

Estudio de la cinética en el proceso de adsorción de molibdeno en alúmina ácida usando ^{99}Mo como radiotrazador

Emily Vivanco^{1,*}, Pablo Mendoza²

¹ Universidad Nacional de Ingeniería, Av. Túpac Amaru 210, Rímac, Lima, Perú.

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

Resumen

El tecnecio 99 metaestable, ^{99m}Tc , es el radionúclido clínicamente más utilizado en todo el mundo y la cromatografía en columna con alúmina como fase estacionaria la técnica de separación del ^{99}Mo - ^{99m}Tc por excelencia. En el presente trabajo se evalúa la cinética y el mecanismo de adsorción del sistema alúmina ácida activada-molibdeno bajo sistema discontinuo (por lotes) a un pH = 3.0 y a una temperatura ambiente (20 ± 1 °C) empleando ^{99}Mo como radiotrazador. Se seleccionó las ecuaciones de Lagergren (pseudo primer orden), Ho (pseudo segundo orden) y Elovich para evaluar el comportamiento de la cinética del proceso, siendo la ecuación de Ho la que mejor la describe. En tanto, las ecuaciones de difusión intrapartícula y difusión de película líquida fueron empleadas para el estudio del mecanismo de adsorción, siendo ésta última la que mejor lo define.

Palabras clave: Adsorción; Alúmina ácida; Técnica de radiotrazadores; Molibdeno; Modelos cinéticos; Mecanismos de adsorción

Kinetic study of in the adsorption process of molybdenum in acidic alumina using ^{99}Mo as a radiotracer

Abstract

Technetium 99 metastable, ^{99m}Tc , is the clinically most widely used radionuclide worldwide, with column chromatography using alumina as a stationary phase, the separation technique of the ^{99}Mo - ^{99m}Tc par excellence. In the present work, the kinetics and the adsorption mechanism of the activated acid alumina-molybdenum system are evaluated under a batch system at pH = 3.0 and at room temperature (20 ± 1 °C) using ^{99}Mo as a radiotracer. The Lagergren equations (pseudo first order), Ho (pseudo second order) and Elovich were selected to evaluate the behavior of the kinetics of the process; with the equation Ho as the one that best describes it. Meanwhile, the adsorption mechanism was studied by the intraparticle diffusion and the liquid film diffusion equations, being the latter those which defines it best.

Keywords: Adsorption; Acidic alumina; Radiotracer technique; Molybdenum; Kinetic models; Adsorption mechanisms

1. Introducción

El ^{99m}Tc es el radioisótopo más utilizado en medicina nuclear, especialmente en cardiología y diagnóstico oncológico [1]. Su obtención a través de generadores $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ se basa en la fuerte unión entre la alúmina ácida activada y los iones molibdato y la elución de los iones de pertecnato ($^{99m}\text{TcO}_4^-$) mediante solución salina [2].

El estudio de la cinética de adsorción del molibdeno en alúmina ácida activada está enfocado en aclarar el mecanismo que controla el proceso de interacción adsorbato-adsorbente

de naturaleza fisicoquímica así como las diversas variables que influyen en la velocidad del proceso de adsorción. En ese sentido, el empleo del ^{99}Mo como radiotrazador puede proporcionar información valiosa al respecto, considerando su naturaleza isotópica con la ventaja intrínseca de una medición de la actividad en forma inmediata y directa. Para el presente estudio se aplicó el ajuste numérico considerando tres modelos cinéticos conocidos: pseudo primer orden [3], pseudo segundo orden [4] y modelo de Elovich [5].

