

**SORCION DE IONES $^{99m}\text{MoO}_4^{2-}$ EN LA HIDROTALCITA
CALCINADA Y SEPARACION DEL ^{99m}Tc GENERADO.**

Juan Serrano Gómez.

Doctorado en Ciencias.

(Química)

**SORCION DE IONES $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ EN LA HIDROTALCITA
CALCINADA Y SEPARACION DEL $^{99\text{m}}\text{Tc}$ GENERADO.**

TESIS QUE PRESENTA:

JUAN SERRANO GOMEZ.

PARA OBTENER EL GRADO DE:

DOCTOR EN CIENCIAS

(QUIMICA)

Junio, 2002

UNIVERSIDAD AUTONOMA METROPOLITANA, UNIDAD IZTAPALAPA.
DIVISION DE CIENCIAS BASICAS E INGENIERIA.

Esta Tesis fue realizada en las instalaciones del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares y de la Universidad Autónoma Metropolitana (Iztapalapa) bajo la dirección de la Dra. Virineya Bertín Mardel y la Dra. Silvia Bulbulian Garabedian.

Agradezco a las autoridades de ambas instituciones las facilidades que me brindaron para la realización de este proyecto de investigación.

Agradezco al CONACyT la ayuda económica otorgada para la realización del presente trabajo de investigación.

A DIOS TODOPODEROSO.

A la memoria de mi padre.

A mi madre.

A mi esposa Carmen.y nuestro hijo Juan Angel.

Agradezco a las Dras. Silvia Bulbulian Garabedian y Virineya Bertin Mardel su acertada dirección para la realización de este trabajo de investigación.

Agradezco a los miembros del Jurado de Exámen sus valiosas sugerencias para la feliz terminación del presente trabajo.

Agradezco a Elvia Morales M., Cristino Rodríguez F., Marcelino Villa T. y F. Antonio Anastacio. M. su valiosa cooperación técnica.

INDICE.

	Página
INTRODUCCION.	1
1. GENERALIDADES.	8
1.1. Hidrotalcita.	8
1.2. Radioisótopos	12
1.2.1. Métodos de producción.	12
1.2.2. Separación de radioisótopos.	13
1.2.3. Generador de ^{99m}Tc .	14
2. PARTE EXPERIMENTAL.	17
2.1. MATERIALES Y METODOS.	17
2.1.1. Síntesis de la hidrotalcita.	17
2.1.2. Calcinación de la hidrotalcita.	18
2.1.3. Obtención de radioisótopos.	18
2.1.4. Obtención de nitrato de uranilo.	19
2.1.5. Medidas de la actividad.	20
2.1.6. Análisis por activación neutrónica.	20
2.1.7. Experimentos estáticos de sorción del ion MoO_4^{2-} .	21
2.1.8. Experimentos dinámicos de sorción del ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ y elución del ion TcO_4^- .	22
2.1.9. Efecto del pH inicial.	24
2.1.10. Determinación de especies químicas de ^{99}Mo por electroforesis.	24
2.1.11. Caracterización de la hidrotalcita y compuestos semejantes.	25
2.1.11.1. Espectroscopía IR.	25
2.1.11.2. Análisis térmico.	25
2.1.11.3. Difracción de rayos X.	26
2.1.11.4. Determinación de áreas superficiales.	26
3. RESULTADOS Y DISCUSION.	27
3.1. SORCION DE IONES MoO_4^{2-} POR LA HIDROTALCITA CALCINADA.	27
3.1.1. Experimentos estáticos.	27
3.1.2. Efecto del pH inicial.	29
3.1.3. Determinación de especies químicas de ^{99}Mo por electroforesis.	30

3.2.	OBTENCION DE UN GENERADOR DE ^{99m}Tc CON HIDROTALCITA CALCINADA COMO SORBENTE DEL ^{99}Mo .	34
3.2.1.	Experimentos en columna.	34
3.2.1.1.	Efecto de la concentración del portador Na_2MoO_4 en la sorción dinámica del ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ en la HTC.	34
3.3.	ELUCION DEL ^{99m}Tc GENERADO.	35
3.3.1.	Efecto de la concentración del NaCl .	35
3.3.2.	Efecto de la concentración del portador Na_2MoO_4 en la elución del ion $^{99m}\text{TcO}_4^-$. Contaminación del ^{99m}Tc causada por el ^{99}Mo .	42
3.4.	SEPARACION DE ^{99}Mo DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL ^{235}U . EXPERIMENTOS ESTATICOS Y DINAMICOS.	45
3.4.1.	^{99}Mo , como un producto de fisión del ^{235}U .	45
3.4.2.	Sorción de ^{99}Mo , producto de fisión del ^{235}U , en HTC. Experimentos estáticos.	46
3.4.3.	Comportamiento de sorción de los productos de fisión del ^{235}U en la HTC.	48
3.4.3.1.	Experimentos estáticos.	48
3.4.3.2.	Efecto de la concentración del ion NO_3^- .	52
3.4.3.3.	Experimentos dinámicos.	54
3.4.3.4.	Elución de ^{99m}Tc desde una columna cargada con productos de fisión del ^{235}U .	56
3.5.	CARACTERIZACION DE LAS HIDROTALCITAS OBTENIDAS.	62
3.5.1.	Espectroscopía IR.	63
3.5.2.	Análisis Térmico.	64
3.5.3.	Difracción de rayos X.	67
3.5.4.	Análisis BET.	73
4.	CONCLUSIONES.	74
5.	PROPUESTAS.	76
	BIBLIOGRAFIA.	78

INTRODUCCION.

El ^{99}Mo , al desintegrarse por emisión de partículas β^- , produce $^{99\text{m}}\text{Tc}$; un material radiactivo ampliamente usado en la medicina nuclear. Cuando el ^{99}Mo se encuentra adsorbido en alúmina (Al_2O_3) empacada en una columna, el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ que se genera puede extraerse de la columna por elución con una solución acuosa de NaCl al 0.9 %⁽¹⁾. Este es el principio en el cual se basan los dispositivos conocidos como "generadores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ ", los cuales se usan actualmente en la medicina nuclear como una herramienta para el diagnóstico de diversos padecimientos orgánicos. El interés que ha existido por la disponibilidad de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ surge del gran número de aplicaciones médicas realizadas con este material radiactivo.

En la actualidad, el generador de tecnecio basado en la alúmina como soporte (sorbente) del ^{99}Mo ^(2,3,4) es el más comercial de los que se han reportado en la literatura, y entre los cuales se encuentran los basados en hidróxido de zirconio⁽⁵⁾, dióxido de manganeso⁽⁶⁾, molibdato de zirconio^(7,8), y membranas líquidas soportadas⁽⁹⁾, principalmente. Las diferencias entre los generadores bajo investigación o comerciales conciernen básicamente a las soluciones de elución utilizadas para la separación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y al material sorbente de ^{99}Mo . Los materiales adsorbentes son en su mayoría óxidos hidratados, los cuales presentan en su superficie grupos OH que

pueden actuar como intercambiadores de iones. Estos iones pueden estar presentes tanto en soluciones ácidas como alcalinas; en consecuencia, estos adsorbentes inorgánicos deben presentar una gran resistencia química a las soluciones ácidas y alcalinas. Como estos materiales adsorbentes se usan frecuentemente en estudios de radioquímica, deben ser también resistentes a la radiólisis causada por la radiación ionizante. Adicionalmente, cuando se desean separar dos especies químicas distintas, los coeficientes de separación de ambas especies en el material adsorbente deben ser lo suficientemente diferentes para poder lograr tal separación, como es el caso para los aniones molibdato y pertecnetato en alúmina.

En los últimos años se han estado investigando diversos materiales, tanto naturales como sintéticos, para separar de aguas naturales y residuales diversos contaminantes químicos tales como metales pesados y otros, así como también para separar diversos radioisótopos de una mezcla de ellos y que pueden tener importancia médica o industrial, otra aplicación importante es el tratamiento de desechos radiactivos de nivel bajo e intermedio. Legoux y colaboradores⁽¹⁰⁾ estudiaron la separación de elementos pesados presentes en agua, por medio de su adsorción en arcillas y concreto. Olguín y colaboradores⁽¹¹⁾ han utilizado zeolitas (zeolita Y y erionita, principalmente) para separar Np y productos de fisión del U-235, de soluciones acuosas. Otros autores^(12, 13) usaron intercambiadores inorgánicos tales como el óxido cérico hidratado y el dióxido de manganeso hidratado para separar cadmio y ¹⁴¹Ce, respectivamente, de soluciones acuosas.

Entre los nuevos materiales que se investigan para separar contaminantes de aguas naturales y residuales se encuentran las hidrotalcitas. Diversos autores⁽¹⁴⁻²¹⁾ han mostrado interés en la hidrotalcita, un mineral con estructura laminar y cuya composición química está dada por la fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ y sobre todo en la hidrotalcita calcinada (cuya composición incluye básicamente MgO y Al disperso en el óxido, teniendo este último una estructura parecida a la del NaCl), por el gran potencial de esta última para purificar soluciones acuosas a través de la sorción de los aniones orgánicos e inorgánicos que contaminen dichas soluciones. Al poner en contacto a la HTC con la solución que contiene a los aniones que se quieren eliminar, la HTC se rehidrata y se regenera nuevamente la estructura laminar de la hidrotalcita, (hecho conocido como efecto de memoria de la HTC), pasando a ocupar ahora los aniones contaminantes los sitios activos de la hidrotalcita (originalmente ocupados por los carbonatos antes de la calcinación de la hidrotalcita) localizados en el espacio interlaminar de la misma. Con esta operación, la solución acuosa originalmente contaminada con los aniones disueltos en ella, queda libre en mayor o menor grado de los mismos al pasar estos últimos a formar parte de la estructura de la hidrotalcita.

Como el tamaño de los nuevos aniones puede ser mayor que el de los iones CO_3^{2-} , el espacio interlaminar puede incrementarse y llegar a ser mayor que el observado con iones CO_3^{2-} ; es decir, mayor que 7.65 Å.

Con respecto al uso de la hidrotalcita para separar radioisótopos de soluciones acuosas, existe poca información en la literatura especializada, por lo cual se abre un panorama muy amplio de investigación en esta área. Recientemente, Fetter y col.⁽¹⁴⁾ estudiaron la separación de ^{131}I de soluciones acuosas alcalinas utilizando HTC. En este orden de ideas, otro producto de fisión del ^{235}U que potencialmente puede ser separado por la HTC es el ^{99}Mo , el cual en soluciones neutras y alcalinas se encuentra en la forma química de iones molibdato MoO_4^{2-} . Estos iones en solución ácida se polimerizan formando el ion paramolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$), el cual sigue conservando su naturaleza aniónica. Al respecto, Misra y Perrotta⁽¹⁵⁾ prepararon hidrotalcitas intercalando, posteriormente a su calcinación, los iones paramolibdato, dicromato y silicato en la región interlaminar de la hidrotalcita. Ellos activaron primeramente a la hidrotalcita a $500\text{ }^\circ\text{C}$ por 4 h y, posteriormente, agitaron 300 g del material calcinado con 2500 ml de una solución 1 N de la sal del anión $[(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7\cdot 2\text{H}_2\text{O}, \text{Na}_2\text{SiO}_3\cdot 9\text{H}_2\text{O}]$ durante 24 h en atmósfera de N_2 a temperatura ambiente. Posteriormente a la filtración del material, éste fue secado a $105\text{ }^\circ\text{C}$. Después de analizar las muestras por difracción de rayos X, observaron que en todos los casos la separación entre las láminas de la hidrotalcita se incrementó, pasando de 7.69 \AA a aproximadamente 9.6 \AA , en el caso de la intercalación del ion paramolibdato. Hasta ahora no se ha realizado un estudio semejante con iones MoO_4^{2-} y en el presente trabajo se informa, por primera vez, de la obtención de hidrotalcita conteniendo aniones MoO_4^{2-} en su estructura laminar. De igual manera, se describe la elución de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ desde una columna de vidrio empacada con

hidrotalcita que contiene iones $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ en su estructura, localizados en el espacio interlaminar.

De este modo, y en base a lo anteriormente dicho, en el presente trabajo se investigó el comportamiento de adsorción del ion MoO_4^{2-} en la hidrotalcita calcinada, en condiciones estáticas, como una función de parámetros tales como el pH y el tiempo de agitación.

Posteriormente, y con base a la información obtenida en la primera experimentación, en una segunda parte se estudió la sorción del ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ en condiciones dinámicas, en la hidrotalcita calcinada. Una vez establecida la técnica para retener iones $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ en la hidrotalcita calcinada empacada en una columna de vidrio, se procedió a investigar la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, utilizando para tal fin soluciones acuosas de NaCl, de concentración variable. El interés de este estudio se centró en la posibilidad de diseñar un nuevo generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ con hidrotalcita y el cual tendría como ventaja sobre el generador con alúmina, el poder usar tanto ^{99}Mo producido por la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$ como ^{99}Mo producido por la fisión del ^{235}U . La alúmina tiene una baja capacidad de retención de iones MoO_4^{2-} ; es decir, puede retener solamente cantidades muy bajas de estos aniones: aproximadamente 37 g de Mo por gramo de alúmina, por lo cual los generadores con alúmina son eficientes únicamente cuando se usa ^{99}Mo producido por la fisión del ^{235}U . En este caso, gracias a la concentración muy baja de ^{99}Mo (del orden de pg/L) que se maneja, la masa del ^{99}Mo

puede ser adsorbida en la alúmina sin mayores dificultades. En contraste, el uso de ^{99}Mo producido por la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$ implica el manejo de una concentración significativa (del orden de decenas de mg/L), con respecto a la anterior, y que difícilmente podría ser retenida en su totalidad por la alúmina, pero que bien puede ser retenida por la HTC y permanecer incorporada en su estructura. De este modo, el ^{99}Mo que se obtiene de la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$ junto con los demás isótopos de Mo presentes en la muestra irradiada con neutrones térmicos pueden ser retenidos simultáneamente y en su totalidad (aproximadamente 230 mg/g), en la forma de iones MoO_4^{2-} localizados en el espacio interlaminar de la hidrotalcita.

Más adelante, y en base a la información obtenida en las experimentaciones previas, en una tercera parte se estudió, tanto en condiciones estáticas como dinámicas, la separación de ^{99}Mo de una mezcla de otros productos de fisión del ^{235}U , utilizando la hidrotalcita calcinada.

Finalmente, se realizó la caracterización química de los diversos tipos de hidrotalcita que se produjeron durante el desarrollo de la presente investigación.

En consideración a lo descrito en los últimos párrafos, para el presente trabajo se plantearon los siguientes tres objetivos:

- 1) Por medio de experimentos estáticos, investigar la capacidad de sorción de la hidrotalcita calcinada hacia los iones molibdato en solución acuosa, como una función del tiempo de agitación y pH de la solución de ^{99}Mo .
- 2) Estudiar la separación, por elución con soluciones acuosas de NaCl, del $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^{2-}$ generado por el decaimiento radiactivo del $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ retenido en la hidrotalcita. Esto se llevará a cabo para establecer el diseño de un generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.
- 3) Estudiar la selectividad de la HTC hacia la sorción del ^{99}Mo , en condiciones estáticas y dinámicas, de una mezcla de productos de fisión del ^{235}U , por sorción del ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$.

Con estos objetivos se pretende verificar las siguientes hipótesis:

- a) Se puede diseñar un generador de $^{99\text{m}}\text{Tc} - ^{99}\text{Mo}$ utilizando la HTC.
- b) Es posible separar al ^{99}Mo , producto de fisión del ^{235}U , de una mezcla de ellos, utilizando la hidrotalcita calcinada.

1. GENERALIDADES.

1.1. Hidrotalcita.

La hidrotalcita pertenece a la clase de arcillas aniónicas, las cuales se encuentran menos difundidas en la naturaleza que las arcillas catiónicas. Las arcillas aniónicas se encuentran constituidas por hidróxidos mixtos, naturales y sintéticos, que contienen aniones intercambiables. De este modo, la hidrotalcita es un mineral aniónico con estructura laminar y una composición química dada por la fórmula $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Existen compuestos naturales y artificiales de composición química y estructura parecidas a las de la hidrotalcita, que forman el grupo llamado "compuestos del tipo de la hidrotalcita", y a los cuales se les puede representar por la fórmula empírica $[M(II)_{1-x}M(III)_x(OH)_2]^{x+}(A^{n-})_{xn}mH_2O$, donde M(II) y M(III) son cationes divalentes y trivalentes, respectivamente, con radios iónicos muy cercanos al del Mg^{2+} (0.65 Å), $A^{n-} = CO_3^{2-}$, Cl^- , etc. y $0.20 < x < 0.33$ ^(19,21,22).

Para comprender la estructura de la hidrotalcita se requiere empezar con la estructura de la brucita, $Mg(OH)_2$, donde el octaedro del Mg^{2+} (coordinado 6 veces con los iones hidróxido circundantes) comparte sus bordes para formar láminas u hojas infinitas. Estas láminas se apilan una arriba de la otra y se mantienen juntas por puentes de hidrógeno⁽¹⁹⁾.

Cuando algunos iones Mg^{2+} de la brucita se sustituyen por iones trivalentes con un radio no muy diferente (tal como el Fe^{3+} en la piroaurita y el Al^{3+} en la hidrotalcita), se generan cargas positivas. Estas cargas positivas están compensadas por la presencia de aniones que se ubican en los espacios interlaminares junto con moléculas de agua^(23, 24), tal como se muestra en la Fig. 1.

