

MATERIALES PARA LA PURIFICACIÓN DE MOLIBDENO-99

Wilkinson M.V., Mondino A. V., Manzini A.

Comisión Nacional de Energía Atómica

Unidad de Actividad Radioquímica y Química de las Radiaciones (CAE)

wilkinso@cae.cnea.gov.ar

RESUMEN

La Comisión Nacional de Energía Atómica es productora de ^{99}Mo por fisión, isótopo de gran uso en medicina nuclear. Con el objetivo de simplificar el actual proceso de producción de ^{99}Mo , acortar sus tiempos y reducir impurezas en el producto final se buscaron métodos alternativos para las etapas de purificación. En este trabajo se diseñaron una variedad de nuevos materiales todos conteniendo carbón como base. Estos materiales fueron estudiados encontrándose el material, las condiciones de preparación y trabajo óptimas, que aportan los mejores resultados de retención de molibdeno.

ABSTRACT

MATERIALS FOR MOLIBDENUM-99 PURIFICATION

The National Commission of Atomic Energy (CNEA) produce fission ^{99}Mo , isotope of great use in nuclear medicine. In order to simplifying the current ^{99}Mo production process, to shorten its duration and reduce impurities in the final product, alternative methods for purification steps were looked for. In this work a variety of new materials were designed, all of them with carbon. These materials were studied and a material, the preparation and working conditions, which contribute with the best results for molybdenum retention, were found.

INTRODUCCIÓN

Actualmente el radioisótopo de mayor uso en medicina nuclear es el $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Su precursor, el ^{99}Mo , es producido mayoritariamente por fisión de uranio de alto enriquecimiento (^{235}U al 90%). En la Argentina, la Comisión Nacional de Energía Atómica produce desde hace más de 15 años, ^{99}Mo por fisión de uranio contenido en blancos que son irradiados en el reactor RA-3 y procesados en las facilidades del Centro Atómico Ezeiza.¹⁻²

El actual proceso de producción de ^{99}Mo , cuenta en una de sus etapas intermedias de purificación con dos columnas conteniendo resinas de intercambio anfóteras. Con el fin de simplificar el proceso, acortar los tiempos y reducir impurezas se busca reemplazar dichas columnas, para lo cual se diseñaron y probaron materiales que pudieran ser usados como etapa de purificación en el proceso de producción de ^{99}Mo .

La utilización de carbón activo y de éste recubierto con plata para etapas de purificación de Mo figuran en la literatura, aunque no así sus características y condiciones para su utilización.³⁻⁴

PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los materiales estudiados fueron:

- Carbón activo, Merck / para cromatografía gaseosa / 35 – 50 mesh. [C*]
- Carbón activo recubierto con plata metálica preparado según métodos originales⁵ que involucran:
 - Carbón activo (Merck (M) / para cromatografía gaseosa / 35 – 50 mesh), AgNO₃ en distintas cantidades tal que permita recubrimientos del 26, 10 y 5% p/p de plata y Acido Ascórbico como reductor. [C*(M)/Ag - 26%; C*(M)/Ag - 10%; C*(M)/Ag - 5%]
 - Carbón activo (Norit – Bituminoso (B) / para soluciones / 12 – 40 mesh), AgNO₃ tal que el recubrimiento sea del 10% p/p de plata y Acido Ascórbico como reductor. [C*(B)/Ag – 10 %]
 - Carbón activo (Darco - Lignita (L) / para soluciones / 10 – 20 mesh), AgNO₃ tal que el recubrimiento sea del 10% p/p de plata y Acido Ascórbico como reductor. [C*(L)/Ag – 10 %]
- Carbón impregnado con plomo que involucra, carbón activo (Merck / para cromatografía gaseosa / 35 – 50 mesh), Pb(NO₃)₂.

Considerando que los materiales en estudio se emplearían en una etapa de purificación de Mo inmediata posterior a una columna conteniendo resinas de intercambio aniónico, se utilizó, en todos los casos, una solución de carga idéntica a la solución de elución de esta última. Dicha solución consta de Na₂SO₄, NaNO₃, NH₃, portador de Mo, ⁹⁹Mo como radiotrazador y H₂SO₄ o HNO₃ para fijar la acidez.

