



COMPUESTOS DE Mg-Mo COMO GENERADORES DE ^{99m}Tc

T. S. Jiménez Martínez ⁽¹⁾ F. Monroy Guzmán ⁽²⁾

(1) Universidad Autónoma del Estado de México, Facultad de Química, Paseo Colón esq. Paseo Toluca, 50110 México, thania_susana@yahoo.com.mx

(2) Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares, Km 36.5 Carr. México-Toluca, 52045 México.

E mail: fmp@nuclear.inin.mx

Resumen

El radionúclido más utilizado en medicina nuclear es el ^{99m}Tc , comúnmente se produce por medio de un generador de ^{99}Mo - ^{99m}Tc , utilizando ^{99}Mo de fisión. En el presente trabajo se realizó un generador de ^{99}Mo - ^{99m}Tc , partiendo de compuestos de magnesio y molibdeno los cuales se irradiaron después de su síntesis, produciéndose las reacciones: $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ y $^{26}\text{Mg}(n,\gamma)^{27}\text{Mg}$, la síntesis de dichos compuestos se llevó a cabo a partir de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ en solución. Se evaluaron las características de los generadores preparados tales como pureza radionúclida, radioquímica, química y eficiencia de elución, además se caracterizaron los compuestos sintetizados utilizando técnicas como: DRX, SEM, TGA, AAN y espectroscopia de infrarrojo.

1. INTRODUCCIÓN

El sistema generador de radionúclidos más difundido, utilizado y comercializado en el mundo, es el $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. Comercialmente los generadores de ^{99m}Tc utilizan una columna cromatográfica cargada con alúmina, en donde el ^{99}Mo , producto de la fisión del ^{235}U , es adsorbido y eluido el $^{99m}\text{TcO}_4^{-2}$ mediante una solución salina. La alúmina adsorbe sólo el 0.2 % del ^{99}Mo , por lo que se requieren altas actividades específicas de ^{99}Mo . La producción de ^{99}Mo como resultado de la fisión, impone separaciones radioquímicas que generan desechos radioactivos de mediana actividad [1,2]. Dadas estas limitaciones, nuevos procedimientos de preparación de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$, de baja o mediana actividad específica, que guarden las mismas características de calidad y pureza que las obtenidas por el generador tradicional, vía la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ [3, 4,5].

Con el objeto de encontrar nuevas alternativas de producción de generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$, fáciles de producir y con altas eficiencias de elución, en este trabajo se desarrollaron generadores a base de compuestos de magnesio y molibdeno que fueron irradiados después de su síntesis, dada la corta vida media del único radioisótopo producido por el magnesio: ^{27}Mg ($t_{1/2} = 9.46\text{m}$). En este trabajo se determinó el efecto que tiene la relación molar Mo:Mg y el lavado de los molibdatos de magnesio sintetizados, en el desempeño de los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. Parámetros como: la eficiencia de elución, la pureza radionúclida, radioquímica y química de los eluatos fueron determinados. Se caracterizaron los compuestos sintetizados para la preparación de los generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$, empleando diversas técnicas analíticas: microscopia electrónica de barrido de alto vacío (SEM), análisis termogravimétrico (TGA), análisis por activación neutrónica (AAN) y difracción de rayos x (DRX).



2. MATERIALES Y MÉTODOS

2.1. Síntesis de Molibdatos de Magnesio

Para realizar la síntesis de los molibdatos de magnesio primeramente se preparó una solución de molibdato de amonio a partir de MoO_3 , sinterizado previamente a 650°C durante una hora a una velocidad de $10^\circ/\text{min}$ en una mufla marca VULCAN modelo 3-130 NDI, El MoO_3 fue disuelto en NH_4OH 2 M, para su disolución y ajustado el pH a 7 o 4.5 utilizando HCl 4M. A esta solución se adicionó $\text{MgNO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ a una concentración conocida, para formar los molibdatos de magnesio y se ajustó el pH final de la solución con HCl 4 M. En la Tabla I se presentan las condiciones de síntesis de los compuestos preparados. Posteriormente los molibdatos se secaron utilizando una lámpara de infrarrojo, durante dos días, después se trituraron y finalmente fueron secados en una estufa a 40°C .

