

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

Desenvolvimento de método de recuperação de ¹³¹l no processo de produção de ⁹⁹Mo pela fissão de ²³⁵U

ALINE MORAES T. BIGNARDI

Dissertação apresentada como parte dos requisitos para obtenção do grau de Mestre em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear – Aplicações

> Orientador: Dr. João Alberto Osso Júnior

Versão corrigida Versão original disponível no IPEN SÃO PAULO 2013

Dedico esse trabalho aos meus pais, Silvio e Sueli, e a minha família, que sempre lutaram para que tudo na minha vida fosse da melhor maneira possível, sempre me incentivando a nunca parar de sonhar e ter forças para tornar meus sonhos realidade.

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me dado fé, saúde, determinação e o poder de sonhar e acreditar que tudo nessa vida pode ser alcançado quando acreditamos e confiamos em nós mesmos.

Agradeço meus pais Silvio e Sueli por estarem do meu lado nos momentos em que eu mais precisei, me dando forças para continuar seguindo e enfrentando todas as dificuldades que a vida coloca no nosso caminho, fazendo com que eu não desistisse nunca de seguir em frente com a cabeça erguida diante de todos os problemas.

Ao meu irmão Erick, minha cunhada Naiara, minha sobrinha Isabella e a toda minha família, em especial meus avós Ângela e José que comemoraram comigo todas as vitórias.

Ao meu noivo Caio Tomé, uma pessoa muito especial, que me apoiou desde o início dessa jornada, que sempre esteve do meu lado me proporcionando todo o carinho, amor e respeito.

Ao meu orientador Dr. João Alberto Osso Junior pela oportunidade e confiança que me proporcionou, me apoiando e auxiliando da melhor maneira possível em todas as etapas desse desafio.

Aos meus grandes amigos e companheiros que fizeram parte dessa minha jornada, me ajudando e me fazendo sorrir, tornando tudo mais simples, divertido e especial: Angélica, Danielle, Fabíola, Renata, Jânio e Larissa.

A todos os amigos bolsistas e estagiários do IPEN pelo carinho e auxílio durante todo esse período: Marcela, Graciela, Tânia, Carla e Thaís.

Ao grupo CCCH do IPEN pelo auxílio, em especial Dra. Fátima Carvalho, por toda a ajuda, empenho e apoio nesse projeto.

E a todos aqueles que direta ou indiretamente, me apoiaram e auxiliaram em mais uma conquista na minha vida.

Epígrafe

"Que estranha é a sina que cabe a nós, mortal!

Cada um de nós está aqui para uma temporada; com que propósito não se sabe [...] Os ideais que têm iluminado meu caminho, e repetidamente me têm renovado a coragem para enfrentar a vida com ânimo, são a Bondade, a Beleza e a Verdade".

ALBERT EINSTEIN

The world as I see it (1931).

Desenvolvimento de método de recuperação de ¹³¹I no processo de produção de ⁹⁹Mo pela fissão de ²³⁵U

Aline Moraes Teixeira Bignardi Resumo

O ¹³¹I é um radioisótopo de iodo amplamente utilizado em medicina nuclear, pode ser utilizado tanto para diagnóstico quanto para tratamento devido às suas características físicas de decaimento β⁻ e sua elevada emissão de raios-y. Sua produção no IPEN é realizada utilizando um reator nuclear a partir da reação indireta: ¹³⁰Te (n,y) 131m Te - 131 Te - 131 I, onde são irradiados alvos contendo Te. Pode também ser produzido via produto de fissão de ²³⁵U, onde, o ²³⁵U irradiado produz cerca de 300 elementos diferentes, entre eles o ¹³¹I. O ¹³¹I produzido nesse método apresenta altas atividade específica e concentração radioativa, o que facilita a produção de compostos marcados com o radionuclídeo. O objetivo deste trabalho é desenvolver um método de recuperação de ¹³¹I no processo de produção de ⁹⁹Mo pela rota de dissolução ácida de alvos de ²³⁵U, com a gualidade necessária para ser utilizado em Medicina Nuclear. O ¹³¹I encontra-se em 2 fases no processo, tanto na fase gasosa produzida na dissolução ácida dos alvos de U metálico e a menor parte em solução. Foram utilizados diversos materiais para captura e recuperação de ¹³¹I nas 2 fases do processo, a fase gasosa e a solução de dissolução dos alvos de U. Foram testadas colunas de alumina com Cu, alumina ácida com Cu, nanoesferas de Ag, cartuchos aniônicos, resina aniônica, colunas de carvão ativado, microesferas de Ag e microesferas de Cu. Soluções contendo ¹³¹I em NaOH 0,1 mol.L⁻¹ foram percoladas pelos materiais e os eluídos foram analisados em calibrador de dose. Foi também estudada a precipitação de Agl e dissolução desse precipitado em NH₄OH 0,1 mol L^{-1} e Na₂S₂O₃ 5%. Dentre os testes realizados, a princípio, os resultados de recuperação variaram de acordo com o material, o carvão ativado apresentou rendimento de recuperação entre 42% a 83%. Já o rendimento de recuperação da coluna de alumina com Cu variou de 20% a 85%. Os testes com nanoesferas de Ag apresentaram rendimento de recuperação de 26% utilizando NaOH 0,1 mol L⁻¹

e 72% utilizando Na₂S₂O₃ como eluentes. Testes com cartuchos aniônicos apresentaram os melhores resultados com uma porcentagem de recuperação de 81 a 90%. Testes utilizando ¹³¹I na sua forma gasosa apresentaram uma retenção de 66,45% e não foram realizados testes para recuperação do ¹³¹I retido. Nos testes utilizando precipitação de AgI a porcentagem de retenção de ¹³¹I foi de 100%. É possível concluir que os cartuchos aniônicos e a precipitação de AgI foram as melhores opções para a retenção de ¹³¹I, e as colunas de alumina com Cu tem um grande potencial para eluição do radionuclídeo ¹³¹I na forma química adequada.

Development of a recovery method of ¹³¹I in the ⁹⁹Mo process through the fission of ²³⁵U

Aline Moraes Teixeira Bignardi Abstract

¹³¹I is an iodine radioisotope widely used in nuclear medicine that can be used either for diagnostic or for treatment due to its physical decay by β and its high emission of y-rays. It is produced at IPEN using the indirect reaction: 130 Te(n, γ) 131m Te \rightarrow 131 Te \rightarrow 131 I where TeO₂ targets are irradiated in a Nuclear Reactor. There is also the possibility of producing ¹³¹I by the fission of ²³⁵U, where about 300 different elements are produced together with ¹³¹I. The ¹³¹I produced through this method presents high specific activity and radioactive concentration suitable for the labeling of molecules. The aim of this work was to develop a recovery method of ¹³¹I with the required quality to be used in Nuclear Medicine in the ⁹⁹Mo production process through the route of acid dissolution of metallic ²³⁵U targets. ¹³¹I can appear in two phases of the process, both in the gaseous phase produced during the dissolution of metallic U targets and in the dissolution solution. This work studied the recovery of ¹³¹I in these two phases. Several materials were used for the capture and recovery of ¹³¹I at the two phases of the process, the gaseous one and the solution of dissolution of U targets. Columns of alumina with Cu, acid alumina with Cu, Ag microspheres, Cu microspheres, Ag nanospheres, anionic cartridges, Ag cartridges, anion exchange resin and activated charcoal columns were tested. Solutions containing ¹³¹I in 0.1 mol.L⁻¹ NaOH were percolated through the materials and the eluted solutions were analyzed in a dose calibrator. The precipitation of Agl was also studied wth further dissolution of this precipitate with 0.1 mol L⁻¹ NH_4OH and 5% $Na_2S_2O_3$. The recovery results varied according to the material, activated charcoal showed recovery yields between 42% and 83% but the recovery yield of the alumina column with Cu ranged from 20% to 85%. Tests with Aq nanospheres showed recovery yield of 26% using 0.1 mol L⁻¹NaOH and 72% for Na₂S₂O₃. Tests with anionic cartridges showed the best results with a recovery percentage ranging between 81 to 90%. Tests using ¹³¹I in the gaseous phase presented retention of 66.45% and its elution was not studied.

The experiments with the AgI precipitation showed total retention of ¹³¹I. It can be concluded that the anionic cartridges and the precipitation of AgI have higher affinity for the retention of ¹³¹I, and alumina columns with Cu have great potential for its elution in a suitable chemical form.

Sumário:

1. Introdução 13	3
1.1 Medicina nuclear	5
1.2 Fundamentos históricos 14	
1.3 Diagnóstico por imagem 15	5
1.3.1 Tomografia computadorizada por emissão de fóton único (SPECT) 15	5
1.3.1.1 Aquisição de imagem 16	\$
1.3.2 Tomografia por emissão de pósitrons (PET) 18	
1.4 Terapia 20)
1.4.1 Terapia externa 20)
1.4.2 Terapia interna 21	
1.5 Radiofármacos, radionuclídeos e radioquímicos 23	
1.5.1 Características dos radiofármacos ideais 23	
1.6 Produção de radioisótopos 24	
1.6.1 Reatores nucleares de pesquisa 24	
1.7 lodo e suas propriedades químicas e nucleares 25	
1.7.1 lodo-131 (¹³¹ l) 27	
1.8 Produção de ¹³¹ I 28	
1.8.1 Produção via produto de fissão do ²³⁵ U 28	
1.8.1.1 Separação do ¹³¹ I produzido via fissão do ²³⁵ U 29	
1.8.2 Produção via reação ¹³⁰ Te (n,y) 30	
1.8.2.1 Separação do ¹³¹ I obtido via compostos de telúrio	
1.8.2.1.1 Via Úmida 31	
1.8.2.1.2 Via Seca	
1.8.3 Produção de ¹³¹ I no IPEN-CNEN/SP 33	1
2. Objetivo	j
2.1 Justificativa 35	
3. Materiais e Métodos 36	5
3.1 Infraestrutura	\$
3.1.1 Equipamentos	3

3.1.2 Reagentes e Solventes	36
3.1.3 Demais materiais	
3.2 Metodologia	
3.3 Adsorvedores	
3.3.1 ¹³¹ I na fase gasosa	38
3.4 ¹³¹ I na fase líquida	40
3.4.1 Separação de ¹³¹ I por precipitação de AgI	40
3.4.2 Colunas de carvão ativado	41
3.4.3 Cartuchos compactados	43
3.4.4 Resina aniônica	44
3.4.5 Colunas de alumina com cobre (Cu)	45
3.4.6 Nanoesferas de Ag	
4. Estudos de Separação de ¹³¹ I de alvos de TeO ₂	
4.1 Microesferas de alumina contendo Ag	47
4.2 Microesferas de alumina contendo Cu	
5. Resultados	49
5.1 Adsorvedores	49
5.1.1 ¹³¹ I na fase gasosa	49
5.2 ¹³¹ I na fase líquida	49
5.2.1 Separação de ¹³¹ I por precipitado de Agl	49
5.2.2 Colunas de carvão ativado	53
E 2 2 Cortuches compositedes	E A

