	Capacidade de fixação (mg/g H ₂ O)	Vol. de sol. carga (ml)
1	37,0	47,0
2	38,8	
3	39,8	

II.4. Estudo da adsorção de molibdênio-99 livre de carregador em óxido de zircônio hidratado

Em colunas de vidro de 0,8 cm de diâmetro colocaram-se dois gramas de óxido de zircônio hidratado (altura de 3,5 cm) e condicionaram-se com soluções de HCl e NH₄OH de diversas concentrações até que o pH do efluente atingisse o valor desejado. Percolou-se na coluna uma solução de ⁹⁹Mo, livre de carregador, em meio amoniacal ou clorídrico dependendo do pH final a ser atingido. O volume da solução carga em todos os casos foi de 20 ml. Após a passa

gem da solução carga, a coluna foi lavada com 50 ml de solução de HCl ou NH_4OH de pH igual à carga.

II.4.1. Determinação do rendimento de adsorção de ^{99}Mo em coluna de óxido de zircônio hidratado (HZO)

a) amostragem: foram coletadas alíquotas de um mililitro correspondente às seguintes frações: solução influente, solução efluente e solução de lavagem.

b) contagens: procedeu-se da mesma maneira que o item II.3.2.2.

c) rendimento de adsorção: foi calculado segundo a fórmula do item II.3.2.3. Os resultados obtidos encontram-se na tabela II.3.

II.5. Uso da coluna de óxido de zircônio hidratado para a separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Com a finalidade de obter a separação do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ do seu pai ^{99}Mo , utilizaram-se colunas de vidro de 0,8 cm de diâmetro, contendo dois gramas e um grama de óxido de zircônio hidratado (altura da coluna: 3,5 e 1,7 cm), respectivamente, ambas pré-tratadas com uma solução de ácido clorídrico 0,01N até que o pH do efluente fosse igual ao pH do influente. Em seguida, percolou-se na coluna 20 ml de uma solução de ácido clorídrico 0,01N contendo ^{99}Mo livre de carregador e procedeu-se à lavagem da coluna com uma solução de cloreto de sódio 0,9%, na tentativa de atingir um pH da solução efluen-

Tabela II.3. Rendimento de adsorção de ^{99}Mo em coluna de óxido de zircônio hidratado em função do pH. Vazão da solução carga: 1 ml/min.

pH da coluna antes da carga	pH da solução carga		Rendimento de adsorção (%)
	influyente	efluente	
1,0	1,0	1,0	100,0
1,0	1,0	1,0	100,0
3,0	3,0	3,1	100,0
3,0	3,0	3,0	100,0
4,4	5,0	5,8	100,0
4,8	5,0	6,4	100,0
7,1	7,0	8,8	83,0
7,0	7,0	9,0	82,0
8,7	9,0	8,6	80,0
8,7	9,0	8,5	81,4
11,0	11,0	10,9	15,6
11,0	11,0	11,0	16,0

te igual a 4,5; pois este é o pH mínimo para aplicações médicas de $^{99\text{m}}\text{Tc}^{(25)}$. Foi necessário usar um volume de dois litros e um litro da solução de cloreto de sódio 0,9% nas colunas contendo, respectivamente, dois gramas e um grama de H₂O, conseguindo-se um pH máximo de 4,2.

II.5.1. Determinação do rendimento de eluição do ^{99m}Tc

Esperou-se 23 horas após a lavagem da coluna de óxido de zircônio hidratado até que o sistema $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$ atingisse o equilíbrio radioativo para efetuar a eluição com solução de cloreto de sódio 0,9%.

a) amostragem: recolheram-se alíquotas de um mililitro do eluido em tubos de contagem e computaram-se as atividades líquidas relativas ao fotopico de 0,140 MeV correspondente ao ^{99m}Tc , após a correção para um mesmo tempo. Somaram-se as atividades obtidas da primeira à décima, da primeira à décima quinta, da primeira à vigésima e da primeira à vigésima quinta alíquota, a fim de verificar a variação do rendimento durante a eluição.

b) rendimento: determinou-se o rendimento de eluição do ^{99m}Tc levando-se em conta a contribuição do fotopico de 0,140 MeV do ^{99}Mo na área dos fotopicos mistos do ^{99m}Tc no equilíbrio.

A determinação da porcentagem de ^{99m}Tc no eluido é calculada pela medida das áreas dos fotopicos de raios γ de 0,140 MeV, incluindo a de 0,142 MeV, da solução carga e do eluido. Entretanto o ^{99}Mo possui um fotopico de raios γ de 0,140 MeV, independente do ^{99m}Tc . A contribuição de ^{99}Mo , à área total do fotopico misto no equilíbrio deve ser conhecida para a determinação da porcentagem exata de ^{99m}Tc eluido.

Baseado no trabalho de Tanase⁽³⁶⁾ que consis-

te na precipitação de ^{99}Mo sob a forma CaMoO_4 em solução aquosa amoniacal para a separação de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, fêz-se a determinação da contribuição do fotopico de 0,140 MeV do ^{99}Mo na área dos fotopicos mistos do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ no equilíbrio.

Para se estudar a contribuição do ^{99}Mo é necessário que o precipitado de $\text{Ca } ^{99}\text{MoO}_4$ esteja livre de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ proveniente do decaimento do ^{99}Mo . Isto pode ser conseguido dissolvendo-se o $\text{CaMoO}_4(^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc})$ em ácido nítrico 2M e reprecipitando-o com solução de NH_4OH 5M. Repetiu-se este procedimento, cuja duração é de quatro min., sete vezes.

Logo após a última precipitação, fêz-se a contagem no fotopico de 0,140 MeV e acompanhou-se o crescimento deste no sal ($\text{Ca } ^{99}\text{MoO}_4$), utilizando um detector $\text{Ge}(\text{Li})$ acoplado a um analisador multicanal de 1024 canais modelo 6140 A fabricado pela Ortec.

A razão entre as contagens iniciais (obtidas pela extrapolação da figura II.2) e as contagens após o sistema $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ atingir o equilíbrio radioativo dá a contribuição do fotopico de raio γ de 0,140 MeV do ^{99}Mo à área total do fotopico de 0,140 MeV do $^{99\text{m}}\text{Tc}$. A contribuição é de 5,5% quando o par $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ está em equilíbrio radioativo.

A figura II.2 mostra a variação de
$$\frac{N_2}{e^{-\lambda_1 t}} \times \frac{e^{-\lambda_1 t} - e^{-\lambda_2 t}}{e^{-\lambda_1 t}}$$

obtida experimentalmente.

Resultados obtidos:

Atividade do ^{99}Mo livre de $^{99\text{m}}\text{Tc}$: 6887 cont./100s

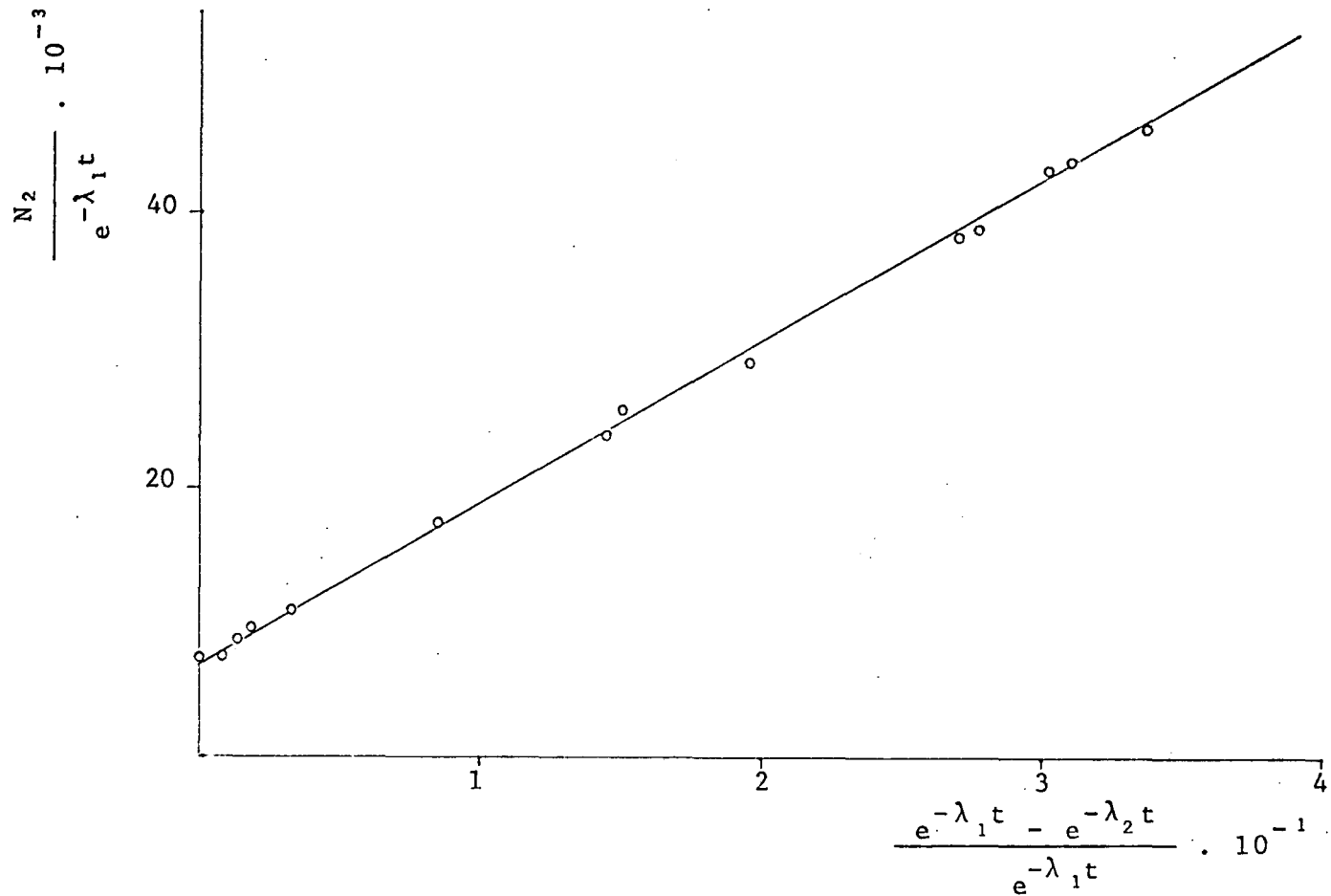


Fig. II.2. Determinação da influência do fotopico de 0,140 MeV do ^{99}Mo na atividade do $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Atividade do par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em equilíbrio radioativo: 124647 cont./100s.