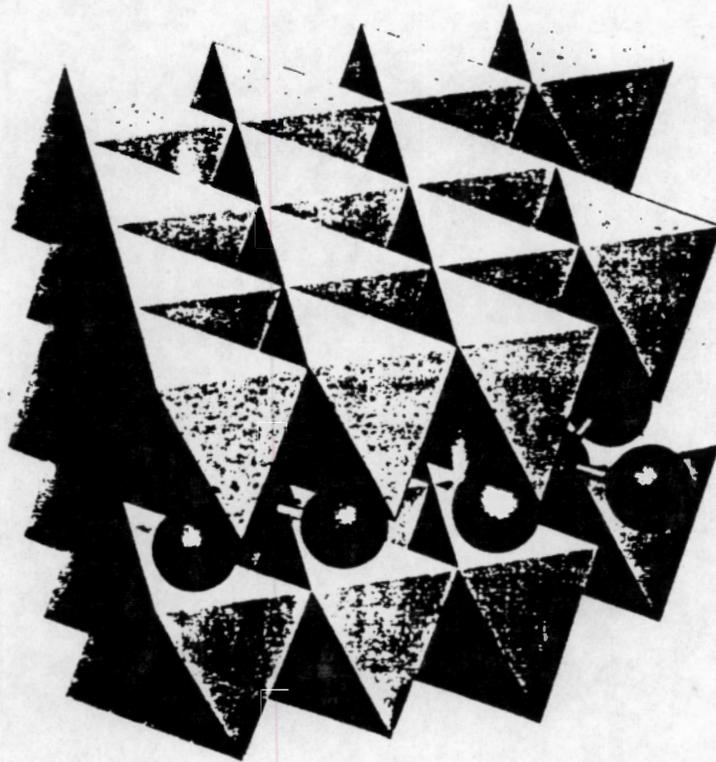


Fig. 1. Hidrotalcita $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. Vista superior⁽²⁵⁾.

De esta forma, se ha logrado sintetizar diferentes compuestos parecidos a la hidrotalcita con CO_3^{2-} como aniones en la región interlaminar^(21, 22, 26); así como también con los aniones SO_4^{2-} , Cl^- y NO_3^- , entre otros⁽²⁷⁻²⁹⁾.

El interés de la hidrotalcita se basa en su capacidad de intercambiar aniones. En efecto, gracias a la carga positiva en su estructura, la hidrotalcita es un intercambiador aniónico y puede intercambiar aniones tanto inorgánicos como orgánicos^(21, 30, 31). También se ha encontrado que de todos los aniones estudiados hasta ahora, el ion carbonato presenta la afinidad más alta por la hidrotalcita⁽³²⁾ y por esta misma situación, la hidrotalcita intercalada con iones carbonato presenta una capacidad de intercambio casi nula. Otros aniones distintos al ion carbonato pueden ser intercambiados con mayor facilidad. La hidrotalcita que existe en la naturaleza está balanceada por carbonatos situados en las zonas interlaminares⁽¹⁹⁾.

Bajo un proceso de calentamiento, los compuestos del tipo de la hidrotalcita se descomponen a temperaturas entre 500-800 °C. La descomposición térmica de estos compuestos generalmente tiene lugar en dos etapas, con una pérdida preliminar de las moléculas de agua de cristalización a aproximadamente 200 °C. Aumentando la temperatura a 500 °C la HT experimenta una deshidroxilación y una descarbonatación

a través de la eliminación de agua y CO₂, para obtener finalmente óxido de magnesio con Al disperso en este óxido⁽²⁹⁾. La eliminación de CO₂ y agua estructural de la hidrotalcita está acompañada por un incremento en el área específica. Igualmente, hay un incremento en el volumen del poro.

La descomposición térmica de la hidrotalcita es reversible si la temperatura de calcinación no excede el intervalo 500-600 °C. Efectivamente, el producto de la calcinación de la HT puede rehidratarse con agua que contenga aniones a fin de reconstruir la estructura de la hidrotalcita inicial. El gran interés despertado por la HT y la HTC como sorbentes de aniones en solución se debe a estas propiedades de sorción y reconstrucción. De este modo, la HT y la HTC ya han sido consideradas y probadas como trampas para ciertos aniones en el tratamiento de aguas⁽³³⁾. Adicionalmente, la hidrotalcita tiene la ventaja de poder reutilizarse ya que puede calcinarse cuatro o cinco veces y repetir en cada ocasión el proceso de sorción para eliminar aniones contaminantes de aguas naturales y residuales⁽²⁰⁾.

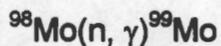
Los solutos aniónicos bien pueden ser radiactivos y, en consecuencia, la hidrotalcita calcinada también puede ser potencialmente útil para retener radioisótopos que formen aniones en soluciones acuosas.

1.2. Radioisótopos.

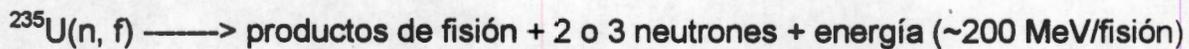
1.2.1. Métodos de Producción.

Los radioisótopos que pueden tener un interés científico, industrial o médico, se pueden producir, entre otros procesos, por activación con neutrones térmicos ó por fisión del ^{235}U , de acuerdo a las siguientes reacciones nucleares:

Activación con neutrones:



Fisión del ^{235}U :



Cuando el método de producción de ^{99}Mo es el de la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)$, se puede utilizar Mo natural o enriquecido en el isótopo de masa 98. El Mo natural está constituido por una mezcla de isótopos estables de Mo, cuyas abundancias porcentuales son: ^{92}Mo (15.98 %), ^{94}Mo (9.1 %), ^{95}Mo (15.7 %), ^{96}Mo (16.5 %), ^{97}Mo (9.5 %), ^{98}Mo (23.8 %) y ^{100}Mo (9.6 %). De este modo, de todos los isótopos naturales del Mo, solamente el 23.8 % de ellos puede producir, en principio, ^{99}Mo por la reacción nuclear (n, γ) . Este ^{99}Mo se encuentra mezclado con los otros isótopos de molibdeno, lo cual ocasiona que la radiactividad de este material por gramo de molibdeno irradiado con neutrones térmicos en el reactor nuclear sea baja, aproximadamente de 1 Ci/g; es

decir, se obtiene ^{99}Mo de radiactividad específica baja. Cuando se utiliza molibdeno enriquecido en el isótopo de masa 98, la radiactividad específica que se obtiene sigue siendo baja, a pesar de que puede llegar a ser de 10 Ci/g.

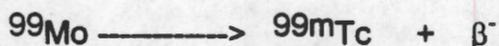
Por otro lado, cuando el método de producción de ^{99}Mo es el de la fisión nuclear del ^{235}U , el ^{99}Mo así producido prácticamente no se encuentra mezclado con otros isótopos de Mo, por lo cual la radiactividad específica obtenida es alta, aproximadamente de 10 000 Ci/g.

1.2.2. Separación de radioisótopos.

Cualquiera que sea el modo de producción de los radioisótopos, se requiere de técnicas radioquímicas para separar un radioisótopo de una mezcla de ellos y para purificarlo. En la literatura especializada se pueden localizar numerosos trabajos de separación y purificación de radioisótopos catiónicos⁽³⁴⁻³⁹⁾; sin embargo, en comparación, son menos abundantes los trabajos que se ocupan de la recuperación de radioisótopos que forman aniones⁽⁴⁰⁻⁴²⁾, tema al que contribuirá esta tesis.

1.2.3. Generador de ^{99m}Tc .

El ^{99}Mo radiactivo está íntimamente ligado a la producción de ^{99m}Tc que se utiliza en gran escala en medicina nuclear: El ^{99}Mo , con una vida media ($t_{1/2}$) de 66 h, por decaimiento radiactivo genera ^{99m}Tc , con $t_{1/2} = 6$ h, de acuerdo a la reacción nuclear



El ^{99m}Tc es hoy en día el radionúclido más usado en el diagnóstico moderno de la medicina nuclear, y muy probablemente permanecerá así en el futuro previsible⁽⁴³⁾. Esto se debe en primer lugar a las propiedades nucleares del ^{99m}Tc , el cual emite radiaciones gamma de baja energía (141 keV, en comparación con 740 keV del ^{99}Mo) y su vida media es corta. En segundo lugar a que ha sido posible producir dispositivos de generación de este radionúclido que son compactos, prácticos y transportables conocidos como generadores de ^{99m}Tc . En estos generadores el ^{99}Mo se encuentra fijo en un adsorbente sólido, y el ^{99m}Tc producido se separa de esta fase sólida con una solución apropiada. En el generador de ^{99m}Tc disponible actualmente de manera comercial, el material donde se adsorbe el ^{99}Mo es Al_2O_3 empacada en una columna de vidrio (0.5 cm de diámetro y 5 cm de altura, aproximadamente) y se usa una solución de NaCl al 0.9 % para eluir al ^{99m}Tc . En general, los adsorbentes sólidos que pueden

utilizarse en los generadores de ^{99m}Tc son intercambiadores inorgánicos, como la alúmina ya citada, y otros materiales como los que se muestran en la Tabla 1. En la Tabla 2 se muestran las características más importantes del generador de tecnecio con alúmina como soporte del ^{99}Mo . En este trabajo de tesis se hace la propuesta de usar, por primera vez, a la hidrotalcita como un material de soporte del ^{99}Mo para la obtención de un generador nuevo de ^{99m}Tc .

Tabla 1.

MATERIALES ESTUDIADOS COMO SOPORTE DE ^{99}Mo EN GENERADORES DE TECNECIO.

MATERIAL	ESTADO
Al_2O_3	USO COMERCIAL
$\text{Zr}(\text{MoO}_4)_2$	INVESTIGACION
MnO_2	INVESTIGACION
ZrO_2	INVESTIGACION
MEMBRANAS LIQUIDAS	INVESTIGACION

Tabla 2

CARACTERISTICAS DEL GENERADOR DE ^{99m}Tc CON Al_2O_3 COMO SOPORTE DEL ^{99}Mo .

Eliminación de partículas finas de la alúmina.

Tratamiento de la alúmina con HCl para obtener alúmina ácida: pH 3 – 4.

PH de la solución de ^{99}Mo : 3 – 4.

Capacidad de retención de la alúmina:

37 mg/g

Para propósitos prácticos solo es posible usar ^{99}Mo de alta actividad específica.

% de retención: 99 % (soluciones muy diluídas).

Volumen de elución: 6 mL.

Rendimiento de las eluciones: 80 %.

Concentración de ^{99}Mo en ^{99m}Tc eluído: 0.015 $\mu\text{Ci}/\text{mCi}$

2. PARTE EXPERIMENTAL.

2.1. Materiales y métodos.

2.1.1. Síntesis de la hidrotalcita.

En la literatura se encuentran reportados métodos de síntesis de la hidrotalcita, entre ellos la precipitación a pH constante⁽¹⁹⁾ y el método de sol gel^(44, 45), principalmente. En este trabajo se utilizó el método de precipitación a pH constante debido a que es método fácil de realizar.

La hidrotalcita se preparó por el método descrito previamente por Sato y col⁽⁴⁶⁾ (1988): 1000 mL de una solución 0.25 M de AlCl_3 y 0.75 M de $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se agregaron gota a gota a 1000 mL de una solución 0.5 M de Na_2CO_3 y 2.5 M de NaOH bajo agitación vigorosa durante aproximadamente 2 h. Ambas soluciones se calentaron a 60 °C previamente y se conservaron a esa temperatura durante la agitación. Al término de la adición de la solución de Mg^{2+} y Al^{3+} , la agitación se mantuvo durante 1 h más. Una vez producida, la hidrotalcita se separó por filtración y posteriormente se lavó con agua desionizada hasta que ya no se detectaron iones cloruro utilizando nitrato de plata en solución. La hidrotalcita se secó a temperatura ambiente por 5 días y después a 80 °C en aire por tres horas, se molió en un mortero de ágata y después se tamizó para obtener un tamaño de grano de 333 micras. El valor de x de la HT preparada con este método fue de 0.25.

2.1.2. Calcinación de la hidrotalcita.

El producto calcinado HTC se obtuvo por calentamiento de la HT a 500 °C en aire por 5 h. Este fue el producto utilizado como el sorbente de los iones MoO_4^{2-} . Para evitar la adsorción de CO_2 y H_2O del medio ambiente, la hidrotalcita calcinada se guardó en un desecador con silica gel deshidratada inmediatamente después de retirarla de la mufla y se mantuvo en el desecador durante 10 minutos para que alcanzara la temperatura ambiente. Enseguida, y utilizando el menor tiempo posible, se pesaron las muestras de HTC requeridas para el experimento a realizar y se pusieron en contacto, de manera inmediata, con la solución acuosa de molibdatos.

2.1.3. Obtención de radioisótopos.

El ^{99}Mo utilizado en los experimentos de sorción en la HTC proviene de dos fuentes:

- 1) como un producto de fisión del ^{235}U , libre de otros radioisótopos, comprado de MDS Nordion y proporcionado por el Departamento de Materiales Radiactivos del Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (ININ).

2) como un producto de fisión del ^{235}U , en mezcla con otros radionúclidos.

Para la obtención de este ^{99}Mo se irradiaron 4.5 mL de una solución 5×10^{-4} M de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ (enriquecido el uranio al 20 % en el isótopo de masa 235) en el reactor nuclear TRIGA MARK III del ININ, durante un tiempo de 5 h y con un flujo de neutrones térmicos de $1.3 \times 10^{12} \text{ cm}^{-2} \cdot \text{seg}^{-1}$. El ^{99}Mo obtenido por este método se encontraba en mezcla con los otros productos de fisión generados durante la irradiación del ^{235}U .

Por otro lado, el ^{101}Mo , producido por la reacción nuclear $^{100}\text{Mo}(n, \gamma)$, fue el seleccionado para realizar el análisis por activación neutrónica de Mo natural, tal como se describe más adelante. El ^{101}Mo tiene una vida media de 14.6 min.

2.1.4. Obtención de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

El nitrato de uranilo se obtuvo disolviendo U_3O_8 (enriquecido al 20 % en el isótopo de masa 235) en HNO_3 concentrado y en exceso. La solución obtenida se evaporó a sequedad y posteriormente el residuo se redisolvió con agua destilada para obtener una solución 5×10^{-4} M de uranio.

2.1.5. Medidas de la radiactividad.

La radiactividad de ^{99}Mo , así como también la del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, se determinó por espectrometría gamma. Se utilizó un detector de estado sólido de Ge hiperpuro acoplado a una computadora multicanal para medir la radiactividad en las muestras. Una vez calculada, la radiactividad de las muestras se expresó como una fracción porcentual de la radiactividad total del radioisótopo correspondiente. La desviación estándar (σ) en la medición de la radiación gamma fue de aproximadamente $\pm 0.8\%$.

2.1.6. Análisis por activación neutrónica.

El contenido de molibdeno en las soluciones de los experimentos estáticos se determinó utilizando el análisis por activación neutrónica. Alícuotas de 1 mL de la solución que contenía molibdeno fueron irradiadas por 5 s en el tubo neumático del reactor nuclear TRIGA MARK III con un flujo aproximado de neutrones térmicos de 10^{13} n cm^{-2} s^{-1} , aproximadamente. El fotopico de 0.192 MeV del ^{101}Mo producido por la reacción nuclear $^{100}\text{Mo}(n, \gamma)^{101}\text{Mo}$ se utilizó para determinar la radiactividad del ^{101}Mo con el detector de Ge hiperpuro de estado sólido. Siempre que se usó molibdeno natural, la concentración de molibdeno se determinó por este método.

2.1.7. Experimentos estáticos de sorción del ion MoO_4^{2-} .

La variación de la concentración de los aniones MoO_4^{2-} en función del tiempo de agitación de la HTC con la solución de molibdatos se determinó de la siguiente manera: los experimentos estáticos se realizaron en matraces redondos de 500 mL a 25 °C y las muestras de HTC se agregaron a las soluciones acuosas 1.12×10^{-3} M de Na_2MoO_4 no radiactivo, tomando en cuenta los cuidados descritos en la sección 2.1.2. La HTC se obtuvo calcinando HT con un tamaño de grano de 333 micras. No se eliminó el CO_2 disuelto en el sistema de reacción. Las suspensiones resultantes se agitaron continuamente durante 4 días. A tiempos regulares se tomaron alícuotas de 2 mL con una pipeta y se filtraron con filtros millipore de 0.45 micras. En estas fracciones la concentración de molibdeno se determinó utilizando el método de análisis por activación neutrónica. El pH de las soluciones de molibdato de sodio antes y durante el proceso de sorción se determinó con un medidor de pH Methrom Herisau modelo E520. Los experimentos estáticos utilizando ^{99}Mo como radiotrazador se realizaron de la siguiente manera: primeramente el pH de las soluciones de trabajo se ajustó a los valores mostrados en la Tabla 3 y posteriormente 10 mL de esta solución se agitaron con la cantidad deseada de HTC. Al término de la agitación, el sobrenadante se centrifugó y de él se tomó una alícuota de 5 mL. La radiactividad del ^{99}Mo en esta alícuota se midió en el espectrómetro gamma tal como se describió anteriormente. Para calcular el porcentaje de sorción (en este trabajo también se utilizará el término retención como sinónimo de sorción) de ^{99}Mo en la HTC, la radiactividad del ^{99}Mo en un volumen igual de la solución original.