* Correspondencia autor: emilyvivancocuba@uni.pe
ORCID Id <https://orcid.org/0000-0003-0314-4280>

2. Parte Experimental

2.1. Coeficiente de distribución

El adsorbente en evaluación es la alúmina súper activada, ácida, Grado I Alfa Aesar™ con tamaño de partícula 150-200 µm. Para la prueba de coeficiente de distribución (Kd) se pesó 0.200 g de Al₂O₃ ácida en cada tubo para centrifuga y se añadió 20 ml de ácido clorhídrico o hidróxido de sodio conteniendo la mezcla ⁹⁹Mo/^{99m}Tc y ajustando el pH de cada tubo a valores de 1, 2, 3... 10 y 11. Los tubos se agitaron en un agitador orbital a 800 rpm durante 60 minutos a temperatura del laboratorio (20 °C) para luego filtrarse a través de microfiltros de membrana Millipore de 0.22 µm. Se extrajo 1 ml del filtrado y se separó en un vial de vidrio de 10 ml para la posterior medición de radioactividad. Las mediciones de radioactividad se realizaron en un sistema de espectrometría gamma de alta resolución con detector HPGe con un 70 % de eficiencia relativa y resolución de 1.9 keV para el pico de 1332.5 keV de ⁶⁰Co. Para cuantificar la radioactividad se analizó el pico gamma de 739.5 keV utilizando el programa de adquisición Genie2000 vs 2.1 de Canberra, calculando mediante MS-Excel la actividad considerando la corrección por coincidencia del pico de 739.5 keV por la geometría de medición aplicada (18 mm) y por el valor de eficiencia relativa respectiva.

2.2. Modelos cinéticos

Para el estudio de la cinética de adsorción se irradió 0.25 g de MoO₃ en el reactor de investigación RP-10 del Centro Nuclear de Huarangal mediante el sistema neumático de irradiación de muestras (SNIM) por 5 minutos bajo un flujo neutrónico térmico de 1.25 x 10¹³ n cm⁻² s⁻¹. El MoO₃ irradiado se disuelve en solución NaOH 5M (pH 13) trasvasando a fiola de 100 ml añadiendo HNO₃ 1M hasta obtener un pH de 3 y una concentración de 0.1 mgMo/ml. Se extrajo 10 mL de esta solución para llenar diversos tubos de plástico de centrifugación agregando a cada uno de ellos 0.1 g de alúmina ácida activada. La muestra se agitó en un mezclador a 800 rpm por un minuto filtrando mediante membrana micropore de 0.22 µm para luego extraer 1 mL del filtrado en vial de vidrio de 8 mL de capacidad para su posterior medición de actividad del ⁹⁹Mo. Se repitió la operación variando los tiempos de

agitación en 5, 10, 20, 40, 60 y 80 minutos, respectivamente.

3. Resultados y discusión

3.1. Coeficiente de distribución

Es la relación de la concentración de una sustancia en una sola forma definida en el extracto y su concentración en la misma forma en la otra fase en equilibrio [6].

$$K_d(\text{ml/g}) = \frac{(A_i - A_{eq})}{A_{eq}} \times \frac{V}{m} \quad (1)$$

Donde A es la radioactividad de la especie a estudiar, aunque también podría ser las unidades de medida de masa o concentración de la misma. A_i es la radioactividad total inicial de 1 ml de solución, A_{eq} es la radioactividad de 1 ml de la solución en equilibrio, V es el volumen de la solución (ml), y m es la masa de adsorbente (g).

En la Figura 1 se muestran los resultados donde se aprecia que el pH óptimo de adsorción es igual a 3 fijando el estudio de los modelos cinéticos y mecanismos de adsorción bajo este valor de pH.

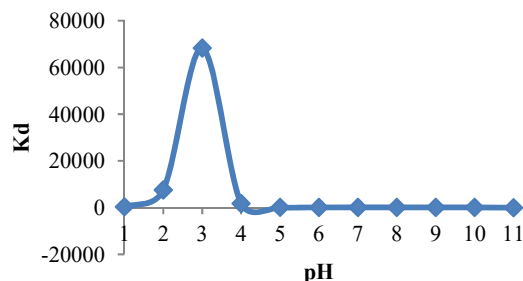


Figura 1. Coeficiente de distribución Kd del ⁹⁹Mo en alúmina ácida activada.

