

Producción de ^{99}Mo utilizando pastillas de MoO_3 obtenidas por compresión mecánica y tratadas térmicamente

Jorge Rojas^{1,*}, Pablo Mendoza², Alcides López²

¹ Facultad de Química e Ing. Química, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Av. Venezuela S/N, Lima 1, Perú

² Instituto Peruano de Energía Nuclear, Av. Canadá 1470, Lima 41, Perú

Resumen

En el presente trabajo se muestran los resultados de la fabricación de pastillas de MoO_3 por el método de compresión mecánica y tratamiento térmico (CMTT), con la finalidad de optimizar la producción de ^{99}Mo en el Centro Nuclear RACSO. Se evalúan los efectos del polivinil alcohol (PVA) como aglutinante mediante el tratamiento térmico de la pastilla en atmósfera de aire, evaluando el proceso de su eliminación con el incremento de la temperatura y la solubilidad en NaOH 5N. Los resultados obtenidos demuestran que la técnica de fabricación de pastillas es adecuada y cumplen con las especificaciones técnicas exigidas, además permite irradiar un 50 % más de masa del ^{98}Mo y facilitar una manipulación radiológica más segura del MoO_3 irradiado.

^{99}Mo production using MoO_3 pellets obtained by mechanical compression and heat treatment

Abstract

This paper shows the results of the MoO_3 pellets fabrication by mechanical compression and the heat treatment method (MCHT) in order to optimize the production of ^{99}Mo in the RACSO Nuclear Center. The effects of polyvinyl alcohol (PVA) as binder are assessed by heat treatment of pellets in air atmosphere, evaluating the elimination process with increasing temperature and solubility in 5N NaOH . The results show that the pellets fabrication technique is suitable because fulfills the required technical specifications, allows to irradiate 50 % more of ^{98}Mo mass and facilitate a safer radiological handling of the irradiated MoO_3 .

1. Introducción

El ^{99m}Tc es el principal radioisótopo empleado en medicina nuclear debido a que cerca del 90 % de los exámenes alrededor del mundo [1] y un 80 % en el Perú se hace utilizando este producto. La producción nacional de este radioisótopo se realiza en el Centro Nuclear RACSO, utilizando trióxido de molibdeno (MoO_3) en forma de polvo.

El envío del polvo de MoO_3 para su irradiación en el núcleo del reactor se realiza mediante cilindros portadores de aluminio denominados “canes”, cuyas dimensiones son: 20 mm de diámetro y 65 mm de longitud, el mismo que permiten desplazar un peso máximo de 50 g, pero el proceso de envío del MoO_3 en polvo presenta serios riesgos radiológicos cuya solución alternativa es la manipulación del MoO_3 en forma de tabletas empleando el método de “Cold isostatic Press” (CIP) [2], que implica sinterizar la mezcla de MoO_3 y polivinil alcohol (PVA) al 1 % en peso a 660 °C

obteniendo pastillas de coloración blanca, solubles en NaOH 5 N y con una densidad alrededor del 70 % del valor teórico. Sin embargo, su aplicación implica la utilización de una infraestructura para el proceso de sinterización y en especial de la adición de una apreciable cantidad de PVA cuya eliminación posterior debe ser total por exigencias en las especificaciones técnicas del producto.

Se plantea un método alternativo de compresión mecánica y tratamiento térmico denominado CM y TT que involucra un proceso similar al CIP, pero con la diferencia de que se trabaja con cantidades mínimas de PVA (~ 50 μL) sin necesidad de aplicar los procesos de sinterización y oxidación con ozono, además de constituir un método con mínima probabilidad de impurezas en contraposición a lo que ocurre en los casos descritos por Nishikata *et al.* y Tsuchiya para

* Correspondencia autor: jdrojascardenas@hotmail.com

cuando se aplican los métodos CIP [3,4] y especialmente el denominado “plasma sintering method” [5].

Se analizan los factores de producción de las pastillas de MoO_3 abarcando los estudios térmicos y cristalográficos por difracción de rayos X para tener un control de la eliminación completa del aglutinante en función de la temperatura y la evaluación de la solubilidad de las pastillas en NaOH 5N.

