

## PENGEMBANGAN MATERIAL BERBASIS ZIRKONIUM (MBZ) SEBAGAI ADSORBEN PADA GENERATOR $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

Indra Saptiama, Sriyono, Herlina, Endang Sarmini, Rohadi Awaludin

Pusat Radioisotop dan Radiofarmaka (PRR), Badan Tenaga Nuklir Nasional (BATAN)

Kawasan Puspiptek Serpong, Tangerang Selatan, Telp/fax 021-7563141

Email : Indra.saptiama@batan.go.id

### ABSTRAK

**PENGEMBANGAN MATERIAL BERBASIS ZIRKONIUM (MBZ) SEBAGAI ADSORBEN PADA GENERATOR  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ .** Material berbasis zirkonium (MBZ) memiliki daya serap Mo yang tinggi sehingga berpotensi mengganti alumina sebagai adsorben pada generator  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ . Akan tetapi material berbasis zirkonium masih memiliki kekurangan yakni material ini masih rapuh dan mudah pecah. Telah berhasil dilakukan sintesis material adsorben berbasis zirkonium yang memiliki kapasitas serap tinggi mencapai 193 mg Mo tiap 1 g MBZ. Partikel MBZ hasil sintesis dengan perlakuan campuran TEOS:metanol sehingga meningkatkan kekerasan partikel MBZ. Berdasarkan hasil pemeriksaan SEM dengan melapisi permukaan MBZ dengan menggunakan campuran TEOS:metanol, retakan-retakan yang terdapat pada permukaan MBZ dapat dihilangkan sehingga butiran-butiran MBZ tidak mudah pecah. Hasil spektrum EDS pada permukaan material berbasis zirkonium yang telah dilapisi dengan campuran TEOS:metanol terdiri atas 44,24 % Zr; 39,35 % O; 10,78 % Cl; dan 5 % Si. Hasil spektrum XRD menunjukkan tidak terdapatnya puncak-puncak kristal sehingga bentuk dari MBZ berupa *amorphous*.

Kata kunci: MBZ, Zirkonium, generator, radioisotop

### ABSTRACT

**DEVELOPMENT OF ZIRCONIUM-BASED MATERIAL (MBZ) AS ADSORBEN IN  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  GENERATOR.** The Zirconium-based material (MBZ) has a high adsorption of Mo and hence potentially replace alumina as adsorbent in  $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$  generator. However, the Zirconium-based material was fragile and breakable. Zirconium-based material has been successfully synthesis with adsorption capacity of 193.08 mg of Mo per 1 g of MBZ. The MBZ Particle was treated using a solution mixture TEOS:metanol for increasing the hardness. Based on the result of SEM, the fracture of surface particle MBZ can be covered TEOS:metanol treatment. The EDS spectrum showed that content of the MBZ coated by TEOS/methanol comprises 44.24 % Zr; 39.35 % O; 10.78 % C; and 5 % Si. The absence of crystalline in XRD spectrum peak showed that the MBZ is *amorphous*.

Keywords: MBZ, Zirconium, generator, radioisotop

### PENDAHULUAN

Sebagian besar radionuklida yang digunakan sebagai diagnosis dalam aplikasi kedokteran nuklir adalah Teknesium-99m karena memiliki waktu paruh pendek ( $T_{1/2} = 6$  jam) dan memancarkan energi gamma (140.5 KeV). Teknesium-99m merupakan anak luruh dari Mo-99 ( $T_{1/2} = 67$  h). Secara luas, Teknesium-99m digunakan sebagai perunut untuk diagnosis dan salah satu radioisotop terbaik diantara radioisotop yang digunakan untuk berbagai aplikasi dari *single photon emission*

*computed tomography* (SPECT)<sup>[1,2,3,4]</sup>.

