AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Estudo de Rotas de Purificação em Processos de Produção de Mo-99 e I-131 de Fissão

MARCOS OLIVEIRA DAMASCENO

**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -
Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Christina A. L. G. O. Forbicini

**São Paulo
2019**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES

Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DE ROTAS DE PURIFICAÇÃO EM PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE MO-99 E I-131
DE FISSÃO**

MARCOS OLIVEIRA DAMASCENO

**Tese apresentada como parte dos requisitos
para obtenção do Grau de Doutor em
Ciências na Área de Tecnologia Nuclear -
Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Christina A. L. G. O. Forbicini

Versão corrigida

Versão original disponível no IPEN

São Paulo

2019

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Como citar:

DAMASCENO, M. O. ***Estudo de rotas de purificação em processos de produção de Mo-99 e I-131 de fissão***. 2019. 160 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN-CNEN/SP. São Paulo. Disponível em: <<http://www.teses.usp.br>>. Acesso em: dd/mm/aaaa.

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo (a) Autor(a)

Damasceno, Marcos Oliveira

Estudo de Rotas de Purificação em Processos de Produção de Mo-99 e I-131 de Fissão/Marcos Oliveira Damasceno; orientadora Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira Forbicini. -- São Paulo, 2019. 160 p.

Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Materiais) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2019.

1. Gerador Mo-99/Tc-99m. 2. Radiofármacos. 3. Produção de Mo-99 e I-131. I. Forbicini, Christina Aparecida Leão Guedes de Oliveira, orient. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Nome: Marcos Oliveira Damasceno

Título: Estudo de rotas de purificação em processos de produção de Mo-99 e I-131 de fissão

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Ciências.

Data: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

Prof. Dr.: _____

Instituição: _____ Julgamento: _____

DEDICATÓRIA

À minha família, em especial minha esposa Djenane pelo compartilhamento de nossas trajetórias que um dia se cruzaram, seus conhecimentos e companhia me completam como profissional e pessoa.

À minha filha Ana Clara, “minha melhor aluna”, fascinada pela lógica e pelo cosmo, sonhadora e competitiva, encara a superação das gerações como um desafio necessário, uma aventura natural da vida.

Aos meus pais Francisco e Maria, pelo apoio, incentivo e referências de luta e trabalho por uma vida melhor. Minha irmã Izabel e sobrinhos queridos, Daniel e Amanda.

AGRADECIMENTOS

Grande foi o número de pessoas que contribuíram para minha formação científica, desde professores e colegas de tempos de colégio até os atuais.

Gostaria de agradecer à Dr.^a Mitiko Yamaura pela amizade e orientação inicial, e à Dr.^a Christina A. L. G. O. Forbicini pela orientação, confiança, amizade e paciência na continuidade e finalização deste trabalho.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), pelas instalações cedidas e toda a infraestrutura disponível.

Ao Centro de Química e Meio Ambiente, amigos e amigas Fernanda Alves, Tatiana Balogh, José Seneda, Ricardo Dias, João Batista, Edson Takeshi, Ruth Camilo e demais colegas de laboratório.

Ao Centro de Radiofarmácia, amigos da produção, controle e proteção, que muito colaboraram para a realização deste trabalho.

Aos colegas dos centros CCN e CRPq pelas amostras de placas de alumínio, irradiação de materiais e demais contribuições.

Gostaria de lembrar também, minha orientadora do Mestrado, Dr.^a Ana Maria C. Ferreira e o Dr. Henrique E. Toma do IQ-USP, cujos conhecimentos transmitidos tanto me impactaram.

A todos gostaria de expressar minha imensa gratidão.

“A diferença entre o remédio e o veneno é a dose”.
(Paracelso, médico e alquimista, 1493-1541)

RESUMO

DAMASCENO, Marcos O. ***Estudo de rotas de purificação em processos de produção de Mo-99 e I-131 de fissão***. 2019. 160 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN CNEN/SP. São Paulo.

Neste trabalho foram avaliadas novas rotas de purificação de Mo-99 e I-131 de fissão, por meio de associações inovadoras de técnicas clássicas de purificação química, presentes nos principais processos produtivos destes radioisótopos. Os processos de purificação estudados totalizaram seis combinações diferentes, divididas em dois grupos de três rotas. Foram utilizadas técnicas de cromatografia em coluna, destilação (seca e úmida), precipitação seletiva e extração por solvente. Todas as rotas utilizaram como ponto de partida uma coluna de resina aniônica, responsável por importante etapa de descontaminação, além da separação do Mo-99 e I-131. Nas etapas seguintes, as demais técnicas foram aplicadas de acordo com as configurações de cada rota. As rotas com coluna quelante e com sistema de extração por solvente apresentaram os melhores resultados de purificação para o Mo-99 (84,4%) e o I-131 (74,9%) respectivamente. Os resultados foram comparados em termos de eficiência de recuperação dos radioisótopos, grau de descontaminação e viabilidade operacional em processos de produção. As rotas de melhor desempenho apresentam potencial em termos de aprimoramentos de eficácia e aspectos operacionais, por meio de estudos em maior escala, além de poderem fornecer parâmetros para a construção de celas-piloto de Mo-99 e I-131.

Palavras-Chave: gerador Mo-99/Tc-99m; radiofármacos; produção de Mo-99 e I-131.

ABSTRACT

DAMASCENO, Marcos O. ***Study of purification routes in production processes of fission Mo-99 and I-131***. 2019. 160 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN CNEN/SP. São Paulo.

In this work new purification routes of Mo-99 and I-131 fission were evaluated through innovative associations of classical chemical techniques of purification used by the main productive procedures of these radioisotopes. These purification routes were studied using six different combinations of techniques, divided into two groups of three routes. Column chromatography, distillation (dry and wet), selective precipitation and solvent extraction were the techniques applied in this investigation. In all routes, the first step was performed using a column of anionic resin in an important decontamination step, besides the separation of Mo-99 and I-131. In the following steps, other techniques were applied according to the methodology of each route. Chelating column and solvent extraction system showed the best purification results for Mo-99 (84.4 %) and I-131 (74.9 %), respectively. The final results were compared considering radioisotope recovery, decontamination degree and operational feasibility. The best-performing routes presented possibilities for improvements in efficiency and operational aspects, through larger-scale studies. Moreover, parameters for the construction of Mo-99 and I-131 mock-up cells were provided.

Keywords: Mo-99/Tc-99m generator; radiopharmaceuticals; production of Mo-99 and I-131.

LISTA DE TABELAS

	Página
Tabela 1 – Reatores produtores de Mo-99	22
Tabela 2 – Reagentes químicos.....	42
Tabela 3 – Equipamentos e acessórios	43
Tabela 4 – Rendimento de eluição de Mo-99 e I-131 com soluções de Na ₂ SO ₄ e NaHCO ₃ 1 mol L ⁻¹	78
Tabela 5 – Eluição do Mo-99 com solução de NaOH 1 mol L ⁻¹ em coluna Chelex-100.....	83
Tabela 6 – Eluição do Mo-99 com solução de NH ₄ OH em coluna de alumina....	88
Tabela 7 – Rendimentos de sublimação de Mo-99 em forno tubular	96
Tabela 8 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de Na ₂ SO ₄ 1 mol L ⁻¹	103
Tabela 9 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NaOH 1 mol L ⁻¹	105
Tabela 10 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NaOH 1 mol L ⁻¹	106
Tabela 11 – Rendimentos de processo.....	106
Tabela 12 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NaHCO ₃ 1 mol L ⁻¹ em coluna de resina Dowex	109
Tabela 13 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NH ₄ OH 1 mol L ⁻¹ em coluna de óxido de alumínio	110
Tabela 14 – Rendimentos de sublimação de Mo-99 em forno tubular	112
Tabela 15 – Rendimentos de processo.....	112
Tabela 16 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NH ₄ HCO ₃ 1 mol L ⁻¹ em coluna de óxido de alumínio	114
Tabela 17 – Rendimentos de sublimação Mo-99 e contaminantes em forno tubular.....	114
Tabela 18 – Rendimentos de processo.....	115
Tabela 19 – Rendimentos totais de processo	115
Tabela 20 – Rendimentos de eluição de I-131 em coluna Dowex	120
Tabela 21 – Rendimentos de destilação	127
Tabela 22 – Rendimentos de separação de iodo por precipitação seletiva	128
Tabela 23 – Rendimentos de extração de iodo em diferentes sistemas	137

Tabela 24 – Tempos de processo em diferentes sistemas	139
Tabela 25 – Rendimento de eluição de I-131 e contaminantes	141
Tabela 26 – Rendimentos de recuperação e resíduos não destilados.....	141
Tabela 27 – Rendimentos parciais e total de processo.....	142
Tabela 28 – Rendimentos de filtração e resíduos	143
Tabela 29 – Rendimentos parciais e total de processo.....	144
Tabela 30 – Rendimentos parciais e total de processo.....	145
Tabela 31 – Rendimentos totais de processo	145

LISTA DE FIGURAS

	Página
Figura 1 – Exemplos de radiofármacos, estruturas de moléculas marcadas com Tc-99m.....	19
Figura 2 – Imagens de exames diagnósticos utilizando radiofármacos	20
Figura 3 – Mapa dos principais produtores de Mo-99 em 2018	21
Figura 4–Perspectiva das instalações do Reator Multipropósito Brasileiro(RMB)	23
Figura 5 – Logística de produção e distribuição envolvendo o Mo-99	24
Figura 6 – Principais processos de separação e purificação de Mo-99 de fissão .	25
Figura 7 – Gerador de Mo-99/Tc-99m e blindagens de I-131	29
Figura 8 – Eluição em um gerador Mo-99/Tc-99m.....	30
Figura 9 – Esquema com as principais reações nucleares para produção de Mo-99.....	32
Figura 10 – Esquema de processo KSA modificado	38
Figura 11 – Protótipo de cela de purificação de Mo-99 de fissão (KAERI)	39
Figura 12 – Espectrômetro gama multicanal e acessórios.....	45
Figura 13 – Representação genérica de um espectrômetro gama	46
Figura 14 – Representação genérica de sítios ativos de resinas à base de poliestireno.....	49

Figura 15 – Mudanças estruturais da resina Chelex-100 com aumento do pH.....	51
Figura 16 – Estruturas da alumina em diferentes pHs	54
Figura 17 – Esquema das etapas de preparação das amostras de referência e de teste.....	57
Figura 18 – Esquema de sublimação em forno tubular com tubo de quartzo e acessórios.....	57
Figura 19 – Esquema do dispositivo de lavagem interna do tubo de quartzo	58
Figura 20 – Esquema do sistema de destilação de I-131 via úmida	60
Figura 21 – Esquema de concentração e filtração de I-131	63
Figura 22 – Protótipo de dissolvedor de alvos tipo placa de UAl _x /Al	67
Figura 23 – Retenção de Mo-99 em resina Dowex em diferentes pHs.....	73
Figura 24 – Retenção de Mo-99 em resina Dowex 1x8 em diferentes concentrações de OH ⁻	74
Figura 25 – Dessorção de Mo-99 e I-131 em resina Dowex por diferentes soluções 1 mol L ⁻¹	75
Figura 26 – Eluição do Mo-99 com NaHCO ₃ em diferentes concentrações.....	76
Figura 27 – Eluição do Mo-99 com NaHCO ₃ em diferentes temperaturas.....	77
Figura 28 – Perfil de eluição do Mo-99 com Na ₂ SO ₄ e NaHCO ₃ 1 mol L ⁻¹	78
Figura 29 – Formação do complexo Mo-SCN em diferentes concentrações de NH ₄ SCN.....	80
Figura 30 – Formação do complexo Mo-SCN em diferentes concentrações de KI	81
Figura 31 – Retenção do complexo Mo-SCN em coluna de resina Chelex-100....	82
Figura 32 – Perfil de eluição do Mo-99 com solução de NaOH 1 mol L ⁻¹ em coluna de resina Chelex-100	82
Figura 33 – Espécies químicas de Mo(VI) em diferentes pHs	84
Figura 34 – Retenção de Mo-99 em alumina ácida em diferentes pHs.....	84
Figura 35 – Eluição do Mo-99 com diferentes soluções 1 mol L ⁻¹	85
Figura 36 – Perfil de eluição do Mo-99 com soluções alcalinas 1 mol L ⁻¹	86
Figura 37 – Perfis de eluição do Mo-99 com solução de NH ₄ OH em diferentes concentrações.....	87
Figura 38 – Esquema de disposição do cadinho e fluxo de arraste no interior do tubo de quartzo	88

Figura 39 – Forno tubular horizontal com tubo de quartzo durante processo de sublimação do MoO_3	89
Figura 40 – Tubo de quartzo com cadinho e depósito de MoO_3 sublimado.....	89
Figura 41 – Detalhe de depósito de MoO_3 sublimado.....	90
Figura 42 – Dispositivo de lavagem interna do tubo de quartzo.....	90
Figura 43 – Sublimação do Mo-99 em diferentes temperaturas.....	91
Figura 44 – Curvas de decomposição térmica (TG/DTG) de molibdato de amônio.....	92
Figura 45 – Sublimação de Mo-99 em diferentes fluxos de arraste	93
Figura 46 – Sublimação de Mo-99 em diferentes tempos de isoterma	94
Figura 47 – Sublimação de Mo-99 em diferentes taxas de aquecimento.....	95
Figura 48 – Esquema de arranjo dos principais componentes das rotas de purificação de Mo-99 e I-131.....	97
Figura 49 – Perfis de eluição de Mo-99 e coeluição de I-131 com solução de Na_2SO_4 1 mol L^{-1}	98
Figura 50 – Fluxograma de separação de rotas de purificação de Mo-99 e I-131.....	99
Figura 51 – Fluxograma de rotas de purificação de Mo-99.....	100
Figura 52 – Esquema de arranjo dos principais componentes utilizados na rota MR1.....	101
Figura 53 – Coluna de resina Dowex 1x8 para separação de Mo-99	102
Figura 54 – Curva de formação e estabilidade do complexo Mo-SCN.....	104
Figura 55 – Coluna de resina Chelex-100 carregada com complexo Mo-SCN.....	105
Figura 56 – Esquema de arranjo dos principais componentes utilizados na rota MR2.....	107
Figura 57 – Eluição do Mo-99 com solução de NaHCO_3 1 mol L^{-1} em coluna de 13 x 2,5 cm com resina Dowex 1x8	108
Figura 58 – Colunas cromatográficas e forno tubular utilizados na rota MR2.....	111
Figura 59 – Esquema de arranjo dos principais componentes utilizados na rota MR3.....	113
Figura 60 – Dessorção de I-131 em resina Dowex por diferentes soluções 1 mol L^{-1}	118

Figura 61 – Eluição de I-131 com solução de KNO_3 em diferentes concentrações.....	119
Figura 62 – Eluições de I-131 com solução de KNO_3 em coluna Dowex em sentidos opostos	120
Figura 63 – Sistema de destilação úmida de I-131	121
Figura 64 – Destilação de I-131 com solução de H_2SO_4 em diferentes concentrações.....	123
Figura 65 – Destilação de I-131 em diferentes concentrações de H_2O_2	124
Figura 66 – Destilação de I-131 em diferentes tempos de processo	125
Figura 67 – Destilação de I-131 em diferentes temperaturas de processo	126
Figura 68 – Volume de vapor arrastado durante o processo	127
Figura 69 – Curvas de solubilidade de diversos sais em função da temperatura.....	129
Figura 70 – Esquema de sistema de extração de iodo utilizando béqueres distintos.....	130
Figura 71 – Curvas de extração de iodo em diferentes concentrações de H_2O_2	131
1	
Figura 72 – Curvas de reversão de iodo em diferentes concentrações de Na_2SO_3	133
3	
Figura 73 – Esquema de sistema de extração de iodo utilizando béquer com placa divisória.....	134
Figura 74 – Esquema de sistema de extração de iodo utilizando béquer com tubo central.....	135
Figura 75 – Esquema de extração de iodo utilizando bomba dupla.....	136
Figura 76 – Sistema de extração de iodo utilizando bomba dupla	137
Figura 77 – Curvas de extração e reversão de iodo nos sistemas testados	138
Figura 78 – Fluxograma das rotas de separação e purificação de I-131.....	140
Figura 79 - Eluição do Mo-99 com solução de NaHCO_3 1 mol L^{-1} em coluna de 13 x 2,5 cm com resina Dowex 1x8.....	140
Figura 80 – Esquema de precipitação seletiva em etapas consecutivas	144

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
AEC	<i>Atomic Energy Commission</i>
AMOR	<i>Anlage zur Mo Production Rossendorf</i>
ANSTO	<i>Australian Nuclear Science and Technology Organisation</i>
BNL	<i>Brookhaven National Laboratory</i>
CINR	<i>Consolidated Innovative Nuclear Research</i>
CNEA	<i>Comisión Nacional de Energía Atómica</i>
CR	Centro de Radiofarmácia
CQMA	Centro de Química e Meio Ambiente
DEHPA	Ácido di-(2-etilhexil) fosfórico
DVB	Estireno-divinil benzeno
EUA	Estados Unidos da América
HEU	<i>High-Enriched Uranium</i>
HPGe	<i>High-Purity Germanium</i>
IAEA	<i>International Atomic Energy Agency</i>
INVAP	<i>Investigación Aplicada</i>
IPEN	Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
IR1	Rota 1 de purificação de iodo-131
IR2	Rota 2 de purificação de iodo-131
IR3	Rota 3 de purificação de iodo-131
KAERI	<i>Korea Atomic Energy Research Institute</i>
KSA	<i>Karlsruhe-Sameh Aluminide</i>
KSS	<i>Karlsruhe-Sameh Silicide</i>
LEU	<i>Low-Enriched Uranium</i>
LITEMOL	Processo de produção de Mo-99 em pequena escala
MR1	Rota 1 de purificação de Mo-99
MR2	Rota 2 de purificação de Mo-99
MR3	Rota 3 de purificação de Mo-99
NASEM	<i>National Academies of Sciences, Engineering, and Medicine</i>

NNSA	<i>National Nuclear Security Administration</i>
NTP	<i>NTP Radioisótopos Soc. LTD</i>
NRC	<i>Nuclear Regulatory Commission</i>
NRU	<i>National Research Universal</i>
OECD	<i>Organization for Economic Cooperation and Development</i>
PINSTECH	<i>Pakistan Institute of Nuclear Science and Technology</i>
ROMOL-99	Tipo de Processo de produção de Mo-99
TBAB	Brometo de tetra-n-butilamônio
TG/DTG	Termogravimetria / Termogravimetria Derivada
TOA	tri-n-octilamina
UAI _x /Al	Alvos de urânio e alumínio

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
2 OBJETIVO	27
2.1 Objetivos específicos	27
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	28
3.1 Tc-99m e I-131	28
3.2 Métodos de produção de Mo-99 e I-131	31
3.3 Processos de separação e purificação de Mo-99	33
3.4 Processos de separação e purificação de I-131 de fissão	39
4 MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1 Materiais.....	42
4.2 Estudo das técnicas de separação e purificação de Mo-99 e I-131	43
4.2.1 Soluções de partida e medidas radioativas	43
4.2.2 Separação de Mo-99 e I-131 utilizando resina Dowex 1x8	48
4.2.3 Purificação de Mo-99 utilizando resina Chelex-100	51
4.2.4 Purificação de Mo-99 utilizando óxido de alumínio	53
4.2.5 Purificação de Mo-99 por sublimação	55
4.2.6 Purificação de I-131 por destilação	59
4.2.7 Purificação de I-131 por precipitação seletiva	61
4.2.8 Purificação de I-131 por extração por solvente	63
4.3 Testes de rotas de produção de Mo-99 e I-131	66
4.3.1 Rotas de produção de Mo-99.....	68
4.3.2 Rotas de produção de I-131	70
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO	72
5.1 Estudo das técnicas de separação e purificação de Mo-99 e I-131	72
5.1.1 Separação de Mo-99 e I-131 com resina Dowex 1x8	72

5.1.2 Purificação de Mo-99 com resina Chelex-100.....	79
5.1.3 Purificação de Mo-99 com óxido de alumínio.....	83
5.1.4 Purificação de Mo-99 por sublimação	88
5.1.4.1 Estudos das variáveis de processo	91
5.2 Testes de rotas de produção de Mo-99 e I-131	96
5.2.1 Separação de Mo-99 e I-131	99
5.2.2 Rotas de purificação de Mo-99	99
5.2.2.1 Rota MR1	100
5.2.2.2 Rota MR2	107
5.2.2.3 Rota MR3	113
5.3 Comparativo de processos.....	115
5.4 Estudo das técnicas de separação e purificação de I-131	117
5.4.1 Separação de I-131 com resina Dowex	117
5.4.2 Purificação de I-131 por destilação	121
5.4.3 Purificação de I-131 por precipitação seletiva.....	127
5.4.4 Purificação de I-131 por extração por solvente	130
5.4.4.1 Sistema com etapas em sequência	130
5.4.4.2 Sistemas com etapas simultâneas	133
5.5 Rotas de purificação de I-131	139
5.5.1 Rota IR1	141
5.5.2 Rota IR2	143
5.5.3 Rota IR3	144
5.6 Comparativo de processos.....	145
6 CONCLUSÃO	146
6.1 Trabalhos futuros	147
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	148

1 INTRODUÇÃO

A medicina nuclear é a especialidade médica que utiliza as propriedades nucleares de diversos radioisótopos para diagnóstico e terapia de diversas patologias (OSSO JÚNIOR et al., 2012). Dentre as principais finalidades de uso dos radiofármacos podemos citar:

- Identificação de diversos tipos de câncer em seus diferentes estágios de desenvolvimento;
- Identificações de anormalidades cardíacas como infarto do miocárdio;
- Identificação de focos inflamatórios;
- Estudos funcionais de sistemas (renal, hepático, pulmonar, medulas, entre outros);
- Investigações relacionadas ao sistema nervoso, tais como Parkinson e Alzheimer (ARAÚJO, 2005).

Os radioisótopos, em alguns casos, podem ser usados diretamente como radiofármacos (ânions iodeto ou pertecnetato, por exemplo), ou como na maioria das vezes, previamente ligados a determinados tipos de moléculas, peptídeos, anticorpos, dentre outros, conhecidos como marcadores, que possuem afinidade por algum órgão ou tecido específico (SAHA, 2003; AHMAD et al., 2014; SHIKATA e IGUCHI, 1986). Atualmente o Tc-99m é o principal radioisótopo utilizado em medicina nuclear em todo o mundo. Na figura 1 são apresentadas algumas estruturas de radiofármacos de Tc-99m.

Figura 1 – Exemplos de radiofármacos, estruturas de moléculas marcadas com Tc-99m

Fonte: LIU, 2004.

Assim como o Tc-99m, o I-131 também é um dos principais radioisótopos empregados na preparação de radiofármacos, utilizados em diagnósticos e tratamentos de diversas doenças como o câncer de tireoide (RASMUSON, 2006).

Após a administração de um radiofármaco em um paciente, o radioisótopo apresenta distribuição característica por determinadas partes do corpo. As emissões radioativas acumuladas nos pontos de interesse são captadas pelos sensores dos equipamentos de medição, gerando dados que após serem processados formam as imagens (BUCERIUS et al., 2011). A figura 2 mostra algumas imagens obtidas com o uso de radiofármacos em exames de tomografia.

Figura 2 – Imagens de exames diagnósticos utilizando radiofármacos

Fonte: Adaptado de UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL, 2018.

O emprego destes recursos tecnológicos produz informações valiosas para a tomada de decisões médicas, bem como a escolha de medicamentos, terapias ou mesmo intervenções cirúrgicas (IEN, 2009; ADAM e WILBUR, 2005).

O constante desenvolvimento de novas técnicas de diagnósticos utilizando radiofármacos como contrastes tem provocado uma demanda crescente por diversos radioisótopos. Estima-se que, no mundo, mais de 22 milhões de procedimentos médicos sejam realizados anualmente, em exames de diagnósticos por imagens, considerando-se apenas os que fazem uso do Tc-99m (NASEM, 2018).

No Brasil os números também são relativamente expressivos, aproximadamente dois milhões de procedimentos ao ano, porém a demanda nacional de Mo-99 (precursor do Tc-99m) ainda é pequena, correspondendo a apenas 4% do total mundial, enquanto nos EUA, onde são realizados cerca de seis vezes mais exames *per capita* que no Brasil, a demanda pode chegar a 50% (BRASIL, 2017). Em termos de atividade, a demanda global de Mo-99 é da ordem de 9400 Ci por semana, com um incremento de 0,5% ao ano em mercados estabelecidos e de 5% em mercados emergentes (OECD-NEA, 2018).

Atualmente o Mo-99 é produzido principalmente em reatores de pesquisa ao redor do mundo. A figura 3 apresenta um mapa dos principais países produtores.

Figura 3 – Mapa dos principais produtores de Mo-99 em 2018

Fonte: Adaptado de NASEM, 2018.

Apesar da quantidade de reatores em operação e suas localizações, nos últimos anos tem havido uma preocupação mundial quanto à manutenção do suprimento de Mo-99, devido a uma queda na oferta deste radioisótopo, iniciada a partir de 2008, quando reatores no Canadá e na Bélgica sofreram paradas não programadas, atribuídas a problemas técnicos (OSSO JÚNIOR et al., 2012; DECONINCK e PONSARD, 2009). Posteriormente o mesmo reator do Canadá (NRU) e o reator da França (OSIRIS), que respondiam por aproximadamente 30% da produção mundial encerraram suas operações em 2015 e 2016 respectivamente, consolidando a crise na cadeia de fornecimento deste material

(OECD-NEA, 2016; BARANCZYK et al., 2015). Adicionalmente, outros países têm previsão de desligamento de seus reatores nos próximos anos, conforme mostrado na Tabela 1.

Tabela 1 – Reatores produtores de Mo-99

Reatores	Previsão de desligamento
HFR (Holanda)	2024
RBT 6/10a e WWR-c (Rússia)	2025
BR2 (Bélgica)	2026
RA-3 (Argentina)	2027
LVR-15 (Rep. Checa)	2028
SAFARI-1 (África do Sul)	2030
MARIA (Polônia)	2030

Fonte: Adaptado de OECD-NEA, 2017.

Diante deste cenário, diversos países como Alemanha, Coreia do Sul, China, Índia, Egito e Brasil, têm conduzido projetos de produção de Mo-99 (NASEM, 2018). Tais projetos preveem a construção de reatores operados com alvos de urânio do tipo LEU (baixo enriquecimento em U-235), atendendo às recomendações do congresso americano, como iniciativa global de combate ao terrorismo nuclear (IAEA, 2004; NNSA, 2010; MATTHEWS et al., 2012).

Nos Estados Unidos, maior mercado consumidor de Mo-99, existem projetos no setor privado para a construção de centros produtores descentralizados, com o início das operações programadas até 2020 para atender parte do mercado doméstico (YOUKER et al., 2015; NASEM, 2016).

No Brasil a Comissão Nacional de Energia Nuclear (CNEN) e o Ministério de Ciência e Tecnologia (MCTIC), pretende construir um reator nuclear de pesquisas para atender principalmente a demanda nacional de Mo-99 e I-131, na área de medicina nuclear durante as próximas décadas, o projeto é intitulado Reator Multipropósito Brasileiro (RMB) (AQUINO e VIEIRA, 2010; CNEN, 2015). A figura 4 mostra uma perspectiva das futuras instalações do projeto.

Figura 4 – Perspectiva das instalações do Reator Multipropósito Brasileiro (RMB)

Fonte: SAVIGNANO, 2016.

O empreendimento terá elevada capacidade de produção de diversos radioisótopos visando prioritariamente o fornecimento de Mo-99, I-131, Co-60, Y-90 dentre outros, com aplicações nas áreas de medicina, agricultura, engenharia e meio ambiente, além de viabilizar a realização de inúmeras pesquisas nas áreas de materiais, combustíveis nucleares e neutrônica (PERROTTA e SOARES, 2015; CNEN, 2017; RÊGO, 2013). O projeto prevê, além da construção do reator propriamente dito, instalações de processamento químico de radioisótopos, linhas de produção de geradores Mo-99/Tc-99m e laboratórios de pesquisa.

A logística de produção e distribuição envolvendo o Mo-99 inicia-se com a irradiação dos alvos de U-235 em reator nuclear, em seguida ele é separado e purificado através de processamento químico adequado. Após o aliquotamento da produção, os lotes são enviados às unidades de manufatura dos geradores (NASEM, 2016). A figura 5 apresenta um esquema das instalações envolvidas na cadeia de produção dos geradores de Mo-99/Tc-99m.

Figura 5 – Logística de produção e distribuição envolvendo o Mo-99.

Fonte: Adaptado de MATTHEWS et al., 2012.

Os produtos de fissão obtidos com a irradiação de alvos de U-235 em reator abrangem uma ampla gama de elementos químicos com possíveis variações isotópicas de um mesmo elemento. Assim a etapa de processamento do Mo-99 merece especial atenção, devido à elevada pureza requerida para sua utilização nos geradores de Mo-99/Tc-99m para fins médicos.

Diversas associações de técnicas de separação e purificação têm sido empregadas, no intuito de se obter os radioisótopos de interesse com elevado grau de pureza (WODJOWSKA, 2010). Os principais processos de produção de Mo-99 de fissão, atualmente em uso, partem de alvos irradiados de UAl_x/Al (dispersões de óxidos urânio incorporadas entre placas de alumínio) dissolvidos em solução alcalina e as etapas de purificação ocorrem principalmente em diferentes colunas cromatográficas. Algumas sequências de purificação de Mo-99 utilizadas pelos principais países produtores apresentam uma pré-etapa de exclusão para a retenção do I-131 (maior contaminante), antes da separação do Mo-99 dos demais radioisótopos contaminantes. A figura 6 apresenta os principais processos de purificação do Mo-99 e suas etapas principais.

Figura 6 – Principais processos de separação e purificação de Mo-99 de fissão

Fonte: Autor da tese.

Alguns dos principais processos atualmente em uso (KSA) derivam do conhecido processo Sameh, desenvolvido na Alemanha (SAMEH e ACHE, 1987). Este processo, inicialmente empregado na Holanda, requer dissolução alcalina dos alvos e emprega várias colunas cromatográficas e uma etapa final de sublimação (DITTRICH, 2013). Posteriormente o processo foi adotado por países como Argentina e África do Sul, onde passou por importantes modificações (CRISTINI et al., 2002; VANDERWALT e COETZEE, 2004). Na década de 1990 o então departamento de engenharia química do IPEN chegou a iniciar alguns testes de purificação de Mo-99 baseados também no processo Sameh, mas os resultados apontaram rendimentos de purificação satisfatórios, além do tempo de processamento superior a 12 horas devido ao número elevado de etapas envolvidas no processo.

Outro processo alemão reconhecido, adotado no Paquistão, é o ROMOL-99 que também parte de soluções alcalinas, mas após a separação do iodo, exige uma acidificação muito precisa da solução antes da passagem na coluna de alumina. A técnica de sublimação pode ser também empregada como etapa final de purificação do Mo-99, caso necessário (MUENZE et al., 2013).

Recentemente a Coréia do Sul também apresentou um processo de purificação de Mo-99 que utiliza a precipitação da grande quantidade de alumínio

presente na solução como estratégia de retenção de contaminantes, além de contribuir para a gestão de rejeitos radioativos (LEE et al., 2016).

