



DETERMINACIÓN DE SOLUBILIDAD DE TUNGSTENATOS DE Ca, Mn Y Fe MEDIANTE TÉCNICAS RADIOMÉTRICAS

Fabiola Monroy Guzmán¹, César Joaquín Rosales Torres^{1,2}

¹ ININ Car. México –Toluca S/N., 52045 Edo. de México. c.j.rt@hotmail.com

²UAEM, Paseo Colón esq. Paseo Tollocan, 50120, Toluca, Edo. de México.

Resumen

Los generadores de $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ comerciales emplean ^{188}W de alta actividad específica debido a la baja capacidad de adsorción de la alúmina empleada en la matriz del generador para obtener $^{188}\text{ReO}_4^-$. El objetivo de este trabajo es aumentar el contenido de ^{188}W en la matriz del generador, reemplazando la carga de alúmina por un tungstenato poco soluble en medio salino, en particular se propone el uso tungstenatos de Ca, Mn y Fe como una alternativa para la preparación de generadores $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$. Se prepararon tungstenatos de Ca, Mn y Fe a fin de determinar cual es el tungstenato menos soluble para ser utilizado como matriz de los generadores de $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$. Los tungstenatos fueron irradiados con neutrones térmicos y determinada su solubilidad en solución salina al 0.9 % a partir de las actividades de ^{187}W . Los tungstenatos de manganeso son menos solubles que los de calcio e hierro respectivamente.

1. Introducción

El ^{188}Re posee características nucleares que lo hacen atractivo para aplicaciones terapéuticas, debido a su emisión de partículas β^- (2.12 MeV). Por otro lado, es posible que se lleve a cabo la unión de este radioisótopo con diferentes agentes bifuncionales y biomoléculas, como lo hace el $^{99\text{m}}\text{Tc}$; fungiendo como así como un agente de terapéutico.^{1,2}

Los generadores de ^{188}Re comerciales emplean como precursor ^{188}W de alta actividad específica debido a la baja capacidad de adsorción de la alúmina empleada en la matriz del generador para obtener $^{188}\text{ReO}_4^-$. Con el fin de disminuir la alta actividad específica requerida en los generadores comerciales, se plantea aumentar el contenido de ^{188}W , reemplazando la carga de alúmina por un tungstenato poco soluble en medio salino, el cual es empleado como eluyente en la columna del generador.

El tungsteno se encuentra presente en la naturaleza en minerales de wolframita y scheelita principalmente. La wolframita $(\text{Fe},\text{Mn})\text{WO}_4$ es la serie de minerales más rica en tungsteno del planeta y está constituido por tungstenatos de hierro y manganeso. Cuando el mineral



está enriquecido con Fe^{2+} el mineral es la ferberita y cuando está enriquecido con Mn^{2+} se le conoce como hueberita^{3,4}. Estos minerales son poco solubles en medio acuoso en presencia de iones Cl^- , alrededor de 2×10^{-4} mol/L a temperaturas superiores a los 300°C ⁴, por lo que pueden ser materiales viables para su uso como matrices de los generadores $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$. Así pues, nuestro laboratorio ha sugerido el uso de Tungstenatos de Calcio, Manganeso y Hierro como matrices de los generadores de $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$. Para establecer la factibilidad de estos materiales, se propone en este trabajo determinar y comparar la solubilidad, en medio salino, de estos tungstenatos, sintetizados a partir del ácido tungstenico (H_2WO_4) en nuestro laboratorio.

Los métodos tradicionales de determinación de solubilidad de sustancias poco solubles se basan en las mediciones de conductimetría, potenciometría o polarimetría⁵⁻⁹. El uso de Métodos de Radiotrazadores (MT) (uso de los átomos radiactivos para estudiar las sustancias y procesos químicos) en la determinación de solubilidades, se caracteriza por una mayor sensibilidad, simplicidad del equipo y exactitud de determinación, que permite además usar cualquier compuesto en cualquier solvente (polar o no polar, estable o inestable, volátil, etc.) o sus mezclas, presencia o ausencia de otros compuestos⁹.

