



RECUPERACIÓN DE MOLIBDENO ENRIQUECIDO DE GELES DE MOLIBDATOS DE ZIRCONIO

Iris Zoet López Malpica^{1,2} Fabiola Monroy Guzmán²

¹UAEM, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, 50120, Toluca, Edo. de México.

²ININ Car México –Toluca S/N,.52750 Edo. de México.

Liris_zoet@hotmail.com; fmg@nuclear.inin.com

Resumen

Los geles de ⁹⁹Mo-molibdatos de zirconio pueden ser utilizados como matrices de generadores ⁹⁹Mo/^{99m}Tc, abastecedores del ^{99m}Tc, empleado para el diagnóstico de numerosas enfermedades. Estos geles son sintetizados a partir de ⁹⁹MoO₃, producido por la reacción nuclear ⁹⁸Mo(n, γ)⁹⁹Mo. Para favorecer esta reacción se emplea preferentemente molibdeno enriquecido al 97.5 % en su isótopo ⁹⁸Mo. Sin embargo, el costo de este isótopo hace indispensable su recuperación de los generadores ya decaídos, para poder ser reutilizado en una nueva síntesis de geles de ⁹⁹Mo-molibdatos de zirconio. El presente trabajo estudia las condiciones de recuperación del molibdeno de estos geles. Se propone primeramente disolver los geles en medio ácido y separar el molibdeno y el zirconio disueltos mediante soluciones alcalinas. Métodos radiométricos son utilizados para dar seguimiento al proceso de separación y recuperación del ⁹⁸Mo, soportados con análisis de espectrometría infrarroja y de rayos-X.

1. Introducción

Un generador es un sistema compuesto por dos radionúclidos, de los cuales uno tiene una vida media larga y otro, vida media corta. Los dos forman un par en equilibrio radiactivo, en donde un isótopo padre se desintegra produciendo un isótopo hijo. Esta desintegración padre hijo se lleva a cabo generalmente en una columna cromatográfica.

La separación de radionúclidos mediante técnicas cromatográficas, imponen el uso de materiales resistentes principalmente, a la degradación por radiación y por efectos térmicos. Compuestos inorgánicos, sintéticos y naturales, como óxidos, hidróxidos o geles a base de heteropolianiones, han sido exitosamente utilizados con este fin.[1,2,4,5,8] En particular, geles a base de molibdeno, han sido propuestos y utilizados como matrices de generadores ⁹⁹Mo/^{99m}Tc y como adsorbedores o intercambiadores de iones en cromatografía.[3,4,6,7,9]

En los generador ⁹⁹Mo/^{99m}Tc en donde se emplean geles de ⁹⁹Mo-molibdatos de zirconio como matrices de estos generadores, el gel en donde se encuentra contenido el ⁹⁹Mo puede actuar como intercambiador catiónico, sin embargo, en el caso particular de los generadores de ⁹⁹Mo/^{99m}Tc, la separación entre padres e hijos ⁹⁹Mo/^{99m}Tc, no está regida por el proceso de intercambio de iones, pues el tecnecio al momento de ser eluidos se encuentra en forma de anion: ^{99m}TcO₄⁻. [10,11,12]



Para la producción de los geles de molibdatos de Zirconio se emplea Molibdeno natural enriquecido el cual es muy costoso, así pues, se presenta en este trabajo, un estudio de recuperación de molibdeno de los geles a base de molibdatos de zirconio, que ya han sido previamente utilizados como matrices de los generadores ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ por nuestro grupo de trabajo.

Los geles de molibdatos de zirconio pueden disolverse en los ácidos concentrados: HCl, HF, HNO_3 y H_2SO_4 . [15]

2. Metodología

Para poder recuperar el molibdeno de los generadores a base de geles de ^{99}Mo molibdato de zirconio, primero se dejaron decaer hasta la desaparición del ^{99}Mo , aproximadamente 3 semanas. El gel fue entonces extraído cuidadosamente de la columna cromatográfica y colocado en un recipiente para secarlo. Una vez seco, se pesó y etiquetó.

2.1 Influencia de la concentración de HCl en la disolución de los geles

El primer paso fue la determinación de la concentración de HCl más adecuada para disolver a los geles de molibdatos de zirconio. Se disolvieron aproximadamente 500 mg de gel en 5 mL de HCl a 4, 6, 8, 10 y 11.97 mol/L. Se determinó cualitativamente la concentración óptima de precipitación y cristalización después de la disolución del gel, tomando en consideración el tiempo de disolución.

2.2 Influencia del volumen de HCl en la disolución de los geles.

Una vez se eligió la concentración óptima para la disolución del gel, se realizaron las disoluciones variando la cantidad de HCl, para determinar el volumen adecuado, para lo cual se disolvieron aproximadamente 200 mg de gel en 3, 4, 5 y 6 mL de HCl, y se determinó el tiempo de disolución.

Una vez que se determinó la concentración y cantidad óptima de ácido HCl para la disolución del gel se procedió a realizar las pruebas de separación de Mo y Zr.