A retenção do I-131 em colunas cromatográficas contendo prata (óxido/metálica) ou carvão tem sido empregada nas linhas de processamento de Mo-99 como etapa inicial de separação, podendo ser processado paralelamente, por meio de técnicas complementares como destilação úmida e precipitação (MONDINO et al., 1999; EL-ABSY et al., 2010; SALACZ, 1985).

Como já citado, no projeto do Reator Multipropósito Brasileiro (RMB), estão incluídas instalações de processamento químico dos principais radioisótopos produzidos. Desta forma os estudos de produção de Mo-99 e I-131 foram retomados recentemente no centro de química e meio ambiente do IPEN tendo como base os processos, Argentino e Romol-99.

No presente trabalho são apresentados os resultados alcançados por meio de rotas de purificação curtas, eficientes e inovadores, passíveis de implantação nas instalações do projeto RMB. Cabe ressaltar também que as atividades desenvolvidas vêm ao encontro de outros trabalhos realizados na CNEN, contribuindo para a produção de conhecimento e formação de pessoal, aplicáveis no contexto do projeto do Reator Multipropósito Brasileiro.

2 OBJETIVO

Este trabalho visa desenvolver novas rotas de separação e purificação de Mo-99 e I-131, aplicáveis aos processos de produção do projeto RMB.

2.1 Objetivos específicos

- Estudar a separação de Mo-99 e I-131 utilizando cromatográficas com colunas de resina de troca iônica;
- Estudar a purificação de Mo-99 utilizando técnicas cromatográficas com colunas de alumina e de resina quelante;
- Estudar a purificação de Mo-99 por sublimação em forno tubular;
- Estudar a purificação de I-131 utilizando técnicas de destilação, precipitação seletiva e extração por solventes;
- Desenvolver ou adaptar novos dispositivos de purificação de I-131;
- Comparar o desempenhos das rotas de separação e purificação, além dos aspectos de montagem e operação.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Tc-99m e I-131

As primeiras utilizações de I-131 remontam a década de 1930 em estudos de glândulas tireoide de ratos (STOCKLIN et al., 1995), mas pode-se dizer que a medicina nuclear nasceu de fato com a construção dos primeiros reatores nucleares ao final da década de 1940. Naquela época, os radioisótopos já eram tidos como ferramentas científicas poderosas e também ícones políticos. Com o crescimento de suas aplicações nas áreas médica e de biociência, adquiriram importância ainda maior transformando definitivamente tais áreas do conhecimento nas décadas seguintes.

Embora o principal objetivo dos reatores nucleares fosse a produção de material bélico durante a Guerra Fria, em 1955 a Comissão de Energia Atômica dos Estados Unidos (AEC) já produzia e enviava lotes de radioisótopos para médicos e cientistas em hospitais e centros de pesquisa de vários estados americanos (CREAGER, 2013).

O primeiro gerador Mo-99/Tc-99m foi desenvolvido no *Brookhaven National Laboratory* (BNL) em 1957, por Walter Tucker e Margaret Greene (ECKELMAN, 2009), e em 1961 o importante *Argonne Cancer Research Hospital* adquiriu seu primeiro gerador.

A partir de 1966 um novo tipo de gerador de tecnécio, encapsulado e esterilizado por Squibb & Sons, passou a ser produzido e distribuído em escala. Desde então, a utilização destes dispositivos se tornou rotineira em várias instituições de saúde, possibilitando à medicina nuclear um crescimento exponencial (ACAR, 1987).

No Brasil o Tc-99m é disponibilizado em clínicas e centros de medicina nuclear através da distribuição semanal de geradores nacionais de Mo-99/Tc-99m, acompanhados de kits para marcação, permitindo a preparação do radiofármaco no próprio local de uso. Enquanto o I-131 é distribuído na forma de solução alcalina de NaI, em cápsulas de uso individual ou ainda associado a anticorpos monoclonais ou substâncias como bezilguanidina (IEN, 2009; THRALL

e ZIESSMAN, 2003). A figura 7 apresenta um gerador de Mo-99/Tc-99m, o kit de marcação e algumas blindagens com doses de I-131.

Figura 7 – Gerador de Mo-99/Tc-99m e blindagens de I-131

Fonte: CNEN, 2015.

Os kits de eluição dos geradores incluem frascos com solução salina, à vácuo e compostos liofilizados chamados de marcadores.

A meia-vida de 66 horas do Mo-99 permite que os geradores sejam transportados a longas distâncias, chegando a clínicas e hospitais de todo o país. Nos geradores de Mo-99/Tc-99m, o Mo-99 (na forma de ânion MoO_4^{2-}) encontra-se fortemente adsorvido a uma coluna de alumina, enquanto o Tc-99m (na forma de ânion $^{99m}\text{TcO}_4^-$) constantemente gerado no decaimento do Mo-99, adere-se fracamente a coluna, facilitando sua extração via eluição com solução aquosa de NaCl 0.9 %, diariamente por um período de até duas semanas (VAN SO LE, 2014; BOYD, 1982). Na figura 8 tem-se um esquema do processo de eluição do Tc-99m.

Figura 8 – Eluição em um gerador Mo-99/Tc-99m

Fonte: ALMEIDA, 2015.

Na eluição do gerador ilustrada acima, a solução salina percorre a coluna cromatográfica trocando íons Cl^- por $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$, e sendo coletada no outro frasco em vácuo, enquanto os íons MoO_4^{2-} permanecem fixos à coluna de alumina (OLIVEIRA et al., 2006; VINBERG e KRISTENSEN, 1980).

O Tc-99m extraído do gerador apresenta decaimento por emissão de radiação gama pura de baixa energia (140 keV), sem a emissão de partículas α ou β . Além disso, sua meia-vida física relativamente curta (6,02 h) contribui para uma menor dose de radiação absorvida pelo paciente, mas ainda permitindo tempo suficiente para a preparação do radiofármaco, administração e aquisição de imagens (SHIKATA e IGUCHI, 1986; TAUHATA et al., 2003), enquanto o I-131 apresenta decaimento beta com uma emissão gama principal de 364 keV, sendo sua meia-vida de oito dias.

A configuração eletrônica dos átomos de Tc-99m permite que ele assumam diversos estados de oxidação, tornando o $^{99\text{m}}\text{TcO}_4^-$ um íon de fácil complexação (em presença de Sn^{2+}), podendo formar compostos com diferentes números de coordenação (ARAÚJO, 2005). Esta alta capacidade de marcação com diferentes moléculas justifica sua ampla utilização na Medicina Nuclear (MARQUES et al., 2001).

3.2 Métodos de produção de Mo-99 e I-131

O Mo-99 pode ser obtido de diversas maneiras, tanto em reatores nucleares quanto em aceleradores de partículas. No entanto, nos processos via reator, pela reação $U-235 (n, f) Mo-99$, o rendimento de fissão pode alcançar até 6,1% e obtêm-se os radioisótopos com elevada atividade específica (maior que 370 TBq g^{-1} de Mo-99), característica que resulta também em alta concentração radioativa do Tc-99m posteriormente eluído no gerador Mo-99/Tc-99m (IAEA, 2010; 2013; TAKAHASHI, 2004).

No método de produção de Mo-99 de fissão descrito acima, tem-se utilizado amplamente alvos do tipo UAl_x/Al de baixo enriquecimento em U-235 (preferencialmente $<20\%$).

Após determinado tempo de irradiação e resfriamento dos alvos, estes são dissolvidos em soluções ácidas ou alcalinas, e a separação e purificação do Mo-99 ocorre por meio de sucessivas etapas de separação química, dependendo dos processos adotados, como ROMOL-99, KSA, CINTICHEM, dentre outros (IAEA, 2013; UNITED STATES PATENT OFFICE, 1974; SALACZ, 1985).

Outras tecnologias de produção de Mo-99 também podem ser citadas, algumas se limitam aos estudos laboratoriais enquanto outras são aplicadas para suprirem demandas locais (HARVEY et al., 2010). Alguns destes métodos são apresentados a seguir:

a) Fissão de U-235 em solução, por meio de nêutrons produzidos em aceleradores de prótons e deutério. Essa tecnologia encontra-se em escala laboratorial e vem sendo desenvolvida no Los Alamos National Laboratory, Estados Unidos (DALE et al., 2012);

b) Ativação neutrônica do Mo-98 pela reação nuclear $Mo-98 (n, \gamma) \rightarrow Mo-99$. Nesse processo de fabricação o Mo-99 é produzido com baixa atividade quando comparado com o produzido por fissão de U-235 (OSSO JÚNIOR et al., 2013; AHMAD, 2009);

c) Por reação fóton-nêutron $Mo-100 (\gamma, n) Mo-99$. Nesse processo fótons são produzidos através da irradiação de alvos de alto número atômico, como tungstênio, por elétrons provenientes de aceleradores lineares de

partículas. Esses fótons possuem energia suficiente para ejetar um nêutron do núcleo de Mo-100 formando Mo-99 (CHEMERISOV et al., 2010).

A figura 9 apresenta um esquema com as principais reações nucleares para produção de Mo-99.

Figura 9 - Esquema com as principais reações nucleares para produção de Mo-99

Fonte: IAEA, 2013.

Quanto ao I-131 de fissão, este pode ser produzido diretamente a partir de alvos irradiados de óxido de urânio, pela reação $U-235 (n, f) Sn-131 \rightarrow Te-131 \rightarrow I-131$, ou como já citado (pg 28), de maneira indireta no processo de produção do Mo-99 em reatores heterogêneos. Ele também pode ser obtido por outras vias, a partir de alvos de Te-130, conforme as reações a seguir (IAEA, 2003; HUPF apud TUBIS e WOLF, 1976):

- $Te-130 (n, \gamma) Te-131m \rightarrow Te-131 \rightarrow I-131$ (Reação em reator);
- $Te-130 (d, n) I-131$ (Reação em ciclotron).

Uma das principais vantagens em se utilizar o I-131 de fissão é a grande quantidade formada durante a irradiação e a alta concentração radioativa em que se pode obtê-lo, mas por outro lado os processos de separação muitas

vezes envolvem certa complexidade na etapa de purificação, devido aos demais radioisótopos formados juntamente no processo (SOENARJO et al., 1999).

3.3 Processos de separação e purificação de Mo-99

O primeiro processo químico para a separação do Mo-99 dos demais produtos de fissão foi demonstrado por um grupo no Brookhaven National Laboratory (BNL), em Upton, NY, EUA. Os alvos de ligas de urânio e alumínio foram dissolvidos em solução ácida, e a solução resultante foi submetida a uma coluna de alumina resultando na retenção do Mo-99 (STANG JUNIOR, 1964).

O objetivo original do processo não era separar o Mo-99, mas sim o Te-132 para a produção de geradores de Te-132/I-132, pois à época, esta espécie de iodo desempenhava papel preponderante na medicina nuclear (ECKELMAN, 2009). Nos experimentos de eluição do I-132, percebeu-se a presença de Tc-99m, tido como contaminante, após algumas investigações concluiu-se que havia também no gerador outro par de radioisótopos (Mo-99/Tc-99m).

A partir daí, outros processos visando à separação do Mo-99 surgiram em países como Austrália e Alemanha, também utilizando dissolução ácida e separação em coluna de alumina, porém utilizando alvos de urânio natural. O processo alemão ficou conhecido como LITEMOL e o Mo-99 obtido serviu de base para o primeiro gerador de Mo-99/Tc-99m de fissão, comercializado na Europa na década de 1960 (NOVOTNY e WAGNER, 2003; DRUCE, 2013).

Nos Estados Unidos um processo chamado CINTICHEM, de dissolução ácida, incluía como etapa principal de purificação do Mo-99, sua precipitação com alfa-benzoxima. Outro processo alemão conhecido como A.M.O.R. (*Acid Molybdenum Rossendorf*) que utilizava a técnica de sublimação como etapa principal de purificação do Mo-99, também contribuiu para a evolução dos processos (ALILUDIN et al., 1995; MUENZE et al., 1984).

Desde os primeiros processos de produção de Mo-99 de fissão, diversos estudos paralelos foram desenvolvidos nesta área ao longo das últimas décadas (ANKITA et al., 2014), alguns deles são citados a seguir de acordo com as principais técnicas de purificação empregadas:

a) Cromatografia

Em 1973 um método simplificado foi proposto, este consistia na dissolução com HCl do urânio metálico irradiado, favorecendo a volatilização dos vapores de Te-132 e isótopos de iodo, e sobretudo dos demais gases provenientes da fissão. Após esta etapa o Mo-99 era separado de maneira clássica por adsorção em coluna de alumina (EL-BAYOUMI et al., 1973).

Uma variação deste método consistia na dissolução do alvo em HNO_3 contendo pequena quantidade de HCl, após a evaporação das espécies voláteis o par Zr-95/Nb-95 era adsorvido em coluna de sílica-gel. O efluente que continha o Mo-99 e outros produtos de fissão era tratado com fosfato ácido de sódio e o molibdênio fixado em coluna de alumina na forma de fosfomolibdato complexo. A eluição então era feita com solução de NaOH, após várias etapas de adsorção e dessorção, o Mo-99 resultante encontrava-se livre de contaminantes (EL-GARHY et al., 1972).

Um método de separação sequencial dos produtos de fissão foi proposto partindo também de alvos de urânio natural dissolvidos em solução cloro-nítrica. Inicialmente foi separado o grupo dos radioisótopos catiônicos enquanto os outros produtos de fissão seguiram por várias rotas cromatográficas secundárias onde foram separados individualmente. Esse processo permitiu a separação de elementos desde o zircônio até o nióbio, mas os resultados para o molibdênio não foram satisfatórios (NATSUME et al., 1971). Mais tarde este método foi aprimorado modificando-se o processo de dissolução (HNO_3 seguido de HCl concentrado), permitindo separar quantitativamente o Mo-99 e o Te-132 dos demais produtos de fissão. Este método mostrou ser efetivo também na descontaminação em relação ao Zr-95, Nb-95 e Ru-103. Os resultados também indicaram que o comportamento de troca iônica desses isótopos sofre influência de parâmetros como: tamanho das partículas de U_3O_8 , processo de dissolução do alvo, intervalo de tempo entre a dissolução e as etapas de separação, e a concentração do íon uranilo na solução de dissolução (KUBOTA e AMANO, 1977).

O comportamento de adsorção e dessorção do Mo-99 em diferentes trocadores inorgânicos e resinas quelantes também aparecem em diversos estudos da literatura (BÜRCK et al., 1988; JYO et al., 1996).

b) Precipitação

Alguns métodos de separação também utilizaram a técnica de precipitação. Um método para extração preliminar de Mo-99 dos demais produtos de fissão (alvos de UO_2 irradiados) foi baseado na reação de precipitação do Mo (VI) e do 3-4-ditiol-tolueno. O complexo insolúvel formado foi separado por filtração e posteriormente o molibdênio foi recuperado por dissolução com complexo em acetona (BLAGOJEVIC et al., 1985).

Outro método que também partiu de soluções de UO_2 irradiado dissolvido em HNO_3 , precipitou o Mo-99 com enxofre proveniente de uma solução de sulfeto de potássio. O Mo-99 foi coprecipitado juntamente com outros produtos de fissão e a sua recuperação foi feita com NaOH . Esta técnica é válida como separação preliminar do Mo-99, pois reduz as quantidades de Ba-140, La-140 e I-131 normalmente presentes na solução inicial, simplificando fases posteriores de purificação (TANASE et al., 1976).

Outro método testou a precipitação do Mo-99 com três diferentes agentes precipitantes seletivos. Os testes consistiram da passagem da solução de dissolução ácida de alvos de UAl_x/Al não irradiados por uma coluna de esferas de alumina e posterior precipitação do molibdênio pelos agentes precipitantes azul de alizarina, orto-fenantrolina e alfa-dipiridina (CARVALHO e ABRÃO, 1997).

Uma variação deste método foi testada em que o Mo-99 foi separado pela precipitação com alfa-benzoxima, mediante a adição de molibdênio carregador natural. O método envolvia repetidos ciclos de extração e precipitação. A adição de molibdênio carregador é uma desvantagem deste método, pois reduz a atividade específica do produto (SIVARAMAKRISHNAN et al., 1976).

c) Extração por solvente

Um método de recuperação e purificação do Mo-99 foi testado, baseando-se na extração com o ácido di-(2-etilhexil) fosfórico (DEHPA). Foram utilizados alvos de ligas de UAl_x/Al dissolvidos em solução alcalina; o urânio e os produtos de fissão, insolúveis na forma de hidróxidos, foram separados por filtração e o Mo-99 por extração com DEHPA em querosene. Por fim o Mo-99 foi revertido da fase orgânica com peróxido de hidrogênio acidificado e convertido a molibdato de amônio em solução de NH_4OH (LEWIS, 1971). Numa variação deste

método, após duas extrações/reversões, o molibdênio foi carregado em uma coluna de alumina e após lavagem do leito, foi eluído com NH_4OH (KAWAKAMI, 1977).

O Mo-99 também pode ser extraído de uma solução nítrica de urânio fissionado, por acetil acetona em tetracloreto de carbono e a sua reversão feita com solução de amônia (HEYNE, 1977). Ou ainda, partindo-se de soluções clorídricas com extração por 4-(5-nonil) piridina em xileno (EJAZ, 1975).

Outro estudo testou a extração do Mo-99 em soluções de ácido sulfúrico pela tri-n-octilamina (TOA) em querosene, baseando-se nas diferentes constantes de estabilidade dos complexos formados entre o UO_2 (VI) e MoO_2 (VI) com a TOA. O urânio foi revertido da fase orgânica com concentrações apropriadas de íons cloretos e o molibdênio com soluções de hidróxido de amônio ou carbonato de sódio (LEE et al., 1984).

A associação de técnicas foi empregada num estudo em que se utilizou uma coluna cromatográfica com leito de SiO_2 impregnado com ácido n-butilacetilhidroxâmico em três etapas repetidas (BOURGES et al., 1996).

d) Sublimação

Encontram-se também na literatura métodos de separação de Mo-99 utilizando-se a técnica de sublimação, como neste estudo em que o UO_2 irradiado foi convertido a U_3O_8 por aquecimento na faixa de temperatura de 500 °C em atmosfera de O_2 . Em seguida, a separação dos isótopos Mo-99, Te-132 e Ru-106 ocorreu elevando-se a temperatura a uma faixa de 800-1.200 °C sob vácuo (MOTOJIMA et al., 1976). Rendimentos acima de 80% foram obtidos em testes posteriores elevando-se a temperatura de separação até 1.300 °C (TANASE et al., 1980).

Tantos outros estudos conduzidos nesta área também poderiam ser aqui citados, tais como os trabalhos de LEVIN et al. (1977), GIBALO e MYMRIK (1970), MICHELSEN e HOFFMAN (1966), dentre outros. No entanto, dentre os estudos que se tornaram processos completos consolidados e estão atualmente em uso em importantes centros produtores, ressaltam-se os processos KSA e ROMOL-99.

Em 1976 os pesquisadores do instituto de tecnologia de Karlsruhe, na Alemanha, desenvolveram um processo (Sameh) com dissolução alcalina dos alvos de liga de alumínio e urânio (UAl_x/Al). Este processo foi considerado revolucionário na tecnologia de produção de Mo-99, permitindo atender totalmente à demanda global da época (SAMEH e ACHE, 1987).

Após 1983 foi renomeado como KSA (Karlsruhe-Sameh Aluminide) e avançou para se tornar o processo de produção em escala industrial mais eficiente em todo o mundo. Em 1996 esta tecnologia foi transferida para a empresa Mallinckrodt na Holanda e posteriormente o processo também foi adotado e modificado por países como África do Sul, Argentina, Austrália e Egito (LEE et al., 2016; CRISTINI et al., 2002).

Nos dois casos, parte-se de alvos do tipo UAl_x/Al com posterior dissolução por via alcalina. A digestão alcalina exerce papel determinante no processo de produção, pois leva à coprecipitação do urânio e da maioria dos produtos de fissão, permitindo que estes possam ser separados por uma simples filtração, representando a primeira etapa de separação do Mo-99 e I-131. Na solução filtrada os principais elementos encontrados são: Mo-99, I-131, Ru-103, Zr-95 e Te-132, além dos ânions aluminato (ANKITA et al., 2014).

O processo KSA possui duas versões, na primeira desenvolvida em 1976 a solução filtrada segue por uma coluna de resina aniônica forte (Ag 1X8 50-100 mesh) em que são retidos principalmente o Mo-99 e o I-131, na sequência a purificação em uma rota exclusiva para o Mo-99 segue por mais três colunas; duas delas de resina complexo-quelantes (chelex-100) onde é fixado na forma de complexo $[Mo(SCN)_6]^{3-}$ e uma última de alumina. Por último, a solução é evaporada e o Mo-99 sublimado em forno adequado e finalmente recolhido e redissolvido com elevado grau de pureza (SAMEH e ACHE, 1987).

Na Argentina e na África do Sul estes processos foram implantados após passarem por modificações. Na variação Argentina, a etapa final de sublimação foi descartada e na África do Sul foram eliminadas uma coluna quelante e uma de alumina (CRISTINI et al., 2002; VANDERWALT e COETZEE, 2004).

Na segunda versão, a solução filtrada atravessa um leito flutuante de óxido de prata onde o I-131 é previamente retido e na sequência a solução é

percolada em uma coluna de resina aniônica para retenção preferencial do Mo-99, após eluição do Mo-99 a purificação segue por uma coluna de óxido de manganês, uma de resina quelante e depois novamente uma de resina aniônica. As etapas finais de evaporação e sublimação do Mo-99 também se mantêm. Nesta última versão, o processo permite o uso tanto de alvos do tipo UAl_x/Al como U_3Si_2 , com adequações de acordo com a escala de produção. O iodo previamente separado pode ser processado separadamente como subproduto (DITTRICH, 2013; BUCHHOLZ e VANDEGRIFT, 1995). A figura 10 apresenta um esquema da segunda versão do processo KSA.

Figura 10 – Esquema do processo KSA modificado

Fonte: DITTRICH, 2013.

O processo ROMOL-99 (Fig 6) guarda semelhanças em relação aos processos KSA, pois o I-131 também é previamente separado (em coluna com óxido de prata). No entanto há uma tentativa de se reduzir as etapas de purificação, neste processo a primeira coluna de retenção do Mo-99 é de alumina, seguida de apenas uma coluna de resina aniônica, evaporação e sublimação final do Mo-99 (MUENZE et al., 2013).

A coluna de alumina neste processo permite uma expressiva descontaminação da solução, dada a forte adsorção do Mo-99 na alumina. Contudo esta coluna requer uma pré-acidificação da solução com rigoroso controle de acidez livre, pois uma estreita faixa de acidez livre é requerida para que a alumina mantenha sua alta capacidade de retenção do Mo-99, sem precipitação de compostos de alumínio na solução. As condições físico-químicas

da solução e sua alta atividade radioativa dificultam a utilização de equipamentos medidores de pH e concentração (MUENZE et al., 2013).

Recentemente pesquisadores do *Korea Atomic Energy Research Institute* (KAERI), também desenvolveram um processo utilizando colunas de resina aniônica e alumina. O processo diferencia-se dos demais devido a uma etapa de precipitação dos compostos de alumínio, logo após a retirada do I-131. A esta etapa é atribuída a função retenção de parte dos contaminantes, além de contribuir para o gerenciamento dos rejeitos líquidos (LEE et al., 2016). A figura 11 mostra um protótipo das futuras instalações de produção do Mo-99.

Figura 11 – Protótipo de cela de purificação de Mo-99 de fissão (KAERI)

Fonte: LEE et al., 2016.

3.4 Processos de separação e purificação de I-131 de fissão

O I-131 é um dos principais radioisótopos, produzido em quantidade considerável, junto ao Mo-99 em reator heterogêneo. Seu processamento possibilita a obtenção de grande quantidade do produto com alta concentração radioativa, em relação aos processos de produção a partir de alvos de Te-130 (KANDIL et al., 2012). Porém, os processos de separação requerem infraestrutura mais robusta, devido à maior diversidade química das soluções após a dissolução dos alvos.

Assim como ocorre nos processos de Mo-99, os métodos utilizados neste tipo de separação levam em conta os vários radioisótopos formados durante a irradiação e resfriamento dos alvos, além da capacidade de purificação e operação da técnica empregada (MUSHTAQ et al., 2013). As principais técnicas de purificação de iodo são apresentadas a seguir:

a) Extração por solvente

ITAWI e JALIL (1993) utilizaram essa técnica como método de separação, tanto para produção via fissão do U-235 como também via compostos de telúrio. O processo constituído de duas etapas se baseou primeiramente no contato de uma solução clorídrica contendo I-131 e uma solução orgânica com um extrator (2-mercaptobenzotiazol) dissolvido em clorofórmio. Após a extração do iodo da fase ácida na primeira fase, procedeu-se o contato da solução orgânica com uma solução alcalina para a reversão do I-131 em meio aquoso.

b) Destilação

As técnicas de destilação úmida ou seca, utilizadas nos processos de purificação de I-131, a partir de alvos de telúrio ou U-235 irradiados, já estão consolidadas, e sua utilização na recuperação do I-131 como subproduto do processo de produção de Mo-99, também vem sendo implementadas nos centros produtores de Mo-99 nos últimos anos (MUSHTAQ et al., 2013; VILLIERS, 2003).

Os estudos a seguir apresentam processos de purificação utilizando técnicas de destilação seca ou úmida:

Neste exemplo de destilação seca de óxido de urânio, o alvo irradiado foi aquecido a 800 °C, sob fluxo de ar, e os vapores de iodo foram coletados em solução de NaOH e bissulfito de sódio (ABRASHKIN e RADICELLA, 1964).

Já neste exemplo de destilação úmida o alvo foi inicialmente dissolvido em solução concentrada de NaOH, e em sequência a solução foi lentamente acidificada com ácido sulfúrico, e o iodo destilado sob a forma de HI (UNITED STATES PATENT OFFICE, 1966). Em outro processo semelhante, o alvo foi dissolvido em uma mistura de ácidos sulfúrico e nítrico e a solução destilada por 30 minutos a 95 °C, sendo os vapores de I-131 capturados em uma coluna contendo lã de cobre (SOENARJO et al., 1999).

c) Cromatografia

Diversos trabalhos de separação de I-131 utilizando trocadores iônicos podem ser encontrados na literatura, sobretudo para a purificação de iodo produzido pelo processo via irradiação de telúrio. Em um destes estudos a separação do iodo se deu utilizando primeiramente resina catiônica Dowex 50WX8 para retenção de um complexo de telúrio-tiourea em meio ácido, seguida por uma etapa de purificação do I-131 eluído utilizando outra resina Dowex aniônica 21k, com solução de brometo de tetra-n-butilamônio (TBAB) em acetato de etila para eluição, atingindo um rendimento de 80% (El-AZONY et al., 2004; El-AZONY e QAIM, 2007).

Em outro estudo a recuperação de I-131 foi realizada em coluna fina de Dowex 1x8 realizando a eluição do iodo com solução de TBAB em diclorometano, resultando em rendimento de até 92% (CHATTOPADHYAY e DAS, 2010).

Com a utilização de resina aniônica Amberlyst A-27 eluída também com TBAB em acetato de etila na presença de metabissulfito de sódio, obteve-se recuperação superior a 90% de iodo (KANDIL et al., 2012).

Em alguns métodos utilizam-se metais nobres para a retenção do iodo, como visto a seguir. Uma solução de dissolução alcalina de alvos UAl_x/Al foi percolada em coluna com camadas alternadas de partículas porosas de prata metálica e microesferas de vidro, a lavagem da coluna foi feita com solução de NaOH e a eluição com solução de Na_2S (MONDINO et al., 1999; WILKINSON et al., 2003). Em outro caso o iodo radioativo foi adsorvido em uma pequena coluna contendo platina particulada e com um fluxo alternado de hidrogênio e solvente, obtendo-se assim a dessorção do iodo (BRAKE et al., 2002). Todos estes estudos mostraram ótimos resultados de separação radioquímica do I-131, confirmando sua viabilidade para recuperação deste radioisótopo.

Atualmente alguns dos principais centros produtores de Mo-99 e I-131 de fissão utilizam alvos do tipo UAl_x/Al e processamentos químicos baseados nos processos KSA e suas variações e ROMOL-99. Nestes processos a dissolução dos alvos ocorre por via alcalina e as etapas de purificação do Mo-99 ocorrem basicamente por colunas cromatográficas e sublimação, além de destilação para o I-131.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

Todos reagentes químicos utilizados neste trabalho são de grau analítico (P.A.) e as soluções aquosas foram preparadas com água destilada. O nome dos principais reagentes utilizados no desenvolvimento deste trabalho e as suas respectivas fórmulas químicas e fornecedores estão apresentados na Tabela 2 a seguir.

Tabela 2 – Reagentes químicos

Ácido sulfúrico, H_2SO_4 , Vetec Química Fina
Ácido nítrico, HNO_3 , Vetec Química Fina
Bissulfito de sódio, NaHSO_3 , Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Bicarbonato de sódio, NaHCO_3 , Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Cloreto de sódio, NaCl , Synth
Etanol, $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$, Synth
Hidróxido de sódio, NaOH , Vetec Química Fina
Hidróxido de amônio, NH_4OH , CAAL
Iodeto de potássio, KI , CRQ
Molibdato de amônio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich
Nitrato de potássio, KNO_3 , Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Nitrato de sódio, NaNO_3 , Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Peróxido de hidrogênio, H_2O_2 10 volumes, Rioquímica
Sulfato de sódio, Na_2SO_4 , Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Bissulfito de sódio, NaHSO_3 , Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Sulfito de sódio, Na_2SO_3 , Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Tetraclorometano, CCl_4 , Synth
Tiocianato de potássio, KSCN , Vetec Química Fina
Tiossulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Dinâmica Química Contemporânea Ltda
Óxido de alumínio ácido 0,063 – 0,200 mm, Merck
Resina Chelex-100, 50 -100 mesh, Sigma-Aldrich
Resina Dowex® 1x8, 50 -100 mesh, na forma cloreto Sigma-Aldrich

Fonte: Autor da tese.

A Tabela 3 apresenta o quadro com os equipamentos e acessórios utilizados para o desenvolvimento dos experimentos deste trabalho. Outros materiais específicos, bem como vidrarias desenvolvidas e montagens serão tratadas com maiores detalhes adiante.

Tabela 3 – Equipamentos e acessórios

Agitadores magnéticos com aquecimento, Kasvi e Fisatom
Balança semianalítica, Sartorius
Balão fundo redondo (vários volumes)
Béqueres (vários volumes)
Bomba de Vácuo TE-058, Tecnal
Cadinho retangular de platina (acessório)
Colunas cromatográficas de vidro (vários tamanhos)
Espectrofotômetro UV-Vis com lâmpada de tungstênio, Micronal
Cubetas de quartzo (caminho óptico 1 cm)
Forno tubular FT/1700/H Fortlab
Tubo de quartzo de 100 X 3 cm (acessório)
Mesa agitadora, Quimis
pHmetro digital, Micronal

Fonte: Autor da tese.

4.2 Estudo das técnicas de separação e purificação de Mo-99 e I-131

Os estudos desenvolvidos no presente trabalho concentraram-se nas etapas pós-dissolução dos alvos (separação e purificação). As técnicas de separação foram inicialmente estudadas de forma separada, posteriormente algumas associações foram testadas compondo novas rotas de processo.