O rendimento foi calculado pela fórmula:

$$\% \text{ eluição} = \frac{\text{atividade eluida}}{\text{atividade adsorvida}} \cdot 100$$

Os resultados obtidos encontram-se nas tabelas II.4 e II.5, correspondentes a: dois gramas e um grama de óxido de zircônio hidratado, respectivamente. Nas figuras II.3 e II.4, encontram-se as curvas de eluição correspondentes aos dois casos.

Tabela II.4. Rendimento de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Eluente: NaCl 0,9%; Vazão de eluição: 2,0 ml/min.

massa de óxido de zircônio hidratado = dois gramas

condicionada e carregada em pH 2.

Experi- mento	pH do eluido	Rendimento de eluição (%)			
		volume 0-10 ml	volume 0-15 ml	volume 0-20 ml	volume 0-25 ml
1	4,2	46,0	70,7	80,3	84,1
2	4,1	36,2	65,5	76,3	80,2
3	4,1	43,7	66,7	77,4	82,4
4	4,1	47,1	70,1	79,1	82,4
5	4,1	39,6	64,3	76,2	78,6
6	4,1	39,6	68,9	81,0	86,0

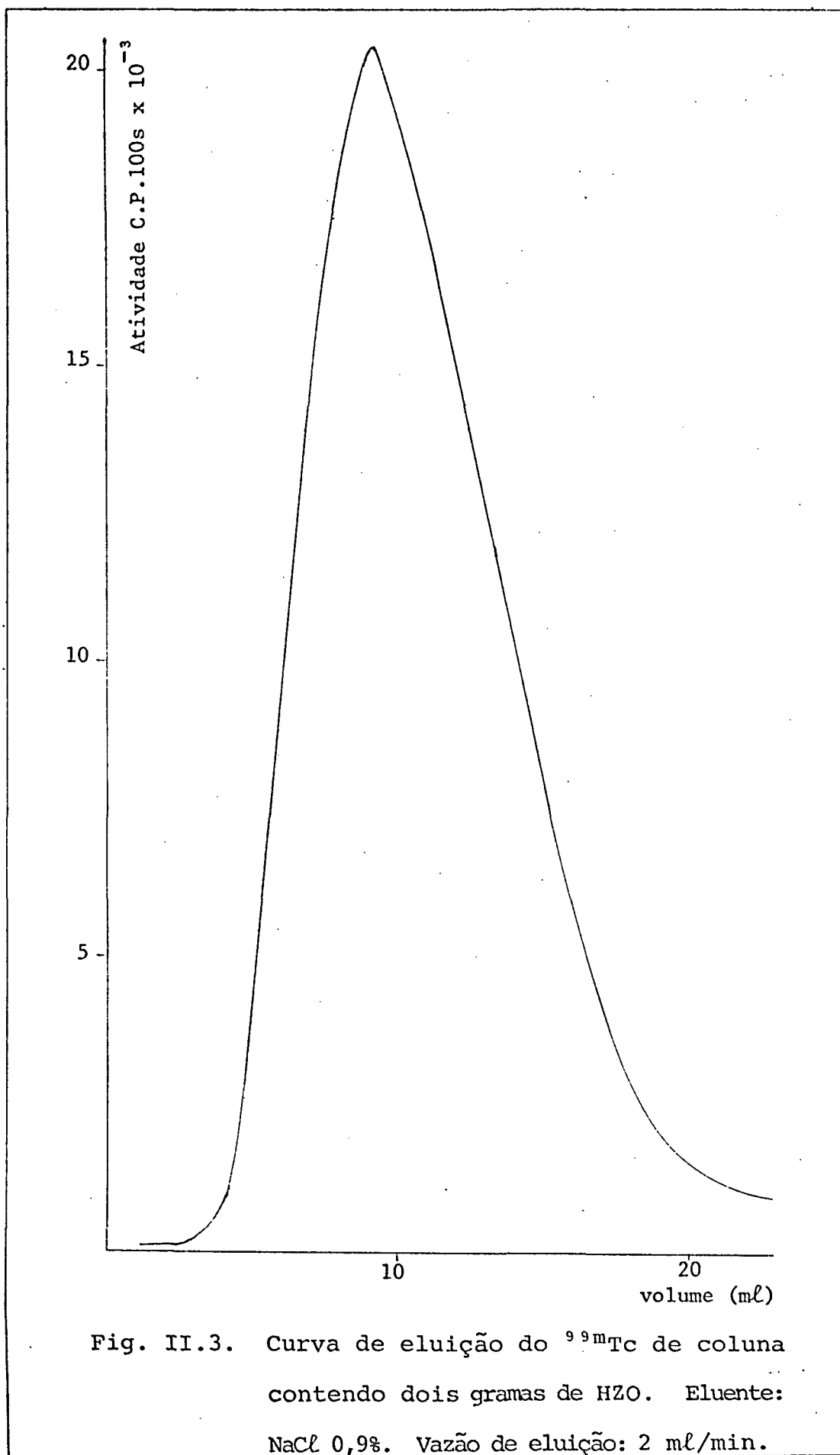
Tabela II.5. Rendimento de eluição de ^{99m}Tc . Eluente: NaCl 0,9%. Vazão de eluição: 2ml/min. massa de óxido de zircônio hidratado = um grama condicionada e carregada em pH 2.

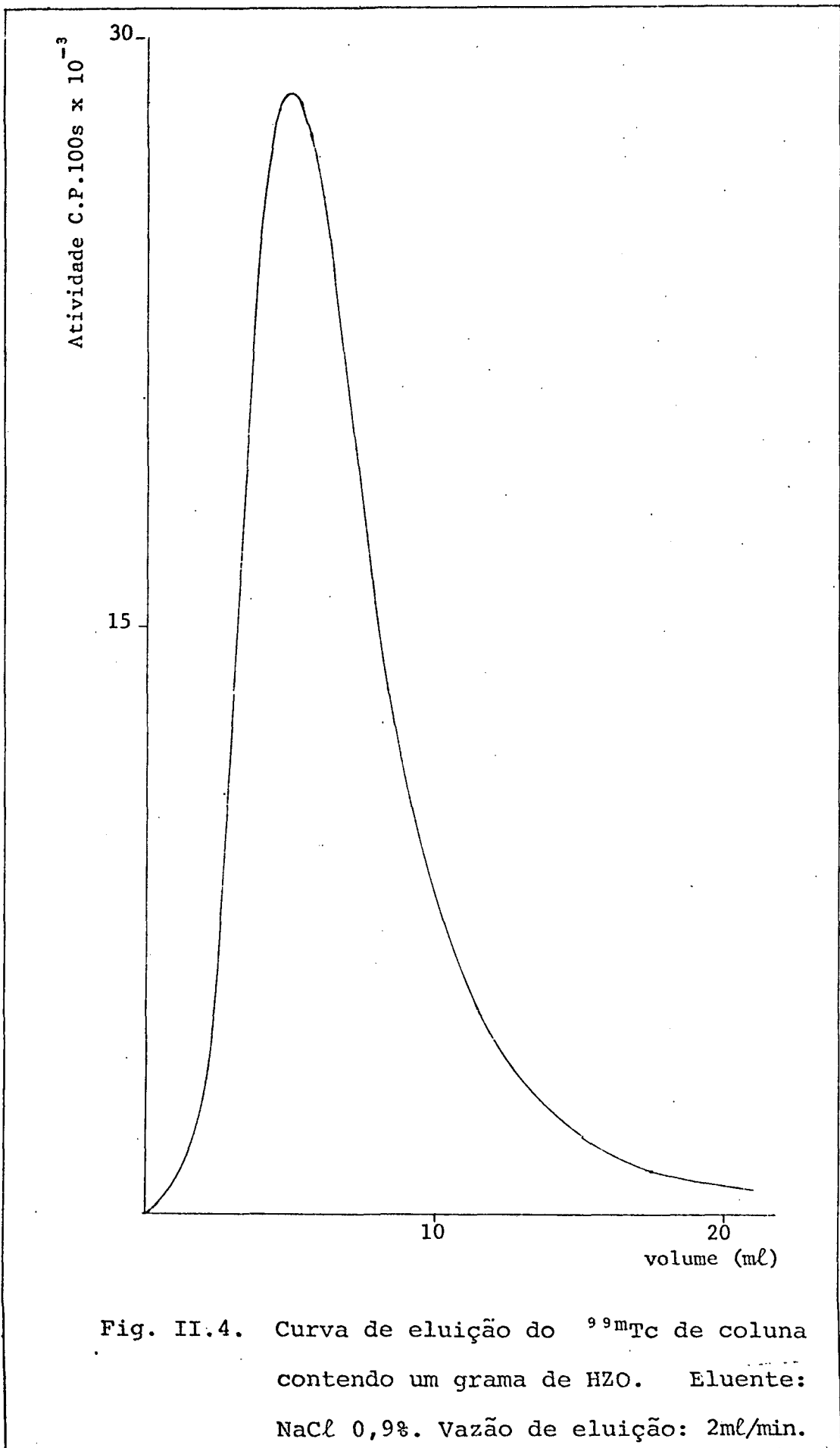
Experi- mento	pH do eluido	Rendimento de eluição (%)			
		volume 0-5 ml	volume 0-10 ml	volume 0-15 ml	volume 0-20 ml
1	4,0	30,1	69,1	77,5	80,0
2	4,0	39,5	71,0	77,0	78,4
3	4,0	32,7	68,0	78,0	80,5