2.3 Separación de Molibdeno y Zirconio

Se tomaron 500 mg de gel de molibdatos de zirconio y se irradiaron por 2 minutos en el reactor TRIGA MARK III que tiene un flujo de 1.65×10^{12} neutrones/cm²*s, para hacer un seguimiento del Mo y del Zr en el laboratorio.

Para llevar a cabo la separación de molibdeno y zirconio de los geles se disolvieron aproximadamente 500 mg de gel en 15 mL de HCl 10 mol/L. Se dejó reposar la mezcla por 2 h y el precipitado se filtró para separar las fases acuosa y sólida. Ambas fases fueron analizadas en un sistema de espectrometría gamma, constituido por un detector de germanio hiperpuro (GeHp). Las muestras fueron colocadas a 10 cm del

detector y cuantificadas por 1000 s, utilizando los fotopicos de: 181 keV para cuantificar Mo, 657.7 y 743 keV para determinar Zr.

La fase acuosa se neutralizó con NaOH en perlas (se adicionan las perlas poco a poco, ya que es una reacción exotérmica muy violenta), al neutralizar a un pH entre 6 y 7 se forma otro precipitado, el cual se filtró nuevamente para separar la fase sólida de la líquida y se analizaron ambas fases en el detector de GeHp, bajo las mismas condiciones descritas anteriormente.

2.4 Análisis

Para conocer las características de los precipitados que se obtuvieron de la disolución del gel con HCl y de la neutralización con NaOH, se analizan dichos precipitados con técnicas analíticas:

2.4.1 Difracción de Rayos-X

Los precipitados fueron analizados en un difractor de rayos-X marca Siemens D5000, a 35 KV y 25 mA, durante 30 minutos, con un ángulo de barrido 2θ desde 2 a 70° y un tamaño de paso de 0.04° , utilizando el método de polvos.

2.4.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La morfología de los precipitados fue determinada mediante microscopía electrónica de barrido a alto vacío, a ampliaciones de 100X, 500X, 1000X, 2000X y 5000X. El equipo utilizado fue un microscopio marca Phillips XL30 con detectores para electrones secundarios (SE) y de dispersión (BSE). El análisis químico de los precipitados fue realizado en un equipo de microscopía electrónica de barrido a bajo vacío marca Jeol 5900 LB con detectores para electrones secundarios (SE) y retro dispersión (BSE) ya que este equipo cuenta con un software EDAX, para determinar la composición de la muestra mediante el análisis EDEX (Energy Dispersive X-Ray).

2.4.3 INFRAROJO (IR)

Los análisis de espectrometría de infrarrojo fueron realizadas en un espectrofotómetro Perkin Elemer UV/VIS tipo Lambda 11/ Bio, con lámparas de radiación ultravioleta y visible, acoplado a una PC, software UV WinLab.

3. Resultados:

3.1 Disolución de geles.

La solubilidad de los geles aumenta conforme la concentración de HCl aumenta, y se lleva a cabo una mejor precipitación como se muestra en la Tabla 1. Las mejores condiciones de precipitación se obtuvieron al disolver los geles con HCl 8, 10 y 11.97 mol/L, ya que, la disolución es más rápida con la formación de cristales. Los geles de las pruebas 4A y 5A se disolvieron casi inmediatamente con una gran formación de cristales, lo cual nos sugiere que cualquiera de estas dos concentraciones puede ser empleada para disolver los geles.

Tabla 1. Características de la fase acuosa y sólida al disolver los geles de molibdatos de zirconio en HCl.

Prueba	GEL mg	5mL de [HCl]	Tiempo de disolución (min)	Fase acuosa	Fase sólida
1A	0.43	4 mol/L	5-6	Coloide blanco	Coloide
2A	0.43	6 mol/L	4-5	Coloide blanco	Coloide
3A	0.43	8 mol/L	1-2	Transparente	Cristales blancos
4A	0.33	10 mol/L	0.5-1	transparente	Gran formacion de cristales
5A	0.43	11.97 mol/L	0.5-1	transparente	Gran formacion de cristales

En la figura 1 se muestran los espectros infrarrojos de los precipitados obtenidos al disolver los geles en 5 mL de HCl a diferentes concentraciones: 8, 10 y 11.97 mol/L, los cuales son comparados con el espectro de $ZrCl_4$. Todos los espectros presentan bandas en: 3400 cm^{-1} que corresponde al grupo de H_2O , OH [16] y también coinciden con las bandas en 553 , 1634 y 2364 cm^{-1} de $ZrCl_4$. Estos resultados indican que al disolver el gel con HCl se forma tetracloruro de zirconilo y el molibdeno permanece en solución. Los espectros de la figura 1 no presentan grupos funcionales de Mo, cuyas bandas características se encuentran en 935 , 660 , 375 y 300 cm^{-1} en el caso de MoO_3 y $820-850, 890-920, 485-250$ en el caso de molibdato. [16]