5.2.3 Cartuchos compactados	54
5.2.4 Resina aniônica	54
5.2.5 Colunas de alumina com cobre (Cu)	55
5.2.6 Nanoesferas de Ag	56
5.3 Estudos de separação de ¹³¹ I de alvos de TeO ₂	56
5.3.1 Microesferas de alumina contendo Ag	56
5.3.2 Microesferas de alumina contendo Cu	57

6. Conclusão	58
7. Referências	59

Lista de Figuras

Figura 1: Gama-câmara utilizada na técnica SPECT 16
Figura 2: Duas configurações de uma gama-câmara de duas cabeças para
sistema SPECT 17
Figura 3: Câmara utilizada na técnica PET19
Figura 4: Anel detector para PET 19
Figura 5: Técnica de braquiterapia com a utilização de sementes de ¹²⁵ I para
câncer de próstata
Figura 6: Reator IEA-R1 tipo piscina pertencente ao IPEN-CNEN/SP
Figura 7: Fluxograma da irradiação de alvos de Te para obtenção de isótopos
de iodo
Figura 8: Cápsula de alumínio para irradiação de alvos de TeO ₂
Figura 9: Cela de processamento utilizadona produção de ¹³¹ I no IPEN 33
Figura 10: Armadilha utilizada no processo de produção do ¹³¹ l no IPEN 34
Figura 11: Fluxograma do processo Cintichem – Laboratório Nacional Argonne
(ANL)
Figura 12: Aparato utilizado para dissolução ácida de Urânio metálico 39
Figura 13: Filtração do precipitado em filtros millipore conectados 41
Figura 14: Coluna de cromatografia líquida contendo carvão ativado macerado
Figura 15: Cartucho compactado utilizado no estudo 43
Figura 16: Coluna de cromatografia líquida contendo resina aniônica AG 1-X8
Figura 17: Colunas de diferentes amostras de alumina com Cobre 46
Figura 18: Filtrado a "frio" do precipitado 50
Figura 19: Dissolução do precipitado utilizando NH ₄ OH 1 mol L ⁻¹ 50
Figura 20: Formação do precipitado 2 50
Figura 21: Filtrado do precipitado utilizando Na ₂ S ₂ O ₃
Figura 22: Aquecimento do precipitado pós dissolução: Formação de Ag
metálico
Figura 23: Verificação de precipitado pós-aquecimento: solução já fria52

Lista de Tabelas

1. Introdução

1.1 Medicina Nuclear

É uma especialidade médica que emprega fontes abertas de radionuclídeos com finalidade diagnóstica e terapêutica, sendo diferenciada de outras técnicas de imagem, como ressonância magnética e tomografia computadorizada, pela capacidade de detecção do metabolismo, anatomia e fisiologia do órgão ou sistema estudado (Araujo et al., 2008)

A medicina nuclear baseia-se na concentração (mecanismo passivo) ou captação (mecanismo ativo) tecidual de elementos radioativos puros ou acoplados a outras moléculas (radiofármacos). Estes radiofármacos são usualmente administrados por via intravenosa, aguardando-se a concentração tecidual antes de se obter as imagens com o auxílio de equipamentos específicos, denominados câmaras de cintilação. As imagens refletem a distribuição do radiofármaco no corpo do paciente e podem ser planas (bidimensionais) ou tomográficas (SPECT = Tomografia Computadorizada por Emissão de Fóton Único / Single Photon Emission Computed Tomography) as imagens tomográficas obtidas após a administração de radiofármacos emissores de pósitrons (PET = Tomografia por Emissão de Pósitron / Positron Emisson Tomography) seguem o mesmo princípio básico de determinação da biodistribuição de radioisótopos *in vivo*, com diferenças no sistema de detecção da radiação (Sapienza, 2008).

Na medicina nuclear a imagem do corpo é obtida de dentro para fora. Os radiotraçadores, geralmente na forma de radiofármacos complexos, são administrados internamente. A farmacocinética dos traçadores e a captação seletiva pelos tecidos formam as bases da utilidade diagnóstica.

A imagem médica é baseada na interação da energia com os tecidos biológicos. A natureza da informação disponível em cada modalidade é determinada pela natureza dessas interações. A imagem convencional com os raios-X permite a distinção do ar, água, gordura e osso devido ao coeficiente de absorção diferente para cada meio.

Para uso em diagnóstico, os radioisótopos e radiofármacos, devem apresentar determinadas características especificas de princípios básicos, tais como: (Saha, 1998; Thrall & Ziessman, 2003)

- Baixo custo;

- Meia vida compatível com o tempo do estudo;

- Baixa toxicidade nas doses;

Alta atividade específica;

- Maneira prática de obtenção;

- Alto grau de pureza radionuclídea, radioquímica e química;

 De preferencia, deve ser emissor de partícula β⁺ e raios -Y, pois as demais partículas podem causar um maior dano ao tecido, e não são utilizadas para diagnósticos *in vivo;*

- Ser um composto biologicamente estável;

-Apresentar uma possibilidade de marcação para preparação de radiofármacos;

- Devem apresentar decaimento por captura eletrônica ou transição isomérica;

- Emitir radiação y com energia entre 100 e 300 keV;

1.2 Fundamentos Históricos

Em 1896 Henri Becquerel descobriu a radioatividade, seguido da descoberta de novos elementos como rádio, tório e polônio em 1898 e o estudo da física das radiações por Marie Curie e Pierre Curie.

Em 1900 Ernest Rutherford descobriu a natureza corpuscular das emissões intranucleares alfa e beta, e Paul Villard a da natureza eletromagnética das radiações gama (Thom, 2008).

Em 1923, Hevesy lançou a sua teoria dos traçadores, que se tornou base científica para a Medicina Nuclear. Outro percursor importante foi o cardiologista Herrmann L. Blumgart que realizou a primeira pesquisa clínica com radioisótopos, medindo a velocidade do fluxo sanguíneo pulmonar com o uso de uma amostra injetável de Radio-C (²¹⁴Po) (Thom, 2008).

Em 1934, Irene Joliot Curie e Frederic Joliot descobriram a forma de obtenção de isótopos radioativos artificiais de elementos não radioativos através do bombardeamento de núcleos atômicos com nêutrons oriundos de fontes de Radio/Berílio. (Thom, 2008).

Em 1940, no final da II Guerra Mundial, foi construído o primeiro reator nuclear para gerar plutônio para a construção da bomba atômica. Com isso após o término da guerra, a capacidade de produção de isótopos radioativos dos mais diversos elementos passou a ser direcionada principalmente para investigações médicas, criando-se então a especialidade da Medicina Nuclear. (Thom, 2008).

Pelas suas propriedades físicas, alguns átomos são instáveis e com isso sofrem decaimento radioativo, resultando em um produto chamado de "filho", que vai se encontrar em um estado de energia menor que o radioisótopo chamado "pai". A diferença de energia ou a deficiência de massa entre "pai" e "filho" será igual ao total de energia emitida na radiação (Thrall & Ziessman, 2003).

1.3 Diagnóstico por imagem

A escolha da técnica a ser utilizada no diagnóstico está relacionada com o tipo de emissão eletromagnética e corpuscular do radionuclídeo durante seu decaimento radioativo. Dentre as técnicas utilizadas estão o PET e o SPECT. O diagnóstico em Medicina Nuclear concentra uma variedade de exames que tem como principio a administração do radionuclídeo combinado ou não a moléculas ou complexos, denominado radiofármaco, que possui propriedades de localização desejadas e atuam em sítios específicos de acordo com as características de elemento ou do composto ligado a ele e, através da emissão da radiação gama ou fótons, pode-se rastrear o radiofármaco no interior do organismo e determinar sua concentração seletiva nos órgãos e tecidos. (Thrall & Ziessman, 2003).

1.3.1 Tomografia Computadorizada por Emissão de Fóton Único (SPECT)

Com o uso dos radiofármacos convencionais, a SPECT permite a aquisição de uma imagem tridimensional. A reconstrução de cortes

transversais tem usado sistematicamente o processo de retroprojeção filtrada, ou seja, a mesma metodologia usada pela tomografia computadorizada (TC) com raios-X.

1.3.1.1 Aquisição da imagem

A forma mais comum de gama-câmara SPECT, FIG.1 é a que consiste em montar uma ou duas cabeças detectoras num suporte especial (*gantry*), que permite o movimento giratório. Os primeiros sistemas tinham apenas uma cabeça, mas hoje existem, disponíveis no mercado, câmaras com duas, três e até quatro cabeças detectoras.



Figura 1 – Gama-câmara utilizada na técnica SPECT

As duas cabeças são bastantes flexíveis, particularmente as que permitem angulação entre elas. Para as imagens de corpo inteiro os detectores são dispostos em 180° e em 90° para as imagens cardíacas, descritos na (FIG.2).



Figura 2 – Duas configurações de uma gama-câmara de duas cabeças para sistema SPECT

Dispositivos de múltiplas cabeças são desejáveis porque permitem maior aquisição de dados por unidade de tempo.

A técnica utiliza uma câmara de cintilação, que contém detectores de iodeto de sódio (Nal) acoplados a um sistema computadorizado para aquisição e processamento das imagens.

Cada sistema SPECT disponível no mercado tem uma abordagem própria do processo de reconstrução de imagem. O processo mais comum tem sido o de reconstrução por retroprojeção filtrada. Todas as abordagens de reconstrução usam filtros matemáticos que alteram os dados brutos para facilitar a criação da imagem tomográfica. A retroprojeção é fundamental na reconstrução de imagens tomográficas a partir dos dados brutos. A retroprojeção tira a informação da linha de dados do perfil de projeção e a projeta de volta numa imagem (tomográfica) em duas dimensões. (Thrall & Ziessman, 2003).

Uma das principais características dos radiofármacos utilizados nessa técnica é a meia-vida física, onde o ideal é que este valor seja suficiente para que sua permanência dentro do corpo seja o mais breve possível e favoreça uma boa aquisição de imagens. Outros fatores, como a energia gama emitida durante seu decaimento radioativo seja por captura eletrônica ou transição isomérica, a ausência de radiação corpuscular deve minimizar a dose de radiação ao paciente e a energia deve estar entre 100 e 300 keV, devem ser considerados para obtenção de uma boa imagem (Saha, 1998).

Hoje em dia o radionuclídeo mais utilizado para o diagnóstico é o ^{99m}Tc devido as suas características físicas: meia-vida de 6 horas e energia y de 140 keV.

Os radionuclídeos utilizados nesta técnica estão descritos na (TAB. 1).

Tabela 1 – Principais radionuclídeos utilizados na técnica de SPECT em medicina nuclear

Radionuclídeo	Meia-vida (T _{1/2})
⁶⁷ Ga	72 horas
^{99m} Tc	6 horas
¹¹¹ In	68 horas
¹²³	13,2 horas
¹³¹ I	8,04 dias
²⁰¹ TI	73 horas

1.3.2 Tomografia por emissão de pósitrons (PET)

A tomografia por emissão de pósitrons, FIG.3, é um método de diagnóstico não invasivo que cria imagens tridimensionais e tomográficas da distribuição no organismo de radioisótopos emissores de pósitrons, sendo possível adquirir informações quantitativas do tecido fisiológico humano (Phelps et. al.,1982).



