



UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTÍN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson

**Desarrollo de un Proceso para la Producción de ^{99}Mo con Menor
Generación de Residuos Radiactivos basado en Extracción
Gaseosa**

Tesis presentada para aspirar al título de Doctor en Tecnología Nuclear

MSc. Carlos Adrián Tellería Narváez

Director: Dr. Arturo Bevilacqua

Director Asociado: Dr. Vittorio Luca

Co-director: Ing. Jorge Vaccaro

Buenos Aires, 19 de marzo de 2024.



RESUMEN

Esta tesis se enfocó en la generación de un proceso novedoso para la producción de ^{99}Mo , a través de la fisión nuclear de ^{235}U o activación neutrónica del ^{98}Mo incorporados en blancos carbonos porosos provenientes de materiales orgánicos, como fibra de sisal, mediante la sublimación de hexacarbonilo de molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$). Se realizaron procesos de remoción de impurezas y funcionalización del sisal mediante tratamientos hidrotermales con diversas soluciones ácidas. A partir de ese estudio, y de manera paralela al trabajo principal de tesis, se pudo abordar el tema de adsorción de uranio en agua de mar, obteniendo buenos resultados, logrando cargar alrededor de $2,5 \text{ mgU g}^{-1}$ de sisal funcionalizado con ácido amino trimetil fosfónico (ATMP). Posteriormente, se realizaron estudios de adsorción de molibdeno y uranio en sisal tratado hidrotermalmente (TH) antes y después de la pirolización (THP), logrando mejores resultados en la adsorción previa a la pirólisis. Se realizaron todos los estudios de caracterización micro y macro estructural en cada muestra. Se observaron valores de área superficial altos, alrededor de los $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ para el sisal cargada con uranio y pirolizada a 750°C . Se realizaron estudios de sublimación, mediante un equipo de termogravimetría acoplado a un espectrómetro de masas, de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ incorporado en el sisal THP a través de una mezcla mecánica, tratadas a diferentes temperaturas y con incorporación de uranio, molibdeno y algunos elementos simulantes de productos de fisión, mostrando un mayor rendimiento de sublimación en el sisal THP a 750°C , para la mayoría de los casos. Finalmente, se realizó la irradiación de dos muestras en el RA-3, la primera con $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y la segunda con una mezcla de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y una fibra de carbón activado comercial llamado Kynol®. Se observó el efecto Szilard Chalmers y se cuantificó el contenido de ^{99}Mo , mediante espectrometría gamma, en las muestras que estaban presentes en la fase orgánica (diclorometano) y en la fase acuosa (ácido clorhídrico), dando peores resultados en la muestra con contenido de Kynol®, con una retención de más del 90% de ^{99}Mo dentro de la matriz carbonosa.

PALABRAS CLAVE: Carbones porosos, producción de ^{99}Mo , hexacarbonilo de molibdeno, hilo sisal.

ABSTRACT

This thesis focused on the development of a novel process for the production of ^{99}Mo through the nuclear fission of ^{235}U or the neutron activation of ^{98}Mo incorporated into porous carbon targets derived from organic materials such as sisal fiber, using the sublimation of molybdenum hexacarbonyl ($\text{Mo}(\text{CO})_6$). Impurity removal and functionalization processes were carried out on sisal through hydrothermal treatments with various acidic solutions. As a result of this study, and in parallel with the main thesis work, the topic of uranium adsorption in seawater was addressed, yielding good results, around $2,5 \text{ mgU g}^{-1}$ being loaded onto sisal functionalized with aminotrimethylphosphonic acid (ATMP). Subsequently, adsorption studies of molybdenum and uranium on hydrothermally treated sisal (HT) before and after pyrolysis (HTP) were conducted, with better results achieved in the adsorption prior to pyrolysis. Comprehensive micro and macro structural characterization studies were performed on each sample. High specific surface area values were observed, reaching around $1600 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ for sisal loaded with uranium and pyrolyzed at 750°C . Sublimation studies were carried out, using a thermogravimetry apparatus coupled with a mass spectrometer, for $\text{Mo}(\text{CO})_6$ incorporated into sisal HTP through mechanical mixing, treated at different temperatures, and with the incorporation of uranium, molybdenum, and some fission product simulating elements, showing a higher sublimation yield in sisal HTP at 750°C for most cases. Finally, two samples were irradiated in the RA-3 reactor, the first with $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and the second with a mixture of $\text{Mo}(\text{CO})_6$ and a commercially available activated carbon fiber called Kynol[®]. The Szilard-Chalmers effect was observed, and the ^{99}Mo content was quantified through gamma spectrometry in the samples present in the organic phase (dichloromethane) and the aqueous phase (hydrochloric acid), giving worse results in the sample with Kynol[®] content, with a retention of over 90% of ^{99}Mo within the carbonaceous matrix.

KEYWORDS: Porous carbons, ^{99}Mo production, molybdenum hexacarbonyl, sisal fiber.

Esta tesis de doctorado, está dedicada con mucho cariño a mi familia, Juan Carlos, Angelina, Luciana, Luna, Whitney y Calbich. La perseverancia fue la fuente de energía para avanzar hasta la meta, ustedes fueron esa fuente inagotable de ánimo y voluntad, gracias, los amo eternamente.

AGRADECIMIENTOS

A Dios, por darme salud y fortaleza. A mi familia, la que está en La Paz Bolivia y Caracas Venezuela, por ser el sostén emocional, fue vital para seguir adelante.

Al Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas (CONICET) por el financiamiento, indispensable para la realización y culminación de este trabajo de investigación.

A la Universidad Nacional de San Martín (UNSAM), al Instituto de Tecnología Nuclear Dan Beninson (IDB) y a la Gerencia Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos (PNGRR) perteneciente a la Comisión Nacional de Energía Atómica (CNEA), por la disponibilidad a los cursos que permitieron enriquecer mis conocimientos en el área, y también por el acceso a las instalaciones y equipamientos necesarios, para poder desarrollar de manera óptimo la tesis doctoral.

A mis directores, Dr. Vittorio Luca y Dr. Arturo Bevilacqua, y co-director Ing. Jorge Vaccaro por su guía y supervisión a lo largo del tiempo, esto me permitió concluir de manera satisfactoria el trabajo de tesis.

Al grupo de investigación del PNGRR, Ayelén, Lucas, Juan Pablo, Rodrigo y Juan, por brindarme el apoyo personal y laboral en todo este periodo.

Al Dr. Alejandro Soba, de la sección de códigos y modelos de la Gerencia Ciclo del Combustible Nuclear, por colaborar en las simulaciones termohidráulicas de las muestras. Al Ing. Ariel Bellino, jefe de turno del reactor nuclear de investigación RA-3, por toda la ayuda en la irradiación de las muestras, sin su apoyo no se habrían realizado esos ensayos. Al Ing. Germán Chetri, jefe de Operaciones de la Planta de Producción de Radioisótopos, por su colaboración en el sellado de los envases de aluminio. Al taller de vidrio, por los trabajos realizados con tanta premura y eficiencia. Al grupo de fluorescencia de rayos X de la Gerencia Química, por permitirme utilizar sus equipos. A la Ing. Jimena Arias, de la División de Desarrollo de Procesos Químicos de la Gerencia de Área Energía Nuclear, por la colaboración

con los estudios de uranio de agua de mar y apoyo en la medición de muestras. A la MSc. Ana Marzocca por su colaboración en las mediciones de muestras por SEM-EDX perteneciente a la Gerencia Materiales. A la Ms. Raquel Jasan, de la Gerencia Química Nuclear y Ciencias de la Salud, por la medición de impurezas a través de la técnica de análisis por activación neutrónica, además de su ayuda en proveernos de un capilar de cuarzo.

Finalmente, a mi esposa y colega de investigación Whitney Talavera, por su incondicional apoyo moral e intelectual, considero que su presencia fue crucial para concluir esta tesis, gracias.

ÍNDICE DE CONTENIDO

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo	3
1.1.1 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo	3
1.1.1.1 PROCESO BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY	5
1.1.1.2 PROCESO LITEMOL	6
1.1.1.3 PROCESO DE ANSTO	7
1.1.1.4 PROCESO KARLSRUHE.....	8
1.1.1.5 GENERADORES DE $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$	10
1.1.2 CONVERSIÓN DE HEU A LEU EN LA PRODUCCIÓN DE BLANCOS PARA LA GENERACIÓN DE ^{99}Mo	13
1.1.3 SITUACIÓN MUNDIAL SOBRE LA PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo	14
1.1.4 PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo EN LA COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA).....	15
1.1.5 GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS	18
1.2 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ EN FASE GASEOSA	19
1.2.1 SUBLIMACIÓN DE TRIÓXIDO DE MOLIBDENO IRRADIADO	19
1.2.2 FORMACIÓN DE OXICLORURO DE MOLIBDENO	21
1.2.3 GRUPOS CARBONILOS Y FORMACIÓN DE CARBONILO DE MOLIBDENO.....	22
1.2.3.1 HEXACARBONILO DE MOLIBDENO	23
1.3 CARBONES POROSOS DERIVADOS DE MATERIALES NATURALES...	26
1.3.1 FIBRAS NATURALES.....	26
1.3.1.1 FIBRA DE SISAL.....	26

1.3.1.2	OBTENCIÓN DE CARBONES A PARTIR DE FIBRAS NATURALES	28
1.4	GENERACIÓN DE ^{99}Mo POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA MEDIANTE ENRIQUECIMIENTO SZILARD-CHALMERS.....	31
1.5	BIBLIOGRAFÍA.....	33
CAPÍTULO 2 OBJETIVOS		38
2.1	OBJETIVO GENERAL	38
2.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS.....	38
CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS		39
3.1	SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MATERIALES	39
3.1.1	FIBRA NATURAL- HILO SISAL	39
3.1.2	LIMPIEZA Y DESLIGNIFICACIÓN.....	39
3.1.3	FUNCIONALIZACIÓN CON ÁCIDO AMINO TRIMETILEN FOSFÓNICO (ATMP) Y GLIFOSATO	41
3.2	ADSORCIÓN ELEMENTAL.....	43
3.2.1	URANIO	43
3.2.2	MOLIBDENO.....	44
3.3	MODELOS DE CINÉTICA Y CAPACIDAD DE CARGA	44
3.4	ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE URANIO EN AGUA DE MAR MEDIANTE COLUMNA.....	46
3.4.1	MODELO DE AJUSTE EN COLUMNA	47
3.5	TRATAMIENTO TÉRMICO.....	48
3.6	ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN.....	49
3.7	TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN.....	49
3.7.1	DIFRACCIÓN DE RAYOS X	49

3.7.1.1	FUNDAMENTOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X	49
3.7.1.2	ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X	52
3.7.1.3	MÉTODO PARA POLVOS	54
3.7.2	DIFRACCIÓN DE RAYOS X A PEQUEÑOS ÁNGULOS (SAXS)	55
3.7.3	MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	56
3.7.4	FLUORESCENCIA DE RAYOS POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)	58
3.7.4.1	PREPARACIÓN Y SEMBRADO DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS Y SÓLIDAS.....	60
3.7.5	FLUORESCENCIA DE RAYOS X DISPERSIVA EN LONGITUD DE ONDA (WDXRF).....	60
3.7.5.1	PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS.....	62
3.7.6	ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS.....	62
3.7.6.1	FUNDAMENTOS.....	62
3.7.6.2	TIPOS DE ISOTERMAS.....	63
3.7.6.3	MODELO BET	65
3.7.7	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y ESPECTRÓMETRÍA DE MASAS ACOPLADA.....	68
3.7.7.1	GENERACIÓN DE ESPECTROGRAMAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA	69
3.7.8	ESPECTROSCOPÍA INFRAROJA.....	70
3.7.8.1	PREPARACIÓN DE MUESTRAS SÓLIDAS.....	71
3.7.9	ESPECTROSCOPÍA ULTRAVIOLETA-VISIBLE	72
3.8	ESPECTROMETRÍA GAMMA.....	74
3.8.1	EMISIÓN DE RADIACIÓN GAMMA.....	74
3.8.2	INTERACCIONES DE LA RADIACIÓN GAMMA CON LA MATERIA	75

3.8.2.1	EFFECTO FOTOELÉCTRICO	75
3.8.2.2	DISPERSIÓN COMPTON	75
3.8.2.3	PRODUCCIÓN DE PARES.....	77
3.9	ESPECTRO GAMMA.....	77
3.10	DETECTORES DE SEMICONDUCTORES.....	78
3.11	PREPARACION DE MUESTRAS PARA IRRADIAR EN EL RA-3.....	80
3.12	BIBLIOGRAFÍA.....	84
CAPÍTULO 4 FIBRA NATURAL		89
4.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SISAL SIN TRATAR.....	89
4.1.1	ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD).....	89
4.1.2	ESTUDIOS POR ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).....	90
4.1.3	ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS) ACOPLADA	91
4.1.4	ESTUDIOS DE POROSIDAD Y ÁREA SUPERFICIAL (MÉTODO BET) .	93
4.1.5	ESTUDIOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)	93
4.2	LIMPIEZA DEL SISAL VERDE	94
4.2.1	ANÁLISIS MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DISPERSIVA EN LONGITUD DE ONDA (WDXRF).....	94
4.2.2	LIXIVIACIÓN BAJO CONDICIONES NORMALES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA	95
4.2.3	LIXIVIACIÓN BAJO CONDICIONES HIDROTERMALES.....	97
4.2.4	DESLIGNIFICACIÓN PARCIAL BAJO CONDICIONES HIDROTERMALES	101
4.3	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DEL SISAL TRATADO HIDROTERMALMENTE (TH)	102

4.3.1	ESTUDIOS DE XRD	102
4.3.2	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N ₂	104
4.3.3	ESTUDIOS DE TGA Y MS	104
4.3.4	ESTUDIOS POR SEM	105
4.3.5	ESTUDIOS DE FTIR	106
4.4	PIRÓLISIS DEL SISAL TH PARA LA FORMACIÓN DE CARBONES DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL.....	107
4.4.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	108
4.4.1.1	ESTUDIOS DE XRD.....	108
4.4.1.2	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N ₂	109
4.4.1.3	ESTUDIOS POR FTIR	110
4.4.1.4	ESTUDIOS DE SEM	111
4.5	BIBLIOGRAFÍA.....	113
CAPÍTULO 5 INCORPORACIÓN DE MOLIBDENO EN SISAL TH Y THP		117
5.1	CARGA DE MOLIBDENO EN SISAL TH.....	117
5.1.1	ESTUDIO DE ADSORCIÓN.....	117
5.1.1.1	ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DEL pH	117
5.1.1.2	ESTUDIOS DE CINÉTICA	119
5.1.1.3	ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA.....	122
5.1.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	124
5.1.2.1	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N ₂	124
5.1.2.2	ESTUDIOS DE FTIR	125
5.1.2.3	ESTUDIOS DE TGA.....	126
5.1.2.4	ESTUDIOS DE SEM-EDX.....	127

5.2	PIRÓLISIS DE SISAL TH - Mo	128
5.2.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	128
5.2.1.1	ESTUDIOS DE XRD.....	128
5.2.1.2	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N ₂	129
5.2.1.3	ESTUDIOS DE SEM-EDX.....	130
5.2.1.4	ESTUDIOS DE FTIR	132
5.3	CARGA DE MOLIBDENO EN SISAL THP	133
5.3.1	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN	133
5.3.1.1	DEPENDENCIA DE pH	133
5.3.1.2	ESTUDIOS DE CINÉTICA	135
5.3.1.3	ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA.....	138
5.4	BILBLIOGRAFÍA.....	140
CAPÍTULO 6 INCORPORACIÓN DE URANIO NATURAL EN SISAL TH Y THP		144
6.1	CARGA DE URANIO EN SISAL TH	144
6.1.1	ESTUDIO DE ADSORCIÓN.....	144
6.1.1.1	DEPENDENCIA DEL pH.....	144
6.1.1.2	ESTUDIOS DE CINÉTICA	145
6.1.1.3	ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA.....	148
6.1.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	150
6.1.2.1	ESTUDIO POR ADSORCIÓN DE N ₂	150
6.1.2.2	ESTUDIOS DE FTIR	151
6.1.2.3	ESTUDIOS DE TGA.....	153
6.1.2.4	ESTUDIOS DE SEM	154
6.2	PIRÓLISIS DE SISAL TH-U.....	154

6.2.1	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL	155
6.2.1.1	ESTUDIOS DE XRD.....	155
6.2.1.2	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N ₂	156
6.2.1.3	ESTUDIOS DE SEM-EDX.....	157
6.2.1.4	ESTUDIOS DE FTIR	159
6.3	CARGA DE URANIO EN SISAL TH PIROLIZADO.....	160
6.3.1	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN	160
6.3.1.1	DEPENDENCIA DE pH.....	160
6.3.1.2	ESTUDIOS DE CINÉTICA	161
6.3.1.3	ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA.....	164
6.4	BIBLIOGRAFÍA.....	167
CAPÍTULO 7 ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN E IRRADIACIÓN DE HEXACARBONILO DE MOLIBDENO.....		171
7.1	ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DEL HEXACARBONILO DE MOLIBDENO.	174
7.2	ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE Mo(CO) ₆ EN PRESENCIA DEL SISAL THP.....	176
7.3	ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE Mo(CO) ₆ EN PRESENCIA DE SISAL THP CON MOLIBDENO INCORPORADO	181
7.4	ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE Mo(CO) ₆ EN PRESENCIA DE SISAL THP CON URANIO INCORPORADO.....	184
7.5	ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE Mo(CO) ₆ EN PRESENCIA DE SISAL THP CON CONTENIDO DE ELEMENTOS QUE SIMULEN PRODUCTOS DE FISIÓN.....	187
7.6	GENERACIÓN DE ⁹⁹ Mo MEDIANTE ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA DE MOLIBDENO NATURAL Y ESTUDIO DEL EFECTO SZILARD CHALMERS	189

7.6.1	CÁLCULOS TERMOHIDRÁULICOS.....	190
7.6.2	CÁLCULO DE ACTIVIDADES	191
7.6.3	IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL RA-3.....	192
7.6.4	EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE ^{99}Mo EN FIBRAS DE CARBON ACTIVADO	195
7.6.4.1	CUANTIFICACIÓN DE ^{99}Mo EN $\text{Mo}(\text{CO})_6$ IRRADIADO.....	196
7.6.4.2	CUANTIFICACIÓN DE ^{99}Mo EN LA MEZCLA KYNOL - $\text{Mo}(\text{CO})_6$ IRRADIADO	199
7.7	PROPUESTA DE SEPARACIÓN DE ^{99}Mo EN SISAL THP-Mo y THP-U MEDIANTE LA FORMACIÓN DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ IN SITU	202
7.8	PROPUESTA DE GENERACIÓN DE ^{99}Mo MEDIANTE LA ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA DE CRISTALES DE HEXACARBONILO DE MOLIBDENO.	204
7.9	BIBLIOGRAFÍA.....	206
CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES.....		210
APÉNDICE A EXTRACCIÓN DE URANIO DE AGUA DE MAR MEDIANTE SISAL FUNCIONALIZADO.....		213
A.1	FUNCIONALIZACIÓN DE SISAL CON ATMP Y GLIFOSATO.....	214
A.1.1	CUANTIFICACIÓN DE FÓSFORO PRESENTE EN SISAL FUNCIONALIZADO.....	214
A.1.2	CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL.....	215
A.1.2.1	ESTUDIOS DE FTIR	215
A.1.2.2	ESTUDIOS DE UV-VISIBLE	216
A.1.2.3	ESTUDIOS DE DRX.....	218
A.1.2.4	ESTUDIOS DE SAXS.....	219

A.2	CUANTIFICACIÓN ELEMENTAL DE IONES PRESENTES EN AGUA DE MAR.....	220
A.3	ESTUDIOS DE CONTACTO EN BATCH DE U EN SISAL.....	221
A.3.1	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN	222
A.3.1.1	DEPENDENCIA DEL pH.....	222
A.3.1.2	ESTUDIOS DE CINÉTICA	223
A.3.1.3	ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA.....	226
A.4	ESTUDIOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN COLUMNA DE URANIO EN SISAL FUNCIONALIZADO	229
A.5	BIBLIOGRAFÍA.....	233
APÉNDICE B		237
APÉNDICE C		238
C.1	CURVA DE pH PARA LA ADSORCIÓN MULTIELEMENTAL EN SISAL THP	238
C.2	CARGA DE MULTIELEMENTOS EN SISAL THP	238
APÉNDICE D		239
D.1	ANÁLISIS POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA.....	239
D.2	VALORES DE ACTIVIDAD DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ IRRADIADO EN EL RA-3.....	241

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Cámara gamma SPECT doble cabezal de General Electric®, modelo Discovery NM630, perteneciente el instituto Alexander Fleming [1].....	1
Figura 1.2: Esquema de decaimiento de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$. $T_{1/2}$ es el período de semidesintegración [2]	2
Figura 1.3: Esquema de los diferentes procesos de producción de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [3]..	3
Figura 1.4: Sublimador portable [4].	4
Figura 1.5: Aumento de la actividad de ^{99}Mo en función del tiempo en el blanco durante la irradiación. La sigla en inglés EOB (<i>End Of Bombardment</i>) indica el tiempo donde termina la irradiación. La sigla en inglés EOP (<i>End Of Processing</i>) es el punto donde termina el procesamiento químico del blanco. Ci de 6 días indica la actividad de ^{99}Mo presente 6 días después del EOP [8].	6
Figura 1.6: Blancos utilizados en ANSTO hasta 2006. Comprenden envases de aluminio cargados con gránulos de UO_2 (2,2% en masa de ^{235}U) dispersos en polvo de MgO [3].....	7
Figura 1.7: Diagrama de flujo del proceso de ANSTO para la producción de ^{99}Mo . 8	
Figura 1.8: a) Foto de mini placa tipo MTR usado por CNEA. b) Esquema del núcleo con contenido de partículas de AlU_2 o AlU_x	10
Figura 1.9: Vista externa e interna del generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ (LMI's Techne Lite). Imagen tomada de Lantheus Medical Imaging, Inc. All rights reserved [3].	11
Figura 1.10: Imagen de una columna típica de alúmina, desarrollada por la empresa polaca POLATOM (<i>National Centre for Nuclear Research</i>).	12
Figura 1.11: Esquema del proceso de producción de ^{99}Mo que emplea la CNEA. 17	
Figura 1.12: Distribución de MoO_3 y $^{99\text{m}}\text{TcO}_3$ dentro de la columna cromatográfica [20].....	21
Figura 1.13: Esquema de la geometría octaédrica del $\text{Mo}(\text{CO})_6$	24
Figura 1.14: Esquema del diseño experimental para la obtención de ^{99}Mo [26]. ..	26
Figura 1.15: Estructura química de los componentes principales de la fibra de sisal.	27

Figura 1.16: Imagen de SEM de CA derivado de sisal. a) Sección transversal y b) superficie longitudinal [32].	29
Figura 3.1: Ovillo de hilo sisal.	39
Figura 3.2: Reactor de acero-teflón y horno eléctrico de convección.	40
Figura 3.3: Sistema de filtrado de muestras mediante vacío.	41
Figura 3.4: Estructura química de la molécula de a) ATMP y b) Glifosato.	42
Figura 3.5: Armado del sistema de adsorción de uranio de ADM mediante columna.	47
Figura 3.6: a) Horno tubular con tubo de cuarzo, b) horno tubular con tubo de alúmina y c) crisol de grafito con sisal después de la pirólisis.	49
Figura 3.7: Esquema de un espectrómetro de rayos X.	52
Figura 3.8: Comparación de espectros de difracción de rayos X para un sólido cristalino, y para un líquido o sólido amorfo.	53
Figura 3.9: Difractómetro de rayos X, modelo Empyrean.	54
Figura 3.10: Regiones del perfil de SAXS en función del vector de difracción [19].	56
Figura 3.11: a) Microscopio Electrónico de Barrido, FEI Quanta 200 y b) metalizadora Quorum - Q150T ES.	57
Figura 3.12: Esquema geométrico de la técnica TXRF.	58
Figura 3.13: Equipos de TXRF, a) S2 PICO FOX y b) S4 STAR, marca BRUKER.	59
Figura 3.14: Esquema de los componentes principales de un equipo de WDXRF.	61
Figura 3.15: Equipo de WDXRF, S8 TIGER marca BRUKER.	61
Figura 3.16: Clasificación de isothermas de adsorción según la IUPAC [29].	65
Figura 3.17: Equipo de adsorción de N ₂ Micromeritics ASAP 2425.	67
Figura 3.18: Conexión de los equipos de TGA y MS.	69
Figura 3.19: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier típico de una membrana de celulosa regenerada con los diversos tipos de enlaces [35].	71
Figura 3.20: a) Prensa hidráulica marca CARVER y b) espectroscopio infrarrojo marca Thermo Scientific.	72
Figura 3.21: Espectrómetro UV-Visible marca Shimadzu.	73
Figura 3.22: Figura esquemática del espectro gamma de un radionúclido emitiendo fotones gamma de alta energía [40].	76

Figura 3.23: Esquema de un detector semiconductor para espectrometría gamma con nitrógeno líquido [40].	79
Figura 3.24: Equipo de espectrometría gamma marca Camberra modelo GC 2018.....	80
Figura 3.25: Armado del sistema de vidrio para el llenado con helio a las muestras.....	81
Figura 3.26: Ampolla de cuarzo con muestra junto al envase de aluminio utilizado para la irradiación en el RA-3.	82
Figura 3.27: Ampollas de cuarzo en los envases de aluminio abiertos, sellados por soldadura en frío, mediante una prensa hidráulica y rotuladas mediante estampado por electroerosión.....	83
Figura 4.1. Espectro de XRD de sisal verde. Los planos (101), (002) y (040) corresponden a hemicelulosa, celulosa y lignina. El pico en *, alrededor de $2\theta = 42^\circ$, es debido al portamuestras de cobre.	89
Figura 4.2: Espectro de FTIR del sisal verde.	90
Figura 4.3: Análisis termogravimétrico de sisal natural, en atmósfera de argón. ..	91
Figura 4.4: Espectro de masas en función de la temperatura de los productos volátiles que se desprenden durante la pirólisis del sisal verde.	92
Figura 4.5: Imágenes tomadas por SEM del sisal verde, metalizadas previamente con oro.	94
Figura 4.6: Concentración, en g kg^{-1} , de impurezas en el sisal verde oxidado y cortado finamente o pulverizado mecánicamente.	95
Figura 4.7: Concentración, en g kg^{-1} , de impurezas presentes en el sisal después del tratamiento de limpieza.....	96
Figura 4.8: Concentración, en g kg^{-1} , de elementos presentes en sisal después del tratamiento con ácido cítrico a 0,2, 0,5 y 1 M.	97
Figura 4.9: Concentración, en g kg^{-1} , de elementos presentes en el sisal hidrotermalmente, mediante ácido cítrico a 0,1, 0,5 y 1 M de concentración, a una relación V/m de 20 ml g^{-1}	98

Figura 4.10: Concentración, en g kg^{-1} , de impurezas en el sisal tratado hidrotermalmente con ácido cítrico a 0,1, 0,5 y 1 M de concentración, a una relación V/m de 100 ml g^{-1} .	98
Figura 4.11: Imagen de las fibras tratadas hidrotermalmente: a) 0,1 M de HNO_3 y b) 1 M de ácido cítrico.	99
Figura 4.12: Concentración, en g kg^{-1} , de impurezas en sisal tratado hidrotermalmente con ácido cítrico a 1 M y a una relación V/m de 20 y 100 ml g^{-1} .	99
Figura 4.13: Concentración, en g kg^{-1} , de elementos presentes en sisal TH y del tratamiento en condiciones normales de presión y temperatura.	100
Figura 4.14: Absorbancia en función de la longitud de onda (nm) y soluciones después del de la designificación del sisal TH con: A) agua ultrapura, B) una mezcla de EtOH y H_2SO_4 y C) 1 M de ácido cítrico.	102
Figura 4.15. Espectro de difracción de rayos X de sisal a) verde, b) TH con 0,1 M de HNO_3 , c) TH con 0,1 M de H_2SO_4 y d) TH con 1 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$. Las reflexiones en * son debidas al portamuestras.	103
Figura 4.16: Análisis TG-TGA del sisal TH en atmósfera de argón.	104
Figura 4.17: Espectro de masas en función de la temperatura de los productos volátiles que se desprenden durante la pirolisis del sisal TH.	105
Figura 4.18. Imágenes tomadas por SEM de sisal TH, metalizada previamente con oro.	106
Figura 4.19: Bandas espectrales de FTIR del sisal verde y sisal TH.	107
Figura 4.20. Espectro de difracción de rayos X del sisal THP a: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C.	108
Figura 4.21. a) Isotermas de adsorción de nitrógeno y b) tamaño de poro, del sisal THP a 750, 900, 1100 y 1300°C.	109
Figura 4.22: Bandas espectrales de FTIR del sisal THP pirolizados a 750, 900, 1100 y 1300°C, bajo atmósfera de argón.	111
Figura 4.23. Imágenes de SEM del sisal THP a: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C, bajo atmósfera de argón.	112
Figura 5.1. Curvas de pH para sisal TH a una concentración de 10 ppm y 50 ppm de una solución de molibdeno.	119

Figura 5.2. Ajuste de modelos pseudo primer y segundo orden para el proceso de cinética en la adsorción de molibdeno en sisal TH.....	120
Figura 5.3. Modelo de difusión intrapartícula para sisal TH cargado con molibdeno.....	121
Figura 5.4. Ajuste de los puntos experimentales mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R para los estudios de capacidad de carga de molibdeno en sisal TH.	123
Figura 5.5: Espectros de FTIR de sisal TH y TH-Mo. La figura de la derecha es una ampliación en el rango entre 1800 y 2500 cm^{-1}	125
Figura 5.6: Pérdida de peso en función de la temperatura (TG) y pérdida de peso diferencial (DTG) para sisal TH y TH-Mo.	126
Figura 5.7: Imagen tomada por SEM y espectro EDX de la región encuadrada en la imagen de sisal TH-Mo.	127
Figura 5.8: Espectro de DRX de sisal THP-Mo a diferentes temperaturas: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C.	128
Figura 5.9: a) Isotermas de adsorción de N_2 y b) tamaño de poro, de sisal THP-Mo.....	129
Figura 5.10: Imágenes tomadas por SEM y EDX de sisal THP-Mo a diferentes temperaturas como: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C.	131
Figura 5.11: Mapeo mediante EDX de sisal THP-Mo a 1100°C. Debajo de las imágenes se muestra el espectro de energía en keV, con los picos característicos de los elementos presentes en la muestra.....	132
Figura 5.12: Bandas espectrales de sisal THP-Mo a 750, 900, 1100 y 1300°C..	133
Figura 5.13: Curva de pH para la adsorción de molibdeno en sisal THP.	134
Figura 5.14: Ajuste de modelos de pseudo primer y segundo orden para el proceso de adsorción de molibdeno natural en sisal THP.	135
Figura 5.15: Modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con Mo..	137
Figura 5.16. Ajuste de isotermas tipo Langmuir y Freundlich para el proceso de capacidad de carga de molibdeno en sisal THP.	138
Figura 6.1: Curva de carga de uranio en función del pH en sisal TH.	145

Figura 6.2: Ajuste de la cinética de adsorción de uranio en sisal TH mediante los modelos de pseudo primer y segundo orden.	146
Figura 6.3: Modelo de difusión intrapartícula para sisal TH-U.....	147
Figura 6.4: Curva de capacidad de carga de uranio en sisal TH.....	148
Figura 6.5: a) Isoterma de adsorción y b) tamaño de poro mediante DFT, para sisal TH-U.....	150
Figura 6.6. Comparación de espectros de FTIR de sisal TH y sisal TH-U. Los tres gráficos representan la misma curva a diferentes intervalos de número de onda..	152
Figura 6.7: Pérdida de peso en función de la temperatura (TG) y pérdida de peso diferencial (DTG) para sisal TH y sisal TH-U.....	153
Figura 6.8: Imagen tomada por SEM y espectro EDX de sisal TH-U.	154
Figura 6.9: Espectro de XRD de sisal THP-U a: a) 750°C, b) 900°C y c) 1100°C y d) 1300°C.	155
Figura 6.10: a) Isotermas de adsorción de nitrógeno y b) tamaño de poro (DFT), de sisal THP-U en atmósfera de argón.	156
Figura 6.11: Imágenes de SEM y EDX de sisal THP-U a: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C.	158
Figura 6.12: Bandas espectrales de sisal THP-U a 750, 900, 1100 y 1300°C. ...	159
Figura 6.13: Curva de capacidad de carga de uranio en función del pH en sisal THP.....	161
Figura 6.14: Ajuste de modelos de pseudo primer y segundo orden para el proceso de adsorción de U en sisal THP.	162
Figura 6.15. Modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con uranio.....	163
Figura 6.16. Curva de capacidad de carga de uranio en sisal THP.	165
Figura 7.1: Diseño experimental para incorporar $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mediante deposición térmica, en vacío parcial.	172
Figura 7.2: Diseño experimental para incorporar $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mediante deposición termal en atmósfera de CO y suspensión del sisal THP.	173
Figura 7.3: Variación de la masa en función de la temperatura de cristales puros de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	174

Figura 7.4: Superficie de nivel del espectro de masas de cristales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ puro. La figura de la derecha es una representación en 3 D del espectro bidimensional.	175
Figura 7.5: Espectro de masas de cristales puros de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [11].	176
Figura 7.6: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 1A, 1B, 1C y 1D cuyo sisal THP fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300 °C respectivamente.	178
Figura 7.7: Espectro de masas a 90°C correspondientes a las mezclas 1A, 1B, 1C y 1D cuyo sisal THP fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300°C respectivamente.	179
Figura 7.8: Variación del porcentaje de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ de la mezcla en función del a) área superficial (S_{BET}) y del b) tamaño de micro y meso poro del sisal THP. La numeración de 1 a 4 corresponde a las temperaturas de pirólisis de 750, 900, 1100 y 1300°C, respectivamente.	180
Figura 7.9: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 2A, 2B, 2C y 2D cuyo sisal THP-Mo fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300°C, respectivamente.	182
Figura 7.10: Espectro de masas a 90°C correspondientes a las mezclas 2A, 2B, 2C y 2D cuyo sisal THP-Mo fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300°C.	183
Figura 7.11: Variación del porcentaje de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en función del a) área superficial (S_{BET}) y del b) tamaño de micro y meso poro del sisal THP-Mo con contenido de molibdeno. La numeración corresponde a: 1 tratamiento a 750°C, 2 a 900°C, 3 a 1100°C y 4 a 1300°C.	183
Figura 7.12: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 3A, 3B, 3C y 3D cuyo sisal THP-U fue pirolizada 750, 900, 1100 y 1300°C, respectivamente.	185
Figura 7.13: Espectro de masas de las mezclas 3A, 3B, 3C y 3D, a una temperatura de 88°C.	185
Figura 7.14: Variación del porcentaje de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en función del a) área superficial (S_{BET}) y del b) tamaño de micro y meso poro del sisal THP-U. La numeración corresponde a: 1 tratamiento a 750°C, 2 a 900°C, 3 a 1100°C y 4 a 1300°C.	186

Figura 7.15: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 4A, 4B, 4C y 4D cuyo sisal THP, pirolizada 750, 900, 1100 y 1300°C, con contenido de 18 elementos simulantes de productos de fisión del ^{235}U	188
Figura 7.16: Espectro de masas de las mezclas 4A, 4B, y 4D, a una temperatura de 85°C.	189
Figura 7.17: a) Potencia lineal resultante para los casos considerados y b) distribución de temperatura en los dos casos analizados. En el caso de la derecha, para la mezcla uniforme entre el cristal de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y helio y el de la izquierda para un huelgo de helio equivalente al 20% en volumen de la muestra.	191
Figura 7.18: Blindaje de plomo disponible en el LFR para el transporte de las ampollas de cuarzo con $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y una mezcla de Kynol [®] con $\text{Mo}(\text{CO})_6$, después de la irradiación en el RA-3.	194
Figura 7.19: a) Ampolla de cuarzo con contenido de Kynol [®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y b) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ puro después de la irradiación en el RA-3.	194
Figura 7.20: Frascos tipo Schott con ácido clorhídrico (HCl) y diclorometano (DCM) para las muestras de: a) Kynol [®] con $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y b) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ solo.	196
Figura 7.21: Espectro gamma de la ampolla de cuarzo cerrada con cristales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	197
Figura 7.22: Espectros gamma de las muestra de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, de: a) la ampolla cerrada, b) la fase acuosa y c) la fase orgánica, en la región de energía entre 110 y 220 keV.	198
Figura 7.23: Espectros gamma de la ampolla con Kynol [®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$	199
Figura 7.24: Espectros gamma de las muestra de Kynol [®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$, de a) la ampolla cerrada, b) de la fase acuosa y c) de la fase orgánica, en la región de energía entre 110 y 220 keV.	201
Figura 7.25: Esquema de sistema de generación in situ de $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$, sublimación y extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. 1. Entrada de monóxido de carbono gaseoso. 2. Válvula. 3. Ingreso del sisal THP-Mo o sisal THP-U e irradiación de las mismas. 4. Horno. 5. Trampa de elementos semivolátiles. 6. Válvula. 7. Trampa para el $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$. 8. Horno. 9. Válvula. 10. Análisis por espectrometría de masas. 11. Cristalizador de $\text{Mo}(\text{CO})_6$	203

Figura A.1: Capacidad de carga de P en sisal tratado hidrotermalmente a 0,1 M con ATMP y glifosato a diferentes temperaturas.....	215
Figura A.2: Bandas de vibración por FTIR de a) sisal natural, b) sisal tratado con ATMP y c) sisal tratado con glifosato.	216
Figura A.3: Absorbancia en función de la longitud de onda (nm) de sisal funcionalizado con a) ATMP y b) glifosato a las temperaturas de 120, 150, 165 y 180°C.	217
Figura A.4: Soluciones de ATMP y glifosato con posterioridad a los tratamientos hidrotermales a 120, 150, 165 y 180°C.	217
Figura A.5: Espectros de DRX de sisal verde y funcionalizado con ATMP y glifosato. El ajuste se realizó mediante la metodología de Ju et. al. [18]. Las reflexiones marcadas con * se deben al portamuestras.	218
Figura A.6: Curva de SAXS para sisal funcionalizado con ATM y sisal verde. ...	219
Figura A.7: Porcentaje de extracción de carga de uranio en sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales a diferentes temperaturas. La concentración inicial de uranio de agua de mar dopada fue de 4 ppm.....	222
Figura A.8: Curva de extracción de uranio en función del pH para sisal hidrotratado con ATMP.....	223
Figura A.9: Ajuste de modelos pseudo primer y segundo orden para el proceso de cinética en la adsorción de uranio en sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales con: a) ATMP y b) glifosato.....	224
Figura A.10: Modelo de difusión intrapartícula para sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales con: a) ATMP y b) glifosato dopado con de uranio. .	225
Figura A.11: Ajuste de isothermas tipo Langmuir y Freundlich para para el proceso de capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con ATMP.....	227
Figura A.12: Ajuste de isothermas tipo Langmuir y Freundlich para para el proceso de capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con glifosato.	228
Figura A.13: Curva de ruptura (azul) y elución (roja) en columna para una carga de sisal funcionalizado con ATMP. Volumen de columna 1,7 mL y flujo 0,20 mL min ⁻¹	229

Figura A.14: Curva de ruptura (azul) y elución (roja) en columna para una carga de sisal funcionalizado con glifosato. Volumen de columna 3,4 mL y flujo 0,20 mL min ⁻¹	230
Figura C.1: Curva de pH para la adsorción de 20 elementos en sisal THP.	238
Figura C.2: Capacidad de carga para 20 elementos en sisal THP a 750, 900, 1100 y 1300°C.	238

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1.1: Corrientes de proceso actualizado al 30 de junio del 2018. Los Padiracs™ son envases del tipo DPTE ® donde se almacenan elementos utilizados durante el proceso. El total de residuos líquidos es para un total de aproximadamente 920 g de ⁹⁹ Mo producido.	18
Tabla 1.2: Diferentes tipos de síntesis para la obtención de Mo(CO) ₆ [24].	24
Tabla 1.3: Características de muestras de carbón activado derivado de sisal (SAC), lino (LAC) y cáñamo (CAC). S _{BET} es el área superficial, S _{mi} área superficial de microporos y S _{me} área superficial de mesoporos. V _{mi} volumen de microporo, V _{me} volumen de mesoporo y D tamaño de poro [32].....	31
Tabla 4.1. Valores de área superficial BET (S _{BET}), volumen total de poro (BJH) (V _{Tot}) y tamaño de poro promedio (DFT) (D), de sisal verde.	93
Tabla 4.2. Valores de área superficial BET (S _{BET}), volumen total de poro (BJH) (V _{Tot}) y tamaño de poro promedio (DFT) (D), del sisal TH.....	104
Tabla 4.3: Valores de área superficial BET (S _{BET}), volumen total de poro (BJH) (V _{Tot}), Volumen de micro y meso poro (t-plot) y tamaño (DFT) (D), para sisal THP a 750, 900, 1100 y 1300 °C.....	110
Tabla 5.1. Parámetros obtenidos de los modelos pseudo primer y segundo orden.....	121
Tabla 5.2. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal TH cargado con molibdeno.	122
Tabla 5.3. Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de Mo en sisal TH.	123
Tabla 5.4. Valores de área superficial BET (S _{BET}), volumen total de poro (DFT) (V _{Tot}) y tamaño de poro promedio (DFT) (D), de sisal TH-Mo.	125
Tabla 5.5. Área superficial (S _{BET}), volumen de microporo, mesoporo y poro total mediante BJH y tamaño de micro, meso y macroporo por DFT de sisal THP-Mo a 750, 900, 1100 y 1300 °C.....	130
Tabla 5.6. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación de los modelos de primer y segundo orden.	136
Tabla 5.7. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con molibdeno.	137
Tabla 5.8. Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de molibdeno en sisal TH.	139

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación de los modelos de primer y segundo orden.	146
Tabla 6.2. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal TH-U.....	148
Tabla 6.3. Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich, D-R y Toth para la capacidad de carga de uranio en sisal TH.	149
Tabla 6.4. Valores de área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poro obtenido por DFT (V_{Tot}) y tamaño de poro promedio por DFT (D), de sisal TH-U.....	151
Tabla 6.5. Valores del ancho a media altura (FWHM) de la muestra (obs.), FWHM del KCl usado como estándar (std.) y tamaño de cristalito de sisal THP-U a 900, 1100 y 1300 °C.....	156
Tabla 6.6. Área superficial (S_{BET}), volumen de micro, meso y total de poro mediante DFT y tamaño de micro y mesoporo por DFT de sisal THP-U a 750, 900, 1100 y 1300 °C.	157
Tabla 6.7. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación de los modelos de primer y segundo orden	163
Tabla 6.8. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con uranio.....	164
Tabla 6.9. Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de uranio en sisal THP.	165
Tabla 7.1: Masas de la mezcla sisal THP y porcentaje de $Mo(CO)_6$ presente, correspondiente a las temperaturas de tratamiento.	177
Tabla 7.2: Masas de la mezcla sisal THP-Mo y porcentaje de $Mo(CO)_6$ presente, correspondiente a las temperaturas de pirólisis.	181
Tabla 7.3 Masas de la mezcla de sisal THP-U y porcentaje de $Mo(CO)_6$ presente, correspondiente a las temperaturas de pirólisis.	184
Tabla 7.4: Masas de la mezcla de sisal THP, a diferentes temperaturas de pirólisis, con los 18 elementos y porcentaje de $Mo(CO)_6$ presente a cada mezcla.	187
Tabla 7.5: Actividades en μCi de ^{99}Mo calculadas por SCALE a 24 h de decaimiento. Las muestras A y C corresponden a cristales de $Mo(CO)_6$ y las muestras B y D corresponden a la mezcla de Kynol® y $Mo(CO)_6$. Todas fueron irradiadas a un flujo de $5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y a una potencia de 8 MW.....	192
Tabla 7.6: Cuantificación de la actividad de ^{99}Mo presente en la fase acuosa y orgánica en la muestra con $Mo(CO)_6$. Act. 24 h es la actividad de ^{99}Mo a 24 h de decaimiento y % Act. ^{99}Mo es el porcentaje de actividad con relación a la actividad total.	199

Tabla 7.7: Cuantificación de ^{99}Mo presente en la fase acuosa y orgánica de la muestras de Kynol [®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Act. 24 h es la actividad de ^{99}Mo a 24 h de decaimiento y % Act. ^{99}Mo es el porcentaje de actividad con relación a la actividad total.	202
Tabla A.1: Parámetros del modelo de Porod, K_p es la contante de Porod ($\text{\AA}^{-4}$), S/V es la relación superficie volumen ($\text{\AA}^{-1}$), V_p es el volumen de Porod ($\text{\AA}^3$), Q es la invariante, S_{SAX} el área superficial medido por SAX ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), S_{BET} el área superficial medido por BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y $D_{\text{SAX}} - D_{\text{BET}}$ tamaños de poro (nm).	220
Tabla A.2: Concentración de elementos presentes en agua de mar sin dopado medidos con ICP-Ms y FRXT. Los valores reportados en la literatura se muestra en la última columna [23,24].	221
Tabla A.3: Parámetros obtenidos de los modelos pseudo primer y segundo orden.	225
Tabla A.4: Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales con ATMP y glifosato.	226
Tabla A.5: Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con ATMP.	227
Tabla A.6: Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con glifosato.	228
Tabla A.7: Parámetros principales del modelo de Thomas para sisal funcionalizado con ATM y Glifosato.	230
Tabla D.1: Medición de impurezas del óxido de magnesio (MgO) por la técnica de Análisis por Activación Neutrónica (AAN), LD es el límite de detección.	239
Tabla D.2: Medición de impurezas de la ampolla de cuarzo por AAN, LD es el límite de detección.	239
Tabla D.3: Medición de impurezas del Kynol [®] por AAN, LD es el límite de detección.	240
Tabla D.4: Medición de impurezas del sisal THP por AAN, LD es el límite de detección.	240
Tabla D.5: Actividad en μCi de la ampolla de cuarzo cerrada con 2 mg de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ irradiado por 4 h y con un tiempo de decaimiento de 49,5 h, a un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	241
Tabla D.6: Actividad en μCi de la ampolla de cuarzo cerrada con 2 mg de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ irradiado por 4 h y con un tiempo de decaimiento de 49,5 h, a un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$	242

ÍNDICE DE SIGLAS

(AP) Acelerador de Partículas

(CA) Carbón Activado

(CAC) Centro Atómico Constituyentes

(CAE) Centro Atómico Ezeiza

(CNEA) Comisión Nacional de Energía Atómica

(DTG) Differential Thermal Gravimetric

(EDX) Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy

(EOB) End Of Bombardment

(EOP) End Of Target Processing

(FTIR) Fourier Transform Infrared Spectrometer

(HEU) Highly Enriched Uranium

(ILLW) Intermediate Level Liquid Waste

(INVAP S.E.) Investigación Aplicada Sociedad del Estado

(LEU) Low Enriched Uranium

(LFR) Laboratorio Facilidad Radioquímica

(LLLW) Low Level Liquid Waste

(MS) Mass Spectrometry

(MTR) Material Testing Reactor

(PPRF) Planta de Producción de Radioisótopos por Fisión

(PNGRR) Programa Nacional de Gestión de Residuos Radiactivos

(TH) Tratado Hidrotermalmente

(THP) Tratado Hidrotermalmente y Pirolizado

(RA-3) Reactor Argentino 3

(RNIP) Reactor Nuclear de Investigación y Producción

(SAXS) Small Angle X-Ray Scattering

(SEM) Scanning Electron Microscope

(SPECT) Single Photon Emission Computer Tomography

(TGA) Thermal Gravimetric Analysis

(TXRF) Total Reflection X-Ray Fluorescence

(XRD) X-Ray Diffraction

ARTÍCULOS PUBLICADOS

1. A. Tellería-Narvaez, W. Talavera-Ramos, L. Dos Santos, J. Arias, A. Kinbaum, V. Luca, Functionalized natural cellulose fibres for the recovery of uranium from seawater, RSC Adv. 10 (2020) 6654–6657. <https://doi.org/10.1039/d0ra00601g>.
2. W. Talavera-Ramos, A. Tellería-Narvaez, L. Dos Santos, A. Bevilacqua, A. Soba, V. Luca, Porous activated carbon monoliths as a novel target material for the production of ^{99}Mo by fission, J. Radioanal. Nucl. Chem. 330 (2021) 1299–1310. <https://doi.org/10.1007/s10967-021-08047-6>.

PRESENTACIONES

1. Jornadas: "Ciclo de Vida de Isótopos para Medicina Nuclear", 14 y 15 de julio de 2022.
2. XLVII Reunión Anual de la Asociación Argentina de Tecnología Nuclear (AATN). Tema de presentación: "Extracción de uranio de agua de mar mediante sisal funcionalizado", del 27 de noviembre al 1 de diciembre, 2023.

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN

El tecnecio-99 metaestable (^{99m}Tc , con un período de semidesintegración $T_{1/2} = 6,1 \text{ h}$) es el radionúclido o radioisótopo más utilizado en diagnóstico por imágenes en medicina nuclear y se emplea en aproximadamente 30 millones de procedimientos médicos al año en todo el mundo, siendo los más representativos los estudios de perfusión de miocardio, huesos y hepatobiliares, mediante el uso de cámaras gamma SPECT (*Single Photon Emission Computer Tomography*) [1], ver Figura 1.1.



Figura 1.1: Cámara gamma SPECT doble cabezal de General Electric®, modelo Discovery NM630, perteneciente el instituto Alexander Fleming [1].

Este radioisótopo se obtiene a partir de la desintegración de su radionúclido padre molibdeno-99 (^{99}Mo , $T_{1/2} = 66 \text{ horas}$), un radioisótopo que se puede producir de varias maneras. Con mucho, la más frecuente de ellas es a través de la fisión de blancos de uranio enriquecidos al 20% en ^{235}U en reactores nucleares de investigación y producción, ya que el rendimiento de fisión del radionúclido precursor, ^{99}Mo , es aproximadamente del 6,1% en masa, con una actividad por gramos de uranio, aproximadamente de 480.000 Curie por gramo (Ci/g) [2].

El ^{99m}Tc , que se forma con una probabilidad del 88% al desintegrarse el ^{99}Mo , emite un fotón gamma con energía de 141 keV, ver Figura 1.2, con un valor muy cercano al punto de mayor eficiencia en los detectores utilizados para esta técnica. Este

radioisótopo es fundamental para la técnica de diagnóstico por imágenes en medicina nuclear y es usado en aproximadamente 85% de los estudios diagnósticos [3].

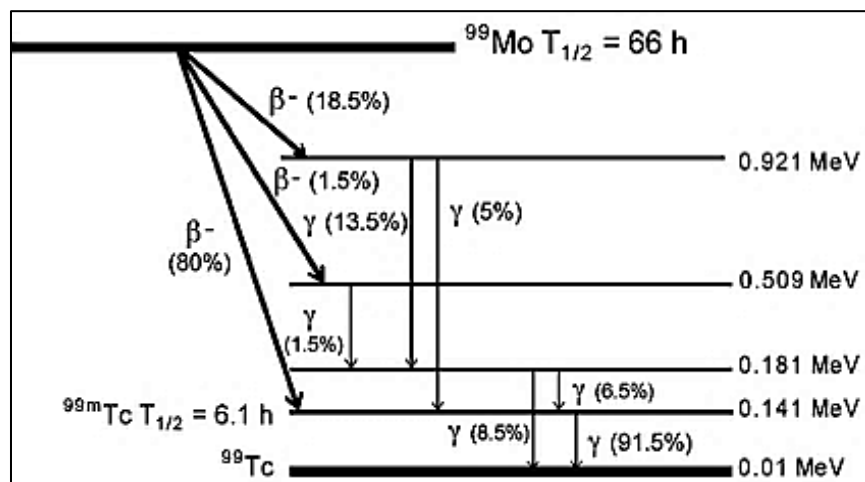


Figura 1.2: Esquema de decaimiento de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$. $T_{1/2}$ es el período de semidesintegración [2] .

Su período de semidesintegración, de 6,1 h, es muy adecuado para realizar los estudios médicos pertinentes, pues entrega la cantidad óptima de dosis al paciente, evitando la sobreexposición. El $^{99\text{m}}\text{Tc}$, por las propiedades ya mencionadas puede, además, unirse a moléculas orgánicas para convertirse en un radiofármaco que facilite su transporte a los órganos deseados, convirtiéndolo en un actor principal en el campo del diagnóstico por imágenes. Sin embargo, su corto periodo de semidesintegración (6,1 h) dificulta su traslado a los centros médicos y no permite su almacenamiento, es por ello la gran importancia que tiene el ^{99}Mo . El desarrollo de un generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ a partir de ^{99}Mo , cuyo período de semidesintegración es de 66 h, permitió a los médicos, poder eluir $^{99\text{m}}\text{Tc}$ varias veces al día, debido a la relación de períodos de semidesintegración de ambos radionúclidos [3].

1.1 PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo

1.1.1 PROCESOS DE PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo

Existen básicamente dos métodos para la producción de ^{99}Mo : Mediante el uso de reactores nucleares de investigación y producción (RNIP) y mediante el uso de aceleradores de partículas (AP), como se muestra en la Figura 1.3.

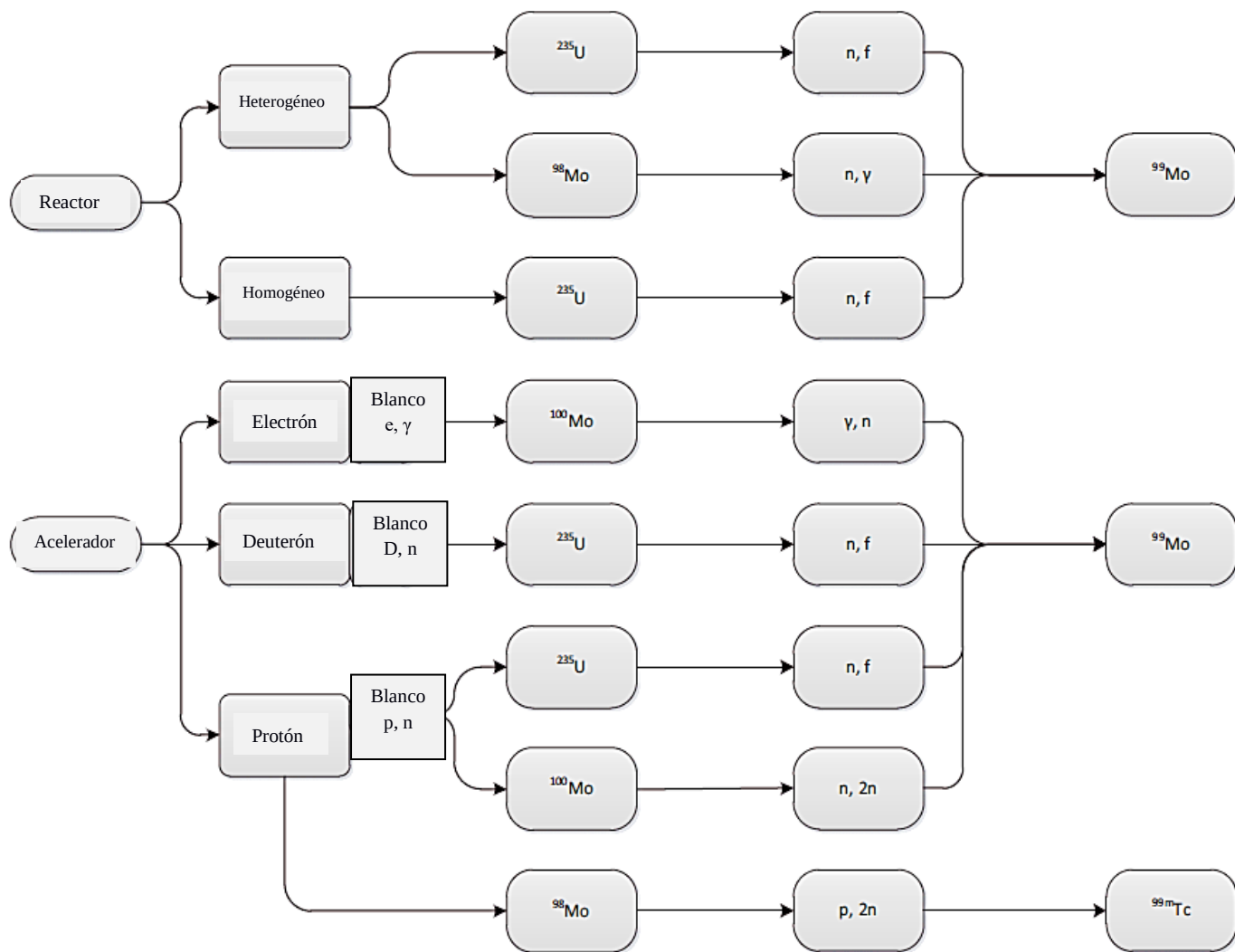


Figura 1.3: Esquema de los diferentes procesos de producción de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$ [3].

A continuación, se detallan tres procesos correspondientes a estos dos métodos.

1. Activación neutrónica (RNIP): Mediante la reacción neutrónica del tipo $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ generalmente producido utilizando molibdeno enriquecido en ^{98}Mo y RNIP. Los blancos para esta reacción pueden ser pastillas de molibdeno metálico (Mo) sinterizado o trióxido de molibdeno (MoO_3), ambos de alta pureza. Es importante mencionar que desde 1937, ya se realizaban investigaciones con el objetivo de separar $^{99\text{m}}\text{Tc}$ mediante sublimación a partir de blancos de MoO_3 irradiado, ver Figura 1.4.



Figura 1.4: Sublimador portable [4].

El procedimiento consiste en pasar el $^{99}\text{MoO}_3$, proveniente de la irradiación, a un sistema de dos hornos acoplados, el primero a 1100°C y el segundo a 500°C , mediante un barrido de gas inerte. El MoO_3 condensa al pasar por el segundo horno y el óxido de tecnecio (Tc_2O_7), que queda en fase de vapor, continúa siendo barrido por el gas inerte hasta condensar en un dispositivo de refrigeración.

2. Fisión nuclear (RNIP): Mediante la reacción $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$ en blancos de dos tipos, el primero como miniplacas tipo MTR (*Material Testing Reactor*) sólidas con ^{235}U y el segundo como una solución conteniendo ^{235}U .
3. Aceleradores lineales (AP): Mediante las siguientes reacciones $^{100}\text{Mo}(n,2n)^{99}\text{Mo}$ y $^{100}\text{Mo}(\gamma,n)^{99}\text{Mo}$. Se utiliza para estos casos ^{100}Mo enriquecido al 99% en lugar

del natural que contiene solamente 9,63% de ^{100}Mo . Otra vía alternativa es mediante la foto-fisión, cuya reacción esta da por $^{238}\text{U}(\gamma, f)^{99}\text{Mo}$. La sección eficaz de reacción en todos estos casos es muy baja, generando una baja producción de ^{99}Mo con baja actividad de ^{99}Mo por unidad de masa de molibdeno irradiado ($< 1\text{Ci }^{99}\text{Mo/g Mo irradiado}$) [4].

El proceso 1, relacionado con la activación por captura neutrónica, tiene muy baja actividad por unidad de masa de material irradiado como se mencionó más arriba. Contrariamente, en el proceso 2 que involucra la fisión, alrededor del 6,1% de las fisiones de núcleos de ^{235}U producen ^{99}Mo , debido al rendimiento de fisión de este radionúclido y a la alta sección eficaz de fisión, con neutrones térmicos con energía de 0,025 eV, cuyo valor es de 587 b ($1 \text{ barn (b)} = 10^{-24} \text{ cm}^2$), comparada con la de activación por captura neutrónica que es de 0,130 barn (b) [5,6]. La actividad de ^{99}Mo por unidad de masa de molibdeno producido por fisión lograda por este proceso, es mayor a los 1000 Ci $^{99}\text{Mo/g Mo}$, con un flujo de neutrones típicamente del orden de $10^{13} - 10^{14}$ neutrones por centímetro cuadrado por segundo ($\text{n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$).

Más del 95% de la producción de ^{99}Mo a nivel mundial es producido mediante los RNIP. Esta tesis se enfocará particularmente en los dos procesos que utilizan reactores nucleares de investigación y producción para la obtención de ^{99}Mo .

1.1.1.1 PROCESO BROOKHAVEN NATIONAL LABORATORY

Uno de los primeros procesos de producción de ^{99}Mo fue desarrollado por el *Brookhaven National Laboratory (BNL)*. El método consistía en irradiar pequeños segmentos de un elemento combustible original, aleación de uranio-aluminio, con uranio de alto enriquecimiento (HEU, con enriquecimiento mayor al 90% de ^{235}U) revestida de aluminio, y disolverlos en ácido nítrico (HNO_3) con adición de mercurio (Hg). Posteriormente, se hacía pasar la solución del blanco a través de una columna de alúmina (Al_2O_3) para separar el ^{99}Mo de la solución ácida que contenía los productos de fisión [7].

1.1.1.2 PROCESO LITEMOL

Con posterioridad al desarrollo de Brookhaven y basado en él, la compañía alemana *Gamma Service Group* (GSG) desarrolló en el año 1964, el primer proceso industrial a pequeña escala para producción de ^{99}Mo , llamado LITEMOL. En este proceso se recuperaba el molibdeno mediante la disolución de los blancos irradiados en ácido clorhídrico (HCl) con una concentración de 10 moles por litro (M), separándolo de los otros productos de fisión mediante una columna de alúmina (Al_2O_3). Finalmente, se sometía la solución a un proceso de sublimación para así obtener entre 15 y 20 Ci de ^{99}Mo de 6 días [3]. Cabe mencionar que el Ci de seis días hace referencia a la actividad que tiene el ^{99}Mo 6 días después del final del procesamiento químico del blanco, ver Figura 1.5.

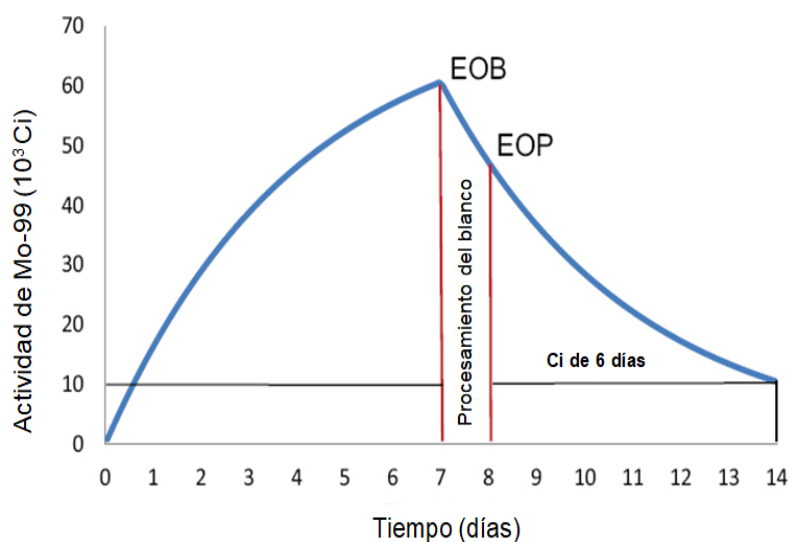


Figura 1.5: Aumento de la actividad de ^{99}Mo en función del tiempo en el blanco durante la irradiación. La sigla en inglés EOB (*End Of Bombardment*) indica el tiempo donde termina la irradiación. La sigla en inglés EOP (*End Of Processing*) es el punto donde termina el procesamiento químico del blanco. Ci de 6 días indica la actividad de ^{99}Mo presente 6 días después del EOP [8].

Originalmente, el principal objetivo de desarrollar este proceso, no era la separación de ^{99}Mo , sino más bien separar telurio-131 (^{131}Te) para la producción de yodo 131 (^{131}I) mediante un generador, por ser un radionúclido que jugó un rol muy

importante en la medicina nuclear en ese entonces. En los procesos mencionados anteriormente se usaba, como blanco de irradiación, uranio natural (cuyo enriquecimiento en ^{235}U es 0,711% en masa).

1.1.1.3 PROCESO DE ANSTO

La “Australian Nuclear Science and Technology Organisation” (ANSTO), desarrolló un proceso de producción de ^{99}Mo a través de la irradiación de blancos de dióxido de uranio (UO_2), enriquecido en ^{235}U al 2,2% en masa, mezclado con óxido de magnesio (MgO) dispersado como disipador de calor, basado en el proceso de Brookhaven, ver Figura 1.6. Una vez irradiados los blancos, se pasaba el contenido por un tamiz para separar gránulos de UO_2 del polvo de MgO . Los gránulos de UO_2 se disolvían en una solución con concentración 8 M de ácido nítrico (HNO_3), pasando posteriormente por una columna de alúmina para la extracción de ^{99}Mo , como se muestra en el diagrama de la Figura 1.7. Este proceso estuvo en operación desde principios de los años 70 hasta finales del año 2006 [3].



Figura 1.6: Blancos utilizados en ANSTO hasta 2006. Comprenden envases de aluminio cargados con gránulos de UO_2 (2,2% en masa de ^{235}U) dispersos en polvo de MgO [3].

Con posterioridad a este proceso, se propuso el uso de soluciones alcalinas para la disolución de blancos de uranio irradiados.

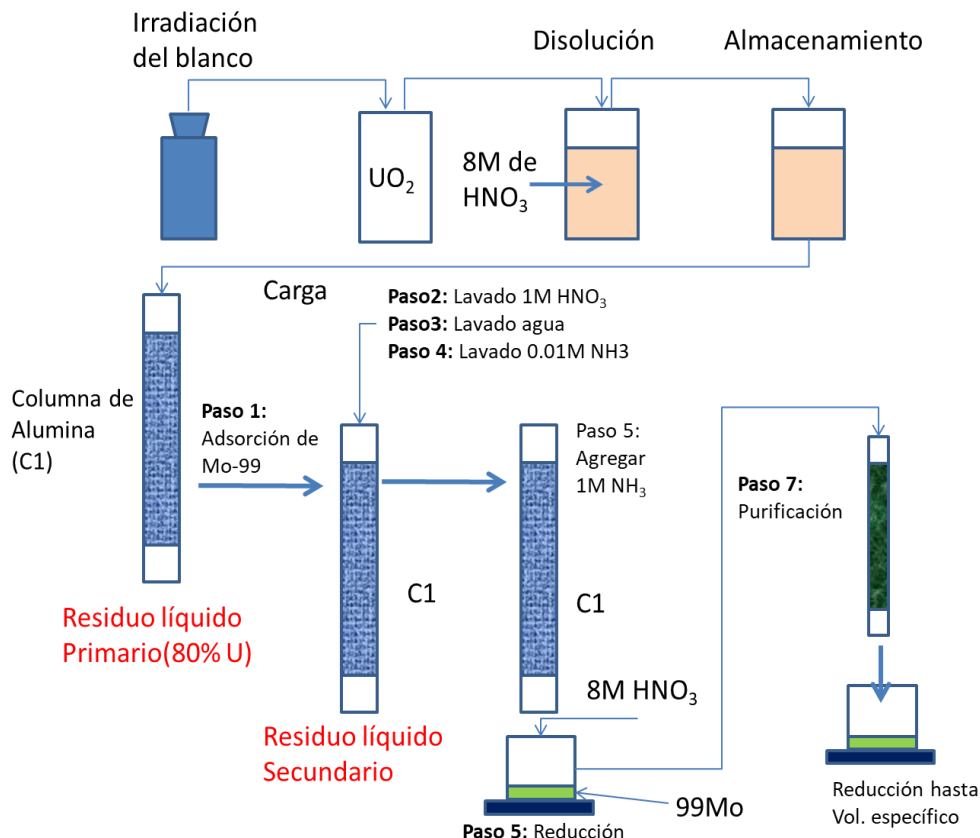


Figura 1.7: Diagrama de flujo del proceso de ANSTO para la producción de ^{99}Mo .

1.1.1.4 PROCESO KARLSRUHE

En 1976 en Karlsruhe (Alemania), Sameh y colaboradores, desarrollaron este proceso. Comienza con la disolución de las placas de la aleación de aluminio-uranio (AlU_x) en una solución 6 M de hidróxido de sodio (NaOH) aproximadamente, el uranio, elementos transuránicos, lantánidos y alcalinos son precipitados en forma de UO_2 y diuranato de sodio ($\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$) y separados de la solución mediante filtración. Como paso siguiente, se pasa la solución por una primera columna que contiene resinas de intercambio aniónica (AG1-X8), reteniendo molibdeno, rutenio, circonio y anión ioduro (Mo , Ru , Zr y I^-) y dejando pasar elementos como telurio, aluminio y antimonio (Te , Al y Sb), denominados residuos alcalinos líquidos [9]. Se eluye la columna de intercambio iónico con ácido sulfúrico (H_2SO_4) y sulfato de sodio (NaSO_4), para luego hacer pasar esta nueva solución por una segunda columna con

resinas quelantes de grupo iminodiacetato (CHELEX-100 IX), previa incorporación de complejantes como tiocianato de amonio ($\text{NH}_4(\text{SCN})$), sulfito de sodio (Na_2SO_3), ioduro de potasio (KI) y una solución con concentración 2 M de anión sulfato SO_4^{2-} . Se retiene en la columna el anión tiocianato de molibdeno (III) ($\text{Mo}^{\text{III}}(\text{SCN})_6^{3-}$) y el anión tiocianato de molibdeno (IV) ($\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6^{2-}$), dejando pasar Ru, Zr y I^- , denominados residuos ácidos líquidos. Finalmente, se eluye la segunda columna con una solución con concentración 1 M de hidróxido de sodio (NaOH) más peróxido de hidrógeno (H_2O_2) para obtener molibdato de sodio (NaMoO_4). Previo al paso de esta solución a través de una columna de alúmina (Al_2O_3), se elimina el H_2O_2 mediante calentamiento y se realiza un ajuste de pH, para finalmente someter la solución a un proceso de sublimación y obtener ^{99}Mo de alta pureza [10]. Como se mencionó arriba, los blancos utilizados en este proceso, a diferencia de los anteriores, consisten en aleaciones de aluminio-uranio con alto enriquecimiento de ^{235}U , encapsulados en placas de aluminio. Básicamente el diseño era del tipo sándwich, cuyas tapas son de aluminio y el centro contiene partículas de una aleación de uranio-aluminio (AlU_2 o AlU_x) dispersas en una matriz de aluminio. Este diseño permite una transferencia de calor eficiente y, gracias al revestimiento hermético de aluminio, evita la liberación de productos de fisión volátiles [3]. Este blanco fue desarrollado en entidades como CNEA (Argentina) y CERCA (Francia), tanto en la utilización de HEU (*High Enriched Uranium*) como de LEU (*Low Enriched Uranium*). A estos blancos se los conoce como miniplacas del tipo *Materials Testing Reactor* (MTR) cuyas dimensiones son típicamente entre 3 y 5 cm de ancho, 10 y 15 cm de longitud, 1 y 2 mm de espesor total y 0,3 mm de espesor del núcleo, la Figura 1.8 muestra el blanco tipo MTR y un esquema del núcleo [11].

Empresas como CNEA (Argentina) y NTP (Sudáfrica) adoptaron este nuevo proceso y más adelante INVAP transferiría este a ANSTO (Australia) y NRC (Egipto).

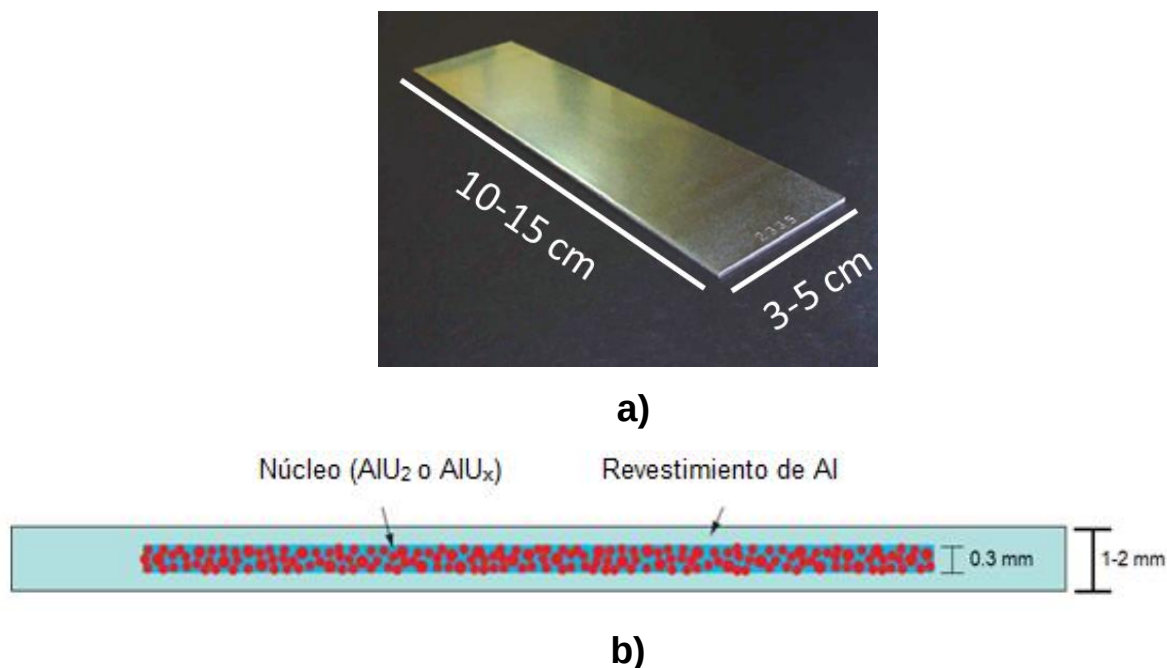


Figura 1.8: a) Foto de mini placa tipo MTR usado por CNEA. b) Esquema del núcleo con contenido de partículas de AlU_2 o AlU_x .

1.1.1.5 GENERADORES DE $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$

Un generador de molibdeno-99/tecnecio-99m ($^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$) o generador de tecnecio, es un dispositivo utilizado para la recuperación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ concentrado a partir del ^{99}Mo . Un generador convencional consiste básicamente en una columna de alúmina (Al_2O_3) del tamaño de un lápiz, tubos, válvulas y filtros, útiles para la extracción del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y un blindaje de plomo para la protección radiológica, ver Figura 1.9.



Figura 1.9: Vista externa e interna del generador de ^{99m}Tc (LMI's Techne Lite). Imagen tomada de Lantheus Medical Imaging, Inc. All rights reserved [3].

La columna es cargada con ^{99}Mo en la planta de producción antes de enviarlas a los hospitales. Alrededor del 88,6% del ^{99}Mo decae a ^{99m}Tc , con 66 h de período de semidesintegración, como ya se mostró en el esquema de decaimiento. Posteriormente, el ^{99m}Tc es eluido haciendo pasar una solución salina a través de la columna.

El período de semidesintegración de ^{99}Mo (66 h) es aproximadamente diez veces más largo que la de ^{99m}Tc (6,1 h). Aproximadamente el 50% de la actividad de estado estacionario, se alcanza dentro de un período de semidesintegración de ^{99m}Tc y aproximadamente el 75% en dos períodos de semidesintegración. Por lo tanto, se puede eluir ^{99m}Tc del generador para obtener cantidades de dosis para el paciente cada 6 horas. Por otro lado, la vida útil de un generador está entre tres y cinco veces el periodo de semidesintegración de ^{99}Mo (es decir, entre 8 y 14 días). Como consecuencia, los usuarios de generadores suelen comprar al menos un generador por semana, o pedir varios de forma escalonada durante la semana.

La eficiencia de elución es un factor importante al momento de evaluar el rendimiento de varios materiales adsorbentes en los sistemas generadores de $^{99}\text{Mo}/^{99m}\text{Tc}$. Todos los diseños prácticos de generadores exhiben una buena eficiencia de elución. Además, todos los sistemas generadores de ^{99m}Tc ,

independientemente del tipo, deben fabricarse según los requisitos de un programa GMP (*Good Manufacturing Practice*) establecido.