Las experiencias se llevaron a cabo utilizando dos tipos de columnas: 1,6 cm de diámetro interno y 10 cm de altura (h/φ ≈ 6) ó 1 cm de diámetro interno y 10 cm de altura (h/φ = 10).

La velocidad de carga fue: 1,5 cm/min. Luego de la carga se pasó una solución de lavado de H₂SO₄ o HNO₃ según como haya sido la carga. También se estudió la elución del Mo retenido utilizando NaOH y/o NH₃ en distintas concentraciones.

En todas las experiencias se realizaron recolecciones sucesivas de 15 ml cada una del residuo de carga, del lavado, y de la elución. Dichas muestras se midieron en una cámara de ionización utilizando blindaje de plomo de 7 mm. Estos datos permitieron visualizar y cuantificar las pérdidas en la carga, lavados y la eficiencia de la elución.

Para el cálculo de los “porcentajes de retención” se consideró la actividad inicial utilizada en cada caso y las pérdidas en residuos de carga y lavados. Para poder visualizar los resultados a lo largo de las experiencias se realizaron dos tipos de gráficos. Uno de ellos, “Actividad (μCi/15ml) vs recolección”, muestra como son las pérdidas durante la experiencia a través de la actividad medida en la recolección. El otro gráfico, “% Actividad No pegada vs recolección”, siempre presentado junto con el anterior, representa el porcentaje de actividad de ⁹⁹Mo no retenido respecto de la actividad inicial por cada 15 ml, con lo cual permite comparar con otras experiencias.

RESULTADOS

Los resultados hallados muestran que la utilización de carbón activo sin tratamiento previo brinda retenciones de molibdeno muy bajas, del orden de un 50%. Analizando el perfil obtenido a partir de las actividades en los residuos de carga, gráfico 1, se observa claramente el frente cromatográfico.

El carbón impregnado con plomo no es de utilidad dado que presenta pérdidas de éste, bajo la forma de PbSO_4 finamente dividido.

Los materiales que constan de carbón recubierto con plata metálica demostraron tener los porcentajes de retención de Mo más altos, que van desde un 60 – 90 %.

Experiencias realizadas con una misma solución de carga pero donde se probó en un caso el denominado $C^*(M)/Ag - 26\%$ y en otro caso este mismo material mezclado con carbón activo sin ningún tratamiento (denominado $C^*(M)/Ag - 26\% + C^*$) se observó que el primero lograba una retención del 73% (gráfico 2) mientras que el segundo presentaba un resultado levemente superior igual al 77% (gráfico 3).

Del análisis de los resultados se pudo notar que la retención de molibdeno aumenta al disminuir la acidez en la solución de carga; por ejemplo, experiencias realizadas con un mismo material ($C^*(B)/Ag - 10\%$) al pasar de $[\text{H}^+] = 1,9 \text{ M}$ a 1 M en la solución, las retenciones subieron de 60 al 76% como se puede observar en los gráficos 4 y 5.

También se observaron mejores resultados con el uso de HNO_3 en lugar de H_2SO_4 . Es decir, experiencias donde se utilizó $C^*(M)/Ag - 26\% + C^*$ y soluciones de carga de igual pH preparadas en un caso con HNO_3 , permitieron alcanzar un 96% de retención, en cambio en las preparadas con H_2SO_4 , se obtuvieron retenciones del 77%. Estas experiencias se resumen en los gráficos 6 y 3 respectivamente.

Considerando los resultados hallados, se utilizó una solución de carga con $[\text{H}^+] = 1 \text{ M}$ preparada con HNO_3 , y habiendo observado que el uso de $C^*(M)/Ag - 26\%$ presentaba resultados más pobres que cuando se utilizaba éste mezclado con carbón activo (sin ningún tratamiento) se optó por probar materiales con distintos porcentajes de recubrimiento de plata. La retención de molibdeno lograda al utilizar $C^*(M)/Ag - 10\%$ fue del 87% (gráfico 7) y la lograda con $C^*(M)/Ag - 5\%$ fue del 84% (gráfico 8). Con lo cual se observa que no es solo la disminución en el porcentaje de recubrimiento sino también la presencia de carbón sin tratamiento lo que favorece al proceso cromatográfico en cuestión.