Determinación de solubilidad mediante radiotrazadores⁹

La actividad registrada (mCi o Bq) de “x” gramos de un compuesto es $I_{\text{sólido}}$, la actividad del mismo compuesto en V mL de su solución es $I_{\text{solución}}$. La composición isotópica de los compuestos no cambia las actividades específicas de este compuesto cuando se pone en solución:

$$I_{\text{esp,sólido}} = \frac{I_{\text{sólido}}}{m} \quad (1)$$

y en solución $I_{\text{esp,sólido}}$ deben ser iguales:

$$I_{\text{esp,sólido}} = I_{\text{esp,solución}} = I_{\text{esp}} \quad (2)$$

En el caso, cuando 1 mL de la solución saturada contiene “s” gramos del compuesto (o sea, su solubilidad **s** se mide en g/mL):

$$I_{\text{esp,solución}} = \frac{I_{\text{solución}}}{Vs} \quad (3)$$

Transformando esta ecuación tenemos:

$$\frac{I_{\text{sólido}}}{m} = \frac{I_{\text{solución}}}{Vs} \quad (4)$$

La solubilidad se determina entonces como:

$$s = \frac{I_{\text{solución}} m}{I_{\text{sólido}} V} = \frac{I_{\text{solución}}}{I_{\text{esp}} V} \quad (5)$$

Las determinaciones de la solubilidad de los tungstenatos de calcio, hierro y manganeso fueron realizadas a partir de la actividad emitida por el radioisótopo ^{187}W . La Figura 1 muestra la forma de producir el ^{187}W y ^{188}W , radioisótopo indispensable para los generadores $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$.

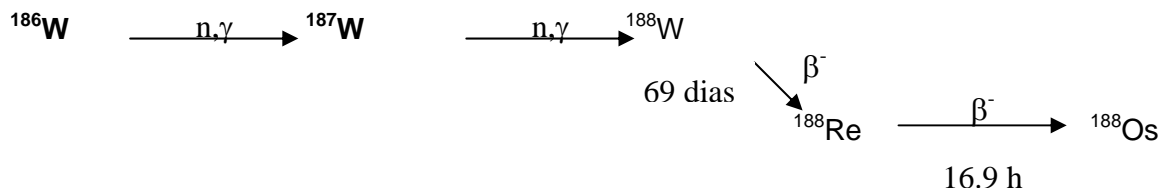


Figura 1. Producción de ^{187}W , ^{188}W y ^{188}Re .⁵

2. Metodología

El estudio se enfoca a la preparación de tungstenatos de Calcio, Manganeso y Hierro a partir de tungstenato de sodio y la sal del contraión correspondiente, para determinar el tungstenato menos soluble en medio salino, y por lo tanto el más adecuado para reemplazar la alúmina en los generadores $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ comerciales.

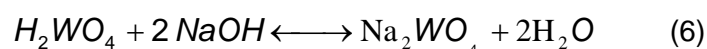
A. Preparación de Tungstenato de Sodio

La síntesis inició con la preparación del tungstenato de Sodio (Na_2WO_4) a una concentración de 0.01 mol/L partiendo de 0.0497 g de H_2WO_4 , el cual fue disuelto en 20 mL de NaOH 0.1



mol/L. El ácido tungsténico es insoluble en agua y en la mayoría de los ácidos fuertes, pero logra disolverse en ácido fluorhídrico y en soluciones ligeramente alcalinas. Se llevó a cabo la reacción mediante agitación magnética en promedio de 400 rpm a temperatura ambiente por 10 minutos.

La reacción química que se lleva a cabo es la mostrada en la ecuación (6).