Los resultados obtenidos muestran que mediante el método propuesto es técnicamente viable producir pastillas de MoO_3 de 2,5 g de masa, 13 mm de diámetro y 5 mm de altura, con una completa disolución en NaOH 5N en un tiempo menor a 10 minutos y bajo agitación a 400 rpm, con la ventaja productiva adicional de acondicionar en el envase de irradiación un contenido extra del $\sim 50\%$ en masa de MoO_3 con relación al método convencional que para irradiar el material requiere de una presentación en forma de polvo.

2. Experimental

2.1 Preparación de agente aglutinante PVA

Se prepara el agente aglutinante a partir del polivinil alcohol (PVA-Marca Sigma Aldrich de peso molecular 30000-70000)



Figura 1. Pastillas de MoO_3 de 2,50 g recién prensada y previo al proceso de calcinación con tono gris azulado.

Las pastillas obtenidas se llevaron a una mufla calibrada marca Cole-Parmer programando un calentamiento con gradiente de temperatura de $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta alcanzar los $600\text{ }^\circ\text{C}$ y manteniéndose allí por 60 minutos.

Al finalizar el proceso, una vez que las pastillas estuvieran frías se midieron sus

al 4 % masa/volumen. Se agregó 4 g de PVA a 60 mL de agua destilada a $70\text{ }^\circ\text{C}$ con agitación constante hasta su total disolución. Una vez enfriada la solución se transvasa a una fiola de 100 mL enrasándose y evitando la formación de espuma.

2.2 Preparación de pastillas de óxido de molibdeno (MoO_3)

En la experiencia se ha utilizado MoO_3 de la marca Merck, para la pelletización se empleó una prensa hidráulica marca Specac con matriz de acero inoxidable de 13 mm de diámetro con una carga máxima de 10 toneladas sobre la que se agregó 2,50 g de MoO_3 luego se adicionó 100 μL de solución al 4 % de PVA sobre el MoO_3 . Para el prensado respectivo se introdujo al pastillero totalmente armado dentro de la prensa, incrementando luego la carga hasta llegar a 8 toneladas (equivalente a una presión de 600 MPa).

Luego de un tiempo de espera para que la presión del manómetro descienda a cero, se procede a retirar el pastillero y se extrae la pastilla formada (Figura 1) midiéndose el diámetro y espesor con un vernier digital y pesándose en una balanza digital.



Figura 2. Pastillas MoO_3 después de la eliminación del agente aglutinante-PVA, mostrando color blanco.

diámetros, espesores y masas correspondientes, observándose cambios en el color de un gris azulado a un tono claro (Figura 2), sin cambio en sus dimensiones pero con una pérdida de masa del 3 %.

2.3 Estudio de proceso de pérdida del polivinil alcohol (PVA)

Con el fin de determinar cuándo se elimina el PVA se observó el cambio de color de las pastillas a las diferentes temperaturas de tratamiento térmico, las cuales fueron evaluadas cada 50 °C en un intervalo entre 150 y 600 °C. El análisis de variación cromatográfica se puede observar en la Figura 3, donde se muestra el nivel de intensidad de los colores primarios reflejados por cada pastilla en la parte baja, también se indica la temperatura de tratamiento.

Se observa que a 150 °C la pastilla adquiere un color más oscuro que los demás debido a la calcinación del PVA; sin embargo, a partir de los 200 °C ocurre una aclaración de las pastillas debido a que el PVA carbonizado se evapora gradualmente hasta quedar completamente eliminado. En este análisis cualitativo la variación del color verde se ajusta al grado de pureza de la pastilla de MoO_3 .