Paralelamente realizaram-se experimentos condicionando-se a coluna em pH 5 e efetuando-se a percolação no mesmo pH. Após a passagem da solução carga, a coluna foi lavada com 20 ml de solução de NaCl 0,9%. Posteriormente realizou-se a eluição do ^{99m}Tc utilizando-se solução de NaCl 0,9%, mediu-se o pH do eluido e calculou-se o rendimento de eluição. Os resultados obtidos encontram-se na tabela II.6. A figura II.5 mostra a curva de eluição obtida.

Tabela II.6. pH do eluido e rendimento de eluição do ^{99m}Tc . Coluna de óxido de zircônio hidratado condicionada e carregada com ^{99}Mo em pH=5. massa de óxido de zircônio hidratado: dois gramas Vazão de eluição = 2 ml/min.

Experi- mento	pH do eluido	Rendimento de eluição (%)			
		volume 0-5 ml	volume 0-10 ml	volume 0-15 ml	volume 0-20 ml
1	5,7	72,4	76,0	77,4	80,0
2	5,8	72,4	81,3	82,9	84,0
3	5,7	71,9	83,0	84,7	85,6





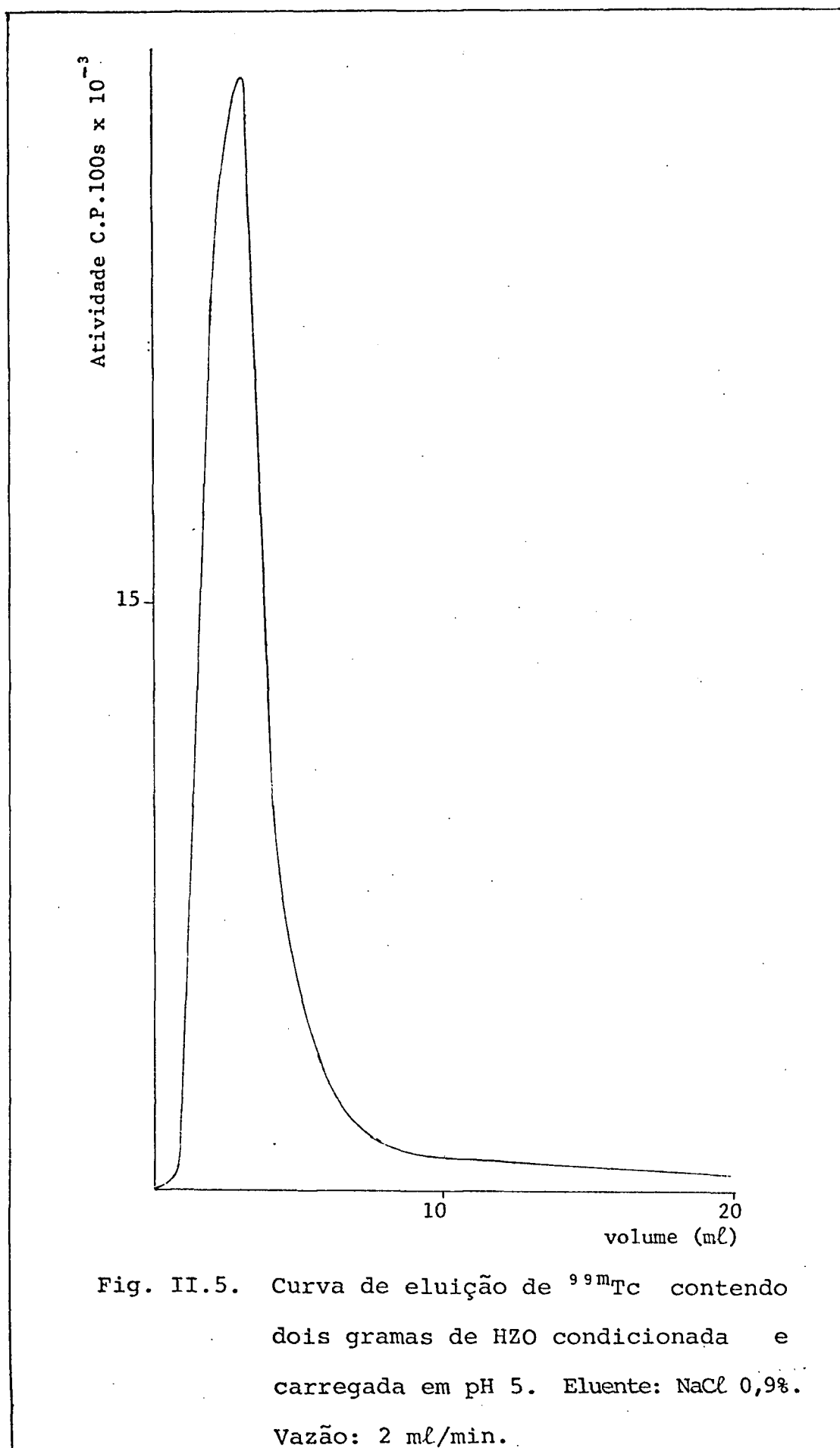


Fig. II.5. Curva de eluição de ^{99m}Tc contendo dois gramas de H₂O condicionada e carregada em pH 5. Eluente: NaCl 0,9%. Vazão: 2 ml/min.

II.6. Estudo do pH do eluido e rendimento de eluição do ^{99m}Tc em função do número de eluições

A fim de estudar o comportamento da coluna de óxido de zircônio hidratado com eluições sucessivas de ^{99m}Tc fizeram-se dois experimentos:

a) Condicionamento e carga da coluna de óxido de zircônio hidratado em pH=2; lavagem da coluna com NaCl 0,9% até pH=4,2. Volume de eluição: 25 ml.

b) Condicionamento e carga da coluna de óxido de zircônio hidratado em pH=5; lavagem da coluna com 20 ml de solução de NaCl 0,9%. Eluição com 15 ml com solução de NaCl 0,9%.

Em ambos os experimentos utilizaram-se colunas de vidro de 0,8 cm de diâmetro, contendo dois gramas de óxido de zircônio hidratado (altura de 3,5 cm). Nas tabelas II.7 e II.8 encontram-se os resultados obtidos nos dois experimentos.

Tabela II.7. pH do eluido e rendimento de eluição em função do número de eluições. Condicionamento e carga da coluna de H₂O em pH=2. Eluente: NaCl 0,9%. Volume do eluente: 25 ml. Vazão de eluição: 2 ml/min.

Número de eluição	pH do eluido	rendimento de eluição(%)
1	4,2	85,0
2	4,2	83,2
3	4,2	85,1
4	4,2	84,0
5	4,2	86,2
6	4,3	84,3
7	4,3	82,4
8	4,3	82,0
9	4,3	81,7
10	4,3	80,1

Tabela II.8. pH do eluido e rendimento de eluição em função do número de eluições. Condicionamento e carga da coluna de H₂O em pH=5. Eluente: NaCl 0,9%. Volume de eluente: 15 ml. Vazão da eluição: 2 ml/min.

Número de eluição	pH do eluido	rendimento de eluição (%)
1	5,7	81,1
2	5,7	83,1
3	5,6	81,9
4	5,6	82,2
5	5,8	81,4
6	5,6	80,0
7	5,6	78,0
8	5,7	77,5
9	5,7	78,0
10	5,7	76,6

II.7. Estudo do perfil das curvas de eluição em função do pH da coluna de óxido de zircônio hidratado antes da eluição

Numa coluna de vidro de 0,8 cm de diâmetro colocaram-se dois gramas de H₂O (altura de 3,5 cm) e condicionou-se com uma solução de ácido clorídrico 0,01N até que o pH da solução efluente fosse igual ao pH da solução influente.

Fez-se a carga com uma solução de ^{99}Mo , livre de carregador em meio de ácido clorídrico 0,01N, utilizando-se um volume de 20 ml. Lavou-se a coluna com NaCl 0,9% até o efluente atingir o pH desejado. Após as lavagens com NaCl 0,9%, esperou-se 23 horas (tempo de equilíbrio) para proceder às eluições de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

A figura II.6 apresenta o perfil das curvas de eluição obtidas.

II.8. Uso de metiletilcetona (MEK) na eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Efetuararam-se o condicionamento e a carga da coluna de óxido de zircônio hidratado conforme o item II.7. Lavou-se a coluna com 20 ml de metiletilcetona; esperou-se 23 horas até o sistema ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ atingir o equilíbrio radioativo e fez-se a eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ com uma solução de metiletilcetona contendo 5% v/v de HCl 0,01N. Recolheram-se alíquotas de um mililitro em tubos de contagem e computaram-se as atividades líquidas referente ao fotopico de 0,140 MeV do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ após as correções para um mesmo tempo. Somaram-se as atividades obtidas da primeira alíquota à décima, da primeira à décima quinta e da primeira à vigésima, a fim de verificar a variação do rendimento durante a eluição. A tabela II.9 mostra os dados obtidos. A figura II.7 apresenta a curva de eluição.