4.2.1 Soluções de partida e medidas radioativas

Como citado anteriormente, a dissolução alcalina dos alvos desempenha função estratégica, pois além de levar à precipitação do urânio e da maioria dos outros produtos de fissão, também reduz as emissões gasosas de iodo radioativo no sistema de captação de gases.

A solução alcalina resultante desta etapa contém principalmente ânions de Mo-99, I-131 e Al natural. No entanto ainda apresenta pequenas quantidades

de outros elementos como Ru-103, Zr-95, Te-132, Sr-91, Ba-140 dentre outros em suas formas químicas aniônicas ou catiônicas (ANKITA et al., 2014; YOUKER et al., 2015).

a) Preparação das soluções

Nos estudos com a resina DOWEX 1x8 foram usadas soluções alcalinas preparadas com NaOH 1 mol L⁻¹ contendo íons carregadores de molibdênio (5 mg L⁻¹) e/ou iodo (1 mg L⁻¹) em alguns casos, acompanhados de seus respectivos traçadores Mo-99 e I-131 de massas desprezíveis frente às suas atividades. Nos demais estudos de purificação de ambos não houve mistura de radioisótopos, pois nestes casos a presença de contaminantes não contribuiria para os resultados e as demais condições físico-químicas das soluções foram adequadas de acordo com a etapa a ser estudada.

Os radioisótopos Mo-99 e I-131, utilizados como traçadores nos experimentos, foram cedidos pelo Centro de Radiofarmácia do IPEN, originalmente importados da Argentina (CNEA) e Rússia (JSC). Já os demais traçadores Ru-103, Te-121 e Zr-95 foram obtidos a partir da irradiação dos respectivos sais ou óxidos naturais, acondicionados nas cápsulas-padrão de alumínio e irradiados no reator IEA-R1 sob fluxo de 1×10^{13} n cm⁻² s⁻¹, durante 30 horas.

Suas soluções foram preparadas em capela com proteção de chumbo, dissolvendo-se 0,028 g de RuCl₃ em 4 mL de HCl 1 mol L⁻¹, 0,055 g de TeO₂, em 5 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ à quente e 0,103 g de ZrOCl₂ em 4 mL de água destilada.

Todas as amostras de radioisótopos traçadores foram acondicionadas e manipuladas em capela com concentrações radioativas da ordem de 1 mCi mL⁻¹, sendo retiradas alíquotas de até 10 µL para utilização nos experimentos.

b) Medidas de atividades radioativas e pureza radionuclídica

Nesse trabalho todas as medidas de atividades radioativas das amostras foram realizadas utilizando um espectrômetro gama com detector coaxial de germânio hiperpuro (HPGe) modelo GX1518, acoplado a um sistema de

aquisição multicanal marca Canberra Inc. O equipamento pertence ao Centro de Radiofarmácia do IPEN e é apresentado na Figura 12.

Figura 12 – Espectrômetro gama multicanal e acessórios

Fonte: Autor da tese.

A calibração do equipamento é feita com base em documentação interna utilizando fontes de Cs-137, Co-60 e Eu-152.

A espectrometria gama é uma técnica utilizada para identificação e quantificação de radioisótopos emissores gama, através da análise do espectro de energia radioativa emitida. A resposta dada pelo equipamento é gerada através da interação entre o detector e a radiação gama proveniente da amostra. De maneira geral, esta interação produz sinais elétricos que são captados e amplificados por um sistema eletrônico, os dados são processados em um software e este apresenta valores na forma de relatórios ou gráficos. Os gráficos das emissões gama em uma determinada faixa de energia podem formar bandas cujo ponto de maior intensidade é denominado pico de emissão. A figura 13 apresenta um esquema de um espectrômetro gama (ARINE, 2017; KNOLL, 1999).

Figura 13 – Representação genérica de um espectrômetro gama

Fonte: MUSTOE-PLAYFAIR, 2011 apud ARINE, 2017.

Existem dois tipos principais de detectores utilizados em espectrometria gama; os cintiladores sólidos e os semicondutores. O cintilador sólido é constituído de um material capaz de emitir luz quando irradiado por partículas gama. A luz é captada por um fotomultiplicador que a transforma em pulso elétrico. O material mais utilizado neste tipo de cintilador é o iodeto de sódio (ARINE, 2017).

Já os semicondutores são materiais que quando são atingidos por partículas energeticamente carregadas (como as partículas gama), sofrem um fenômeno de excitação dos elétrons em suas bandas energéticas. Na presença de um campo elétrico, estes elétrons se movimentam gerando uma corrente elétrica que pode ser detectada e amplificada gerando também um pulso elétrico.

O cristal de germânio hiperpuro é o material semicondutor mais utilizado como detector na espectrometria gama, principalmente pela alta resolução dos resultados, quando comparados com os cintiladores (KNOLL, 1999).

Esses equipamentos possuem módulos eletrônicos de amplificação, conversão analógico-digital e análise de altura de pulso que discriminam os radioisótopos presentes na amostra (TAUHATA et al., 2003).

Os espectros de energia de elementos gama emissores são específicos para cada elemento, ou seja, os principais picos detectados em determinadas faixas de energia são características para cada radioisótopo. Além disso, a área acumulada destes picos, durante o tempo de contagem, é proporcional à atividade dos radioisótopos presentes nas amostras.

Com base nestas informações, foi possível ajustar as faixas de energia para as medidas das atividades específicas de cada radioisótopo, bem como acompanhar seus comportamentos nos estudos de separação realizados.

Os espectros de energia dos elementos radioativos podem ser encontrados em bibliotecas eletrônicas (NUCLÉIDE-LARA, 2018) ou em banco de dados fornecido pelo software do equipamento (ARINE, 2017).

Em todos os estudos das técnicas de separação ou purificação realizados, os radioisótopos de interesse estavam em solução, assim amostras de 1 mL destas soluções foram retiradas, antes e depois dos experimentos e submetidos às contagens.

Os frascos de amostragem, todos de mesmo formato, foram posicionados individualmente na primeira prateleira da porta amostra. O tempo de contagem (ou tempo de aquisição) das amostras foi fixado em 300 segundos na maioria dos experimentos, podendo ser elevado em alguns casos de modo a manterem-se os erros das medidas abaixo de 3%.

Os principais picos de emissão dos radioisótopos envolvidos nos testes das rotas de purificação foram selecionados para acompanhamento das contagens. Para o Mo-99 pico em 739 keV com $t_{1/2}$ 66h; para o Ru-103 pico em 497 keV com $t_{1/2}$ 39 dias; para o Te-121 pico em 573 keV com $t_{1/2}$ 19 dias e para o Zr-95 pico em 756 keV com $t_{1/2}$ 64 dias (NUCLÉIDE-LARA, 2018).

No caso do I-131 com $t_{1/2}$ 8 dias os picos de emissão em 364 ou 636 keV foram selecionados dependendo da composição da amostra. O pico em 364 keV que possui maior intensidade foi adotado nas medidas de amostras que continham apenas I-131. Na amostras que também continham Mo-99 as medidas foram realizadas no pico em 636 keV, evitando-se a interferência das emissões do Mo-99 na região de 366 keV.

Considerou-se que as áreas dos principais picos de emissão são proporcionais às suas atividades e, por conseguinte, suas concentrações em

solução. A comparação destas áreas possibilitou calcular em termos percentuais os rendimentos de recuperação, perdas e grau de descontaminação dentre os elementos acompanhados.

c) Cálculo de eficiência das etapas e processos de purificação

As taxas de rendimento dos experimentos foram calculadas através da equação 1:

$$R = \left(\frac{A_f}{A_i} \right) \cdot 100 \quad (1)$$

Onde R é o rendimento de eluição, destilação ou sublimação de dado radioisótopo, dependendo da técnica de purificação empregada e A_f e A_i são suas respectivas áreas finais e iniciais respectivamente, dos picos principais de atividades radioativas num dado tempo de aquisição. O resultado adotado para cada estudo das etapas de purificação corresponde às médias aritméticas de experimentos representativos dentre os demais realizados. O cálculo do desvio médio das médias (diferença entre os valores medidos e sua média) foi adotado como margem de erro dos valores.

Nos testes de rotas completas de purificação dos radioisótopos estudados, os rendimentos totais foram obtidos multiplicando-se sucessivamente as médias dos rendimentos das etapas envolvidas, através da equação 2:

$$R_t = R_1 \cdot R_2 \cdot R(n) \quad (2)$$

Onde R_t é o rendimento total de recuperação de um dado radioisótopo e $R(1, 2, n)$ correspondem às médias aritméticas dos rendimentos nas etapas de purificação das rotas testadas.

4.2.2 Separação de Mo-99 e I-131 utilizando resina Dowex 1x8

A técnica de separação por cromatografia de troca iônica é um método comum para separar e purificar íons presentes em uma solução, pois se trata de um método de alta seletividade, baixo custo e fácil operação (BAO et al., 2016).

Os materiais trocadores podem ser orgânicos, como, por exemplo, as resinas ou inorgânicos, comumente na forma de óxidos.

As variáveis do sistema como pH, concentração, força iônica, grau de hidratação, interações hidrofóbicas/hidrofílicas, quantidade de ligações cruzadas (na resina) podem influenciar no processo de troca iônica (ALEXANDRATOS, 2018).

As resinas de troca iônica são matrizes poliméricas que possuem ligantes positivos ou negativos imobilizados por ligações covalentes. De acordo com a sua carga, as resinas são classificadas como aniônicas ou catiônicas. São chamadas aniônicas aquelas resinas que possuem carga positiva em sua estrutura e promovem a troca de ânions e/ou outras espécies negativas presentes em soluções. Analogamente, as resinas catiônicas são aquelas estruturalmente negativas, que possibilita a troca de cátions e/ou espécies positivas do meio químico (ALEXANDRATOS, 2018).

Figura 14 – Representação genérica de sítios ativos de resinas à base de poliestireno

Fonte: ALEXANDRATOS, 2018.

As resinas da linha Dowex são sintéticas, compostas pelo copolímero estireno-divinilbenzeno (DVB), $(\text{C}_{10}\text{H}_{12} \cdot \text{C}_{10}\text{H}_{10} \cdot \text{C}_8\text{H}_8 \cdot \text{C}_3\text{H}_9\text{N})_x$. Possuem alto potencial aniônico, devido à presença de grupos aminos quaternários em sua matriz polimérica. Em geral, são comercializadas na forma neutra e em diferentes graus de reticulação e granulometrias, que conferem características específicas de acordo com a aplicação desejada.

Neste estudo foram avaliados o comportamento dos ânions molibdato e iodeto presentes em solução alcalina em contato com uma resina aniônica forte

(Dowex 1x8 50-100 mesh na forma cloreto). Tanto a retenção nas condições físico-químicas iniciais quanto à liberação destes ânions perante soluções de ânions eluentes foram observados.

Primeiramente, foram realizados ensaios preliminares em batelada, e posteriormente os testes seguiram em colunas cromatográficas com base nos estudos de YAMAURA (1997).

a) Experimentos em batelada

Para os ensaios de retenção foram utilizados béqueres de 10 mL contendo 0,1 g de resina Dowex na forma Cl^- , as massas de resina foram cobertas com 3 mL de uma solução contendo NaOH 1 mol L^{-1} , Na_2MoO_4 5 mg L^{-1} e NaI 1 mg L^{-1} , além de seus respectivos traçadores radioativos. Os béqueres foram agitados por 30 minutos em mesa agitadora a 200 RPM e temperatura ambiente. Ao final do período amostras de 1 mL foram separadas em frascos de 10 mL com tampa, para leitura em contador gama, uma amostra da solução inicial também foi separada como referência para os cálculos de eficiência da resina.

A composição química da solução eluente pode ser determinante para a eficiência de eluição dos ânions retidos na resina podendo proporcionar significativa separação entre eles. Desta forma foram testadas soluções de diferentes composições a fim de se avaliar sua capacidade de eluição dos radioisótopos em estudo, bem como possíveis interferências nas etapas seguintes de purificação de cada um dos radioisótopos separados.

O procedimento adotado nos ensaios de eluição foi semelhante ao de retenção, previamente a solução sobrenadante foi retirada com uma pipeta e a resina foi lavada 3 vezes com 3 mL de água destilada. A eluição foi realizada com a adição de 3 mL de soluções 1 mol L^{-1} de sais como Na_2SO_4 , KNO_3 , NaCl e KHCO_3 . O tempo e o modo de agitação, bem como as alíquotas retiradas foram iguais à etapa de retenção.

b) Experimentos em colunas

Os experimentos em colunas cromatográficas foram realizados de maneira exploratória, utilizando colunas de vidro de 1 cm de diâmetro, previamente preenchidas com 2,5 g de resina Dowex 1x8 em água, sem

precondicionamento. A composição das soluções-carga foi mantida a mesma dos experimentos em batelada e os volumes de percolação e de lavagens foram fixados em 20 mL. As lavagens foram feitas com solução de NaOH 1 mol L⁻¹ e água destilada, já as soluções de eluição variaram de acordo com o radioisótopo a ser extraído, sendo os respectivos volumes recolhidos em frascos separados a cada 4 mL. As etapas de percolação e lavagens das colunas foram conduzidas com vazão aproximada de 3 mL min⁻¹ e as eluições 1 mL min⁻¹.

Com auxílio de pipetas volumétricas, amostras de 1 mL de cada frasco de eluição foram separadas em frasco de 10 mL com tampa, para leitura em contador-gama, juntamente com uma amostra das soluções iniciais, efluentes e de lavagens para os cálculos de eficiência da coluna.

4.2.3 Purificação de Mo-99 utilizando resina Chelex-100

A resina Chelex-100 é um trocador iônico quelante, muito utilizado para separações de metais em geral, com destaque para cobre e ferro. Sua matriz polimérica é composta pelo copolímero estireno-divinilbenzeno (DVB), com ligantes iminodiacéticos que atuam como sítios quelantes para íons metálicos polivalentes. É considerado um trocador fracamente catiônico, devido aos grupos carboxílicos de baixa acidez, sua alta seletividade para metais se destaca em relação a outros trocadores iônicos (BIO-RAD, 2018; LAVINAS, 1998).

Por outro lado, em condições fortemente ácidas a Chelex-100 também pode atuar como trocador aniônico. A figura 15 apresenta as mudanças estruturais da resina em diferentes valores de pH.

Figura 15 – Mudanças estruturais da resina Chelex-100 com aumento do pH

Fonte: BIO-RAD, 2018.

Desta forma, ela pode ser utilizada na purificação do molibdênio na forma de íons molibdato. No entanto, em presença de ligantes como o ânion tiocianato, há a formação de complexos do tipo Mo-SCN com elevadas taxas de retenção (coeficiente de distribuição $\sim 10^4$ para complexos $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^-$), proporcionando maior seletividade em relação aos demais isótopos presentes em solução (LAVINAS, 1998). Neste estudo foram avaliados o comportamento dos complexos de molibdênio-tiocianato em solução ácida em contato com uma resina quelante (Chelex-100; 50-100 mesh na forma sódio).

a) Formação do complexo molibdênio-tiocianato

O molibdênio possui uma química complexa e pode apresentar números de coordenação até 12, dependendo do tipo de ligante envolvido e com vários possíveis estados de oxidação (de -II a +VI). Tal comportamento químico também explica a tendência deste metal para a formação de complexos (LAVINAS, 1998).

O extenso uso do íon tiocianato nos processos de extração está relacionado com o fato deste se ligar ao átomo central do metal através do nitrogênio ou através do enxofre dependendo da natureza do metal e das condições de complexação (SULTANOVA et al., 1973).

Com relação ao molibdênio, a complexação é usualmente feita com solução de KSCN ou NH_4SCN em meio ácido (HCl ou H_2SO_4) e a eficiência de formação e a composição dos complexos obtidos dependem das concentrações dos reagentes envolvidos (ONISHI, 1989).

As colorações das soluções dos complexos vão de âmbar à laranja-avermelhado. A redução do molibdênio (VI) ao (V) pode ocorrer com os mais variados agentes, tais como: cloreto de estanho (II), cloreto de cobre (I), ácido ascórbico e sulfito de sódio.

Os equilíbrios e os mecanismos das reações envolvidos na formação destes complexos tornam-se muitas vezes de difícil determinação, por isso diversas estruturas são propostas, como, por exemplo: $\text{Mo}(\text{SCN})_5$, $\text{MoO}(\text{SCN})_3$, $[\text{MoO}(\text{SCN})_5]^{2-}$ e $[\text{MoO}(\text{SCN})_4]^-$ (ONISHI, 1989).

Estes complexos apresentam absorção de luz visível na região de comprimento de onda de 460 nm, sendo possível a utilização da técnica de

espectrometria de luz visível para desenvolvimento de métodos analíticos colorimétricos. Os picos de absorção dos complexos podem apresentar pequenas variações dependendo do meio em que se encontram (SULTANOVA et al., 1973).

Nas formulações testadas foram utilizados 40 μL de molibdato de sódio ($0,01 \text{ mol L}^{-1}$), 1,15 mL de ácido sulfúrico (6 mol L^{-1}), 0,07 a 0,56 mL de tiocianato de amônio (6 mol L^{-1}) dependendo do experimento, 0,57 mL de iodeto de potássio ($0,5 \text{ mol L}^{-1}$) e 0,57 mL de sulfito de sódio ($0,8 \text{ mol L}^{-1}$). A mistura foi reservada em um béquer de 10 mL para a formação do complexo.

As reações de formação dos complexos foram acompanhadas através de amostras de 2 mL separadas em cubetas de quartzo de 3 mL, para as medidas de absorbância da solução em comprimento de onda de 460 nm em equipamento espectrofotômetro por aproximadamente uma hora.

b) Experimentos em colunas

Nos experimentos exploratórios em colunas cromatográficas, foram utilizadas colunas de vidro com 1 cm de diâmetro aproximadamente, previamente preenchidas com 5 g de resina Chelex-100. As colunas foram acondicionadas com solução-padrão, preparadas a partir de 25 mL de H_2SO_4 1 mol L^{-1} , 1,25 mL de NH_4SCN 6 mol L^{-1} e 2,5 mL de Na_2SO_3 $0,8 \text{ mol L}^{-1}$.

As colunas foram percoladas com 20 mL de solução do complexo de molibdênio e na sequência, lavadas com o mesmo volume de solução-padrão. As eluições do Mo-99 foram feitas com soluções de NaOH 1 mol L^{-1} .

As demais condições de trabalho como temperatura, vazão, número de repetições e modo de amostragem para leituras das atividades foram mantidas como nos experimentos anteriores.

4.2.4 Purificação de Mo-99 utilizando óxido de alumínio

A alumina é um trocador iônico inorgânico composto por óxido de alumínio Al_2O_3 , muito utilizado para remoção de impurezas da água, de maneira geral. É um material encontrado na natureza, mas também pode ser sintetizado e/ou modificado.

Em meios aquosos com diferentes valores de pH, a alumina pode apresentar característica neutra, ácida ou básica devido ao comportamento anfotérico dos grupos hidroxilas ancorados à sua superfície. Sendo assim, pode ser utilizada tanto como um trocador catiônico, quanto aniônico, apenas ajustando o pH do meio aquoso, conforme ilustra a figura 16 (CHARBEL, 1990; KASPRZYK-HORDERN, 2004).

Figura 16 – Estruturas da alumina em diferentes pHs

Fonte: KASPRZYK-HORDERN, 2004.

O processo de hidratação e dissociação das hidroxilas superficiais da alumina em meio aquoso resulta na formação de uma dupla camada elétrica devido à interação entre a superfície carregada e os íons livres da solução.

A adsorção dos íons à alumina pode ocorrer por atração de cargas opostas, de maneira superficial na camada elétrica externa, ou por formação de uma ligação química coordenada na camada elétrica interna. No segundo caso a formação de complexos ocorre principalmente com ânions portadores de dois átomos doadores de elétrons em contato com a alumina (KASPRZYK-HORDERN, 2004). Neste estudo foi avaliado o comportamento dos ânions molibdato em solução ácida em contato com alumina ácida (óxido de alumínio ativo ácido 0,063 – 0,200 mm).

a) Experimentos em batelada

De maneira semelhante aos ensaios de retenção descritos no tópico 4.2.2, os experimentos foram realizados utilizando béqueres de 10 mL contendo 0,1 g de alumina ácida e 3 mL de solução de Na_2MoO_4 5 mg L⁻¹ e seu traçador

radioativo. As demais condições do experimento como tempo de contato e velocidade de agitação se mantiveram inalteradas.

O procedimento adotado nos ensaios de eluição foi semelhante ao de retenção, assim a alumina foi previamente lavada 3 vezes com 3 mL de água destilada e a eluição foi realizada com a adição de 3 mL de soluções 1 mol L^{-1} de sais como Na_2SO_4 , NaSO_3 , KNO_3 , NaCl e KHCO_3 . O tempo e o modo de agitação, bem como as alíquotas retiradas foram iguais à etapa de retenção. Todos os experimentos foram conduzidos em temperatura ambiente e em triplicata.

b) Experimentos em colunas

Nos experimentos exploratórios foram utilizadas colunas de vidro de 1 cm de diâmetro, previamente preenchidas com 5 g de alumina ácida sem condicionamento. A composição das soluções-carga foi mantida a mesma utilizada nos experimentos em batelada e os volumes de percolação e de lavagens foram fixados em 20 mL. As lavagens foram feitas com água destilada e solução de NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ sequencialmente e as eluições foram realizadas com soluções alcalinas (NH_4OH ou NaOH 1 mol L^{-1}) e seus volumes variaram de acordo com as condições dos experimentos.

As demais condições de trabalho como temperatura, vazão, número de repetições e modo de amostragem para leituras das atividades foram mantidas como nos experimentos anteriores.

4.2.5 Purificação de Mo-99 por sublimação

A técnica de sublimação é parte integrante de alguns processos estabelecidos de purificação de molibdênio. O tratamento térmico gradual da amostra decompõe possíveis compostos orgânicos oriundos das colunas de resinas e converte a maioria das impurezas inorgânicas em óxidos altamente insolúveis e quimicamente resistentes (BOYD, 1982). Por outro lado, o óxido de molibdênio formado a partir da decomposição do sal molibdato de amônio, é prontamente sublimado em temperaturas inferiores a 1000°C podendo ser arrastado por um fluxo controlado de ar (HALLABA e EL-ASRAG, 1975). O

molibdênio sublimado pode ser recuperado em solução, na forma de molibdato novamente, através da dissolução do óxido de molibdênio em solução alcalina.

A método completo utilizado nos estudos de sublimação foi sendo desenvolvido e ajustado com base nas evidências e condições experimentais obtidas, embora alguns procedimentos iniciais foram baseados em trabalhos anteriores (CARVALHO, 1995). Os procedimentos envolvidos podem ser basicamente divididos em três etapas principais. Estas etapas envolvem a preparação da amostra (concentração e secagem da solução), separação do molibdênio (sublimação em forno) e recuperação da amostra (dissolução do molibdênio sublimado). A seguir são detalhados os procedimentos desenvolvidos nestas etapas.

a) Preparação da amostra

Para a preparação das amostras inicial e de referência foi utilizada uma solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} , contendo $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ 1 g L^{-1} e traçador radioativo. Desta solução foram separadas duas alíquotas principais de 1 mL. À primeira alíquota foram adicionados 9 mL de água destilada, após homogeneização uma fração de 1 mL foi transferida para um frasco de amostragem servindo como referência nas medidas de atividades futuras.

A segunda alíquota de solução inicial foi transferida para um cadinho de platina de capacidade de 3 mL, a solução foi cuidadosamente evaporada e seca à temperatura inferior a 100°C sobre uma chapa de aquecimento. A figura 17 ilustra o procedimento descrito.

Figura 17 – Esquema das etapas de preparação das amostras de referência e de teste

Fonte: Autor da tese.

b) Separação do molibdênio

O cadinho de platina foi acondicionado no centro do tubo de quartzo, com o auxílio de uma haste metálica. O tubo então foi inserido no forno e suas extremidades foram acopladas aos acessórios de conexão e mangueiras. Em seguida, o tubo foi submetido a um aquecimento controlado. Um fluxo de ar controlado no interior do tubo foi estabelecido através da conexão de uma bomba de vácuo. Eventuais perdas de materiais radioativos foram coletadas em um sistema de lavagem dos vapores instalados em uma capela anexa. A figura 18 apresenta um esquema do sistema utilizado nos experimentos de sublimação do Mo-99.

Figura 18 – Esquema de sublimação em forno tubular com tubo de quartzo e acessórios

Fonte: Autor da tese.

Os principais parâmetros de trabalho foram inicialmente fixados em:

- Temperatura de sublimação 850 °C;
- Fluxo de arraste 10 L h⁻¹;
- Taxa de aquecimento 15 °C min⁻¹;
- Tempo de sublimação 20 min.

Tais variáveis foram estudadas separadamente e as melhores condições apontadas pelos resultados foram adotadas nos experimentos seguintes.

c) Recuperação do molibdênio

Ao final do processo e resfriamento do sistema o tubo foi retirado do forno e acoplado em um dispositivo lavador de tubos desenvolvido no IPEN-CNEN/SP de funcionamento manual. O óxido de molibdênio sublimado foi então recuperado, através da lavagem interna do tubo de quartzo conforme ilustrado na figura 19 a seguir.

Figura 19 – Esquema do dispositivo de lavagem interna do tubo de quartzo

Fonte: Autor da tese.

A lavagem interna do tubo foi realizada com 10 mL de solução de NaOH 1 mol L⁻¹, divididos em três jatos na região de depósito do óxido sublimado. A cada jato de solução o tubo foi inclinado, vertendo-se a solução de lavagem em um béquer de 20 mL. Ao final da lavagem uma amostra de 1 mL foi coletada para

contagem das atividades e posterior cálculo de rendimento. O cadinho de platina utilizado também foi contado, a fim de se verificar a presença de possíveis resíduos não sublimados.

4.2.6 Purificação de I-131 por destilação

A destilação é uma técnica de separação clássica, muito utilizada tanto em laboratórios de pesquisa como na indústria, a técnica consiste em um processo físico de separação de substâncias diferentes em uma mistura homogênea com base em suas temperaturas de ebulição (HALVORSEN e SKOGESTAD, 2018).

Particularmente na produção de iodo-131 via irradiação de alvos de telúrio ($\text{Te-130} (n,\gamma) \text{Te-131m} \rightarrow \text{I-131}$), a destilação é um processo apropriadamente adotado devido à volatilidade da espécie molecular I_2 . Neste caso, a destilação pode ocorrer tanto via seca quanto úmida (BIGNARDI, 2013).

Na destilação por via seca ocorre a vaporização direta do iodo aquecendo-se o alvo de telúrio a temperaturas acima de 700 °C. Embora sua volatilização ocorra em temperaturas mais brandas, essa deve ser atingida para que ocorra a total difusão do iodo retido na estrutura cristalina do óxido de telúrio, que por sua vez, apresenta ponto de fusão em 733 °C. As vantagens deste método são a produção de iodo em alta concentração radioativa (atividade por unidade de volume), alta atividade específica (atividade por unidade de massa) e baixo volume de rejeitos, porém há necessidade de manutenções constantes da estrutura de destilação, devido aos aquecimentos constantes em altas temperaturas.

Na destilação via úmida, o alvo é dissolvido em solução ácida, na presença de agentes oxidantes, posteriormente, o iodo é destilado da solução por aquecimento da solução. Em ambas as vias de destilação, o iodo é finalmente recuperado em solução alcalina na forma de iodeto (BIGNARDI, 2013).

Neste trabalho, a técnica de destilação via úmida foi empregada nos estudos de purificação de I-131, a partir de soluções de recuperação de iodo como subproduto do processo de produção de Mo-99.

Os testes de destilação foram realizados utilizando um conjunto de vidrarias desenvolvido no IPEN-CNEN/SP, especificamente para este trabalho. O projeto teve como base um sistema de destilação via seca (a partir de óxido de telúrio irradiado) utilizado no passado pelo Centro de Radiofarmácia do IPEN. Um esquema do sistema de destilação desenvolvido é apresentado na figura 20 a seguir.

Figura 20 – Esquema do sistema de destilação de I-131 via úmida

Fonte: Autor da tese.

Basicamente, o sistema é composto por uma placa aquecedora com agitação, em que a solução a ser destilada é aquecida. Os vapores desprendidos da solução são coletados por uma campânula de quartzo aquecida e são conduzidos a dois frascos lavadores em série contendo 5 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹.

Os frascos lavadores são encamisados e banhados com água gelada (4°C) em circulação, além disso, o sistema possui uma bomba peristáltica, imprimindo um fluxo de ar com vazão de 50 mL min⁻¹, para arraste dos vapores e sua reinserção no sistema no caso de eventuais escapes (vide Fig. 63 pg. 121).

A composição química das soluções de destilação teve como base os estudos de EL-ABSY et al. (2010). As soluções de partida foram inicialmente fixadas em 23 mL de solução de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹; 0,5 mL de solução de KI 1 g L⁻¹; 13,5 mL de solução de H₂SO₄ 0,8 mol L⁻¹ e 3 mL de solução de H₂O₂ 0,44 mol L⁻¹. As soluções finais de recuperação continham 4,5 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹ e 0,5 mL de solução de NaHSO₃ 1,3 g L⁻¹.

As proporções dos reagentes nas soluções de partida, bem como os demais parâmetros de destilação tais como, temperatura da solução, tempo de processo e fluxo de arraste, variaram de acordo com os testes realizados.

Foram retiradas alíquotas de 1 mL das soluções iniciais e finais de destilação e também das soluções finais dos frascos lavadores (primeiro frasco, captura ou recuperação de iodo e segundo frasco como agente redundante). As amostras foram acondicionadas em frasco de vidro de amostragem para a leitura das respectivas atividades.

Todas as soluções foram aferidas com provetas graduadas no início e ao final dos testes, devido às variações de volumes ocorridas durante os processos. Os valores foram considerados nos cálculos de rendimento.

4.2.7 Purificação de I-131 por precipitação seletiva

Sabe-se que sais no estado sólido apresentam um arranjo espacial estável de cátions e ânions conhecido como retículo cristalino. Na dissolução de um cristal iônico o solvente age por meio de dois processos: primeiramente sobrepujando a energia de estabilização do retículo cristalino e em seguida devido a sua constante dielétrica atua como isolante entre os íons dificultando sua reassociação

Este processo, como toda reação química, é regido por uma constante de equilíbrio, neste caso conhecida como produto de solubilidade, representada por K_s . Quando a concentração dos íons formadores de um sal em solução não atinge seu respectivo valor de K_s (constante de solubilidade), assume-se que a solução está insaturada e a precipitação não ocorre. Analogamente, a solução está saturada quando o produto de solubilidade é atingido e espera-se que ocorra a precipitação do sal (ESALQ-USP, 2018).

Sais de nitrato e iodeto de sódio ou potássio em solução aquosa apresentam elevada solubilidade em temperatura ambiente, mas possuem curvas de solubilidade, em função da temperatura, muito diferentes em especial as espécies de potássio. Assim a precipitação induzida de um sal, seguida de filtração, pode ser utilizada como uma forma de se separar uma mistura de sais

em solução. Esta técnica foi empregada nos estudos de purificação de I-131. A purificação do iodo foi realizada em três etapas.