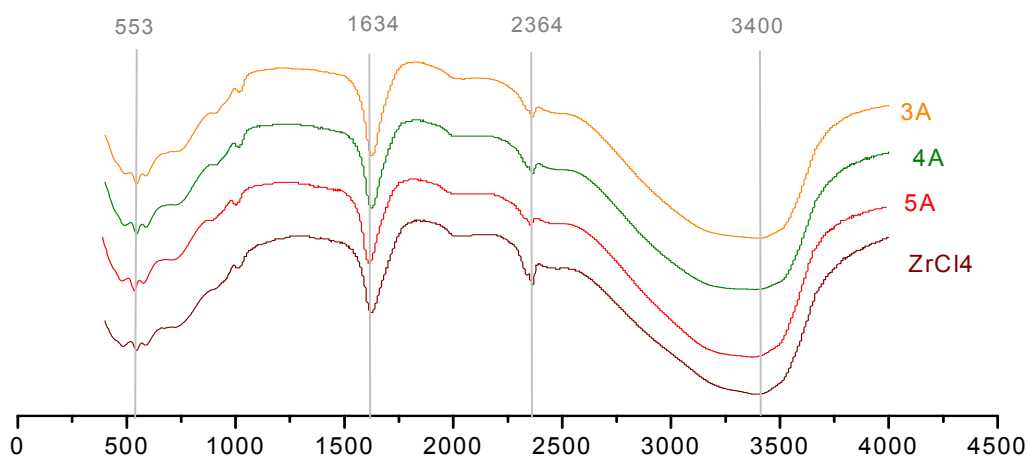


Figura 1: Espectros infrarrojo de las fases sólidas obtenidas durante la disolución de los molibdatos de zirconio en HCl.

En la figura 2 se presentan las microfotografías de las pruebas 3A, 4A y 5A que corresponden a los precipitados obtenidos al disolver los geles con HCl a 8, 10 y 11.97 mol/L respectivamente. Los cristales presentan forma de agujas y en los tres casos son similares, consideramos por tanto que se llevó a cabo la misma reacción.

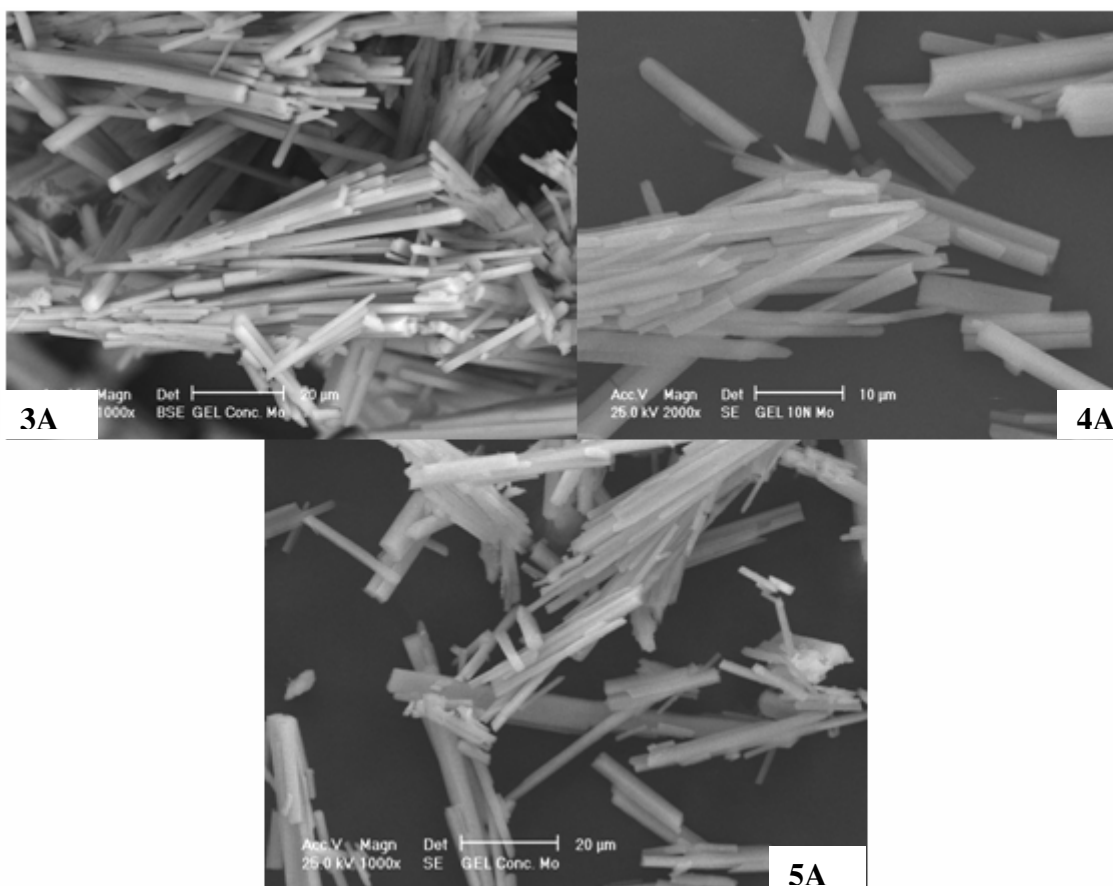


Figura 2: Microfotografías de la fase sólida obtenida durante la disolución de los molibdatos de zirconio en HCl

De acuerdo a nuestros resultados, es posible disolver los geles utilizando HCl a concentraciones de 8, 10 y 11.97 mol/L, sin embargo la concentración óptima para esta disolución es la de 10 mol/L, ya que se lleva a cabo rápidamente con una inmediata precipitación de zirconio.