La mayoría de los generadores de ^{99m}Tc comerciales usan cromatografía en columna, en la cual el ^{99}Mo en forma de molibdato (MoO_4^{2-}), se adsorbe sobre alúmina acidificada (Al_2O_3). Una columna típica contiene entre 2 y 3 g de alúmina, ver Figura 1.10. Cuando el ^{99}Mo se desintegra, transformándose en ^{99m}Tc , forma pertechnetato (TcO_4^-), que debido a la carga que posee está menos unido a la alúmina. Al pasar una solución de cloruro de sodio (NaCl) al 0,9% en masa, a través de la columna, se eluye el pertechnetato de sodio y como paso final, se puede agregar en una concentración apropiada al producto farmacéutico específico del órgano o se puede usar directamente para procedimientos específicos.

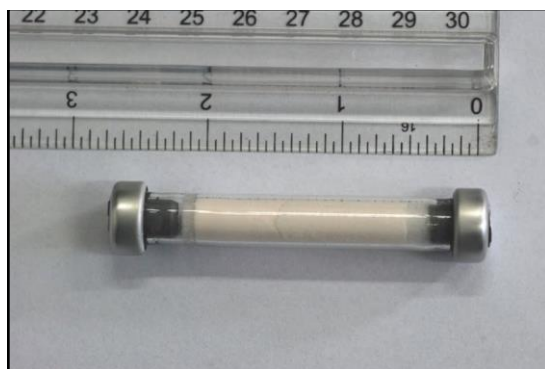


Figura 1.10: Imagen de una columna típica de alúmina, desarrollada por la empresa polaca POLATOM (*National Centre for Nuclear Research*).

Los dos factores más importantes para el diseño de un sistema de recuperación de ^{99m}Tc basado en una columna de alúmina, son la alta eficiencia de elución (típicamente 85%) y la ruptura mínima de Mo (ruptura hace referencia a la presencia de Mo en la solución de salida debido a la saturación de la columna de alúmina). Los generadores de tecnecio basados en productos de fisión fabricados en EE.UU., están disponibles comercialmente en rangos de actividad entre 1 y 18 Ci (37 y 667 GBq de ^{99m}Tc) en el momento de calibración establecido por el fabricante [3].

La producción de ^{99}Mo basada en LEU satisface la demanda nacional argentina, que es de aproximadamente 200 Ci o 7400 GBq de ^{99}Mo , (calibrado a 6 días), por semana. Los generadores $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ son fabricados por dos empresas privadas argentinas.

El tamaño de los generadores varía de 500 mCi a 2 Ci (18,5 - 74 GBq) de ^{99}Mo . CNEA exporta ^{99}Mo de LEU a América Latina, incluido Brasil.

1.1.2 CONVERSIÓN DE HEU A LEU EN LA PRODUCCIÓN DE BLANCOS PARA LA GENERACIÓN DE ^{99}Mo

Muchos de los procesos se realizaban en reactores nucleares de investigación (RNI) con HEU, sin embargo en 1992 se impuso la norma de usar uranio de bajo enriquecimiento (LEU), menos del 20% en masa de ^{235}U , en el marco de la no proliferación de armas nucleares [12].

Este cambio en el enriquecimiento, actualmente, se ha visto reflejado en el bajo rendimiento de producción de ^{99}Mo , alrededor del 50% menos, en el aumento en la generación de elementos transuránicos emisores alfa y en los incrementos en la generación de residuos líquidos radiactivos de nivel intermedio, cuya sigla en inglés es ILLW (*Intermediate Level Liquid Wastes*) y residuos líquidos de nivel bajo, cuya sigla en inglés es LLLW (*Low Level Liquid Wastes*) [13].

Este cambio tuvo un impacto significativo en el desarrollo de nuevos blancos con LEU, obligando a la optimización de los procesos químicos de extracción de ^{99}Mo , reduciendo el impacto del incremento de la generación de residuos líquidos de nivel intermedio generados.

Para compensar los bajos rendimientos que se obtenían, debido a la reducción de la cantidad de ^{235}U , la densidad de uranio en los blancos con LEU tuvo que incrementarse. En general los blancos de HEU con aleaciones de aluminio convencionales tienen 1,3 g de uranio por cm^3 (gU/cm^3), en contraste con los

blancos de LEU con aleaciones de aluminio, la masa de uranio tuvo que aumentar a $2,6 \text{ gU/cm}^3$, compensando parcialmente la reducción de ^{235}U de 93% a 19,75%.

Distintos grupos internacionales de investigación, como ser el Argonne National Laboratory (ANL) y el Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), entre los principales, propusieron el desarrollo de láminas de uranio metálico como nuevos blancos, sin embargo, a pesar de que estos blancos contaban con una alta densidad de uranio con un valor de $19,1 \text{ gU/cm}^3$, su comercialización fue difícil de implementar, debido a la dificultad en la fabricación y manipulación de estos blancos. Como una alternativa, Sameh propuso el uso de siliciuro de uranio como blanco, siendo este común en el uso de RNI, con una densidad de uranio potencial de $5,8 \text{ gU/cm}^3$. Sin embargo, las tecnologías de procesamiento, tanto de uranio metálico como de siliciuro de uranio son diferentes, requieren ácido nítrico (HNO_3) y ácido fluorídrico (HF) para su disolución, respectivamente.

El desarrollo de nuevos blancos de UAl_x con alta densidad tipo placa fue sugerido por los investigadores del KAERI, quienes lo utilizaban en su proceso de obtención de ^{99}Mo basado en la fisión de ^{235}U . Los blancos de este tipo se producen a partir de los polvos de uranio y aluminio mediante procedimientos de compresión, ensamblaje, soldadura y laminado en caliente [11].

1.1.3 SITUACIÓN MUNDIAL SOBRE LA PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo

Actualmente existen muchos países que utilizan RNI para producir ^{99}Mo mediante la fisión de ^{235}U . Entre ellos, se encuentran Australia (ANSTO), Bélgica (IRE), Holanda (CURIAM), que es el mayor productor de ^{99}Mo del mundo y Sudáfrica (NTP), basados en procesos de disolución alcalina.

Sin embargo, se tiene planeado que algunos de estos reactores dejen de funcionar, debido a que muchos de ellos tienen más de 40 años de antigüedad, procediendo al desmantelamiento correspondiente y provocando una interrupción en el proceso de producción de ^{99}Mo . Esta posible interrupción temporaria alertó a las organizaciones internacionales y agencias gubernamentales e impulsó a tomar

acciones sobre las posibles soluciones a corto y largo plazo para cubrir la demanda futura de este radioisótopo. Esta situación dio lugar a la apertura de nuevas tecnologías para la producción de ^{99}Mo , siendo algunas de ellas no comerciales aún y otras todavía en etapas tempranas de desarrollo tecnológico [3].

1.1.4 PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo EN LA COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA (CNEA)

La incursión en el campo de la producción de ^{99}Mo y generadores de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ comenzó alrededor de los años 70, con la producción de ^{99}Mo mediante la técnica de captura neutrónica, si bien era una técnica limpia, en lo referente a la producción de residuos radiactivos, la actividad por unidad de masa de molibdeno era baja.

A fines de la década de los 70, se propuso realizar la producción de ^{99}Mo mediante la técnica de fisión de ^{235}U . Esta técnica tiene la virtud de generar elevadas actividades específicas de ^{99}Mo , con la principal finalidad de cumplir la demanda en la medicina nuclear. Los tratamientos de diagnóstico por imagen, utilizando como materia prima un generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$, se hacían cada vez mayores.

Este proceso se completó a inicios de la década de los 80, con la ayuda de investigadores alemanes, principalmente Sameh. En 1985 se procedió a la adaptación de las celdas estanco alfa, beta y gamma para que puedan operar con el nuevo proceso de ^{99}Mo por fisión nuclear.

Los blancos de irradiación para este proceso son miniplacas similares a los combustibles tipo MTR, como se mostró en la Figura 1.8. En un principio el enriquecimiento de ^{235}U era del 90%. La recuperación de uranio enriquecido al 90% del proceso de producción de ^{99}Mo , fue desarrollado a fines de los 90 además de iniciar una propuesta de producción de ^{123}I para los estudios médicos relacionados con enfermedades de la glándula tiroides cuya finalidad era la reducción de dosis suministrada al paciente, pues la dosis suministrada por el ^{123}I es menor que la suministrada por el radioisótopo convencional ^{131}I .

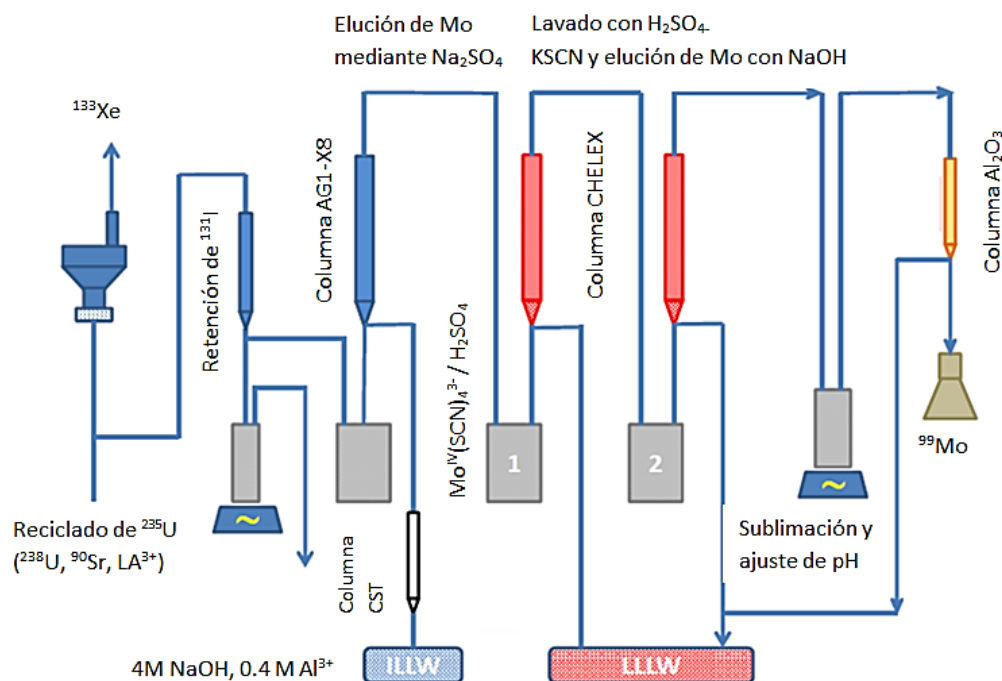
Debido a las medidas de no proliferación de armas nucleares, la provisión HEU por parte de los EE.UU. cesó, por lo tanto, se tuvo que cambiar el proceso de producción de ^{99}Mo . Los blancos de irradiación ahora contenían ^{235}U enriquecido al 20%, esto ocurrió a mediados del 2002.

Actualmente en la República Argentina, como ya se mencionó, se usa el procedimiento que involucra la disolución de los blancos en una solución alcalina. Los blancos son irradiados en el Reactor Nuclear de Investigación RA-3 – que tiene una potencia de 8 MW y está ubicado en el Centro Atómico Ezeiza (CAE) – entre 5 a 7 días generalmente con un flujo de neutrones térmicos de $10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$, con la finalidad de alcanzar un 80% de su actividad de saturación. Posteriormente se almacenan los blancos por un día aproximadamente para permitir el decaimiento de productos de fisión de período de semidesintegración corto, como ^{88}Kr y ^{133}Xe . Luego se procede al traslado de los blancos hacia la Planta de Producción de Radioisótopos por Fisión (PPRF).

Las miniplacas son enviadas desde el RA-3 dentro de cartuchos. Los cartuchos son recibidos dentro de un carro con blindaje de plomo de gran espesor (23 cm de plomo aproximadamente), cumpliendo los protocolos de radioprotección. El área cuenta con detectores de radiación, y a su vez, oficiales de radioprotección monitorean permanentemente la operación. Todo el personal cuenta con dosímetros de lectura directa para visualizar la tasa de dosis.

Una vez que los cartuchos con las miniplacas están dentro del carro blindado, se los traslada hacia la PPRF, la cual está comunicada internamente con el RA-3. El carro se posiciona y acopla con la compuerta de la celda de disolución y un operador toma el cartucho con los telemanipuladores, retirando las miniplacas y posicionándolas en la celda. Una vez que las miniplacas se encuentran dentro de la celda, se da inicio al proceso de producción. El proceso comienza con la disolución de las miniplacas para posteriormente realizar la primera filtración. En el filtro queda depositado el ^{235}U , que no ha fisionado (sólo fisiona poco más 2% del ^{235}U inicial) y el ^{238}U , además del ^{90}Sr y cationes trivalentes de lantánidos (LA^{3+}). Los filtros son

Con posterioridad a la digestión, la solución pasa por una primera etapa para retener el ^{131}I producido, seguidamente atraviesa una columna con resinas de intercambio aniónico AG1-X8, donde se retiene el molibdeno entre otros elementos. La solución que pasa por esta etapa, atraviesa una columna de silicotitanato (CST), donde se retiene el ^{137}Cs , radioisótopos que contribuyen con mucha actividad a las corrientes de residuos líquidos que se generan. Siguiendo el proceso, se eluye la columna con NaSO_4 , para luego hacerla pasar por una columna con resinas quelantes de grupo iminodiacetato (CHELEX-100 IX), al igual que el proceso de Karlsruhe, donde se retiene $\text{Mo}^{\text{III}}(\text{SCN})_6^{3-}$ y $\text{Mo}^{\text{IV}}(\text{SCN})_6^{2-}$ para finalmente eluirla con NaOH más H_2O_2 y obtener NaMoO_4 [9]. El ^{99}Mo se obtiene sometiendo la solución primeramente a temperatura para la eliminación del H_2O_2 , luego se ajusta el pH y finalmente se la pasa a través de una columna de Al_2O_3 . La Figura 1.11 muestra un esquema del proceso usado en la CNEA.



17

1.1.5 GESTIÓN DE RESIDUOS RADIATIVOS

La producción de ^{99}Mo a partir de la irradiación de blancos de uranio genera cuatro o más corrientes de residuos radiactivos. Entra las principales se tiene:

1. Sólidos con contenido de uranio
2. Gases de salida, principalmente ^{85}Kr , ^{133}Xe y ^{135}Xe
3. Líquidos provenientes de la disolución de los blancos (ILLW y LLLW)
4. Residuos sólidos producidos durante el procesamiento de blancos (Resinas de intercambio iónico orgánicas y de silicotitonatos).

Los gases radiactivos generados son capturados en columnas con carbón activado colocadas en el circuito de ventilación de la instalación. Allí permanecen hasta su decaimiento radiactivo, por convención alrededor de diez períodos de semidesintegración, para su posterior liberación a la atmósfera. La Tabla 1.1 muestra de manera aproximada el volumen de residuos líquidos y sólidos generados por el proceso de la CNEA, hasta junio del 2018 (información recabada del PNGRR). Los residuos sólidos que van en los Padiracs, comprenden papeles y mangueras, por ejemplo. Los residuos sólidos estructurales hacen referencia a los filtros de acero del filtrado de aire.

Tabla 1.1: Corrientes de proceso actualizado al 30 de junio del 2018. Los PadiracsTM son envases del tipo DPTE[®] donde se almacenan elementos utilizados durante el proceso. El total de residuos líquidos es para un total de aproximadamente 920 g de ^{99}Mo producido.

#	Descripción de la corriente	Nro. de unidades	Vol. (L/unidad)	Vol. Total (L)
	Total de residuos líquidos (ILLW y LLLW)	-	-	23000
1	Residuos sólidos varios (Padiracs)	144	20	2880
2	Residuos sólidos estructurales (filtros)	22	108	2376
3	Tambores acondicionados prensados	150	200	30000
4	Residuos sólidos no compactables	50	200	10000

Dentro de las corrientes de residuos líquidos están las de nivel intermedia que contiene los elementos que pasaron a través de la columna con AG1-X8, estos son principalmente catión aluminio (Al^{3+}), telurio (Te) y elementos alcalinos térreos. Por otro lado, se generan residuos líquidos de nivel bajo, cuyo contenido proviene de la línea de salida de las columnas CHELEX, estos residuos contienen rutenio y circonio (Ru y Zr).

La generación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ también genera pequeñas cantidades de residuos radiactivos de ^{99}Mo y $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Estos residuos se almacenan hasta su decaimiento, aproximadamente 60 h para el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ y un mes para el ^{99}Mo , para su posterior eliminación como residuos no radiactivos. Estos generadores se devuelven a los proveedores para la reutilización del blindaje y el reemplazo de las columnas, filtros y tubos internos [14].

Como se puede apreciar el proceso de producción de ^{99}Mo mediante la técnica de fisión de ^{235}U , utilizado en la CNEA, genera grandes cantidades de residuos líquidos en comparación con la cantidad de ^{99}Mo producido. Para disminuir la generación de residuos líquidos sería ventajoso el desarrollo e implementación de un concepto alternativo de producción. En vista que la CNEA está en proceso de construcción del RA-10, un RNI que operará a una potencia de 30 MW y tendrá mayor capacidad para producir ^{99}Mo , también las corrientes de residuos líquidos y sólidos aumentarán. Por lo tanto, se propone como método alternativo, la producción de ^{99}Mo mediante sublimación, utilizando como blanco a materiales porosos carbonosos. A continuación, se describe esta propuesta.

1.2 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE $^{99}\text{Mo}/^{99\text{m}}\text{Tc}$ EN FASE GASEOSA

1.2.1 SUBLIMACIÓN DE TRIÓXIDO DE MOLIBDENO IRRADIADO

Se han desarrollado diversos métodos además del generador cromatográfico de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ convencional [15], principalmente el generador de extracción con solvente descrito por Lathrop [16] y el generador de sublimación descrito por Robson y Boyd, publicada en la década de los 60 [17]. Ambos generadores fueron

considerados adecuados para la producción a gran escala, permitiendo superar los problemas de cromatografía como el gran volumen del eluido y la baja concentración radiactiva.

Cabe mencionar, que el ^{99}Mo se produce por fisión de ^{235}U en el caso del generador cromatográfico de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ convencional, y por irradiación de trióxido de molibdeno (natural o enriquecido en ^{98}Mo) en el caso de los generadores de Lathrop y de Robson y Boyd. Los residuos líquidos y sólidos de niveles bajo e intermedio se deben principalmente a la forma de producir el ^{99}Mo (por fisión principalmente) y no de generar $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

La principal desventaja del generador de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ mediante la irradiación de trióxido de molibdeno (MoO_3) y su posterior sublimación, es la baja eficiencia de separación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del ^{99}Mo . El principio de este generador fue demostrado por Perrier y Segré en 1937 [18], se basa en la diferencia de sublimación que existe entre el trióxido de molibdeno y el trióxido de tecnecio. Mediante la construcción de un tubo de sílica como sublimador, los resultados obtenidos por Hallaba y El-Asrag [19], muestran un rendimiento máximo alcanzado de $^{99\text{m}}\text{Tc}$ del 70% para una temperatura de 800 °C, que corresponde al punto de sublimación del MoO_3 .

La separación de ambos elementos se da, debido a que los óxidos de tecnecio y molibdeno cristalizan en diferentes partes del tubo de sílica, permitiendo su identificación y posterior recolección, lavando las paredes con una solución de 0,05 M de NaOH. La distribución de MoO_3 y $^{99\text{m}}\text{TcO}_3$ en función de la distancia en centímetros, entre la muestra y la salida del tubo, se muestra en la Figura 1.12.

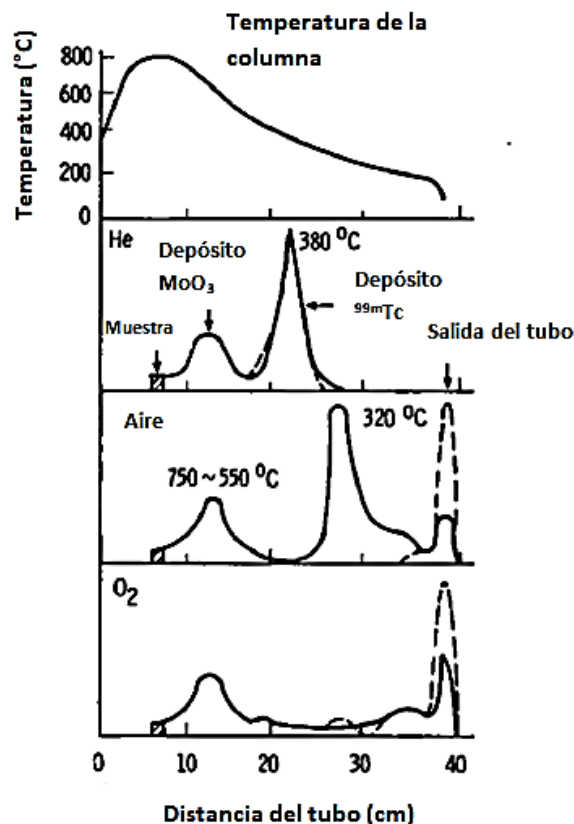


Figura 1.12: Distribución de MoO_3 y $^{99\text{m}}\text{TcO}_3$ dentro de la columna cromatográfica [20].

Tachimori et al. [20] muestran que independientemente de la naturaleza de la atmósfera, la posición del MoO_3 está siempre en el rango de temperatura entre 550 y 750°C, mientras que para el $^{99\text{m}}\text{Tc}$ tiene su máximo a una temperatura de 380 °C para He y 320°C para aire u oxígeno [4].

1.2.2 FORMACIÓN DE OXICLORURO DE MOLIBDENO

General Electric[®], patentó el método de extracción de ^{99}Mo como producto de fisión, mediante la formación de oxiclорuro de molibdeno [21].

Para lograr la formación de este cloruro, se calienta el blanco de uranio, previa extracción de gases de productos de fisión como kriptón y xenón, y se procede a la

incorporación de una mezcla de oxígeno y cloro. La temperatura óptima para que el ^{99}Mo , contenido en el blanco, reaccione con el cloro y el oxígeno y permita la formación de dióxido de dicloruro de molibdeno (MoO_2Cl_2) es de 1500°C . Con posterioridad a la formación del MoO_2Cl_2 , se recolectan los gases producidos en la formación en una cámara de condensación que está a una temperatura mucho menor a la de sublimación de MoO_2Cl_2 (alrededor de 140°C), para luego proceder a la recolección de ^{99}Mo .

Este nuevo método propone una alternativa en la producción de ^{99}Mo por fisión nuclear que contribuya a la disminución de LLLW y ILLW, generados por los procesos actuales que utilizan la disolución de los blancos de uranio para la obtención de radioisótopos útiles en la medicina nuclear, entre ellos el ^{99}Mo . La extracción gaseosa es una vía alternativa para la disminución de estos residuos y permite abrir nuevos campos de investigación dentro de esta área [21].

1.2.3 GRUPOS CARBONILOS Y FORMACIÓN DE CARBONILO DE MOLIBDENO

Los compuestos carbonílicos metálicos binarios, que consisten solo en un metal y ligandos de monóxido de carbono (CO), generalmente se preparan por reacción directa del polvo del metal altamente reactivo y CO, o por la reducción de una sal metálica con valencia cero, seguida de una reacción con monóxido de carbono a presiones elevadas, con excepción del tetracarbonilo de níquel ($\text{Ni}(\text{CO})_4$), que se forma reaccionando níquel metálico y CO a presión atmosférica y a temperatura ambiente. La preparación de otros carbonilos requiere altas temperaturas y altas presiones.

Los grupos carbonilo son grupos funcionales que consisten en un átomo de carbono unido a un átomo de oxígeno a través de un doble enlace. En ciertos compuestos de carbonilo, donde el CO funciona como un ligando en complejos inorgánicos y organometálicos, el carbono se une al oxígeno a través de un triple enlace ($\text{C}\equiv\text{O}$) [22].

En los carbonilos metálicos, el metal de transición está unido a una molécula de CO. Los elementos del bloque d de la tabla periódica generalmente se denominan metales de transición, ya que contienen una subcapa *d* incompleta. El CO, en estos elementos, forma enlaces a través de enlaces tipo π . Los carbonilos metálicos son en la mayoría de las veces compuestos no polares y eléctricamente neutros y presentan las propiedades físicas de los compuestos orgánicos. La fórmula general de los carbonilos metálicos está representada por $M_x(CO)_y$. Estos complejos pueden ser homolépticos, es decir, que contienen solo ligandos de CO, como el tetracarbonilo de níquel ($Ni(CO)_4$), sin embargo la mayoría de carbonilos metálicos contienen una mezcla de ligandos, como el $Re(CO)_3(2,2'\text{-bipiridina})Cl$ [23].

La mayoría de los carbonilos metálicos son sólidos a temperatura ambiente, pero el carbonilo de níquel, pentacarbonilo de hierro y pentacarbonilo de rutenio son líquidos, y el hidrocarbonilo de cobalto es gaseoso. Muchos de los carbonilos metálicos reaccionan fuertemente con el oxígeno y sustancias oxidantes, y en algunos casos particulares se produce la ignición espontánea.

1.2.3.1 HEXACARBONILO DE MOLIBDENO

1.2.3.1.1 PROPIEDADES Y ESTRUCTURA

El hexacarbonilo de molibdeno (también llamado carbonilo de molibdeno) es el compuesto químico con la fórmula $Mo(CO)_6$. Es un sólido blanco cristalino diamagnético, incoloro e inodoro, derivado del metal en su estado de oxidación cero, similar a los carbonilos de cromo y tungsteno, con una densidad de $1,96\text{ g cm}^{-3}$. Su temperatura de sublimación es de 150°C , es estable al aire, insoluble en agua, soluble en solventes orgánicos y bastante estables a la oxidación [22].

El $Mo(CO)_6$ tiene una estructura octaédrica, que consiste en 6 ligandos de CO perpendiculares entre sí, con el Mo como átomo central, como se muestra en la Figura 1.13.

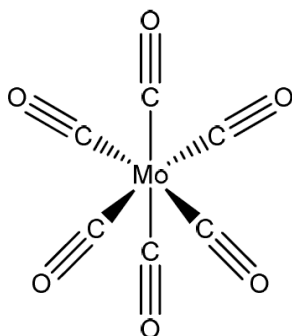


Figura 1.13: Esquema de la geometría octaédrica del Mo(CO)_6 .

1.2.3.1.2 TIPOS DE SÍNTESIS

El Mo(CO)_6 fue el primer carbonilo metálico del grupo VIA en ser preparado. Fue sintetizado por Mond en 1910 haciendo reaccionar molibdeno pirofórico con monóxido de carbono a una presión de 250 atm y a una temperatura de 200°C [24]. Este y otros métodos de síntesis se resumen en la Tabla 1.2.

Tabla 1.2: Diferentes tipos de síntesis para la obtención de Mo(CO)_6 [24].

Reacción	Condiciones	Rendimiento (%)
Mo + CO	$P_{\text{CO}} = 250 \text{ atm}$ y 200°C	Bajo
$\text{MoCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_5\text{MgBr} + \text{CO}$	Dietil eter.	15-20
$\text{MoCl}_5 + \text{Zn} + \text{CO}$	Éter benzeno. $P_{\text{CO}} = 100 \text{ atm}$ y $0 - 10^\circ\text{C}$.	46
$\text{MoCl}_5 + \text{Al} + \text{CO}$	Éter; 3-16 h.; $P_{\text{CO}} = 70 \text{ atm}$ y $20 - 100^\circ\text{C}$.	60-90
$\text{MoCl}_5 + \text{Fe(CO)}_5 + \text{CO}$	Éter en presencia de HCl $P_{\text{CO}} = 100 \text{ atm}$.	28
$\text{MoCl}_5 + \text{C}_6\text{H}_{15}\text{Al} + \text{CO}$	Benzeno; 3 h; $P_{\text{CO}} = 70 \text{ atm}$ y $50-60^\circ\text{C}$	76
$\text{MoCl}_5 + \text{Na} + \text{CO}$ seguido de una hidrólisis ácida	Diglima; -20 a 25°C . $P_{\text{CO}} = 65 \text{ atm}$; 20 h.	65
$\text{MO}_3 + \text{CO}$	300°C ; $P_{\text{CO}} = 2000 \text{ atm}$. 12 h.	89

1.2.3.1.3 SÍNTESIS EN CONDICIONES NORMALES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

En macro-química, la formación de carbonilos, como ya se mencionó, solo es posible a alta presión y temperatura [25]. Sin embargo, es posible la síntesis de hexacarbonilos de molibdeno como $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$, $^{104}\text{Mo}(\text{CO})_6$ y $^{105}\text{Mo}(\text{CO})_6$ volátiles, a temperatura y presión ambiente mediante reacciones de átomos calientes (*Hot Atom Reaction*) en un reactor TRIGA Mainz mediante la técnica de fisión inducida por neutrones de blancos con contenido de ^{235}U (como $^{235}\text{U}_2\text{O}_3$), mezclado con $\text{Cr}(\text{CO})_6$ o la técnica de fisión espontánea por ^{252}Cf [26]. Los trabajos indican que se forma complejos de carbonilo volátiles in situ en una atmósfera de CO. Estos experimentos abrieron el camino para el estudio de los complejos de carbonilo en experimentos en línea con isótopos de corta duración del grupo V al IX de la tabla periódica.

Según la literatura, Usoltsev y su grupo de investigación, utilizaron una fuente de fisión espontánea de ^{252}Cf instalada en la Universidad de Berna, permitiendo la producción de diversos productos de fisión de metales de transición con una amplia variedad de vidas medias [27]. Entre los isótopos de molibdeno producidos, se obtuvo ^{104}Mo , con un periodo de semidesintegración es de $T_{1/2} = 60$ s y emisión de un fotón gamma de $E_\gamma = 68,8$ keV (55%) y otro de 69,7 keV (18%). Este radioisótopo es óptimo para cuantificar la formación y el comportamiento de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ [28].

Los complejos de carbonilo de metal de transición volátil se forman in situ, mediante la termalización de los fragmentos de fisión en la cámara, esto se da gracias a que los átomos de molibdeno están en forma de nanopartículas y dispersadas homogéneamente dentro la fuente de ^{252}Cf . En la Figura 1.14 se muestra la disposición de los equipos para la obtención de ^{99}Mo , el gas portador es helio combinado con CO [29,30].

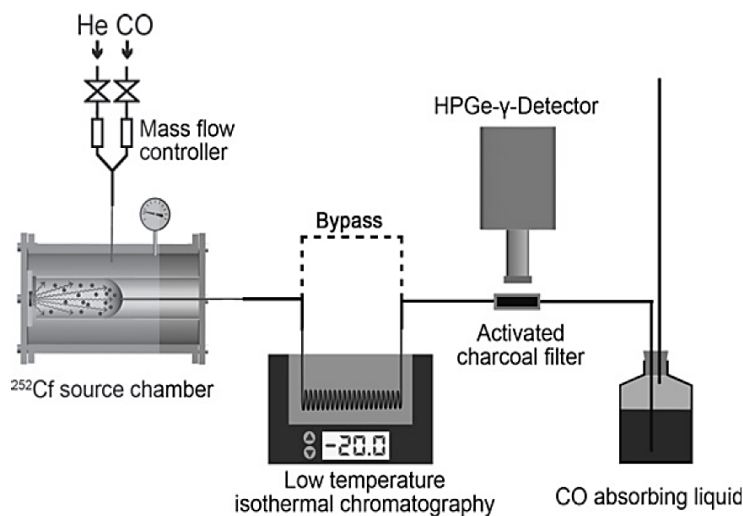


Figura 1.14: Esquema del diseño experimental para la obtención de ^{99}Mo [26].

1.3 CARBONES POROSOS DERIVADOS DE MATERIALES NATURALES

1.3.1 FIBRAS NATURALES

Las fibras naturales pueden clasificarse en tres grupos en función de su origen dentro de la plantas: fibras de líber (fibra de tejido vegetal que se encuentra en el tallo o en la corteza de una planta), hojas y semillas [31]. El yute, el kenaf, el lino y el cáñamo son ejemplos de fibras de líber. Estas fibras se usan comúnmente para fabricar cuerdas y telas industriales de alta resistencia. El lino (*Linum usitatissimum*) se cultiva para hilados de lino y tela. La fibra de cáñamo se usa generalmente para cordeles, textiles especiales como velas y lino, y papel especial como papel para bolsas de té y filtros de café. Ejemplos de fibras de la hoja son sisal, plátano, palma y piña, y ejemplos de fibras de semillas son el algodón y fibras de coco [32].

1.3.1.1 FIBRA DE SISAL

El sisal es una planta lignocelulósica que se encuentra en América, África y Asia, produce de 200 a 250 hojas antes de la floración y sus hojas contienen aproximadamente, entre 700 y 1400 haces de fibras, con una altura entre 0,5 y 1 m. La fibra de sisal se compone aproximadamente de 66% de celulosa, 12% de

hemicelulosa, 10% de lignina, 0,3% de cera y algunos compuestos solubles en agua [33], ver Figura 1.15.

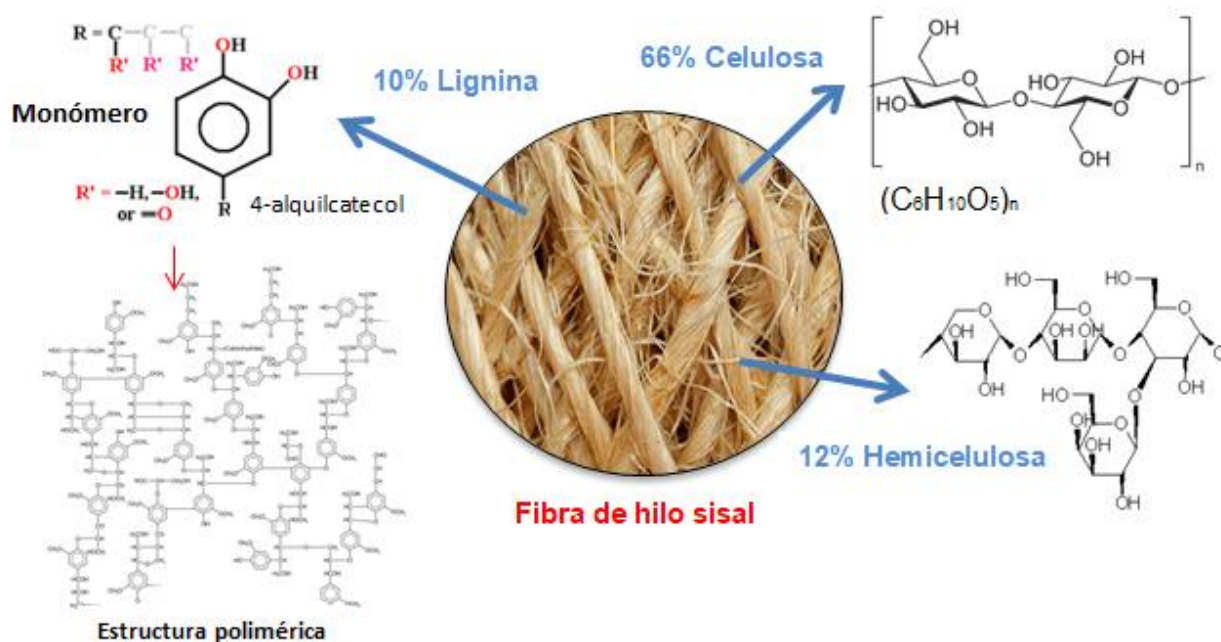


Figura 1.15: Estructura química de los componentes principales de la fibra de sisal.

La lignina es una clase de polímero fenólico reticulado que forman materiales estructurales en los tejidos de soporte de las plantas vasculares y algunas algas, cumplen un rol importante en la formación de las paredes celulares, especialmente en la madera y la corteza, aportando rigidez y retardando su fermentación fácilmente.

La celulosa, por otra parte, es un polisacárido que consiste en una cadena lineal de varios cientos a miles de unidades de D-glucosa unidos a β (1 $\rightarrow$ 4), cuya fórmula está dada por $(C_6H_{10}O_5)_n$. Estos polisacáridos son un componente estructural importante de la pared celular primaria de plantas verdes, muchas formas de algas y oomicetos.

La hemicelulosa es uno de varios heteropolímeros (matrices de polisacáridos), como los arabinoxilanos, presentes junto con la celulosa en casi todas las paredes

celulares de las plantas terrestres. Mientras que la celulosa es cristalina, fuerte y resistente a la hidrólisis, la hemicelulosa tiene una estructura amorfa con poca resistencia. Forma parte de las paredes de las células vegetales, recubriendo la superficie de las fibras de celulosa y permitiendo el enlace de pectina.

La hemicelulosa está formada por un conjunto heterogéneo de polisacáridos, a su vez por dos tipos de monosacáridos unidos por enlaces β (1 $\rightarrow$ 4) (fundamentalmente xilosa, arabinosa, galactosa, manosa, glucosa y ácido glucurónico), que forman una cadena lineal ramificada. Entre estos monosacáridos destacan más la glucosa, la galactosa y la fructosa.

En los últimos años, la fibra de sisal ha tenido muchas aplicaciones, como la fabricación de cuerdas, alfombras, cordeles, esteras y artículos de artesanía. Además, también se utiliza en la producción de biogás y la fabricación de compuestos. Debido a su buena resistencia a la tracción, se utiliza para hacer compuestos con diferentes polímeros que aumentan la resistencia de los polímeros.

Como la fibra de sisal es barata, biodegradable y ecológica, en la actualidad se utiliza en muchas áreas. Además, mucha investigación se centra en el potencial de los compuestos reforzados con fibras de sisal [34].

1.3.1.2 OBTENCIÓN DE CARBONES A PARTIR DE FIBRAS NATURALES

Es importante mencionar que, de aquí en adelante, se utilizará la palabra sisal para referirnos a la fibra de sisal o al hilo sisal.

Mediante el análisis de termogravimétrico (TGA) se observa que inicialmente existe una pérdida de peso de sisal a temperaturas inferiores a 300°C atribuida principalmente, a la evaporación de la humedad originalmente contenida en los precursores. La pérdida de peso continúa por encima de esta temperatura debido a la vaporización de compuestos orgánicos volátiles. Según la pérdida de peso y el intercambio de calor, tomados del TGA, las temperaturas de descomposición térmica están alrededor de 513°C. El valor de temperatura de carbonización para la

fibra sisal es de aproximadamente 520°C en función de los resultados de descomposición térmica realizados, cuyos valores de flujo de N₂ y rampa de calentamiento fueron fijados en 94,4 ml min⁻¹ y 10 °C min⁻¹ respectivamente, manteniendo esa temperatura por aproximadamente una hora.

Una vez carbonizada la fibra natural, se procede a la activación del carbón con la finalidad de la creación de grupos funcionales que incremente la capacidad de adsorción. Los carbonos activados (CA) pueden prepararse mediante activación física y química. La activación física se lleva a cabo mediante la carbonización del material precursor o en su defecto mediante la gasificación del carbón en ambiente de vapor o dióxido de carbono. La activación química se completa en un solo paso, combinando el proceso de carbonización y activación, y por lo tanto proporciona un mejor desarrollo de una estructura porosa. Este proceso se realiza a temperaturas más bajas que el proceso de activación física, la Figura 1.16 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido, cuya sigla en inglés es SEM (*Scanning Electron Microscopy*), del sisal en el cual se observan los macroporos y la estructura tubular característica de este material [32].

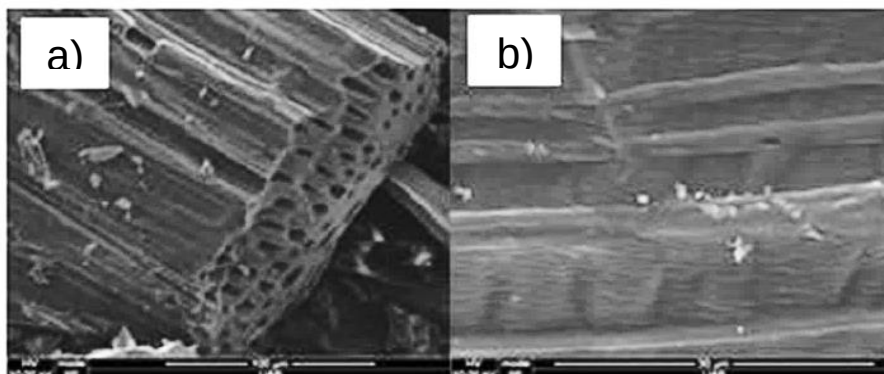


Figura 1.16: Imagen de SEM de CA derivado de sisal. a) Sección transversal y b) superficie longitudinal [32].

Se requieren valores de alta área superficial ($> 1000 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$) para mejorar la eficiencia en la capacidad de adsorción, para aplicaciones como purificación industrial de gases de salida, purificación de aguas subterráneas y el

almacenamiento de gases, por ejemplo. Por lo general, una mayor área superficial da como resultado una mayor capacidad de adsorción [35]. Sin embargo, la capacidad de adsorción del CA también depende del tamaño y el volumen de poro. Las características del tamaño de poro determinan el tamaño de las moléculas a ser adsorbidas (adsorbato) [36] y el volumen de poros define la cantidad de adsorbato. La forma de la isoterma de adsorción proporciona información cualitativa sobre la capacidad de adsorción y el área superficial [37]. Específicamente, la presencia de mesoporos (tamaño de poro entre 2 y 50 nm) y microporos (tamaño de poro menor a 2 nm) en el CA, mejora sus capacidades de adsorción para moléculas de adsorbato más grandes.

Los trabajos realizados muestran que los CA derivados de cáñamo, lino y sisal poseen altas área superficial, entre 1100 y 1300 m² g⁻¹, y exhiben un alto contenido de mesoporos, entre 60 y 71%. Por lo tanto, es posible lograr una estructura mesoporosa con un área de superficie alta a través de estas fibras naturales. También observaron estructuras mesoporosa con activación química [38]. Se vio que la relación del área de mesoporos, el volumen total de poros, el volumen de microporos, el volumen de mesoporos y los tamaños de poros cambiaron muy poco para cada uno de estos materiales.

Los estudios revelan que valores de área de superficie BET de alrededor de 1359 m² g⁻¹ se obtuvieron de CA derivados de cáñamo, sin embargo, la mayor mesoporosidad (72%) se obtuvo de CA derivada de sisal. El volumen de mesoporos es del 60 al 72% del volumen total de poros, lo que indica que los mesoporos son dominantes para todos los ACA derivados de fibras naturales, ver Tabla 1.3.

Tabla 1.3: Características de muestras de carbón activado derivado de sisal (SAC), lino (LAC) y cáñamo (CAC). S_{BET} es el área superficial, S_{mi} área superficial de microporos y S_{me} área superficial de mesoporos. V_{mi} volumen de microporo, V_{me} volumen de mesoporo y D tamaño de poro [32].

	S_{BET}	S_{mi}	S_{me}	S_{me}/S_{mi}	V_{tot}	V_{mi}	V_{me}	V_{me}/V_{tot}	$D(nm)$
SAC	1186	368	818	68,9	0,71	0,20	0,51	72	2,38
LAC	1257	389	868	69,1	0,73	0,29	0,44	60	2,32
CAC	1359	429	930	68,5	0,75	0,27	0,46	61	2,22

Adicionalmente, la temperatura de carbonización es otro factor importante en la producción de CA, ya que la generación de poros en el carbón depende directamente de la carbonización del material [36]. Por lo tanto, la temperatura de carbonización debería ser suficiente para volatilizar las sustancias orgánicas y así obtener las propiedades deseadas para el carbón activado [37, 38].

1.4 GENERACIÓN DE ^{99}Mo POR ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA MEDIANTE ENRIQUECIMIENTO SZILARD-CHALMERS.

El efecto Szilard-Chalmers es una forma específica de ruptura de enlaces químicos causados por la emisión de rayos gamma rápidos durante la irradiación de neutrones. La energía generada en la reacción nuclear, por conservación de energía y momento, se comparte entre el radionúclido hija y la partícula emitida. Dependiendo de la energía cinética de la hija (energía de retroceso), ésta puede romper los enlaces químicos de la molécula precursora quedando así en una especie química diferente, permitiendo separarlas con mayor facilidad. Para el caso de estudio de esta tesis, la molécula de $Mo(CO)_6$ es la que se analizará a continuación.

La energía de enlace de disociación entre el Mo y el CO está alrededor de 1,7 eV [40]. Por lo tanto, el valor mínimo que debe tener el fotón gamma para generar la ruptura del enlace se calcula mediante la siguiente ecuación [41]:

$$E_R = 537 \frac{E_\gamma^2}{M_R} \quad \text{Ec.1}$$

Donde E_R representa la energía de retroceso de la hija, en la reacción nuclear, en eV, E_γ es la energía del fotón gamma en MeV y M_R es la masa de la hija en unidades de masa atómica (uma).

De la ecuación 1 obtenemos que el valor de energía mínima de los fotones gamma necesarios para romper el enlace, en la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$, es de 1,11 MeV. Tomando $E_R = 10,2$ eV, por estar el molibdeno ligado a 6 moléculas de CO.

Se sabe que entre 14 - 16% de los fotones gammas rápidos emitidos en esta reacción nuclear tienen energías mayores a 1,11 MeV, por lo tanto, el radioisótopo hija tiene energía suficiente para romper los enlaces químicos. Se esperaría que el rendimiento aumentara entre un 14 y 16% [41,42].

1.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] Cámara gamma SPECT doble cabezal de General Electric.
<http://alexanderfleming.org/areas-medicas/medicina-nuclear/>.
- [2] M.R.A. Pillai, A. Dash, F.F. Knapp, Sustained availability of ^{99m}Tc : Possible paths forward, J. Nucl. Med. 54 (2013) 313–323.
<https://doi.org/10.2967/jnumed.112.110338>.
- [3] IAEA, IAEA Nuclear Energy Series Non-HEU Production Technologies for Molybdenum-99 and Technetium 99m, IAEA Nucl. Energy Ser. (2013) 1–75.
- [4] L. Zsinka, Tc-99m Sublimation Generator, Science. 96 (1987) 9–11.
- [5] J.K. Shultis, R.E. Faw, Fundamentals of Nuclear Science and Engineering, Marcel Dekker, Inc, New York, 2002.
- [6] M.R.A. Pillai, A. Dash, F.F. Knapp, Sustained availability of ^{99m}Tc : Possible paths forward, J. Nucl. Med. 54 (2013) 313–323.
<https://doi.org/10.2967/jnumed.112.110338>.
- [7] J. Louis G. Stang, Manual of Isotope Production Processes in use at Brookhaven National Laboratory, (1964) 9–25.
- [8] R. Studies Board Committee on State of Molybdenum-, P. Toward Eliminating Use of Highly Enriched Uranium, R. Studies Board, D. on Earth, L. Studies, N. Academies of Sciences, Molybdenum-99 for Medical Imaging, 2016.
<https://doi.org/10.17226/23563>. Copyright.
- [9] S.A.A. and H.J. ACHE, Production Techniques of Fission Molybdenum-99, Radiochim. Acta. 72 (1987) 65–72.
- [10] IAEA, Fission Molybdenum for Medical Use, Small. (1989) 13–16.
- [11] S.K. Lee, G.J. Beyer, J.S. Lee, Development of Industrial-Scale Fission ^{99}Mo Production Process Using Low Enriched Uranium Target, Nucl. Eng. Technol. 48 (2016) 613–623. <https://doi.org/10.1016/j.net.2016.04.006>.

- [12] International Atomic Energy Agency., Management of high enriched uranium for peaceful purposes : status and trends., (2005) 51.
- [13] S.A. Ali, Production of fission Mo-99 from LEU uranium silicide targets, Med. Appl. Isot. Radiation, Invit. Pap. 2000 Symp. Isot. Radiat. Appl. (2000) 112–135.
- [14] C.A.Manzini, Producción de Mo-99 para Empleo en Generadores de Tc-99m de Uso en Medicina Nuclear, Buenos Aires, 2017.
- [15] R. P., Radioactive Pharmaceuticals. 99mTc generators, Oak Ridge: US Atomic Energy Commission, 1966.
- [16] K.A. Lathrop, Proceedings of a Panel Radiopharmaceuticals, 1970.
- [17] J.R. R. E. Boyd, Report of study group on radioisotope production, IAEA Nucl. Energy Ser. 187 (1968).
- [18] C. Perrier, E. Segrè, Some Chemical Properties of Element 43, J. Chem. Phys. 5 (1937) 712–716. <https://doi.org/10.1063/1.1750105>.
- [19] E. Hallaba, H.A. El-Asrag, Kurze Originalmitteilungen On the Sublimation of 99m Te from Irradiated Molybdenum Trioxide , Isot. Isot. Environ. Heal. Stud. 11 (1975) 290–292. <https://doi.org/10.1080/10256017508543805>.
- [20] S. Tachimori, H. Nakamura, H. Amano, Diffusion of Tc-99m in Neutron Irradiated Molybdenum Trioxide and Its Application to Separation, J. Nucl. Sci. Technol. 8 (1971) 295–301. <https://doi.org/10.3327/jnst.8.295>.
- [21] General Atomics, Methods and apparatus for selective gaseous extraction of molybdenum-99 and other fission product radioisotopes, 2015.
- [22] M. Kaushik, A. Singh, M. Kumar, The chemistry of group-VIb metal carbonyls, Eur. J. Chem. 3 (2012) 367–394. <https://doi.org/10.5155/eurjchem.3.3.367-393.604>.
- [23] C. Elschenbroich, Organometallics, Wiley-VCH, Weinheim, 2006.

- [24] S.W. Kirtley, Molybdenum Compounds With n¹-Carbon Ligands, (1985).
- [25] A.A. Blaxchard, The Volatile Metal Carbonyls, *J. Biophys. Biochem. Cytol.* 219 (1973) 214–219.
- [26] Y. Wang, Z. Qin, F.L. Fan, F.Y. Fan, S.W. Cao, X.L. Wu, X. Zhang, J. Bai, X.J. Yin, L.L. Tian, L. Zhao, W. Tian, Z. Li, C.M. Tan, J.S. Guo, H.W. Gäggeler, Gas-phase chemistry of Mo, Ru, W, and Os metal carbonyl complexes, *Radiochim. Acta.* 102 (2014) 69–76. <https://doi.org/10.1515/ract-2014-2157>.
- [27] C.E. Düllmann, B. Eichler, R. Eichler, H.W. Gäggeler, D.T. Jost, U. Kindler, D. Piguet, S. Soverna, P. Thörle, N. Trautmann, A. Türler, Miss Piggy, a californium-252 fission fragment source as a generator of short-lived radionuclides, *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. A Accel. Spectrometers, Detect. Assoc. Equip.* 512 (2003) 595–605. [https://doi.org/10.1016/S0168-9002\(03\)01932-6](https://doi.org/10.1016/S0168-9002(03)01932-6).
- [28] J. Blachot, Nuclear Data Sheets for A = 104, *Nucl. Data Sheets.* 108 (2007) 2035–2172. <https://doi.org/10.1016/j.nds.2007.09.001>.
- [29] J. Even, A. Yakushev, C.E. Düllmann, J. Dvorak, R. Eichler, O. Gothe, W. Hartmann, D. Hild, E. Jäger, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, J.V. Kratz, J. Krier, B. Lommel, L. Niewisch, H. Nitsche, I. Pysmenetska, M. Schädel, B. Schausten, A. Türler, N. Wiehl, D. Wittwer, In-situ formation, thermal decomposition, and adsorption studies of transition metal carbonyl complexes with short-lived radioisotopes, *Radiochim. Acta.* 102 (2014) 1093–1110. <https://doi.org/10.1515/ract-2013-2198>.
- [30] J. Even, A. Yakushev, C.E. Du, J. Dvorak, R. Eichler, O. Gothe, D. Hild, E. Ja, J. Khuyagbaatar, J. V Kratz, J. Krier, L. Niewisch, H. Nitsche, I. Pysmenetska, M. Scha, B. Schausten, A. Tu, N. Wiehl, D. Wittwer, Rapid Synthesis of Radioactive Transition-Metal Carbonyl Complexes at Ambient Conditions, (2012) 6431–6433.

- [31] C. Roul, The international jute commodity system, Northern Book Centre, New Delhi, 2009.
- [32] M. Dizbay-Onat, U.K. Vaidya, J.A.G. Balanay, C.T. Lungu, Preparation and characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 441–457. <https://doi.org/10.1177/0263617417700635>.
- [33] F. de A. Silva, N. Chawla, R.D. de T. Filho, Tensile behavior of high performance natural (sisal) fibers, *Compos. Sci. Technol.* 68 (2008) 3438–3443. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2008.10.001>.
- [34] A. Sharma, S. Suresh, A. Dubey, Properties and characteristics of sisal fibre reinforced composite, *Adv. Mater. Res.* 585 (2012) 322–326. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.585.322>.
- [35] P.J. Herrera Franco, A. Valadez-González, Fiber-matrix adhesion in natural fiber composites (2005).
- [36] B. Jibril, O. Houache, R. Al-Maamari, B. Al-Rashidi, Effects of H₃PO₄ and KOH in carbonization of lignocellulosic material, *J. Anal. Appl. Pyrolysis.* 83 (2008) 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.jaap.2008.07.003>.
- [37] T.Y. Jun, S.D. Arumugam, N.H.A. Latip, A.M. Abdullah, P.A. Latif, Effect of activation temperature and heating duration on physical characteristics of activated carbon prepared from agriculture waste, *EnvironmentAsia.* 3 (2010) 143–148.
- [38] V.R.G. Dev, J.R. Venugopal, T.S. Kumar, L.R. Miranda, S. Ramakrishna, Agave sisalana, a biosorbent for the adsorption of Reactive Red 120 from aqueous solution, *J. Text. Inst.* 101 (2010) 414–422. <https://doi.org/10.1080/00405000802445289>.
- [39] O. Ekpote, M. Horsfall, Preparation and characterization of activated carbon derived from fluted pumpkin stem waste (*Telfairia occidentalis* Hook F), *Res.*

J. Chem. Sci. 1 (2011) 10–17.

- [40] J.W.J. van Dorp, D.S. Mahes, P. Bode, H.T. Wolterbeek, A.G. Denkova, P. Serra-Crespo, Towards the production of carrier-free ^{99}Mo by neutron activation of ^{98}Mo in molybdenum hexacarbonyl –Szilard-Chalmers enrichment, Appl. Radiat. Isot. 140 (2018) 138–145. <https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.002>.
- [41] J. Sun, Novel approaches to produce radionuclides using hot atom chemistry principles, 2019. <https://doi.org/10.4233/uuid:de78dfd6-f63b-4908-b09c-921cb7ea937e>.
- [42] J.K. Tuli, Thermal-neutron-capture gamma rays, (1983).

CAPÍTULO 2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GENERAL

El objetivo general de esta tesis doctoral, es proveer los estudios fundamentales que respalden un potencial nuevo proceso para la producción de ^{99}Mo , basado en extracción gaseosa, con una menor generación de residuos radiactivos líquidos de niveles bajo y medio.

2.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

1. Obtener matrices carbonosas porosas, a partir de fibra de sisal natural, con contenido de molibdeno y uranio.
2. Estudiar las propiedades térmicas, bajo atmósfera inerte, del molibdeno incorporado en la matriz carbonosa porosa, ya sea como único elemento o como una mezcla compleja.
3. Determinar si la presencia de la matriz carbonosa porosa y los elementos que simulan los productos de fisión del ^{235}U , modifican la temperatura de sublimación del hexacarbonilo de molibdeno.
4. Preparar e irradiar muestras de carbones porosos con contenido de hexacarbonilo de molibdeno, en el reactor nuclear de investigación RA-3.
5. Separar el ^{99}Mo , generado por la activación neutrónica, de la matriz carbonosa mediante el efecto Szilard-Chalmers y cuantificarlo a través de espectrometría gamma.

CAPÍTULO 3 MATERIALES Y MÉTODOS

3.1 SÍNTESIS Y PREPARACIÓN DE MATERIALES

3.1.1 FIBRA NATURAL- HILO SISAL

Se propone el uso de hilo sisal, ver Figura 3.1, como precursor de nuevos blancos carbonosos porosos como alternativa del proceso de producción de ^{99}Mo por fisión actualmente utilizado en Argentina, que involucra la disolución de los blancos de una aleación de uranio-aluminio encapsulada en aluminio mediante una solución alcalina (ver sección 1.1.4). Una de las ventajas de usar este material, además de ser muy económico, es su facilidad de adquisición. Estas fibras se encuentran por lo general en librerías convencionales o tiendas que comercien con hilos y telas.



Figura 3.1: Ovillo de hilo sisal.

3.1.2 LIMPIEZA Y DESLIGNIFICACIÓN

Tomando en cuenta lo mencionado anteriormente, se realizó un tratamiento de limpieza para la extracción de impurezas mayoritarias, como sodio, magnesio, potasio, calcio y hierro principalmente, que contiene el sisal. Es muy importante la eliminación de estos metales ya que podrían contribuir significativamente con la actividad del material, después de la irradiación en el reactor nuclear de investigación RA-3, complicando la manipulación y extracción de los productos requeridos [1].

Se aplicaron dos procedimientos de limpieza, uno bajo condiciones normales de presión y temperatura y otra bajo condiciones hidrotermales.

Para el primer caso se prepararon las siguientes soluciones: 0,01 M de ácido nítrico (HNO_3) marca Sigma-Aldrich al 69 wt%, 0,01 M de hidróxido de sodio (NaOH) marca Sigma-Aldrich y 0,1, 0,5 y 1 M de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) marca MAPAL 99,9% de pureza.

Los tratamientos hidrotermales se llevaron a cabo mediante un autoclave de acero-politetrafluoroetileno (PTFE o teflón) de 45 ml de volumen y en un horno eléctrico de convección marca O.R.L, Industria Argentina. La Figura 3.2 muestra ambos. Se prepararon muestras de sisal con las concentraciones de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, ya mencionadas anteriormente, dentro del autoclave y se las llevó a 150°C por 16 h en el horno de convección. Para las soluciones se usó agua ultra pura tipo 1 ($18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ a 25°C) y una relación volumen de solución masa de muestra (V/m) de 20 ml g^{-1} [2].



Figura 3.2: Reactor de acero-teflón y horno eléctrico de convección.

Una vez realizados los tratamientos hidrotermales, se llevaron a cabo los tratamientos de lavado y filtrado de las muestras en un embudo Büchner conectado a un kitasato y a una bomba de vacío marca *Vacuubrand PC 3000*, ver Figura 3.3. Posteriormente se secaron a 50°C sobre una plancha calefactora.



Figura 3.3: Sistema de filtrado de muestras mediante vacío.

Además de obtener sisal libre con la menor cantidad posible de impurezas, y con la finalidad de incrementar la porosidad y la capacidad de carga de adsorción de metales de interés como el uranio y molibdeno, se deslignificaron las fibras mediante procesos hidrotermales con 1 M de ácido cítrico ($C_6H_8O_7$) y una mezcla de agua y alcohol etílico ($H_2O/EtOH$) 1:1 (v/v) con 0,05% de ácido sulfúrico (H_2SO_4) al 95-98 % [3,4]. Una vez realizados estos tratamientos, se filtraron las muestras y se analizaron las soluciones filtradas por espectrometría ultravioleta (UV)-visible [4].

3.1.3 FUNCIONALIZACIÓN CON ÁCIDO AMINO TRIMETILEN FOSFÓNICO (ATMP) Y GLIFOSATO

Como parte de los ensayos de adsorción en sisal se estudió la posibilidad de funcionalizar el material con la finalidad de incrementar su carga con uranio y/o molibdeno, ya que el objetivo principal es la utilización de este material como blanco de irradiación. Bajo este criterio, se utilizaron moléculas funcionales de bajo costo para realizar los primeros ensayos de funcionalización de la fibra natural. En el proceso de funcionalización bajo condiciones hidrotermales se descubrió, como parte del estudio de propiedades básicas del material, que este tenía una alta

afinidad para adsorber uranio de agua de mar (ADM) con alta selectividad, sabiendo que el uranio está como un electrolito fuerte, en muy baja concentración, alrededor de 4 partes por billón (ppb), y en competencia con varios iones. De esta manera el estudio resultó como un *spin-off* del trabajo de tesis, con la publicación de un artículo científico.

La funcionalización de las fibras naturales se las hizo con N-fosfonometilglicina (glifosato) y con ácido amino trimetilen fosónico (ATMP), cuya estructura se muestra en la Figura 3.4. El ATMP utilizado fue de Sigma-Aldrich al 50 wt% en agua y el glifosato de Gleba SA al 48 (p/v)% en agua, con valores de pH de 1,31 y 4,87 respectivamente.

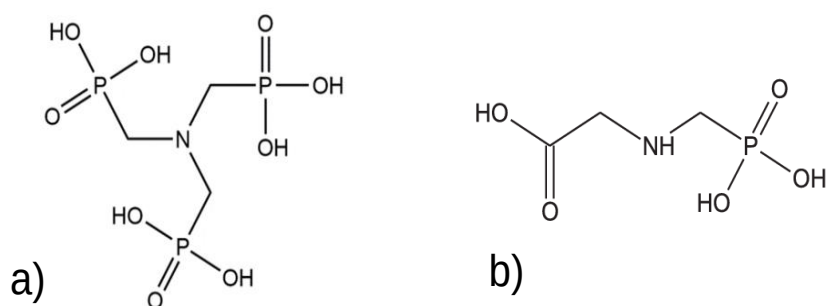


Figura 3.4: Estructura química de la molécula de a) ATMP y b) Glifosato.

Se introdujo 1,2 g de sisal dentro del autoclave, con soluciones de 20 ml de ATMP y glifosato de 0,1, 0,5 y 1 M de concentración, con una relación V/m de 16,7 mL g⁻¹, similar a la relación usada en la limpieza de la fibra, y se los llevó a 150°C en un horno de convección, mediante el autoclave de acero-teflón, durante 16 h.

Posterior al tratamiento hidrotermal se filtraron las muestras, se lavaron con abundante agua desionizada y se secaron a 60°C sobre una plancha calefactora. La carga de fósforo se determinó midiendo su concentración en la solución de ácido fosfónico después de la reacción hidrotermal, mediante un espectrómetro FTIR.

3.2 ADSORCIÓN ELEMENTAL

3.2.1 URANIO

Para la preparación de soluciones de uranio natural a distintas concentraciones se partió de una solución de 2000 partes por millón (ppm) de nitrato de uranilo ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$), preparados en el laboratorio perteneciente a la Gerencia Química, División Procesos Químicos e Ingeniería, a partir de un concentrado de uranio natural que consiste en una mezcla de óxidos de uranio natural, mayoritariamente U_3O_8 , proveniente de la minería.

Se prepararon soluciones con distintas concentraciones y diferentes pH con la finalidad de obtener las curvas de pH y capacidad de carga. La incorporación de uranio en el sisal, previamente hidrotratado (a 150°C en un autoclave de acero-teflón por 16 h) con 1 M de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), se la hizo por contacto en tubos de hemólisis de 5 ml y dejándolas en agitación por un día aproximadamente, mediante un agitador rotativo marca Intelli-Mezclado modelo RM2. Posterior al contacto se filtraron y se secaron las fibras a 55°C sobre una plancha calefactora.

Para el caso de la adsorción de agua de mar, se puso en contacto 0,2 g de sisal funcionalizado con ATMP y glifosato, con 20 ml de ADM - cuya concentración de uranio se incrementó a 4 y 10 ppm, utilizando sulfato de uranilo (UO_2SO_4) y $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, para facilitar la medición - por 48 h. Para el caso de la solución a 4 ppm se utilizó UO_2SO_4 , cuyo pH no fue necesario ajustar debido a que se mantuvo en un valor cercano al del ADM (pH 8,2). Para preparar la solución a 10 ppm, se utilizó $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$, cuyo pH fue necesario ajustar con carbonato de sodio (Na_2CO_3). El contenido de uranio se analizó mediante la técnica de fluorescencia de rayos X de reflexión total (TXRF).

3.2.2 MOLIBDENO

Se prepararon soluciones de molibdeno a partir de molibdato de amonio tetrahidratado $((\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O})$, marca J.T Baker, a distintas concentraciones y diferentes pH. La incorporación de molibdeno se realizó de la misma manera que para la adsorción de uranio.

3.3 MODELOS DE CINÉTICA Y CAPACIDAD DE CARGA

Los modelos de ajuste de puntos para los estudios de cinética utilizados fueron de pseudo primer orden, dados por la ecuación 3.1:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - K_1 t \quad \text{Ec. 3.1}$$

Donde q_t es la cantidad de soluto adsorbido (mg g^{-1}) a un tiempo t , q_e el valor de concentración en el equilibrio (mg g^{-1}), K_1 la constante de pseudo primer orden (min^{-1}) y t el tiempo (min) [5,6].

De pseudo segundo orden, dada por la ecuación 3.2:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Ec. 3.2}$$

Donde q_t es la cantidad de soluto adsorbido (mg g^{-1}) a un tiempo t , q_e el valor de concentración en el equilibrio (mg g^{-1}), K_2 la constante cinética de pseudo segundo orden ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) y t el tiempo (min) [5,6].

Por último, el modelo de difusión intrapartícula de Weber-Morris, descrito en la ecuación 3.3.

$$q_t = K_{DI} t^{0.5} + C_{DI} \quad \text{Ec. 3.3}$$

Donde q_t es la cantidad de soluto adsorbido (mg g^{-1}) a un tiempo t , K_{DI} la constante de difusión intrapartícula ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0.5}$), C_{DI} está relacionado con el espesor de la capa de la interfaz líquido-sólido (mg g^{-1}) y t el tiempo (min).

Para los ajustes de los estudios de capacidad de carga, se eligieron cuatro modelos, el primero fue el de Langmuir, dado por la ecuación 3.4:

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Ec. 3.4}$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}), q_e es la cantidad de soluto adsorbido en la muestra en el equilibrio (mg g^{-1}), q_m es la máxima cantidad de capacidad de adsorción de monocapa de adsorbente y K_L es la constante de Langmuir (L mg^{-1}). Además, para predecir si el proceso es favorable, se utiliza una constante adimensional, llamada parámetro de equilibrio (R_L), dada por la ecuación 3.5:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad \text{Ec. 3.5}$$

Donde K_L es la constante de Langmuir y C_0 es la concentración inicial del soluto en la solución (mg L^{-1}). EL valor de R_L indica si el proceso es irreversible ($R_L=0$), favorable ($0 < R_L < 1$), lineal ($R_L=1$) o desfavorable ($R_L > 1$) [7,8].

El segundo modelo fue el de Freundlich, dada por la ecuación 3.6:

$$q_e = K_F C_e^{\frac{1}{n}} \quad \text{Ec. 3.6}$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}), q_e es la cantidad de soluto adsorbido en la muestra en el equilibrio (mg g^{-1}), K_F indica la capacidad de adsorción del adsorbente (L mg^{-1}) y $1/n$ está relacionado con la distribución de la intensidad de adsorción [7,8].

El tercer modelo fue el de Dubinin–Radushkevich (D-R), dado por la ecuación 3.7:

$$q_e = q_{max} \exp(-\beta \varepsilon^2) \quad \text{Ec. 3.7}$$

Donde q_e (mg g^{-1}) es la cantidad de soluto adsorbido por unidad de masa de adsorbente en el equilibrio, q_{max} (mg g^{-1}) es la máxima capacidad de adsorción, β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$) es la constante relacionada con la energía de adsorción y ε (kJ mol^{-1})

es el potencial de adsorción. Este último parámetro puede ser expresado en términos de la concentración de la solución en equilibrio dado por la ecuación 3.8:

$$\varepsilon = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_e} \right) \quad \text{Ec. 3.8}$$

Donde C_s (mg L^{-1}) y C_e (mg L^{-1}) son la concentración de saturación y en equilibrio de la solución respectivamente (deben cumplir que $C_s > C_e$), R es la constante universal de los gases ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$) y T la temperatura (K).

Mediante el valor de β se puede calcular la energía libre media por medio de la siguiente ecuación:

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \quad \text{Ec. 3.9}$$

La cual permite distinguir que tipo de proceso de adsorción ocurre. Cuando $E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$ el tipo de adsorción es mediante procesos físicos (fisisorción) y cuando E está entre 8 y 16 kJ mol^{-1} el proceso de adsorción es por procesos químicos (quimisorción) [9].

Finalmente, el cuarto modelo fue el de Toth, dado por la ecuación 3.10:

$$q_e = \frac{q_m C_e K_t}{(1 + (C_e K_t)^n)^{\frac{1}{n}}} \quad \text{Ec. 3.10}$$

Donde C_e es la concentración de equilibrio (mg L^{-1}), q_e es la cantidad de soluto adsorbido en la muestra en equilibrio (mg g^{-1}), q_m es la máxima cantidad de capacidad de adsorción de monocapa de adsorbente, K_t es la constante de Toth (L mg^{-1}) y n es el parámetro de heterogeneidad estructural [8,10].

3.4 ADSORCIÓN Y DESORCIÓN DE URANIO EN AGUA DE MAR MEDIANTE COLUMNA

Los estudios de adsorción de uranio de agua de mar (ADM) mediante columna se realizaron a través de una bomba peristáltica y un colector de fracciones, mostrado

en la Figura 3.5. En primer lugar, se compactó el sisal funcionalizado dentro de la columna, colocando lana de vidrio en los extremos para evitar que el sisal funcionalizado se moviese al momento de transitar la solución a través de la columna.

Para la adsorción de uranio en sisal funcionalizado se utilizó un flujo de solución de ADM de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$, masa de muestra entre 0,5 y 1 g, volumen de tubo alrededor de 4 mL y una solución de uranio de ADM con una concentración de 4 ppm de uranio.



Figura 3.5: Armado del sistema de adsorción de uranio de ADM mediante columna.

Para los estudios de desorción se utilizaron ácido clorhídrico (HCl) 1 M y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0,2 M, a un flujo de $0,2 \text{ mL min}^{-1}$.

3.4.1 MODELO DE AJUSTE EN COLUMNA

El modelo de Thomas proporciona una solución aproximada para la carga en columna en el caso restringido donde la velocidad de flujo de la solución es lenta en relación con el tiempo de residencia necesario para que se establezca el equilibrio. La forma de la ecuación de Thomas utilizada tiene la siguiente forma [11,12],

$$\frac{C_0}{C} = 1 + \exp\left(\frac{k_1}{F}(q_0M - C_0V)\right) \quad \text{Ec. 3.11}$$

Donde C, es la concentración del efluente (mg L^{-1}), C_0 es la concentración inicial de la solución (mg L^{-1}), k_1 es la constante de Thomas ($\text{L h}^{-1} \text{mg}^{-1}$), F es la tasa de flujo (L h^{-1}), q_0 máxima capacidad de carga (mg g^{-1}), M es la masa del adsorbente (g) y V es el volumen de ruptura (L).

3.5 TRATAMIENTO TÉRMICO

Una vez realizada la limpieza y deslignificación del sisal mediante procesos hidrotérmicos, se pirolizaron las muestras a 4 temperaturas diferentes. Las dos primeras a 750°C y 900°C en un horno tubular – marca INDEF con tubo de cuarzo, con un valor de temperatura máxima de 1200°C , con rampas de calentamiento entre 1 y $10^\circ\text{C min}^{-1}$, con una precisión de 1°C – a una rampa de calentamiento de 5°C min^{-1} y con una isoterma de 2 h, bajo atmósfera de argón calidad analítica de 99,99%. Las dos muestras restantes fueron pirolizadas a 1100°C y 1300°C en un horno tubular de alta temperatura – marca Brothers Furnace Co. Ltd., modelo XD-16000 MT, con un valor de máxima temperatura de 1600°C , con rampas de calentamiento de 0 - $10^\circ\text{C min}^{-1}$, con una precisión de 1°C – con tubo de alúmina a una rampa de calentamiento de 5°C min^{-1} y con una isoterma de 2 h, bajo atmósfera de argón calidad analítica de 99,99%. En los cuatro casos se utilizaron crisoles de grafito como portamuestras. La Figura 3.6 muestra los hornos y el crisol de grafito utilizados con sisal funcionalizada con posterioridad al tratamiento térmico.

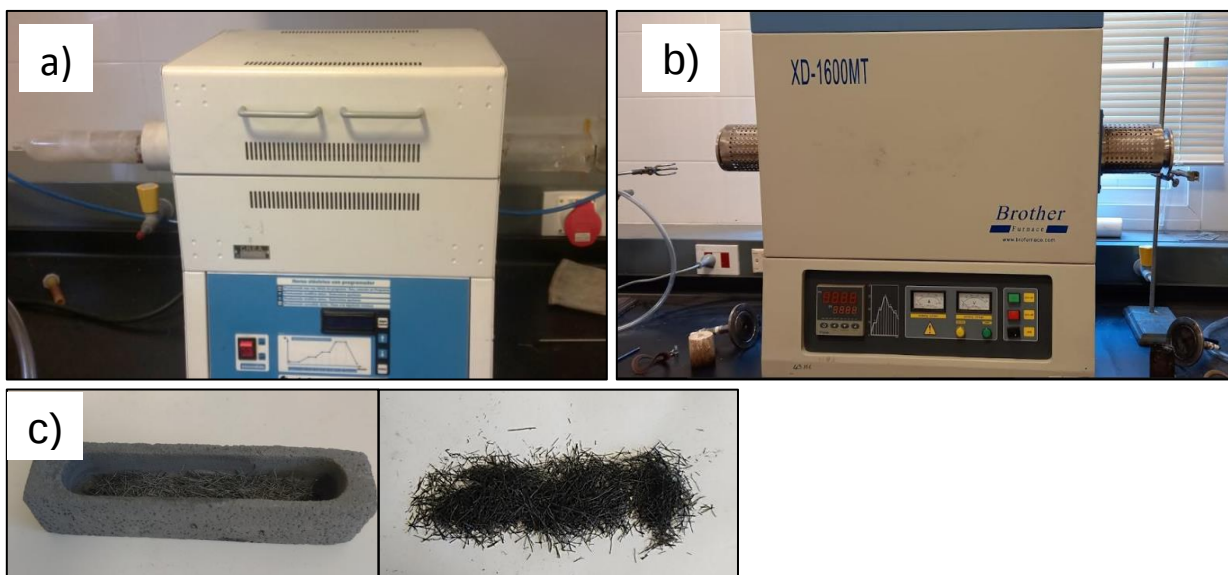


Figura 3.6: a) Horno tubular con tubo de cuarzo, b) horno tubular con tubo de alúmina y c) crisol de grafito con sisal después de la pirólisis.

3.6 ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN

Para los estudios de sublimación de molibdeno incorporado en sisal pretratado hidrotermalmente con ácido cítrico y posterior tratamiento térmico, se utilizó cristales de hexacarbonilo de molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) marca Merck con una pureza de 99,9%.

3.7 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

3.7.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

3.7.1.1 FUNDAMENTOS DE LA DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los conocimientos sobre cristales, principalmente por mediciones de los ángulos de interfaz, análisis químico y determinación de propiedades físicas, ya eran conocidos hacía varios años por cristalografistas y expertos en minerales. Aun cuando tenían poco conocimiento de la estructura de la materia a escalas atómicas, hubo algunas suposiciones acertadas como, por ejemplo, que los cristales se formaban por la repetición periódica de alguna unidad, probablemente un átomo o molécula, y que estas unidades estaban situadas a 1 o 2 ángstroms ($\text{\AA}$) de distancia. Por otro lado,

había indicios, de que los rayos X podrían ser ondas electromagnéticas de aproximadamente 1 o 2 Å de longitud de onda [13].

Se conocía bien el fenómeno de difracción y se sabía que, por ejemplo, en el caso de la luz visible, la difracción se daba cada vez que la onda encontraba un conjunto de objetos de dispersión regularmente espaciados, siempre y cuando la longitud de onda del haz, fuese del mismo orden de magnitud que la distancia de repetición entre los centro de dispersión. Por lo general se usaban rendijas para realizar el experimento y observar este fenómeno.

En 1912 el físico alemán von Laue (1879-1960), motivado por una discusión de Ewald sobre su tesis doctoral (Dispersión de ondas electromagnéticas por una serie de osciladores armónicos), pensó que si los cristales estuvieran compuestos de átomos regularmente espaciados, estos podrían actuar como centros de dispersión de los rayos X, y si los rayos X eran ondas electromagnéticas de longitud de onda aproximadamente iguales a la distancia interatómica en el cristal, entonces debería ser posible difractar los rayos X por medio de cristales. Bajo su dirección, Friedrich y Knipping realizaron experimentos para probar su hipótesis y mediante cristales de sulfato de cobre observaron la presencia de haces difractados [14].