Nos experimentos foram utilizados 50 mL de solução de KNO_3 1 mol L^{-1} ; 0,25 mL de solução de KI 1 g L^{-1} , além do traçador I-131, o pH da solução foi acertado para 10 com solução KOH 1 mol L^{-1} .

Na primeira etapa as soluções foram mantidas a 80 °C em agitação magnética e vácuo em balões de fundo redondo de 125 mL. Após o volume ser reduzido à metade, foram adicionados 20 mL de álcool etílico 96 °GL, as soluções foram resfriadas em banho de gelo (4 °C) ainda em agitação por 30 minutos e, por fim, foram filtradas em filtro de vidro sinterizado. Os precipitados de KNO_3 foram lavados duas vezes com 3 mL de álcool gelado.

Na segunda etapa as soluções filtradas foram aquecidas a 50 °C, em agitação e vácuo também, até redução de seu volume à 10 mL, foram adicionados 10 mL de álcool etílico 96 °GL, as soluções foram resfriadas e filtradas como na etapa anterior, assim como os precipitados também foram lavados da mesma maneira.

Na última etapa foram utilizados balões de 50 mL e as soluções foram novamente aquecidas à temperatura de 40 °C e os volumes foram levados à secura, por fim foram adicionados 5 mL de solução de NaOH 0,1 mol L^{-1} e as soluções foram mantidas em agitação por 5 minutos para dissolução do pequeno precipitado de KI.

Os precipitados de KNO_3 retidos nos filtros foram reunidos e redissolvidos em 50 mL de água e amostras de 1 mL foram retiradas, bem como das soluções de iodo para contagens das atividades radioativas e cálculos de rendimento. Um esquema do arranjo de vidrarias e equipamentos utilizados em uma das etapas descritas é apresentado na figura 21.

Figura 21 – Esquema de concentração e filtração de I-131

Fonte: Autor da tese.

4.2.8 Purificação de I-131 por extração por solvente

A extração por solvente é uma técnica clássica de separação de iodo em solução, devido a uma série de reações químicas características que envolvem as espécies de iodo. Em soluções aquosas ácidas, a espécie iônica I^- (iodeto) é lentamente oxidada pela ação do oxigênio da atmosfera, formando a espécie molecular I_2 (reação 1). Por sua vez, esta espécie reage com os demais ânions iodeto da solução formando íons I_3^- (triiodeto) também solúveis em água, estas espécies coexistem num equilíbrio representado pela reação 2.

A presença dos íons triiodeto em soluções aquosas produz uma coloração que vai do amarelo ao castanho dependendo de sua concentração.

O iodo em sua forma molecular possui baixa polaridade sendo facilmente solúvel em solventes orgânicos como clorofórmio ou tetracloreto de carbono. Estas soluções orgânicas apresentam cor rosa com intensidades variando com sua concentração, já em solventes de polaridade moderada (etanol, éter etílico) a solução assume tons de castanho.

Em soluções alcalinas o iodo molecular reage de modos diferentes dependendo da concentração da solução. Em soluções de pHs moderados (entre

7 e 9), o iodo tende a formar espécies oxigenadas como o hipiodeto além do iodeto, conforme mostra a reação 3.

Já em soluções com pH acima de 9 a espécie oxigenada gerada é o iodato, de acordo com a reação 4.

O tiosulfato de sódio ($Na_2S_2O_3$) é conhecido por sua reação com iodo, devido ao seu alto poder redutor, especialmente em meios alcalinos. Por isso é considerado como reagente-padrão em ensaios para quantificação de iodo em soluções, conforme mostra a reação 5.

Com base nas reações apresentadas, a metodologia de purificação de iodeto foi traçada, através de sua fácil transferência entre soluções de características diferentes (SANTOS e AFONSO, 2013).

Neste trabalho, o processo de extração por solvente foi inicialmente estudado em duas etapas, para avaliar a influência das variáveis envolvidas. Posteriormente foram desenvolvidos sistemas de extração em etapa única, através do contato simultâneo e dinâmico das soluções.

a) Sistema com etapas em sequência

De maneira geral, os ensaios preliminares consistiram na oxidação do iodeto em solução levando à formação do iodo molecular (reação 1). Em seguida, o iodo formado foi extraído por um solvente orgânico apolar através do contato das fases. Posteriormente, o iodo dissolvido no solvente foi novamente revertido para uma solução alcalina, através do contato dos líquidos.

As soluções ácidas foram preparadas utilizando soluções de KNO_3 1,5 mol L^{-1} , KI 1g L^{-1} , HNO_3 1,5 mol L^{-1} , e H_2O_2 . As soluções alcalinas foram preparadas utilizando solução de $NaOH$ 0,1 mol L^{-1} e $Na_2S_2O_3$ 0,5 mol L^{-1} , os

volumes empregados variaram de acordo com os experimentos. Nas fases orgânicas foram utilizados de 50 mL de tetracloreto de carbono.

As etapas de extração e reversão foram conduzidas em béqueres de capacidade máxima de aproximadamente 70 mL contendo o tetracloreto de carbono, os sistemas bifásicos formados foram cobertos com vidros de relógio e agitados por 2 a 3 horas com agitadores magnéticos. Ao final do tempo de contato em cada etapa as soluções foram separadas em funis de decantação (vide Fig. 70 pg. 130).

Nos experimentos do agente oxidante auxiliar foram utilizadas soluções de peróxido de hidrogênio, nas concentrações iniciais de reação entre 0,01 a 0,07 mol L⁻¹. Alíquotas de 0,2 mL das soluções aquosas foram retiradas a cada 30 minutos para acompanhamento da evolução da extração iodo. As amostras destes experimentos foram adicionadas de 0,5 mL de solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, a fim de se evitar erros nas medidas das atividades devido à evaporação do iodo no interior dos frascos. As amostras orgânicas também foram completadas com solvente limpo para se igualar os volumes finais evitando-se erros de medidas.

b) Sistema com etapas em simultâneas

Os experimentos neste sistema utilizaram 50 mL de tetracloreto de carbono, 25 mL de solução ácida e 25 mL de solução alcalina.

As soluções foram dispostas da seguinte maneira, o solvente orgânico, de maior densidade, foi depositado no fundo do béquer com volume ultrapassando ligeiramente o limite da placa de vidro e as fases aquosas com os reagentes foram adicionadas em seguida nos lados separados do frasco, o sistema foi coberto com vidro de relógio e mantido em agitação por 2 horas (vide Fig. 73 e 74 pg. 134 e 135).

c) Sistema com etapas em simultâneas

Neste sistema as soluções aquosas e o solvente orgânico foram constantemente lavados utilizando uma bomba peristáltica de duplo cabeçote, este arranjo permitiu o gotejamento cruzado do solvente nas fases duas aquosas simultaneamente.

Desta forma as espécies de iodo molecular formadas na solução ácida são prontamente extraídas pelo solvente e este é imediatamente revertido na solução alcalina (vide Fig. 75 pg. 136).

4.3 Testes de rotas de produção de Mo-99 e I-131

Como já citado no final do capítulo anterior, após o estudo das diversas técnicas de separação e purificação dos radioisótopos, foram testadas diferentes associações destas técnicas, configurando novas rotas de produção de Mo-99 e I-131 (vide Fig. 51 e 78 pg. 100 e 140).

Os testes foram realizados em condições próximas das estimadas para os processos reais. Foram utilizadas soluções alcalinas de NaOH 1 mol L⁻¹ contendo os traçadores Mo-99, I-131, Ru-103, Te-121 e Zr-95, acompanhados de seus respectivos íons carregadores naturais no intuito de representar amostras reais provenientes do processo de dissolução alcalina dos alvos (EI-ABSY et al., 2010).

As amostras de referência nesta etapa do trabalho foram preparadas de modo diferente das anteriores, nos estudos isolados das técnicas de purificação. Na primeira etapa das rotas, a diferença de volume das soluções-carga, de lavagens e de eluição é da ordem de dez vezes, por conseguinte as concentrações radioativas são de ordens muito diferentes, prejudicando precisão das medidas das atividades das amostras.

Desta forma, as amostras não foram retiradas das soluções-carga (1,5 L), mas sim de uma solução paralela preparada com 200 mL de NaOH 1 mol L⁻¹ e quantidades idênticas dos mesmos traçadores da solução-carga, constituindo assim a mesma atividade total da primeira.

Todos os testes foram realizados em temperatura ambiente (+/- 25 °C) e ao final das etapas, alíquotas de 10 mL foram retiradas das soluções efluentes (carga, lavagens e eluição), para medidas das atividades e cálculos de eficiência da etapa. Após as medidas as alíquotas de eluição retornaram às soluções para continuidade das rotas.

As soluções de partida foram obtidas a partir de dissoluções alcalinas de placas de alumínio, contendo pequenas quantidades de urânio natural,

simulando alvos que possivelmente serão usados no projeto do RMB. Os testes de dissolução foram conduzidos no próprio departamento pela Prof.^a Ruth Camilo em equipamento dissolvedor desenvolvido no IPEN-CNEN, apresentado na figura 22 a seguir.

Figura 22 – Protótipo de dissolvedor de alvos tipo placa de UAl_x/Al

Fonte: Autor da tese.

O equipamento dissolvedor consiste de um reator de capacidade de 5 litros, com controle automático de temperatura e pressão, janela de visualização de processo e filtro sinterizado na parte inferior. Durante o processo os alvos são dispostos em um suporte de aço inox e a dissolução ocorre por imersão na solução.

As concentrações finais das soluções de dissoluções foram estimadas em 1 mol L^{-1} de NaOH e 25 g L^{-1} de Al^{3+} em um volume de aproximadamente 3 litros por batelada. Durante os testes foram realizadas 3 bateladas totalizando 9 litros ao final das atividades. As soluções de cada dissolução foram homogeneizadas e os testes das rotas de produção foram realizados em duplicata utilizando 1,5 litros cada. As concentrações dos elementos naturais nas soluções-carga foram acertadas para: Mo 5 mg L^{-1} , I 1 mg L^{-1} , Ru 5 mg L^{-1} , Te 2 mg L^{-1} e Zr 7 mg L^{-1} , considerando-se também as massas dos respectivos traçadores radioativos: Mo-99, I-131, Ru-103, Te-121 e Zr-95. Estes valores foram

estabelecidos com base em documento interno do IPEN, considerando-se a irradiação de 10 placas de UAl_x/Al por 7 dias.

4.3.1 Rotas de produção de Mo-99

a) Eluição da coluna Dowex

Nos testes realizados na etapa de separação foram utilizadas colunas de vidro de 13 X 2,5 cm, preenchidas com 35 g de resina aniônica Dowex 1X8 sem condicionamento. As colunas foram primeiramente percoladas com 1,5 L de solução-carga a uma vazão de 40 mL min^{-1} , em seguida foram realizadas duas lavagens dos leitos.

As primeiras lavagens foram feitas com 500 mL de solução de NaOH 1 mol L^{-1} a uma vazão de 20 mL min^{-1} para eliminação total da solução anterior e eluição de eventuais contaminantes fracamente retidos à resina durante a percolação. Antes das eluições os leitos foram lavados também com 500 mL de água destilada preparando-os para a troca de soluções.

b) Rota MR1

Um esquema do arranjo experimental utilizado nesta rota pode ser visto na Fig. 52 pg.100.

As eluições do Mo-99 na coluna Dowex foram feitas com soluções de Na_2SO_4 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ a uma vazão de 3 mL min^{-1} .

Nos testes com as colunas de resina Chelex foram utilizadas colunas de vidro de 10 cm de comprimento e 1 cm de diâmetro, preenchidas com 7 g de resina Chelex-100. Os leitos de resina foram condicionados com a passagem de 50 mL de solução condicionante-padrão.

As soluções eluídas das colunas anteriores foram adicionadas de agentes condicionantes e complexantes como descrito a seguir:

- 210 mL de solução inicial;
- 140 mL de solução H_2SO_4 6 mol L^{-1} ;
- 18 mL de solução NH_4SCN 6 mol L^{-1} ;
- 14 mL de solução KI $0,5 \text{ mol L}^{-1}$;
- 35 mL de solução Na_2SO_3 $0,8 \text{ mol L}^{-1}$.

As misturas foram deixadas em repouso por 15 minutos para formação preferencial dos complexos $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^-$.

Após o tempo de formação as soluções-carga foram percoladas nas colunas com vazão de 5 mL min^{-1} no sentido de cima para baixo, na sequência estas foram lavadas também com 50 mL de solução condicionante-padrão e as eluições do Mo-99 foram feitas com solução de NaOH 1 mol L^{-1} a uma vazão de 1 mL min^{-1} .

Devido à maior atividade por volume das amostras de eluição, estas foram separadas em 2 mL e então completadas com água destilada até 10 mL para se equipararem em volume com as amostras iniciais de referência de início de processo. Após medidas as amostras de eluição retornaram às soluções de origem para continuidade das rotas.

Nos testes da terceira etapa também foram utilizadas colunas de $10 \times 1 \text{ cm}$ de diâmetro, preenchida com 10 g de alumina ácida sem condicionamento. As soluções alcalinas eluídas da coluna anterior foram previamente acidificadas com solução HNO_3 1 mol L^{-1} totalizando aproximadamente 80 mL, as percolações foram conduzidas a uma vazão de 3 mL min^{-1} no sentido descendente. As colunas foram lavadas primeiramente com 50 mL de água destilada, e em seguida com 50 mL de solução de NaOH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. As eluições foram feitas com solução de NaOH 1 mol L^{-1} e vazão de 1 mL min^{-1} , os volumes de eluição variaram em torno de 30 mL.

Alíquotas de 10 mL foram retiradas das soluções efluentes (carga, lavagens) para medidas das atividades e cálculos de eficiência da etapa. Devido à maior concentração radioativa da solução de eluição, esta também foi separada em 2 mL e a amostra completada com água destilada até 10 mL.

c) Rota MR2

As condições de montagem e operação das colunas Dowex foram mantidas como na rota anterior (MR1) diferindo apenas na solução eluente, sendo neste caso utilizadas soluções de KHCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Um esquema do arranjo experimental utilizado nesta rota pode ser visto na Fig. 56 pg.106.

As soluções eluídas da coluna anterior foram acidificadas com ácido nítrico $4,5 \text{ mol L}^{-1}$ até pH 5,5-6, totalizando volumes em torno de 240 mL e deixada em agitação por 30 minutos para a total decomposição do bicarbonato.

As condições de montagem e operação das colunas de alumina foram mantidas como na rota anterior, diferenciando-se na vazão de percolação de 5 mL min^{-1} devido o volume maior de solução-carga, e as lavagens foram realizadas com solução de NH_4OH $0,01 \text{ mol L}^{-1}$. A eluição do Mo-99 foi conduzida com solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} a uma vazão de 1 mL min^{-1} , totalizando-se 35 mL aproximadamente.

d) Rota MR3

Um esquema do arranjo experimental utilizado nesta rota pode ser visto na Fig. 59 pg.112.

Nesta rota foram utilizadas soluções eluentes de NH_4HCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ na coluna Dowex. Na etapa de sublimação as soluções de eluição (150 mL) foram aquecidas a 80°C em béqueres de 200 mL, sobre uma chapa aquecida com agitação magnética. Os volumes foram reduzidos a 30 mL e então transferidos para béqueres de 50 mL para continuidade das evaporações, os béqueres maiores foram lavados duas vezes com 3 mL de solução NH_4OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e as lavagens foram acrescentadas aos menores.

As soluções foram então reduzidas a 10 mL e então transferidas a cada 1 mL para os cadinhos de platina sobre uma chapa aquecida, onde foram levadas à secura. Os béqueres foram lavados duas vezes com 1 mL de solução NH_4OH $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e as lavagens transferidas para os cadinhos também. Após secagem das amostras, as condições de operação do forno e de lavagens foram mantidas iguais às descritas na rota anterior (MR2).

4.3.2 Rotas de produção de I-131

a) Eluição da coluna Dowex

Após as eluições do Mo-99 no processo anterior as colunas foram lavadas com 500 mL de solução de NaOH $0,001 \text{ mol L}^{-1}$ a uma vazão de 20 mL

min^{-1} no sentido de cima para baixo. As eluições do I-131 foram feitas com solução de KNO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ e vazão de 3 mL min^{-1} , invertendo-se o sentido.

b) Rota IR1

Os testes com as soluções eluídas foram realizados no mesmo sistema de destilação utilizado nos experimentos anteriores. Desta forma não foi possível destilar todo o volume obtido. Alíquotas de 61 mL foram utilizadas e as soluções de KNO_3 já continham a carga de iodeto e o respectivo traçador radioativo, acrescentaram-se 7 mL de solução H_2SO_4 6 mol L^{-1} e 12 mL de solução H_2O_2 10 vol. As soluções de recuperação e de segurança foram preparadas com 4,5 mL de solução NaOH $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ e 0,5 mL de solução NaHSO_3 $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ cada uma.

Após abastecimento e fechamento do sistema de destilação, as soluções de destilação foram mantidas a 50°C , a campânula de quartzo a 200°C e as soluções de recuperação a 4°C . O fluxo de arraste de vapor foi mantido a 40 mL min^{-1} através de uma bomba peristáltica e o tempo de processo foi fixado em 3 horas.

b) Rota IR2

Nos testes realizados foram utilizados 200 mL das soluções eluídas na etapa anterior do processo, por isso foram utilizados inicialmente balões de 500 mL nas duas etapas iniciais, mantendo-se as demais condições como nos estudos anteriores, inclusive as proporções de volumes de evaporação e de reagentes adicionados.

Devido aos volumes iniciais maiores, uma etapa adicional foi introduzida, assim na terceira etapa foram utilizados balões de 250 mL e de 50 mL na quarta e última etapa.

c) Rota IR3

Nos testes realizados nesta rota foram seguidos os mesmos procedimentos descritos no tópico 4.2.8.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Estudo das técnicas de separação e purificação de Mo-99 e I-131

De maneira análoga às variações do processo KSA adotadas na Argentina e África do Sul, cuja dissolução alcalina dos alvos também é empregada, a técnica de troca iônica utilizando coluna de resina aniônica, como etapa inicial de processo, foi aqui também aplicada. O emprego desta coluna nesta posição do processo oferece tanto a efetiva capacidade de eliminação de grande parte dos contaminantes presentes na solução de dissolução quanto à possibilidade de eluição seletiva dos radioisótopos Mo-99 e I-131.

Adicionalmente esta configuração de processo evita a necessidade de pré-acidificação da solução, como ocorre em processos como o ROMOL-99, que representa uma dificuldade extra de processo dada a expressiva precipitação da carga de alumínio da solução com queda do pH da solução-carga.

A seguir serão apresentados os resultados dos estudos de retenção e dessorção de Mo-99 e I-131 em trocadores iônicos.

5.1.1 Separação de Mo-99 e I-131 com resina Dowex 1x8

a) Experimentos em Batelada

A composição química da solução-carga interfere diretamente na eficiência da resina aniônica empregada na separação do Mo-99. A figura 23 apresenta a variação da capacidade de retenção da resina estudada em diferentes valores de pH, em que foram utilizadas soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ para ajuste dos níveis de acidez ou alcalinidade.

Figura 23 – Retenção de Mo-99 em resina Dowex em diferentes pHs

Fonte: Autor da tese.

A resina apresentou excelente capacidade de retenção de Mo-99 numa larga faixa de pH (entre 3 e 13). No entanto em solução de acidez mais elevada, o nível de retenção do Mo-99 reduziu sensivelmente enquanto no extremo alcalino a retenção foi apenas levemente afetada. A possível interferência das cargas dos ânions utilizados nos ajustes dos pHs, em especial o cloreto para os ajustes ácidos, pode ser desconsiderada devido às reduzidas concentrações empregadas, contudo em soluções com pHs abaixo de 3 e acima de 11 a capacidade de retenção da resina é afetada ainda que em menor intensidade em meios alcalinos, desta forma o efeito da concentração de álcali na capacidade de retenção de Mo-99 na resina Dowex foi estudado, uma vez que as soluções-carga são originalmente alcalinas.

A figura 24 a seguir, apresenta a capacidade de retenção de Mo-99 na resina Dowex em soluções de NaOH em diferentes concentrações.

Figura 24 – Retenção de Mo-99 em resina Dowex 1x8 em diferentes concentrações de OH^-

Fonte: Autor da tese.

Em concordância com os dados da Fig. 23, os resultados indicam que à medida que a carga de álcali aumenta (a partir do pH 11) a taxa de retenção de Mo-99 sofre gradual redução. A solução 0,5 mol L^{-1} (pH 13,7) apresentou retenção de 85,5%, enquanto as demais de 1 e 2 mol L^{-1} (pH 14) retiveram 72,8% e 51,7% respectivamente, representando uma redução de aproximadamente 15% a cada 0,5 mol L^{-1} acrescentado à solução.

Embora os íons molibdato tenham grande afinidade pela resina, o significativo incremento na concentração de hidroxilas exerce efeito considerável nestes casos.

Desta forma o controle da carga alcalina empregada no processo de dissolução dos alvos deve ser considerado, a fim de se evitar eventuais perdas de Mo-99 causadas por excesso de alcalinidade da solução, nos processos que utilizem colunas cromatográficas com leitos de resina Dowex 1x8.

Nos testes de dissolução de alvos realizados em nosso laboratório, a concentração final de OH^- foi estimada em 1 mol L^{-1} , tal condição já permite boa retenção de Mo-99 na resina Dowex.

Uma possível redução dos níveis de alcalinidade da solução poderia contribuir para a elevação de sua taxa de retenção na resina, através da adição de ácido forte ou até mesmo pela diluição da solução, porém as vantagens desta correção necessitariam de criteriosa avaliação, uma vez que ela poderia trazer problemas como: precipitação de alumínio na forma de hidróxido, efeito eluente

do ânion do ácido utilizado (em quantidade considerável), aumento do volume de solução e de tempo de processo.

Os testes de retenção realizados com a resina Dowex 1x8, visaram primeiramente a separação do Mo-99 dos demais isótopos, através das etapas de retenção e eluição, no entanto a recuperação do I-131, paralelamente, também era objetivada, uma vez que esta resina apresenta elevada capacidade de retenção para ambos os radioisótopos. Desta forma a escolha da solução eluente da resina foi de extrema importância para o processo de separação entre os elementos, pois além de um rendimento de dessorção satisfatório, ela deveria arrastar minimamente os demais isótopos, além de não interferir quimicamente nas próximas etapas de purificação.

A figura 25 a seguir apresenta um estudo de dessorção de Mo-99 e I-131 em amostras de resina Dowex previamente carregadas e lavadas. As amostras foram submetidas ao contato com soluções de diferentes ânions em mesma concentração.

Figura 25 – Dessorção de Mo-99 e I-131 em resina Dowex por diferentes soluções 1 mol L⁻¹.

Fonte: Autor da tese.

Dentre os ânions testados, todos apresentaram elevada capacidade de extração do Mo-99, em especial os ânions cloreto e nitrato. No entanto, a elevada afinidade destas espécies pela resina também leva a uma coeluição de I-131 na solução. Por outro lado, os íons sulfato e bicarbonato apresentaram valores de coeluição inferiores, sobretudo o ânion sulfato.

Nos processos de produção de Mo-99, normalmente utilizam-se técnicas de purificação em sequência, deste modo a escolha do ânion eluente também deverá levar em conta as etapas seguintes dos processos.

b) Experimentos em colunas

As principais condições de operação das resinas aniônicas tais como temperatura e concentração da solução eluente foram estudadas, em colunas cromatográficas, a fim de se obter as melhores condições a serem aplicadas nos testes posteriores em maior escala. A figura 26 apresenta os perfis de eluição de Mo-99 em colunas cromatográficas utilizando soluções de bicarbonato de sódio em concentrações diferentes.

Figura 26 – Eluição do Mo-99 com NaHCO_3 em diferentes concentrações

Fonte: Autor da tese.

Dentre as concentrações testadas a temperatura ambiente, os perfis de eluição tendem a se estreitar com o incremento da concentração, como já esperado devido à ação das massas nas reações de troca que ocorrem nos sítios da resina. No entanto, as duas maiores concentrações testadas, apesar de apresentarem perfis ligeiramente diferentes não diferem quanto aos volumes finais. A solução $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou uma banda excessivamente larga com perfil muito diferente das demais testadas e com volume final aproximadamente 30% maior.

As soluções foram testadas em temperaturas variadas em concentração de 1 mol L^{-1} , e os perfis de eluição são apresentados na figura 27 a seguir.

Figura 27 – Eluição do Mo-99 com NaHCO_3 1 mol L^{-1} em diferentes temperaturas

Fonte: Autor da tese.

De maneira análoga aos testes de concentração, à medida que a temperatura da solução eluente se eleva, o perfil da curva tende a estreitar-se também, reduzindo seu volume final de eluição. Porém, a redução observada pode ser considerada pequena e a melhoria no perfil de eluição se contrapõe às dificuldades de operação das colunas com aquecimento. Deste modo nos demais testes foram usadas soluções em temperatura ambiente.

Como já citado, os ânions sulfato e bicarbonato apresentaram-se como eluentes semelhantes e satisfatórios de Mo-99 e principalmente com as menores taxas de eluição conjunta de I-131. A figura 28 a seguir apresenta seus perfis de eluição de Mo-99 em coluna cromatográfica com leito de resina Dowex, nas mesmas condições de operação.

Figura 28 – Perfil de eluição do Mo-99 com soluções de Na_2SO_4 e NaHCO_3 1 mol L^{-1} .

Fonte: Autor da tese.

As colunas foram eluídas com soluções 1 mol L^{-1} a 25°C , e embora o ânion sulfato tenha apresentado capacidade de dessorção ligeiramente maior que o bicarbonato na figura 25, seu perfil de eluição é ligeiramente mais largo em relação ao bicarbonato, porém os rendimentos e volumes totais são equivalentes. Estas diferenças podem ser atribuídas às diferentes propriedades físico-químicas destes íons e suas interações com a resina.

Os resultados dos estudos de separação de Mo-99 e I-131 realizados em colunas cromatográficas pequenas são apresentados na Tabela 4, a seguir.

Tabela 4 – Rendimento de eluição de Mo-99 e I-131 com soluções de Na_2SO_4 e NaHCO_3 1 mol L^{-1} .

Experimentos	Eluição Mo-99 (%)	Eluição I-131 (%)
Sulfato 1	98,1	6,41
Sulfato 2	98,4	2,30
Sulfato 3	96,8	3,82
Média	97,7 (0,64)*	4,16 (1,49)*
Bicarbonato 1	92,3	5,23
Bicarbonato 2	89,9	4,31
Bicarbonato 3	97,4	2,54
Média	93,2 (2,80)*	4,03 (0,99)*

Fonte: Autor da tese.

*Desvio médio

De acordo com a tabela 4 o sulfato apresentou ligeira vantagem na eluição do Mo-99 em relação ao bicarbonato, de maneira semelhante aos ensaios de eluição em batelada. No entanto, os valores de eluição de I-131 foram muito

equivalentes, diferindo dos testes em batelada, em que o bicarbonato apresentou capacidade bem maior que o íon sulfato. Desta forma em um processo de produção de Mo-99 a condição química da etapa seguinte será determinante para a escolha do eluente na coluna Dowex.

Os resultados apresentados nesta etapa demonstraram que a resina Dowex 1x8 permite de fato uma substancial separação do Mo-99 em relação ao I-131 presente na solução inicial de processo. Tal característica é atribuída à sua elevada capacidade de retenção e eluição seletiva de determinado isótopo.

A seguir serão apresentadas técnicas de purificação específicas para cada um dos radioisótopos separadamente, iniciando pelo Mo-99.

5.1.2 Purificação de Mo-99 com resina Chelex-100

Após a separação inicial do Mo-99 na coluna de resina Dowex, os estudos de purificação tiveram continuidade através de outros leitos cromatográficos. Nesta etapa foram utilizadas colunas com leitos de resina Chelex-100 em sua forma protonada, onde o Mo-99, previamente complexado com ligantes tiocianatos foi seletivamente retido e posteriormente eluído com elevado grau de recuperação.

a) Formação do complexo Mo-SCN

A formulação adotada para a formação do complexo $[\text{Mo}(\text{SCN})_6]^-$ incluiu os reagentes ácido sulfúrico como acidificante, sulfito de sódio como agente redutor do molibdênio, o tiocianato de potássio como principal ligante, e por fim, iodeto de potássio atuando como estabilizante do complexo (ONISHI, 1989; SULTANOVA et al., 1973). Outras formulações também poderiam ser adotadas empregando-se diferentes agentes redutores, acidificantes e auxiliares de complexação, no entanto para a técnica de separação aqui empregada esta formulação pareceu mais adequada (LAVINAS, 1998; ALBA, 1980).

A influência das concentrações dos principais reagentes complexantes foi investigada, observando-se seus efeitos na cinética de formação e estabilidade do complexo. As curvas de formação do complexo com diferentes concentrações de tiocianato são apresentadas na figura 29 a seguir.

Figura 29 – Formação do complexo Mo-SCN em diferentes concentrações de NH_4SCN .

Fonte: Autor da tese.

A faixa de concentração estudada mostra uma importante relação entre os íons tiocianato e o tempo de formação do complexo. A solução de $0,8 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou o menor tempo em relação às demais, atingindo a máxima absorbância da solução nos tempos entre 3 e 6 minutos, enquanto que a menor concentração testada parece demandar um período excessivamente longo para se atingir a formação máxima.

O aumento da concentração do tiocianato também indica uma maior formação do complexo, embora a concentração de molibdênio nos experimentos fosse de apenas $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, para evitar-se uma coloração muito intensa da solução dificultando sua leitura no equipamento espectrofotômetro. Em condições normais de processo as concentrações de molibdênio certamente serão maiores, mas tais proporções podem ser mantidas ou aproximadas visando à abreviação do tempo de processamento. Nas maiores concentrações testadas observou-se ligeira redução dos valores após as curvas terem atingido seus pontos altos, no entanto este leve ritmo de decomposição não representa risco de perda de material, pois não se esperam volumes altos de percolação, que tomem longo tempo nesta etapa.

Apesar dos reagentes, sulfito de sódio e iodeto de potássio, desempenharem um papel coadjuvante no processo de complexação, suas concentrações também foram testadas, a concentração de tiocianato foi fixada em $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ e os volumes de iodeto de potássio variaram com os experimentos, as

demais condições de reação foram mantidas. Os resultados obtidos com a variação de iodeto de potássio são apresentados a seguir.

Figura 30 – Formação do complexo Mo-SCN em diferentes concentrações de KI

Fonte: Autor da tese.

Considerando-se as demais condições de reação adotadas, a solução de KI 0,04 mol L⁻¹ parece ser suficiente para obter-se a máxima formação do complexo no menor tempo de reação. A menor concentração testada mostrou valores ligeiramente maiores que as demais nos tempos superiores a 20 minutos, porém esta sua adoção não se justificaria devido ao maior tempo demandado.

Nos experimentos realizados variando-se as concentrações de sulfito, os valores mostraram-se muito próximos, sem nenhuma diferenciação relevante quanto ao tempo ou formação do complexo, assim a concentração inicial de 0,1 mol L⁻¹ foi mantida nas próximas formulações.

b) Experimentos em colunas

Nos experimentos em colunas cromatográficas, os leitos de resina foram previamente condicionados com 10 mL de solução-padrão, em seguida foram percolados 20 mL de solução contendo o complexo Mo-SCN, e por fim as lavagens também foram realizadas 10 mL de solução-padrão.