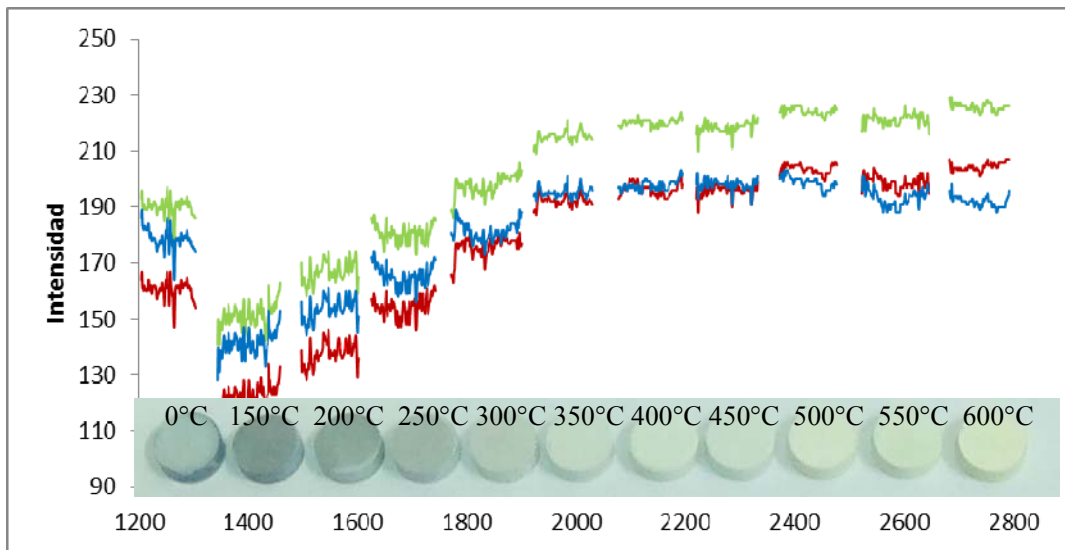


Figura 3. Serie de pastillas de MoO_3 tratadas a la temperatura indicada. Se observa cambio de color inicialmente gris azulado al blanco final a partir de los 550°C.

2.4 Análisis cristalográfico por difracción de rayos X

Las pastillas fueron evaluadas por difracción de rayos X (DRX) a fin de monitorear el crecimiento de los granos cristalinos y la desaparición del PVA. En la Figura 4 se muestran los espectros de DRX de las pastillas de MoO_3 donde se observa los picos característicos del MoO_3 (L. Yun Novoselova, 2014) los cuales se mantienen al

someter las pastillas a diferentes temperaturas de tratamiento térmico.

La Figura 5 muestra la relación entre el tamaño de grano cristalino (medido por el método de Scherrer) respecto a la temperatura, del análisis de esta gráfica podemos deducir que el tamaño de grano se incrementa desde la temperatura ambiente haciéndose máximo al llegar a 350 °C y manteniéndose a mayores temperaturas.