Se puede definir al haz difractado como un haz compuesto por un gran número de rayos dispersos que se refuerzan mutuamente. Por lo tanto, la difracción es esencialmente un fenómeno de dispersión y no uno que implique algún tipo de interacción "nueva" entre los rayos X y los átomos. Los átomos dispersan los rayos X incidentes en todas las direcciones y en algunas de estas direcciones los haces dispersos estarán completamente en fase, reforzándose entre sí para formar haces difractados.

La relación entre la longitud de onda y la diferencia de camino entre los haces difractados está dada por la ecuación 3.12:

$$n\lambda = 2d'\sin(\theta) \quad \text{Ec. 3.12}$$

Esta relación fue formulada por primera vez por Bragg y se la conoce como la ley de Bragg. Establece la condición esencial que debe cumplirse para que ocurra la difracción. Donde n es el orden de difracción, λ la longitud de onda de los rayos X, d' la distancia entre planos atómicos y θ el ángulo de incidencia [14].

Se deben considerar dos aspectos importantes. El primero, que el haz incidente y el haz difractado sean siempre coplanarios, y el segundo, que el ángulo entre el haz difractado y el haz transmitido tenga como valor a 2θ , conocido como ángulo de difracción. Este es el ángulo que generalmente mide el equipo de difracción de rayos X.

Debido a que el $\text{sen}(\theta)$ no debe exceder la unidad, de la ecuación 3.12 se debe cumplir que,

$$\frac{n\lambda}{2d'} = \text{sen}(\theta) < 1 \quad \text{Ec. 3.13}$$

por lo tanto, $\lambda < 2d'$, tomando en cuenta que el mínimo valor de n es 1 como condición de difracción para cualquier 2θ medido.

Para la mayoría de los cristales, d' es del orden de 3 Å o menos, por lo tanto, λ debe ser menor que 6 Å. Por esta razón, haces cuyos valores de longitud de ondas son mayores, por ejemplo, radiación UV cuyo valor de $\lambda = 500$ Å, no producen difracción en un cristal.

Considerando que reflexiones de cualquier orden pueden ser tomadas reflexiones de primer orden de planos espaciados a una distancia $1/n$ de la distancia previa, la ecuación 3.12 se puede reescribir como indica la ecuación 3.14 [15]

$$\lambda = 2d \text{sen}(\theta) \quad \text{Ec. 3.14}$$

donde $d = d'/n$.

3.7.1.2 ESPECTROMETRÍA DE RAYOS X

Experimentalmente, la ley de Bragg se puede aplicar para determinar dos parámetros. La primera, y más utilizada, para determinar la separación entre planos en un cristal (d), conociendo la longitud de onda de los rayos X y el ángulo θ , permitiendo revelar información de la estructura cristalina, transición de fase, calidad cristalina, orientación y estrés interno, y la segunda para determinar la longitud de onda de la radiación utilizada, conociendo la separación entre planos. A esta segunda técnica se la conoce como espectroscopia de rayos X [16]. Las características esenciales de un espectrómetro de rayos X se muestran en la Figura 3.7.

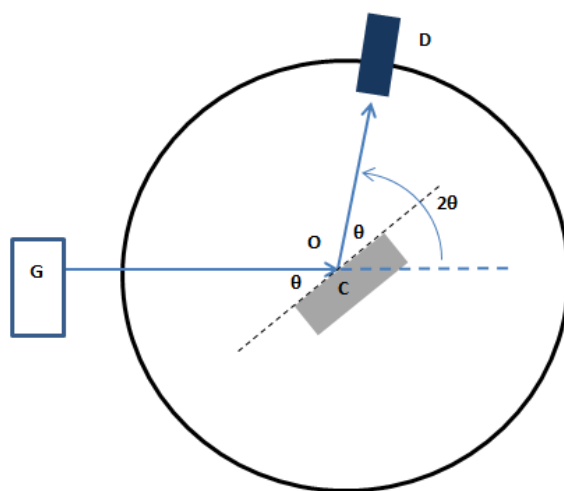


Figura 3.7: Esquema de un espectrómetro de rayos X.

Los rayos X generados por el tubo G inciden en un cristal C que puede ajustarse en cualquier ángulo deseado al haz incidente, girando alrededor de un eje a través de OD es un detector que mide la intensidad de los rayos X difractados, también se puede girar alrededor de O en cualquier posición angular deseada.

Los espectros para un sólido cristalino son casi cero en cualquier lugar, excepto en ciertos ángulos donde ocurren picos máximos de intensidad, siendo estos los haces difractados. Tanto los sólidos amorfos como los líquidos tienen estructuras que se caracterizan por la falta de periodicidad en su estructura cristalina, mostrando una

preferencia estadística. Para una distancia interatómica particular, el resultado es una curva de dispersión de rayos X que muestra nada más que uno o dos máximos amplios [17]. En la Figura 3.8 se observan estas diferencias.

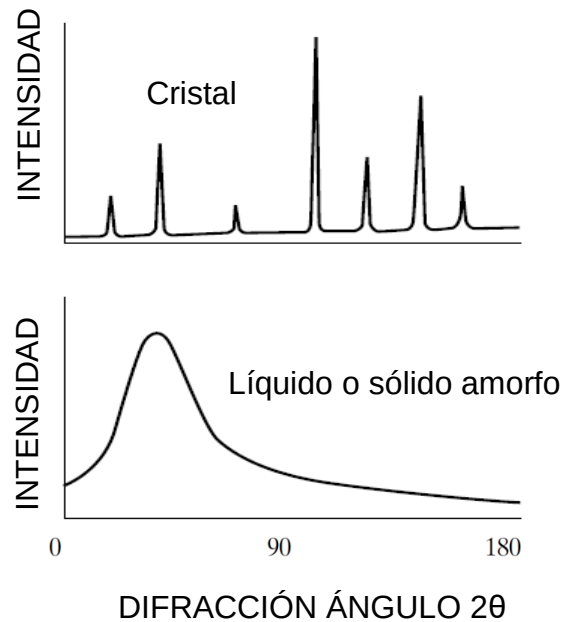


Figura 3.8: Comparación de espectros de difracción de rayos X para un sólido cristalino, y para un líquido o sólido amorfo.

El índice de cristalinidad (IC), que es un indicador cuantitativo del grado de cristalinidad de un material, se calcula de la siguiente manera:

$$IC(\%) = \frac{I - I_f}{I} \cdot 100 \quad \text{Ec. 3.15}$$

Donde I es la intensidad del pico del cual se quiere saber su cristalinidad e I_f es la intensidad del fondo en el difractograma [18].

3.7.1.3 MÉTODO PARA POLVOS

En este método, el cristal a examinar se reduce a un polvo muy fino en forma de granos micrométricos. La muestra se coloca sobre un soporte adecuado y se la irradia con rayos X monocromáticos. Cada partícula del polvo es un cristal diminuto, o conjunto de cristales más pequeños, orientados al azar con respecto al haz incidente.

Algunos de los cristales estarán orientados correctamente para que sus planos, por ejemplo, en la dirección (100), puedan difractar el haz incidente y otros estarán orientados correctamente para planos en la dirección (110) y así sucesivamente. Como resultado se tendrá la difracción debido a cada conjunto de planos de la red cristalina. Considerando la masa de polvo como un solo cristal rotado, no sobre un eje específico, sino sobre todos los ejes posibles [13].

Se utilizó esta configuración para la caracterización cristalográfica de las fibras naturales antes y después de la pirólisis, en un difractómetro de rayos X, modelo Empyrean marca Malvern Panalytical, como se observa en la Figura 3.9, operado a 40 kV y 40 mA.



Figura 3.9: Difractómetro de rayos X, modelo Empyrean.

3.7.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X A PEQUEÑOS ÁNGULOS (SAXS)

Las fluctuaciones en la densidad de electrones en longitudes de onda del orden de 100 Å o más, pueden ser adecuadas para producir intensidades de difracción de rayos X apreciables en ángulos $2\theta < 5^\circ$. Estas variaciones pueden ser de diferencias en densidad, en composición o de ambas, y no necesitan ser periódicas. Lo que significa que se puede obtener información de la distribución de tamaño en nanopartículas, resolver el tamaño y la forma de macromoléculas (monodispersas), determinar tamaños de poros, distancias características de materiales parcialmente ordenados y entre otras [13].

En algunos casos, la información complementaria se puede recopilar mediante técnicas como la microscopía electrónica de transmisión, cuya sigla en inglés es TEM (*Transmission Electron Microscopy*). Una ventaja de esta técnica es que permite estudiar la evolución de formación de poros durante el proceso de calentamiento del carbón, versatilidad que otras técnicas no poseen.

El perfil SAXS tiene tres regiones distintas de las cuales se pueden extraer información: Guinier, Fourier y Porod. La región de interés para los propósitos de la tesis es la de Porod, proporcionando información de la relación superficie volumen de la muestra (S/V), dado por la ecuación 3.16.

$$\frac{S}{V} = \pi P(1 - P) \frac{K_p}{Q} \quad \text{Ec. 3.16}$$

Donde K_p es la constante de Porod, P es la porosidad y Q es el invariante de Porod.

La región cuyo logaritmo del factor de forma es proporcional a q^{-4} (q es el número de onda y la potencia q^{-4} corresponde al factor $1/\sin^4 \theta$ en la ecuación de Fresnel de la reflexión) para partículas con densidad uniforme, está relacionada con la superficie por unidad de volumen, como se muestra en la Figura 3.10. Esto permite tener información de la porosidad del material [19].

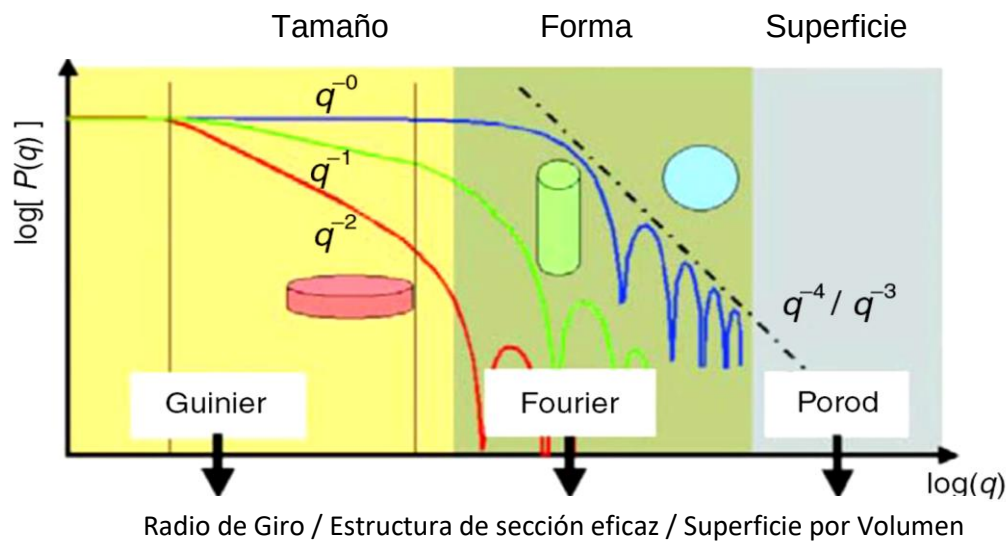


Figura 3.10: Regiones del perfil de SAXS en función del vector de difracción [19].

3.7.3 MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

El principio operativo de esta técnica, cuya sigla en inglés es SEM (*Scanning Electron Microscopy*), se basa en la creación de un delgado haz acelerado y focalizado de electrones mediante la emisión de una fuente de electrones. La energía de los electrones en este haz, generalmente se selecciona entre 0,1 a 30 keV [20]. Después de la emisión y la aceleración del haz de electrones, el haz es modificado por aberturas magnéticas, lentes electrostáticas y bobinas electromagnéticas, con la finalidad de reducir el diámetro del haz y focalizarlo en un arreglo bidimensional (x-y), para posicionarlo secuencialmente en una serie de ubicaciones muy cercanas pero discretas en la muestra. En cada una de estas ubicaciones discretas, la interacción del haz de electrones con la muestra produce dos haces de electrones salientes. La primera como electrones retrodispersados, cuya sigla en inglés es BSE (*Back Scattered Electrons*), que emergen de la muestra con una gran fracción de su energía incidente intacta, después de experimentar la dispersión debida a los campos eléctricos de los átomos en la muestra, y la segunda como electrones secundarios, cuya sigla en inglés es SE (*Secondary Electrons*), que son electrones expulsados de los átomos de la muestra. Posteriormente, ambos

haces son captados por detectores y son digitalizados, registrándose en la memoria del ordenador, para luego determinar el nivel de gris correspondiente a la ubicación (x,y) en la pantalla de la computadora, formando así la imagen correspondiente a la muestra [21].

La adquisición de imágenes para este trabajo se realizó mediante un microscopio electrónico de barrido FEI Quanta 200, mostrado en la Figura 3.11 a). Las muestras se prepararon cortando pequeños trozos del material, para adherirlas posteriormente a los portamuestras de aluminio con cinta de carbón doble faz. Antes de introducir los portamuestras en el microscopio, se realizó un recubrimiento de Cu a las muestras dieléctricas, en una metalizadora Quorum - Q150T ES, ver Figura 3.11 b), como por ejemplo sisal previa al proceso de carbonización, ya que es primordial que el material sea conductor para esta técnica.

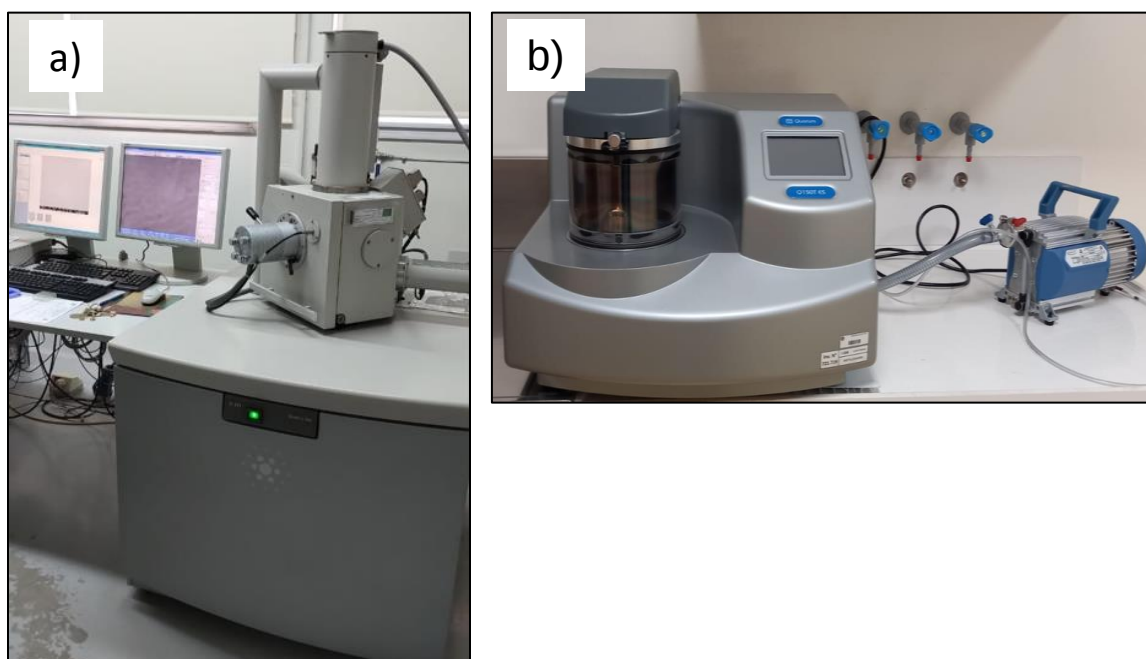


Figura 3.11: a) Microscopio Electrónico de Barrido, FEI Quanta 200 y b) metalizadora Quorum - Q150T ES.

Además de la obtención de imágenes, se realizaron determinaciones de composición química mediante espectroscopia de rayos X dispersiva en energía, cuya sigla en inglés es EDS (*Energy Dispersive Spectroscopy*). Esta técnica está

acoplada al SEM y permite obtener información semicuantitativa de los elementos presentes en la muestra, siendo muy útil para la detección de molibdeno. Su principio se basa principalmente en la fluorescencia de rayos X [21].

3.7.4 FLUORESCENCIA DE RAYOS POR REFLEXIÓN TOTAL (TXRF)

La fluorescencia de rayos X por reflexión total, cuya sigla en inglés es TXRF (*Total X-Ray Fluorescence*), es esencialmente una técnica de fluorescencia de rayos X dispersiva en energía con geometría especial. En este caso, el haz incidente interactúa con la muestra pulida en un ángulo rasante, por debajo del ángulo crítico correspondiente a los rayos X, lo que produce el reflejo de la mayor parte de los fotones del haz de que incide en esta superficie. Debido a esta configuración, el fondo espectral medido en TXRF es menor que en la fluorescencia convencional, ver Figura 3.12. Esta reducción se traduce en aumento de la señal-ruido [22].

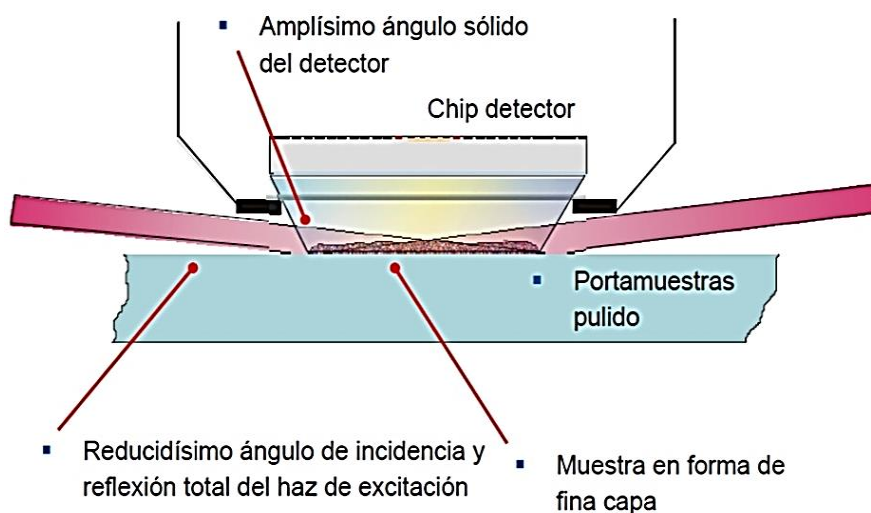


Figura 3.12: Esquema geométrico de la técnica TXRF.

A diferencia del ángulo crítico dado en un efecto óptico de luz, en rayos X se tiene la siguiente expresión:

$$\alpha_c = \frac{1,65}{E} \sqrt{\frac{Z}{A} \rho} \quad \text{Ec. 3.17}$$

Donde, E es la energía del haz incidente, ρ la densidad en g/cm^3 del material reflector, Z el número atómico y A la masa atómica en g/mol , ambos del elemento que genera los rayos X incidentes, molibdeno en nuestro caso. Para el caso de cuarzo como material del reflector, se tiene un ángulo crítico de $0,10^\circ$, tomando $17,44 \text{ keV}$ como la energía de los rayos X del molibdeno correspondiente a su línea $K\alpha$ [23].

Una de las principales ventajas de esta técnica es que, para ángulos por debajo del ángulo crítico, el haz incidente interfiere de forma constructiva con el haz reflejado, generando un campo de ondas estacionarias de rayos X, cuya sigla en inglés es XSW (*X-ray Stationary Wave*). Este fenómeno de interferencia constructiva implica que la intensidad en el interior de las muestras se amplifica, duplicando en promedio la excitación e incrementando la sensibilidad. Si una muestra de espesor S es introducido dentro del campo XSW, los átomos serán excitados y la intensidad de las emisiones de fluorescencia serán proporcionales a la intensidad del mismo campo, que se verá reflejada en los picos característicos de fluorescencia en el espectrograma [24].

El modelo del equipo utilizado fue un S2 PICO FOX marca BRUKER con lámpara de molibdeno y reflectores de cuarzo. Para la cuantificación de molibdeno se utilizó un equipo S4 STAR marca BRUKER, con lámpara de tungsteno y reflectores de cuarzo, ver Figura 3.13.

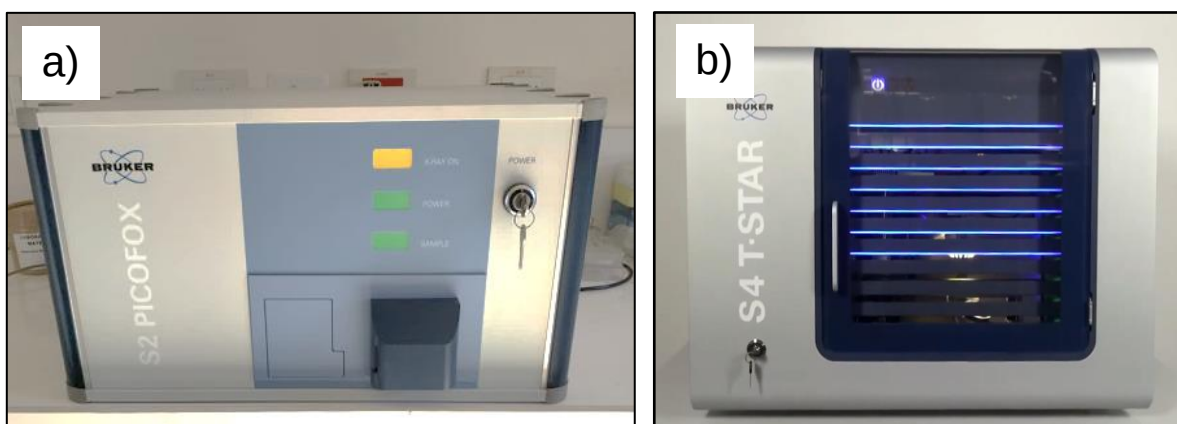


Figura 3.13: Equipos de TXRF, a) S2 PICO FOX y b) S4 STAR, marca BRUKER.

3.7.4.1 PREPARACIÓN Y SEMBRADO DE LAS MUESTRAS LÍQUIDAS Y SÓLIDAS

Para las soluciones líquidas se prepararon 1 ml de solución en un *eppendorf* con un agregado de 10 ppm de galio (Ga) como estándar interno. Para las muestras sólidas se agregaron 5 mg de muestra, previamente molida en un mortero de ágata, en un tubo *eppendorf* de 1,5 ml con un agregado de 10 ppm de Ga como estándar interno y se llevó a un volumen total de 1 ml con agua ultrapura. Posteriormente se sembraron 5 μ l de solución en un reflector de cuarzo, para el caso muestras líquidas, y 10 μ l en un reflector de acrílico para muestras sólidas. Finalmente, se llevaron los reflectores a un horno de vacío a 65°C por aproximadamente 10 min para evaporar el agua y se tomaron 300 s de medición por muestra.

3.7.5 FLUORESCENCIA DE RAYOS X DISPERSIVA EN LONGITUD DE ONDA (WDXRF)

A diferencia de la técnica de TXRF descrita en el punto anterior, la fluorescencia de rayos X dispersiva en longitud de onda, cuya sigla en inglés es WDXRF (*Wave Dispersive X-Ray Fluorescence*), utiliza cristales de fluoruro de litio (LiF), silicio, germanio, grafito pirolizado, antimoniura de indio (InSb), entre los más comunes, para dispersar el espectro de fluorescencia de rayos X en longitudes de onda individuales correspondientes a cada elemento, proporcionando espectros de alta resolución y bajo fondo, permitiendo la cuantificación de concentraciones de los elementos presentes en la muestra [15,25].

Los cristales sintéticos multicapa de película fina son los más usados debido a que ofrecen una mayor sensibilidad y resolución para el estudio de elementos livianos. Algunos cristales tradicionales son sensibles a los cambios de temperatura del instrumento y a la exposición a los rayos X, provocando su deterioro con el tiempo.

Los sistemas WDXRF se basan en la ley de Bragg, que establece que los cristales reflejan rayos X de longitudes de onda específicas y ángulos incidentes, cuando las

longitudes de onda interfieran de manera constructiva. Si bien la posición de la muestra es fija, los ángulos del cristal y el detector se pueden cambiar, acorde a la ley de Bragg, para poder medir una longitud de onda particular [26], como se muestra en la Figura 3.14.

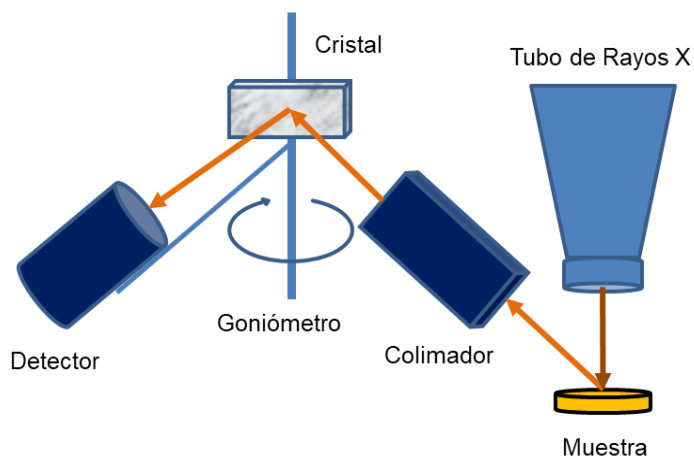


Figura 3.14: Esquema de los componentes principales de un equipo de WDXRF.

El modelo del equipo utilizado fue un S8 TIGER marca BRUKER con lámpara de rodio y ventana de berilio, ver Figura 3.15.



Figura 3.15: Equipo de WDXRF, S8 TIGER marca BRUKER.

3.7.5.1 PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Se pesaron un 1 g de sisal verde, es decir sin ningún tratamiento previo, y se utilizó un mortero mecánico de bolas de carburo de tungsteno (WC) para pulverizar las muestras. Posteriormente se conformaron pastillas con un diámetro entre 2 y 3 cm y una altura entre 0,3 y 0,5 cm, utilizando una prensa hidráulica hasta 150 kN de fuerza. La pastilla debe ser lo más compacta posible y su superficie totalmente lisa antes de colocarla en el portamuestras del equipo, esto es fundamental para evitar contaminación y daños en la parte interna del equipo. Debido a la fragilidad de las pastillas obtenidas se utilizó un film protector antes de introducirla en el equipo. El diámetro del portamuestras usado fue el 2 cm y el tiempo de medición por muestra fue de 400 s.

3.7.6 ADSORCIÓN DE GASES SOBRE SÓLIDOS

3.7.6.1 FUNDAMENTOS

La adsorción es un proceso por el cual los átomos, iones o moléculas son atrapados o retenidos en la superficie de un material, ya sea de forma química (quimisorción) o física (fisisorción). No se debe confundir con la definición de absorción, que está directamente relacionada con el volumen del sólido. En la fisisorción, la adsorción de las moléculas del gas se lleva a cabo por medio de la interacción entre las moléculas del gas y las del sólido mediante fuerzas de Van der Waals. Al ir incrementando gradualmente la presión en el sistema, de forma controlada, hasta llegar a la presión de saturación del gas, las moléculas del gas quedan adsorbidas en la superficie del sólido dando como resultado la formación de una capa monomolecular. Si la presión sigue en aumento, se produce la adsorción en multicapas y el llenado de los poros de menor tamaño, donde tiene lugar la condensación capilar del gas que se transforma en líquido.

La adsorción de gases es de gran importancia para la caracterización de una amplia gama de materiales porosos. A principios de la década de los 30, se descubrió que la adsorción multicapa de nitrógeno podía ocurrir a la temperatura del nitrógeno

líquido (77 K). Con la ayuda de equipos comerciales fáciles de usar y procesamiento de datos en línea, ahora es posible utilizar la adsorción de nitrógeno líquido tanto para control de calidad rutinario como para la investigación de materiales. Este método permite determinar isothermas de adsorción, que relacionan la presión del gas antes y después de la adsorción (p/p_0) dando información del área superficial y tamaño de poro de diversos materiales [27]. Es importante mencionar que la porosidad en materiales se clasifica entre tres grupos principales, como se muestra en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: Clasificación de poros según la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC) (Norma ISO 15901-2):

Microporos	Valor medio de ancho $< 20 \text{ \AA}$ (2 nm)
Mesoporos	Valor medio de ancho $20\text{-}500 \text{ \AA}$ (2-50 nm)
Macroporos	Valor medio de ancho $> 500 \text{ \AA}$ (50 nm)

3.7.6.2 TIPOS DE ISOTERMAS

La mayoría de las isothermas de adsorción pueden agruparse en los seis tipos clasificados por la International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC), mostrada en la Figura 3.16. Las cinco primeras fueron propuestas por Brunauer, Deming, Deming & Teller, como clasificación BDDT o clasificación de Brunauer y la sexta, agregada reciente, denominada isoterma escalonada. A continuación, se describen cada una de ellas.

- Isoterma tipo I: característica de los sólidos microporosos. Esta curva inicia con una subida abrupta en los primeros valores de p/p_0 , debida al llenado de microporos, seguido de un plateau o meseta en la zona central de la isoterma. De acuerdo al modelo de Langmuir, dada por la ecuación 3.18, la cantidad adsorbida en el plateau corresponde a un recubrimiento de monocapas sobre la superficie del sólido [28].

$$V_a = \frac{V_m b P}{1 + b P} \quad \text{Ec. 3.18}$$

Dónde:

V_a es el volumen de gas adsorbido a una presión P .

V_m es el volumen de la monocapa

P es la presión

b constante empírica.

- La isoterma tipo II: característica de sólidos macroporosos o no porosos. La pendiente ascendente se debe a la adsorción en monocapa o multicapa sobre la superficie del sólido, en ausencia de microporos y mesoporos. El punto B, de la Figura 3.16, determina el valor de la capacidad de monocapa, a partir de ese valor se puede calcular la superficie específica.
- La isoterma tipo III: ocurre cuando la interacción adsorbato-adsorbente es baja, en sólidos no porosos.
- Isoterma tipo IV: característica de sólidos mesoporosos. Se caracterizan por presentar un ciclo de histéresis debido a las propiedades a la condensación de capilares de manera irregular. Es decir, durante el proceso de adsorción, el capilar se llena por completo, a un valor de presión que corresponde al tamaño del interior del poro, a diferencia de la desorción, cuyo vaciado está relacionado con el tamaño de la garganta, que es menor que la del poro. Esta diferencia entre la presión de llenado y la presión de vaciado de un poro es la que genera la histéresis.
- Isoterma tipo V: al igual que la isoterma tipo III, es característica de interacciones adsorbato-adsorbente débiles, con la diferencia que el sólido es mesoporoso en este caso.
- Isoterma tipo VI: Este tipo de adsorción en escalones ocurre sólo para sólidos con una superficie no porosa muy uniforme.

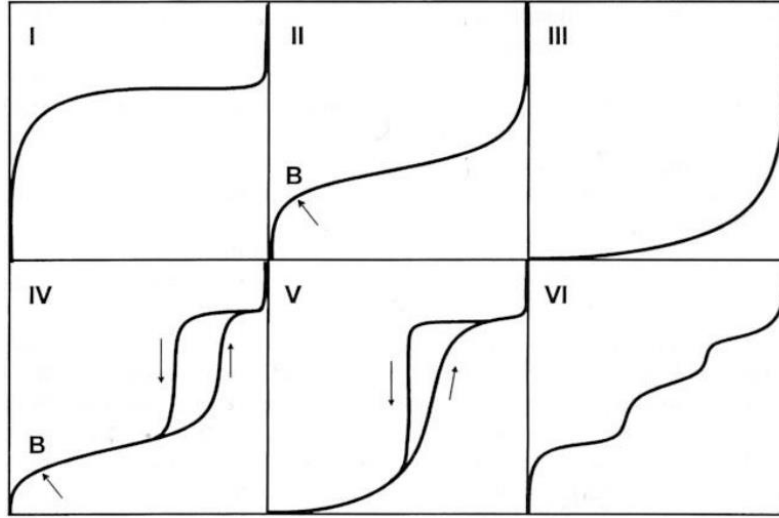


Figura 3.16: Clasificación de isothermas de adsorción según la IUPAC [29].

Debido al tipo de materiales de estudio en esta tesis son principalmente carbones micro y meso porosos, las isothermas de tipo I y IV son las más relevantes.

3.7.6.3 MODELO BET

La teoría BET, Brunauer, Emmett y Teller (1938), se basa en un modelo cinético del proceso de adsorción, propuesta inicialmente por Langmuir, que admite la posibilidad de formación de multicapas y el crecimiento indefinido hasta producirse la condensación del gas.

Dado que el área superficial de la muestra está cubierta por una monocapa completa de moléculas de nitrógeno, el área de superficie se calcula con la gráfica lineal BET, ampliamente utilizada, basada en la estimación de la capacidad de la monocapa, dada por la ecuación 3.19:

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n_a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C - 1}{n_m C} \left(\frac{p}{p_0}\right) \quad \text{Ec. 3.19}$$

donde p/p_0 es la presión relativa de equilibrio, n_a es la cantidad de gas adsorbido a la presión relativa correspondiente, n_m es la cantidad de gas adsorbido en

monocapa y C es un indicador de la fuerza entre los adsorbentes y la interacción del adsorbato [30].

La ecuación BET no es aplicable si no se puede obtener el ajuste lineal de la curva o si el valor C es negativo. El rango de p/p_0 recomendada del ajuste lineal BET es entre 0,05 y 0,35 para un material con mesoporos, sin embargo, este rango no se aplica a materiales microporosos, como el carbón. Dado que el carbón tiene un sistema de poros complejo con poros desde microporos ($< 20 \text{ \AA}$) a macroporos ($> 500 \text{ \AA}$), esta característica única hace que sea difícil evaluar su área de superficie utilizando los rangos comunes BET [31,32]. El ajuste lineal BET debe estar en un rango de presión más bajo debido a la existencia de microporos. Rouquerol et al. proporcionó un enfoque BET modificado para evaluar el área superficial de una manera reproducible y objetiva para este tipo de materiales, que también se adoptó en la norma ISO 9277: 2010 [31]. Se deben cumplir dos criterios en este método: el primero que C sea positivo y el segundo que la aplicación de la ecuación BET se limite a rangos de presión donde $n_a (1 - p/p_0)$ aumenta continuamente con p/p_0 . Una vez que se obtienen los rangos de presión para la relación BET lineal utilizando el enfoque de Rouquerol, el área de superficie BET se puede calcular mediante,

$$S_{\text{BET}} = n_m a_m L \quad \text{Ec. 3.20}$$

Donde S_{BET} es el área superficial específica medida en ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$), n_m es la capacidad específica de monocapa de adsorbato, es decir, la cantidad de adsorbato necesaria para cubrir la superficie con una monocapa completa de moléculas (mol g^{-1}), a_m es el área transversal molecular ocupada por una molécula adsorbida en una monocapa completa ($0,162 \text{ nm}^2$ para N_2 a 77 K) y L es la constante de Avogadro.

La teoría del funcional de densidad, cuya sigla en inglés DFT (*Density Functional Theory*), es un modelo útil para medir la distribución de tamaño de poro en muestras micro, meso y macro porosas, donde la aproximación de Barret, Joyner y Halenda (BJH) pierde precisión en materiales microporosos.

La DFT describe la sorción y comportamiento de fase de fluidos inhomogéneos confinados en materiales porosos a escala molecular, que difiere del enfoque clásico de la termodinámica a escalas macroscópicas.

Una vez que se obtienen los datos de la isoterma de adsorción, la distribución de tamaño de poro se puede derivar numéricamente resolviendo la ecuación 3.21, que corresponde a la adsorción integral [30].

$$N\left(\frac{p}{p_0}\right) = \int_{D_{min}}^{D_{max}} N\left(\frac{p}{p_0}, D\right) f(D) dD \quad \text{Ec. 3.21}$$

donde D es el tamaño de poro (diámetro o ancho), $N(p/p_0, D)$ es el núcleo de las isotermas teóricas de diferente ancho de poro y $f(D)$ es la distribución de tamaño de poro.

El equipo de adsorción de nitrógeno (N_2) utilizado para la caracterización de las muestras de carbón poroso fue un Micromeritics® ASAP® 2425, ver Figura 3.17.

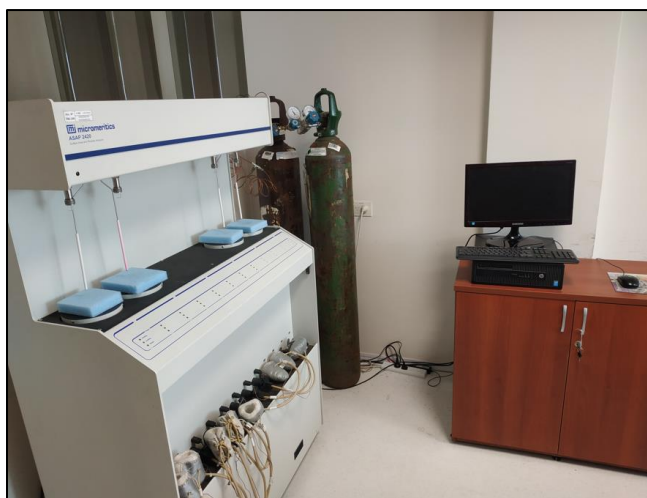


Figura 3.17: Equipo de adsorción de N_2 Micromeritics ASAP 2425.

3.7.7 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO Y ESPECTRÓMETRÍA DE MASAS ACOPLADA

El análisis termogravimétrico, cuya sigla en inglés es *TGA* (*Thermo Gravimetric Analysis*), se basa en la realización de ensayos térmicos donde los cambios físicos y químicos se determinan en función del tiempo y la temperatura, a una tasa de calentamiento constante. Existen varias aplicaciones para el TGA, tales como la caracterización de materiales, los estudios de degradación y la determinación de contenido orgánico e inorgánico [33].

El equipo cuenta con dos balanzas de alta sensibilidad y precisión, con platos de base platinada, donde se ubican los crisoles portamuestras, que por lo general son de alúmina, para medir cambios de peso del orden de los microgramos. Asimismo, cuenta con un horno programable para controlar la temperatura de la muestra, con rampas de calentamiento entre 0,1 y 20°C/min, bajo atmósfera de aire, nitrógeno (N₂) y argón (Ar), como gases principales o dióxido de carbono (CO₂) o monóxido de carbono (CO) como gases secundarios, mediante una entrada auxiliar en caso de ser necesario. El elemento calefactor es de platino (confiable hasta 1000°C) y el horno externo es de una aleación de platino con 30% de rodio, extendiendo su rango de temperatura hasta 1500°C aproximadamente [34].

Para los estudios de sublimación de hexacarbonilo de molibdeno (Mo(CO)₆) se acopló un espectrómetro de masas al TGA, ver Figura 3.18. Esto permite analizar los productos de descomposición de la matriz en función de la temperatura.

La espectrometría de masas, cuya sigla en inglés es *MS* (*Mass Spectrometry*), es una técnica cuantitativa que permite el estudio estructural de la materia orgánica. Este método requiere alto vacío y que los fragmentos de muestra sean volátiles. La muestra es eyectada debido a la diferencia de presión y sometida a ionización electrónica. Este ion molecular sufre fragmentación y cada producción primaria sufre, a su vez, otra fragmentación, y así sucesivamente. Los iones se separan en el espectrómetro de masas según su relación masa/carga (m/z) y se detectan en proporción a su abundancia, produciendo así un espectro de masas de la molécula.

Finalmente el equipo muestra un gráfico con los valores medidos de intensidades de m/z en función de la abundancia [34].

Para los análisis termogravimétricos de este trabajo se utilizó un equipo TA-SDT Instruments Q600 con crisoles de alúmina y para el análisis de los orgánicos un espectrómetro de masas OMNI STAR. Los gases utilizados fueron aire calidad analítica, N_2 extra puro 99,998% de pureza, Ar ultra puro 99,999% de pureza.

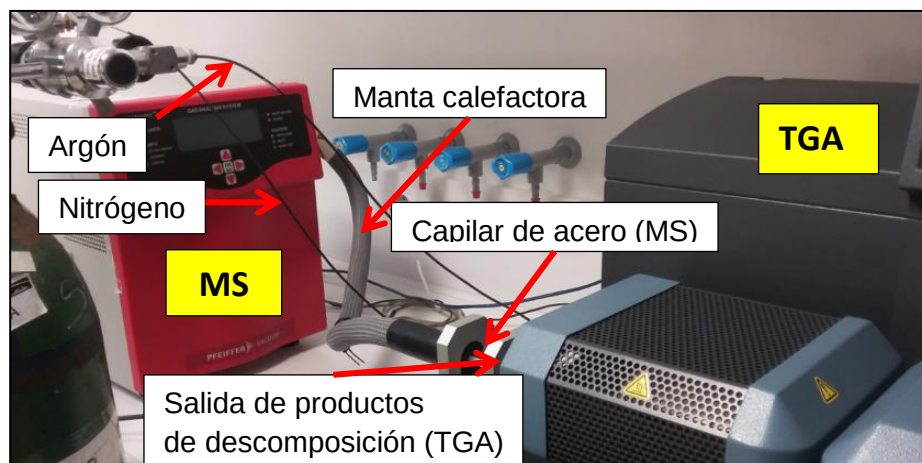


Figura 3.18: Conexión de los equipos de TGA y MS.

3.7.7.1 GENERACIÓN DE ESPECTROGRAMAS EN FUNCION DE LA TEMPERATURA

Para la generación de espectros de masas en función de la temperatura, mediante la combinación de la información del análisis termogravimétrico (TGA), se escribió un programa, en lenguaje de programación Python, que permitió asignar el valor de temperatura correspondiente a cada espectro de masa. Esto se logró gracias a que ambos conjuntos de datos, tanto los de TGA como los de espectrometría de masas (MS), compartían el mismo valor de tiempo inicial y final, dado por el reloj interno de la computadora que controlaba ambos equipos (TGA y MS).

El programa buscaba valores similares de tiempo, entre los datos del TGA y del MS, cuya diferencia no sea mayor a un diferencial de tiempo (Δt de 0,01 min), y los

exportaba a una nueva matriz. Este procedimiento se repetía sucesivamente con todas las filas de datos entregando finalmente una nueva matriz con tres variables, masa, temperatura e intensidad, que permitía realizar posteriormente los gráficos de superficie de nivel. El programa en Python se muestra en el Apéndice B.

3.7.8 ESPECTROSCOPIA INFRAROJA

Esta técnica se basa en la emisión de radiación electromagnética en la región del infrarrojo (IR), desde una fuente de cuerpo negro brillante. Posteriormente, el haz pasa a través del interferómetro donde tiene lugar la codificación espectral. La recombinación de los haces con diferentes trayectoria en el interferómetro crea una interferencia constructiva y destructiva llamada interferograma [35].

El haz interactúa con la muestra y esta absorbe longitudes de onda específicas que dependen de la naturaleza química de los grupos presentes. Luego, el detector mide la señal del interferograma en energía versus tiempo para todas las frecuencias simultáneamente. A su vez, se superpone un haz para proporcionar una referencia (fondo) para la óptima operación del instrumento. Finalmente, el espectro deseado se obtiene después que el interferograma resta automáticamente el espectro del fondo del espectro de la muestra, mediante una transformación de Fourier [36].

El espectro infrarrojo (IR) obtenido del espectrómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (FTIR) se encuentra en la región media del IR, esto es aproximadamente entre 2,5 y 15 μm de longitud de onda o entre 4000 y 650 cm^{-1} números de onda. Las energías de transición correspondientes a cambios en el estado vibracional, para muchos grupos funcionales en diferentes muestras, se encuentra en esta región y, por lo tanto, la aparición de una banda de absorción en esta región puede ser utilizada para determinar la existencia de grupos funcionales específicos dentro de la molécula. Típicamente existen cuatro regiones de tipos de enlaces que pueden ser analizados con FTIR, como se ve en la Figura 3.19. Los enlaces simples son detectados en altos valores de número de onda y los enlaces dobles y triples son detectados en regiones de valor medio de número de onda [35].

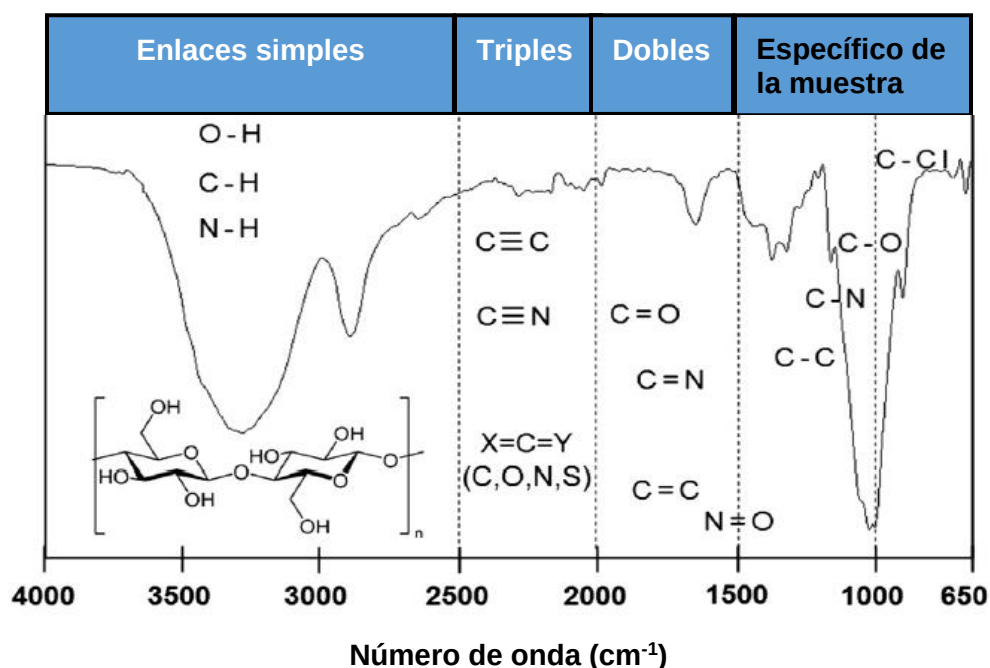


Figura 3.19: Espectro de infrarrojo por transformada de Fourier típico de una membrana de celulosa regenerada con los diversos tipos de enlaces [35].

3.7.8.1 PREPARACIÓN DE MUESTRAS SÓLIDAS

Para las muestras sólidas de sisal sin y con tratamientos se utilizó la técnica de empastillado convencional. Se mezcló un miligramo aproximadamente de la muestra, finamente pulverizada, con 100 mg de polvo de bromuro de potasio (KBr) seco. Se eligió el KBr ya que, al someterlo a una presión suficiente, una vez pulverizado previamente, manifiesta propiedades transparentes o translúcidas como el vidrio, evitando interferencias en el momento de la medición. Posteriormente se empastilló la mezcla sometiéndola a una presión aproximada de $10000 \text{ lb plg}^{-2}$ en una prensa hidráulica marca CARVER que se muestra en la Figura 3.20 a).

Finalmente se ubicaron las pastillas en la trayectoria del haz en el equipo de FTIR para el análisis espectroscópico [15]. El equipo utilizado fue un espectroscopio infrarrojo marca Thermo Scientific, modelo Nicolet 8700, ver Figura 3.20 b).

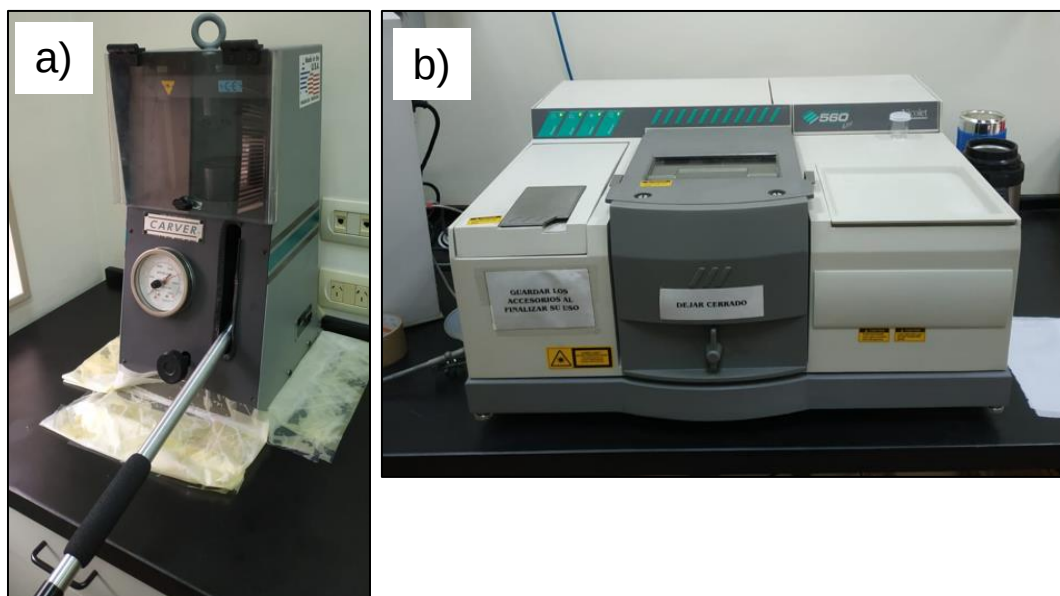


Figura 3.20: a) Prensa hidráulica marca CARVER y b) espectroscopio infrarrojo marca Thermo Scientific.

3.7.9 ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA-VISIBLE

La espectroscopia por absorción molecular en las regiones ultravioleta (UV) y visibles, se basa en la medición de la transmitancia (T) o de la absorbancia (A) de soluciones que se encuentran en celdas transparentes cuya longitud de trayectoria es de L cm. La relación entre la concentración del analito absorbente y la absorbancia se rigen bajo la ley de Beer-Lambert [37], representada en la ecuación 3.22.

$$A = -\log(T) = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = \epsilon CL \quad \text{Ec. 3.22}$$

Donde I_0 es la intensidad incidente mediada, I la intensidad transmitida medida, A la absorbancia, T la transmitancia, L es la longitud donde ocurre la atenuación, expresada en cm (está relacionado directamente con las dimensiones del recipiente que contiene la solución), C es la concentración del absorbente en unidades de concentración específica y ϵ la absortividad molar, expresada en moles por litro.

La absorción de radiación ultravioleta o visible por parte de una especie molecular se produce por un proceso de dos etapas. La primera relacionada con la interacción de la radiación electromagnética con los átomos de la muestra, dejando en un estado excitado a los átomos presentes. El tiempo de vida de esta nueva especie excitada es muy breve, entre 10^{-13} y 10^{-3} s. Y una segunda etapa relacionada con la relajación de los átomos, ya sea por procesos de liberación de calor o mediante la reemisión de radiación electromagnética, fluorescencia o fosforescencia [38].

Dado que la absorción de radiación ultravioleta o visible es el resultado de la excitación de los electrones de enlace, las longitudes de onda de las bandas de absorción se pueden correlacionar con los tipos de enlaces presentes en las especies de la muestra. Por lo tanto, este tipo de espectroscopia es útil para identificar grupos funcionales y además, permite la cuantificación de compuestos que contengan grupos absorbentes [39].

Para los estudios de funcionalización del sial, se utilizó un equipo de espectrometría UV-Visible marca Shimadzu modelo UV-3600 Plus como se observa en la Figura 3.21.



Figura 3.21: Espectrómetro UV-Visible marca Shimadzu.

3.8 ESPECTROMETRÍA GAMMA

Un espectrómetro de rayos gamma consta de un detector, un circuito electrónico para el procesamiento de los pulsos generados por el detector, y una herramienta para el almacenamiento, procesamiento y visualización de datos.

El detector es un instrumento que proporciona señales eléctricas, que se relacionan con pulsos que dependen de la energía (longitud de onda) y del número de fotones gamma que se detecten. El detector está conectado a un sistema de procesamiento de pulsos, que es un circuito electrónico que da forma a los pulsos, los cuenta y los clasifica según su altura. Así, las señales electrónicas se convierten en un espectro de pulsos, que representa el número y la distribución de la energía de los fotones gamma. El espectro se almacena en un sistema de memoria y puede procesarse aún más, mediante el uso de programas informáticos adecuados. Los resultados se muestran en forma de visualización gráfica o numérica.

La correcta interpretación de los espectros de rayos gamma es compleja debido a la interacción de la radiación gamma con el material del detector, la cual puede generar picos adicionales en el espectro [40].

3.8.1 EMISIÓN DE RADIACIÓN GAMMA

Después de una desintegración alfa o beta, el núcleo atómico frecuentemente se encuentra en un estado excitado, con una gran cantidad de energía en exceso. La transición del núcleo excitado desde un estado de mayor energía a uno de menor energía resulta en la emisión de radiación gamma. El núcleo excitado puede caer directamente en un solo paso al estado fundamental o descender en varios pasos a estados de menor energía y finalmente alcanzar el estado fundamental. Los niveles de energía de los estados excitados son características del radionúclido en cuestión y su determinación espectrométrica se puede utilizar para análisis cualitativos y cuantitativos. Por lo tanto, la espectrometría gamma es una herramienta específica para el análisis de radionúclidos que emiten radiación gamma [41].

3.8.2 INTERACCIONES DE LA RADIACIÓN GAMMA CON LA MATERIA

Los espectros gamma son más complejos de lo que se esperaría solo a partir de las energías de emisión de radiación gamma del radionúclido excitado debido principalmente a tres modos de interacción de la radiación gamma con la materia: el efecto fotoeléctrico, dispersión Compton y producción de pares [42,43].

3.8.2.1 EFECTO FOTOELÉCTRICO

En el efecto fotoeléctrico, un fotón gamma interactúa con un electrón de la capa interna de un átomo de un material absorbente de radiación, transfiriendo toda su energía a ese electrón. Esto resulta en la desaparición completa del fotón gamma y en la eyección de un electrón con una energía igual a la energía del fotón gamma inicial menos la energía de enlace del electrón que es mucho menor que la energía del fotón gamma incidente. El electrón eyectado puede luego generar eventos en un material detector. El hueco de electrón en la capa interna es llenado por un electrón de otra capa y, por lo tanto, se emite un rayo X.

La absorción fotoeléctrica ocurre con mayor frecuencia en materiales absorbentes de alto número atómico y con bajas energías de los rayos gamma. El pico en el espectro de rayos gamma producido por la detección de fotoelectrones se denomina pico de energía completa porque proporciona información inmediata sobre la energía de la radiación gamma [40,44].

3.8.2.2 DISPERSIÓN COMPTON

Un fotón gamma también puede interactuar con un electrón de una capa atómica de tal manera que se dispersa y pierde solo parte de su energía. El fotón gamma, ahora con menos energía, se desvía de su trayectoria inicial y el electrón es eyectado, lo que puede generar eventos en un material detector, como un fotoelectrón, aunque estos efectos serán menores en comparación con la energía

total del fotón gamma inicial. Si el fotón gamma dispersado produce un fotoelectrón dentro del material del detector, nuevamente se mostrará un pico de energía completa en el espectro, ya que la energía total del fotón gamma se disipa en el material del detector. Sin embargo, también es posible que el fotón gamma dispersado escape del detector sin ser detectado. En este caso, solo la energía disipada del electrón dispersado – llamado electrón Compton – contribuirá al espectro gamma. Debido a los diferentes ángulos de dispersión, los electrones Compton muestran una distribución de energías en un rango amplio. Esto se conoce como continuo Compton. Existe una brecha entre el pico de energía completa y el continuo Compton – borde u hombro Compton – que corresponde a la energía mínima que es llevada por un fotón gamma retrodispersado (ver Figura 3.22).

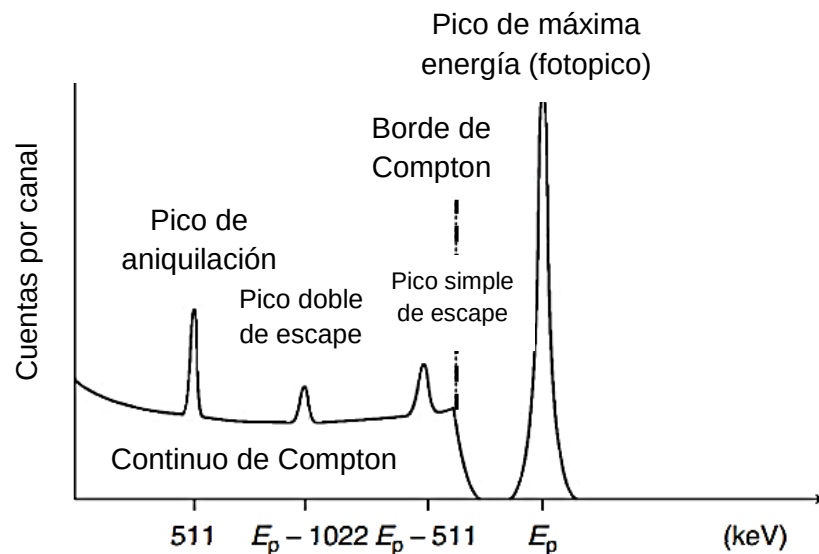


Figura 3.22: Figura esquemática del espectro gamma de un radionúclido emitiendo fotones gamma de alta energía [40].

La dispersión Compton es más probable que ocurra en materiales con alto número atómico y para fotones gamma con energías de 0,6 a 4,0 MeV [40].

3.8.2.3 PRODUCCIÓN DE PARES

La producción de pares ocurre solo para fotones gamma de alta energía. Por este efecto, el fotón gamma se transforma en materia en forma de un par de electrones cargados negativamente y positivamente (negatrón y positrón). Dado que un electrón tiene una masa en reposo equivalente a 0,511 MeV de energía, se requiere una energía mínima de 1,02 MeV para esta producción de pares. Cualquier exceso de energía del fotón gamma que produce el par se da al par electrón-positrón como energía cinética. Es probable que el positrón experimente una aniquilación al reaccionar con un electrón en el material del detector, creando dos fotones gamma de 0,511 MeV cada uno [40].

3.9 ESPECTRO GAMMA

Varios picos adicionales aparecerán en un espectro de fotón gamma creado por una radiación gamma de alta energía. Para un fotón gamma de alta energía que ha producido un par electrón-positrón, se mostrará un pico de energía completa si todas las energías del par, incluidos los fotones de aniquilación, se disipan en el material del detector. Sin embargo, uno o ambos fotones de aniquilación pueden escapar del detector llevándose 0,511 o 1,02 MeV de energía. Como consecuencia, aparecerán picos relacionados con energías más bajas que el pico de energía completa en el espectro de rayos gamma: un pico de escape simple (pico de energía completa menos 0,511 MeV) y un pico de escape doble (pico de energía completa menos 1,02 MeV) [45].

La Figura 3.22 es una representación esquemática de un espectro gamma relacionado con una radiación gamma de alta energía. También pueden aparecer picos de baja energía adicionales causados por rayos X que se producen por interacciones de fluorescencia con el material de blindaje del detector. Los rayos X del plomo ocurren en las regiones de 74 a 88 keV.

Es posible que dos fotones gamma del material radiactivo ingresen al detector simultáneamente y se registren como una radiación gamma con una energía igual

a la suma de las dos energías gamma. La característica espectral resultante sería un pico en la energía igual a la suma de los fotones gamma incidentes individuales (pico de suma). Este fenómeno se observa a alta intensidad de radiación y con distancias pequeñas entre la fuente de radiación y el detector. Un pico de suma se puede distinguir de un pico de energía completa real al aumentar la distancia entre la fuente y el detector. Un pico de suma desaparecerá, pero no un pico de energía completa real [40].

3.10 DETECTORES DE SEMICONDUCTORES

El principio de funcionamiento de este tipo de detector se puede explicar mediante la estructura de bandas de los electrones en el cristal semiconductor. La brecha de energía de algunos materiales semiconductores es muy pequeña, por ejemplo, para el germanio es de 0,66 eV. El paso de la radiación puede inyectar suficiente energía en la estructura para elevar un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción. De esta manera, se crea un par electrón-hueco. La expresión "hueco" se entiende como la ausencia de un electrón. Este par electrón-hueco puede compararse con un par de iones en un tubo de recuento de ionización de gas. Tanto el electrón como el hueco pueden migrar a través del cristal semiconductor en respuesta a un campo eléctrico y pueden producir una señal eléctrica que indica el paso de radiación [40].

Los detectores de germanio de deriva de litio se utilizaron durante los primeros años de aplicación de los detectores de semiconductores en la espectrometría gamma. Mostraban una buena resolución y eficiencia, pero debían mantenerse a la temperatura del nitrógeno líquido todo el tiempo. En la actualidad, es posible producir detectores de semiconductores fabricados con materiales de cristal de germanio de alta pureza. Este tipo de detector se llama detector de germanio de alta pureza, cuya sigla en inglés es HPGe (*High Pure Germanium*) o detector de germanio intrínseco. Sin estar conectados a una fuente de tensión, se pueden almacenar a temperatura ambiente todo el tiempo. Aun así, deben enfriarse a la

temperatura del nitrógeno líquido para su funcionamiento. El cristal del detector está contenido en una carcasa de vacío Dewar y conectado mediante una varilla de cobre (dedo frío) a un depósito de nitrógeno líquido [46]. La Figura 3.23 muestra un diagrama esquemático de un sistema de detector de semiconductores enfriado con nitrógeno líquido. Incluso se utilizan detectores de germanio portátiles con un criostato pequeño para trabajos de campo.

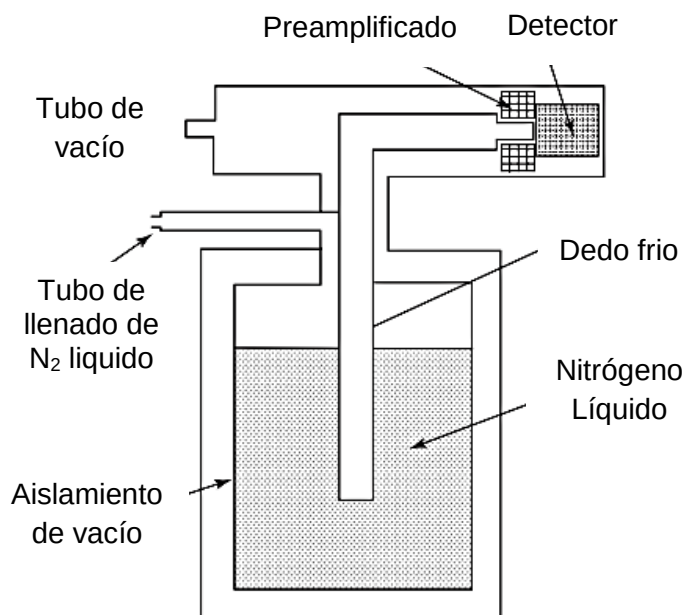


Figura 3.23: Esquema de un detector semiconductor para espectrometría gamma con nitrógeno líquido [40].

Los detectores HPGe han reemplazado en gran medida a los detectores de germanio dopado con litio (Ge(Li)).

Las mediciones de espectrometría gamma para las muestras irradiadas en el RA-3 se las realizó con un equipo de espectrometría gamma marca Camberra modelo GC 2018 con un detector de HPGe de 20% de eficiencia relativa a un detector de yoduro de sodio (NaI) del mismo tamaño, con 1,8 keV de resolución para un pico de ⁶⁰Co y con un multicanal DSA 1000 marca Camberra, ver Figura 3.24. El software utilizado para la adquisición de datos y cuantificación de actividades fue el Genie

2000 de Camberra. El proceso de llevar a geometría, para la cuantificación de las muestras, implica ajustar la posición y orientación de la muestra de acuerdo con las especificaciones del detector y las características de la muestra misma. Esto puede implicar el uso de soportes o dispositivos de posicionamiento para asegurar que la muestra esté correctamente alineada y en contacto cercano con el detector.



Figura 3.24: Equipo de espectrometría gamma marca Camberra modelo GC 2018.

3.11 PREPARACION DE MUESTRAS PARA IRRADIAR EN EL RA-3

Se cargaron primeramente 2,30 mg de cristales de hexacarbonilo de molibdeno puro en una ampolla de cuarzo, dióxido de silicio (SiO_2) cristalino, de 4 mm de diámetro externo y 2 mm de diámetro interno, posteriormente se soldó la ampolla a un sistema de vidrio, como se observa en la Figura 3.25, para luego – a través de la entrada del equipo de porosimetría – llenar de helio la ampolla con muestra a una presión dada. El tubo conector a la salida del equipo de porosimetría fue fabricado por el taller de vidrio ubicado en el Centro Atómico Constituyentes (CAC).

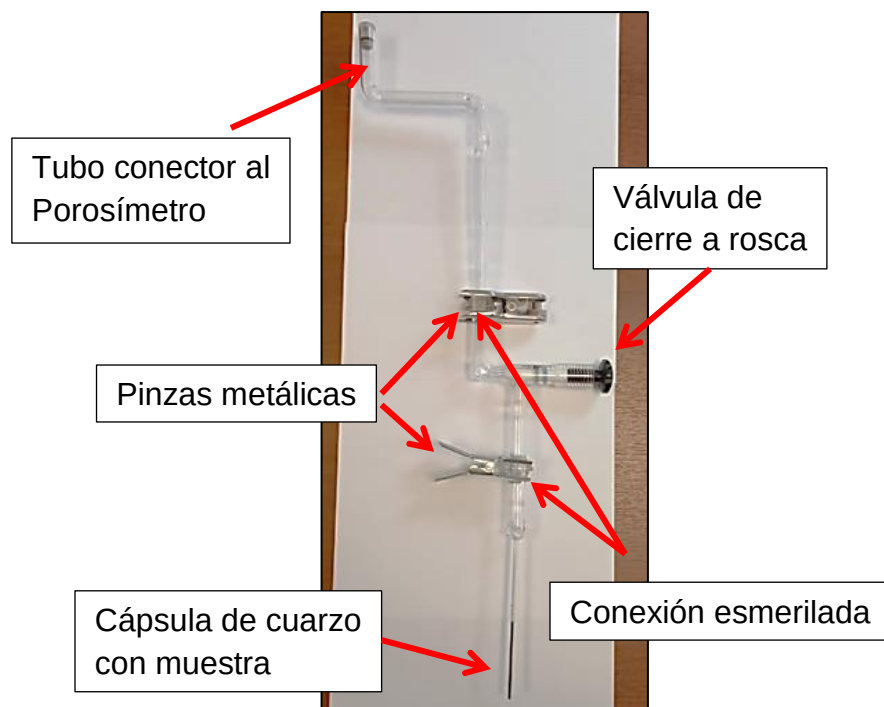


Figura 3.25: Armado del sistema de vidrio para el llenado con helio a las muestras.

Previo a la conexión de este sistema al equipo, se engrasó la cabeza esmerilada de los tubos de Pyrex, con grasa de alto vacío, para evitar fugas una vez sea relleno con helio.

Posteriormente, se conectó el sistema al equipo de porosimetría, con la válvula de cierre en posición abierta, para permitir primeramente hacer un vacío parcial de 10 mmHg en todo el sistema y luego ingresar helio a una presión de 250 mmHg, una vez estabilizada la presión se cerró la válvula a rosca y se desconectó el sistema del equipo.

Inmediatamente se trasladó todo el sistema al taller de vidrio, donde se selló la capsula de cuarzo a una longitud aproximada de 6,5 cm. La Figura 3.26 muestra la ampolla cerrada junto al envase de aluminio.



Figura 3.26: Ampolla de cuarzo con muestra junto al envase de aluminio utilizado para la irradiación en el RA-3.

Para la segunda muestra, se cargó en la ampolla de cuarzo con una mezcla de carbón activado y hexacarbonilo de molibdeno, cuyos valores de masa fueron de 16,06 mg y 2 mg respectivamente, posteriormente se llenó con helio y se selló la ampolla.

Finalmente, se colocaron las dos ampollas en los envases de aluminio, de aproximadamente 11,5 g, que son las que utiliza el grupo de irradiación del RA-3. Inicialmente se rellenaron los envases de aluminio con 22 g de óxido de magnesio (MgO), como disipador de calor, posteriormente se sellaron los envases de aluminio, mediante la técnica de soldado en frío, a través de una prensa hidráulica, se realizaron pruebas de estanquidad y finalmente se rotularon con un equipo de estampado por electroerosión, ver Figura 3.27.

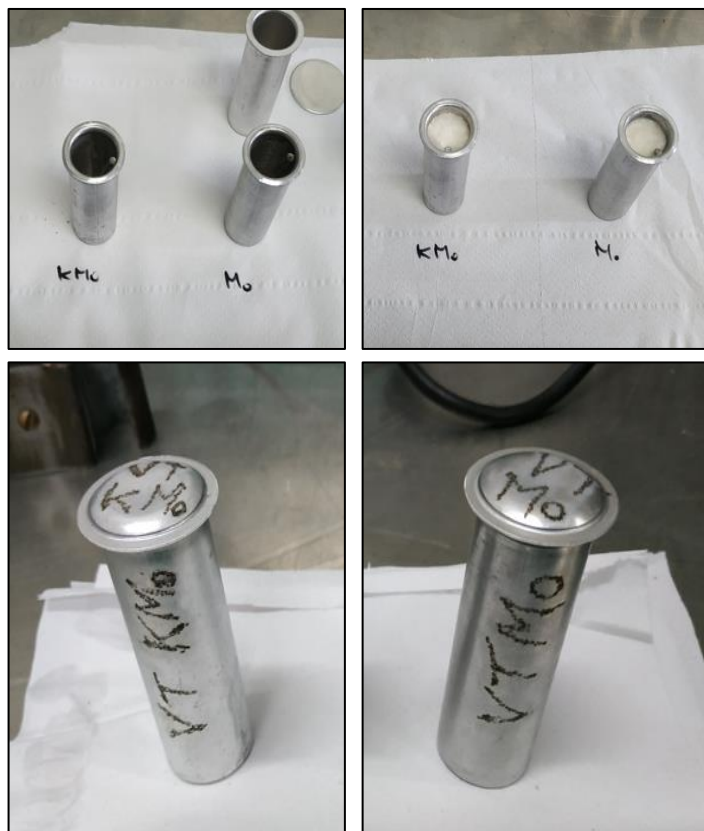


Figura 3.27: Ampollas de cuarzo en los envases de aluminio abiertos, sellados por soldadura en frío, mediante una prensa hidráulica y rotuladas mediante estampado por electroerosión.

3.12 BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.Saba, Lignocellulosic Fibre and Biomass-Based Composite Materials, 2003.
- [2] B. Buitrago, F. Jaramillo, M. Gómez, Some Properties of Natural Fibers (Sisal, Pineapple, and Banana) in Comparison to Man-Made Technical Fibers (Aramide, Glass, Carbon), *J. Nat. Fibers*. 12 (2015) 357–367. <https://doi.org/10.1080/15440478.2014.929555>.
- [3] C.S.S. Lima, M.M. Conceição, F.L.H. Silva, E.E. Lima, L.S. Conrado, D.A.S. Leao, Characterization of acid hydrolysis of sisal, *Appl. Energy*. 102 (2013) 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.061>.
- [4] X. Wang, X. Cui, L. Zhang, Preparation and Characterization of Lignin-containing Nanofibrillar Cellulose, *Procedia Environ. Sci.* 16 (2012) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.017>.
- [5] J.P. Simonin, On the comparison of pseudo-first order and pseudo-second order rate laws in the modeling of adsorption kinetics, *Chem. Eng. J.* 300 (2016) 254–263. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2016.04.079>.
- [6] G. Sharma, S. Sharma, A. Kumar, C.W. Lai, M. Naushad, Shehnaz, J. Iqbal, F.J. Stadler, Activated Carbon as Superadsorbent and Sustainable Material for Diverse Applications, *Adsorpt. Sci. Technol.* 2022 (2022). <https://doi.org/10.1155/2022/4184809>.
- [7] M.M. Brdar, A.A. Takaci, M.B. Sciban, D.Z. Rakić, Isotherms for the adsorption of Cu (II) onto lignin - Comparison of linear and non-linear methods, *Hem. Ind.* 66 (2012) 497–503. <https://doi.org/10.2298/HEMIND111114003B>.
- [8] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J. Chem.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [9] Q. Hu, Z. Zhang, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the

solid/solution interface: A theoretical analysis, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.

- [10] S. Pourebrahimi, M. Kazemeini, L. Vafajoo, Embedding Graphene Nanoplates into MIL-101(Cr) Pores: Synthesis, Characterization, and CO₂ Adsorption Studies, *Ind. Eng. Chem. Res.* 56 (2017) 3895–3904. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.6b04538>.
- [11] T.J. Tranter, R.S. Herbst, T.A. Todd, A.L. Olson, H.B. Eldredge, Application of a second order kinetic model for the preliminary design of an adsorption bed system using ammonium molybdophosphate-polyacrylonitrile for the removal of ¹³⁷Cs from acidic nuclear waste solutions, *Adv. Environ. Res.* 7 (2003) 913–923. [https://doi.org/10.1016/S1093-0191\(02\)00086-2](https://doi.org/10.1016/S1093-0191(02)00086-2).
- [12] M.E. Argun, S. Dursun, M. Karatas, M. Gürü, Activation of pine cone using Fenton oxidation for Cd(II) and Pb(II) removal, *Bioresour. Technol.* 99 (2008) 8691–8698. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2008.04.014>.
- [13] S.R.S. B.D. Cullity, *Elements of X-Ray Diffraction*, Pearson Ne, 2014.
- [14] E.N. Baker, N. Zealand, J. Bernstein, G.R. Desiraju, A.M. Glazer, J.R. Helliwell, P. Paufler, *Theories and Techniques of Crystal Structure Determination*, 2007.
- [15] Douglas A. Skoog, *Pricipios de Análisis Instrumental*, 2008.
- [16] P.D. Sugiyono, *X-RAY DIFFRACTION FOR MATERIALS RESEARCH*, 2016. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [17] European Environment Agency (EEA), *X-ray Diffraction by Polycrystalline Materials*, 2019. <https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>.
- [18] C.A. Correia, L.M. De Oliveira, T.S. Valera, The influence of bleached jute fiber filler on the properties of vulcanized natural rubber, *Mater. Res.* 20 (2017) 472–478. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0126>.