3.2 Selección de volumen Óptimo.

En la Tabla 2 se muestra el análisis cualitativo de las pruebas de disolución de geles a diferentes volúmenes de HCl 10 mol/L. Con un volumen de 5 y 6 mL de HCl se tiene formación de cristales y no de un coloide como en el empleo de solo 3 mL de HCl.

Tabla 2: Características de la fase acuosa y sólida al disolver los geles de molibdatos de zirconio en HCl 10 mol/L en función de su volumen.

Prueba	GEL mg	HCl 10 mol/L	Tiempo disolución (min)	Precipitado	Fase acuosa
1B	0.20	3 mL	4-5	Coloide	Coloide blanco
2B	0.19	4 mL	3-4	Coloide con cristales disperso.	Coloide blanco
3B	0.20	5 mL	1-2	Cristales blancos	Blanco- transparente
4B	0.20	6 mL	0.5-1	Gran formación de cristales	Blanco- transparente

Al comparar el tiempo de disolución y la precipitación de cristales obtenidos al emplear 5 y 6 mL de HCl podemos ver que los mejores resultados se tienen cuando se emplean 6 mL.

En la figura 3 se presentan los difractogramas de los precipitados obtenidos al disolver el gel con 4 y 6 mL de HCl 10 mol/L. El difractograma de la muestra 4B no presenta fases cristalinas definidas, se trata de un material amorfo (4B). El difractograma obtenido al disolver el gel con 4 mL de HCl (2B) si presenta fases cristalinas bien definidas, sin embargo, no se logró identificar el compuesto formado, ya que, los picos que éste presenta no están dentro de la biblioteca del equipo. Por lo tanto no se sabe con claridad de que compuesto se trata, pero por el análisis realizado en microscopia electrónica reporta la presencia de Zr, Cl y O, posiblemente se trata de cloruro de zirconio o algún hidroxido de zirconio con cloro.

Por lo tanto podemos concluir que el volumen adecuado de HCl a una concentración de 10 mol/L es de 6 mL para una rápida disolución, una mejor cristalización y un mayor rendimiento.

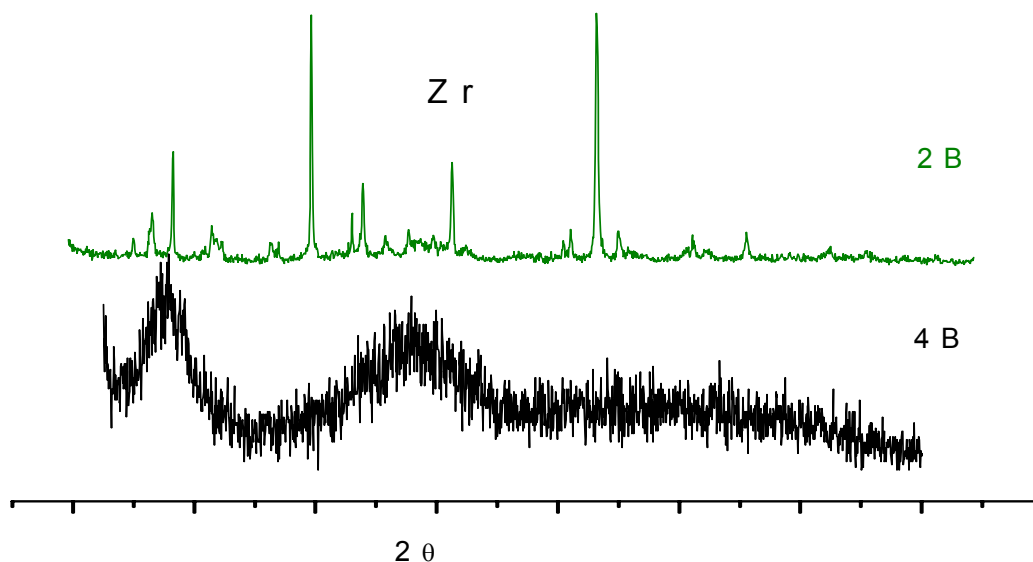


Figura 3: Espectros de difracción de Rayos-X de las fases sólidas obtenidas durante la disolución de los molibdatos de zirconio en HCl a diferentes volúmenes.

