

HACIA LA PRODUCCIÓN DE FUENTES DE COBALTO-57 PARA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER EN ARGENTINA.

FORWARD TO THE PRODUCTION OF COBALT-57 SOURCES FOR MÖSSBAUER SPECTROSCOPY IN ARGENTINA.

C.Y. CHAIN^{1,2}, **E. CABANILLAS**³, **J.C. FURNARI**³ Y **A. F. PASQUEVICH**^{1,2}

1 Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas, Universidad Nacional de La Plata, cc 67- (1900)- La Plata- Argentina

2 Comisión de Investigaciones Científicas de la Provincia de Buenos Aires (CIC-PBA)- Argentina

3 Comisión Nacional de Energía Atómica- Argentina

e-mail: yamil@fisica.unlp.edu.ar

La disponibilidad de isótopos radiactivos para Espectroscopía Mössbauer (EM) constituye en nuestro país una problemática que involucra diversos aspectos. En la presente comunicación se analiza esta situación considerando en particular ^{57}Co , el isótopo Mössbauer más utilizado. Se describen reacciones nucleares adecuadas para la producción de ^{57}Co . Se consideran distintas matrices sólidas comúnmente utilizadas en la fabricación de fuentes Mössbauer. Se discute el beneficio de fabricar estas fuentes en nuestro país. Como un primer paso en este sentido se propone dopar muestras con ^{57}Co para realizar EM de emisión. Interesa particularmente este modo a los fines de caracterizar materiales biológicos. Nuestro objetivo es establecer facilidades de obtención y tratamiento de este isótopo en la Argentina.

Palabras Claves: Espectroscopía Mössbauer, cobalto-57, producción de isótopos

The availability of radioactive isotopes for Mössbauer Spectroscopy (MS) constitutes in our country a problematic that involves several aspects. In the present communication this situation is analyzed by considering in particular ^{57}Co , the most widely used Mössbauer isotope. Adequate nuclear reactions for the production of ^{57}Co are described. Different solid matrices commonly used in the manufacture of Mössbauer sources are considered. The benefit of manufacturing these sources in our country is discussed. As a first step in this sense, it is proposed to dope samples with ^{57}Co in order to perform emission MS. This mode interests particularly with the aim of characterize biological materials. Our purpose is to establish facilities to obtain and to treat this isotope in Argentina.

Key Words: Mössbauer Spectroscopy, cobalt-57, isotope production

I. INTRODUCCIÓN

La Espectroscopía Mössbauer (EM) es una técnica de absorción nuclear resonante basada en la posibilidad de que procesos de absorción y emisión de energía nuclear puedan ocurrir sin que los núcleos de los isótopos involucrados retrocedan. Dependiendo de la rigidez del material en el cual se encuentran los isótopos, existe una probabilidad de que esto ocurra.

A los pocos años del descubrimiento del Efecto Mössbauer ya estaban definidos varios de sus campos de aplicación⁽¹⁾. Este efecto ha tenido influencia en el campo de la física nuclear, la física de estado sólido, la química inorgánica y estructural, la cinética química, la biología y la biofísica de radiaciones, entre otras.

Si bien existen muchos isótopos adecuados para EM, en este trabajo nos centraremos en la utilización del ^{57}Co . Dicho isótopo es uno de los más populares para esta espectroscopía y nos interesa especialmente por razones que luego destacaremos.

En general, la disponibilidad de isótopos radiactivos para EM constituye en Argentina una problemática que involucra diversos aspectos. Las posibilidades reales que existen en el medio local de comprar a Rusia, único

país productor de fuentes Mössbauer, son muy limitadas. La razón es que gran parte de los fondos para la investigación científica en nuestro país provienen del Banco Interamericano de Desarrollo (BID) que restringe su uso a inversiones en países miembros del BID (y Rusia no está en esta lista).

Por otra parte, preocupa la falta de experiencia en la producción de ^{57}Co y en la preparación de fuentes en Latinoamérica, y en especial en nuestro país. Esta preocupación no es nueva. En 2005, mössbaueristas de Argentina, Brasil y México presentaron un proyecto ARCAL (Acuerdo Regional de Cooperación para la Promoción de la Ciencia y Tecnología Nucleares en América Latina)⁽²⁾ a la Agencia Internacional de Energía Atómica con el objetivo de desarrollar facilidades para la producción de isótopos y fuentes Mössbauer en Latinoamérica. El proyecto fue considerado no beneficioso en términos económicos y fue rechazado.