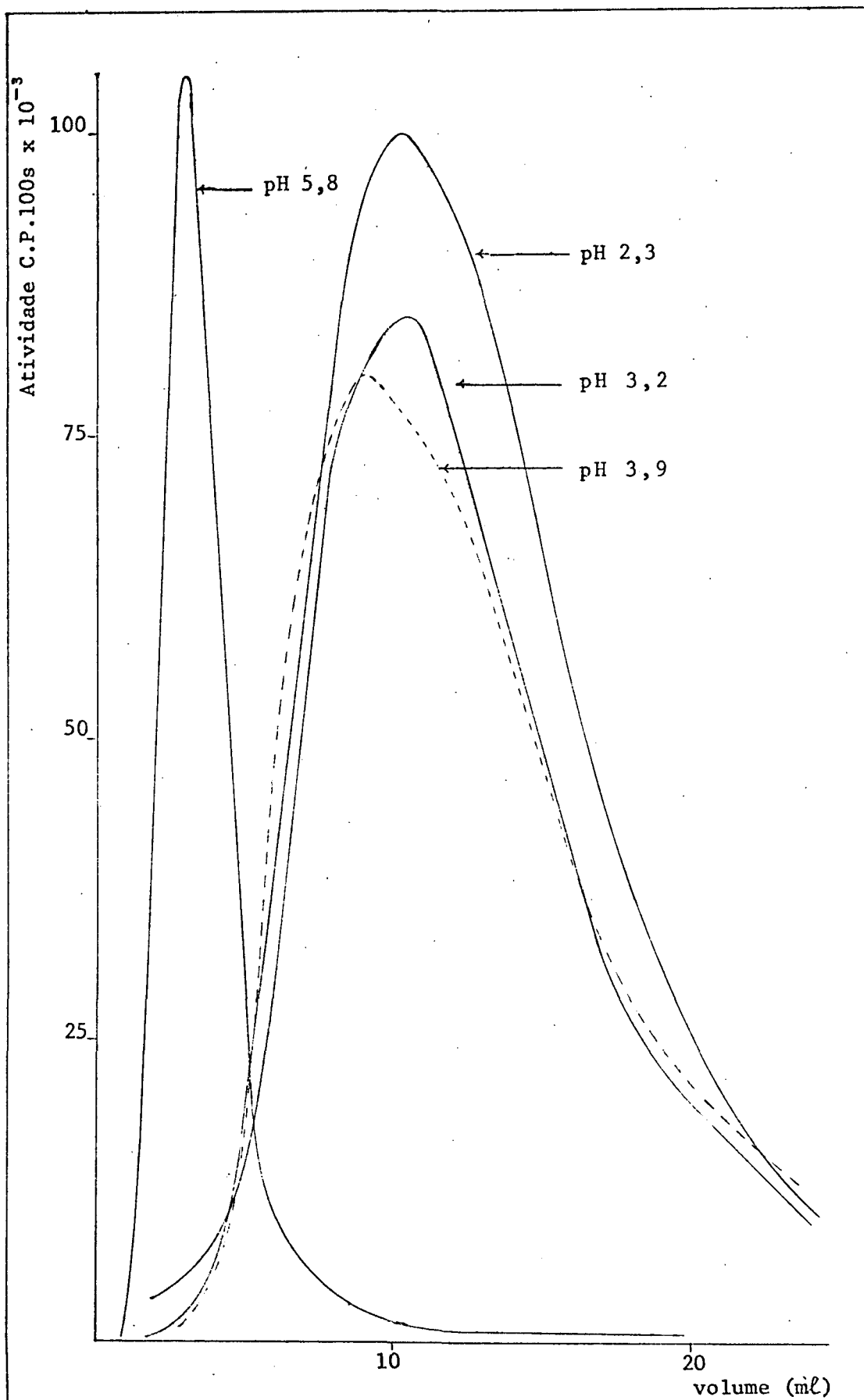


Fig. II.6. Perfil das curvas de eluição em função do pH da coluna de H₂O antes da eluição. Eluente: NaCl 0,9%. Vazão: 2 ml/min.

Tabela II.9. Rendimento de eluição do ^{99m}Tc . Eluente: metiletilcetona contendo 5% v/v de HCl 0,01N.
 Vazão de eluição: 2 ml/min.
 Massa de H₂O: dois gramas.
 condicionada e carregada em pH 2.

Exp.	Rendimento de eluição (%)		
	Volume 0-10 ml	volume 0-15 ml	volume 0-20 ml
1	79,0	83,5	85,1
2	79,7	82,9	84,2
3	75,8	81,8	83,7

II.9. Tratamento térmico do óxido de zircônio hidratado e suas consequências na separação do ^{99m}Tc

Para a realização de experimentos, calcinou-se o óxido de zircônio hidratado em forno elétrico a 800°C durante 5 horas.

II.9.1. Preparação e condicionamento da coluna de óxido de zircônio calcinado

Numa coluna de vidro de 0,8 cm de diâmetro colocaram-se dois gramas de óxido de zircônio calcinado (altura de 2,5 cm) e condicionou-se com 50 ml de uma solução

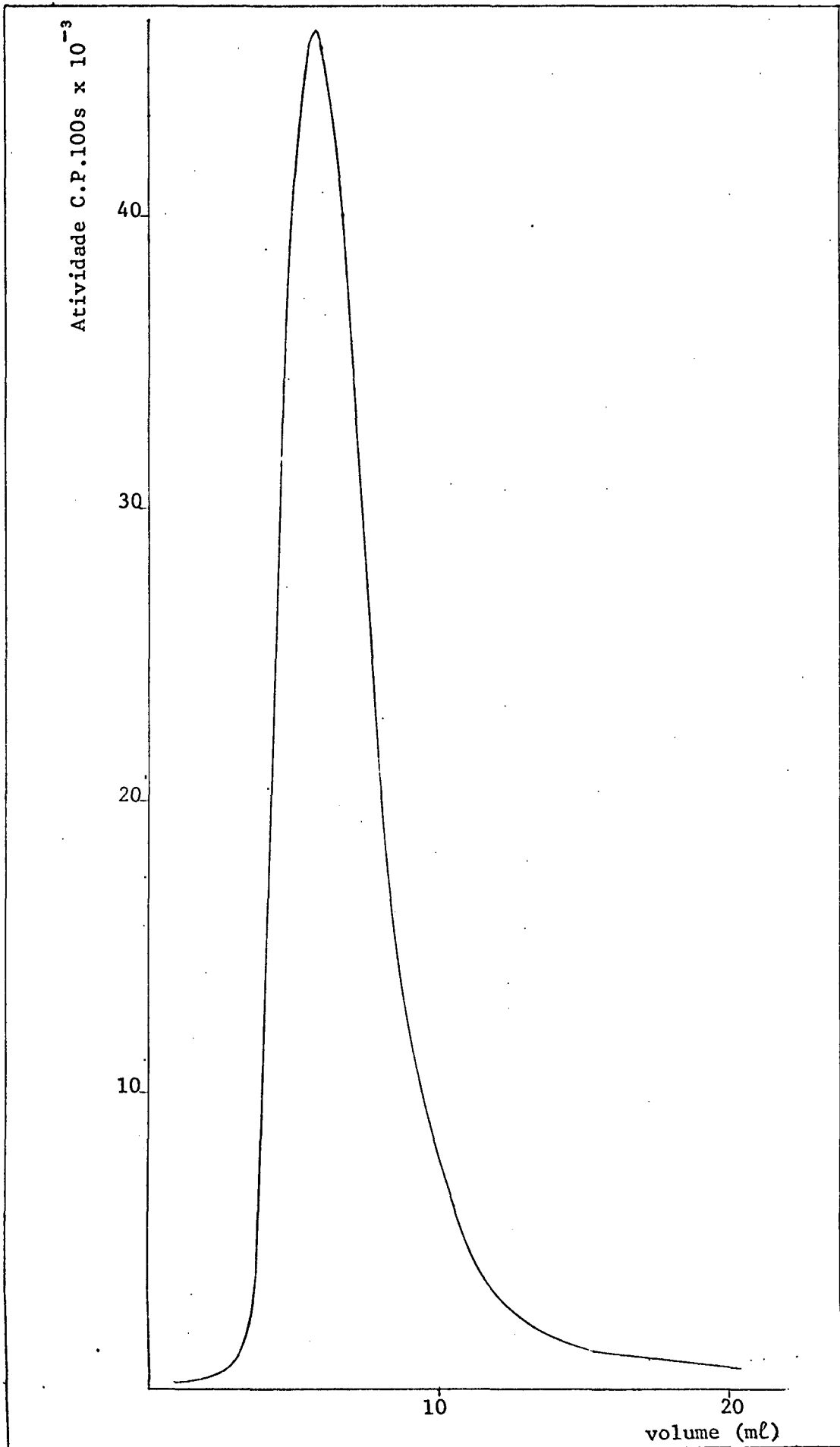


Fig. II.7. Curva de eluição do ^{99m}Tc utilizando MEK 5% v/v de HCl 0,01N. Vazão: 2 ml/min. Massa de H₂O: dois grammas.

de HCl 0,01N até que o pH da solução efluente fosse igual ao pH da solução influente. Fez-se a carga com uma solução de ^{99}Mo livre de carregador em meio de HCl 0,01N utilizando um volume de 20 ml. Lavou-se a coluna com NaCl 0,9% até que o pH da solução efluente atingisse o pH da solução influente (pH = 5,7). O volume de NaCl 0,9% necessário foi de 200 ml.