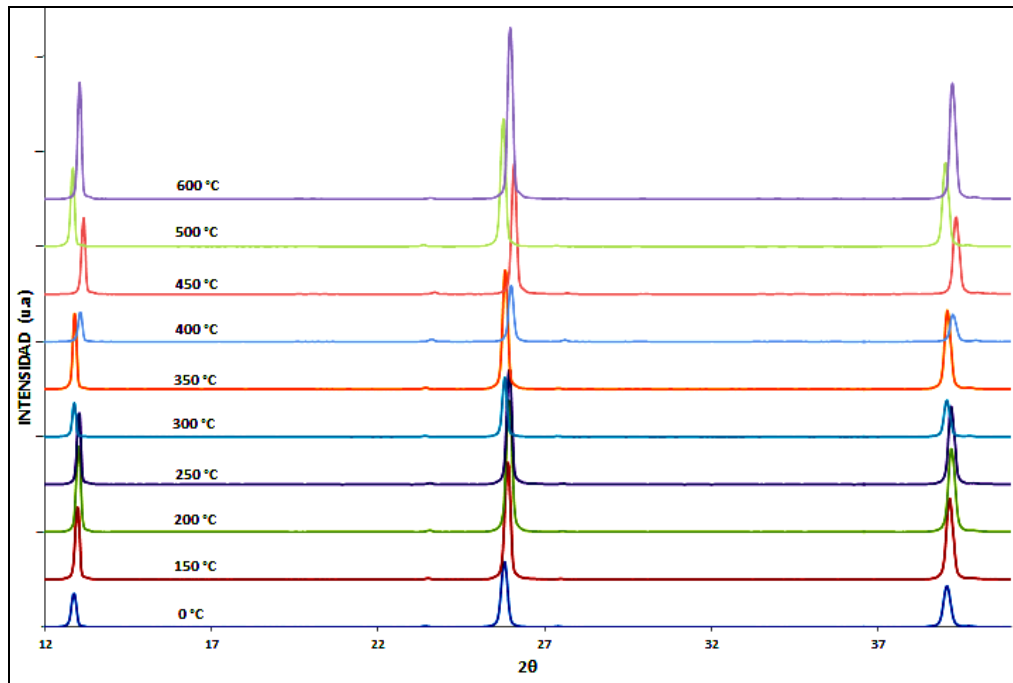


Figura 4. Espectros de difracción de rayos X de pastillas de óxido de molibdeno (MoO_3) evaluadas a diferentes temperaturas.

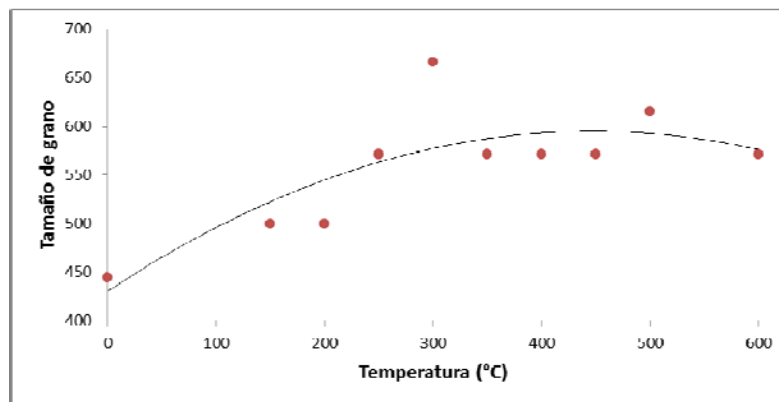


Figura 5. Variación del tamaño de grano en función de la temperatura de pastillas de MoO_3 por DRX.

Para monitorear la variación de la pérdida de PVA con el tratamiento térmico se midió la variación de masa de las pastillas antes y después del tratamiento, los resultados se muestran en la Figura 6 donde puede observarse que la diferencia de masa aumenta gradualmente hasta los 350 °C siendo la pérdida de masa casi total a temperaturas mayores, lo cual indica que las pastillas van perdiendo la mayor parte de PVA por evaporación hasta los 350 °C, a temperaturas altas ya no hay pérdidas.

Luego del análisis por DRX y la medición de pérdida de masa, cada una de las pastillas se

disolvieron en 10 mL de NaOH 5N, al transcurrir el tiempo se pudo observar cambios en las coloraciones de cada solución, notándose el oscurecimiento de las que aún contenían PVA, mientras aquellas que ya no contenían residuos del polímero adquirían una transparencia estable, tal como puede observarse en la Figura 7.

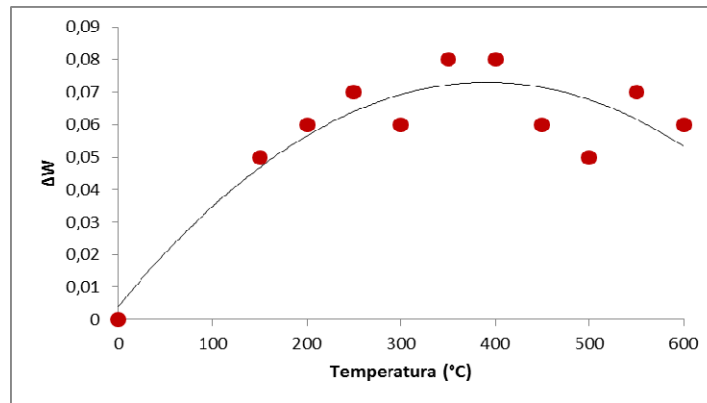


Figura 6. Variación de la pérdida de masa de las pastillas con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico.