Dalam kurun waktu 50 tahun ini, berbagai macam sistem generator  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  telah banyak dikembangkan karena kebutuhan akan  $^{99\text{m}}\text{Tc}$  sebagai radioisotop medis semakin meningkat. Generator kolom kromatografi menggunakan alumina telah muncul sebagai sistem generator  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  yang paling umum di dunia saat ini. Radionuklida induk  $^{99}\text{Mo}$  yang digunakan dalam sistem generator  $^{99\text{m}}\text{Tc}/^{99}\text{Mo}$  merupakan produk fisi yang memiliki aktivitas jenis tinggi. Akan tetapi, kapasitas penyerapan ion molibdat sangat terbatas (2-20 mg



Mo/g alumina) sehingga diperlukan bahan lain untuk menggantikan alumina sebagai penyerap Mo yang lebih tinggi<sup>[3,4]</sup>.

Masakazu Tanase dkk<sup>[5]</sup>, telah berhasil mengembangkan adsorben polimer anorganik untuk <sup>99</sup>Mo aktivitas jenis rendah. Adsorben polimer anorganik tersebut berbahan dasar zirkonium (II) klorida disebut sebagai poli zirkonium klorida (PZC). Jumlah <sup>99</sup>Mo yang dapat diserap oleh PZC dapat mencapai 200 mg/ g PZC. Oleh sebab itu, material berbasis zirkonium sangat potensial untuk dikembangkan sebagai bahan penyerap <sup>99</sup>Mo.

Pada saat ini Pusat Radioisotop dan Radiofarmaka telah melakukan kegiatan pengembangan material penyerap berbasis zirkonium yang kemudian disebut Material Berbasis Zirkonium (MBZ). Pada penelitian sebelumnya, material penyerap berbasis zirkonium telah berhasil disintesis dengan mereaksikan zirkonium (II) klorida, isopropanol dan air dalam pelarut tetrahidrofurane. Material berbasis zirkonium ini memiliki kapasitas serap yang tinggi sekitar 180 mg Mo/g. Akan tetapi, butiran-butiran penyerap tersebut mudah pecah pada saat proses penyerapan<sup>[6]</sup>. Selanjutnya, untuk meningkatkan kekerasan material berbasis zirkonium tersebut dilakukan perendaman dengan *Tetraethylorthosilicate* (TEOS) sehingga retakan yang terbentuk pada butiran MBZ berhasil dihilangkan namun menurunkan daya serap hingga lebih dari 50%<sup>[7]</sup>. Oleh sebab itu, dalam makalah ini akan disajikan pengaruh aliran campuran TEOS:metanol sebagai proses pengembangan adsorben material berbasis zirkonium. Tujuan kegiatan ini adalah mendapatkan adsorben material berbasis zirkonium yang memiliki daya serap tinggi dan tidak mudah pecah.

## METODE

### Bahan

Bahan-bahan yang digunakan adalah larutan *Tetraethylorthosilicate* (TEOS) dari Aldrich dan Metanol dari *E.Merck* sebagai bahan pelapis adsorben material berbasis zirkonium (MBZ). Bahan pendukung lainnya seperti serbuk Zirkonium (IV) klorida ( $ZrCl_4$ ), *Tetrahydrofurane* (THF), larutan isopropanol, natrium hidroksida dipasok dari *E Merck* sedangkan aquabidest ( $H_2O$ ) didapat dari *IPHA-Indonesia*. Semua bahan kimia tersebut memiliki kualifikasi pro analisis. Bahan kimia sasaran iradiasi sebagai sumber Mo menggunakan molibdenum (VI) oksida ( $MoO_3$ ) alam dari *E-merck*.

### Alat

Peralatan gelas yang digunakan dalam penelitian ini seluruhnya dari *pyrex*. Peralatan yang digunakan adalah timbangan analitik *ACCULAB*<sup>®</sup>

*ALC - 110.4, stirring hot plate HEALTH MAGNETIC STIRRER*, tungku pemanas (*furnace*) *VULCAN A-130*, Untuk pengukuran aktivitas perunut <sup>99</sup>Mo menggunakan *dose calibrator ATOMLAB 100 plus*.