Las diferencias halladas entre los materiales $C^*(B)/Ag - 10\%$ y $C^*(L)/Ag - 10\%$ frente a condiciones de trabajo semejantes son muy poco significativas. Sin embargo las diferencias entre $C^*(B)/Ag - 10\%$ y el $C^*(M)/Ag - 10\%$, gráficos 5 y 7 ya presentados, son mucho más notorias con retenciones del 76% y del 87% respectivamente, pudiendo ser las causas de esta diferencia tanto la granulometría como el método de fabricación del carbón, dado que uno es para soluciones y el otro es para gases.

Para los materiales basados en carbón recubierto con plata la elución más adecuada es aquella que se realiza con NH_3 1M o con NH_3 1M seguida de NaOH 2M. Sin embargo aunque los resultados alcanzan valores medianamente altos, llegando hasta un 77%, las eluciones no son completas y los volúmenes involucrados son altos.

CONCLUSIONES

- El carbón recubierto con plata metálica solo o bien mezclado con carbón, demostró altos porcentajes de retención bajo ciertas condiciones de preparación y utilización.
- Sin embargo, las eluciones presentaron dificultades dado que los porcentajes de recuperación de molibdeno no son adecuados para los fines productivos al igual que los grandes volúmenes requeridos.
- Los resultados hasta aquí hallados son exitosos para la retención de molibdeno, y su posible utilización en producción requerirá mejorar la elución y evaluar el grado de purificación respecto de los restantes productos de fisión.
- Cabe destacar que aunque la investigación aquí desarrollada tiene por principal objetivo su aplicación a un proceso productivo, el carbón recubierto con plata metálica, su preparación y utilización, en este trabajo estudiados, puede ser de gran utilidad en numerosas áreas de la radioquímica.

REFERENCIAS

1. Marqués, R. O.; Manzini, A.; Cristini, P. R.; et.al., “Producción rutinaria de ^{99}Mo a partir de productos de fisión”. *XIX Reunión Anual, Jornadas sobre radioisotopos y radiaciones, AATN*, Buenos Aires, 1991.
2. Marqués R. O., Cristini P.R., Fernandez H., Marziale D. “Operation of the installation for fission ^{99}Mo production in Argentina”. *IAEA-TECDOC-515*, Viena, 1989.
3. Salacz J.. “Reprocessing of irradiated ^{235}U for the production of ^{99}Mo , ^{131}I , and ^{133}Xe radioisotopes”. *IAEA-TECDOC-515*, Viena, 1989.
4. Arino H., Kramer H. H. “Separation and purification of radiomolybdenum from fission product mixture using silver-coated carbon granules”. *Int. J. Appl. Radiat. Isot.*, **29**, pp. 97-102, 1978.
5. Wilkinson M. V., Mondino A. V. “Material absorbente, método de fabricación del mismo y su utilización en el proceso de producción de molibdeno-99”. *Patente P010103320* (en trámite), 2001.