II.9.1.1. Determinação do rendimento de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$

Esperou-se 23 horas após a lavagem da coluna de óxido de zircônio para efetuar a eluição de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ com solução de cloreto de sódio 0,9%, para que o sistema $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ atingisse o equilíbrio radioativo.

a) amostragem: Recolheram-se alíquotas de um milímetro do eluido em tubos de contagem e computaram-se as atividades líquidas relativas ao fotopico de 0,140 MeV correspondente ao $^{99\text{m}}\text{Tc}$, após a correção para um mesmo tempo. Somaram-se as atividades obtidas da primeira à quinta, da primeira à décima e da primeira à décima quinta alíquota, a fim de verificar a variação de rendimento durante a eluição.

b) rendimento: Calculado pela fórmula do item II.5.1.b.. Os resultados obtidos são mostrados na tabela II.10.. A figura II.8 mostra a curva de eluição obtida.

Tabela II.10. Rendimento de eluição do ^{99m}Tc . Eluente: NaCl 0,9%. Vazão da eluição: 2,00 ml/min.
 massa de óxido de zircônio calcinado: dois gramas.

Experi mento	pH do eluido	Rendimento de eluição (%)		
		Volume 0-5 ml	Volume 0-10 ml	Volume 0-15 ml
1	5,5	70,2	72,6	73,3
2	6,1	77,5	78,5	79,1
3	5,8	78,3	79,1	79,6
4	5,4	76,5	78,0	78,6
5	5,4	75,3	77,7	78,3
6	5,8	73,8	74,3	74,8

II.9.2. Estudo do pH do eluido e rendimento de eluição de ^{99m}Tc em função do número de eluições

II.9.2.1. Preparação e condicionamento da coluna de óxido de zircônio calcinado

Preparou-se e condicionou-se a coluna de modo análogo ao item II.9.1.

II.9.2.2. Determinação do rendimento de eluição do ^{99m}Tc

a) amostragem: Recolheram-se alíquotas de 10ml do eluido em balões volumétricos e retirou-se uma alíquota de um mililitro para contagem e computaram-se as atividades

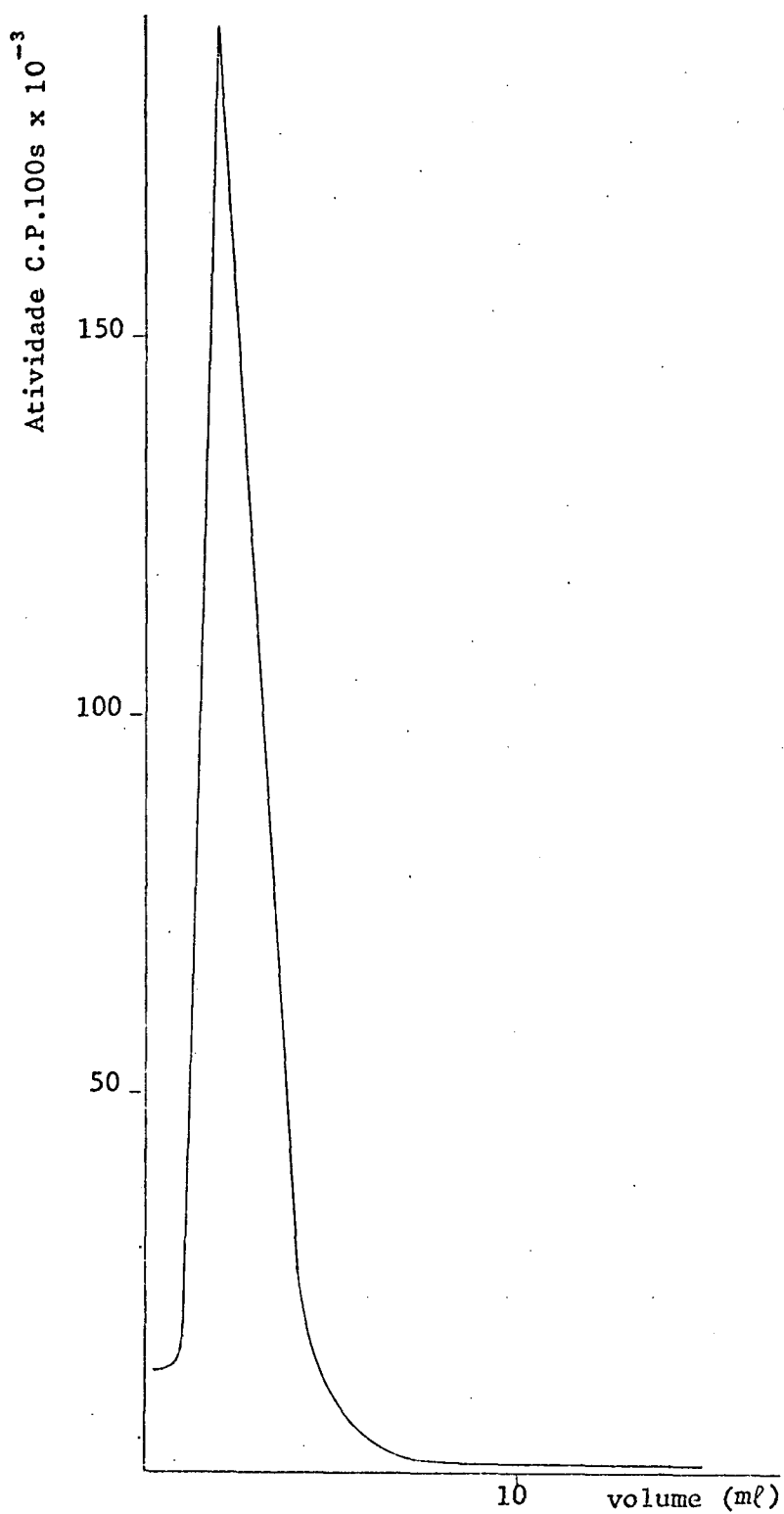


Fig. II.8. Curva de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de coluna contendo dois gramas de H₂O calcinado. Eluente: NaCl 0,9%. Vazão de eluição: 2 ml/min.

líquidas relativas do fotopico de 0,140 MeV correspondente ao ^{99m}Tc , após a correção para um mesmo tempo.

b) rendimento: Calculado de modo análogo ao item II.5.1.b. Os resultados obtidos são mostrados na tabela II.11.

Tabela II.11. pH do eluido e rendimento de eluição em função do número de eluições. Condicionamento e carga da coluna de óxido de zircônio calcinado em pH=2. Eluente: NaCl 0,9%. Vazão de eluição: 2 ml/min. Vol. Eluente: 10 ml.

Nº de eluição	Experimento 1		Experimento 2	
	pH do eluido	Rendimento de eluição (%)	pH do eluido	Rendimento de eluição (%)
1	6,1	80,6	5,7	80,6
2	6,3	79,6	6,4	80,2
3	6,8	78,7	6,6	75,7
4	7,3	77,4	7,4	78,6
5	7,4	72,2	7,4	71,1
6	7,9	74,2	7,9	75,3
7	7,6	70,7	8,2	72,6
8	7,7	74,7	7,8	71,5

II.10. Estudo das características do eluido

Estudou-se a pureza radioativa em todos os eluidos obtidos das colunas geradoras de ^{99}Mo - ^{99m}Tc ; enquanto

que a pureza química somente foi estudada quando da realização de eluições sucessivas.

Em ambos os ensaios utilizou-se como eluente uma solução de NaCl 0,9%.

II.10.1. Pureza radioativa

A pureza radioativa ou radionuclídea é definida como a fração da atividade total que está presente na forma do radionuclídeo desejado.

No caso de gerador de radioisótopo deve-se detectar e medir a atividade devida à contaminação pelo radionuclídeo pai ou qualquer nuclídeo também presente na coluna, principalmente quando estas impurezas radioativas possuem meias-vidas longas.

II.10.1.1. Presença de ^{99}Mo

A detecção da contaminação por ^{99}Mo em solução recentemente eluída por meio de espectrometria gama é impraticável por causa da atividade predominante do produto filho ($^{99\text{m}}\text{Tc}$). Em geral utiliza-se um procedimento retrospectivo que consiste em deixar decair o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído antes da contagem. A atividade registrada será então devida ao $^{99\text{m}}\text{Tc}$ em equilíbrio com ^{99}Mo , eventualmente presente. A figura II.9 mostra um espectro das radiações gama emitidas pela solução carga de ^{99}Mo em equilíbrio radioativo com o $^{99\text{m}}\text{Tc}$ e a figura II.10 um espectro do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído.