3.3 Separación de Mo-Zr

3.3.1 Disolución con HCl.

La tabla 3 muestra la eficiencia de separación de Mo al disolver los geles irradiados en HCl. Para determinar la eficiencia de separación primero se contaron los geles después de ser irradiados, ésta es nuestra actividad inicial (A_0). Después de disolver el gel en HCl se separaron las fases y se contaron por separado, ésta es la actividad de la muestra (A_m). Por decaimiento se obtuvo la actividad al tiempo t :

$$A_t = A_0 e^{-\left(\frac{\ln 2}{t_{1/2}}\right) t}$$

$t_{1/2}$ = tiempo de vida media

t = tiempo transcurrido

Posteriormente para saber el porcentaje de eficiencia se hizo una relación de la actividad de los geles con la actividad de la muestra:

$$A_t \rightarrow 100\%$$

$$A_m \rightarrow X\%$$

Para obtener la masa recuperada de molibdeno ($m_R Mo$) presente en cada fase se sacó una relación del porcentaje obtenido ($\%_{obtenido}$) y la masa proporcional de molibdeno ($m_P Mo$) la cual equivale a un 30 % de la masa total del gel [18].

$$100\% \rightarrow m_p Mo$$

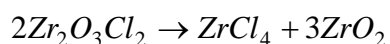
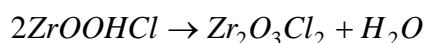
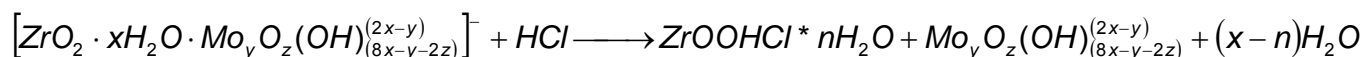
$$\%_{obtenido} \rightarrow (X)m_R Mo$$

Al comparar los resultados obtenidos se observa que en las 4 pruebas el Mo está disuelto en la fase acuosa, indicando la precipitación del Zr. Estos resultados son congruentes con los datos mostrados en el análisis instrumental. La recuperación de Mo se lleva a cabo con un rendimiento de 94.14%, lo que nos indica que el Mo se encuentra prácticamente concentrado en la solución.

Tabla 3. Eficiencia de separación de Mo mediante la disolución de los geles con HCl 10 mol/L.

Prueba	GEL mg	Volumen de HCl 10 mol/L	Masa proporcional de Mo en el gel mg	Fase solida		Fase acuosa	
				Masa de Mo recuperado mg	%	Masa de Mo recuperado mg	%
A1	505.6	15 mL	Mo = 151.6	2.3	1.49	149.3	98.51
A2	498.0	15 mL	Mo = 149.4	9.3	6.21	140.1	93.79
A3	498.6	15 mL	Mo = 149.5	19.1	12.74	130.4	87.26
A4	500	15 mL	Mo = 150.0	4.5	3.00	145.5	97.00

De acuerdo a los resultados mostrados anteriormente, se sugiere que ocurren las siguientes reacciones al momento de disolver el gel con HCl:[17]



3.3.2 Neutralización con NaOH.

Cuantitativamente con el detector de GeHp se realizó un seguimiento a una de los geles al momento de la neutralización con NaOH. Los resultados obtenidos es que nuevamente precipita el Zr restante en la fase acuosa obtenida al disolver el gel con HCl 10 mol/L y el molibdeno continua disuelto en la fase acuosa Dado el pH de esta solución, los molibdatos se encuentran en forma de molibdatos sodio $[\text{Na}_2\text{MoO}_4]$ [3,6,7,13,14].

La figura 4 muestra los espectros infrarrojos de los precipitados obtenidos de la neutralización de la fase acuosa resultado de la disolución de los geles, éstos son comparados con los espectros de la neutralización de ZrOCl_2 puro con NaOH. Todos los espectros presentan bandas a 3400 cm^{-1} que corresponde al grupo de H_2O , OH y a 1634 cm^{-1} que marca presencia de Zr en las muestras; no hay presencia de molibdeno en estos espectros ya que este tendría que mostrar bandas a $935,660,375$ y 300 cm^{-1} en el caso del óxido molibdeno y $820-850,890-920,485-250\text{ cm}^{-1}$ en el caso de los molibdatos. Así pues, por la semejanza de los espectros 4A y 3A con el espectro de ZrOCl_2 , se puede concluir que lo que se esta obteniendo es ZrOCl_2 .

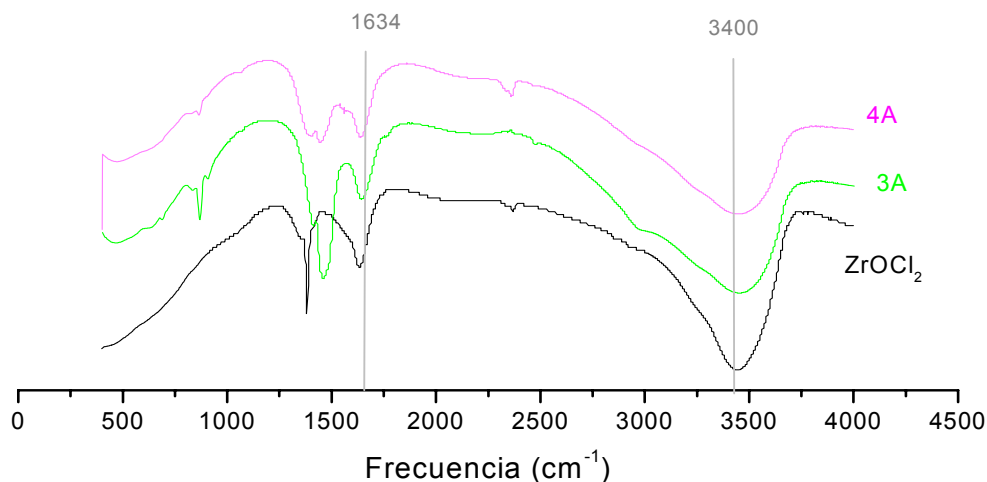


Figura 4: Espectros infrarrojo de productos de neutralización de la fase acuosa de la disolución con NaOH.