Antes de su irradiación cada compuesto de magnesio, se pesó y se dividió en dos porciones; una de estas porciones fue lavada con 200 mL de agua destilada y se secó por 24 horas a 40°C , a estos molibdatos los nombraremos como lavados y al resto del material que no sufrió ningún tratamiento previo a la irradiación, se les denominó molibdatos no lavados.

Tabla I Condiciones de preparación de los molibdatos de magnesio

No	$\text{MoO}_3:\text{NH}_4\text{OH}$	$(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ pH	Mg:Mo	$[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$	$[\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}]$ pH	pH final
1	1:2	4.5	0.2:1	0.1 M	5.5	1.1
2	1:2	4.5	1:2	0.1 M	5.5	0.9
3	1:2	4.5	2:1	0.1 M	5.5	1.0
4	1:2	7	0.2:1	0.1 M	5.5	0.1
5	1:2	7	1:1	1 M	5.5	1.0
6	1:2	10	0.2:1	0.1M	5.5	1.0

2.2 Irradiación de molibdatos de magnesio

Aproximadamente 1 g de los molibdatos de magnesio no lavados y 0.7 g de los molibdatos lavados fueron encapsulados en contenedores de polietileno de alta densidad y se irradiaron en el reactor TRIGA MARK III durante 2 horas con un flujo de $1.65 \times 10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{seg}^{-1}$ en la unidad conocida como tubo seco.

2.3. Preparación y análisis de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

La preparación de los generadores fue la misma descrita en previos trabajos [6,7]. Dichos compuestos irradiados se utilizaron para la preparación de los generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ La pureza radioquímica de los eluatos se determinó realizando cromatografía, sobre papel filtro [8].

Para determinar el volumen de elución de cada generador, se construyeron curvas de elución tomando alícuotas de aproximadamente 0.10 mL y cuantificando su actividad en un detector de GeHp marca



Canberra, mod. 7229P, a una distancia de 5 cm entre el detector y la muestra, durante 60 segundos, tomando las áreas de los picos de 140.5 KeV (^{99m}Tc), y 739.6 KeV (^{99}Mo). En cuanto a las actividades del ^{99}Mo y del ^{99m}Tc presentes en las columnas antes y después de cada elución, estas se midieron en la cámara de ionización CAPINTEC modelo CRC-10R, la pureza radionúclida de todos los eluatos se determinó comparando dichas actividades. Mientras que la eficiencia de elución fue calculada relacionando la actividad de ^{99m}Tc obtenida teóricamente a partir de la actividad de ^{99}Mo encontrada en la columna, con la actividad obtenida de ^{99m}Tc en los eluatos.

El pH de los eluatos, la presencia de Al^{+3} y de Mg^{+2} en éstos, se determinaron transcurridos aproximadamente 30 días, siguiendo el mismo procedimiento reportado en trabajos previos [6, 7, 10,11].

2.4 Caracterización de molibdatos de magnesio

Para la caracterización de los diferentes compuestos de Mg-Mo sintetizados se utilizaron diversas técnicas analíticas tales como: espectroscopia de infrarrojo (IR), difracción de rayos X (DRX), análisis por activación neutrónica (AAN), microscopia electrónica de barrido de alto vacío (SEM) y análisis termogravimétrico (TGA).

Los molibdatos de magnesio fueron analizados por espectroscopía de infrarrojo mediante la técnica de pastilla. El equipo utilizado fue un espectrofotómetro Nicolote, modelo Magna- IR spectrometer 550, con transformada de Fourier.

Los análisis de DRX se realizaron en un difractómetro de rayos X marca Siemens modelo D5000, equipado con un tubo de rayos X. El equipo se operó con el programa ININ 1, en un ángulo $2\theta_1 = 2$ y $2\theta_2 = 70$, step drive normal, step size 0.04, step time 1 segundo.