3.2. Modelos cinéticos

La cantidad adsorbida de molibdeno en alúmina por masa de adsorbente se cuantifica mediante la ecuación 2.

$$q_t = (C_0 - C_t) \frac{V}{m} \quad (2)$$

Donde C_t es igual

$$C_t = \frac{A_t}{A_{inicial}} C_0 \quad (3)$$

C₀ es la concentración inicial de la solución (mg/ml), C_t es la concentración en un instante t una vez iniciado el proceso, A_{inicial} y A_t es la

actividad de ^{99}Mo de la solución al inicio y en un instante t , respectivamente, V es el volumen de la solución (ml) y m es la masa del adsorbente (g).

El resumen de los resultados y cálculo de q_t se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1. Resumen de datos obtenidos a partir de las pruebas experimentales de adsorción de molibdeno en alúmina ácida activada con ^{99}Mo como radiotrazador.

Tiempo de agitación (min)	Actividad ^{99}Mo (μCi)	Concentración (mgMo/ml)	Cantidad adsorbida q_t (mg Mo/g alúmina)	Porcentaje adsorbido (%)
0	51.195	0.1000		
1	31.029	0.0606	3.94	39.4%
5	14.951	0.0292	7.08	70.8%
10	3.209	0.0063	9.37	93.7%
20	2.183	0.0043	9.57	95.7%
40	0.210	0.0004	9.96	99.6%
60	0.231	0.0005	9.95	99.5%
80	0.206	0.0004	9.96	99.6%

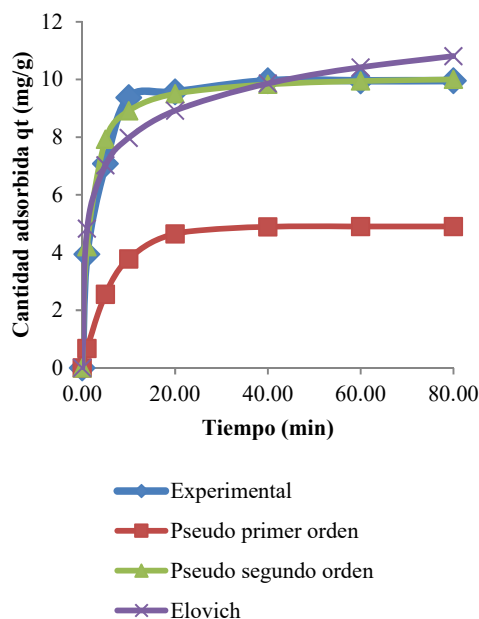


Figura 1. Cantidad adsorbida de molibdeno en alúmina ácida en el tiempo.

El efecto del tiempo de contacto de la adsorción de molibdeno en alúmina ácida se estudió a $20 \pm 1^\circ\text{C}$ y los resultados se muestran en la Figura 2. Se observó que la cantidad adsorbida aumentaba con el incremento del tiempo de contacto hasta los 40 minutos alcanzando el equilibrio. La rápida adsorción en las etapas iniciales (>70 % en 5 minutos)

puede deberse al hecho de que inicialmente los sitios de adsorción estaban vacíos adsorbiendo fácilmente los iones molibdato; sin embargo, la tasa de adsorción disminuye debido a la ocupación de iones molibdato en los poros de la alúmina [7] manteniéndose finalmente la curva de adsorción constante, indicando una saturación completa de los sitios de adsorción.

La forma linealizada de la ecuación de pseudo primer orden es:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (4)$$

Donde q_t y q_e representan la cantidad de molibdeno adsorbida (mg/g) en un momento t y en el tiempo de equilibrio respectivamente, q_e debe ser establecido previamente antes de determinar el ajuste del modelo y, k_1 representa la constante de velocidad de adsorción (min^{-1}).

Los datos cinéticos de adsorción obtenidos experimentalmente para cada variable de proceso se ajustaron como una gráfica de " $\ln(q_e - q_t)$ vs t " como se muestra en la Figura 3 (1a). Se encontró que las gráficas resultantes obedecen a la cinética de primer orden hasta los 10 primeros minutos del proceso de adsorción, observándose la no linealidad para tiempos mayores. Además, el valor de R^2 del coeficiente de correlación para el pseudo primer orden no es considerable y el valor de q_e pronosticado difiere significativamente del experimental, lo que indica que el modelo cinético de pseudo primer orden es insuficiente para la correcta predicción de la cinética de la adsorción de molibdeno. Por ello, se aplica el modelo cinético de pseudo segundo orden para ajustar los datos experimentales. Los parámetros calculados para los modelos cinéticos se muestran en la Tabla 2.