Figura 3 – Câmara utilizada na técnica PET

A técnica se baseia na detecção em coincidência de dois fótons de 511 keV, emitidos em direções opostas, depois da aniquilação de um pósitron e um elétron do meio sendo o pósitron uma partícula beta com uma carga positiva associada (β^+) e uma massa idêntica à do elétron. Os dois fótons são detectados por dois detectores conectados em coincidência no mesmo eixo. Os dados são coletados em diversos ângulos, ao longo do eixo do corpo do paciente através de dois detectores múltiplos distribuídos em eixos hexagonais ou octogonais, sendo então utilizados para reconstruir as imagens da distribuição da atividade da área de interesse (FIG. 4).



Figura 4 – Anel detector para PET

As imagens produzidas representam o fluxo sanguíneo, o metabolismo da glicose, o transporte de aminoácidos, o metabolismo proteico, o estado dos neuroreceptores, o consumo de oxigênio e até mesmo a divisão celular, dependendo do radiofármaco utilizado.

Os principais radionuclídeos utilizados nesta técnica de diagnóstico estão descritos na (TAB. 2).

Radionuclídeo	Meia-vida
¹¹ C	20,40 min
¹³ N	9,96 min
¹⁵ O	2,07 min
¹⁸ F	109,8 min
⁶⁸ Ga	68,10 min
⁸⁹ Zr	78,4 h
¹²⁴	4,17 d

Tabela 2 - Radionuclídeos utilizados para o diagnóstico em PET

1.4 Terapia

Para a terapia, os critérios a serem considerados na escolha de um radionuclídeo para sua utilização estão relacionados com o tipo de radioterapia indicada. Existem dois tipos de radioterapia: a interna e a externa:

1.4.1 Terapia Externa

A fonte de material radioativo é selada e está posicionada externamente ao corpo do paciente. Um destes tipos de fontes utiliza um feixe de raios-X de alta energia produzidos por aceleradores lineares. Outro tipo de equipamento utiliza a emissão γ de alta energia de radionuclídeos com meia-vida física longa, como é o caso do ⁶⁰Co e o ¹³⁷Cs.

1.4.2 Terapia Interna

Existem dois métodos de administração do radionuclídeo terápico: braquiterapia e endoterapia (Stöcklin et al., 1995). A braquiterapia consiste na introdução intracavitária de partículas insolúveis contendo radionuclídeos, como por exemplo ¹²⁵I na forma de sementes para o tratamento de câncer de próstata, FIG.5. Já a endoterapia consiste na administração endovenosa, oral ou intracavitária do radiofármaco contendo radioterápicos que atuam seletivamente no tecido-alvo, como por exemplo, a utilização de ¹³¹I na forma de iodeto para o tratamento de câncer de tireoide e ¹³¹I-MIBG para neuroblastoma (IEN, 2009).



Figura 5 – Técnica de braquiterapia com a utilização de sementes de ¹²⁵I, para câncer de próstata

Basicamente três critérios devem ser observados no radionuclídeo:

Aspectos Físicos:

- A meia-vida física do elemento com relação à cinética de fixação e de retenção do radiofármaco, pois radionuclídeos com meia-vida curta necessitam de uma dose maior para atuarem sobre as células tumorais e com meia-vida físicas longas irradiarão por muito mais tempo os tecidos;
- O tipo de emissão de partículas durante seu decaimento: emissores de elétrons Auger, partículas alfa e beta;

 As emissões eletromagnéticas γ que possuem um grande poder de penetração nos tecidos.

Aspectos Químicos:

 O método de produção do radionuclídeo, pois dependendo deste, alguns fatores como custo de obtenção e dificuldades na utilização do radionuclídeo devido a sua forma química podem torná-lo inviável;

Aspectos Biológicos:

 A distribuição do radiofármaco dentro do corpo, sua fixação, a cinética de eliminação, a toxicidade e os efeitos causados por doses altas de irradiação nos tecidos são alguns dos fatores biológicos a serem considerados na escolha do radionuclídeo

Em alguns tratamentos são utilizados radiofármacos específicos, denominados radioterápicos, que são administrados ao paciente com a garantia de deposição preferencial em determinado órgão ou tecido, oferecendo a oportunidade de tratamento de doenças extremamente disseminadas.

A TAB 3 mostra os principais radionuclídeos usados em terapia:

Tabela 3 – Principais radionuclídeos utilizados em terapia

Radionuclídeo	Meia-vida (dias)
9 ⁰ Y	2,67
¹³¹	8,04
¹⁵³ Sm	1,95
¹⁶⁶ Ho	1,20
¹⁷⁷ Lu	6,71
¹⁸⁸ Re	0,71

1.5 Radiofármacos, Radionuclídeos e Radioquímicos

A terminologia em radiofarmácia pode gerar confusão. O termo radionuclídeo refere-se apenas ao átomo radioativo. Quando um radionuclídeo se combina com uma molécula química que pode ter propriedades de localização desejadas, ele é referido como um radioquímico. O termo radiofármaco é reservado para materiais radioativos que preenchem os requisitos para serem administrados a pacientes. Isto requer adição, ao radioquímico, de agentes estabilizadores e de tamponamento, e que o composto tenha a qualidade necessária para administração em humanos.

O termo *livre de carregador* significa que o radionuclídeo não é contaminado por nuclídeos estáveis ou radioativos do mesmo elemento. A presença de material carregador pode influenciar a biodistribuição e a eficiência do processo de marcação radioativa. O termo *atividade específica* refere-se à radioatividade por unidade de massa (Bq/mg). Amostras de um radionuclídeo livre de carregador tem a mais alta atividade específica. Este termo atividade não deve ser confundido com concentração radioativa, ou que é definida como atividade por unidade de volume (Bq/mL).

1.5.1 Características dos radiofármacos ideais

Olhando pela perspectiva do fármaco, as características ideais incluem uma biodistribuição adequada para atingir o objetivo, ausência de toxicidade ou efeitos secundários. Os radiofármacos não devem sofrer dissociação nem *in vivo,* nem *in vitro*, devem estar facilmente disponíveis, ser fáceis de marcar e de custo razoável.

1.6 Produção de radioisótopos

Hoje todos os radionuclídeos de uso clínico são produzidos em reatores nucleares, em cíclotrons ou outros tipos de aceleradores.

Bombardeio de núcleos de peso atômico médio com nêutrons de baixa energia em reatores nucleares origina radionuclídeos ricos em nêutrons que sofrem em geral decaimento beta menos (β⁻). Esta reação é referida como

ativação por nêutrons. A ativação por nêutrons do molibdênio-98 (⁹⁸Mo) foi o primeiro método usado para obter o molibdênio-99 (⁹⁹Mo) para o sistema de gerador de ⁹⁹Mo/^{99m}Tc.

Os principais critérios na produção de radioisótopos são as elevadas purezas radionuclídica e radioquímica e a alta atividade específica necessárias.

1.6.1 Reatores Nucleares de pesquisa

Os reatores nucleares de pesquisa servem como fonte de nêutrons para propósitos experimentais diversos. A potência térmica deste tipo de reator nuclear geralmente varia entre 10 kW e alguns MW. Quando utilizados para a produção de radioisótopos, a potência térmica destes reatores nucleares pode atingir até 30 MW.

A denominação dada aos reatores nucleares de pesquisa varia de acordo com o propósito a que se destina o fluxo de nêutrons dele proveniente. Os reatores para teste de materiais fornecem um alto fluxo de nêutrons rápidos, permitindo estudar o comportamento sob irradiação apresentado por materiais utilizados em reatores nucleares. Os reatores para produção de radioisótopos destinam-se à produção de isótopos radioativos utilizados em atividades industriais, medicinais e agrícolas. Os reatores de potência zero, são utilizados principalmente para estudar as propriedades neutrônicas de um arranjo físsil a baixa potência (P<1 kW). (Bennet & Thomson, 1989)

Diversos radionuclídeos são produzidos em reatores nucleares através de reações como (n,p), (n,f), (n, γ) e (n, α), que envolvem nêutrons e utilizam elemento combustível composto de materiais físseis enriquecidos como ²³⁵U e ²³⁹Pu, onde (n,p): reação com liberação de prótons, (n,f): reação de fissão, (n, γ): reação com liberação de radiação gama e (n, α): reação com liberação de partículas alfa.

Exemplos de alguns radionuclídeos produzidos em reatores nucleares são: ⁶⁷Cu, ⁹⁰Y, ⁹⁹Mo, ¹³¹I, ¹⁵³Sm, ¹⁷⁷Lu, ¹⁸⁸Re entre outros. (Mausner & Mirzadeh, 2003).

O IPEN-CNEN/SP possui o reator nuclear de pesquisa do tipo piscina, o IEA-R1 (FIG. 6).



Figura 6 – Reator IEA-R1 tipo piscina pertencente ao IPEN-CNEN/SP

A primeira criticalidade deste reator foi atingida no dia 16 de Setembro de 1957, e desde então o mesmo vem sendo utilizado extensivamente na produção de radioisótopos, tais como ¹³¹I, em análise de materiais por ativação neutrônica, em experimentos científicos que utilizam tubos de irradiação e no treinamento de pessoal, atendendo as demandas de todas as áreas do IPEN-CNEN/SP e também solicitações externas. Atualmente opera a uma potência de 5 MW, após passar por diversas reformas e modernizações.

1.7 lodo e suas propriedades químicas e nucleares

O iodo é um não-metal pertencente ao grupo dos halogênios da tabela periódica, com número atômico 53 e massa molecular de aproximadamente 127g. Foi descoberto em 1811, pelo químico francês Bernard Courtois (Downs & Adams, 1973)

Na natureza, encontra-se principalmente na forma de iodeto, integrante de substâncias orgânicas e inorgânicas (Finn, 2003).

Os primeiros estudos metabólicos utilizando radioisótopos de iodo foram realizados por Hertz, Roberts e Evanss, por volta de 1934, onde utilizaram alguns microCuries de ¹²⁸I, produzidos em fonte de nêutrons para estudo da glândula tireóide em ratos (Stocklin et al, 1995).

Sua utilização em medicina nuclear ocorre principalmente pelos radioisótopos ¹²³I, ¹²⁵I e ¹³¹I e, atualmente vem sendo estudada a utilização do radioisótopo ¹²⁴I (Cooper, 2011).

O ¹²³I é utilizado no diagnóstico e estudo na glândula tireoide através da técnica de SPECT e o ¹²⁴I é utilizado para diagnóstico através da técnica de PET.

O ¹²⁵I foi utilizado na técnica de radioensaio e, atualmente, é utilizado na forma de sementes de iodo na técnica de braquiterapia.

A TAB.4 apresenta os radioisótopos de iodo utilizados e suas principais características, como meia-vida, tipo de decaimento e emissão de raios gama (keV).