Con la intención de revertir la situación se propone desarrollar experimentos de EM utilizando pequeñas cantidades de ^{57}Co . También se propone explorar la posibilidad de que la Comisión Nacional de Energía

Atómica-Argentina (CNEA) produzca bajas actividades de dicho isótopo o que lo compre a Rusia y prepare muestras adecuadas siguiendo procedimientos de dopaje que habremos de desarrollar. En este sentido resulta interesante considerar una variante de trabajo poco difundida de la EM: el modo de emisión, que presenta ventajas en los estudios biológicos que pretendemos realizar.

La motivación de esta comunicación es interesar a otros investigadores, tanto del ámbito de la física de estado sólido como de la biología, que tengan interés en sistemas que involucran hierro o cobalto, en participar en la propuesta que estamos presentando ante la CNEA.

A continuación se realiza una sucinta descripción de la Espectroscopía Mössbauer, de sus aplicaciones en el campo de la biología (con especial énfasis en el modo de emisión) y de las fuentes y absorbentes adecuados para esta técnica. Finalmente se describen las posibles reacciones nucleares para obtener ^{57}Co y se discute su posibilidad de implementación en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

II. DESCRIPCIÓN DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Como hemos mencionado, la EM es una espectroscopía de absorción resonante. Debido a que los átomos de la fuente y la muestra tienen distinto entorno químico, dicha absorción se asegura moviendo uno de los sistemas respecto del otro. El modo de trabajo más común es la EM de transmisión, donde se utiliza una fuente estándar de ^{57}Co móvil (50 mCi) y se estudian muestras (absorbentes) que contienen ^{57}Fe y se mantienen estáticas. En la Fig. 1 se muestra un arreglo típico de EM de transmisión.

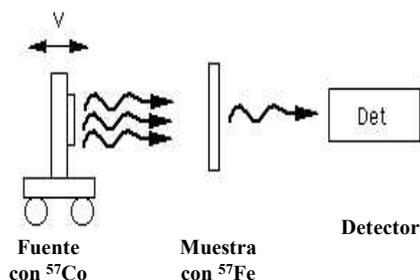


Figura 1: Geometría del arreglo de la Espectroscopía Mössbauer en el Modo de Transmisión

Por otra parte, en la EM de emisión (Figura 2), se utiliza un absorbente estándar enriquecido en ^{57}Fe y muestras dopadas con (0,5-1 mCi) ^{57}Co . En los estudios que llevaremos a cabo se procurará mover el absorbente, ya que es probable que las muestras biológicas deban congelarse para ser estudiadas. Se están ensayando distintos arreglos experimentales para realizar este tipo de medidas. Este modo, que no existe en nuestro país y es de poco uso en el resto del mundo, es una variante apropiada para los estudios en sistemas biológicos ^(3,4) ya que pequeñas cantidades de ^{57}Co permiten obtener buenos resultados (hecho importante ya que en estos sistemas la incorporación del isótopo puede ser dificultosa).

Deben considerarse posibles dificultades en los estudios Mössbauer de sistemas biológicos. Debido a

que el método requiere que el núcleo en estudio se encuentre en un entorno con cierta rigidez, en general será necesario congelar el sistema, lo cual no siempre es compatible con las moléculas biológicas. En el caso de la variante de emisión, debe tenerse en cuenta también la posible aparición de *after-effects*.

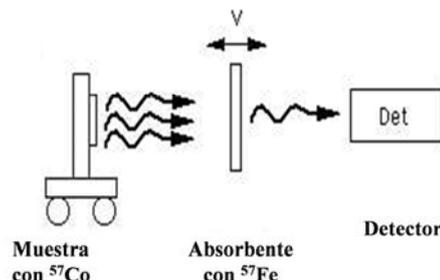


Figura 2: Geometría del arreglo de la Espectroscopía Mössbauer en el Modo de Emisión.