En la figura 5 se muestra el difractograma de Rayos-X del precipitado obtenido al neutralizaren la fase acuosa del gel disuelto en 8 mL de HCl con perlas de NaOH y es comparado con la neutralización de ZrOCl_2 puro también con perlas de NaOH. Desafortunadamente los espectros obtenidos son básicamente amorfos y solo podemos identificar la existencia de NaCl.

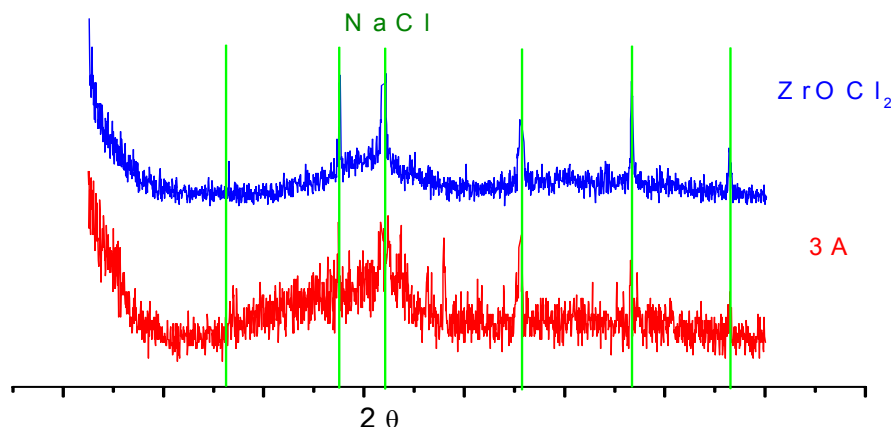


Figura 5: Espectros de difracción de Rayos-X de los precipitados obtenidos de la neutralización del gel disuelto en HCl y de $ZrOCl_2$ puro.

En la Tabla 4 se presentan los resultados del análisis químico realizado por microscopía electrónica de barrido a los precipitados formados en la neutralización con perlas de NaOH de la fase acuosa 4A tomada de la primera serie de experimentos. Únicamente se observa la presencia de Zr, Cl, O y Na, esto nos ratifica nuestras conclusiones: el molibdeno está en la solución y el zirconio precipita; también se tiene una gran presencia de sodio y cloro que comprueba la existencia de sal encontrada en los difractogramas.

Tabla 4: Análisis elemental de los precipitados obtenidos por la neutralización de la fase acuosa resultante de la disolución de los geles en HCl, comparado con $ZrOCl_2$ puro neutralizado con NaOH.

4A		$ZrOCl_2$ puro	
ELEMENTO	%	ELEMENTO	%
O	18.16	O	14.15
Cl	7.02	Cl	15.60
Zr	23.93	Zr	7.36
Na	9.25	Na	18.13

En la figura 6 se presentan las microfotografías de los precipitados obtenidos al neutralizar con NaOH la fase acuosa resultante de la disolución de los geles con HCl. Básicamente no se tienen formas cristalinas y todas las partículas son amorfas en las cuales se observan agrupaciones de grumos semejantes a bolas de estambre y en otras se aprecian unos pequeños cubos. Estos resultados son congruentes con los difractogramas mostrados en la figura 5.



4. Conclusiones.

La disolución de los geles de molibdatos de zirconio con HCl 10 mol/L nos permite separar el Zr del Mo. El Zr precipita en forma de $ZrCl_4$ y el Mo queda en solución, el cual puede ser evaporado para obtener el MoO_3 enriquecido con Mo-98.