- [19] L. Boldon, F. Laliberte, L. Liu, Review of the fundamental theories behind small angle X-ray scattering, molecular dynamics simulations, and relevant integrated application, *Nano Rev.* 6 (2015) 25661. <https://doi.org/10.3402/nano.v6.25661>.
- [20] V. Kazmiruk, *Scanning electron microscopy*, 1968.
- [21] J.I. Goldstein, D.E. Newbury, J.R. Michael, N.W.M. Ritchie, J.H.J. Scott, D.C. Joy, *Microscopy and X-Ray Microanalysis*, 2018.
- [22] R. Klockenkämper, A. von Bohlen, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Analysis and Related Methods: Second Edition*, 2015. <https://doi.org/10.1002/9781118985953>.
- [23] A. Markowicz, D. Wegrzynek, E. Chinea-Cano, S. a Bamford, D.H. Torres, R.P. Alvarez, Total reflection x-ray fluorescence analysis—a review, *X-Ray Spectrom.* 36 (2007) 27–34. <https://doi.org/10.1002/xrs>.
- [24] R.K. mper, J. Knoth, A. Prange, H. Schwenke, *Total-Reflection X-Ray Fluorescence Spectroscopy*, *Anal. Chem.* 64 (1992). <https://doi.org/10.1021/ac00047a001>.
- [25] A.M. R. Grieken, *Handbook of X-Ray Spectrometry*, Second Edition, 2001.
- [26] R. Jenkins, Wavelength-Dispersive X-Ray Fluorescence Analysis, *Encycl. Anal. Chem.* (2006) 1–22. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a6807>.
- [27] I.R. and K.S. Francoise Rouquerol, *Adsorption by powders and porous solids*, (1999) 465.
- [28] K. Sing, The use of nitrogen adsorption for the characterisation of porous materials, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* 187–188 (2001) 3–9. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00612-4](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00612-4).
- [29] K.V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K.A. Ramisetty, A.A. Stewart, C.A. Howard, D.J.L. Brett, F. Rodriguez-Reinoso, *Characterization of the*

- adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials, *J. Mater. Chem. A*. 7 (2019) 10104–10137. <https://doi.org/10.1039/c9ta00287a>.
- [30] L. Qi, X. Tang, Z. Wang, X. Peng, Pore characterization of different types of coal from coal and gas outburst disaster sites using low temperature nitrogen adsorption approach, *Int. J. Min. Sci. Technol.* 27 (2017) 371–377. <https://doi.org/10.1016/j.ijmst.2017.01.005>.
- [31] J. Rouquerol, P. Llewellyn, F. Rouquerol, Is the BET equation applicable to microporous adsorbents?, *Stud. Surf. Sci. Catal.* 160 (2007) 49–56. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(07\)80008-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(07)80008-5).
- [32] P. Schneider, Adsorption isotherms of microporous-mesoporous solids revisited, *Appl. Catal. A, Gen.* 129 (1995) 157–165. [https://doi.org/10.1016/0926-860X\(95\)00110-7](https://doi.org/10.1016/0926-860X(95)00110-7).
- [33] T.R. Shojaei, S. Azhari, Fabrication, functionalization, and dispersion of carbon nanotubes, Elsevier Inc., 2018. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51254-1.00016-6>.
- [34] Sina Ebnesajjad, Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding, 2014.
- [35] M.A. Mohamed, J. Jaafar, A.F. Ismail, M.H.D. Othman, M.A. Rahman, Fourier Transform Infrared (FTIR) Spectroscopy, Elsevier B.V., 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-63776-5.00001-2>.
- [36] S. Ebnesajjad, Surface and Material Characterization Techniques, 2014. <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-26435-8.00004-6>.
- [37] H. Förster, Molecular Sieves - Science and Technology, in: 2004: pp. 337–426. <https://doi.org/10.1007/b94239>.
- [38] T.V. Marcello Picollo, Maurizio Aceto, UV-Vis spectroscopy, DEGRUYTER - Phys. Sci. Rev. (2018) 1–14. <https://doi.org/10.1515/psr-2018-0008>.
- [39] F.S. Rocha, A.J. Gomes, G.S. Patience, C.N. Lunardi, S. Kaliaguine,

Experimental Methods in Chemical Engineering: Ultraviolet Visible Spectroscopy—UV-Vis, *Can. J. Chem. Eng.* 96 (2018) 2512–2517. <https://doi.org/10.1002/cjce.23344>.

- [40] K. Buchtela, A. Der Oesterreichischen, Gamma Ray Spectrometer, *Anal. Chem.* 27 (2005) 59. <https://doi.org/10.1021/ac60099a769>.
- [41] W.A. Fowler, C.C. Lauritsen, T. Lauritsen, Gamma-radiation from excited states of light nuclei, *Rev. Mod. Phys.* 20 (1948) 236–277. <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.20.236>.
- [42] W. Muhammad, A. Hussain, M. Maqbool, Interaction of Gamma Rays and X-Rays with Matter, in: *An Introd. to Med. Physics.*, 2017: pp. 263–279. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-61540-0>.
- [43] W.F. HORNYAK, The Interaction of Gamma Rays with Matter, *Pure Appl. Phys.* 9 (1960) 211–227. <https://doi.org/10.1016/b978-1-4832-3063-4.50018-7>.
- [44] S.J. Blakeway, W. Gelletly, H.R. Faust, K. Schreckenbach, Studies of the photoelectric effect at high energy, *J. Phys. B At. Mol. Phys.* 16 (1983) 3751–3765. <https://doi.org/10.1088/0022-3700/16/20/012>.
- [45] S. Technical, Radionuclide Monitoring Radionuclides in the Environment, (2005) 16–24.
- [46] M.U. Khandaker, High purity germanium detector in gamma-ray spectrometry, *Int. J. Fundam. Phys. Sci.* 1 (2011) 42–46. <https://doi.org/10.14331/ijfps.2011.330011>.

CAPÍTULO 4 FIBRA NATURAL

El objetivo es incorporar uranio y molibdeno natural en fibra natural sisal, someterlo a procesos térmicos para obtener una matriz carbonosa que contenga uranio y molibdeno y finalmente extraer selectivamente por sublimación el ^{99}Mo producido por la fisión del ^{235}U o por la activación neutrónica del ^{98}Mo .

A continuación, como etapa previa, se presentarán los resultados sobre los diferentes procesos de limpieza, designifiación y caracterización estructural de la fibra natural sisal mediante las diferentes técnicas descriptas en el Capítulo 3.

4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DEL SISAL SIN TRATAR

4.1.1 ESTUDIO POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (XRD)

El difractograma correspondiente al sisal verde, es decir sin ningún tratamiento previo, se muestra en la Figura 4.1.

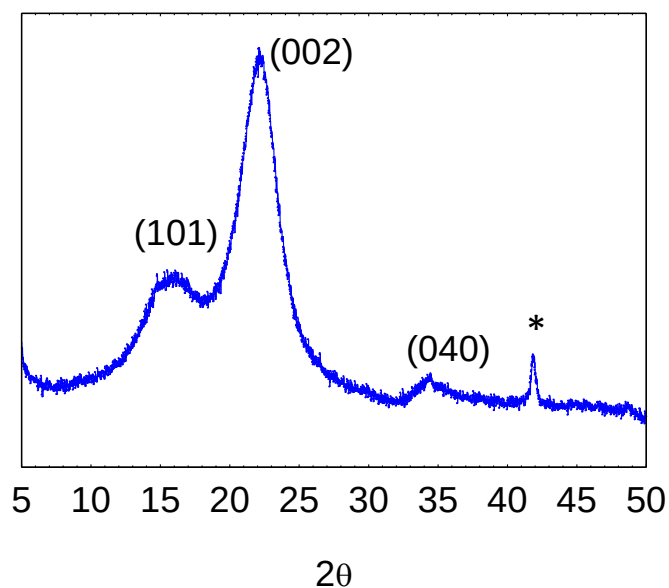


Figura 4.1. Espectro de XRD de sisal verde. Los planos (101), (002) y (040) corresponden a hemicelulosa, celulosa y lignina. El pico en *, alrededor de $2\theta = 42^\circ$, es debido al portamuestras de cobre.

El pico más pronunciado, alrededor de $2\theta = 22,6^\circ$, corresponde a planos cristalinos (002) característicos de la celulosa [1,2]. Los picos restantes en $2\theta = 16^\circ$ y 35° , están relacionados a los planos (101) y (040) correspondientes a la estructura amorfa de la fibra natural, por lo general picos característicos de hemicelulosa y lignina [3]. El pico en 42° (*) es debido al material del portamuestras de cobre. El análisis por XRD confirma la presencia de los principales componentes de fibras naturales, como se describe en el Capítulo 3.

4.1.2 ESTUDIOS POR ESPECTROMETRÍA INFRARROJA CON TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

El espectrograma de FTIR muestra diferentes bandas espectrales que describen la composición del sisal, se muestra en la Figura 4.2.

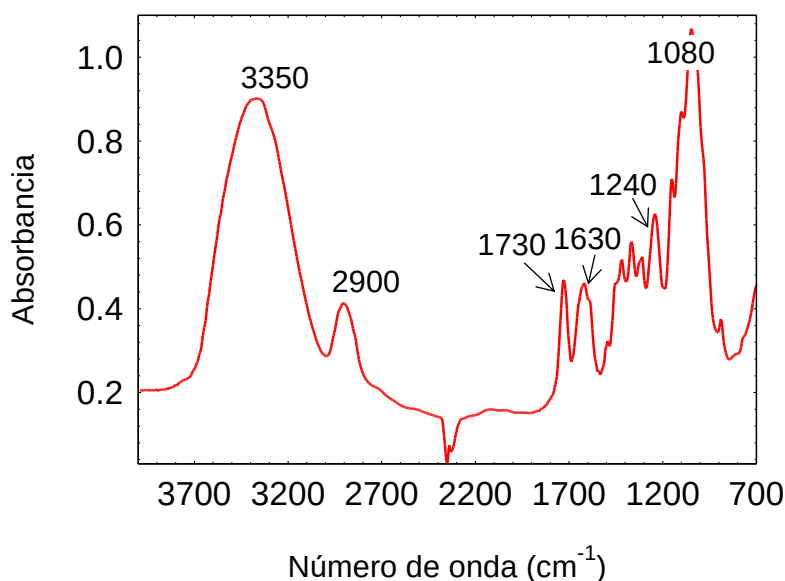


Figura 4.2: Espectro de FTIR del sisal verde.

La banda en 1730 cm^{-1} corresponde al estiramiento no conjugado de C=O de ácido carboxílico o éster característicos de la hemicelulosa y la banda en 1240 cm^{-1} se debe a la vibración de estiramiento de C-O del grupo acilo presente en la lignina. La banda más ancha ubicada en el rango $3300\text{-}3500 \text{ cm}^{-1}$ y en 1630 cm^{-1} se deben a

la vibración axial del grupo hidroxilo (O-H) de la celulosa (preferiblemente de 2,3 y 6 carbonos de glucosa) y la región en 1080 cm^{-1} indica las vibraciones de deformación del C-O-C, característico de la naturaleza polisacárida de estas fibras [4–6]. Así como el espectro XRD, los picos del espectrograma de FTIR confirman la presencia de los principales componentes del sisal.

4.1.3 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y ESPECTROMETRÍA DE MASAS (MS) ACOPLADA

Con la finalidad de determinar la temperatura óptima de pirólisis del sisal verde, se realizaron análisis termogravimétricos. Como se observa en la Figura 4.3, la curva de pérdida de peso (TG) y los picos en la curva de pérdida de peso diferencial (DTG) permiten determinar las temperaturas a las que ocurren los cambios en los principales componentes del sisal verde.

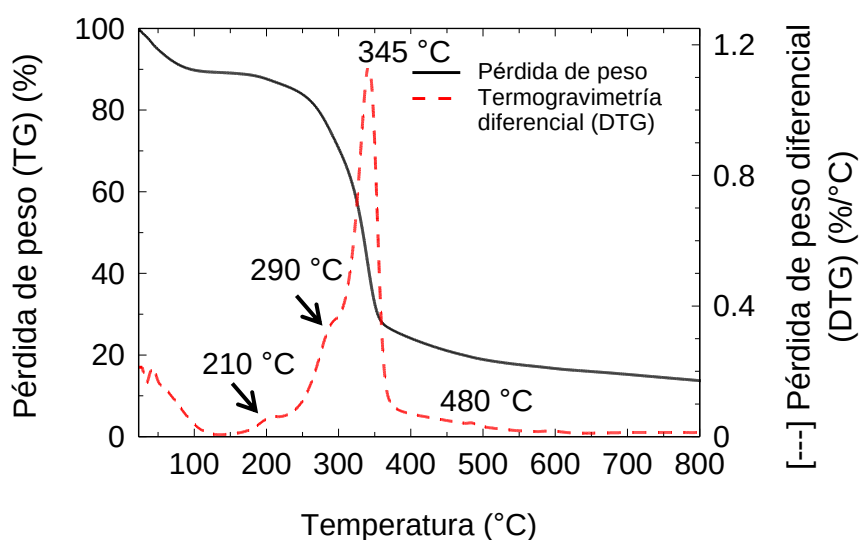


Figura 4.3: Análisis termogravimétrico de sisal natural, en atmósfera de argón.

Los picos entre 200 y 300°C, están relacionados a la descomposición de la hemicelulosa, el pico en 345°C se debe a la celulosa y por último el pico menos prominente alrededor de 480°C se debe a la lignina [7,8]. Se utilizó una rampa de calentamiento de 5°C por minuto (°C/min) en atmósfera de argón.

El análisis por espectrometría de masas, como se observa de la Figura 4.4, muestra picos en las relaciones masa/carga (m/z) 70, 82, 97 y 110, a la temperatura de 356°C, los cuales pertenecen a los principales componentes de la celulosa y hemicelulosa, mientras que m/z 60 (hidroxiacetaldeído) corresponde a productos secundarios [9]. Además, se puede ver que a 475°C aproximadamente, aparecen dos picos en m/z 91 y 107, estos son característicos de la descomposición de la lignina [10]. Los picos constantes en $m/z = 64$ y 80 corresponde a dímeros de oxígeno (O_2) y argón (Ar) respectivamente [11,12], provenientes del gas utilizado.

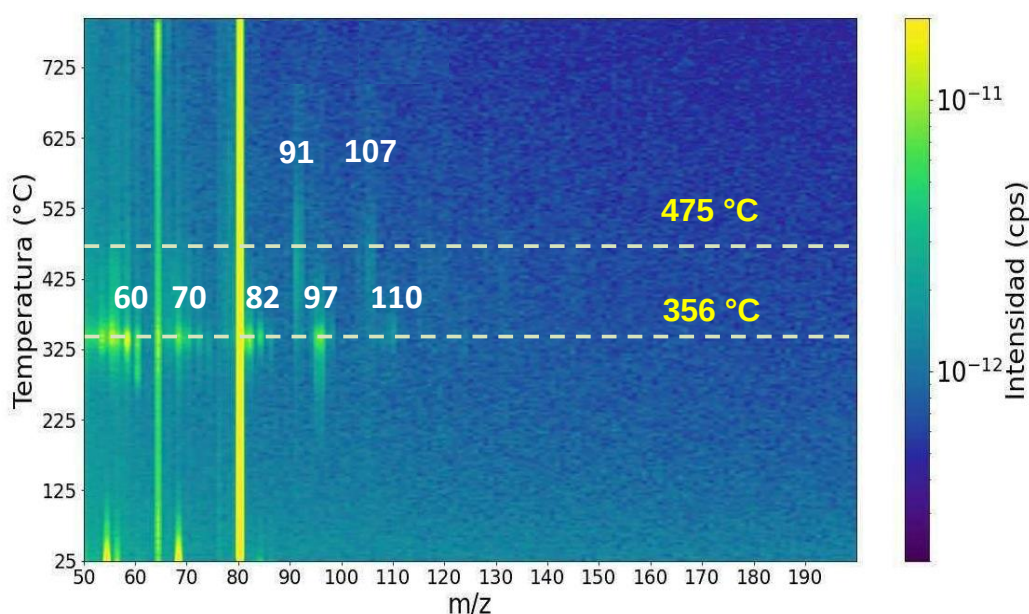


Figura 4.4: Espectro de masas en función de la temperatura de los productos volátiles que se desprenden durante la pirólisis del sisal verde.

Con estos resultados se determinó el valor de temperatura mínima de pirólisis del sisal verde. Si bien el termograma indica que a partir de los 600°C aproximadamente la pérdida de masa se mantiene relativamente constante, la curva de nivel del espectro de masas muestra que a partir de 725°C no se observa picos que correspondan a compuestos orgánicos, por lo tanto, se tomó a 750°C como la temperatura mínima de pirólisis.

4.1.4 ESTUDIOS DE POROSIDAD Y ÁREA SUPERFICIAL (MÉTODO BET)

La isoterma de adsorción y la distribución de volumen de poro en función del tamaño de poro, obtenido mediante la técnica de adsorción de N₂, revela para sisal verde valores de área superficial muy bajos, por debajo de los límites de cuantificación del equipo ($> 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tamaño de poro por encima de los 50 nm, indicando que se encuentran en el rango de los macroporos y valores muy pequeños de volumen total de poro, ver Tabla 4.1.

Tabla 4.1. Valores de área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poro (BJH) (V_{Tot}) y tamaño de poro promedio (DFT) (D), de sisal verde.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D (nm)
Sisal verde	< 5	0,0060	71,46

Estos valores de área superficial y tamaño promedio de poro son típicos de materiales lignocelulósicos como es el caso del hilo sisal verde [13].

4.1.5 ESTUDIOS POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM)

Las imágenes tomadas por SEM muestran la estructura rugosa y escamosa del sisal verde debido a las microfibras que lo componen, ver Figura 4.5. La ausencia de macroporos se puede deber a la presencia de lignina, celulosa e impurezas como, aceite, pectina y cera, propias de las fibras naturales [14,15].

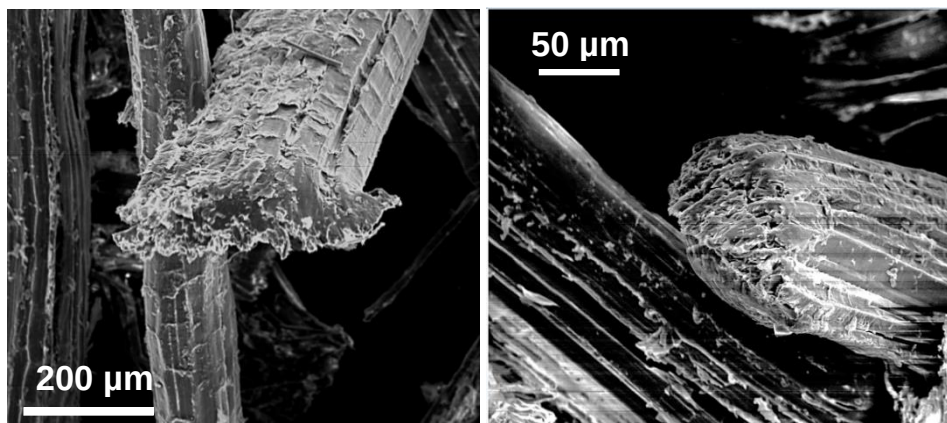


Figura 4.5: Imágenes tomadas por SEM del sisal verde, metalizadas previamente con oro.

Estas características superficiales se correlacionan con la microestructura del material, y los valores bajos de área superficial obtenidos por el método BET, confirman tal correlación.

Para poder realizar las mediciones por SEM, fue necesario metalizar con oro el sisal verde, pues la muestra debe ser conductora de la electricidad para poder ser observada por esta técnica.

4.2 LIMPIEZA DEL SISAL VERDE

4.2.1 ANÁLISIS MEDIANTE FLUORESCENCIA DE RAYOS X DISPERSIVA EN LONGITUD DE ONDA (WDXRF)

Con la finalidad de determinar el tipo y la cantidad de impurezas presentes en el sisal verde, se realizó un análisis cuantitativo mediante la técnica WDXRF. Debido a los límites de detección de esta técnica, se cuantifican elementos a partir del fósforo. Se prepararon dos tipos de muestras, la primera moliendo el sisal verde con un pulverizador de acero con esferas de carburo de tungsteno (WC) y la segunda cortándolas finamente con una tijera. Para este segundo caso, previamente se oxidaron las fibras a 250°C en aire, para facilitar el corte y posterior empastillado. El proceso de empastillado se describió en el Capítulo 3.

La Figura 4.6 muestra la concentración de los elementos presentes en el sisal verde, en el cual se observa que para ambos casos, los elementos mayoritarios son potasio (K) y calcio (Ca) con valores de concentración de alrededor de 4 g kg⁻¹, mientras que las demás impurezas están por debajo de 1 g kg⁻¹.

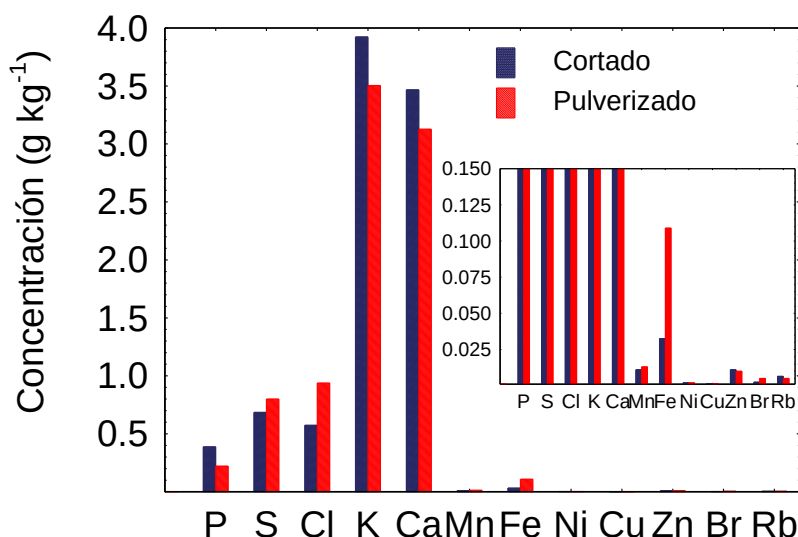


Figura 4.6: Concentración, en g kg⁻¹, de impurezas en el sisal verde oxidado y cortado finamente o pulverizado mecánicamente.

La variación de concentración para ambos casos está dentro del 10% de error, valor aceptable para esta técnica. El valor de concentración elevado de hierro (Fe) en la muestra pulverizada puede deberse a la presencia de este metal en las esferas de WC. Por lo tanto, se eligió el método de cortado fino para posteriormente someter a la fibra a los diferentes procesos de lixiviación y deslignificación descritos a continuación.

4.2.2 LIXIVIACIÓN BAJO CONDICIONES NORMALES DE PRESIÓN Y TEMPERATURA

La cuantificación de impurezas presentes en sisal verde, posterior a los tratamientos con ácido nítrico (HNO₃), hidróxido de sodio (NaOH) y ácido cítrico (C₆H₈O₇),

descriptas en el Capítulo 3, se realizó mediante la técnica de FRXT en su modalidad para muestras sólidas, ver Figura 4.7.

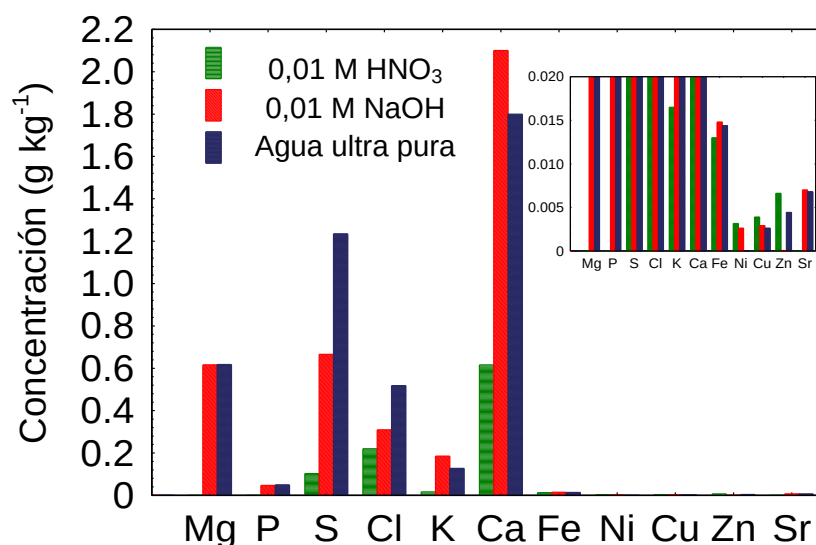


Figura 4.7: Concentración, en g kg⁻¹, de impurezas presentes en el sisal después del tratamiento de limpieza.

Se puede ver que mediante el uso de HNO₃ la extracción de impurezas es más eficiente, sin embargo, aumentó la fragilidad de las fibras, produciendo que se desarmaran al tocarlas, probablemente debido la oxidación producida por el ácido. Para el caso con agua y NaOH, el deterioro de la integridad del sisal no fue significativo, pero el porcentaje de lixiviación fue bajo.

Es fundamental, para los procesos que siguen, que la estructura del sisal mantenga su integridad inicial luego de realizar la limpieza de impurezas.

Por ese motivo, se realizaron nuevas pruebas de lixiviación, con ácido cítrico, como nuevo agente lixivante, por ser un ácido orgánico débil, económico y de fácil accesibilidad. La cuantificación de impurezas presentes en sisal después de los tratamientos con 0,2, 0,5 y 1 M de ácido cítrico, se las realizó mediante FRXT, como se muestra en la Figura 4.8. Se observa que los valores de concentración, principalmente para los tratados con 1M ácido cítrico, son similares a los tratados con HNO₃ y sin comprometer significativamente la integridad estructural del sisal.

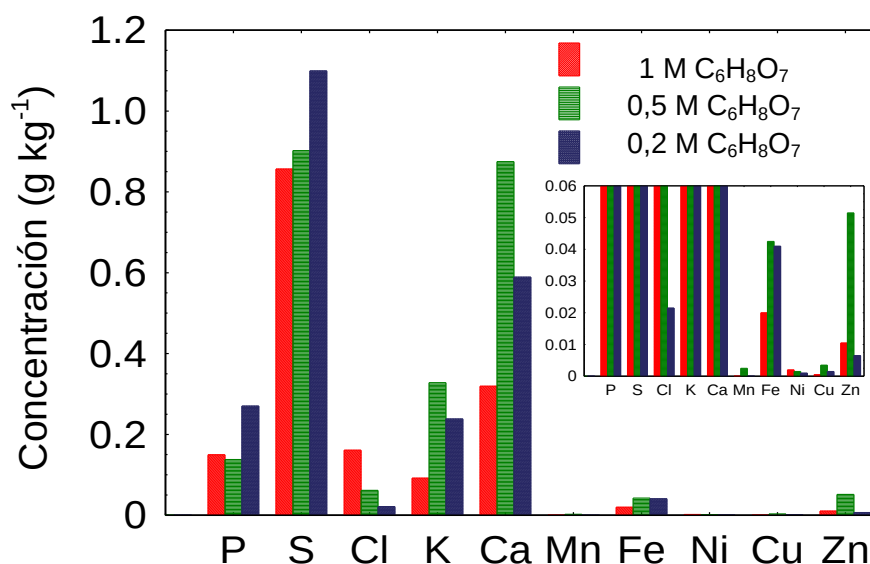


Figura 4.8: Concentración, en $g\ kg^{-1}$, de elementos presentes en sisal después del tratamiento con ácido cítrico a 0,2, 0,5 y 1 M.

4.2.3 LIXIVIACIÓN BAJO CONDICIONES HIDROTERMALES

Para incrementar la eficiencia del proceso de lixiviación y paralelamente eliminar la lignina presente en el sisal verde, se realizaron tratamientos hidrotermales con ácido cítrico a concentraciones diferentes. Previo al tratamiento, se determinó la relación volumen de solución y masa de sisal verde (V/m) más óptimo. Se ensayaron dos relaciones, la primera a un valor de 20 mililitros por gramo de sisal verde ($ml\ g^{-1}$) y la segunda a $100\ ml\ g^{-1}$. Debido a que el volumen máximo permitido de llenado del recipiente de teflón era de 20 ml, se tuvieron que variar las masas de sisal, los cuales fueron 1 y 0,2 g, para obtener las relaciones V/m mencionadas arriba.

En la Figura 4.9 se observan las concentraciones de elementos presentes en el sisal después del tratamiento hidrotermal a V/m de $20\ ml\ g^{-1}$. Se observa claramente que con el tratamiento a 1 M de ácido cítrico la extracción de impurezas es más eficiente. De la misma manera, la Figura 4.10 muestra las concentraciones de impurezas en el sisal después del tratamiento a V/m de $100\ ml\ g^{-1}$. Como en el tratamiento anterior, el uso de ácido cítrico a 1 M produce una mayor extracción de impurezas.

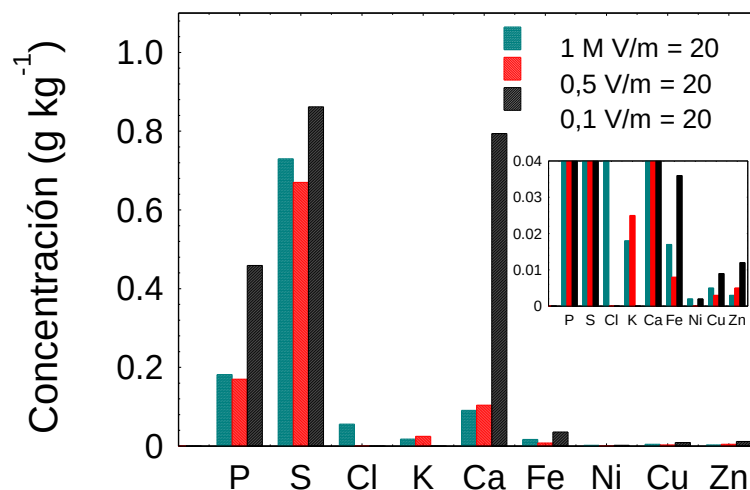


Figura 4.9: Concentración, en g kg^{-1} , de elementos presentes en el sisal hidrotermalmente, mediante ácido cítrico a 0,1, 0,5 y 1 M de concentración, a una relación V/m de 20 ml g^{-1} .

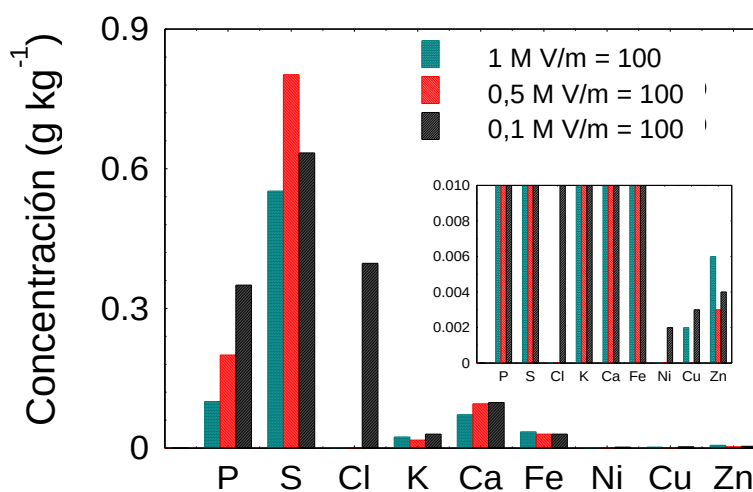


Figura 4.10: Concentración, en g kg^{-1} , de impurezas en el sisal tratado hidrotermalmente con ácido cítrico a 0,1, 0,5 y 1 M de concentración, a una relación V/m de 100 ml g^{-1} .

Se realizaron pruebas con HNO_3 en las mismas condiciones hidrotermales y el resultado fue similar al obtenido en condiciones normales de presión y temperatura, la fibra perdió su rigidez quedando como una pasta después del tratamiento. La

Figura 4.11 muestra esta comparación, se observar a simple vista que las fibras que fueron tratadas con ácido cítrico a 1 M mantienen mejor su estructura.

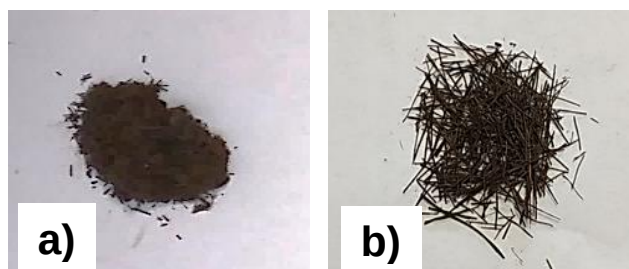


Figura 4.11: Imagen de las fibras tratadas hidrotermalmente: a) 0,1 M de HNO_3 y b) 1 M de ácido cítrico.

Si se comparan los tratamientos hidrotermales a una relación V/m de 20 y 100 ml g^{-1} , presentados en la Figura 4.12, se observa que se tiene una mejor lixiviación utilizando una relación V/m de 100 ml g^{-1} , sin embargo, se usa 10 veces menos de masa y con la finalidad de optimizar la masa por cada tratamiento se optó por la relación V/m de 20 ml g^{-1} .

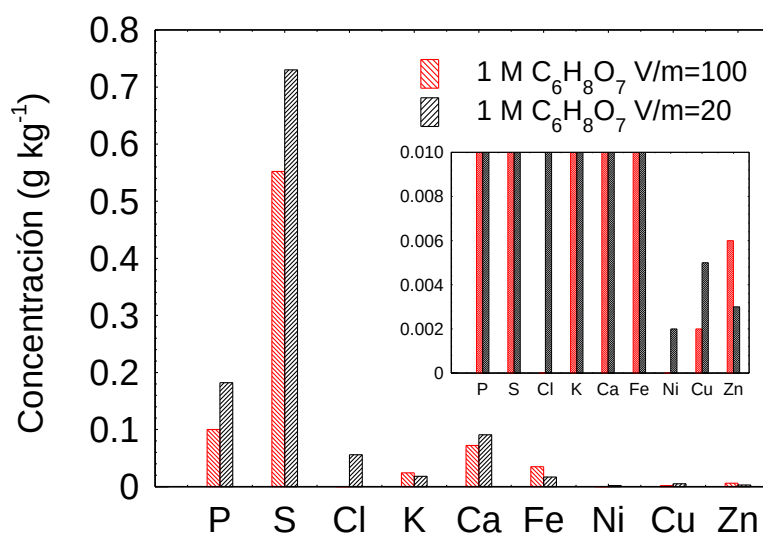


Figura 4.12: Concentración, en g kg^{-1} , de impurezas en sisal tratado hidrotermalmente con ácido cítrico a 1 M y a una relación V/m de 20 y 100 ml g^{-1} .

Finalmente, la Figura 4.13 muestra de manera comparativa, la concentración de impurezas presentes en el sisal después del tratamiento hidrotermal (TH) y a condiciones normales de presión y temperatura. Se observa una mejor extracción por parte del TH, para elementos como cloro, potasio, calcio, hierro, sin embargo, para fósforo y azufre los valores son similares, esto debido a que el equipo de TXRF no cuantifica bien elementos livianos.

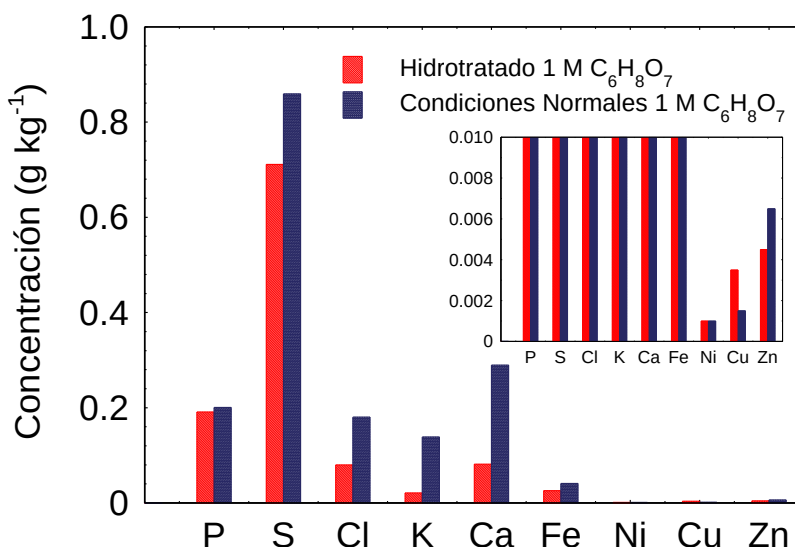


Figura 4.13: Concentración, en g kg⁻¹, de elementos presentes en sisal TH y del tratamiento en condiciones normales de presión y temperatura.

Basados en estos resultados, el proceso de lixiviación bajo estas condiciones se realizó mediante el contacto de 1 g de sisal verde con 20 ml de ácido cítrico con una concentración de 1 M y llevándolo posteriormente a 150°C durante 16 h en un horno de convección. Las siglas TH (tratado hidrotermalmente) se usará de aquí en adelante para referirnos a este tratamiento. Se puede concluir que el uso de ácido cítrico ha sido relativamente eficiente para la remoción de la mayoría de los metales presentes en el sisal, excepto para el caso del fósforo y azufre. Para su remoción se ensayarán otros ácidos orgánicos en el futuro.

4.2.4 DESLIGNIFICACIÓN PARCIAL BAJO CONDICIONES HIDROTERMALES

Aprovechando la eficiencia en el proceso de lixiviación del sisal TH con 1 M de ácido cítrico, y de manera adicional, se realizaron ensayos de deslignificación, con el objetivo de favorecer la formación de poros e incrementar la capacidad de carga de uranio o molibdeno en sisal TH y deslignificado.

Para esto, se probaron tres soluciones diferentes con la finalidad de comparar la efectividad del ácido cítrico. Agua ultrapura, una solución de etanol (EtOH) en agua y ácido sulfúrico (H_2SO_4) a una concentración de 9,4 mM y en una proporción 1:0,0005 (v/v) EtOH en relación al ácido sulfúrico, y por último una solución 1 M de ácido cítrico. Las condiciones hidrotermales fueron las mismas que para el caso de lixiviación. Una vez realizados los tratamientos hidrotermales, se midieron las soluciones mediante espectrometría UV-visible para determinar la presencia de lignina en las soluciones.

En la Figura 4.14 se observa, que las soluciones con EtOH/ H_2SO_4 y la solución 1 M de ácido cítrico muestran picos de absorbancia en [16,17]. Además, se ve que la solución con ácido cítrico muestra un valor máximo de absorbancia, que resulta en un valor máximo de lignina presente en solución, dado que la absorbancia y la concentración en la solución mantiene una dependencia lineal debido a ley de Beer-Lambert [18], demostrando que este tratamiento permite una extracción más eficiente tanto de impurezas como de lignina en la fibra natural.

Por otro lado, ya que la deslignificación total del sisal no era el objetivo principal en este estudio, sino más bien la lixiviación, no se realizaron los ensayos para determinar el valor de coeficiente de atenuación que permita la cuantificación de lignina presente en solución.

De manera paralela, se realizaron más ensayos hidrotermales al sisal, mediante el uso de diferentes ácidos, como el ácido amino trimetilen fosfónico (ATMP) y glifosato, con la finalidad de funcionalizar el sisal y adsorber uranio de agua mar, derivando este estudio en un *spin off* de la tesis. Los resultados se muestran detalladamente en el Apéndice A.

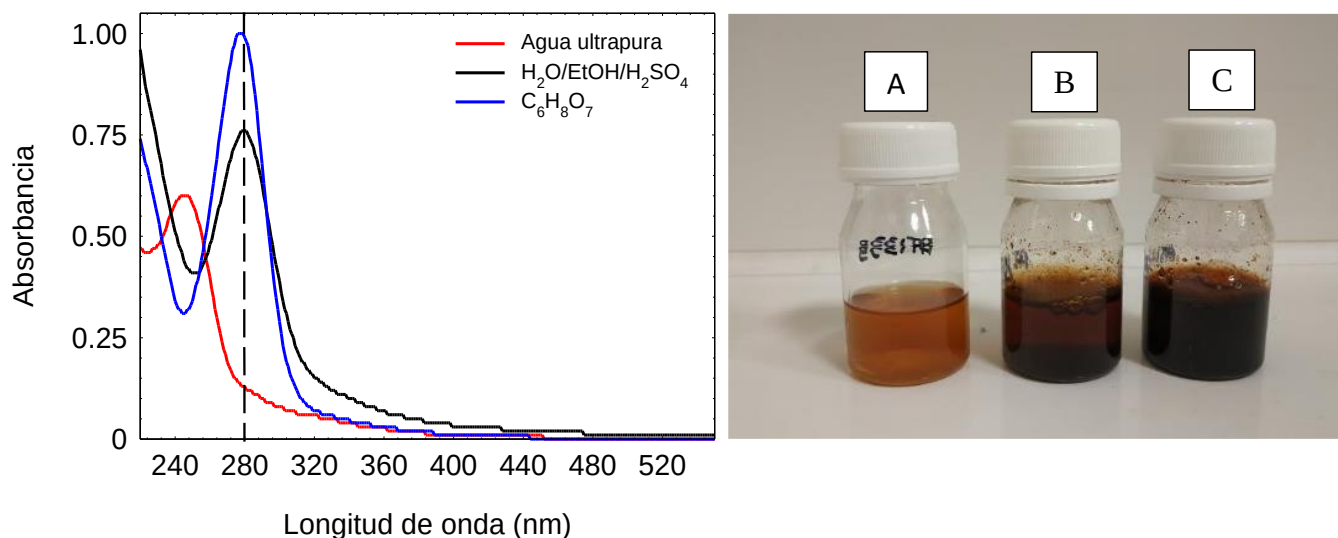


Figura 4.14: Absorbancia en función de la longitud de onda (nm) y soluciones después del de la designificación del sisal TH con: A) agua ultrapura, B) una mezcla de EtOH y H_2SO_4 y C) 1 M de ácido cítrico.

4.3 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL DEL SISAL TRATADO HIDROTERMALMENTE (TH)

Los estudios anteriores mostraron que el tratamiento óptimo de lixiviación y designificación parcial del sisal verde fue mediante una solución 1 M de ácido cítrico bajo las siguientes condiciones hidrotermales (150°C por 16 h). Si bien el ácido cítrico es eficiente se podría optimizar el tratamiento con algún otro ácido orgánico, con la finalidad de seguir estudiando a futuro este tipo de procesos. A continuación, se detallan los diferentes estudios de caracterización de esta muestra.

4.3.1 ESTUDIOS DE XRD

Se realizaron estudios de difracción de rayos X (XRD) en sisal verde y tratado hidrotermalmente con distintas soluciones, 0,1 M de HNO_3 , 0,1 M de H_2SO_4 y 1 M de ácido cítrico, como se muestra en la Figura 4.15. Los picos en 15, 22 y 35°, corresponden al contenido de celulosa, hemicelulosa y lignina como se estudió en

la sección 4.1.1. Calculando el índice de cristalinidad de cada muestra mediante la ecuación 3.15, se obtuvieron los siguientes valores: 50,46% para sisal verde, 30,62% para sisal TH con 0,1 de HNO_3 , 72,29% para sisal TH con 0,1 M de H_2SO_4 y 68,57% para sisal TH con 1 M de ácido cítrico.

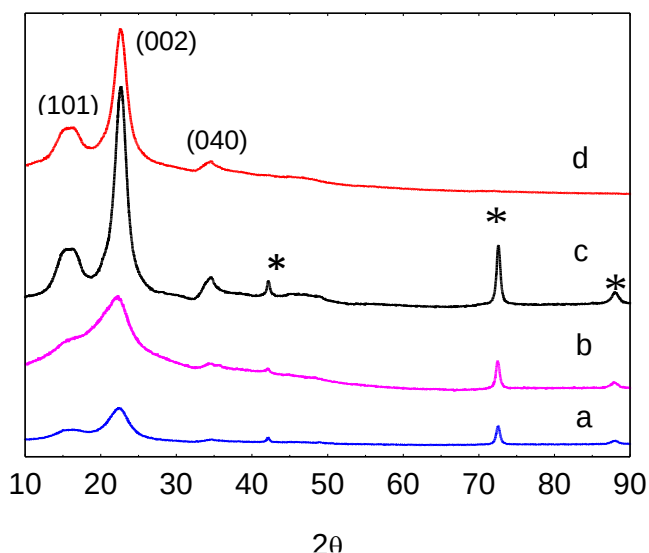


Figura 4.15. Espectro de difracción de rayos X de sisal a) verde, b) TH con 0,1 M de HNO_3 , c) TH con 0,1 M de H_2SO_4 y d) TH con 1 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}$. Las reflexiones en * son debidas al portamuestras.

Se observa un mayor incremento en la cristalinidad en las muestras tratadas con ácido cítrico y H_2SO_4 , debido posiblemente a la eliminación de la fase amorfa del sisal (lignina y hemicelulosa) [19].

Se observa también que la intensidad de impurezas, picos en 42, 72 y 84° representados por *, esto debido a los componentes del portamuestras, generalmente de Cu. Su mayor presencia se correlaciona con la menor cantidad de material utilizado para la medición.

4.3.2 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N₂

Los estudios de adsorción de N₂ muestran un valor de área superficial muy bajo, con tamaño de poros en el rango de los macroporos, como se muestra en la Tabla 4.2. Se observa un incremento en el volumen total de poro respecto a los valores de sisal verde observados en la sección en la Tabla 4.1 de la sección 4.1.1, esto puede sugerir un incremento en la porosidad del material. La ligera disminución de tamaño de poro para este caso posiblemente se debe a la deslignificación parcial del sisal, sin embargo, el tamaño de poro permanece en el rango de los macroporos.

Tabla 4.2. Valores de área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poro (BJH) (V_{Tot}) y tamaño de poro promedio (DFT) (D), del sisal TH.

Muestra	S_{BET} (m ² g ⁻¹)	V_{Total} (cm ³ g ⁻¹)	D (nm)
Sisal TH	< 5	0,014	48,12

4.3.3 ESTUDIOS DE TGA Y MS

Los análisis termogravimétricos (TGA) muestran que las temperaturas de degradación de los componentes del sisal TH, están comprendidas entre 225 y 410°C, con un valor máximo en 330°C, como se muestra en la Figura 4.16.

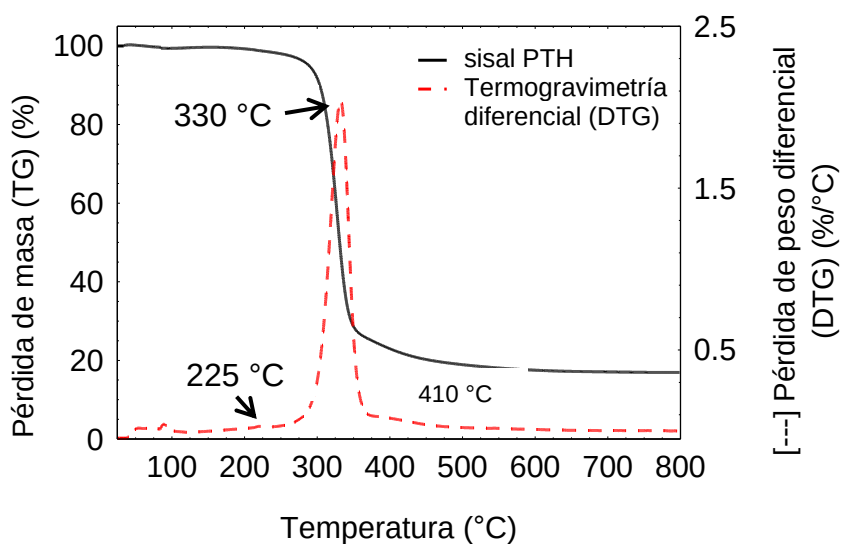


Figura 4.16: Análisis TG-TGA del sisal TH en atmósfera de argón.

Este análisis muestra la degradación de hemicelulosa, celulosa y lignina en el sisal TH. Se observa que los picos que representan el contenido de lignina y hemicelulosa disminuyeron notablemente debido al tratamiento hidrotermal.

La Figura 4.17 presenta el análisis de espectrometría de masas, que acompaña el análisis termogravimétrico (TGA), el cual muestra los mismos picos que el análisis con sisal verde, pero con menor intensidad, principalmente los que se relacionan con el contenido de lignina en sisal.

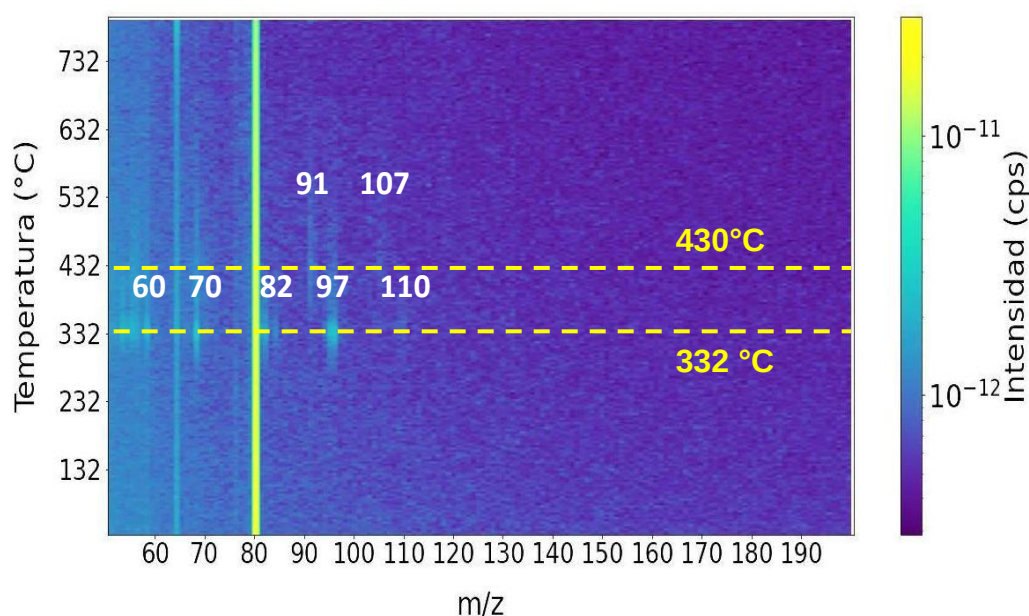


Figura 4.17: Espectro de masas en función de la temperatura de los productos volátiles que se desprenden durante la pirolisis del sisal TH.

4.3.4 ESTUDIOS POR SEM

La Figura 4.18 muestra, en las imágenes tomadas por SEM, la aparición de micro canales de diámetro aproximado a 7 μm en el sisal TH.

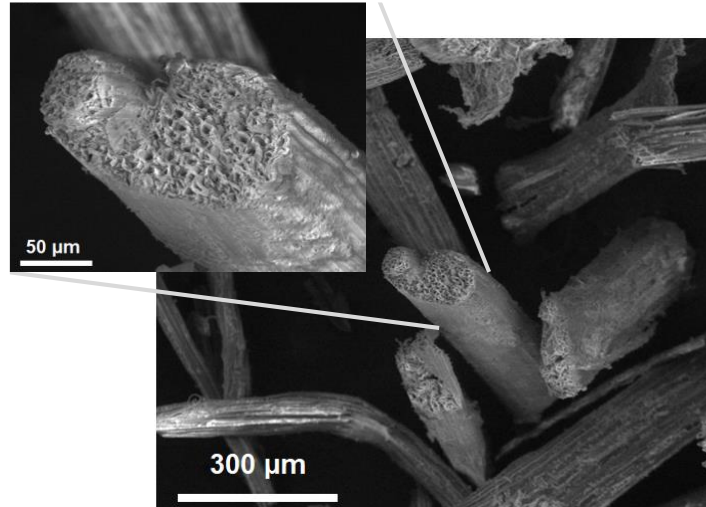


Figura 4.18. Imágenes tomadas por SEM de sisal TH, metalizada previamente con oro.

La formación de estos canales se puede deber a la parcial deslignificación del sisal debido al proceso hidrotermal y a la eliminación de impurezas orgánicas, mostradas en la sección 4.2.4. Este resultado tiene relación con los estudios BET para sisal TH, la deslignificación incrementa ligeramente el área superficial del sisal.

4.3.5 ESTUDIOS DE FTIR

La Figura 4.19 muestra la comparación de bandas espectrales entre sisal verde y sisal TH. Se observa que las bandas correspondientes a 1240 y 1730 cm^{-1} disminuyen, posiblemente como consecuencia de la extracción de lignina y hemicelulosa del sisal TH.

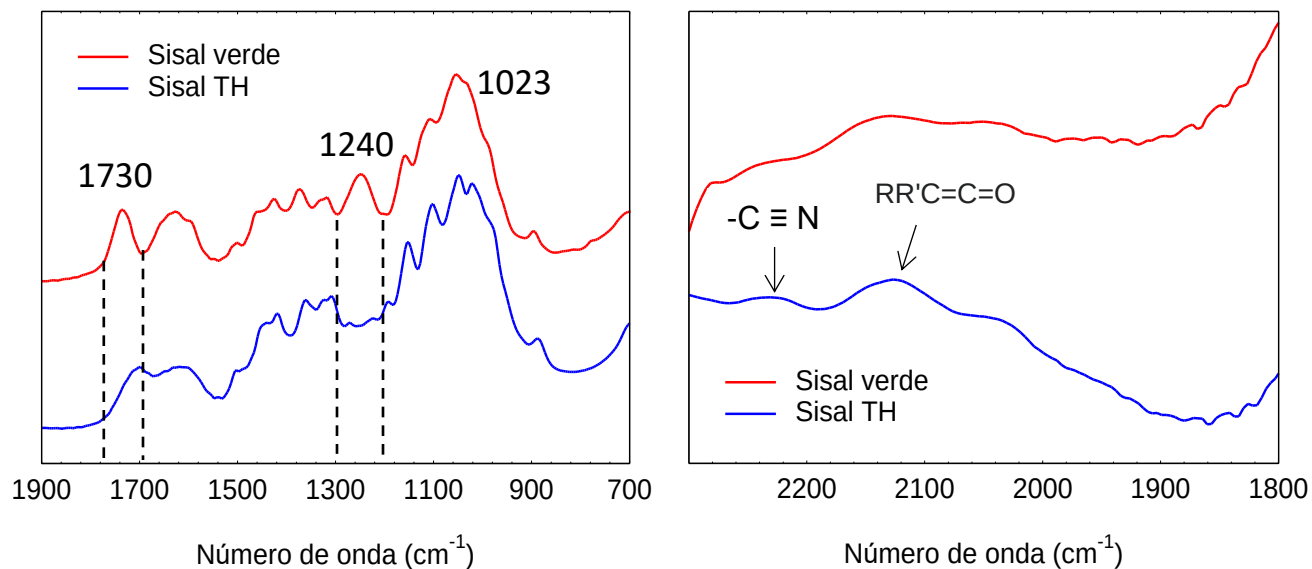


Figura 4.19: Bandas espectrales de FTIR del sisal verde y sisal TH.

Por otro lado, la banda en 1023 cm⁻¹ está relacionada con la naturaleza polisacárida de la fibra, como se mencionó arriba. Incrementa también los picos alrededor de 2240 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de vibración de grupos nitrilos, -C≡N y entre 2200-2080 cm⁻¹ característicos de los grupos cetenas RR'C=C=O [4].

4.4 PIRÓLISIS DEL SISAL TH PARA LA FORMACIÓN DE CARBONES DE ALTA ÁREA SUPERFICIAL

Con la finalidad de seleccionar una matriz carbonosa con la mayor área superficial, se realizaron estudios de pirólisis de sisal TH en atmósfera de argón a 750, 900, 1100 y 1300°C, como se indica en el Capítulo 3. Para referirnos a sisal TH y pirolizado se usará la sigla THP de aquí en adelante.

4.4.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

4.4.1.1 ESTUDIOS DE XRD

En la Figura 4.20, se observan dos picos principales en los difractogramas de sisal THP a diferentes temperaturas. El primero en 23° , cuyo plano cristalino correspondiente a (002), pertenece a la estructura del grafito y el segundo aproximadamente en 43° , con planos cristalinos en (101), corresponde a la estructura amorfa del carbono [20].

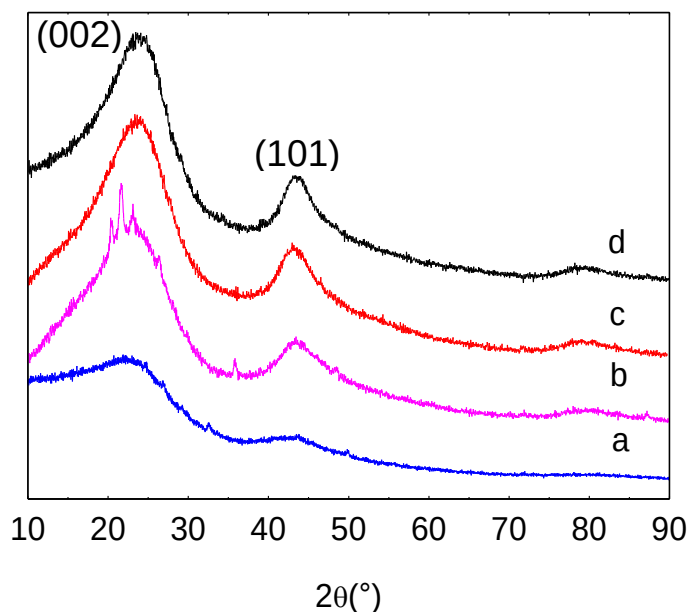


Figura 4.20. Espectro de difracción de rayos X del sisal THP a: a) 750°C , b) 900°C , c) 1100°C y d) 1300°C .

A su vez, se puede ver que la cristalinidad de las muestras aumenta en función de la temperatura, esto se puede deber al ordenamiento de las capas de carbono a medida que la temperatura aumenta. Asimismo, los picos de difracción en (002) y (100) se desplazan ligeramente a la derecha con el aumento de la temperatura, debido a la reorganización de los átomos de carbono en la estructura del material [21]. Los picos de la muestra pirolizada en el espectro de 900°C se pueden deber al portamuestras, posiblemente por la poca cantidad del muestra a esa temperatura, utilizada al momento de la medición.

4.4.1.2 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N₂

Los estudios de adsorción de N₂ del sisal THP a diferentes temperaturas, muestran una disminución de la porosidad e incremento del tamaño de poro de las muestras a medida que la temperatura de tratamiento aumenta, como se observa en la Figura 4.21. Esto se puede deber a que el incremento en la temperatura provoque la contracción de la estructura del carbón, resultando en una reducción del área superficial y del volumen de los poros e incrementando la posibilidad de formación de poros en rangos dentro de los meso y macro poros [22,23].

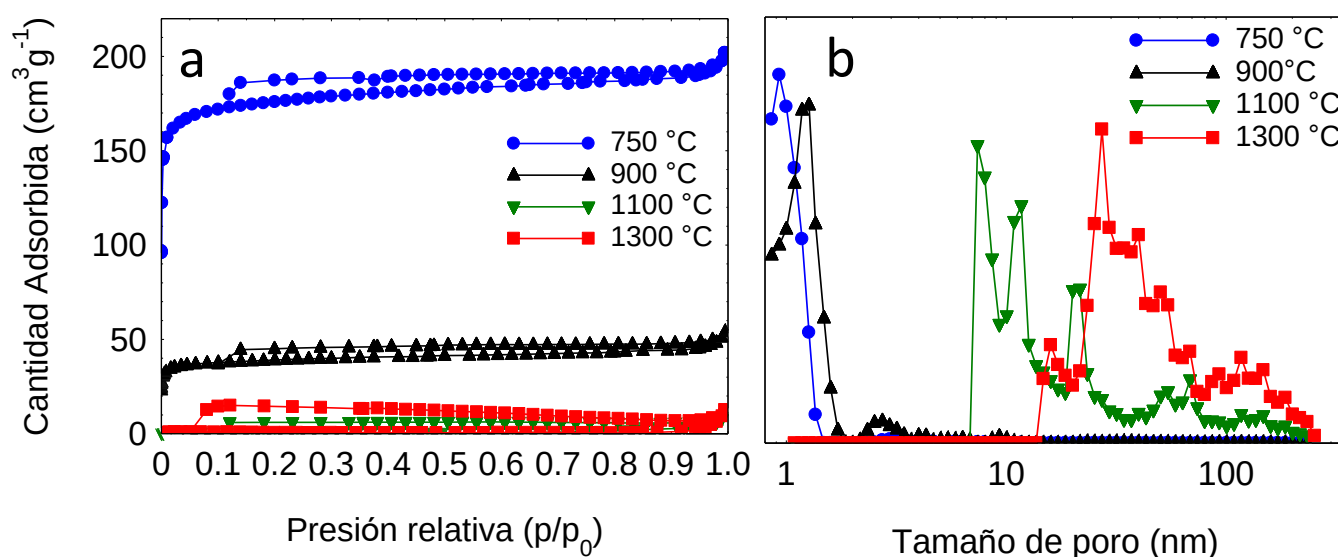


Figura 4.21. a) Isothermas de adsorción de nitrógeno y b) tamaño de poro, del sisal THP a 750, 900, 1100 y 1300°C.

La muestra tratada a 750°C, muestran una isoterma tipo I, característico de materiales microporosos y tamaño de poro en ese rango, sin embargo para sisal THP a 900°C, 1100°C y 1300°C, se tiene una isoterma del tipo IV, característico de materiales mesoporosos, con un aumento del tamaño de mesoporo en función de la temperatura, ver Figura 4.21 b). La cuantificación de estos parámetros se muestra en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Valores de área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poro (BJH) (V_{Tot}), Volumen de micro y meso poro (t-plot) y tamaño (DFT) (D), para sisal THP a 750, 900, 1100 y 1300°C.

Sisal THP	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{micro} (nm)	D_{meso} (nm)
750°C	689,57	0,23	0,02	0,25	0,93	-
900°C	149,54	0,047	0,02	0,067	1,27	2,73
1100°C	3,82	0,0035	0,016	0,019	-	15,94 - 100
1300°C	1,06	0,0012	0,0071	0,0083	-	7,40 - 100

En función de estos resultados la matriz utilizada para realizar los ensayos de cinética, capacidad de carga y adsorción en función de pH tanto para uranio como molibdeno fue pirolizada a 750°C, ya que es la que mejor área superficial y mayor volumen de microporos posee.

4.4.1.3 ESTUDIOS POR FTIR

Las bandas espectrales de las muestras, presentadas en la Figura 4.22, muestran picos de vibración de grupos funcionales como anillos aromáticos (C=C) en el rango de $1600 - 1450 \text{ cm}^{-1}$, una banda en 2350 cm^{-1} correspondiente al dióxido de carbono (O=C=O), como también picos correspondientes a ésteres (C-O-C) en el rango $1270-1060 \text{ cm}^{-1}$ [4]. Se puede observar que las bandas de vibración disminuyen a medida que la temperatura de tratamiento aumenta.

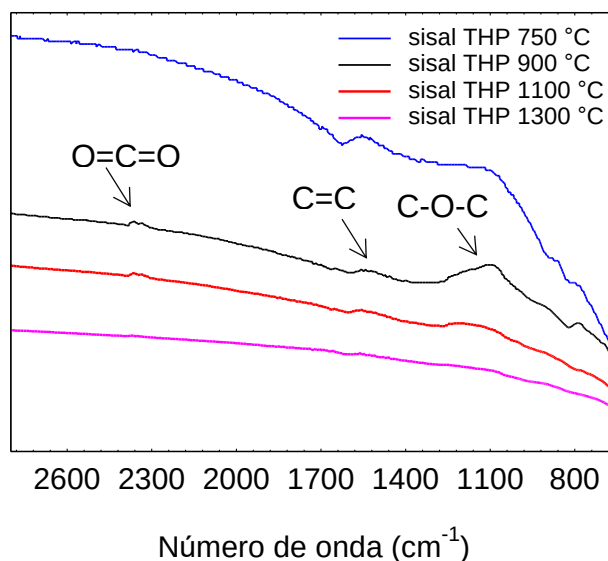


Figura 4.22: Bandas espectrales de FTIR del sisal THP pirolizados a 750, 900, 1100 y 1300°C, bajo atmósfera de argón.

4.4.1.4 ESTUDIOS DE SEM

Las imágenes de SEM, presentadas en la Figura 4.23, muestran la estructura porosa característica de estos materiales una vez son pirolizados. Se observan poros bien desarrollados en la superficie, heterogéneos e irregulares, con geometría ovalada en su mayoría, a las cuatro temperaturas de pirólisis [24]. El tamaño de poro promedio, según las imágenes del SEM, está entre 2,5 y 5 μm .

Las superficies de las muestras mantienen su rugosidad y se observan algunos fragmentos que podrían ser residuos o impurezas del sisal. También se observa que no existe mucha diferencia, superficial y de macro estructura, entre los diferentes materiales carbonosos.

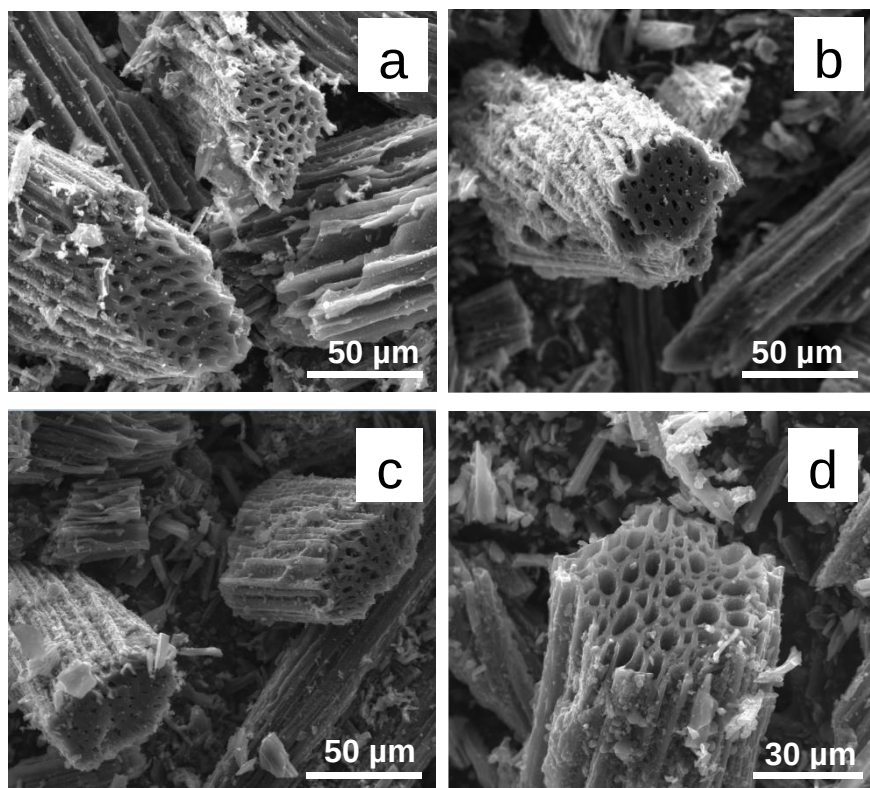


Figura 4.23. Imágenes de SEM del sisal THP a: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C, bajo atmósfera de argón.

4.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] X. Wang, X. Cui, L. Zhang, Preparation and Characterization of Lignin-containing Nanofibrillar Cellulose, *Procedia Environ. Sci.* 16 (2012) 125–130. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.017>.
- [2] C.S.S. Lima, M.M. Conceição, F.L.H. Silva, E.E. Lima, L.S. Conrado, D.A.S. Leão, Characterization of acid hydrolysis of sisal, *Appl. Energy*. 102 (2013) 254–259. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2012.09.061>.
- [3] A.P.B. Gonçalves, C.S. De Miranda, D.H. Guimarães, J.C. De Oliveira, A.M.F. Cruz, F.L.B.M. Da Silva, S. Luporini, N.M. José, Physicochemical, mechanical and morphologic characterization of purple banana fibers, *Mater. Res.* 18 (2015) 205–209. <https://doi.org/10.1590/1516-1439.366414>.
- [4] George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 1981. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(81\)90159-9](https://doi.org/10.1016/0160-9327(81)90159-9).
- [5] K.B.R. Teodoro, M.T. De Eliangela, A.C. Corrêa, A. De Campos, J.M. Marconcini, L.H.C. Mattoso, Whiskers de fibra de sisal obtidos sob diferentes condições de hidrólise ácida: Efeito do tempo e da temperatura de extração, *Polimeros*. 21 (2011) 280–285. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282011005000048>.
- [6] A.S. Ead, R. Appel, N. Alex, C. Ayranci, J.P. Carey, Characterization and treatment of sisal fiber residues for cement-based composite application paulo r. l. lima 1 , rogerio j. santos 2 , saulo r. ferreira 3 , romildo d. toledo filho 4, *J. Eng. Fiber. Fabr.* 34 (2014) 812–825. <http://journals.sagepub.com/doi/10.1177/15589250211026940>.
- [7] H. Hajiha, M. Sain, L.H. Mei, Modification and Characterization of Hemp and Sisal Fibers, *J. Nat. Fibers*. 11 (2014) 144–168. <https://doi.org/10.1080/15440478.2013.861779>.
- [8] M. Dizbay-Onat, U.K. Vaidya, J.A.G. Balanay, C.T. Lungu, Preparation and

- characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 441–457. <https://doi.org/10.1177/0263617417700635>.
- [9] A. Dufour, J. Weng, L. Jia, X. Tang, B. Sirjean, R. Fournet, H. Le Gall, N. Brosse, F. Billaud, G. Mauviel, F. Qi, Revealing the chemistry of biomass pyrolysis by means of tunable synchrotron photoionisation-mass spectrometry, *RSC Adv.* 3 (2013) 4786–4792. <https://doi.org/10.1039/c3ra40486b>.
- [10] C. Mukarakate, X. Zhang, A.R. Stanton, D.J. Robichaud, P.N. Ciesielski, K. Malhotra, B.S. Donohoe, E. Gjersing, R.J. Evans, D.S. Heroux, R. Richards, K. Iisa, M.R. Nimlos, Real-time monitoring of the deactivation of HZSM-5 during upgrading of pine pyrolysis vapors, *Green Chem.* 16 (2014) 1444–1461. <https://doi.org/10.1039/c3gc42065e>.
- [11] P. Spanel, D. Smith, Influence of weakly bound adduct ions on breath trace gas analysis by selected ion flow tube mass spectrometry (SIFT-MS), *Int. J. Mass Spectrom.* 280 (2009) 128–135. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2008.07.021>.
- [12] F. Vanhaecke, G. Galbács, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, Use of the Ar signal as a diagnostic tool in solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 1047–1052. <https://doi.org/10.1039/JA9951001047>.
- [13] V.H. Vargas, R.R. Paveglio, P. de S. Pauletto, N.P.G. Salau, L.G. Dotto, Sisal fiber as an alternative and cost-effective adsorbent for the removal of methylene blue and reactive black 5 dyes from aqueous solutions, *Chem. Eng. Commun.* 207 (2020) 523–536. <https://doi.org/10.1080/00986445.2019.1605362>.
- [14] V. Ilango, SEM Analysis of Untreated and Treated Sisal Fibers, *Iconic Res. Eng. Journals.* 1 (2018) 72–74.

- [15] Z. Samouh, O. Cherkaoui, D. Soulat, A.R. Labanieh, F. Boussu, R. El Moznine, Identification of the physical and mechanical properties of moroccan sisal yarns used as reinforcements for composite materials, *Fibers*. 9 (2021) 1–16. <https://doi.org/10.3390/fib9020013>.
- [16] A.K. Kumar, B.S. Parikh, M. Pravakar, Natural deep eutectic solvent mediated pretreatment of rice straw: bioanalytical characterization of lignin extract and enzymatic hydrolysis of pretreated biomass residue, *Environ. Sci. Pollut. Res.* 23 (2016) 9265–9275. <https://doi.org/10.1007/s11356-015-4780-4>.
- [17] O.Y. Abdelaziz, C.P. Hultberg, Physicochemical Characterisation of Technical Lignins for Their Potential Valorisation, *Waste and Biomass Valorization*. 8 (2017) 859–869. <https://doi.org/10.1007/s12649-016-9643-9>.
- [18] D.F. Swinehart, Beer-Lambert Law, 39 (1962) 333–335. <https://doi.org/10.1021/ed039p333>.
- [19] P. Sahu, M.K. Gupta, Effect of ecofriendly coating and treatment on mechanical, thermal and morphological properties of sisal fibre, *Indian J. Fibre Text. Res.* 44 (2019) 199–204.
- [20] M. Li, H. Xiao, T. Zhang, Q. Li, Y. Zhao, Activated Carbon Fiber Derived from Sisal with Large Specific Surface Area for High-Performance Supercapacitors, *ACS Sustain. Chem. Eng.* 7 (2019) 4716–4723. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b04607>.
- [21] Q. Yan, R. Arango, J. Li, Z. Cai, Fabrication and characterization of carbon foams using 100% Kraft lignin, *Mater. Des.* 201 (2021) 109460. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109460>.
- [22] V. Fierro, V. Torné-Fernández, A. Celzard, Kraft lignin as a precursor for microporous activated carbons prepared by impregnation with ortho-phosphoric acid: Synthesis and textural characterisation, *Microporous Mesoporous Mater.* 92 (2006) 243–250. <https://doi.org/10.1016/j.micromeso.2006.01.013>.

- [23] A. Kumar, H.M. Jena, Preparation and characterization of high surface area activated carbon from Fox nut (*Euryale ferox*) shell by chemical activation with H_3PO_4 , *Results Phys.* 6 (2016) 651–658. <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2016.09.012>.
- [24] M. Dizbay-Onat, U.K. Vaidya, J.A.G. Balanay, C.T. Lungu, Preparation and characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 441–457. <https://doi.org/10.1177/0263617417700635>.

CAPÍTULO 5 INCORPORACIÓN DE MOLIBDENO EN SISAL TH Y THP

Como una alternativa a la producción actual de ^{99}Mo por fisión en miniplacas de aluminio se propone la activación neutrónica de molibdeno natural incorporado en sisal TH. Para ello y de manera inicial se estudiaron dos maneras de incorporación, la primera en sisal TH y la segunda en sisal THP. A continuación, se describen detalladamente estos procesos.

5.1 CARGA DE MOLIBDENO EN SISAL TH

Se realizó la carga de molibdeno para esta matriz por adsorción, poniendo en contacto la fibra con una solución de Mo elaborada a partir de heptamolibdato de amonio tetrahidratado, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente se realizaron los estudios de pH, cinética y capacidad de carga, descriptos a continuación.

5.1.1 ESTUDIO DE ADSORCIÓN

5.1.1.1 ADSORCIÓN EN FUNCIÓN DEL pH

Se realizaron dos curvas de adsorción en función del pH con la finalidad de observar la eficiencia de la carga de las diferentes especies en solución en sisal TH. La primera mediante el contacto de 0,01 g de sisal TH en 2 ml de una solución de 10 ppm de molibdeno (relación volumen masa V/m de $0,2 \text{ L g}^{-1}$) con valores de pH entre 1 y 10, y la segunda bajo las mismas condiciones de V/m y rango de pH anteriores, partiendo de una solución de 50 ppm de molibdeno. Ambos ensayos se realizaron a 25°C y bajo agitación.

Según el diagrama de predominancia para el Mo (VI), las especies que se encuentran a 10 ppm son: ácido molíbdico (H_2MoO_4), ión molibdato de hidrógeno (HMoO_4^-) e ión molibdato (MoO_4^{2-}), y a 50 ppm los heptamolibdatos $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_2^{5-}$ e ión de molibdato (MoO_4^{2-}) [1]. No se usaron valores más altos de concentración para garantizar la solubilidad de las especies

hidrolizadas en solución. Se calculó la carga q_t (mg g^{-1}) mediante la siguiente expresión,

$$q_t = (C_i - C_f) \frac{V}{m} \quad \text{Ec. 5.1}$$

Donde C_i es la concentración inicial en mg L^{-1} , C_f es la concentración de la solución después del contacto con la fibra en mg L^{-1} y V/m es la relación volumen masa en L g^{-1} [2,3]. Las incertidumbres de los datos experimentales fueron calculadas mediante la propagación de errores.

Se observa una diferencia significativa entre los valores de carga máxima que corresponden a 10 y 50 ppm, mostrados en la Figura 5.1. Para el caso de 10 ppm de molibdeno, el valor de máxima carga está alrededor de $0,8 \text{ mg g}^{-1}$ para valores de pH entre 3 y 7, donde las especies presentes son H_2MoO_4 , HMoO_4^- y MoO_4^{2-} , mientras que, para 50 ppm de molibdeno, se tiene un máximo de carga alrededor de 14 mg g^{-1} a pH 3, donde la especie posiblemente presente en solución es el polianión $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$.

La afinidad del molibdeno con la superficie del material se puede deber a la interacción electrostática de las especies aniónicas del molibdeno con los grupos funcionales de las fibras tratadas, como los grupos carboxílicos y OH^- , mostrados en el Capítulo 4. Los resultados muestran una mayor carga de molibdeno en la superficie de la muestra a una concentración de 50 ppm de molibdeno y a pH 3, siendo estas condiciones las utilizadas en los estudios que siguen.

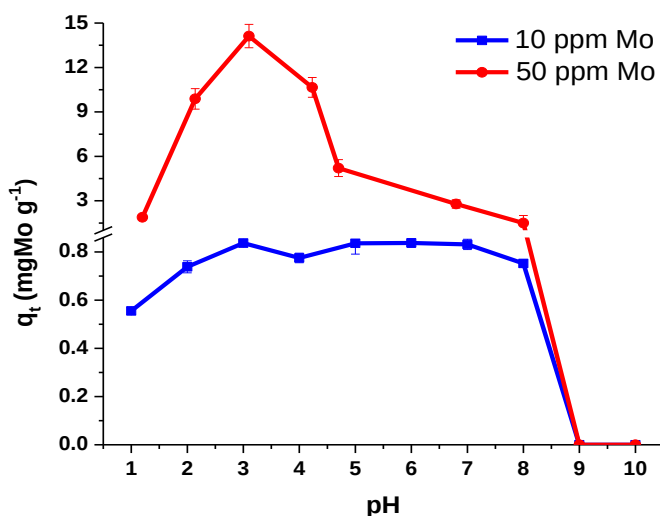


Figura 5.1. Curvas de pH para sisal TH a una concentración de 10 ppm y 50 ppm de una solución de molibdeno.

