

# SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE MOLIBDATOS DE ZIRCONIO DE GENERADORES $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

A. Contreras Ramírez, F. Monroy Guzmán, L. V. Díaz Archundia.  
Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Carr. México-Toluca 52045, Edo. de México

## 1. INTRODUCCIÓN

Los molibdatos de zirconio son geles amorfos que actúan como intercambiadores iónicos, y son utilizados en la producción de generadores de  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ , o en la separación de ciertos elementos como  $\text{K}^+$  o  $\text{Cs}^+$  (1,2, 3, 4). El  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  producido a partir de generadores, cuya matriz es un gel de molibdato de zirconio, posee las mismas características de pureza y actividad que las obtenidas por otros métodos tradicionales (5, 3). El  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  es utilizado en la fabricación de alrededor de 53 tipos de radiofármacos, con fines terapéuticos y de diagnóstico; lo que constituye el 65% de todos los estudios de medicina que se practican en el ámbito mundial y alrededor del 80% en México (6).

Los factores que influyen en las propiedades físico químicas de los geles de molibdatos de zirconio son: la relación molar Zr:Mo, el pH de las soluciones iniciales de zirconio y molibdeno que se utilizan para hacer la síntesis, el pH final del gel y su secado. Las propiedades de estos geles influyen en la eficiencia de las columnas cromatográficas que se utilizan en la producción del  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  (4,5).

El presente trabajo pretende investigar la influencia que poseen las propiedades químicas de los geles zirconio molibdeno, específicamente cuando las relaciones molares Zr:Mo de éstos varían, en la eficiencia de los generadores  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . De previos estudios realizados por L. V. Díaz, dentro del proyecto "Investigación y Desarrollo de un generador de  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  a base de geles para aplicaciones médicas", conocemos las alteraciones en las eficiencias de estos generadores, cuando sus relaciones molares Zr:Mo (7,8) cambian, de forma que, partiendo de éstos resultados, se sintetizaron nuevamente los geles de zirconio molibdeno, bajo las mismas condiciones experimentales presentadas en dicho trabajo, a fin de caracterizar estos materiales y determinar las causas físico-químicas de las variaciones en las eficiencias del generadora  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ .

## 2. EXPERIMENTAL

Los geles fueron sintetizados bajo las mismas condiciones y relaciones molares Zr:Mo que las realizadas en el estudio de las eficiencias del generador de  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  reportadas por la bibliografía antes señala (7,8). El procedimiento llevado a cabo parte de  $\text{MoO}_3$  horneado a  $650^\circ\text{C}$  durante 1 hora, disuelto en  $\text{NaOH}$  2 M, formándose una solución de  $\text{Na}_2\text{MoO}_4$  con pH básico (~12). El pH de esta solución es entonces ajustado a 5 con  $\text{HCl}$  4 M. A esta solución se adiciona el volumen adecuado de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  0.045 M, con un pH mayor a 1, para obtener el gel de la relación molar deseada. El pH final del gel ajusta finalmente a 5 con una solución de  $\text{NaOH}$  2 M y es secado mediante una lámpara de infrarrojo, para su final trituration. Posteriormente, los geles fueron caracterizados mediante: (1) Termogravimetría, mediante un equipo Thermal analyst 2000 system, modelo TGA 51, marca TA Instruments, en una atmosfera de  $\text{N}_2$  y un flujo de calor de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ , (2) Espectrofotometría infrarroja, con un espectrofotómetro Nicolette, modelo Magna-IRTM spectrometer 550, que se operó con 40 barridos en un rango de numero de onda ( $\nu$ ) 250 a  $3500 \text{ cm}^{-1}$ , utilizándose como vehículo para las pastillas  $\text{KBr}$  "spectra-Tech Inc" y (3) Difracción de rayos X con un equipo marca Siemens D5000, modelo Kristalloflex K760-80, que operó con el programa ININ 1, en un ángulo  $2\theta_1 = 2.5$  y  $2\theta_2 = 70$ , step drive normal, step size 0.04, step time 1 segundo, range time 33 minutos y 20 mA.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las eficiencias promedio y el porcentaje de Mo contenido en los eluatos de los generadores  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  reportados en el trabajo de Díaz<sup>(7,8)</sup> se presentan en la tabla 1. La eficiencia y el porcentaje de Mo en el eluato disminuyen conforme aumenta la relación de Zr en el gel.