Un estudio ácido/base de las soluciones de tungstenatos de sodio formadas fue realizado, utilizando un potenciómetro marca Termo Orion Model 710 Aplus y HCl 0.1 mol/L.

B. Síntesis de los Tungstenatos de Calcio, Manganeso y Hierro.

Las soluciones de Na_2WO_4 0.01 mol/L (20 mL) se hicieron reaccionar con las soluciones del contraión respectivo: Ca, Mn ó Fe, adicionando éstas soluciones mL a mL. Las sales del contraión fueron disueltas en 10 mL de agua destilada ó metanol antes de hacerlas reaccionar con los tungstenatos de sodio. Esta reacción se mantuvo con agitación magnética aproximadamente a 400 rpm y a temperatura ambiente.

Para la preparación de los tungstenatos se emplearon las sales y concentraciones enlistadas en la Tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de síntesis de los tungstenatos de Ca, Mn y Fe.

Solución	Contraión	Sal empleada	Solvente (25 mL)	(g)	[mol/L]
1	Mn ²⁺	Mn(NO ₃) ₂ · 4 H ₂ O	Agua	0.3006	0.047
2			Metanol	0.2992	0.047
3	Fe ³⁺	Fe(NO ₃) ₃ · 9H ₂ O	Agua	0.3007	0.029
4			Metanol	0.3016	0.029
5		FeCl ₃ · 6H ₂ O	Agua	0.2440	0.036
6			Metanol	0.2399	0.035
7	Ca ²⁺	CaCl ₂ · 2H ₂ O	Agua	0.2033	0.055
8			Metanol	0.2048	0.055

El pH y la conductividad de las reacciones de las soluciones de tungstenatos y las sales de Fe, Ca y Mn fueron monitoreadas mediante un potenciómetro marca Thermo Orion Model 710 Aplus y un conductímetro YSI Model 3200 respectivamente. (Ver Fig. 2)

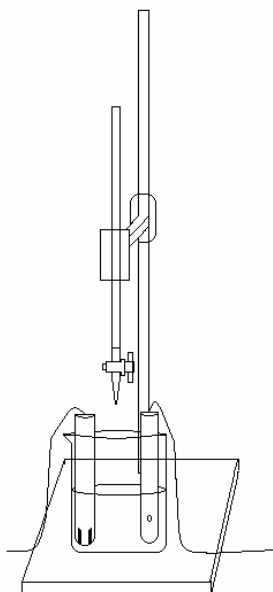
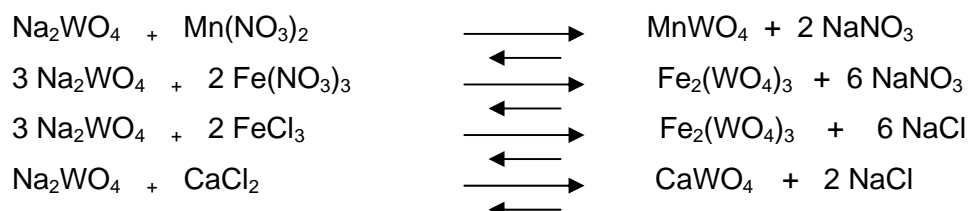


Figura 2. Dispositivo para la síntesis y determinación del pH y conductividad de los tungstenatos de Ca, Mn y Fe.

Las reacciones que se llevaron a cabo durante la síntesis de los tungstenatos son las siguientes:



Todos los tungstenatos precipitaron, excepto el preparado con cloruro de calcio acuoso, de tal forma que, para ser separados de la fase líquida se filtraron con papel Whatman. Los precipitados fueron entonces lavados con 40 mL de agua destilada y secados por aproximadamente 48 horas a 40°C en una estufa.



C. Determinación de solubilidad

Los tungstenatos calcio, manganeso y fierro (0.02-0.2 mg) se irradiaron por 5 minutos en el Reactor Nuclear Triga Mark III del ININ a una potencia de 1 MW y un flujo de 1.65×10^{12} n/cm²s. A partir de este paso se trabajó bajo en campana de extracción, protegida con una barrera de plomo y con guantes desechables y siguiendo los procedimientos adecuados para el manejo de materiales radiactivos.