GRÁFICOS

Gráfico 1

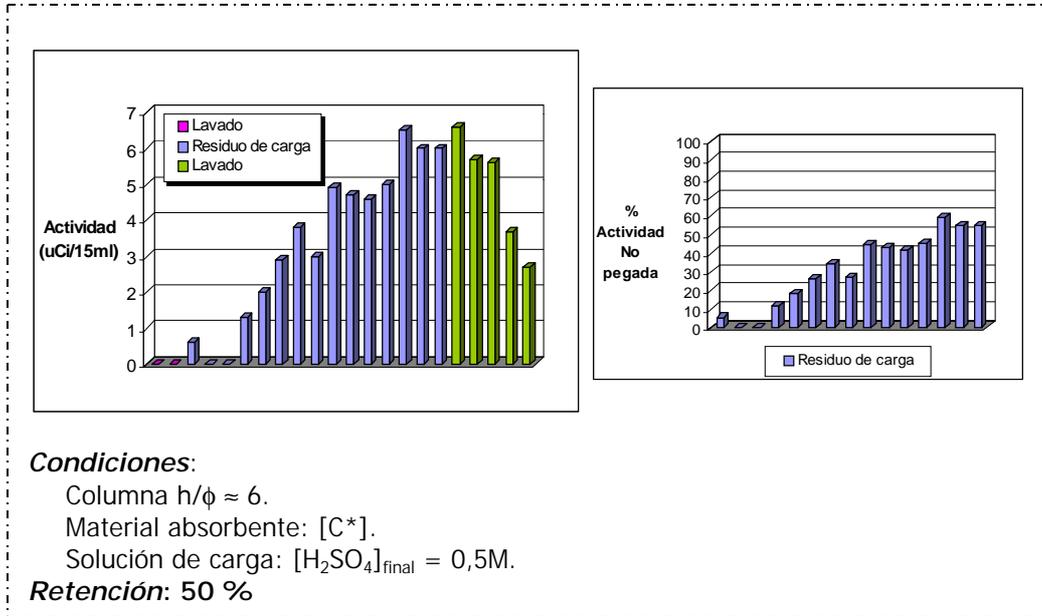


Gráfico 2

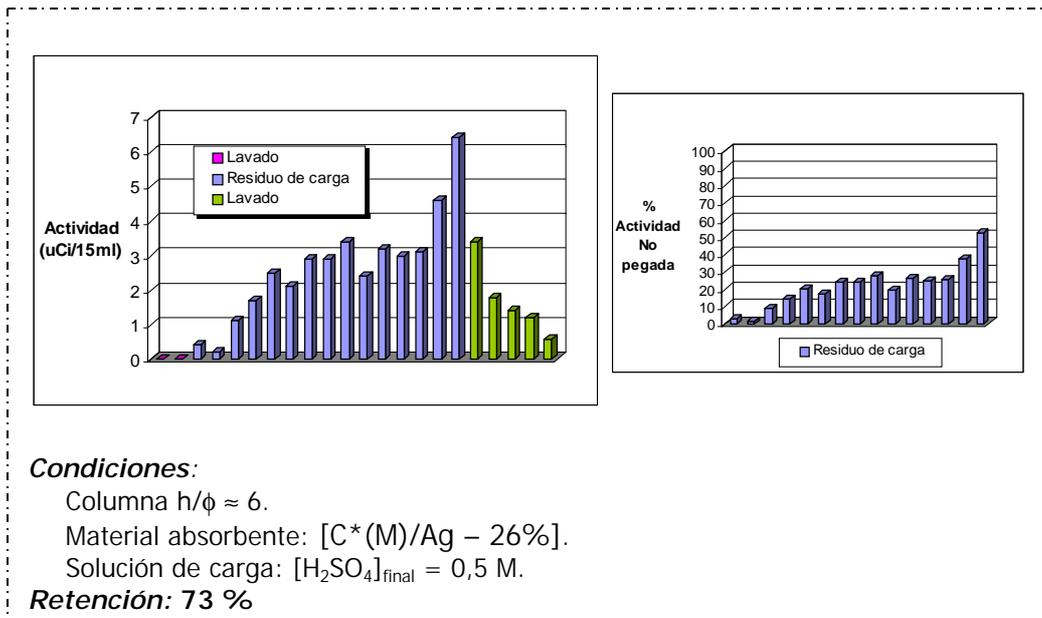


Gráfico 3

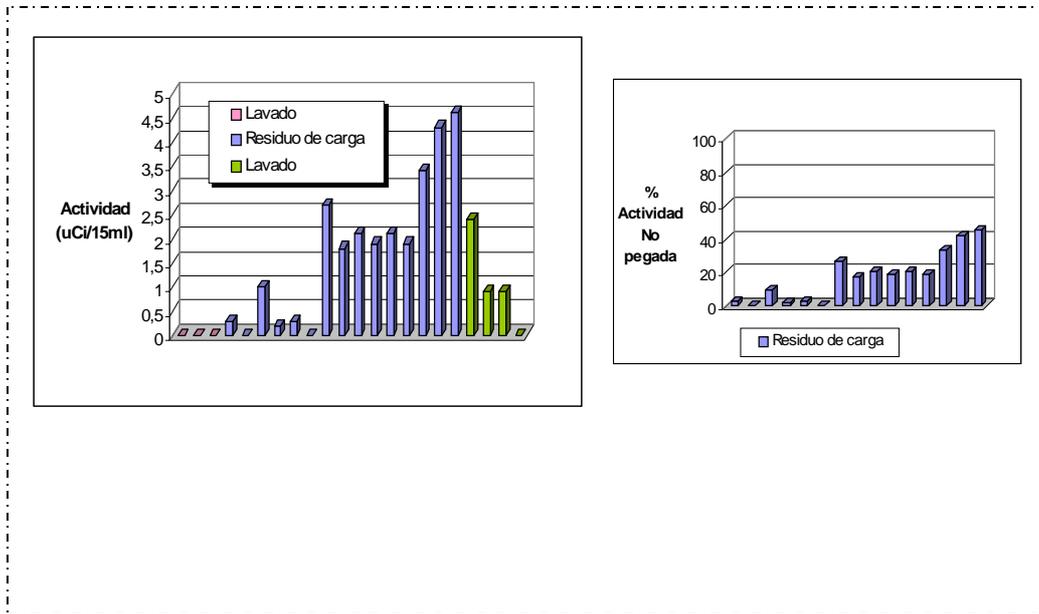