## Cara Kerja

### Sintesis penyerap material berbasis zirkonium (MBZ)

Mula-mula 50 g serbuk  $ZrCl_4$  ditambahkan secara perlahan kedalam gelas piala yang berisi campuran dari 20 g *tetrahydrofurane* (THF) dan 26 g *isopropanol* sambil dilakukan pengadukan dengan menggunakan *stirring hot plate*. Setelah itu, larutan ditambahkan dengan campuran 10 g THF dan 3,81 g aquabidest sedikit demi sedikit lalu dipanaskan hingga temperatur 95 °C. Temperatur pemanasan dijaga konstan hingga larutan mengental menyerupai bubur halus. Apabila pengadukan dengan menggunakan *magnetic stirrer* sudah tidak mampu, maka pengadukan dilakukan secara manual dengan batang pengaduk hingga terbentuk seperti adonan yang liat dan kering. Tahap ini disebut pre-MBZ.

Setelah tahap pre-MBZ selesai, adonan yang hampir kering tersebut didiamkan selama 12 jam hingga kering, kemudian adonan dipanaskan di dalam tungku pemanas dengan temperatur 150 °C selama 1 jam. Adonan yang terbentuk berwarna coklat muda kemudian digerus secara perlahan sehingga diperoleh serbuk MBZ.

### Pelapisan MBZ melalui aliran dengan campuran TEOS:metanol

Pelapisan MBZ dilakukan dengan proses aliran di dalam kolom gelas. Larutan yang digunakan adalah campuran TEOS:metanol. Variasi komposisi volume campuran TEOS:metanol sebesar 25%:75% (MBZ-001), 50%:50% (MBZ-002), 75%:25% (MBZ-003) dilakukan pada saat proses pelapisan MBZ. Masing-masing campuran TEOS:metanol dialirkan kedalam kolom gelas yang telah berisi MBZ sebanyak 5 kali (*recycle*). Setelah selesai, masing-masing MBZ tersebut dicuplik untuk uji serap terhadap penyerapan molibdenum.

### Uji Serap MBZ terhadap Molibdenum

Serbuk MBZ yang telah dilapisi dengan campuran TEOS:metanol dengan variasi komposisi volume yakni 25%:75% (MBZ-001), 50%:50% (MBZ-002), 75%:25% (MBZ-003) dicuplik sebanyak 0,2 g kemudian dimasukkan ke dalam tiga buah botol 10 mL bertutup yang berisi 5 mL larutan Mo dengan konsentrasi aktivitas <sup>99</sup>Mo masing-masing 1,7 mCi dengan kandungan Mo total masing-masing 40 mg dan pH larutan 6.

Masing-masing botol tersebut dipanaskan

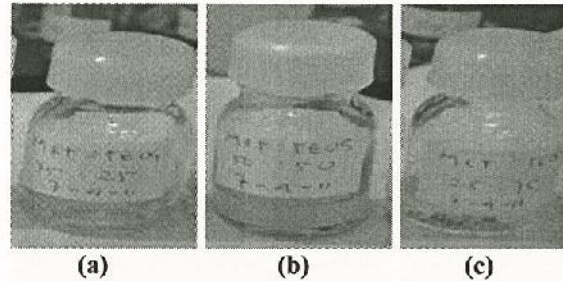


didalam *oil bath* pada temperatur 90°C selama 3 jam dan setiap 30 menit masing-masing botol digoyang pelan-pelan. Setelah pemanasan, seluruh botol yang mengandung cairan dan padatan Mo-MBZ dibiarkan hingga temperatur kamar. Cairan yang ada dalam botol dipisahkan dari padatannya dengan cara dekantasi dan ditampung dalam masing-masing botol limbah. Padatan Mo-MBZ dicuci dengan aquabidest hingga air cucian jernih kemudian air cucian disatukan di dalam botol limbah. Masing-masing cairan dalam botol limbah diukur aktivitas <sup>99</sup>Mo dengan *dose calibrator* untuk mengetahui persen *yield* penyerapan dan kapasitas serap MBZ terhadap Molibdenum.