III. APLICACIONES BIOLÓGICAS DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

Muchas funciones biológicas están controladas por macromoléculas que contienen átomos de hierro. Por ello, las aplicaciones de la EM al estudio de problemas biológicos han abierto un amplio campo de investigación ⁽⁴⁾. Pueden encontrarse en la literatura investigaciones Mössbauer en el modo de transmisión sobre proteínas con grupos hemo ⁽⁵⁾, proteínas con centros de hierro ⁽⁶⁾, metabolismo de bacterias ⁽⁷⁾ o estudios más aplicados, tal es el caso de las medidas en sangre de pacientes con talasemia ⁽⁸⁾.

Por otra parte, el cobalto, aunque menos abundante en la naturaleza, posee una importante función biológica, y esta es su presencia en la coenzima B₁₂, que participa como cofactor en un amplio grupo de reacciones enzimáticas ⁽⁹⁾. Esta vitamina es la única sintetizada exclusivamente por microorganismos. De allí que pueden encontrarse estudios Mössbauer en el modo de emisión concernientes al metabolismo de este metal en bacterias ⁽¹⁰⁻¹³⁾.

IV. LAS FUENTES MÖSSBAUER

Las fuentes Mössbauer consisten en un isótopo radiactivo apropiado ⁽¹⁴⁾ diluido en un soporte. El isótopo más utilizado en la EM es el ^{57}Co , que decae a ^{57}Fe con una vida media de 270 días, emitiendo, entre otros, un rayo gama de 14,4 keV.

Las fuentes deben satisfacer ciertas exigencias. Debido a que la línea de emisión debe ser única, el soporte se confecciona en matrices no magnéticas de estructura cúbica. Las fuentes deben presentar además anchos de línea cercanos a 0.190 mm/s (el doble del ancho de línea natural) en combinación con una alta actividad efectiva, donde el término "efectiva" implica la salida de rayos gama de 14,4 keV principalmente con mínima cantidad de otras radiaciones. El ensanchamiento de la línea debido a la presencia de ^{57}Fe que se produce por decaimiento de ^{57}Co limita la cantidad de radiactividad que puede ser dispersada por unidad de área, resultando esa máxima actividad de 150

mCi/cm² (15). El soporte debe tener además una temperatura de Debye (Θ_D) elevada, suficiente para asegurar una alta probabilidad de emisión sin retroceso. Es deseable también que la matriz no contenga átomos de hierro, de manera que no existan fenómenos de autoabsorción del rayo gama de 14,4 keV y que la fuente tenga un área activa pequeña (aproximadamente 1 mm²).

Las exigencias recién enumeradas son en gran parte satisfechas si se utilizan matrices de metales como paladio, platino, cobre y cromo (15-17). En la Tabla 1 se muestran parámetros relevantes de algunas de estas fuentes (los anchos de línea se refieren a un absorbente de Na₄Fe(CN)₆.10H₂O 0,1mg/cm² ⁵⁷Fe).

TABLA 1: PARÁMETROS MÖSSBAUER PARA FUENTES FABRICADAS CON MATRICES METÁLICAS (16)

Matriz	Ancho de línea (µm/s)	Temperatura de ordenamiento magnético (K)	Temperatura de Debye (K)
Cromo	210-220 (dependiendo de la preparación)	70	630
Cobre		2	343
Rodio		<1	480
Paladio		9	274
Platino		40	240

La matriz de cromo es la mejor elección para experimentos que no superen los 70 K ya que a temperaturas menores sufre un desdoblamiento magnético. Para realizar experimentos a 4,2 K se utilizan fuentes de rodio cuya temperatura de ordenamiento es menor a 1K.

El método de elección para la preparación de estas fuentes es la electrodeposición del material radiactivo sobre la matriz seguida de un tratamiento de recocido a alta temperatura que asegure la difusión de los isótopos de interés en el seno del metal.

A pesar de que las fuentes fabricadas con matrices metálicas son las más comunes, también pueden utilizarse óxidos de estructura cúbica como matrices, tal es el caso de MgO, TiCoO₃ y CoO (1% Li) (18), algunos de cuyos parámetros se muestran en la Tabla 2 (los anchos de línea se refieren a un absorbente de K₄Fe(CN)₆.3H₂O).