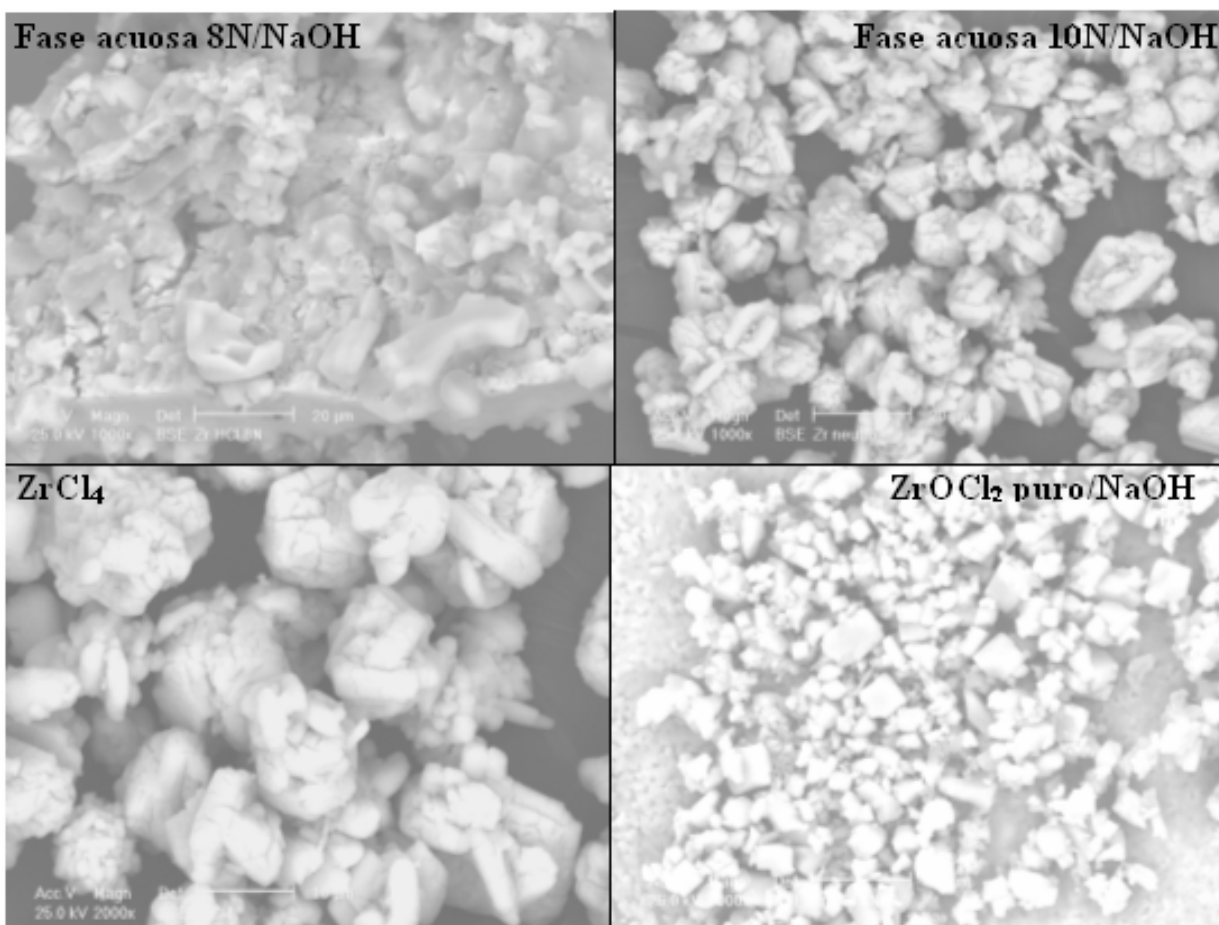
Agradecimientos:

Los autores agradecen al CONACyT por el financiamiento de este proyecto (CONACYTJ33049), así como al Depto. De Química Nuclear por los análisis de infrarrojo, a Leticia Carapia por las imágenes de microscopía y al personal del Difractómetro de Rayos-X del ININ.

5. Referencias

- 1) Füller, M.J. "Inorganic ion-exchange chromatography on oxides and hydrous oxides". *Chromatogr. Rew.* 14. 1971, 45-76,.
- 2) Helfferich, F. "Ion Exchange". Dover Publications, USA, 1995.
- 3) Monroy-Guzmán, F., Díaz Archundia, L.V., Contreras Ramírez, "A. Effect of Zr:Mo on ^{99m}Tc generator performance based on zirconium molybdate gels". *App. Rad. Isot.* 59. 2003, 27-34.
- 4) Pekárek, V and Veselý, V. "Synthetic inorganic ion-exchangers-II". *Talanta* 19. 1972, 1245-1283,.
- 5) Pillay, K.K.S., "A Review of the radiation stability of ion exchange materials. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*", Articles. 102(1). 1986, 247-268,.
- 6) Pope, M.T. "Heteropoly and Isopolyoxometalates". Springer-Verlag, New York, 1983.
- 7) Tytko, K.H. and Glemser O. "Isopolymolybdates and isopolytungstates *Advances Inorganic Chemistry and Radiochemistry*". Academic Press, USA, Vol. 19, 1976.
- 8) Veselý, V. and Pekárek, V. "Synthetic inorganic ion-exchangers-I". *Talanta* 19. 1972, 219-262,.
- 9) Evans, J.V., Moore, P. W., Shying, M.E. Sodeau, J.M., "Zirconium molybdate gel as a generator for Technetium- ^{99m}Tc ". *Appl. Radiat. Isot.* 38, 1987, 19-23.
- 10) Essington, M.E., "Calcium molybdate solubility in spent oil shale and a preliminary evaluation of the association constants for the formation of $CaMoO_4$ (aq), K_2MoO_4 (aq), and Na_2MoO_4 (aq)". *Environmental Science and Technology*. Vol 24, 1990, 214-220.
- 11) Atun G. Bodur N. Ayyildiz H. Ayar N. Bilgin B., "Kinetics of isotopic exchange between calcium molybdate and molybdate ions in aqueous solution *Radiochimica Acta.* 95. 2007, 177-182
- 12) Packter A. "The precipitation of sparingly soluble alkaline-earth metal and lead salts: nucleation and growth orders during the induction period". *J. Chem. Soc. A.* 1968, 859 - 862
- 13) Honing D.S., Kustin K., "Inorg". *Chem.* 11. 1972, 65.
- 14) Baker L.C.W., Glick D.C., "Chemistry". *Rev.* 98. 1998, 3.