2.1.8. Experimentos dinámicos de sorción del ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ y elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Para estudiar la retención en condiciones dinámicas del ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ en la HTC, se realizaron experimentos utilizando columnas de vidrio de las siguientes dimensiones: 0.8 cm de diámetro interno y 10.0 cm de altura. Estas columnas se empacaron con aproximadamente 1.7 g de HTC. Las soluciones acuosas de ^{99}Mo utilizadas en estos experimentos fueron básicamente de dos tipos: 1) Soluciones de Na_2MoO_4 de concentración variable, que contenían ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ como radiotrazadores. 2) Soluciones de ^{99}Mo en mezcla con otros productos de fisión. Estas últimas soluciones se utilizaron para estudiar la separación del ^{99}Mo de una mezcla de productos de fisión. Todas estas soluciones, conocidas como soluciones de carga, se pasaron a través de la columna a una velocidad de 1.25 mL/min y los efluentes se colectaron en la base de la columna. En todos los casos, el volumen total de las soluciones de carga fue de 100 mL.

Por otro lado, en todos los experimentos dinámicos de sorción se analizó una alícuota de 5.0 mL del efluente, por espectrometría gamma para medir la radiactividad de ^{99}Mo y de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en el volumen total del efluente. Posteriormente se calculó el porcentaje de estos radioisótopos retenidos en la hidrotalcita, comparando las

radiactividades del ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ medidas en el efluente con las radiactividades medidas en una alícuota de 5 mL de la solución de carga.

En los experimentos de elución de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, después de la sorción del ^{99}Mo en la HTC, la columna se lavó exhaustivamente con agua destilada para eliminar totalmente al ^{99}Mo que no estuviera retenido en la hidrotalcita (hasta que por espectrometría gamma ya no se encontró ^{99}Mo en los lavados). A partir de este momento, la columna permaneció inalterada durante 24 h para que se alcanzara el equilibrio radiactivo entre el par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Al término de las 24 h se procedió a realizar la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

Después de que el par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ alcanzara el equilibrio radiactivo, el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se eluyó desde la columna usando soluciones de NaCl de varias concentraciones (0.15, 0.5 y 1.0 %), con el propósito de encontrar la más adecuada para realizar dicha elución. Estas soluciones se pasaron a través de la columna a una velocidad de 1.25 mL/min. Nuevamente, por espectrometría gamma se midió la radiactividad del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y del ^{99}Mo en las fracciones de 5 mL colectadas en la base de la columna; y estas radiactividades se compararon con las medidas para los mismos radioisótopos en una alícuota de 5 mL de la solución original de carga. Ahora bien, una vez realizada la primera elución, por segunda ocasión se dejó decaer al ^{99}Mo residual en la columna durante 24 h y entonces, el proceso de elución se repitió de la misma manera. Finalmente, el proceso de elución se realizó por tercera ocasión después de dejar decaer al ^{99}Mo residual durante otras 24 h. Es necesario hacer notar que para un ciclo de tres eluciones

realizadas en la misma columna se utilizó una solución de NaCl de la misma concentración, aún cuando de un ciclo a otro la concentración de la solución salina se cambió para estudiar el efecto de la concentración del NaCl en la elución del ^{99m}Tc .

2.1.9. Efecto del pH inicial.

La sorción del ion molibdato en equilibrio se midió como una función del pH inicial (pH_0) de una solución que contenía ^{99}Mo de alta actividad específica. Se controlaron los valores del pH_0 por adición de soluciones de NaOH o HCl.

2.1.10. Determinación de especies químicas de ^{99}Mo por electroforesis.

Las especies de ^{99m}Tc y ^{99}Mo se identificaron usando electroforesis de alta tensión. Las muestras se ajustaron a un valor de pH cercano a 5 y se usó una solución 0.2 M de NaCl como electrolito, también ajustada a un pH de 5 con una solución de HCl. Este fue el pH que dió los mejores resultados. Se colocaron 10 μL de la solución acuosa de ^{99}Mo en un papel filtro de 1.5 cm de ancho y 50 cm de longitud, el cual fue previamente humedecido con la solución electrolítica. Después de aplicar una tensión de 1000 V por 2 horas, el papel se secó y se cortó en fracciones de 1 cm e inmediatamente después se midieron las radiactividades del ^{99}Mo y ^{99m}Tc en cada fracción, como se describió anteriormente.

2.1.11. Caracterización de la hidrotalcita y compuestos del tipo de la hidrotalcita.

2.1.11.1. Espectroscopía IR.

Los espectros de absorción IR de las muestras de HT se obtuvieron con un espectrómetro IR, modelo 550, a la temperatura de 20 °C. Se utilizó KBr para formar las pastillas transparentes que el equipo requiere y para diluir las muestras a analizar. La sensibilidad del equipo utilizada para la obtención de los espectros IR fue del 50 %.

2.1.11.2. Análisis térmico.

El análisis termogravimétrico se realizó con un equipo TGA 51 TA Instruments Thermogravimetric Analyzer, el cual se operó en una atmósfera de nitrógeno y a una velocidad de calentamiento de 10 K min⁻¹ desde 298 a 1173 K. Se registraron dos curvas: la de análisis termogravimétrico (TGA) y la derivada termogravimétrica (dTG). La primera muestra la pérdida de masa y la segunda representa los productos de descomposición progresiva como una función de la temperatura de la muestra, así como también la rapidez con que se pierde la masa. La exactitud de las medidas de peso que el equipo efectúa es de ± 1.0 %.

2.1.11.2. Difracción de rayos X.

Los difractogramas de polvos se obtuvieron con un difractómetro Siemens D5000 acoplado a un tubo anódico de cobre de rayos X. La radiación $K\alpha$ se seleccionó con un monocromador de rayo difractado. Los compuestos se identificaron por comparación convencional con tarjetas JCPDS (Joint Committee Powder Diffraction Standards). La distancia interplanar d de la hidrotalcita se determinó de la reflexión en el plano (003) de la HT y su posición fue corregida con un estándar de cuarzo. La desviación estándar (σ) en la medición de la radiación X difractada fue de aproximadamente $\pm 0.90\%$.

2.1.11.3. Determinación de áreas específicas.

Las áreas específicas se determinaron por la técnica de multipuntos estándar (método BET) en un equipo Micromeritics Gemini 2360. Las muestras se deshidrataron a 473 K por 2 h y se usó gas nitrógeno como gas de análisis. El equipo se verifica periódicamente utilizando kaolinita como material de referencia cuya área específica proporcionada por el proveedor es de $16.6 \pm 0.8 \text{ m}^2/\text{g}$. El área específica para la kaolinita determinada por el equipo es de 16.5 ± 0.25 .

3. RESULTADOS Y DISCUSION.

3.1. Sorción de iones MoO_4^{2-} en la hidrotalcita calcinada.

3.1.1. Experimentos estáticos.

La Fig. 2 muestra la sorción del ion MoO_4^{2-} en la HTC y su dependencia con el tiempo de contacto entre el sólido y la solución. Esto se estudió por medio de experimentos estáticos, con una concentración inicial ($[\text{MoO}_4^{2-}]_0$) 1.12×10^{-3} M de Na_2MoO_4 . Durante el proceso de sorción también se midió el cambio de pH. Las muestras de HTC se obtuvieron calcinando HT con un tamaño de grano de 333 micras. Una vez calcinadas, las muestras de HTC obtenidas se agitaron con la solución acuosa de iones MoO_4^{2-} y entonces se regeneró la estructura laminar de la hidrotalcita con iones molibdato y carbonato, probablemente provenientes estos últimos del CO_2 disuelto en la solución o de carbonato residual en la HTC^(47, 48), como iones de neutralización de carga. Se formó así la hidrotalcita intercambiada parcialmente con iones molibdato (nombrada en este texto como HT- MoO_4). Como puede verse en la figura, la concentración del ion molibdato en la solución de molibdato de sodio disminuyó continuamente para tiempos de contacto crecientes entre la fase sólida de HTC y la solución de molibdatos hasta que el equilibrio en la distribución del molibdeno se alcanzó en 75 h. La disminución de la concentración de iones molibdato en la solución es debida a su intercalación en la HTC, mientras que la elevación de su concentración puede corresponder a una desorción del ion molibdato, probablemente

desde los granos de la hidrotalcita⁽¹⁷⁾. El valor encontrado para la sorción en el equilibrio del ion MoO_4^{2-} fue de 3.25 ± 0.4 meq/g.

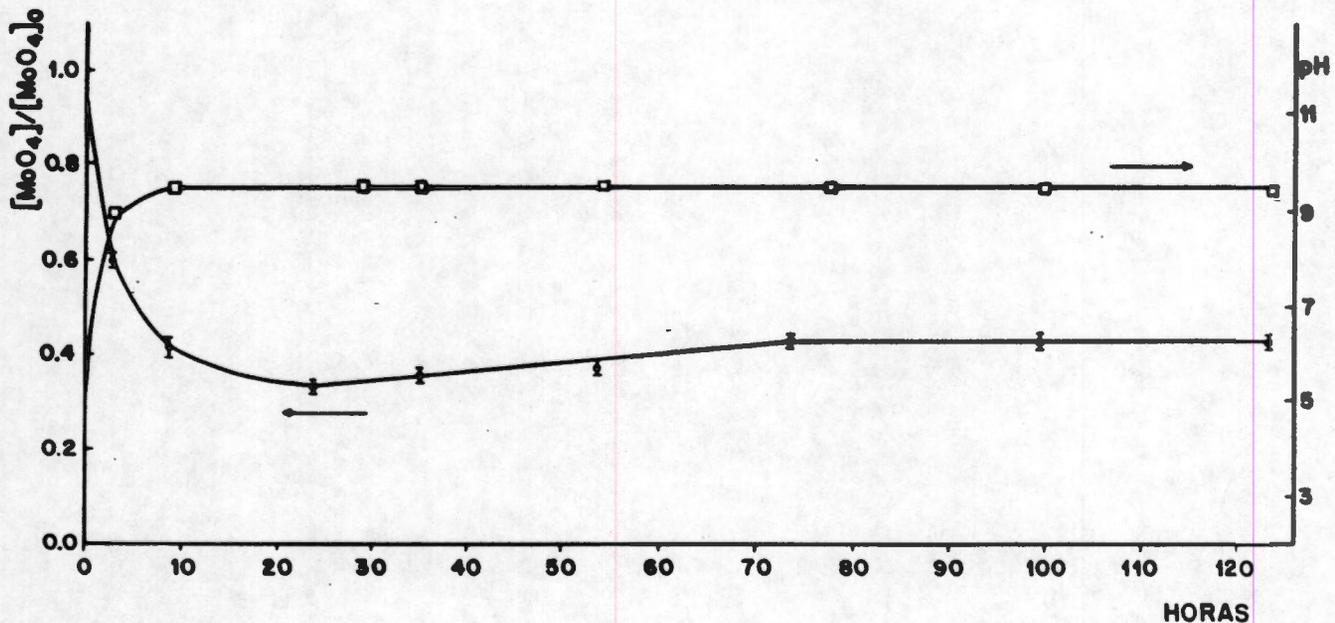
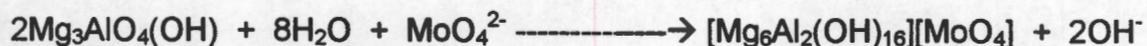


Fig. 2. Variación de la concentración de los iones MoO_4^{2-} en solución durante su sorción en HTC, como una función del tiempo de agitación del sistema HTC/solución acuosa de Na_2MoO_4 . (\square) Cambio de pH de la solución de Na_2MoO_4 durante la agitación.

Por otro lado, el pH inicial de la solución 1.12×10^{-3} M de iones molibdato fue 5.2 y a lo largo del proceso de sorción se observó que el valor de pH de las soluciones de molibdato de sodio cambió rápidamente y finalmente, el pH en el equilibrio (pH_{Eq}) fue igual a 9.5 después de 9 h. El aumento del pH puede explicarse por la reacción:



donde iones hidroxilo son liberados.

3.1.2. Efecto del pH inicial.

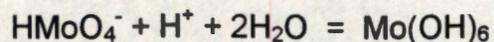
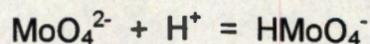
El valor inicial de pH de la solución 1.12×10^{-3} M de iones molibdato afectó la sorción de iones molibdato en las muestras de HTC. Al agitar estas muestras con la solución de molibdato de sodio, los valores iniciales de pH se incrementaron en todos los casos hasta alcanzar el pH de equilibrio, como se muestra en la Tabla 3. La cantidad de iones molibdato retenidos por la HTC alcanzó un máximo a un pH de 5 y después disminuyó lentamente conforme el pH se iba incrementando. A pH 13 la sorción de iones molibdato en la hidrotalcita fue la más baja, debido a la competencia entre estos iones y los iones OH^- . Puesto que a pH 13 los iones OH^- se encuentran en una concentración muy alta, su sorción en la HTC se ve favorecida por encima de la de los iones molibdato. A pH 5 esa competencia no existe y de este modo, la sorción de iones molibdato es la más alta.

Tabla 3. Porcentaje de sorción de iones MoO_4^{2-} en la HTC como una función del pH inicial (pH_0). Se incluye también el pH de equilibrio (pH_{eq}).

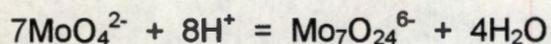
% de sorción de iones MoO_4^{2-}	pH_0	pH_{eq}
92.7	3	9.5
95.4	5	9.6
87.8	7	9.9
82.6	9	10.6
67.8	11	11.8
27.0	13	13.2

3.1.3. Determinación de especies químicas de ^{99}Mo por electroforesis.

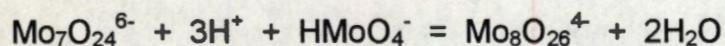
Como se describió en la sección anterior, la sorción máxima de iones molibdato se encontró a pH 5. A este valor de pH, los iones molibdato pueden encontrarse parcialmente polimerizados, con iones molibdato y paramolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$) coexistiendo en la solución. La formación del ion paramolibdato a valores ácidos de pH se explica de la siguiente forma⁽⁴⁹⁾: en soluciones fuertemente básicas el Mo(VI) se presenta solamente como MoO_4^{2-} . Al agregar un ácido se establecen los siguientes equilibrios de protonación:



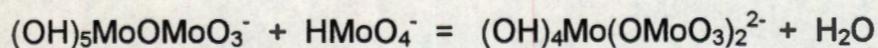
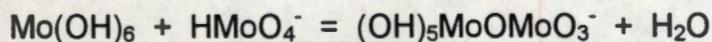
No se ha observado ninguna especie polinuclear que contenga menos de siete átomos de Mo en solución. En otras palabras, además de los dos equilibrios anteriores, el sistema puede tener las siguientes especies:



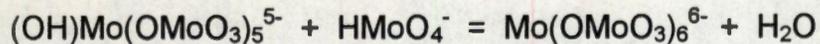
y a valores de pH más ácidos,



A continuación se explica la ausencia de especies polinucleares con menos de 7 átomos de Mo:



.
.
.
.



La especie $\text{Mo}(\text{OMoO}_3)_6^{6-}$ con seis grupos tetraédricos, cada uno unido a través de un átomo de oxígeno al átomo de Mo central, puede reorganizarse internamente para alcanzar la estructura final $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, la cual está formada de octaedros.



Finalmente, esto muestra que las especies que podrían observarse en la solución estudiada son el MoO_2^{4-} y el $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$.

Para investigar la presencia de iones paramolibdato en las soluciones de iones molibdato a valores de pH alrededor de 5, se recurrió a la electroforesis de alto voltaje. La Fig. 3 muestra el electroforegrama de las especies de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ presentes en una solución acuosa a un pH de 5.5. El electroforegrama se obtuvo con una tensión de 1000 V, aplicada por 2 h. Las únicas especies identificadas fueron el ion molibdato ($^{99}\text{MoO}_4^{2-}$) y pertecnetato ($^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$); es decir, no se detectó la presencia del ion $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ coexistiendo con el ion MoO_4^{2-} .

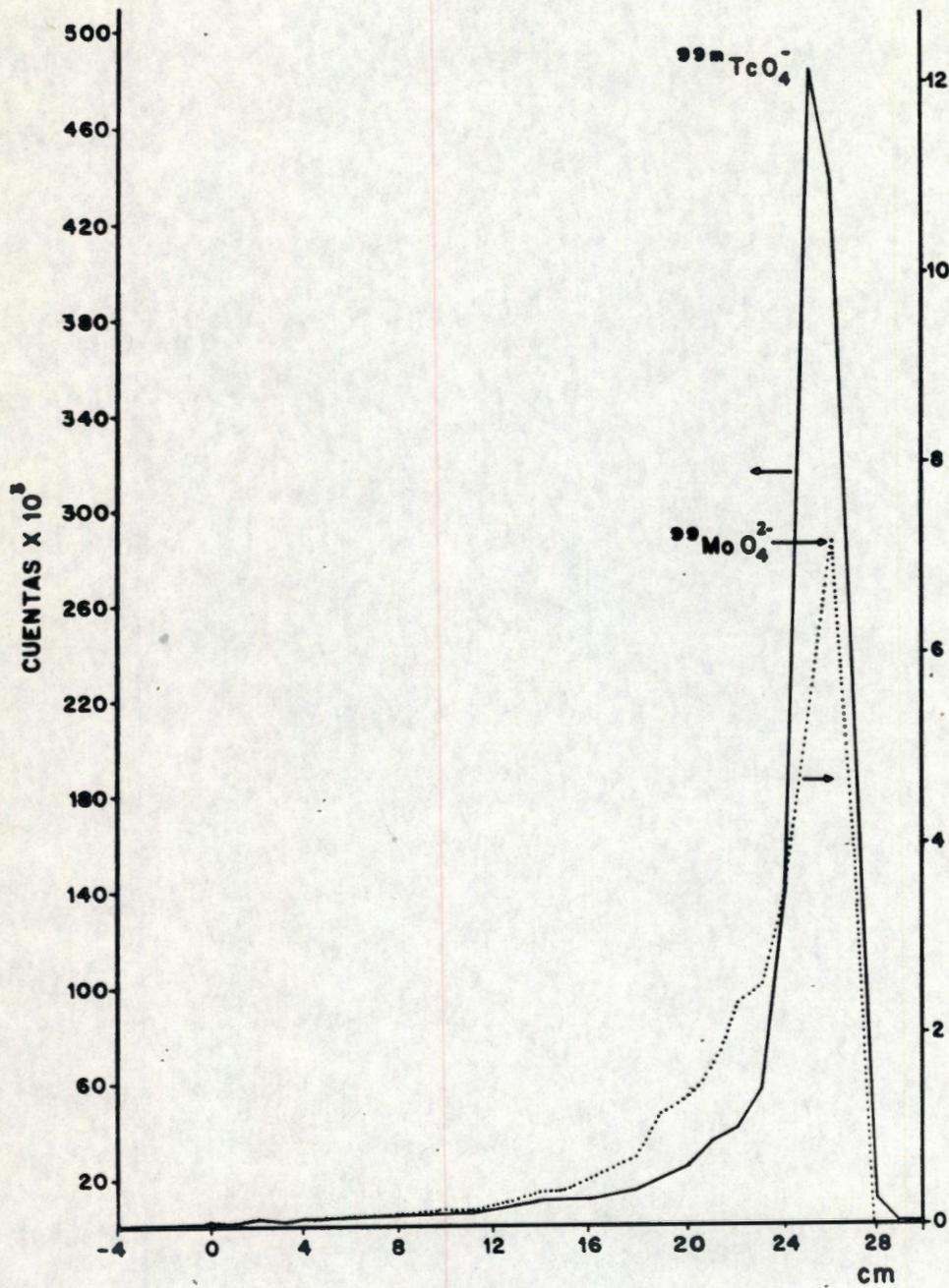


Fig. 3. Electroforegrama de una muestra de ^{99m}Tc-⁹⁹Mo a pH 5. Tensión aplicada: 1000 V, tiempo: 2h.