### HASIL DAN PEMBAHASAN

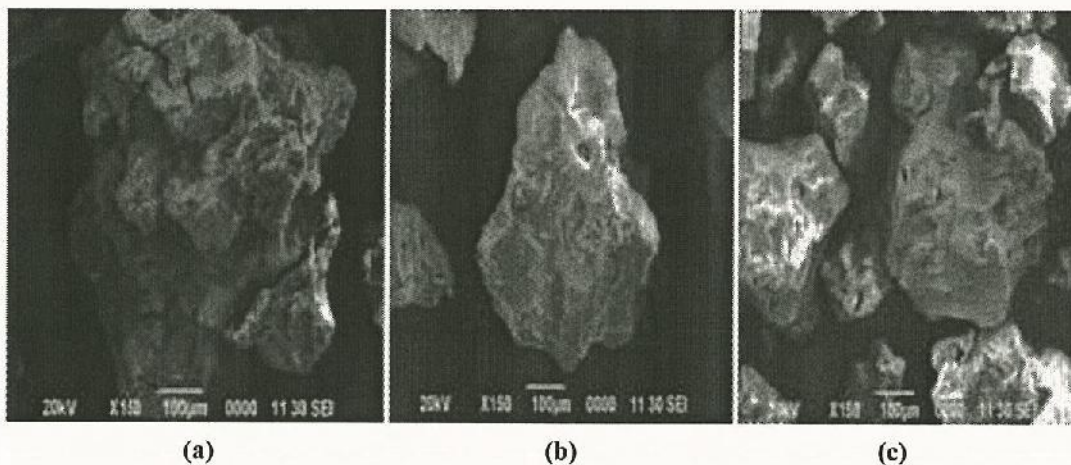
Gambar 1 menunjukkan hasil sintesis MBZ dengan menggunakan aliran larutan campuran TEOS:metanol (%). Terlihat pada Gambar 1(b) kondisi MBZ-002, dalam larutan tersebut butiran-butiran MBZ pecah dan sebagian melayang sehingga larutan menjadi keruh sedangkan pada MBZ-001 dan MBZ-003 butiran-butiran MBZ berada di dasar larutan dan larutan tetap jernih. Hal ini menunjukkan bahwa pada MBZ-001 dan MBZ-003, pelapisan TEOS:metanol telah berhasil melapisi permukaan MBZ sehingga tidak pecah

pada saat proses penyerapan Mo tetapi pada MBZ-002 tidak seluruh permukaan pada setiap butiran MBZ berhasil dilapisi, kemungkinan disebabkan aliran yang tidak merata ke seluruh butiran MBZ pada saat proses aliran di dalam kolom.



**Gambar 1. Kondisi Penyerap MBZ dalam Larutan Mo-99 (a) MBZ-001 (b) MBZ-002 (c) MBZ-003**

Butiran material berbasis zirkonium (MBZ-001) sebelum pelapisan dan setelah pelapisan dengan larutan campuran TEOS:metanol (25%:75%) serta setelah penyerapan Mo difoto dengan menggunakan *Scanning Electron Microscope* (SEM) dengan perbesaran 150×. Hasilnya ditunjukkan pada Gambar 2.