5.1.1.2 ESTUDIOS DE CINÉTICA

Los estudios de cinética se realizaron poniendo en contacto 0,01 g de sisal TH con 2 ml de una solución de 50 ppm de molibdeno a pH 3,01 bajo agitación y filtrándolas en periodos de 5 a 90 min a una temperatura de 25°C. Los valores de carga de molibdeno en función del tiempo se muestran en la Figura 5.2, donde se observa que a partir de los 90 min se alcanza el equilibrio, es decir el máximo de adsorción – aproximadamente 8 mg g^{-1} – a una relación volumen masa (V/m) de $0,2 \text{ L g}^{-1}$. Esta tendencia puede deberse a la ocupación máxima lograda, en estas condiciones, de los sitios de unión disponibles en la superficie del material [4]. Para ajustar los puntos y determinar el o los procesos limitantes en la cinética de adsorción, se utilizaron los tres modelos descritos en el Capítulo 3.

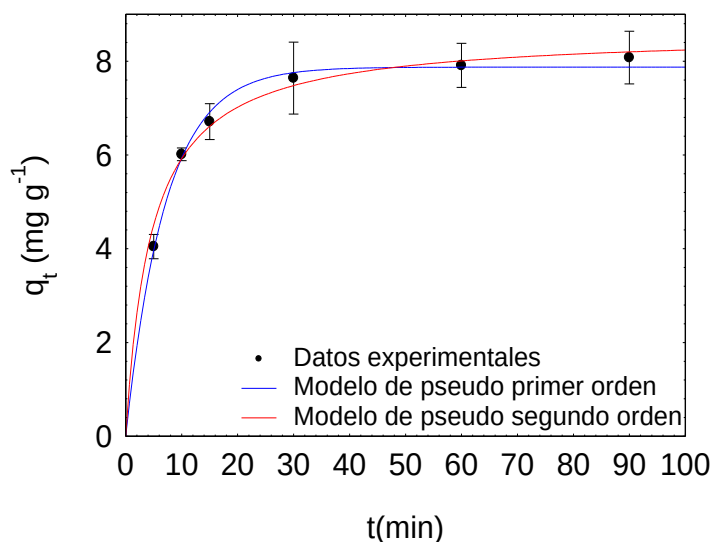


Figura 5.2. Ajuste de modelos pseudo primer y segundo orden para el proceso de cinética en la adsorción de molibdeno en sisal TH.

Según la literatura el modelo de pseudo primer orden indica que el proceso de adsorción se da mediante fisisorción, a través de interacciones electrostáticas, mientras que el de segundo orden se relaciona con un proceso de quimisorción, relacionado con la formación de enlaces [5,6].

Por otro lado, el modelo de Morris indica que si la recta correspondiente al ajuste de puntos del gráfico de la cantidad de soluto adsorbido (q_t) vs. la raíz del tiempo ($t^{0.5}$) pasa por el origen, la difusión intrapartícula es el único mecanismo que controla la adsorción, de lo contrario, cuando se forman más de una recta, se considera que el proceso de adsorción está limitado por dos o más mecanismos [7].

La Tabla 5.1 muestra los parámetros de los ajustes de pseudo primer y segundo orden, donde se observa que el modelo de primer orden es el que mejor ajusta los puntos experimentales ($R_1^2 > R_2^2$), con un valor de q_e teórico más aproximado al experimental ($7,48 \text{ mg g}^{-1}$), sugiriendo según la literatura que el tipo de adsorción de molibdeno en el sisal TH es mediante un proceso de fisisorción [4,5].

Tabla 5.1. Parámetros obtenidos de los modelos pseudo primer y segundo orden.

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R_1^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R_2^2
7,87	0,140	0,998	8,61	0,0256	0,994

La Figura 5.3 muestra el gráfico q_t vs. $t^{0,5}$ que muestra dos secciones con rectas de diferente pendiente, indicando que más de un mecanismo de adsorción está influyendo en la cinética de adsorción del material [8,9]. La constante de difusión intrapartícula (K) representa el valor de estas pendientes.

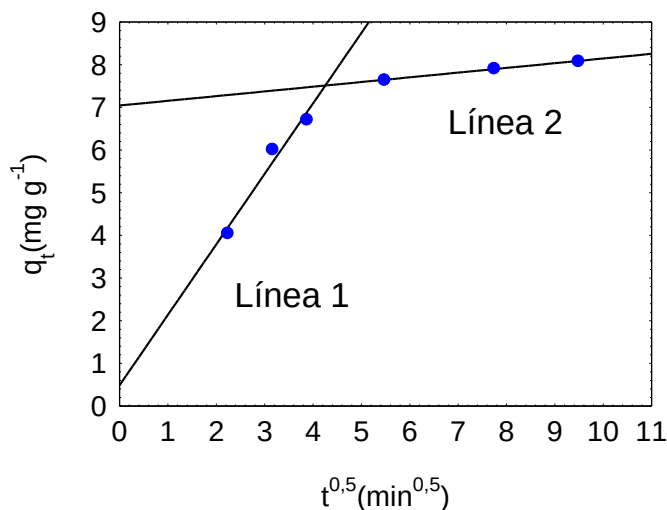


Figura 5.3. Modelo de difusión intrapartícula para sisal TH cargado con molibdeno.

Este gráfico cuenta con tres fases, la inicial, en el intervalo entre 0 y 5 min, que representa el efecto de la capa límite con transferencia de masa externa del Mo en solución a la superficie del sisal TH. Esta no se representa en gráfico debido a la rapidez de este proceso en ese intervalo. La segunda, representada con la Línea 1, a partir de los 5 min hasta los 20 min, donde la velocidad de adsorción disminuye. Esta fase hace referencia a la difusión intrapartícula de las moléculas de Mo hacia los sitios de adsorción del adsorbente, donde K_1 es la constante de la difusión intrapartícula que representa la velocidad.

Y por último la tercera, relacionada con el equilibrio y representada con la Línea 2, se alcanzó después de 30 min, dando lugar a una disminución de la pendiente debido a la baja disponibilidad de sitios libres de adsorción, donde K_2 representa la constante de equilibrio [10,11]. Los parámetros del modelo de difusión intrapartícula se muestra en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal TH cargado con molibdeno.

Línea 1: 5-15 min			Línea 2: > 15 min		
K_1 ($g\ mg^{-1}\ min^{0,5}$)	C_1 ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{0,5}$)	C_2 ($mg\ g^{-1}$)	R^2
1,65	0,485	0,963	0,110	7,04	0,997

El valor de C_1 mayor que 0 representa la presencia de una fase previa, dando a entender que el proceso de adsorción está gobernado por más de un mecanismo, este parámetro es otro indicador de los multiprocesos de adsorción que se están dando en el material [12].

5.1.1.3 ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA

Para este estudio se puso en contacto 0,01 g de sisal TH con una solución de molibdeno de 50 ppm a pH 3,06, a una temperatura de 25°C y bajo agitación, a diferentes volúmenes con la finalidad de variar la relación V/m y obtener la curva que se muestra en la Figura 5.4. Esta curva muestra la relación entre la cantidad de mg de Mo adsorbidos por gramos de sisal TH ($mg\ g^{-1}$) y la concentración de Mo (ppm) en solución en el equilibrio.

Para el ajuste de puntos, se utilizaron las isotermas de adsorción más estudiadas, la de Langmuir, la de Freundlich y la de D-R, descriptas en el Capítulo 3.

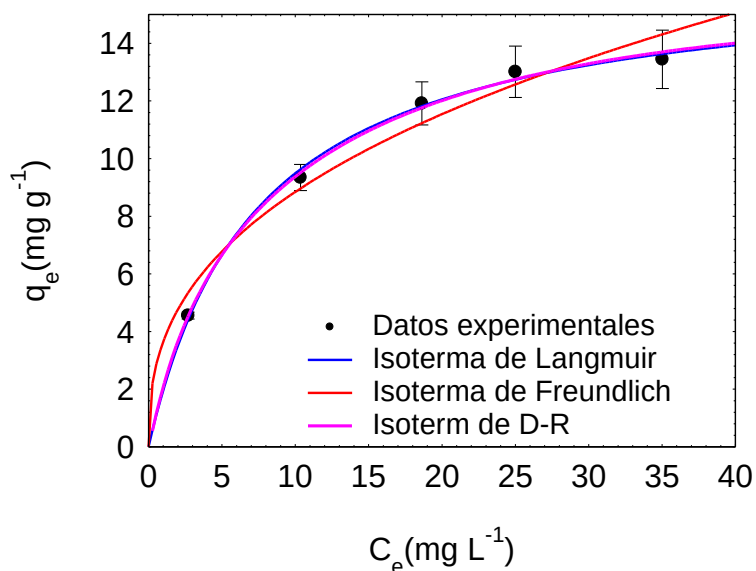


Figura 5.4. Ajuste de los puntos experimentales mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R para los estudios de capacidad de carga de molibdeno en sisal TH.

Los parámetros principales de las isothermas se muestran en la Tabla 5.3. Se observa que la isoterma de Langmuir ajusta los puntos mejor que los otros modelos (mayor valor de R^2), esto indica que una vez adsorbida una molécula de molibdato polianiónico en un poro con tamaño homogéneo en el sisal TH, ninguna otra molécula puede ocupar ese sitio, siendo este tipo de adsorción de monocapa y no en multicapa en una superficie heterogénea como sugiere el modelo de Freundlich [13,14].

Tabla 5.3. Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de Mo en sisal TH.

Langmuir			Freundlich			D - R		
q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	n	K_F (L mg^{-1})	R^2	q_m (mg g^{-1})	β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	R^2
14,500	0,135	0,999	2,600	3,650	0,985	14,900	0,0847	0,997

Además, mediante el cálculo del parámetro de equilibrio R_L , descrito en el ecuación 3.5, podemos determinar si el proceso que sugiere Langmuir es o no favorable. El valor calculado con $K_L = 0,135 \text{ L mg}^{-1}$ y $C_0 = 50 \text{ ppm}$ (concentración del blanco de la solución de molibdeno) es de 0,129, lo que indica según la descripción de la sección 3.2.3, que el proceso de adsorción es favorable ($0 < R_L < 1$) [15].

Finalmente, a través del parámetro β correspondiente al modelo de D-R mostrado en la Tabla 5.3, se determinó si la adsorción obedece a un proceso de fisisorción o quimisorción. El cálculo de la energía libre media de adsorción según la ecuación 3.9 da como valor $2,43 \text{ kJ mol}^{-1}$, lo que indica que el proceso de adsorción es por fisisorción ($E < 8 \text{ kJ mol}^{-1}$), confirmando el resultado obtenido en los estudios de cinética [16].

5.1.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

Para realizar los estudios de caracterización descritos a continuación, previamente se cargó molibdeno en la muestra mediante el contacto de sisal TH con una solución de molibdeno a 50 ppm a pH 3,03, alcanzando una carga aproximada de 12 mg g^{-1} .

5.1.2.1 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N_2

Los estudios de adsorción de N_2 , revelan valores de área superficial muy bajos, por debajo de los límites de cuantificación del equipo ($> 5 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$), tamaño de poro por encima de los 50 nm, indicando que se encuentran en el rango de los macroporos y valores muy pequeños de volumen total de poro presentados en la Tabla 5.4.

A pesar de que las isotermas de adsorción y desorción son incompletas, generando resultados con mayor incertidumbre, la comparación de los volúmenes totales de poro entre sisal TH con carga de molibdeno (TH-Mo) y sin carga de molibdeno TH, muestra una disminución del volumen total de poro de la fibra cargada con molibdeno, alrededor de 22 veces menor, que puede estar relacionado con la

ocupación de poros por la adsorción física de moléculas del ión molibdato en la muestra [17].

Tabla 5.4. Valores de área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poro (DFT) (V_{Tot}) y tamaño de poro promedio (DFT) (D), de sisal TH-Mo.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D (nm)
Sisal TH-Mo	< 5	0,0065	61,20

5.1.2.2 ESTUDIOS DE FTIR

Los estudios de espectroscopía infrarrojo por transformada de Fourier para sisal TH-Mo en comparación con sisal TH, cuyos resultados se presentan en la Figura 5.5, muestran una disminución en las bandas espectrales, entre $1700\text{-}1680 \text{ cm}^{-1}$ que corresponde a la frecuencia de vibración de estiramiento de grupos carbonilo $\text{C}=\text{O}$, alrededor de 2240 cm^{-1} correspondiente a la frecuencia de vibración de grupos nitrilo $\text{-C}\equiv\text{N}$ y entre $2200\text{-}2080 \text{ cm}^{-1}$ característicos de los grupos cetona $\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{O}$ [18].

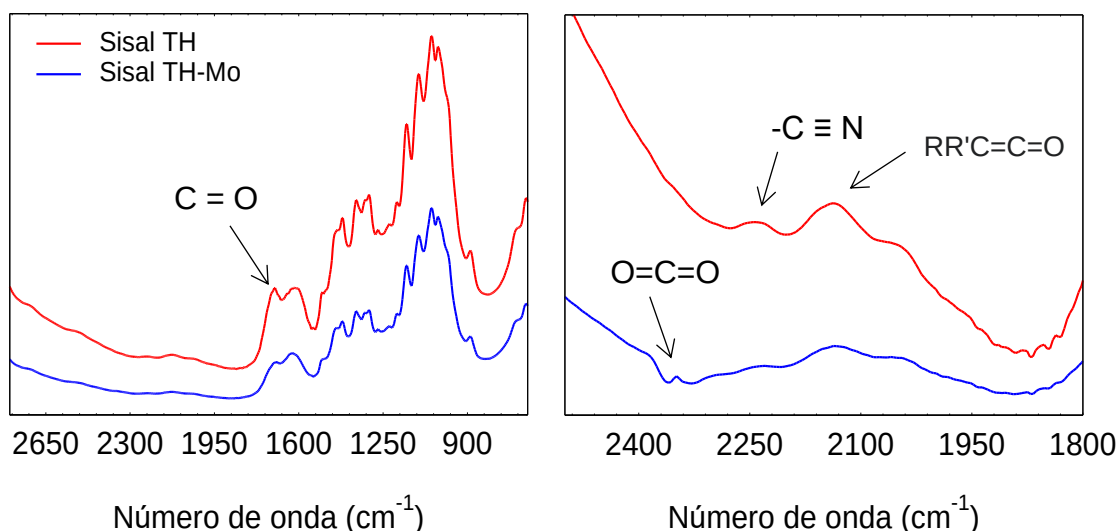


Figura 5.5: Espectros de FTIR de sisal TH y TH-Mo. La figura de la derecha es una ampliación en el rango entre 1800 y 2500 cm^{-1} .

La disminución de estas bandas se puede deber al acople de las moléculas de ión molibdato con los grupos funcionales correspondientes a esas frecuencias de vibración en la matriz [19]. Por otro lado se ve la aparición de una banda alrededor de 2350 cm^{-1} , que corresponde a los modos de vibración del dióxido de carbono $\text{O}=\text{C}=\text{O}$ atmosférico [20].

5.1.2.3 ESTUDIOS DE TGA

Los estudios termogravimétricos muestran las temperaturas de degradación de sisal TH-Mo, ver Figura 5.6. Según el análisis del pico en la curva de pérdida de peso diferencial (DTG), la degradación ocurre entre 246 y 330°C , con un valor máximo en 310°C . Si bien el máximo es menor al que se obtuvo con el sisal TH, este cae dentro del intervalo de degradación de la fibra sin contenido de molibdeno, por lo tanto, no presenta una variación significativa. Como ya se estudió en el Capítulo 4, esta degradación corresponde a la descomposición de los componentes orgánicos que conforman al sisal TH, con valores de carbonización similares, por encima de los 750°C .

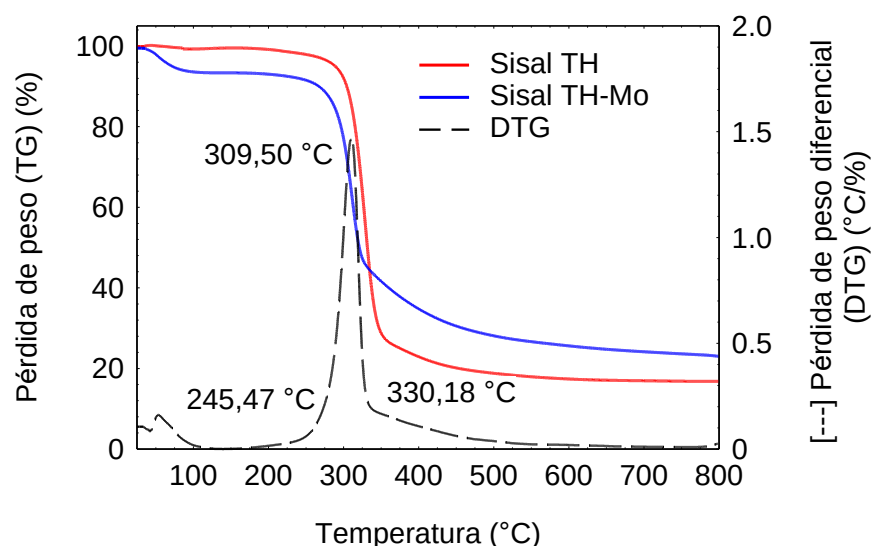


Figura 5.6: Pérdida de peso en función de la temperatura (TG) y pérdida de peso diferencial (DTG) para sisal TH y TH-Mo.

Para este caso la diferencia de pérdida de masa entre sisal TH y sisal TH-Mo, está alrededor del 6%, esta diferencia puede deberse a la formación de óxidos o carburos de molibdeno en el sisal TH después de la pirólisis.

5.1.2.4 ESTUDIOS DE SEM-EDX

Los estudios de SEM muestran, al igual que el caso del sisal TH, una escasa disponibilidad de canales junto a la presencia de macroporos en el sisal TH-Mo, además de mostrar una superficie rugosa como en los estudios previos.

El análisis mediante EDX permitió verificar la presencia de molibdeno en sisal TH. El espectro en la Figura 5.7 muestra, de manera cualitativa, el pico característico de la línea L alfa del molibdeno (Mo), que se solapa ligeramente con el pico de la línea M alfa del oro (Au), que corresponde al metalizado previo de la muestra. La presencia del pico del oxígeno (O) puede deberse a la molécula de ion molibdato o a los distintos grupos funcionales superficiales del sisal TH.

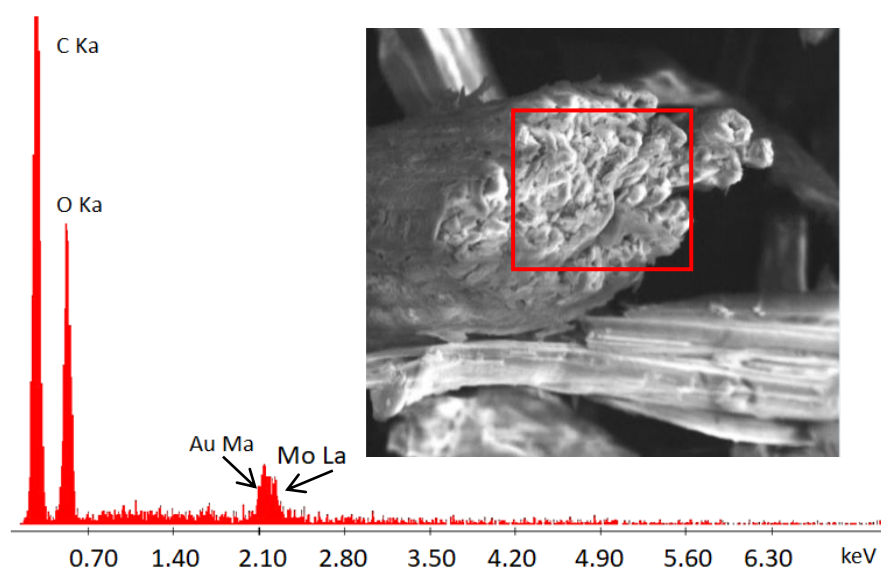


Figura 5.7: Imagen tomada por SEM y espectro EDX de la región encuadrada en la imagen de sisal TH-Mo.

5.2 PIRÓLISIS DE SISAL TH - Mo

Con anterioridad a la pirólisis se cargó molibdeno en sisal TH, mediante el contacto de sisal TH con una solución de molibdeno de 50 ppm a pH 3,03, a una relación volumen masa de $0,4 \text{ L g}^{-1}$ a 25°C y bajo agitación, llegando a una carga de molibdeno de 12 mg g^{-1} . Las temperaturas de pirólisis en atmósfera de argón fueron las mismas que para el caso de sisal TH, es decir 750 , 900 , 1100 y 1300°C .

5.2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

5.2.1.1 ESTUDIOS DE XRD

De los estudios de XRD para sisal TH-Mo pirolizado (THP-Mo) se observa, de la Figura 5.8, que tanto la cristalinidad de los picos de grafito (002) y carbono (101), como la formación de fases de carburos (Mo_xC_x) y oxicarburos (Mo_xOC_x) de molibdeno, incrementan en función de la temperatura de tratamiento.

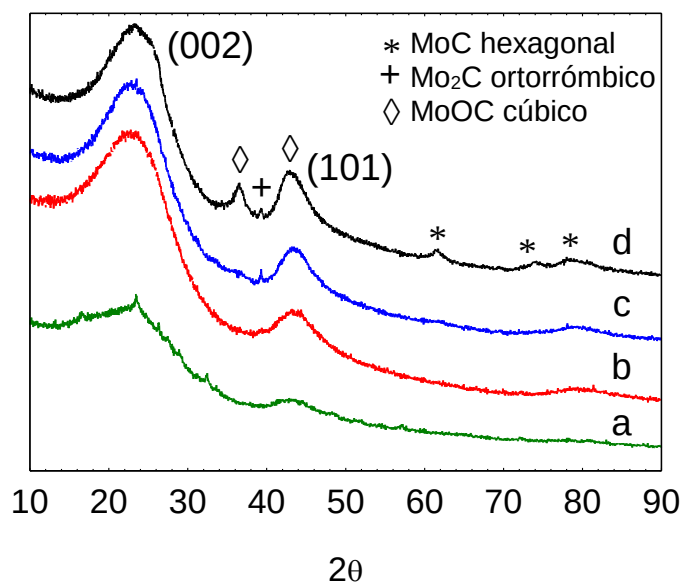


Figura 5.8: Espectro de DRX de sisal THP-Mo a diferentes temperaturas: a) 750°C , b) 900°C , c) 1100°C y d) 1300°C .

Se observa que a 1100°C aparece la fase cristalina ortorrómbica de carburo de molibdeno (II) (Mo_2C) y a 1300°C se tiene una combinación de fases cristalinas

entre ortorrómbica de Mo_2C , hexagonal de carburo de molibdeno (IV) MoC y cúbica de oxcarburo de molibdeno MoOC .

5.2.1.2 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N_2

Los estudios de adsorción de N_2 para sisal THP-Mo a diferentes temperaturas, muestran una disminución de porosidad de las muestras a medida que la temperatura aumenta, como se observa en la Figura 5.9 a), muy similar al caso estudiado en el Capítulo 4 para sisal TH.

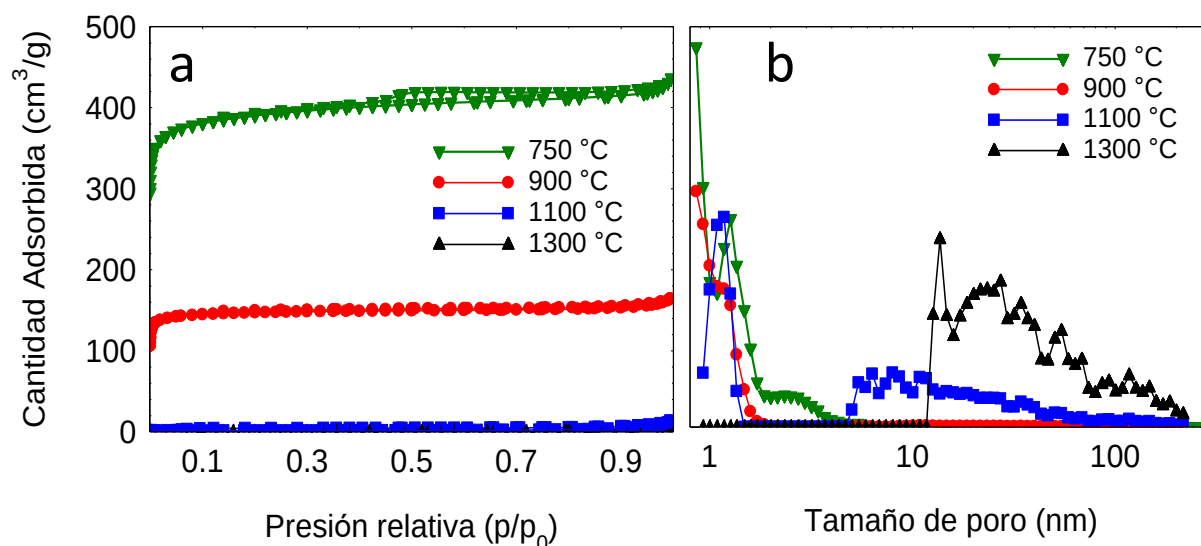


Figura 5.9: a) Isotermas de adsorción de N_2 y b) tamaño de poro, de sisal THP-Mo.

Se observa de la Figura 5.9 b) que la fibra pirolizada a 900 °C es microporosa, mientras las tratadas a 750 °C y 1100 °C tienen una mezcla de micro y meso poros, por último, la pirolizada a 1300 °C es mesoporosa. En función de la temperatura se produce una gradual formación de mesoporos y una disminución, tanto del área superficial como del volumen total de poro, estos parámetros se muestran en la Tabla 5.5.

Nuevamente esta tendencia se puede deber a la contracción de la estructura del carbón a medida que la temperatura aumenta disminuyendo el área superficial y del

volumen de los poros, a su vez el incremento de cristalinidad de MoC, Mo₂C y MoOC, mostrado en el Figura 5.8, implica un aumento en el tamaño de partícula [21] sumando, probablemente, al decremento del área superficial de los materiales.

Tabla 5.5. Área superficial (S_{BET}), volumen de microporo, mesoporo y poro total mediante BJH y tamaño de micro, meso y macroporo por DFT de sisal THP-Mo a 750, 900, 1100 y 1300°C.

Sisal THP-Mo	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{Tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{micro} (nm)	D_{meso} (nm)
750°C	1524,00	0,51	0,02	0,53	1,27	2,34
900°C	581,71	0,20	0,01	0,21	1,18	-
1100°C	< 5	0,0014	-	0,011	1,18	5-200
1300°C	< 5	-	-	0,001	-	13,67-200

Entre las distintas muestras pirolizadas, la obtenida a 750°C posee el mayor valor de porosidad, en el rango de los micro y mesoporos, y como se busca un material con esas características, se seleccionó esa muestra como posible blanco en la obtención de ⁹⁹Mo por activación neutrónica.

5.2.1.3 ESTUDIOS DE SEM-EDX

Para estudiar la estructura superficial y la formación de canales posterior a la pirólisis a diferentes temperaturas se realizaron estudios de SEM.

En la Figura 5.10, se observa que no existen diferencias significativas en la superficie y el tamaño de poro de las fibras tratadas a las diferentes temperaturas. Por lo tanto, la carga de molibdeno en sisal TH no altera la formación de los canales en el material posterior a la pirólisis, a diferencia de los meso y micro poros ya estudiados en la sección anterior.

Se detectó también la presencia de molibdeno en cada muestra mediante EDX, además de otros elementos como sodio (Na), potasio (K) y silicio (Si), propios del

remanente de impurezas del sisal TH, y aluminio (Al) que está relacionado con el portamuestras.

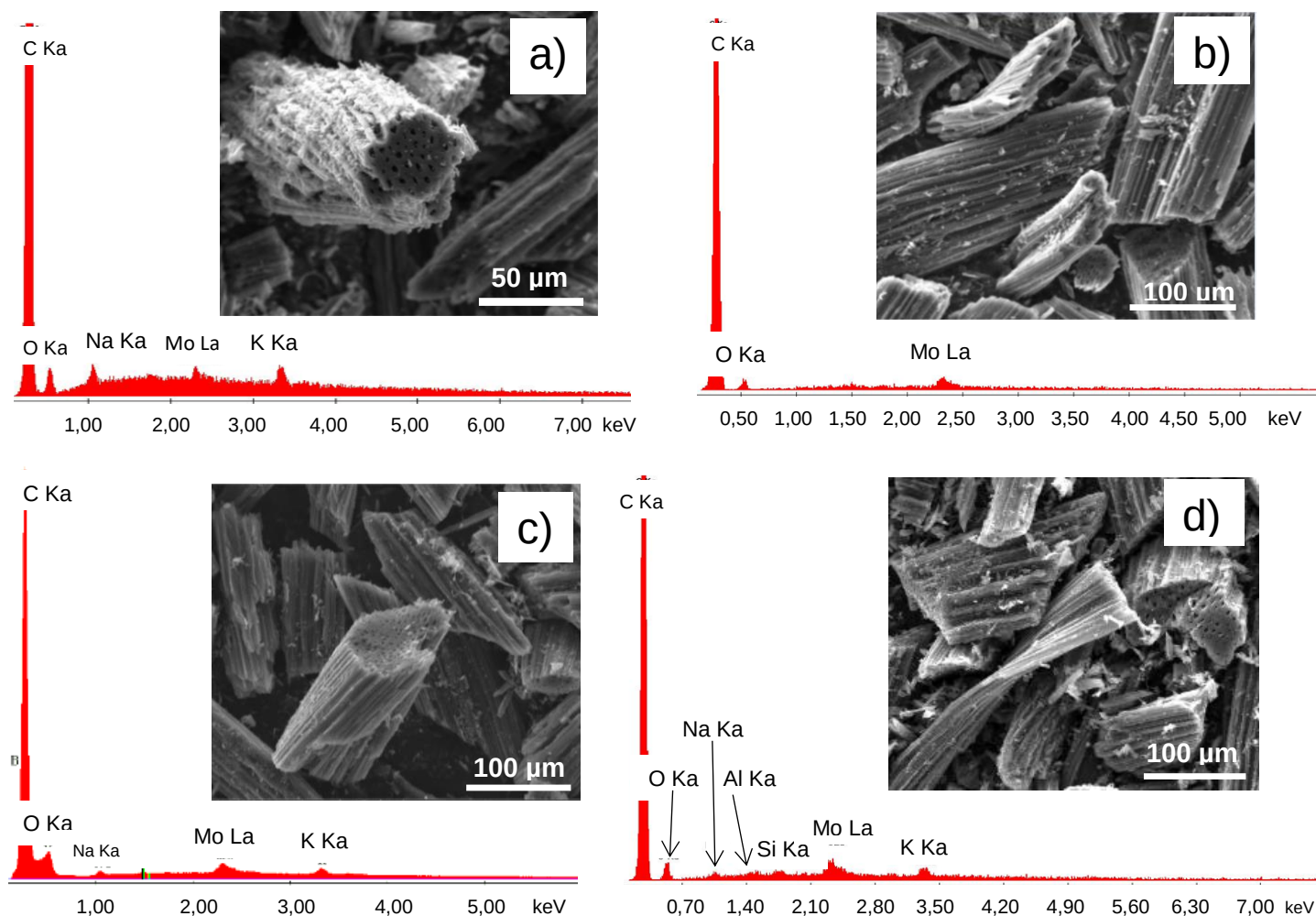


Figura 5.10: Imágenes tomadas por SEM y EDX de sisal THP-Mo a diferentes temperaturas como: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C.

Además, se realizó un mapeo mediante EDX durante 40 min, de la muestra tratada a 1100°C, con la finalidad de observar la distribución de molibdeno en el sisal TH pirolizado. Solo se midió esa muestra debido a la disponibilidad del microscopio electrónico para realizar otros mapeos.

Se observa, de la Figura 5.11, que el molibdeno está distribuido de manera homogénea en la muestra.

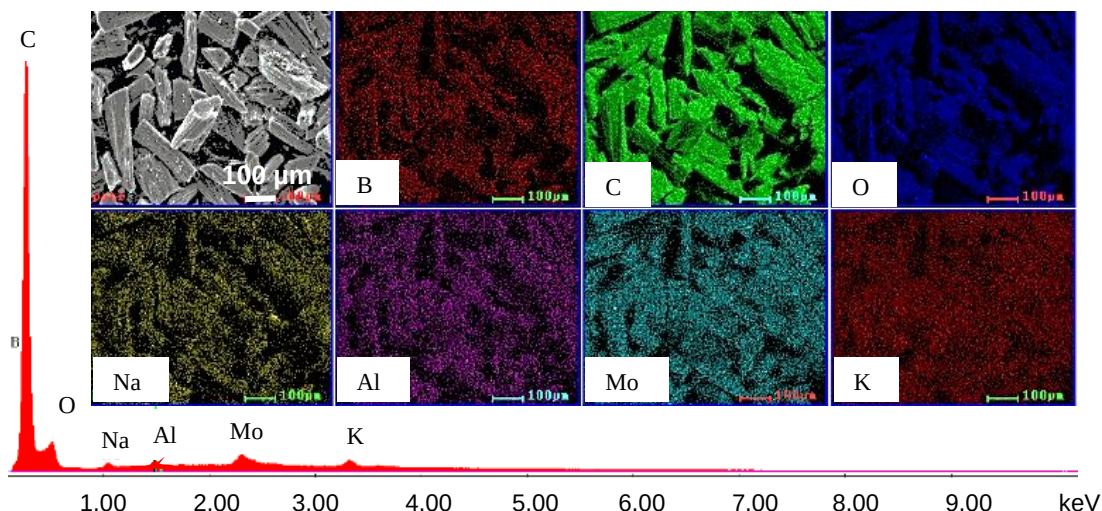


Figura 5.11: Mapeo mediante EDX de sisal THP-Mo a 1100°C. Debajo de las imágenes se muestra el espectro de energía en keV, con los picos característicos de los elementos presentes en la muestra.

5.2.1.4 ESTUDIOS DE FTIR

Las bandas espectrales obtenida por espectroscopia IR de las muestras pirolizadas se muestran en la Figura 5.12. Se observan bandas de vibración de grupos funcionales como el alqueno C=C en 1600 cm^{-1} y dióxido de carbono O=C=O en 2350 cm^{-1} , también se tiene picos relacionados al óxido de molibdeno Mo=O en 947 cm^{-1} [22,23]. Se observa que a medida que la temperatura de pirólisis se incrementa, la intensidad del pico de vibración correspondiente a los enlaces del Mo aumenta también. Este resultado está en concordancia con los resultados obtenidos con XRD que muestra mayor cristalinidad de los compuestos de molibdeno en función del incremento de temperatura.

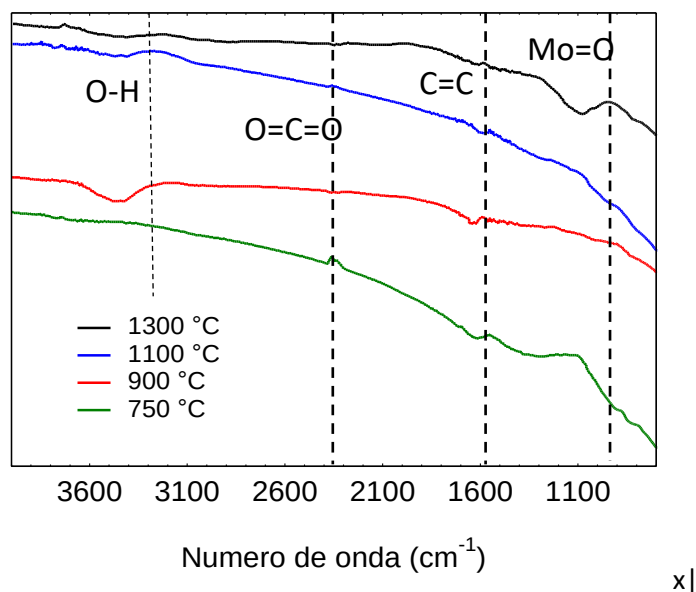


Figura 5.12: Bandas espectrales de sisal THP-Mo a 750, 900, 1100 y 1300°C.

5.3 CARGA DE MOLIBDENO EN SISAL THP

De los estudios de tratamiento térmico a distintas temperaturas del sisal TH, mostrados en el Capítulo 4 se determinó que la temperatura de 750°C fue la más favorable para lograr una mayor área superficial, por lo tanto, se eligió este valor para realizar los estudios de adsorción que a continuación se describen.

5.3.1 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

5.3.1.1 DEPENDENCIA DE pH

Se realizó la curva de carga de molibdeno en sisal THP en función del pH mediante la ecuación 5.1, a través del contacto de 0,01 g de sisal TH en 2 ml de una solución de 50 ppm de Mo (V/m de 0,2 L g⁻¹) a valores de pH entre 1 y 9, a 25°C y bajo agitación. Según el diagrama de predominancia, a ese valor de concentración, las especies hidrolizadas polinucleares presentes son el $\text{Mo}_7\text{O}_{21}(\text{OH})_3^{3-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$, $\text{Mo}_7\text{O}_{23}(\text{OH})_2^{5-}$ y el ión molibdato MoO_4^{2-} [1].

El valor de máxima carga mostrado en la Figura 5.13, bajo las condiciones experimentales empleadas, está alrededor de 4 mg g^{-1} para valores de pH entre 2,5 y 4. La especie presente en ese intervalo de pH y a esa concentración, según el diagrama de especiación, es el polianión $\text{Mo}_7\text{O}_{22}(\text{OH})_2^{4-}$, similar al caso de sisal TH.

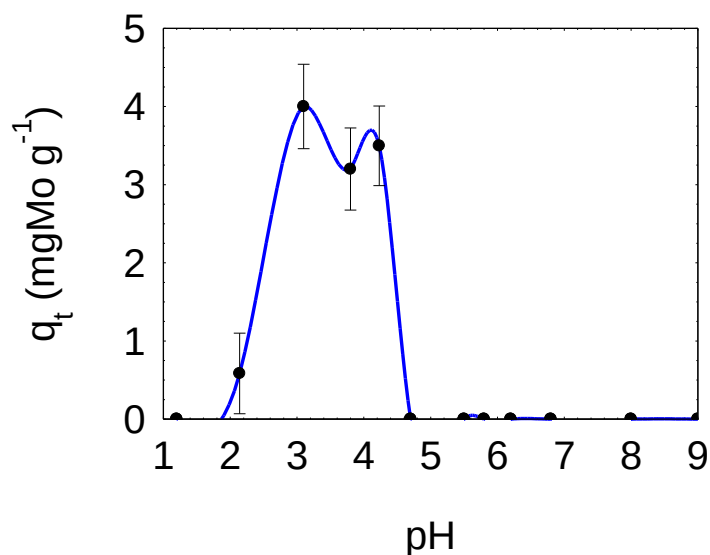


Figura 5.13: Curva de pH para la adsorción de molibdeno en sisal THP.

Es probable que la afinidad en este intervalo de pH se deba al pzc (*point of zero charge*) del sisal pirolizado. Se sabe de la literatura que para carbones derivados de materiales celulósicos como el sisal, el valor de pzc está alrededor de 4,6 [24], por lo tanto las especies aniónicas se adhieren para valores menores al pzc y las catiónicas tienen mayor afinidad a la fibra pirolizada para valores mayores al pzc debido a posibles interacciones electrostáticas entre este polianión con los posibles grupos funcionales superficiales catiónicos del material. Por lo tanto, para los estudios que se describen a continuación se prepararon soluciones a $\text{pH} \approx 3$.

5.3.1.2 ESTUDIOS DE CINÉTICA

Los estudios de cinética se realizaron poniendo en contacto 0,01 g de sisal THP en 2 ml de una solución de molibdeno de 50 ppm a pH 3,01 y filtrándolas en periodos de 5 a 240 min a 25°C bajo agitación. La isoterma de carga de molibdeno en función del tiempo presentada en el Figura 5.14, muestra una meseta alrededor de los 120 min, correspondiente al equilibrio.

Para ajustar los puntos y estimar los parámetros cinéticos de absorción se utilizaron los modelos mostrados en la sección 3.2.3, mediante las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3.

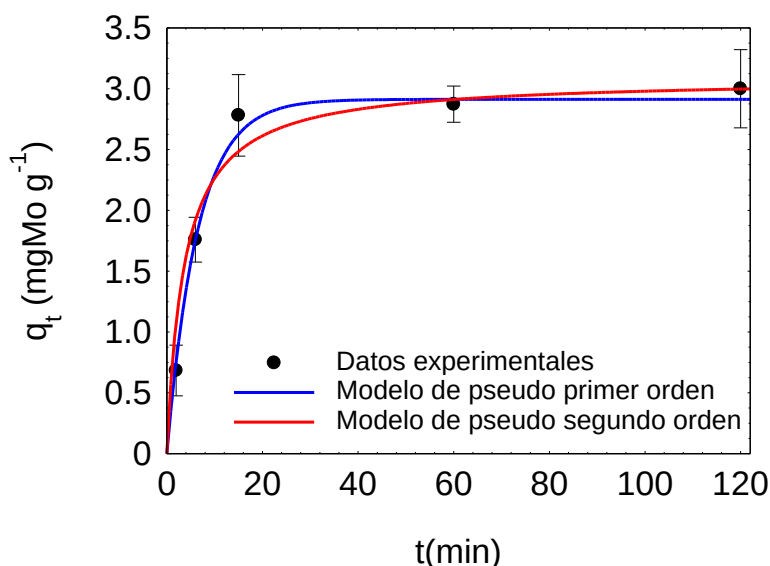


Figura 5.14: Ajuste de modelos de pseudo primer y segundo orden para el proceso de adsorción de molibdeno natural en sisal THP.

Los parámetros de los ajustes se muestran en la Tabla 5.6 y se observa que el modelo de pseudo-primer orden es el que mejor ajusta los puntos experimentales, lo que sugiere procesos de fisisorción como limitantes de la cinética en este material.

Adicionalmente, al comparar la concentración en el equilibrio dada por ambos modelos se obtuvo que la de pseudo-primer orden se aproxima más al valor experimental de 2,85 mg g⁻¹.

Tabla 5.6. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación de los modelos de primer y segundo orden.

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
2,910	0,155	0,990	3,091	0,0890	0,957

La Figura 5.15 muestra el gráfico q_t vs. $t^{0,5}$, relativo al modelo de Morris, donde se observan dos secciones con rectas de diferente pendiente, indicando que más de un mecanismo de adsorción está involucrado en la cinética de adsorción de molibdeno en el material, al igual que el obtenido para sisal TH-Mo.

Este gráfico cuenta nuevamente con tres fases, la inicial, en el intervalo entre 0 y 5 min, que representa el efecto de la capa límite con transferencia de masa externa del molibdeno en solución a la superficie del sisal THP, que no se muestra en el gráfico debido a la rapidez de este proceso en ese intervalo. La segunda fase, representada con la Línea 1, a partir de los 5 min hasta los 20 min, donde la velocidad de adsorción disminuye. Esta fase hace referencia a la difusión intrapartícula de las moléculas de Mo hacia los sitios de adsorción del material, donde K_1 es la constante de velocidad del proceso de difusión intrapartícula, mostrada en la Tabla 5.7.

Por último, la tercera, correspondiente a la Línea 2, relacionada con el equilibrio alcanzado después de los 30 min, dando lugar a una disminución de la pendiente debido a la baja disponibilidad de sitios libres de adsorción de las fibras, representado por la constante de velocidad del equilibrio K_2 .

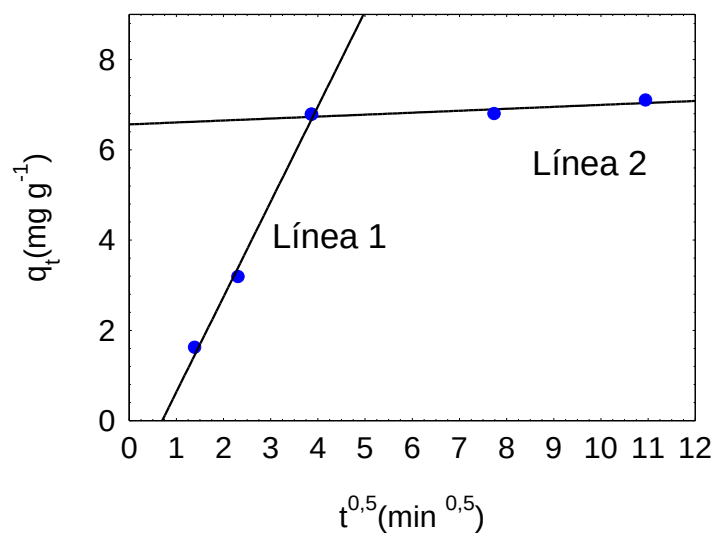


Figura 5.15: Modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con Mo.

El valor negativo de C_1 sugiere que existe una combinación de efectos de la difusión de la capa límite y la adsorción interna de la superficie del material [23].

Tabla 5.7. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con molibdeno.

Línea 1: 5-15 min			Línea 2: > 15 min		
K_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{0,5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{0,5}$)	C_2 (mg g^{-1})	R^2
2,11	-1,47	0,994	0,0432	6,56	0,743

Al igual que el estudio de sisal TH, estos resultados sugieren que el mecanismo de difusión intrapartícula no es el único limitante del proceso de adsorción, y que otros mecanismos de interacción (adsorción en la superficie externa y difusión hacia el interior) pueden estar actuando simultáneamente.

5.3.1.3 ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA

Para este estudio se pesó 0,01 g de sisal THP y se puso en contacto con una solución de 50 ppm de molibdeno a pH 3,06, a 25°C y bajo agitación. Así como se procedió en el punto 5.1.1.3, se realizó el contacto a diferentes volúmenes, para así tener una variación de la relación V/m. La Figura 5.16 muestra que la carga máxima bajo estas condiciones alcanza un valor de 3,2 mg g⁻¹.

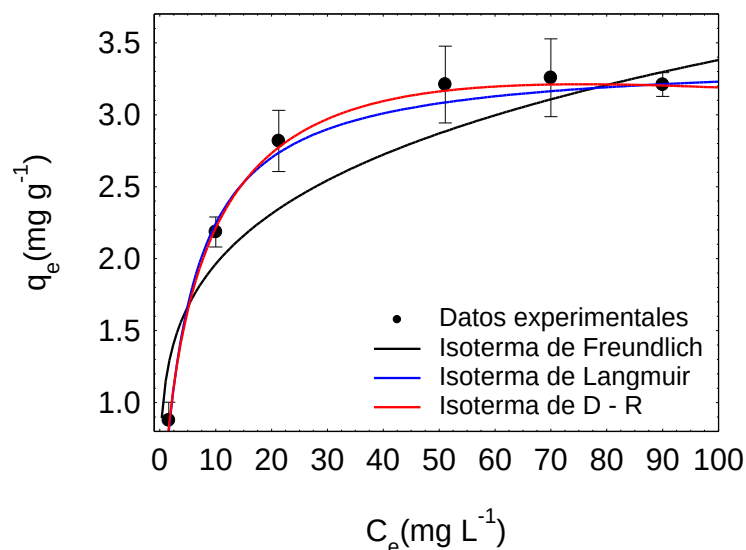


Figura 5.16. Ajuste de isothermas tipo Langmuir y Freundlich para el proceso de capacidad de carga de molibdeno en sisal THP.

Para el ajuste de puntos, se utilizaron las isothermas de adsorción más estudiadas, la de Langmuir, Freundlich y D-R, descritas en la sección 3.4.7 del Capítulo 3. Para determinar si los procesos de adsorción fueron por mono o multicapa se analizaron los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich, mostrados en la Tabla 5.8. Basándonos en el valor de R^2 , la isoterma de Langmuir ajusta mejor los puntos, lo que nos dice que la adsorción es por monocapa y no en multicapa en superficie heterogénea como sugiere el modelo de Freundlich.

Como se hizo anteriormente, mediante el cálculo del parámetro de equilibrio R_L , descrito en la ecuación 3.5, podemos determinar si el proceso que sugiere Langmuir es o no favorable. El valor calculado, con $K_L = 0,195$ L mg⁻¹ y $C_0 = 50$ ppm es de

0,093, lo que indica según la descripción de la sección 3.2.3, que el proceso de adsorción es favorable.

Tabla 5.8. Parámetros principales de las isotermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de molibdeno en sisal TH.

Langmuir			Freundlich			D – R		
q_m ($mg\ g^{-1}$)	K_L ($L\ mg^{-1}$)	R^2	n	K_F ($L\ mg^{-1}$)	R^2	q_m ($mg\ g^{-1}$)	β ($mol^2\ kJ^{-2}$)	R^2
3,40	0,195	0,996	4,24	1,14	0,944	3,21	0,0785	0,998

Finalmente, a través del parámetro β , correspondiente al modelo de D-R podemos determinar si el proceso de adsorción es mediante fisisorción o quimisorción. La energía libre media de adsorción según la ecuación 3.9 tiene un valor de 2,52 kJ mol⁻¹, por lo tanto, el proceso de adsorción es por fisisorción.

Dado que la carga de molibdeno es más favorable en el sisal TH previo a la pirólisis, y además se tiene al molibdeno como parte de la matriz, como un carburo u oxido, por lo tanto, no se profundiza en la caracterización de sisal THP con carga de molibdeno.

5.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. Baes, R. Mesmer, Charles Frederick Baes, Robert Eugene Messmer - The Hydrolysis of Cations-John Wiley & Sons Inc (1976), (1976).
- [2] V. Luca, D.G. Sizgek, E. Sizgek, G. Arrachart, C. Rey, N. Scales, Z. Aly, G.L. Drisko, Actinide and lanthanide adsorption onto hierarchically porous carbons beads: A high surface affinity for pu, Nanomaterials. 9 (2019). <https://doi.org/10.3390/nano9101464>.
- [3] G.D. Sizgek, C.S. Griffith, E. Sizgek, V. Luca, Mesoporous zirconium titanium oxides. Part 3. Synthesis and adsorption properties of unfunctionalized and phosphonate-functionalized hierarchical polyacrylonitrile-f-127-templated beads, Langmuir. 25 (2009) 11874–11882. <https://doi.org/10.1021/la9015299>.
- [4] U.K. Sahu, M.K. Sahu, S.S. Mohapatra, R.K. Patel, Removal of As (V) from aqueous solution by Ce-Fe bimetal mixed oxide, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 2892–2899. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.041>.
- [5] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [6] B. Liu, H. Luo, H. Rong, X. Zeng, K. Wu, Z. Chen, H. Lu, D. Xu, Temperature-induced adsorption and desorption of phosphate on poly(Acrylic acid-co-N-[3-(dimethylamino)propyl]acrylamide) hydrogels in aqueous solutions, Desalin. Water Treat. 160 (2019) 260–267. <https://doi.org/10.5004/dwt.2019.24351>.
- [7] D.A.G. Sumalinog, S.C. Capareda, M.D.G. de Luna, Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, J. Environ. Manage. 210 (2018) 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.010>.
- [8] K.G. Bhattacharya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of Methylene

Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, Dye. Pigment. 65 (2005) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.016>.

- [9] A. Sharma, K.G. Bhattacharyya, *Azadirachta indica* (Neem) leaf powder as a biosorbent for removal of Cd(II) from aqueous medium, J. Hazard. Mater. 125 (2005) 102–112. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.05.012>.
- [10] L. Firdaous, B. Fertin, O. Khelissa, M. Dhainaut, N. Nedjar, G. Chataigné, L. Ouhoud, F. Lutin, P. Dhulster, Adsorptive removal of polyphenols from an alfalfa white proteins concentrate: Adsorbent screening, adsorption kinetics and equilibrium study, Sep. Purif. Technol. 178 (2017) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.009>.
- [11] N.F. Campos, C.M.B.M. Barbosa, J.M. Rodríguez-Díaz, M.M.M.B. Duarte, Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies, Adsorpt. Sci. Technol. 36 (2018) 1405–1421. <https://doi.org/10.1177/0263617418773844>.
- [12] W. Rudzinski, W. Plazinski, Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: On the special features of the initial adsorption kinetics, Langmuir. 24 (2008) 6738–6744. <https://doi.org/10.1021/la800743a>.
- [13] L. Zhai, Z. Bai, Y. Zhu, B. Wang, W. Luo, Fabrication of chitosan microspheres for efficient adsorption of methyl orange, Chinese J. Chem. Eng. 26 (2018) 657–666. <https://doi.org/10.1016/j.cjche.2017.08.015>.
- [14] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, Korean J. Chem. Eng. 32 (2015) 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>.
- [15] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, J. Chem. 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [16] Q. Hu, Z. Zhang, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the

solid/solution interface: A theoretical analysis, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.

- [17] H. Lu, Q. Zhang, Y. Dong, J. Li, X. Zhang, The adsorption capacity, pore structure, and thermal behavior of the modified clay containing SSA, *Adv. Mater. Sci. Eng.* 2016 (2016). <https://doi.org/10.1155/2016/9894657>.
- [18] George Socrates, *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies*, 1981. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(81\)90159-9](https://doi.org/10.1016/0160-9327(81)90159-9).
- [19] M.K. Sureshkumar, D. Das, M.B. Mallia, P.C. Gupta, Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.119>.
- [20] R.W. Stevens, R. V. Siriwardane, J. Logan, In situ fourier transform infrared (FTIR) investigation of CO₂ adsorption onto zeolite materials, *Energy and Fuels*. 22 (2008) 3070–3079. <https://doi.org/10.1021/ef800209a>.
- [21] R.L. Li, N.C. Flanders, A.M. Evans, W. Ji, I. Castano, L.X. Chen, C. Gianneschi, W.R. Dichtel, Chemical Science dimensional covalent organic framework, *R. Soc. Chem.* (2019). <https://doi.org/10.1039/c9sc00289h>.
- [22] B. Rezazadeh, A.R. Pourali, A. Banaei, H. Behniafar, Schiff base complexes of Mo(VI) immobilized on functionalized graphene oxide nano-sheets for the catalytic epoxidation of alkenes, *J. Coord. Chem.* 72 (2019) 3401–3416. <https://doi.org/10.1080/00958972.2019.1691724>.
- [23] L. Yang, L. Yang, G. Xu, Q. Feng, Y. Li, E. Zhao, J. Ma, S. Fan, X. Li, Separation and recovery of carbon powder in anodes from spent lithium-ion batteries to synthesize graphene, *Sci. Rep.* 9 (2019) 1–7. <https://doi.org/10.1038/s41598-019-46393-4>.
- [24] B. Grzyb, C. Hildenbrand, S. Berthon-fabry, N. Job, A. Rigacci, P. Achard, D. Be, Functionalisation and chemical characterisation of cellulose-derived

carbon aerogels, Carbon N. Y. 48 (2010) 2297–2307.
<https://doi.org/10.1016/j.carbon.2010.03.005>.

- [25] K.L. Tan, B.H. Hameed, Insight into the adsorption kinetics models for the removal of contaminants from aqueous solutions, J. Taiwan Inst. Chem. Eng. 74 (2017) 25–48. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.01.024>.

CAPÍTULO 6 INCORPORACIÓN DE URANIO NATURAL EN SISAL TH Y THP

En este capítulo se realizarán los estudios de adsorción de uranio natural en sisal TH y THP, de manera similar a los presentados en el Capítulo 5. El principal objetivo es cargar el sisal TH con uranio y someterlo a procesos de pirólisis, y adicionalmente cargar el sisal THP con uranio, con la finalidad de usar estos materiales como posibles blancos para la producción de ^{99}Mo por la fisión del ^{235}U , a través de la reacción $^{235}\text{U}(n,f)^{99}\text{Mo}$, en el Reactor Nuclear de Investigación RA-3. A continuación se muestra detalladamente este estudio.

6.1 CARGA DE URANIO EN SISAL TH

Todos los estudios de adsorción (carga en función del pH, cinética y capacidad de carga) se realizaron partiendo de una solución de nitrato de uranilo ($\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$), preparada en el laboratorio a partir de dióxido de uranio (UO_2).

6.1.1 ESTUDIO DE ADSORCIÓN

6.1.1.1 DEPENDENCIA DEL pH

La curva de carga en función del pH se realizó mediante el contacto de 0,01 g de sisal TH con una solución de 10 ppm de uranio, a valores de pH entre 1 y 10 y con una relación V/m de $0,2 \text{ L g}^{-1}$, a 25°C y bajo agitación. Este valor de concentración garantiza la solubilidad de las especies hidrolizadas del catión uranilo (UO_2^{2+}) y permite su cuantificación de manera óptima mediante la técnica de FRXT.

Según el diagrama de predominancia para el catión uranilo, las especies presentes a 10 ppm son UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ y $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ [1].

Se observa de la Figura 6.1 que la carga máxima de uranio en la matriz (alrededor de 2 mg g^{-1} bajo las condiciones usadas) calculada mediante la ecuación 5.1, ocurre para valores de pH entre 4 y 8. La afinidad del uranio con el material, al igual que

para el caso de adsorción de molibdeno en sisal TH, puede deberse a la interacción electrostática de las especies catiónicas o aniónicas del uranio con los grupos funcionales superficiales de las fibras tratadas, como los grupos carboxílicos e hidroxilo.

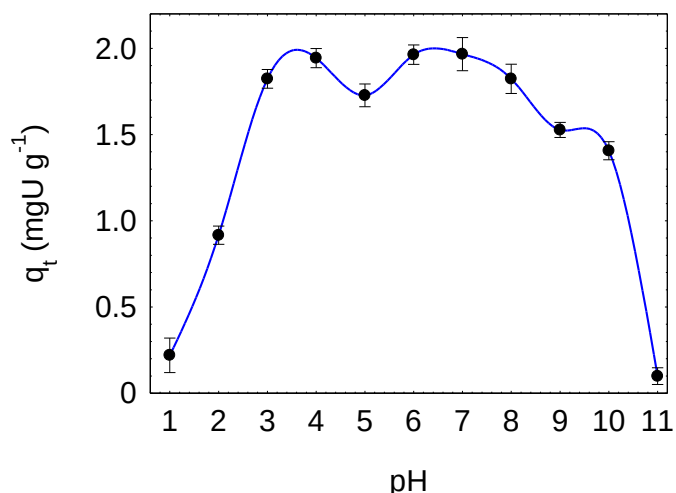


Figura 6.1: Curva de carga de uranio en función del pH en sisal TH.

Por lo tanto, los estudios que siguen como la cinética de adsorción y la capacidad de carga se realizarán mediante soluciones de $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ a pH entre 4 y 5, con el propósito de evitar la formación de trióxido de uranio dihidratado ($\text{UO}_3 \cdot 2\text{H}_2\text{O(s)}$) y la aparición de especies carbonatadas, por la sorción del CO_2 atmosférico [1,2].

6.1.1.2 ESTUDIOS DE CINÉTICA

El estudio de cinética se realizó mediante el contacto de 0,01 g de sisal TH con una solución de 2 ml de uranio de 100 ppm y una relación V/m de $0,2 \text{ L g}^{-1}$ a pH 4,3 bajo agitación, filtrándolas en periodos de 10 a 240 min a 25°C . La especie presente en esta concentración y a este valor de pH es el catión uranilo (UO_2^+) [1]. La adsorción de la fibra tratada hidrotermalmente llega al equilibrio, bajo las condiciones ya mencionadas, alrededor de los 120 min como se observa en la Figura 6.2. Los modelos para ajustar los datos experimentales fueron los de pseudo-primer y segundo orden [3,4], al igual que para la los estudios de adsorción de molibdeno.

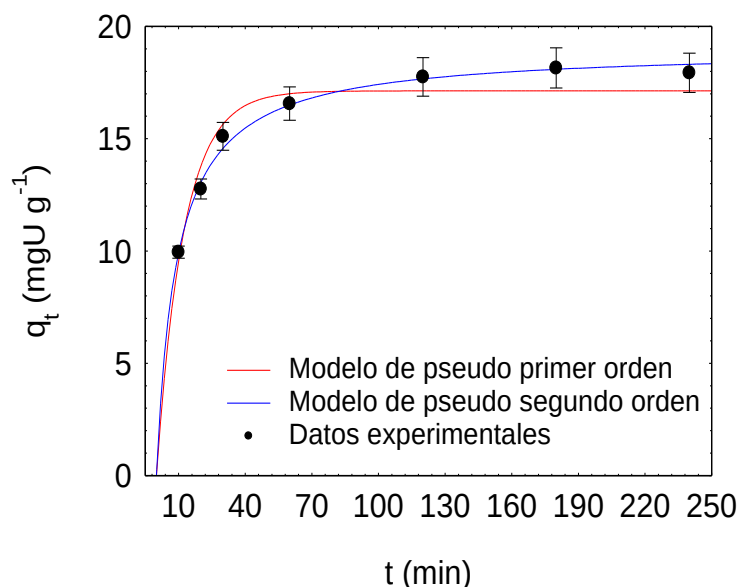


Figura 6.2: Ajuste de la cinética de adsorción de uranio en sisal TH mediante los modelos de pseudo primer y segundo orden.

El mecanismo de adsorción para este caso, según los parámetros obtenidos en la Tabla 6.1, obedece a un proceso de quimisorción dado por el modelo de pseudo-segundo orden [5,6]. Además, se puede ver que el q_e teórico correspondiente a este modelo se aproxima más al valor experimental ($18,26 \text{ mg g}^{-1}$). Esto sugiere que la interacción del catión UO_2^+ y los grupos funcionales superficiales del material se produce mediante la formación de enlaces químicos.

Tabla 6.1. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación de los modelos de primer y segundo orden.

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
$q_{1t} (\text{mg g}^{-1})$	$K_1 (\text{min}^{-1})$	R_1^2	$q_{2t} (\text{mg g}^{-1})$	$K_2 (\text{g mg}^{-1}\text{min}^{-1})$	R_2^2
17,100	0,0816	0,935	19,000	0,00576	0,991

Del estudio del modelo de difusión intrapartícula de Morris [7], vemos en la Figura 6.3 dos rectas, muy similares al estudio de sisal TH cargado con molibdeno

(TH-Mo), mostrando nuevamente dos secciones con pendientes diferentes para el sisal TH cargado con uranio (TH-U), de un total de 3 fases. La primera fase, entre 0 y 5 min, relacionado con la transferencia de masa externa del uranio en solución a través de la capa limite, no se la representa debido a la rapidez de adsorción en ese intervalo al igual que los casos anteriores. A partir de los 10 min, la velocidad de adsorción disminuye, dando lugar a la segunda fase, que se extiende hasta los 120 min (Línea 1). Esta etapa corresponde a la difusión intrapartícula debido a la transferencia del uranio desde la capa limita hacia el material. El intervalo de tiempo de esta etapa se debe probablemente a la difusión e interacción del catión UO_2^+ con los sitios activos del material.

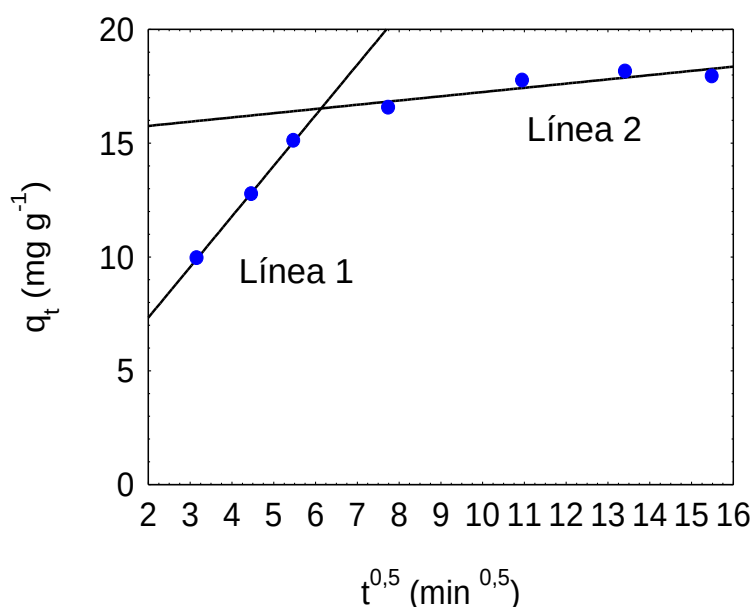


Figura 6.3: Modelo de difusión intrapartícula para sisal TH-U.

La última fase, está relacionada con el equilibrio, representada con la Línea 2 y se alcanza después de 120 min, dando lugar a una disminución de la pendiente debido a la baja disponibilidad de sitios libres de adsorción y de la cantidad de uranio en solución, donde K_2 representa la constante de equilibrio [8,9].

Tabla 6.2. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal TH-U.

Línea 1: 10-120 min			Línea 2: > 120 min		
K_1 ($g\ mg^{-1}\ min^{0,5}$)	C_1 ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{0,5}$)	C_2 ($mg\ g^{-1}$)	R^2
0,171	0,223	0,999	0,0143	1,180	0,761

Para este caso el valor de C_1 , mostrado en la Tabla 6.2 es mayor que 0, lo que da a entender que el proceso de adsorción de U en el material está gobernado por más de un mecanismo [10], representado por las dos rectas de la Figura 6.3.

6.1.1.3 ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA

La capacidad de carga se realizó a través del contacto de sisal TH con una solución de 100 ppm de uranio a pH 4,24, a 25 °C y bajo agitación, variando la relación V/m. La Figura 6.4 muestra la relación entre la cantidad de mg de uranio adsorbido por gramo de sisal TH ($mg\ g^{-1}$) y la concentración de uranio (ppm) en el equilibrio. El ajuste de los puntos se hizo mediante las isothermas de Freundlich, Langmuir, D-R y Toth, ya descritas en el Capítulo 3.

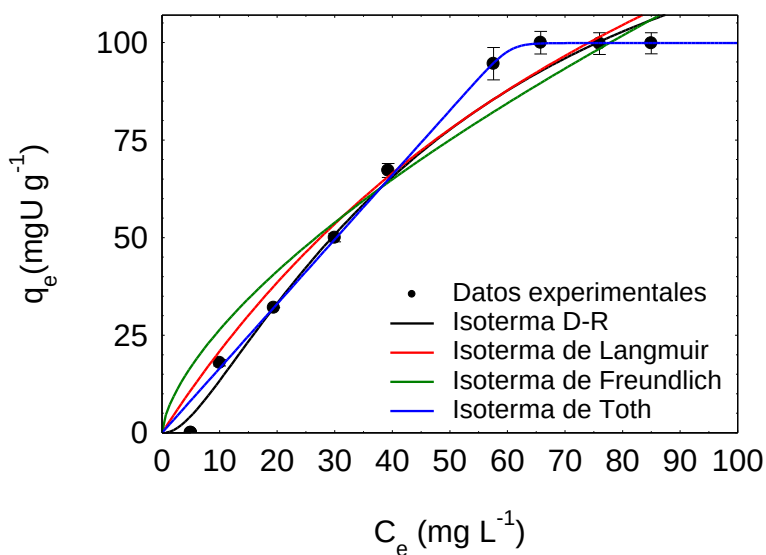


Figura 6.4: Curva de capacidad de carga de uranio en sisal TH.

Según la Tabla 6.3, se observa que la isoterma de Toth es la que mejor se ajusta a los datos experimentales, según el valor R^2 .

Tabla 6.3. Parámetros principales de las isotermas de Langmuir, Freundlich, D-R y Toth para la capacidad de carga de uranio en sisal TH.

Langmuir			Freundlich			
q _m (mg g ⁻¹)	K _L (L m g ⁻¹)	R ²	n	K _F (L m g ⁻¹)	R ²	
244,00	0,009	0,982	1,54	5,92	0,965	
D - R			Toth			
q _m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	R ²	q _m (mg g ⁻¹)	K _F (L mg ⁻¹)	n	R ²
131	0,207	0,982	99,80	0,0165	38,10	0,999

Este modelo es utilizado para describir sistemas de adsorción heterogéneos y en multicapas, siendo muy eficiente para describir procesos de adsorción en bajas y altas concentraciones de elementos en solución sobre la superficie del material. Además, mientras más alejado de 1 es el valor n, más heterogéneo es el sistema [11–13].

Se observa en la Tabla 6.3 que el valor de n de Toth es mucho mayor que 1, por lo tanto el mecanismo de adsorción de uranio se produce mediante la formación de multicapas en la superficie de un material heterogéneo, además de tener un valor de q_m dado por el modelo muy cercano al q_m experimental (99,70 mg g⁻¹).

Se puede observar que, bajo las condiciones de máxima carga, alrededor de 100 mg g⁻¹, el proceso de adsorción es a través de la fisisorción, a diferencia de los estudios de cinética que predomina la quimisorción como mecanismo de adsorción. Es posible que este cambio se deba a la mayor presencia de cationes UO_2^+ en solución, por el aumento del volumen en la relación V/m, provocando interacciones

electrostáticas entre las mismas especies del uranio, favoreciendo probablemente la adsorción en multicapas.

6.1.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

Para realizar los estudios de caracterización descritos a continuación, se incorporó uranio en el sisal TH, a través del contacto del sisal TH en una solución de 100 ppm de uranio a pH 4,2, con una carga aproximada de 26 mg g⁻¹.

6.1.2.1 ESTUDIO POR ADSORCIÓN DE N₂

Los estudios de adsorción de N₂ para sisal TH-U, muestran al igual que para los estudios de sisal TH y sisal TH-Mo, un valor de área superficial por debajo de los límites de detección del equipo, ya mencionado en capítulos anteriores.

A pesar de tener un valor de BET por debajo del límite de detección del equipo, los valores altos de cantidad adsorbida en p/p_0 cercano a 1 de la Figura 6.5 a) (curva de adsorción) indica la coexistencia de meso y macro poros [16]. Por otro lado, la Figura 6.5 b) muestra la presencia de mesoporos.

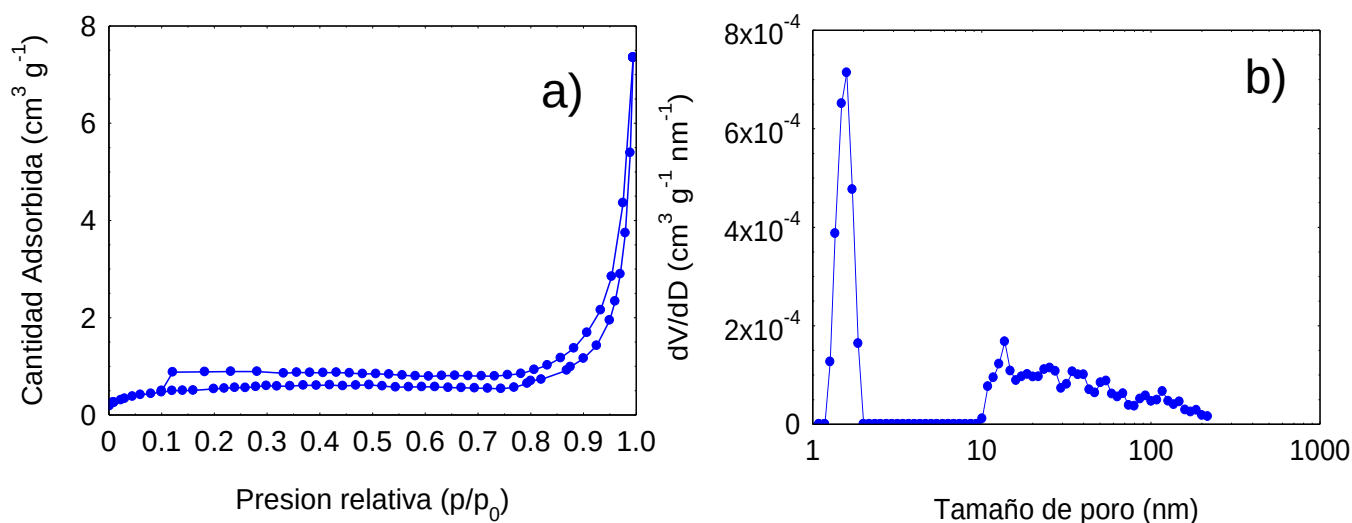


Figura 6.5: a) Isotherma de adsorción y b) tamaño de poro mediante DFT, para sisal TH-U.

A diferencia del sisal TH, en este caso aparece un pico en el rango de los microporos. Esto podría deberse a que los cationes UO_2^+ podrían bloquear parcialmente los mesoporos del material creando microporos, sin embargo, se debe tomar en cuenta, que debido a los bajos valores de área superficial, por debajo del límite de medición del equipo, el incremento en la incertidumbre para el cálculo de tamaño de poro es mayor.

Los parámetros del estudio se muestran en la Tabla 6.4, en la cual el volumen total y el tamaño de poro se determinaron mediante DFT.

Tabla 6.4. Valores de área superficial BET (S_{BET}), volumen total de poro obtenido por DFT (V_{Tot}) y tamaño de poro promedio por DFT (D), de sisal TH-U.

Muestra	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{ g}^{-1}$)	V_{Total} ($\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$)	D_{micro} (nm)	D_{meso} (nm)
Sisal TH-U	< 5	0,0110	1,090	40,523

6.1.2.2 ESTUDIOS DE FTIR

De los estudios de espectroscopía infrarrojo para sisal TH y TH-U, ver Figura 6.6, se observa una disminución en las bandas entre 1700 y 1680 cm^{-1} , correspondientes a la frecuencia de vibración de estiramiento de los grupos carbonilos $\text{C}=\text{O}$, también alrededor de 2240 cm^{-1} que se relaciona a la frecuencia de vibración de los grupos nitrilos $-\text{C}\equiv\text{N}$ y entre 2200 y 2080 cm^{-1} característicos de los grupos cetenas $\text{RR}'\text{C}=\text{C}=\text{O}$ [17].

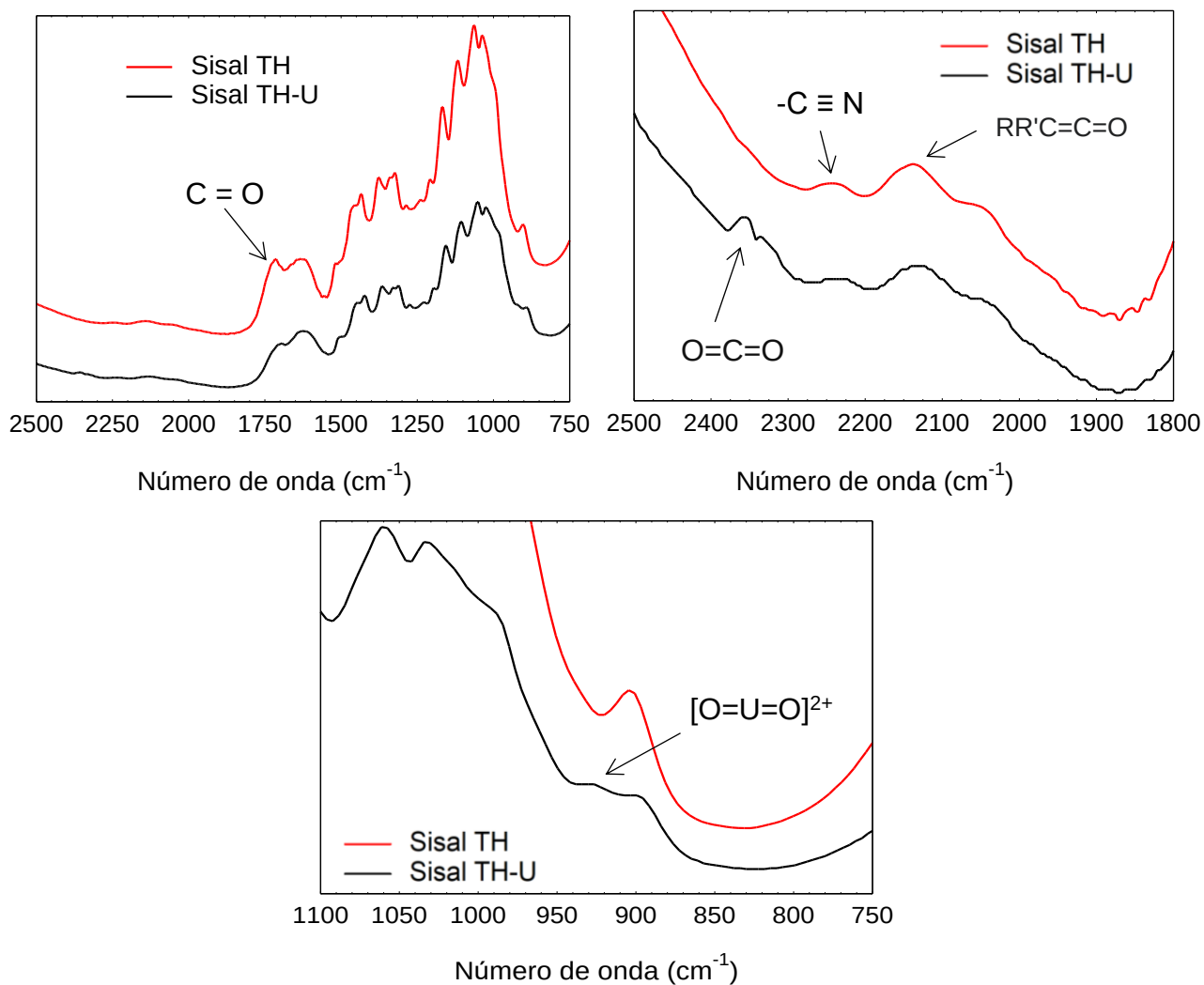


Figura 6.6. Comparación de espectros de FTIR de sisal TH y sisal TH-U. Los tres gráficos representan la misma curva a diferentes intervalos de número de onda.