Se prepararon 7 columnas cromatográficas de plástico con capacidad de 10 mL bajo el siguiente orden: 1 frita de polietileno de 20 µm, papel filtro Whatman No. 1, una capa de fibra de vidrio de 1.5 cm y nuevamente papel filtro. En la parte superior de las columnas se depositaron los diferentes tungstenatos (uno en cada columna). Las columnas fueron cuantificadas en el espectrómetro gamma constituido por un detector de GeHp marca Canberra 7229P por aproximadamente 500 seg. El W fue cuantificado mediante los picos característicos del ¹⁸⁷W: 134 KeV y 479 KeV. Posteriormente las columnas fueron lavadas con una solución de NaCl al 0.9 %. Alícuotas de aproximadamente 5 mL fueron recolectadas y cuantificadas sus actividades mediante el detector GeHp marca Canberra 7229P a una distancia de 1 cm entre el detector y la muestra, por 500 segundos, utilizando los fotopicos característicos del ¹⁸⁷W:134 KeV y 479 KeV.

Las actividades de las alícuotas fueron ajustadas por el tiempo de decaimiento del ¹⁸⁷W mediante la expresión (2)

$$A_0 = \frac{A}{e^{\lambda t}} \quad (7)$$

donde A_0 es la actividad del ¹⁸⁷W al tiempo cero, A es la actividad al tiempo "t", λ es la constante de decaimiento y "t" el tiempo transcurrido entre el tiempo cero y el de conteo.

La solubilidad de los tungstenatos de calcio, hierro y manganeso se determinó mediante la expresión (5) mostrada en la introducción.

4. Resultados

A. Estudio ácido/base de tungstenatos de sodio

La figura 3 muestra el comportamiento ácido-base de las soluciones de tungstenatos, al valorar una solución de Na_2WO_4 , con HCl 0.1 mol/L. A pH's básicos, el tungsteno está en forma de tungstenatos del tipo WO_4^{2-} , que son transformados en especies poliméricas a medida que el pH disminuye. La primera tapa de la valoración corresponde a la neutralización del medio en el que se encuentra disuelto el tungstenato con los H^+ , es decir de pH 13 a 7. Fue necesario adicionar 0.003 mol de HCl para dicha neutralización. Posteriormente se tiene una región buffer entre 6.5 y 5.8, y un cambio brusco de pH con la adición de aproximadamente 20 meq de OH^- , de 5.8 a 2.6. El punto de equivalente de esta reacción ácido/base se encuentra a un pH aproximada de 3.8.