El modelo de pseudo-segundo orden en forma linealizada se da como:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \quad (5)$$

Usualmente, se atribuye este modelo al proceso que envuelve un mecanismo de quimisorción, donde k_2 ($\text{g}/\text{mg}\cdot\text{min}$), es la constante de tasa de segundo orden que se puede calcular a partir de la intersección de la gráfica trazada entre t/q_t versus t . Los valores de los parámetros de este modelo se muestran en la Tabla 2. La gráfica de la ecuación linealizada se muestra en la Figura 3(1b). Este modelo arrojó una relación lineal durante todo el período de tiempo;

además, el valor de q_e calculado se aproxima bastante al valor experimental y el valor de R^2 obtenido es el más alto ($R^2 > 0.995$), esto sugiere que el sistema de adsorción de molibdeno en alúmina ácida activada sigue una cinética de pseudo segundo orden.

El modelo de Elovich, de aplicación general en procesos de quimisorción, implica una variación de la energía de la quimisorción con el grado de cobertura de la superficie [8], otra explicación plausible es que los sitios activos del adsorbente son heterogéneos y por ello presentan diferentes energías de activación [8]. La ecuación linealizada del modelo de Elovich viene dada por:

$$q_t = \frac{1}{b} \ln(ab) + \frac{1}{b} \ln(t) \quad (6)$$

La gráfica de la ecuación linealizada se muestra en la Figura 3 (1c). Este modelo arrojó una relación lineal hasta el minuto 10 en que cambia de pendiente para volverse nuevamente lineal hasta el minuto 80. El valor de R^2 obtenido no es considerable, esta cifra nos sugiere que el modelo de Elovich no es el adecuado para el sistema de adsorción de molibdeno en alúmina ácida activada.

Tabla 2. Parámetros cinéticos de adsorción de molibdeno en alúmina ácida activada.

<i>Modelos de cinética de adsorción</i>			
	q_e (mg g ⁻¹)	k_1 (min)	R^2
Pseudo primer orden	4.9023	0.1472	0.8345
Pseudo segundo orden	10.1819	0.069	0.9998
Elovich	46.9619	0.7326	0.867

3.3. Mecanismos de adsorción

En general, un proceso de adsorción ocurre a través de varios pasos, que implican difusión masiva, difusión de película y difusión intrapartícula y finalmente adsorción en los sitios activos [9]. El paso más lento será el limitante de la velocidad, que gobierna la velocidad general del proceso de adsorción. Por ello, para comprender el mecanismo del proceso de adsorción, los datos cinéticos se utilizaron para ajustarlos a modelos matemáticos bien conocidos como la difusión intrapartícula y el modelo de difusión de película líquida.

El modelo de difusión intrapartícula se basa en la suposición de que los iones del soluto se difunden a través del interior de los poros del adsorbente y se adhieren. Esta vía es el paso determinante de la velocidad, en el que la adsorción de solutos varía proporcionalmente con $t^{1/2}$ [10]:

$$q_t = k_{id} t^{1/2} + C \quad (7)$$

Donde, k_{id} es la constante de difusión intrapartícula y se obtiene a partir de la pendiente de la gráfica q_t vs $t^{1/2}$ (Figura 3 (1d)). El modelo se ajusta a los 10 primeros minutos de la operación. Sin embargo, su pendiente cambia para mostrarse lineal nuevamente a partir del minuto 10 hasta el min 40. El valor de k_{id} para 0.1 mg/ml de concentración de molibdeno durante todo el proceso fue de 0.61 mg g⁻¹ min⁻¹ (Tabla 3) y el valor del R^2 es de apenas 0.62, también se observa que la línea recta no pasa por el origen. Todas estas observaciones sugieren que la difusión intrapartícula no es el paso limitante de la velocidad durante la adsorción.