Estos resultados son similares a los estudiados en el Capítulo 5, lo que sugiere que la disminución de estas bandas se deba a la interacción del UO_2^{2+} con los grupos funcionales del sisal TH [18]. La banda en el intervalo entre 2350 y 2375 cm^{-1} está relacionado con los modos de vibración del dióxido de carbón $\text{O}=\text{C}=\text{O}$, debido a la posible presencia del CO_2 atmosférico. La banda alrededor de 925 cm^{-1} representa la vibración antisimétrica del grupo $[\text{O}=\text{U}=\text{O}]^{2+}$, lo que sugiere la existencia de iones UO_2^{2+} en la superficie de la fibra [19].

6.1.2.3 ESTUDIOS DE TGA

Los estudios termogravimétricos muestran las temperaturas de degradación de sisal TH-U, ver Figura 6.7. Según el pico en la curva de pérdida de peso diferencial DTG, la degradación ocurre entre 273,82 y 356,73°C, con un valor máximo en 308,48°C.

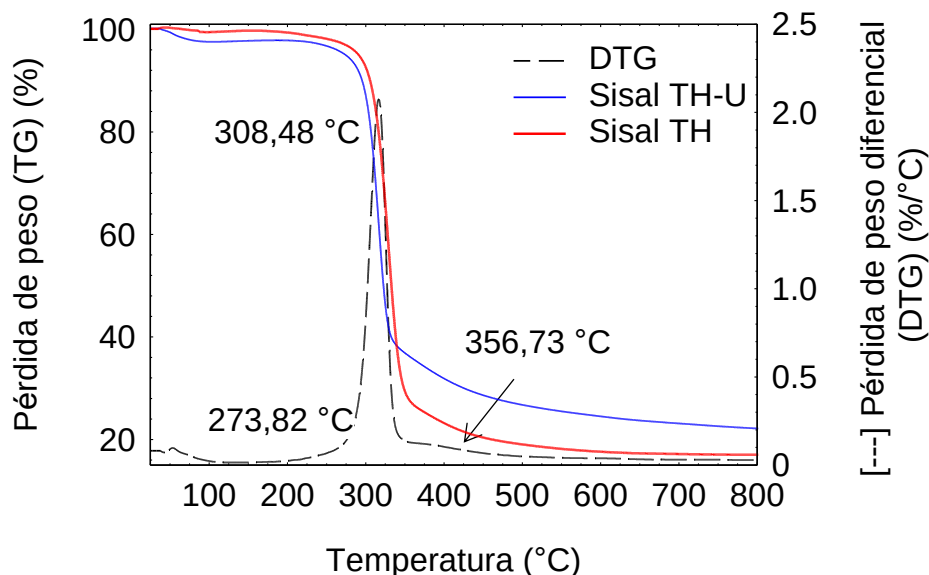


Figura 6.7: Pérdida de peso en función de la temperatura (TG) y pérdida de peso diferencial (DTG) para sisal TH y sisal TH-U.

Estos valores de temperatura están dentro del intervalo de degradación de la fibra, ya estudiado para sisal TH, lo que indica que no existen cambios apreciables en relación a la temperatura de degradación del sisal debido a la carga de uranio. Como ya se estudió en el Capítulo 4, esto corresponde a la descomposición de los compuestos orgánicos que conforman al sisal TH. La temperatura de pirólisis se sitúa a partir de los 750°C, similar a los casos anteriores.

Se observa que la diferencia de pérdida de masa entre sisal TH y sisal TH-U a 750°C es alrededor del 5%, esto podría deberse a la posible formación inicial de fases amorfas de dióxido de uranio UO_2 en el sisal TH, que se detallará más adelante en la sección de estudios por XRD.

6.1.2.4 ESTUDIOS DE SEM

La imagen de SEM, ver Figura 6.8, muestra características similares a las del sisal TH y TH-Mo, estos son: estructura rugosa en la superficie de la fibra, formación de canales y macro poros. El espectro de EDX, de la Figura 6.8, muestra, de manera cualitativa, picos característicos de la línea M alfa del uranio (U), M alfa del oro (Au), que corresponde al metalizado de la muestra y línea K alfa del aluminio (Al), que está relacionado con el portamuestras. El pico correspondiente a la línea K alfa del oxígeno (O), se debe posiblemente a la presencia del UO_2 en la matriz y la línea K alfa del carbono (C) está relacionada con el sisal TH y la cinta de carbón utilizada para pegar la fibra en el porta muestra.

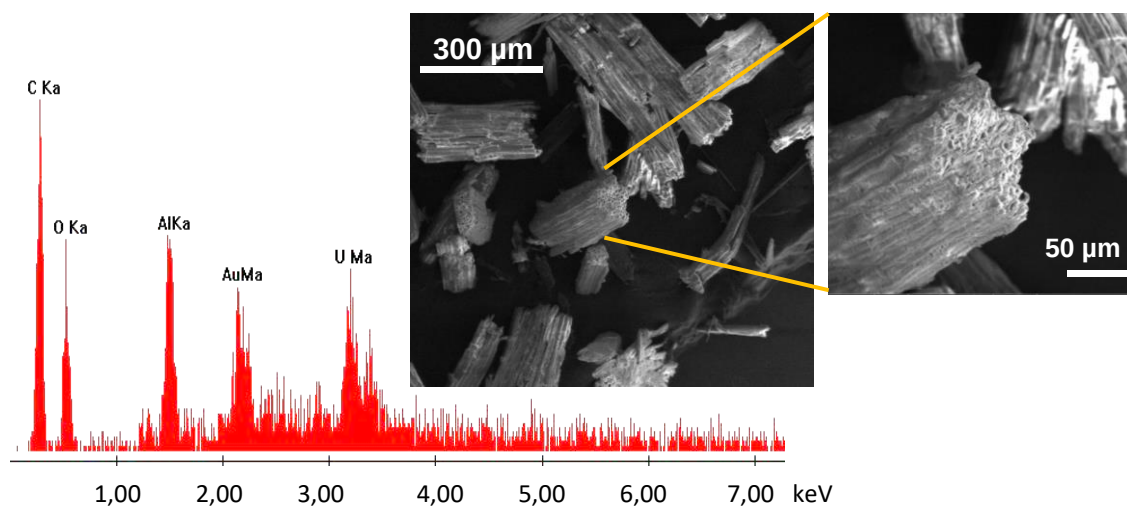


Figura 6.8: Imagen tomada por SEM y espectro EDX de sisal TH-U.

6.2 PIRÓLISIS DE SISAL TH-U

Con anterioridad a la pirólisis de las muestras, se cargó el sisal TH-U a través del contacto de 0,5 g de sisal TH con 0,5 L (V/m de 1 L g^{-1}) de solución de uranio a 100 ppm a pH 4,30. La carga aproximada a estas condiciones fue de 26 mg g^{-1} .

Una vez cargado el sisal TH con uranio fue pirolizado en atmósfera de argón a 750, 900, 1100 y 1300°C [20], los cuales se caracterizaron posteriormente.

6.2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL Y MICROESTRUCTURAL

6.2.1.1 ESTUDIOS DE XRD

Se realizaron los estudios de XRD para sisal TH-U pirolizada (THP-U) a las diferentes temperaturas ya mencionadas. Se observa de la Figura 6.9 la presencia de los picos característicos del UO_2 en su fase cúbica, cuyos ángulos y planos de reflexión (h,k,l) son 28° (111), 33° (200), 47° (220), 56° (311), 69° (400), 77° (331) y 88° (422) [21,22]. Además, se observan las bandas características (002) y (101) del carbón gráfico respectivamente, debidas a la matriz carbonosa [23].

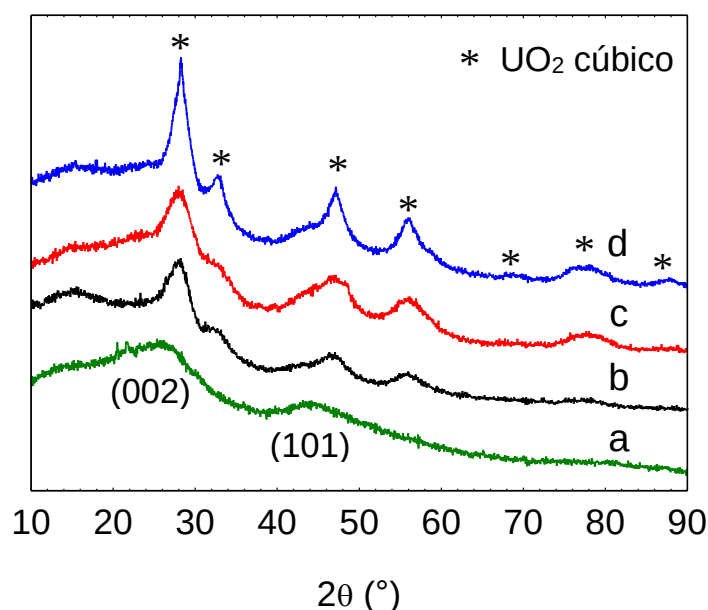


Figura 6.9: Espectro de XRD de sisal THP-U a: a) 750°C , b) 900°C y c) 1100°C y d) 1300°C .

Se observa que la cantidad de UO_2 se incrementa en función de la temperatura, siendo mayor el que corresponde al tratamiento de 1300°C .

Se calculó el tamaño de cristalita mediante el uso de la herramienta *Scherrer Calculator*, del software *HighScore Plus*. Los resultados se muestran en la Tabla 6.5 y se observa que el tamaño de cristalita incrementa en función de la temperatura, con valores de 3,2 nm para la muestra tratada a 900°C , 3,6 nm para la tratada a 1100°C y 4,3 nm la correspondiente a 1300°C . Esto quiere decir que el grado de cristalinidad de las muestras aumenta con la temperatura del proceso carbotérmico.

aplicado. La muestra tratada a 750°C no presenta picos cristalinos correspondientes al UO_2 , lo que indica fases amorfas del UO_2 .

Tabla 6.5. Valores del ancho a media altura (FWHM) de la muestra (obs.), FWHM del KCl usado como estándar (std.) y tamaño de cristalito de sisal THP-U a 900, 1100 y 1300°C.

Temperatura Sisal THP-U	FWHM obs. (°)	FWHM std. (°)	2 θ (°)	B struct. [°2 θ]	Tamaño de cristalita (nm)
900°C	2,67	0,11	27,71	2,56	3,2
1100°C	2,40	0,11	27,98	2,29	3,6
1300°C	2,00	0,11	28,27	1,89	4,3

6.2.1.2 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN DE N_2

Los estudios de adsorción de N_2 para sisal THP-U a diferentes temperaturas, muestran una tendencia similar a los casos anteriores, donde la porosidad disminuye en función del aumento de la temperatura, ver Figura 6.10.

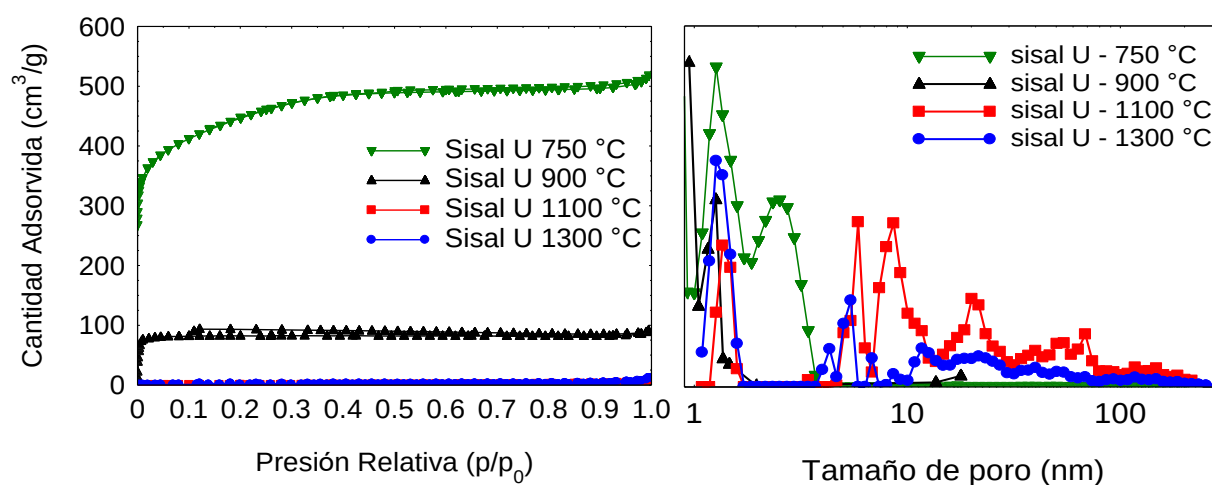


Figura 6.10: a) Isotermas de adsorción de nitrógeno y b) tamaño de poro (DFT), de sisal THP-U en atmósfera de argón.

Se observa que la muestra pirolizada a 750°C presenta una isoterma de adsorción del tipo I y IV, donde coexisten micro y mesoporos [24]. Para el caso de 900°C de tratamiento, la isoterma de adsorción está relacionada a materiales con microporos y para las muestras tratadas a 1100 y 1300°C, sus isotermas correspondientes son típicas de materiales micro y mesoporosos, similares a la curva de la Figura 6.5. Estas últimas isotermas no se aprecian muy bien por tener valores de bajos de área superficial.

Los parámetros de cada curva se muestran en la Tabla 6.6, en la cual se observa una disminución del volumen total de poro y un incremento de tamaño de poro en función del aumento de la temperatura de tratamiento.

Tabla 6.6. Área superficial (S_{BET}), volumen de micro, meso y total de poro mediante DFT y tamaño de micro y mesoporo por DFT de sisal THP-U a 750, 900, 1100 y 1300°C.

Temperatura sisal THP-U	S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	V_{micro} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{meso} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{Tot} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	D_{micro} (nm)	D_{meso} (nm)
750°C	1617,52	0,36	0,32	0,68	1,27	2,52
900°C	326,53	0,12	-	0,12	1,28	-
1100°C	< 5	0,0006	-	0,012	1,36	5,88-54,42
1300°C	< 5	0,0012	-	0,018	1,27	5,43-40,03

Una vez más, la muestra pirolizada a 750°C posee la mayor área superficial entre las demás, por lo tanto, será seleccionada para los posteriores estudios como la carga de U en la matriz y posterior irradiación en el RA-3, con la finalidad de obtener ^{99}Mo por fisión del ^{235}U .

6.2.1.3 ESTUDIOS DE SEM-EDX

El estudio de SEM, para sisal THP-U a diferentes temperaturas se muestran en la Figura 6.11. Se observan estructuras en forma de conductos que aparecen en la sisal después de ser pirolizada, similar a los casos anteriores, tanto de pirólisis del

sisal solo como del que contiene molibdeno, con un diámetro de poro aproximado entre 6 y 8 μm , para todos los casos.

La carga de uranio en sisal TH no genera modificaciones en los macro poros del sisal después de la pirólisis, a diferencia de los meso y micro poros estudiados en la sección anterior.

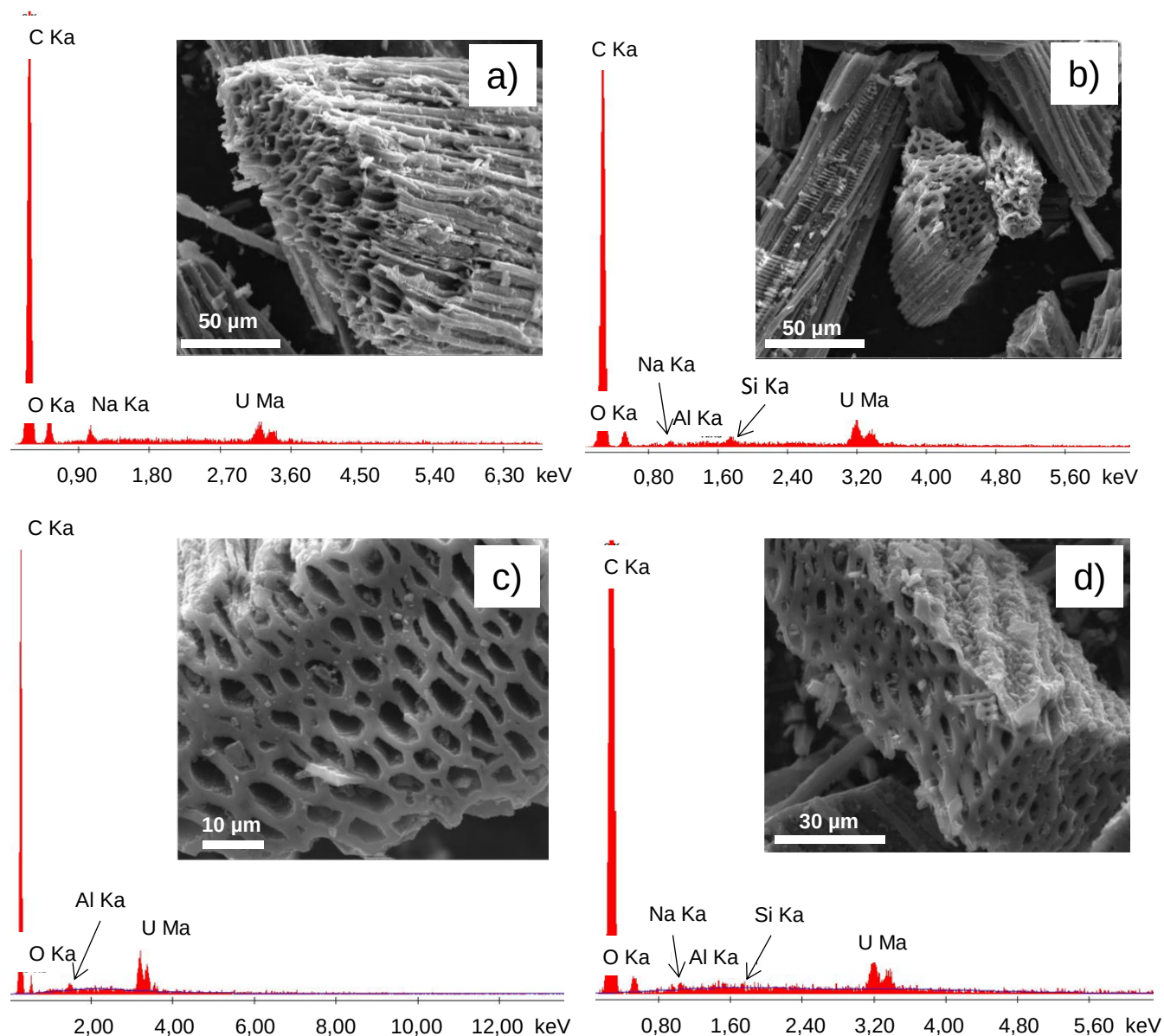


Figura 6.11: Imágenes de SEM y EDX de sisal THP-U a: a) 750°C, b) 900°C, c) 1100°C y d) 1300°C.

El estudio de EDX muestra cualitativamente la línea M alfa correspondiente al uranio (U) en todas las muestras, además de la aparición de las líneas K alfa del sodio (Na), K alfa del silicio (Si), como impurezas del sisal, la línea K alfa de aluminio (Al) perteneciente al portamuestras, las líneas K alfa del oxígeno (O), debido al UO_2 y la línea K alfa del carbono (C) perteneciente al sisal y a la cinta de carbón utilizada para pegar la fibra en el portamuestras.

6.2.1.4 ESTUDIOS DE FTIR

Las bandas espectrales obtenidas por espectroscopia infrarrojo de las muestras pirolizadas se presentan en la Figura 6.12. Se puede ver una disminución de las bandas de vibración, en función del incremento de la temperatura de pirólisis, del enlace C-O perteneciente a grupos carboxílicos entre 950 y 1300 cm^{-1} , del estiramiento C=O de las quinonas en 1650 cm^{-1} , del enlace C-H entre 2800-3000 cm^{-1} característico de los grupos metilo (CH_3) y metileno (CH_2), y de los modos de estiramiento de los grupos hidroxilos relacionados al agua y grupos carboxílicos entre 3200 y 3600 cm^{-1} [25–27].

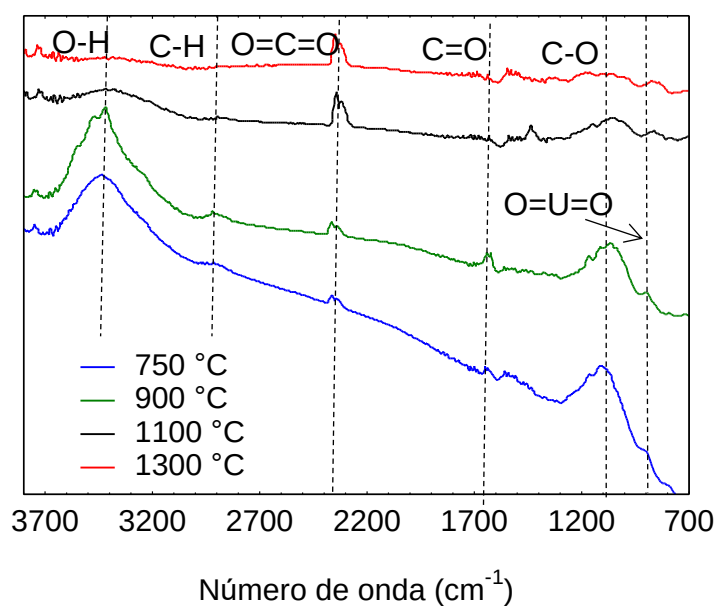


Figura 6.12: Bandas espectrales de sisal THP-U a 750, 900, 1100 y 1300°C.

La disminución de las bandas relacionadas a los grupos con contenido de O y H, como son O-H, C=O, C-O y C-H, se debe probablemente a su volatilización como consecuencia de la pirólisis de las muestras [28,29].

Asimismo, se observa una banda de vibración entre de 810 y 900 cm^{-1} que puede corresponder a la modos de vibración de la molécula de UO_2 [30]. Como se observa en la Figura 6.12, esta banda sufre un corrimiento hacia valores menores de número de onda en función de la temperatura de pirólisis. Este fenómeno puede deberse a la liberación de grupos como los ya mencionados en el párrafo anterior, a medida que la temperatura de pirólisis aumenta, reduciendo la masa de la matriz y modificando los modos de vibración del UO_2 . Este tipo de corrimiento es conocido como corrimiento al rojo en los picos FTIR [31].

6.3 CARGA DE URANIO EN SISAL TH PIROLIZADO

Para los estudios de adsorción que se describen a continuación, se utilizó sisal TH pirolizado (THP) a 750°C, al igual que el Capítulo 5, por ser el material con mayor área superficial.

6.3.1 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

6.3.1.1 DEPENDENCIA DE pH

Se realizó la curva de carga de uranio en sisal THP en función del pH mediante la ecuación 5.1, a través del contacto de 0,01 g de sisal THP en 2 ml de una solución de 2 ppm de uranio con una relación (V/m de 0,2 L g^{-1}), valores de pH entre 1 y 11, a 25°C y bajo agitación. Al igual que para el caso de la adsorción de molibdeno, según el diagrama de predominancia para el uranilo (VI), las especies presentes a 2 ppm son UO_2^{2+} , $\text{UO}_2(\text{OH})_2(\text{aq})$, $\text{UO}_2(\text{OH})_3^-$ y $\text{UO}_2(\text{OH})_4^{2-}$ [1].

Se observa de la Figura 6.13, que el intervalo de pH de máxima carga, alrededor de 0,175 mg g^{-1} bajo las condiciones experimentales empleadas, se sitúa entre 3 y 10.

Sin embargo, se tomaron valores de pH entre 4 y 4,5 para la realización de los estudios posteriores, ya que el catión UO_2^{2+} se encuentra presente en dichos valores. Además, a valores de pH más alcalinos no es posible garantizar la solubilidad de las especies hidrolizadas en solución a mayores concentraciones. También, para evitar la formación de especies carbonatadas de uranio, las cuales se favorecen en soluciones alcalinas [1,2].

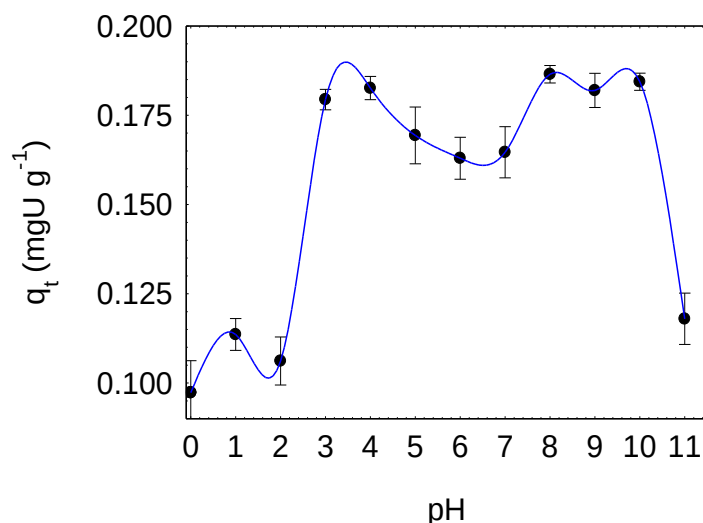


Figura 6.13: Curva de capacidad de carga de uranio en función del pH en sisal THP.

Es probable que la afinidad del catión UO_2^{2+} en el material a esos valores de pH (4 y 4,5) se deba a posibles atracciones electrostáticas entre este catión con los grupos funcionales superficiales aniónicos del material. Por lo tanto, para los estudios que se describen a continuación, el pH de la solución de uranio se mantuvo entre 4 y 4,5.

6.3.1.2 ESTUDIOS DE CINÉTICA

Los estudios de cinética se realizaron mediante el contacto 0,01 g de sisal THP en 2 mL de una solución de uranio de 2 ppm a pH 4,24, filtrándolas en periodos de 5 a 70 min a 25°C y bajo agitación. La curva de carga de uranio en función del tiempo,

como se observa en la Figura 6.14, muestra una meseta alrededor de los 70 min, correspondiente al equilibrio.

Para ajustar los puntos y estimar los parámetros cinéticos de absorción se utilizaron los modelos mostrados en la sección 3.2.3, mediante las ecuaciones 3.1, 3.2 y 3.3.

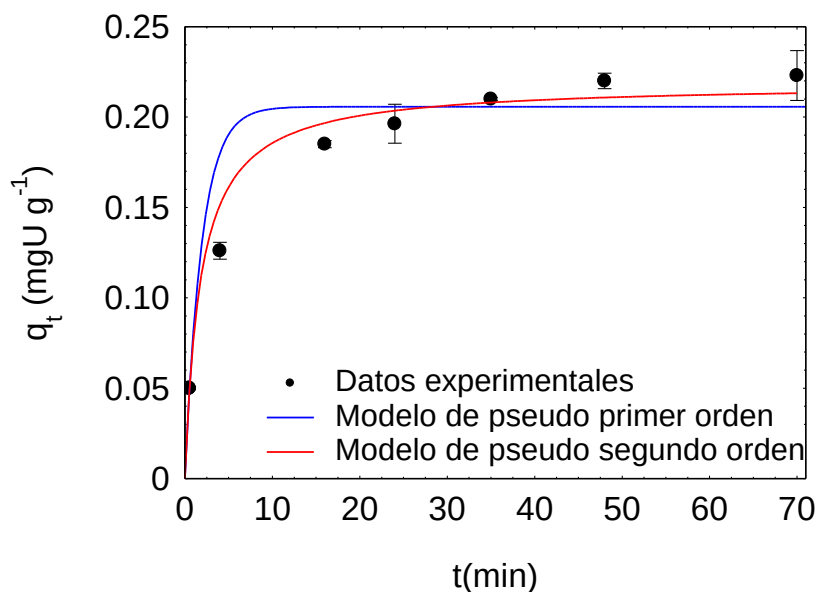


Figura 6.14: Ajuste de modelos de pseudo primer y segundo orden para el proceso de adsorción de U en sisal THP.

Los parámetros de los ajustes se muestran en la Tabla 6.7 y se observa que el modelo de pseudo-segundo orden es el que mejor ajusta los puntos experimentales, lo que sugiere procesos de quimisorción como limitantes de la cinética en este material [32].

Adicionalmente, al comparar la carga en el equilibrio dada por ambos modelos se obtuvo que la de pseudo-segundo orden se aproxima mucho más al valor experimental, cuyo valor es $0,22 \text{ mg g}^{-1}$.

Tabla 6.7. Parámetros cinéticos y coeficientes de correlación de los modelos de primer y segundo orden

Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
0,206	0,226	0,944	0,219	2,57	0,986

Nuevamente, a través del modelo de Morris, se analizará si el mecanismo de adsorción está dado por un proceso de difusión intrapartícula únicamente o si intervienen otros mecanismos. La Figura 6.15 muestra el gráfico q_t vs. $t^{0,5}$, donde se observan dos secciones con rectas de diferente pendiente, similar al caso de cinética en sisal THP-Mo, indicando que más de un mecanismo de adsorción está involucrado en la cinética de adsorción de uranio en el material carbonizado. La pendiente de las rectas de cada tramo está relacionada con las velocidades de cada proceso.

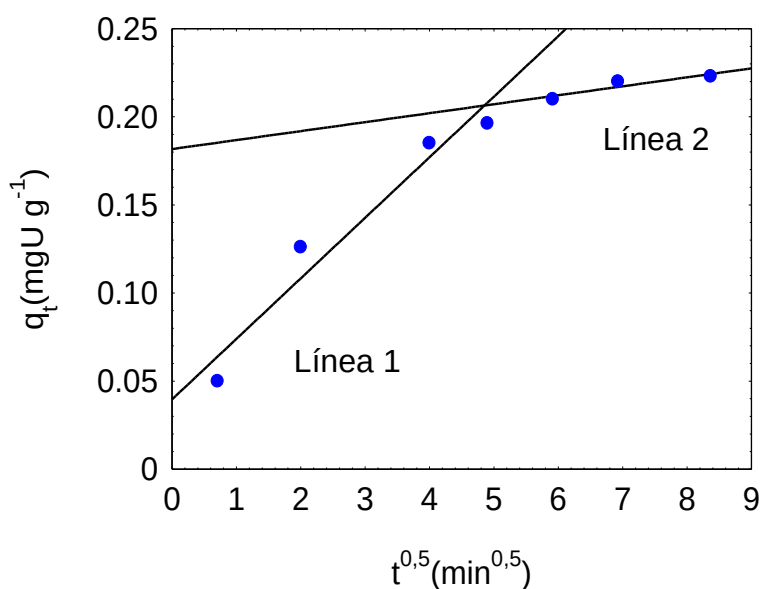


Figura 6.15. Modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con uranio.

En el proceso de adsorción de tres fases, la inicial entre 0 y 5 min, relacionado con la transferencia de uranio al material a través de la capa límite, no muestra datos

quizás por ser un proceso muy rápido. La segunda fase, representada con la Línea 1 y producida entre 5 min y 25 min, hace referencia a la difusión intrapartícula de los cationes UO_2^+ hacia los sitios de adsorción del material carbonoso. Y por último la tercera, correspondiente a la Línea 2, relacionada con el equilibrio alcanzado después de los 30 min, dando lugar a una disminución de la pendiente debido a la baja disponibilidad de sitios libres de adsorción de las fibras, representado por la constante de velocidad del equilibrio K_2 (constante de velocidad del equilibrio). El valor positivo de C_1 sugiere la generación de más de un mecanismo en la adsorción de uranio en las fibras pirolizadas [10]. Los parámetros de este modelo se muestran en la Tabla 6.8.

Tabla 6.8. Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal THP cargado con uranio.

Línea 1: 5-25 min			Línea 2: > 30 min		
K_1 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{0,5}$)	C_1 (mg g^{-1})	R^2	K_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{ min}^{0,5}$)	C_2 (mg g^{-1})	R^2
0,0344	0,0396	0,948	0,00509	0,182	0,847

6.3.1.3 ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA

Para este estudio se contactó 0,01 g de sisal THP con una solución de 2 ppm de uranio a pH 4,38, a 25°C y bajo agitación. Así como se procedió en el punto 5.1.1.3, se realizó el contacto a diferentes volúmenes variando la relación V/m. La Figura 6.16 muestra que la carga máxima bajo estas condiciones alcanza un valor de 0,22 mg g^{-1} . La elección de 2 ppm de concentración para la solución de uranio permitió obtener una curva de adsorción con una meseta bien definida. A valores mayores de concentración la carga mostraba una tendencia creciente en función de la concentración, sin llegar al equilibrio.

Para el ajuste de los datos experimentales, se utilizaron las isotermas de adsorción de Langmuir, Freundlich y D-R, descritas en la sección 3.4.7 del Capítulo 3.

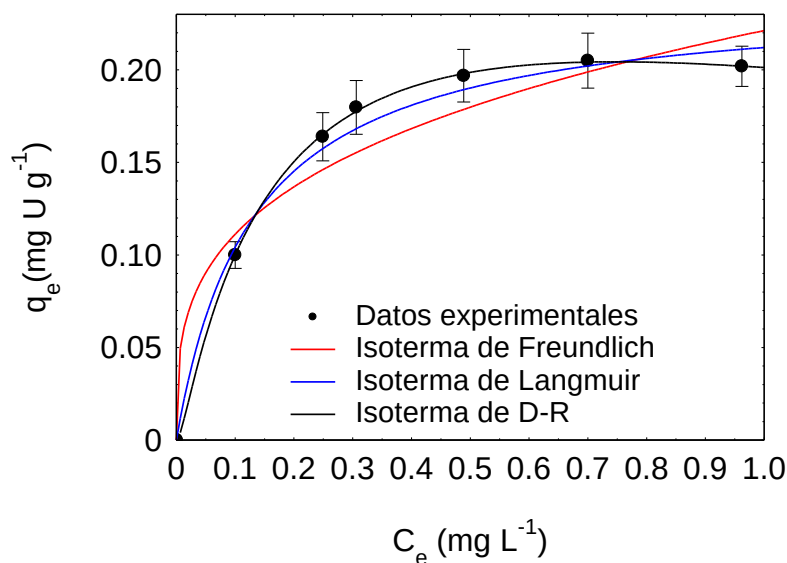


Figura 6.16. Curva de capacidad de carga de uranio en sisal THP.

Con el objetivo de determinar si los procesos de adsorción fueron por mono o multicapa se analizaron los parámetros de los modelos de Langmuir y Freundlich, mostrados en la Tabla 6.9. De acuerdo al valor de R^2 , la isoterma de Langmuir ajusta mejor los datos experimentales, lo cual indica que el mecanismo de adsorción de uranio en el sisal THP es por monocapa [33].

Asimismo, mediante el cálculo del parámetro de equilibrio R_L , descrito en la ecuación 3.5, se puede determinar si el proceso de Langmuir es o no favorable. El valor calculado para R_L , con $K_L = 7,69 \text{ L mg}^{-1}$ y $C_0 = 2 \text{ ppm}$, fue de 0,061. Esto indica, según la descripción de la sección 3.2.3, que el proceso de adsorción es favorable.

Tabla 6.9. Parámetros principales de las isothermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de uranio en sisal THP.

Langmuir			Freundlich			D - R		
q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	n	K_F (L mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	R^2
0,240	7,69	0,990	3,35	0,221	0,950	0,204	0,153	0,999

Finalmente, a través del parámetro β , correspondiente al modelo de D-R se puede determinar si el proceso de adsorción es mediante fisisorción o quimisorción. La energía libre media de adsorción según la ecuación 3.9 tiene un valor de $1,81 \text{ kJ mol}^{-1}$, por lo tanto, el proceso de adsorción es por fisisorción [15].

Se observa que la carga de uranio es más favorable en el sisal TH con anterioridad a la pirólisis, y basándonos en el mismo argumento que para el caso de carga de molibdeno, no se considera necesario enfocarnos en la caracterización de sisal THP cargado con uranio.

6.4 BIBLIOGRAFÍA

- [1] P.L.B. and C. Ekberg., Hydrolysis of Metal Ions, First Edit, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA., 2016.
- [2] C.A. Krestou, D. Panias, Uranium (VI) speciation diagrams in the $\text{UO}_2^{2+}/\text{CO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{O}$ system at 25, Eur. J. Miner. Process. Environ. Prot. 4 (2004) 1303–868.
- [3] J. Lin, L. Wang, Comparison between linear and non-linear forms of pseudo-first-order and pseudo-second-order adsorption kinetic models for the removal of methylene blue by activated carbon, 3 (2009) 320–324. <https://doi.org/10.1007/s11783-009-0030-7>.
- [4] H. Moussout, H. Ahlafi, M. Aazza, H. Maghat, ScienceDirect Critical of linear and nonlinear equations of pseudo-first order and pseudo-second order kinetic models, Karbala Int. J. Mod. Sci. (2018). <https://doi.org/10.1016/j.kijoms.2018.04.001>.
- [5] U.K. Sahu, M.K. Sahu, S.S. Mohapatra, R.K. Patel, Removal of As(V) from aqueous solution by Ce-Fe bimetal mixed oxide, J. Environ. Chem. Eng. 4 (2016) 2892–2899. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.05.041>.
- [6] T.R. Sahoo, B. Prelot, Adsorption processes for the removal of contaminants from wastewater: The perspective role of nanomaterials and nanotechnology, 2020. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-818489-9.00007-4>.
- [7] D.A.G. Sumalinog, S.C. Capareda, M.D.G. de Luna, Evaluation of the effectiveness and mechanisms of acetaminophen and methylene blue dye adsorption on activated biochar derived from municipal solid wastes, J. Environ. Manage. 210 (2018) 255–262. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.01.010>.
- [8] L. Firdaous, B. Fertin, O. Khelissa, M. Dhainaut, N. Nedjar, G. Chataigné, L. Ouhoud, F. Lutin, P. Dhulster, Adsorptive removal of polyphenols from an alfalfa white proteins concentrate: Adsorbent screening, adsorption kinetics

- and equilibrium study, *Sep. Purif. Technol.* 178 (2017) 29–39. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2017.01.009>.
- [9] N.F. Campos, C.M.B.M. Barbosa, J.M. Rodríguez-Díaz, M.M.M.B. Duarte, Removal of naphthenic acids using activated charcoal: Kinetic and equilibrium studies, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 1405–1421. <https://doi.org/10.1177/0263617418773844>.
- [10] W. Rudzinski, W. Plazinski, Kinetics of solute adsorption at solid/solution interfaces: On the special features of the initial adsorption kinetics, *Langmuir*. 24 (2008) 6738–6744. <https://doi.org/10.1021/la800743a>.
- [11] T. Benzaoui, A. Selatnia, D. Djabali, Adsorption of copper (II) ions from aqueous solution using bottom ash of expired drugs incineration, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 114–129. <https://doi.org/10.1177/0263617416685099>.
- [12] A.P. Terzyk, J. Chatłas, P.A. Gauden, G. Rychlicki, P. Kowalczyk, Developing the solution analogue of the Toth adsorption isotherm equation, *J. Colloid Interface Sci.* 266 (2003) 473–476. [https://doi.org/10.1016/S0021-9797\(03\)00569-1](https://doi.org/10.1016/S0021-9797(03)00569-1).
- [13] T. Jafari Behbahani, Z. Jafari Behbahani, A new study on asphaltene adsorption in porous media, *Pet. Coal.* 56 (2014) 459–466.
- [14] N. Ayawei, A.N. Ebelegi, D. Wankasi, Modelling and Interpretation of Adsorption Isotherms, *J. Chem.* 2017 (2017). <https://doi.org/10.1155/2017/3039817>.
- [15] Q. Hu, Z. Zhang, Application of Dubinin–Radushkevich isotherm model at the solid/solution interface: A theoretical analysis, *J. Mol. Liq.* 277 (2019) 646–648. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.005>.
- [16] X. Zou, Y. Yang, H. Chen, X.L. Shi, S. Song, Z.G. Chen, Hierarchical meso/macro-porous TiO₂/graphitic carbon nitride nanofibers with enhanced hydrogen evolution, *Mater. Des.* 202 (2021) 109542.

<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109542>.

- [17] George Socrates, Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies, 1981. [https://doi.org/10.1016/0160-9327\(81\)90159-9](https://doi.org/10.1016/0160-9327(81)90159-9).
- [18] M.K. Sureshkumar, D. Das, M.B. Mallia, P.C. Gupta, Adsorption of uranium from aqueous solution using chitosan-tripolyphosphate (CTPP) beads, *J. Hazard. Mater.* 184 (2010) 65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.119>.
- [19] Y. Sun, Y. Wei, J. Pei, H. Nan, Y. Wang, X. Cao, Y. Liu, Study on adsorption of U(VI) from MOF-derived phosphorylated porous carbons, *J. Solid State Chem.* 293 (2021) 121792. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121792>.
- [20] M. Dizbay-Onat, U.K. Vaidya, J.A.G. Balanay, C.T. Lungu, Preparation and characterization of flax, hemp and sisal fiber-derived mesoporous activated carbon adsorbents, *Adsorpt. Sci. Technol.* 36 (2018) 441–457. <https://doi.org/10.1177/0263617417700635>.
- [21] A. Majumdar, K. V. Manukyan, S. Dede, J.M. Roach, D. Robertson, P.C. Burns, A. Aprahamian, Irradiation-Driven Restructuring of UO₂ Thin Films: Amorphization and Crystallization, *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 13 (2021) 35153–35164. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08682>.
- [22] S. Hidouri, Possible domestication of uranium oxides using biological assistance reduction, *Saudi J. Biol. Sci.* 24 (2017) 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2015.09.010>.
- [23] D. Woo, J. Lee, J. Kim, S. Ho, In situ High Temperature XRD Study of Uranium Oxide, *Trans. Korean Nucl. Soc. Autumn Meet.* (2019) 24–25.
- [24] K.V. Kumar, S. Gadipelli, B. Wood, K.A. Ramisetty, A.A. Stewart, C.A. Howard, D.J.L. Brett, F. Rodriguez-Reinoso, Characterization of the adsorption site energies and heterogeneous surfaces of porous materials, *J. Mater. Chem. A.* 7 (2019) 10104–10137. <https://doi.org/10.1039/c9ta00287a>.

- [25] R. Ahmad, N. Hamidin, U.F.M. Ali, C.Z.A. Abidin, Characterization of bio-oil from palm kernel shell pyrolysis, *J. Mech. Eng. Sci.* 7 (2014) 1134–1140. <https://doi.org/10.15282/jmes.7.2014.12.0110>.
- [26] R. Yang, G. Liu, X. Xu, M. Li, J. Zhang, X. Hao, Surface texture, chemistry and adsorption properties of acid blue 9 of hemp (*Cannabis sativa* L.) bast-based activated carbon fibers prepared by phosphoric acid activation, *Biomass and Bioenergy*. 35 (2011) 437–445. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2010.08.061>.
- [27] Y.Q. Wang, Z. Bin Zhang, Y.H. Liu, X.H. Cao, Y.T. Liu, Q. Li, Adsorption of U(VI) from aqueous solution by the carboxyl-mesoporous carbon, *Chem. Eng. J.* 198–199 (2012) 246–253. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.05.112>.
- [28] A.M. Puziy, O.I. Poddubnaya, Synthetic carbons activated with phosphoric acid I. Surface chemistry and ion binding properties, 40 (2002) 1493–1505.
- [29] T. Lee, C. Ooi, R. Othman, F. Yeoh, Activated Carbon Fiber - The Hybrid Of Carbon Fiber And Activated Carbon, 36 (2014) 118–136.
- [30] K.C.M. Faêda, G.C. Machado, F.S. Lameiras, Characterization of UO₂ by Infrared Spectroscopy, (2011).
- [31] A.S. and G.G. Khan, The Formation and Detection Techniques of Oxygen Vacancies in Titanium Oxide-based Nano-structures, *R. Soc. Chem.* 11 (2019) 3414–3444. <https://doi.org/10.1039/C8NR09666J>.
- [32] K.G. Bhattacharya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of Methylene Blue adsorption on Neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dye. Pigment.* 65 (2005) 51–59. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2004.06.016>.
- [33] R. Saadi, Z. Saadi, R. Fazaeli, N.E. Fard, Monolayer and multilayer adsorption isotherm models for sorption from aqueous media, *Korean J. Chem. Eng.* 32 (2015) 787–799. <https://doi.org/10.1007/s11814-015-0053-7>.

CAPÍTULO 7 ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN E IRRADIACIÓN DE HEXACARBONILO DE MOLIBDENO

Una vez realizado los procesos de limpieza, deslignificación y pirólisis del sisal, ya sea con contenido de molibdeno o de uranio, puntos ya estudiados en el capítulo 4, 5 y 6, el objetivo final es generar ^{99}Mo vía activación neutrónica del ^{98}Mo o por fisión del ^{235}U y posteriormente extraerlo, de manera selectiva, mediante la formación in situ de hexacarbonilo de molibdeno ($\text{Mo}(\text{CO})_6$) dentro del sisal THP-Mo o sisal THP-U, por sublimación. Como se describe en el Capítulo 1, el $\text{Mo}(\text{CO})_6$, tiene un bajo punto de sublimación, alrededor de 150°C [1,2].

Sin embargo, como se mencionó en el Capítulo 1, la formación de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ involucra altas presiones y temperaturas o, en su defecto, el contacto de monóxido de carbono (CO (g)) con nanopartículas de molibdeno metálico dispersados en la matriz [3–5], para el caso nuestro una matriz carbonosa porosa, siendo poco viable sintetizarlo en el laboratorio.

Por lo tanto, se propuso la utilización de cristales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, adquiridos comercialmente, para simular la generación in situ de $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ por fisión del ^{235}U o por activación neutrónica del ^{98}Mo dentro del sisal THP. Para ello, se abordaron diferentes maneras de incorporación de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en las fibras carbonizadas.

La primera, como adsorción del organometal en solución mediante el uso de diclorometano (DCM), ya que el $\text{Mo}(\text{CO})_6$ es soluble en solventes orgánicos [6]. Se puso en contacto el sisal THP y se lo dejó en agitación por 4 h, a 25°C . Posteriormente se secó el sisal THP y se analizó por TGA-MS, con la finalidad de observar la presencia de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en el sisal THP en función del incremento de temperatura. Los espectros de masas no mostraron los picos característicos de esta molécula debido, probablemente, a que no se adsorbió el $\text{Mo}(\text{CO})_6$ bajo estas condiciones en el sisal THP.

Otro método fue la incorporación por vaporización [2], para lo cual se realizaron dos pruebas, la primera bajo condiciones de vacío y la segunda con una atmósfera de monóxido de carbono (CO).

En la primera, se realizó la sublimación de 9 mg de Mo(CO)_6 en presencia de 17 mg de sisal THP a 750°C bajo vacío [7], ver Figura 7.1. Se utilizó un balón de una boca con una válvula de cierre para poder aplicar vacío con una bomba, llegando al valor máximo posible en estas condiciones de 300 mmHg. Luego, se calentó la muestra a 200°C mediante un baño de silicona con una plancha calefactora. Se observó, una vez superado los 100°C , la sublimación total de los cristales y la aparición casi inmediata de partículas de coloración azul en las paredes cercanas a la boca del balón. La coloración del polvo formado, sugiere la formación de trióxido de molibdeno MoO_3 [7,8], probablemente por la oxidación del organometal debido a la posible presencia de aire en el interior del balón.

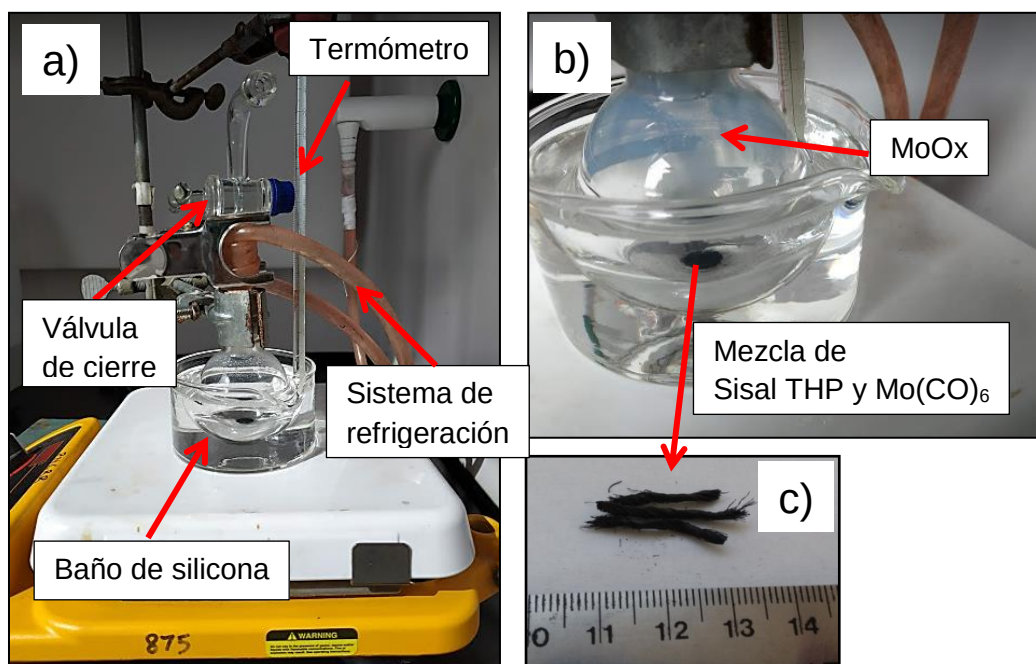


Figura 7.1: Diseño experimental para incorporar Mo(CO)_6 mediante deposición térmica, en vacío parcial.

La segunda consistió en la adsorción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en sisal THP por sublimación en una atmósfera de monóxido de carbón [9]. Para ello, se incorporaron aproximadamente 12 mg de sisal THP en una canasta de malla plástica suspendida dentro de un kitasato, para posteriormente sublimar 27 mg de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ depositado en la base de este frasco, tal como se muestra en la Figura 7.2, bajo un flujo de monóxido de carbono de 40 ml min^{-1} .

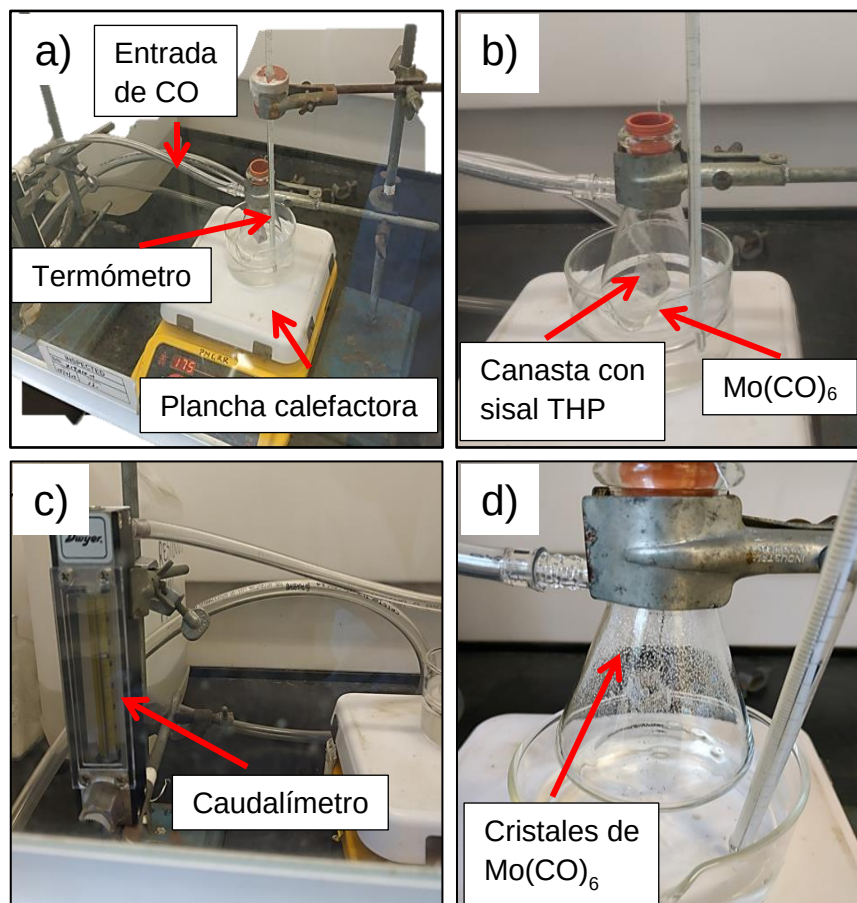


Figura 7.2: Diseño experimental para incorporar $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mediante deposición termal en atmosfera de CO y suspensión del sisal THP.

Se observó que llegado a los 100°C aproximadamente, los cristales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ que se encontraban en la base del kitasato sublimaron en su totalidad. Inmediatamente después se empezaron a formar cristales translucidos en la pared superior del kitasato, ver Figura 7.2 d). Para verificar si estos cristales correspondían

a Mo(CO)_6 se tomó una porción de los cristales y realizó un análisis por espectrometría de masas, resultando efectivamente en Mo(CO)_6 . Posteriormente, se retiró el sisal THP y se realizó el análisis TGA-MS, no se observó ningún pico característico del organometal en todo el proceso termogravimétrico.

Por lo tanto, se optó por el método de mezcla mecánica para forzar la incorporación del Mo(CO)_6 en las fibras de sisal THP, mediante la molienda de ambos materiales en un mortero de ágata, con la finalidad de estudiar la sublimación de los cristales de Mo(CO)_6 contenidos en el sisal THP.

7.1 ESTUDIOS TERMOGRAVIMÉTRICOS DEL HEXACARBONILO DE MOLIBDENO.

La Figura 7.3 muestra el análisis termogravimétrico (TGA) de los cristales puros de Mo(CO)_6 . Se partió de una masa de 2 mg de Mo(CO)_6 , se observa que a partir de los 70°C el hexacarbonilo de molibdeno comienza a sublimar llegando a un valor máximo a los 107°C , valor que se encuentra entre el rango teórico informado en la literatura [2].

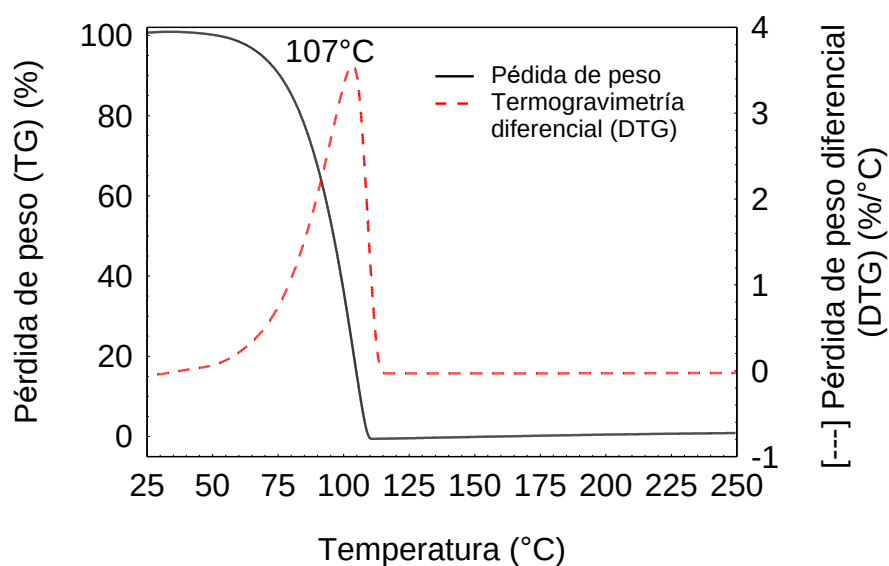


Figura 7.3: Variación de la masa en función de la temperatura de cristales puros de Mo(CO)_6 .

Mediante el acople de espectrómetro de masas se pudieron identificar las moléculas que se generan en la descomposición del Mo(CO)_6 en función de la temperatura. La Figura 7.4 muestra la superficie de nivel en su representación bidimensional y tridimensional. La descomposición de la molécula se da de la siguiente manera [5,10].



En la Figura 7.4 se pueden ver bandas o grupos alrededor de un valor determinado de masa. Los grupos 1 y 2 (G1 y G2) mostrados en la superficie de nivel, representan la presencia de molibdeno estable y sus isótopos correspondientes, cuyos valores de masa van desde 88 hasta 115 unidades de masa atómica (uma). El grupo 3 (G3) representa el conjunto de moléculas Mo(CO) para cada isótopo de molibdeno (Mo), carbono (C) y oxígeno (O), representados por la fragmentación del organometal. Los G4, G5 y G6 representan los conjuntos de moléculas de Mo(CO)_2 , Mo(CO)_3 , Mo(CO)_4 , Mo(CO)_5 y Mo(CO)_6 con los isótopos correspondientes, generados por la descomposición de la molécula. Estos grupos son característicos de la descomposición del Mo(CO)_6 , la Figura 7.5 muestra el espectro de masas del Mo(CO)_6 [11].

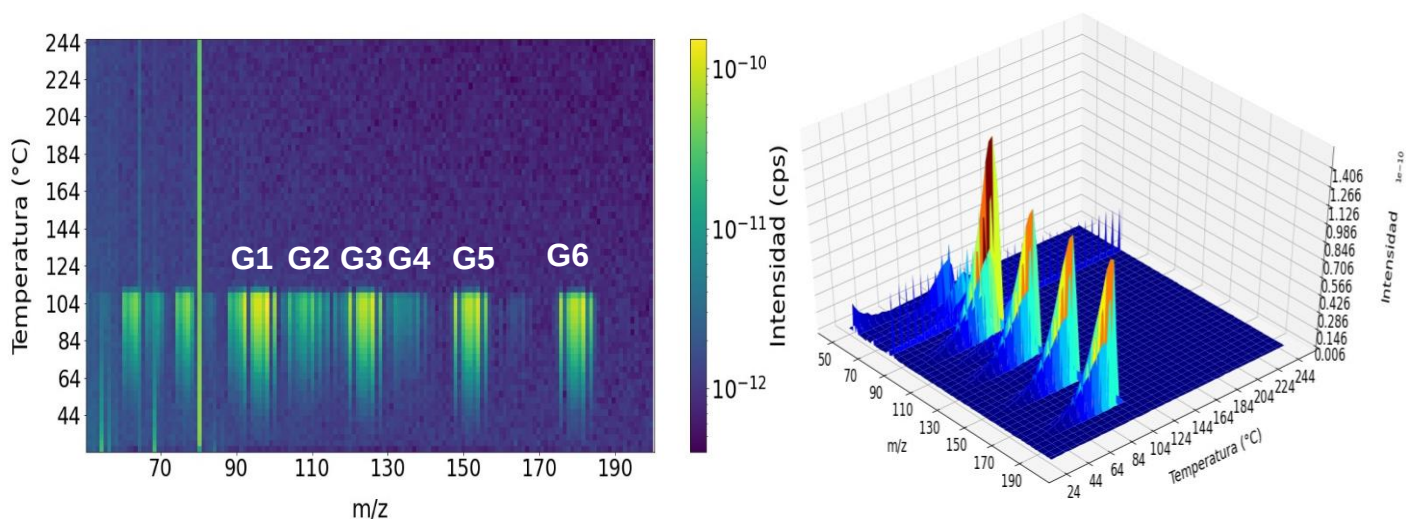


Figura 7.4: Superficie de nivel del espectro de masas de cristales de Mo(CO)_6 puro. La figura de la derecha es una representación en 3 D del espectro bidimensional.

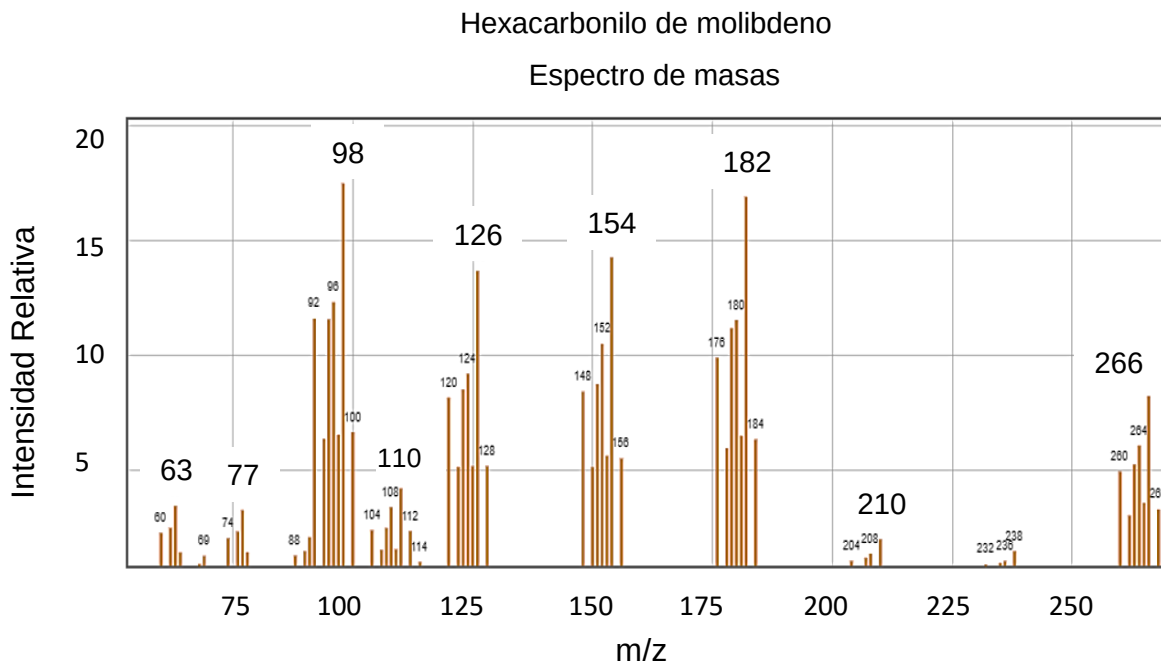


Figura 7.5: Espectro de masas de cristales puros de Mo(CO)₆ [11].

Se observa de las curvas de espectrometría de masas, mostrado en la Figura 7.4, que la presencia de los volátiles empieza a partir de los 44°C y tienen un máximo en 106°C, luego del cual no se observó la presencia de ningún compuesto orgánico. La línea permanente en 80 m/z a lo largo de la temperatura se debe a la presencia del dímero de argón [12].

7.2 ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE Mo(CO)₆ EN PRESENCIA DEL SISAL THP

Como primer estudio se realizó ensayos de sublimación de hexacarbonilo de molibdeno dentro del sisal THP, con el objetivo de observar posibles cambios en las propiedades fisicoquímicas del hexacarbonilo de molibdeno, debido a la presencia de la matriz carbonosa, al momento de llevarlo a su temperatura de sublimación. Se debe recordar que tanto el sisal THP-Mo como el sisal THP-U, son compuestos de carburo de molibdeno y dióxido de uranio respectivamente, en un matriz carbonosa,

por lo tanto, la presencia de carbono es relevante en ambos casos. Se propone como método de incorporación de los cristales de Mo(CO)_6 en el sisal THP, obtenido a diferentes temperaturas de pirólisis, la mezcla mecánica mediante un mortero de ágata. El porcentaje de Mo(CO)_6 en la mezcla es de alrededor del 10%, ver Tabla 7.1.

Tabla 7.1: Masas de la mezcla sisal THP y porcentaje de Mo(CO)_6 presente, correspondiente a las temperaturas de tratamiento.

Nomenclatura	Temperatura de pirólisis (°C)	Masa de la mezcla (mg)	Mo(CO)_6 en la mezcla (%)
Mezcla 1A	750	20,32	9,82
Mezcla 1B	900	20,61	10,04
Mezcla 1C	1100	19,83	10,03
Mezcla 1D	1300	20,42	9,94

La Figura 7.6 muestra los termogramas en los cuales se observa la pérdida de peso en función de la temperatura del sisal THP pirolizado a diferentes temperaturas con contenido de Mo(CO)_6 . Es importante mencionar que previo a este estudio, se determinó el porcentaje de agua en cada muestra de sisal THP, observando la pérdida de masa hasta los 100°C, y posteriormente se restó este valor a las mediciones con el cristal, con la finalidad de observar solamente la pérdida de masa debido a la sublimación del Mo(CO)_6 .

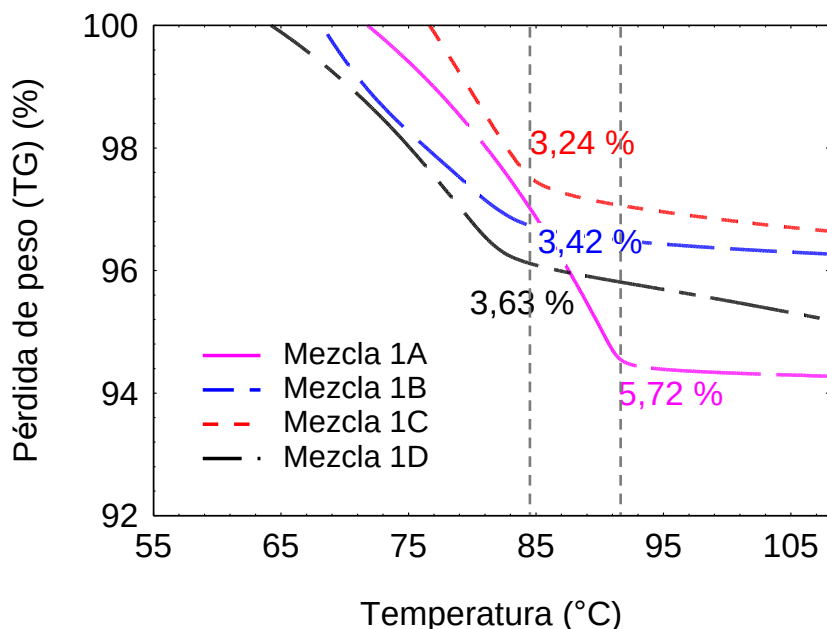


Figura 7.6: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 1A, 1B, 1C y 1D cuyo sisal THP fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300 °C respectivamente.

La retención de Mo(CO)_6 en el sisal THP, según la Figura 7.6, es de aproximadamente: 68% para la mezcla 1C, 66% para la mezcla 1B, 63% para la mezcla 1D y 42% para la mezcla 1A. El intervalo de temperatura donde se observa los puntos de inflexión en los termogramas, es entre 85 y 93°C (línea punteada en la Figura 7.6). Este intervalo corresponde a las temperaturas de sublimación del Mo(CO)_6 según los estudios de espectrometría de masas ya estudiados.

Simultáneamente, mediante el acople TGA-MS, se obtuvieron los espectros de masas para cada mezcla, mostrados en la Figura 7.7, la cual muestra un corte de la superficie de nivel a 90°C, valor de temperatura donde se tiene la mayor intensidad de cuentas en el espectrograma. Se observa más intensidad en los picos característicos del Mo(CO)_6 para la muestra correspondiente a sisal THP a 750°C, que fue la que menos Mo(CO)_6 retuvo después de la sublimación. Las mezclas que corresponden a los tratamientos de 900, 1100 y 1300°C son similares y, además, son las que más contenido del organometal retuvieron.

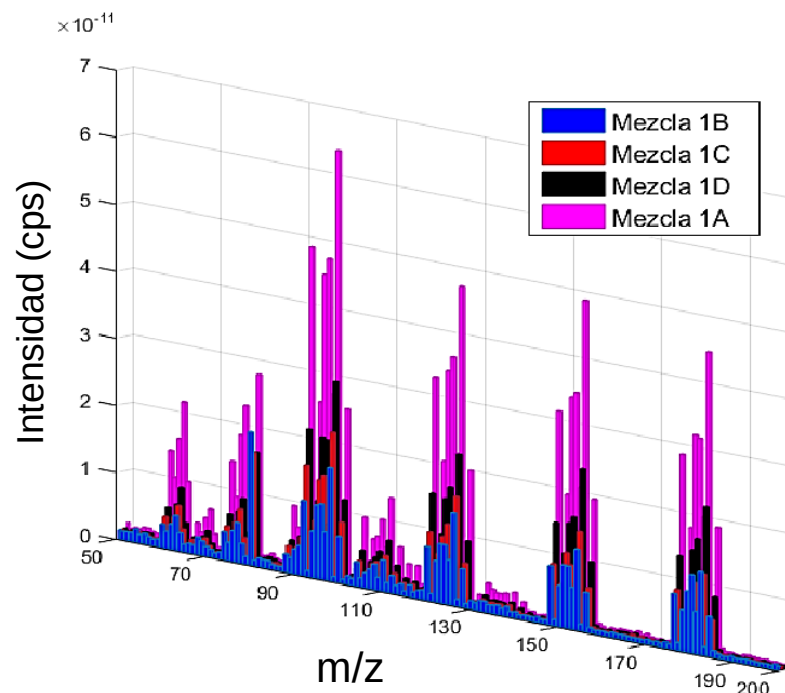


Figura 7.7: Espectro de masas a 90°C correspondientes a las mezclas 1A, 1B, 1C y 1D cuyo sisal THP fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300°C respectivamente.

Correlacionando los porcentajes de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ de las mezclas con los valores de área superficial y tamaño de poro ya determinados en el Capítulo 4, se observa que existe cierta tendencia a tener mayor extracción para la muestra con mayor área superficial y menor tamaño de poro, que corresponde al sisal THP a 750°C, ver Figura 7.8. La escala de las ordenadas tiene como valor máximo 10%, correspondiente a la cantidad de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ presente en la mezcla.

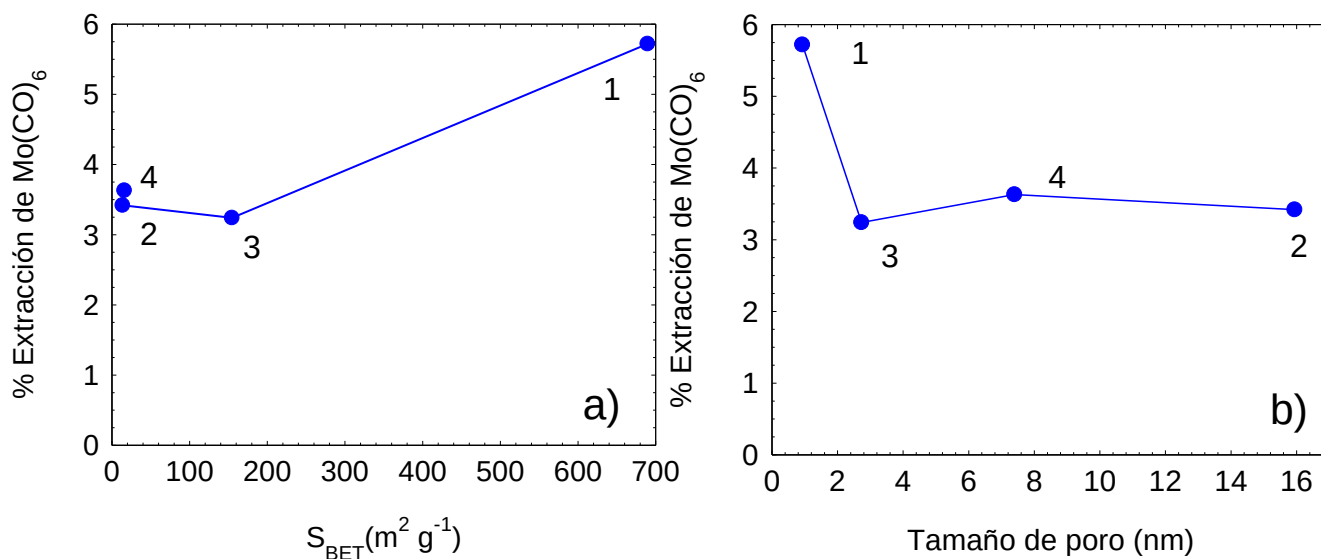


Figura 7.8: Variación del porcentaje de extracción de Mo(CO)_6 de la mezcla en función del a) área superficial (S_{BET}) y del b) tamaño de micro y meso poro del sisal THP. La numeración de 1 a 4 corresponde a las temperaturas de pirólisis de 750, 900, 1100 y 1300°C, respectivamente.

Se puede concluir de los resultados obtenidos, que el sisal THP con mayor porosidad y tamaño de microporos en el rango del diámetro de la molécula de Mo(CO)_6 (alrededor de los 7,4 y 7,6 Å [13]), correspondiente a la temperatura de pirólisis de 750°C, permitiría la difusión de las moléculas hacia los poros de la matriz conservando en la mayoría de ellas sus propiedades físicas y así, una vez se someta el carbón a procesos térmicos, la molécula de Mo(CO)_6 tendría mayor facilidad para salir de los poros mediante sublimación.

Además, para el caso en el que la matriz sea menos porosa y con tamaños de poros entre 3 y 20 veces, más grandes que la molécula de Mo(CO)_6 , es probable que se incorpore este organometal mediante procesos de quimisorción, debido al incremento de la proporción de carbono en el sisal THP con relación a los grupos con contenido de O y H (como los O-H), por la volatilización gradual de los mismos con la temperatura de los procesos térmicos, tal como se vio en el Capítulo 4. Es por ello, que se observa una mayor retención del organometal para estas matrices reductoras obtenidas a 900, 1100 y 1300°C, por los posibles cambios generados en

las propiedades fisicoquímicas del Mo(CO)_6 , disminuyendo así el porcentaje de extracción gaseosa a bajas temperaturas.

7.3 ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE Mo(CO)_6 EN PRESENCIA DE SISAL THP CON MOLIBDENO INCORPORADO

Simulando el caso en el que se obtenga ^{99}Mo mediante activación neutrónica del ^{98}Mo dentro del sisal THP, se mezclaron sisal THP-Mo con cristales de Mo(CO)_6 , a una relación de 10% de masa de Mo(CO)_6 en la mezcla. Las muestras de sisal THP-Mo fueron las descritas en la sección 5.2, con una carga de molibdeno en el sisal THP de aproximadamente 12 mg g^{-1} . Los valores de temperatura y masas de sisal THP-Mo y Mo(CO)_6 correspondiente a las mezclas se muestran en la Tabla 7.2.

Tabla 7.2: Masas de la mezcla sisal THP-Mo y porcentaje de Mo(CO)_6 presente, correspondiente a las temperaturas de pirólisis.

Nomenclatura	Temperatura de pirólisis ($^{\circ}\text{C}$)	Masa de la mezcla (mg)	% Mo(CO)_6 en la mezcla
Mezcla 2A	750	15,70	10,01
Mezcla 2B	900	17,01	9,98
Mezcla 2C	1100	14,14	9,85
Mezcla 2D	1300	14,02	10,12

En las curvas de pérdida de peso en función de la temperatura obtenidas por TGA, ver Figura 7.9, se observa que la muestra con mayor porcentaje de extracción de Mo(CO)_6 fue la pirolizada a 750°C , seguido de la de 900°C , 1100 y 1300°C , siendo las últimas dos las que más Mo(CO)_6 retuvieron. Esto significa que la retención de Mo(CO)_6 es de aproximadamente 50% para la mezcla 2D y de aproximadamente 10% para la mezcla 2A.