Para el análisis de AAN, tanto los estándares como los compuestos sintetizados se secaron para mantener un peso constante. En el caso de las determinaciones de molibdeno, se colocaron dos muestras y un estándar de molibdeno (MoO_3) (50 mg) en un contenedor de polietileno de alta densidad el cual se irradió durante 5 minutos con un flujo de neutrones térmicos de $1.65 \times 10^{12} \text{ n}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{seg}^{-1}$ en la unidad conocida como tubo seco del reactor TRIGA MARK III del ININ. La muestra y el estándar se dejaron decaer por aproximadamente una hora y posteriormente se analizaron en un detector de GeHp durante 1000 segundos a 10 cm del detector, cuantificándose el pico de 181.1 KeV para determinar la actividad del molibdeno. Para la determinación de magnesio en los compuestos Mg-Mo, una muestra y un estándar de magnesio (MgO) se colocaron en un contenedor de polietileno de alta densidad y se irradiaron durante 15 segundos en el sistema SINCA del mismo reactor. Las muestras y los estándares se cuantificaron inmediatamente después de ser irradiados, en un detector de GeHp, durante 100 segundos, utilizando el pico de 843.7 KeV para cuantificar la actividad del magnesio. El porcentaje de magnesio y molibdeno presente en los molibdatos de magnesio sintetizados, se determinó utilizando la ecuación 1 [12].

$$\%_A = \left(\frac{\text{cpsA} e^{-\lambda t}}{\text{cpsE} e^{-\lambda t}} * \frac{(mE) * (CE)}{(mA)} \right) \quad (1)$$

En donde:

% A = porcentaje del elemento A

cps A = Actividad de A en la muestra problema / tiempo de conteo

cps E = Actividad de A en la muestra patrón / tiempo de conteo

mE = masa del patrón

mA = masa de la muestra problema

CE = % del elemento A en la muestra patrón

$\lambda = \text{Ln}2 / 567.6\text{s}$

t = tiempo transcurrido entre el conteo de la muestra y el patrón en segundos

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La Figura 1 nos muestra la influencia de la relación molar Mg:Mo y del pH de las soluciones de molibdatos utilizados en la preparación de los molibdatos de magnesio con respecto a la eficiencia de los generadores. Los molibdatos que se lavaron antes de ser irradiados son los que presentaron la menor eficiencia. Mientras que en las matrices de generadores sintetizados con molibdatos de amonio a un pH de 7 fueron los que tuvieron las mayores eficiencias, siendo estas superior al 80 %. Al relacionar dichos datos con los obtenidos por difracción de rayos X (ver Tabla III) tenemos que las matrices de aquellos generadores que presentaron las mayores eficiencias están constituidas principalmente por MoO_3 , además de otros compuestos no cristalinos constituidos por Mg, como lo indican los resultados obtenidos al realizar un análisis cualitativo por fluorescencia de rayos X y análisis cuantitativo por AAN (ver Tabla III).

En la Tabla II se resumen los resultados de las características de los eluatos de los diferentes generadores preparados. Aquellos generadores donde se utilizaron matrices sintetizadas a base de molibdatos de amonio con un pH de 4.5 o de 7 y relaciones de Mg:Mo 1:2, 1:1, fueron los que presentaron las mejores purezas radionúclidas, sin embargo solamente el generador 5.1 presentó un porcentaje de ^{99}Mo menor al 0.015%. La composición de dicha matriz fue de un 33% de magnesio y un 42% de molibdeno, además se identificaron principalmente dos compuestos cristalinos: $\text{NH}_4\text{MgCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{NH}_3(\text{MoO}_3)_3$ (ver Tabla III).