TABLA 2: PARÁMETROS MÖSSBAUER PARA FUENTES FABRICADAS CON MATRICES DE ÓXIDOS CÚBICOS (19)

Matriz	Ancho de línea (µm/s)	Temperatura de ordenamiento magnético (K)	Temperatura de Debye (K)
CoO:Li	210	291	334
MgO	235	<4	300
TiCoO ₃	285	37	787

La ventaja de las fuentes basadas en óxidos radica en la facilidad y rendimiento de su preparación (el método consiste en mezclar cantidades apropiadas de los óxidos, dopar la mezcla con ⁵⁷CoCl₂ y calentar varias horas a alta temperatura). Sin embargo, las fuentes obtenidas no son tan buenas como las realizadas en matrices metálicas.

Las fuentes basadas en óxidos presentan líneas de resonancia más anchas y temperaturas de Debye algo menores a las de matrices metálicas. Entre otras desventajas se cuentan la aparición de estados de carga anómalos para el ⁵⁷Fe y el ⁵⁷Co y de *after-effects*, que

alteran la calidad de la línea de emisión. Los estados de carga anómalos se relacionan con la naturaleza y concentración de defectos puntuales que son producto de pequeñas desviaciones de la estequiometría y de la presencia de impurezas. Los *after-effects* son el resultado del llenado concatenado de las vacancias de capas electrónicas internas del átomo de ⁵⁷Fe luego de la captura electrónica por parte del átomo de ⁵⁷Co (la llamada "cascada Auger"). Este llenado, si no es completo, puede dar lugar a distintas especies cargadas que complican el espectro de emisión. Pese a que este llenado ocurre rápidamente en matrices metálicas, en el caso de matrices de óxidos cúbicos estos efectos indeseables pueden aparecer.

Respecto a la posibilidad de preparación de fuentes en nuestro país, al comparar los costos de importación de una buena fuente (50 mCi de ⁵⁷Co en matriz de rodio) y de la misma actividad de CoCl₂, se encuentra que en el último caso el precio sólo se reduce entre un 10 y un 20%.

V. LOS ABSORBENTES MÖSSBAUER

Aunque la preparación de una buena fuente Mössbauer puede ser en algunos casos dificultosa, un absorbente adecuado es más fácil de preparar.

En general, los absorbentes pueden ser láminas metálicas, mezclas con sustancias inertes y líquidos o soluciones congeladas. La única limitación se refiere al material utilizado para contener al material absorbente; debe estar libre del isótopo resonante y tener un coeficiente de atenuación bajo para la radiación gama de interés. Los materiales más comúnmente utilizados son plásticos orgánicos o láminas de aluminio. Debido a que el ancho de línea de absorción es afectado también por el espesor del absorbente, es de interés definir un espesor óptimo, siendo éste entre de unos pocos micrones (1-10).

Para EM en el modo de emisión se utilizan absorbentes estándar. Los absorbentes más comunes son K₄Fe(CN)₆.3H₂O, acero inoxidable y paladio, todos enriquecidos en ⁵⁷Fe.

VI. OBTENCIÓN DE COBALTO-57 POR REACCIÓN NUCLEAR

El cobalto estable, cuya masa atómica es 59, tiene una abundancia isotópica del 100%.

Se han propuesto diversos métodos para la producción de ⁵⁷Co en ciclotrones, que consisten en la irradiación de blancos adecuados con protones, deuterones o partículas alfa. Las reacciones nucleares más importantes se enumeran a continuación, donde las transiciones indicadas con una flecha ocurren por captura electrónica o emisión de positrones.

1- Irradiación de hierro con deuterones: ⁵⁶Fe (d,n)⁵⁷Co.

2- Irradiación de hierro con protones: ⁵⁷Fe (p,n)⁵⁷Co (19)

3- Irradiación de níquel con protones: ⁵⁸Ni (p, 2p)⁵⁷Co, ⁵⁸Ni(p,pn)⁵⁷Ni→⁵⁷Co, ⁵⁸Ni (p,2n)⁵⁷Cu→⁵⁷Ni→⁵⁷Co y ⁶⁰Ni(p,α)⁵⁷Co.

4- Irradiación de níquel con partículas alfa: ⁵⁸Ni(α,ap)⁵⁷Co y ⁵⁸Ni(α,an)⁵⁷Ni→⁵⁷Co.

La ruta de obtención más común es $^{56}\text{Fe} (d,n)^{57}\text{Co}$, ya que permite obtener el isótopo de interés con buen rendimiento y pureza isotópica adecuada.