Relación molar Zr:Mo	% Eficiencia	% Mo en el eluato
0.5:1	78.9	0.10010
1.0:1	69.1	0.01906
2.3:1	59.8	0.00104

Tabla 1. Eficiencia en la producción de  $^{99\text{m}}\text{Tc}$ , en generadores a base de molibdatos de zirconio<sup>(7,8)</sup>.

#### Termogravimetría

Los resultados obtenidos por termogravimetría se presentan en la figura 1, donde se observa un comportamiento similar de todos los geles, presentándose las variaciones de peso en los mismos intervalos de temperatura, aunque con marcadas diferencias en sus % de pérdidas de peso. La primera pérdida de peso tiene lugar a una temperatura entre 65 y 130°C, en todos los geles, causada por la eliminación de agua en el gel. La tabla 2 sintetiza el porcentaje de peso perdido durante las diferentes etapas de calentamiento los geles. La pérdida de peso es mayor conforme aumenta la proporción de Zr en el gel, en las dos primeras etapas, debido a la pérdida de agua en el gel, mientras que, a temperaturas mayores de 450° este efecto se invierte. La tercera etapa, particularmente arriba de 553°C, esta gobernada por la formación de óxidos de zirconio y molibdeno. Las descomposiciones a óxidos son por lo general exotérmicas y para compuestos de Mo se da alrededor de los 510°C<sup>(9)</sup>. Estos resultados han sido comprobados mediante el análisis de difracción de rayos-X.

#### Difracción de Rayos-X

La figura 2 presenta los difractogramas de geles de relación molar 1:1, sometidos a temperaturas de 200 y 600°C. El espectro del gel a 200°C es amorfo. El gel horneado a 600°C presenta una cristalización bien definida del  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$  y  $\text{ZrMo}_2\text{O}_8$ , los picos característicos de estos tres compuestos se encuentran juntos.

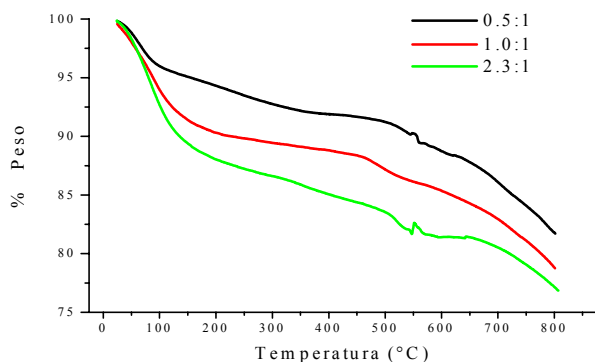


Figura 1. Termogravimetría de geles Zr-Mo

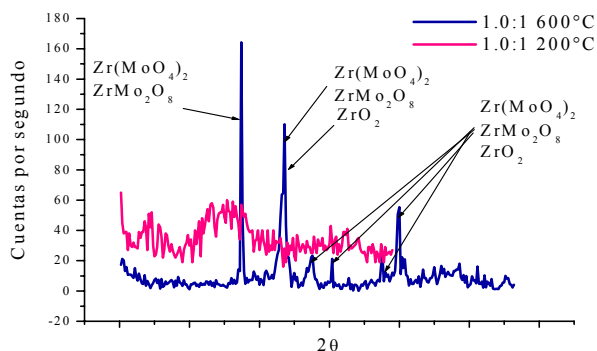


Figura 2. Difractogramas de rayos X de geles Zr-Mo cocidas a dos diferentes temperaturas.

Gel Zr:Mo	% peso 130°C H <sub>2</sub> O	% Peso de 130 a 450°C	% Peso de 450 a 800°C óxidos	Moles de H <sub>2</sub> O 130°C
0.5:1	4.64	3.65	9.94	0.0328
1.0:1	7.95	3.68	9.47	0.0567
2.3:1	9.76	5.90	7.44	0.0755

Tabla 2. Perdidas de peso, moles de agua evaporada y área superficial

### Espectrometría infrarroja

Los espectros infrarrojos obtenidos de todos los geles se presentan en la figura 3. Estos espectros muestran un comportamiento similar de 4000 hasta aproximadamente 1100  $\text{cm}^{-1}$ , zona de las bandas características del agua (1630 y 3400  $\text{cm}^{-1}$  (10,11)), y de enlaces Mo = O (7) para la banda de 1630  $\text{cm}^{-1}$ ; con excepto del gel 0.5:1 que muestra una banda a 2362  $\text{cm}^{-1}$ , que podría suponerse a enlaces Mo-O o Zr-O, de acuerdo a los espectro obtenidos para compuestos puros de MoO<sub>3</sub>, (NH<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> • 4H<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O y Zr(NO<sub>3</sub>)<sub>4</sub> mostrados en la Fig.4.