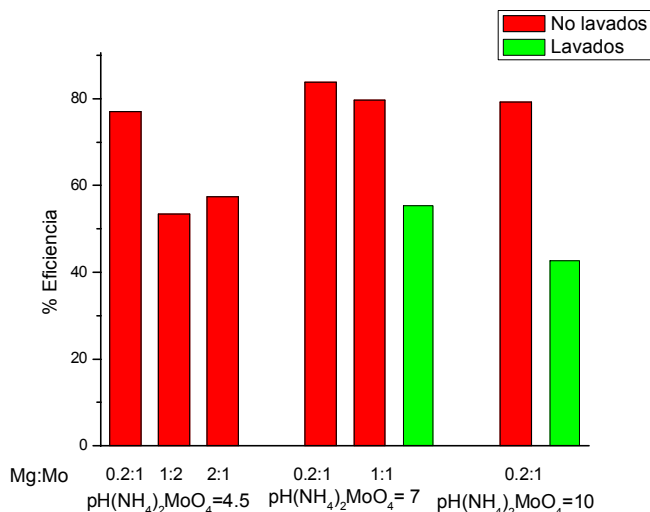


Figura 1 Eficiencia de generadores de ^{99}Mo – $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en función de la relación Mg:Mo y de el pH de $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$



La pureza radioquímica fue superior al 90%, en la mayoría de los casos, siendo únicamente los eluatos de los generadores 2.1, 3.1 y 5.2 los que presentaron más del 95% de $^{99m}\text{TcO}_4^-$. Al realizar un análisis por difracción de rayos X en las matrices de estos generadores se encontró la presencia de diversos polímeros de molibdeno estabilizados con magnesio o amonio, los cuales se indican en la Tabla III. En cuanto a la pureza química el contenido de Al^{+3} fue menor a 10 ppm en todos los eluatos, mientras que en referencia al Mg^{+2} en el caso de dos generadores (5.1 y 6.2) fue superior a 10 ppm. En cuanto al volumen de elución necesario para obtener la máxima actividad de ^{99m}Tc de los generadores, este se encontró entre 2 y 3 mL, solamente el generador 5.1 fue superior, llegando a los 5 mL.

El pH final de los eluatos, siendo este primordialmente ácido, es importante señalar que el pH de los aumentó respecto de la primera elución con las últimas. Finalmente se evaluó la coloración de los eluatos, únicamente los compuestos preparados con molibdatos de amonio a un pH de 10 fueron los que tuvieron eluatos ligeramente amarillos (Ver Tabla II).

Es importante señalar que al lavar las matrices de los generadores con agua destilada, son eluidos todos los compuestos solubles como es el caso de los molibdatos de magnesio, por lo tanto solo quedan en la matriz el MoO_3 que no reaccionó y los polímeros de molibdeno que se formaron, esto coincide con los datos obtenidos por difracción de rayos X, donde en los compuestos lavados se encontró principalmente MoO_3 , y en los no lavados se identificaron diversos compuestos de magnesio, molibdeno y amonio (Ver Tabla III).

Tabla II Características de los generadores de ^{99}Mo - ^{99m}Tc [6,7]

Características				Características de los eluatos							
Gel	[Mg]	Mg:Mo	pH Molibdatos	Color	Vol. de elución mL	% Mo^{99}	Efic. (%)	$^{99m}\text{TcO}_4^-$ (%)	Al^{+3} 10ppm	Mg^{+2} 10ppm	pH eluatos
1.1	0.1M	0.2:1	4.5	incolores	2	1.16	77	79	<	<	2.2-4
2.1	0.1M	1:2	4.5	incolores	3	0.035	53.5	96	<	<	5-6.3
3.1	0.1M	2:1	4.5	incolores	2	1.23	57.5	99	<	<	4.3-4.8
4.1	0.1M	0.2:1	7	incolores	2	4.24	83.9	87	<	<	2.7-3
5.1	1M	1:1	7	incolores	5	0	79.7	92	<	>	3.4-4.2
5.2	1M	1:1	7	incolores	3	0.39	55.4	98	<	<	4.6-5
6.1	0.1M	0.2:1	10	inc- ama	2.5	1.6	79.3	90	<	<	2.3-5.3
6.2	0.1M	0.2:1	10	amarillo	2.5	4.2	42.7	78	<	>	2.9-3.7

En la figura 2a se muestra una micrografía del compuesto 1.1 donde se observan una sola fase cristalina, constituida principalmente por molibdeno, como lo indicó el análisis por activación neutrónica, y solo un 2.45% de magnesio presente. En la figura 2b se muestra la micrografía del compuesto 5.2, donde se ve una fase amorfa oscura y otra fase cristalina brillante, al realizar el análisis puntual de la composición de cada una de estas fases se obtuvo que la fase cristalina está constituida principalmente por molibdeno y la amorfa de magnesio.