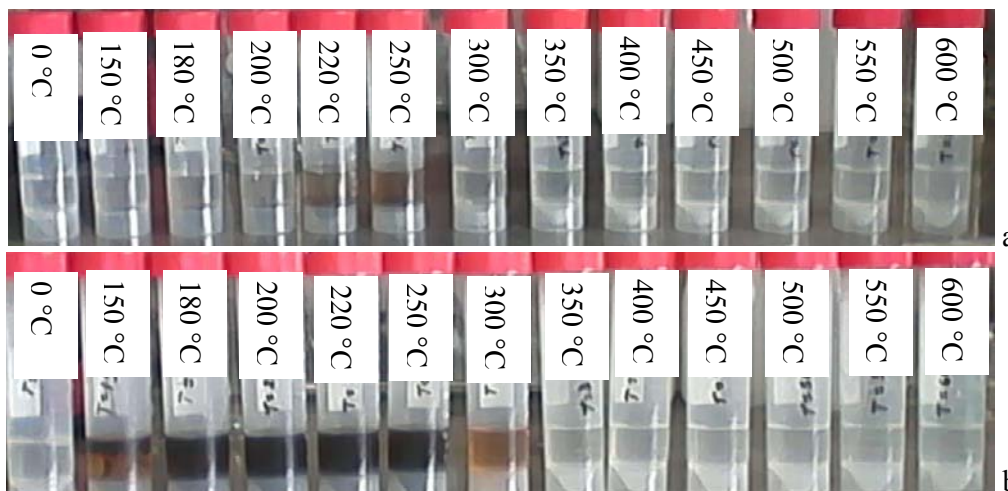


Figura 7. Serie de pastillas en disolución en NaOH 5N. a) Inicio de la disolución, b) Final de la disolución.

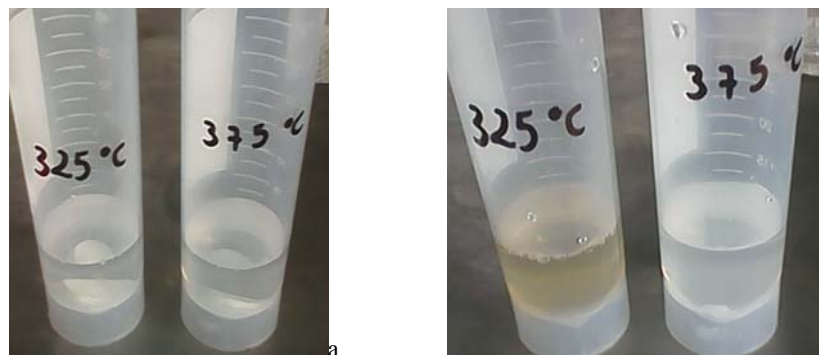


Figura 8. Disolución de pastillas de MoO_3 a 325 y 375 °C. a) Inicio de la disolución y b) Disolución total de pastillas de MoO_3 .

Para definir mejor la temperatura a la que desaparece el PVA se realizó el tratamiento térmico de las pastillas de MoO_3 a 325 y 375 °C, luego se disolvieron en NaOH 5N (Figura 8) observándose que a una temperatura de 375 °C la solución es incolora, e indicaría que el PVA ya no se encuentra a temperaturas mayores o igual a ésta.

Por otro lado, se ha observado que las pastillas tratadas a 350, 400 y 450 °C presentan mayor tendencia a la fractura y disgregación que las evaluadas a temperaturas mayores a 450 °C, observándose mayor resistencia física en las pastillas tratadas a 600 °C, por lo que se recomienda tratarlas térmicamente a 600 °C para tener

mayor resistencia física y seguridad en la manipulación.

2.5 Evaluación de la disolución de pastillas de MoO₃

Con la finalidad de determinar la relación óptima de disolución entre MoO₃ en NaOH 5N, así como el tiempo mínimo de disolución bajo agitación se probaron combinando el

número de pastillas, el volumen de NaOH 5N, tiempo de agitación y las revoluciones de agitación, cuyos resultados se muestran en la Tabla 1.

Para un mejor análisis se graficaron los datos sobre la relación que existe entre el tiempo de disolución versus la masa de MoO₃ disuelta por volumen de NaOH tal como se muestra en la Figura 9.