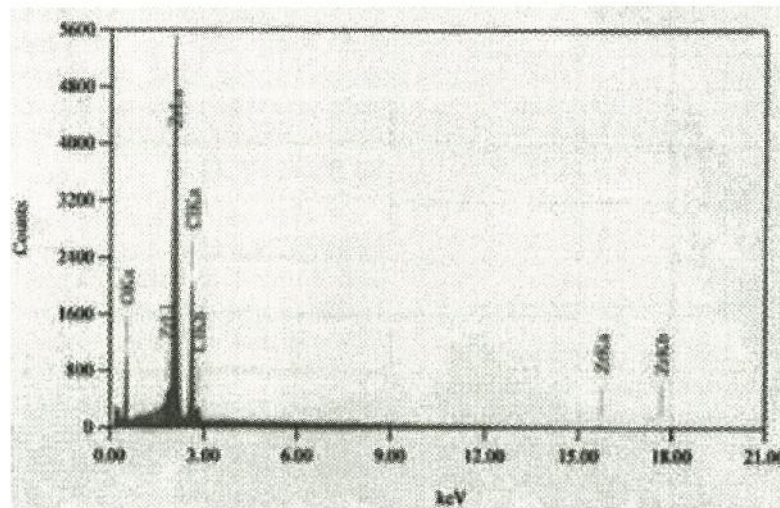
**Gambar 2. Foto SEM dari MBZ-001 (a) Sebelum Pelapisan (b) Setelah Pelapisan (c) Setelah Penyerapan Mo**

Berdasarkan hasil foto SEM pada Gambar 2(a) sebelum dialiri campuran TEOS:metanol memperlihatkan permukaan MBZ yang kasar dan adanya retakan-retakan. Keretakan tersebut menyebabkan MBZ rapuh dan mudah pecah saat proses penyerapan Mo. Pada Gambar 2(b) dan 2(c) menunjukkan retakan-retakan pada permukaan MBZ tidak terlihat dan permukaan lebih halus. Hal

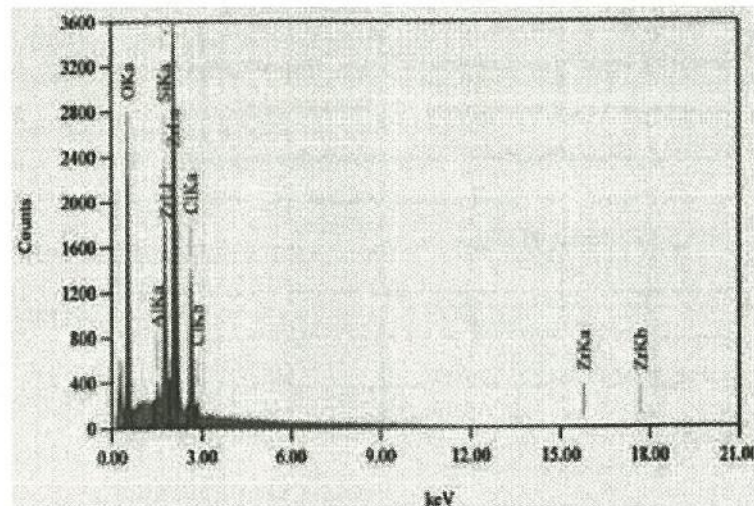
ini menunjukkan bahwa dengan aliran TEOS:metanol (25%:75%) pada butiran MBZ mampu mengurangi dan menutup retakan-retakan yang terbentuk pada permukaan MBZ sehingga butiran menjadi keras dan tidak mudah pecah.

Hasil karakterisasi EDS diperoleh kandungan unsur lapisan pada MBZ dari masing-masing perlakuan seperti yang ditunjukkan pada Gambar 3.





(a)



(b)

Gambar 3. Spektrum EDS pada Permukaan MBZ - 001 (a) Sebelum Dialiri TEOS:Metanol (b) Setelah Dialiri TEOS:Metanol

Berdasarkan hasil spektrum EDS dari MBZ-001, sebelum dialiri TEOS:metanol pada gambar 3(a), terlihat adanya sinar-X karakteristik dari beberapa unsur yang disajikan pada Tabel 1. Hal ini menunjukkan pada permukaan MBZ mengandung unsur O, unsur Zr, dan unsur Cl dengan komposisi persentasi massa yang berbeda-beda yang terlihat pada Tabel 2. Unsur-unsur tersebut merupakan komponen utama dari material berbasis zirkonium ini. Spektrum EDS pada permukaan MBZ setelah dialiri TEOS:metanol terlihat adanya sinar-x dari silikon (K $\alpha$  1,74 keV) dan aluminium (K $\alpha$  1,48 keV) sebesar 5,98 % dan 0,44 %. Adanya unsur silikon menunjukkan MBZ telah berhasil terlapisi, walaupun kandungannya hanya sedikit tetapi mampu meningkatkan dari segi kekerasan material tersebut.