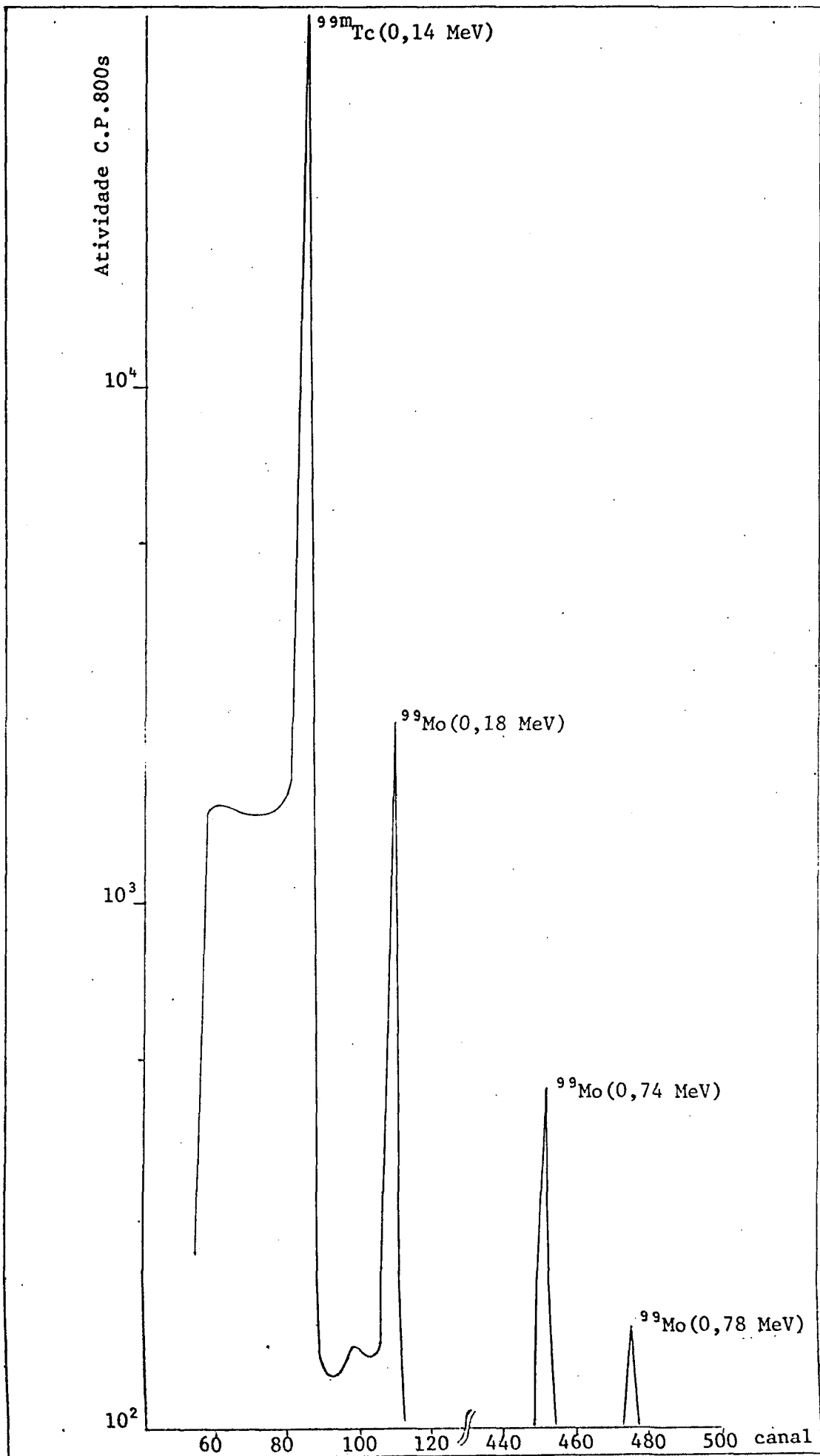


Fig. II.9. Espectro de raios gama de uma solução de ^{99}Mo - ^{99m}Tc em equilíbrio radioativo. Detector Ge-Li, analisador de 1024 canais.

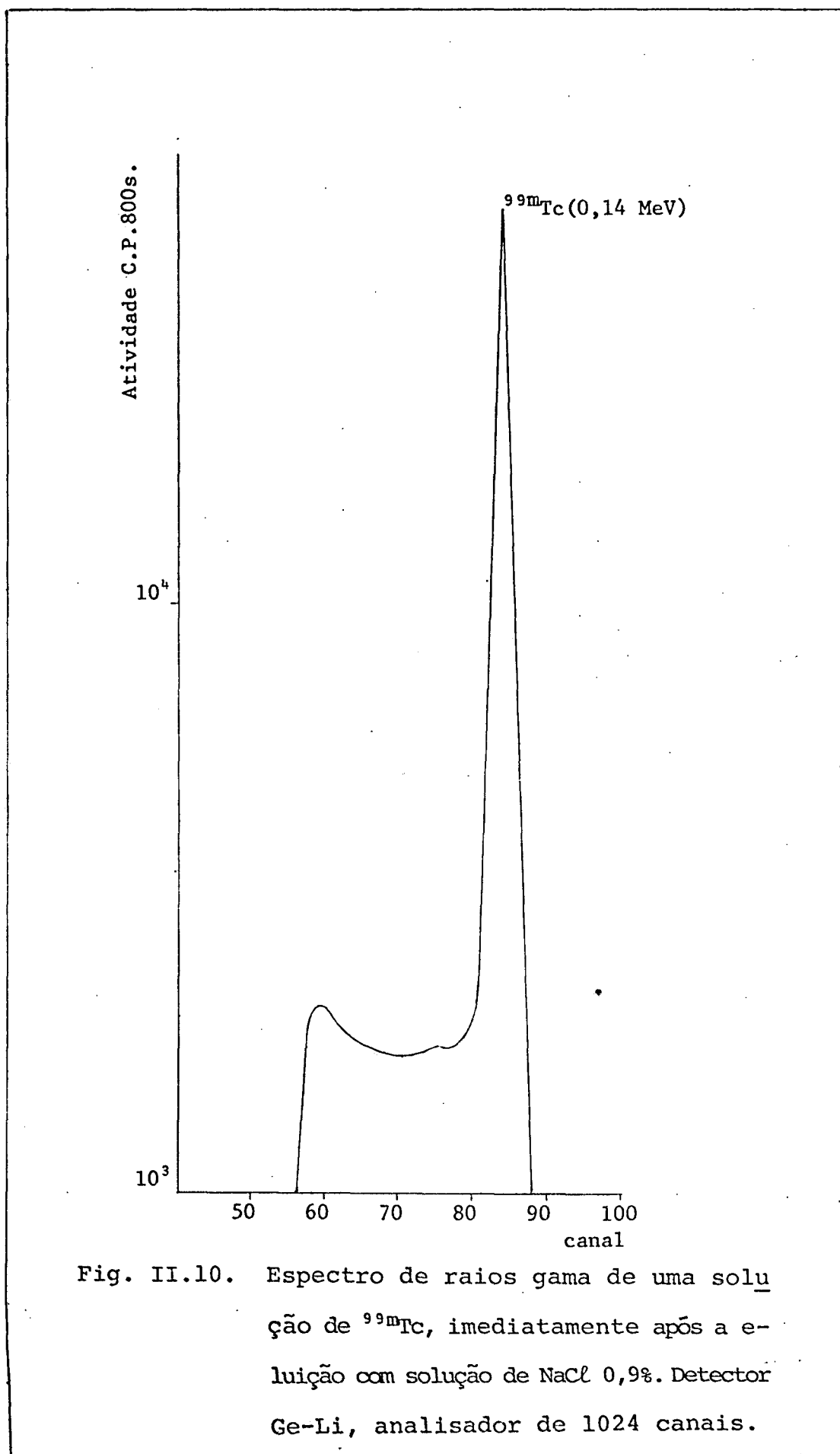


Fig. II.10. Espectro de raios gama de uma solução de ^{99m}Tc , imediatamente após a eluição com solução de NaCl 0,9%. Detector Ge-Li, analisador de 1024 canais.

Procedimento

Determinou-se a atividade do ^{99m}Tc logo após a eluição do gerador por contagem no espectrômetro gama e após 72 horas para verificar a atividade depois que todo o ^{99m}Tc livre eluído tivesse decaído. A relação entre as duas atividades dá a contaminação de ^{99}Mo no eluído. Utilizou-se uma fonte padrão de ^{99}Mo em equilíbrio com ^{99m}Tc para comparação.

Nas análises feitas no eluído não foi verificada contaminação por ^{99}Mo .

II.10.2. Pureza química

Verificou-se a pureza química com o auxílio de um espectrofotômetro UV-VIS, Perkin Elmer, Modelo Coleman 139.

II.10.2.1. Zircônio

O material utilizado para preparar o gerador foi o óxido de zircônio (hidratado ou calcinado). Esta substância é solúvel em meio ácido e dependendo da quantidade, é tóxico para uso humano (limite máximo permissível de $5,0 \mu\text{g}/\text{mL}$ do eluído) ^(14,27).

Determinou-se, então, o conteúdo do zircônio no ^{99m}Tc eluído por espectrofotometria, empregando-se alizarina-S como complexante. O ensaio baseia-se na formação de uma "laca" laranja ou vermelha, dependendo da quantidade de zircônio presente na solução.

Transferiu-se um mililitro do eluído para um

balão volumétrico de 10 ml. Adicionou-se HCl de concentração tal que no final da diluição, a solução fosse 0,2 N a 0,25N em HCl. Colocou-se um mililitro da solução aquosa de alizarina-S a 0,05% e completou-se o volume com agitação. Deixou-se num ambiente cuja variação de temperatura não excedesse a 2°C por 1,5 h. Leu-se a absorbância dessa solução, contra um branco preparado nas mesmas condições, em 525 nm. A quantidade de zircônio esteve abaixo do limite de sensibilidade do método adotado⁽³⁴⁾, que é de 0,013 µg Zr/ml.

II.10.3. Formas químicas do ^{99m}Tc

O conhecimento da forma química do ^{99m}Tc é indispensável tendo em vista a aplicação a que o radioisótopo se destina.