Tabla III Caracterización pro AAN y DRX de los compuestos sintetizados

Código	Lavado	AAN		[Mg]	Mo:Mg	pH molibdatos	DRX (*)
		Mo	Mg				
1.1	NO	21.31	2.45	0.1M	1:0.2	4.5	MoO ₃
2.1	NO	47.65		0.1M	2:1	4.5	MoO ₃ 4MoO ₃ ·2NH ₃ ·H ₂ O (NH ₄) ₂ Mo ₃ O ₁₀ , MgMo ₂ O ₇
3.1	NO		4.12	0.1M	1:2	4.5	4MoO ₃ ·2NH ₃ ·H ₂ O (NH ₄) ₂ Mo ₃ O ₁₀ , MgMo ₂ O ₇ Mo ₉ O ₂₆
4.1	NO	27.19	5.03	0.1M	1:0.2	7	MoO ₃
5.1	NO	42.3	33.37	1M	1:1	7	NH ₄ MgCl ₃ 6H ₂ O, NH ₃ (MoO ₃) ₃ ,
	SÍ	64.9	0.88	1M	1:1	7	MoO ₃
6.1	NO	25.83	1.56	0.1M	1:0.2	10	MoO ₃
6.2	SÍ			0.1M	1:0.2	10	

Los análisis de espectroscopia de infrarrojo (figura 3) de los diversos compuestos sintetizados se identificaron las bandas de absorción del grupo amino en las regiones de 3400–3000, 1650–1550, 1430–1390 y 950–590 cm⁻¹. Las dos primeras bandas del grupo amino son muy parecidas a las bandas de absorción mostradas por el agua, ocurriendo a 3550–3200 y 1630–1600 cm⁻¹. También se identificaron las bandas de absorción del enlace Mo-O en 660, 375 y 300 cm⁻¹. En la bibliografía está reportado que los enlaces del magnesio aparecen en las regiones de 660, 375-330 cm⁻¹ y que el anión NO₃⁻² absorbe en las regiones de 1380–1350 y 840-815 cm⁻¹, pero no fue posible identificarlas debido a las limitaciones del equipo [12,13].

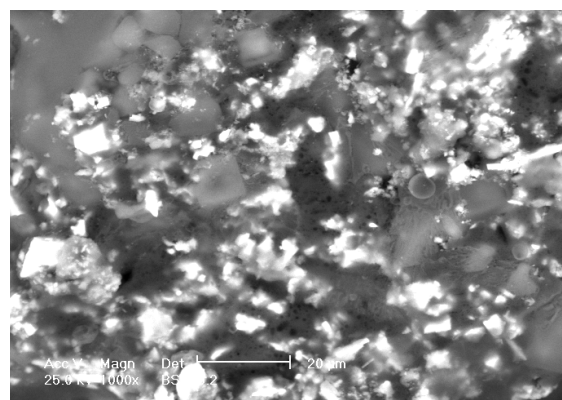
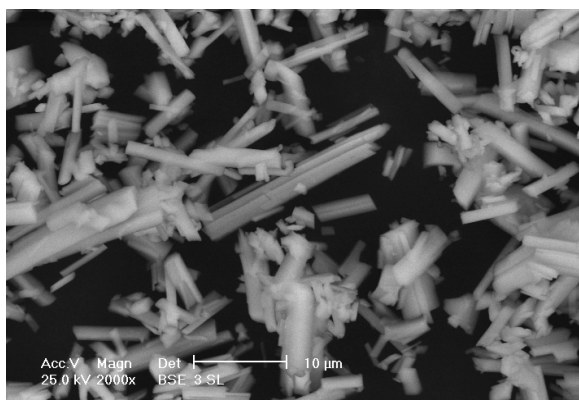


Figura 2 a) Molibdato 1.1 visto a 1000x y b) Molibdato 5.1 visto a 2000x.