3.2. Obtención de un generador de ^{99m}Tc con hidrotalcita calcinada como sorbente del ^{99}Mo .

3.2.1. Experimentos en columna.

3.2.1.1. Efecto de la concentración del portador Na_2MoO_4 en la sorción dinámica del ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ en la HTC.

Los experimentos de sorción de los iones molibdato en la HTC contenida en la columna se realizaron para investigar el efecto de la concentración del portador Na_2MoO_4 en la sorción dinámica del ion MoO_4^{2-} en la HTC. El pH de la solución de molibdatos fue 5 y se usó ^{99}Mo (en la forma química de iones $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$) como radiotrazador. Se cargaron 100 mL de solución en cada caso. Se investigaron tres concentraciones del portador y en la Tabla 4 se muestran los resultados obtenidos. En esta Tabla se puede ver que a medida que se incrementa la concentración del portador en la solución de carga también se incrementa la cantidad de iones molibdato retenidos en la hidrotalcita. Este incremento debe tener un límite a partir del cual el valor de la retención es constante, tal como se encontró con la solución 1.12×10^{-2} M, cuyo valor correspondiente de retención se calculó en el punto de ruptura. Con las soluciones 1.12×10^{-3} M y 1.12×10^{-4} M, no se alcanzó el punto de ruptura; es decir, no se detectó ^{99}Mo en las 20 fracciones de 5 mL colectadas en la base de la columna por lo que la retención de molibdatos en la HTC en ambos casos fue del 100 %. En todos los experimentos se utilizó aproximadamente la misma cantidad de HTC (1.7 g) y el

mismo volumen de las distintas soluciones de carga (100 mL). Los resultados anteriores indican que la cantidad de HTC utilizada es suficiente para retener todos los aniones contenidos en el volumen usado de las soluciones 1.12×10^{-4} y 1.12×10^{-3} M de Na_2MoO_4 , en las condiciones experimentales empleadas.

Tabla 4. Sorción dinámica de los iones MoO_4^{2-} y TcO_4^- en la HTC empacada en la columna. Efecto de la concentración del portador (Na_2MoO_4) en la solución carga.

Molaridad de Na_2MoO_4	Retención del ion MoO_4^{2-} (mg/g)
1.12×10^{-2}	0.0800
1.12×10^{-3}	0.0164
↓ 1.12×10^{-4}	0.0020

3.3. Elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generado.

3.3.1. Efecto de la concentración del NaCl.

En relación a los experimentos de elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generado en la columna de HT cargada con iones MoO_4^{2-} ($\text{HT-}^{99}\text{MoO}_4$), la Tabla 5 muestra los resultados obtenidos. La carga se realizó utilizando la solución 1.12×10^{-3} M de Na_2MoO_4 . En esta

Tabla se puede ver, de manera general, que cuando se usaron las soluciones acuosas de NaCl al 0.15 y 0.5 %, el ^{99m}Tc se eluyó a través de la columna de manera preferencial por sobre el ^{99}Mo , ya que los porcentajes de elución de este último radioisótopo fueron muy bajos. Esa elución preferencial del ^{99m}Tc no se observó cuando se usó la solución de NaCl al 1.0 %, ya que junto con el ^{99m}Tc también se eluyó un porcentaje significativo de ^{99}Mo .

De una manera particular, la Tabla 5 muestra que cuando se usó la solución acuosa de NaCl al 0.15 % se obtuvo un rendimiento muy alto en las tres eluciones (≥ 90 %) y una excelente separación del ^{99m}Tc desde la columna donde se encontraba retenido el ^{99}Mo , ya que el porcentaje de este último radioisótopo eluído junto con el ^{99m}Tc es cero; significando esto último que la contaminación del ^{99m}Tc causada por el ^{99}Mo es nula. Estos resultados permiten inferir que esta concentración menor del ion cloruro (Cl^-) es suficiente para separar al ion $^{99m}\text{TcO}_4^-$ de la estructura de la hidrotalcita, pero no para separar al ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$; el cual, debido a la doble carga de su forma química debe estar unido más fuertemente a la estructura de la hidrotalcita. Por este motivo, al usar la solución de NaCl al 0.15 %, el ^{99}Mo no se eluyó junto con el ^{99m}Tc . Sin embargo, la elución del ^{99m}Tc con la solución salina al 0.15 % fue muy lenta, comparada con soluciones salinas más concentradas, ya que se requirieron 340 mL de la solución salina para eluir más del 90 % del ^{99m}Tc generado en la columna. Esto último significa una desventaja para el uso de la solución salina al 0.15 % para eluir al ^{99m}Tc .

TABLA 5. Elución de ^{99m}Tc . Efecto de la concentración del NaCl.

Solución acuosa de NaCl (%)	Número de Elución	% de ^{99m}Tc eluído	% de ^{99}Mo eluído	mL de solución Acuosa de NaCl
0.15	1	99.8	0	340
	2	90.0	0	75
	3	93.0	0	95
0.5	1	98.5	<0.01	110
	2	66.2	1.8*	35
	3	63.2	<0.01	35
1.0	1	76.7	0.2	90
	2	47.4	5.4	36
	3	40.0	5.0	30

* Solamente en este caso, después de la elución No. 1, la columna permaneció inundada con solución acuosa de NaCl al 0.5 % mientras se alcanzaba el equilibrio radiactivo del par ^{99}Mo - ^{99m}Tc .

En la Tabla 5 también se puede ver que cuando se usó la solución salina al 0.5 %, el ^{99m}Tc fue eluído con porcentajes del 98.5 % en la primera etapa y del 66.2 y 63.2 en las segunda y tercera eluciones, respectivamente. En estos experimentos los volúmenes correspondientes de la solución de NaCl al 0.5 % utilizados para eluir al ^{99m}Tc fueron de 110, 35 y 35 mL; lo cual significa una ventaja sobre la solución salina con una concentración al 0.15 %, cuyos volúmenes de elución son mayores, tal como se describió en el último párrafo. Como en el caso anterior, el ^{99}Mo estuvo fuertemente unido a la red cristalina de la hidrotalcita y no se eluyó; a menos que una cantidad considerable de solución salina al 0.5 % se pasara a través de la columna. El ion molibdato empezó a ser eluído después de que se pasaron 700 mL de la solución salina a través de la columna. Finalmente, después de 1400 mL de solución salina, la cantidad total eluída de ^{99}Mo fue del 8 %. Cuando se permitió que la columna empacada con la hidrotalcita que contenía al ion $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ retenido en su estructura se mantuviera inundada con la solución acuosa de NaCl durante un tiempo relativamente largo (24 h), un porcentaje mucho más alto de ^{99}Mo (30 %) fue liberado desde la columna en el siguiente proceso de elución. Por otro lado, cuando de la misma columna se eliminó en su mayor parte la solución de NaCl utilizando aire a presión (después de terminada la elución correspondiente), en la siguiente separación se eluyó un porcentaje total más pequeño de ^{99}Mo (6.27 %). Sin embargo, aquí es necesario decir que los porcentajes de ^{99}Mo determinados bajo los picos de elución del ^{99m}Tc fueron mucho más pequeños, tal como se puede ver en la Tabla 5.

Al realizar la elución del ^{99m}Tc con una solución acuosa de NaCl al 1.0 %, se encontró que el ^{99}Mo se eluyó junto con el ^{99m}Tc desde el inicio de cada una de las tres eluciones realizadas. Esto se debe a la alta concentración de iones cloruro presentes en la solución, que fueron capaces de desplazar parcialmente al ion divalente $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ de la estructura de la hidrotalcita. Como se puede ver en la Tabla 5, los porcentajes de elución del ^{99}Mo eluido junto con el ^{99m}Tc fueron relativamente altos, sobre todo en la segunda y tercera eluciones; lo cual significa una contaminación inaceptable del ^{99m}Tc causada por el ^{99}Mo . En la Tabla 5 se puede ver también que con la solución salina al 1.0 %, los volúmenes de elución son muy parecidos a los utilizados cuando la solución salina usada fue del 0.5 %,

Al analizar los resultados obtenidos de la elución del ^{99m}Tc con las soluciones acuosas de NaCl al 0.15, 0.5 y 1.0 % (Tabla 5), se puede afirmar que la HTC es un excelente material para separar ^{99m}Tc de ^{99}Mo ; y además, que la solución más adecuada para eluir al ^{99m}Tc desde la columna empacada con HT- $^{99}\text{MoO}_4$ es aquella que contiene NaCl al 0.5 %. Bajo estas condiciones, se alcanzó un buen rendimiento de ^{99m}Tc (98 %) en la primera elución, aún cuando en la segunda y tercera eluciones el rendimiento fue menor; adicionalmente, los volúmenes de elución fueron comparativamente bajos y el contenido de ^{99}Mo en las fracciones de ^{99m}Tc fue muy bajo (<0.01 %). En la Fig. 4 se muestran perfiles de elución típicos de ^{99m}Tc y ^{99}Mo desde columnas empacadas con HT- $^{99}\text{MoO}_4$ utilizando, en este caso, solución de NaCl al 1.0 %. Las curvas a, b y c corresponden a la primera, segunda y tercera eluciones.

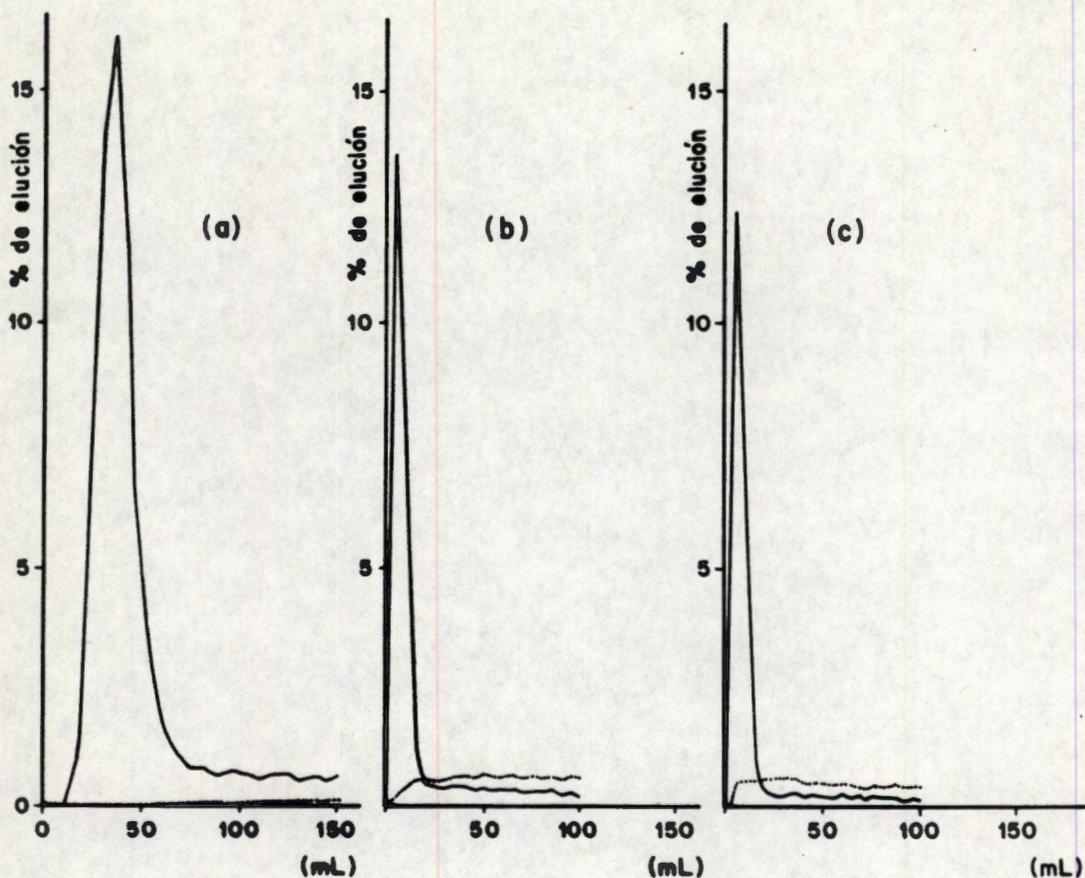


Fig. 4. Porcentajes de elución de ^{99m}Tc (—) y ^{99}Mo (.....) eluidos con NaCl al 1 % desde la columna de $^{99}\text{MoO}_4\text{-HT}$: (a) primera elución, (b) segunda elución, (c) tercera elución.

De los resultados de elución del ^{99m}Tc discutidos en los párrafos anteriores, se deduce que los iones molibdato divalentes se encuentran fuertemente unidos a la hidrotalcita, pero no así los iones pertecnetato ya que estos últimos fueron fácilmente separados y de manera preferencial por los iones cloruro. Estos resultados son similares a los encontrados por Miyata⁽⁵⁰⁾ cuando estudió el intercambio aniónico de iones monovalentes y divalentes en la hidrotalcita, encontrando que las constantes de

equilibrio de Gaines-Thomas para la hidrotalcita son más grandes para los aniones divalentes que para los aniones monovalentes; esto significa que los aniones divalentes tienen selectividades iónicas más altas y son más fácilmente adsorbidos que los aniones monovalentes.

El eluato de ^{99m}Tc fue analizado por electroforesis y se encontró que la forma química del ^{99m}Tc es la del ion pertechnetato: $^{99m}\text{TcO}_4^-$. En vista de que no se encontraron otras formas químicas del Tc, se puede decir que su pureza radioquímica⁽⁵¹⁾ es del 100 %. Por otro lado, como se mencionó en secciones anteriores, en los experimentos de elución realizados con solución acuosa de NaCl al 0.5 y 1.0% (sección 3.3.1) y en columnas de HTC cargadas con soluciones de Na_2MoO_4 1.12×10^{-3} y 1.12×10^{-2} M (sección 3.3.2), junto con el ^{99m}Tc se eluyó ^{99}Mo ; y la presencia de este último ocasiona una contaminación radionucleica del ^{99m}Tc . Adicionalmente, no se detectaron otros radionúclidos tales como ^{95}Zr o ^{103}Ru que normalmente se encuentran en cantidades de trazas en el ^{99}Mo obtenido por fisión del ^{235}U ⁽⁵²⁾. De este modo, la pureza radionucleica del ^{99m}Tc es mayor, por ejemplo, al 99.9 % en las eluciones realizadas con solución salina al 0.5 % en la columna cargada con solución de Na_2MoO_4 1.12×10^{-3} M. En cuanto a la pureza química del eluato, éste se analizó para detectar Al^{3+} y Mg^{2+} y los resultados obtenidos al respecto mostraron que sus concentraciones en la solución de ^{99m}Tc fueron $2.62 \mu\text{g/mL}$ y $1.40 \mu\text{g/mL}$, respectivamente. Para propósitos de comparación, el contenido máximo permitido de Al^{3+} en el eluato de ^{99m}Tc es de $10 \mu\text{g/mL}$ ⁽⁵³⁾.

3.3.2. Efecto de la concentración del portador Na_2MoO_4 en la elución del ion $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$.

Contaminación del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ causada por el ^{99}Mo .