Radioisótopo	Meia-Vida	Tipo de desintegração	Principal energia γ (keV)
¹¹⁹	19,3 min	β ⁺	257
¹²⁰	1,35 h	β ⁺ e captura eletrônica	560
¹²¹	2,1 min	β⁺	511,212
¹²²	3,6 min	β⁺	511,564
¹²³	13,2 h	Captura eletrônica	159
¹²⁴	4,17 d	β ⁺ e captura eletrônica	511,603
¹²⁵	60 d	Captura eletrônica	35
¹²⁶	12,8 d	β ⁺ ,β ⁻ e captura eletrônica	389
¹²⁸	25 min	β ⁻	443
¹²⁹	1,7 x 10 ⁷ anos	β ⁻	29
¹³¹	8,04 d	β ⁻	364
¹³²	2,28 h	β ⁻	667
¹³³	20,3 h	β ⁻	529
¹³⁴	53 min	β ⁻	847,884
¹³⁵	6,7 h	β-	546,1260

Tabela 4 - Radioisótopos de iodo e suas características

FONTE – Kleinberg & Cowan, 1960

1.7.1 lodo-131 (¹³¹l)

As formas de administração de um radionuclídeo em medicina nuclear variam de acordo com a finalidade a que se destina. Estes podem ser administrados na forma sólida, em soluções por via oral ou parenteral, levandose em conta neste caso a isotonicidade entre a solução final e o sangue evitando assim possíveis reações adversas, e até na mesma forma gasosa. A composição química do radionuclídeo pode ser desde substâncias inorgânicas do elemento até moléculas orgânicas marcadas com o radionuclídeo, chamadas de radiofármacos.

Clinicamente, o ¹³¹I é utilizado no diagnóstico e tratamento terápico de distúrbios funcionais da tireóide e outros estudos, tais como: funções hepática, renal, córtex suprarenal, cintilografias de medula e pulmonar, neuroblastomas, problemas com ovário, metastase hepática de origem coloretal, dentre outros possíveis (Thrall & Ziessman, 2003).

Devido a sua alta energia o ¹³¹I não é utilizado nos diagnósticos em crianças.

As principais formas de utilização dos radioisótopos do iodo produzidas pelo IPEN e seus usos estão listadas na (TAB.5).

Tabela 5 - Principais formas distribuídas pelo IPEN com os radioisótopos do iodo

Radiofármaco	Uso
lodeto de sódio ¹²³ l	Diagnóstico de disfunções tireoidianas
Metaiodobenzilguanidina ¹²³ l	Cintilografia de tumores da supra-renal
	e feocromocitonas-neuroblastomas
lodeto de sódio nas formas líquida	Diagnóstico e terapia de disfunções
ou cápsula gelatinosa - ¹³¹ l	tireoidianas
Metaiodobenzilguanidina- ¹³¹ I	Terapia de neuroblastomas
Metaiodobenzilguanidina- ¹³¹ I	Cintilografias de feocrocitomas e
	neuroblastomas
Soro albumina humana - ¹³¹ I	Determinação de volume plasmático
O-iodo-hippurato de sódio - ¹³¹ I	Estudo da função renal
Macroagregado de soro albumina	Cintilografia pulmonar
humana - ¹³¹ l	

1.8 Produção de ¹³¹I

O ¹³¹I é obtido principalmente em reatores nucleares por um método indireto, como subproduto da fissão do ²³⁵U (Hupf, 1976) ou, pela irradiação de compostos contendo o ¹³⁰Te, (IAEA, 2003) mas também é possível se obter o radionuclídeo em cíclotrons pela reação ¹³⁰Te (d,n) ¹³¹I produzindo uma mistura do ¹³⁰I e ¹³¹I. Esta última reação produz pouca atividade de ¹³¹I, não sendo utilizada para fins rotineiros. O método a ser utilizado e a quantidade de material obtido depende exclusivamente da infra-estrutura tecnológica do país na área nuclear.

1.8.1 Produção via produto de fissão do ²³⁵U:

A fissão do ²³⁵U, utilizado como combustível nos reatores nucleares e irradiado com fluxo de nêutrons térmicos ou rápidos, é a base deste método de

produção. Este processo produz cerca de 300 elementos diferentes vindos diretamente da fissão do ²³⁵U ou dos produtos de decaimento da fissão radioativa, tais como: ⁸⁹Sr, ⁹⁹Mo, ⁹⁰Sr, ⁹⁰Y, ¹³¹I, ¹³²Te, ¹³³Xe, ¹⁴⁰Ba. Uma das vantagens na utilização deste método de produção do ¹³¹I é a alta atividade específica obtida com uma concentração radioativa também elevada, o que facilita a produção de compostos marcados com o radionuclídeo e permite o seu amplo uso dentro do país produtor e a exportação para outros países. A atividade produzida por esta forma é mais do que satisfatória para o abastecimento semanal, do ¹³¹I, no Brasil. Esta via por outro lado possui desvantagens quanto ao custo, investimentos na infra-estrutura, gerência dos rejeitos radioativos produzidos e complexidade dos métodos de separação do radionuclídeo dos demais elementos obtidos da fissão do ²³⁵U.

1.8.1.1 Separação do ¹³¹I produzido via fissão do ²³⁵U:

Os métodos utilizados neste tipo de separação levam em conta os vários radionuclídeos formados juntamente com o ¹³¹I durante a irradiação e no decaimento radioativo do combustível. As vantagens em se utilizar esta forma de obtenção do ¹³¹I está no fato de que é possível produzir grande quantidade do produto com alta concentração radioativa mas por outro lado os processos de separação requerem uma infra-estrutura tecnológica avançada devido a complexidade dos métodos na retirada dos contaminantes e purificação.

Uma das primeiras técnicas utilizadas neste tipo de separação foi o uso de extração com solventes. Inicialmente se utilizou o tetra cloreto de carbono (CCl₄) como solvente extrator do ¹³¹I em soluções ácidas, principalmente em meio clorídrico ou nítrico.

Itawil & Jalil, utilizaram a extração por solvente como método de separação tanto para produção via fissão do ²³⁵U como também para compostos de telúrio. O processo se baseou na extração do radionuclídeo dissolvido em uma solução clorídrica com uma solução 1% de 2-mercaptobenzotiazol em clorofórmio. O radionuclídeo na fase orgânica é revertido para uma nova fase aquosa.

Sakurai et al, 1987 produziram o radionuclídeo a partir da dissolução dos alvos irradiados de ²³⁵U em HNO₃ seguido por uma destilação da solução

ácida. A solução, após resfriamento, foi percolada por uma resina do tipo Zeolite 13X para reter o íon iodeto (l⁻), que posteriormente é eluído da coluna com água.

Mondine & Marqués, 1985 utilizaram um sistema com 2 colunas consecutivas para separar o elemento na forma iônica, uma contendo Ag₂O e outra com NiCO₃. O ¹³¹I é retido na forma de AgI. A seguir a coluna é lavada com HNO₃ 3 mol.L⁻¹ para dissolução do AgI que é posteriormente precipitado na forma de Nal pela adição de Na₂S.9H₂O junto com NaOH.

1.8.2 Produção via reação ¹³⁰Te (n,γ)

Este método requer também sua infra-estrutura própria, porém é mais simples que o método anterior. Dentre os compostos de telúrio utilizados estão os ácidos meta e orto telúricos, óxidos e o telúrio elementar que irradiados no reator fornecem o ¹³¹I. As reações de obtenção dos principais isótopos de iodo utilizando telúrio via irradiação do Te com nêutrons térmicos em reator nuclear são mostrados na FIG.7.



Figura 7 - Fluxograma da irradiação de alvos de Te para obtenção de isótopos de iodo

A atividade do radionuclídeo obtida varia de acordo com a massa de telúrio utilizada, o fluxo de nêutrons e o tempo de irradiação, dentre outros fatores. Este método tem suas vantagens na tecnologia menos complexa devido ao número reduzido de impurezas e a facilidade na separação do ¹³¹I.

1.8.2.1 Separação do ¹³¹I obtido via compostos de telúrio

A separação do radionuclídeo produzido a partir de compostos de telúrio irradiados utilizam em geral a evaporação do radionuclídeo devido as características físicas e químicas do elemento. A separação do ¹³¹I é facilitada nos processos úmidos quando a solução é ácida e também pelo uso de agentes oxidantes, isto porque em solução alcalina o radionuclídeo está fortemente ligado ao cátion da solução alcalina devido a sua eletronegatividade. A seguir estão descritos alguns métodos a partir de soluções e formas sólidas de telúrio.

1.8.2.1.1 Via Úmida

Os processos de separação do radionuclídeo a partir de soluções utilizam principalmente a dissolução do alvo seguida de uma destilação para retirada do radionuclídeo, mas também é possível encontrar outras formas de separação que não façam uso de altas temperaturas e sim de propriedades químicas do iodo. Estes processos apresentam algumas desvantagens na sua utilização com relação aos métodos de produção via fissão do alvo de ²³⁵U e os métodos à seco. A quantidade de rejeito radioativo líquido produzido no método de dissolução de alvos de ²³⁵U é elevada, o que requer uma preocupação maior por parte do serviço de radioproteção no controle dos efluentes gerados nos processos.

Os processos de separação do ¹³¹l utilizando a destilação de compostos de telúrio dissolvidos em meio ácidos e básicos são possibilitados devido a solubilidade dos compostos de Te nestes meios. Kahn et al, em 1954, estudaram o uso de várias substâncias químicas como agentes redutores tais como: Ce(HSO₄)₄, K₂Cr₂O₇, K₂S₂O₈ e KMnO₄.

Meinke, em 1951, utilizou a dissolução de Te elementar em HNO_3 juntamente com $K_2Cr_2O_7$ e H_2SO_4 na separação do radionuclídeo. A solução foi digerida por 30 minutos a temperatura de 95°C sob um fluxo de ar. Após o resfriamento foi adicionado $Na_2S_2O_3$, liberando SO_2 . Encerrada a liberação, o ¹³¹I foi precipitado na forma de AgI pela adição de AgNO₃. Em 1965, Silva descreve um método de separação do ¹³¹I produzido a partir de um alvo de Te elementar dissolvido em uma solução de NaOH juntamente com H₂O₂. Após a dissolução, a solução é acidificada com H₂SO₄, filtrada e destilada sob refluxo. O radionuclídeo é recolhido numa solução redutora com tampão carbonato/bicarbonato.

A dissolução do composto de Te em uma solução alcalina e posterior acidificação com H₂SO₄ também foi estudada por Kabonza, em 1975. O autor usou o TeO₂ como alvo e a destilação ocorreu sob fluxo de N₂ para facilitar o arraste do radionuclídeo.

1.8.2.1.2 Via seca

Esta separação baseia-se na sublimação direta do ¹³¹l retido no alvo irradiado de telúrio a altas temperaturas, entre 700° e 760° C, pois o iodo está confinado dentro da estrutura cristalina de TeO₂ e o ponto de fusão deste óxido é de 733°C. Em temperaturas mais baixas ocorrem fenômenos de sinterização que dificultam a liberação do ¹³¹l. Este é libertado pela ruptura da rede cristalina ou por difusão através desta, sem a necessidade de adição de outras substâncias reagentes que poderia acarretar um aumento de impurezas no produto final, diminuindo a eficiência do método. A vantagem que esta técnica oferece consiste no fato de que o radionuclídeo produzido possui uma alta concentração radioativa, alta atividade específica, infra-estrutura de processo mais simplificada além do que a quantidade de rejeitos radioativos formados é muito baixa com relação a outros métodos.