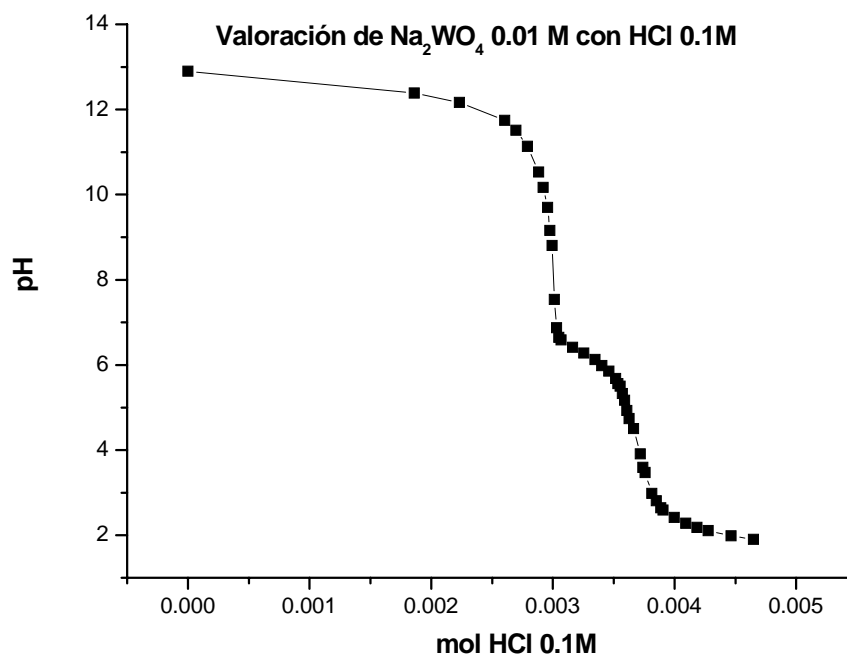


Figura 3. Estudio ácido/base de soluciones de tungstenatos de sodio disueltos en NaOH 0.1 mol/L.

B. Síntesis de tungstenatos de calcio, hierro y manganeso

Las variaciones de conductividad y pH's de las reacciones entre los tungstenatos y los diferentes cationes estudiados se presentan en las figuras 4 y 5. De los ocho tungstenatos que se sintetizaron, solo el tungstenato de Calcio preparado con agua como disolvente se solubilizó inmediatamente y no fue determinada su prueba de solubilidad. Las variaciones de conductividad de esta reacción (ver Fig. 4), nos indica precisamente que el tungstenato de calcio es soluble en solución acuosa. Todas las reacciones, excepto la de calcio en medio acuoso, presentan variaciones de conductividad de entre 11 y 14 mS.

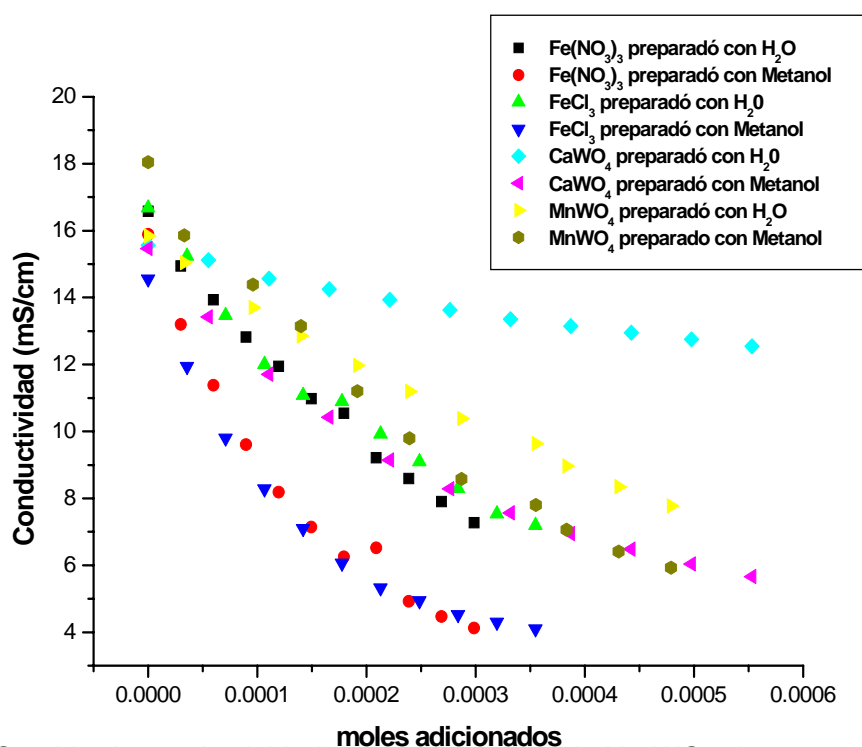


Figura 4 Cambio de conductividad de las soluciones de Na₂WO₄ al agregar los contraiones de Ca, Mn o Fe.