Al investigar el efecto de la concentración del NaCl en la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se llegó a la conclusión de que la solución al 0.5 % de NaCl arrojaba los mejores resultados ya que los volúmenes de elución son relativamente bajos en comparación con los utilizados con la solución de NaCl del 0.15 % y la contaminación del tecnecio eluído, causada por el ^{99}Mo , es relativamente más baja comparada con la obtenida con la solución de NaCl al 1 %. Estos experimentos se realizaron cargando primeramente en la columna empacada con HTC a la solución de ^{99}Mo conteniendo al portador inerte de Na_2MoO_4 en una concentración de 1.12×10^{-3} M. Posteriormente, una vez que se hubo alcanzado el equilibrio radiactivo entre el ^{99}Mo y el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en un tiempo de 24 h, se procedió a realizar la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Ahora bien, es de suponer que la cantidad del ion MoO_4^{2-} inerte, marcado con ^{99}Mo retenido en la hidrotalcita, debe ser un factor determinante en el comportamiento de elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, ya que si existe una cantidad grande de iones MoO_4^{2-} y $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ retenidos en la hidrotalcita, aumentará la probabilidad de interacción de los iones cloruro de la solución con los iones molibdato, y en consecuencia, va a ser separada de la estructura de la hidrotalcita una mayor cantidad de iones molibdato tanto inertes como radiactivos; causando estos últimos una mayor contaminación radioquímica del $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Por estas razones, se consideró necesario investigar el efecto de la concentración del portador Na_2MoO_4 de la solución de carga, en la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$, en relación con factores tales como la contaminación del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ causada por el ^{99}Mo , el volumen de elución y los porcentajes de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído.

Se investigaron 3 molaridades del portador Na_2MoO_4 disuelto en la solución de carga del ^{99}Mo , utilizando en todos los experimentos solución de NaCl al 0.5 % para eluir al

Tabla 6. Efecto de la concentración del Na_2MoO_4 de la solución de carga en la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y ^{99}Mo .

Molaridad de Na_2MoO_4	Elución (No.)	$^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluído (%)	^{99}Mo eluído (%)	Sol. NaCl 0.5 % (mL)
1.12×10^{-2}	1	90.5	5.8	110
	2	85.0	4.4	35
	3	59.3	3.6	55
1.12×10^{-3}	1	98.5	<0.01	110
	2	66.2	1.8*	35
	3	63.2	<0.01	35
1.12×10^{-4}	1	84.9	0	120
	2	85.3	0	40
	3	86.9	0	50

- En este caso la columna permaneció inundada con la solución de NaCl al 0.5 % después de la elución número 1.

^{99m}Tc . (En la sección anterior se encontró a la solución acuosa de NaCl al 0.5 % como la más adecuada para eluir al ^{99m}Tc). Los resultados mostraron (ver Tabla 6) que la solución más diluida, 1.12×10^{-4} M, de molibdato de sodio proporciona los mejores resultados ya que la contaminación causada por ^{99}Mo es prácticamente nula en comparación con la obtenida cuando las concentraciones del portador fueron 1.12×10^{-3} y 1.12×10^{-2} M. Con respecto a los volúmenes de elución, aún cuando aparentemente no hay efecto de la concentración del ion molibdato en ellos, ya que son comparativamente iguales para las tres concentraciones estudiadas, es conveniente hacer notar que estos volúmenes de elución son comparativamente más bajos en la segunda y tercera eluciones. En realidad este hecho experimental se observó en todos los experimentos de elución, los que se puede explicar considerando que después de realizar la primera elución, los iones cloruro que quedan embebidos en la hidrotalcita se difunden a través de la estructura de esta última, desplazando total o parcialmente a los iones $^{99m}\text{TcO}_4^{2-}$ que se generan por decaimiento del ^{99}Mo . En consecuencia, estos nuevos iones $^{99m}\text{TcO}_4^-$ deben estar menos fuertemente unidos a la hidrotalcita y deben ser más fáciles de separar en la siguiente elución; y por lo tanto, el volumen de elución requerido será menor. Finalmente, con respecto a los porcentajes de ^{99m}Tc eluído, cuando la solución de carga es 1.12×10^{-4} M, estos porcentajes se mantienen relativamente altos (≥ 80 %) e iguales aproximadamente en las tres eluciones. De este modo, se puede decir que las mejores condiciones de elución del ^{99m}Tc se logran con la solución de carga 1.12×10^{-4} M de Na_2MoO_4 .

3.4. SEPARACION DE ^{99}Mo DE LOS PRODUCTOS DE FISION DEL ^{235}U

UTILIZANDO HTC COMO SORBENTE.

3.4.1. ^{99}Mo , como un producto de fisión del ^{235}U .

Los productos de fisión del ^{235}U en solución, entre ellos el ^{99}Mo , se obtuvieron irradiando una solución de nitrato de uranilo con neutrones térmicos en el reactor nuclear. A su vez, el nitrato de uranilo se obtuvo disolviendo U_3O_8 (con un enriquecimiento del uranio al 20 % en el isótopo de masa 235) en HNO_3 concentrado y caliente. La muestra se evaporó casi a sequedad y después se redisolvió en agua destilada para tener una solución 5×10^{-4} M de uranio. De esta solución se tomaron 5 mL para irradiarlos en el reactor nuclear para obtener los productos de fisión del ^{235}U . Después de la irradiación, la muestra se diluyó a 250 mL en el laboratorio de radioquímica y se encontró que en la solución final la concentración de iones NO_3^- fue 0.002 M, determinada por espectrofotometría. De esta solución se tomaron fracciones para preparar las soluciones de trabajo. A no ser que se indique otra cosa, estas soluciones se utilizaron de manera inmediata para realizar los experimentos estáticos de sorción, de tal modo que el ^{99}Mo retenido en la HTC fue el que se formó en la fisión del ^{235}U .

3.4.2. Sorción de ^{99}Mo , producto de fisión del ^{235}U , en HTC. Experimentos estáticos.

De los resultados obtenidos previamente⁽⁵⁴⁾, se sabe que el pH óptimo para retener iones $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ en la HTC es 5. De este modo, para realizar los experimentos de sorción del ^{99}Mo en HTC, con el propósito de separarlo de la mezcla de productos de fisión del ^{235}U , el pH de la solución de trabajo se ajustó a un valor de 5. La concentración de iones NO_3^- en esta solución fue 0.002 M, concentración determinada por espectrofotometría. Los experimentos estáticos se realizaron agitando por tiempos variables 10 mL de la solución de productos de fisión del ^{235}U y 0.050 g de HTC. Al término de la agitación, el sobrenadante se centrifugó y de él se tomó una alícuota de 5 mL. En esta alícuota se midió la actividad gamma de cada uno de los radioisótopos de interés, la cual se comparó con un patrón para calcular la concentración residual. Posteriormente, se calculó la sorción de cada uno de los radioisótopos en la HTC.

La figura 5 muestra la variación de la concentración de los aniones molibdato y pertecnetato en función del tiempo de agitación de la solución que contiene a estos aniones. En esta figura se puede ver que la concentración de ambos aniones en el líquido sobrenadante disminuye rápidamente con el tiempo de agitación y en un tiempo de aproximadamente 3 horas ambas concentraciones son prácticamente iguales a cero; manteniéndose este valor sin cambio alguno para el ^{99}Mo a lo largo de la agitación. Este hecho experimental indica que el ^{99}Mo es retenido totalmente por la HTC en un tiempo de aproximadamente 3 h. Sin embargo, para el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se

observa una situación diferente ya que después de alcanzarse el mínimo de su concentración en el líquido sobrenadante, dicha concentración empieza a elevarse muy lentamente hasta alcanzar un valor muy pequeño que permanece aproximadamente constante con el tiempo de agitación. El ^{99m}Tc original presente al inicio de la agitación y retenido casi en su totalidad por la HTC desaparece debido a su

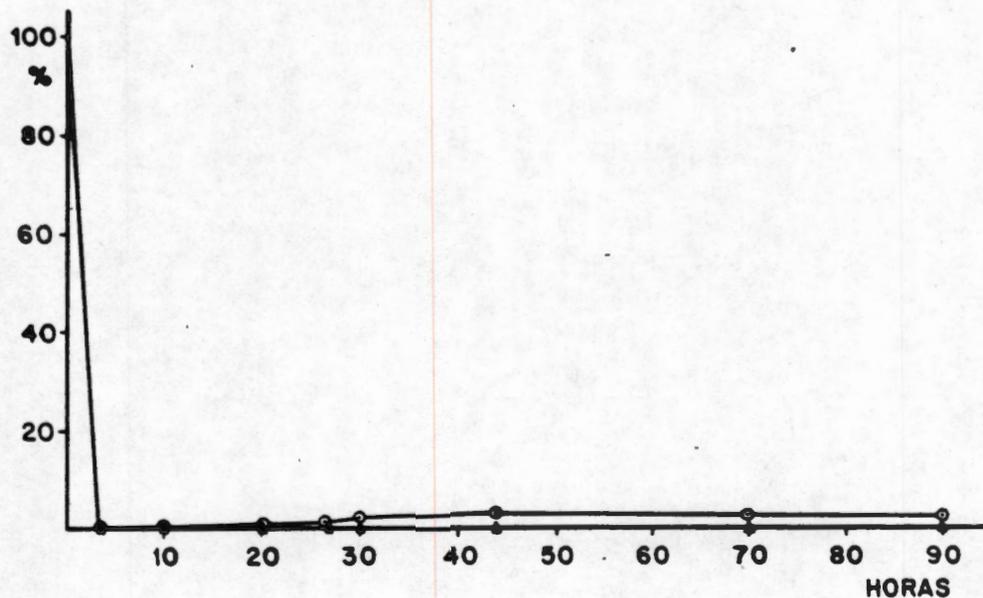


Fig. 5. Variación de la concentración de los iones $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ y $^{99m}\text{TcO}_4^-$ como una función del tiempo de agitación del sistema HTC/solución de productos de fisión del ^{235}U . Las cantidad de HTC utilizada fue 0.05 g y el volumen de la solución acuosa fue de 10 mL. (\blacktriangle) $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$, (\odot) ^{99m}Tc .

decaimiento radiactivo; mientras que el nuevo ^{99m}Tc generado por el decaimiento radiactivo del ^{99}Mo , al no ser retenido totalmente en la estructura de la hidrotalcita, empieza a aparecer en el líquido y su concentración empieza a elevarse muy lentamente hasta llegar a un valor constante: 3 %. En este caso el ^{99m}Tc alcanza un equilibrio en su distribución en un tiempo de aproximadamente 50 h.

3.4.3. Comportamiento de sorción de los productos de fisión del ^{235}U en la HTC.

3.4.3.1. Experimentos estáticos. Especies químicas en solución.

Se realizaron experimentos estáticos agitando 10 mL de la solución de productos de fisión (pH 5) y 0.05 g de HTC durante 72 h para asegurar la distribución en el equilibrio de los productos de fisión del ^{235}U . Los isótopos radiactivos detectados por espectrometría gamma en la mezcla de productos de fisión del ^{235}U y que igualmente fueron retenidos por la HTC junto con el ^{99}Mo y el ^{99m}Tc son: ^{103}Ru , ^{131}I , ^{132}Te , ^{95}Zr , ^{140}Ba , ^{140}La y ^{141}Ce . Sus porcentajes de retención se muestran en la Tabla 7.

Con relación al comportamiento de los productos de fisión se encontró que el ^{99}Mo se retuvo con el % más alto. Bajo las condiciones experimentales utilizadas y debido a sus propiedades químicas, es de esperarse que el ^{99}Mo y el ^{99m}Tc se

encuentren en la solución de productos de fisión del ^{235}U como los correspondientes aniones solubilizados: $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ y $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$. Para comprobar la forma química de estos productos de fisión en la solución acuosa con pH 5, se realizó, como en los casos anteriores, la electroforesis de alto voltaje con esta solución utilizando una tensión de 1000 voltios durante 2 horas. Los resultados mostraron que efectivamente el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se encuentra en la forma de $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$, pero el ^{99}Mo se encuentra tanto en la forma de $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ como en la forma de una molécula neutra. La presencia de esta especie neutra se podría explicar de dos maneras: 1°: Podría pensarse que el ^{99}Mo pudiera estar polimerizado formando iones paramolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$)⁽⁴⁹⁾ en la solución de productos de fisión con un pH de 5, y esta molécula muy pesada permanecería prácticamente en el punto de aplicación a pesar de su elevada carga eléctrica negativa. Sin embargo, esta polimerización ocurre a concentraciones de Mo mayores a 10^{-4} M ⁽⁵⁵⁾; y en el caso presente, el ^{99}Mo se encuentra a nivel de trazas ($<10^{-7}$); de este modo, se puede descartar la presencia de iones paramolibdato en la solución de productos de fisión. 2°: El paquete de cómputo MEDUSA⁽⁵⁶⁾ proporciona información sobre las especies químicas de un elemento en solución en función del pH. Se encontró que la especie neutra de Mo detectada por electroforesis puede ser el ácido molibídico. Todo parece indicar que esta es la respuesta correcta, que la especie neutra es el ácido molibídico no disociado. Durante la electroforesis se encontró que en el punto de aplicación de la muestra también se encuentra la presencia de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, lo cual se debe al decaimiento radiactivo de la especie neutra del ^{99}Mo que permanece en el punto de aplicación de la muestra.

Considerando que la solución de productos de fisión del ^{235}U contenía iones NO_3^- con una concentración igual 0.002 M, el ^{103}Ru puede estar presente como complejos de nitrato nitrosilo. Posiblemente la especie neutra sea $^{103}\text{RuNONO}_3(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_2$ ^(49, 57, 58) y los complejos aniónicos de nitrosilo sean $[^{103}\text{RuNONO}_3(\text{OH})_4]^{2-}$ y $[^{103}\text{RuNONO}_3(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})]^{1-}$ ⁽⁵⁷⁾.

El ^{131}I se detectó en el punto de aplicación de la muestra muy probablemente como un iodato insoluble formado con cationes tales como Ce^{4+} y Zr^{4+} ⁽⁴⁹⁾.

La técnica de electroforesis mostró que el ^{132}Te está solamente como una especie neutra y el programa MEDUSA indicó al ácido telúrico no ionizado como la especie más probable. Cotton y Wilkinson⁽⁴⁹⁾ hacen referencia a estudios de rayos X que han demostrado que en los cristales de ácido telúrico se encuentran moléculas octaédricas con una composición química dada por la fórmula $\text{Te}(\text{OH})_6$ ⁽⁴⁹⁾. No existen sino muy pocos indicios de la existencia de iones HTeO_4^- o TeO_4^{2-} cualesquiera sean las condiciones. Sin embargo se conocen dos series de sales de fórmulas $\text{MTeO}(\text{OH})_5$ y $\text{M}_2\text{TeO}_2(\text{OH})_4$). De este modo, a semejanza de otras moléculas neutras presentes en la solución, como el iodato insoluble el ^{132}Te probablemente se retuvo en la HTC a través de un proceso de adsorción física en los granos de la hidrotalcita.

Con respecto a los productos de fisión del ^{235}U que forman cationes en solución níttrica, se sabe que son más numerosos que los que forman aniones y no pueden ser retenidos por la HT debido a su carga eléctrica positiva. Sin embargo, y en contra de lo que se esperaba, algunos radionúclidos que se encuentran como cationes en la solución original de productos de fisión (pH = 5), tales como el ^{140}Ba , cuyo estado de oxidación más común es II; y su producto de decaimiento radiactivo β^- , ^{140}La (cuyo

Tabla 7. Porcentajes de sorción en HTC de los productos de fisión con vidas medias mayores a dos días y de los productos de decaimiento de los fragmentos de fisión. Experimentos estáticos.

Radiosótomo	Sorción	Vida media del radioisótopo
^{99}Mo	99.9	2.75 d
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	97.0	6.04 h
^{103}Ru	89.4	38.9 d
^{131}I	95.3	8.08 d
^{132}Te	87.8	3.21 d
^{95}Zr	68.2	65.0 d
^{140}Ba	76.4	12.8 d
^{140}La	76.8	1.68 d
^{141}Ce	71.8	32.5 d

estado de oxidación característico es III) fueron retenidos en la HTC; aun cuando en proporción más baja que los aniones. Probablemente estos radionúclidos se

precipitaron en la superficie de los granos de la hidrotalcita como las moléculas neutras BaCO_3 e La(OH)_3 , formadas al elevarse el pH de la solución hasta 9.5, unas horas después de ponerse en contacto la HTC con la solución de productos de fisión. El ^{141}Ce y ^{95}Zr fueron también retenidos por la HTC y la electroforesis mostró que ellos permanecieron en el punto de aplicación de la muestra probablemente como los yodatos insolubles, tal como se explicó anteriormente, o como especies neutras. El programa de cómputo MEDUSA indicó que estas especies neutras bien pueden ser CeO_2 y Zr(OH)_4 , respectivamente.

Finalmente se puede decir que, en las condiciones experimentales empleadas, el ^{99}Mo se separa prácticamente en un 100 % de la solución de productos de fisión del ^{235}U , aún cuando esta separación no es exclusiva ya que otros productos de fisión también son retenidos por la HTC, junto con el ^{99}Mo .

3.4.3.2. Efecto de la concentración del ion NO_3^- .

La solución de productos de fisión del ^{235}U utilizada en esta parte del trabajo contenía iones NO_3^- con una concentración 0.002 M. De esta forma, siendo el ion NO_3^- un anión que puede ser retenido en la HTC, es necesario conocer el efecto de su concentración en la sorción de otros productos de fisión en la HTC. Para realizar la experimentación correspondiente y al igual que en los casos anteriores, el pH final de la

solución de trabajo se ajustó a 5, siendo la masa de HTC utilizada igual a 0.05 g. Esta masa se agitó con 10 mL de la solución de productos de fisión durante 72 h, condiciones óptimas ya fijadas. La Tabla 8 muestra estos resultados. En ella se puede ver que, a pesar de que Chatelet y Col.⁽¹⁷⁾ (1996) observaron que los iones divalentes se retienen preferentemente en HTC en presencia de aniones monovalentes, en nuestro caso y de una manera general, se observó que la sorción de aniones radiactivos en la HTC disminuye conforme se incrementa la concentración del ion NO_3^- en la solución desde 0.25 a 3.0 M. Este hecho se debe a que el ion NO_3^- , gracias a su elevada concentración (por lo menos 10^5 veces mayor que la de los aniones radiactivos), se retiene preferentemente en la HTC por encima de los demás aniones, tanto divalentes como monovalentes, durante la competencia que se establece entre los diversos aniones por los sitios activos de la HTC. Adicionalmente, al igual que en los casos descritos en la sección anterior, en los experimentos que se acaban de describir se observó también la sorción en la HTC de otros radionúclidos que forman cationes tal como el ^{140}Ba y su producto de decaimiento ^{140}La . Sin embargo, en este caso puede verse que la alta concentración creciente de iones nitrato no afectó su sorción en vista de que estos cationes no compiten por los sitios activos de la hidrotalcita. La sorción de ^{132}Te en HTC no está afectada tampoco por la alta concentración de iones nitrato debido a que se encuentra presente en la solución como $\text{Te}(\text{OH})_6$, y siendo este compuesto una molécula neutra únicamente se adsorbe en los granos de la hidrotalcita sin competir por los sitios activos de la hidrotalcita.