La insuficiencia del modelo de mecanismo de adsorción de difusión intrapartícula da paso al estudio de la difusión de película líquida para el proceso de adsorción en el presente estudio. Por lo tanto, se aplica la ecuación (7) a los datos cinéticos obtenidos que describe la difusión de película líquida.

$$\ln(1 - f) = -k_{fd} t \quad (8)$$

$$f = q_t / q_e \quad (9)$$

Donde, f es la fracción de equilibrio y k_{fd} representa la constante de velocidad de difusión de la película. La gráfica $\ln(1-f)$ vs t se muestra en la Figura 3 (1e). La recta mantiene la linealidad hasta el minuto 40 con un R^2 de 0.96, punto en que se ha llegado al equilibrio; sin embargo, al considerar el minuto 60, el valor de la constante de velocidad de difusión de la película fue de 0.14 g/mg (Tabla 3) mientras que el R^2 de 0.81. El valor del coeficiente de regresión R^2 sigue siendo mayor en ambos casos que el de la difusión intrapartícula. Se asume que la linealidad disminuye debido a la interferencia de las incertidumbres en el cálculo una vez llegado al equilibrio en el minuto 40. Teniendo en cuenta estas observaciones, se deduce que la difusión de película es un paso determinante de la velocidad en el proceso de adsorción.

El valor de la intersección (-0.96) muestra que la desviación respecto al cero es pequeña.

Tabla 3. Parámetros de difusión intrapartícula y película líquida para la adsorción de molibdeno en alúmina ácida activada.

<i>Mecanismos de adsorción</i>			
	k_{id} (mg g ⁻¹ min ⁻¹)	Intercepto	R ²
Difusión intrapartícula	0.6107	5.5921	0.6233
Difusión película líquida	0.1411	-0.9648	0.8073

4. Conclusiones

El valor de pH de mayor adsorción de molibdeno en alúmina ácida activada fue de 3. Los parámetros de la cinética de adsorción indicaron que el proceso se rige bajo la ecuación de pseudo segundo orden siendo la difusión de película líquida el mecanismo de adsorción predominante.

Para una concentración inicial de 0.1 mg Mo/ml se logró un porcentaje de adsorción máximo de un 99.6 % a un tiempo de equilibrio de 40 min.