Si bien algunas de estas reacciones podrían realizarse en el ciclotrón de la CNEA, ésta prioriza la fabricación de isótopos de vida media corta (en especial ^{18}F) utilizados para preparar radiofármacos. Es por ello que el ^{57}Co debe ser importado. La situación es similar en otros países de Latinoamérica.

La activación con neutrones lentos del ^{59}Co da lugar al ^{60}Co , que no decae a ^{57}Co . La activación con neutrones rápidos puede producir el isótopo de interés mediante $^{58}\text{Ni} (n, np)^{57}\text{Co}$. Aunque esta ruta no ha sido utilizada como mecanismo de producción de ^{57}Co , será analizada.

VII. DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

Visto el panorama económico, la fabricación de fuentes estándar para Espectroscopía Mössbauer sólo sería importante si el ^{57}Co se produjera en la Argentina.

El primer paso en este sentido es adquirir conocimiento concerniente a la manipulación del ^{57}Co y a su difusión en matrices metálicas. La implementación de un espectrómetro Mössbauer en el modo de emisión en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad Nacional de La Plata va en esta dirección. Para comenzar a trabajar, se propone importar pequeñas cantidades de ^{57}Co con el objetivo de dopar las muestras de interés. Se está gestionando la posibilidad de que la CNEA lleve a cabo el dopaje utilizando procedimientos propuestos por nosotros. El conocimiento a adquirir en la preparación de estas muestras preparará el camino para la producción de las mencionadas fuentes.

Posteriormente se gestionará ante la CNEA la posibilidad de producir pequeñas cantidades de ^{57}Co utilizando alguna de las reacciones nucleares indicadas.

Sería importante que otros grupos de investigación se interesaran en la presente propuesta ya que de esta forma se reducirían notablemente los costos.

Referencias

- 1- Goldanskii, V.I. and Herber, R.H. Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy. (1968).
- 2- "Fabricación de Fuentes de ^{57}Co para Espectroscopía Mössbauer" Cabanillas, E. Participaron en esta presentación la Comisión Nacional de Energía Atómica (Argentina), Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares (México) y Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (Brasil).
- 3- A.A. Kamnev. J. Mol. Struct. **744-747** 161-167 (2005)
- 4- Dickson, D.P.E. Hyperfine Interact. **27**, 35-46 (1986)
- 5- Lang, G. Quart. Rev. Biophys. **3**, 1 (1970)
- 6- Cammack, R., Dickson D.P.E. and Johnson, C.E. en Iron Sulfur Proteins, W. Lovenberg, ed., Vol. 3, p. 319, Academic Press, New York.
- 7- E. Eneroth and C. Bender Koch. Hyperfine Interact. **156/157** 423-429 (2004)
- 8- Bauminger, E.R., Cohen, S.G., Ofer, S. and Rachnilewitz, E.A. Proc. Natl. Acad. Sci. USA **76**, 939, (1979)
- 9- Baran, E. en "Química bioinorgánica", Mc Graw Hill (1995) 155-164
- 10- Kamnev, A.A., Tugarova, A.V., Antonyuk, L.P., Tarantilis, P.A., Kulicov, L.A., Perfiliev, Y.D., Polissiou, M.G., and Gardiner, P.H.E. Analytica Chimica Acta **573-574** 445-452 (2006)
- 11- Nagy, D.L. Hyperfine Interact **83** 3-19 (1994)
- 12- Giberman, E., Yariv, Y., Kalb, A.J., Bauminger, E.R., Cohen, S.G., Froindlich, D. and Ofer, S. J. Phys. Colloques **35** C6-371-C6-374 (1974)
- 13- Ambe, S. Hyperfine Interact **58** 2329-2336 (1990)
- 14- Rogozev, B.I. and Silin, M.Y. Hyperfine Interact. **112**, 279-282 (1998)
- 15- Longworth G. and Window, B. J. Phys. D: Appl. Phys., **4**, 835 (1971)
- 16- Qaim, S. M., Black, P. J. and Evans, M. J. J. Phys. C, **1**, 1388 (1968)
- 17- Comptes rendus de l'Académie bulgare des Sciences. Tome
- 18- Tejada, J., Fontcubierta, J., Obradors, X., Rosert, J. and Fernández, A. Hyperfine Interact. **29**, 1221-1224 (1986)
- 19- Al-Abyad, M., Comsan, M.N.H. and Qaim, S.M. Appl. Radiat. Isotopes **67**, 122-128 (2009)