Tabla 8. % de sorción de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en HTC como una función de la molaridad del ion NO_3^- .

Molaridad del ion NO_3^-	0.25	1.5	3.0
Radioisótopo	%	%	%
^{99}Mo	57.14	29.73	10.25
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	61.88	24.52	9.72
^{131}I	31.56	7.80	5.58
^{103}Ru	96.17	80.92	75.00
^{132}Te	99.88	94.30	99.99
^{141}Ce	95.13	95.96	99.99
^{140}La	91.99	90.34	89.60
^{140}Ba	10.33	10.54	8.23
^{95}Zr	88.98	91.50	99.99

3.4.3.3. Experimentos dinámicos.

Para estudiar la sorción dinámica de los productos de fisión del ^{235}U en HTC se realizaron experimentos en columna tal como se describió en la sección 2.1. Los productos de fisión del ^{235}U estaban disueltos en una solución 0.002 M de iones

NO_3^- . El pH de la misma fue ajustado a 5.0 con NaOH. En la Tabla 9 se muestran los resultados obtenidos.

Tabla 9. Porcentaje de sorción dinámica de los productos de fisión del ^{235}U en la HTC (Se incluye al producto de decaimiento del ^{99}Mo : $^{99\text{m}}\text{Tc}$).

Producto de Fisión	% de sorción	Energía (keV) del radionúclido
^{99}Mo	95.3	740
$^{99\text{m}}\text{Tc}$	93.5	141
^{131}I	67.1	364
^{103}Ru	61.3	497
^{132}Te	60.3	228
^{140}Ba	32.9	162
^{140}La	47.7	487
^{95}Zr	62.0	724
^{141}Ce	64.3	145

Como puede verse en la Tabla 9, a semejanza de los experimentos estáticos, en estos experimentos, el ^{99}Mo presenta los porcentajes de retención más altos, en las condiciones experimentales que se utilizaron. Estos resultados indican que la presencia de iones nitrato (con una concentración molar de 0.002) y de otros aniones (presentes a nivel de trazas), en la solución de productos de fisión del ^{235}U , no impiden la sorción del ^{99}Mo , a pesar de la competencia que debe existir entre los aniones por los sitios activos de la hidrotalcita.

En la Tabla 9 también puede verse que otros productos de fisión del ^{235}U , tales como ^{132}Te , ^{131}I y ^{103}Ru se retienen en la HTC en los experimentos dinámicos. Los porcentajes de sorción de estos tres productos de fisión son más bajos que los de ^{99}Mo ; sin embargo su retención en la HTC indica que la sorción dinámica del ^{99}Mo en la HTC no es exclusiva. En consecuencia, si se desea utilizar este método para recuperar al ^{99}Mo de fisión del ^{235}U y poder usarlo en los generadores de tecnecio, es necesario aplicar posteriormente métodos de purificación tal como el desarrollado por Sameh y Leifeld⁽⁵⁹⁾, para obtener al ^{99}Mo libre de otros contaminantes radiactivos.

3.4.3.4. Elución de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ desde una columna cargada con productos de fisión del ^{235}U

En la sección 3.2 del presente trabajo, se describieron los resultados obtenidos al investigar la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generado en una columna empacada con $\text{HT-}^{99}\text{MoO}_4$. Los resultados encontrados indicaron que la elevada capacidad que tiene la HTC para retener iones $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$ puede utilizarse para diseñar un generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ hecho con ^{99}Mo de baja actividad específica que se puede producir en México. En los experimentos de la sección 3.2 realizados para investigar dicha elución se utilizó ^{99}Mo de alta actividad específica (el cual se diluyó con Mo natural para convertirlo en ^{99}Mo de baja actividad específica), el cual es un material de importación. En la presente sección se estudió la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generado en una columna cargada con los productos de la fisión del ^{235}U (columna que se designará como HT-PF), obtenidos en

el reactor nuclear del ININ. Se siguieron los mismos pasos que en la sección 3.2. Al término de la carga, la columna se lavó con agua destilada. La Tabla 10 muestra los resultados obtenidos.

Se puede observar en estos resultados que los porcentajes de elución de ^{99m}Tc son relativamente altos en las tres eluciones realizadas y que el ^{99}Mo permaneció fuertemente unido a la estructura de la hidrotalcita. El volumen de solución acuosa de NaCl al 0.5 % utilizado en la primera elución fue de 105 mL y para las segunda y tercera eluciones los volúmenes de elución fueron de 50 mL en ambos casos.

Tabla 10. Resultados de elución del ^{99m}Tc desde una columna cargada con los productos de fisión del ^{235}U . La columna se lavó con agua destilada al término de la carga.

Elución (No.)	^{99}Mo (%)	^{99m}Tc (%)	^{131}I (%)	^{132}I (%)	^{140}Ba (%)	^{140}La (%)	Sol. Salina (mL)
1	0	94.7	45.8	0	8.2	1.9	105
2	0	84.5	12.5	17.6	14.3	4.0	50
3	0	87.3	17.0	26.4	2.6	0	50

Si bien es cierto que el ^{99}Mo no se eluyó junto con el ^{99m}Tc en ninguna de las tres eluciones realizadas, también es cierto que junto con el ^{99m}Tc se eluyeron otros

radioisótopos, cuyos porcentajes de separación se muestran igualmente en la Tabla 10. De todos ellos, el ^{131}I es el que se eluyó, junto con el $^{99\text{m}}\text{Tc}$, con los mayores porcentajes (45.8, 12.5 y 17.0 %) en las tres eluciones realizadas, seguido por el ^{132}I , no detectado en la primera separación pero con porcentajes de elución cercanos al 20 % en la primera y segunda eluciones. Otro producto de fisión eluido junto con el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ es el ^{140}Ba , con rendimientos cercanos al 10 % en la primera y segunda eluciones y con un rendimiento de 2.6 % en la tercera elución. En las fracciones colectadas a la salida de la columna también se detectó la presencia del ^{140}La , producto del decaimiento β^- del ^{140}Ba , cuyos porcentajes de separación fueron 2 y 4 % en la primera y segunda eluciones, respectivamente, y de 0 (cero) en la tercera separación. La Figura 6 muestra los perfiles de elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y ^{131}I para la primera, segunda y tercera eluciones.

La presencia de ^{131}I y ^{132}I en el eluato, sin ignorar a los demás radioisótopos contaminantes, indica que para poder utilizar como una herramienta de diagnóstico en medicina nuclear al $^{99\text{m}}\text{Tc}$ eluido, es necesario primeramente eliminar de este último a los radioisótopos contaminantes. Uno de los posibles métodos para realizar esta operación, tomando como base los resultados que se acaban de describir, puede ser el lavado exhaustivo de la columna con solución de NaCl al 0.5 %; inmediatamente después de realizar la carga de la solución de productos de fisión del ^{235}U hasta eliminar completamente al ^{131}I , ^{132}I , ^{140}Ba y ^{140}La , pero sin permitir la salida del ^{99}Mo .

Al realizar estas actividades en el laboratorio, se encontró que los productos de fisión contaminantes del ^{99m}Tc no pudieron ser eliminados totalmente de la columna cuando se lava a esta última con solución acuosa de NaCl al 0.5 %, ya que aún cuando las actividades detectadas de los contaminantes radiactivos fueron disminuyendo gradualmente en las fracciones colectadas a la salida de la columna, después de utilizar aproximadamente 200 mL de la solución salina, la actividad del ^{132}I detectada

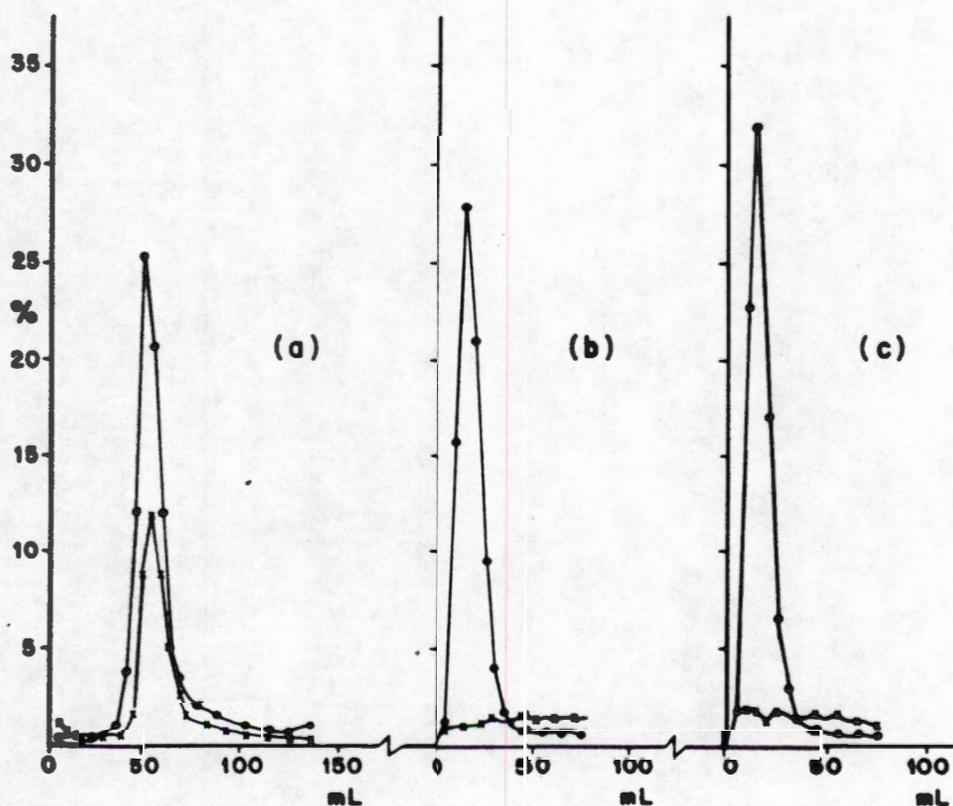


Fig. 6. Perfiles de elución de ^{99m}Tc (●) y ^{131}I (x) eluidos con NaCl al 1 % de la columna de HT-PF: (a) primera elución, (b) segunda elución, (c) tercera elución.

en las fracciones colectadas empezó a tener un valor constante y ya no disminuyó a pesar de que se pasaron por la columna 80 mL adicionales de solución salina. El ^{131}I y el ^{140}La continuaron apareciendo también en las fracciones aunque sus actividades fueron disminuyendo gradualmente. Al llegar a este punto se detuvo el lavado de la columna y entonces se dejó en reposo durante 24 h para que se alcanzara el equilibrio radiactivo entre el ^{99}Mo y el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ generado.

Una vez alcanzado el equilibrio radiactivo del par ^{99}Mo - $^{99\text{m}}\text{Tc}$ se procedió a realizar la elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ utilizando la solución de NaCl al 0.5 %. Los resultados se muestran en la Tabla 11.

Tabla 11. Resultados de elución del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ de una columna cargada con los productos de fisión del ^{235}U . La columna se lavó con 205 mL de solución de NaCl al 0.5 % al término de la carga.

Elución (No.)	^{99}Mo (%)	$^{99\text{m}}\text{Tc}$ (%)	^{131}I (%)	^{132}I (%)	^{140}Ba (%)	^{140}La (%)	Sol. Salina (mL)
1	0	59.5	8.0	24.3	2.6	0	75
2	0	75.6	7.8	34.4	1.5	0	60
3	0	82.4	9.5	31.9	0.7	0	60

Al comparar los resultados de la Tabla 11 con los de la Tabla 10, se encuentra que los resultados son cualitativamente iguales, pero diferentes en cuanto a los porcentajes de elución. El ^{99m}Tc presentó porcentajes de elución comparativamente menores en las tres eluciones realizadas después de lavar la columna con solución salina al término de la carga. Igualmente la Tabla 11 muestra que se encontraron porcentajes menores de elución de ^{131}I en todos los casos que los mostrados en la Tabla 10; no siendo así para el ^{132}I cuyos porcentajes de elución fueron comparativamente más altos. En cuanto al ^{140}Ba y al ^{140}La , el primero se detectó en porcentajes bajos y el segundo no se detectó en las fracciones colectadas a la salida de la columna, tal como se puede observar en la Tabla 11. En relación a la elución del ^{99}Mo , en ambas Tablas se puede ver que este producto de fisión no se eluyó en lo absoluto desde las columnas de hidrotalcita.

De este modo, y en base a los resultados mostrados en la Tabla 10 y 11 se puede afirmar que la elución del ^{99m}Tc , generado en la columna cargada con productos de fisión del ^{235}U puede ser realizada utilizando NaCl al 0.5 %. Sin embargo, el ^{99m}Tc obtenido se encuentra fuertemente contaminado ^{131}I , ^{132}I , ^{140}Ba y ^{140}La , lo cual impide su uso como herramienta de diagnóstico en la medicina nuclear. Desde luego, aquí es recomendable investigar métodos de purificación del ^{99m}Tc para eliminar los radioisótopos de yodo que lo contaminan.

3.5. CARACTERIZACION DE LA HT Y COMPUESTOS SEMEJANTES.

Para realizar la caracterización de la hidrotalcita con iones MoO_4^{2-} en su estructura, se utilizaron muestras en la cuales el Mo era no radiactivo.

3.5.1. Espectroscopía IR.

Los espectros IR de la HT- CO_3 y la HTC han sido ampliamente estudiados^(20, 60-62). La Fig. 7a muestra el espectro IR de la muestra HT- CO_3 : la banda ancha a 3421 cm^{-1} resulta de un traslape de vibraciones del enlace H-O de los iones OH^- estructurales, del agua físicamente adsorbida y de los iones OH^- unidos con iones carbonato en los ambientes de Mg y Al. El hombro a 3052 cm^{-1} se atribuye a un enlace del hidrógeno entre el agua y el anión en la intercapa. La banda de baja intensidad a 1627 cm^{-1} se asigna a vibraciones de deformación del enlace de hidrógeno en el agua⁽¹⁹⁾. En un ambiente simétrico, el anión carbonato se caracteriza por una simetría planar D_{3h} , con 3 bandas de absorción activas en el IR, como sucede en el caso de los aniones carbonatos libres. Estas bandas son: ν_3 : 1425 cm^{-1} , ν_2 : 880 cm^{-1} y ν_4 : 680 cm^{-1} , las cuales en la hidrotalcita cambian a frecuencias más bajas: ν_3 : 1365 cm^{-1} , ν_2 : 788 cm^{-1} y ν_4 : 668 cm^{-1} . El espectro IR de la HT- MoO_4 (Fig. 7b), con el ion MoO_4^{2-} caracterizado por una simetría tetraédrica (T_d), mostró la banda ancha a 3450 cm^{-1} como se observó en el espectro IR de la HT- CO_3 , pero el hombro a 3052 cm^{-1} ya no se observó, debido probablemente a la menor cantidad de moléculas de agua ligadas

los aniones en la intercapa de la HT-MoO₄. En la muestra de HT-MoO₄ aún se encuentran intercalados iones CO₃²⁻, tal como lo demuestra la presencia, en el espectro IR de la HT-MoO₄, de las bandas ν₃ y ν₄ asignadas al ion carbonato (observadas a 1369 y 668 cm⁻¹), aún cuando la banda ν₂ no se observó