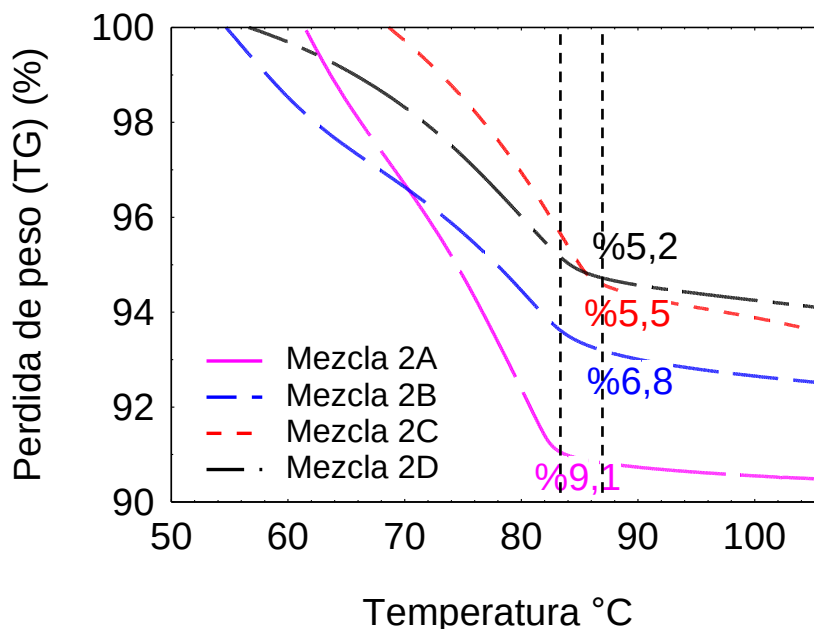


Figura 7.9: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 2A, 2B, 2C y 2D cuyo sisal THP-Mo fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300°C, respectivamente.

Estos resultados concuerdan con los espectros de masa mostrados en la Figura 7.10, en los cuales, las intensidades de las mezclas 2B, 2C y 2D están alrededor del 20% de la intensidad de la mezcla 2A.

La correlación de los porcentajes de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ con el área superficial muestra una relación lineal, en la cual la extracción incrementa en función de los valores de área superficial, y para el caso del tamaño de poro ocurre lo contrario, a mayor tamaño de poro menos extracción, resultados similares que para el caso de sisal THP, como se observa en la Figura 7.11. Nuevamente la mezcla 2A es la que mejor menos retuvo el organometal.

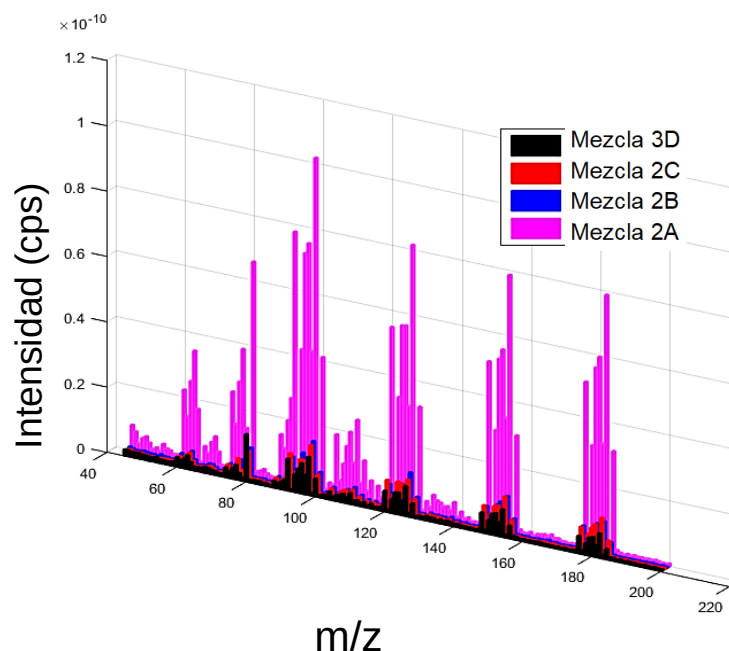


Figura 7.10: Espectro de masas a 90°C correspondientes a las mezclas 2A, 2B, 2C y 2D cuyo sisal THP-Mo fue pirolizado a 750, 900, 1100 y 1300°C.

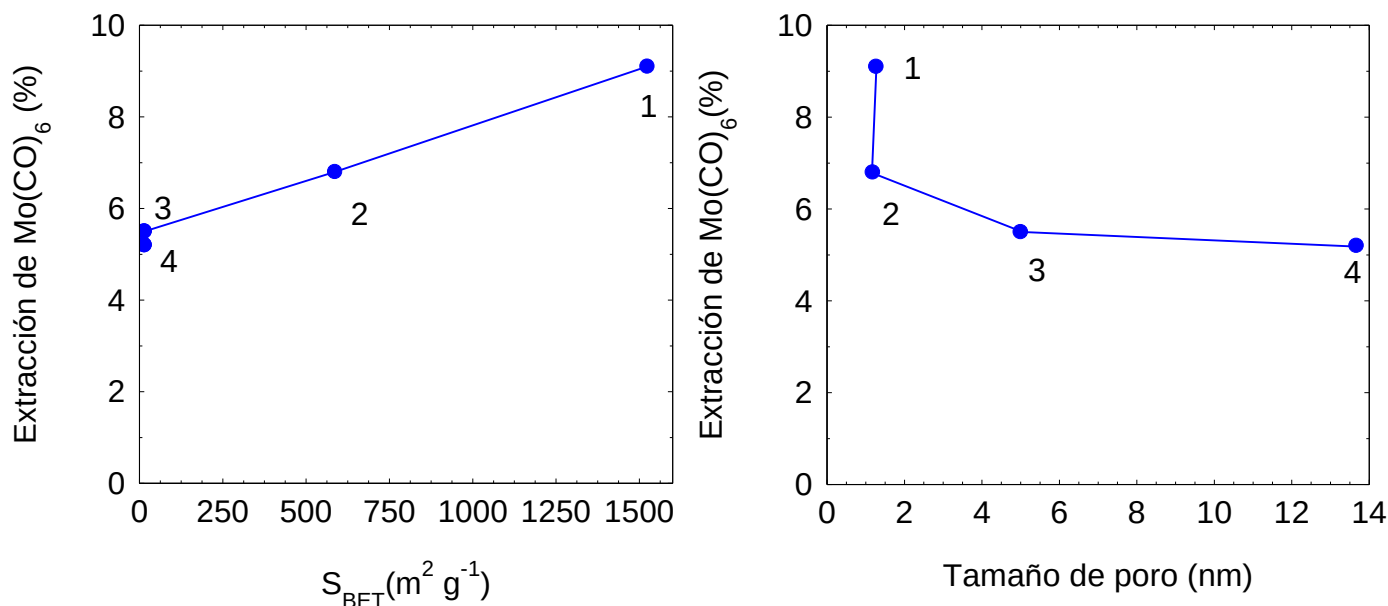


Figura 7.11: Variación del porcentaje de extracción de Mo(CO)₆ en función del a) área superficial (S_{BET}) y del b) tamaño de micro y meso poro del sisal THP-Mo con contenido de molibdeno. La numeración corresponde a: 1 tratamiento a 750°C, 2 a 900°C, 3 a 1100°C y 4 a 1300°C.

7.4 ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ EN PRESENCIA DE SISAL THP CON URANIO INCORPORADO.

Se realizaron estudios de sublimación de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en presencia de sisal THP cargado con uranio, aproximadamente 26 mg g^{-1} , previo a la pirólisis. Se utilizó sisal THP-U descrita en la sección 6.2. El objetivo fue observar cambios en la sublimación de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en presencia de la matriz carbonosa y uranio, simulando el caso en el que se obtenga ^{99}Mo por fisión del ^{235}U . La Tabla 7.3 muestra las masas de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, sisal PTH-U y el porcentaje de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ presente en el contenido de la mezcla.

Tabla 7.3 Masas de la mezcla de sisal THP-U y porcentaje de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ presente, correspondiente a las temperaturas de pirólisis.

Nomenclatura	Temperatura de pirólisis ($^{\circ}\text{C}$)	Masa de la mezcla (mg)	$\text{Mo}(\text{CO})_6$ en la mezcla (%)
Mezcla 3A	75	18,92	10,03
Mezcla 3B	900	19,51	10,15
Mezcla 3C	1100	19,84	9,85
Mezcla 3D	1300	18,91	10,17

Previo a los estudios termogravimétricos de las muestras, se cuantificó el porcentaje de masa de H_2O presente en el sisal THP-U pirolizado, para posteriormente restarlas de las curvas en las mezclas. A diferencia de los resultados obtenidos con solo sisal THP, se puede ver de la Figura 7.12, que la mayor extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ ocurrió para el sisal THP-U pirolizado a 1100 y 1300 $^{\circ}\text{C}$. Esto significa que la retención de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ es de aproximadamente 32% para la mezcla 3D y 79% para la mezcla 3B. Estos resultados están acorde a los espectros de masa mostrado en la Figura 7.13.

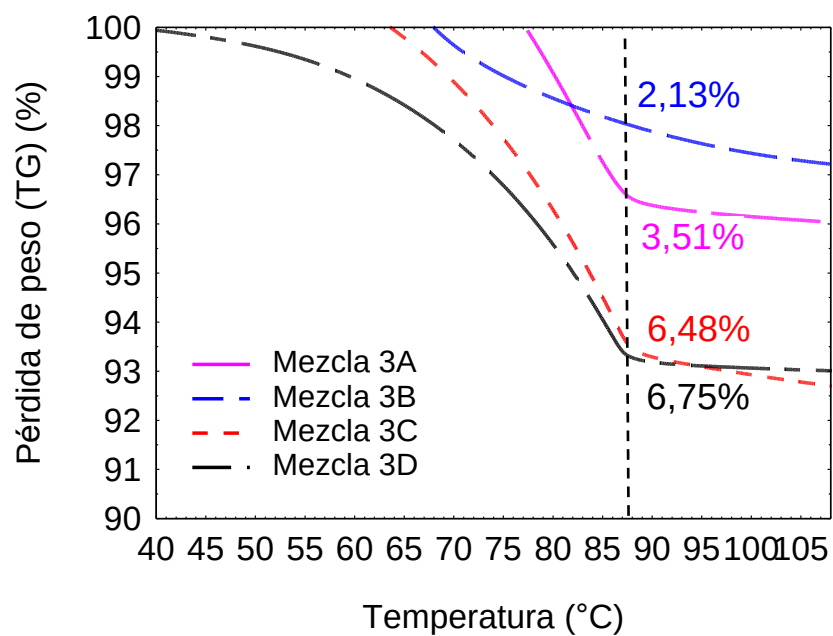


Figura 7.12: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 3A, 3B, 3C y 3D cuyo sisal THP-U fue pirolizada 750, 900, 1100 y 1300°C, respectivamente.

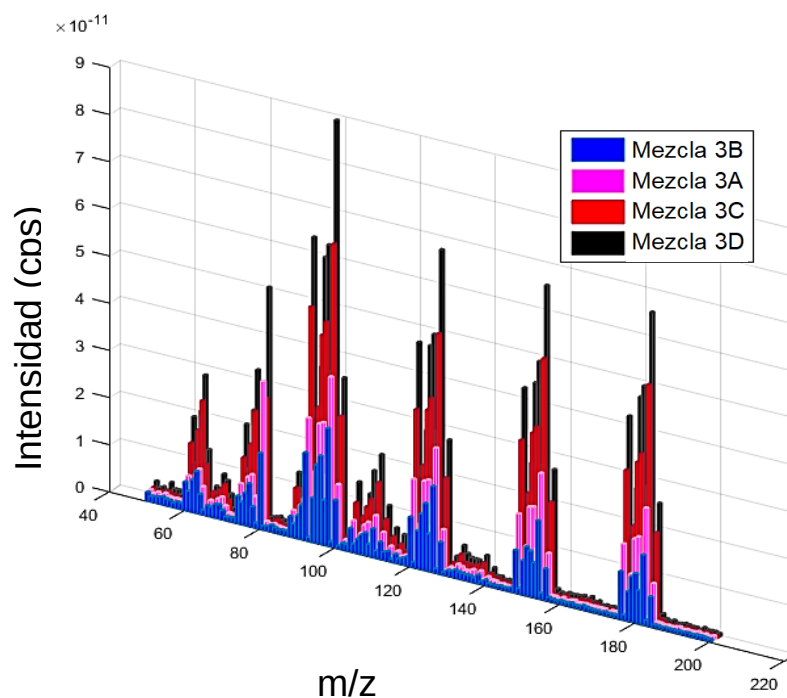


Figura 7.13: Espectro de masas de las mezclas 3A, 3B, 3C y 3D, a una temperatura de 88°C.

Utilizando los resultados de área superficial y tamaños de poro para el sisal THP-U, descrito en el Capítulo 6, se observa una disminución del porcentaje de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a medida que el área superficial aumente y un incremento de la extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a medida que el tamaño de poro incremente, esta última muestra una tendencia lineal. Por lo tanto, el mayor porcentaje de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ se da en los materiales con bajos valores de área superficial y tamaño de poro en el rango de los mesoporos, ver Figura 7.14. Esta tendencia, contraria a los dos casos anteriores, posiblemente se deba al tipo de matriz, que en este caso es una matriz oxidante constituida por UO_2 , a diferencia de anteriores constituidas por matrices carbonosas reductoras. Respecto a los porcentajes de extracción del $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en el sisal THP-U pirolizado a diferentes temperaturas, al parecer la que contiene dióxido de uranio (UO_2) amorfo (mayor área superficial y tamaño de poro en el rango de los mesoporos chico), tratado a 750°C , retiene más el $\text{Mo}(\text{CO})_6$, mientras que a mayor cristalinidad del UO_2 (disminución de área superficial y tamaño de poro en el rango de los mesoporos grandes), para el sisal THP-U pirolizada a 1100 y 1300°C , mayor es el porcentaje de sublimación de $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

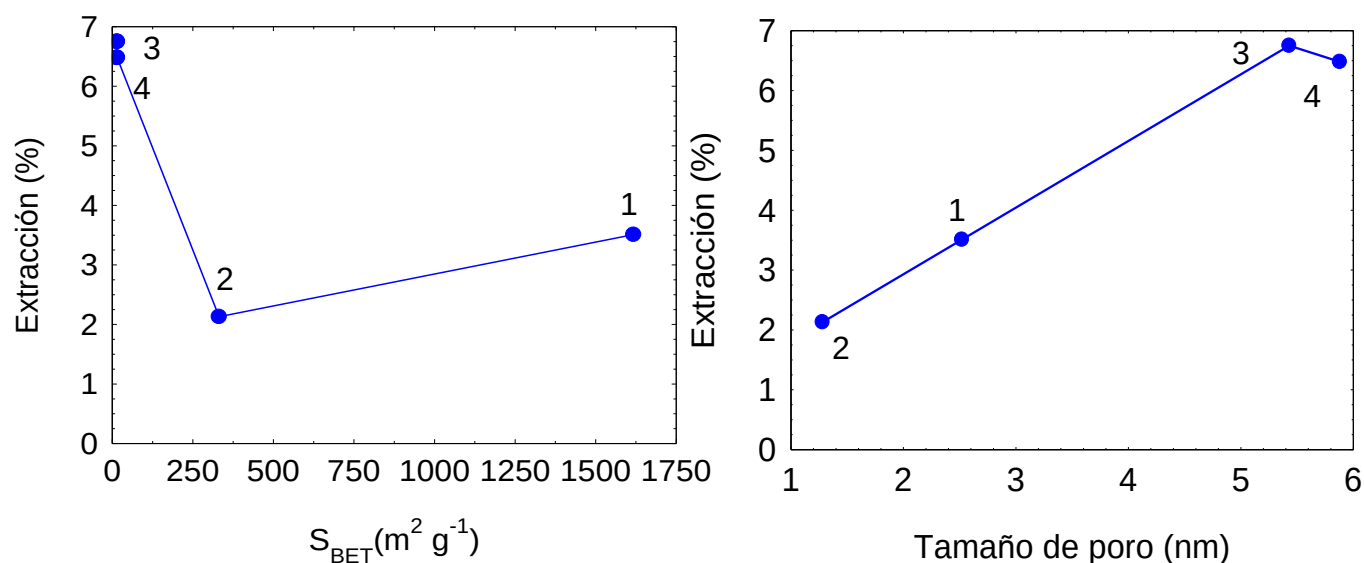


Figura 7.14: Variación del porcentaje de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en función del a) área superficial (S_{BET}) y del b) tamaño de micro y meso poro del sisal THP-U. La numeración corresponde a: 1 tratamiento a 750°C , 2 a 900°C , 3 a 1100°C y 4 a 1300°C .

7.5 ESTUDIOS DE SUBLIMACIÓN DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ EN PRESENCIA DE SISAL THP CON CONTENIDO DE ELEMENTOS QUE SIMULEN PRODUCTOS DE FISIÓN.

Finalmente, partiendo del caso en que se obtenga ^{99}Mo por fisión de ^{235}U , se estudió el comportamiento de los cristales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en presencia de sisal THP con contenido de elementos, más representativos, que simulen los productos de fisión del ^{235}U . Se partió de una solución con 18 elementos, entre ellos lantánidos, actínidos, Sr y Cs, a una concentración de 2 ppm, a pH 4,66 y a una relación V/m de 200 ml g^{-1} , las curvas de pH y adsorción de estos elementos en sisal THP a diferentes temperaturas se muestran en el Apéndice C. La Tabla 7.4 muestra las masas de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, sisal THP cargado con los 20 elementos y el porcentaje de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en el contenido de la mezcla.

Tabla 7.4: Masas de la mezcla de sisal THP, a diferentes temperaturas de pirólisis, con los 18 elementos y porcentaje de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ presente a cada mezcla.

Nomenclatura	Temperatura de pirólisis ($^{\circ}\text{C}$)	Masa de la mezcla (mg)	% $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en la mezcla
Mezcla 4A	750	8,93	10,15
Mezcla 4B	900	16,37	10,06
Mezcla 4C	1100	14,67	9,95
Mezcla 4D	1300	15,49	9,93

Al igual que los casos anteriores, primeramente, se cuantificó el porcentaje de masa de H_2O presente en el sisal THP con contenido de los 18 elementos, para posteriormente restarlas de las curvas de pérdida peso en función de la temperatura de cada mezcla. Se puede observar de la Figura 7.15 que la retención de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ fue de aproximadamente 18% para la mezcla 4A y de 78% para la mezcla 4D. Nuevamente se observa que la extracción por sublimación del $\text{Mo}(\text{CO})_6$ es mayor para el sisal THP pirolizado a 750°C

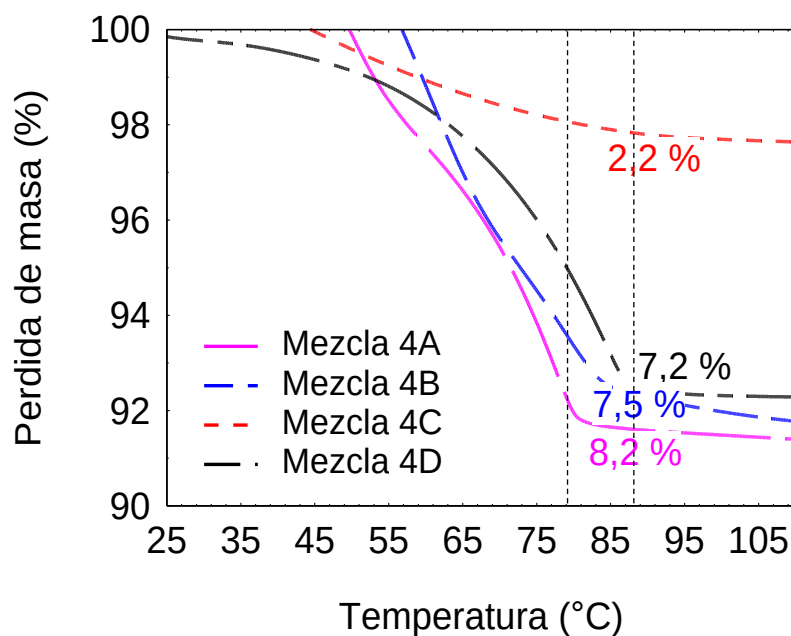


Figura 7.15: Pérdida de peso en función de la temperatura de las mezclas 4A, 4B, 4C y 4D cuyo sisal THP, pirolizada 750, 900, 1100 y 1300°C, con contenido de 18 elementos simulantes de productos de fisión del ^{235}U .

Estos termogramas se relacionan con los espectros de masas de cada mezcla mostrado en la Figura 7.16, se observa que las intensidades de las tres mezclas, 4A, 4B y 4D son similares, siendo la mezcla 4A ligeramente mayor y para el caso de la mezcla 4C no se observan intensidades representativas, lo que indica una retención casi total del $\text{Mo}(\text{CO})_6$ en el sisal THP con los 18 elementos simulantes de productos de fisión del ^{235}U .

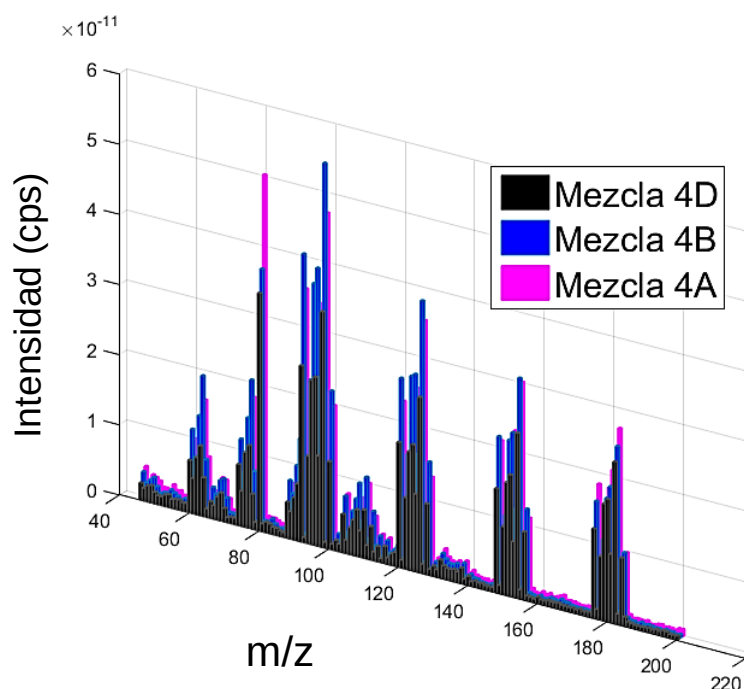


Figura 7.16: Espectro de masas de las mezclas 4A, 4B, y 4D, a una temperatura de 85°C.

7.6 GENERACIÓN DE ^{99}Mo MEDIANTE ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA DE MOLIBDENO NATURAL Y ESTUDIO DEL EFECTO SZILARD CHALMERS

En esta sección se estudiará el efecto Szilard Chalmers en la reacción nuclear $^{98}\text{Mo}(n,\gamma)^{99}\text{Mo}$ [14,15], de la molécula de hexacarbonilo de molibdeno natural, como cristal puro y como una mezcla con fibra de carbón activado comercial (Kynol®). El objetivo es comprobar si la presencia de Kynol® genera algún cambio en el efecto Szilard Chalmers.

El Kynol® es un afelpado de carbón activado con alta área superficial, entre 1200 y 1400 $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$, y tamaño de poro en el rango de micro poros [16,17], similar al sisal THP a 750°C. La elección de este material para realizar esta primera irradiación en el RA-3 fue debido a su menor contenido de impurezas en cantidad y concentración, en comparación al sisal THP a 750°C. La cuantificación de impurezas presentes, en Kynol®, sisal THP, MgO y cuarzo se encuentran detallados en el Apéndice D. Si bien

la idea principal es la utilización del sisal THP, para esta primera prueba de irradiación fue conveniente utilizar esta fibra de carbón, para evitar el incremento en la actividad a la salida del RA-3.

Previo a la irradiación de las muestras se realizaron simulaciones termohidráulicas, y el cálculo de actividades de los productos de activación de las muestras para un tiempo de irradiación inicial de 60 h, mismo tiempo que las miniplacas tipo MTR en la producción actual, mediante el uso de la secuencia de cálculo ORIGEN-ARP del conjunto de códigos de modelado y simulación SCALE 6.2.4 [18,19], estos resultados se describen a continuación.

7.6.1 CÁLCULOS TERMOHIDRÁULICOS

En la Figura 7.17 se observa la simulación de la potencia lineal y la temperatura central generada en función del tiempo para los dos casos. El primero estimando una mezcla de helio con el $\text{Mo}(\text{CO})_6$ uniformemente distribuido y el segundo, suponiendo un huelgo de helio del 20% de volumen total. Se observa que aún en el caso físicamente extremo, la temperatura central máxima dentro de la muestra no supera los 267°C , mientras que la temperatura del envase de aluminio no supera los 45°C . Estos resultados están calculados para un tiempo de irradiación de 5 días, que fue el tiempo que se estimó inicialmente.

Los cálculos termohidráulicos fueron realizados por Alejandro Soba y Martín González de la Gerencia Combustibles Nucleares pertenecientes al CAC utilizando el sistema de códigos DIONISIO [20,21].

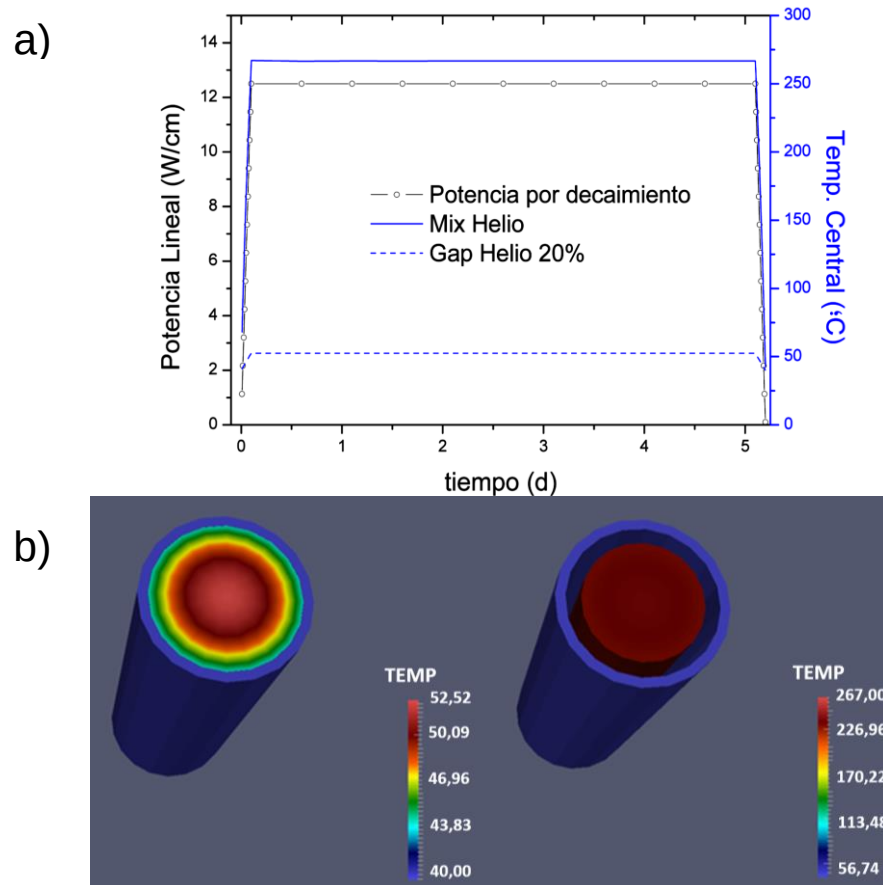


Figura 7.17: a) Potencia lineal resultante para los casos considerados y b) distribución de temperatura en los dos casos analizados. En el caso de la derecha, para la mezcla uniforme entre el cristal de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y helio y el de la izquierda para un huelgo de helio equivalente al 20% en volumen de la muestra.

7.6.2 CÁLCULO DE ACTIVIDADES

El cálculo de actividades de los núclidos generados durante la irradiación – durante 60 horas en un flujo de $5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ – y decaimiento – durante 8, 12, 15, y 24 h – se realizó con la secuencia de cálculo ORIGEN-ARP del conjunto de códigos de modelado y simulación SCALE 6.2.4 [18].

ORIGEN-ARP utilizó una biblioteca pre-calculada para el reactor de investigación y de producción de radioisótopos RA-3 producida con la secuencia tridimensional de cálculo TRITON del conjunto de códigos de modelado y cálculo SCALE 6.2.3 [22].

Inicialmente se calcularon las actividades de los productos de activación que se generarían con 0,5 g de Mo(CO)_6 solo y en presencia de Kynol[®] dentro de una ampolla de cuarzo, esto para una irradiación en el RA-3 por 60 h, a un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y a una potencia de 8 MW. Sin embargo, luego de preparar las muestras solo se pudo incorporar alrededor de 2 mg de Mo(CO)_6 y 21 mg de la mezcla Kynol[®] y Mo(CO)_6 (masa del Mo(CO)_6 alrededor de 10 % en masa de la mezcla), por lo que se calcularon nuevamente las actividades que darían al mismo tiempo de irradiación y al mismo flujo neutrónico. La Tabla 7.5 muestra las actividades de ^{99}Mo calculadas para 2 mg de Mo(CO)_6 solo y en presencia de Kynol[®], irradiadas a 60 y 4 h.

Tabla 7.5: Actividades en μCi de ^{99}Mo calculadas por SCALE a 24 h de decaimiento. Las muestras A y C corresponden a cristales de Mo(CO)_6 y las muestras B y D corresponden a la mezcla de Kynol[®] y Mo(CO)_6 . Todas fueron irradiadas a un flujo de $5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y a una potencia de 8 MW.

Muestra	Masa (mg)	Tiempo de irradiación (h)	Núclido	Actividad 24 h (μCi)
A	2,1	60	Mo-99	191,20
B	21,1	60		198,60
C	1,81	4		9,36
D	18,1	4		8,95

7.6.3 IRRADIACIÓN DE LAS MUESTRAS EN EL RA-3

Se irradiaron las dos muestras en el Reactor Nuclear de Investigación RA-3, ubicado en el Centro Atómico Ezeiza (CAE). La primera era una ampolla de cuarzo con 2,1 mg de cristales de Mo(CO)_6 , con un factor de ocupación de 7%, y la segunda con 21,2 mg de una mezcla de Kynol[®] y Mo(CO)_6 , con un factor de ocupación de 19%, ambas irradiadas por 60 h a un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$. Este tiempo es el utilizado para la irradiación de placas tipo MTR para la producción actual de ^{99}Mo . La preparación de estas muestras se muestra detalladamente en el Capítulo 3. Cabe mencionar que para realizar la irradiación fue necesario presentar

un informe completo a la jefatura del RA-3 que constaba de una descripción detallada del experimento [23].

Terminado el tiempo de irradiación, los encargados del RA-3, midieron la tasa de dosis de cada envase de aluminio (Al), reportando valores muy altos de tasa de dosis, mayores a 1 sievert por hora (Sv h^{-1}), por lo que se tuvo que dejar decaer las muestras por dos días aproximadamente. Pasados los dos días, se midieron nuevamente las tasas de dosis de cada envase de Al, siendo aún muy altas para manipularlas, sus valores estaban entre 1 y 10 mSv h^{-1} . Debido a este inconveniente, no se lograron retirar las muestras de las celdas calientes del RA-3 a tiempo para poder realizar los experimentos planificados, ya que la actividad del ^{99}Mo había decaído a valores muy bajos, descartando las muestras. Es posible que la contribución a estos valores de tasa de dosis elevados, pudo deberse a productos de activación del óxido de magnesio (MgO) y al aluminio (Al) del envase, además de las impurezas presentes, siendo el ^{24}Na el radionúclido que más aportó la actividad total.

Por lo tanto, se decidió realizar nuevamente la irradiación, preparando nuevas ampollas de cuarzo con las mismas muestras en su interior, 2,3 mg para cristales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, con un factor de ocupación del 7%, y 18,1 mg para la mezcla de Kynol® y $\text{Mo}(\text{CO})_6$, con un factor de ocupación del 17%. Esta vez se decidió retirar el MgO , pues el resultado termohidráulico (mostrado en la Figura 7.17) muestra que para una ampolla con un pleno de helio de 20% de ocupación, la temperatura en el centro no supera los 50°C . También se modificó el tiempo de irradiación a 4 h solamente, este es el tiempo que el grupo del RA-3 tiene como costumbre para irradiar muestras en los envases de Al, a un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ y a una potencia de 8 MW.

Una vez terminado el tiempo de irradiación, se trasladaron las ampollas del RA-3 al Laboratorio Facilidad Radioquímica (LFR), perteneciente a la Gerencia de Área Ciclo de Combustible Nuclear, en un blindaje de plomo que estaba a disposición en el laboratorio, ver Figura 7.18, para posteriormente realizar los ensayos programados.

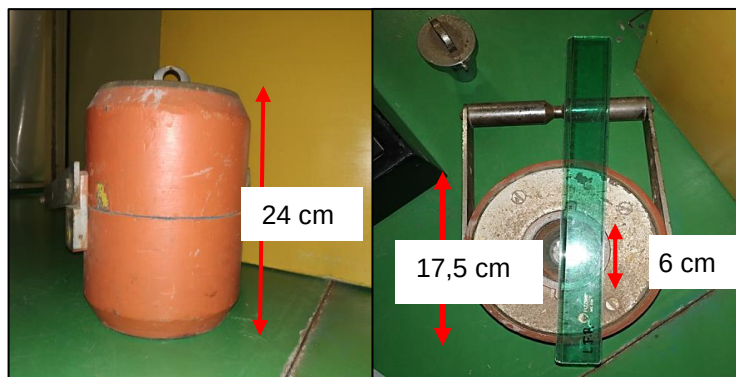


Figura 7.18: Blindaje de plomo disponible en el LFR para el transporte de las ampollas de cuarzo con $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y una mezcla de Kynol[®] con $\text{Mo}(\text{CO})_6$, después de la irradiación en el RA-3.

Las ampollas de cuarzo salieron de la irradiación sin roturas y con una tasa de dosis del orden de los micro sievert por hora ($\mu\text{Sv h}^{-1}$), permitiendo su manipulación en el laboratorio. Se pueden observar, en la Figura 7.19, las dos ampollas después de la irradiación. La ampolla con contenido de Kynol[®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$ mostrado en la Figura 7.19 a) no mostró ningún cambio a simple vista, sin embargo la ampolla con $\text{Mo}(\text{CO})_6$ solo, mostrado en la Figura 7.19 b), presentó cambios visibles en la coloración de los cristales. Antes de la irradiación se tenían cristales de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ traslucidos y después de la irradiación, estos cambiaron a gránulos de coloración oscura, indicando posiblemente un cambio en la composición química del organometal, generando óxidos o carburos de molibdeno [24].

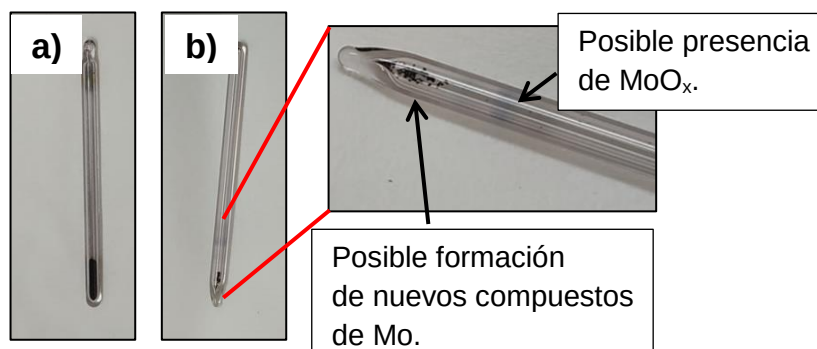


Figura 7.19: a) Ampolla de cuarzo con contenido de Kynol[®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y b) $\text{Mo}(\text{CO})_6$ puro después de la irradiación en el RA-3.

7.6.4 EXTRACCIÓN POR SOLVENTE DE ^{99}Mo EN FIBRAS DE CARBON ACTIVADO

Como ya se mencionó, el objetivo inicial una vez irradiadas las muestras de Kynol[®] con $\text{Mo}(\text{CO})_6$ y cristales puros de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, era realizar estudios de sublimación de $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$. Sin embargo, debido a la complejidad en el armado del dispositivo de sublimación dentro del laboratorio, donde se llevaron cabo los ensayos con el material irradiado, se decidió realizar la extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ por solvente, para así poder verificar el efecto Szilard Chalmers en ambas muestra, y estudiar la influencia de la matriz carbonosa a la extracción del $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Se colocaron las ampollas dentro de un frasco tipo Schott con esferas de vidrio dentro del frasco, con la finalidad de romper las ampollas por la colisión de las esferas. La elección de las esferas de vidrio fue para no contaminar la muestra con metales.

La primera ampolla en romper fue la de Kynol[®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$, se agregaron 5 mL de diclorometano (DCM) dentro del frasco antes de agitarlo y romper la ampolla, con el objetivo de evitar esparcir el polvo dentro del envase. Una vez la ampolla rota, se agregaron 45 mL de DCM y se agitó por 5 min, posteriormente se agregaron 50 mL de HCl a pH 1,5 y se agitó el frasco nuevamente por 5 min para permitir que las fases estén en contacto, y así garantizar que las moléculas de hexacarbonilo de molibdeno queden disueltas en la fase orgánica y los compuestos inorgánicos queden en la solución acuosa. Al no ser miscibles ambas soluciones se observó una clara separación fases, como se observa en la Figura 7.20. Sin embargo, se formó una emulsión en la fase acuosa. Se desea cuantificar la cantidad de ^{99}Mo presente en la fase acuosa, por lo tanto, se tomó un alícuota alrededor 15 mL de la emulsión y se la colocó en un tubo falcon de 50 mL, para centrifugarla a una velocidad de 1940 rpm por 10 min, al finalizar se extrajo una alícuota de 10 mL de la fase acuosa y se llevó a geometría con agua para poder cuantificarlo en el equipo de espectrometría gamma.

La segunda ampolla en romper fue la con contenido de solo de Mo(CO)_6 , se siguió el mismo protocolo que el caso anterior, se usaron las esferas de vidrio para romper la ampolla, se agregaron los mismos volúmenes de DCM y HCl y se tomaron las mismas alícuotas para cuantificar la cantidad de ^{99}Mo presente en la solución acuosa mediante espectrometría gamma.

Se espera que el Mo(CO)_6 , que no reaccionó esté presente en la fase orgánica (DCM), mientras que los compuestos nuevos, generados por el efecto Szilard Chalmers (ver sección 1.4), estén presentes en la fase acuosa (HCl). Según la literatura, los compuestos de Mo que se forman por Szilard Chalmers son MoC o MoOC principalmente [24].

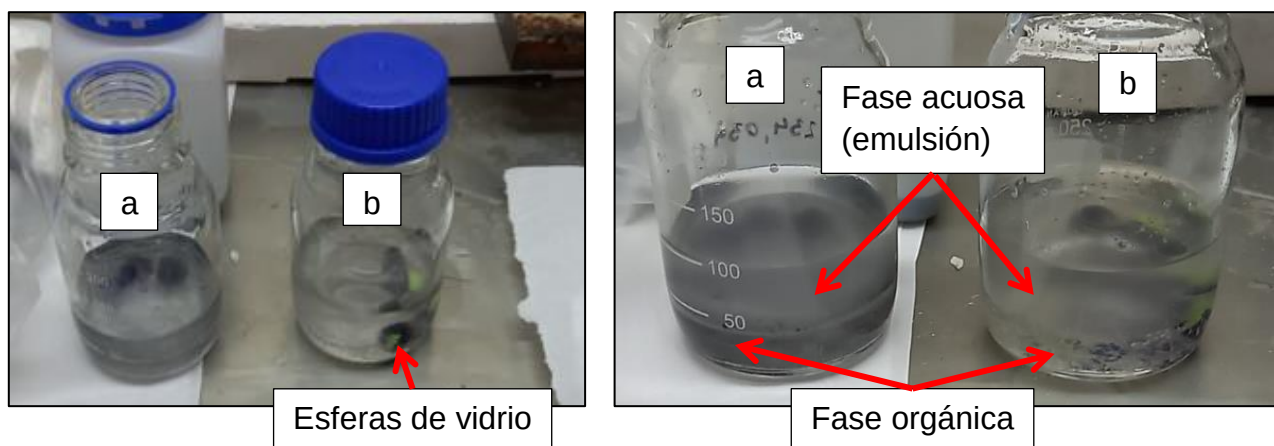


Figura 7.20: Frascos tipo Schott con ácido clorhídrico (HCl) y diclorometano (DCM) para las muestras de: a) Kynol[®] con Mo(CO)_6 y b) Mo(CO)_6 solo.

7.6.4.1 CUANTIFICACIÓN DE ^{99}Mo EN Mo(CO)_6 IRRADIADO

Se analizaron las soluciones acuosas y orgánicas, además de la ampolla de cuarzo con contenido Mo(CO)_6 puro antes de romperla, mediante espectrometría gamma. La Figura 7.21, muestra el espectro gamma de la ampolla de cuarzo cerrada con Mo(CO)_6 pasadas 24 h desde la salida del RA-3, donde se observan los picos principales del ^{99}Mo en las energías de 181,07 y 739,58 keV, además del pico en 140,51 keV característico del $^{99\text{m}}\text{Tc}$. Por otro lado, los picos correspondientes a los

isótopos ^{187}W , ^{133}I , ^{140}La , ^{24}Na y ^{42}K se deben posiblemente a productos de activación de impurezas provenientes de la ampolla de cuarzo, además de algunas impurezas del envase de aluminio (Al). La lista de elementos completa se muestra en el Apéndice D. Debido a que la curva de calibración en eficiencia empieza alrededor de los 100 keV resulta difícil cuantificar la actividad de radionúclidos en esa zona.

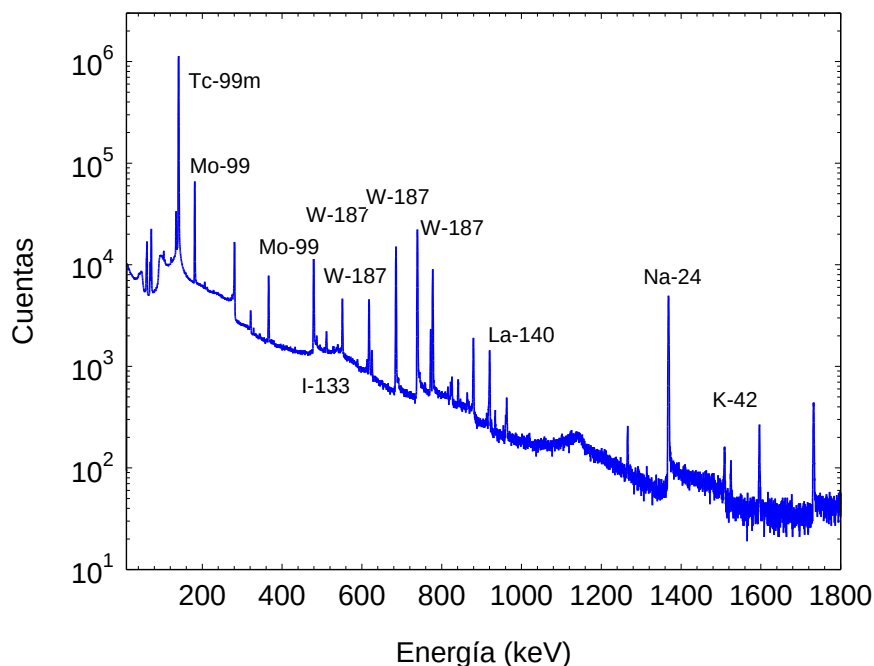


Figura 7.21: Espectro gamma de la ampolla de cuarzo cerrada con cristales de Mo(CO)_6 .

La Figura 7.22 muestra los espectros gamma de la fase acuosa y orgánica, descrita arriba. El tiempo de medición para ambas muestras, orgánica y acuosa fue de 2 h aproximadamente. Se puede observar, de manera cualitativa, una aparente mayor proporción de ^{99}Mo presente en la fase orgánica (Figura 7.22 c)) que en la fase acuosa (Figura 7.22 b)). Esto permite calcular un valor de rendimiento del efecto Szilard Chalmers en la reacción nuclear. La Tabla 7.6, muestra la cuantificación de actividades ponderadas de ^{99}Mo presentes en la fase acuosa como en la orgánica a 24 h de decaimiento. La proporción de actividad de ^{99}Mo en la fase acuosa, da un valor de 17,85%, acorde con los reportados en la

literatura [24]. Por otro lado, el valor de actividad total de ^{99}Mo calculado con la secuencia de cálculo ORIGEN-ARP, mostrado arriba, entregó un valor de 9,36 μCi con 24 h de decaimiento, mayor al obtenido experimentalmente. Esto probablemente se deba a la variación de los parámetros de irradiación como la potencia y el flujo neutrónico, siendo fuente del incremento de la incertidumbre al momento de realizar el modelado. Los cálculos generados por ORIGEN-ARP fueron realizados con un valor de potencia de 8 MW y un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n s}^{-1} \text{ cm}^{-2}$.

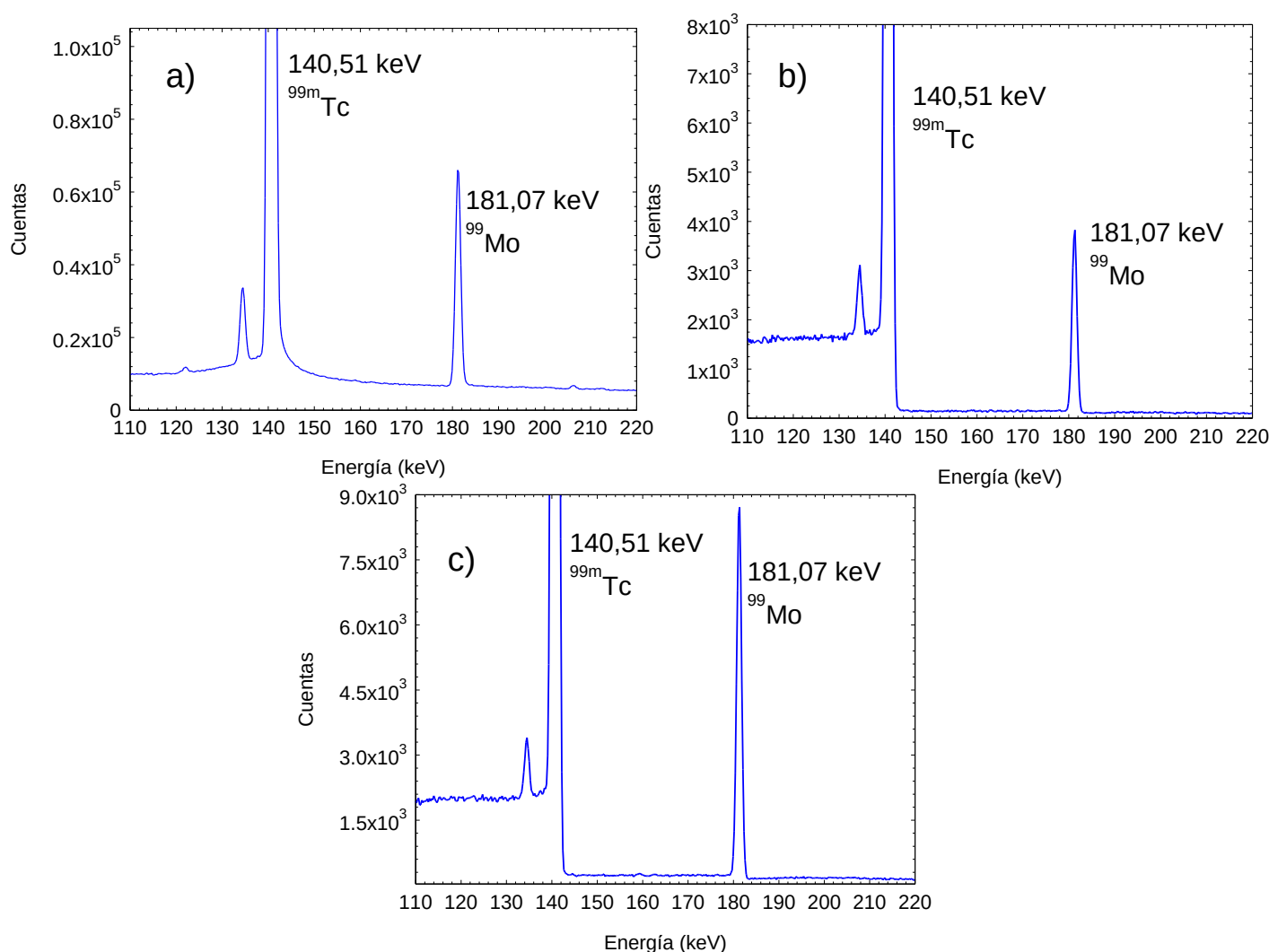


Figura 7.22: Espectros gamma de las muestra de $\text{Mo}(\text{CO})_6$, de: a) la ampolla cerrada, b) la fase acuosa y c) la fase orgánica, en la región de energía entre 110 y 220 keV.

Tabla 7.6: Cuantificación de la actividad de ^{99}Mo presente en la fase acuosa y orgánica en la muestra con $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Act. 24 h es la actividad de ^{99}Mo a 24 h de decaimiento y % Act. ^{99}Mo es el porcentaje de actividad con relación a la actividad total.

	Núclido	Act. 24 h (μCi)	% Act. ^{99}Mo
Fase acuosa	^{99}Mo	1,15	17,85
Fase orgánica	^{99}Mo	5,27	82,15
Actividad Total		6,42	

7.6.4.2 CUANTIFICACIÓN DE ^{99}Mo EN LA MEZCLA KYNOL - $\text{Mo}(\text{CO})_6$ IRRADIADO

La Figura 7.23 muestra el espectro gamma de la ampolla de cuarzo cerrada con contenido de Kynol[®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$, pasadas 24 h de la irradiación.

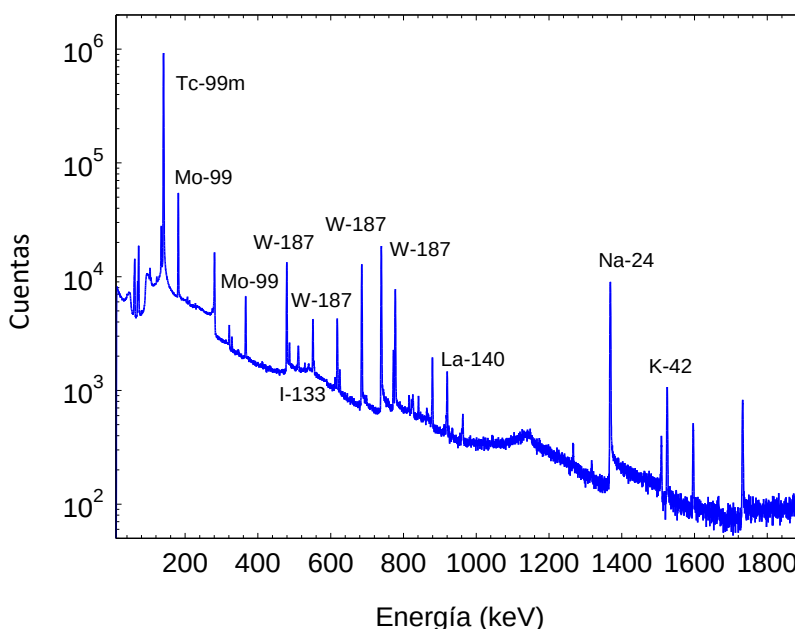


Figura 7.23: Espectros gamma de la ampolla con Kynol[®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Al igual que para el caso de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ solo, se observan los picos principales del ^{99}Mo en las energías de 181,07 y 739, 58 keV, del $^{99\text{m}}\text{Tc}$ en 140,51 keV y los picos correspondiente a ^{187}W , ^{133}I , ^{140}La , ^{24}Na y ^{42}K , debido a productos de activación de impurezas igual que el caso anterior, sumado ahora las impurezas del Kynol®.

Para este caso, el tiempo de medición tanto para la fase orgánica como la acuosa fue de 1,6 h aproximadamente. Se observa de la Figura 7.24 de manera cualitativa, que el contenido de ^{99}Mo en la fase acuosa es mucho menor al de la fase orgánica. La cuantificación de las actividades en cada fase se muestra en la Tabla 7.7. Esto indicaría que la presencia de Kynol® afecta en la distribución de actividad de ^{99}Mo para ambas fases, orgánica y acuosa, y por lo tanto el rendimiento del efecto Szilard Chalmers, con un valor de 3% en la fase acuosa, en comparación a los 17,5% obtenidos en el estudio anterior.

Además, se muestra que la actividad total es mucho menor, en comparación a la obtenida por ORIGEN-ARP, que tiene un valor de 8,95 μCi . Para fines comparativos, se tomara como blanco la actividad total de ^{99}Mo (6,42 μCi) del estudio de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ solo. En esta comparación se puede ver que la actividad total para el caso con Kynol® es aproximadamente 19,5 veces menos, cuya diferencia da un valor de 6,09 μCi . Este valor es la actividad faltante en el caso con Kynol®, lo que sugiere que un cierto porcentaje de ^{99}Mo , posiblemente en forma de óxido o carburo, generado mediante el efecto Szilard Chalmers, y otra en forma del organometal, quedan incorporados en el Kynol®. El rendimiento de actividad total en presencia de Kynol® disminuye un 95%.

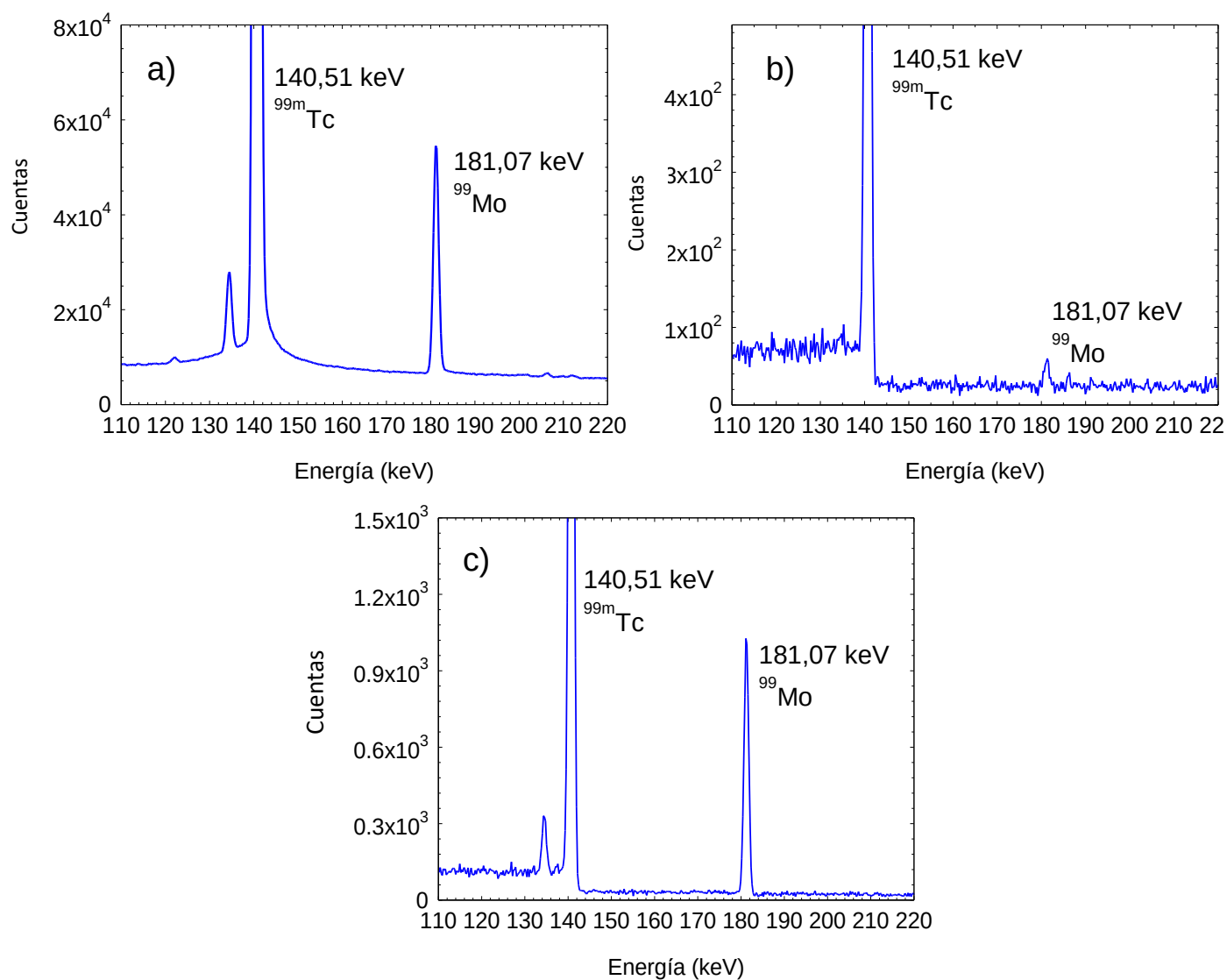


Figura 7.24: Espectros gamma de las muestra de Kynol[®] y $\text{Mo}(\text{CO})_6$, de a) la ampolla cerrada, b) de la fase acuosa y c) de la fase orgánica, en la región de energía entre 110 y 220 keV.

Tabla 7.7: Cuantificación de ^{99}Mo presente en la fase acuosa y orgánica de la muestras de Kynol® y $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Act. 24 h es la actividad de ^{99}Mo a 24 h de decaimiento y % Act. ^{99}Mo es el porcentaje de actividad con relación a la actividad total.

	Núclido	Act. 24 h (μCi)	% Act. ^{99}Mo
Fase acuosa	Mo-99	0,011	3,27
Fase orgánica	Mo-99	0,32	96,73
Act. Total		0,33	

7.7 PROPUESTA DE SEPARACIÓN DE ^{99}Mo EN SISAL THP-Mo y THP-U MEDIANTE LA FORMACIÓN DE $\text{Mo}(\text{CO})_6$ IN SITU

Como se mencionó anteriormente, la propuesta inicial tenía como objetivo la producción de ^{99}Mo dentro del sisal THP, ya sea por la activación neutrónica de ^{98}Mo o la fisión del ^{235}U mediante la irradiación en el RA-3, y posterior generación de $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ in situ dentro del sisal THP, para su posterior extracción y separación de los demás radioisótopos por sublimación. Sin embargo, como ya se mencionó, la complejidad en el armado del dispositivo dentro del laboratorio donde se hicieron los ensayos con el material radiactivo, evitó realizar estos estudios.

De todas maneras, se propone de manera esquemática el dispositivo que permitiría, en estudios posteriores, la extracción en fase gaseosa de ^{99}Mo obtenido por fisión del ^{235}U o activación neutrónica de ^{98}Mo , ver Figura 7.25.

Basándonos en el trabajo de Usoltsev, et al. [4,5], la formación de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ a temperatura y presión ambiente se puede dar simplemente reaccionando monóxido de carbono (CO) gaseoso con nano partículas de Mo en estado metálico, generado como producto de fisión o activación neutrónica, que se encuentre disperso en la matriz, caso contrario, como se vio en el Capítulo 1, se requieren altas presiones y elevadas temperaturas para lograr formar la molécula de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. Una vez

generado el organometal su extracción se daría por procesos de sublimación como ya se estudió.

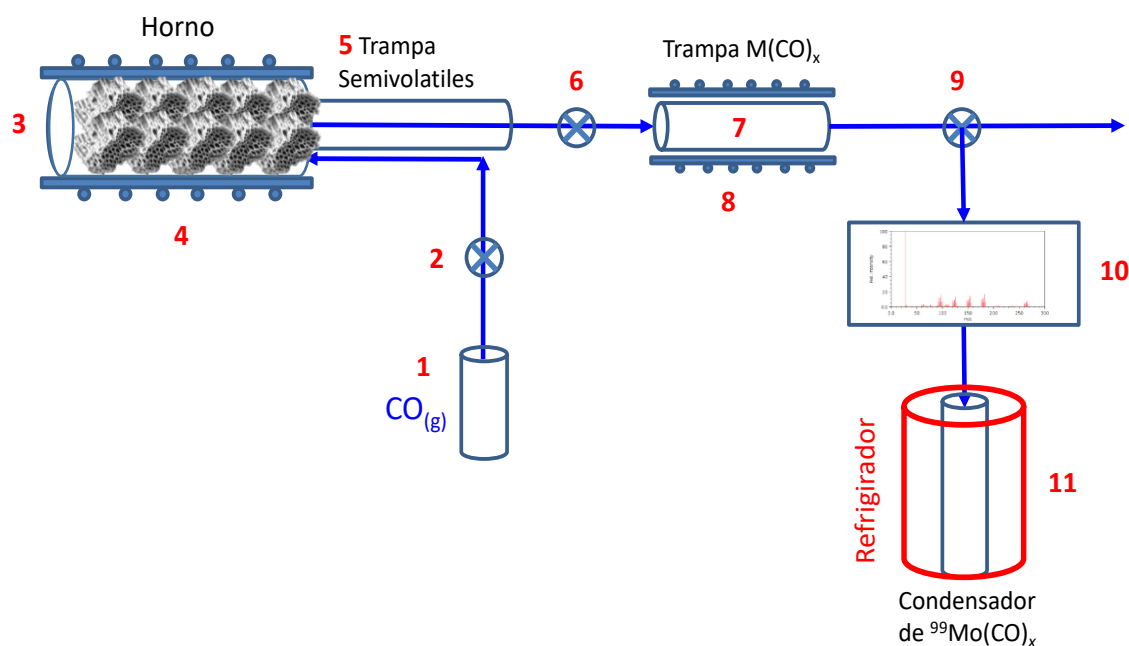


Figura 7.25: Esquema de sistema de generación in situ de $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$, sublimación y extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$. 1. Entrada de monóxido de carbono gaseoso. 2. Válvula. 3. Ingreso del sisal THP-Mo o sisal THP-U e irradiación de las mismas. 4. Horno. 5. Trampa de elementos semivolátiles. 6. Válvula. 7. Trampa para el $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$. 8. Horno. 9. Válvula. 10. Análisis por espectrometría de masas. 11. Cristalizador de $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Por lo tanto, una vez irradiadas las muestras, estas pasarían a un horno eléctrico bajo atmósfera de monóxido de carbono gaseoso, para la formación de $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ y su posterior sublimación llevándola a temperaturas entre 100 y 150°C. Los productos volátiles a esa temperatura saldrían, quedando los demás radionúclidos retenidos en la matriz carbonosa. Posteriormente se capturaría el $^{99}\text{Mo}(\text{CO})_6$ en otro recipiente que este a menor temperatura, cristalizando en sus paredes.

Finalmente, se realizaría una nueva etapa de sublimación permitiendo la obtención de ^{99}Mo con la mayor pureza posible, el gas pasaría por un espectrómetro de masas

para verificar la presencia del organometal. Para esta última etapa, la sublimación se daría en atmosfera de oxígeno, para favorecer la formación de óxidos de ^{99}Mo , para que posteriormente sea lavado con una solución alcalina, permitiendo la formación del ion molibdato y así permita ingresar en la línea de generación de $^{99\text{m}}\text{Tc}$.

7.8 PROPUESTA DE GENERACIÓN DE ^{99}Mo MEDIANTE LA ACTIVACIÓN NEUTRÓNICA DE CRISTALES DE HEXACARBONILO DE MOLIBDENO.

El objetivo principal de esta tesis es la de generar ^{99}Mo mediante la sublimación de hexacarbonilo de molibdeno natural incorporado en una matriz carbonosa porosa usando sisal como precursor. Sin embargo, como se describió en el sección 7.6.4, debido a la complejidad del armado del dispositivo de sublimación dentro del laboratorio, se optó por realizar ensayos de extracción de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ por solvente y además verificar el efecto Szilard Chalmers en la irradiación de cristales puros de $\text{Mo}(\text{CO})_6$.

Por lo tanto, se plantea como hipótesis la generación de ^{99}Mo mediante activación neutrónica y partiendo solamente de cristales de hexacarbonilo de molibdeno, ya sean sintetizados en laboratorio o adquiridos de forma comercial, se realizó la simulación mediante la secuencia de cálculo ORIGEN-ARP del conjunto de códigos de modelado y simulación SCALE 6.2.4 [18], para calcular la masa de hexacarbonilo de molibdeno necesaria para alcanzar la actividad de 200 Ci de 6 días que se tiene mediante el método de producción actual usando placas de aluminuro de uranio como blancos.

La simulación entregó un valor de masa de hexacarbonilo de molibdeno de 4.554,19 g, con los siguientes parámetros de entrada a SCALE: tiempo de irradiación de 66 h, flujo neutrónico de $1 \times 10^{14} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ y potencia de 8 MW. Tomando como la densidad del hexacarbonilo de molibdeno como $1,96 \text{ g cm}^{-3}$, el volumen de ocupación de los cristales sería de 2.324 cm^3 o 2,32 L. Con estos datos las dimensiones del recipiente se podrían modificar con la finalidad de que cumplan

con los requerimientos del RA-3 o proponerlo a futuro como una alternativa en la producción de ^{99}Mo con el nuevo reactor de investigación RA10.

7.9 BIBLIOGRAFÍA

- [1] S. Saha, J.M. Amador, S. Goberna-Ferron, S.R. Decker, D.H. Park, D.A. Keszler, Thermal and photochemical analysis of bimetallic Bi–Mo and Bi–W carbonyl complexes, *Solid State Sci.* 113 (2021) 106451. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2020.106451>.
- [2] F. Ayari, E. Mannei, E. Asedegbega-Nieto, Thermal properties of molybdenum hexacarbonyl: Kinetic and thermodynamic studies, *J. Chem. Thermodyn.* 150 (2020) 106174. <https://doi.org/10.1016/j.jct.2020.106174>.
- [3] S.W. Kirtley, *Molybdenum Compounds with n1-Carbon Ligands* (1982).
- [4] I. Usoltsev, R. Eichler, Y. Wang, J. Even, A. Yakushev, H. Haba, M. Asai, H. Brand, A. Di Nitto, C.E. Dullmann, F. Fangli, W. Hartmann, M. Huang, E. Jäger, D. Kaji, J. Kanaya, Y. Kaneya, J. Khuyagbaatar, B. Kindler, J. V. Kratz, J. Krier, Y. Kudou, N. Kurz, B. Lommel, S. Miyashita, K. Morimoto, K. Morita, M. Murakami, Y. Nagame, H. Nitsche, K. Ooe, T.K. Sato, M. Schädel, J. Steiner, P. Steinegger, T. Sumita, M. Takeyama, K. Tanaka, A. Toyoshima, K. Tsukada, A. Türlér, Y. Wakabayashi, N. Wiehl, S. Yamaki, Z. Qin, Decomposition studies of group 6 hexacarbonyl complexes. Part 1: Production and decomposition of Mo(CO)₆ and W(CO)₆, *Radiochim. Acta.* 104 (2016) 141–151. <https://doi.org/10.1515/ract-2015-2445>.
- [5] I. Usoltsev, R. Eichler, A. Türlér, Decomposition studies of group 6 hexacarbonyl complexes. Part 2: Modelling of the decomposition process, *Radiochim. Acta.* 104 (2016) 531–537. <https://doi.org/10.1515/ract-2015-2447>.
- [6] J.M. Khurana, S. Chauhan, A. Agrawal, Molybdenum in organic synthesis. A review, *Org. Prep. Proced. Int.* 36 (2004) 201–276. <https://doi.org/10.1080/00304940409355964>.

- [7] J.W. Faller, K.M. Brummond, B. Mitasev, Hexacarbonylmolybdenum, *Encycl. Reagents Org. Synth.* (2001). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/047084289X.rh004>.
- [8] S. Kumari, P. Singh, H. Singh, K. Singh, A. Kumar, S. Kumar, A. Thakur, Structural and optical properties of thermally induced nanostructures in amorphous molybdenum oxide thin films, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 32 (2021) 24990–24996. <https://doi.org/10.1007/s10854-021-06957-5>.
- [9] J. Ballof, K. Chrysalidis, C.E. Düllmann, V. Fedosseev, E. Granados, D. Leimbach, B.A. Marsh, J.P. Ramos, S. Rothe, T. Stora, S.G. Wilkins, A. Yakushev, A concept for the extraction of the most refractory elements at CERN-ISOLDE as carbonyl complex ions, *Eur. Phys. J. A.* 123 (2022). <https://doi.org/10.1140/epja/s10050-022-00739-1>.
- [10] D.S. Barnes, G. Pilcher, D.A. Pittam, H.A. Skinner, D. Todd, Y. Virmani, Thermo chemistry of molybdenum hexacarbonyl and molybdenum triiodide*, 36 (1974) 177–186.
- [11] NIST Chemistry WebBook, SRD 69, (2023).
- [12] F. Vanhaecke, G. Galbács, S. Boonen, L. Moens, R. Dams, Use of the Ar signal as a diagnostic tool in solid sampling electrothermal vaporization inductively coupled plasma mass spectrometry, *J. Anal. At. Spectrom.* 10 (1995) 1047–1052. <https://doi.org/10.1039/JA9951001047>.
- [13] C. Brémard, G. Ginestet, M. Le Maire, Sorption sites, energetics, and reactions of molybdenum hexacarbonyl and benzene cosorbed in faujasitic zeolites, *J. Am. Chem. Soc.* 118 (1996) 12724–12734. <https://doi.org/10.1021/ja961115z>.
- [14] S.A.A. and H.J. ACHE, Production Techniques of Fission Molybdenum-99, *Radiochim. Acta.* 72 (1987) 65–72.
- [15] J.J. Toth, L.R. Greenwood, C.Z. Soderquist, R.S. Wittman, B.D. Pierson, K.A. Burns, C.A. Lavender, C.L. Painter, E.F. Love, D.E. Wall, Production of

molybdenum-99 using neutron capture methods, U.S. Dep. Energy. (2011) 1–66.

- [16] D.H. Carrales-Alvarado, R. Leyva-Ramos, J.I. Martínez-Costa, R. Ocampo-Pérez, Competitive Adsorption of Dimetridazole and Metronidazole Antibiotics on Carbon Materials from Aqueous Solution, *Water. Air. Soil Pollut.* 229 (2018). <https://doi.org/10.1007/s11270-018-3730-4>.
- [17] R. Leyva-Ramos, M.S. Berber-Mendoza, J. Salazar-Rabago, R.M. Guerrero-Coronado, J. Mendoza-Barron, Adsorption of lead(II) from aqueous solution onto several types of activated carbon fibers, *Adsorption*. 17 (2011) 515–526. <https://doi.org/10.1007/s10450-010-9313-3>.
- [18] W.A. Wieselquist, R.A. Lefebvre, M.A. Jessee, SCALE Code System. ORNL/TM-2005/39, Version 6.2.4, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, (2020).
- [19] A.M. Bevilacqua, Comunicación Personal, “Cálculos de términos fuente con SCALE 6.2.4,” (2021).
- [20] F.S. A Soba, A. Denis, L. Romero, E. Villarino, A high burnup model developed for the DIONISIO code, *J. Nucl. Mater.* 433 (2013) 160–166.
- [21] M.E.G. Alejandro Soba, Alicia Denis, Martín Lemes, Modelado del comportamiento del combustible nuclear bajo irradiación mediante DIONISIO 2.0, *Rev. La CNEA*. 53–54 (2014).
- [22] E. B. T. Rearden and M. A. Jessee, SCALE Code System, ORNL/TM-2005/39, Version 6.2.3, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, Tennessee, (2018).
- [23] A. Bevilacqua, J. Vaccaro, V. Luca, A. Tellería, W. Talavera, Solicitud de Autorización de Práctica – Irradiación de Blancos de natU-carbono y hexacarbonilo de molibdeno Mo(CO)₆., Buenos Aires, 2022.
- [24] J.W.J. van Dorp, D.S. Mahes, P. Bode, H.T. Wolterbeek, A.G. Denkova, P. Serra-Crespo, Towards the production of carrier-free ⁹⁹Mo by neutron

activation of ^{98}Mo in molybdenum hexacarbonyl –Szilard-Chalmers enrichment, Appl. Radiat. Isot. 140 (2018) 138–145.
<https://doi.org/10.1016/j.apradiso.2018.06.002>.

CAPÍTULO 8 CONCLUSIONES

Esta tesis se enfocó en la generación de carbones porosos derivados de fibra natural, hilo sisal en este caso, con la finalidad de ser blancos para la producción de ^{99}Mo mediante la fisión de ^{235}U o la activación de del ^{98}Mo presente en el molibdeno natural. Los resultados iniciales de limpieza y deslignificación de la fibra natural mediante procesos hidrotermales a través de ácido cítrico a 1 M de concentración, mostraron resultados óptimos, reduciendo la concentración de impurezas del sisal significativamente, por ejemplo, un 97% para el caso del calcio. Además, liberó los canales del sisal mediante la eliminación de la lignina, conservando en gran medida la integridad del sisal luego del tratamiento, lo que es muy importante para los estudios posteriores.

Los estudios de porosidad del sisal pirolizado a diferentes temperaturas mostraron que el material pirolizado presenta una disminución en el valor de área superficial y un aumento en el tamaño de poro, entre los micro y mesoporos grandes, en función de la temperatura. Se observó que el sisal pirolizado a 750°C fue la que mayor área superficial tuvo, con un valor alrededor de $690\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, con poros en el rango de los microporos. Por otro lado, los estudios por SEM mostraron la estructura de microcanales del sisal pirolizado.

Con relación a los estudios de adsorción de molibdeno, se realizaron dos ensayos, el primero en sisal tratado hidrotermalmente (TH) y el segundo en sisal tratado hidrotermalmente y pirolizado (THP), que resultaron en valores de carga de 15 mg g^{-1} y 3 mg g^{-1} , respectivamente. Por lo tanto, es más favorable cargar el sisal TH con molibdeno antes de pirolizarlo. Una vez pirolizado el sisal TH se demostró, mediante estudios de difracción de rayos X, que el sisal THP estaba compuesto por una mezcla de oxcarburo y carburo de molibdeno, en una matriz carbonosa. El sisal mantuvo su integridad lo cual es favorable. Los resultados de área superficial para el sisal TH pirolizado a 750°C mostró un incremento en el área superficial de $1524\text{ m}^2\text{ g}^{-1}$, con poros en el rango de los microporos. Nuevamente, el sisal TH pirolizado a 750°C presentó el mayor valor de área superficial. Este resultado es

muy auspicioso pues permite obtener una matriz con ese valor de área superficial a temperaturas relativamente bajas.

Para el caso de carga de uranio natural, en sisal TH y THP, la carga máxima fue de $100 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ y $0,25 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, respectivamente. Este resultado demostró que la carga de uranio en el sisal TH es más de dos órdenes de magnitud mayor que en el sisal THP. Después de la pirólisis a diferentes temperaturas, se observó que el dióxido de uranio es el principal componente del material, y que, a mayor temperatura, más cristalino es el dióxido de uranio. Para este estudio nuevamente el sisal THP a 750°C mostró tener la mayor de área superficial, con un valor de $1618 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, con micro y mesoporos.

Mediante la funcionalización del sisal con ácido trimetilen fosfónico (ATMP) y glifosato, como una alternativa al proceso hidrotermal, se hicieron pruebas de extracción de uranio desde agua de mar. Los resultados encontrados, descritos en el Apéndice A, fueron muy favorables en comparación a los materiales sintéticos informado en la literatura, con valores de carga en el intervalo de 4 a 5 mg g^{-1} . El tratamiento más eficiente tuvo lugar a 150°C y a 0,1 M de concentración de ATMP y glifosato. La capacidad de carga obtenida se situó en el intervalo de 2 a 3 mg g^{-1} .

En los estudios de sublimación de hexacarbonilo de molibdeno en presencia de sisal THP, se observó que para el caso de sisal THP y THP cargado con molibdeno (THP-Mo), la liberación de este organometal se favorece para las matrices con mayor área superficial y menor tamaño de poro. Este resultado sugiere la migración de las moléculas del organometal a los poros sin modificación de sus propiedades químicas. Sin embargo, para el caso la matriz con UO_2 , la liberación del hexacarbonilo de molibdeno se favorece en las matrices con baja área superficial y tamaño de poro en el rango de lo mesoporos grandes. Esto se puede deber a que el UO_2 es una matriz oxidante lo que posiblemente modifique el punto sublimación del hexacarbonilo de molibdeno.