A formação de anéis de mesma cor do complexo (laranja intenso) na parte inicial dos leitos das resinas durante as etapas de percolação, indicaram a retenção dos complexos Mo-SCN nas colunas (figura 31).

Figura 31 – Retenção do complexo Mo-SCN em coluna de resina Chelex-100

Fonte: Autor da tese.

Os anéis permaneceram após as lavagens das colunas, mas desapareceram com a passagem da solução alcalina eluente indicando a decomposição do complexo e a eluição do Mo-99.

Figura 32 – Perfil de eluição do Mo-99 com solução de NaOH 1 mol L⁻¹ em coluna de resina Chelex-100

Fonte: Autor da tese.

O perfil de eluição de uma das colunas indica que aproximadamente 30 mL foram suficientes para a extração do Mo-99 com elevadas taxas de recuperação. As atividades das soluções efluentes (carga e lavagem) também foram acompanhadas, apresentando valores menores que os limites de detecção nos efluentes, e perdas entre 1 e 2% nas lavagens. Os valores obtidos nas etapas de eluição são apresentados na Tabela 5 a seguir.

Tabela 5 – Eluição do Mo-99 com solução de NaOH 1 mol L⁻¹ em coluna Chelex-100

Experimentos	Eluição Mo-99 (%)
1	92,4
2	96,2
3	98,6
Média	95,7 (2,22)

Fonte: Autor da tese.

Os valores obtidos reforçam os estudos de complexação realizados no tópico anterior, os ajustes adotados na formulação do complexo de molibdênio permitiram sua rápida formação com a estabilidade necessária, permitindo a retenção e eluição satisfatória do Mo-99.

5.1.3 Purificação de Mo-99 com óxido de alumínio

Após os estudos de purificação do Mo-99 em duas colunas diferentes, um terceiro material cromatográfico também foi estudado. Nesta etapa do trabalho foram utilizadas colunas cromatográficas com leitos de alumina ácida.

a) Experimentos em Batelada

De forma semelhante aos estudos de retenção de Mo-99 realizados com a resina aniônica Dowex, o óxido de alumínio também foi testado.

Devido à concentração de molibdênio nos experimentos ser inferior a 10⁻⁴ mol L⁻¹, podemos assumir que este se encontrava totalmente na forma MoO₄²⁻, sendo facilmente retidos na alumina. Porém, em processos de produção em escala, as concentrações de molibdênio podem ser maiores que 10⁻³ mol L⁻¹ podendo levar à formação de espécies poliméricas com diferentes cargas, alterando os rendimentos de retenção.

Em soluções concentradas, a natureza das espécies de molibdênio dependerá do pH da solução em que se encontram. Na faixa de 0,5 a 6 poderá ocorrer a formação de diversos complexos iônicos mono ou poli nucleares com cargas variando de 2+ a 6-. Na faixa de pH inferior a 4, uma espécie neutra (H_2MoO_4) pode ser formada ainda que em pequena fração, enquanto na faixa de leve acidez ou alcalinidade apenas a espécie MoO_4^{2-} é encontrada (LEE et al., 2011).

A figura 33 mostra as possíveis espécies de molibdênio (VI) formadas e suas frações molares em função do pH da solução.

Figura 33 – Espécies químicas de Mo(VI) em diferentes pHs

Fonte: LEE et al., 2011.

Em nossos experimentos a alumina também apresentou excelente capacidade de retenção de Mo-99, desde soluções fortemente ácidas até moderadamente alcalinas. A figura 34 apresenta os rendimentos de retenção de Mo-99 em diferentes pHs, utilizando soluções de HCl ou NaOH 0,1 mol L⁻¹ para ajuste dos níveis de acidez ou alcalinidade.

Figura 34 – Retenção de Mo-99 em alumina ácida em diferentes pHs

Fonte: Autor da tese.

Os resultados apresentados na figura 34 indicam que em soluções de alcalinidade elevada ($\text{pH} > 10$), a retenção praticamente não ocorre, devido à forte competição dos íons OH^- com os ânions molibdato. Tal condição pode ser explorada em ocasiões em que se deseja extrair o Mo-99 do material retentor. Assim soluções alcalinas, com pH preferencialmente acima de 11, podem ser usadas como eluentes.

A eficiência de eluição do Mo-99 em alumina foi testada, empregando-se soluções 1 mol L^{-1} de diferentes ânions, os resultados obtidos são apresentados na figura 35 a seguir.

Figura 35 – Eluição do Mo-99 com soluções 1 mol L^{-1} de diferentes ânions.

Fonte: Autor da tese.

Os ânions hidroxila e bicarbonato destacaram-se como os de maior capacidade de extração do Mo-99 em alumina, ao contrário dos íons cloreto e nitrato que deslocaram quantidades muito pequenas do molibdato retido.

Tais informações são relevantes na escolha das soluções eluentes, além de que em processos de produção a composição das soluções-carga oriundas de etapas anteriores também deverá ser considerada, a fim de se evitarem perdas por lixiviação durante a etapa de retenção.

b) Experimentos em colunas

Dentre os melhores ânions eluentes do molibdênio em alumina, e considerando-se as possíveis próximas etapas de processamento do Mo-99, duas soluções foram testadas em leitos de colunas cromatográficas, observando-se além dos rendimentos, os perfis de eluição. A figura 36 adiante apresenta as bandas de eluição de Mo-99 cromatográficas utilizando soluções alcalinas similares de concentração 1 mol L^{-1} .

Figura 36 – Perfis de eluição do Mo-99 com soluções alcalinas 1 mol L^{-1}

Fonte: Autor da tese.

Conforme demonstrado na figura 36, as soluções alcalinas confirmaram sua boa capacidade de eluição, as duas soluções testadas apresentaram perfil de eluição satisfatório sem efeito de cauda considerável. No entanto, a solução de NH_4OH , provavelmente, por ser uma base fraca apresentou

banda de eluição atrasada em relação à solução de NaOH. Quanto aos volumes totais de eluição podemos considerá-los equivalentes.

A adoção de uma destas soluções em determinado processo dependerá das demais etapas envolvidas, tal questão será abordada adiante.

A solução de NH_4OH também foi testada em outras concentrações e os resultados são apresentados na figura 37.

Figura 37 – Eluição do Mo-99 com solução de NH_4OH em diferentes concentrações

Fonte: Autor da tese.

A solução de concentração de $1,5 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou um perfil de eluição assemelhado com a solução de NaOH da figura 36, porém a solução de $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou perfil mais fino, simétrico e com volume final praticamente igual à solução mais concentrada.

A elevação da temperatura da solução eluente não foi testada, devido à natureza da solução de hidróxido de amônio (mais volátil), além da dificuldade adicional de operação com soluções aquecidas.

Após os estudos das condições preliminares foram realizados 3 testes em colunas utilizando solução de NH_4OH $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Os valores obtidos nos testes são apresentados na Tabela 6.

Tabela 6 – Eluição do Mo-99 com solução de NH_4OH em coluna de alumina

Experimentos	Eluição Mo-99 (%)
1	81,5
2	87,6
3	86,1
Média	85,1 (2,38)

Fonte: Autor da tese.

Nos três experimentos realizados os rendimentos de eluição foram satisfatórios, com média de 85% e pequena variação em relação à média.

5.1.4 Purificação de Mo-99 por sublimação

Após os três estudos iniciais de purificação do Mo-99 utilizando técnicas cromatográficas, uma técnica de separação térmica também foi estudada, a fim de se avaliar seu potencial de purificação e viabilidade operacional.

Nesta etapa do trabalho as amostras foram submetidas a um forno tubular horizontal programável. Os experimentos foram realizados segundo as condições já apresentadas no tópico 4.2.5, no entanto como já citado, o método completo envolvendo todas as etapas foi sendo desenvolvido e ajustado com base nos experimentos realizados de modo que se caracterizam também como resultados deste trabalho.

Após a fase de preparação da amostra, através da concentração e secagem da solução inicial em cadinho de platina, este foi introduzido no tubo de quartzo até o ponto médio de seu comprimento, conforme ilustrado na figura 38.

Figura 38 – Esquema de disposição do cadinho e fluxo de arraste no tubo de quartzo

Fonte: Autor da tese.

O sal de molibdato de amônio presente no cadinho sofreu decomposição térmica mediante o aquecimento do forno e a atmosfera oxidante (ar e umidade ambiente), levando à formação do óxido de molibdênio (MoO_3),

este por sua vez, volatilizou-se por sublimação. A figura 39 apresenta o forno tubular utilizado, durante processo de aquecimento das amostras.

Figura 39 – Forno tubular horizontal durante processo de sublimação

Fonte: Autor da tese.

Os vapores de óxido de molibdênio sublimados foram arrastados do cadinho pelo fluxo de ar, depositando-se nas paredes internas do tubo em uma região menos quente, junto à saída do forno. Um acúmulo de um sólido branco (MoO_3) pode ser facilmente visualizado no interior do tubo, conforme destacado nas figuras 40 e 41.

Figura 40 – Tubo de quartzo com cadinho e depósito de MoO_3 sublimado

Fonte: Autor da tese.

Figura 41 – Detalhe de depósito de MoO_3 sublimado

Fonte: Autor da tese.

A recuperação do óxido sublimado foi feita através da lavagem interna do tubo com solução alcalina, conforme ilustrado na figura 19 do tópico 4.2.5, em um dispositivo desenvolvido no IPEN-CNEN/SP apresentado na figura 42.

Figura 42 – Dispositivo de lavagem interna do tubo de quartzo

Fonte: Autor da tese.

O dispositivo consiste de um suporte reclinável para o tubo e um bico injetor móvel, os jatos de solução foram direcionados exclusivamente à região de deposição reduzindo-se as possibilidades de dissolução de contaminantes e evitando-se a diluição excessiva da solução final de Mo-99.

A operação é de fácil realização, pois o óxido se dissolve prontamente em meio alcalino formando íons molibdato, solúveis em água na presença de metais alcalinos ou íon amônio (COTTON e WILKINSON, 1976).

5.1.4.1 Estudos das variáveis de processo

Os principais parâmetros de trabalho junto ao forno de sublimação foram estudados separadamente e os resultados obtidos são apresentados a seguir.

a) Temperatura de sublimação

De acordo com estudos da literatura a volatilização do MoO_3 ocorre em torno de 800 °C, desta forma foram realizados experimentos de aquecimento nesta faixa de temperatura, para acompanhamento do comportamento das amostras no forno utilizado.

A figura 43 apresenta os rendimentos de sublimação do MoO_3 em diferentes temperaturas.

Figura 43 – Sublimação do Mo-99 em diferentes temperaturas

Fonte: Autor da tese.

Em temperaturas superiores a partir de 800 °C o rendimento de sublimação aproxima-se da totalidade. Um estudo de termogravimetria (TG/DTG) apresentado por Oliveira (2013) evidencia as faixas de temperatura de

decomposição do $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$ e a volatilização do MoO_3 a partir de 750 °C, conforme mostrado na figura 44.

Figura 44 – Curvas de decomposição térmica (TG/DTG) de molibdato de amônio.

Fonte: OLIVEIRA, 2013.

As curvas de TG/DTG indicam perdas de massa referentes à desidratação nas temperaturas de até 200 °C aproximadamente, em seguida a decomposição térmica do sal anidro ocorre com a eliminação de NH_3 e H_2O produzindo o MoO_3 . O óxido é estável termicamente até próximo de 750 °C e a partir de 800 °C observa-se uma acentuada perda de massa, como consequência de sua volatilização. Esses dados estão de acordo com o descrito por SHAHEEN e SELIM (2000), que verificaram tal decomposição deste material e sua fusão em temperatura de 795 °C.

A adoção de temperaturas de trabalho maiores que 800 °C, além de aumentar o tempo de processo, poderia levar à sublimação do óxido de modo mais abrupto, arrastando possíveis contaminantes.

b) Fluxo de arraste

O fluxo de ar no interior do tubo também é uma variável importante, pois ele é responsável pela mobilidade e separação do óxido sublimado, conduzindo-o até regiões menos quentes do tubo onde se formam os depósitos. Assim, diferentes vazões foram testadas e os resultados são apresentados na figura 45 a seguir.

Figura 45 – Sublimação de Mo-99 em diferentes fluxos de arraste

Fonte: Autor da tese.

Os resultados mostraram rendimentos da ordem de 98% em fluxos de ar iguais ou menores que 9 L h⁻¹, formando depósitos concentrados de Mo-99, numa região definida do tubo, de fácil visualização. Nestes casos os depósitos situaram-se a aproximadamente 10 cm do cadinho. HALLABA e EL-ASRAG (1975), também evidenciaram esse comportamento através do aquecimento de MoO₃ sob fluxo de ar de 5 L min⁻¹.

Para os fluxos de ar iguais ou acima de 15 L h⁻¹ os rendimentos caíram para valores abaixo de 80%, além do aumento proporcional da área de depósito de óxido sublimado. Esta dispersão aumenta a área de lavagem do tubo dificultando a operação, além de aumentar as possibilidades de contaminação durante a lavagem.

c) Tempo de sublimação

Após os estudos das condições de sublimação apresentadas acima, o tempo de permanência da amostra na temperatura máxima foi também avaliado. A figura 46 apresenta os resultados obtidos em diferentes tempos de isoterma.

Figura 46 – Sublimação de Mo-99 em diferentes tempos de isoterma

Fonte: Autor da tese.

Os resultados não indicaram haver diferença significativa entre os tempos de 5 e 20 minutos, os quais apresentaram valores entre 98 e 99% de rendimento de sublimação. Nos experimentos de 25 minutos, houve uma pequena redução nos rendimentos, possivelmente devido a maiores perdas por arraste de fluxo.

Nos experimentos seguintes foram adotados tempos de 10 minutos na temperatura máxima em função da pequena massa sublimada (cerca de 1 mg), porém nos testes das rotas de produção, em que as massas são de aproximadamente 20 mg, foram adotados tempos de 20 minutos.

d) Taxa de aquecimento

O tempo de sublimação, a princípio, pode ser considerado como um fator determinante no tempo total de processo, no entanto no modelo de forno utilizado, as taxas de aquecimento e resfriamento são responsáveis pelas maiores partes do tempo de processo.

Os experimentos foram realizados dentro dos limites recomendados pelo fabricante e os resultados estão apresentados na figura 47.

Figura 47 – Sublimação de Mo-99 em diferentes taxas de aquecimento

Fonte: Autor da tese.

Na maioria das taxas aplicadas, os resultados situaram-se em torno de 97% de recuperação de molibdênio sublimado, e na maior taxa parece haver uma ligeira redução de eficiência.

Valores maiores que 30 °C min⁻¹ não foram testados, em função das características do conjunto utilizado, contudo taxas de aquecimento maiores poderiam ser testadas até temperaturas em torno de 600 °C, caso dispuséssemos de um equipamento mais robusto. A partir desta temperatura, talvez uma redução gradativa das taxas de incremento de temperatura poderia prevenir saídas abruptas do material durante a sublimação. Além disso, um forno com sistema de resfriamento forçado também contribuiria para a redução do tempo total de processo.

Com base nos resultados dos estudos apresentados, novos experimentos foram conduzidos em triplicatas nas seguintes condições:

- Temperatura máxima 800 °C;
- Fluxo de arraste (ar) 6 L h⁻¹;
- Tempo de sublimação 10 min;
- Taxa de aquecimento 20 °C min⁻¹.

A Tabela 7 a seguir apresenta os resultados obtidos nas melhores condições de operação do forno tubular.

Tabela 7 – Rendimentos de sublimação de Mo-99 em forno tubular.

Experimentos	Mo-99 Sublimado (%)	Resíduo Mo-99 Cadinho (%)
1	98,3	0,90
2	98,0	1,31
3	98,5	1,12
Média	98,3 (0,18)	1,11 (0,14)

Fonte: Autor da tese.

Os resultados mostraram-se muito satisfatórios em termos de rendimentos, com média de 98,3% de recuperação de molibdênio na solução de lavagem. Os resíduos remanescentes no cadinho ficaram em torno de 1% e provavelmente o restante não recuperado, pode ter sido arrastado para outras regiões do tubo onde as lavagens não alcançaram ou mesmo para fora do tubo.

Os valores alcançados evidenciam que a sublimação é uma técnica de purificação importante a ser considerada nos processos de produção de Mo-99, principalmente com a utilização de equipamentos mais adequados para a redução dos tempos envolvidos.

5.2 Testes de rotas de produção de Mo-99 e I-131

Após os estudos de purificação de Mo-99 por diferentes técnicas, foram realizados testes em maior escala de maneira a simularem-se possíveis processos de produção. Como já citado no tópico 4.3, as soluções de partida utilizadas nesta fase do trabalho diferenciaram-se daquelas utilizadas nos estudos das técnicas.

Os arranjos experimentais das etapas cromatográficas também apresentaram significativas mudanças, pois agora os frascos e colunas envolvidos foram interligados por mangueiras, válvulas e bomba peristáltica permitindo total controle de volume e sentido de fluxo das soluções.

A figura 48 a seguir ilustra o esquema de arranjo dos principais equipamentos e acessórios utilizados nos testes.

Figura 48 – Esquema de arranjo dos principais componentes das rotas de purificação de Mo-99 e I-131.

Fonte: Autor da tese.

Os componentes ilustrados figura acima representam:

- C1, C2 e C3 (Colunas cromatográficas);
- B1 e B2 (Balões de reação);
- E, F e L (Evaporador, Forno e Lavador);
- DPE (Destilador, Precipitador, Extrator);
- Acessórios (Bombas, Mangueiras e Válvulas).

De acordo com os resultados obtidos nos estudos preliminares, as colunas de resina aniônica Dowex 1x8 demonstraram elevada capacidade de retenção dos radioisótopos Mo-99 e I-131, permitindo suas eluições de maneira seletiva com reduzidas perdas de processo e facilidade de operação. Desta forma estas colunas foram adotadas como etapas iniciais em todos os testes de processo realizados.

O controle de sentido e fluxo das soluções nas operações com colunas cromatográficas nos arranjos experimentais semiautomatizados permite a percolação das soluções-carga no sentido de baixo para cima, com as soluções podendo subir igualmente pelo leito e inibindo a formação de caminhos preferenciais, enquanto a eluição pode ocorrer em sentido oposto reduzindo-se o volume de solução necessário e o tempo de processo.

Porém, nos testes de funcionamento do sistema, com colunas de resina Dowex, observou-se que nas operações com fluxo ascendente, a expansão e contração de volume da resina em função do pH das soluções, provocaram movimentações no leito de resina (efeito cascata), principalmente nas etapas de lavagem, assim foram adotados os sentidos descendentes nas etapas de percolação e lavagens da coluna.

A etapa de eluição dos radioisótopos também foi testada em ambos os sentidos em colunas carregadas. A figura 49 a seguir apresenta os acumulados de Mo-99 e eluição conjunta de I-131 nas duas condições.

Figura 49 – Perfis de eluição de Mo-99 e coeluição de I-131 com solução de Na_2SO_4 1 mol L⁻¹.

Fonte: Autor da tese.

As eluições de Mo-99 foram acompanhadas nos dois sentidos de fluxo de eluição da coluna Dowex. Ambas apresentam elevadas taxas de recuperação, a eluição no sentido ascendente (linhas tracejadas) apresentou vantagem quanto ao menor volume de final, porém a coeluição do I-131 é significativa, ainda que o eluente utilizado seja o íon sulfato que tem baixa capacidade de extração de iodo nestas condições.

Como já citado, durante a etapa de percolação o Mo-99 e o I-131 ficam retidos nas camadas iniciais do leito de resina, desta forma quando o Mo-99 é eluído primeiramente no sentido descendente, ambos os radioisótopos são movidos ao longo do leito, com mobilidades diferentes devidos as suas interações

particulares com a resina, levando à separação entre si. Enquanto que no sentido ascendente de eluição, quaisquer movimentações dos íons de I-131 provocadas pelo eluente, levará a sua liberação em solução.

Assim nas operações em coluna Dowex o sentido descendente foi adotado nas três etapas de operação (percolação, lavagens e eluição do Mo-99).

5.2.1 Separação de Mo-99 e I-131

A partir dos resultados alcançados nas colunas de resina Dowex (adotada como primeira e principal etapa de separação do Mo-99 e do I-131), e nos estudos das demais técnicas de purificação apresentados nos tópicos anteriores. Diferentes combinações foram testadas, configurando possíveis rotas de produção, para cada um dos radioisótopos. A figura 50 a seguir apresenta um esquema da divisão principal dos processos.

Figura 50 – Fluxograma de separação de rotas de purificação de Mo-99 e I-131

Fonte: Autor da tese.

5.2.2 Rotas de purificação de Mo-99

A partir da separação inicial dos radioisótopos, foram avaliadas três rotas distintas de purificação para cada um deles. A figura 51 apresenta um detalhamento destas subdivisões.

Figura 51 – Fluxograma de rotas de purificação de Mo-99

Fonte: Autor da tese.

As três rotas de purificação de Mo-99 apresentadas, iniciam-se igualmente na coluna de resina Dowex, e suas diferenciações ocorrem nas etapas seguintes. Os testes de cada uma delas foram realizados partindo-se de soluções-carga representativas (vide pg. 67) e submetendo-as sequencialmente a todas as etapas propostas, simulando-se um processo de produção real.

Apesar de a coluna Dowex ser comum às três variações, os resultados das eluições foram apresentados em cada rota testada, pois foram realizadas com soluções diferentes.

5.2.2.1 Rota MR1

Nesta rota de purificação foram aplicadas somente técnicas cromatográficas, através de três colunas diferentes. Na primeira etapa uma coluna de resina Dowex 1x8 foi responsável pela principal separação do Mo-99 dos demais produtos de fissão, presentes na solução de dissolução dos alvos. Na segunda etapa a complexação do Mo-99 em presença dos íons tiocianato serviu de preparação para a segunda coluna em que o complexo Mo-SCN formado foi fixado seletivamente em leito de resina Chelex-100.

Por fim uma coluna de alumina também foi utilizada para eliminação de contaminantes remanescentes, resíduos indesejados de processo e concentração

final da solução de Mo-99. A figura 52 apresenta um esquema do arranjo experimental utilizado na rota MR1.

Figura 52 – Esquema de arranjo dos principais componentes utilizados na rota MR1

Fonte: Autor da tese.

a) Coluna de resina Dowex

Nos testes realizados na etapa de separação foram seguidas as condições descritas no tópico 4.3.1 (vide pg. 68) e os volumes de eluição variaram em torno de 200 mL de acordo com a temperatura do dia.

A figura 53 a seguir apresenta uma coluna cromatográfica utilizada na separação do Mo-99.

Figura 53 – Coluna de resina Dowex 1x8 para separação de Mo-99

Fonte: Autor da tese.

A elevada concentração de íons alumínio presente na solução inicial aparentemente é facilmente eliminada durante as etapas de percolação e lavagem alcalina, pois através da acidificação de pequenas alíquotas das soluções efluentes, em testes pontuais, verificou-se a presença dos íons alumínio (precipitado branco) em intensidades semelhantes aos testes realizados com a solução inicial. À medida que o volume de lavagem aumentou, a precipitação diminuiu indicando a contínua eliminação destes íons na coluna.

A escolha da solução eluente do Mo-99 também é dependente da etapa seguinte. Assim, nesta rota a solução de sulfato de sódio foi adotada, pois além de ter apresentado elevado poder de eluição nos estudos em batelada, também não interfere na complexação do Mo-99 requerida na próxima coluna.

Neste caso a solução de bicarbonato de sódio não poderia ser empregada, pois interferiria na formação do complexo Mo-SCN e também na posterior eluição, conforme verificado em estudos anteriores realizados no laboratório. Os valores obtidos nos testes desta coluna são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de Na₂SO₄ 1 mol L⁻¹ em coluna Dowex.

Testes	Mo-99 (%)	I-131 (%)	Ru-103 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
Efluente 1	0,30	1,70	92,6	82,7	68,8
Efluente 2	0,40	<LD	72,4	78,7	86,3
Média	0,35 (0,05)	-	82,5 (10,1)	80,7 (2,00)	77,5 (8,75)
Lav.OH ⁻ 1	0,10	0,10	0,50	2,30	1,80
Lav.OH ⁻ 2	<LD	<LD	3,50	2,10	1,80
Média	-	-	2,00 (1,50)	2,20 (0,10)	1,80 (0,00)
Lav. aq. 1	<LD	<LD	<LD	<LD	<LD
Lav.aq. 2	<LD	<LD	0,10	0,50	<LD
Média	-	-	-	-	-
Eluído 1	99,0	<LD	0,40	0,90	9,10
Eluído 2	98,4	0,76	2,99	4,10	5,50
Média	98,7 (0,30)	0,76	1,69 (1,29)	2,50 (1,60)	7,30 (1,85)

Fonte: Autor da tese. <LD = menor que o limite detectado.

Os resultados das medidas das atividades radioativas das soluções efluentes indicam uma reduzida perda de Mo-99 por vazamento na coluna e logo uma elevada taxa de retenção, com valores superiores a 99% e 98% para o I-131, enquanto que para os demais elementos considerados contaminantes, as eliminações variam entre 68,8 e 92,6 %.

A fase de eluição também apresentou elevada taxa de recuperação do Mo-99, confirmando as mínimas perdas observadas durante a percolação e as lavagens. Além disso, as taxas de eluição conjunta dos contaminantes podem ser consideradas baixas (especialmente o I-131) para uma primeira etapa de processo.

Devido às reduzidas concentrações dos contaminantes nas amostras, suas medidas de atividades apresentaram valores muito baixos e com margem de erro elevada. Vale lembrar que estas foram posicionadas na primeira prateleira da porta amostras durante as medidas com o intuito de se maximizar a captação das emissões.

A adoção de períodos muito maiores de acumulação inviabilizaria a continuidade do processo no mesmo dia, além da atividade referente ao Mo-99 elevar a linha-base do gráfico aumentando o erro dos picos menores. Desta forma nestes casos, indicamos que os valores foram inferiores ao limite de detecção (<LD) nas condições de medida adotadas.

b) Coluna de resina Chelex

Nesta etapa as soluções eluídas das colunas anteriores foram adicionadas de agentes complexantes como descrito no tópico 4.2.3. A figura 54 apresenta o perfil de formação do complexo utilizando as melhores condições químicas determinadas na fase de estudos da reação.

Figura 54 – Curva de formação e estabilidade do complexo Mo-SCN

Fonte: Autor da tese.

Nos testes desta etapa, os sentidos de eluição das colunas poderiam ter sido invertidos, pois não havia um segundo radioisótopo a ser eluído posteriormente como nas colunas Dowex. Porém, devido às massas da resina utilizada não preencherem a total capacidade das colunas e os volumes de eluição serem relativamente pequenos, foram mantidos os mesmos sentidos de percolação. Em eventuais testes futuros em escala maior de produção, a inversão do sentido poderia ser testada.

Os volumes de eluição obtidos variaram em torno de 40 mL e a figura 55 apresenta uma coluna de resina Chelex durante pré-teste do sistema.

Figura 55 – Coluna de resina Chelex-100 carregada com complexo Mo-SCN.

Fonte: Autor da tese.

Os valores obtidos nos testes realizados nesta coluna são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NaOH 1 mol L⁻¹ em coluna Chelex-100.

Testes	Mo-99 (%)	I-131 (%)	Ru-103 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
Efluente 1	< LD	<LD	1,30	< LD	< LD
Efluente 2	< LD	<LD	< LD	< LD	1,57
Média	-	-	-	-	-
Lav. 1	2,30	< D	< LD	< LD	< LD
Lav. 2	1,82	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	2,06 (0,24)	-	-	-	-
Eluído 1	96,2	0,20	< LD	< LD	< LD
Eluído 2	98,4	0,80	< LD	< LD	< LD
Média	97,3 (1,10)	0,50 (0,30)	-	-	-

Fonte: Autor da tese.

Nesta coluna, de maneira similar à anterior (Dowex), a recuperação do molibdênio também foi maior que 97% em média e os contaminantes coeluídos apresentaram concentrações menores que o limite de detecção (exceto o I-131).

Em duas das amostras de efluentes foram detectadas a eliminação de pequena concentração de Ru-103 e Zr-95, enquanto nas eluições, apenas no I-131 uma pequena eluição conjunta foi detectada.

c) Coluna de óxido de alumina

Nos testes da terceira etapa, as soluções alcalinas eluídas da coluna anterior foram previamente acidificadas com solução HNO_3 1 mol L^{-1} antes de serem percoladas nas colunas de alumina. Os valores obtidos nos testes realizados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NaOH 1 mol L^{-1} em coluna de óxido de alumínio.

Testes	Mo-99 (%)	I-131 (%)	Ru-95 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
Eflu 1	0,90	<LD	< LD	< LD	< LD
Eflu 2	0,30	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	0,60 (0,30)	-	-	-	-
Lav. OH^- 1	0,30	<LD	< LD	< LD	< LD
Lav. OH^- 2	0,40	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	0,35 (0,05)	-	-	-	-
Lav. aq. 1	0,50	<LD	< LD	< LD	< LD
Lav. aq. 2	0,20	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	0,35 (0,15)	-	-	-	-
Eluído 1	89,1	<LD	< LD	< LD	< LD
Eluído 2	86,7	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	87,9 (1,20)	-	-	-	-

Fonte: Autor da tese.

Nesta coluna, a recuperação do molibdênio foi de aproximadamente 88 % em média, podendo ser considerada satisfatória, além da capacidade de purificação adicional do Mo-99, pois todos os contaminantes monitorados apresentaram concentrações consideradas menores que o limite de detecção.

A Tabela 11 a seguir apresenta as médias das eluições em todas as etapas da rota testada e o rendimento final considerando-se as perdas consecutivas de processo.

Tabela 11 – Rendimentos de processo.

Rota	Rend. 1ª Etapa (%)	Rend. 2ª Etapa (%)	Rend. 3ª Etapa (%)	Rend. Total (%)
MR1	98,7 (0,30)	97,3 (1,10)	87,9 (1,20)	84,4 (2,36)

Fonte: Autor da tese.

Multiplicando-se as taxas de eluição nas três etapas do processo, o rendimento final alcançado foi superior a 80% e ao final da última etapa todos os contaminantes acompanhados apresentaram atividades abaixo do limite de detecção.

A configuração adotada nesta rota apresenta vantagens em relação ao processo original, onde são empregadas duas colunas quelantes em redundância

(SAMEH e ACHE, 1987). Neste caso a coluna de alumina assume papel de purificação complementar do Mo-99, uma vez que este material tem capacidade comprovada para tal, paralelamente à finalidade de concentrador de molibdênio na solução final. Considerando-se o tempo demandado por todas as etapas e transferências de material, o tempo total aproximado de processo foi de aproximadamente 7 horas.

5.2.2.2 Rota MR2

Nesta configuração foram aplicadas técnicas cromatográficas e de separação térmica. Assim como na rota anterior, a separação inicial dos radioisótopos ocorreu em uma coluna de resinas Dowex. Na sequência foi utilizada uma coluna com leito de alumina como primeira purificação do Mo-99, além de preparar as soluções para a etapa seguinte. Por fim uma etapa de sublimação foi acrescida para a purificação final do Mo-99. A figura 56 apresenta um esquema do arranjo experimental utilizado na rota MR2.