Shikata & Amano, 1973 estudaram esta forma de separação do ¹³¹I a partir de vários compostos de telúrio, mas principalmente o TeO₃. Inicialmente, em 1970, Shikata estudou a obtenção do TeO₃ a partir da pirólise ou desidratação de alguns compostos de Te e ácido polimetatelúrico para em seguida irradiar e efetuar a destilação. Um método de destilação a seco do alvo de TeO₃ foi finalmente proposto pelos autores em 1973. A destilação era dificultada porque o ¹³¹I estava retido dentro dos cristais de TeO₂ e sua liberação somente era possível a temperatura de 450°C, ou seja acima do ponto de fusão do TeO₃. O alvo é aquecido em forno circular sob corrente continua de um gás carregador, o que facilita o arraste do ¹³¹I liberado.

32

1.8.3 Produção de ¹³¹I no IPEN-CNEN/SP

O IPEN produz ¹³¹I através da irradiação de alvos de TeO₂ no reator nuclear IEA-R1, onde esses alvos são prensados e irradiados dentro de cápsulas de AI de 7 cm de altura e 2 cm de diâmetro (FIG.8).



Figura 8 – Cápsula de alumínio para irradiação de alvos de TeO₂

Após a irradiação, o 131 I é separado, dentro de uma cela de processamento, FIG.9, por destilação a seco, onde os alvos são colocados num forno, aquecidos a 760°C por 2 horas, e o 131 I, volátil, é arrastado por uma corrente de gás de O₂ (IPEN, 2009).



Figura 9 – Cela de processamento utilizado na produção de ¹³¹I no IPEN

Esse gás passa por 3 armadilhas, FIG.10, a primeira contendo H₂SO₄ para reter Te, a segunda contendo NaOH 0,1mol.L⁻¹ a baixa temperatura, (aproximadamente 7°C) para reter ¹³¹I na forma de iodeto, e a última, também contendo NaOH 0,1mol.L⁻¹ a temperatura ambiente, para reter qualquer ¹³¹I que não foi retido pela segunda armadilha.



Figura 10 – Armadilha utilizada no processo de produção do ¹³¹I no IPEN

2. Objetivo

O objetivo deste trabalho foi desenvolver um método de recuperação de ¹³¹I no processo de produção de ⁹⁹Mo pela rota de dissolução ácida de alvos de ²³⁵U de baixo enriquecimento (LEU), com a qualidade necessária para ser usado em Medicina Nuclear.

O ¹³¹I encontra-se em duas fases no processo, tanto na fase gasosa, produzida da dissolução ácida dos alvos de urânio metálico e a menor parte em solução.

Este trabalho visa estudar a recuperação de ¹³¹I nas duas fases.

2.1 Justificativa

O IPEN-CNEN/SP produz e distribui radiofármacos desde 1959, iniciando com a produção de ¹³¹I no Reator IEA-R1. A produção de geradores do ⁹⁹Mo – ^{99m}Tc começou em 1981 com a tecnologia própria, importando o ⁹⁹Mo. A nacionalização da produção de ⁹⁹Mo e de ¹³¹I tem sido objeto de vários projetos usando o Reator Nuclear IEA-R1m do IPEN. A demanda de ¹³¹I produzida chega a cerca de 2405 GBq (65 Ci) semanais em 2013, o IPEN produz 50% desta demanda, através da ativação de alvos de TeO₂ no reator. Com o início da crise de abastecimento mundial de ⁹⁹Mo, que influi também no abastecimento de ¹³¹I, a partir de 2008, uma decisão gerencial foi tomada criando o projeto de construção do Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), com o objetivo maior de nacionalizar a produção dos radioisótopos de interesse nas aplicações de saúde, em particular buscando a auto-suficiência na produção de ⁹⁹Mo e de outros radioisótopos produzidos em reator, em particular, ¹³¹I.

Neste projeto é a fissão de alvos de ²³⁵U de baixo enriquecimento (LEU), utilizando o método da dissolução ácida, seguindo inicialmente o trabalho desenvolvido no Laboratório Argonne, USA. Neste processo, após a dissolução ácida dos alvos de urânio metálico, o Mo é inicialmente precipitado e posteriormente purificado em colunas cromatográficas. Outra importante decisão gerencial foi recuperar o ¹³¹I neste processo, visando nacionalizar totalmente a produção do ¹³¹I.

35

3. Materiais e Métodos

3.1 Infraestrutura

O trabalho foi desenvolvido nos laboratórios da Gerência de Pesquisa, Desenvolvimento e Inovação da Diretoria de Radiofarmácia (DIRF) do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN-CNEN/SP).

As amostras de ¹³¹I utilizadas foram obtidas da produção rotineira da DIRF.

3.1.1 Equipamentos

- Calibrador de doses CRC-15R Capintec
- Espectroscopia gama com detector de Ge hiperpuro GX 1518 da Canberra
- Chapa de aquecimento com agitador IKA Werke RH-KT/C
- Balança analítica M-220 Denver Instrument Company

3.1.2 Reagentes e Solventes

- Ácido Clorídrico Fumegante (HCI): Merck;
- Ácido Nítrico (HNO₃): Merck;
- Hidróxido de Amônia (NH₄OH) PA-ACS: Nuclear
- Hidróxido de Sódio (NaOH): Merck;
- Resina de troca aniônica Dowex 1X8 (100-200 mesh): Sigma Chemical;
- Carbonato de Sódio: Merck;
- lodeto de Sódio (Nal) 10%: Merck;
- Nitrato de Prata (AgNO₃) 10%: CAAL;
- Óxido do Telúrio (100 mesh): Great Western Inorganics, Arvada, Colorado;
- Peróxido de Hidrogênio (H₂O₂) 30%: Merck;
- Tiosulfito (Na₂S₂O₃) 5%: Merck;

3.1.3 Demais Materiais

- Suporte para colunas;
- Colunas de cromatografia líquida Luer-Lock 1,0cmx20cm, Sigma Aldrich, EUA;
- Colunas de vidro;
- Torneiras descartáveis de 3 vias;
- Papel filtro;
- Papel indicador de pH;
- Pipeta automática de 10 1000µL com ponteiras descartáveis;
- Pipeta de vidro;
- Vidrarias em geral;
- Seringa hipodérmica;
- Agulha hipodérmica;
- Filtro millipore;

Foram utilizados diversos materiais para captura e recuperação de ¹³¹I nas duas fases do processo, a fase gasosa e a solução de dissolução dos alvos de urânio. São eles:

- Carvão Ativado Granulado Puro 6 a 10mm: Vetec
- Resina de troca aniônica Dowex 1X8 (100-200 mesh): Sigma Chemical;
- Resina Catiônica com Prata (Ag); Dionex II Ag
- Cartucho Aniônico: Sep-Pak Light QMA;
- Alumina com Cobre (Cu);
- Alumina ácida com Cobre (Cu);
- Nanoesferas recobertas com metal (Ag), produzidas pelo Centro de Lasers do IPEN-CNEN/SP (CLA);
- Microesferas de Ag e Cu, produzidas pelo Centro de Células a Combustível e Hidrogênio (CCCH) do IPEN-CNEN/SP;

3.2 Metodologia

A metodologia seguiu o processo Cintichem desenvolvido pelo Laboratório Argonne, USA. O processo consiste na irradiação de alvos de urânio metálico, a dissolução desses alvos é feita adicionando HNO₃, após esse processo é adicionado AgNO₃ e HCI fazendo com que ocorra a formação de precipitados de AgI e AgCI. Esses precipitados serão filtrados, a solução obtida através do filtrado contém diversas impurezas, entre elas Mo. O Mo é precipitado com alfa-benzoinoxima e depois passa por duas colunas: a primeira contendo carvão ativado com Ag e a segunda contendo carvão ativado com Ag e hidróxido de Zr hidratado esse Mo é então purificado em colunas cromatográficas, após o processo é feito o controle de qualidade do ⁹⁹Mo. O ¹³¹I no processo original é precipitado como AgI e tratado como rejeito.

O trabalho foi desenvolvido em conjunto com o grupo da DIRF o qual estuda a dissolução ácida dos alvos de urânio metálico. A FIG.11 mostra o fluxograma inicial do processo Cintichem modificado desenvolvido em Argonne.



Figura 11 - Fluxograma do processo Cintichem – Laboratório Nacional Argonne (ANL)

3.3 Adsorvedores

3.3.1 ¹³¹I na fase gasosa

Seguindo o processo de dissolução ácida de alvos de ²³⁵U de baixo enriquecimento, foi realizado um teste de simulação da dissolução ácida. Foi

colocado em um balão 13 g de Urânio metálico, foi acoplado ao balão uma coluna contendo microesferas de alumina com cobre para retenção do ¹³¹I em sua forma gasosa. No balão foi adicionado carregador de Nal e 40 µl de traçador de ¹³¹I com atividade de 2,22 MBq (600 µCi), e a dissolução feita adicionando lentamente 20 mL de HNO₃ 6 mol L⁻¹. A solução foi aquecida a uma temperatura de 80 a 90°C, com objetivo de acelerar a reação. Após 30 minutos ocorreu a liberação de NO_X (gás de óxido nítrico e nitroso). Foi adicionado mais 20 mL HNO₃ 6 mol L⁻¹ lentamente durante o processo de aquecimento. Após 4 horas o aquecimento foi desligado e a dissolução estava finalizada. O aparato de dissolução pode ser visto na (FIG. 12).



Figura 12 – Aparato utilizado para dissolução ácida de Urânio metálico

Foi medida a atividade das microesferas em calibrador de dose para verificar a quantidade de ¹³¹I na forma gasosa que ficou retida durante o processo.

3.4 ¹³¹I na fase líquida

3.4.1 Separação de ¹³¹l por precipitação de Agl

Conforme o processo Cintichem modificado, foram realizados estudos de precipitação de ¹³¹I na forma de lodeto de Prata (AgI) e sua possível recuperação, após a dissolução do precipitado.

Foram realizadas duas diferentes formas de obtenção do precipitado:

• Precipitado 1:

Foi utilizado uma solução de 1 mL de NaI (10 mg) , 0,5 mL de AgNO₃ 10% (em HNO₃ 0,1 mol L⁻¹), 1 mL de HCI 1 mol L⁻¹, o meio foi acidificado utilizando 3 mL de HNO₃ 1 mol L⁻¹. Foi obtido então precipitados de AgI e AgCI

Após a formação do precipitado foi realizado um processo de agitação manual da solução, a solução foi filtrada em dois filtros millipore conectados entre si conforme FIG.12. A solução foi filtrada a temperatura ambiente e foi testado o aquecimento, por 5 minutos a 75°C, da solução contendo o precipitado, o aquecimento da solução facilitou a transferência do precipitado através do filtro.

Após a filtração do precipitado o filtro foi lavado o com 2 mL de HCl 1 mol L^{-1} e 2 mL HNO₃ 1 mol L^{-1} .

Para dissolução do precipitado foram utilizadas soluções de NH₄OH 1 mol L⁻¹ e Na₂S₂O₃ 5%, ambas as soluções foram testadas em temperatura ambiente e aquecidas.

• Precipitado 2:

Foi utilizado uma solução de 1 mL de Nal (10 mg) , 0,5 mL de AgNO₃ 10% (em HNO₃ 0,1 mol L^{-1}), o meio foi acidificado utilizando 3 mL de HNO₃ 1 mol L^{-1} . Foi então obtido o precipitado de Agl.