Los resultados obtenidos indican que la opción más favorable para la producción de ^{99}Mo sería mediante la activación neutrónica de ^{98}Mo en sisal THP con contenido

de molibdeno natural, pues la liberación del hexacarbonilo de molibdeno, en el caso de su generación in situ, sería más eficiente para el sisal THP con mayor área superficial, y menor tamaño de poro, que corresponde a la pirolizada a 750°C.

La irradiación de las muestras con contenido de hexacarbonilo de molibdeno (Mo(CO)_6) solo y en presencia de Kynol[®], se realizó con éxito en el RA-3. Los resultados para el caso de la ampolla con hexacarbonilo de molibdeno, mostraron que el rendimiento de generación de compuestos diferentes al organometal, mediante el efecto Szilard Chalmers, presentó valores muy comparables a los publicados en la literatura, con valores de 18% de actividad de ^{99}Mo en la fase acuosa con relación a la actividad total. Se observó también un cambio visiblemente notorio de los cristales de Mo(CO)_6 después de la irradiación, indicando la formación de óxidos o carburos de molibdeno.

Asimismo, los resultados de la ampolla que contenían Kynol[®] y Mo(CO)_6 , indicaron una gran disminución del rendimiento Szilard Chalmers, además de tener una actividad total mucho menor que la calculada con ORIGEN-ARP. Esto indica una retención de más del 90% del ^{99}Mo dentro del Kynol[®], ya sea como hexacarbonilo de molibdeno o como óxido de molibdeno.

Se puede concluir que cuando se tiene una extracción por solvente, la presencia de carbón dificulta la extracción de ^{99}Mo , pues el sisal THP retiene un gran porcentaje de las moléculas con el ^{99}Mo . Sin embargo, los estudios de sublimación mediante la mezcla mecánica muestran que, para matrices carbonosas con contenido de molibdeno con alta área superficial y tamaño de poro entre 1 y 2 nm, la sublimación del organometal se favorece.

APÉNDICE A EXTRACCIÓN DE URANIO DE AGUA DE MAR MEDIANTE SISAL FUNCIONALIZADO

Teniendo en cuenta que los océanos del mundo contienen alrededor de 4 mil millones de toneladas de uranio en una concentración de alrededor de 3 a 4 ppb, el agua de mar representa un recurso potencialmente ilimitado de uranio que se puede extraer económicamente [1]. La especie de uranio predominante en el agua de mar es probablemente el anión tricarbonato de dioxiuranato (VI) o tricarbonato de uranio ($[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$). Los factores anteriores han impulsado una creciente búsqueda de materiales rentables con capacidades de sorción que sean capaces de extraer uranio del agua de mar con alta eficiencia. Se han considerado diversas tecnologías de separación para la extracción de uranio del agua de mar, incluidas membranas de nanofiltración, [2,3] óxidos metálicos nanoestructurados, [4] biomasa como corteza de árbol, [5] biopolímeros, microorganismos y polímeros sintéticos. Más recientemente se han propuesto procesos electrolíticos. [6] En lo que respecta a las tecnologías de adsorción que se basan en materiales específicos, cada una tiene sus ventajas y desventajas. [7] De los polímeros sintéticos, las fibras de amidoxima son las que más interés han despertado, ya que ofrecen una poderosa combinación de propiedades de los materiales, incluida la selectividad, la capacidad y la estabilidad en condiciones marinas. Los primeros informes de síntesis y aplicación de resinas funcionalizadas con amidoxima para la extracción de uranio a partir de agua de mar aparecieron en la literatura a principios de los años ochenta [8]. Dichas resinas funcionalizadas con amidoxima se utilizaban en lecho fluidizado, en forma granular y fibrosa [7,9]. Una característica particularmente atractiva de estos materiales fibrosos es la facilidad con la que se pueden desplegar. Seko et al. [10] publicaron el uso de dichas fibras para la recolección de uranio del agua de mar utilizando flotantes que sostienen jaulas sumergidas con las fibras de polímero. Se ha informado sobre una nueva generación de fibras de amidoxima con alta capacidad utilizando la polimerización por radicales de transferencia atómica (ATRP) a partir de poli cloruro de vinilo (PVC), policloruro de vinilo cocolorado (coCPVC) [11] y polímeros basados en amidoxima de área superficial alta, fibras

coinjertadas con varios ácidos. [12] Los polímeros funcionalizados con ácido fosfónico también han sido de interés durante algún tiempo. [13,14] Más recientemente Das et al. [15] han informado sobre el uso de polímeros preparados por polimerización por injerto inducida por radiación (RIGP) de acrilonitrilo (AN) y ácido vinilfosfónico (VPA). En una revisión muy reciente y completa de la extracción de uranio por agua de mar, Abney et al. [16] compararon todos los datos informados hasta la fecha y las capacidades máximas informadas para los materiales mencionados anteriormente parecen ser del orden de 4 - 5 mg g⁻¹. En comparación con estos polímeros petroquímicos, las fibras naturales como, por ejemplo, las fibras de sisal y cáñamo, tienen algunas ventajas considerables en términos de costo. A continuación, se realizarán los estudios de funcionalización de sisal y adsorción de uranio de agua de mar.

A.1 FUNCIONALIZACIÓN DE SISAL CON ATMP Y GLIFOSATO

Se eligieron el ácido amino trimetilen fosfónico (ATMP) y glifosato para la funcionalización de la fibra de sisal debido a la conocida afinidad que tienen los fosfonatos y carboxilatos por los actínidos, la capacidad de los grupos fosfonato para adherirse en superficies hidroxiladas y por los bajos costos de adquisición. El Capítulo 3 describe detalladamente el proceso hidrotermal realizado al sisal. Se realizaron tratamientos hidrotermales a diferentes concentraciones 0,1, 0,5 y 1 M, tanto de ATMP como de glifosato, y a diferentes temperaturas. Se observó que el sisal tratado a 0,1 M y a 150°C fueron las que mejor conservaban su integridad inicial.

A.1.1 CUANTIFICACIÓN DE FÓSFORO PRESENTE EN SISAL FUNCIONALIZADO

Una vez realizados los tratamientos hidrotermales se verificó la presencia de fósforo en el sisal mediante su cuantificación en las soluciones con posterioridad al tratamiento utilizando la técnica de FRXT. Los resultados muestran una tendencia

lineal de concentración de fósforo (P) en el sisal en función de la temperatura de tratamiento para ambos casos, ATMP y glifosato, como se muestra en la Figura A.1.

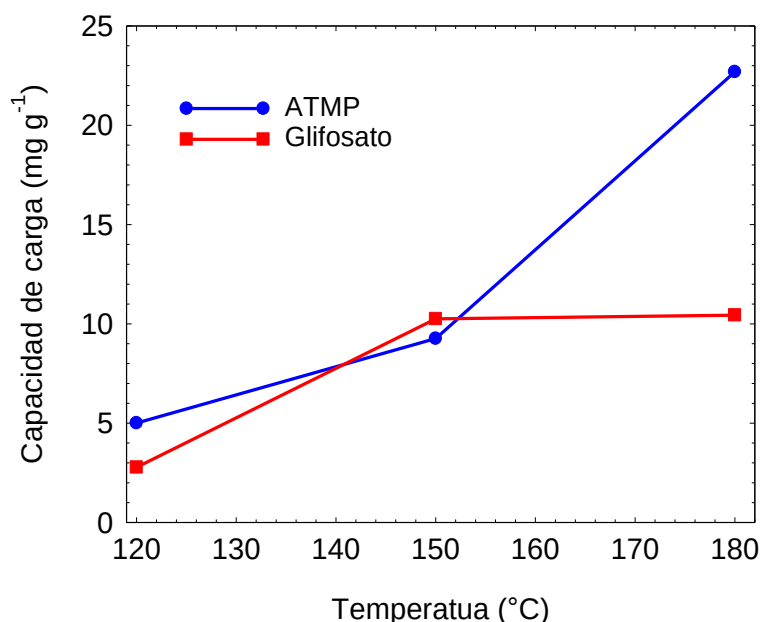


Figura A.1: Capacidad de carga de P en sisal tratado hidrotérmicamente a 0,1 M con ATMP y glifosato a diferentes temperaturas.

Si bien los resultados muestran que a 180°C se obtiene una mejor capacidad de carga de P en la muestra, la integridad del sisal se ve afectada significativamente a esa temperatura, transformándose en una pasta después del tratamiento. Por lo tanto, se eligió el tratamiento a 150°C y a 0,1 M de concentración de ATMP y glifosato para realizar los estudios que se presentan a continuación.

A.1.2 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

A.1.2.1 ESTUDIOS DE FTIR

La funcionalización con fosfonatos, da como resultado la eliminación de la intensa banda de 1250 cm⁻¹ correspondiente a vibraciones de los anillos glucosídicos (C – OH) [17] y la aparición de una banda débil a 1204 cm⁻¹ consistente con vibraciones del grupo PO(OH)₂, ver Figura A.2.

Adicionalmente, se puede observar que la intensidad de la vibración del éster C=O alrededor de 1720 cm^{-1} se reduce, surgiendo una nueva banda de éster en 1710 cm^{-1} . La intensidad de la primera banda se reduce proporcionalmente con el contenido de P del sisal. Estos cambios son consistentes con la incorporación de fosfonatos y están respaldados por el hecho de no detectar P en solución después de los experimentos de sorción.

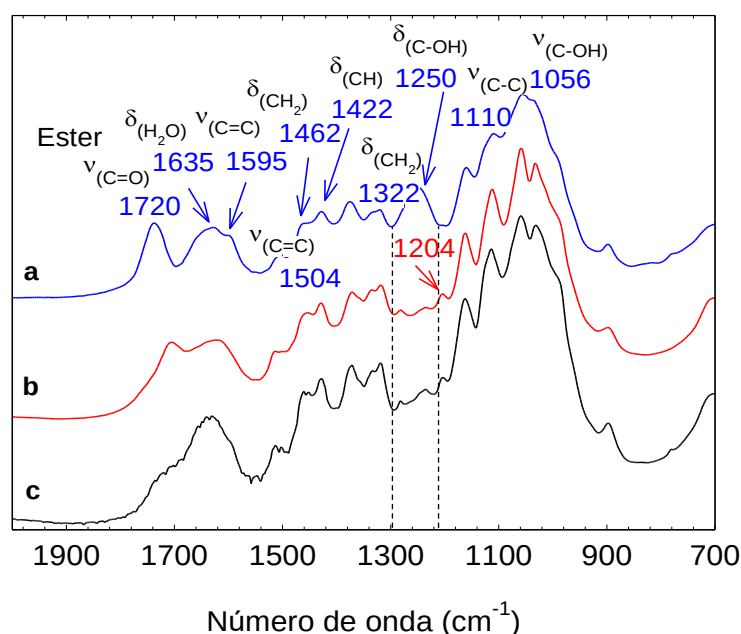


Figura A.2: Bandas de vibración por FTIR de a) sisal natural, b) sisal tratado con ATMP y c) sisal tratado con glifosato.

A.1.2.2 ESTUDIOS DE UV-VISIBLE

Se realizaron las mediciones de contenido de lignina en las soluciones de ATMP y glifosato con posterioridad a los tratamientos hidrotermales. Los espectros mostrados en la Figura A.3, muestran que para el caso del uso de ATMP, la extracción de lignina es mayor en función de la temperatura de tratamiento, sin embargo, para el caso del glifosato, las muestras tratadas a 150, 165 y 180°C tienen

un valor de extracción de lignina muy similar, a diferencia de la tratada a 120°C cuya extracción es muy baja.

Se puede observar que las soluciones de ATMP y glifosato después de los tratamientos hidrotermales, ver Figura A.4, aumentan su absorbancia en función de la temperatura de tratamiento, indicando la presencia de lignina en las soluciones.

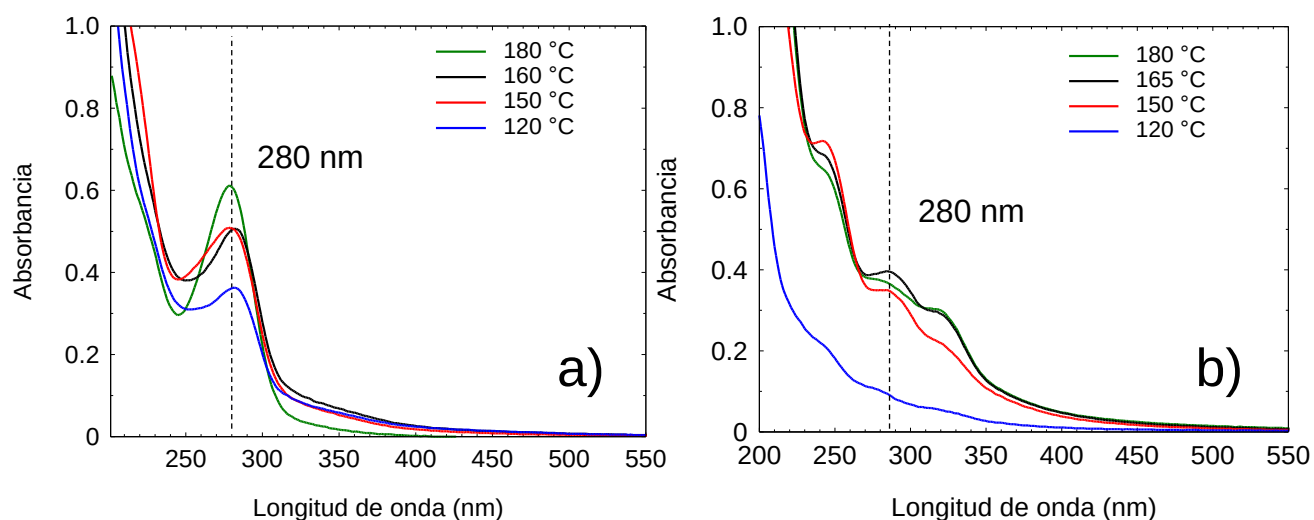


Figura A.3: Absorbancia en función de la longitud de onda (nm) de sisal funcionalizado con a) ATMP y b) glifosato a las temperaturas de 120, 150, 165 y 180°C.

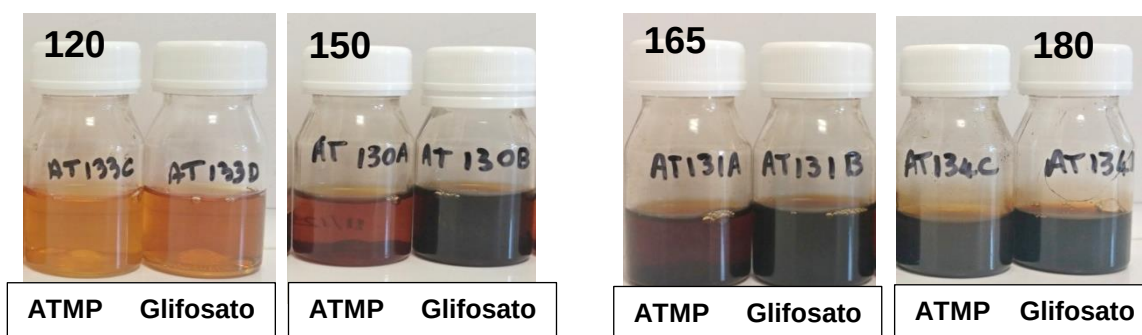


Figura A.4: Soluciones de ATMP y glifosato con posterioridad a los tratamientos hidrotermales a 120, 150, 165 y 180°C.

A.1.2.3 ESTUDIOS DE DRX

Los espectros de difracción de rayos X que comparan sisal funcionalizados mediante tratamientos hidrotermales con ATM y glifosato con sisal no funcionalizado (verde) se muestran en la Figura A.5. Como se observó en el Capítulo 4, los planos (101) y (040) corresponden a la estructura amorfa del sisal, por lo general, picos característicos de hemicelulosa y lignina. Después del tratamiento hidrotermal, el ancho de línea (FWHM) del pico en (002) que corresponde a la celulosa muestra una disminución de $3,22^\circ$ a $1,85^\circ$ y $2,17^\circ$ para sisal ATMP y glifosato respectivamente, lo que indica un incremento en el ordenamiento de la matriz de celulosa. El índice de cristalinidad, determinado por la ecuación 3.15, para las tres muestras se encuentra en el rango de 70 a 90%. Los picos representados con * se deben al material del portamuestras, por lo general, cobre.

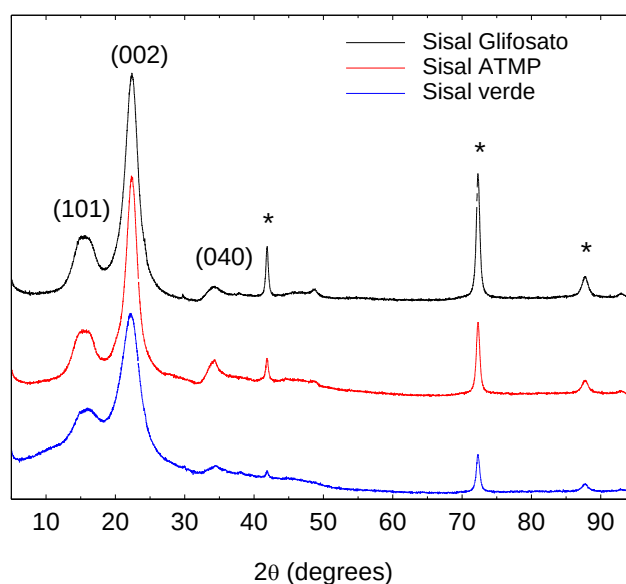


Figura A.5: Espectros de DRX de sisal verde y funcionalizado con ATMP y glifosato. El ajuste se realizó mediante la metodología de Ju et. al. [18]. Las reflexiones marcadas con * se deben al portamuestras.

A.1.2.4 ESTUDIOS DE SAXS

Las mediciones mediante la técnica SAXS para sisal funcionalizado con ATMP y no funcionalizado (verde) mostraron el comportamiento de la ley de Porod a valores altos de q ($\text{\AA}^{-1}$), para el cual la superficie específica corresponde a la interfaz entre los poros y el bulk del material [19], ver Figura A.6. Se observaron grandes diferencias en la constante de Porod después de los tratamientos hidrotermales lo que sugiere diferencias marcadas entre las superficies de los materiales. Según la literatura, esta región está relacionada, con la estructura superficial del material, dando información sobre el área superficial del material [20,21]. A través de la relación S/V y la densidad del material se puede determinar el área superficial, realizando el cociente entre ambas [19]. El valor de la densidad del sisal verde tiene es de alrededor de $1,5 \text{ g cm}^{-3}$. Estos cálculos entregaron valores de área superficial mayores a los determinados por BET, mostrados en la Tabla A.1. Esto puede deberse a que la técnica SAX tiene una mayor incertidumbre para materiales con baja área superficial [22]. Asimismo, el cálculo promedio del tamaño de poro se puede obtener mediante el volumen de Porod (V_p), dado por la técnica. Suponiendo una geometría esférica para el poro, el diámetro calculado fue de 15 y 14 nm. Estos resultados concuerdan mejor con los obtenidos con la técnica de adsorción de N_2 , para la cual el tamaño de poro está en el rango de los meso poros grandes.

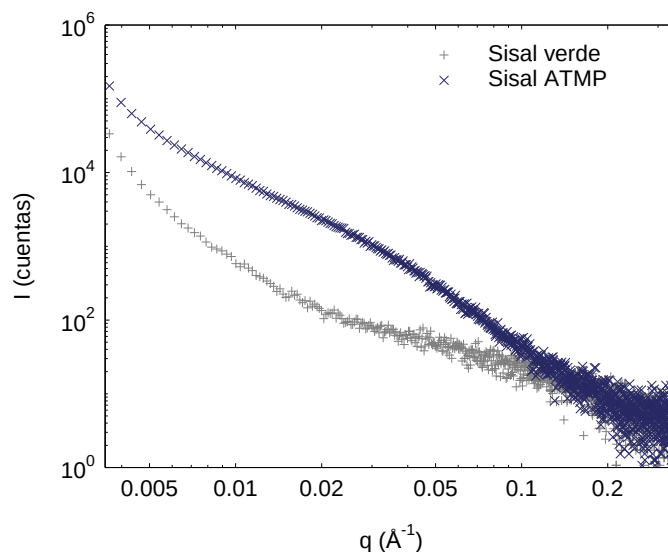


Figura A.6: Curva de SAXS para sisal funcionalizado con ATM y sisal verde.

Tabla A.1: Parámetros del modelo de Porod, K_p es la constante de Porod ($\text{\AA}^{-4}$), S/V es la relación superficie volumen ($\text{\AA}^{-1}$), V_p es el volumen de Porod ($\text{\AA}^3$), Q es la invariante, S_{SAX} el área superficial medido por SAX ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$), S_{BET} el área superficial medido por BET ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$) y D_{SAX} - D_{BET} tamaños de poro (nm).

Muestras	K_p	S/V	V_p	Q	S_{SAX}	S_{BET}	D_{SAX}	D_{BET}
Sisal verde	0,020	0,098	1,64e6	0,804	653	< 5	14,63	71,46
Sisal ATMP	0,036	0,034	1,40e6	4,197	226	< 5	13,87	45,27

A.2 CUANTIFICACIÓN ELEMENTAL DE IONES PRESENTES EN AGUA DE MAR

Como se describió en el Capítulo 3, se dopó el agua de mar con uranio a 4 ppm, como prueba inicial, para incrementar su concentración, con el objetivo de ser cuantificado en el equipo de FRXT y facilitando los estudios de pH, cinética y adsorción de uranio en sisal funcionalizado. Previo a estos estudios se realizó el análisis cuantitativo de los iones presentes en agua de mar sin dopar, para verificar las concentraciones de uranio originalmente presente.

La Tabla A.2 muestra las concentraciones de los elementos presentes en agua de mar como un promedio de los resultados a través de la técnica ICP-MS y FRXT. Los valores promedio informados en la literatura muestran similitud con las concentraciones medidas en el laboratorio [23,24]. No se informan las concentraciones de hierro (Fe) y cinc (Zn) posiblemente por ser minoritarios. Además, el valor de concentración de uranio medido está dentro de los valores reportados en la literatura.

Tabla A.2: Concentración de elementos presentes en agua de mar sin dopado medidos con ICP-MS y FRXT. Los valores reportados en la literatura se muestra en la última columna [23,24].

Elemento	Medido en laboratorio						Literatura
	ICP-MS (ppm)		FRXT (ppm)		Valor medio (ppm)		Prom. (ppm)
	[conc.]	σ	[conc.]	σ	[conc.]	σ	
Na	7962	89,23	-	-	7962	89,23	11900
K	388,91	7,78	340,40	17,02	364,66	9,36	380
Ca	413	8,26	445	22,25	429	11,87	400
Fe	0,58	0,012	1,083	0,054	0,83	0,028	-
Zn	0,16	0,0032	0,12	0,006	0,14	0,0034	-
S	-	-	740,50	37,025	740,50	37,025	2649
Sr	6,42	0,13	6,78	0,34	6,60	0,18	13
Cl	-	-	17121	856,05	17121	856,05	18980
Br	-	-	67,96	3,40	67,96	3,40	65
U	0,0043	0,00086	-	-	0,0043	0,00086	0,0033

A.3 ESTUDIOS DE CONTACTO EN BATCH DE U EN SISAL

El sisal no funcionalizado (verde) que se había sumergido en agua ultrapura o en soluciones de agua-etanol ($\text{H}_2\text{O}:\text{EtOH}$ 1:1 (v/v)) durante el mismo período de tiempo que las muestras funcionalizadas mediante tratamientos hidrotermales, no fueron muy eficientes para absorber uranio de la solución de agua de mar dopado a 4 ppm, obteniendo valores muy bajos de extracción. Posteriormente se trataron las fibras hidrotermalmente con agua ultrapura, dando como resultado una mayor extracción de uranio en función de la temperatura, alcanzando el 50%. El tratamiento hidrotermal mediante la mezcla de H_2O y EtOH fue relativamente ineficaz en relación a la eficiencia de extracción en todo el rango de temperatura. Por otro lado, la eficiencia de extracción del sisal ATMP fue cuantitativa, mientras que las fibras tratadas con glifosato extrajeron alrededor del 90% del uranio, a 150°C , como se observa en la Figura A.7.

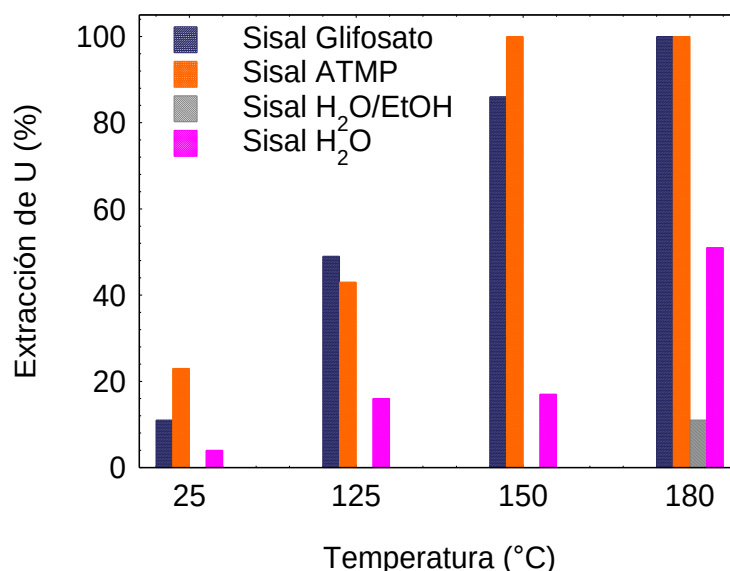


Figura A.7: Porcentaje de extracción de carga de uranio en sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales a diferentes temperaturas. La concentración inicial de uranio de agua de mar dopada fue de 4 ppm.

El sisal tratado hidrotermalmente a 150°C en soluciones a 0,1 M de H₂SO₄ y H₃PO₄ también se ensayó utilizando el mismo protocolo. La extracción de uranio no superó el 30-50%, lo que confirma que la extracción se incrementa mediante la funcionalización con fosfonatos.

A.3.1 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN

A.3.1.1 DEPENDENCIA DEL pH

Se realizaron los estudios de carga de uranio a 2 ppm con una relación volumen masa (V/m) de 200 mL g⁻¹ en función del pH de sisal funcionalizado. Se utilizó 2 ppm de uranio de dopado para prevenir la precipitación de alguna especie del uranio a valores de pH más alcalino. El sisal funcionalizado con ATMP muestra una fuerte adsorción de uranio en el rango de pH entre 3 y 9, ver Figura A.8, pero poca adsorción por debajo de 2, lo que sugiere una elusión de uranio en ese rango de pH. Esta tendencia es similar para materiales celulósicos funcionalizados con

grupos fosfanatos, por ese motivo se tomó pH entre 3 y 9 como óptimo para sisal funcionalizado con glifosato [25].

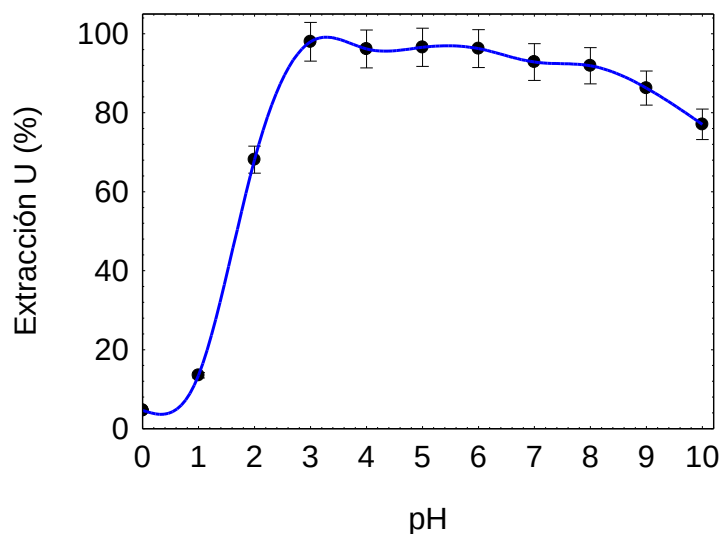


Figura A.8: Curva de extracción de uranio en función del pH para sisal hidrotelado con ATMP.

El ajuste de pH para las soluciones de agua de mar dopadas con 2 ppm de uranio se la hizo utilizando carbonato de sodio (Na_2CO_3).

A.3.1.2 ESTUDIOS DE CINÉTICA

Se midió la cinética de adsorción del sisal funcionalizado que mostró el mejor rendimiento de adsorción de uranio, entre ATMP y glifosato. Se partió de una solución de agua de mar dopado con uranio a 10 ppm a pH 7,5, con una relación V/m de 200 mL g^{-1} y bajo agitación a 25°C de temperatura. Se aumentó el valor de dopado de U a 10 ppm para incrementar la carga de uranio en el sisal funcionalizado y tratado hidrotermalmente, evitando el uso en exceso de agua de mar, reduciendo la relación volumen masa (V/m). Los estudios de cinética realizados muestran que la adsorción máxima se logra dentro de las primeras horas, como se observa en la Figura A.9, para el sisal funcionalizados con ATMP y glifosato, con concentraciones de U de unos pocos ppm. Estos valores cinéticos son relativamente lentos para un

material adsorbente, pero son rápidos en comparación con los materiales sintéticos de amidoxima, que generalmente están por el orden de las semanas en alcanzar la absorción máxima [26,27].

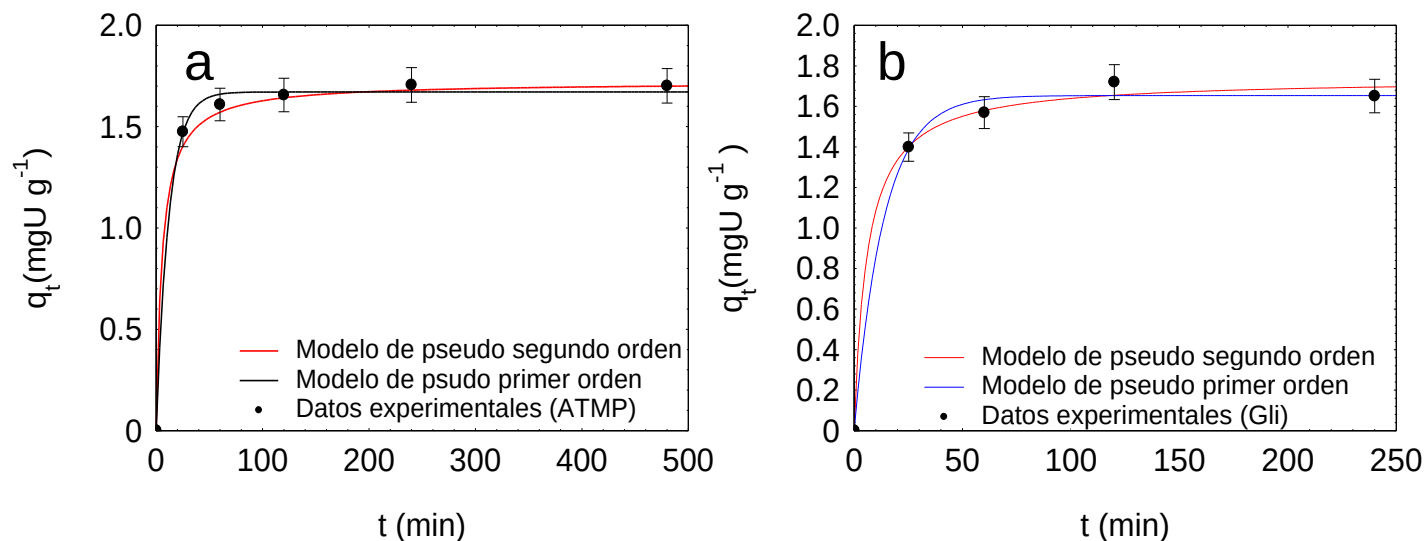


Figura A.9: Ajuste de modelos pseudo primer y segundo orden para el proceso de cinética en la adsorción de uranio en sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales con: a) ATMP y b) glifosato.

En la Tabla A.3, se observa que el modelo de pseudo primer orden es el que se ajusta mejor a los datos experimentales tanto para para sisal funcionalizado con ATMP como con glifosato. Los valores de q_e teóricos de para ambas muestras fueron de 1,69 mg g⁻¹ y 1,57 mg g⁻¹, para ATM y glifosato respectivamente, reafirmando que ambos son ajustados por este modelo. Como se estudió en los capítulos anteriores este modelo indica que los procesos de adsorción están gobernados por un proceso de fisisorción principalmente.

Tabla A.3: Parámetros obtenidos de los modelos pseudo primer y segundo orden.

	Pseudo primer orden			Pseudo segundo orden		
	q_e (mg g ⁻¹)	K_1 (min ⁻¹)	R_1^2	q_e (mg g ⁻¹)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R_2^2
ATMP	1,67	0,084	0,998	1,72	0,103	0,946
Glifosato	1,65	0,0729	0,997	1,74	0,0956	0,996

La Figura A.10 muestra el gráfico q_t vs. $t^{0,5}$ referente al modelo difusión intrapartícula, en el cual se observan dos secciones con rectas de diferente pendiente, tanto para sisal funcionalizado con ATMP como con glifosato, lo cual indica que más de un mecanismo de adsorción está influyendo en la cinética de adsorción del material.

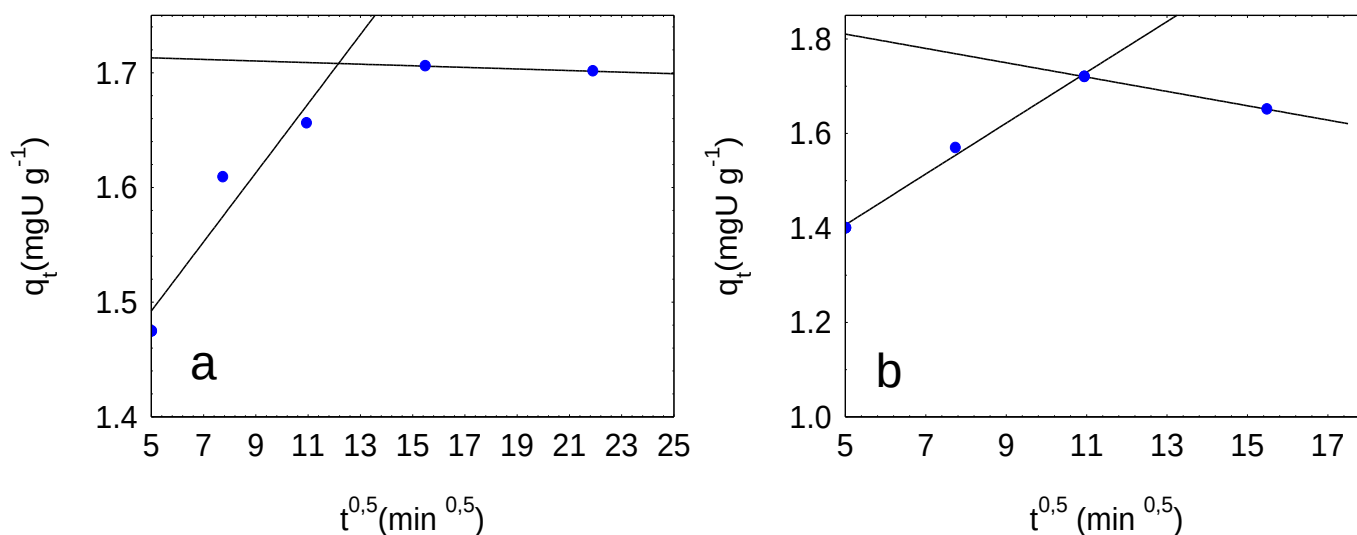


Figura A.10: Modelo de difusión intrapartícula para sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales con: a) ATMP y b) glifosato dopado con de uranio.

La constante de difusión intrapartícula (K) representa el valor de estas pendientes. Para ambos casos el intervalo entre 20 y 100 min representada con la Línea 1, se relaciona con la difusión intrapartícula de las moléculas de uranio hacia los sitios de adsorción del adsorbente, donde K_1 es la constante que representa la velocidad de difusión. A partir de los 100 min se obtiene otra recta con pendiente muy cercana a

cero, representada con la Línea 2. Esta etapa se relaciona con el equilibrio en el mecanismo de adsorción. Los parámetros de este modelo para ambos casos se muestran en la Tabla A.4. Estos comportamientos son similares al caso de adsorción de uranio en sisal tratado hidrotermalmente con una solución 1 M de ácido cítrico.

Tabla A.4: Parámetros del modelo de difusión intrapartícula para sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales con ATMP y glifosato.

	Línea 1: 20-100 min			Línea 2: > 100 min		
	K_1 ($g\ mg^{-1}\ min^{0,5}$)	C_1 ($mg\ g^{-1}$)	R^2	K_2 ($g\ mg^{-1}\ min^{0,5}$)	C_2 ($mg\ g^{-1}$)	R^2
Sisal ATMP	0,0301	1,34	0,902	-0,00069	1,72	1
Sisal Glifosato	0,0538	1,14	0,903	-0,0152	1,89	1

A.3.1.3 ESTUDIOS DE CAPACIDAD DE CARGA

Una medida aproximada de la capacidad de sorción de sisal funcionalizado con fosfonato para extraer uranio del agua de mar se obtuvo mediante una solución de agua de mar dopada con uranio a una concentración de 10 ppm, a pH 7,2. Se realizaron mediciones detalladas de las isothermas de sorción para sisal funcionalizado con ATMP y con glifosato usando la solución de agua de mar y variando la relación V/m, bajo agitación y a 25°C. Los ajustes de la curva obtenida se realizaron mediante los modelos de Langmuir, Freundlich y D-R para ambos materiales, como se muestran en las Figura A.11 y Figura A.12.

Los parámetros de los modelos presentados en la Tabla A.5 indican que para el caso del sisal funcionalizado con ATMP se ajustan mejor mediante el modelo de Freundlich, lo que indica que el proceso de adsorción se da por multicapas. El valor de q entregado por este modelo se acerca más al q_e dado por los datos experimentales ($2,5\ mg\ g^{-1}$). Asimismo, a través del modelo de D-R, el cálculo de la energía de adsorción dado por la ecuación 3.9, da como valor $9,54\ kJ\ mol^{-1}$, y como es mayor que $8\ kJ\ mol^{-1}$ el proceso de adsorción que predomina es el quimisorción.

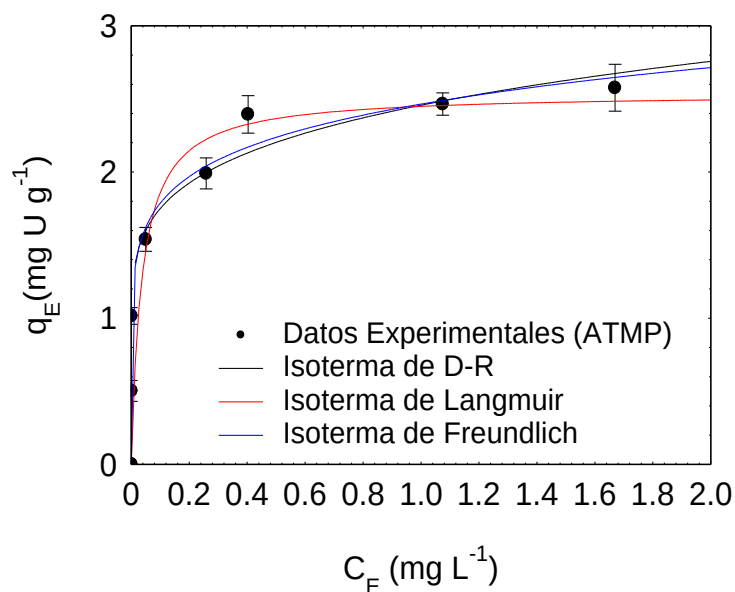


Figura A.11: Ajuste de isotermas tipo Langmuir y Freundlich para para el proceso de capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con ATMP.

Tabla A.5: Parámetros principales de las isotermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con ATMP.

Langmuir			Freundlich			D - R		
q_m (mg g ⁻¹)	K_L (L mg ⁻¹)	R^2	n	K_F (L mg ⁻¹)	R^2	q_m (mg g ⁻¹)	β (mol ² kJ ⁻²)	R^2
2,54	27,3	0,794	7,17	2,46	0,795	2,94	0,00549	0,970

Los parámetros de los modelos presentados en la Tabla A.6 indican que para el caso de sisal funcionalizado con glifosato se observa que los datos experimentales se ajustan mejor mediante el modelo de Langmuir, lo que indica que el proceso de adsorción se da por mono capas. El valor de q_e dado por el modelo da un valor muy similar al experimental (2,25 mg g⁻¹). Asimismo, a través del modelo de D-R, el cálculo de la energía de adsorción dado por la ecuación 3.9, da como valor 4,47 kJ mol⁻¹, y como es menor que 8 kJ mol⁻¹ el proceso de adsorción que predomina es el fisisorción.

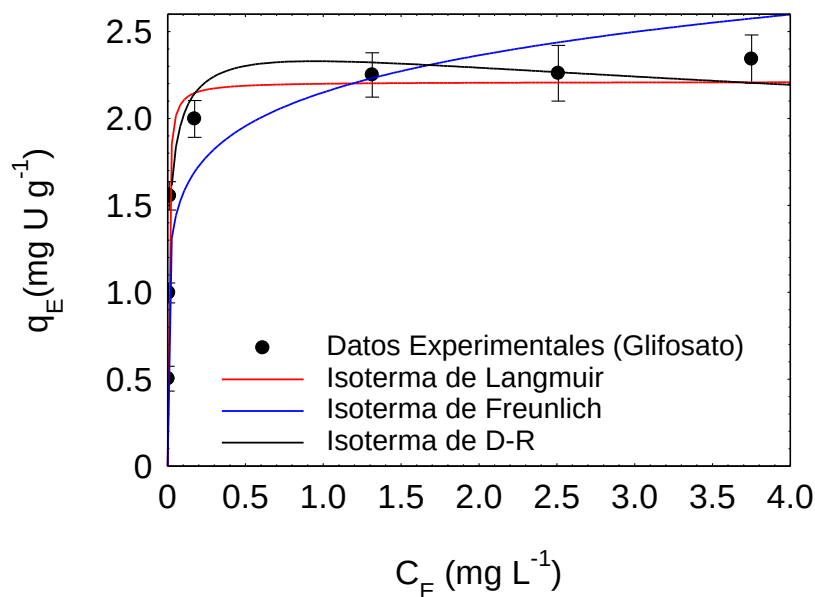


Figura A.12: Ajuste de isotermas tipo Langmuir y Freundlich para el proceso de capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con glifosato.

Tabla A.6: Parámetros principales de las isotermas de Langmuir, Freundlich y D-R para la capacidad de carga de uranio en sisal funcionalizado con glifosato.

Langmuir			Freundlich			D - R		
q_m (mg g^{-1})	K_L (L mg^{-1})	R^2	n	K_F (L mg^{-1})	R^2	q_m (mg g^{-1})	β ($\text{mol}^2 \text{kJ}^{-2}$)	R^2
2,21	193	0,973	7,33	2,15	0,850	2,33	0,0250	0,957

Los valores de V/m se situaron entre 300 y 3000 mL g^{-1} . Todos estos resultados indicaron una capacidad de saturación en el rango de 2 - 3 mg g^{-1} . Los ajustes de los datos experimentales en ambos casos dieron valores de capacidad de carga de 2,5 y 2,2 mg g^{-1} para sisal funcionalizado con ATMP y con glifosato respectivamente. Estos valores de capacidad no son mucho más bajos que los polímeros de amoxidima sintéticos de mejor desempeño que tienen valores de capacidad en el rango de 4 a 5 mg g^{-1} [16].

A.4 ESTUDIOS DE ADSORCIÓN Y DESORCIÓN EN COLUMNA DE URANIO EN SISAL FUNCIONALIZADO

Aunque la extracción de uranio del agua de mar no requeriría columnas de lecho fijo, la adsorción y desorción de uranio en sisal funcionalizado bajo condiciones dinámicas en columnas de lecho fijo es relevante para otras aplicaciones. Por lo tanto, se realizó la carga de uranio en sisal funcionalizado mediante tratamientos hidrotermales con ATMP y glifosato.

Para el primer caso, sisal funcionalizado con ATMP, se utilizó una masa 0,5 g, una concentración inicial de uranio en solución de 2,9 ppm y una tasa flujo de 0,012 L h⁻¹. Se observa de la Figura A.13, que el volumen de ruptura se alcanza alrededor de los 0,030 L, llegando a un máximo de carga de uranio de 0,253 mg g⁻¹, según el modelo de Thomas, como se muestra en la Tabla A.7. La elución se realizó con ácido clorhídrico (HCl) a 1 M, se observa que la mayoría del uranio inicial está presente en 20 mL de eluyente.

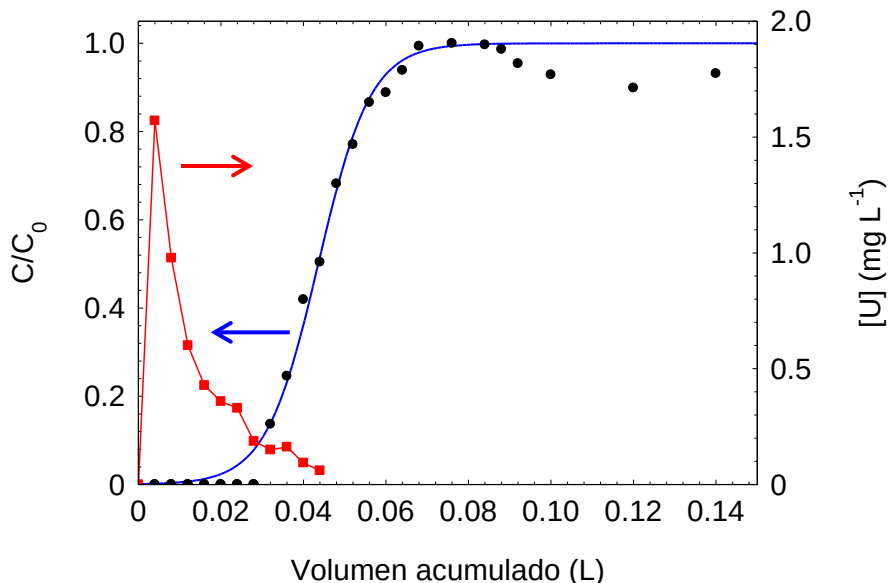


Figura A.13: Curva de ruptura (azul) y elución (roja) en columna para una carga de sisal funcionalizado con ATMP. Volumen de columna 1,7 mL y flujo 0,20 mL min⁻¹.

Para el segundo caso, sisal funcionalizado con glifosato, se partió de una masa inicial de muestra en columna de 1 g, una concentración inicial de uranio en solución de 2,4 ppm y una tasa flujo de 0,012 L h⁻¹. Se observa de la Figura A.14, que la ruptura se alcanza alrededor de los 0,065 L, llegando un máximo de carga de uranio, según el modelo de Thomas (ver Tabla A.7), de 0,199 mg g⁻¹. La elución se realizó con HCl a 1 M, se observa que la mayoría del uranio inicial está presente solo en 15 mL de eluyente.

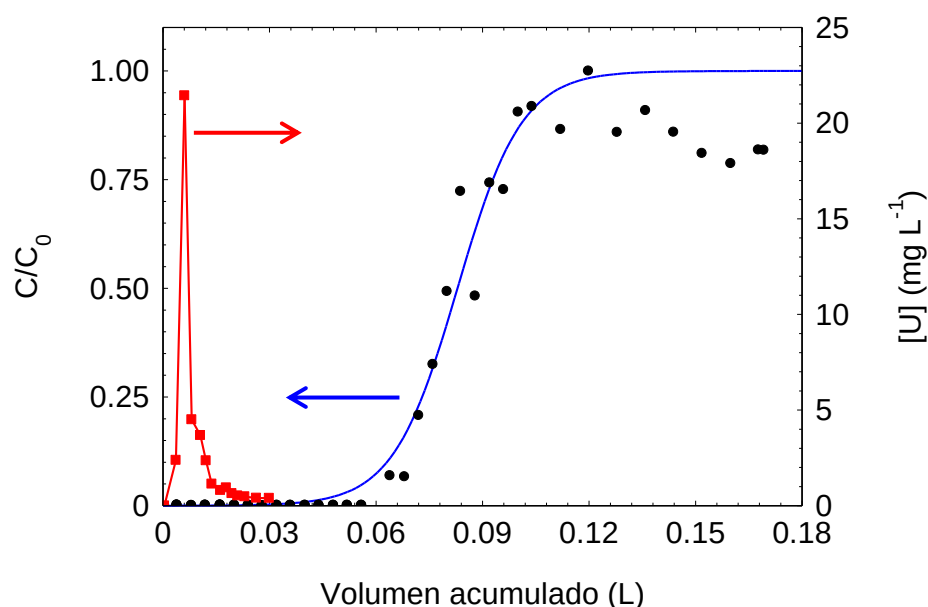


Figura A.14: Curva de ruptura (azul) y elución (roja) en columna para una carga de sisal funcionalizado con glifosato. Volumen de columna 3,4 mL y flujo 0,20 mL min⁻¹.

Tabla A.7: Parámetros principales del modelo de Thomas para sisal funcionalizado con ATM y Glifosato.

	Modelo de Thomas		
	q_0 (mg g ⁻¹)	K (L h mg ⁻¹)	R^2
Sisal ATMP	0,253	0,652	0,991
Sisal Glifosato	0,199	0,552	0,945

El avance temprano y la lenta disminución en el valor C/C_0 más allá del pico, para ambos casos, probablemente se deba al tiempo de residencia relativamente corto

en comparación con la cinética de adsorción de sisal funcionalizado con ATMP y glifosato, como al hecho de que el empaque de la columna no se optimizó. Como se observó en los estudios de pH, la sorción de U es ineficiente para valores bajos de pH, por lo que la elución con ácidos fuertes y débiles es posible. Se probaron ácidos como clorhídrico (1 M) y cítrico (0,20 M a pH 2,0) para la elución del uranio de sisal funcionalizado con ATMP y con glifosato.

Este trabajo ha demostrado que un tratamiento hidrotermal simple de una cuerda de sisal económica con soluciones de ácido fosfónico relativamente diluidas e igualmente económicas dio como resultado la deslignificación y la funcionalización del sisal. La funcionalización con fosfonato da como resultado un aumento sustancial en la capacidad del sisal para absorber uranio del agua de mar. De los dos ácidos fosfónicos estudiados, el tratamiento hidrotermal por encima de 120°C utilizando una solución diluida de ATMP dio como resultado, un sisal funcionalizado con una capacidad ligeramente superior a costa la pérdida de propiedades físicas del sisal verde.

Se plantea la hipótesis de que ambos ácidos fosfónicos se anclan en las fibras del sisal mediante reacciones de condensación entre los grupos fosfonato y los grupos hidroxilo de la celulosa.

Se observan reacciones similares entre los organofosfonatos y las superficies hidroxiladas de los óxidos de metales del grupo (IV) [28,29] y los hidróxidos dobles en capas (LDH). La estabilidad térmica e hidrotermal del glifosato anclado en las superficies de hidroxilo de los LDH se ha demostrado a temperaturas superiores a 180°C. [30] Si es el grupo fosfonato el que se ancla en la superficie de la celulosa, entonces deben ser los grupos carboxilato del glifosato los que se unen al uranio.

En apoyo de esta hipótesis, se ha observado que las resinas comerciales de aminodicarboxilato también pueden extraer uranio de manera eficiente del mar en concentraciones similares a las de este trabajo. Sin embargo, estos materiales ciertamente no pueden competir con los materiales actuales. La presente funcionalización de un solo paso es extremadamente simple de implementar en

comparación con los métodos publicados en la literatura, los cuales son más sofisticados y de múltiples pasos. Este trabajo preliminar abre el camino a una clase potencialmente nueva y amplia de materiales renovables y extremadamente rentables para aplicaciones de recuperación de uranio del agua de mar, siempre que la capacidad se pueda optimizar significativamente. Los materiales también podrían tener aplicaciones en la descontaminación de aguas superficiales y subterráneas, así como en la extracción eficiente de otros metales pesados.

A.5 BIBLIOGRAFÍA

- [1] K. Dungan, G. Butler, F.R. Livens, L.M. Warren, Uranium from seawater – Infinite resource or improbable aspiration?, *Prog. Nucl. Energy*. 99 (2017) 81–85. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2017.04.016>.
- [2] A. Favre-Reguillon, G. Lebuzit, J. Foos, A. Guy, M. Draye, M. Lemaire, Selective Concentration of Uranium from Seawater by Nanofiltration, *Ind. Eng. Chem. Res.* 42 (2003) 5900–5904. <https://doi.org/10.1021/ie030157a>.
- [3] A. Favre-Réguillon, G. Lebuzit, J. Foos, A. Guy, A. Sorin, M. Lemaire, M. Draye, Selective rejection of dissolved uranium carbonate from seawater using cross-flow filtration technology, *Sep. Sci. Technol.* 40 (2005) 623–631. <https://doi.org/10.1081/SS-200042529>.
- [4] W. Chouyyok, C.L. Warner, K.E. Mackie, M.G. Warner, G.A. Gill, R.S. Addleman, Nanostructured metal oxide sorbents for the collection and recovery of uranium from seawater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4195–4207. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03650>.
- [5] M. Fujii, S.I. Shioya, A. Ito, Chemically Modified Coniferous Wood Barks as Scavengers of Uranium from Sea Water, *Holzforschung*. 42 (1988) 295–298. <https://doi.org/10.1515/hfsg.1988.42.5.295>.
- [6] F. Chi, S. Zhang, J. Wen, J. Xiong, S. Hu, Highly Efficient Recovery of Uranium from Seawater Using an Electrochemical Approach, *Ind. Eng. Chem. Res.* 57 (2018) 8078–8084. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.8b01063>.
- [7] Y. Umezawa, Recovery of Uranium from Seawater, *Sep. Sci. Technol.* 16 (1981) 971–985. <https://doi.org/10.1080/01496398108057594>.
- [8] L. Astheimer, H.J. Schenk, E.G. Witte, K. Schwochau, Development of Sorbers for the Recovery of Uranium from Seawater. Part 2. The Accumulation of Uranium from Seawater by Resins Containing Amidoxime and Imidoxime Functional Groups, *Sep. Sci. Technol.* 18 (1983) 307–339.

<https://doi.org/10.1080/01496398308068568>.

- [9] N. Kabay, A. Katakai, T. Sugo, H. Egawa, Preparation of fibrous adsorbents containing amidoxime groups by radiation-induced grafting and application to uranium recovery from sea water, *J. Appl. Polym. Sci.* 49 (1993) 599–607. <https://doi.org/10.1002/app.1993.070490406>.
- [10] N. Seko, A. Katakai, S. Hasegawa, M. Tamada, N. Kasai, H. Takeda, T. Sugo, K. Saito, Aquaculture of uranium in seawater by a fabric-adsorbent submerged system, *Nucl. Technol.* 144 (2003) 274–278. <https://doi.org/10.13182/NT03-2>.
- [11] S. Brown, Y. Yue, L.J. Kuo, N. Mehio, M. Li, G. Gill, C. Tsouris, R.T. Mayes, T. Saito, S. Dai, Uranium adsorbent fibers prepared by atom-transfer radical polymerization (ATRP) from poly(vinyl chloride)-co-chlorinated poly(vinyl chloride) (PVC-co-CPVC) fiber, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4139–4148. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03355>.
- [12] Y. Oyola, C.J. Janke, S. Dai, Synthesis, development, and testing of high-surface-area polymer-based adsorbents for the selective recovery of uranium from seawater, *Ind. Eng. Chem. Res.* 55 (2016) 4149–4160. <https://doi.org/10.1021/acs.iecr.5b03981>.
- [13] H. Egawa, N. Kabay, T. Shuto, A. Jyo, Recovery of Uranium from Seawater. 13. Long-Term Stability Tests for High-Performance Chelating Resins Containing Amidoxime Groups and Evaluation of Elution Process, *Ind. Eng. Chem. Res.* 32 (1993) 540–547. <https://doi.org/10.1021/ie00015a017>.
- [14] H. Egawa, N. Kabay, A. Jyo, M. Hirono, T. Shuto, Recovery of Uranium from Seawater. 15. Development of Amidoxime Resins with High Sedimentation Velocity for Passively Driver Fluidized Bed Adsorbers, *Ind. Eng. Chem. Res.* 33 (1994) 657–661. <https://doi.org/10.1021/ie00027a024>.
- [15] S.D. Oak S. Das, Richard T. Mayes, Chris J. Janke, L.J. Kuo, G. Gill, J. Wood, Extracting Uranium from Seawater: Promising AF Series Adsorbents S., 49 (2008) 69–73.

- [16] C.W. Abney, R.T. Mayes, T. Saito, S. Dai, Materials for the Recovery of Uranium from Seawater, *Chem. Rev.* 117 (2017) 13935–14013. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00355>.
- [17] P. Garside, P. Wyeth, Identification of Cellulosic Fibres by FTIR Spectroscopy, *Stud. Conserv.* 48 (2003) 269–275.
- [18] X. Ju, M. Bowden, E.E. Brown, X. Zhang, An improved X-ray diffraction method for cellulose crystallinity measurement, *Carbohydr. Polym.* 123 (2015) 476–481. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.12.071>.
- [19] O. Spalla, S. Lyonnard, F. Testard, Analysis of the small-angle intensity scattered by a porous and granular medium, *J. Appl. Crystallogr.* 36 (2003) 338–347. <https://doi.org/10.1107/S0021889803002279>.
- [20] Z.H. Li, A program for SAXS data processing and analysis, *Chinese Phys. C.* 37 (2013) 1–6. <https://doi.org/10.1088/1674-1137/37/10/108002>.
- [21] S. Ciccariello, J. Goodisman, H. Brumberger, On the porod law, *J. Appl. Crystallogr.* 21 (1988) 117–128. <https://doi.org/10.1107/S0021889887010409>.
- [22] A.M. Brenner, B.D. Adkins, S. Spooner, B.H. Davis, Porosity by small-angle X-ray scattering (SAXS): comparison with results from mercury penetration and nitrogen adsorption, 185 (1995) 73–77.
- [23] T.L. Ku, K.G. Knauss, G.G. Mathieu, Uranium in open ocean: concentration and isotopic composition, *Deep. Res.* 24 (1977) 1005–1017. [https://doi.org/10.1016/0146-6291\(77\)90571-9](https://doi.org/10.1016/0146-6291(77)90571-9).
- [24] S. Jeong, G. Naidu, T. Leiknes, S. Vigneswaran, Membrane biofouling: Biofouling assessment and reduction strategies in seawater reverse osmosis desalination, Elsevier Ltd., 2017. <https://doi.org/10.1016/b978-0-12-409547-2.12261-9>.
- [25] A.H. Orabi, A.E. Abdelhamid, H.M. Salem, D.A. Ismaiel, Uranium removal using composite membranes incorporated with chitosan grafted

phenylenediamine from liquid waste solution, *Cellulose*. 28 (2021) 3703–3721.
<https://doi.org/10.1007/s10570-021-03749-2>.

- [26] D. Wongsawaeng, W. Wongjaikham, P. Hosemann, D. Swantomo, K.T. Basuki, Direct uranium recovery from brine concentrate using amidoxime adsorbents for possible future energy source, *Int. J. Energy Res.* 45 (2021) 1748–1760. <https://doi.org/10.1002/er.5845>.
- [27] W. Sun, L. Feng, J. Zhang, K. Lin, H. Wang, B. Yan, T. Feng, M. Cao, T. Liu, Y. Yuan, N. Wang, Amidoxime Group-Anchored Single Cobalt Atoms for Anti-Biofouling during Uranium Extraction from Seawater, *Adv. Sci.* 9 (2022) 1–9. <https://doi.org/10.1002/advs.202105008>.
- [28] G. Guerrero, P.H. Mutin, A. Vioux, Anchoring of Phosphonate and Phosphinate Coupling Molecules on Titania Particles G., (2001) 4367–4373.
- [29] C.S. Griffith, M.D.L. Reyes, N. Scales, J. V. Hanna, V. Luca, Hybrid inorganic-organic adsorbents part 1: Synthesis and characterization of mesoporous zirconium titanate frameworks containing coordinating organic functionalities, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2 (2010) 3436–3446. <https://doi.org/10.1021/am100891u>.
- [30] F. Li, L. Zhang, D.G. Evans, C. Forano, X. Duan, Structure and thermal evolution of Mg-Al layered double hydroxide containing interlayer organic glyphosate anions, *Thermochim. Acta*. 424 (2004) 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2004.05.007>.

APÉNDICE B

Algoritmo en Python para graficar superficies de nivel de los datos del TGA-MS.

```
import pandas as pd
import numpy as np
import matplotlib.pyplot as plt
from matplotlib.colors import LogNorm
from matplotlib import cm

ms = pd.read_excel(io = "MS.xlsx")
tga = pd.read_excel(io = "TGA.xlsx")
mst_h=list()
mst_min=list()
temp=list()
rg=0.01

#-----
# Temperaturas relacionadas al MS
#-----

for i in range (len(ms)):
    t=ms.iloc[i,0]
    mst_h.append(t.hour+(t.minute/60)+(t.second/3600)+float(t.microsecond/(3.6*10**(9))))
    mst_min.append(60*(mst_h[i]-mst_h[0]))

tga_t=list(tga['Time (min)'])
tga_temp=list(tga['Temperature (C)'])

for i in range(len(ms)):
    for j in range(len(tga_t)):
        if abs(mst_min[i]-tga_t[j]) <= rg:
            temp.append(tga_temp[j])
            break

tamaño_fuente_letra=22
tamaño_fuente_num=18
masa_inicial=43
sep_ejes=30

#-----
# Plot Superficie de nivel MS-TGA
#-----

superficie_nivel=plt.imshow(ms.iloc[0:,masa_inicial:], extent=[masa_inicial,ms.shape[1]-1, np.amin(temp),
np.amax(temp)], norm=LogNorm(), aspect = 'auto', origin="lower")

barra_color=plt.colorbar(superficie_nivel)
barra_color.ax.tick_params(labelsize=tamaño_fuente_letra)
barra_color.set_label(label='Intensidad (cps)',fontsize=tamaño_fuente_letra)

plt.xlabel('m/z',fontsize=tamaño_fuente_letra, labelpad=20)
plt.xticks(np.arange(masa_inicial,299,20),fontsize=tamaño_fuente_num)
plt.ylabel('Temperatura (°C)',fontsize=tamaño_fuente_letra,labelpad=20)
plt.yticks(np.arange(round(temp[0]),round(temp[len(temp)-1]),100),fontsize=tamaño_fuente_num)

plt.show()
```

APÉNDICE C

C.1 CURVA DE pH PARA LA ADSORCIÓN MULTIELEMENTAL EN SISAL THP

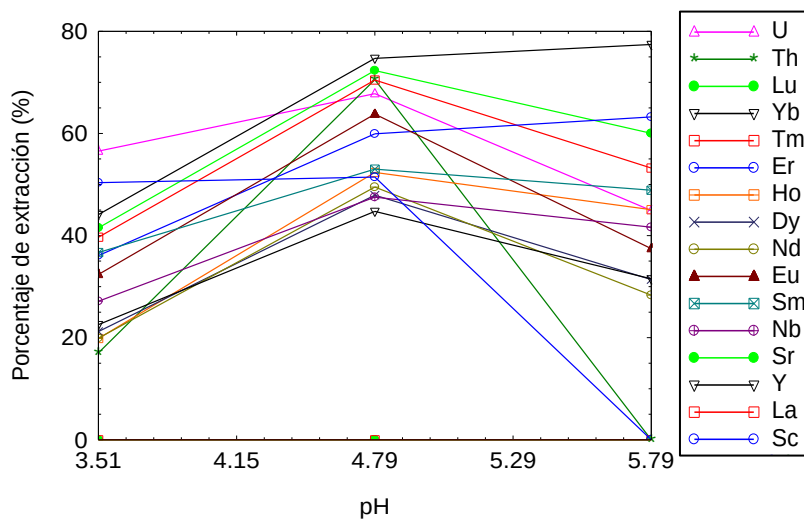


Figura C.1: Curva de pH para la adsorción de 20 elementos en sisal THP.

C.2 CARGA DE MULTIELEMENTOS EN SISAL THP

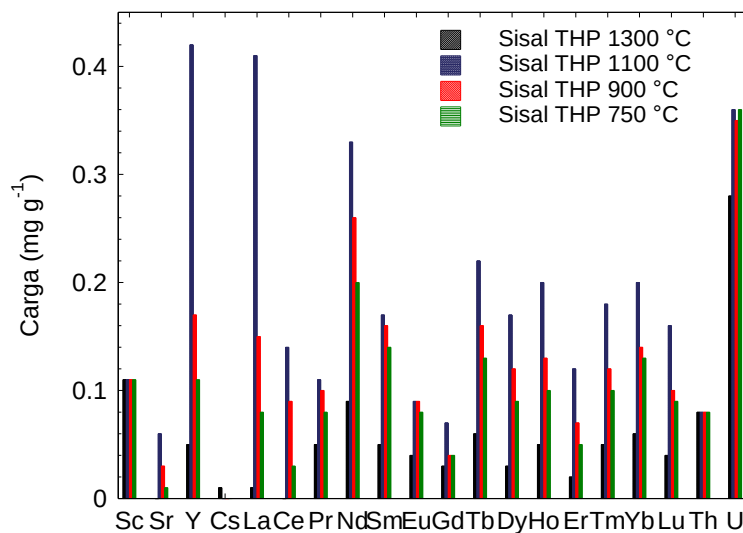


Figura C.2: Capacidad de carga para 20 elementos en sisal THP a 750, 900, 1100 y 1300°C.

APÉNDICE D

D.1 ANALISIS POR ATIVACIÓN NEUTRÓNICA

Tabla D.1: Medición de impurezas del óxido de magnesio (MgO) por la técnica de Análisis por Activación Neutrónica (AAN), LD es el límite de detección.

Elementos	Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Br	8,55	1,95	0,30
Co	0,25	0,044	0,057
Cr	8,84	0,57	0,75
Fe	78,00	17,00	20,00
Hf	0,12	0,032	0,017
La	0,77	0,034	0,069
Na	186,00	23,50	18,00

Tabla D.2: Medición de impurezas de la ampolla de cuarzo por AAN, LD es el límite de detección.

Elementos	Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Ce	0,055	0,0057	0,0021
Co	0,0016	0,00017	0,00071
Cr	0,023	0,0062	0,0044
Eu	0,0016	0,0002	0,00024
Fe	0,90	0,13	0,67
Hf	0,055	0,0051	0,0016
La	0,30	0,00080	0,0012
Lu	0,0018	0,00010	0,000030
Na	0,61	0,094	0,17
Nd	0,040	0,0057	0,018
Sb	0,0015	0,000092	0,000063
Sc	0,00062	0,000030	0,000052
Sm	0,019	0,0020	0,00015
Tb	0,0092	0,0012	0,00055
Th	0,038	0,0014	0,0011
U	0,064	0,0043	0,0014
Yb	0,010	0,0016	0,0002

Zn	0,048	0,012	0,014
Zr	1,40	0,097	0,55

Tabla D.3: Medición de impurezas del Kynol® por AAN, LD es el límite de detección.

Elementos	Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cr	1,90	0,4	0,20
Cs	0,62	0,08	0,14
Hf	0,36	0,06	0,08
La	0,13	0,02	0,05
Na	83,00	12,00	24,00
Sb	0,05	0,010	0,01
Sc	0,029	0,0040	0,0080
Br	0,54	0,10	0,19

Tabla D.4: Medición de impurezas del sisal THP por AAN, LD es el límite de detección.

Elementos	Concentración ($\mu\text{g g}^{-1}$)	Incertidumbre ($\mu\text{g g}^{-1}$)	LD ($\mu\text{g g}^{-1}$)
Cs	0,084	0,022	0,011
Eu	0,022	0,0047	0,011
La	0,13	0,021	0,042
Na	181	26	23
Sb	0,042	0,014	0,021
Sc	0,023	0,0019	0,0031
Th	0,072	0,017	0,013
Zn	1,43	0,45	0,27

D.2 VALORES DE ACTIVIDAD DE Mo(CO)₆ IRRADIADO EN EL RA-3

Tabla D.5: Actividad en μCi de la ampolla de cuarzo cerrada con 2 mg de Mo(CO)₆ irradiado por 4 h y con un tiempo de decaimiento de 49,5 h, a un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Núclido	Energía (keV)	Rend (%)	Act. (μCi)	Error (μCi)
Na-24	1368,53	100	2,41E-01	5,16E-03
	99,86			
K-42	1524,67	17,90	2,51E-02	2,67E-03
Co-57	122,06	85,51	5,00E-03	5,04E-04
	10,60			
Mo-90	122,37	64,10	1,20E-02	1,21E-03
	77,60			
Y-92	448,50	2,30		
	2,40			
	1,25			
	13,9	4,04E-02	9,82E-03	
	4,80			
Mo-99	140,51	88,70	4,16E+00	9,31E-02
	6,20	3,76E+00	3,16E-01	
	1,37	4,01E+00	1,37E-01	
	12,80	3,42E+00	2,30E-01	
	4,50	9,81E-01	2,38E-02	
Tc-99M	140,51	89,07	6,83E+00	1,53E-01
La-140	328,77	20,50	8,80E-03	2,35E-03
	2,94			
	45,50	1,15E-02	1,57E-03	
	4,40			
	23,5	1,33E-02	1,82E-03	
	5,63			
	2,88	1,04E+00	4,57E-02	
	7,09			
	95,49	1,18E-02	5,69E-04	
W-187	134,22	9,50	7,79E-01	3,77E-02
	23,40	8,92E-01	4,57E-02	
	5,44	1,04E+00	5,47E-02	

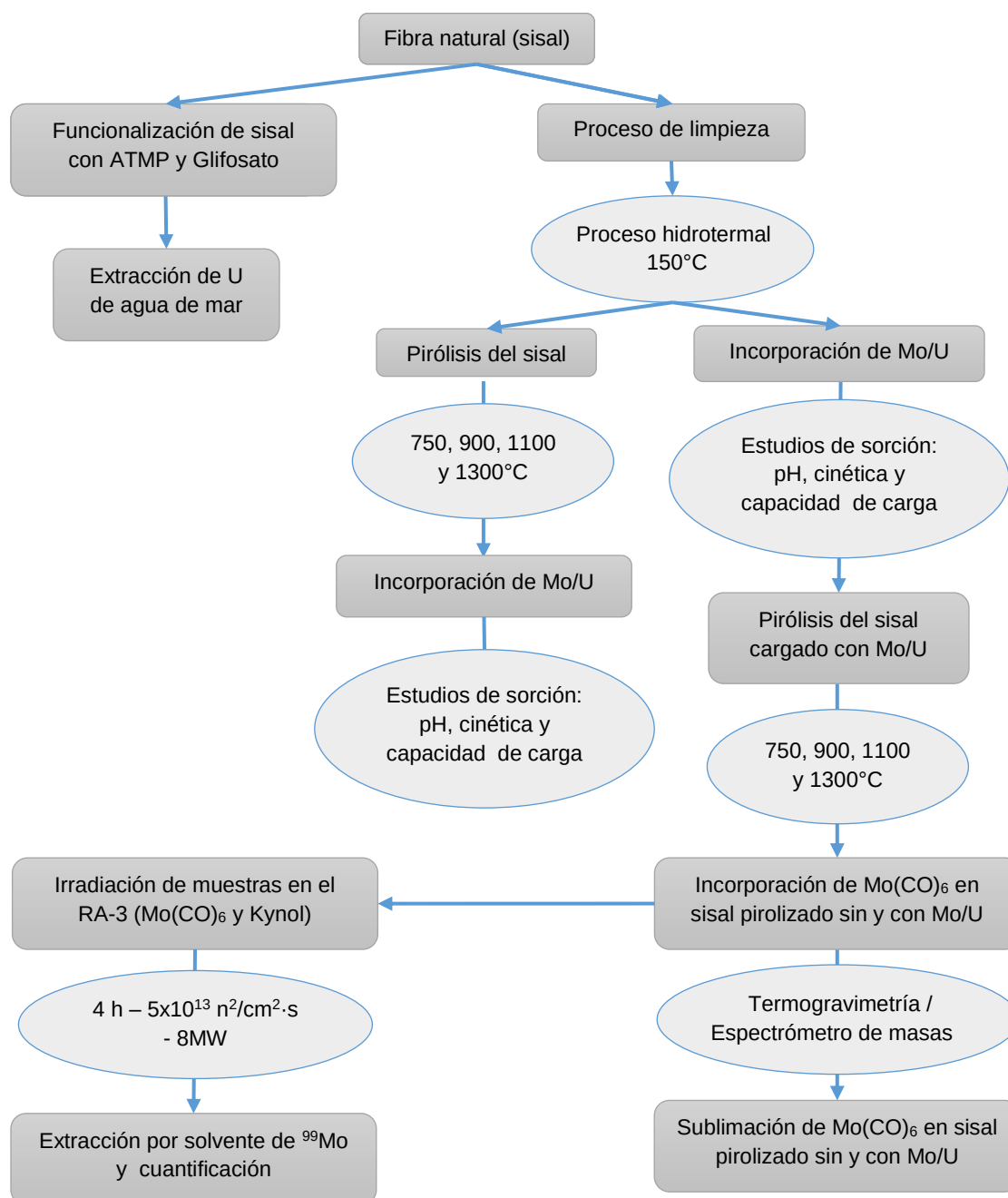
	6,7	1,11E+00	5,99E-02	
	1,16	1,18E+00	4,14E-02	
	29,2	1,02E+00	5,52E-02	
	4,4	8,55E-01	4,21E-02	
Am-241	59,54	36,3	1,10E-01	4,98E-03

Tabla D.6: Actividad en μCi de la ampolla de cuarzo cerrada con 2 mg de $\text{Mo}(\text{CO})_6$ irradiado por 4 h y con un tiempo de decaimiento de 49,5 h, a un flujo neutrónico de $5 \times 10^{13} \text{ n cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$.

Núclido	Energía (keV)	Rend (%)	Act. (μCi)	Error (μCi)
Na-24	1368,53	100	6,20E-01	1,31E-02
	99,86			
K-42	1524,67	17,9	4,55E-01	1,29E-02
Co-57	122,06	85,51	4,73E-03	6,14E-04
	10,6			
Mo-90	122,37	64,1	1,14E-02	1,49E-03
	77,6			
Mo-99	140,51	88,7	4,93E+00	1,10E-01
	6,2	4,37E+00	3,67E-01	
	1,37	4,79E+00	1,66E-01	
	12,8	3,99E+00	2,69E-01	
	4,5	4,90E+00	1,23E-01	
Tc-99M	140,51	89,07	8,18E+00	1,84E-01
Te-132	111,76	1,85		
	1,94			
	88	3,10E-03	7,51E-04	
I-133	529,87	86,3	3,87E-03	1,34E-03
	4,47			
La-140	328,77	20,5	3,20E-02	3,09E-03
	2,94			
	45,5	3,45E-02	2,40E-03	
	4,4			
	23,5	3,21E-02	1,67E-03	
	5,63			
	2,88	1,35E+00	8,06E-02	

	7,09	2,54E-02	3,93E-03	
	95,49	3,08E-02	1,29E-03	
W-187	134,22	9,5	9,00E-01	4,37E-02
	23,4	1,05E+00	5,38E-02	
	5,44	1,23E+00	7,50E-02	
	6,7	1,39E+00	8,45E-02	
	1,16	1,37E+00	6,84E-02	
	29,2	1,24E+00	6,67E-02	
	4,4	1,16E+00	5,97E-02	
Am-241	59,54	36,3	1,36E-01	6,61E-03

DIAGRAMA DE FLUJO DEL PROCESO DE PRODUCCIÓN DE ^{99}Mo EN SISAL PIROLIZADO



CUADRO COMPARATIVO DE LA CAPACIDAD DE ADSORCIÓN DE U DE AGUA DE MAR EN DIVERSOS MATERIALES