Figura 56 – Esquema de arranjo dos principais componentes utilizados na rota MR2

Fonte: Autor da tese.

a) Coluna de resina Dowex

As condições de montagem e operação das colunas foram descritas no tópico 4.3.1 e os volumes de eluição também variaram em torno de 200 mL.

As soluções eluídas da coluna anterior foram acidificadas com ácido nítrico antes das percolações nas colunas de alumina. Esta preparação da solução também favorece a eliminação de parte dos resíduos de iodo ainda presentes na solução.

A escolha do bicarbonato nesta coluna se dá em razão da próxima etapa de purificação desta rota, o eventual uso do sulfato na solução eluente poderia interferir na etapa de retenção do Mo-99 na alumina, aumentando as taxas de perda no efluente, conforme visto na figura 35 do tópico 5.1.3.

A figura 57 a seguir apresenta o perfil de eluição do Mo-99 nesta coluna.

Figura 57 – Perfil de eluição de Mo-99 com solução de NaHCO_3 1 mol L^{-1} em coluna 13 x 2,5 cm de resina Dowex.

Fonte: Autor da tese.

O perfil simétrico da banda de eluição e a alta taxa de recuperação alcançada comprovam que a solução de bicarbonato também é adequada nesta etapa do processo tanto quanto a de sulfato, normalmente utilizado neste tipo de coluna. A média dos valores obtidos nos testes realizados é apresentada na Tabela 12.

Tabela 12 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NaHCO_3 1 mol L^{-1} em coluna de resina Dowex.

Testes	Mo-99 (%)	I-131 (%)	Ru-103 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
Efluente 1	0,10	0,20	85,1	87,3	70,5
Efluente 2	1,80	0,10	72,4	65,6	64,5
Média	0,95 (0,85)	0,15 (0,05)	78,7 (6,35)	76,4 (10,8)	67,5 (3,00)
Lav. OH^- 1	< LD	<LD	1,10	3,20	0,40
Lav. OH^- 2	1,20	<LD	1,84	4,60	0,87
Média	-	-	1,47 (0,37)	3,90 (0,70)	0,63 (0,23)
Lav. aq. 1	< LD	<LD	0,10	< LD	0,20
Lav. aq. 2	< LD	<LD	0,02	< LD	0,07
Média	-	-	0,06 (0,04)	-	0,13 (0,06)
Eluído 1	97,4	0,20	0,30	< LD	3,50
Eluído 2	96,4	0,30	2,20	< LD	7,19
Média	96,9 (0,50)	0,25 (0,05)	1,25 (0,95)	-	5,34 (1,84)

Fonte: Autor da tese.

Nesta coluna, como já esperado, os valores obtidos nas medidas das soluções nas três etapas de operação (efluente e lavagens) são semelhantes aos valores desta mesma coluna na rota MR1, ressaltando-se apenas uma pequena redução na eliminação dos contaminantes no efluente e uma menor eluição conjunta de Te na solução eluída.

b) Coluna com óxido de alumínio

A cromatografia em coluna de alumina foi alocada neste ponto da rota MR2 desempenhando a função de primeira etapa de purificação do Mo-99 após sua separação.

A escolha do hidróxido de amônio para a eluição do Mo-99, se justificada dada a interferência dos íons sódio na próxima etapa desta rota (sublimação). Caso a eluição fosse realizada com NaOH, este material produziria óxido de sódio, por decomposição térmica, junto ao óxido de molibdênio durante o aquecimento da amostra no forno, dificultando a saída do Mo-99 em sua temperatura de sublimação (BOYD, 1982). Os valores obtidos nos testes realizados são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NH_4OH 1 mol L^{-1} em coluna de óxido de alumínio.

Testes	Mo-99 (%)	I-131 (%)	Ru-103 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
Efluente 1	0,90	<LD	2,58	< LD	4,60
Efluente 2	1,30	<LD	4,10	< LD	1,60
Média	1,10 (0,20)	-	3,34 (0,76)	-	3,10 (1,50)
Lav. aq. 1	0,60	<LD	< LD	< LD	< LD
Lav. aq. 2	1,20	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	0,90 (0,30)	-	-	-	-
Lav. OH^- 1	0,20	<LD	< LD	< LD	< LD
Lav. OH^- 2	0,00	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	0,10 (0,10)	-	-	-	-
Eluído 1	90,2	<LD	< LD	< LD	< LD
Eluído 2	82,3	<LD	< LD	< LD	< LD
Média	86,2 (3,95)	-	-	-	-

Fonte: Autor da tese.

Nesta coluna observaram-se pequenas perdas de Mo-99, da ordem de 1%, nas etapas de percolação e lavagem aquosa. A saída de uma pequena parcela dos radioisótopos contaminantes Ru-103 e Zr-95 nos efluentes também vale o destaque.

Nas etapas seguintes, nas eluições do Mo-99 não foram detectadas as presenças dos contaminantes, reafirmando a elevada capacidade de purificação desta coluna, nesta posição da rota.

c) Forno de Sublimação

A técnica de sublimação dos materiais parte de amostras sólidas e secas, assim a preparação das amostras envolve a concentração e a secagem das soluções.

As soluções eluídas das colunas de alumina foram aquecidas a 80 °C em béqueres de 50 mL, sobre chapa aquecida, para evaporação. Os volumes foram reduzidos inicialmente a 5 mL e as soluções concentradas foram transferidas para um cadinho de platina sobre chapa aquecida, a cada 1 mL, onde foram levadas à secura, os béqueres foram lavados duas vezes com 1 mL de solução NH_4OH 0,5 mol L^{-1} e os volumes também foram transferidos e secos no cadinho. Estas operações promovem a decomposição térmica do hidróxido de amônio, restando apenas um pequeno resíduo branco, provavelmente, de molibdato de amônio e traços dos contaminantes.

A evaporação das amostras deve ser cautelosa, a fim de se evitar o superaquecimento das soluções, levando ao desprendimento de gotículas contendo Mo-99. Após a secagem nos cadinhos, procederam-se as respectivas sublimações. As condições de operação do forno foram estabelecidas nos estudos prévios da técnica no tópico 5.1.4.1. Após as etapas de aquecimento e resfriamentos do forno, o tubo de quartzo foi retirado e acoplado ao dispositivo de lavagem. As lavagens internas do tubo foram realizadas com 10 mL de solução de NaOH 1 mol L⁻¹, divididos em três jatos na região de depósito do óxido sublimado. A cada jato de solução o tubo foi inclinado, vertendo a solução de lavagem em um béquer de 20 mL.

Devido à maior concentração de atividade da solução de lavagem em relação à solução de referência da rota testada, uma alíquota de 1 mL foi retirada e a amostra completada com água destilada até 10 mL, para medidas das atividades e cálculos de eficiência da etapa. A figura 58 a seguir apresenta os aparatos e equipamentos utilizados nesta rota de purificação.

Figura 58 – Colunas cromatográficas e forno tubular utilizados na rota MR2.

Fonte: Autor da tese.

A Tabela 14 apresenta os valores obtidos nesta etapa de purificação do Mo-99.

Tabela 14 – Rendimentos de sublimação de Mo-99 em forno tubular.

Testes	Sublimado Mo-99 (%)	Resíduo Cadinho (%)
1	91,5	5,02
2	88,7	4,30
Média	90,1 (1,40)	4,66 (0,36)

Fonte: Autor da tese.

Nesta etapa observou-se uma taxa de recuperação de Mo-99 superior a 90%, porém inferior aos valores obtidos nos estudos com amostras puras e de menores massas. Embora a etapa de preparação das amostras tenha sido cuidadosamente acompanhada, o aparato utilizado certamente permitiu perdas durante as evaporações. O desenvolvimento de vidrarias específicas para esta operação poderia mitigar estas eventuais perdas de material radioativo.

Os resíduos remanescentes no cadinho também aumentaram, com valores em torno de 4%. Tais valores poderiam ser melhorados através da realização de outros testes, reajustando-se as condições de trabalho no forno.

A Tabela 15 a seguir apresenta as médias obtidas nas etapas da rota testada e o rendimento final, considerando-se as perdas consecutivas de processo.

Tabela 15 – Rendimentos de processo

Rota	Rend. 1ª Etapa (%)	Rend. 2ª Etapa (%)	Rend. 3ª Etapa (%)	Rend. Total (%)
MR2	96,9 (0,50)	86,2 (3,95)	90,1 (1,40)	75,3 (5,00)

Fonte: Autor da tese.

Esta rota assemelha-se à sequência de purificação do Mo-99 empregada no processo ROMOL-99, pois utiliza as mesmas técnicas. Porém, com a inversão das colunas cromatográficas iniciais foi possível contornar uma delicada etapa deste processo, que envolve a acidificação da solução até uma estreita faixa de pH (0,3 a 0,5), de difícil execução dadas às condições de trabalho e atividade da solução. Além disso, a solução inicial de Mo-99 é de base hidróxido de amônio, de decomposição mais fácil, em relação à solução de carbonato de amônio utilizada no processo ROMOL-99 (MUENZE et al., 2013).

Considerando-se as taxas de recuperação nas três etapas do processo, o rendimento final foi de 75,3% com todos os contaminantes apresentando atividades abaixo do limite de detecção, indicando um elevado grau

de purificação do Mo-99. O tempo total demandado nas etapas de processo e transferências de material foi de 9 horas aproximadamente.

5.2.2.3 Rota MR3

Esta rota foi estabelecida numa tentativa de simplificação adicional da rota MR2, eliminando-se a coluna de alumina e utilizando apenas a técnica de sublimação em forno tubular para a máxima purificação do Mo-99. A figura 59 apresenta um esquema do arranjo experimental utilizado na rota MR3.

Figura 59 – Esquema de arranjo dos principais componentes utilizados na rota MR3

Fonte: Autor da tese.

As condições de montagem e operação das colunas foram mantidas como na rota anterior, diferindo apenas na solução eluente, sendo aqui utilizadas soluções de NH_4HCO_3 $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. A Tabela 16 apresenta os valores obtidos na eluição do Mo-99 e os demais contaminantes.

Tabela 16 – Rendimentos de eluição de Mo-99 e contaminantes com solução de NH_4HCO_3 1 mol L^{-1} em coluna de óxido de alumínio.

Testes	Mo-99 (%)	I-131 (%)	Ru-103 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
Efluente 1	0,50	1,10	78,3	84,4	62,2
Efluente 2	0,10	0,20	85,1	87,3	75,1
Média	0,30 (0,20)	0,65 (0,45)	81,7 (3,40)	85,8 (1,45)	68,6 (6,45)
Lav. OH^- 1	< LD	<LD	0,90	2,70	1,50
Lav. OH^- 2	< LD	<LD	1,10	3,20	0,40
Média	-	-	1,00 (0,10)	2,95 (0,25)	0,95 (0,55)
Lav. aq. 1	< LD	<LD	< LD	1,50	< LD
Lav. aq. 2	< LD	<LD	< LD	< LD	0,20
Média	-	-	-	-	-
Eluído 1	97,3	0,10	1,20	< LD	8,80
Eluído 2	95,1	0,20	0,30	0,80	9,30
Média	96,2 (1,10)	0,15 (0,05)	0,75 (0,45)	-	9,05 (0,25)

Fonte: Autor da tese.

Conforme esperado, os resultados são correlatos aos obtidos nesta mesma coluna da rota anterior (MR2), dadas às condições químicas e operacionais praticamente iguais.

a) Forno de Sublimação

Os procedimentos na etapa de preparação das soluções também se mantiveram iguais à rota anterior, porém nesta rota os volumes a serem concentrados foram maiores e conseqüentemente as quantidades de sais precipitados.

Após secagem das amostras, as condições de operação do forno e de lavagens foram mantidas iguais às descritas na rota anterior (MR2). A Tabela 17 apresenta os valores obtidos nesta etapa de purificação do Mo-99.

Tabela 17 – Rendimentos de sublimação de Mo-99 e contaminantes em forno tubular.

Testes	Mo-99 (%)	I-131 (%)	Ru-103 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
Resid. Cad. 1	23,7	<LD	< LD	< LD	3,90
Resid. Cad. 2	18,3	<LD	< LD	<LD	6,45
Média	21,0 (2,70)	-	-	-	5,17 (1,27)
Sublim. 1	69,7	<LD	2,10	< LD	7,1
Sublim. 2	72,1	<LD	8,75	< LD	15,1
Média	70,9 (1,20)	-	5,42 (3,32)	-	11,1 (4,00)

Fonte: Autor da tese.

Nesta etapa a recuperação do molibdênio mostrou-se menor em relação à mesma etapa na rota anterior, enquanto os demais contaminantes, exceto iodo e telúrio, apresentaram concentrações elevadas. Vale ressaltar que

ao final do ciclo do forno pode-se observar a nítida deposição de outro anel de material sublimado em uma região posterior ao depósito de molibdênio. A operação de lavagem interna do tubo foi realizada de maneira seletiva e cautelosa, porém não houve grande separação dos depósitos sublimados e parte dos contaminantes (Ru-103 e Zr-95) foram arrastados com o Mo-99.

A Tabela 18 a seguir apresenta as médias obtidas nas duas etapas desta rota e seu rendimento final considerando-se as perdas consecutivas de processo.

Tabela 18 – Rendimentos de processo

Rota	Rend. 1ª etapa (%)	Rend. 2ª etapa (%)	Rend. total (%)
MR3	96,2 (1,10)	70,9 (1,20)	68,2 (1,93)

Fonte: Autor da tese.

Multiplicando-se as taxas os rendimentos obtidos nas duas etapas deste processo, chegamos a um valor final de 68,2%, mas com teores de contaminação de Ru-103 e Zr-95 elevados comparativamente às demais rotas avaliadas.

A técnica de sublimação não se mostrou capaz de uma separação satisfatória do Mo-99, nas condições adotadas. Aparentemente as massas de contaminantes, visivelmente maiores durante a secagem das soluções, interferiram significativamente na eficiência desta etapa do processo.

Somando-se o tempo demandado nas etapas de purificação e transferências de material, o tempo total aproximado de processo também foi de 9 horas.

5.3 Comparativo de processos

Na Tabela 19 são apresentados os rendimentos finais de recuperação das rotas de purificação de Mo-99.

Tabela 19 – Rendimentos totais dos processos

Rota de purificação	MR1	MR2	MR3
Rendimento Final (%)	84,4 (2,36)	75,2 (5,00)	68,2 (1,93)

Fonte: Autor da tese.

Dentre as rotas testadas, a rota MR1 apresentou o maior rendimento final de recuperação de Mo-99 (84,4 %) e com elevado grau de descontaminação. Os resultados indicam que após a descontaminação inicial e separação do Mo-99 em coluna de resina Dowex, apenas mais duas colunas cromatográficas são suficientes para a purificação final deste radioisótopo. Tal resultado se assemelha ao processo da África do Sul que também emprega três colunas cromatográficas e tem rendimento de 85% (ANKITA et al., 2014).

Adicionalmente, é possível que as condições de operação da coluna quelante possam ser modificadas e simplificadas, alterando-se as condições químicas da solução-carga, de modo que o íon molibdato possa fixar-se diretamente na resina, dispensando-se a etapa de complexação.

O tempo de processo da rota MR1 também foi menor em relação às demais rotas, pois apesar das reduções adicionais de colunas cromatográficas a técnica de sublimação demandou maior tempo.

A rota MR2 também apresentou rendimentos de recuperação e purificação que podem ser considerados promissores. Contudo, aprimoramentos operacionais na etapa de sublimação ainda são necessários no intuito de se reduzir o tempo demandado nesta etapa. Adoção de taxas de aquecimento maiores nos períodos iniciais da rampa de aquecimento do forno e a instalação de um sistema de resfriamento forçado certamente reduziriam o tempo total da rota.

A inversão no sentido de eluição da coluna de alumina e o desenvolvimento de um sistema concentrador mais adequado também poderiam contribuir para a melhora na eficácia das rotas MR2 e MR3.

Para a melhoria dos resultados da rota MR3, talvez fossem necessárias mudanças substanciais no equipamento de sublimação, tais como mudanças nos formatos do cadinho, tubo de quartzo e do próprio forno. A adoção de filtros entre as etapas de concentração das soluções poderia reduzir a carga de contaminantes a ser sublimada.

As dificuldades de medições das atividades dos radioisótopos contaminantes talvez pudessem ser contornadas, aumentando-se os tempos de irradiação dos sais de partida ou ainda reduzindo-se as massas de seus respectivos carregadores. Paralelamente poderiam ser adicionadas quantidades conhecidas dos respectivos carregadores e traçadores às amostras, tal medida

funcionaria como uma técnica de adição de padrão interno, aumentando suas atividades e reduzindo-se os erros de medida, eliminando-se assim os problemas das diferenças crescentes de atividades a cada etapa do processo.

Além dos resultados satisfatórios alcançados, principalmente na rota MR1, as montagens dos aparatos de teste permitiram aproximações interessantes, do ponto de vista dos volumes envolvidos, modos de operação e tempos de processo, tendo em vista futuros testes em escala-piloto.

5.4 Estudo das técnicas de separação e purificação de I-131

Como já citado, a produção de I-131 de fissão pode ocorrer como uma derivação de outro processo (produção de Mo-99), em que é considerado um dos principais contaminantes. Sua formação é acompanhada de outros nuclídeos como I-127 (estável), I-129 ($t_{1/2} 1,5 \cdot 10^7 \text{a}$), I-133 ($t_{1/2} 21 \text{h}$), I-130 ($t_{1/2} 12 \text{h}$), I-135 ($t_{1/2} 6,6 \text{h}$), I-132 ($t_{1/2} 2,3 \text{h}$) em quantidades em massa inferiores ao I-131 ($t_{1/2} 8 \text{d}$), dessa forma o repouso do material inicial por uma semana aproximadamente eliminaria boa parte destes nuclídeos (VILLIERS, 2003).

O processo de recuperação de iodo na forma de iodeto tem início na primeira etapa de cromatografia de troca iônica, onde ocorre a principal separação deste isótopo. Em seguida, ele deve ser submetido a etapas subsequentes de purificação (KIM et al, 2017).

A seguir serão discutidos os resultados dos estudos de separação e purificação de I-131. Iniciando-se pela técnica de troca iônica utilizando resina aniônica Dowex, e seguindo para os experimentos de destilação, precipitação seletiva e extração por solvente, respectivamente.

5.4.1 Separação de I-131 com resina Dowex

Nos estudos de recuperação de I-131 utilizando a resina aniônica Dowex 1x8, primeiramente foram realizados ensaios de dessorção de I-131 da resina em batelada na presença de diferentes soluções salinas, com diferentes concentrações, com o intuito de avaliar qual o melhor ânion para a eluição de

iodo. Em seguida, foram realizados testes em coluna cromatográfica para determinarem-se as melhores condições de operação.

a) Experimentos em Batelada

A figura 60 apresenta os rendimentos percentuais de eluição de I-131, utilizando soluções de diferentes sais. Nos testes foram utilizadas soluções dos sais Na_2SO_4 , KNO_3 , NaCl e KHCO_3 , como eluente, nas concentrações de a 1 mol L^{-1} .

Figura 60 – Dessorção de I-131 em resina Dowex por diferentes soluções 1 mol L^{-1} .

Fonte: Autor da tese.

Com base nos resultados, foi observado que a solução eluente de KNO_3 apresentou eluição de 55,3% de I-131, sendo a mais efetiva na recuperação do radioisótopo em relação às demais soluções, resultando em maior rendimento de recuperação associado a um volume eluído menor.

A solução de ânions nitrato mostrou maior afinidade com a resina Dowex 1x8 em relação aos demais, em especial o ânion cloreto de mesma valência. Por outro lado, a solução de sulfato (bivalente) mostrou-se bastante limitada na extração de iodo na resina. Fatores como natureza e carga total do ânion, bem como os volumes iônicos estão diretamente ligados a estes comportamentos na resina (HANNACHI et al., 2013).

Após a solução de KNO_3 ter apresentado melhor resultado como eluente, foi estudado o efeito de sua concentração. Os testes foram realizados

com soluções nas concentrações de 0,25 a 1,00 mol L⁻¹, em batelada. A figura 61 apresenta os resultados desse estudo.

Figura 61 – Eluição de I-131 com solução de KNO₃ em diferentes concentrações.

Fonte: Autor da tese.

De acordo com estes resultados, pode-se considerar que a concentração de nitrato, nos limites estudados, possui relação direta com o rendimento de eluição do I-131. Tal tendência pode ser explicada devido à grande diferença entre as concentrações de I-131 e nitrato, de forma que, apesar da elevada afinidade do I-131 à resina, a massa de iodeto preso à resina é muito menor em relação à de nitrato disponível. Sendo a reação de troca iônica um processo reversível, a alta concentração de nitrato leva ao deslocamento do equilíbrio da reação no sentido da fixação do nitrato, liberando o iodo (DOW THE CHEMICAL COMPANY, 2018).

A composição química da solução eluente também é relevante ao considerar o processo de separação na presença de Mo-99, em coluna cromatográfica. Conforme os demais estudos realizados neste trabalho, sabe-se que a eluição do molibdênio pode ser feita com soluções de Na₂SO₄ ou KHCO₃, por exemplo, e o Mo-99 é primeiramente recuperado da coluna. Por sua vez, o ânion sulfato tem menor poder de eluição conjunta de I-131, conforme resultados apresentados na figura 25 do tópico 5.1.1, sendo preferencialmente utilizado nesta etapa do processo.

b) Experimentos em colunas

Conforme visto na figura 49 do tópico 5.2, o sentido de eluição é importante, pois nos ensaios onde o Mo-99 foi eluído no mesmo sentido da percolação (descendente), houve mínima coeluição de I-131. No entanto após a saída do Mo-99 a inversão do sentido de eluição para extração do I-131, ainda retido na coluna, mostrou-se vantajosa.

Com base nestas observações, foram realizados ensaios em coluna cromatográfica de forma que a eluição de I-131 com solução de nitrato foi realizada em sentido ascendente, o que possibilitou uma ótima taxa de recuperação, com mínima contaminação de molibdênio.

Os resultados de eluição utilizando solução de KNO_3 1 mol L^{-1} são apresentados na figura 62 e na Tabela 20.

Figura 62 – Eluições de I-131 em coluna Dowex em sentidos opostos.

Fonte: Autor da tese.

Tabela 20 – Rendimentos de eluição de I-131 em coluna Dowex no sentido ascendente.

Experimentos	Eluição I-131 (%)
1	95,9
2	93,2
3	89,1
Média	92,7 (2,42)

Fonte: Autor da tese.

Os resultados das eluições em sentido ascendente apontam rendimentos com média acima de 90%, enquanto no sentido direto estes mesmos valores, possivelmente, só seriam alcançados após um volume elevado de eluição. Em

ambos os casos, as concentrações de molibdênio arrastado apresentaram-se abaixo do nosso limite de detecção.

5.4.2 Purificação de I-131 por destilação

O processo de separação de I-131 por destilação já é conhecido, sobretudo nos processos onde este é produzido via irradiação de compostos de telúrio, de acordo com a reação nuclear $\text{Te-130} (n, \gamma) \text{Te-131} \rightarrow \text{I-131}$ (EL-ABSY et al., 2010; AMBADE et al., 2015). Na África do Sul, parte da produção de I-131 é obtida a partir do processo do Mo-99. O I-131 é retido juntamente com o Mo-99 em uma coluna de resina aniônica e após a eluição do Mo-99 e as devidas lavagens da coluna, o I-131 é também eluído da coluna e a solução é transferida a outra cela onde a purificação ocorre por destilação úmida (VILLIERS, 2003).

No Paquistão, a destilação úmida do I-131 como método de purificação tem sido estudada, porém a retenção do iodo ocorre separadamente em coluna de alumina com prata (MUSHTAQ et al., 2013).

A figura 63 ilustra o sistema empregado neste trabalho, o qual foi desenvolvido com base no aparato de destilação via seco utilizado pelo Centro de Radiofarmácia do IPEN, para a purificação de I-131 produzido a partir de óxido de telúrio irradiado. Seu esquema de funcionamento foi previamente descrito na figura 20 do tópico 4.2.6.

Figura 63 – Sistema de destilação úmida de I-131

Fonte: Autor da tese.

Os ensaios realizados foram inicialmente baseados no trabalho de EL-ABSY et al. (2010), considerando as condições químicas da solução inicial a ser destilada. Foram estudados diferentes parâmetros visando à máxima recuperação de I-131, tais parâmetros foram avaliados separadamente de modo a poder verificar sua influência no sistema e as melhores condições de trabalho em relação à taxa de recuperação de iodo.

Os ensaios foram realizados tendo como base uma solução de sulfato de sódio 1 mol L^{-1} , contendo iodeto de sódio, de forma a simular a solução eluída da coluna aniônica Dowex. Contudo, conforme visto anteriormente, o ânion sulfato não é um bom eluente para iodeto neste tipo de coluna. Outros ânions de maior poder de eluição de I-131, como cloreto ou bicarbonato poderiam ser utilizados como eluentes, porém apresentam limitações para a destilação, tais como evaporação (HCl) ou decomposição em meio ácido (HCO_3^-), comprometendo a solução de recuperação. O ânion nitrato é o melhor eluente para iodeto na coluna aniônica, porém não apresentou o mesmo desempenho que o sulfato durante a destilação, devido às reações paralelas que ocorrem com o iodeto em sua presença em meio ácido, levando à formação de compostos iodados menos voláteis (EL-ABSY et al., 2010).

Esta observação sobre a composição da solução a ser destilada é bastante relevante na escolha do eluente ao associarem-se as etapas de separação por troca iônica e purificação por destilação sequencialmente, considerando o processamento completo do I-131.

Apesar disso, os estudos da destilação foram realizados adicionando sulfato à solução inicial, no intuito de explorarem-se as melhores condições do processo de destilação, isoladamente.

A continuidade destes estudos poderia auxiliar no contorno das limitações encontradas, elevando a eficiência do processo. Uma possível alternativa seria realizar a destilação adicionando sulfato na solução inicial, que pode ser realizada acidificando a solução com ácido sulfúrico e, por sua vez, pode levar concorrência dos íons sulfato com os íons nitrato nas reações com o iodeto.

a) Concentração de ácido sulfúrico

Uma das condições químicas para iniciar o processo de destilação é o nível de acidez da solução de partida. Sabe-se que, em solução aquosa, a espécie iônica I^- (iodeto) é oxidada pela ação do oxigênio da atmosfera em condições ácidas, aumentando a concentração de I_2 em solução (reação 1). Por sua vez, o iodo molecular é pouco solúvel em água, mas na presença dos demais íons iodeto remanescentes na solução, estabelece-se um novo equilíbrio químico formando os íons I_3^- (triiodeto) (SANTOS e AFONSO, 2013).

Tendo em vista a importância da acidificação da solução inicial no processo de destilação, diferentes concentrações de H_2SO_4 foram testadas com o objetivo de observar a relação da acidez com o rendimento de recuperação de I-131. A figura 64 apresenta a recuperação de I-131 após a destilação das soluções.

Figura 64 – Destilação de I-131 com solução de H_2SO_4 em diferentes concentrações.

Fonte: Autor da tese.

De acordo com os resultados os maiores rendimentos foram de 49,9% e 49,6% com concentrações de ácido na solução de destilação entre 0,5 e 1,0 mol L⁻¹, respectivamente. Em concentrações diferentes desta faixa, foram observadas redução de desempenho, especialmente, em 0,25 mol L⁻¹.

Os demais experimentos foram realizados com solução de concentração 0,5 mol L⁻¹. Vale ressaltar que a escolha pelo ácido sulfúrico também é justificada pelo fornecimento do ânion sulfato à solução, quando

dissociado. A utilização do ácido nítrico chegou a ser experimentada, mas não foram obtidos resultados interessantes, pois os íons nitrato, nas condições adotadas na destilação, levam à formação de espécies de iodo como o IO_4^- e IO_3^- , diminuindo a recuperação de I^- ao final do processo (EL-ABSY et al., 2010).

b) Concentração de agente oxidante

Além da adição de ácido sulfúrico, que também é um oxidante, à solução inicial, a adição de um agente oxidante auxiliar tende a acelerar a formação de I_2 . Por isso, foram realizados estudos da adição de peróxido de oxigênio com o intuito de avaliar sua influência no rendimento da destilação. A figura 65 apresenta os resultados obtidos nestes ensaios.

Figura 65 – Destilação de I-131 em diferentes concentrações de H_2O_2

Fonte: Autor da tese.

Após a adição de peróxido de hidrogênio, foi observado que a solução tornou-se amarela rapidamente, indicando a formação do iodo molecular (I_2). Este por sua vez tende a estabelecer um novo equilíbrio em solução com os íons I^- remanescentes formando a espécie I_3^- . Com base nos resultados, foi possível observar que a concentração de $0,44 \text{ mol L}^{-1}$ apresentou um rendimento sutil em relação aos demais, no valor de 51,1%.

A contribuição do oxidante ocorre principalmente na redução do tempo de processo, devido a pronta formação do iodo molecular. Quanto ao aumento do rendimento de destilação sua atuação foi limitada, oferecendo pequena variação

nos valores alcançados. O aumento da carga de peróxido na solução tende a formar O_2 devido à temperatura do processo e a acidez da solução, podendo favorecer a formação de outras espécies de iodo como o IO_3^- , que não participam do equilíbrio de formação do I_2 . Além disso, na presença de excesso de H_2O_2 , o H_2SO_4 é reduzido a SO_2 ou H_2S , restringindo sua capacidade oxidante (EL-ABSY et al., 2010).

Eventuais espécies oxidadas de iodo que venham a serem destiladas, são revertidas à iodeto nas soluções alcalinas de captação, adicionadas de solução de $NaHSO_3$ $1,3\text{ g L}^{-1}$), que é um agente redutor (AMBADE et al, 2015; EL-ABSY et al., 2010; MUSHTAQ et al., 2013).

c) Tempo de Processo

A evolução dos resultados ao longo dos testes foi acompanhada através de medições a cada hora, por um período de até 4 horas. A figura 66 apresenta os rendimentos obtidos.

Figura 66 – Destilação de I-131 em diferentes tempos de processo

Fonte: Autor da tese.

Foi observado que o melhor resultado alcançado foi de 53,88% de recuperação de I-131 obtido após 4 horas de destilação. No entanto, após a primeira hora já se obtém boa parte do resultado final. Aparentemente há a formação inicial das espécies voláteis de iodo logo no início do processo, após adição dos reagentes oxidantes. Após estas espécies serem destiladas, o

restante permanece na solução inicial possivelmente em outras formas menos voláteis (El-ABSY et al., 2010).

d) Temperatura de destilação

Foram avaliadas as temperaturas de destilação a 50 °C e 80 °C, a fim de verificar-se a melhor condição de rendimento do processo. Vale lembrar que a campânula de recolhimento dos vapores foi mantida a temperaturas acima de 180 °C por meio de resistências elétricas na área externa, com o intuito de evitar a deposição de iodo molecular nas paredes internas do sistema. Os resultados são apresentados na figura 67.

Figura 67 – Destilação de I-131 em diferentes temperaturas de processo

Fonte: Autor da tese.