En lo que respecta a las variaciones de pH (ver Fig. 5) de los tungstenatos estudiados, muestran dos fenómenos, por una parte la adición de las sales de calcio o manganeso a las soluciones de tungstenatos prácticamente no producen variaciones en el pH del medio

(~12.5), en tanto que las sales de hierro causan una disminución del pH de alrededor de 3 unidades, de 12.5 a aproximadamente 9.

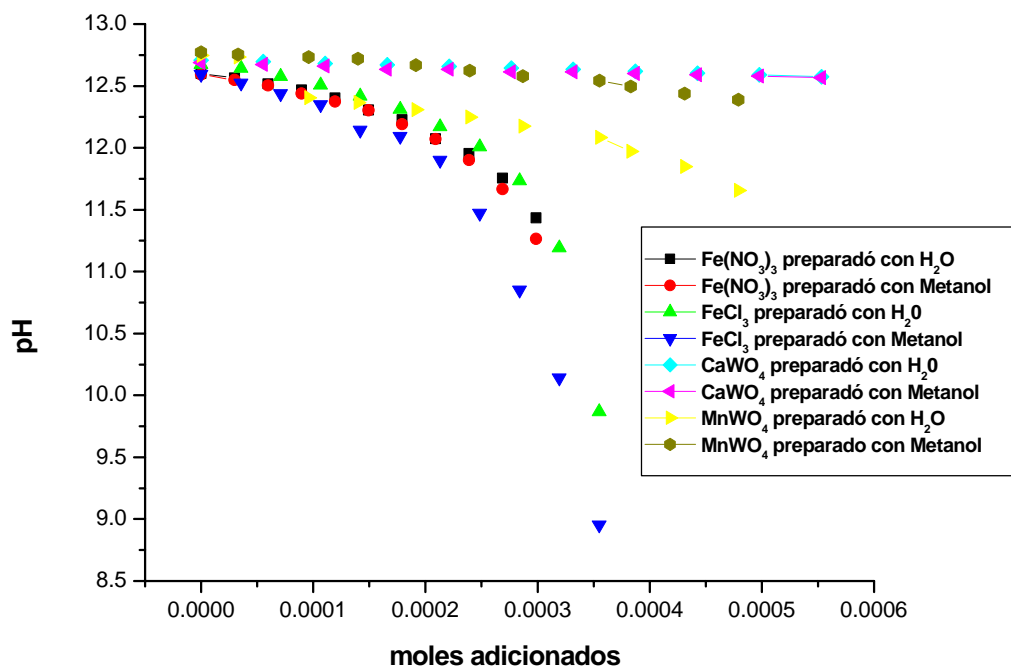


Figura 5. Cambio de pH's de las soluciones de Na₂WO₄ al agregar las contraiones de Ca, Mn o Fe.

C. Solubilidad de tungstenatos de calcio, hierro y manganeso

Estudios preliminares de solubilidad de los tungstenatos sintetizados mostraron los tungstenatos de hierro preparados a partir de las sales de Fe(NO₃)₃ y FeCl₃ en medio acuoso y metílico sufren una disolución importante, por lo que decimos descartar su utilización como matrices de los generadores ¹⁸⁸W/¹⁸⁸Re, y no fue determinada con precisión su solubilidad.

Las figuras 6, 7, 8 presentan los estudios de solubilidad CaWO₄, en metanol y MnWO₄ en agua y metanol respectivamente obtenidos a partir de técnicas radiométricas. Nuestras determinaciones de solubilidad simularon el funcionamiento de un generador, es decir los tungstenatos estuvieron en contacto continuo con el medio a manera de lavado.

Prácticamente el tiempo de contacto entre las fases sólida y líquida fue de unos cuantos segundos, por esta razón, los valores de solubilidad reportados deben considerarse válidos bajo estas condiciones.