Na determinação da forma química de radioisótopos, a cromatografia em papel é uma técnica útil e um processo simples que tem sido usado no controle de qualidade de outros radioisótopos produzidos no Instituto de Energia Atômica. Este processo baseia-se no coeficiente de partição dos constituintes de uma amostra entre a água adsorvida e o solvente utilizado. Cada componente da amostra pode ser caracterizado pelo seu valor de Rf; que é dado pela relação:

$$\text{Rf: } \frac{\text{distância percorrida pelo componente}}{\text{distância percorrida pela frente do solvente.}}$$

Por esse método analisou-se a forma química do ^{99m}Tc eluído da coluna de óxido de zircônio hidratado com solução de NaCl 0,9%.

II.10.3.1. Procedimento

Transferiu-se para uma fita de papel Whatman nº 1 de 2,0 cm por 20,0 cm, alguns microlitros da fração concentrada do eluido. Após secagem em corrente de ar, o cromatograma foi desenvolvido com uma mistura de metanol e água (85 : 15 ml). Concomitantemente desenvolveu-se um cromatograma com uma solução padrão de ^{99m}Tc sob forma de TcO_4^- . Esta solução padrão foi obtida da eluição de geradores comerciais de ^{99}Mo - ^{99m}Tc (MALLINKRODT ou NEW ENGLAND NUCLEAR), usando como eluente uma solução de NaCl 0,9%. Após duas horas de corrida do solvente a fita foi seca ao ar e cortada em tiras de 1 cm de largura.

Mediu-se a atividade de cada fração no detector Ge-Li acoplado a um analisador de 1024 canais modelo 6240 A fabricado pela Ortec. Encontrou-se uma única fração radioativa após a corrida do cromatograma. Na tabela II.12, estão relacionados os valores do Rf do ^{99m}Tc resultantes dos íons eluidos da coluna de H₂O. O Rf encontrado para o padrão foi 0,47.

Tabela II.12. Valores do Rf para o ^{99m}Tc determinados por cromatografia em papel Whatman nº 1. Solvente: metanol, água (85:15 ml). Tempo de corrida: duas horas

Experimento Nº	Rf do ^{99m}Tc eluido
1	0,46
2	0,47
3	0,47
4	0,48
5	0,47
6	0,47

C A P Í T U L O I I I

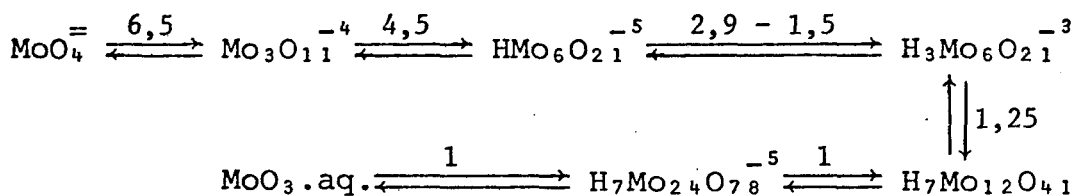
DISCUSSÃO E CONCLUSÕES

A estabilidade química do óxido de zircônio hidratado (HZO) é uma característica importante para o trocador iônico e seu uso é determinado pela solubilidade em soluções ácidas e alcalinas.

O estudo da solubilidade do óxido de zircônio hidratado em soluções alcalinas e ácidas mostrou que este trocador é estável em meio básico, enquanto que em meio ácido a solubilidade tende a aumentar a medida que aumenta a concentração do ácido, conforme se observa na tabela II.1.

Os experimentos sobre a capacidade de fixação de molibdênio em óxido de zircônio hidratado usando a técnica de operação em coluna mostraram que a capacidade média de fixação foi de 38,2 mg Mo/g HZO (Tabela II.2). Não se fez determinação da forma química do radioelemento no pH estudado; mas provavelmente deve ocorrer a polimerização do molibdênio em pH 2.

De acordo com Babko e Gridchina⁽⁵⁾, a polimerização de molibdênio depende da sua concentração e do pH. De acordo com Moeller⁽²⁶⁾, tem-se as seguintes formas químicas em função do pH:



No estudo da adsorção de molibdênio-99 livre de carregador em óxido de zircônio hidratado verificou-se que a adsorção de molibdênio depende do pH da coluna antes da carga e do pH da solução carga. Nos dados da tabela II.3 observa-se que a adsorção é total na faixa de pH 1 - 5, diminuindo para pHs acima desta faixa. Este fato foi verificado por Yunnikova e Boichinova⁽⁴⁰⁾, o que confirma a propriedade do decréscimo da adsorção de ânions pelo óxido de zircônio hidratado com o aumento do pH.

Os experimentos sobre o uso de óxido de zircônio hidratado para a separação do ^{99m}Tc do par ⁹⁹Mo-^{99m}Tc usando colunas de vidro contendo dois gramas e um grama de H₂O mostraram não haver uma variação no rendimento de eluição com a massa de H₂O, se considerarmos o volume de eluente igual a 20 ml. Entretanto, para volumes menores de eluente verifica-se que os rendimentos de eluição tendem a aumentar para as colunas contendo massas menores de óxido de zircônio hidratado, como se observa nas tabelas II.4 e II.5 e figuras II.3 e II.4. Dessa forma, é vantajoso trabalhar com colunas conten

do massas menores de óxido de zircônio hidratado, uma vez que se obtêm um produto de concentração radioativa mais elevada.

Por outro lado, se compararmos os rendimentos de eluição da tabela II.4 com os da tabela II.6, verifica-se que na coluna de óxido de zircônio hidratado condicionada e carregada com ^{99}Mo em pH 5, a concentração radioativa de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ pode ser praticamente dobrada, usando-se a metade do volume de eluente, no início da eluição; sendo portanto, menor o volume de eluente para se obter um igual rendimento de eluição. Este fato permite obter concentração radioativa mais alta.

Examinando-se os dados das tabelas II.7 e II.8, verifica-se que os pHs do eluido não tendem a aumentar à medida que se faz várias eluições, porém nos dois casos observa-se uma leve diminuição no rendimento de eluição. Fez-se necessário utilizar volumes de eluente diversos, devido ao pH de condicionamento ser diferente nos dois experimentos.

Os experimentos de eluição em função do pH da coluna de H₂O antes da eluição mostraram que naquelas em que o pH era menor do que 4 (fig. II.6), o perfil das curvas de eluição não varia substancialmente. Pode-se ainda verificar que em pH maior do que 5 a curva de eluição tende a deslocar-se para cima e para a esquerda, o que permite obter concentrações radioativas mais altas.

Analisando-se os dados da tabela II.9 verifica-se que o rendimento de eluição do $^{99\text{m}}\text{Tc}$ usando-se metil-etilcetona não foi superior ao rendimento obtido quando se

utilizou solução de NaCl 0,9% em colunas condicionadas em pH maiores do que 5, como pode se observar na tabela II.6. Além disso, o uso de metiletilcetona apresenta uma desvantagem, com relação ao uso de NaCl 0,9%, por causa da necessidade de se ter que eliminar o solvente, por evaporação, para re_utomar o ^{99m}Tc em solução fisiológica a fim de que esse radioisótopo possa ser utilizado para fins médicos.

Devido às dificuldades que se teve em elevar os pHs das colunas até pH 4, pela lavagem com NaCl 0,9%, quando estas eram condicionadas e carregadas em pH 2 ou mesmo no caso de condicionamento e carga em pH 5, fez-se uma tentativa de aquecer o óxido de zircônio hidratado para verificar se isto traria algum benefício na preparação do gerador $^{99}\text{Mo}-^{99m}\text{Tc}$.

Examinando-se a tabela II.10, verifica-se que podemos ter uma concentração radioativa alta já nos primeiros cinco mililitros, pois o rendimento de eluição varia muito pouco com o aumento do volume de eluente. A curva de eluição da figura II.8 mostra que o seu aspecto não se diferencia substancialmente da figura II.5, apresentando-se apenas uma "cauda" menos acentuada.

Os experimentos sobre o pH do eluido e rendimento de eluição em função do número de eluições em coluna de óxido de zircônio calcinado mostraram que ocorre um aumento gradativo no pH do eluido à medida em que se aumenta o número de eluições, enquanto que o rendimento de eluição decresce à medida que aumenta o número de eluições, como se observa na tabela II.11.

O exame por espectrometria gama do ^{99m}Tc eluído das colunas geradoras de ^{99}Mo - ^{99m}Tc demonstrou não haver nenhuma contaminação de ^{99}Mo (figs. II.9 e II.10), tanto nos eluidos das colunas de óxido de zircônio hidratado como naqueles de adsorvedor calcinado.

A análise por espectrofotometria de diversos eluidos demonstrou que a quantidade de zircônio dissolvido estava abaixo do limite de sensibilidade do método empregado ($0,013 \mu\text{g Zr/ml}$) ⁽³⁴⁾.

Segundo Vesely e Cifka ⁽³⁹⁾, o ^{99m}Tc eluído com solução de NaCl 0,9% encontra-se preferencialmente na forma de $^{99m}\text{TcO}_4^-$. Analisando-se os dados da tabela II.12 e confrontando-se com o R_f padrão do íon pertecnetato (0,47), verifica-se que o ^{99m}Tc eluído encontra-se na forma de íon pertecnetato.