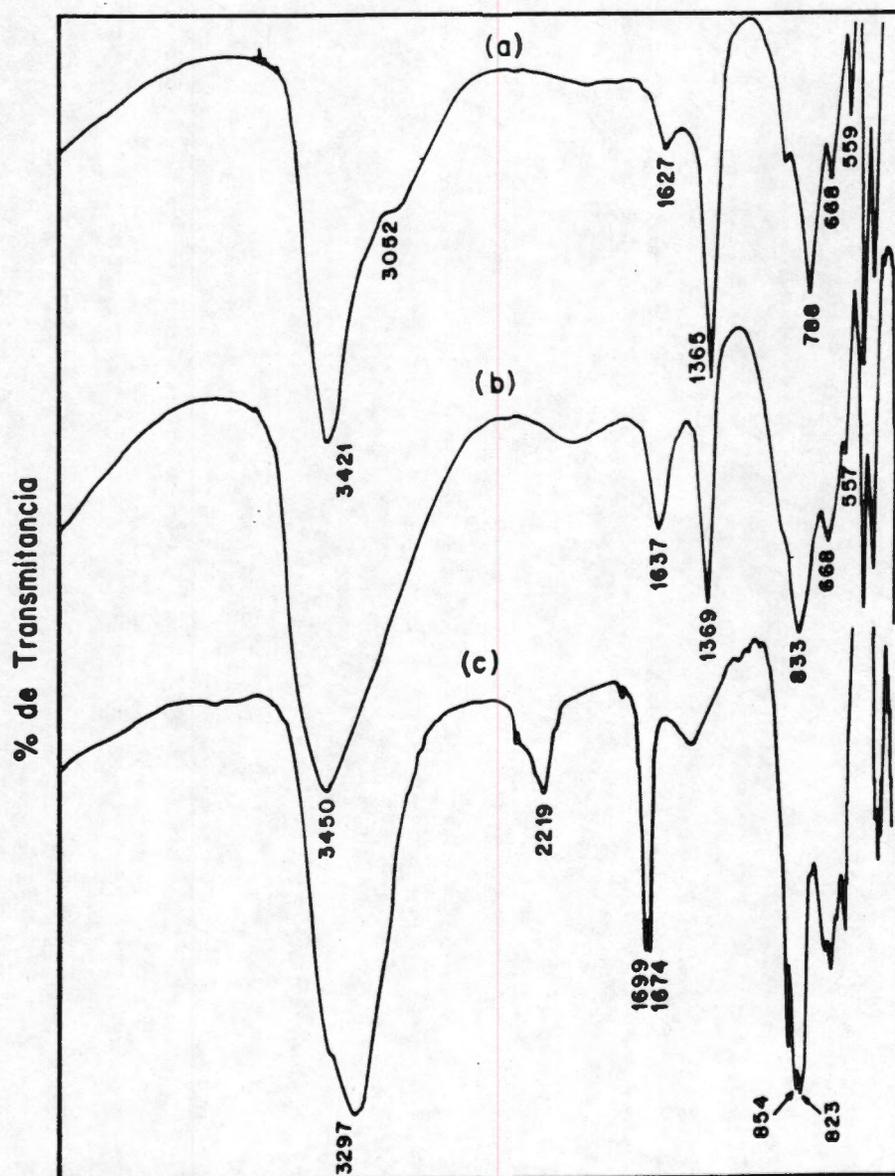


Fig. 7. Espectros IR de (a) HT original, (b) MoO₄-HT y (c) Na₂MoO₄.

claramente. En el espectro IR de la HT-MoO₄ apareció nueva banda a 833 cm⁻¹, la cual puede asignarse al ion molibdato. Para identificar esta banda en la figura 6 también se muestra el espectro IR del Na₂MoO₄ (Fig. 7c). El espectro IR de la HT-MoO₄ (espectro 7b) muestra que la intensidad de la banda de frecuencia ν_3 correspondiente a los iones carbonato de intercapa disminuyó, en comparación con la intensidad observada de la misma banda en el espectro de la HT-CO₃ (espectro 7a), indicando esto una presencia disminuida de los iones carbonato en los espacios interlaminares de la HT-MoO₄, donde ahora se encuentran localizados iones MoO₄²⁻.

3.5.2. Análisis Térmico.

Previamente al análisis térmico, la HT se intercambió en dos ocasiones con un exceso de iones CO₃²⁻. Esto se hizo así para eliminar los iones Cl⁻ que ocupaban los sitios aniónicos más fuertes de la HT. A esta muestra de HT que contenía únicamente iones CO₃²⁻ (HT-CO₃) en su estructura se le realizó el análisis térmico, tal como se describe más adelante. Por otro lado, una porción de la muestra de HT-CO₃ se calcinó a 500 °C durante 5 h. Posteriormente, teniendo en cuenta los cuidados descritos en la sección 2.1.2., 100 mg de la HTC así obtenida se pusieron en contacto con 250 mL de una solución 1.12x10⁻³ M de Na₂MoO₄. La suspensión obtenida se agitó durante 42 h para alcanzar el equilibrio en la distribución del ion MoO₄²⁻. Al término de la agitación, la muestra de HT intercalada con iones MoO₄²⁻ se separó por filtración y se dejó secar a la temperatura ambiente por 3 días. Posteriormente se calentó a 100 °C durante 24 h

para eliminar el exceso de humedad. A la muestra de HT-MoO₄ obtenida se le realizó el análisis térmico, como se verá más adelante.

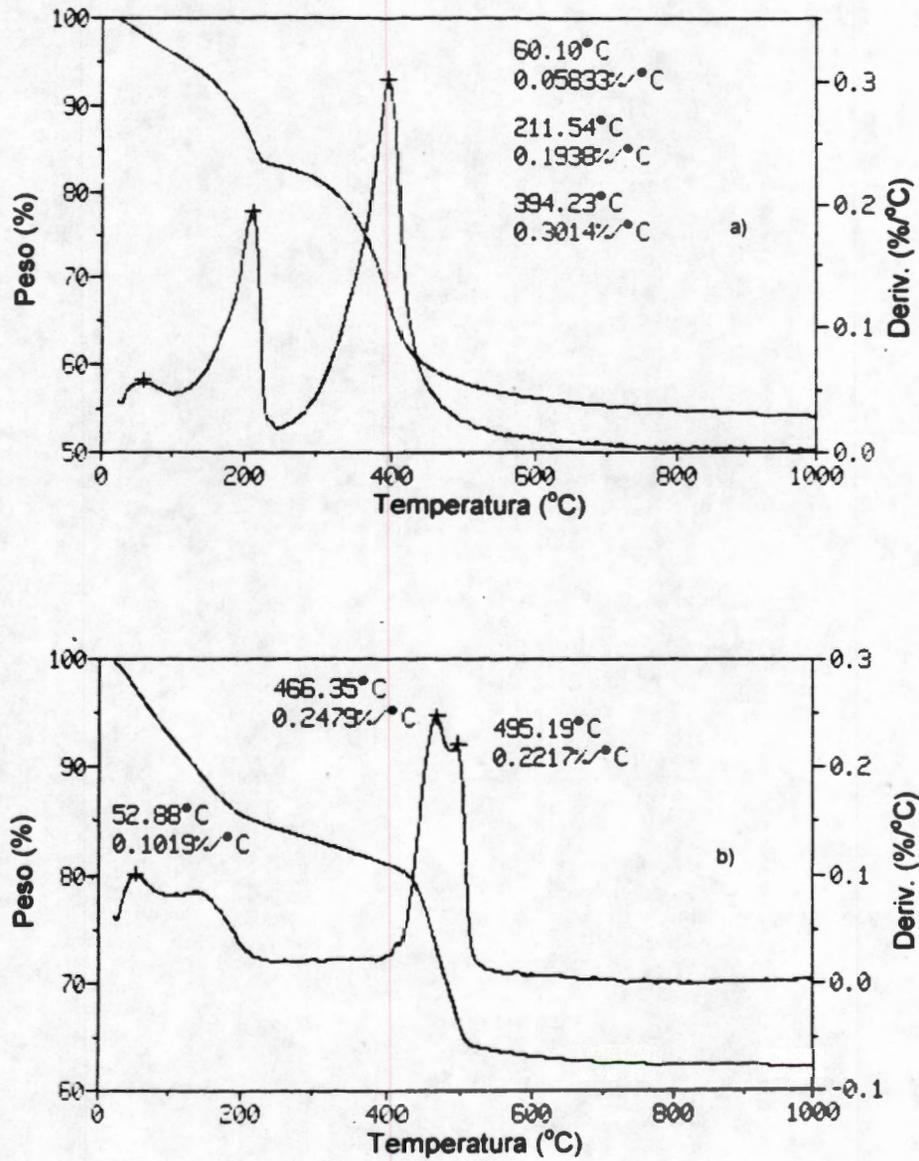


Fig. 8. Diagrama de TGA de a) HT original y b) HT-MoO₄.

La curva de análisis termogravimétrico (TGA) de la muestra HT-CO₃ (Fig. 8a) presentó cambios notorios de la pendiente en varios puntos de la curva, cambios que indican pérdidas de masa por la muestra en función de la temperatura. Estos cambios de pendiente coinciden con el inicio y término de los picos observados en la curva de transición (curva derivada), los cuales indican productos de la descomposición progresiva de la muestra. En la curva de transición se observa a 60 °C aproximadamente un primer pico (pequeño y con poca definición), atribuido a la pérdida de humedad. El segundo pico que se observa en el diagrama se atribuye a la eliminación del agua de cristalización del sólido e inicio de la deshidroxilación de la HT-CO₃, con un máximo a 211.5 °C. El tercer pico observado se atribuye a la deshidroxilación total y a la descarbonatación de la muestra, con eliminación de H₂O y CO₂, con un máximo observado a 394 °C. Estos cambios han sido bien establecidos por varios autores^(22, 28, 47, 63, 64).

La curva de TGA obtenida con la muestra de hidrotalcita intercalada con iones MoO₄²⁻ (HT-MoO₄) (Fig. 8b) mostró cambios notorios de la pendiente en varios puntos de la curva. Estos cambios de pendiente, como en el caso anterior, corresponden a los picos observados en la curva de transición. En esta curva se observa un primer pico a 53°C y que se atribuye, como en el caso anterior, a la pérdida de humedad. El segundo pico que se observa en este termograma, un pico pequeño y poco definido, se atribuye a una pérdida pequeña de agua de cristalización con un máximo a 155 °C. Finalmente se observa un tercer pico con dos máximos, el primero situado a 466 °C y el segundo

localizado a 495 °C. El máximo observado a 466 °C se puede atribuir a la eliminación de agua debido a una deshidroxilación de la muestra. Este pico se cambió de 380 (observado en el termograma de la HT-CO₃) a 469 °C probablemente debido a que la interacción entre los aniones molibdato y las capas de hidróxidos semejantes a las de la brucita es más fuerte que la interacción entre los iones CO₃²⁻ y las capas de hidróxidos en la HT original; de este modo la HT-MoO₄ es más estable a la temperatura. El segundo máximo puede deberse a una descomposición del ion MoO₄²⁻ a MoO₃, con eliminación de oxígeno o bien a la eliminación de CO₂ debida a la descomposición de iones CO₃²⁻ aún presentes en la muestra de HT-MoO₄.

3.5.3. Difracción de Rayos X (DRX).

Al analizar los patrones de difracción de rayos X de las hidrotalcitas surgen algunas dificultades debido al hecho de que estos materiales, con frecuencia, están muy pobremente cristalizados; y en consecuencia, las líneas de difracción son anchas y asimétricas. Además, las láminas de hidróxidos pueden estar apiladas en forma desordenada, bajando la simetría y dando lugar a diferencias considerables en las intensidades relativas. A pesar de estas fuentes de imprecisión, el análisis por rayos X es la técnica principal para la caracterización de compuestos semejantes a la hidrotalcita⁽¹⁹⁾.

Los patrones de difracción de rayos X de la hidrotalcita sintetizada en el laboratorio (HT) y de las muestras de HTC que se obtuvieron calentándolas a 500 °C

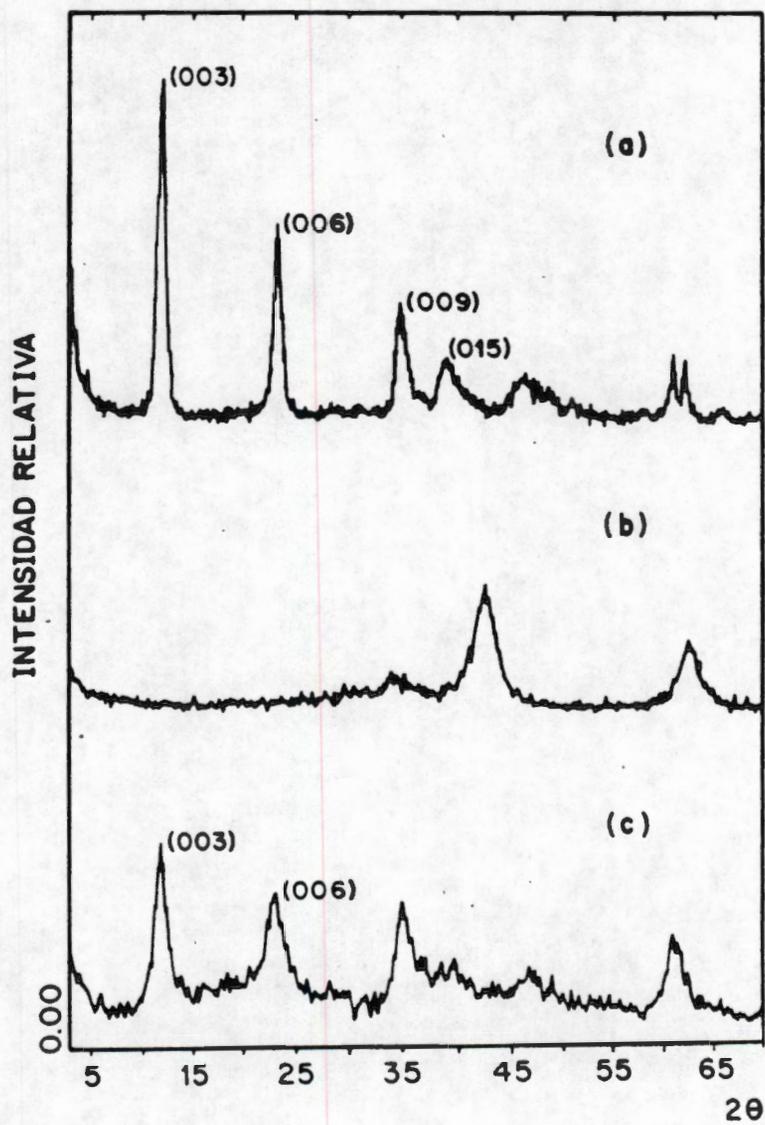


Fig. 9. Patrones de difracción de rayos X de a) HT original, b) HTC y c) HT-MoO₄.

durante 5 h, se muestran en las Figs. 9a y 9b. La muestra HT mostró un patrón típico de una hidrotalcita: la presencia de líneas agudas e intensas a valores bajos del ángulo 2θ y líneas menos intensas y bastante asimétricas a valores angulares más altos. La muestra HTC mostró los picos de difracción que son carcterísticos del óxido de magnesio, el cual debe contener átomos de aluminio disperso en el MgO. En este sentido, tampoco se puede descartar la presencia de Al_2O_3 también disperso en la matriz de óxido de magnesio y que por su baja concentración es difícilmente detectable por esta técnica.

Las muestras de HT-MoO₄ mostraron la estructura laminar característica de la hidrotalcita, como muestra el patrón de DRX correspondiente (Fig. 9c).

La distancia interplanar $d(003)$ de las capas semejantes a las de la brucita en las muestras de HT-CO₃ se obtuvo utilizando la información obtenida por difracción de rayos X, utilizando cuarzo como estándar interno. El valor encontrado para esta distancia interplanar fue de 7.71 Å. El valor que se encontró para la distancia interplanar $d(003)$ de la muestra HT-MoO₄ fue de 7.79 Å. Esto significa que la distancia $d(003)$ cambia ligeramente cuando el anion en la red de la hidrotalcita es el ion MoO₄²⁻ en lugar del ion CO₃²⁻; indicando este hecho, además, que los iones molibdato en la hidrotalcita no se encuentran polimerizados. En contraste, la sorción de iones paramolibdato (Mo₇O₂₄⁶⁻)⁽¹⁵⁾ por hidrotalcitas con CO₃²⁻ en el espacio interlaminar⁽¹⁵⁾ mostró un incremento en este espacio desde 7.69 a 9.6 Å. Por otro lado, Drezdzon⁽⁶⁵⁾

encontró un incremento hasta 12.2 Å cuando preparó hidrotalcitas intercaladas con isopolimolibdatos.

Con el valor de la distancia interplanar $d(003)$ (también designada como c') se puede calcular el parámetro c de la celda unitaria, ya que $c = 3c'$. De este modo, para la HT-CO₃, el valor de c es 23.13 Å y para la HT-MoO₄ el valor de c es 23.37 Å. El otro parámetro de red de la hidrotalcita, el parámetro a , no es afectado por la variación de la distancia interplanar $d(003)$ y puede calcularse de la distancia reticular $d(110)$ con la expresión $a = 2d_{(110)}$. El valor de a así calculado para la HT-CO₃ y HT-MoO₄ es 3.04 Å.

Un aspecto interesante en estos estudios de difracción de rayos x consiste en proponer modelos en los que se muestre el arreglo interlaminar de los aniones en la hidrotalcita y en los compuestos del tipo de la hidrotalcita, como es el caso de la HT-MoO₄ obtenida en el presente trabajo. En general, se ha encontrado que a mayor radio iónico de los iones intercalados en los compuestos del tipo de la hidrotalcita, mayor es la distancia interlaminar como ocurre cuando se intercalan halogenuros, nitratos y sulfatos. Sin embargo, en algunas ocasiones esta relación de proporcionalidad falla y no se observa una distancia interplanar más grande cuando el ion intercalado es más grande en tamaño. Tal es el caso del ion MoO₄²⁻ intercalado en la hidrotalcita regenerada por contacto de la HTC con solución acuosa de iones MoO₄²⁻, tal como se realizó en el presente trabajo. El ion MoO₄²⁻ tiene un radio iónico de 2.52 Å y una simetría tetraédrica T_d. En comparación con la HT intercalada con iones carbonato (HT-

CO₃), los cuales tienen una geometría plana D_{3h}, se esperaba que la distancia interlaminar *d* de la HT-MoO₄ fuera mayor que 7.71 Å, que es el valor encontrado para la HT-CO₃. Sin embargo esta distancia apenas fue ligeramente más grande: 7.79 Å.