Tabla 1. Parámetros de solubilización de pastillas de MoO₃.

Prueba	Nº de pastillas	Peso de MoO ₃ (g)	Vol. NaOH 5N (mL)	Tiempo (min)	Agitación (rpm)
1	6	14,34	30	10	300
	7	16,71	30	31	
2	9	22,11	30	> 60	300
	9	22,11	40	7	
3	10	25,07	40	7	400
	11	28,1	40	52	

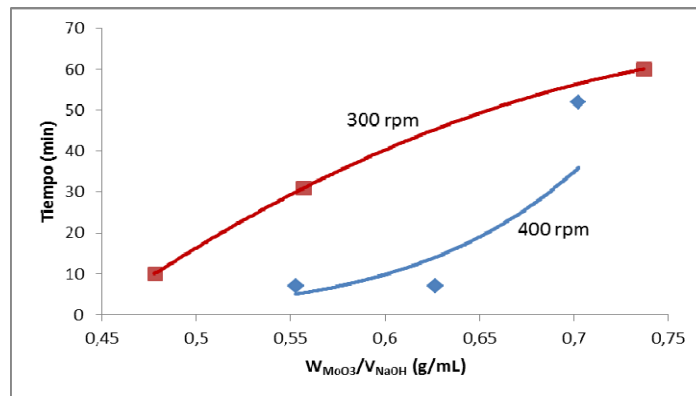


Figura 9. Variación de tiempo de disolución respecto a masa de MoO₃/Volumen de NaOH.

3. Resultados y Discusión

Durante la producción de las pastillas de MoO₃ se observó que la coloración del polvo (color amarillo verdoso) después del proceso de compresión cambia a color gris azulado, luego al someter las pastillas a tratamiento térmico a las temperaturas de estudio, la coloración varió desde el gris azulado a temperatura ambiente hasta un color blanco amarillento a 600 °C (Figura 3), en donde se muestra también la variación de la coloración analizada usando el Software iTEM (Olympus Soft Imaging Solutions GmbH). Este cambio en la coloración producto del calentamiento puede deberse a cambios en los estados de oxidación, según L. Brewer y R. H. Lamoreaux (1980) indican que es usual

que ocurra la reducción del MoO₃ cuando se incrementa la temperatura en atmósfera de aire.

Por otro lado, durante el proceso de disolución de pastillas se observó una relación inversa entre el tiempo de disolución y la temperatura, es decir que las pastillas expuestas a mayores temperaturas presentan tiempos más cortos de disolución en un determinado volumen de NaOH 5N.

En cuanto a los espectros de difracción de rayos X de las pastillas de MoO₃ (Figura 4) presentan tres picos característicos del MoO₃ que permanecen al variar la temperatura. En la Figura 5 se muestra la relación directa que hay entre el tamaño de grano cristalino y la

temperatura hasta los 300 °C y que disminuye ligeramente a temperaturas mayores a esta.

En la Figura 6 se muestra el seguimiento del PVA por diferencia de masas tratadas a las temperaturas de estudio. Se observa que hasta los 350 °C la diferencia de masa aumenta debido a la desaparición del PVA por evaporación y a temperaturas mayores permanece casi constante pues ya no habría presencia de PVA.

En la Figura 7 se muestra la presencia del PVA por medio de una masa coloidal color marrón a bajas temperaturas de tratamiento térmico, que permanece en la solución hasta una temperatura de 350 °C con una coloración marrón tenue, mientras que a temperaturas mayores a 400 °C las soluciones son incoloras y transparentes lo que infiere la eliminación del PVA, que se corrobora con la pérdida de masa en un 3 % observada en las pastillas tratadas a 600 °C. Para definir mejor la temperatura a la que desaparece el PVA se calcinaron pastillas de MoO₃ a 325 y 375 °C, los resultados se muestran en la Figura 8, en donde se observa que a una temperatura de 375 °C la solución es incolora e indicaría que el PVA ya no se encuentra a temperaturas mayores a esta. Sin embargo, surgió una observación importante en la manipulación en del proceso de disolución de las pastillas de MoO₃, pues si bien es cierto que el PVA desaparece a partir de 350 °C las pastillas son frágiles hasta 450 °C, por lo que es más conveniente trabajar con las pastillas tratadas térmicamente a 600 °C que presentan mayor resistencia física y seguridad radiológica al ser manipuladas.