Gráfico 4

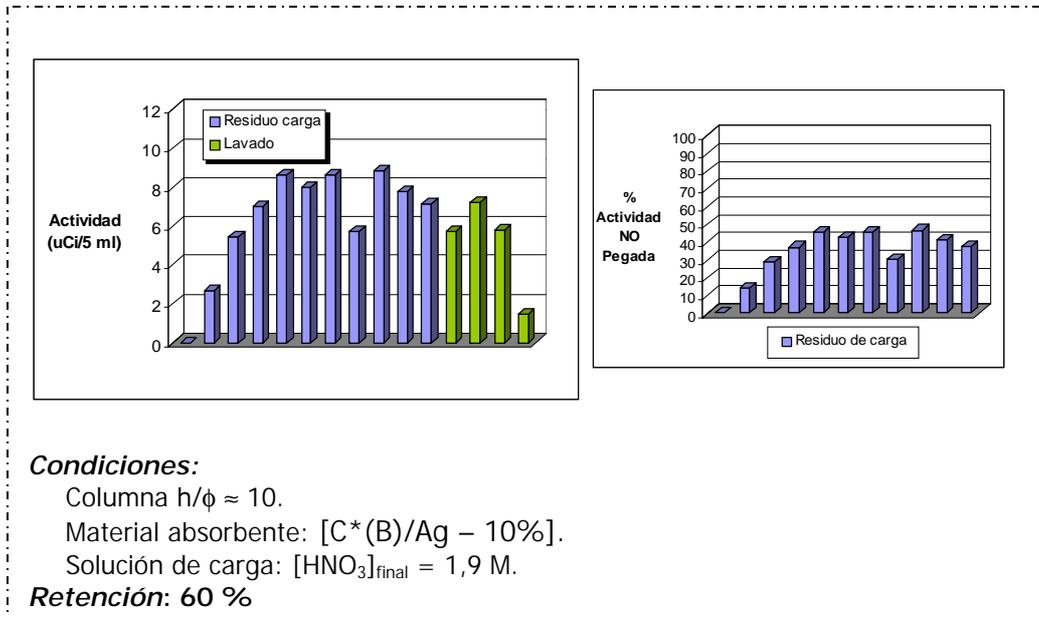
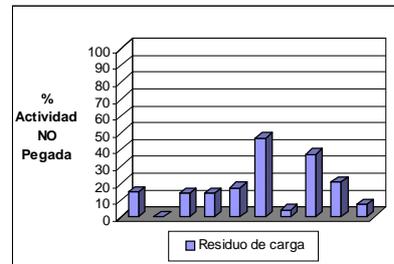
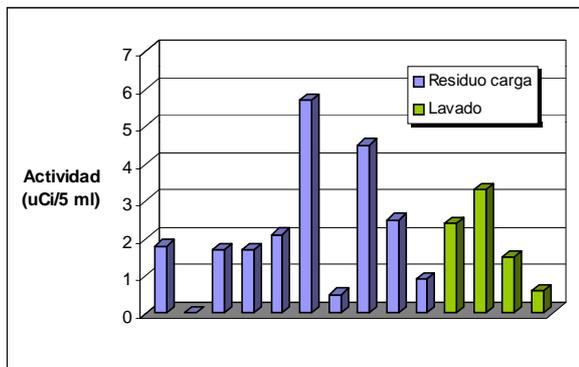