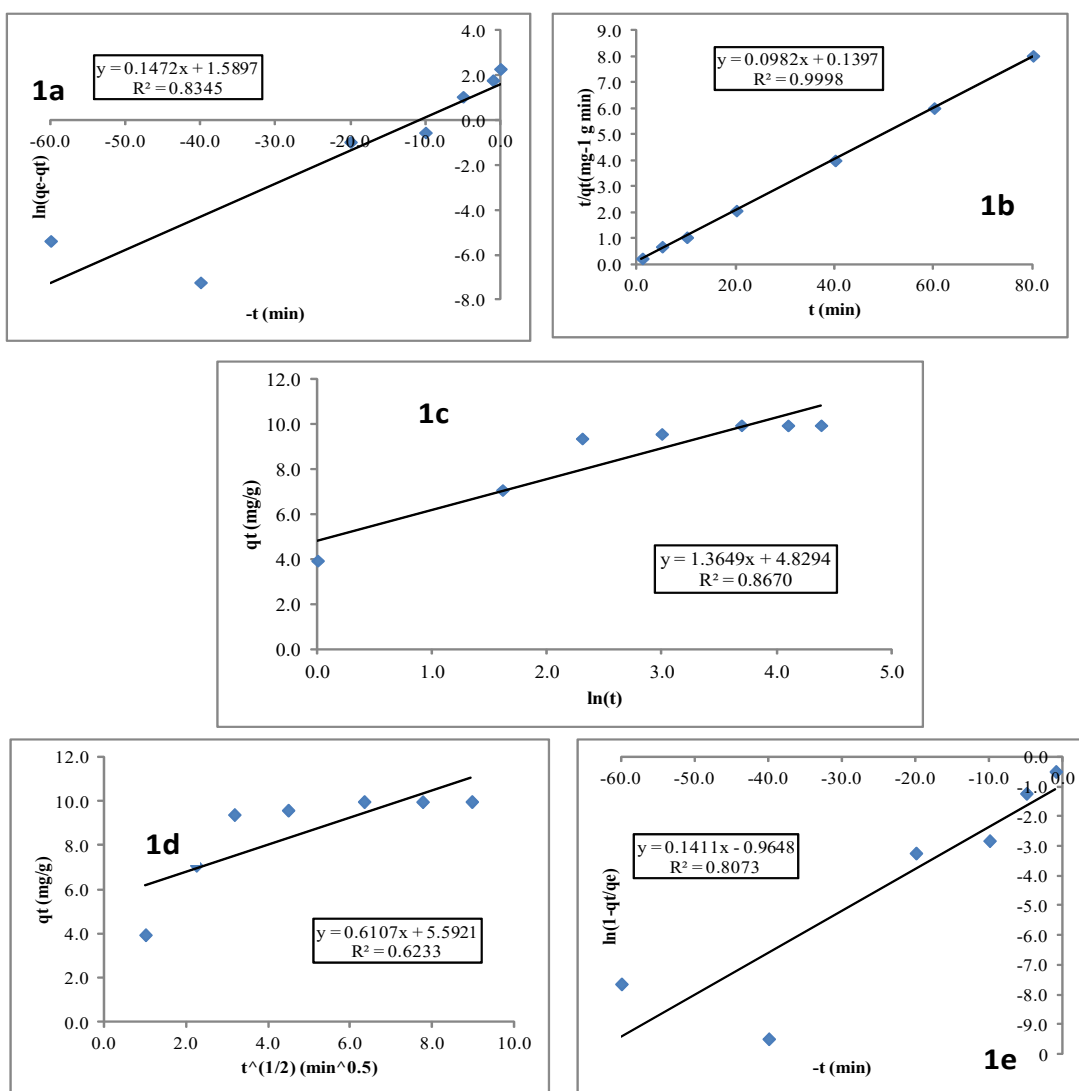


Figura 3. Modelos cinéticos y mecanismos de adsorción a) Pseudo primer orden b) Pseudo segundo orden c) Elovich d) Difusión intrapartícula e) Difusión de película líquida.

5. Agradecimientos

Al personal del Laboratorio Control de Calidad de la Planta de Producción de Radioisótopos del Instituto Peruano de Energía Nuclear por su apoyo a la presente investigación. Asimismo, al Organismo Internacional de Energía Atómica (OIEA) por su soporte financiero en la ejecución del trabajo a través del proyecto CRP Contrato N° 22460.

6. Bibliografía

- [1]. Eckelman WC. Unparalleled Contribution of Technetium-99m to medicine over 5 decades. *JACC: Cardiovascular Imaging*. 2009; 2(3):364-368.
- [2]. Molinski VJ. A review of ^{99m}Tc generator technology. *The International Journal of Applied Radiation and Isotopes*. 1982; 33(10):811-819.
- [3]. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, Band 24(4):1-39. Handlingar.
- [4]. Ho YS, McKay G. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 1999; 34(5):451-465.
- [5]. Roginsky S, Zeldovich YB. The catalytic oxidation of carbon monoxide on manganese

dioxide. *Acta Physicochimica. URSS*. 1934; 1:554.

[6]. International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). *Compendium of Chemical Terminology*, 2nd ed. (the "Gold Book"). 2014. [En línea]. Available: <https://doi.org/10.1351/goldbook>.

[7]. Ghaedi M, Tavallali H, Sharif M, Kokhdan SN, Asghari A. Preparation of low cost activated carbon from *Myrtus communis* and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectrochimica Acta. Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012; 86, 107-114.

[8]. Teng H, Hsieh CT. Activation energy for oxygen chemisorption on carbon at low temperatures. *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 1999; 38(1):292-297.

[9]. Khan TA, Chaudhry SA, Ali I. Thermodynamic and kinetic studies of As (V) removal from water by zirconium oxide-coated marine sand. *Environmental Science and Pollution Research*. 2013; 20(8):5425-5440.

[10]. Weber Jr. WJ, Morris JC. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division*. 1963; 89 31-59.