Un caso parecido se encontró para los compuestos HT-ClO₄ y HT-SO₄. Los iones ClO₄⁻ y SO₄²⁻ tienen geometrías tetraédricas y radios iónicos muy cercanos: 2.36 y 2.30 Å, respectivamente. Sin embargo, la diferencia grande entre las respectivas distancias interplanares encontrada cuando se intercalan en la hidrotalcita no puede explicarse sobre la base del tamaño del anión. El valor de la distancia interplanar *d* para la HT-SO₄ es de 8.58 Å y para la HT-ClO₄ es 9.20 Å. De acuerdo con Brindley y Kikkawa⁽⁶⁶⁾ el ion ClO₄⁻ tiene una configuración con los tres oxígenos basales del tetraedro ocupando posiciones en grupos de sitios de oxígeno (como en el caso del anión carbonato) y el cuarto átomo de oxígeno (constituyendo el tope de la pirámide trigonal), apuntando hacia el plano opuesto de hidroxilos; de este modo, con el eje de tres posiciones paralelo a la distancia interplanar *d*. Por otro lado, el ion sulfato tendría una configuración con dos de los cuatro oxígenos en el tetraedro en dos de los sitios de intercapa, y los otros dos oxígenos apuntando cada uno a los planos adyacentes de hidroxilos. Esta segunda configuración es válida para un anión divalente. En efecto, en vista de que muy pocos aniones se encuentran involucrados, estos pueden arreglarse dentro de su mínima dimensión, haciendo de este modo que las capas estén más cercanas. Sin embargo, Bish⁽⁶⁷⁾ establece que esta configuración destruiría la simetría romboedra y es, por lo tanto muy improbable; y entonces se supone como válida para el ion sulfato también la primera configuración. De acuerdo con Miyata^(28, 29), la

diferencia en los valores del espacio interplanar d entre ClO_4^- y SO_4^{2-} se debe a que el anión divalente se une más fuertemente con la capa básica que el anión monovalente, ya que ambos iones tienen configuraciones similares (un complejo bidentado del tipo de puente débil).

En base a lo anteriormente expuesto, para el caso de la hidrotalcita intercalada con molibdatos, se propone una configuración tal que el eje de tres posiciones del ion MoO_4^{2-} tetraédrico sea paralelo a la distancia interplanar. De este modo, al ser el ion MoO_4^{2-} un anión divalente, éste se une fuertemente con la capa básica lo que hace que la distancia interlaminar d no se incremente de manera significativa a pesar del radio iónico relativamente grande de los iones MoO_4^{2-} : 2.52 Å. La fig. 10 muestra un diagrama del modelo propuesto para la HT- MoO_4 .

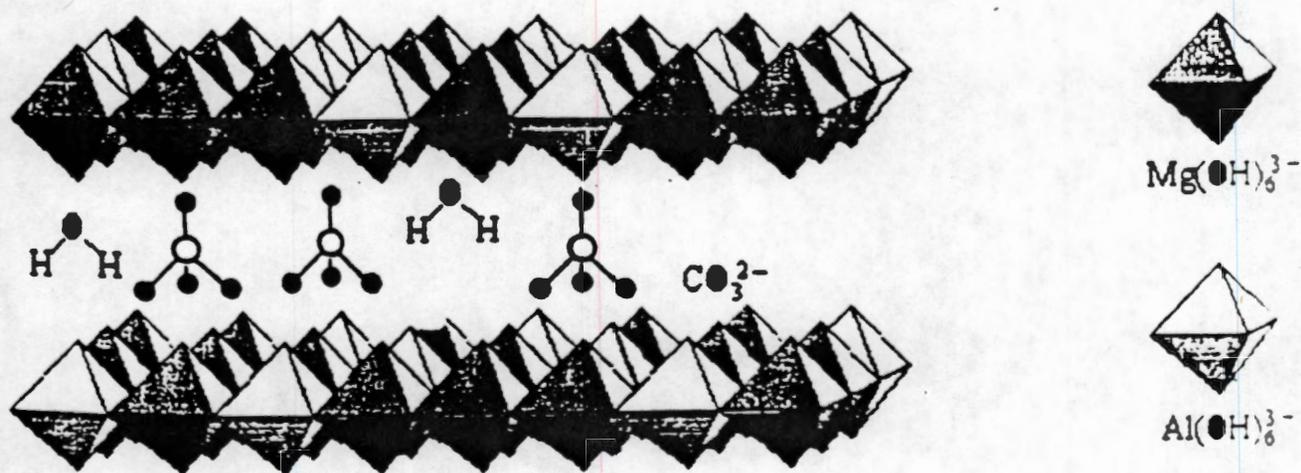


Fig. 10. Diagrama de la hidrotalcita intercalada con iones MoO_4^{2-} (HT- MoO_4).
(○) molibdeno, (●) oxígeno.

3.5.4. Análisis BET.

La Tabla 12 muestra las áreas específicas de la HT-CO₃ (para tamaños de grano que variaron desde 150 hasta 333 micras, medidos antes de la calcinación) y de la HTC. Tal como se esperaba, hubo un aumento del área específica en la hidrotalcita calcinada.

TABLA 12. Area específica de muestras de HT (para varios tamaños de grano) y de HTC.

Número de muestra	Tamaño de grano (micras)	Area específica de HT-CO ₃ (m ² /g)	Area específica de HTC (m ² /g)
1	150	178.92	345.44
2	188	182.06	357.28
3	250	181.14	359.55
4	333	185.68	360.45

4. CONCLUSIONES.

Se encontró en este trabajo, por primera vez, que los iones MoO_4^{2-} presentes en soluciones acuosas son retenidos por muestras de hidrotalcita calcinada; estos iones se localizan en los espacios interplanares de la hidrotalcita. La retención de los iones molibdato depende fuertemente del pH inicial de la solución correspondiente y de la presencia de otros aniones que puedan estar presentes en una concentración más elevada. La retención de iones MoO_4^{2-} en la HTC depende también del tiempo de agitación, después de 72 h esta retención alcanza un valor constante. En condiciones dinámicas, el ion MoO_4^{2-} también es retenido por la HTC con una alta eficiencia.

Por las propiedades encontradas, la HTC, empacada en una columna, puede usarse para diseñar un generador de ^{99m}Tc , previa retención de ^{99}Mo (libre de otros productos de fisión), ya que es posible separar al ^{99m}Tc (producto del decaimiento β^- del ^{99}Mo) de los iones $^{99}\text{MoO}_4^{2-}$, retenidos en la hidrotalcita, por medio de eluciones con solución de NaCl. De las varias soluciones de NaCl probadas para ese propósito en los experimentos de elución, la solución de NaCl al 0.5 % fue la más adecuada. La alta capacidad de la hidrotalcita calcinada para retener iones MoO_4^{2-} se considera una ventaja adicional de este generador, ya que es posible utilizar muestras de ^{99}Mo de baja actividad específica, por ejemplo utilizando el ^{99}Mo producido por la reacción $^{98}\text{Mo}(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$. Debido a esta última característica, el generador de HTC puede

considerarse superior al de alúmina ya que para obtener el ^{99}Mo de baja actividad específica, no se requieren instalaciones especiales y no se generan desechos radiactivos. De este modo, no sería necesario importar el material radiactivo ^{99}Mo , tal como se hace en la actualidad para la fabricación de los generadores que usan alúmina como soporte del ^{99}Mo .

Adicionalmente, la hidrotalcita calcinada empacada en una columna también puede utilizarse para separar al ^{99}Mo de la mayoría de los productos de fisión del ^{235}U , estando estos últimos en una solución nítrica de baja molaridad. Sin embargo, en este caso, el ^{99}Mo recuperado al final del proceso de separación se encuentra contaminado con los productos de fisión que en solución nítrica forman aniones y con algunos otros que precipitan como moléculas neutras en los granos de la hidrotalcita, por lo que es necesario purificarlo posteriormente a su separación para poderlo usar en los generadores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

También se ha determinado que la HTC puede utilizarse para descontaminar parcialmente aguas contaminadas con material radiactivo, ya que los radiosótopos que forman aniones pueden eliminarse a través de su sorción en la HTC.

Finalmente, las conclusiones anteriores permiten afirmar que los objetivos planteados inicialmente para el presente trabajo de investigación se lograron.

estableciéndose las bases para desarrollar un nuevo generador de ^{99m}Tc , pero también se comprobaron las hipótesis por que se propone un nuevo método de separación del ^{99}Mo , en particular, de una mezcla de productos de fisión del ^{235}U y en que en general sirve para separar aniones radiactivos de soluciones acuosas ligeramente ácidas

5. PROPUESTAS.

Como consecuencia de los resultados obtenidos de la investigación realizada en este trabajo, se presentan las siguientes propuestas:

1. Desarrollar un generador de ^{99m}Tc utilizando HTC como el material sorbente del ^{99}Mo . Para esto es necesario investigar el comportamiento de la HTC en campos intensos de radiación gamma utilizando actividades de ^{99}Mo del orden de cientos de mCi, ya que este es el orden de las actividades de este material radiactivo que se utilizan en los generadores de ^{99m}Tc con alúmina como sorbente del ^{99}Mo . Es necesario, desde luego, realizar el desarrollo tecnológico que conduzca a la producción rutinaria de un nuevo generador basado en la hidrotalcita calcinada.
2. Se puede desarrollar la metodología para realizar la separación del ^{99}Mo de una mezcla compleja de productos de fisión en solución nítrica, utilizando la HTC empacada en una columna y actividades totales de dichos productos del orden de cientos de Ci, tal como sucede en los laboratorios donde se produce ^{99}Mo de

manera rutinaria. Después de realizar esta separación, es necesario purificar al ^{99}Mo para obtenerlo libre de productos de fisión y así poderlo utilizar en los generadores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

REFERENCIAS.

- 1) Garza E. V. y Delgado S. B. Producción temporal de Generadores de ^{99m}Tc . Procedimiento P.Mp.PR-11. ININ. (1994).
- 2) Tanase M., Tatenuma K., Ishikawa K, Kurosawa F., Nishino M., y Hasegawa Y., Appl. Radiat. Isot. 48, 607, (1997).
- 3) El-Absy M. A., Radiochimica Acta 55, 23 (1991).
- 4) Boyd R. E., Radiochimica Acta 41,59 (1987).
- 5) Pinajian J. J., International Journal of Applied Radiation and Isotopes.17, 664 (1966).
- 6) Meloni S., Brandone A., International Journal of Applied Radiation and Isotopes 19, 164 (1968).
- 7) Sánchez-Ocampo A., Bulbulian S., Appl. Radiat. Isot. 11, 1073 (1991).
- 8) El-Kolaly, I. M., J. Radioanal. Nucl. Chem. 170, 607 (1993).
- 9) Chaudry Ashraf. M., Ahmad Nasir S., Iqbal Zafar M., Radiochimica Acta 73, 101 (1996).
- 10) Legoux Y., Blain G., Guillaumont R., Ouzounian G., Brillard L. y Hussonnois, M., Radiochim. Acta 58/59, 211 (1992).
- 11) Olgúin M. T., Solache M., Iturbe J. L., Bosch P. and Bulbulián S., Separation Science and Technology 31, 2021 (1996).
- 12) Mishra S. P. and Singh V. K., Radiochimica Acta 68, 251 (1995).

- 13) Serrano J., García O.C., J. Radioanal. Nucl. Chem. 230, 33 (1998).
- 14) Fetter G., E. Ramos, M. T. Oguín, P. Bosch, T. López, S. Bulbulian., J. Radioanal. Nucl. Chem. 221, 63 (1997).
- 15) Misra C. and Perrotta J., Clays and Clay Minerals 40, 145 (1992).
- 16) Kang M. J., Rhee S. W., and Moon H., Radiochimica Acta 75, 169 (1996).
- 17) Chatelet L., Bottero J. Y., Yvon J. y Bouchelagem A., Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 111, 167 (1996).
- 18) Kooli F., Depege C., Ennaqadi A., Roy A. De, Besse J. P., Clays and Clay Minerals 45, 92 (1997).
- 19) Cavani F., Trifiro F. y Vaccari A., Catalysis Today 11, 173 (1991).
- 20) Hermosín M. C., Pavlovic I., Ulibarri M. A. y Cornejo., J.Wat. Res. 30, 171 (1996).
- 21) Miyata S. and Kumura T., Chem. Lett., 843-848 (1973).
- 22) Reichle W. T., Kang S. Y. y Everhardt D. S., J. Catal 101, 352 (1986).
- 23) Allmann R., Acta Cryst., B24: 972 (1968).
- 24) Ingram L., Taylor H. F. W., Miner. Mag. 36, 465 (1967).
- 25) Reichle W. T., Chemtech, 58-63 (1986).

- 26) Taylor H. F. W., *Miner. Mag.* 39, 377 (1973).
- 27) Constantino V. R. L. y Pinnavaia T. J., *Inorg. Chem.* 34, 883 (1995).
- 28) Miyata S., *Clays Clay Miner.*, 23, 369 (1975).
- 29) Miyata S. and Okada A., *Clays and Clay Miner.* 125, 14 (1977).
- 30) Kopka H., Beneke K., and Lagaly G., *J. Colloid Interface Sci.* 123, 427 (1988).
- 31) Ulibarri M. A, Luque J. M. y Cornejo J., *Mater. Chem. Phys.* 25, 81 (1990).
- 32) Miyata S., *Clays Clay Miner.* 28, 50 (1980).
- 33) Parker L. M., Milestone N. B., Newman R. H., *Ind. Eng. Chem. Res.* 34, 1196 (1995).
- 34) Schumann D., Dressler R., Fischer S., Taut St., Binder R., Szeglowski Z., Kubica B., Guseva L. I., Tikhomirova G. S. Constantinescu O., Domanov V. P., Constantinescu G. M., Dinh Thi Lien, Oganessian Yu. Ts, Brudanin V. B. and Bruchertseifer H., *Radiochimica Acta* 69, 35 (1995).
- 35) Rais J., Tachimori S., *Separation Science and Technology.* 29, 1347 (1994).
- 36) Abbasi W. A. and Streat M., *Separation Science and Technology*, 29, 1217 (1994).
- 37) Reddy M. L. P., Sujatha S., Ramamohan T. R., Prasada Rao T., Iyer C. S. P. and Damodaran D., *Radiochimica Acta* 69, 201 (1995).
- 38) Mishra S. . and Singh V. K., *Appl. Radiat. Isot.* 46, 847 (1995).

- 39) Kimura T. and Akatsu J., *J. Radioanal. Nucl. Chem.* 149, 25 (1991).
- 40) Bernhard G., *J. Radioanal. and Nucl. Chem., Articles.* 172, 321 (1994).
- 41) Zhuang H. E., Zheng J. S., Xia D. Y. and Zhu Z. G., *Radiochimica Acta* 68, 245 (1995).
- 42) Malmbeck R. and Skarnemark G., *Radiochimica Acta* 68, 169 (1995).
- 43) Vera R. H., IAEA-TECDOC-515, Vienna (1989).
- 44) López T., Bosch P., Asomoza A., Gómez R., Ramos E., *Materials Letters* 31, 311 (1997).
- 45) López T., Bosch P., Ramos E., Gómez R., Novaro O., Acosta D., Figueras F., *Langmuir* 12, 189 (1996).
- 46) Sato T., Fujita H., Endo T., Shimada M., Tsunashima A., *React. Solids* 5, 219 (1988).
- 47) Rey F., Fomes F., Rojo J. M., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 88, 2233 (1992).
- 48) Hibino T., Chisawa J., Tsunashima A., *Síntesis and Applications of Hydrotalcite- type Anionic Clays. Report of the National Institute for Resources and Environment, No. 28, Japan* (1999).
- 49) Cotton F. A. and Wilkinson G., *Advanced Inorganic Chemistry, Fifth Edition*, John Wiley & Sons, New York (1988).
- 50) Miyata S., *Clays and Clay Minerals* 31, 305 (1983).

- 51) Artega de M. C. El Tecnecio en la Medicina Nuclear. Instituto Nacional de la Nutrición Salvador Zubirán. México, D. F. (1989)
- 52) Sameh A. A., Ache H. J., Production Techniques of Fission ⁹⁹Mo, IAEA-TECDOC-515, Vienna (1989).
- 53) The United States Pharmacopeia. Twenty-first Revision. US Pharmacopeial Convention, Inc. Rockville, MD. USA, 1017 (1984).
- 54) Serrano, G. J., Bertín, V., Bulbulian, G. S., Langmuir, 16, 3355 (2000).
- 55) Baes F. C., Mesmer E. R., The hydrolysis of cations, John Wiley & Sons, New York (1976).
- 56) Puigdomenech, I., Program MEDUSA: Make Equilibrium Diagrams using Sophisticated Algorithms. <http://www.inorg.kth.se/Research/ignasi/Index.html> (1998).
- 57) Blasius E., Glatz J.P., Newman W., Radiochimica Acta 29, 159 (1981).
- 58) Benedict M., Pigford H. T., Nuclear Chemical Engineering, McGraw-Hill Book Company, Inc., New York (1957).
- 59) Sameh A. A. and Leifeld W., Pat. Ger. DE 4,231,997 (1994).
- 60) Del Arco M., Martín I., Rives V., Trujilano R., Spectrochimica Acta, A: 1975 (1993).
- 61) Labajos F. M., Izivos V., Ulibarri M. A., J. Mater. Sci. 27, 1546 (1992).
- 62) Burneau A., Barres O., Gallas J. P. and Lavalley J. C., Langmuir, 6, 1364 (1990).

63) Sato T., Kato K., Endo T., Shimada M., *Reactivity of Solids* 28, 50 (1986).

64) Sato T., Wakabayashi T. y Shimada M., *Ind. Eng. Chem. Prod. Res. Dev.* 25, 89 (1986).

65) Drezdron M. A., *Inorganic Chemistry*, 27, 4628 (1988).

66) Brindley G. W., Kikkawa S., *Amer. Min.* 64, 836 (1979).

67) Bish D. L., *Bull. Miner.* 103, 170 (1980) .