Tabel 1. Karakteristik sinar-X

Unsur	K $\alpha$	K $\beta$	L $\alpha$
Oksigen	0,525	-	-
Zirkonium	15,78	17,67	2,225
Klor	2,62	2,82	-

Tabel 2 menunjukkan bahwa kandungan oksigen mengalami peningkatan sebesar 11 % yang diduga hasil interaksi dengan silikon membentuk lapisan silikon oksida pada permukaan MBZ<sup>[7]</sup>. Perbandingan massa antara silikon dan penambahan oksigen diubah menjadi perbandingan jumlah atom. Hasilnya didapat perbandingan Si:O sebesar 1:4.



**Tabel 2. Perbandingan Massa Unsur Penyusun MBZ**

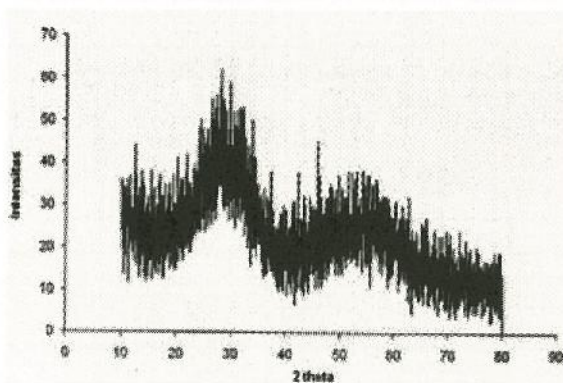
Unsur	Sebelum Pelapisan (%)	Setelah Pelapisan (%)
O	28,35	39,35
Si	tidak ada	5,00
Cl	15,02	10,78
Zr	56,62	44,24

Hasil pengukuran XRD dari permukaan MBZ setelah dialiri TEOS:metanol seperti terlihat pada Gambar 4 yang menunjukkan bahwa tidak adanya puncak-puncak yang dapat memberikan informasi identitas dari kemungkinan terbentuknya kristal dari senyawaan silikon oksida seperti SiO<sub>2</sub> dan bentuk kristal dari MBZ. Oleh karena itu diduga bentuk morfologi dari MBZ yang telah dilapisi TEOS:metanol berupa amorphous dan tidak terbentuk kristal dari senyawaan silikon.

Hasil uji penyerapan Mo pada MBZ disajikan dalam Tabel 3, menunjukkan masing-masing kapasitas serap yang dihasilkan dari masing-masing MBZ.

**Tabel 3. Hasil Uji Serap Penyerapan Mo dengan Aliran TEOS:Metanol**

No	Jenis Penyerap	Kapasitas Serap (mg/gram)
1	MBZ -001	193,08
2	MBZ -002	191,87
3	MBZ-003	188,12

**Gambar 4. Hasil XRD pada MBZ-001**

Berdasarkan hasil uji serap diperoleh bahwa MBZ dengan aliran TEOS:metanol memiliki kapasitas serap sebesar 193,08; 191,87; dan 188,12 mg Mo untuk tiap gram MBZ. MBZ-001 memiliki kapasitas serap tertinggi sehingga aliran dengan larutan campuran TEOS:metanol dengan

perbandingan komposisi 25%:75% merupakan komposisi yang paling baik diantara dua komposisi yang lainnya dari segi penyerapan dan kekerasan material serbuk MBZ karena memiliki daya serap tinggi juga tidak pecah saat proses penyerapan Mo.