Os rendimentos obtidos foram muito similares, haja vista a volatilidade de determinadas espécies de iodo presentes no sistema. Contudo, o volume de vapor d'água arrastado é consideravelmente maior para a temperatura de 80 °C, comprometendo a concentração radioativa da solução final, conforme observado na figura 68. Além disso, a operação do sistema em uma temperatura relativamente mais baixa (50 °C), agregaria maior segurança na operação.

Figura 68 – Volume de vapor arrastado durante o processo

Fonte: Autor da tese.

As melhores composições químicas das soluções iniciais, determinadas nos experimentos apresentados, foram aplicadas nos testes finais em processos de 3 horas cujos resultados são apresentados a seguir na Tabela 21.

Tabela 21 – Rendimentos de destilação de I-131

Experimentos	I-131 Destilado (%)	I-131 Resíduo (%)
1	53,1	16,9
2	47,2	17,9
3	51,6	29,7
Média	50,6 (2,50)	21,5 (5,81)

Fonte: Autor da tese.

O processo de destilação de um modo geral apresenta relativa simplicidade e facilidade de operação, porém não foram obtidos rendimentos superiores a 50%. Tal resultado pode ser atribuído à formação de outras espécies menos voláteis em equilíbrios no sistema, comuns em soluções de iodo, tais como I^- , I_3^- , I_5^- , IO_3^- , contribuindo para sua permanência na solução inicial e que limitam a evolução da extração por esta técnica.

5.4.3 Purificação de I-131 por precipitação seletiva

Como citado no tópico 4.5.6 a separação do I-131 por precipitação seletiva foi realizada em três etapas. Basicamente, as duas primeiras etapas

tiveram por objetivo a retirada do excesso do sal de nitrato presente na solução inicial, a qual representou a solução obtida na eluição da coluna de troca iônica com Dowex.

De forma prática, estas etapas consistiram na redução do volume sob aquecimento e pressão reduzida, seguida da adição de etanol e resfriamento, onde foi observada expressiva precipitação do KNO_3 , podendo ser separado por filtração a vácuo. Na terceira e última etapa, o procedimento foi repetido até a adição do álcool, então o solvente foi evaporado até a secura e o iodeto de potássio redissolvido em solução de NaOH .

A Tabela 22 apresenta os resultados de recuperação do I-131 ao final das etapas de purificado.

Tabela 22 – Rendimentos de recuperação de I-131 e resíduos

Experimentos	I-131 Recuperado (%)	I-131 Resíduo ppt (%)
1	89,7	1,8
2	86,1	3,8
3	82,3	4,7
Média	86,0 (2,48)	3,43 (1,08)

Fonte: Autor da tese.

Os resultados demonstraram boa recuperação de I-131 por meio desta técnica, atingindo um rendimento de 86% em média.

A separação dos sais KNO_3 e KI , neste caso, foi facilitada pela diferença de solubilidade entre eles, conforme pode ser observado na figura 69. O iodeto de potássio é um sal muito mais solúvel em relação ao nitrato de potássio na mesma faixa de temperatura. Além disso, a solubilidade do KNO_3 sofre maior influência da temperatura que o KI . Destaca-se também que a massa de KI presente na solução é consideravelmente menor em relação à de KNO_3 , o que favorece a precipitação do nitrato de potássio em relação ao iodeto de potássio nos volumes de solução operados.

Figura 69 – Curvas de solubilidade de diversos sais em função da temperatura

Fonte: Adaptado de FOGAÇA, 2018.

A utilização do nitrato de potássio nos experimentos ofereceu maior facilidade de separação do iodeto de potássio em solução. Sais de nitrato de sódio ou potássio em solução aquosa apresentam a mesma capacidade de eluição de I-131 em coluna de resina aniônica Dowex. Porém, suas curvas de solubilidade em função da temperatura são muito diferentes. Assim o nitrato de potássio tem sua solubilidade bastante reduzida em baixas temperaturas em relação ao mesmo sal de sódio, desta forma a utilização do sal de potássio oferece maior facilidade de sua eliminação, por meio da concentração seguida de resfriamento e filtração (ESALQ-USP, 2018).

A adição de um solvente de menor polaridade tende a acentuar ainda mais as diferenças de solubilidade entre os sais, pois leva a uma diminuição da força iônica do meio químico e consequentemente à redução dos coeficientes de solubilidades dos sais iônicos dissolvidos. Tais propriedades associadas à

pequena massa de iodeto presente na solução inicial permitiram a separação do I-131 com elevada eficiência e pureza (AGHAIE et al., 2005).

5.4.4 Purificação de I-131 por extração por solvente

Os testes iniciais foram baseados no método clássico de extração líquido-líquido. O processo ocorre em duas etapas principais, na primeira uma solução ácida contendo iodo é agitada juntamente com um solvente orgânico para extração do iodo. Na segunda etapa o solvente orgânico carregado com o iodo também é agitado com uma solução alcalina para reversão do iodo para outra fase aquosa.

5.4.4.1 Sistema com etapas em sequência

Nestes processos normalmente utilizam-se funis de decantação para agitação e separação das fases. No entanto, estes sistemas de vidraria requerem agitação vigorosa e alívio de pressão frequente, podendo liberar vapores de iodo para o ambiente, tais operações seriam de difícil execução em uma cela de produção em escala. Assim, os ensaios preliminares foram realizados conforme o tópico 4.2.8. A capacidade máxima do béquer foi utilizada propositalmente e sua cobertura com um vidro de relógio manteve o sistema sem espaços evaporação de iodo.

A figura 70 apresenta um esquema simplificado do aparato utilizado nos ensaios de extração de iodo em duas fases.

Figura 70 – Esquema de sistema de extração de iodo utilizando béqueres distintos.

Fonte: Autor da tese.

Conforme já citado (reações 1 e 5), tanto a concentração de oxigênio nas soluções ácidas interfere diretamente na velocidade de formação do I_2 na primeira etapa, quanto na fase alcalina a presença de íons tiosulfato também contribui para a redução do iodo molecular, além de inibir a formação paralela de espécies oxigenadas na solução.

Desta forma, os experimentos foram conduzidos com o intuito de se estudar a interferência dos principais agentes oxidantes e redutores na dinâmica de transferência das espécies de iodo, entre as fases.

a) Concentração de agente oxidante na solução ácida

Os procedimentos adotados nos ensaios foram descritos no tópico 4.2.8 e a figura 71 apresenta a evolução das curvas de extração de iodo na fase ácida, em diferentes condições de oxidação ao longo do tempo.

Figura 71 – Curvas de extração de iodo em diferentes concentrações de H_2O_2 .

Fonte: Autor da tese.

A partir da análise das curvas foi possível observar que os rendimentos de extração são próximos entre si com valores acima de 90% nos tempos superiores a 180 minutos, sobretudo nas concentrações de oxidante iguais ou superiores a $0,02 \text{ mol L}^{-1}$. Contudo, a principal diferenciação observada foi quanto ao tempo de alcance do patamar de máxima extração, em que as duas maiores concentrações atingem em 90 minutos. Desta forma a concentração de $0,07 \text{ mol L}^{-1}$

L^{-1} de peróxido de hidrogênio em solução foi adotada nos experimentos que se seguiram.

O aumento das concentrações produz um efeito positivo, na velocidade do processo, pois acelera a formação do I_2 em solução, porém estas moléculas tendem a reagir na sequência, com parte dos íons iodetos remanescentes formando íons I_3^- (reação 2) contrabalanceando o equilíbrio de extração.

Outras variáveis como o aumento da concentração de ácido ou a temperatura de processo também foram aventados no intuito de se reduzir o tempo de processo nesta etapa. No entanto, não chegaram a ser testadas, pois um aumento da concentração de ácido, por exemplo, poderia levar ao consumo de I_2 em solução conforme a reação 6 a seguir. Do mesmo modo a elevação da temperatura poderia acelerar as reações de oxidação dos íons iodeto, mas contraditoriamente poderia reduzir a solubilidade do iodo no solvente, além de aumentar a pressão de vapor dos líquidos do sistema, favorecendo a emissão de vapores para o ambiente.

b) Concentração de agente redutor na solução alcalina

Conforme demonstrado nas reações 3 e 4, a própria solução alcalina, na segunda etapa, tem a capacidade de reagir com o iodo molecular formando íons iodeto. Contudo, nestes experimentos foram utilizadas misturas de soluções de tiosulfato de sódio e hidróxido de sódio, pois o íon tiosulfato exerce um efeito competitivo sinérgico com as hidroxilas, reagindo numa proporção de 1:4 com o iodo molecular, conforme a reação 5 do tópico 4.2.8, podendo abreviar o tempo desta etapa do processo.

Desta forma foi avaliada a influência da concentração de tiosulfato nas soluções de reversão durante a segunda etapa do processo. As curvas de reversão de iodo em função do tempo estão representadas na figura 72.

Figura 72 – Curvas de reversão de iodo em diferentes concentrações de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$.

Fonte: Autor da tese.

As curvas obtidas nos mostram claramente a influência do tiossulfato nesta etapa do processo, respondendo por um incremento de aproximadamente 50% no rendimento de recuperação em relação à solução de NaOH apenas.

Em todas as concentrações testadas os rendimentos finais ficaram próximos de 90% a partir de 45 minutos de reação. Aliás, as variações de rendimento entre as concentrações testadas apresentaram pequena variação entre si até o final da primeira hora, durante a segunda hora houve oscilações, mas ao final os valores se mantiveram em torno de 90% também.

Quanto ao tempo de agitação, nota-se que entre 40 e 60 minutos os equilíbrios finais das reações já são atingidos em todas as concentrações utilizadas.

5.4.4.2 Sistemas com etapas simultâneas

Após os estudos, no tópico anterior, de duas das variáveis no processo de extração por solvente, visando maximização dos rendimentos, sem desconsiderar o tempo demandado por cada etapa. As atividades concentraram-se na simplificação das operações, paralelamente à possibilidade de redução adicional do tempo total de processo, através da realização de ambas as etapas (ácida e alcalina) simultaneamente.

Sistemas dinâmicos de extração por solventes são conhecidos por utilizarem equipamentos do tipo misturadores-decantadores, por exemplo, com as fases imiscíveis deslocando-se em contra fluxo (HUANG e TANAKA, 2009; MALMBECK e SKARNEMARK, 1995). No entanto, ainda envolvem duas etapas que ocorrem em momentos distintos, além disso, no processo de extração de iodo em estudo a primeira etapa também depende da velocidade de formação de espécies I_2 .

Desta forma os experimentos que se seguiram foram realizados aplicando-se as melhores condições químicas obtidas nos ensaios preliminares. Os arranjos das vidrarias também visaram o contato permanente e simultâneo das três soluções envolvidas no processo.

Nestes ensaios foram utilizados béqueres de 100 mL de capacidade com uma placa de vidro fixada verticalmente. As fases aquosas ficaram totalmente separadas, enquanto a fase orgânica permaneceu em contato com ambas. O conjunto foi disposto sobre um agitador magnético conforme ilustrado na figura 73.

Figura 73 – Esquema de sistema extração de iodo utilizando béquer com placa divisória

Fonte: Autor da tese.

Este aparato permitiu manter o contato entre as soluções de extração, solvente e soluções de reversão simultaneamente, preservando o contato entre as fases aquosas. Com isso, estabeleceu-se a transferência contínua de iodo

entre as soluções. O rendimento obtido no ensaio com este sistema foi de aproximadamente 40%, contudo notou-se a possível impregnação de iodo junto ao silicone utilizado na fixação da placa de vidro no frasco.

Outro arranjo de vidrarias foi preparado de forma a contornar-se o problema encontrado no sistema de béquer com placa, neste novo arranjo um tubo de vidro foi fixado em uma placa plástica, servindo como tampa para o béquer e suporte para o tubo. A disposição dos líquidos e agitação manteve-se de forma semelhante, com a solução ácida ocupando a parte externa do tubo e a solução alcalina segregada na parte interna, a figura 74 apresenta um esquema do sistema testado.

Figura 74 – Esquema de sistema extração de iodo utilizando béquer com tubo central

Fonte: Autor da tese.

Neste sistema a extremidade inferior do tubo de vidro permanece a uma altura intermediária entre o fundo do béquer e a linha divisória das fases líquidas. Neste sistema os rendimentos de extração obtidos foram semelhantes ao anterior, indicando que seriam necessários tempos bem maiores de processo para que rendimentos mais expressivos fossem alcançados, inviabilizando a ideia de economia de tempo atribuída ao contato simultâneo das fases.

A principal limitação observada nos sistemas testados em relação ao sistema clássico de extração em funis de decantação está nas áreas de contato entre as fases imiscíveis nas duas etapas.

No sistema clássico faz-se uma agitação vigorosa entre as fases, gerando um número elevado de gotas das soluções disperso na mistura, provocando um aumento exponencial na área de contato entre ambas. Assim um terceiro arranjo foi desenvolvido utilizando uma bomba peristáltica e dois frascos cilíndricos, conforme ilustrado na figura 75.

Figura 75 – Esquema de extração de iodo utilizando bomba dupla.

Fonte: Autor da tese.

Neste sistema as soluções aquosas e o solvente orgânico foram constantemente lavados através do gotejamento cruzado do solvente nas fases aquosas. Desta forma as espécies de I_2 formadas na solução ácida são prontamente extraídas pelo solvente e este é imediatamente revertido na solução alcalina conforme a figura 76 a seguir.

Figura 76 – Sistema de extração de iodo utilizando bomba dupla.

Fonte: Autor da tese.

Os resultados obtidos nos sistemas testados são apresentados na Tabela 23.

Tabela 23 – Rendimentos de extração de iodo em diferentes sistemas

Sistema	Rendimento Extração (%)	Resíduo Aquo. (%)	Resíduo Org. (%)
Béqueres Distintos	87,5 (2,83)	2,90 (0,54)	3,24 (0,86)
Tubo Central	43,6 (2,41)	19,0 (4,60)	14,9 (1,87)
Bomba Dupla	85,8 (2,10)	4,00 (0,17)	3,81 (0,79)

Fonte: Autor da tese.

Em uma primeira análise das médias dos resultados, observando os rendimentos finais bem como os resíduos deixados em cada sistema, vemos que o sistema de tubo central apresentou resultados distintos dos demais, enquanto os sistemas de duplo béquer e de bomba dupla se mostraram equivalentes, sobretudo se considerarmos os desvios médios dos valores.

No sistema de tubo central, como já citado a reduzida área de contato entre as fases, especialmente na solução alcalina disposta na parte interna do tubo, pode ter sido determinante para o menor desempenho deste sistema. Tal fator poderia ser contornado modificando-se as dimensões das vidrarias, de modo a se aumentarem as áreas de contato entre as fases.

Além dos rendimentos de extração obtidos nos diferentes sistemas, o tempo de processo também é determinante, assim o sistema de bomba dupla mostrou-se superior, devido à forma eficiente com que as fases aquosas interagem com a fase orgânica ao mesmo tempo. O perfil das curvas de extração e reversão dos sistemas é apresentado na figura 77.

Figura 77 – Curvas de extração e reversão de iodo nos sistemas testados.

Fonte: Autor da tese.

No gráfico acima temos dois grupos de linhas representando as duas fases dos processos, as linhas pontilhadas indicam as fases de extração do iodo para o solvente, enquanto as linhas contínuas, as reversões do iodo para as soluções finais.

Os comportamentos das fases ácidas foram parecidos, tanto nos sistemas cujas etapas foram realizadas em béqueres separados (béquer/ex), quanto no sistema com bomba peristáltica (bomba/ex). De maneira diferenciada o sistema de tubo (tubo/ex) mostrou-se menos eficiente, devido a menor área de contato entre as fases aquosas e orgânica. Resultando assim em um ritmo de extração menor, limitando também seu desempenho na segunda etapa (reversão) do processo. Assim os sistemas de béqueres distintos e de bomba dupla destacaram-se como mais eficazes.

Os valores finais do sistema de bombas poderiam ser melhores se tivéssemos trabalhado com os frascos totalmente cheios, como nos sistemas de

béqueres, evitando-se perdas de iodo por evaporação na fase ácida. Os frascos foram tampados com filme plástico, mas a disposição das mangueiras e outros detalhes operacionais não permitiram operações com volumes maiores.

A principal diferenciação dentre os melhores sistemas testados aparece quando se consideram os tempos totais de processo, a Tabela 24 apresenta os valores obtidos.

Tabela 24 – Tempos de processo em diferentes sistemas

Sistema	Duplo Béquer	Tubo Central	Bomba Dupla
Tempo de Processo (min)	150	180*	90

Fonte: Autor da tese. * Tempo estimado.

Nos sistemas mais rápidos as fases do processo finalizaram-se em aproximadamente 90 minutos, enquanto no sistema de tubo central seriam necessários mais de 180 minutos. Adicionalmente deve-se considerar que nos sistemas de béqueres os tempos das fases são somados, enquanto no sistema de bombas as etapas são simultâneas, revelando o principal diferencial deste sistema.

Embora o sistema bifásico formado permita uma fácil separação das soluções em todos os sistemas testados, neste estudo não foram efetuadas análises de possíveis resíduos orgânicos deixados na solução aquosa final, tal verificação se justificaria devido às aplicações do produto. Contudo, a passagem da solução por um meio adsorvente como carvão ativado poderia ser uma alternativa de contorno de tal condição, caso fosse necessário.

5.5 Rotas de purificação de I-131

Assim como nos testes do Mo-99, após os estudos das técnicas de separação e purificação de I-131 isoladamente, explorando-se as vantagens e limitações de cada uma, também foram testadas três rotas completas de produção. As rotas foram identificadas como IR1, IR2 e IR3 conforme ilustra a figura 78 a seguir.

Figura 78 – Fluxograma das rotas de separação e purificação de I-131

Fonte: Autor da tese.

A coluna Dowex é etapa comum às três rotas e onde ocorre a recuperação do I-131, descartado no processo de produção do Mo-99. As etapas seguintes visaram o aumento do grau de pureza do I-131 por meio de estratégias diferentes. Os testes foram conduzidos adotando-se as melhores condições experimentais observadas em cada técnica estudada no capítulo anterior.

Os procedimentos de operação foram descritos no tópico 4.3.2 e os volumes de finais variaram em torno de 200 mL. A figura 79 apresenta o perfil de eluição do I-131 observado em um dos testes.

Figura 79 – Perfil de eluição de I-131 com solução de KNO_3 1 mol L^{-1} em coluna de 13 x 2,5 cm de resina Dowex.

Fonte: Autor da tese.

O perfil da curva de eluição mostrou-se bastante simétrico, com ausência de efeito de cauda, contribuindo para recuperação de parcela expressiva de iodo sem maiores incrementos de volume. A Tabela 25 apresenta as médias dos valores obtidos nesta etapa do processo.

Tabela 25 – Rendimento de eluição de I-131 e contaminantes

Testes	I-131 (%)	Mo-99 (%)	Ru-103 (%)	Te-121 (%)	Zr-95 (%)
1	89,3	0,17	0,41	< LD	8,00
2	85,2	0,11	0,82	< LD	5,12
Média	87,3 (2,05)	0,14 (0,03)	0,62 (0,21)	-	6,56 (1,44)

Fonte: Autor da tese.

De acordo com os resultados o rendimento foi de 87,3%, podendo ainda ser considerada uma média elevada, em relação aos valores maiores obtidos nos estudos em colunas pequenas. As coeluições de iodo durante a eluição do Mo-99, ainda que pequenas, podem ter contribuído para a diferença observada. De maneira geral, as presenças de Mo-99, Ru-103 e Te-121 na solução eluída foram menores principalmente o Te-121 que apresentou valores menores que os limites detectados durante as contagens. A concentração de Zr-95 apresentou valores maiores, semelhante à eluição do Mo-99. A redução das concentrações dos contaminantes, a níveis aceitáveis, ficará a cargo das etapas de purificação de cada processo de produção.

5.5.1 Rota IR1

Os testes com as soluções eluídas foram realizados no mesmo sistema de destilação utilizado nos experimentos anteriores e nas condições descritas no tópico 4.3.2. Os valores obtidos nos testes são apresentados na Tabela 26.

Tabela 26 – Rendimentos de recuperação e resíduos não destilados

Testes	Destilado (%)	Resíduo (%)
1	30,4	64,9
2	31,0	51,7
Média	30,7 (0,31)	58,3 (6,60)

Fonte: Autor da tese.

Os valores obtidos nos testes apresentaram-se muito próximos, confirmando sua média em torno de 30%. A elevada parcela de iodo

remanescente na solução inicial, após o tempo de destilação também reforça a veracidade dos resultados.

Nos estudos iniciais da técnica de destilação os maiores valores obtidos situaram-se em torno de 50%, utilizando-se soluções-base de sulfato de sódio. Em estudos de destilação, com composições químicas correlatas, apresentados em literatura, foram alcançados resultados em torno de 40 e 90% para soluções-base nitrato e sulfato, respectivamente. Porém com algumas diferenças nas soluções iniciais e no aparato de destilação utilizado (El-ABSY et al., 2010).

A solução de nitrato utilizada na destilação mostrou-se como uma limitação nesta rota devido à formação de espécies iodadas paralelas e menos voláteis. Os íons nitrato em meio ácido tente a consumir as espécies I_2 presentes, formando ácido iódico retendo o iodo em solução, e também por formação do anidrido correspondente, conforme as reações 7 e 8 a seguir.

Quanto aos demais contaminantes, os valores encontrados mantiveram-se abaixo do limite de detecção nas contagens realizadas. O fracionamento das soluções eluídas, devido à limitada capacidade do sistema de destilação também pode ter contribuído para a redução da carga de contaminantes presentes nas amostras, dificultando suas medições.

Uma possível alternativa que poderia ser testada seria realizar um teste nas mesmas condições, porém usando-se iodo sem traçador radioativo na presença dos demais contaminantes e traçadores de modo que não haveria a relativa alta atividade do iodo nas amostras, que dificulta a acumulação de picos menores dos contaminantes. A Tabela 27 apresenta os rendimentos obtidos nesta rota de purificação.

Tabela 27 – Rendimentos parciais e total de processo

Rota	Rend. 1ª etapa (%)	Rend. 2ª etapa (%)	Rend. total (%)
IR1	87,3 (2,05)	30,7 (0,21)	26,8 (0,80)

Fonte: Autor da tese.

De fato, o rendimento final desta rota ficou comprometido principalmente pelos baixos valores apresentados na etapa de destilação do I-13. Uma redução concentração de nitrato na solução inicial poderia contornar esta dificuldade, o tempo aproximado de processo foi de 4,5 h.

5.5.2 Rota IR2

Nesta rota foi utilizada a técnica de precipitação seletiva para retirada do nitrato de potássio, concomitantemente aos demais sais contaminantes, através da concentração das soluções e substituição gradativa de solventes.

Esta rota foi estabelecida a partir das limitações encontradas na rota IR1 e a Tabela 28 apresenta os rendimentos obtidos nos testes.

Tabela 28 – Rendimentos de recuperação e resíduos

Testes	I-131 Recuperado (%)	I-131 Resíduo ppt (%)
1	85,2	1,80
2	89,7	3,90
Média	87,5 (2,25)	2,90 (1,05)

Fonte: Autor da tese.

Conforme esperado os resultados vieram em linha com aqueles obtidos na fase de estudos, com rendimentos bastante satisfatórios nas soluções finais. Contudo, os procedimentos em etapas seguidas, na forma como foram executados, apresentaram dificuldades do ponto de vista operacional tendo em vista um sistema a ser aplicado em celas de produção com limitado grau de manipulação. Por isso, um sistema de vidraria com frascos interligados foi idealizado com quatro etapas de concentração e filtração que contribuiriam para aumentar a eficiência do processo, além de uma maior facilidade de operação. Um esquema deste sistema é apresentado na figura 80.

Figura 80 – Esquema de precipitação seletiva em etapas consecutivas

Fonte: Autor da tese.

Neste sistema os frascos de cada estágio poderiam ser encamisados permitindo seu aquecimento e resfriamento por meio de banhos e as transferências e filtrações das soluções seriam realizadas por meio de vácuo entre os frascos. Estas operações poderiam ser conduzidas em uma cela de produção com controle externo. A Tabela 29 apresenta os rendimentos obtidos nesta rota de purificação de I-131.

Tabela 29 – Rendimentos parciais e total de processo

Rota	Rend. 1ª etapa (%)	Rend. 2ª etapa (%)	Rend. total(%)
IR2	87,3 (2,05)	87,5 (2,25)	74,3 (3,72)

Fonte: Autor da tese.

Considerando as taxas de recuperação na coluna aniônica e nas etapas de purificação, o rendimento de processo foi de 76,3%, o que pode ser considerado um bom resultado, o tempo aproximado de processo foi de 5 horas.

5.5.3 Rota IR3

Os estudos de purificação utilizando a extração por solvente foram realizados posteriormente aos demais, de forma que não havia estoques remanescentes de soluções de dissolução, nem traçadores radioativos dos contaminantes, utilizados nas rotas anteriores. Por isso, o resultado aqui discutido tem como base os estudos realizados na presença apenas de I-131, utilizando o sistema de bomba peristáltica conforme citado no tópico 5.4.4.2. A Tabela 30 apresenta os rendimentos obtidos nesta rota de purificação.

Tabela 30 – Rendimentos parciais e total de processo

Rota	Rend. 1ª etapa (%)	Rend. 2ª etapa (%)	Rend. total (%)
IR3	87,3 (2,05)	85,8 (2,10)	74,9 (3,52)

Fonte: Autor da tese.

Os rendimentos alcançados foram superiores a 85% em ambas as etapas, resultando em um valor final bastante satisfatório de aproximadamente 75% e tempo aproximado de processo de 3 horas.

5.6 Comparativo de processos

Na Tabela 31 são apresentados os rendimentos finais das rotas testadas.

Tabela 31 – Rendimentos totais de processo

Rota de purificação	IR1	IR2	IR3
Rendimento Final (%)	26,8 (0,80)	76,3 (3,72)	74,9 (3,52)

Fonte: Autor da tese.

O rendimento da rota IR1 foi destacadamente menor que nas demais testadas, devido ao comprometimento dos resultados na fase de destilação em função da solução de nitrato, como já citado. Sendo assim, esta rota de purificação, apesar de apresentar características operacionais favoráveis, seus rendimentos a comprometeram.

As rotas IR2 e IR3 alcançaram resultados satisfatórios e com valores equivalentes, considerando-se os respectivos desvios médios. No entanto, a complexidade dos sistemas de purificação parece ser decisiva, pois apesar do sistema interligado de vidrarias da rota IR2 não tenha sido confeccionado, suas quatro etapas sugerem maior operação, contrastando com o sistema testado na rota IR3 que ofereceu maior simplicidade operacional.

Adicionalmente os tempos totais de processo, também apontam um período em torno de 3 horas para a rota IR3, enquanto na rota IR2 o tempo total estimado é de aproximadamente 5 horas.

6 CONCLUSÃO

Os estudos de separação e purificação de Mo-99 e I-131, utilizando técnicas de cromatografia em coluna, destilação (seca e úmida), precipitação seletiva e extração por solvente resultaram em seis diferentes rotas de produção, divididas em dois grupos de três.

Todas as rotas testadas tiveram como ponto de partida uma coluna de resina aniônica, responsável por importantes descontaminações nos processos, além da separação do Mo-99 e I-131. Esta estratégia eliminou o uso de uma coluna exclusiva para a separação do I-131 comum em processos de referência.

Dentre as rotas de purificação do Mo-99, a rota MR1 mostrou-se superior às demais, com rendimento total em torno de 85% em um tempo de 7 horas de operação dividido em três etapas cromatográficas. Estes valores são similares aos reportados em processos consolidados. Quanto às demais rotas, que empregaram a técnica de sublimação, a rota MR2 também apresentou resultados promissores, porém com maiores detalhes operacionais a serem superados.

A recuperação do I-131 como subproduto do processo principal (Mo-99), mostrou-se viável tanto do ponto de vista de produção como de redução de rejeitos radioativos. A rota IR3 configurada a partir da associação de uma coluna cromatográfica e um sistema contínuo de extração por solvente apresentou os melhores resultados com rendimento total da ordem de 75%, além de aspectos operacionais favoráveis e menor tempo de processo em relação às demais rotas.

Os rendimentos obtidos com as melhores rotas são compatíveis com os principais processos de produção, reportados na literatura, embora ainda precisem de importantes aprimoramentos em função da escala testada. Os resultados alcançados também fornecem subsídios para novos testes de purificações em células-piloto, visando às produções nas instalações do RMB.

6.1 Trabalhos futuros

Os resultados alcançados neste trabalho sugerem a continuidade das atividades, seja através de montagens de novas instalações e aprimoramentos das etapas ou mesmo estudos de potenciais derivações de processo, a saber:

- a) Desenvolver conjuntos de vidrarias em escala-piloto, semiautomatizadas, para as rotas MR1 e IR3;
- b) Testar as rotas MR1 e IR3 a partir de soluções de pequenos alvos UAl_x/Al irradiados;
- c) Estudar as condições de retenção direta do Mo-99 em resina Chelex-100, sem a necessidade de pré-complexação;
- d) Estudar a purificação de I-131 via telúrio, através da extração por solvente;
- e) Estudar as etapas de tratamento dos gases de dissolução.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRASHKIN, S.; RADICELLA, R. Preparation of Iodine-131 from irradiated uranium oxide. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*, v. 15, p. 695, 1964.
- ACAR, M. E. D. **Gerador de $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ – estudo de seu desempenho e qualidade**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 1987.
- ADAM, M. J.; WILBUR, D. S. Radiohalogens for imaging and therapy. *Chemical Society Reviews*, v. 34, p. 153-163, 2005.
- AGHAIE, M.; GHAEMI, A. F.; GIAHI, M. Thermodynamics of the solubility of potassium nitrate in the mixed solvent, ethanol + water, and the related ion-association. *Journal of Physical & Theoretical Chemistry*, v. 2, p. 35-39, 2005.
- AHMAD, M. Medical isotope production: can enriched molybdenum-98 replace enriched uranium. *Nonproliferation Review*, v. 16, n. 2, p. 285-292, 2009.
- AHMAD, M.; VANDEGRIFT, G.; CRISTINI, P. Molybdenum-99 (^{99}Mo): past, present and future. *Science and Technology of Nuclear Installations*, v. 2014, p. 1-3, 2014.
- ALEXANDRATOS, S. D. From ion exchange resins to polymer-supported reagents: an evolution of critical variables. *Journal of Chemical Technology Biotechnology*, v. 93, p.20–27, 2018.
- ALILUDIN, Z.; MUTALIB, A.; SUKMANA, A.; KADARISMAN; GUNAWAN, A. H.; VANDEGRIFT, G. F.; WU, D.; SRINIVASAN, B.; SNELGROVE, J. L. **Processing of LEU targets for Mo-99 production e demonstration of a modified cintichem process**. In: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, Paris, France, September 18-21, 1995.
- ALMEIDA, E. V. **Estudo da degradação de reagentes liofilizados para radiodiagnóstico por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC) e espectrometria de massas (MS)**. Tese (Doutorado) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2015.
- AMBADE, R. N.; SHINDE, S. N.; KHAN, M. S. A.; LOHAR, S. P.; VIMALNATH, K. V.; JOSHI, P. V.; CHAKRABORTY, S.; PILLAI, M. R. A.; DASH, A. Development of a dry distillation technology for the production of ^{131}I using medium flux reactor for radiopharmaceutical applications. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, v. 303, p. 451-467, 2015.
- ANKITA, R.; ABHISHEK, K. S.; PRADEEP, K.; CHARYULU, M. M.; TOMAR, B. S.; RAMAKUMAR, K. L. Studies on separation and purification of fission ^{99}Mo

- from Neutron Activated Uranium Aluminum Alloy. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 89, p.186-191, 2014.
- AQUINO, R. A.; VIEIRA, F. M. M., Molibdênio-99, crise e oportunidade. ***Scientific American***, v. 98, p. 82, 2010.
- ARAÚJO, E. B. A utilização do elemento tecnécio-99m no diagnóstico de patologias e disfunções dos seres vivos. ***Química Nova Escola***, v. 6, p. 31-35, 2005.
- ARINE, B. B. R. *Melhoramento do índice de detecções na espectrometria gama em amostras ambientais usando inteligência artificial*. 2017. 151 f. Dissertação (Mestrado em Ciências Ambientais) - Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista "Júlio de Mesquita Filho", Sorocaba, São Paulo, 2017.
- BAO, S.; TANG, Y.; ZHANG, Y.; LIANG, L. Recovery and Separation of Metal Ions from Aqueous Solutions by Solvent-Impregnated Resins. ***Chemical Engineering Technology***, v. 39, n. 8, p. 1377–1392, 2016.
- BARANCZYK, R.; TSALAS, S.; BEAUREGARD, G. Y. T. European's Union efforts to sustain the supply of ^{99}Mo . ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 305, p. 3-8, 2015.
- BIGNARDI, A. M. T. *Desenvolvimento de método de recuperação de ^{131}I no processo de produção de ^{99}Mo pela fissão de ^{235}U* . 2013. 65 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- BIO-RAD, 2018. AG®1, AGMP-1 and AG2, Strong Anion Exchange Resin – Instruction Manual. Disponível em: <<http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/LIT212.pdf>>. Acessado em 07/08/2018.
- BIO-RAD, 2018. Chelex® 100 and Chelex 20 Chelating Ion Exchange Resin: Instruction Manual. Disponível em: <<http://www.bio-rad.com/webroot/web/pdf/lsr/literature/LIT200.pdf>> Acessado em 14/08/2018.
- BLAGOJEVIC, N.; BOYD, R. E.; HETHERINGTON, E. L. R. The extraction of fission product molybdenum-99 by dithiol precipitation. ***The International Journal of Applied Radiation and Isotopes***, v. 36, n. 1, p. 85-86, 1985.
- BOURGES, J.; MADIC, C.; KOEHL, G. H.; NGUYEN, T.; BALTES, D.; CATHERINE, L.; SIMON, A. On the French project developed in the 1980s for the production of ^{99}Mo from the fission of ^{235}U . ***Nuclear Technology***, v. 113, n. 2, p. 204-220, 1996.
- BOYD, R. E. Technetium-99m generators: the available options. ***The International Journal of Applied Radiation and Isotopes***, v. 33, p. 801-809, 1982.