Los análisis termogravimétricos de las matrices de los generadores mostraron en general comportamientos muy similares (ver Fig. 4). Las pérdidas de masa más significativas se presentaron poco después de los 200°C y a 750° C.

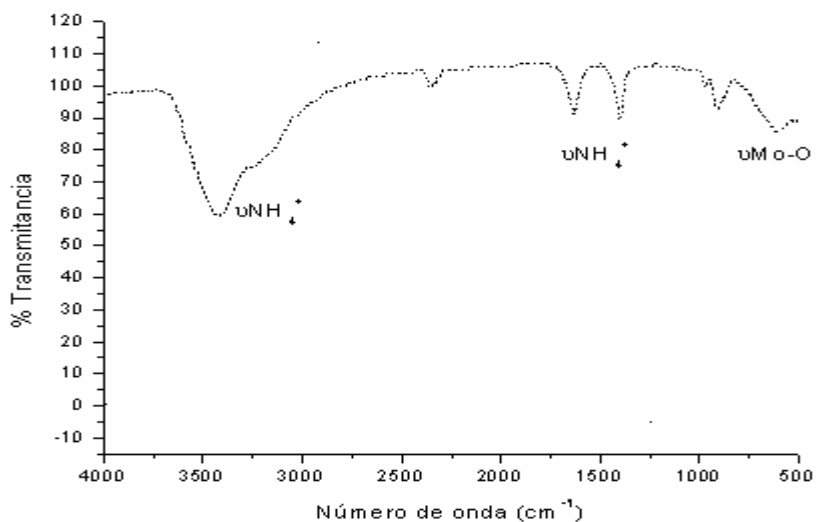


Figura 3 Espectro de IR del molibdato 2.1

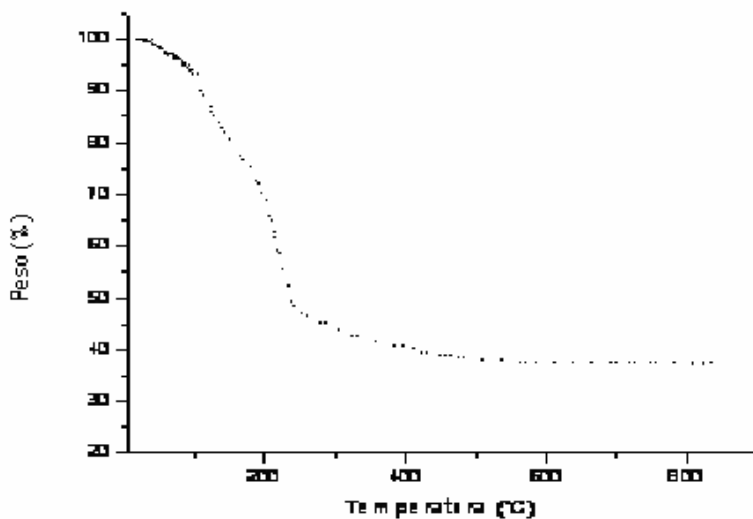


Figura 4 Termograma del compuesto 2.1



4. CONCLUSIONES

Considerando que un generador adecuado para ser utilizado con fines medicos es aquel que presenta una eficiencia mayor al 80 %, menos de 0.015 % de ^{99}Mo , una pureza radioquímica mayor al 90 %, un pH de elución entre 5.5 y 7.5, un volumen de elución menor a 5 mL y menos de 10 ppm de otros contaminantes como aluminio y magnesio además de presentar eluatos incoloros; entonces podemos considerar que el mejor de todos los generadores preparados fue el compuesto 5.1, donde el volumen de elución necesario para obtener la máxima actividad de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ fue de 5 mL y los eluatos fueron incoloros, no se detectó la presencia de ^{99}Mo , la pureza radioquímica fue del 92% y su eficiencia del 79.7%, en cuanto a la pureza química, el contenido de Al^{+3} en solución fue menor a 10 ppm, sin embargo la cantidad de Mg^{+2} fue superior a 10 ppm.