- 15) Quiterio A. "Cristalización de geles de molibdatos de Zirconio matrices de los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ " Artículo en 39° congreso mexicano de química 2004.
- 16) Contreras A. "Síntesis y caracterización de molibdatos de zirconio" tesis de licenciatura 2002.
- 17) Blumental Warren B. "The chemical behavior of zirconium" D. Van nostrand compani, inc. 1958,132-133
- 18) Monroy-Guzmán, F., Arriola Santamaría, H., Ortega Álvarez, I., Cortés Romero, O., Díaz Archundia, L.V. Determination of Mo, W and Zr in molybdates and tungstates of zirconium and titanium. J. Radioanal. Nucl. Chem., Articles. 271(3), 2007, 523-532.



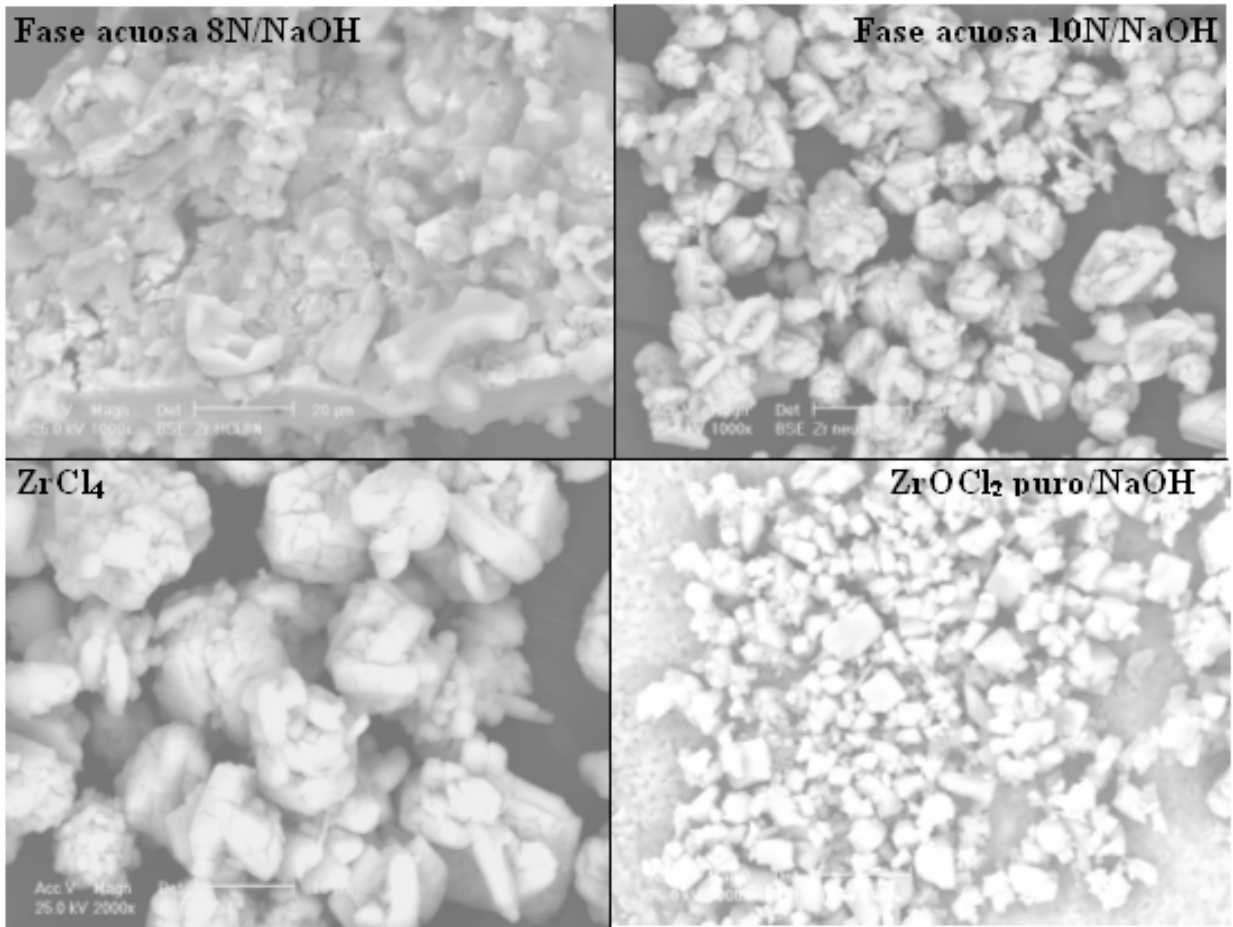


Figura 6. Microfotografías de precipitados obtenidos por neutralización con NaOH de la fase acuosa de la disolución de los geles.