BRAKE, A. H.; MOET, 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 radioiodide in either water or anhydrous solvents. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 57, n. 4, p. 475-482, 2002.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovação e Comunicações. Comissão Nacional de Energia Nuclear (MCTIC-CNEN). ***Relatório de Gestão do Exercício 2016***. 2017. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/images/cnen/documentos/acessoainformacao/Rel-gestao-2016.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2018.

BUCERIUS, J.; AHMADZADEHFAR, H.; BIRSACK, H. J. ***^{99m}Tc-sestamibi: clinical applications***. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2011.

BUCHHOLZ, B. A.; VANDEGRIFT, G. F. ***Processing of LEU targets for ⁹⁹Mo production- dissolution of U₃Si₂ targets by alkaline hydrogen peroxide***. In: INTERNATIONAL MEETING ON ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR), Paris, França, September 18-21, 1995.

BÜRCK, J.; SAMEH, A. A.; ACHE, H. J. Sorption behaviour of molybdenum on different metal oxide ion exchangers. ***Solvent Extraction and Ion Exchange***, v. 6, n. 1, p. 167-182, 1988.

CARVALHO, F. M. S. ***Três novas reações seletivas para a precipitação de Mo(VI): processo alternativo para separação e purificação de molibdênio***. 147 p. Tese (Doutorado em Química Analítica) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1995.

CARVALHO, F. M. S.; ABRÃO, A. Sorption and desorption of molybdenum in alumina microspheres. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 218, n. 2, p. 259-262, 1997.

CHATTOPADHYAY, S.; DAS, S. S. Recovery of ¹³¹I from alkaline solution of n-irradiated tellurium target using a tiny Dowex-1 column. ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 68, p. 1967-1969, 2010.

CHARBEL, M. Y. ***Estudo para remoção de fluoreto em águas e efluentes***. 180 f. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1990.

CHEMERISOV, S. D.; GELIS, A.; TKAC, P.; BOWERS, D. L.; MAKARASHVILI, V.; BAKEL, A. J.; HARVEY, J. T.; DALE, G. E.; VANDERGRIFT, G. F. ***Argonne activities for the production of Mo-99 using linac irradiation of Mo-100***. In: RERTR 2010 – 32. INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS, Lisbon, Portugal, p. 1-7, October 10-14, 2010.

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR (Brasil). **CNEN dá continuidade ao projeto RMB**. 2017 Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/ultimas-noticias/410-cnen-da-continuidade-ao-projeto-do-rmb>. Acesso em: 4 set. 2018.

_____. **Relatório de Gestão do Exercício 2016, 2017**. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/images/cnen/documentos/acessoainformacao/Rel-gestao-2016.pdf>. Acesso em: 20 ago. 2018.

_____. **RMB e a Produção de Radiofármacos, 2015**. Disponível em: <http://www.cnen.gov.br/radiofarmacos>. Acesso em: 21 ago. 2018.

CONTURBIA, G. L. C. R. **Tecnologia de fabricação de alvos de aluminetos de urânio para produção de Mo-99**. 105 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2017.

COTTON, F. A.; WILKINSON, G. **Basic Inorganic Chemistry**. New York, N.Y: Wiley, 1976.

CREAGER, A. N. H. **Life atomic: a history of radioisotopes in science and medicine**. Chicago: University of Chicago Press, 2013.

CRISTINI, P. R.; COLS, H. J.; BAVARO, R.; BRONCA, M.; CENTURIÓN, R.; CESTAU, D. **Production of molybdenum-99 from low enriched uranium targets**. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTORS (RERTR), San Carlos, Bariloche. November 3-8, 2002.

DALE, G. E.; DALMAS, D. A.; GALLEGOS, M. J.; JACKMAN, K. R.; KELSEY, C. T.; MAY, I.; REILLY, S. D.; STANGE, G. M. ⁹⁹Mo separation from high-concentration irradiated uranium nitrate and uranium sulfate solutions. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 51, p. 13319, 2012. Disponível em: www.periodicos.capes.gov.br. Acesso em: 1 ago. 2016.

DECONINCK, F.; PONSARD, B. The isotope supply crisis: causes and required long term actions. **European Journal of Nuclear Medicine and Molecular Imaging**, v. 36, p. 795, 2009.

DITTRICH, S. History and actual state of non-HEU fission-based Mo-99 production with low-performance research reactors. **Science and Technology of Nuclear Installations**, v. 2013, Article ID 514894, 2013.

DOW THE CHEMICAL COMPANY. **Dowex ion exchange resins: fundamentals of ion exchange**. Disponível em: http://msdssearch.dow.com/PublishedLiteratureDOWCOM/dh_0032/0901b803800326ca.pdf. Acesso em: 22 nov. 2018.

DRUCE, M. **Australian's experiences with non-HEU Mo-99 production, supporting small-scale non-HEU Mo-99 production capacity building**. In:

COORDINATION MEETING FOR TC PROJECT INT1056, IAEA, Vienna, Austria, 2013.

ECKELMAN, W.C. Unparalleled contribution of technetium-99m to medicine over 5 decades. ***Journal of the American College of Cardiovascular Imaging***, v. 2, p. 364-368, 2009.

EJAZ, M. Separation of molybdenum from uranium and fission nuclides. ***Radiochimica Acta***, v. 22, n. 51, 1975.

EL-ABSY, M. A., EL-GARHY, M. A., EL-AMIR, M. A., FASIH, T. W., EL-SHAHAT, M. F. Separation and purification of ^{131}I from neutron irradiated tellurium dioxide targets by wet-distillation method. ***Separation and Purification Technology***, v. 71, p. 1-12, 2010.

EL-AZONY, K. M.; MOHTY, A. A.; SALAH, M. Separation and purification of ^{131}I from tellurium material using ion exchange for preparing tetra-butyl ammonium iodide (^{131}I). ***Applied Radiation and Isotopes***, v. 61, p. 1185-1188, 2004.

EL-AZONY, K. M.; QAIM, S. M. Anion-exchange and solvent extraction studies on the separation of radioiodine with particular reference to the production of ^{123}I via proton irradiation of ^{123}Te metal target. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 275, p. 275-284, 2007.

EL-BAYOUMI, S.; HLADIK, O.; MÜNZE, R. Adsorption Behaviour of ^{99}Mo and Uranium on Alumina in Nitric Acid. ***Isotopes in Environmental and Health Studies***, v. 9, 1973.

EL-GARHY, M.; SHEHATA, M.; EL-BAYOUMY, S. Selective separation of ^{99}Mo from fission products in chloride media on activated alumina. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 10, n. 1, p. 35-40, 1972.

EUROPEAN NUCLEAR SOCIETY; ***The Medical Isotope Crisis (2009)***. Disponível em: <http://www.euronuclear.org/1-information/news/medical-isotope-crisis.htm>. Acesso em: 8 maio 2014.

FOGAÇA, J. R. V. ***Curvas de solubilidade***. Disponível em: <https://mundoeducacao.bol.uol.com.br/quimica/curvas-solubilidade.htm>. Acesso em: 28 nov. 2018.

GIBALO, I. M.; MYMRIK, N. A. Separation of niobium, tungsten, molybdenum, and zirconium by partition chromatography. ***Zh. Analit. Khim.***, v. 25, p. 1744–1747, 1970.

HALLABA, E.; EL-ASRAG, A. H. Kurze original mitteilungen on the sublimation of $^{99\text{m}}\text{Tc}$ from irradiated molybdenum trioxide. ***Isotopenpraxis Isotopes in Environmental and Health Studies***, v. 11, n. 8, 1975.

HALVORSEN, I. J.; SKOGESTAD, S.; Distillation Theory. Disponível em: <<http://folk.ntnu.no/skoge/publications/1999/DistillationTheory/original/distillationtheory.pdf>>. Acesso em: 21/08/2018.

HANNACHI, C.; GUESMI, F.; MISSAOUI, K.; TOUNAKTI, H.; HAMROUNI, B. Ion exchange equilibrium between dowex 1x8 resin modified by polyethyleneimine and electrolyte solutions. **Journal of Water Resource and Protection**, v. 5, p. 1059-1065, 2013.

HARVEY, T. J.; MESSINA, P. G.; ISENSEE, H. G.; DANON, Y.; BLOCK, C. R. Production of Mo-99 without HEU or LEU. **Nuclear Medicine and Biology**, v. 37, n. 6, p. 715, 2010.

HEYNE, W. Recovery of fission product molybdenum by acetylacetone extraction. **Isotopenpraxis**, v. 13, n. 10, p. 343-346, 1977.

HUANG, Y.; TANAKA, M. Analysis of continuous solvent extraction of nickel from spent electroless nickel plating baths by a mixer-settler. **Journal of Hazardous Materials**, v. 164, p. 1228-1235, 2009.

HUPF, H. B. Production and purification of radionuclides. In: TUBIS, M.; WOLF, W. (Ed). **Radiopharmacy**, Los Angeles, CA: John Wiley & Sons Ltd, 1976, p. 225-254.

HUTTER, J. C.; SRINIVASAN, B.; VANDERGRIFT, G. F. Production of Mo-99 using low-enriched uranium silicide. In: INTERNATIONAL AGENCY ENERGY ATOMIC. **Production and supply of molybdenum-99**. 2010. Disponível em: http://www.iaea.org/About/Policy/GC/GC54/GC54InfDocuments/English/gc54inf-3-att7_en.pdf. Acesso em: 18 jun 2014.

INSTITUTO DE ENERGIA NUCLEAR (IEN). **Produtos e serviços/radiofármacos: meta-iodobenzilguanidina (MIGB)**. 2009. Disponível em: <http://www.ien.gov.br/produtos/radiofármacos/mibq.php>. Acesso em: 10 set. 2018.

INTERNATIONAL ATOMIC ENERGY AGENCY (Austria). **Live chart of nuclides, nuclear data services**. Disponível em: <https://www-nds.iaea.org/relnsd/vcharthtml/VChartHTML.html>. Acesso em: 21 ago. 2018.

_____. **Manual for reactor produced radioisotopes**. Vienna, Austria, 2003 (IAEA-TECDOC-1340).

_____. **Non-HEU production technologies for molybdenum-99 and technetium-99m**. In: IAEA Nuclear Energy Series, Vienna, 2013 (NF-T-5.4.).

_____. Production and supply of molybdenum-99. **Nuclear Technology Review**, Vienna, 2010.

- _____. **Welcomes US new global threat reduction initiative**. 2004. Disponível em: <https://www.iaea.org/newscenter/news/iaea-welcomes-us-new-global-threat-reduction-initiative>. Acesso em: 29 ago. 2018.
- ITAWI, R. K.; JALIL, M. Separation of iodine-131 with 2-mercaptobenzothiazole in chloroform. **Radiochimica Acta**, v. 60, p. 133-135, 1993.
- JYO, A.; YAMABE, K.; EGAWA, H. Behavior of a methylenephosphonic acid chelating resin in adsorption and elution of molybdenum (VI). **Separation science and technology**, v. 31, n. 4, p. 513-522, 1996.
- KANDIL, S. A.; FARAG, R. S.; KHALIFA, K. F.; SALEH, A. An improvement of radioiodine separation from tellurium oxide target through the bed depth of ion-exchanger. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 293, p. 75-79, 2012.
- KAWAKAMI, Y. Large scale production of Mo. **Isotope News**, p. 6-7, 1977.
- KIM, T.; LEE, S. K.; LEE, S.; LEE, J. S.; KIM, S. W. Development of silver nanoparticle-doped adsorbents for the separation and recovery of radioactive iodine from alkaline solutions. **Applied Radiation and Isotopes**, n. 129, p. 215-221, 2017.
- KNOLL, G. F. Radiation Detection and Measurement. 3rd edition. New York, United States of America: John Wiley & Sons Inc, 1999. 816 p.
- KUBOTA, M.; AMANO, H. Sequential cation-exchange separation of molybdenum-99 and tellurium-132 from neutron irradiated U_3O_8 . **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 14, n. 5, p. 376-380, 1977.
- LAVINAS, T. *Purificação do molibdênio-99, obtido a partir da fissão do urânio-235, utilizando-se a resina Chelex-100*. 1998. 125 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 1998.
- LEE, M-S.; SOHN, S-H.; LEE, M-H. Ionic equilibria and ion exchange of molybdenum (VI) from strong acid solution. **Bulletin of the Korean Chemical Society**, v. 32, n. 10, p. 3687-3691, 2011.
- LEE, S. K.; BEYER, G.; LEE, J. S. Development of industrial-scale fission ^{99}Mo production process using low enriched uranium target. **Nuclear Engineering and Technology**, v. 48, p. 613-623, 2016.
- LEE, T. W.; CHENG, W. L.; TING, G. Solvent extraction study on the separation of molybdenum-99 and uranium in sulfuric acid solution by tri-n-octylamine in kerosene. **Solvent Extraction and Ion Exchange**, v. 2, n. 3, p. 435-450, 1984.
- LEVIN, V. I.; KOZYREVA-ALEXANDROVA, L. S.; SOKOLOVA, T. N.; TITKOVA, T. D.; VOLKOVA, N. M.; ZALESSKY, V. G.; MURAVIEVA, L. P. The production of

- carrier-free ^{99}Mo . ***The International Journal of Applied Radiation and Isotopes***, v. 28, n. 6, p. 601-602, 1977.
- LEWIS, R. E. Production of high specific activity molybdenum-99 for preparation of technetium-99m generators. ***The International Journal of Applied Radiation and Isotopes***, v. 22, n. 10, p. 603-605, 1971.
- LIU, S. The role of coordination chemistry in the development of target-specific radiopharmaceuticals. ***Chemical Society Reviews***, v. 33, p. 445-461, 2004.
- MAHMOOD, T.; BOKHARI, I. H.; MUHAMMAD, A.; IQBAL, M. ***Safety analysis of LEU target plate irradiation at PARR-1 for fission molybdenum-99 production***. Annual Report 2010-11. Disponível em: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:44019552
- MALMBECK, R.; SKARNEMARK, G. On-line separation of iodine species in reactor water using mixer-settlers. ***Radiochimica Acta***, v. 68, p. 169-176, 1995.
- MARQUES, F. L. N.; OKAMOTO, M. R. Y.; BUCHPIGUEL, C. A. Alguns aspectos sobre geradores e radiofármacos de tecnécio-99m e seus controles de qualidade. ***Radiologia Brasileira***, v. 34, p. 233-239, 2001.
- MATTHEWS, K. M.; BOWYER, T. W.; SAYER, P. R. J.; PAYNE, R. F. Workshop on signatures of medical and industrial isotope production – WOSMIP. ***Journal of Environmental Radioactivity***, v. 110, p. 1-6, 2012.
- MICHELSSEN, O. B.; HOFFMAN, D.C. Rapid separation of cerium and molybdenum from fission products. ***Radiochimica Acta***, v. 6, n. 3, p. 165-167, 1966.
- MONDINO, A. V.; KOLS, H. J.; CRISTINI, P. R.; FURNARI, J. C. Separation of iodine produced from fission with a porous metal silver column in ^{99}Mo production. ***Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry***, v. 240, p. 371-374, 1999.
- MOTOJIMA, K.; TANASE, M.; SUZUKI, K.; IWASAKI, M. Preliminary study on sublimation separation of ^{99}Mo from neutron-irradiated UO_2 . ***The International Journal of Applied Radiation and Isotopes***, v. 27, n. 9, p. 495-498, 1976.
- MUENZE, R.; BEYER, G. J.; ROSS, R.; WAGENER, G.; NOVOTNY, D.; FRANKE, E.; JEHANGIR, M.; PERVEZ, S.; MUSHTAQ, A. The fission-based ^{99}Mo production process ROMOL-99 and its application to PINSTECH Islamabad. ***Science and Technology of Nuclear Installations***, v. 2013, p. 1-9, 2013.
- MUENZE, R.; HLADIK, O.; BERNHARD, G.; BOESSERT, W.; SCHWARZBACH, R. Large scale production of fission ^{99}Mo by using fuel elements of a research reactor as starting material. ***The International Journal of Applied Radiation and Isotopes***, v. 35, p. 49-54, 1984.

MUSHTAQ, A.; PERVEZ, S.; ASIF, M.; SIDDIQUE, M. U.; HUSSAIN, S. Separation of fission Iodine-131. **Researchgate**, 2013. Disponível em: https://www.researchgate.net/publication/255970405_Separation_of_fission_Iodine-131. Acesso em: 4 set 2018.

NATIONAL RESEARCH COUNCIL (USA). **Medical isotope production without highly enriched uranium**. Washington, DC: The National Academies, 2009. Disponível em: http://www.nap.edu/catalog.php?record_id=12569. Acesso em: 10 abr. 2014.

NATIONAL ACADEMIES OF SCIENCES, ENGINEERING, AND MEDICINE (NASEM) – USA. **Molybdenum-99 for medical imaging**. Washington, DC: The National Academies., 2016.

_____. **Opportunities and approaches for supplying molybdenum-99 and associated medical isotopes to global markets: proceedings of a symposium**. Washington, DC: The National Academies, 2018.

NATIONAL NUCLEAR SECURITY ADMINISTRATION (NNSA) – USA. **Reducing Nuclear Threats**. 2010. Disponível em: <http://nnsa.energy.gov/mediaroom/factsheets/reducingthreats>. Acesso em: 24 jun. 2014.

NATSUME, H.; UMEZAWA, H.; SUZUKI, T.; ICHIKAWA, F.; SATO, T.; BABA, S.; AMANO, H. Systematic radiochemical analysis of fission products. **Journal of radioanalytical and nuclear chemistry**, v. 7, n. 2, p. 189-202, 1971.

NOVOTNY, D.; WAGNER, G. **Procedure of small scale production of Mo-99 on the basis of irradiated natural uranium metal as target**. In: CONSULTANTS MEETING ON SMALL SCALE PRODUCTION OF FISSION MO-99 FOR USE IN TC-99M GENERATORS (IAEA), Vienna, Austria, July 7-10, 2003.

NUCLÉIDE-LARA. **Index**. Disponível em: <<http://www.nucleide.org/Laraweb/index.php>>. Acesso em: 10 jul. 2018.

ORGANISATION FOR ECONOMIC CO-OPERATION AND DEVELOPMENT. (France). **The supply of medical radioisotopes 2016. Medical isotope supply review: ⁹⁹Mo/^{99m}Tc market demand and production capacity projection 2016-2021**. OECD-NEA, 2016. Disponível em: <https://www.oecd-neo.org/cen/docs/2016/sen-hlgmr2016-2.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2018.

_____. **The supply of medical radioisotopes 2017. Medical isotope supply review: ⁹⁹Mo/^{99m}Tc market demand and production capacity projection 2017-2022**. OECD-NEA, 2017. Disponível em: <https://www.oecd-neo.org/cen/docs/2017/sen-hlgmr2017-2.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2018.

_____. **The supply of medical isotope demand and capacity projection for the 2018-2023 period**. OECD-NEA, 2018. Disponível em: <http://www.oecd-neo.org/globalsearch/download.php?doc=80403>. Acesso em: 21 ago. 2018.

OLIVEIRA, N. A. ***Síntese e caracterização de catalisadores de Co-Mo e Ni-Mo para hidrodesulfurização suportados em sílica mesoporosa ordenada***. 162 p. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.

OLIVEIRA, R.; SANTOS, D.; FERREIRA, D.; COELHO, P.; VEIGA, F. Preparações radiofarmacêuticas e suas aplicações. ***Revista Brasileira de Ciências Farmacêuticas***, v. 42, n. 2, p. 151-165, 2006.

ONISH, H. *Photometric determination of traces of metals, Part IIB: individual metals, magnesium to zirconium*, 4^a. Ed., John Wiley & Sons INC, Nova York, 1989.

OSSO JÚNIOR, J. A.; CATANOSO, M. F.; BARRIO, G.; BRAMBILLA, T. P.; TEODORO, R.; DIAS, C. R. B. R.; SUZUKI, K. N. Technetium-99m – New production and processing strategies to provide adequate levels for SPECT imaging. ***Curr. Radiopharm.***, v. 5, p. 1-9, 2012.

OSSO JÚNIOR, J. A.; DIAS, C. R. B. R.; BRAMBILLA, T. P.; TEODORO, R.; CATANOSO, M. F.; ZINI, J.; BEZERRA, R. R. L.; VILLELA, L. A.; CORREIA, J. L.; IVANOV, E.; CARVALHO, F. M. S.; POZZO, L.; SQUAIR, P. L.; MENGATTI, J. ***Production of ⁹⁹Mo at IPEN/CNEN/ SP- Brazil***. In: Mo-99 TOPICAL MEETING ON MOLYBDENUM-99, 2013. Disponível em: <http://mo99.ne.anl.gov/2013>. Acesso em: 1 ago. 2016.

PERROTTA, J. A.; SOARES, A. J. RMB: the new Brazilian multipurpose research reactor. ***Atom wirtschaf***, v. 60, n. 1, p. 30-34, 2015.

RASMUSON, T. Radioactive iodine in thyroid medicine. ***Acta Oncologica***, v. 45, p. 1011-1012, 2006.

RÊGO, M. E. M. ***Gestão dos rejeitos radioativos gerados na produção de ⁹⁹Mo por fissão nuclear***. 139 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2013.

SAHA, G. B. ***Fundamentals of nuclear pharmacy***. 5 ed. New York: Springer, 2003.

SALACZ, J. Production of fission Mo-99, I-131 and Xe-133. ***Revue IRE Tijdschrift***, v. 9, n. 3, 1985.

SAMEH, A.; ACHE, H. J. Production techniques for fission molybdenum-99. ***Radiochimica Acta***, v. 41, p. 65-72, 1987.

SAMEH, A. A.; BERTRAM-BERG, A. ***HEU and LEU MTR fuel elements as target materials for the production of fission molybdenum*** (ANL-RERTR/TM-19), 1993.

SANTOS, V. da M.; AFONSO, J. C., Recuperação de compostos de iodo de reagentes e soluções laboratoriais, **Química Nova**, v. 35, 2012.

SAVIGNANO, V. Reator Multipropósito Brasileiro: um laboratório nacional de nêutrons para a comunidade de pesquisa em materiais. **Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais**. Rio de Janeiro, fev. 2016. Disponível em: <https://www.sbpmat.org.br/pt/reator-multiproposito-brasileiro-um-laboratorio-nacional-de-neutrons-para-a-comunidade-de-pesquisa-em-materiais/>. Acesso em: 1 fev. 2019.

SHAHEEN, W. M.; SELIM, M. M. Thermal decompositions of pure and mixed manganese carbonate and ammonium molybdate tetrahydrate. **Journal of Thermal Analysis and Calorimetry**, v. 59, p. 961-970, 2000.

SHIKATA, I.; IGUCHI, A. Production of ^{99}Mo and its applications in nuclear medicine. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 102, p. 533-550, 1986.

SIVARAMAKRISHNAN, C. K.; JADHAV, A. V.; RAGHURAMAN, K.; RAMAN, S.; NAIR, P. S.; RAMANIAH, M. V. **Preparation of high purity fission produced Molybdenum-99**. Report BARC-847, 1976, Índia. Disponível em: https://inis.iaea.org/search/search.aspx?orig_q=RN:7274923

SNELGROVE, J. L.; HOFMAN, G. L.; WIENCEK, T. C.; VANDEGRIFT, G. V.; AASE, S.; BUCHHOLZ, B. A.; DONG, D. J.; LEONARD, R. A.; SRINIVASAN, B. **Development and processing of LEU targets for ^{99}Mo production: overview of the ANL Program**. In: INTERNATIONAL MEETING ON REDUCED ENRICHMENT FOR RESEARCH AND TEST REACTOR, Paris, France, September 18-21, 1994.

SOENARJO, S.; GUNAWAN, A. H.; PURWADI, B.; WISNUKATON, K.; SUKMANA, A. Analysis of radioiodine fraction separated from production process of fission ^{99}Mo . **Atom Indonesia**, v. 25, n. 2, p. 101-111, 1999.

STANG JUNIOR, L. G. **Manual of Isotope Production Processes in use at BNL**. Upton, NY: Brookhaven National Laboratory, 1964. (Brookhaven Report BNL-864 T-347).

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

SULTANOVA, Z. K.; CHUCHALIN, L. K.; IOFA, B. Z.; ZOLOTOV, Y. A. Extraction of metal thiocyanate complex (review). **Zh. Anal. Khim**, 28:413, 1973.

TAKAHASHI, S. Y. **Estudo comparativo da relação custo benefício dos métodos de produção de ^{99}Mo : fissão de ^{235}U e reação de captura neutrônica no ^{98}Mo** . 59 p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Aplicações) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2004.

- TANASE, M.; ISSHIKI, M.; SHIMOOKA, K.; MOTOJIMA, K. Dissolution and solidification of aluminum capsule in production of Mo-99 by sublimation from neutron-irradiated UO₂. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 17, n. 1, p. 83-85, 1980.
- TANASE, M.; KASE, T.; SHIKATA, E. Separation of molybdenum-99 from neutron-irradiated uranium-235 with sulfur as collector. **Journal of Nuclear Science and Technology**, v. 13, n. 10, p. 591-595, 1976.
- TAUHATA, L.; SALATI, I.; DI PRIZIO, R.; DI PRIZIO, M. A. R. R. **Radioproteção e dosimetria: fundamentos**. 5. rev. Rio de Janeiro: IRD/CNEN, 2003.
- THRALL, J. H.; ZIESSMAN, H. A. **Medicina nuclear**. 2. ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2003.
- UNITED STATES PATENT OFFICE. F. N. Case, E. H. Acree. **Production of Iodine-131**. US3282655, 1 nov. 1966.
- _____. H. Arino, A. Thornton, H. Kramer, Govern J. Mc. **Production of high purity fission product Molybdenum-99**. US3799883A. 26 mar. 1974.
- UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz" (ESALQ-USP). **Equilíbrios de solubilidade e precipitação**. Disponível em: http://www.esalq.usp.br/departamentos/lce/arquivos/aulas/2016/LCE0118/texto_atividade5.pdf. Acesso em: 23 ago. 2018.
- UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL. **Técnicas cintilográficas**. Disponível em: <http://www.ufrgs.br/biofisica/Cintilografia.pdf>. Acesso em: 21 ago. 2018.
- VAN SO LE. ^{99m}Tc Generator development: Up-to-date ^{99m}Tc recovery technologies for increasing the effectiveness of ⁹⁹Mo utilization. **Science and Technology of Nuclear Installations**, v. 2014, p. 1-41, 2014.
- VANDERWALT, T. N.; COETZEE, P. P. The isolation of ⁹⁹Mo from fission material for use in the ⁹⁹Mo/^{99m}Tc generator for medical use. **Radiochimica Acta**, v. 92, p. 251-257, 2004.
- VILLIERS, W. V. Z. **Manual for reactor produced radioisotopes**. IAEA TECDOC. South Africa, v. 1340, p. 139, 2003.
- VINBERG, N.; KRISTENSEN, K. Fission Mo-99/Tc-99m generators: a study of their performance and quality. **European Journal of Nuclear Medicine and Molecular**, v. 5, p. 435-438, 1980.
- WILKINSON, M. V.; MONDINO, A. V.; MANZINI, A. C. Separation of iodine produced from fission using silver-coated alumina. **Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry**, v. 256, p. 413-415, 2003.

WODJOWSKA, W. Studies on separation and purification of ^{99}Mo from nat-U, ^{131}I and ^{103}Ru . ***Nuclear Medicine and Biology***, v. 37, n. 6, p. 715, 2010.

YAMAURA, M.; COHEN, V.H.; GONCALVES, M.A.; CAMILO, R.L.; FELINTO, M.C.F.C.; LOBAO, A.S.T. Utilização de resina AG1X8 no processo de purificação de molibdênio-99. In: 4th Meeting on Nuclear Applications, Encontro Nacional de Aplicações Nucleares, August 18-22, 1997, Poços de Caldas, MG. 1997. p. 1027-1029.

YOUKER, A. J.; BYRNES, J.; CHEMERISOV, S.; GROMOV, R.; HEBDEN, A.; HELTEMES, T.; JERDEN, J.; JONAH, C.; KALENSKY, M.; KREBS, J.; MAKARASHVILI, V.; QUIGLEY, K.; ROTSCH, D.; STEPINSKI, D.; TKAC, P.; VANDEGRIFT, G. F. ***Shine Chemistry Overview***. In: Mo-99 TOPICAL MEETING ON MOLYBDENUM-99 TECHNOLOGICAL DEVELOPMENT, Aug. 31-Sep. 3, 2015, Boston, Massachusetts, USA.