El comportamiento de los tres tungstenatos es muy semejante; la solubilidad presenta un comportamiento exponencial, durante los primeros 10 mL de solución salina adicionada, la solubilidad disminuye bruscamente hasta un valor constante. El valor promedio de solubilidad para CaWO_4 , preparado con metanol como medio, es de 0.16 mg/mL, para el caso de los MnWO_4 , en medio acuoso y metanol es de 0.69 mg/mL y 0.02 mg/mL respectivamente. De acuerdo a estos resultados la mejor opción para utilizar como matriz de generadores $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$ es el MnWO_4 , preparado a partir de soluciones de manganeso en medio metílico.

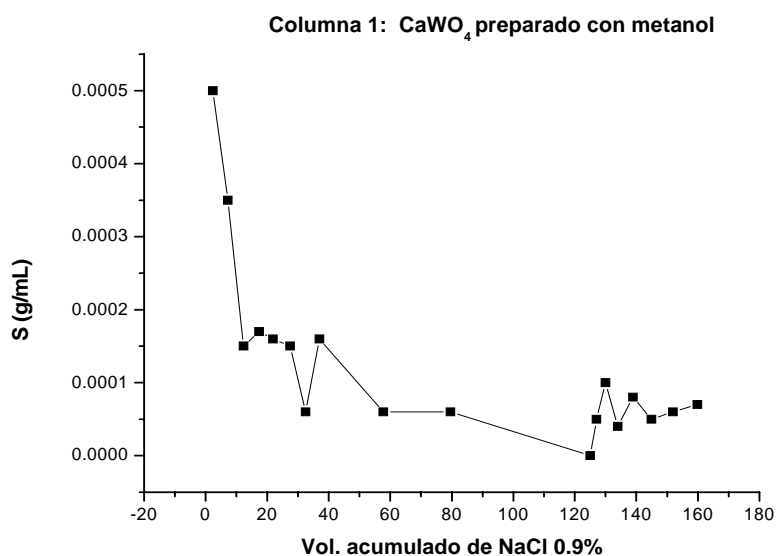


Figura 6. Solubilidad del CaWO_4 preparado con metanol.

5. Conclusiones

El tungstenato de manganeso preparado a partir de soluciones de manganeso en medio metálico presenta la menor solubilidad, en soluciones de NaCl 0.9%, de los tungstenatos estudiados (0.02 mg/mL), es por tanto un material viable para ser utilizado como matriz de los generadores $^{188}\text{W}/^{188}\text{Re}$.

Los CaWO_4 preparados en medio acuoso son totalmente solubles en solución salina, y los tungstenatos de hierro preparados tanto con sales de cloruro y nitrato, tanto en medio acuoso como metálico presentan una disolución importante en solución salina.

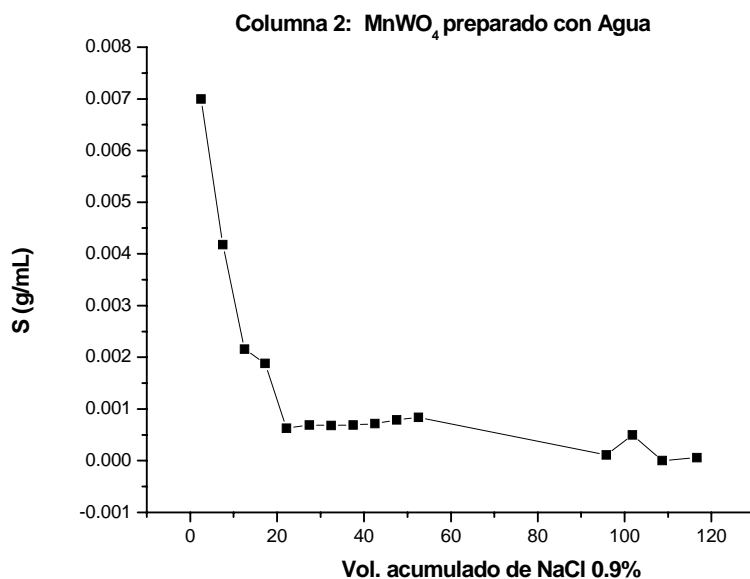


Figura 7. Solubilidad del MnWO_4 preparado con Agua.