Las bandas características de cada gel van desde 1100 hasta 400  $\text{cm}^{-1}$ , siendo diferentes entre si, de manera que, estamos en presencia de compuestos con estructuras ligeramente diferentes. El gel 0.5:1 presenta una única banda visible a 887  $\text{cm}^{-1}$  características de enlaces Mo-O y Mo=O, mientras que el gel 1:1 presenta esta misma banda, más una a 740  $\text{cm}^{-1}$  (Mo-O)<sup>(10)</sup> y otra a 470  $\text{cm}^{-1}$ , causada principalmente por los enlaces Zr-O, Zr=O de acuerdo a la Fig. 4. Por último, el gel 2.3:1 únicamente presenta una banda característica a 425  $\text{cm}^{-1}$  (Zr-O, Zr=O). En esta banda se aprecian claramente las diferencias que existen entre el gel de menor concentración de Zr (0.5:1) y el de mayor concentración (2.3:1), siendo evidente la mayor influencia del Zr en el gel 2.3:1.

De acuerdo a los espectros de Na<sub>2</sub>MoO<sub>4</sub> • 2H<sub>2</sub>O y (NH<sub>6</sub>)<sub>2</sub>Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub> (Fig.4) podríamos sugerir y que los enlaces Mo-O y Mo=O de nuestros geles, perteneces a iones del tipo MoO<sub>4</sub><sup>2-</sup> o Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>. Estudios realizados sobre especies de Mo en solución, señalan la presencia Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup> a pH entre 5 y 4<sup>(12,13)</sup>, de acuerdo a esta clasificación, durante la síntesis de los geles se estaría formando el ion Mo<sub>7</sub>O<sub>24</sub><sup>6-</sup>.

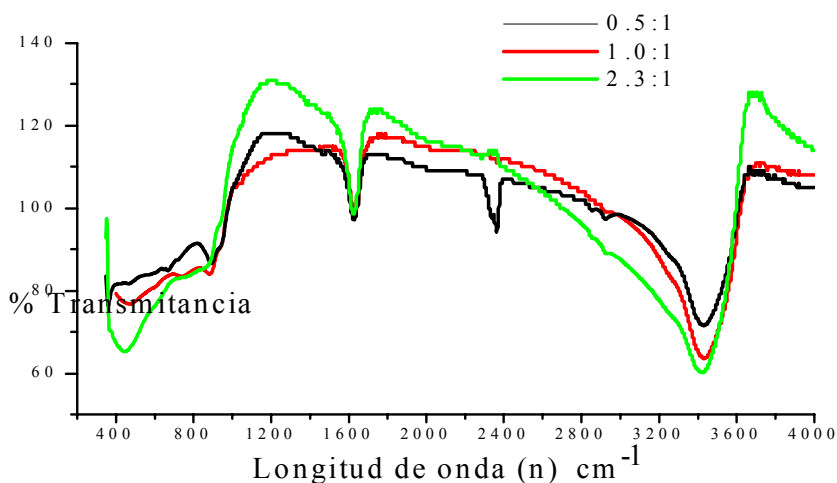
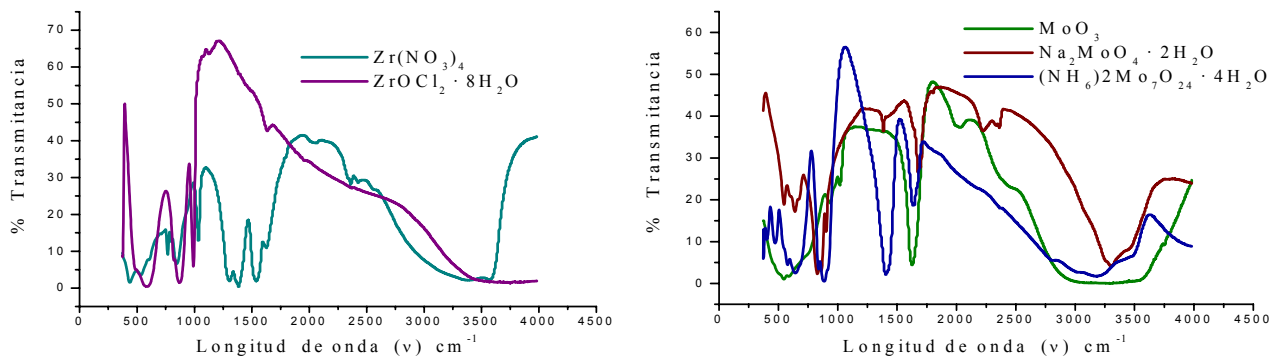