Gráfico 5



Condiciones:

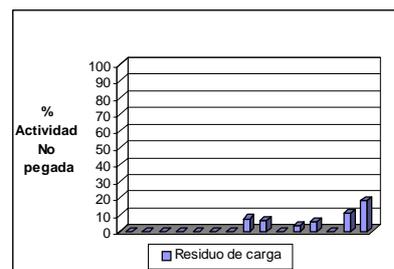
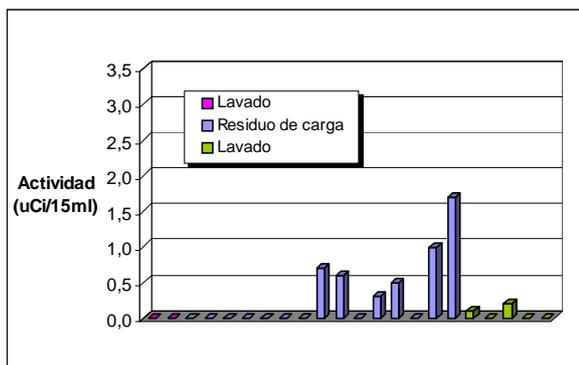
Columna $h/\phi \approx 10$.

Material absorbente: $[C^*(B)/Ag - 10\%]$.

Solución de carga: $[HNO_3]_{final} = 1 M$.

Retención: 76 %

Gráfico 6



Condiciones:

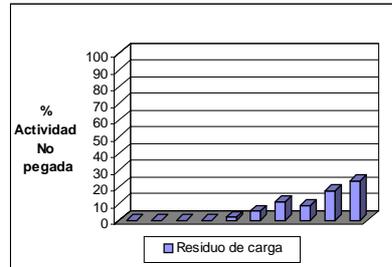
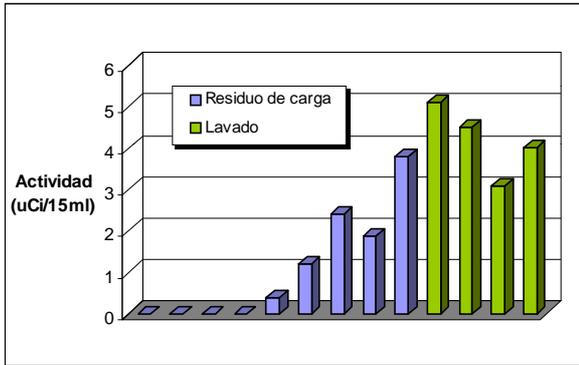
Columna $h/\phi \approx 6$.

Material absorbente: $[C^*(M)/Ag - 26\% + C^*]$.

Solución de carga: $[HNO_3]_{final} = 1 M$.

Retención: 96 %

Gráfico 7



Condiciones:

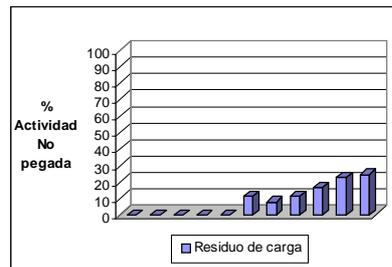
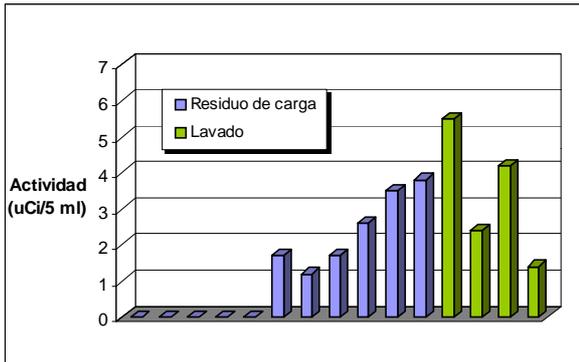
Columna $h/\phi = 10$.

Material absorbente: $[C^*(M)/Ag - 10\%]$.

Solución de carga: $[HNO_3]_{final} = 1 M$.

Retención: 87 %

Gráfico 8



Condiciones:

Columna $h/\phi = 10$.

Material absorbente: $[C^*(M)/Ag - 5\%]$.

Solución de carga: $[HNO_3]_{final} = 1 M$.

Retención: 84 %