Concluindo, temos que a grande dificuldade no uso de óxido de zircônio hidratado na preparação de geradores de ^{99m}Tc é a elevação do pH da coluna, para a faixa de 4,5 a 7,5 (intervalo adequado para aplicações médicas) ⁽²⁵⁾, quando condicionada e carregada em pH 2. Existe também dificuldade em se condicionar a coluna em pH 5, entretanto, isto é preferível, uma vez que esse condicionamento se faz na ausência de material radioativo.

O problema de elevação do pH da coluna é eliminada pelo uso de óxido de zircônio calcinado, porém deve-se considerar neste caso, que o eluído poderá apresentar um pH maior 7,5 (tabela II.11), valor limite para uso do ^{99m}Tc em

medicina. Haverá também possibilidade de, nesse pH, ocorrer liberação de traços de molibdênio adsorvido, apesar das soluções eluidas analisadas terem se apresentado radioativamente puras.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. ABRÃO, A. Operações de troca iônica. São Paulo, Instituto de Energia Atômica, 1972. [Apostila da disciplina QFL-754, do curso de Pós Graduação do Instituto de Química da USP].
2. AMPHLETT, C.B.; McDONALD, L.A.; REDMAN, M.J. Ion-exchange properties of hydrous zirconium oxide. Chem. Ind., : 365-6, 1957.
3. AMPHLETT, C.B. Inorganic ion exchangers. Amsterdam, Elsevier, 1964.
4. AMPHLETT, C.B.; McDONALD, L.A.; REDMAN, M.J. Synthetic inorganic ion-exchange materials. II. Hydrous zirconium oxide and other oxides. J. inorg. nucl. Chem., 6:236-45, 1958.
5. BABKO, A.K. & GRIDCHINA, G.I. Molybdenum polyions in acid solution. Russ. J. inorg. Chem., 13(1):61-4, 1968.
6. BLUMENTAL, W.B. The chemical behavior of zirconium. New York, N.Y., Van Nostrand, 1958.
7. BLUMENTAL, W.B. Some features of zirconium chemistry. J. Chem. Educ., 26(9):472-5, Sep. 1949.

8. BOYD, R.E. Recent developments in generators ^{99m}Tc .
In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiopharmaceuticals and labelled compounds: proceedings of the symposium on... held in Copenhagen, 26-30 March 1973, v.1. Vienna, 1973. p.3-26. (Proceedings series).
9. BULBULIAN, S. & SORANTIN, M. Technetium-99m generator using Fe_2O_3 as sorbent for molybdenum-99. Kerntechnik, 8:118-9, 1966.
10. CLEARFIELD, A. Crystalline hydrous zirconia. Inorg. Chem., 3:146-8, 1964.
11. CLEARFIELD, A. Rev. Pure Appl. Chem., 14:91, 1964 apud NANCOLLAS, G.H. & PATERSON, R. Thermodynamics of ion exchange on hydrous zirconia. J. inorg. nucl. Chem., 29(2):565, Feb. 1967.
12. CHERNYKH, O.A. & BOICHINOVA, E.S. Influence of certain preparation conditions on the ion-exchange properties of hydrated zirconium oxide. J. appl. Chem. USSR., 44(12):2711-4, 1971.
13. CLEARFIELD, A. Rev. pure appl. Chem., 14:91, 1964 apud VESELY, V. & PEKAREK, V. Synthetic inorganic ion-exchangers. I. Hydrous oxides and acidic salts on multivalent metals. Talanta, 19(3):230, Mar. 1972.
14. COOPER, J.F. & WAGNER Jr., H.N. Preparation and control of ^{113m}In radiopharmaceuticals. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiopharmaceuticals from generator-produced radionuclides: proceedings of a panel on... held in Vienna, 11-15 May 1970. Vienna, 1971. p.83. (Panel proceedings series).
15. ELINSON, S.V. & PETROV, K.I. Analytical chemistry of zirconium and hafnium. London, Humphrey Science, 1969.

16. FULLER, M.J. Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides. Chromatogr. Rev., 14:45-76, 1971.
17. 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, 8-20 August 1955, v.7: Nuclear chemistry and effects of irradiation. New York, N.Y., 1956. p.145-51.
18. GARDNER, C.R.; PATERSON, R.; SHORT, D.L. A study of the self-diffusion coefficient of chloride ion in membranes and particles of hydrous zirconia as a function of variable chloride ion capacity. J. inorg. nucl. Chem., 34:2057-66, 1972.
19. KRAUS, K.A. & PHILLIPS, H.O. Anion exchange studies. XIX. Anion exchange properties of hydrous zirconium oxide. J. Am. chem. Soc., 78:249, 1956.
20. KRAUS, K.A.; PHILLIPS, H.O.; CARLSON, T.A.; JOHNSON, J. S. Ion exchange properties of hydrous oxides. In: UNITED NATIONS. Peaceful uses of atomic energy. proceedings of the second international conference on... held in Geneva, 1 September 1958, v.28: Basic chemistry in nuclear energy. Geneva, 1958. p.3-16.
21. KRAUS, K.A.; CARLSON, T.A.; COOMBE, D.J.; JOHNSON, J.S.; PHILLIPS, H.O. Adsorption on inorganic materials. In: McDFIE, H.F. & HILL, V.K. comps. Homogeneous reactor project quarterly progress report for period ending october 31, 1955. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab., Jan. 1956. p.208-12. (ORNL - 2004 (Del)).
22. LEBOWITZ, E. & RICHARDS, P. Radionuclide generator systems. Semin. Nucl. Med., 4(3):257-268, Jul. 1974.

23. LEGRAND, J.; PEROLAT, J.P.; LAGOUTINE, F.; LE GALLIC, Y. Table de radionucléides. Saclay, Commissariat à l'Energie Atomique, 1975.
24. MAECK, W.J.; KUSSY, M.E.; REIN, J.E. Adsorption of the elements on inorganic ion exchangers from nitrate media. Analyt. Chem., 35(13):2086-90, Dec. 1963.
25. MEDICINES COMMISSION. British pharmacopoeia 1973: published on the recommendation of the Medicines Commission pursuant to Medicines Act 1968. London, Her Majesty's Stationery Office, 1973. p.437-8.
26. MOELLER, T. Inorganic chemistry an advanced textbook. 3a. ed. New York, N.Y., Willey, 1954. p.276-7.
27. MEDINA, F.C.; CORREIA, R.J.; VAL COB, M. del; MITTA, A. E.A.; NICOLINI, J.O.; NUNÊS, G.N.; QUIROCA, S.; RADICELLA, R.; REBOLLO GARRIDO, D.V. Manual de controles radiofarmaceuticos. Buenos Aires, Comision Nacional de Energia Atomica, 1972. p.60-1.
28. MELONI, S. & BRANDONE, A. A new technetium-99m generator using manganese dioxide. Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 19:164-6, 1968.
29. NANCOLLAS, G.H. & PATERSON, R. Thermodynamics of ion exchange on hydrous zirconia. J. inorg. nucl. Chem., 29:565-9, 1967.
30. PERRIER, C. & SEGRE, E. Chemical properties of element 43. J. chem. Phys., 5:712-6, Jun. 1937.
31. PINAJIAN, J.J. The evaluation of hydrous zirconium oxide nitric acid system for use in a ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generator. Oak Ridge, Tenn., Oak Ridge National Lab. Apr. 1966. (ORNL-TM-1468).

32. PINAJIAN, J.J. A technetium-99m generator using hydrous zirconium oxide. Int. J. appl. Radiat. Isotopes, 17: 664-6, 1966.
33. RAMAMOORTHY, N.; NARASIMHAN, D.V.S.; MANI, R.S. Studies on the preparation of ^{113}Sn - $^{113\text{m}}\text{In}$ generators. Isotopenpraxis, 11(7):246-9, 1975.
34. SANDELL, E.B. Colorimetric determination of traces of metals. 3a. ed. New York, N.Y., Interscience, 1959. p.969-71.
35. SINGH, N.J. & TANDON, S.N. Hydrous zirconium oxide as an anion exchanger. Talanta, 24:459-61, 1977.
36. TANASE, M. Separation of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ from neutron-irradiated MoO_3 by precipitation as CaMoO_4 . Radiochem. radioanal. Letters, 41:23-7, 1977.
37. TUSTANOWSKI, S. Separation of halide anions on hydrous zirconium oxide. J. Chromatog., 31:266-8, 1967.
38. VESELY, V. & PEKAREK, V. Synthetic inorganic ion-exchangers. I. Hydrous oxides and acidic salts of multivalent metals. Talanta, 19(3):219-62, Mar.1972.
39. VESELY, P. & CIFKA, J. Some chemical and analytical problems connected with technetium-99m generators. In: INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY. Radiopharmaceuticals from generator-produced radionuclides: proceedings of a panel on... held in Vienna, 11-15 May 1970. Vienna, 1971. p.71. (Panel proceedings series).
40. YUNNIKOVA, N.V. & BOICHINOVA, E.S. Sorption of molybdenum (VI) ions by hydrated zirconium dioxide. J. appl. Chem. USSR., 49(3):534-8, Mar. 1976.

41. YUNNIKOVA, N.V.; BOICHINOVA, E.S.; VAKULENKO, E.G.;
RAZZHIVINA, D.G. Sorption of molybdenum (VI) from an
acetate buffer solution by hydrated zirconium dioxide.
J. appl. Chem. USSR, 49(10):2341-2, Feb. 1976.
42. ZAITSEV, L.M. Zh. Neorgan. Khim., 11:1184, 1966 apud
VESELY, V. & PEKAREK, V. Synthetic inorganic ion-
exchangers. I. Hydrous oxides and acidic salts of
multivalent metals. Talanta, 19(3):230, Mar. 1972.