Após a formação do precipitado foi realizado um processo de agitação manual da solução, a solução foi filtrada em dois filtros millipore conectados entre si conforme FIG.13. A solução foi filtrada a temperatura ambiente e foi testado o aquecimento, por 5 minutos a 75°C, da solução contendo o

precipitado, o aquecimento da solução facilitou a transferência do precipitado através do filtro.

Após a filtração do precipitado o filtro foi lavado o com 2 mL HNO $_3$ 1 mol L⁻¹.

Para dissolução do precipitado foi utilizada uma solução de Na₂S₂O₃ 5%, a solução foi testada em temperatura ambiente e aquecida.

Nos testes a quente foi utilizado uma solução de 0,5 mL de ¹³¹I, que foi adicionada durante o processo de formação do precipitado.



Figura 13 – Filtração do precipitado em filtros Millipore conectados

3.4.2 Colunas de Carvão Ativado

Foram realizados estudos utilizando colunas de cromatografia líquida Luer-Lock 1,0 cm x 20 cm contendo carvão ativado previamente macerado (FIG.14). As colunas foram montadas contendo diferentes leitos cromatográficos, variaram entre 1,5 e 3,0 cm de carvão ativado.



Figura 14 – Coluna de cromatografia líquida contendo carvão ativado macerado

Amostras de ¹³¹I foram obtidas no centro de radiofarmácia do IPEN, essas amostras foram fracionadas utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol. L⁻¹. O pH da solução de ¹³¹I obtida no IPEN é igual a 13.

A solução contendo ¹³¹I, solução carga, foi percolada através da coluna de carvão ativada, a amostra foi coletada e quantificada em calibrador de dose. A coluna foi lavada com 15 mL de HCI 1 mol L⁻¹ e 15 mL de H₂O em frações de 5 em 5 mL. Todas as frações de lavagem da coluna foram coletadas e medidas em calibrador de dose.

Para eluição do ¹³¹I da coluna foi utilizada 20 mL de solução, em frações de 5 em 5 mL de NaOH. O eluente foi testado a temperatura ambiente e fervente e foi testada também duas molaridades diferentes 0,1 e 0,4 mol L⁻¹.

Foram realizadas alterações no pH da solução carga que variaram entre pH igual a 1; 2; 3; 6; 8 e 13. Essa alteração foi realizada utilizando soluções de HCl 0,1 mol.L⁻¹ e HNO3 0,1 mol.L⁻¹.

Alguns testes em coluna de carvão ativado foram realizados utilizando a solução ácida, obtida após a dissolução ácida dos alvos de Urânio metálico.

3.4.3 Cartuchos Compactados

Os estudos foram realizados utilizando dois diferentes cartuchos contendo adsorvedores compactados, tais como Sep-Pak Light QMA, e cartuchos contendo prata (resina catiônica com Ag) (FIG.15).



Figura 15 – Cartucho compactado utilizado no estudo

Nos experimentos utilizando cartucho de Ag, para a solução carga de ¹³¹I, foi utilizado 1 mL de solução ácida, obtida após a dissolução de alvos de urânio metálico, essa solução apresentava um pH inicial igual a 1.

Os cartuchos foram previamente condicionados com 20 mL de H_2O , passados de 10 em 10 mL.

O pH inicial da solução foi modificado para 2 em um experimento e para 4 em outro experimento, utilizando uma solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Foi então percolado no cartucho o volume de solução carga ácida, obtida pós dissolução, em seguida o cartucho foi lavado com 5 mL de H_2O . Foi utilizada para a eluição do ¹³¹I uma solução de 20 mL, de NaOH 0,1 mol L⁻¹, essa solução foi fracionada de 5 em 5 mL. Todas as etapas foram

quantificadas no detector de HPGe devido a baixa atividade específica da amostra inicial.

Foi analisado também o comportamento do ¹³¹I em cartucho aniônico Sep-Pak light QMA. O cartucho foi previamente condicionado com 20 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹, passados de 10 em 10 mL.

O pH inicial da solução carga é igual a 13. Foi então percolada no cartucho a solução carga de 0,5 μL de ¹³¹I.

Em um dos testes utilizando as mesmas condições de solução carga o pH da solução foi acidificado para igual a 2 utilizando 0,5 mL de HNO_3 1 mol. L^{-1} .

Para eluição do ¹³¹I foram utilizadas soluções de 1,5 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ e 5 mL de NaOH 4 mol.L⁻¹.

Todas as etapas foram quantificadas em calibrador de dose.

3.4.4 Resina Aniônica

Para estudo em resina de troca aniônica, foi realizado teste em resina AG 1X8 (74 - 149 μ m) A resina foi empacotada em colunas de cromatografia líquida Luer-Lock 1,0 cm x 20 cm (FIG. 16).



Figura 16 – Coluna de cromatografia líquida contendo resina aniônica AG 1-X8

A resina foi previamente ativada da seguinte maneira, foi adicionado a resina:

- H₂O;
- NaOH 0,1 mol.L⁻¹;
- H₂O;
- HCI 0,1 mol.L⁻¹;

Após cada etapa foi necessário aguardar a decantação e retirar o sobrenadante, se faz necessário repetir todo o ciclo de ativação da resina 2 vezes. Após o preparo a resina foi condicionada com NaOH 0,1 mol L⁻¹. Foi adicionado, acima da resina, lã de vidro para a retenção da mesma na coluna.

Foi montada uma coluna contendo aproximadamente 2,0 cm de leito cromatográfico, a resina foi novamente condicionada, antes do seu uso, com 50 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹.

Foi utilizada uma solução carga, com pH igual a 13, de 500 μL de ¹³¹I, a solução carga foi percolada pela coluna.

A eluição do ¹³¹I foi realizada utilizando soluções de 5 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, 5 mL de carbonato de sódio 0,5 mol L⁻¹ e 10 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ contendo 100 μ L de H₂O₂.

Todas as etapas foram quantificadas em calibrador de dose.

3.4.5 Colunas de alumina com Cobre (Cu)

Foram testadas amostras de microesferas de alumina contendo Cu preparadas pelo CTM do IPEN:

- Amostra 1: alumina calcinada a 700°C/1h com posterior impregnação em solução de CuCl₂. 2H₂O, (0,5% de Cobre) e calcinada a 500°C/1h.
- Amostra 2: alumina calcinada a 800°C/6h com posterior impregnação em solução de CuCl₂. 2H₂O (0,5% de Cobre) e calcinada a 500°C
- Amostra 3: alumina calcinada a 800°C/6h com posterior impregnação em solução de CuCl₂. 2H₂O (0,5% de Cobre) seca em estufa/1h.

Em uma seringa de 1 mL foi montada uma coluna, com lã de vidro, contendo as diferentes amostras de microesferas de alumina (FIG. 17).



Figura 17 – Colunas de diferentes amostras de alumina com Cobre

Na amostra 1 foi percolado pela coluna uma solução carga, com pH igual a 13, de 1 mL de ¹³¹I. A eluição foi feita com 10 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹ em frações de 5 em 5 mL.

Nas amostras 2 e 3 foi percolada pela coluna uma solução carga, com pH igual a 13, de 1 mL de ¹³¹I. A eluição foi feita com 5 mL de NaOH 2 mol.L⁻¹.

As etapas foram quantificadas em calibrador de dose.

Foram também realizados testes acidificando a solução carga inicial com HNO₃ 6 mol.L-1. Alterando o pH da solução para igual a 2.

A solução carga acidificada foi percolada através das colunas contendo as diferentes amostras. Após a percolação da carga a coluna foi Ivada utilizando 5 mL de H₂O. Para eluição do ¹³¹I, foi utilizado 20 mL de NaOH 0,1 mol.L⁻¹ em frações de 5 em 5 mL.

3.4.6 Nanoesferas de Ag

Nanoesferas contendo Ag metálica, foram preparadas pelo Centro de Lasers do IPEN e foram testadas para verificar o potencial de retenção do ¹³¹I nas mesmas.

Primeiramente foram realizados testes a frio para verificar as melhores condições de separação das nanoesferas da solução, devido o tamanho

reduzido das mesmas. Os experimentos foram: agitação manual e decantação, centrifugação e filtração em papel de filtro. O papel filtro foi determinado o melhor material para separação das nanoesferas, portando foi o escolhido para a realização dos experimentos com as mesmas.

Para o estudo de retenção de ¹³¹I foi utilizado um funil contendo papel de filtro, através do funil foi passada uma solução carga, com pH básico igual a 13, de 1 mL de ¹³¹I juntamente com 0,7 mL de solução contendo as nanoesfera.

Em um calibrador de dose foram medidos a solução filtrada em papel e o papel de filtro.

Em um segundo experimento, após a adição de 1 mL de ¹³¹I a solução contendo as nanoesferas, foi aguardado um período de 2 horas antes da filtragem.

Após a percolação da solução, o papel filtro foi lavado com 2 mL de NaOH 0,1 mol L⁻¹, e a seguir foi passada pelo filtro uma solução de 5 mL de Na₂S₂O₃ 5% aquecido para eluição de ¹³¹I.

4. Estudos de separação de ¹³¹I de alvos de TeO₂

Durante o desenvolvimento deste trabalho um novo projeto da DIRF se tornou prioritário, o projeto visando um novo método de separação do ¹³¹I produzido pela irradiação de TeO₂ em Reator Nuclear.

O método se baseia na dissolução dos alvos irradiados em NaOH e posteriormente adsorção do ¹³¹I em microesferas de alumina contendo Ag e microesferas de alumina contendo Cu preparadas pelo CCCH do IPEN.

4.1 Microesferas de alumina contendo Ag

Foram dissolvidas 10 g de TeO₂ em 50 mL de NaOH 4 mol L⁻¹. Nessa dissolução de TeO₂ foram adicionados 2 mL de 131 I que foi agitada manualmente por 5 minutos, essa solução foi chamada de solução carga.

As amostras de microesferas de alumina contendo Ag foram montadas em uma coluna de cromatografia líquida Luer-Lock 1,0 cm x 20 cm.

Uma das colunas foi montada com um leito cromatográfico de 2,20 g de microesferas de alumina contendo Ag calcinadas a 400°C e outra coluna foi

montada contendo um leito cromatográfico de 2,27 g de microesferas de alumina contendo Ag calcinada a 600ºC.

A solução carga foi percolada através da coluna contendo as microesferas.

Foram medidas e calibrador de dose a solução carga inicial, antes da percolação, a solução carga após a percolação pela coluna e as microesferas.

4.2 Microesferas de alumina contendo Cu

Foram dissolvidas 10 g de TeO_2 em diferentes volumes de NaOH 4 mol.L⁻¹. Foram utilizados volumes de 50 e 70 mL de solução.

As amostras de microesferas de alumina contendo Ag foram montadas em uma coluna de cromatografia líquida Luer-Lock 1,0 cm x 20 cm.

Para o volume de solução de 50 mL, foi montada uma coluna com um leito cromatográfico de 1,60 g de microesferas de alumina contendo Cu e para o volume de solução de 70 mL, foi montada uma coluna com um leito cromatográfico de 0,71 g de microesferas de alumina contendo Cu.

5. Resultados

5.1 Adsorvedores

5.1.1 ¹³¹I na fase gasosa

Foram analisadas em calibrador de dose as microesferas de Cu utilizadas para a retenção do ¹³¹I na simulação da dissolução ácida de alvos de Urânio metálico.