La caracterización de dicho compuesto por difracción de rayos X reveló la presencia de MoO_3 cristalino y de compuestos amorfos de magnesio, ya que por difracción de rayos X no se detectaron, pero al hacer el análisis por activación, se tuvo un 33% de magnesio presente en la masa de dicho compuesto. De manera general podemos decir que en los compuestos lavados antes de ser irradiados predominó el trióxido de molibdeno cristalizado, mientras que en aquellos compuestos que no se lavaron antes de irradiarse, se encontraron diversas sales de amonio y magnesio.

REFERENCIAS

- W.C. Eckelman, B. M. Coursay, "Special issue on Technetium- 99m", *Appl. Radiation Isotopes* **Vol 6**, p. 33, 10 (1982).
- Boyd, R. E, "The Generator: a Viable Alternative Source of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ for Nuclear Medicine", *Appl. Radiation Isotopes*, **Vol.42**, p. 1027-1033 (1997).
- Evans, J.V. Moore, P. W., Shying, M. E. y Sodeau, J. M., "Zirconium Molybdate Gel as a Generator for Technetium-99m. The Concept and its Evaluation", *Appl. Radiation Isotopes*, **Vol. 38**, p. 19-23 (1987).
- Saraswathy, P., Sarkar, S.K. Patel, R.R., Arora, S.S. y Narasimhan D.V. S., "Evaluation of Preparation and Performance of Gel Column $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generators based on Zirconium Molybdate- ^{99}Mo ", *Radiochim. Acta*, **Vol. 30**, p. 83, 97-102 (1998).
- Vanaja, P., Ramamoorthy, N. Saraswathy, P. W. y Mani, R. S., "Preparation of a Sterile Closed System $^{99\text{m}}\text{Tc}$ Generator based on Zirconium Molybdate", *Radiochim. Acta*, **Vol. 3**, p.42, 49-52 (1982).
- Jiménez M.T, Monroy G. F. "Efecto de la condiciones de síntesis de compuestos Mg-Mo en las características de los Generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ ", *XVII Congreso Anual De La Sociedad Nuclear Mexicana. XXIII Reunión Anual De La Sociedad Mexicana De Seguridad Radiológica*, Ixtapa, Zihuatanejo, Gro., México, 10-13 de Julio del 2004, Memorias en CD
- Thania Susana Jiménez Martínez "Compuestos de magnesio-molibdeno como generadores de $^{99}\text{Mo}-^{99\text{m}}\text{Tc}$ " Tesis Químico, Universidad Autónoma del Estado de México, (2005).



- Laura Verónica Díaz Archundia, “Evaluación de la influencia de pH en la eficiencia del Generador ^{99}Mo - ^{99m}Tc a base de molibdato de zirconio”. Tesis Ingeniero Químico. Instituto Tecnológico de Toluca, p. 34 (2003).
- Ociel Cortés Romero, “Generadores ^{99}Mo - ^{99m}Tc a base de geles de molibdatos de titanio” Tesis. Químico. Universidad Nacional Autónoma de México, p.48-49 (2004).
- Orozco F., *Análisis Químico Cuantitativo*, Porrúa, México (1978)
- Skoog D., Holler J., *Principios de Análisis Instrumental*, Mc GrawHill, España (2001)
- Ortega A. I., Monroy G. F., “Determinación de la concentración de Mo y Zr en geles de Ti-Mo mediante activación neutrónica”, *XII Congreso Anual De La Sociedad Nuclear Mexicana. XX Reunión Anual De La Sociedad Mexicana De Seguridad Radiológica*, Ixtapa, Zihuatanejo, Gro., México, 10-13 de Noviembre del 2002, Memorias en CD
- Nakanischi Kaji, *Infrared Absorption Spectroscopy*, Holden-Day, EUA (1977)
- Nakamoto Kazuo, *Infrared and Raman Spectro of Inorganic and coordination compounds*, John Wisley & Sons (1986).