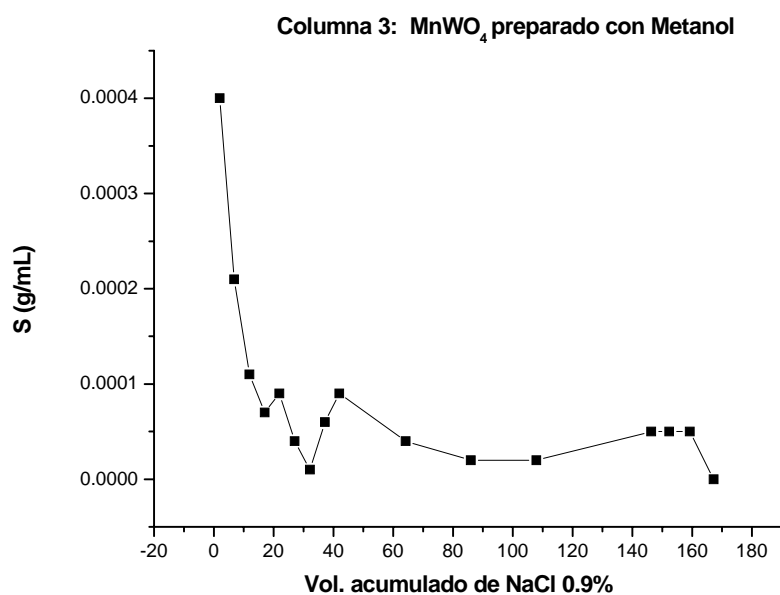


Figura 8. Solubilidad del MnWO_4 preparado con metanol.

Agradecimientos:

Los autores agradecen al Organismo Internacional de Energía Atómica (IAEA/CRP No. 12879/R0) por el financiamiento de este proyecto, así como al personal del reactor Triga Mark III del ININ: Maximiano Hernández, Wesceslao Nava, Braulio Ortega, Edgar Herrera y Margarito Alva, por su valiosa ayuda durante las irradiaciones.



6. Referencias

1. J.V. EVANS, P. W. Moore, M.E. Shying and J. M. Sodeau. *Appl.Radiat. Isot.*, 38(1), 19-23, 1987.
2. M. S. Dadochov, R.F. How, and R.M. Lambrecht, *Radiochim.acta.* 86, 51-60, 1999.
3. Wolframio o volframio, <http://www.uam.es/docencia/elementos/spV21/conmarcos/elementos/w.html>, ultima consulta: agosto 13 2007.
4. Zraisky, G.P. *Fluids in the Crust: Equilibrium and Transport Properties: Chapter six: The influence of acidic fluoride and chloride solutions on the geochemical behaviour of Al, Si and W.* Springer, 1995.
5. Tackett, Standford L. Potentiometric Determination of Solubility Product Constant. *J. Chem Educ.*, 46, 12, 857-858, 69 Dec
6. Castronuovo G.; Elia V.; Niccoli M.; Velleca F. Simultaneous determination of solubility, dissolution and dilution enthalpies of a substance from a single calorimetric experiment Thermochemica Acta, Volume 320, Number 1, 2 November 1998 , pp. 13-22(10)
7. Harle, Heather D.; Ingram, Julia A.; Leber, Phyllis A.; Hess, Kenneth R.; Yoder, Claude H. *J. Chem. Educ.* **2003** 80 560. A Simple Method for Determination of Solubility in the First-Year Laboratory.
8. Arisztid Lajos Horvath. *Halogenated Hydrocarbons.* 1982, CRC Press, USA.
9. Kharisov, B. I. Radiotrazadores en el estudio de los procesos químicos. *Ingenierías*, 1(2), 1998, 43-49.