## KESIMPULAN

Adsorben material berbasis zirkonium yang memiliki daya serap tinggi dan tidak mudah pecah telah berhasil disintesis dengan aliran campuran TEOS:metanol dengan komposisi 25% TEOS dan 75% metanol terhadap butiran-butiran penyerap MBZ. Material berbasis zirkonium (MBZ) tersebut memiliki kapasitas serap sebesar 193 mg Mo tiap 1 gram MBZ. Berdasarkan hasil pemeriksaan SEM dengan melapisi permukaan MBZ dengan menggunakan campuran TEOS:metanol, retakan-retakan yang terdapat pada permukaan MBZ dapat dihilangkan sehingga butiran-butiran MBZ tidak mudah pecah. Berdasarkan hasil pemeriksaan dengan EDS penyusun material berbasis zirkonium yang telah dialiri dengan campuran TEOS:metanol terdiri atas 44,24 % Zr; 39,35 % O; 10,78% Cl; 5% Si. Morfologi yang terbentuk dari sintesis material berbasis zirkonium berupa amorphous dan tidak terbentuk kristal SiO<sub>2</sub> sebagaimana dugaan sebelumnya terlihat dari spectrum XRD dari MBZ yang telah dialiri campuran TEOS dan metanol.

## UCAPAN TERIMA KASIH

Penelitian ini didukung oleh Kementerian Riset dan Teknologi melalui program insentif riset (RT-2011-0599) tahun 2011.

## DAFTAR PUSTAKA

- JIN, J. B., *et. al.*, "Feasibility Study on Mass Production of (n,γ) <sup>99</sup>Mo". JAEA-Research. 2010-046.
- MOSTAFA, M., *et. al.*, "Labeling of Ceftriaxone for Infective Inflammation Imaging Using <sup>99m</sup>Tc Eluted from <sup>99</sup>Mo/<sup>99m</sup>Tc Generator Based on Zirconium Molybdate". Applied Radiation and isotope 68 (2010) 1959-1963.
- CAHAKRAVARTY, S., *et. al.*, "A Novel Electrochemical Technique for The Production of Clinical Grade <sup>99m</sup>Tc Using (n,γ) <sup>99</sup>Mo". Nuclear Medicine and Biology 37 (2010) 21-18.
- CHATTOPADHYAY, S., *et. al.*, "A Simple and Rapid Technique for Recovery of <sup>99m</sup>Tc from Low Specific Activity (n,γ) <sup>99</sup>Mo Based on Solvent Extraction and Column

- Chromatography". *Applied Radiation and isotope* 68 (2010) 1-4.
5. TANASE, M., *et. al.*, "A  $^{99m}\text{Tc}$  Generator Using a New Inorganic Polymer Adsorben for  $(n, \gamma)^{99}\text{Mo}$ ". *Appl. Radiat . Isot.* Vol 48. No5, pp. 607-611,1997.
  6. AWALUDIN, R., SRIYONO, HERLINA, "Sintesis dan Karakterisasi Penyerap Molibdenum Berkapasitas Tinggi untuk Generator  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ ", *Jurnal Radioisotop dan Radiofarmaka*, Volume 13, No.1, halaman 23-32, April 2010, ISSN 1410-8542.
  7. AWALUDIN, R. dan SRIYONO, "Pengaruh Perlakuan Tetraorthosilikate terhadap Karakteristik Material Berbasis Zirkonium untuk Generator Radioisotop  $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$ ", *Jurnal Sains dan Teknologi Nuklir Indonesia*, Vol. 12, No. 1, Februari 2011, ISSN 1411-3481.
  8. CHATTOPADHYAY, S., *et. al.*, "A Novel  $^{99m}\text{Tc}$  Delivery System Using  $(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$  Adsorbed on a Large Alumina Column in Tandem with Dowex-1 and AgCl Columns". *Applied Radiation and Isotope* 57 (2002)