Los resultados obtenidos (Tabla 1) nos indican que los tiempos de disolución son proporcionales al contenido de MoO₃ en un volumen definido de NaOH 5N bajo una agitación constante a 300 rpm, por otro lado la solubilidad disminuye debido a que el NaOH se va saturando de óxido de molibdeno, considerando que el proceso de disolución del MoO₃ es de carácter exotérmico ocasiona que la capa de solvatación disminuya dificultando la solubilización del óxido de molibdeno y por lo tanto aumentando el tiempo de disolución. También se observa que para una masa de 25 g de MoO₃ y una velocidad de agitación a

400 rpm el tiempo de disolución es de 7 minutos, tal como se muestra en la Figura 9.

4. Conclusiones

La temperatura de tratamiento térmico para la eliminación del PVA de las pastillas de MoO₃ es adecuada a partir de 350 °C, para evitar la disgregación de las pastillas en la manipulación se recomienda tratarlas térmicamente a 600 °C ya que presentan mayor resistencia física en su manipulación. Una temperatura mayor podría ser contraproducente debido a la temperatura de sublimación del MoO₃ que es de 700 °C aproximadamente.

Las disoluciones incoloras obtenidas en las pastillas bajo las condiciones de estudio podrían indicar que no se requiera de agentes oxidantes tales como H₂O₂ o SnCl₂, a diferencia de lo que se reporta en la Planta de Producción de Radioisótopos del Centro Nuclear RACSO respecto a la presencia de coloración celeste que implica el uso de agentes oxidantes para la obtención del ^{99m}Tc en su forma de ^{99m}TcO₄⁻.

Los parámetros óptimos para la disolución de pastillas de MoO₃ y obtención de ^{99m}Tc son los siguientes: una masa de 25 g, volumen de 40 mL de NaOH 5N y un tiempo de agitación de 7 min a 400 rpm.

Por las razones mencionadas líneas arriba, se plantea como futuros trabajos proseguir con la evaluación y seguimiento de las especies químicas de menor estado de oxidación del MoO₃ como producto resultante del proceso de tratamiento térmico en atmósfera de aire, así como la evaluación técnica de la dureza y resistencia a la tensión que pueden soportar las pastillas posterior al tratamiento térmico.

5. Agradecimiento

A INNOVATE-PERU, contrato N° 162-FINCYT-1-A-2013 por el apoyo económico y financiero brindado en el desarrollo de la presente investigación.

6. Bibliografía

[1] Van Do N, Duc Khue P, K. T. Thanh KT, *et al.* Thermal neutron cross-section and resonance integral of the ⁹⁸Mo(n, γ)⁹⁹Mo reaction. Nuclear Instrument and Methods in Physics Research B. 2009; 267: 462-468.

- [2] Kimura A, Sato Y, Tanase M, Tsuchiya K. Development of high density MoO₃ pellets for production of ⁹⁹Mo medical isotope. *Materials Science and Engineering*. 2011; 18: 1-4.
- [3] Nishikata K, Kimura A, Akiyama H, Tsuchiya K, Suzuki K, Nagakura M. Fabrication development of high-density MoO₃ pellets for (n,γ) ⁹⁹Mo production. 5th International Symposium of Material Testing Reactor. 22-25 October 2011. Columbia, Missouri, USA.
- [4] Nishikata K, *et al.* Fabrication and characterization of high-density MoO₃ pellets. *Proceedings of the 2012 Powder Metallurgy World Congress & Exhibition*. Yokohama, Japan, 2012. P. 115.
- [5] Tsuchiya K, Tanase M, Takeuchi N, Kobayashi M, Hasegawa Y. Development of ⁹⁹Mo-^{99m}Tc domestic production with high-density MoO₃ pellets by (n, γ) reaction. 5th Asia-Pacific Symposium on Radiochemistry (APSORC13). Kanazawa, Ishikawa (Japan), 22-27 September 2013.