Figura 3. Espectros infrarrojo de los geles sintetizados

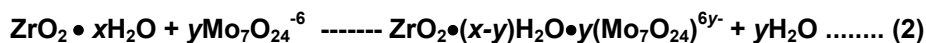
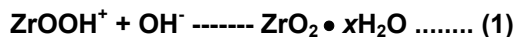


.Figura 4. Espectros infrarrojos de diferentes compuestos de Zr y Mo

#### 4. CONCLUSIONES

Considerando los resultados obtenidos tanto en la caracterización de los geles, en este trabajo, como en las eficiencias de elución reportadas por Díaz <sup>(7,8)</sup>, sugerimos la formación de geles a partir de las reacciones<sup>(14)</sup> 1 y 2. En donde el desplazamiento de agua molecular del gel, rige su comportamiento fisico-químico, como bien lo señalan los resultados de termogravimetría (ver Tabla Fig. 1).

Si consideramos que el  $ZrO_2 \cdot xH_2O$  contiene dos moléculas de agua (ecuación 2), el gel 0.5:1 (Zr:Mo) no contiene agua en su molécula, y prácticamente todo el Mo ha reaccionado, siendo su eficiencia mayor en el generador (Tabla 1), pero también pudiendo eliminar más fácilmente Mo en los eluatos por esta misma razón. En el caso del gel 2.3:1, el reactivo limitante es el Mo, por lo que la eficiencia en la elución es menor, pero también menor el Mo encontrado en los eluatos, dado que prácticamente todo el Mo está sujeto a la molécula del gel. Esta hipótesis se sustenta principalmente en el hecho que geles con una mayor proporción de Zr eliminan una mayor cantidad de agua, como lo muestra los análisis de termogravimetría, pero la menor presencia de Mo causa entonces una baja de las eficiencias de elución.



#### 5. BIBLIOGRAFIA

1. Pekárek, V., Vesely, V. *Talanta* 19, 1245-1283, 1972
2. Boyd, R. E. *Applied Radiation and Isotopes*, 48(8), 1027-1033, 1997.
3. Dadochov, M. S., How, R. F. And Lambrecht, R. M. *Radiochim. Acta.* 86, 51-60 (1999).
4. Evans J. V., P. W. Moore, M. E. Shying and J. M Sodeau. *Appl. Radiat. Isot.*, 38(1), 19-23, 1987.
5. Moore p. W., M. E. Shying, J. M. Sodeau, J. V. Evans, D.J. Maddalena ,K. H. Farrington. 1987. *Appl radiat isot.* 38(1), 25-29.

6. Ferro F. G., Tendilla P. J., Paredes G. L. *Aplicaciones médicas de los radiofármacos*. Boletín medico familiar 1998 Enero 5. UNAM.
7. Díaz Archundia Laura V. *Evaluación de la influencia del pH en la eficiencia del generador  $^{99}\text{Mo}$ - $^{99m}\text{Tc}$  a base de molibdatos de zirconio*, reporte de residencia Enero 2002. Instituto Tecnológico de Toluca.
8. Monroy-Guzmán F., Díaz, L.V., Ferro, G., Alanís, J. *Effect of Zr:Mo ratio on  $^{99m}\text{Tc}$  generators performance based on zirconium molybdate gels*. 4th Internacional Conference on isotopes, 10-14 march 2002, Cape Town, South Africa.
9. Wendlendt Wesley Wm. *Thermal methods of analysis*. Chemical analysis vol.19, USA,1964.
10. Pecsok, Shields. 1977. *Métodos modernos de análisis químicos*. Ed. Limusa. México.
11. Mansel Davies. 1963. *Infra-red Spectroscopy and molecular structure an outline of the principles*. Ed Elsevier Publishing Company. N.Y.
12. Himeno, S., Niiya, H. And Ueda, T. *Raman Studies on the Identification of isopolymolybdates in aqueous solution*. Bull. Che. Soc. Jpn., 70, 631-637 (1997).
13. Monroy Guzmán Fabiola. 2002. *Información personal aún no publicada*.
14. Blumenthal, W.B. *The chemical behavior of Zirconium*. D. Van Nostrand Company, Inc., USA, 1958.