Com esses dados foi possível verificar uma porcentagem de retenção de 66,45% de ¹³¹I nas microesferas de Cu. Não foram realizados testes para recuperação do ¹³¹I retido devido ao baixo número de experimentos realizados. A difícil obtenção do urânio metálico dificultou a realização de novos experimentos de dissolução.

5.2 ¹³¹I na fase líquida

5.2.1 Separação de ¹³¹I por precipitação de AgI

Testes utilizando o precipitado 1:

Nos testes a "frio" foi observada grande perda do precipitado na transferência para o filtro millipore com, o primeiro mL de solução apresentando certa turbidez, o que indica a saída de uma pequena quantidade do precipitado. Os volumes posteriores estavam límpidos (FIG.18).



Figura 18 - Filtrado a "frio" do precipitado

Ainda a "frio" foi possível observar visualmente uma maior filtração do precipitado quando foi utilizado NH_4OH 1 mol L⁻¹ quente, nesse caso foi utilizado para filtração apenas o NH_4OH em temperatura ambiente e aquecido (FIG.19).



Figura 19 – Filtração do precipitado utilizando NH₄OH 1 mol L⁻¹

No teste "quente" onde foi adicionado traçador de ¹³¹I, 100% do iodo foi precipitado.

Quando se utilizou $Na_2S_2O_3$ (5%) cerca de 80% da dissolução foi alcançada. A dissolução chegou a 95% com o aquecimento a 70°C da solução de $Na_2S_2O_3$ (5%).

Testes utilizando precipitado 2:

^{O 131}I também teve uma precipitação de 100%, conforme apresentado na FIG. 20.



Figura 20 – Formação do precipitado 2

Não foi possível efetuar a sua dissolução com Na₂S₂O₃. No primeiro mL utilizado foi possível observar uma grande passagem do precipitado através do filtro millipore, no segundo mL a solução apresentou uma menor, porém aparente, turbidez na solução, o que indica passagem do precipitado através do filtro (FIG.21).



Figura 21 – Filtrado do precipitado utilizando Na₂S₂O₃

Foi observado em todos os testes, frio e quente e em ambos os precipitados, uma certa dificuldade na transferência do precipitado para o filtro millipore, o precipitado fica retido na seringa durante sua transferência, perdendo ligeiramente seu volume inicial, o mesmo também fica ligeiramente retido no filtro millipore.

Outro fator observado foi que durante o aquecimento do precipitado, após a sua filtração, a solução contendo a porcentagem de precipitado que não foi dissolvida torna-se escura, devida a formação de Ag metálica ou formação de sulfeto de Ag (Ag₂S) FIG. 21. Esse processo dificulta a verificação da dissolução do restante do precipitado, é necessário aguardar o resfriamento da solução para temperatura ambiente, para verificar se existe ainda algum precipitado depositado no fundo do frasco (FIG.23).



Figura 22 – Aquecimento do precipitado pós dissolução: Formação de Ag metálica ou sulfeto de Ag



Figura 23 – Verificação de precipitado pós-aquecimento: solução já fria

5.2.2 Colunas de Carvão Ativado

Com relação ao material e variáveis utilizadas foi possível obter os resultados observados na (TAB.6).

Tamanho do leito cromatográfico	рН	Retenção (%) de ¹³¹ l	Concentração do eluente NaOH (mol L ⁻¹)	Recuperação(%) de ¹³¹ l
(cm)				
3,0	2	80,61	0,1	42,03
3,0	2	81,62	0,1 fervente	81,12
3,0 (pós dissolução ácida)	2	66,66	*	*
3,0	13	54,54	0,1	83,33
1,5	1	52,77	0,1 fervente	53,25
1,5	2	49,68	0,4	67,84
1,5	3	35,04	0,1 fervente	59,63
1,5	6	54,64	0,4 fervente	80,71
1,5	8	68,43	0,1 fervente	71,58

Tabela 6 - Retenção e recuperação de ¹³¹I em colunas de carvão ativado

*Passado somente solução carga

De acordo com a TAB. 6, os melhores resultados foram obtidos com 3,0 cm de carvão ativado, com pH 2 e utilizando como eluente de recuperação NaOH 0,1 mol L⁻¹ fervente.

O carvão ativado se mostrou um material eficiente no processo de retenção e recuperação de ¹³¹I, o carvão ativado tem afinidade para retenção de ¹³¹I e sua recuperação utilizando NaOH é eficiente.

5.2.3 Cartuchos Compactados

A TAB.7 apresenta os resultados utilizando cartuchos compactados:

	рН	Retenção (%) de ¹³¹ I	Recuperação(%) de ¹³¹ I
Cartucho Ag (pós dissolução ácida)	2	91,55	11,99
Cartucho Ag (pós dissolução ácida)	4	83,87	0
Cartucho Aniônico	13	86,24	82,91
Cartucho Aniônico	13	97,06	81,51
Cartucho Aniônico	13	88,89	90,41
Cartucho Aniônico	2	47,69	77,55

Tabela 7 – Retenção e recuperação de ¹³¹I em cartuchos compactados

Os cartuchos de Ag possuem uma grande afinidade para retenção de ¹³¹I, porém a recuperação do ¹³¹I não é eficiente nesse tipo de cartucho. Cartuchos contendo Ag dificultam a recuperação de ¹³¹I.

Já os cartuchos aniônicos Sep-Pak Light QMA, apresentaram altos índices de porcentagem de retenção e recuperação de ¹³¹I, tanto em pH ácido como em pH básico.

5.2.4 Resina Aniônica

A resina aniônica AG 1-X8, apresentou 100% de retenção de ¹³¹I, porém não foi possível recuperar o ¹³¹I da resina.

A resina aniônica utilizada nesse trabalho apresenta uma alta retenção de iodo, mas um rendimento de eluição de 0%. Não foi possível eluir o ¹³¹I com nenhum dos materiais utilizados nesse estudo.

5.2.5 Colunas de Alumina com Cobre (Cu)

Nas colunas de alumina com Cu, foram utilizadas 3 diferentes tipos de amostras de alumina, foram utilizadas soluções carga com pH básico e também a solução carga foi acidificada simulando a dissolução ácida de alvos de urânio metálico. Na TAB. 8 seguem os resultados obtidos.

	Retenção (%) de ¹³¹ I	Recuperação(%) de ¹³¹ l
Amostra 1	56,88	75,80
Amostra 2	79,01	79,66
Amostra 3	95,41	77,40
Amostra 1 (solução ácida)	21,58	20,40
Amostra 2 (solução ácida)	54,86	66,66
Amostra 3 (solução ácida)	63,26	28,49

Tabela 8 – Retenção e recuperação de ¹³¹I em colunas de alumina com Cobre

Nas colunas onde a solução carga foi acidificada foi possível observar uma grande dificuldade de eluição da solução, a coluna formou bolhas de ar dentro da seringa oque bloqueou o fluxo da eluição, por esse motivo não foi possível uma alta porcentagem de recuperação utilizando a amostra acidificada. Mesmo com a dificuldade de eluição das amostras ácidas, foi possível observar que a amostra de número 2 apresentou o melhor potencial para a recuperação do ¹³¹I e a amostra de número 3 o melhor potencial para retenção do ¹³¹I.

Já as amostras de alumina onde o pH da solução se encontrou básico foi possível observar que a amostra de número 3 apresentou os melhores resultados de retenção e recuperação do ¹³¹I

5.2.6 Nanoesferas de Ag

A TAB. 9 mostra os resultados dos testes com nanoesferas de Ag:

	Eluente	Retenção (%) de ¹³¹ I	Recuperação(%) de ¹³¹ I
Nanoesferas de Ag	*	64,97	-
Nanoesferas de Ag	NaOH 0,1 mol L ⁻¹	46,42	26,66
	Na ₂ S ₂ O ₃ (5%)	46,42	72,72

Tabela 9 – Retenção e recuperação de ¹³¹I em nanoesferas de Ag

*Não utilizado

No primeiro teste utilizando as nanoesferas de Ag não foi utilizado nenhum tipo de eluente para recuperação do ¹³¹I, a solução carga contendo as nanoesferas foram apenas filtrada em papel.

Com relação aos testes onde foi utilizado eluente para recuperação do 131 I, foi possível observar uma alta porcentagem de recuperação do mesmo quando utilizado o Na₂S₂O₃ (5%), porém a porcentagem de recuperação do 131 I, em se tratando de nanoesferas, torna-se duvidosa, não é possível confiar totalmente nos resultados, devido o tamanho das nanoesferas, não se sabe ao certo se alguma quantidade de nanoesfera passou através do papel filtro no final do experimento.

5.3 Estudos de Separação de ¹³¹I de alvos de TeO₂

5.3.1 Microesferas de alumina contendo Ag

Foram observados diferentes resultados para as microesferas de Ag calcinadas a 400°C e 600°C, os mesmos estão descritos na TAB.10

	Retenção (%) de	Recuperação(%)
	¹³¹	de ¹³¹ l
Microesferas de Ag	67,04	49,18
calcinadas a 400ºC		
Microesferas de Ag	86,63	15,42
calcinadas a 600ºC		

Tabela 10 – Retenção e recuperação de ¹³¹I em Microesferas de Ag:

Com relação aos resultados apresentados, foi possível observar que as microesferas contendo Ag apresentam uma boa afinidade para retenção de ¹³¹I. Já a sua recuperação foi melhor quando utilizado as microesferas contendo Ag calcinada a 400°C.

5.3.2 Microesferas de alumina contendo Cu

Foram observados diferentes resultados para as diferentes massas de microesferas de Cu, os mesmos estão descritos na TAB.11.

	Retenção (%) de ¹³¹ I	Recuperação(%) de ¹³¹ l
Microesferas de Cu	0	0
contendo 0,71 g		
Microesferas de Cu	1,79	5,50
contendo 1,60 g		

Tabela 11 - Retenção e recuperação de ¹³¹I em Microesferas de Cu:

Com relação a massa de 0,71 g de microesferas de Cu, a retenção e recuperação de ¹³¹I foi impossibilitada devido à dissolução das microesferas de Cu durante o processo da percolação da solução de TeO₂ através da coluna.

Foi possível concluir com esse experimento que as microesferas de Cu, independente da massa e do volume da solução de TeO₂ não são eficientes na retenção e na recuperação de ¹³¹I.

6. Conclusão

É possível concluir, com relação ao material utilizado para retenção do ¹³¹I na fase gasosa, que as microesferas de Cu utilizadas apresentaram uma porcentagem de retenção significativa, porém seria necessário um maior número de experimentos de dissolução dos alvos de Urânio metálico, para uma análise mais detalhada do uso das microesferas para a retenção do ¹³¹I na sua forma gasosa.

Já com relação aos melhores sistemas utilizados para a retenção de ¹³¹I na fase líquida, foram os cartuchos aniônicos Sep-Pak light QMA, a precipitação de AgI, utilizando o método de formação do precipitado 1, e resina AG-1X8. Apesar da resina AG-1X8 apresentar-se eficiente na retenção do ¹³¹I existe uma grande dificuldade de recuperação do ¹³¹I nesse material.

O sistema utilizando o precipitado 1 de AgI, apresentou uma ótima dissolução utilizando Na₂S₂O₃ (5%) aquecido.

As colunas de carvão ativado em suas melhores condições de pH, tamanho e temperatura do eluente, apresentaram também uma ótima retenção e recuperação de ¹³¹I. O carvão ativado se mostrou um material eficiente no propósito de retenção e recuperação do ¹³¹I, mesmo quanto foi utilizado uma solução com o pH ácido, este o pH de interesse do trabalho, pois o pH pós dissolução dos alvos de urânio metálico será ácido.

As colunas de alumina com Cu tem um grande potencial para eluição do radionuclídeo ¹³¹I na forma química adequada e em determinadas amostras específicas, foi possível obter também uma boa porcentagem de retenção de ¹³¹I. Apesar do bom resultado de retenção e recuperação do ¹³¹I em determinadas amostras de alumina com Cu, seria necessário melhorar e aprimorar os testes utilizando essas amostras de alumina com a solução acidificada.

Com relação aos estudos de separação utilizando alvos de TeO₂ foi possível concluir que as microesferas de Ag apresentam um bom potencial para retenção do ¹³¹I, com relação a sua recuperação, seria necessário um estudo mais aprofundado do método. Já as microesferas de Cu não são eficientes na retenção e na recuperação do ¹³¹I.

58

7. Referências

-ABRÃO, A. A rapid radiochemical íon-exchange separation of iodine from tellurium a novel radioiodine-132 generator. **Instituto de Energia Atômica**, n.371, 1975.

-ADAM, M.J.; WILBUR, D.S. Radiohalogens for imaging and therapy. **Chemical Society Reviews**. V.34, p.153-163, 2005.

-AOK,F. apud ABRÃO, A. A rapid radiochemical íon-exchange separation of iodine from tellurium a novel radioiodine-132 generator. **Instituto de Energia Atômica,** n.371, 1975.

-ARAUJO, E.B.; LAVINAS, T.; COLTURATO, MT.; MENGATTI, J.; Garantia da qualidade aplicada à produção de radiofármacos. **Brazilian Journal Of Pharmaceutical Sciences**. V.44, n.1, p.1-12, 2008.

-ARINO, H.; KRAMER, H. H. Separation and purification of radio-iodine using platinum-coated copper granules. **International Journal of Applied Radiation and Isotopes**, v.27, p.637 – 641, 1976.

-ATTEBURY, R.W.; LARSEN, Q.V.; BOYD, G.E. American Chemical Society 118th meeting, 1950 apud ABRÃO,A. A rapid radiochemical íon-exchange separation of iodine from tellurium a novel radioiodine-132 generator. **Instituto de Energia Atômica**, n.371, 1975.

-BONZA K. K., HALLABA E., "Modified Method for the Production of Iodine-131"; **Isotopenpraxis** 11, Jahrang v. 8 pp. 284-286, 1975.

-BOURDOISEAU M., ""Iodine Radiochesmistry and Radiopharmaceutical Product Labeling"; **Nucl. Med. Biol.**, v. 13, No.2, pp. 83-88, 1986.

-BRAKER, A.H.; MOEL, F.P.; VAN DER ZWART, R.E.; EERSELS, J.L.H.; HERSCHEID, J.D.M. Adsorption of radioiodine on platinum: a fast and simple column method to obtain concentrated and pure radioiodine in either water or anhydrous solvents. **Applied radiation and isotopes**, v.57, p. 475 – 482, 2002.

-CHATTOPADHYAY,S.; DAS, S.S. A simple and rapid techinique for radiochemical separation of iodine radionuclides from irradiated tellurium using an activated charcoal column. **Applied radiation an isotopes**, v.67, p.1748-1750, 2009.

-COOPER, M. Radiohalogenation. In: THEOBALD, T. (Ed). **Sampson's** textbook of radiopharmacy. 4th Ed. London, U.K., 2011, p.141-155.

-D.J. Bennet and J.R. Thomson, **The Elements of Nuclear Power**, Longman Scientific & Technical, London, 1989.

-DJOJOSUBROTO H. C., "The effect of Chlorine in the Radiochemical Separation of ¹³¹I"; **At. Indones.** v. 1 (1-2) p. 2-5 1975.

-DOWNS, A.J.; ADAMS, C.J. The Chemistry of Chlorine, Bromine, Iodine and Astatine. New York, N.Y.: University of Oxford, 1973, p.1107-1594.

-EL-AZONY, K.M.; MOHTY, A.A.; SALAH, M. Separation and purification of ¹³¹I from tellurim material using ion exchange for preparing tetra-butyl ammonium iodide (¹³¹I). **Applied radiation and isotopes**, v.61, p.1185 – 1188, 2004.

-FINN, R. Chemistry applied to iodine radionuclides In: Welch, Michael J & Redvanly, Carol S. *Handbook of Radiopharmaceuticals – Radiochemistry and Applications.* England: Ed. Wiley; Cap 13, p.423-440; 2003.

-HICKS, H.G.; GILBERT, R.S.; STREVENSON, P.C.; HUTCHIN, W.H.U.S. Atomic Energy Report, n.65, 1953 apud ABRÃO, A. A rapid radiochemical íonexchange separation of iodine from tellurium a novel radioiodine-132 generator. **Instituto de Energia Atômica**, n.371, 1975. -HUPF, H.B. Production and purification of radionuclides. In: TUBIS, M.; WOLF, W. (Ed). **Radiopharmacy**. Los Angeles, California: John Wiley & Sons Ltd, 1976, p.225 – 254

-INSTITUTO DE ENERGIA NUCLEAR. Produtos e serviços/radiofármacos:Meta-iodobenzilguanidina(MIGB)Disponívelem:HTTP://ien.gov.br/produtos/radiofarmacos/migb.phpAcesso em 04 mar.2013

-INSTITUTO DE PESQUISA ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Documentação interna: Produção de Radioifármaocos. 2009.

-INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES. Documentação interna: Controle de qualidade, 2008.

-INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY: **Manual for reactor produced radioisotopes**. Vienna, Austria. 2003. (IAEA – TECDOC -1340).

- I.R. Cameron, Nuclear Fission Reactors, Plenum Press, New York, 1982.

- KAHN M., FREEDMAN A.J., SHULTZ C.G., "Distillation of Carrier-free lodine-131 activity"; **Nucleonics,** v. 12, No. 7, pp. 73-75, 1954.

-KLEINBERG, J.: COWAN, G.A. The Radiochemistry of fluorine, chlorine, bromine and iodine. Washington D.C.:National Academy of Science. National Research Council. Nuclear Science Series, 1960. (NAS-NS 3005).

-MAKY, Y., "A Study on the Separation and Distribution of the Chemicals Forms of 1311 Produced from Thermal Neutron Irradiation Tellurium Compounds by Thin Layer Chromatography"; **J. Radioan. Chem.**, v. 27 (1) p. 33-35, 1975.

-MAUSNER, L.F.; MIRZADEH, S. Reactor Production of Radionuclides. In: Welch, M.J.; Redvandly, C.S. (ed.) Handbook of Radiopharmaceuticals:

Radiochemistry and Applications. England, U.K.: John Wiley & Sons Ltd. P.87-118, 2003.

-MEINKE W.W.; **AECD-3084**, p. 21, (1951), apud KLEINBERG J., COWAN G.A., "The Radiochemistry of Fluorine, Chlorine, Bromine and Iodine"; **Subcomitte on Radiochemistry National Academy of Sciences - National Research Concil**, pp. 27-39, 1960.

- MONDINE A .V., MARQUÊS R. O., "Separacion de Yodo-131 del Molibdenio-99 y Rutênio 193"; **Anais da XIII Reunião Científica**, pp. 325-329 1985.

-MONTESA E. F., "Production of Iodine by the Wet Distillation of Tellurium Dioxide"; **Philip. Nucl. J.** p 262-267, 1975.

-NAZARI, K.; GRANNADI-MARAGHEH, M.; SHAMSAII, M.; KHALAFI, H. A new method for separation of ¹³¹I, produced by irradiation of natural uranium. **Applied radiation and isotopes**, v.55, p. 605 – 608, 2001.

-OWUNWANNE A., PATEL M., SADEK S., "The Handbook of Radiopharmaceuticals; Chapman & Hall Medical, 1998.

-PHELPS, M.E.; SCHELBERT, H.R.; MAZZIOTTA, J.C.: Positron computed tomography for studies of myocardial an cerebral function. **Ann Intern Med**. Cap.98, p.339, 1982.

-PRAKONGVONG, P., "A Study on the Separation of Iodine from Neutron Irradiated Tellurium Compunds by the Method of Dry Distillation"; **Bangkok Chulalongkorn Univ.**, p 75, 1978.

-SAHA, G.B. Fundamentals of Nuclear Pharmacy. 4a ed. New York, N.Y.: Springer-Verlag, 1998.

-SAKURAI T., IZUMO M., TAKAHASHI A., KOMAKI Y., "Behavior of Iodine 131 in Dissolution of Irradiated Uranium Dioxide"; **J. Nucl. Scien. and Techn.,** 24[11] pp 931-936, 1987. -SAPIENZA, M.T.; BUCHPIGUEL, C.A.; HIRONAKA, F.H. *Medicina Nuclear em Oncologia*. Atheneu, São Paulo. Pag. 2-4 2008.

-SCHINDEWOLF, U. Geochim et Cosmochim Acta, v.19, p. 134 – 138, 1960 apud ABRÃO, A. A rapid radiochemical íon-exchange separation of iodine from tellurium a novel radioiodine-132 generator. **Instituto de Energia Atômica**, n.371, 1975.

-SCHOITEN, B.; QAIM, S.M.; STOCKLIN, G. Excitation functions of proton induced nuclear reactions on natural tellurium and enriched 123Te: Production of 123Te (p,n) 123I-process at a low-energy cyclotron. **Appl.Radiat.Isot**., v.40, n.2, p.127-132, 1989.

-SHIKATA E. AMANO H., "Production of Radioative Iodine"; **JP Patent Document 33320/B/,** 1973.

-SMITH, G.W.; REYNOLDS, S.A. Anal. Chimica Acta, v.12, p. 151 – 153, 1955 apud ABRÃO, A. A rapid radiochemical íon-exchange separation of iodine from tellurium a novel radioiodine-132 generator. **Instituto de Energia Atômica**, n.371, 1975.

-STOCKLIN, G; QAIM, S.M.; ROSCH, F. The impact of radioactivity on medicine. **Radiochimica Acta**, v.70/71, p.249-272, 1995.

-SILVA C. P. G., RAMANIAH V. M., "Preparação do ¹³¹I a partir do Telúrio Elementar Irradiado"; **Publicação IEA**, SR- 110, 1965.

-SORANTIN, H.; BILDSTEIN, H. Rapid preparation of carrier free I-131 from neutron-irradiated telluric acid. J.Inorg. Nucl. Chem., v.27, p. 521 – 526, 1965.

-THOM, A.F. Comunicação pessoal. 2008. São Paulo-SP.

-THRALL, J.H, ZIESSMAN, H.A., **Medicina Nuclear**. 2a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.

-VALLABHAYOSULA,S, molecular imaging: radiopharmaceuticals for PET and SPECT. Ed Spinger, New York 2009.